

تأثیر پتانسیل بر ترکیب شیمیایی و پروفیل غلظتی لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار

آرش فتاح الحسینی^{۱*}، محمدعلی گل‌عذار^۲، احمد ساعتچی^۲، کیوان رئیسی^۲ و بهزاد باوریان^۳

۱. گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه کالیفرنیا شمالی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۳/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۱/۲۴)

چکیده -

V_{SCE}

V_{SCE}

واژگان کلیدی:

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: a.fattah@basu.ac.ir

Effect of potential on composition and depth profiles of passive films formed on 316L in 0.05M sulfuric acid

A. Fattah-alhosseini¹, A. Saatchi², M.A. Golozar², K. Raeissi² and B. Bavarian³

1. Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University
2. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology
3. Department of Materials Engineering, North California University

Abstract: In this study, effect of potential on composition and depth profiles of passive films formed on 316L stainless steel in 0.05 M sulfuric acid has been examined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). For passive film formation within the passive region, four potentials -0.2, 0.2, 0.5, and 0.8 V_{SCE} were chosen and films were grown at each potential for 60 min. XPS analysis results showed that atomic concentration of Cr and Fe initially increase ($E < 0.5 V_{SCE}$) and then decrease with potential. This decrease is due to surface dissolution of the Fe and Cr oxides. For both alloying elements, Ni and Mo, no obvious change in atomic concentration was showed. Results indicated that at higher potentials, before entering transpassive region, oxidation of Cr³⁺ to Cr⁶⁺ is happened.

Keywords: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Passive Film, Potential, Stainless Steel

روش با استفاده از طیف حاصل و با دانستن انرژی‌های اتصال عناصر در ظرفیت‌های گوناگون می‌توان ترکیب شیمیایی را تعیین کرد. در جدول (۱) انرژی‌های اتصال مربوط به عناصر آهن و کروم [۴] و در جدول (۲) انرژی‌های اتصال مربوط به عناصر نیکل، مولیبدن و اکسیژن [۵] نشان داده شده است.

تحقیقی با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس روی سطح تک کریستال کروم رویین شده در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار نشان داد که لایه رویین تشکیل شده از کاتیون‌های Cr³⁺ متصل به آنیون‌های O²⁻ و OH تشکیل شده است. در این تحقیق اندازه‌گیری‌های حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، لایه رویین را یک ساختار دولایه نشان داده است که از یک لایه داخلی اکسید کروم سه ظرفیتی (Cr₂O₃) و یک لایه خارجی هیدروکسید کروم سه ظرفیتی (Cr(OH)₃) تشکیل شده است. هم‌چنین نتایج نشان داده است که لایه داخلی به‌طور قوی با افزایش پتانسیل و تحت پلاریزاسیون آندی گسترش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش پتانسیل و در پتانسیل‌های بالا وجود کاتیون کروم سه ظرفیتی بالاتر (Cr⁶⁺) توسط یک پیک در طیف Cr 2p_{3/2} مشخص شده است [۶].

باید توجه داشت که یک خصوصیت مهم لایه رویین

۱- مقدمه

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس یک روش سطحی سودمند برای بررسی خوردگی است. اگرچه طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس نیاز به انتقال نمونه از محلول به خلا بسیار بالا و نبود محلول روی سطح الکتروود دارد، اما داده‌های قابل اعتمادی در مورد موقعیت‌های شیمیایی سطح می‌دهد. این اطلاعات برای به‌دست آوردن یک تفسیر منطقی برای مکانیزم‌های فرایندهای خوردگی و سینتیک آن‌ها احتیاج است. این روش شامل یونیزه کردن اتم‌های سطح جامدات (یا اجزایی در فاز گازی) توسط جذب فوتون‌هاست. استفاده از یک منبع پرتو ایکس مانند Mg K_α یا Al K_α اجازه خارج شدن الکترون‌ها از تمام سطوح الکترونی، به خصوص سطوح هسته (به اندازه محدوده انرژی باریکه پرتو ایکس) را می‌دهد. طیف انرژی الکترون‌های خارج شده، عناصری که در این فرایند هستند را مشخص می‌کند [۱-۳].

یکی از مهم‌ترین کاربردهای طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، بررسی ترکیب شیمیایی لایه رویین است. این روش به‌طور گسترده‌ای برای تحلیل لایه رویین تشکیل شده روی سطح فولادهای زنگ‌نزن به‌کار می‌رود و پایه شناخت ما در مورد ترکیب شیمیایی این لایه‌هاست. در حقیقت در این

جدول ۱- انرژی اتصال مربوط به ظرفیت‌های مختلف عناصر آهن و کروم [۴].

انرژی اتصال (الکترون-ولت)	آهن			کروم			
	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ⁰	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	Cr(OH) ₃
	۷۰۶/۷	۷۰۹/۳	۷۱۱/۰	۵۷۳/۹	۵۷۶/۶	۵۷۸/۲	۵۷۷/۰

جدول ۲- انرژی اتصال مربوط به ظرفیت‌های مختلف عناصر نیکل، مولیبدن و اکسیژن [۵].

