

# بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در ناحیه رویین گذرا

آرش فتاح الحسینی\*<sup>۱</sup>، مریم بولحسنی<sup>۲</sup>، مرجان دارابی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

<sup>۲</sup> کارشناس، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

\* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۶/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۳۰

## چکیده

در این تحقیق، خواص لایه رویین گذرا تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، لایه های رویین گذرا به صورت پتانسیودینامیک در پتانسیل های انتخابی در مدت زمان ۳۰ دقیقه تشکیل و سپس آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. برای آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز استفاده شد. نتایج نشان داد که در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا ۰/۹۰ V<sub>SCE</sub>، در فرکانس های بالا یک حلقه خازنی و در فرکانس های کم یک حلقه القایی مشاهده می شود. حلقه خازنی در فرکانس های بالا نشان دهنده انتقال عیوب توسط میدان با قدرت بالا در لایه رویین گذرا و حلقه القا به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه رویین گذرا / محلول بود. این در حالی است که در محدوده پتانسیلی ۰/۹۵ تا ۱/۰۰ V<sub>SCE</sub>، علاوه بر دو حلقه فوق، یک رفتار شبه خازنی در فرکانس های کم نیز مشاهده شد که ناشی از آزاد شدن اکسیژن بود. در این ناحیه، افزایش پتانسیل تشکیل لایه منتج به کاهش هم زمان مقاومت بار منفی سطحی، مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی شد.

**کلمات کلیدی:** لایه رویین گذرا، مدل عیوب نقطه ای، حلقه خازنی، حلقه القایی.

# Investigation of the Electrochemical Behavior of 304 Stainless Steel in Transpassive Region

Arash Fattah-alhosseini<sup>\*1</sup>, Maryam Bolhassani<sup>2</sup>, Marjan Darabi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Assistance Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

<sup>2</sup> Bachelor of Science, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

\* Corresponding Author: a.fattah@basu.ac.ir

Submission: September 16, 2011      Acceptance: June 19, 2012

## Abstract

In this study, the properties of transpassive film formed on 304 stainless steel in 0.5 M sulfuric acid has been examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, transpassive films were formed potentiostatically at selected potentials for 30 minutes and then 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. Results showed that in the potential rang 0.85-0.90  $V_{SCE}$ , a high frequency capacitive and a low frequency inductive observed. The high frequency capacitive loop reflects the high field assisted migration of defects in the transpassive film, and the inductive loop at intermediate frequencies is due to the relaxation of the negative surface charge formed by the accumulation of cation vacancies at the transpassive film/solution interface. In addition, in the potential rang 0.95-1.00  $V_{SCE}$ , the faradic pseudo capacitance is detected. In this region, by increasing the potential,  $R_t$ ,  $R_{SC}$  and  $L_{SC}$  are decreased.

**Keywords:** Transpassive film, Point Defect Model, Capacitance loop, Inductive loop.

## ۱- مقدمه

بالای عیوب نقطه‌ای است و ساختار اعوجاج یافته شدیدی دارد را شامل نمی‌شوند. در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین گذرا تشکیل شده فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا  $V_{SCE}$  ۱/۰۰ با کمک مدل عیوب نقطه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به شکل استوانه با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۲ میلی‌متر، با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱، استفاده شد. پس از عملیات سنباده زنی تر، عملیات چربی زدایی نمونه‌ها در محلول تری کلرو اتیلن به روش اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. پس از چربی زدایی، نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته شده و پس از خشک کردن با دمش هوا، به سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی EG&G، دو عدد الکتروگرافیت استوانه‌ای با سطح مقطع ۲۰ میلی‌متر مربع و ارتفاع ۱۵۰ میلی‌متر به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد کالومل اشباع به عنوان الکتروکد مرجع انجام شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴

عناصر	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Fe
درصد وزنی	۰/۰۸	۰/۴۷	۱/۱	۰/۰۰۲	۸/۷	۱۸/۱	باقی مانده

