

بررسی اثر روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح روی مقاومت به خوردگی و تشکیل لایه روئین فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵ % NaCl

منور حیدری^{۱*}، عباس اسلامی^۲

^{۱*}مهندس ارشد حفاظت فنی، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، شرکت بهره‌برداری نفت و گاز مسجدسلیمان
^۲مهندس بازرسی فنی، شرکت نفت و گاز پارس

*نویسنده مسئول: heidari3.m@nisoc.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۳۰

چکیده

این مطالعه رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ AISI را در محلول ۳.۵ % NaCl، پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح از جمله تمیزکاری مکانیکی، الکتروپولیش، روئین کردن شیمیایی، تمیزکاری به روش آلتراسونیک، اسیدشویی و اعمال پتانسیل کاتدی بررسی می‌کند. برای شناسایی ویژگی‌های لایه روئین تشکیل شده، از روش‌های آنالیز پتانسیودینامیک چرخشی، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، آنالیز مات-شاتکی، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS) استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که با روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک آماده‌سازی شده‌اند بیش‌ترین مقاومت را در برابر خوردگی دارند، که این امر ناشی از تشکیل فیلم اکسید کروم روی سطح این نمونه‌ها و روئین شدن می‌باشد. بر اساس آنالیز مات-شاتکی، لایه روئین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌زن ۱۸۰۳ تحت عملیات مختلف در محدوده پتانسیل ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت به عنوان نیمه‌هادی نوع n و نوع p رفتار می‌کند.

کلیدواژه: فولاد زنگ‌زن، روئین شدن، آماده‌سازی سطح، مقاومت در برابر خوردگی، مات-شاتکی

Effect of Surface Pre-treatment on the Corrosion Resistance and Passive Film Formation of Duplex Stainless-Steel in Chloride Solution (NaCl)

M. Heidari ^{1*}, A. Eslami ²

^{1*} Corrosion Engineering Expert, National Iranian South Oil Company (NISOC), Masjed-e-Suleyman (MIS) Field, Iran.

² Inspection Engineer Expert, Pars Oil & Gas Company (POGC), South Pars Field Assaluye, Iran.

* **Corresponding Author:** heidari3.m@nisoc.ir

Submission: 2024, 09, 11 **Acceptance:** 2024, 12, 20

Abstract

This study indicates the corrosion behaviour of duplex stainless steel AISI 1803 in 3.5% NaCl solution by different treatments, including mechanical polishing (MP), electropolishing (EP), chemical passivation (CP), ultrasonic cleaning (UC), acid cleaning (AC), and applying cathodic potential. Cyclic potentiodynamic measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Mott-Schottky analysis (capacitance measurements), scanning electron microscopy (SEM), and EDS were the techniques used to characterize the properties of the formed passivation layer. The result showed EP and UC specimen have the most corrosion resistance. This was attributed to the Chromium oxide film formed on these specimens. Based on Mott-Schottky analysis, formed passivation layer on DSS at the various treatments behave as n-type and p-type semiconductor in the potential range of around 250 up to 1000 mV.

Keywords: Duplex Stainless Steel, passivation, pre-treatment, corrosion resistance, Mott-Schottky

۱- مقدمه

لایه روئین فولاد زنگ‌زن مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی ایجاد می‌کند و این لایه محافظ از واکنش فولاد با محیط خورنده جلوگیری می‌کند [۱]. فولادهای زنگ‌زن بر اساس ریزساختارشان به چهار گروه اصلی فریتی، آستنیتی، مارتنزیتی و دوپلکس تقسیم می‌شوند [۲]. فولاد زنگ‌زن دوپلکس به طور کلی نسبت به بسیاری از فولادهای زنگ‌زن آستنیتی مقاومت بهتری در برابر خوردگی موضعی و ترک‌خوردگی ناشی از تنش^۱ دارد [۳]. خواص فولاد زنگ‌زن دوپلکس ترکیبی از ویژگی‌های فولاد زنگ‌زن فریتی و آستنیتی است [۴]. گریدهای مختلف فولاد زنگ‌زن دوپلکس در صنایع شیمیایی و پتروشیمی، به عنوان مثال در لوله‌کشی و لوله‌های ابزار دقیق کاربرد دارند. همچنین، فولاد زنگ‌زن دوپلکس عملکرد عالی در محیط‌های خورنده میدان نفتی و دریایی دارد، خصوصاً جایی که استفاده از فولاد زنگ‌زن آستنیتی سری ۳۰۰ ممکن است با محدودیت مواجه باشد [۵]. خواص و عملکرد لایه محافظ روئین روی فلزات پایه آهنی و آلیاژهای آن همواره یکی از مهم‌ترین موضوعات در علم خوردگی بوده است [۶]. فیلم محافظ روی فولاد زنگ‌زن دارای ساختار دوگانه‌ای متشکل از زیرلایه‌های اکسید کروم و اکسید آهن است، که خواص روئین شدن در فولاد زنگ‌زن معمولاً به وجود اکسید کروم مرتبط است [۷]. مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌زن به پارامترهای دیگر شرایط سطح نیز بستگی دارد. در حال حاضر روش‌های آماده‌سازی سطح برای بهبود و افزایش مقاومت به خوردگی فلزات توسعه یافته‌اند [۸]. ویژگی‌های سطحی آلیاژها را می‌توان با الکتروپولیش^۲، اسیدشویی^۳، روئین شدن شیمیایی^۴ و غیره تغییر داد [۹]. الکتروپولیش به عنوان یک روش آماده‌سازی الکتروشیمیایی