انرژی اتصال (الکترون-ولت)	نیکل			مولیبدن			اکسیژن		
	Ni ⁰	NiO	Ni(OH) ₂	Mo ⁰	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	O ²⁻	OH ⁻	H ₂ O
	۸۵۲/۵	۸۵۳/۴	۸۵۵/۷	۲۲۷/۵	۲۳۰/۹	۲۳۲/۵	۵۳۰/۰	۵۳۱/۸	۵۳۳/۵

مشاهده شد که به ترتیب نشان‌دهنده حضور آهن فلزی، کاتیون آهن دو ظرفیتی به صورت FeO و کاتیون آهن سه ظرفیتی به صورت Fe₂O₃ بود [۴].

وجود این سه پیک در لایه رویین فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نیتروژن‌دار نیز توسط کاماگویی^۴ و همکاران وی در همین سال نشان داده شده است [۹]. هم‌چنین در این تحقیق یک پیک با شدت بالا در انرژی اتصال ۵۷۶/۶ الکترون-ولت مشاهده شد که مربوط به مشارکت کاتیون کروم سه ظرفیتی به صورت Cr₂O₃ در لایه رویین بود [۴ و ۹] که توسط شین-تانی^۵ و همکارانش برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن نیز گزارش شده است [۱۰].

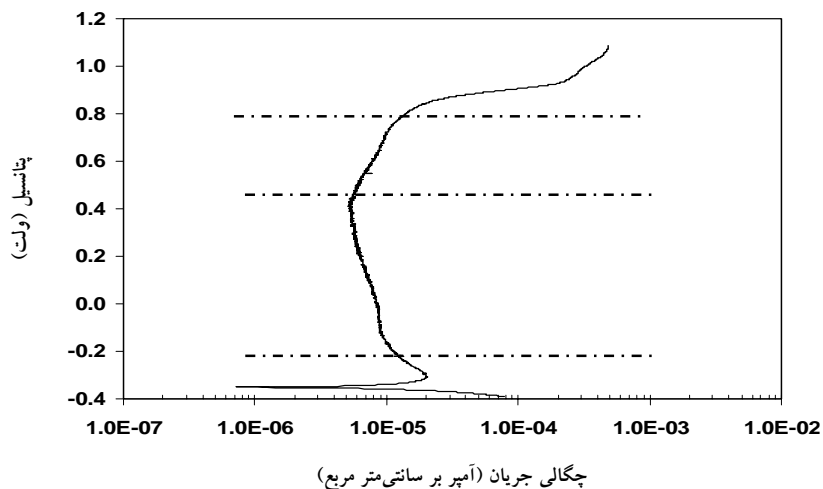
در تحقیق روبین و همکاران وی علاوه بر پیک نشان‌دهنده کاتیون کروم سه ظرفیتی، پیک دیگری در انرژی اتصال ۵۷۸/۰ الکترون-ولت وجود داشت که نشان‌دهنده مشارکت کاتیون کروم شش ظرفیتی به صورت CrO₃ در لایه رویین است. دلیل وجود این کاتیون شش ظرفیتی، اکسید شدن کاتیون کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی در پتانسیل آندی ذکر شده است [۴] که برای فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴ و ۳۱۶ کم کربن در محیط‌های قلیایی نیز به اثبات رسیده است [۱۱ و ۱۲].

در تحقیق شین‌تانی و همکارانش [۱۰] برای فولاد زنگ‌نزن

تشکیل شده روی فلز کروم این است که نرخ انحلال آن بسیار کم و در حدود کمتر از ۰/۱ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع است و کروم رویین شده، شکسته شدن لایه رویین و خوردگی موضعی را نشان نمی‌دهد. به همین دلیل کروم عنصر آلیاژی اصلی در آلیاژهای مقاوم به خوردگی و به خصوص فولادهای زنگ‌نزن است [۱].

پارديو^۱ و همکاران وی برای بررسی تاثیر افزودن مولیبدن و منگنز روی رفتار خوردگی فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴ و ۳۱۶ در محلول اسید سولفوریک ۳۰ درصد وزنی از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس استفاده کردند و نشان دادند که در تمامی طیف‌ها دو پیک در انرژی‌های اتصال ۵۳۰/۰ و ۵۳۰/۹ الکترون-ولت دیده می‌شود که به ترتیب نشان‌دهنده وجود عناصر آلیاژی به صورت اکسید (O²⁻) و هیدروکسید (OH⁻) در لایه رویین است [۷]. وجود این دو پیک در لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم نیز توسط ابرو^۲ و همکاران وی گزارش شده است [۸].

در تحقیق دیگری که توسط روبین^۳ و همکاران وی در سال ۲۰۰۸ میلادی روی ارتباط رفتار خوردگی با ترکیب شیمیایی لایه رویین دو نوع فولاد زنگ‌نزن آستنیتی سیلیم‌دار در محلول ۱۰ درصد وزنی اسید نیتریک انجام شد، سه پیک در انرژی‌های اتصال ۷۰۷/۰، ۷۰۹/۱ و ۷۱۱/۰ الکترون-ولت



شکل ۱- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی الکترودهای کاری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن.

عناصر	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	مولیبدن	نیکل	کروم	آهن
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۴۷	۱/۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۲/۳۲	۱۳/۴	۱۷/۵	باقی-مانده

نیز هست.

