

تأثير زبری سطح بر مقاومت به خوردگی لایه رویین

آرش فتاح الحسینی¹، احمد ساعتچی²، محمد علی گلغذار³، کیوان رئیسی⁴

چکیده

امروزه فولادهای زنگ نزن یکی از مهمترین آلیاژهای مهندسی در صنایع مرتبط با خوردگی اند و کاربردهای روزافزونی یافته اند. مهمترین دلیل این امر بالا بودن مقاومت به خوردگی این دسته از آلیاژهای پایه آهنی است که به واسطه تشکیل خودبخودی یک لایه رویین محافظ اکسیدی بر روی سطح آن ها است. پارامترهای متعددی از قبیل ترکیب شیمیایی محیط، ساختار و ضخامت لایه رویین و استوکیومتری می تواند بر پایداری لایه رویین تأثیر گذارد. در این میان استعداد یک فولاد زنگ نزن به خوردگی موضعی در یک محیط، به طور ویژه ای به حالت سطحی آلیاژ بستگی دارد. در این تحقیق، هدف بررسی تأثیر زبری سطح بر مقاومت به خوردگی لایه رویین فولاد زنگ نزن 316L در محلول $0/05 \text{MH}_2\text{SO}_4$ با استفاده از روش های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی است. نتایج نشان داد که افزایش زبری سطح باعث انتقال منحنی پلاریزاسیون به سمت راست و در نتیجه افزایش نرخ خوردگی شده است. همچنین منحنی های نایکوئیست نیز نشان داد که با افزایش زبری سطح مقاومت انتقال بار (مقاومت پلاریزاسیون) و در نتیجه آن نرخ خوردگی افزایش می یابد.

واژگان کلیدی: زبری سطح، فولاد زنگ نزن 316L، لایه رویین، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

¹ دانشجوی دکتری ² استاد ³ استاد ⁴ استادیار

مقدمه

رشد و شکسته شدن لایه های رویین موضوعی است که در 150 سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است [1]. Schonbein اولین شخصی بود که در سال 1836 عبارت "حالت رویین" را به جای "حالت تغییر داده شده" استفاده نمود [2]. در بسیاری از کاربردهای تکنولوژیکی، سطح فلزات توسط یک لایه اکسیدی نازک پوشیده می شود که نقش عمده ای در تعیین خواص آن ها دارد و به طور معمول دارای ضخامتی کمتر از 10 نانومتر است [3]. به ویژه مقاومت خوردگی آلیاژهای مهندسی به طور گسترده ای به خواص محافظتی این لایه ها بستگی دارد که غالباً بطور خودبخود در اثر غوطه وری در محیط های آبی و یا اتمسفر تشکیل می شود. همچنین این لایه ها می توانند تحت روش های کنترل شده الکتروشیمیایی نیز بوجود آیند [4].

ایجاد خوردگی موضعی برای فولادهای زنگ نزن در یک محیط، به طور ویژه ای به حالت سطحی آلیاژ بستگی دارد. به همین دلیل به دنبال تولید ورق فولاد زنگ نزن، یا بعد از جوشکاری اجزایی از این جنس غالباً رویین شدن با اسید نیتریک یا عملیات اسیدشویی اعمال می شود که هدف اصلی برداشتن آلودگی های سطحی همانند ذرات فولاد نرم از روی سطح است [5].