برای سطوح فلزی استفاده می‌شود که این روش آماده‌سازی سطح، برخی از ویژگی‌ها مانند صیقلی بودن، مقاومت به خوردگی سطح و خاصیت آب‌دوستی را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد [۱۰].

روئین شدن در فولاد زنگ‌زن به عنوان یک عملیات شیمیایی که منجر به تشکیل لایه‌ای محافظ می‌گردد، تعریف می‌شود که این امر با استفاده از اکسندۀ ملایم^۵ (به طور مثال اسید نیتریک) صورت می‌گیرد، که هدف آن برای حذف آهن آزاد یا سایر مواد خارجی می‌باشد. اما؛ معمولاً در حذف لکه‌های ناشی از حرارت یا پوسته اکسید روی فولاد زنگ‌زن بی‌اثر است [۱۱]. بیشتر تحقیقات در مورد فولادهای زنگ‌زن، روش‌های آماده‌سازی سطح مانند الکتروپولیش، اسیدشویی، پسیواسیون شیمیایی و آلتراسونیک^۶ را مورد مطالعه قرار داده‌اند.

در این خصوص سجاد حبیب‌زاده و همکاران [۱۲] گزارش کردند که روش پولیش الکتروشیمیایی روی سطح فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L، بهبود قابل توجهی در عملکرد سطح ایمپلنت دارد. بیشتر تحقیقات انجام شده جهت بررسی روش آماده‌سازی الکتروپولیش روی سطح فولاد زنگ‌زن انجام شده است، و روی فلزات دیگر (مانند تیتانیوم، مس و نیکل) بررسی‌های کم‌تری انجام شده است [۱۲]. همچنین، تاثیر عملیات آماده‌سازی سطح بر روئین شدن فلزات فولاد زنگ‌زن در محلول اسید نیتریک نیز قبلاً مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. همچنین، تحقیقات [۸] نشان داده است که عملیات آماده‌سازی سطح تاثیر قابل توجهی بر بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌زن آستنیتی استاندارد دارد. همچنین، تحقیقات گذشته نشان داده است که چگالی جریان پس از آماده‌سازی سطح به روش اسیدشویی بالا بوده است [۱۴].

¹Stress Corrosion Cracking (SCC)²Electropolishing³Acid Cleaning⁴Chemical Passivation⁵Mild Oxidant⁶Ultrasonic Cleaning

در این مطالعه، تاثیر انواع روش‌های آماده‌سازی سطح شامل تمیزکاری مکانیکی، الکتروپولیش، پسیواسیون شیمیایی، اسیدشویی، آلتراسونیک و اعمال پتانسیل کاتدی روی فاکتورهای مقاومت به خوردگی و لایه اکسیدی روئین سطح با استفاده از آزمایشات الکتروشیمیایی و تست مات-شاتکی روی فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ در محلول حاوی یون‌های کلرید بررسی می‌گردد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ مواد و دستگاه

نمونه‌های فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ با درصد وزنی: C(0.03), S(0.02), P(0.03), Si(1.0), Mn(2.0), Ni(4.5), Cr(2.1), Mo(2.5) و N(0.08) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه هر نمونه ۱ سانتی‌متر در ۱ سانتی‌متر در ۵ میلی‌متر بوده و مساحت سطح در معرض محلول نیز ۱ سانتی‌متر مربع می‌باشد که با کاغذ سنباده تا ۲۰۰۰ مش پولیش مکانیکی شد. محلول آزمایش ۳.۵٪ NaCl در دمای اتاق می‌باشد.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی در یک پیل استاندارد سه الکترودی در محیط ترموستاتیک و با قراردادن نمونه فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ به عنوان الکتروود کار و یک صفحه پلاتین به عنوان الکتروود کمکی^۱ انجام گرفت. همچنین، از یک الکتروود کالومل اشباع^۲ به عنوان الکتروود مرجع^۳ استفاده گردید و تمام پتانسیل‌های گزارش شده در این مقاله نسبت به الکتروود کالومل اشباع می‌باشد.