۳۱۶ کم کربن در محیط اسیدی، پیک نشان‌دهنده‌ی وجود مولیبدن به‌صورت کاتیون شش ظرفیتی در انرژی اتصال ۲۳۳/۰ الکترون-ولت دیده شد. وجود این پیک برای لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محیط بازی نیز نشان داده شده است [۱۳].

با توجه به پژوهش‌های فراوان انجام شده در مورد بررسی ترکیب شیمیایی و پروفیل غلظتی عناصر در لایه رویین فولادهای زنگ‌نزن و بررسی پارامترهای مانند تاثیر آلیاژسازی و یا نوع محیط، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر پتانسیل تشکیل لایه بر ترکیب شیمیایی و پروفیل غلظتی عناصر در لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از روش طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس بوده است که جنبه نوآوری پژوهش

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از الکترودهای از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن به‌شکل استوانه با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۲ میلی‌متر، با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۳)، استفاده شد. پس از سنباده‌زنی تر، چربی‌زدایی، شستشو و خشک کردن با دمش هوا، نمونه‌ها به‌سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از سل استاندارد سه الکترودی EG&G استفاده شد. در این سل از دو عدد الکترودم گرافیت استوانه‌ای به‌عنوان الکترودم کمی و از الکترودم کالومل اشباع به‌عنوان الکترودم مرجع استفاده شد. لازم به‌ذکر است که در این پژوهش تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترودم کالومل

۱- منطقه‌ی رویین در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۵ ولت (منطقه‌ی رویین در پتانسیل کم): که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان کاهش می‌یابد. ۲- منطقه‌ی رویین در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۵ تا ۰/۸ ولت (منطقه‌ی رویین در پتانسیل بالا): که در این ناحیه با افزایش پتانسیل چگالی جریان افزایش می‌یابد. هم‌چنین در شکل (۱) مشاهده می‌شود که فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن از پتانسیل‌های بیش از ۰/۸ ولت وارد منطقه رویین گذرا می‌شود که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به شدت افزایش می‌یابد [۱۴].

در شکل (۲) طیف‌های مربوط به O1s و Fe 2p_{3/2} در پتانسیل‌های ۰/۲-، ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۸ ولت نشان داده شده است. در شکل (۲-الف)، در تمامی پتانسیل‌ها دو پیک در انرژی‌های اتصال ۵۳۰/۹ و ۵۳۲/۰ الکترون-ولت دیده می‌شود که به ترتیب نشان‌دهنده وجود عناصری به صورت اکسید (O²⁻) و هیدروکسید (OH⁻) است. وجود این دو پیک برای لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محیط اسیدی [۷] و بازی [۸] نیز گزارش شده است. در شکل (۲-ب)، سه پیک در انرژی‌های اتصال ۷۰۷/۰، ۷۰۹/۱ و ۷۱۱/۰ الکترون-ولت وجود دارد که به ترتیب نشان‌دهنده حضور آهن، کاتیون آهن دو ظرفیتی به صورت FeO و کاتیون آهن سه ظرفیتی به صورت Fe₂O₃ است [۴]. وجود این سه پیک در لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در سایر محیط‌های اسیدی گزارش شده است [۹].

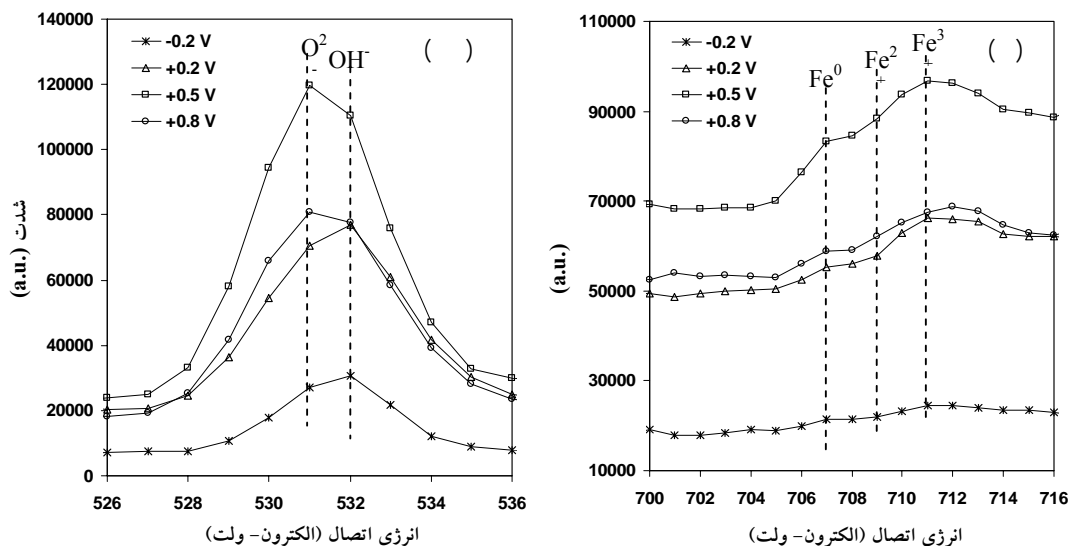
شکل (۳) طیف‌های مربوط به Cr 2p_{3/2} و Mo 3d را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود، در پتانسیل‌های ۰/۲-، ۰/۲ و ۰/۵ ولت یک پیک با شدت بالا در انرژی اتصال ۵۷۶/۶ الکترون-ولت دیده می‌شود که مربوط به مشارکت کاتیون کروم سه ظرفیتی به صورت Cr₂O₃ در لایه رویین است و توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است [۹ و ۱۰]. هم‌چنین در این شکل مشاهده می‌شود که در پتانسیل ۰/۸ ولت پیک دیگری در انرژی اتصال ۰/۵۷۸