به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در ناحیه رویین گذرا، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا  $V_{SCE}$  ۱/۰۰ و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا  $V_{SCE}$  ۱/۰۰، فاصله‌ها ۰/۰۵ ولت انتخاب و هر نمونه در پتانسیل تشکیل مربوطه به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. برای انجام آزمون‌های طیف‌سنجی

رویین گذرا پدیده‌ای است که در آن یک فلز رویین با افزایش پتانسیل آن به مقادیر بسیار مثبت، شروع به انحلال سریع می‌کند. اعتقاد بر این است که در این فرآیند، بعضی اجزای شیمیایی در لایه رویین به ظرفیت‌های شیمیایی بالاتر می‌روند و محصولات با قابلیت حل شوندگی بیش‌تری تولید می‌کنند [۱]. همان اندازه که رویین گذرا یک فرایند انحلال سریع است، به‌طور کلی به آن به‌عنوان یک نوع خسارت خوردگی برای یک فلز رویین شده نیز توجه می‌شود. چگونگی جلوگیری از خسارت‌های ناشی از ورود به منطقه رویین گذرا موضوع مهمی در علم خوردگی است که تحقیقات کمی بر روی آن انجام گرفته است. به‌طور کلی سه مشخصه اصلی منطقه رویین گذرا عبارتند از [۲]:

۱- رویین گذرا همیشه همراه با افزایش در چگالی جریان آندی است. در بیش‌تر موارد افزایش چگالی جریان آندی با افزایش پتانسیل الکترودی به‌عنوان یک شاخص برای شروع رویین گذرا شناخته می‌شود.

۲- شروع رویین گذرا با ترکیب شیمیایی فلز و محلول ارتباط ویژه‌ای دارد.

۳- غلظت کروم در یک لایه رویین گذرا نسبت به یک لایه رویین مشابه، پایین‌تر است. این مطلب به واسطه انحلال سریع کروم در بازه پتانسیلی رویین گذرا است.

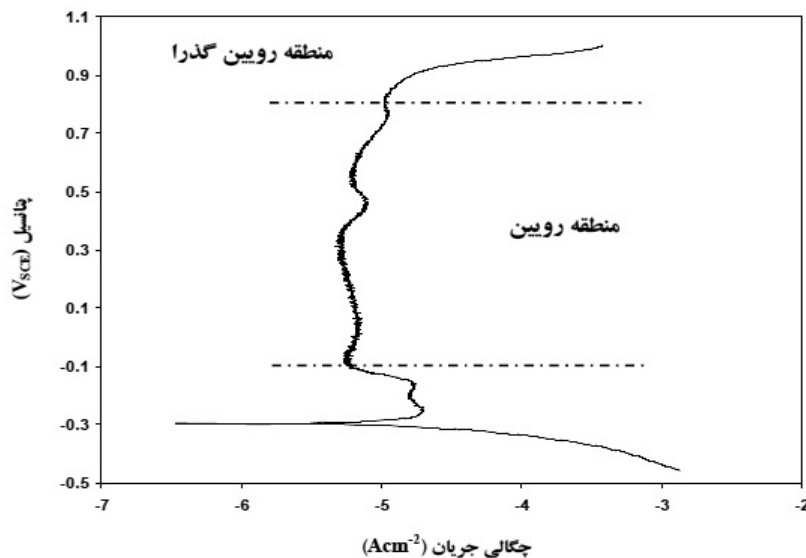
در پتانسیل‌های بالا، شکسته شدن لایه رویین بر روی بیش‌تر فلزات و آلیاژها مشاهده می‌شود و نرخ انحلال زیرلایه به‌طور مشخصی افزایش می‌یابد. این فرایند به‌واسطه انحلال اکسیداسیونی لایه رویین است. برای مثال برای فولادهای زنگ‌نزن، شروع انحلال رویین گذرا به‌واسطه انحلال اکسیداسیونی اکسید کروم سه ظرفیتی است [۷-۳]. به‌طور کلی تشکیل لایه رویین گذرا در یک پتانسیل مثبت‌تر نسبت به پتانسیل تعادلی الکتروکد، یک فرایند غیرتعادلی سریع است. تحت این شرایط، ساختار شبکه‌ای لایه تشکیل شده به‌طور شدیدی اعوجاج یافته است [۸-۶]. اگرچه تاکنون فرضیه‌های گوناگونی در مورد این لایه‌ها ارائه شده، اما هیچ‌کدام، این نظریه را که ترکیب این لایه‌ها غیراستوکیومتری با غلظت