۲-۲ دستورالعمل آماده‌سازی سطح

آماده‌سازی سطح به روش الکتروپولیش مطابق با استاندارد ASTM E 1558 انجام گردید؛ شرایط عملیاتی شامل ۲۵۰ میلی‌لیتر آب به همراه ۷۵۰ میلی‌لیتر H_2S به مدت ۱۲۰ ثانیه تحت تاثیر ۶ ولت قرار گرفت. آماده‌سازی سطح به روش روئین شدن

شیمیایی مطابق با استاندارد ASTM A967 انجام گرفت، به‌طوری‌که نمونه در معرض ۴۵ درصد حجمی اسید نیتریک به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. جهت آماده‌سازی سطح به روش اسیدشویی بر اساس استاندارد ASTM A380-99 از ۲۵ درصد حجمی اسیدنیتریک و ۸ درصد حجمی هیدروفلوریک اسید در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد [۱۵].

برای تمیزکاری سطح به روش آلتراسونیک، نمونه در آب مقطر قرار داده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق تحت تمیزکاری آلتراسونیک قرار گرفت. پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها با آب دیونیزه^۴ شستشو و خشک شدند.

در روش آماده‌سازی به روش اعمال پتانسیل کاتدی، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در محلول ۳.۵٪ NaCl با ولتاژ ۲ ولت در دمای اتاق قرار داده شد و سپس سطح شستشو شد.

۲-۳ بررسی ریزساختاری

از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS) برای بررسی پروفایل سطح پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی و ترکیب شیمیایی لایه روئین استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای^۵ فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ را پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح شامل الکتروپولیش، پولیش مکانیکی، روئین شدن شیمیایی، اسیدشویی، التراسونیک و اعمال پتانسیل کاتدی در محلول ۳.۵٪ NaCl را نشان می‌دهد.

نتایج تست تافل شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (I_{corr})، ثابت تافل آندی (β_a)، ثابت تافل کاتدی (β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) و پتانسیل پسیواسیون (E_{pr}) هستند در جدول ۱ شرح داده شده است.

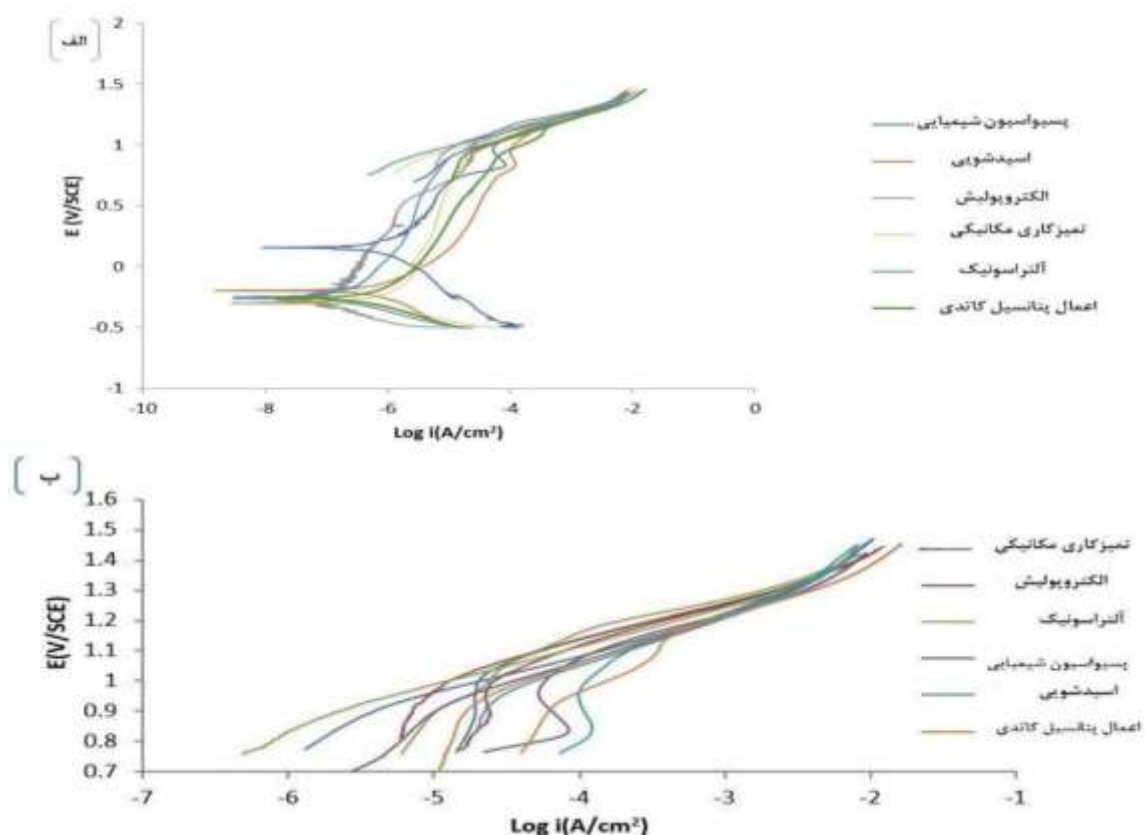
¹Counter Electrode (CE)