اشباع اندازه‌گیری شده است. برای ارزیابی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش برابر با ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۱۴-۱۶] و در محدوده ۰/۲۵- تا ۱/۰ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. برای تشکیل لایه رویین به روش پتانسیواستات، چهار پتانسیل ۰/۲-، ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۸ ولت انتخاب و نمونه‌ها در پتانسیل‌های تشکیل مربوطه به مدت ۶۰ دقیقه پلاریزه شدند [۱۷].

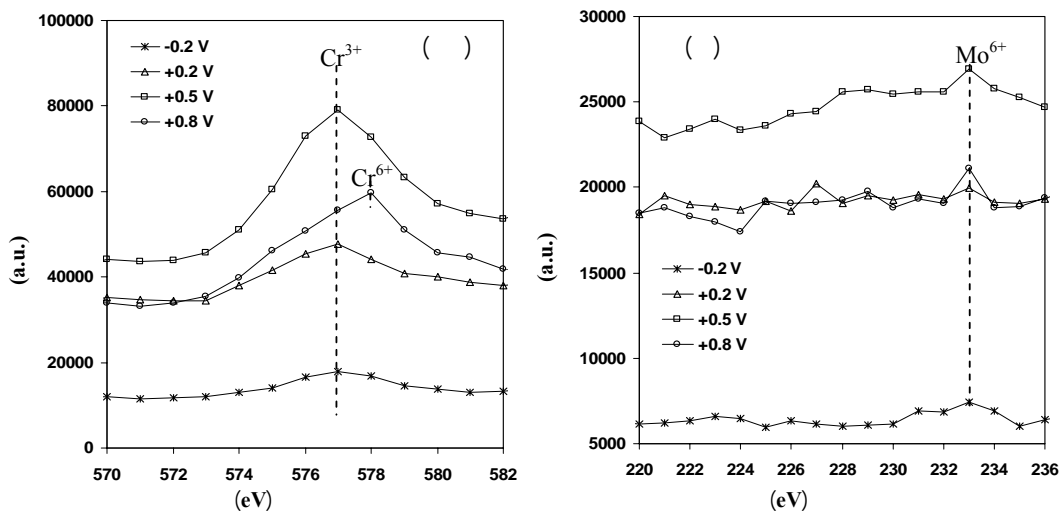
به‌منظور بررسی تغییرات غلظت اتمی عناصر و هم‌چنین تعیین ترکیب شیمیایی لایه رویین از تحلیل طیف-سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، از دستگاه مدل KRATOS AXIS Ultra XPS واقع در دانشگاه کالیفرنیا شمالی، استفاده شد. در این دستگاه از یک طیف‌سنج با پراب S مجهز به آند آلومینیمی و تک‌فام ساز کوارتز استفاده شد. زاویه آشکارساز نسبت به سطح نمونه‌ها ۴۵ درجه بود و فوتوالکترون‌ها از لکه‌ای به مساحت ۰/۸۵ میلی‌متر مربع روی سطح جمع‌آوری شدند. طیف‌های Cr 2p، Fe 2p، Ni 2p، Mo 3d و O 1s در عمق‌های مختلف اندازه‌گیری شد و از روی آن‌ها غلظت اتمی عناصر به دست آمد. فشار پایه دستگاه قبل از پراکنش با گاز آرگون، مقدار ۴×۱۰^{-۷} پاسکال و در حین پراکنش به ۳×۱۰^{-۶} پاسکال بوده است. یون پرانی آرگون با تفنگی از نوع PHI-04-303A انجام شد. شایان ذکر است که انرژی یون‌های آرگون ۴ کیلو الکترون-ولت و فشار جزئی گاز آرگون برابر ۱/۵×۱۰^{-۳} پاسکال بود. با این شرایط نرخ برداشت سطحی حدود ۶ نانومتر بر دقیقه حاصل شد.

۳- نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن رویین شده در محلول ۰/۰۵ مولار اسید سولفوریک در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، رفتار آندی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در ناحیه رویین را می‌توان به دو منطقه‌ی کاملاً مجزا تقسیم کرد:



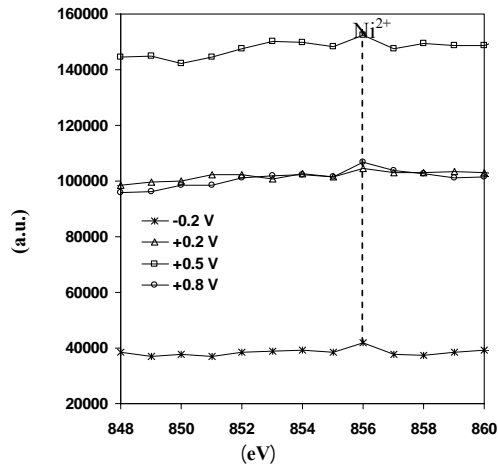
شکل ۲- طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مربوط به (الف) O 1s و (ب) Fe 2p_{3/2}.



