

مدلسازی روپین شدن فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن با روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

امید ایمان طلب^{۱*}، آرش فتاح الحسینی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

* نویسنده مسئول: Omid.imantalab@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۱

چکیده

در این تحقیق، مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن از نظر pH (۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مولار هیدروکسید پتاسیم) با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، لایه‌های روپین در پتانسیل مدار باز در مدت زمان‌های ۱ تا ۱۲ ساعت تشکیل و سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. برای انجام آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی‌ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز استفاده شد. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن رفتار روپین قابل قبولی را ارائه می‌دهد. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است: ثابت زمانی اول مربوط به فرکانس‌های بالا و میانی، به فرایند انتقال بار مرتبط است در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم، به فرایندهای ردوکس که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود. همچنین نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش زمان تشکیل لایه روپین از ۱ به ۱۲ ساعت، مقاومت لایه روپین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد که به واسطه افزایش ضخامت لایه روپین است.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن AISI 316L، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، محلول شبیه‌سازی بتن.

Passivation Model of AISI 316L Stainless Steel in a Simulated Concrete Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Omid Imantalab^{1*}, Arash Fattah-alhosseini²

¹ M.Sc. Student, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

² Assistant Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

*Corresponding Author: Omid.imantalab@gmail.com

Submission: November 27, 2012 Acceptance: December 31, 2012

Abstract

In this study, the corrosion resistance of AISI 316L stainless steel in a simulated concrete solution (0.1 M NaOH + 0.1 M KOH) has been examined using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, passive films were formed at open circuit potential for 1 until 12 hours and then potentiodynamic polarization and EIS measurements were done. For EIS measurements, an excitation voltage of 10 mV and an applied frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz have been used. The polarization curves suggested that AISI 316L stainless steel showed comparable passive behaviour in a simulated concrete solution. EIS results showed that the best electrical equivalent circuit presents two time constants: The high medium-frequencies time constant can be correlated with the charge transfer process and the low frequencies time constant has been associated with the redox processes taking place in the surface film. Also, EIS results showed that passive film and charge transfer resistance and therefore polarization resistance increase with formation time from 1 until 12 hours, due to the thickening of passive film.

Keywords: AISI 316L stainless steel, EIS, Simulated concrete solution.

۱- مقدمه

بیشتر تحقیقات بر شناخت این لایه‌ها متمرکز شده است [۱۴ و ۱۵]. در این میان طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روشی توانا برای بررسی مکانیزم روپین شدن است. به‌طور کلی یک پدیده الکتروشیمیایی را می‌توان با به‌دست آوردن معادله امپدانس آن مطالعه کرد. به‌طور نوعی، طیف امپدانس به‌کمک مدار معادل آن مدلسازی و سپس طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می‌شود و به این ترتیب مقادیر المان‌های مدار معادل به‌دست می‌آید. سپس این مقادیر به پدیده‌های شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می‌شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصله، نمایش قابل قبولی از پدیده‌های در حال اتفاق است.

تحقیقات گوناگونی در مورد روپین شدن فولادها در محلول شبیه‌سازی بتن انجام شده است، در حالی که در مورد تاثیر زمان بر روپین شدن این فولادها پژوهش‌ها بسیار اندک است [۲۰-۱۶]. با توجه به‌دقت بالای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در تحلیل مکانیزم‌های الکتروشیمیایی، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر زمان بر رشد لایه روپین فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن و بر المان‌های مدار معادل الکتریکی حاصل در شرایط پتانسیل مدار باز است. دلیل انتخاب پتانسیل مدار باز، آن است که فرآیند واقعی روپین شدن را شبیه‌سازی می‌کند [۸ و ۶].

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L، که به‌عنوان الکترود کار با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ARUN مدل ۲۵۰۰ با دقت ۰/۰۱ درصد وزنی تعیین شد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و مانت، عملیات سنباده‌زنی تر تا سنباده ۱۰۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به‌سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند.

طبیعت قلیایی بتن، که با فازهای مختلفی مشخص شده و pH آن به‌طور معمول بین ۱۲/۵ تا ۱۳/۵ می‌باشد، باعث ایجاد یک لایه محافظ روی سطح و در نتیجه محافظت انواع فولادهای کم کربن و دیگر فولادها در بتن‌های مستحکم شده می‌شود. این در حالی است که حضور اکسیژن و آب و مقدار مناسبی از یون کلر و یادی اکسید کربن، می‌تواند باعث تخریب لایه محافظ و وقوع خوردگی شود [۴-۱]. برای کاهش خوردگی، راه‌حل‌های مختلفی ارائه شده که در این میان استفاده از میلگردهایی از جنس فولاد زنگ‌نزن یکی از بهترین راه‌حل‌ها است و استفاده از آنها به سبب مقاومت به خوردگی بالا در محیط‌های قلیایی در حال افزایش است [۵-۸].