²Saturated Calomel Electrode (SCE)

³Reference Electrode

⁴Deionized Water

⁵Cyclic Potentiodynamic Polarization



شکل ۱. نمودارهای پلاریزاسیون بعد از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح نمونه‌های دپلکس ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵٪ NaCl.

جدول ۱. نتایج حاصل از تست پلاریزاسیون بعد از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح نمونه‌های دپلکس ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵٪ NaCl

روش‌های آماده‌سازی سطح	$E_{pit} - E_{protect}$ (V)	$E_{protect}$ (V)	E_{pit} (V)	R_p (Ω)	B_c	B_a	E_C (V)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)
الکتروپولیش	۱۹	۱.۱۴	۰.۹۳	$3.45 E+5$	۰.۱۳۴	۰.۱۱۸	-۰.۲۶۲	$3.48 E-8$
اسیدشویی	۱۰	۱.۱۲	۱.۰۲	$3.75 E+4$	۰.۱۹۲	۰.۱۹۶	-۰.۱۹۷	$4.39 E-7$
پسیواسیون شیمیایی	۱۳	۱.۰۵	۰.۹۲	$5.53 E+4$	۰.۲۹	۰.۳۶۱	-۰.۱۵۵	$8.125 E-7$
تمیزکاری مکانیکی	۱	۰.۹۹	۰.۹۸	$2.086 E+4$	۰.۰۹۵	۰.۱۵۲	-۰.۲۹۱	$3.026 E-7$
آلتراسونیک	۷	۱.۰۵	۰.۹۸	$1.06 E+5$	۰.۱۱۹	۰.۲۲۱	-۰.۲۴۷	$1.072 E-8$
اعمال پتانسیل کاتدی	۲۰	۱.۱۳	۰.۹۳	$4.21 E+4$	۰.۱۴۹	۰.۲۱۷	-۰.۲۶۱	$3.3364 E-7$

بررسی نمودارها نشان می‌دهد که منحنی آندی، پیش از رسیدن به پتانسیل حفره‌دار شدن دچار مرحله گذار فعال/غیرفعال می‌شود. هنگامی که پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن (E_{pit}) افزایش می‌یابد، جریان نیز افزایش می‌یابد. افزایش جریان نشان دهنده تخریب لایه روئین در نقاط موضعی است. برای پتانسیل بزرگتر از E_{pit} ، جریان تا حد زیادی با خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌زن نیز، ارتباط دارد. افزایش پتانسیل خوردگی حفره‌ای را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که افزایش پتانسیل اعمال شده، ممکن است باعث افزایش میدان الکتریکی روی لایه روئین شده و در نتیجه، میزان جذب یون‌های کلر مهاجم را بر روی سطح لایه روئین افزایش می‌یابد. در طی اسکن معکوس پتانسیل^۱، جریان همچنان بالاتر از جریان در منحنی آندی باقی می‌ماند و چرخه‌ای از ویژگی‌های خوردگی حفره‌ای نشان می‌دهد [۱۶].