میلی ولت بر ثانیه) در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، رفتار رویین در محدوده پتانسیل  $-0.1$  تا  $0.8 V_{SCE}$  مشاهده می‌شود. در شکل ۲ شمایی از واکنش‌های رخ داده برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در منطقه رویین گذرا بر اساس مدل عیوب نقطه‌ای نشان داده شده است.

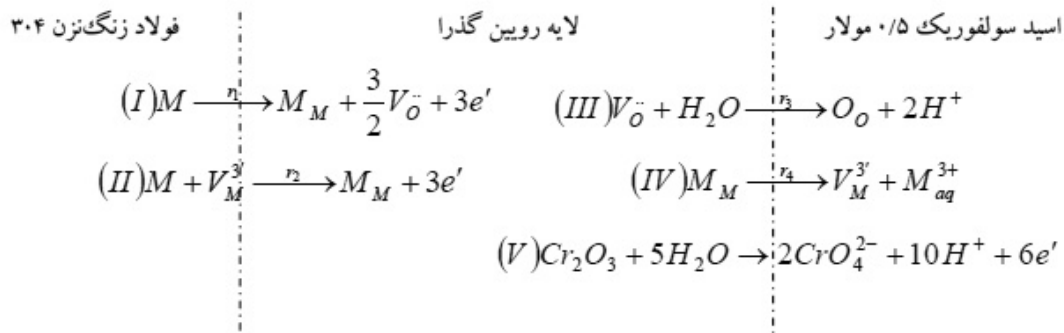
امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل EG&G 273A ساخت شرکت تحقیقات کاربردی پرینستون و نرم افزار PowerSuite استفاده شد. همچنین مدل‌سازی رفتار لایه رویین گذرا با استفاده از نرم‌افزار ZView2 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار (با نرخ روبش ۱



شکل ۱: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت در ثانیه.

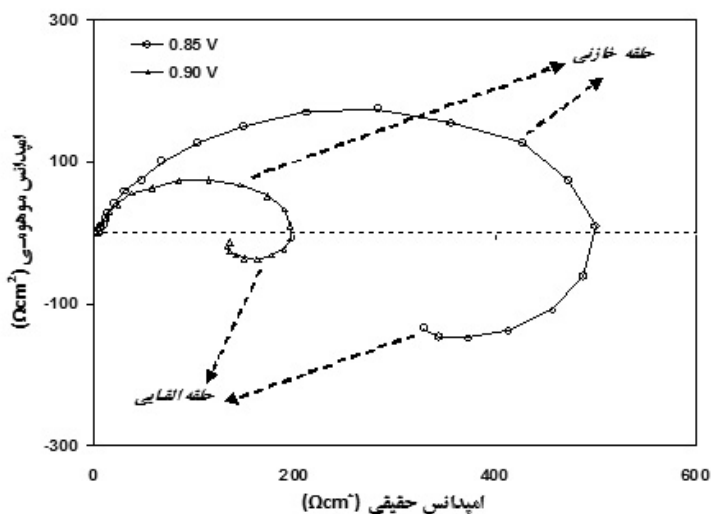


شکل ۲: شمای ساده‌ای از واکنش‌های رخ داده شده مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای.  $M$  اتم فلزی،  $M_M$  کاتیون در محل کاتیون،  $M_{aq}^{3+}$  کاتیون در محلول،  $O_O$  آنیون اکسیژن در محل آنیون،  $e'$  الکترون است [۹-۱۲].