جایگزینی فولادهای کم کربن با فولادهای زنگ‌نزن، کاهش بیش از ۵۰ درصد هزینه‌های نگهداری همراه با افزایش عمر کاری تا بیش از ۱۰۰ سال، حتی در محیط‌های خورنده‌تر را نشان می‌دهد. در تحقیقات سال‌های اخیر کاربرد فولادهای زنگ‌نزن در بتن‌های مسلح در درجه اول روی فولاد زنگ‌نزن آستینیتی (که به‌طور گسترده در دسترس می‌باشند) و سپس دیگر انواع این فولادها متمرکز شده است [۹-۷].

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن، ناشی از وجود لایه روپین است که ضخامتی در حدود ۱ تا ۴ نانومتر دارد. رفتار الکتروشیمیایی این لایه‌ها، عامل مهمی است که روپین شدن و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کنترل می‌کند. این رفتار به چندین متغیر وابسته است که شامل ترکیب شیمیایی فولاد، دمای محیط، زمان غوطه‌وری، pH و ترکیب شیمیایی الکترولیت می‌باشد [۱۳-۹].

به‌طور کلی ساختار لایه روپین در تمامی محلول‌های اسیدی، خنثی یا قلیایی، دولایه است و رفتار لایه روپین به این ساختار پیچیده مربوط می‌شود که شامل لایه داخلی غنی از هیدروکسید و اکسید کروم و لایه خارجی غنی از اکسید آهن است [۱۳-۹].

با توجه به این که مقاومت به خوردگی عالی فولادهای زنگ‌نزن به خواص محافظتی لایه‌های روپین بستگی دارد،

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکتروود کار از جنس فولاد زنگ‌نزن AISI 316L

عصر آلیاژی	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	V	Ti	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳	۱۹/۱	۱۱/۲	۲/۴۳	۱/۶۶	۰/۴۵	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۱۱	۰/۰۹	باقیمانده

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از غوطه‌وری در زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، پتانسیل خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال یافته است. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که محدوده رویین شدن فولاد زنگ‌نزن AISI 316L از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل‌های حدود ۰/۶ ولت است و از پتانسیل‌های بیش از ۰/۶ ولت، فولاد زنگ‌نزن AISI 316L وارد منطقه رویین‌گذرا می‌شود که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به شدت افزایش می‌یابد.

در جدول ۲ مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن از ۱ تا ۱۲ ساعت، پتانسیل و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین با خواص محافظتی و ضخامت بیش‌تر است.

در شکل ۳ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تحت شرایط پتانسیل مدار باز بعد از گذشت زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام منحنی‌های دارای رفتار مشابهی هستند و مقادیر امپدانس در فرکانس‌های کم، بسیار بالا و در حدود ۱۰۰ تا ۳۵۰ کیلو اهم سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود لایه رویین محافظ تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن AISI 316L است [۲۳].

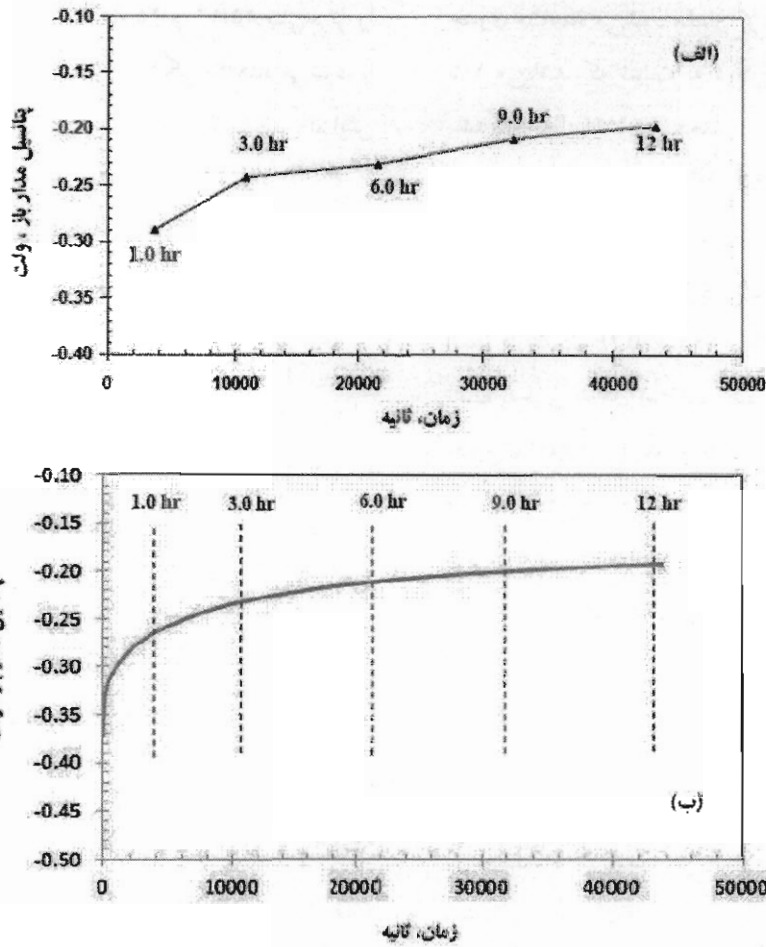
شکل ۴ نمودار مدول امپدانس (جذر مجموع مربعات امپدانس‌های حقیقی و موهومی) برحسب زمان تشکیل لایه

تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی که شامل یک عدد الکتروود کار، یک عدد الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/کلرید نقره به‌عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مولار هیدروکسید پتاسیم، به‌عنوان محلول شبیه‌سازی بتن استفاده شد [۶، ۱۹ و ۲۰].