با توجه به نمودار، این چرخه امکان تعیین پتانسیل روئین شدن مجدد (E_{pro}) را فراهم می‌کند. برای تعریف پتانسیل روئین شدن مجدد، می‌توان گفت که این پتانسیل متناظر با مقدار پتانسیلی است که بالاتر از آن رشد حفره^۲ آغاز می‌شود و پایین‌تر از آن حفره‌ای رخ نمی‌دهد. در پتانسیل روئین شدن مجدد (E_{pro})، چگالی جریان آندی به شدت و به سرعت کاهش می‌یابد [۱۶]. در واقع وجود لوپ هیستریزیس^۳ در منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای نشان می‌دهد که با اعمال پتانسیل کاتدی، تأخیر در عملیات روئین شدن مجدد حفرات موجود وجود دارد. رشد حفرات با اندازه‌گیری مساحت حلقه هیستریزیس مرتبط است. هر چه حلقه هیستریزیس بزرگتر باشد، عملیات روئین شدن مجدد سخت‌تر رخ می‌دهد، به طوریکه این موضوع نشان‌دهنده مقاومت پایین در برابر حفره‌دار شدن است [۱۶].

همانطور که در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب نشان داده شده است، حلقه هیستریزیس بعد از عملیات تمیزکاری مکانیکی بزرگتر از سایر موارد است. بنابراین، پس از آماده‌سازی سطح با این روش، مقاومت پایین در برابر حفره‌دار شدن انتظار می‌رود. پس از آماده‌سازی سطح به روش الکتروپولیش، حلقه هیستریزیس کوچکی نسبت به سایر روش‌ها مشاهده می‌شود که این بیانگر مقاومت بالا در برابر حفره‌دار شدن می‌باشد. واضح است که پس

از اتمام آماده‌سازی سطح، مقدار کروم در فیلم پسیو افزایش خواهد یافت [۱۴].

بر اساس نتایج هر چند که شروع و جوانه‌زنی حفرات پس از اسیدشویی در پتانسیل نجیب‌تری نسبت به سایر روش‌های اعمال شده رخ داده است، اما مقاومت ضعیفی در برابر حفره‌دار شدن و فیلم روئین ناپایداری را نشان می‌دهد. روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح سبب بهبود نرخ جریان‌های خوردگی گردیده است، به طوریکه نرخ جریان خوردگی به صورت ذیل می‌باشد:

روئین شدن شیمیایی < اسیدشویی < اعمال پتانسیل کاتدی $\approx$ تمیزکاری مکانیکی < الکتروپولیش < تمیزکاری آلتراسونیک با توجه به شکل ۲، نمونه‌های در معرض آماده‌سازی به روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک بیشترین مقاومت را در برابر خوردگی دارند که این ناشی از پتانسیل نجیب حفره‌دار نجیب (E_{pit})، محدوده گسترده فیلم پسیو، حلقه هیستریزیس کوچک، چگالی پایین جریان روئین و مقاومت پلاریزاسیون بالا می‌باشد.

آماده‌سازی سطح به روش آلتراسونیک منجر به مقاومت بالایی در برابر حفره‌دار شدن (حلقه هیستریزیس کوچک) و ناحیه روئین گسترده شده است. هرچقدر مقدار جریان خوردگی (I_{corr}) پایین‌تر باشد، فیلم روئین سریع‌تر تشکیل می‌شود و چگالی جریان روئین هم کمتر می‌گردد، ازین رو، این موضوع منجر افزایش بازه پتانسیل روئین شده و منجر به پایداری لایه روئین می‌گردد [۱۶].