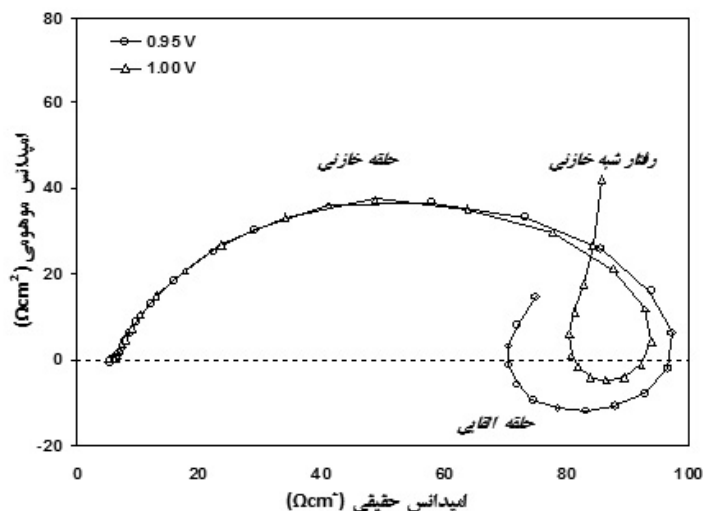
حلقه‌های مذکور در نمودارهای نایکویست برای فولادهای زنگ نزن پرآلیاژ در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در منطقه رویین گذرا نیز مشاهده شده است [۱۳]. در شکل ۴ در دو پتانسیل ۰/۹۵ و  $V_{SCE}$  ۱/۰۰ یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود که نشان‌دهنده انتقال عیوب نقطه‌ای در لایه است. پس از آن در فرکانس‌های میانی یک حلقه القایی ناشی از پدیده القا بر روی سطح وجود دارد که به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه/محلول است. و در نهایت یک رفتار شبه خازنی در فرکانس‌های کم مشاهده می‌شود [۱].

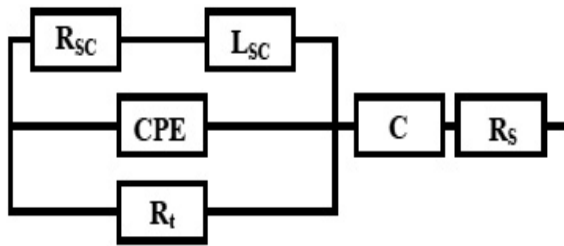
مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای در فصل مشترک آلیاژ/ لایه، واکنش I (خارج شدن جاهای خالی اکسیژنی) و II (از بین رفتن جاهای خالی کاتیونی) رخ می‌دهد. در حالی که در فصل مشترک لایه/محلول، سه دسته واکنش III (واکنش جاهای خالی اکسیژنی با مولکول‌های آب)، IV (تولید جاهای خالی کاتیونی) و V (انحلال شیمیایی لایه رویین گذرا) اتفاق می‌افتد. در این بین، واکنش III و V به ترتیب منتج به رشد و انحلال لایه رویین گذرا می‌شوند [۹-۱۲]. همان‌طور که در نمودارهای نایکویست شکل ۳ مشاهده می‌شود، یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا مربوط به پدیده خوردگی و یک حلقه القایی در فرکانس‌های کم مربوط به پدیده القا وجود دارد.

شکل ۳: نمودارهای نایکویست در پتانسیل‌های ۰/۸۵ و  $V_{SCE}$  ۰/۹۰.



شکل ۴: نمودارهای نایکویست در پتانسیل‌های ۰/۹۵ و  $V_{SCE}$  ۱/۰۰.