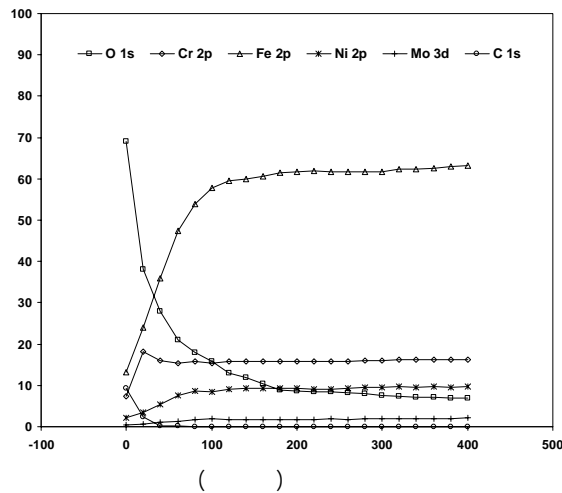
شکل ۳- طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مربوط به (الف) Cr 2p_{3/2} و (ب) Mo 3d.

خاصیت محافظتی لایه با اکسید شدن کاتیون کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی به صورت CrO_3 [۴] در لایه رویین است. دلیل وجود کاتیون شش ظرفیتی کروم، اکسید شدن کاتیون کروم سه ظرفیتی به شش ظرفیتی در لایه رویین با افزایش پتانسیل و نزدیک شدن به منطقه رویین گذرا اشاره داشته است [۱۳]. برای شکل (۳-ب) در تمامی پتانسیل‌ها یک پیک در انرژی اتصال ۰/۲۳۳

الکترون- ولت وجود دارد که نشان‌دهنده مشارکت کاتیون کروم شش ظرفیتی به صورت CrO_3 [۴] در لایه رویین است. دلیل وجود کاتیون شش ظرفیتی کروم، اکسید شدن کاتیون کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی در این پتانسیل آندی ذکر شده است [۱۱]. با توجه به خاصیت محافظتی Cr_2O_3 برای فولادهای زنگ‌نزن، مقاومت پلاریزاسیون و در نتیجه



شکل ۴- طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مربوط به $Ni\ 2p_{3/2}$.



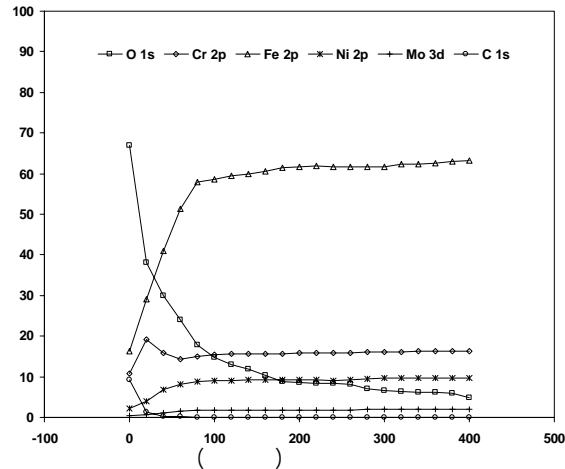
شکل ۵- پروفیل غلظتی عناصر از سطح به عمق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در پتانسیل ۰/۲- ولت.

الکترون- ولت دیده می‌شود که نشان‌دهنده وجود مولیبدن به- صورت کاتیون شش ظرفیتی است. وجود این پیک برای لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محیط اسیدی [۱۰] و در محیط بازی [۱۳] نشان داده شده است.

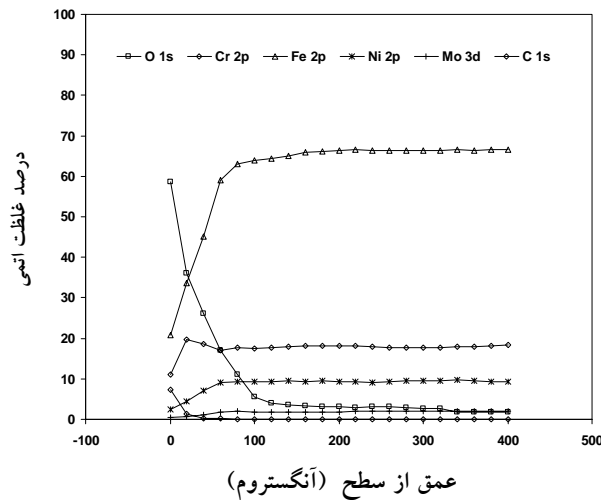
در طیف $Ni\ 2p_{3/2}$ در شکل (۴)، تنها یک پیک در انرژی اتصال ۰/۸۵۶ الکترون- ولت وجود دارد که نشان‌دهنده حضور کاتیون نیکل دو ظرفیتی به صورت $Ni(OH)_2$ و یا $NiFe_2O_4$ است [۴]. وجود این پیک در لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در سایر محیط‌های اسیدی [۱۰] و بازی [۸] نشان داده شده است. شکل‌های (۵) تا (۸)، پروفیل غلظتی عناصر از سطح به عمق در پتانسیل‌های مختلف را نشان می‌دهند که مشابه با پروفیل‌های غلظتی برای این نوع فولاد زنگ‌نزن در سایر محیط‌های اسید است [۱۸ و ۱۹]. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود غلظت اکسیژن در سطح لایه رویین در ابتدا زیاد و در حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد اتمی است و در عمق‌های بیش‌تر این غلظت کاهش می‌یابد که مشابه با نتایج منتشر شده