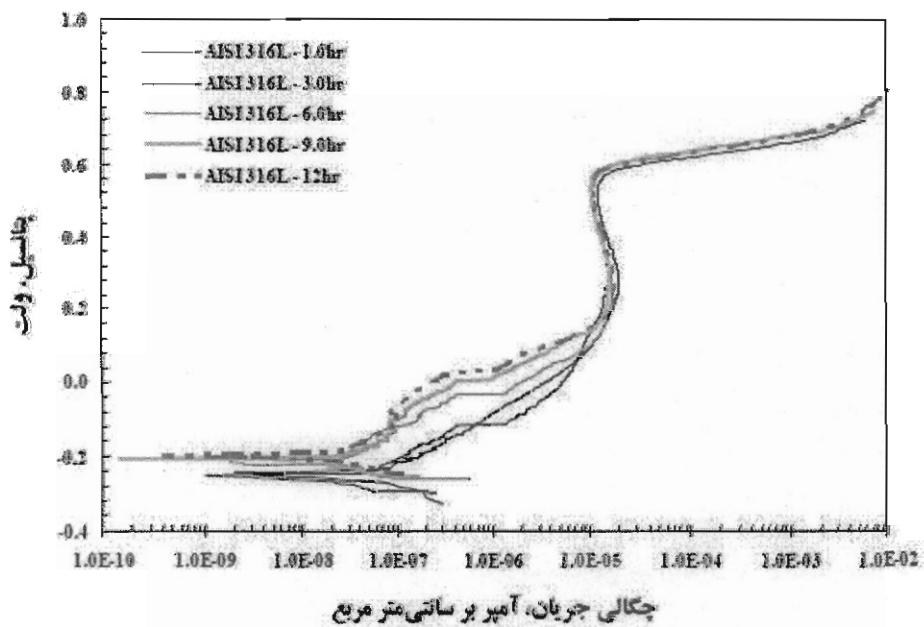
به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی و بررسی تاثیر زمان بر تشکیل لایه رویین فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن و امان‌های مدار معادل الکتریکی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نگهداری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۵، ۲۱ و ۲۲]) و همچنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۴-۲]. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μ autolab و نرم‌افزار NOVA استفاده شد و برای اطمینان از نتایج، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ (الف) تغییرات پتانسیل مدار باز برحسب زمان به‌صورت منقطع و در شکل ۱ (ب) این تغییرات به‌صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) و ۱ (ب) مشاهده می‌شود با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال می‌یابد و این روند برای تغییرات پتانسیل مدار باز دیگر فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های قلیایی مشابه نیز مشاهده می‌شود [۵، ۸ و ۲۱].



شکل ۱: نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن: (الف) به صورت منقطع در زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت، (ب) به صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت.



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (توخ روش برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).

جدول مشاهده می‌شود مقدار χ^2 برای تمامی زمان‌ها بین ۰/۷ تا ۱ می‌باشد که نسبت به دیگر مدار معادله‌های الکتریکی بیشترین خطا را نشان می‌دهد.

در بیشتر موارد در مدل‌سازی فرایندهای خوردگی و بررسی رفتار لایه‌های رویین، یک رفتار خازنی را نمی‌توان به‌طور رضایت‌بخشی با یک خازن نشان داد و به‌جای خازن از یک المان فاز ثابت^۳ (Q) استفاده می‌شود. در شکل ۷ از المان فاز ثابت به‌جای خازن استفاده شده است. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R_1) و المان فاز ثابت (Q_1) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک فولاد/محلول که به‌طور موازی به هم متصل‌اند با مقاومت جبران ناپذیر محلول (R_S) سری شده‌اند [۲۲ و ۲۵].

امپدانس ناشی از المان فاز ثابت به‌صورت معادله ۱ به‌دست می‌آید [۲۲ و ۲۵]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$

در معادله ۱، Y_0 ادمیتانس^۴ المان فاز ثابت است که واحد آن برحسب $\Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$ می‌باشد و n ضریب غیریکتواختی سطح است و هر دو پارامتر مستقل از فرکانس هستند به طوری که $-1 \leq n \leq 1$ است. می‌توان اثبات کرد که یک المان فاز ثابت به ازای مقدار n برابر ۱، ۰ و -۱ به ترتیب رفتار خازنی خالص، مقاومتی خالص و القایی خالص را نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۵].

در جدول ۴ المان‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۷ نشان داده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر χ^2 نسبت به مدار معادل رندلس کمتر شده است.

نتایج حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۷ نشان می‌دهد که بین منحنی‌های نایکوئیست و مدل‌سازی شده، انطباق در تمامی زمان‌ها نسبت به مدار معادل رندلس بهتر می‌شود، اما رضایت‌بخش نیست که به‌طور مثال در شکل ۸ برای زمان ۶ ساعت این غیرایده‌آل بودن انطباق نشان داده شده است.