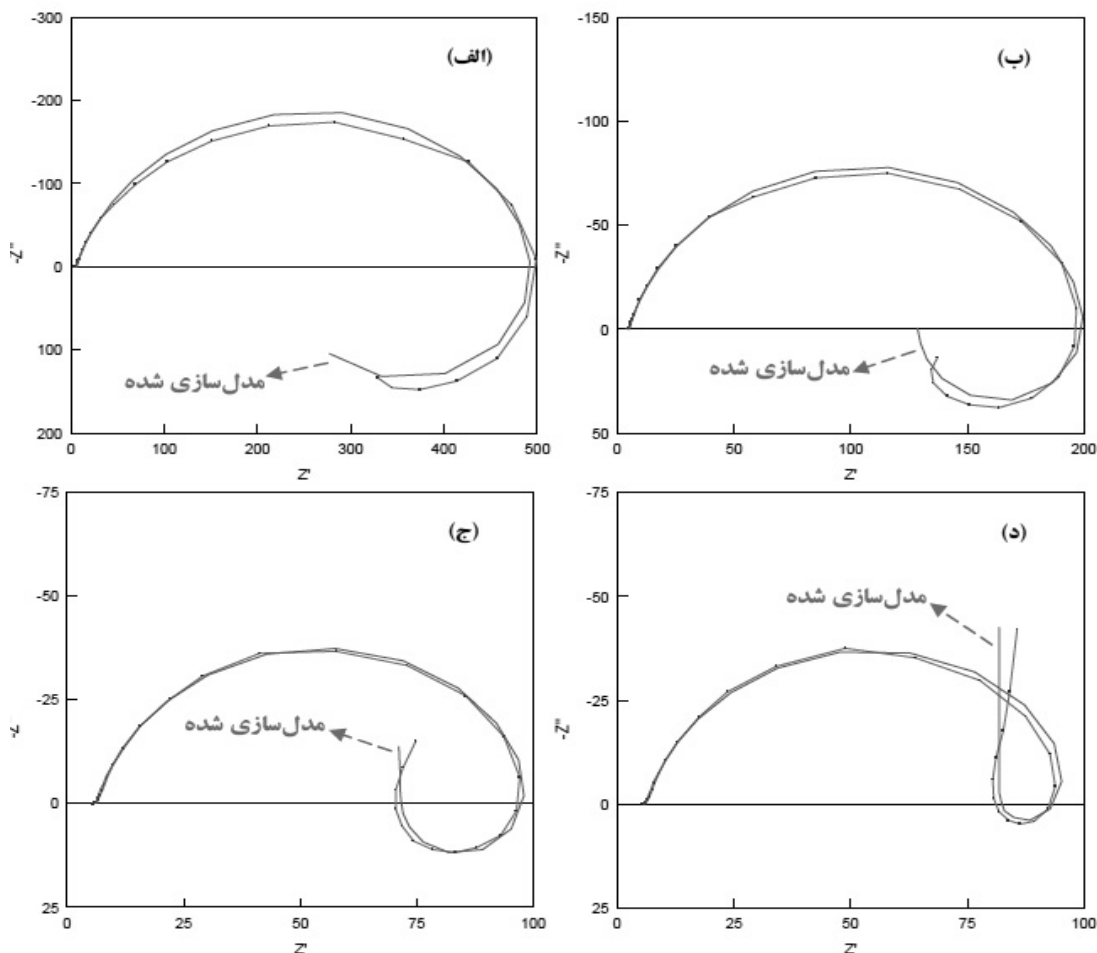


شکل ۵: مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل سازی لایه رویین گذرا فولاد زنگ نزن ۳۰۴ [۱].

در شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست به همراه نمودارهای به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل ارائه شده در شکل ۵ با نرم افزار Zview 2 برای پتانسیل های ۰/۸۵، ۰/۹۰، ۰/۹۵ و ۱/۰۰ V<sub>SCE</sub> نشان داده شده است.

وجود این سه ناحیه در نمودارهای نایکوئیست آلیاژ آهن-کروم در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک در منطقه رویین گذرا نیز گزارش شده است [۱۴].

برای مدل سازی این رفتار الکتروشیمیایی، از مدار معادل شکل ۵ استفاده شد. در این مدار معادل CPE المان فاز ثابت (بیان گر چیدمان بار در فصل مشترک لایه/ محلول)،  $R_t$  مقاومت در برابر مهاجرت عیوب،  $L_{sc}$  القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی،  $R_{sc}$  مقاومت مربوط به بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه/ محلول، C شبه خازن فارادی و  $R_s$  مقاومت جبران ناپذیر محلول است [۱۵ و ۱۶]. مقادیر این پارامترها، خواص فصل مشترک ها و نرخ مراحل واکنش ها را مشخص می کنند و فقط زمانی که به مدل سینتیکی خاص مربوط شوند، معنای فیزیکی روشنی می دهند [۱].