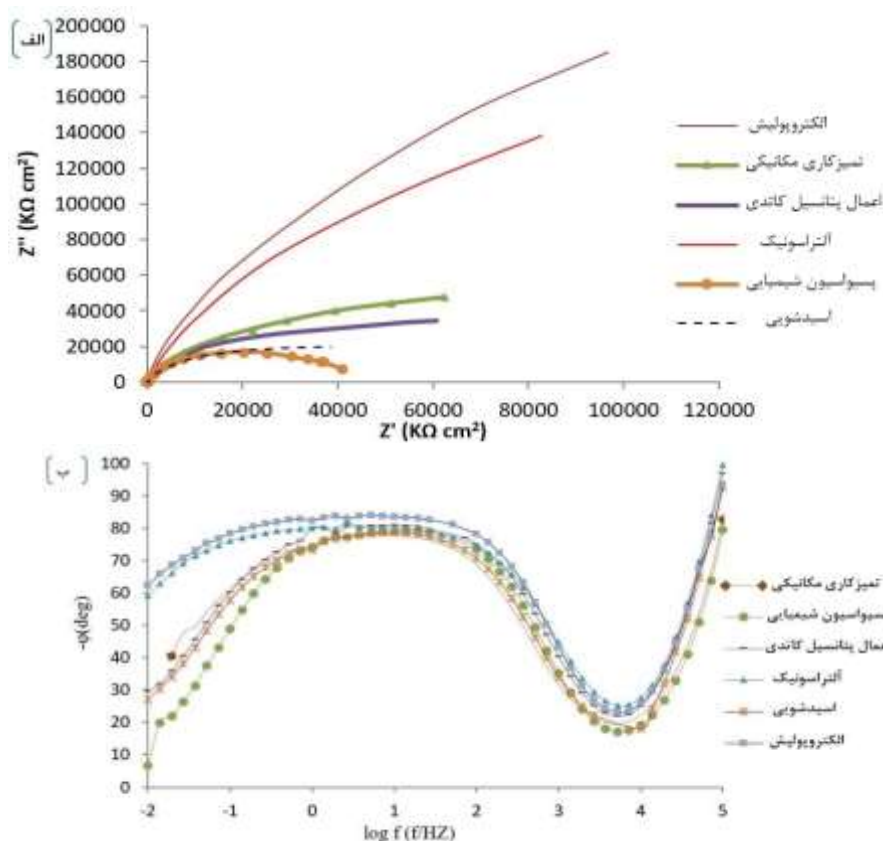
خواص الکتروشیمیایی لایه روئین روی سطح فولاد زنگ‌زن دوپلکس با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تعیین شد. نمودارهای نایکوئیست و بود^۴ برای طیف‌های امپدانس در شکل‌های ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. بر اساس نمودار ۲-الف، طیف‌های امپدانس نیم‌دایره کاملی را نشان نداده‌اند. نمودار نایکوئیست (نمودار ۲-ب) نیز شامل دو نیم‌دایره خازنی همپوشانی شده است که کمی به سمت محور حقیقی میرایی دارد. ترکیب مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه ممکن است با افتادگی نیم‌دایره در فرکانس بالا مرتبط باشد [۱۶].

¹Reversed Potensial Scaninig

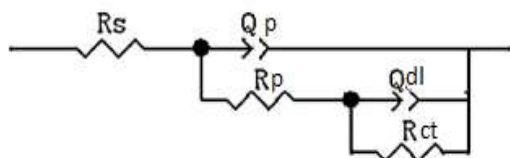
²Pit Nucleation

³Hysteresis

⁴Bod Plot



شکل ۲. منحنی‌های تست طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (الف) ناییکوئیست (ب) بود (BOD) پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح بر روی فولاد زنگ‌زن داپلکس در محلول ۳.۵٪ NaCl.



شکل ۳. مدار معادل مطابق با داده‌های امپدانس در شکل ۲.

Q در فرمول امپدانس به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z(\omega) = Z_0(i\omega)^n \quad \text{معادل (۱) [۱۷]}$$

Z_0 همان ثابت Q هست، ω فرکانس زاویه‌ای (برحسب رادیان بر ثانیه)، بخش موهومی $i^2 = -1$ و n توان Q است که از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است. در فرآیند اول (R_p Q_p) ثابت زمانی در فرکانس‌های بالاتر است، به طوریکه Q_p فعالیت خازنی لایه روئین و R_p مقاومت ناشی از حرکت یونی در لایه اکسید (مقاومت انتقال بار) می‌باشد، در فرآیند دوم نیز، Q_{dl} و R_{ct} به ترتیب ظرفیت خازنی لایه دو گانه و مقاومت انتقال بار هستند [۱۷].

بر اساس منحنی امپدانس (شکل ۲، الف)، شعاع قوس نیم‌دایره‌ای، با مقاومت پلاریزاسیون ناحیه روئین مرتبط است. افزایش قطر نیم‌دایره نشان‌دهنده پایداری بالای فیلم محافظ پسیو است. طیف‌های EIS معمول برای روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح در نمودار بود (bod) (شکل ۲-ب) نشان داده شده است و نشان می‌دهد که آماده‌سازی سطح تأثیر زیادی بر زاویه فاز امپدانس دارد.

از آنجا که طیف‌ها نسبتاً ساده بوده و ظاهراً دارای دو ثابت زمانی آشکار هستند، مدار معادل دو عنصری R-Q در شکل ۳ برای انطباق داده‌های تجربی استفاده گردید. مدار معادل شامل یک مقاومت محلول R_s متصل شده به صورت سری با دو ثابت زمانی (Q_p [R_p Q_{dl}]) است. عنصر فاز ثابت (Q) جابجایی فاز مستقل از فرکانس بین پتانسیل متناوب و پاسخ جریان آن را توصیف می‌کند.