رویین در سه فرکانس ۱۰، ۱۵/۸۵ و ۲۵/۱۲ میلی‌هرتز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تشکیل لایه رویین مدول امپدانس افزایش می‌یابد [۲۳].

جدول ۲: مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به‌دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Time (hr)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($A \cdot \text{cm}^{-2}$)
۱/۰	-۰/۲۳۵	$۵/۱ \times 10^{-6}$
۳/۰	-۰/۲۲۱	$۲/۳ \times 10^{-6}$
۶/۰	-۰/۲۱۱	$۰/۷ \times 10^{-6}$
۹/۰	-۰/۲۰۴	$۰/۴ \times 10^{-6}$
۱۲/۰	-۰/۱۹۸	$۰/۲ \times 10^{-6}$

برای مدل‌سازی طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از ۴ مدار معادل استفاده شده در مراجع برای فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های قلیایی استفاده شد. مدار معادل رندلس [۲۴]، ساده‌ترین مدار معادلی است که برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین استفاده می‌شود که در شکل ۵ نشان داده شده است. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی (C_1) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی^۱ در فصل مشترک فولاد زنگ‌نزن/محلول که به‌طور موازی به هم متصل‌اند با مقاومت جبران ناپذیر محلول^۲ (R_S) سری شده‌اند [۲۴].

از این مدار معادل زمانی استفاده می‌شود که منحنی نایکوئیست با یک ثابت زمانی به‌شکل نیم‌دایره بوده و از حالت ایده‌آل انحرافی نداشته باشد [۲۴]. نتایج حاصل از مدل‌سازی با این مدار معادل نشان داد که انطباق مناسبی بین منحنی‌های نایکوئیست و مدل‌سازی شده وجود ندارد که به‌طور مثال در شکل ۶ برای زمان ۶ ساعت این عدم انطباق نشان داده شده است.

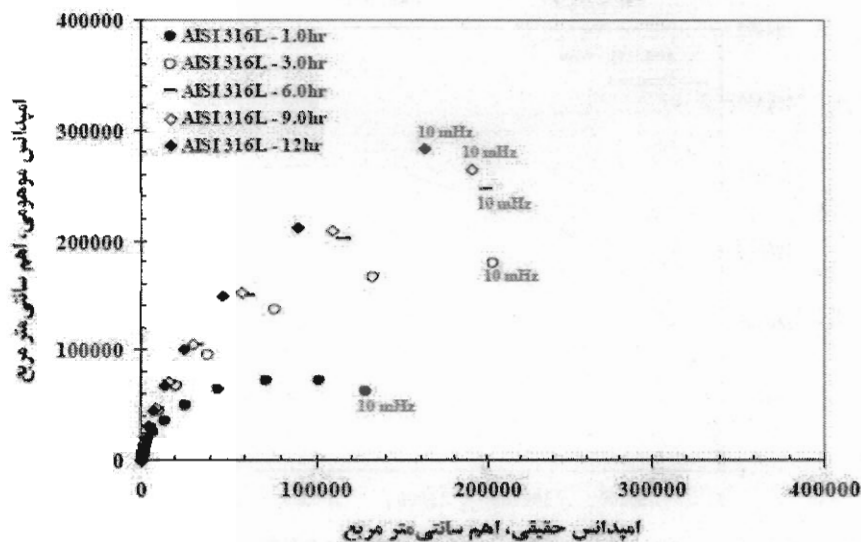
در جدول ۳ المان‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل رندلس نشان داده شده است. همان‌طور که در این

^۳ Constant Phase Element (CPE or Q)

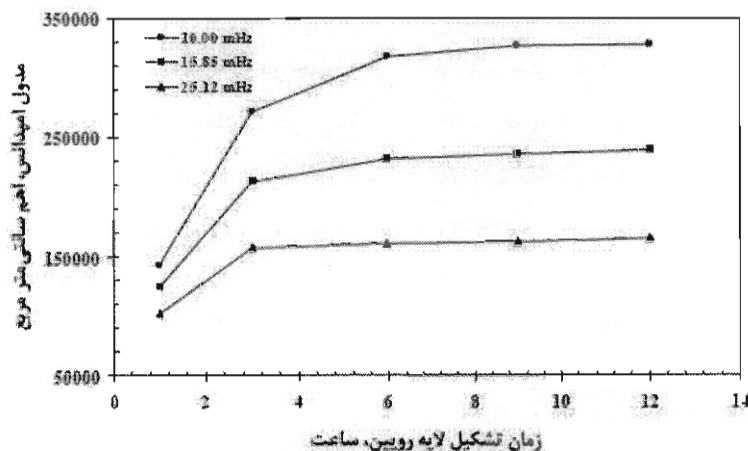
^۴ Admittance

^۱ Electrical Double Layer (EDL)

^۲ Uncompensated Solution Resistance

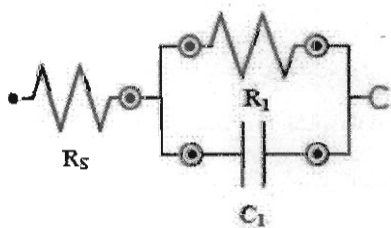


شکل ۳: منحنی‌های نایکوئیست فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