شکل ۶: منحنی های نایکوئیست و مدل سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۵ در پتانسیل های (الف) ۰/۸۵، (ب) ۰/۹۰، (ج) ۰/۹۵ و (د) ۱/۰۰ V<sub>SCE</sub>.

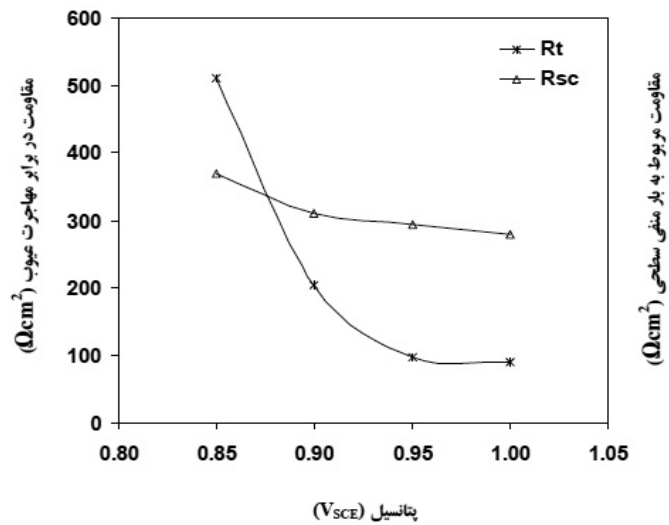
شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تاثیر پتانسیل تشکیل لایه بر مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و مقاومت مربوط به بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه/ محلول و هم چنین تاثیر پتانسیل تشکیل لایه بر القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی را نشان می دهد.

همان طور که از نمودارهای نایکوئیست مشخص است انطباق مناسبی بین داده های حاصل از آزمایش و منحنی های مدل سازی شده مشاهده می شود. در این نمودارها،  $Z'$  و  $Z''$  به ترتیب نشان دهنده امپدانس موهومی و حقیقی با واحد  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  است. جدول ۲ مقادیر پارامترهای مدار معادل به دست آمده از شکل ۵ را نشان می دهد.

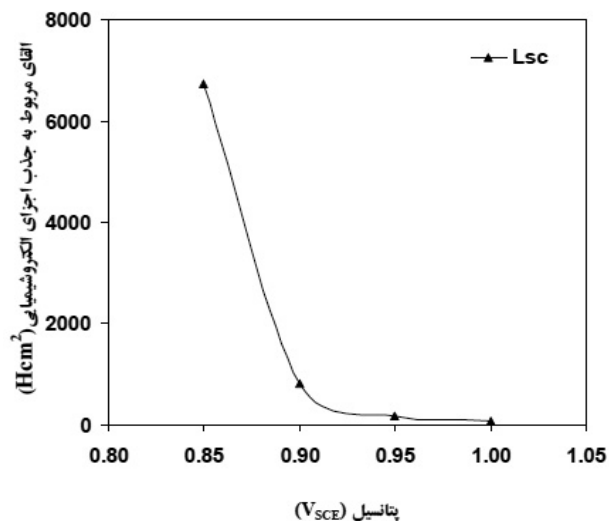
جدول ۲: پارامترهای امپدانس به دست آمده از مدار معادل شکل ۴

E (V <sub>SCE</sub> )	R <sub>sc</sub> ( $\Omega \text{cm}^2$ )	L <sub>sc</sub> (H $\text{cm}^2$ )	$\gamma_0$ ( $\mu \text{Fcm}^{-2}$ )	n	R <sub>t</sub> ( $\Omega \text{cm}^2$ )	C ( $\mu \text{Fcm}^{-2}$ )	R <sub>s</sub> ( $\Omega \text{cm}^2$ )
۰/۸۵	۳۶۹	۶۷۳۶	۴۹۸/۲۵	۰/۸۵	۵۱۲	۱۲۱/۰۳	۵/۵۴
۰/۹۰	۳۰۹	۸۰۶	۳۱۸/۴۲	۰/۸۳	۲۰۴	۱۰۳/۸۹	۴/۹۷
۰/۹۵	۲۹۴	۱۷۷	۱۹۱/۹۵	۰/۸۳	۹۸	۶۶/۵۳	۵/۶۱
۱/۰۰	۲۷۹	۷۲	۱۷۸/۱۴	۰/۸۲	۸۸	۵۴/۸۳	۵/۹۹

شکل ۷: تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین گذرا بر دو المان R<sub>t</sub> و R<sub>sc</sub>.