لایه رویین، ساختاری دو لایه است متشکل از یک لایه محافظ (لایه اکسیدی معیوب) که به طور مستقیم بر روی سطح تشکیل می شود (که برای بیشتر فلزات دارای ضخامتی در حد چند نانومتر است [6]) و یک لایه خارجی با غلظت عیوب نقطه ای بسیار کم که از طریق هیدرولیز کاتیون های خارج شده از لایه داخلی تشکیل می شود [7 و 8]. این لایه ها دارای خواص نیمه هادی هستند [9]. مشخص شده است که پایداری لایه رویین می تواند در یک بازه وسیعی با توجه به ترکیب شیمیایی، محیط، ضخامت لایه، ساختار، استوکیومتری، ساختار الکترونی باند، هدایت یونی و غیره تغییر کند [10]. یکی از فاکتورهای اساسی برای کنترل رفتار لایه رویین، خواص الکترونی لایه است که به طور تنگاتنگی با خواص خوردگی مرتبط است [11]. تشکیل و شکسته شدن لایه رویین به طور عمده توسط واکنش های انتقال یونی و واکنش های انتقال الکترونی و هر دو واکنش نیز توسط انرژی فصل مشترک های لایه/فلز و محلول/لایه و خواص الکترونی لایه رویین کنترل می شوند. اگرچه تاکنون تعدادی مدل برای توضیح

سینتیک، ترمودینامیک، ساختار و خواص الکترونی لایه رویین پیشنهاد شده اما هنوز تئوری واحدی در مورد پدیده رویین شدن ارائه نشده است. با این حال امروزه توافق بر این است که آنیون ها می بایست از طریق فصل مشترک محلول/لایه به فصل مشترک لایه /فلز انتقال یابند، که در نتیجه آن نفوذ لایه محافظ به درون زیرلایه فلزی رخ می دهد [12 و 13]. اولین اتفاق در خوردگی موضعی، شکسته شدن لایه رویین است که توسط جوانه زنی حفره، رشد و دوباره رویین شدن ادامه می یابد. در این میان آنیون های هالیدی (آنیون های مخرب) نظیر Cl^- ، Br^- و I^- باعث انهدام های موضعی در لایه رویین و در نتیجه خوردگی موضعی می شوند. ثابت شده است که F^- باعث ایجاد خوردگی عمومی (انحلال یکنواخت سطح رویین) در محلول های اسیدی می شود [14 و 15].

تاکنون پژوهش های متعددی در مورد ماهیت لایه های رویین برای چند آلیاژ صورت گرفته است اما به تاثیر شرایط سطحی بر تشکیل لایه رویین توجه نشده است. در این میان Burstein در سال 1996 تاثیر اندازه نمونه و همچنین تاثیر زبری سطح بر پتانسیل حفره دار شدن را مورد ارزیابی قرار داده است و در مورد تاثیر زبری سطح نتیجه گرفت که سطوح زبرتر پتانسیل حفره دار شدن کمتری را نشان می دهند و علت را افزایش چگالی نقص ها در سطح و در نتیجه افزایش جوانه زنی حفره ها ذکر نمود [16 و 17]. در این تحقیق تاثیر زبری سطح بر رویین شدن، تاثیر این پارامتر سطحی بر تشکیل لایه رویین برای فولاد زنگ نزن 316 L در محلول $0/05 M H_2SO_4$ با روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ نزن 316 L استفاده شد که آنالیز شیمیایی آن در جدول 1 نشان داده شده است. به منظور بررسی تاثیر زبری سطح بر رفتار لایه رویین فولاد زنگ نزن 316 L در محلول $0/05 M H_2SO_4$ ، از 3 دسته نمونه با زبری های سطحی متفاوت استفاده شد. بدین منظور سطح نمونه های اول تا شماره 80 و سطح نمونه های دوم تا شماره 1200 به روش تر پولیش و سطح نمونه های سوم ابتدا تا شماره 800 به روش تر پولیش و سپس در محلول 750 میلی لیتر آب مقطر + 250 میلی لیتر اسید سولفوریک الکتروپولیش شدند. سپس زبری نمونه ها توسط دستگاه زبری سنج