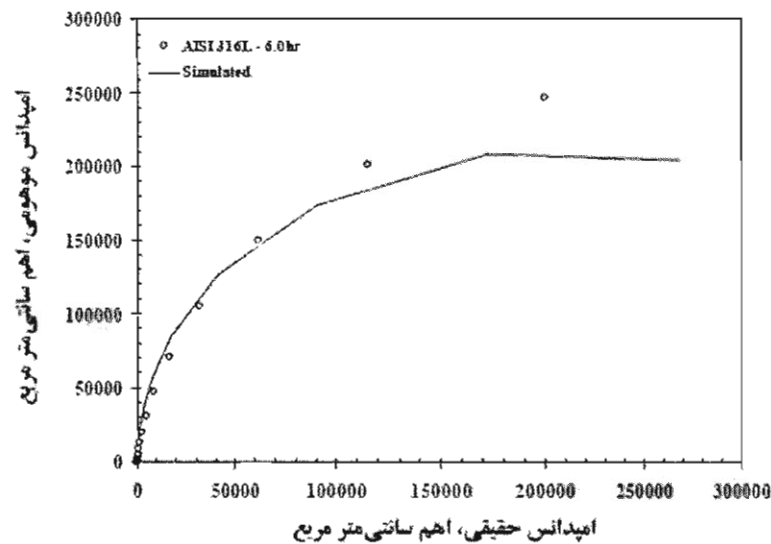
شکل ۴: نمودارهای مدول امپدانس بر حسب زمان تشکیل لایه رویین در سه فرکانس ۱۰، ۱۵/۸۵ و ۲۵/۱۲ میلی‌هرتز.

انتطابق مناسب‌تری بین منحنی‌های نایکوئیست و مدل‌سازی شده در تمامی زمان‌ها نسبت به دو مدار اول و دوم وجود دارد که به‌طور مثال در شکل ۱۰ برای زمان ۶ ساعت نشان داده شده است.



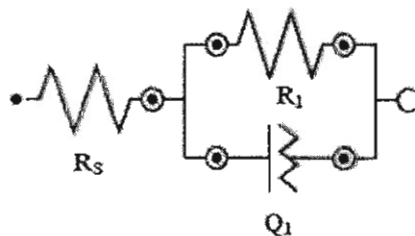
شکل ۵: مدار معادل رندلس برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L [۲۴].

سومین مدار معادل‌های استفاده شده برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین فولاد زنگ‌نزن AISI 316L، در شکل ۹ نشان داده شده است. در این مدار، دو شاخه R/Q سری شده که در نهایت با مقاومت جبران ناپذیر محلول (R_s) سری شده‌اند نشان‌دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده شده در لایه رویین و در فصل مشترک لایه/محلول است. در این مدار، R_1 و Q_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه / محلول و R_2 و Q_2 مقاومت و المان فاز ثابت لایه رویین می‌باشند [۲۶]. نتایج حاصل از مدل‌سازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که



شکل ۶: منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل رندلس برای فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

موازی بیان می‌شود. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم است که به فرایندهای اکسایش و کاهش که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود و R_2 و Q_2 به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی لایه رویین می‌باشند [۲۰ و ۲۷-۲۹].



شکل ۷: دومین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L [۲۰ و ۲۲].

نتایج مدل‌سازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که انطباق بسیار ایده‌آلی بین منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده برای تمامی زمان‌ها وجود دارد که در شکل ۱۲ به‌طور نمونه برای زمان ۶ ساعت نشان داده شده است.

در جدول ۶ المان‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار χ^2 برای تمامی زمان‌ها کمترین مقدار است. در این جدول همچنین مشاهده می‌شود با افزایش زمان، مقدار CPE_2 از $3.7/8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ به $3.0/9 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$

در جدول ۵ المان‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود مقادیر χ^2 برای تمامی زمان‌ها نسبت به مدار معادل دوم کاهش یافته، اما مقادیر n_2 برای زمان‌های ۳ و ۱۲ ساعت بیشتر از ۱ می‌باشد که غیر قابل قبول می‌باشد. همچنین مقادیر R_2 برای زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۹ ساعت بسیار کمتر از حد معمول می‌باشند.

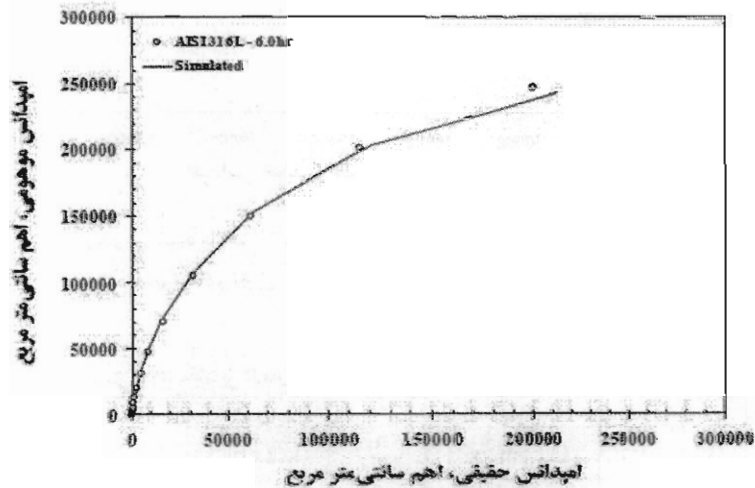
جدول ۳: مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل رندلس (شکل ۵)