شکل ۸: تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین گذرا بر المان L<sub>sc</sub>.



خالی کاتیونی در فصل مشترک لایه رویین گذرا / محلول است.

✓ اما برای بازه پتانسیلی ۰/۹۵ تا  $V_{SCE}$  ۱/۰۰، علاوه بر دو حلقه فوق یک رفتار شبه خازنی در فرکانس‌های کم نیز مشاهده می‌شود که ناشی از آزاد شدن اکسیژن بر روی سطح است.

✓ در ناحیه رویین گذرا، افزایش پتانسیل تشکیل لایه منتج به کاهش هم‌زمان مقاومت بار منفی سطحی، مقاومت در برابر مهاجرت عیوب و القای مربوط به جذب اجزای الکتروشیمیایی می‌شود که مطابق با پیش بینی‌های مدل عیوب نقطه‌ای است.

مطابق با این شکل‌ها روند تغییرات هر سه المان با پتانسیل تشکیل لایه به صورت کاهشی است. مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای علت ایجاد بار منفی سطحی در فصل مشترک لایه / محلول، کمتر بودن نرخ انتقال جاهای خالی کاتیونی از نرخ مصرف آن‌ها در فصل مشترک فولاد / لایه است [۱ و ۱۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری

✓ بر اساس منحنی‌های نایکویست در بازه پتانسیلی ۰/۸۵ تا  $V_{SCE}$  ۰/۹۰، حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا نشان دهنده انتقال عیوب نقطه‌ای توسط میدان الکتریکی با قدرت بالا در لایه رویین گذرا است. در حالی که حلقه القا به واسطه رفتار آرامش بار منفی سطحی تشکیل شده توسط تجمع جاهای

#### مراجع

1. Fattah-alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K., "The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 3645-3650.
2. Betova I., Bojinov M., Laitinen, Makela K., Pohjanne P., Saario T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. experimental results and modeling procedure", *Corrosion Science*, Vol. 44, 2002, pp. 2675-2697.
3. Macdonald D.D., "On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, 2008, pp. 24-32.
4. Macdonald D.D., "On the Existence of our metals-based civilization I. phase-space analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, 2006, pp. B213-B224.
5. Macdonald D.D., "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, pp. 1761-1772.
6. Fattah-alhosseini A., Golozar M.A., Saatchi A., Raeissi K., "Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 205-209.
7. Fattah-alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K., "The passivity of AISI 316L stainless steel in 0.05 M  $H_2SO_4$ ", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, 2010, pp. 457-461.
8. Song G., "Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels", *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, pp. 1953-1987.
9. Macdonald D.D., "Passivity- the key to our metals-based civilization", *Pure Applied Chemistry*, Vol. 71, 1999, pp. 951-978.
10. Macdonald, D.D., Sun, A., "An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, pp. 1767-1779.
11. Macdonald, D.D., Sun, A., Priyantha, N., Jayaweera, P., "An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis", *Journal of Electroanalytical chemistry*, Vol. 572, 2004, pp. 421-431.



12. Lu, Z., Macdonald, D.D., "Transient growth and thinning of the barrier oxide layer on iron measured by real-time spectroscopic ellipsometry", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 7696-7702.
13. Betova I., Bojinov M., Laitinen, Makela K., Pohjanne P., Saario T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels II. effect of pH and solution anion on the kinetics", *Corrosion Science*, Vol. 44, 2002, pp. 2699-2723.
14. Bojinov M., "Modeling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 1997, pp. 161-171.
15. Bojinov M., "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, 1997, pp. 3489-3498.
16. Bojinov M., Betova I., Fabricius G., Laitinen T., Raicheff R., Saario T., "The stability of the passive state of iron–chromium alloys in sulphuric acid solution", *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 1557-1584.