بررسی واقع شد و زبری متوسط نمونه ها اندازه گیری گردید که در جدول 2 مقدار میانگین نشان داده شده است. برای انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی نمونه ها از سل استاندارد سه الکترودی EG&G با الکترود مرجع کالومل و الکترود کمکی گرافیتی شامل میله های گرافیتی به طول 20 mm و قطر 6 mm استفاده شد. آزمون ها با دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G 263 A متصل به کامپیوتر با نرم افزار Softcorr III انجام شد. پتانسیل به صورت پتانسیو دینامیک با نرخ روبش mV/min در 25 درمای 25 درجه سانتیگراد در بازه $-0/25$ تا $1 V$ نسبت به پتانسیل مدار با اعمال گردید. در هر آزمایش نمونه به مدت 40 دقیقه جهت ثابت شدن پتانسیل مدار باز در محلول غوطه ور گردید. برای اطمینان هر آزمایش 3 بار تکرار گردید. آزمون های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل های 200، 600 و 900 mV و در بازه فرکانسی 10mHz-100 kHz و با دامنه ولتاژ 5mV انجام گرفت و سپس داده های بدست آمده از آزمون امپدانس برای انطباق با مدارهای معادل با نرم افزار ZView2 مدل سازی شدند.

یافته ها

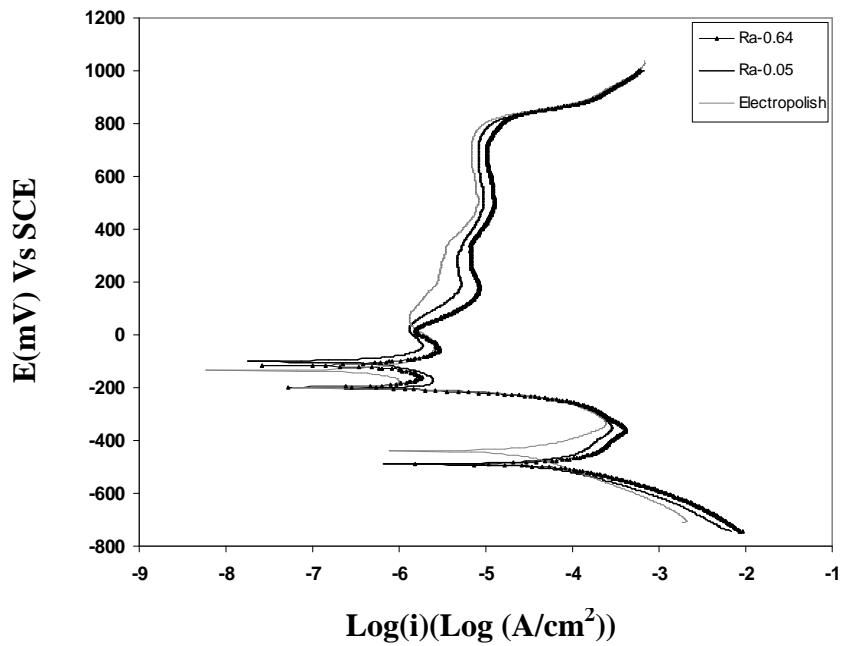
شکل 1 منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک 3 نمونه فولاد زنگ نزن 316L با زبری های سطحی متفاوت در محلول $0/05 M H_2SO_4$ را نشان می دهد. مطابق این شکل فولاد زنگ نزن 316L رفتار روین شدن را در بازه پتانسیلی -200 تا حدود $850mV$ نشان می دهد.

جدول 1: آنالیز شیمیایی نمونه فولاد زنگ نزن 316L

عنصر	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	Mo	Cu	P	V	Ti
درصد وزنی	64/47	0/039	0/453	1/66	19/1	11/2	0/02	2/43	0/353	0/035	0/111	0/099