Time (hr)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	χ^2
۱/۰	۹/۵۶	۱۳۵/۹	$32/1 \times 10^{-6}$	۰/۸۵۴
۳/۰	۱۰/۳۵	۳۱۲/۳	$28/9 \times 10^{-6}$	۰/۷۰۴
۶/۰	۹/۹۱	۴۲۳/۴	$28/6 \times 10^{-6}$	۰/۷۸۱
۹/۰	۹/۰۱	۴۵۶/۷	$28/۵ \times 10^{-6}$	۰/۹۲۵
۱۲/۰	۹/۹۱	۵۱۲/۱	$3۰/6 \times 10^{-6}$	۰/۹۳۹

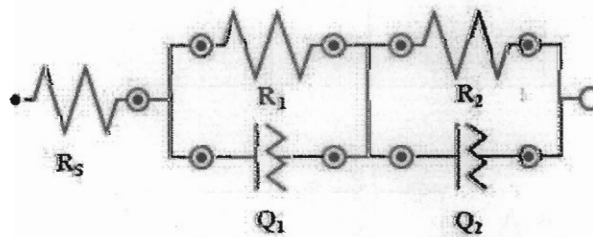
چهارمین مدار معادل استفاده شده برای مدل‌سازی رفتار فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول در این مدار معادل، مربوط به فرکانس‌های بالا و میانی است که به فرایند انتقال بار مرتبط است و با مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (Q_1) به‌صورت

جدول ۴: مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل شکل ۷

Time (hr)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	C_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_1	χ^2
۱/۰	۹/۲۸	۱۶۰/۶	$۳۷/۹ \times 10^{-1}$	۰/۹۳۸	۰/۰۲۲۸
۳/۰	۱۰/۱۰	۳۷۵/۹	$۳۲/۶ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۹	۰/۰۳۳۲
۷/۰	۹/۵۶	۵۴۲/۲	$۳۲/۲ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۷	۰/۰۱۷۵
۹/۰	۸/۷۶	۶۱۰/۳	$۳۲/۴ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۴	۰/۰۲۷۷
۱۲/۰	۹/۶۴	۷۴۰/۱	$۳۴/۵ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۳	۰/۰۲۹۷



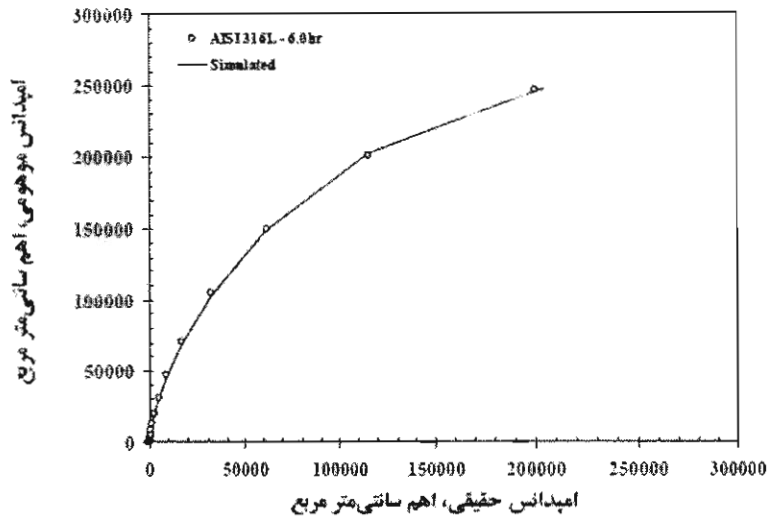
شکل ۸: منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۷ برای فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



شکل ۹: سومین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L [۲۶].

زنگ‌نزن و غنی شدن آن با آهن باعث می‌شود که خواص محافظتی افزایش یابد [۳۰]. در شکل ۱۳ تغییرات مقاومت پلاریزاسیون، که از جمع مقاومت انتقال بار (R_1) و مقاومت لایه رویین (R_1) به‌دست می‌آید، برحسب زمان رویین شدن تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است و مشاهده می‌شود مقاومت پلاریزاسیون با افزایش زمان، افزایش می‌یابد که به‌واسطه ضخیم شدن لایه رویین و همچنین افزایش مقاومت انتقال بار است [۲۰].