در پتانسیل‌های مختلف را نشان می‌دهند که مشابه با پروفیل‌های غلظتی برای این نوع فولاد زنگ‌نزن در سایر محیط‌های اسید است [۱۸ و ۱۹]. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود غلظت اکسیژن در سطح لایه رویین در ابتدا زیاد و در حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد اتمی است و در عمق‌های بیش‌تر این غلظت کاهش می‌یابد که مشابه با نتایج منتشر شده

در پتانسیل‌های مختلف را نشان می‌دهند که مشابه با پروفیل‌های غلظتی برای این نوع فولاد زنگ‌نزن در سایر محیط‌های اسید است [۱۸ و ۱۹]. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود غلظت اکسیژن در سطح لایه رویین در ابتدا زیاد و در حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد اتمی است و در عمق‌های بیش‌تر این غلظت کاهش می‌یابد که مشابه با نتایج منتشر شده



شکل ۶- پروفیل غلظتی عناصر از سطح به عمق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در پتانسیل ۰/۲ ولت.

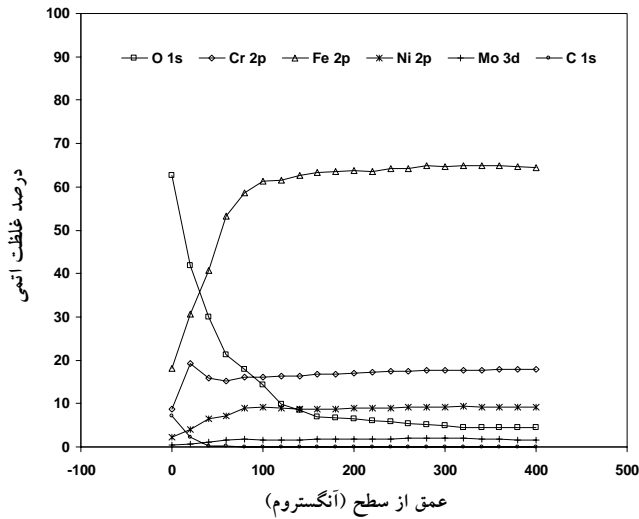


شکل ۷- پروفیل غلظتی عناصر از سطح به عمق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در پتانسیل ۰/۵ ولت.

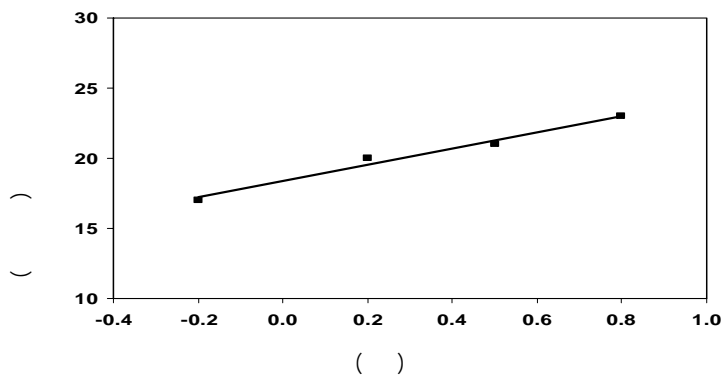
۰/۲، ۰/۵ و ۰/۸ ولت به دست آمد که در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ضخامت با افزایش پتانسیل تشکیل لایه رویین از ۱۷ به ۲۴ آنگستروم افزایش می‌یابد [۲۰]. در شکل‌های (۵) تا (۸)، مشاهده می‌شود که روند تغییرات غلظت آهن و دیگر عناصر آلیاژی و درصد اتمی آن‌ها در سطح، برعکس اکسیژن است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود غلظت آهن و عناصر کروم، نیکل و

برای این نوع فولاد زنگ‌نزن در سایر محیط‌های اسیدی است [۹ و ۱۸].

محاسبه ضخامت لایه رویین، یکی از مهم‌ترین نتایجی است که از روند تغییر پروفیل غلظتی اکسیژن به دست می‌آید. ضخامت لایه رویین عمقی است که در آن درصد اتمی اکسیژن به ۵۰ درصد مقدار اولیه خود در سطح برسد [۱۸]. با توجه به این تعریف، ضخامت لایه رویین تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در پتانسیل‌های ۰/۲،