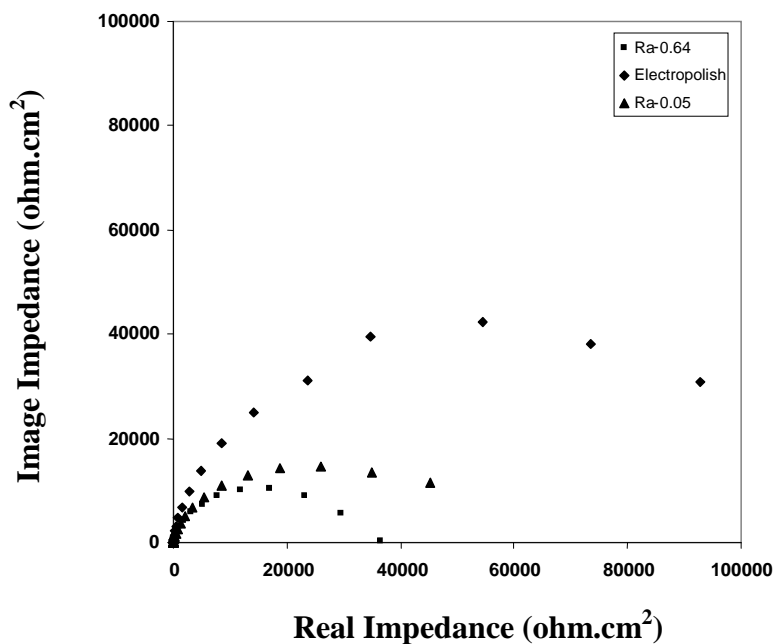
جدول 2: میانگین زبری اندازه گیری شده برای نمونه های فولاد زنگ نزن 316L

نمونه	سنباده 80	سنباده 1200	الکتروپولیش
$R_a (\mu m)$	0/64	0/05	0/02

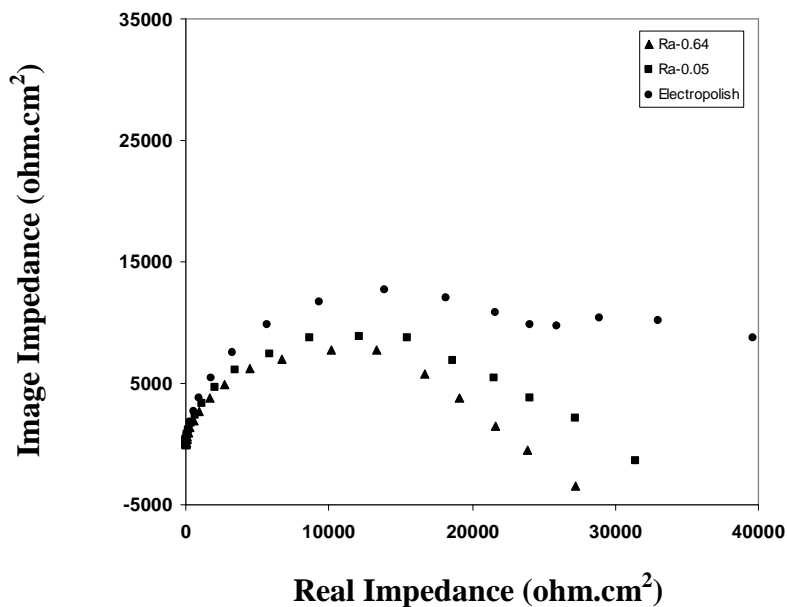


شکل 1- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن 316L در محلول H_2SO_4 0/05

در شکل 2 منحنی های نایکوئیست (امپدانس موهومی بر حسب امپدانس واقعی) 3 نمونه فولاد زنگ نزن 316L با زبری های سطحی متفاوت در محیط H_2SO_4 0/05M در پتانسیل ثابت 200 mV و در شکل 3 در پتانسیل ثابت 600 mV نشان داده شده است .