برای بررسی مدار معادل، با استفاده از داده‌های آزمایش، پارامترهای مدار به دست می‌آیند. جدول ۲ به وضوح پارامترهای مدار معادل برای طیف‌های امپدانس خوردگی فولاد زنگ‌نزن دویلکس ۱۸۰۳ با روش‌های آماده‌سازی مختلف نشان می‌دهد.

روش‌های آماده‌سازی الکتروپولیش و آلتراسونیک، مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به آماده‌سازی سطح با روش تمیزکاری مکانیکی دارند. همچنین مطابق شکل ۲، در روش‌های آماده‌سازی سطح الکتروپولیش و آلتراسونیک شعاع نیم‌دایره نسبت به سایر روش‌های آماده‌سازی سطح بزرگتر دارند و آماده‌سازی سطح به روش‌های اسیدشویی و پسیواسیون شیمیایی شعاع نیم‌دایره کوچکتری دارند. بنابراین، آماده‌سازی سطح به روش آلتراسونیک و الکتروپولیش بهترین عملکرد را نسبت به سایر روش‌های آماده‌سازی سطح دارند. این امر ناشی از تشکیل یک لایه پسیو روی سطح است. به طوریکه مقاومت لایه پسیو به ضخامت آن بستگی دارد. درصد وزنی عناصر بر اساس تکنیک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS) در جدول شماره ۳ ارائه شده است.

از جدول ۳ مشخص است که پس از اعمال هر کدام از روش‌های آماده‌سازی سطح درصد کروم افزایش یافته است. به‌طوری‌که، کروم باعث افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن، کاهش جریان لایه روئین و کاهش چگالی جریان آن‌دی می‌شود. مقدار بالای مولیدن نیز تشکیل لایه روئین را آسان‌تر و پایداری این لایه را می‌افزاید. ازین‌رو، می‌توان دریافت که مولیدن تاثیر قابل‌توجهی در میزان کروم در لایه روئین دارد که منجر به تشکیل یک لایه محافظ پایدار و یکنواخت می‌شود، و فعل و انفعالات در سطح لایه پسیو شده کاهش می‌یابد. بعلاوه، روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک دارای میزان کروم و مولیدن بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها هستند به طوری‌که، منحنی‌های Tafel و EIS نیز بر این واقعیت تأکید می‌کند. همچنین، میزان مولیدن در فیلم‌های روئین با زمان روئین‌شدن افزایش می‌یابد [۱۸].