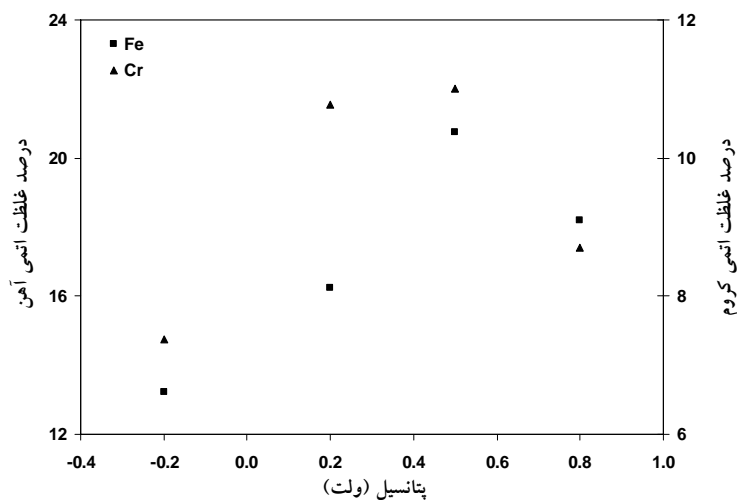
شکل ۸- پروفیل غلظتی عناصر از سطح به عمق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در پتانسیل ۰/۸ ولت.



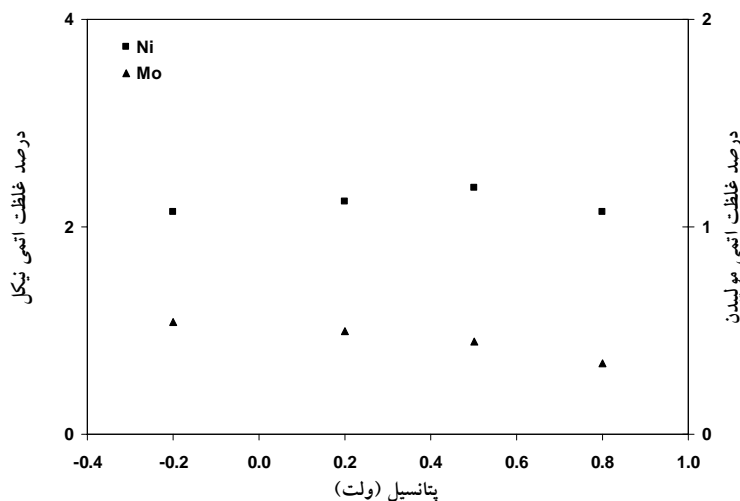
شکل ۹- تاثیر پتانسیل‌های تشکیل بر ضخامت لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن.

می‌یابد. غلظت اتمی در سطح لایه رویین برای کروم در حدود ۷ تا ۱۲ درصد اتمی و برای نیکل در حدود ۲ تا ۳ درصد اتمی است که به ترتیب نشان‌دهنده انحلال سطحی کم کروم و انحلال سطحی بیش‌تر نیکل در این محدوده پتانسیلی است [۹ و ۱۸]. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود برای عنصر کروم تا عمق در حدود ۲۰ آنگستروم، غلظت اتمی به شدت افزایش می‌یابد و پس از آن به درصد اتمی کروم در زمینه نزدیک می‌شود. اما برای نیکل درصد اتمی به آهستگی افزایش می‌یابد. یک نکته قابل توجه در شکل‌های (۵) تا (۸)، وجود مقدار کمی کربن در لایه-

مولیبدن در سطح لایه رویین در ابتدا کم و در عمق‌های بیشتر این غلظت افزایش می‌یابد که مشابه با نتایج گزارش شده برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محیط‌های اسیدی است [۹ و ۱۸]. برای آهن، مقدار آن در سطح لایه رویین در ابتدا کم و در حدود ۱۳ تا ۲۱ درصد اتمی است که نشان‌دهنده انحلال سطحی شدید آهن در محدوده پتانسیلی رویین شدن است. این درصد اتمی در عمق‌های بیش‌تر به سرعت افزایش می‌یابد، چنانچه در عمق‌های بیش‌تر از ۴۰ آنگستروم به درصد اتمی زمینه نزدیک می‌شود. برای کروم و نیکل نیز غلظت در سطح لایه رویین در ابتدا کم و سپس افزایش



شکل ۱۰- تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین بر غلظت اتمی آهن و کروم در سطح لایه رویین.



شکل ۱۱- تاثیر پتانسیل تشکیل لایه رویین بر غلظت اتمی نیکل و مولیبدن در سطح لایه رویین.

ابتدا با افزایش پتانسیل تا ۰/۵ ولت افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. این کاهش، نشان‌دهنده انحلال سطحی کاتیون‌های آهن و کروم از لایه رویین به درون محلول است. برای دو عنصر آلیاژی نیکل و مولیبدن تغییر آشکاری در غلظت اتمی با افزایش پتانسیل لایه مشاهده نمی‌شود.

سطحی تا عمق در حدود ۱۰ آنگستروم و سپس کاهش سریع آن تا حد صفر است که دلیل آن را می‌توان وجود کربن در محیط و آلودگی سطح ذکر کرد [۱۹].

در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب تغییرات غلظت اتمی آهن و کروم و هم‌چنین مولیبدن و نیکل در سطح لایه رویین برحسب پتانسیل تشکیل لایه نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۱۰) دیده می‌شود غلظت اتمی آهن و کروم در

۴- نتیجه گیری

نمی‌شود. هم‌چنین نتایج آشکار ساخت که با افزایش پتانسیل و نزدیک شدن به منطقه رویین گذرا، اکسید شدن کاتیون کروم سه ظرفیتی به شش ظرفیتی در لایه رویین اتفاق می‌افتد و به همین دلیل خاصیت محافظت‌کنندگی لایه رویین به شدت کاهش می‌یابد. هم‌چنین با توجه به روند تغییر پروفیل غلظتی اکسیژن، مشاهده شد که ضخامت لایه رویین با افزایش پتانسیل تشکیل از ۱۷ به ۲۴ آنگستروم افزایش می‌یابد.