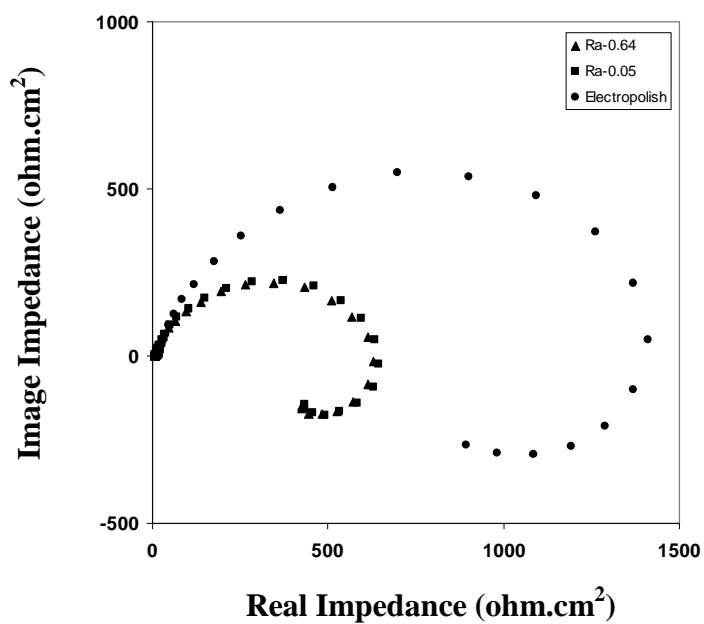


شکل 2- منحنی های نایکوئیست فولاد زنگ نزن 316L در محلول H_2SO_4 0/05 M در پتانسیل 200mV



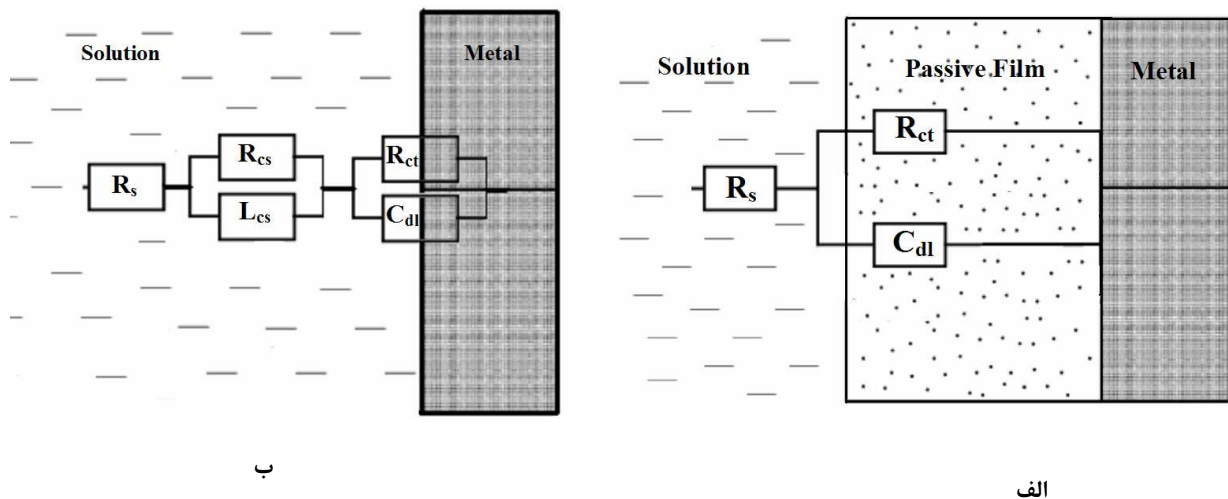
شکل 3- منحنی های نایکوئیست فولاد زنگ نزن 316L در محلول H_2SO_4 0/05 M در پتانسیل 600 mV

شکل 4 منحنی های نایکوئیست نمونه های فولاد زنگ نزن 316L با زبری های سطحی متفاوت در محیط H_2SO_4 0/05 M در پتانسیل ثابت 900 mV (منطقه فعال) نشان داده شده است.