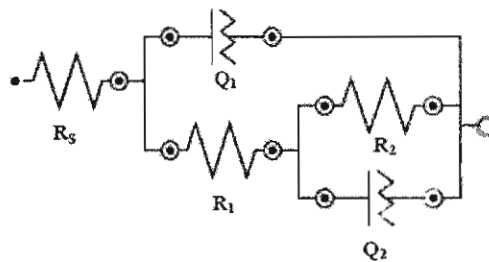
کاهش یافته است و این مقدار بسیار به ظرفیت لایه دوگانه فولاد زنگ‌نزن دوفازاری ۲۲۰۵ در محیط مشابه نزدیک است [۲۰]. همچنین دیده می‌شود که مقدار R_1 با افزایش زمان دو تا چند برابر شده که نشان‌دهنده آن است که لایه رویین با گذشت زمان، مقاومت بیشتری در مقابل فرایندهای انتقال بار دارد. همچنین در جدول ۶ مشاهده می‌شود که مقدار R_2 و CPE_2 با افزایش زمان به ترتیب افزایش و کاهش یافته‌اند که افزایش R_2 نشان‌دهنده تشکیل لایه سطحی پایدار یا خواص محافظتی بالا است. در حقیقت وجود کروم و نیکل در فولاد



شکل ۱۰: منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۹ برای فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

جدول ۵: مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل شکل ۹

Time (hr)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-n}$)	n_1	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-n}$)	n_2	χ^2
۱/۰	۹/۲۹	۱۵۹/۳	$۴۳/۵ \times 10^{-۶}$	۰/۹۳۶	۷/۵	$۲۴/۲ \times 10^{-۵}$	۰/۹۹۲	۰/۰۱۳۷
۳/۰	۱۰/۱۲	۳۸۰/۸	$۳۳/۷ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۹	۱/۸	$۵۷/۹ \times 10^{-۵}$	۱/۰۳۰	۰/۰۲۸۹
۶/۰	۹/۵۶	۵۲۹/۷	$۳۸/۸ \times 10^{-۶}$	۰/۹۷۶	۲/۱	$۱۵/۴ \times 10^{-۵}$	۰/۸۸۹	۰/۰۱۰۵
۹/۰	۸/۷۸	۶۴۴/۷	$۳۵/۲ \times 10^{-۶}$	۰/۹۴۴	۱۸/۰	$۳۳/۴ \times 10^{-۵}$	۰/۹۷۸	۰/۰۲۴۵
۱۲/۰	۹/۶۱	۷۳۴/۱	$۵۷/۵ \times 10^{-۶}$	۰/۹۹۸	۱۰۴/۱	$۷/۹ \times 10^{-۵}$	۱/۰۹۱	۰/۰۲۱۵

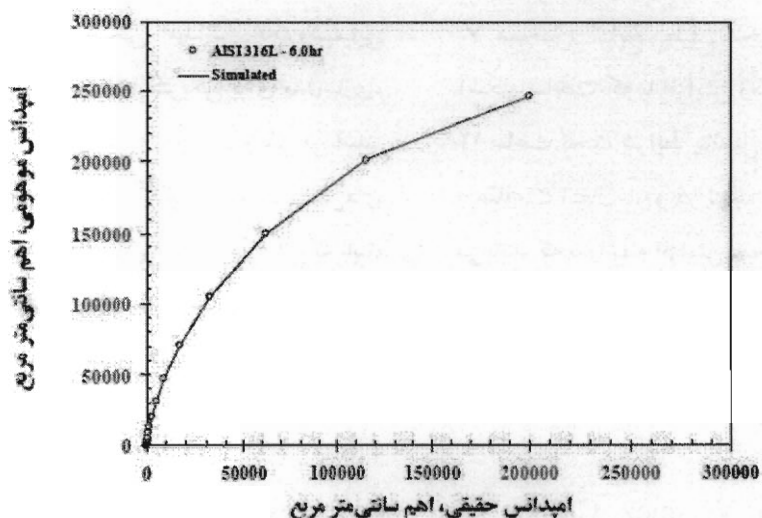


شکل ۱۱: چهارمین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 316L [۲۰-۲۹].

۴- نتیجه‌گیری

✓ همچنین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که با افزایش زمان از ۱ تا ۱۲ ساعت، مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین با ضخامت بیشتر و خواص محافظتی بالاتر است.

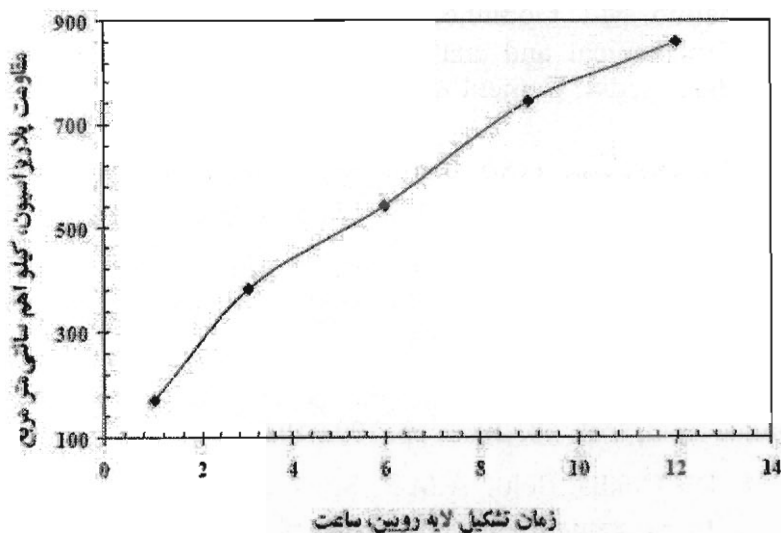
✓ نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن، دارای رفتار رویین قابل قبولی از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل‌های حدود ۰/۶ ولت است.