نتایج آزمون‌ها نشان داد که غلظت اتمی آهن و کروم در ابتدا با افزایش پتانسیل تا ۰/۵ ولت افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. این کاهش، نشان‌دهنده‌ی انحلال سطحی کاتیون‌های آهن و کروم از لایه رویین به درون محلول است. این در حالی است که برای دو عنصر نیکل و مولیبدن، تغییر آشکاری در غلظت اتمی با افزایش پتانسیل لایه مشاهده

واژه‌نامه

- | | | |
|----------|------------|-------------|
| 1. Pardo | 3. Robin | 5. Shintani |
| 2. Abreu | 4. Kumagai | |

مراجع

- Marcus P., and Mansfeld F., Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, Taylor & Francis Group, 2006.
- Sikora. E., and Macdonald, D.D., "Nature of the Passive Film on Nickel," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 69-77, 2002.
- Ahn. S., Kwon. H., and Macdonald, D.D., "Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on Iron and Nickel," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, pp. B482-B490, 2005.
- Robin, R., Miserque, F., and Spagnol, V., "Correlation Between Composition of Passive Layer and Corrosion Behavior of High Si-Containing Austenitic Stainless Steels in Nitric Acid," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 375, pp. 65-71, 2008.
- Bera, S., Rangarajan, S., and Narasimhan, S.V., "Electrochemical Passivation of Iron Alloys and the Film Characterisation by XPS," *Corrosion Science*, Vol. 42, pp.1709-1724, 2000.
- Maurice, V., Yang, W.P., and Marcus, P., "XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr (110) Single-Crystal Surfaces," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 141, pp. 3016-3023, 1994.
- Pardo, A., Merino, M.C., Coy, A.E., Viejo, F., Arrabal, R., and Matykina, E., "Effect of Mo and Mn Additions on the Corrosion Behaviour of AISI 304 and 316 Stainless Steels in H₂SO₄," *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 780-794, 2008.
- Abreu, C.M., Cristobal, M.J., Losada, R., Novoa, X.R., Pena, G., and Perez M.C., "High Frequency Impedance Spectroscopy Study of Passive Films Formed on AISI 316 Stainless Steel in Alkaline Medium," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 572, pp. 335-345, 2004.
- Kumagai, M., Myungb, S.T., Asaishi, R., Katada, Y., and, Yashiro H., "High Nitrogen Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp. 815-821, 2008.
- Shintani, D., Ishida, T., Izumi, H., Fukutsuka, T., and Matsuo, Y., "XPS Studies on Passive Film Formed on Stainless Steel in a High-Temperature and High-Pressure Methanol Solution Containing Chloride Ions," *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 2840-2845, 2008.
- Kocijan, A., Donik, C., and Jenko, M., "Electrochemical and XPS Studies of the Passive Film Formed on Stainless Steels in Borate Buffer and Chloride Solution," *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 2083-2098, 2007.
- Nicic, I., and Macdonald, D., "The Passivity of Type 316L Stainless Steel in Borate Buffer Solution," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, pp. 8, 2008.
- Macdonald D.D., "On the Tenuous Nature of Passivity And its Role in the Isolation of HLNW," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, pp. 24-32, 2008.
- Fattah-alhosseini, A., Saatchi, A., Golozar, M.A., and Raeissi, K., "The Transpassive Dissolution Mechanism of 316L Stainless Steel," *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 3645-3650, 2009.
- Fattah-alhosseini, A., Golozar, M.A., Saatchi, A., and Raeissi, K., "Effect of Solution Concentration on Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Austenitic Stainless Steels," *Corrosion Science*,

- Vol. 52, pp. 205-209, 2010.
16. Fattah-alhosseini, A., Soltani, F., Shirsalimi, F., Ezadi, B., and Attarzadeh, N., "The Semiconducting Properties of Passive Films Formed on AISI 316 L and AISI 321 Stainless Steels: A Test of the Point Defect Model (PDM)," *Corrosion Science*, Vol. 53 pp. 3186-3192, 2011 .
 17. Fattah-alhosseini, A., Saatchi, A., Golozar M.A., and Raeissi K., "The Passivity of AISI 316L Stainless Steel in 0.05 M H₂SO₄," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, pp. 457-461, 2010.
 18. Alamr, A., Bahr, D.F., and Jacroux, M., "Effects of Alloy and Solution Chemistry on the Fracture of Passive Films on Austenitic Stainless Steel," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 925-936, 2006.
 19. Vesel, A., Mozetic, M., Drenik, A., Hauptman N., and Balat-Pichelin, M., "High Temperature Oxidation of Stainless Steel AISI316L in Air Plasma," *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 1759-1765, 2008.
 20. Olsson, C.-O.A., and Landolt, D., "Passive Films on Stainless Steels-Chemistry, Structure and Growth," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 1093-1104, 2003.