شکل 4- منحنی های نایکوئیست فولاد زنگ نزن 316L در محلول $0.05 \text{ M } H_2SO_4$ در پتانسیل 900 mV

در شکل 5 مدارهای معادل مربوط به پتانسیل های 200 ، 600 و 900 mV که با نرم افزار $Zview 2$ مدلسازی وبدست آمده است مشاهده می شود که در آن R_s عبارت است از مقاومت اهمی یا مقاومت جبران نشده محلول بین الکتروود مرجع و الکتروود کاری، R_{ct} مقاومت انتقال بار در فصل مشترک محلول و الکتروود کاری، C_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی (لایه رویین) در فصل مشترک مذکور و R_{cs} و L_{cs} به ترتیب مقاومت و القای مربوط به جذب گونه های واسطه در فصل مشترک فلز- محلول است. همچنین در جدول 3 تغییرات مقاومت انتقال بار بر حسب زبری سطح نشان داده شده است.



شکل 5- مدار معادل طیف امپدانس بدست آمده توسط نرم افزار $Zview 2$ مربوط به پتانسیل های: الف - 200 و 600 mV و ب- 900 mV

جدول 3: تغییرات مقاومت انتقال بار بر حسب زبری سطح

$R_{ct} (\Omega)$	$R_a-0/64$	$R_a-0/05$	Electropolish
$E=200 \text{ mV}$	13800	14350	63220
$E=600 \text{ mV}$	15950	15830	97600
$E=900 \text{ mV}$	696	654	1717

بحث

با توجه به شکل 1، کاهش زبری سطح منجر به انتقال ناحیه رویین منحنی های پلاریزاسیون به سمت چپ و همچنین کاهش چگالی جریان خوردگی شده است که نشان دهنده کاهش نرخ خوردگی است. همچنین کاهش زبری سطح باعث کاهش چگالی جریان بحرانی خوردگی و در نتیجه آسان تر روین شدن شده است. منحنی های نایکوئیست نیز نتایج بدست آمده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را تایید می کند. در منحنی های نایکوئیست در پتانسیل های ثابت 200 و 600 mV یک ثابت زمانی و در پتانسیل 900mV دو ثابت زمانی وجود دارد که به ترتیب در مدارهای معادل مربوطه در شکل 5-الف و 5-ب نیز مشاهده می شود. در پتانسیل های 200 و 600 mV نیم دایره ی اعوجاج یافته ای مربوط به فرایند انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی (لایه رویین) دیده می شود که مقاومت انتقال بار (مقاومت پلاریزاسیون) از اندازه گیری قطر حلقه ظرفیتی آن با روش برونیابی بخش نیم دایره ای تا محل برخورد با محور امپدانس واقعی بدست می آید. قطر این نیم دایره معیاری از نرخ خوردگی است و هر چه این نیم دایره بزرگتر باشد نرخ خوردگی کمتر است. همان طور که در جدول 3 مشاهده می شود بیشترین افزایش در مقاومت انتقال بار برای نمونه هایی است که سطح آن ها الکتروپولیش شده است. همان طور که در شکل 4 و 5-ب مشاهده می شود در پتانسیل 900 mV دو ثابت زمانی وجود دارد. اولی مربوط به نیم دایره بالای محور امپدانس موهومی (نشان دهنده رفتار خازنی) و دومی مربوط به نیم دایره پایین محور امپدانس موهومی (نشان دهنده رفتار القایی) است که به علت جذب واسطه ها در محلول (همانند Fe^{2+}) بر روی سطح است. همچنین در شکل 4 مشاهده می شود که با انحلال لایه رویین مقاومت انتقال بار از مقادیر بسیار بالا به حدود 650 اهم کاهش یافته است که تأثیر بسیار قوی لایه رویین در جلوگیری از خوردگی را نشان می دهد.

نتیجه گیری

- 1- کاهش زبری سطح باعث انتقال منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و کاهش نرخ خوردگی شده است.
- 2- کاهش زبری باعث کاهش چگالی جریان بحرانی خوردگی و آسان تر شدن روین شدن شده است.

3-در منحنی های نایکوئیست کاهش زبری سطح باعث افزایش مقاومت انتقال بار(مقاومت پلاریزاسیون) و در نتیجه آن کاهش نرخ خوردگی شده است .