شکل ۱۲: منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۱۱ برای فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

جدول ۶: مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل شکل ۱۱

Time (hr)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_1	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n_2	χ^2
۱/۰	۹/۳۱	۱۲۳/۱	$۳۶/۸ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۴	۴۸/۲	$۴۳/۳ \times 10^{-1}$	۰/۷۱۱	۰/۰۱۳۵
۳/۰	۱۰/۱۲	۲۵۹/۳	$۳۲/۹ \times 10^{-1}$	۰/۹۵۳	۱۲۲/۲	$۱۷/۶ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۵	۰/۰۲۸۹
۶/۰	۹/۶۸	۳۰۶/۶	$۳۲/۴ \times 10^{-1}$	۰/۹۵۲	۲۳۴/۹	$۱۷/۳ \times 10^{-1}$	۰/۶۶۵	۰/۰۱۰۸
۹/۰	۸/۷۸	۴۴۷/۱	$۳۱/۸ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۷	۲۹۶/۳	$۱۶/۸ \times 10^{-1}$	۰/۷۳۱	۰/۰۲۲۶
۱۲/۰	۹/۶۶	۵۵۶/۹	$۳۰/۹ \times 10^{-1}$	۰/۹۴۶	۳۰۲/۶	$۲۲/۶ \times 10^{-1}$	۰/۸۰۶	۰/۰۲۴۰



شکل ۱۳: تاثیر زمان تشکیل لایه رویین بر مقاومت پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن AISI 316L در محلول شبیه‌سازی بتن تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

✓ همچنین نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش زمان تشکیل لایه رویین از ۱ به ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز، مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابند که به واسطه افزایش ضخامت لایه رویین است.

✓ نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی، چهارمین مدار معادل است که دارای دو ثابت زمانی می‌باشد. ✓ در بهترین مدار معادل، ثابت زمانی اول در فرکانس‌های بالا و میانی مربوط به فرایند انتقال بار است، در حالی که ثابت زمانی دوم در فرکانس‌های کم، به فرایندهای ردوکس که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود.

مراجع

1. M.B. Valcarce, M. Vazquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 5007-5015.
2. M. Sanchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, pp. 7634-7641.
3. M. Sanchez, J. Gregori, M.C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, F. Vicente, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2006, pp. 47-53.
4. F. Simescu, H. Idrissi, Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, pp. 833-840.
5. B. Elsener, D. Addari, S. Coray, A. Rossi, Nickel-free manganese bearing stainless steel in alkaline media—Electrochemistry and surface chemistry, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, pp. 4489-4497.
6. L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, pp. 1075-1081.
7. D.B. McDonald, M.R. Sherman, D.W. Pfeifer, Y.P. Virmani, Stainless steel reinforcing as corrosion protection, *Concrete International*, Vol. 17, 1995, pp. 65-70.
8. R.D. Moser, P.M. Singh, L.F. Kahn, K.E. Kurtis, Chloride-induced corrosion resistance of high-strength stainless steels in simulated alkaline and carbonated concrete pore solutions, *Corrosion Science*, Vol. 57, 2012, pp. 241-253.
9. C.O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 1093-1041.
10. N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films on stainless steel. Influence of the alloying elements, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, 1998, pp. 3821-3289.
11. M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type alloy 600. Influence of the alloying elements, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, 1999, pp. 2473-2481.

12. K. Sugimoto, Y. Sawada, The role of molibdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 17, 1997, pp. 425-445.
13. M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 17-34.
14. D.D. Macdonald, Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system, *Current Applied Physics*, Vol. 4, 2004, pp. 129-132.
15. H. Nanjo, M. Fujimura, N.J. Laycock, Z. Xia, M. Nishioka, I. Ishikawa and J. Onagawa, Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods, *Current Applied Physics*, Vol. 6, 2006, pp. 448-452.
16. N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 37, 1995, pp. 1809-1822.
17. C.M. Rangel, T.M. Silva, M. Da Cunha Belo, Semiconductor electrochemistry approach to passivity and stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2005, pp. 5076-5082.
18. S. Fajardo, D.M. Bastidas, M.P. Ryan, M. Criado, D.S. McPhail, J.M. Bastidas, Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, pp. 6139-6143.
19. A. Poursaee, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp. 1127-1133.
20. H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li, K. Xiao, The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride, *Electrochimica Acta*, Vol. 64, 2012, pp. 211-220.
21. D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 8078-8086.
22. Z. Feng, X. Cheng, C.g Dong, L. Xu, X. Li, Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 407, 2010, pp. 171-177.
23. B. Díaz, S. Joiret, M. Keddad, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, H. Takenouti, Passivity of iron in red mud's water solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 3039-3048.
24. M.A. Ameer, A.M. Fekry, H.F. El-Taib., Electrochemical behavior of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 43-49.
25. Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, X. Li, Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 3646-3653.
26. M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez, J.M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars, *Cement & Concrete Composites*. Vol. 33, 2011, pp. 644-652.

27. C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 572, 2004, pp. 335-345.
28. H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2011, pp. 631-639.
29. S. Joiret, M. Keddad, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, 2002, pp. 7-15.
30. C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, pp. 2991-3000.