مراجع :

- [1]E. Sikora, D.D. Macdonald, "Defining the passive state", *Solid State Ionics*, 94, 1997, 141-150 .
- [2]D. Sazou, M. Pagitsas, "Non-linear dynamics of the passivity breakdown of iron in acidic solutions", *Chaos, Solitons and Fractals*, 17, 2003, 505-522 .
- [3]D.D. Macdonald , "Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system", *Current Applied Physics*, 4, 2004, 129-132.
- [4]H. Nanjo, M. Fujimura, N.J. Laycock, Z. Xia, M. Nishioka, I. Ishikawa , "Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods", *Current Applied Physics*, 6, 2006, 448-452.
- [5]J.S. Noh, N.J. Laycock, W. Gao, D.B. Wells," Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel " *Corrosion Science*, 42, 2000, 2069-2084.
- [6]M. Kamrunnagar, J. Bao, D.D. Macdonald, "Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces", *Corrosion Science*, 47, 2005, 3111-3139.
- [7]M. Sanchez, J.Gregori,M. Alonso,J. Garcia, F. Vicente , "Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores", *Electrochimica Acta*, 52, 2006, 47-53.
- [8]J. Sikora, E. Sikora, D.D. Macdonald , "The electronic structure of the passive film on tungsten", *Electrochimica Acta*,45, 2000, 1875-1883.
- [9]C. Breslin, D.D. Macdonald, "Influence of uv light on the passive behavior of SS316-effect of prior illumination", *Electrochimica Acta*,42, 1997, 127-136.
- [10]S. Ningshen, U. Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R.K. Dayal , "Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels", *Corrosion Science*,48,2006,1106-1121.
- [11]S.J. Ahn, H.S. Kwon, " Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution", *Electrochimica Acta*, 49, 2004, 3347-3353.
- [12]T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, D.J. Blackwood , "Characterization of passive films on 300 series stainless steels", *Applied Surface Science*, 253, 2006, 1006-1009.
- [13]E. Sikora, J.Sikora, D.D. Macdonald , "A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films", *Electrochimica Acta*, 41, 1996, 783-789.
- [14]M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, "Distinction between general and pitting corrosion based on the nonlinear dynamical response of passive iron surface perturbed chemically by halides", *Electrochemistry Communications*,3,2001,330-335 .
- [15]D.D. Macdonald, E. Sikora, M.W. Balmas, R.C. Alkire, "The Photo-inhibition of localized corrosion on Stainless steel in neutral chloride solution ", *Corrosion Science*, 38, 1996, 97-103.
- [16]G.T.Burstein, G.O. Ilevbare, "The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel", *Corrosion Science*, 38, 1996, 2257-2265 .
- [17]K. Sasaki, G.T. Burstein,"The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential", *Corrosion Science*, 38,1996,2111-2120.

Effect of Roughness on Corrosion resistance of passive film

A.Fatahalhosseini¹, A.Saatchi², M.A.Golozar³, K.Raeissi⁴

Abstract:

It is known that the stability of the passive film can vary in a wide range with respect to the alloy composition, environment, film thickness, structure, stoichiometry, electronic band structure, ionic conductivity, etc. The corrosion resistance of stainless steel arises from a ‘‘passive’’ chromium-rich oxide film that forms on the surface. The susceptibility of stainless steel to localised corrosion in a given environment depends critically on the surface state of the alloy. In this work, the Effect of Roughness on the passive behaviour of SS316L in a 0.05 M sulphuric acid solution is studied using potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy. Results revealed that the polarization curves shift to right with increasing in roughness and therefore the rate of corrosion is increased. Also Nyquist plots showed that the charge transfer resistance and the rate of corrosion is increased with increasing in roughness.

Keywords: Roughness, AISI 316L, Passive Film, Electrochemical Impedance Spectroscopy

¹PhD student ²Professor ³Professor ⁴assistant Professor
Materials Science and Engineering, Isfahan, 8415683111