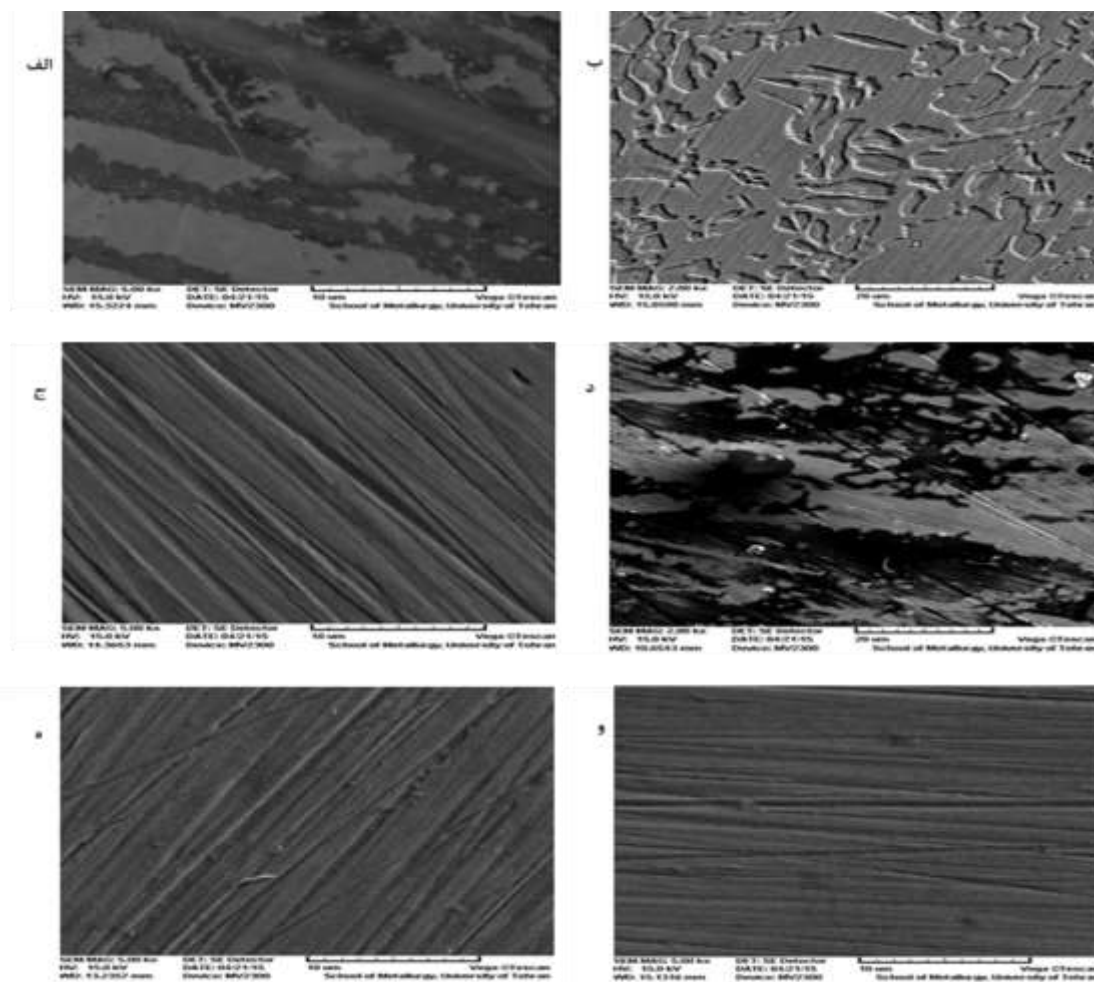
نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۴ نشان می‌دهد که سطح نمونه‌ها پس از اعمال روش‌های اسیدشویی و پسیواسیون شیمیایی و اعمال پتانسیل کاتدی، ناهمگن و خورده شده است. ازین‌رو، خوردگی رابطه مستقیمی با زبری سطح دارد.

جدول ۲. پارامترهای مدار معادل در طول خوردگی فولاد زنگ‌نزن دویلکس ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵٪ NaCl پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح

Treatment	اعمال پتانسیل کاتدی	آلتراسونیک	اسید شویی	پسیواسیون شیمیایی	الکتروپولیش	تمیزکاری مکانیکی
$Q_p(F.cm^2) \cdot 10^{-4}$	۴	۳.۳	۳	۲	۲.۵	۴.۲
n_p	۰.۸۵	۰.۹	۰.۷	۰.۸۲	۰.۹۲	۰.۸۳
$R_p(\Omega cm^2)$	۱۴۸	۳۱۰	۱۲۶	۹۸	۳۵۲	۱۵۴
$Q_{dl}(F.cm^2) \cdot 10^5$	۳	۱	۲	۳	۱	۱.۵
n_{dl}	۰.۸	۰.۹	۰.۷۵	۰.۸۵	۰.۹۱	۰.۸۰
$R_{ct}(\Omega cm^2) \cdot 10^5$	۱	۴.۳	۰.۸	۰.۴۴	۵.۵	۱.۲

جدول ۳. درصد وزنی عناصر لایه پسیو فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵٪ NaCl پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح

Cr	Mo	Ni	Mn	Silicon	ترکیب شیمیایی نمونه
۱۹.۴	۱.۸۱	۱.۰۹	۲.۰۰	-	اسیدشویی
۲۱.۴	۳.۰۹	۴.۸۶	۰.۰	۰.۴۳	الکتروپولیش
۲۰.۷۸	۲.۷۱	۳.۵۴	۲.۲۹	۰.۴۶	آلتراسونیک
۱۹.۵	۲.۵۳	۴.۶۷	۲.۷۳	۰.۵۲	پسیواسیون شیمیایی
۱۹.۲۸	۱.۹۶	۳.۳۳	۲.۴۱	-	تمیزکاری مکانیکی
۱۹.۶۳	۱.۹۴	۳.۲۸	-	-	اعمال پتانسیل کاتدی



شکل ۴. سطح نمونه‌های فولاد زنگ نزن ۱۸۰۳ با تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح.
(الف) الکتروپولیش (ب) اسیدشویی، (ج) آلتراسونیک، (د) پسیواسیون شیمیایی، (ه) اعمال پتانسیل کاتدی، (و) تمیزکاری مکانیکی.

است. طبق این معادله، ظرفیت بار فضایی توسط شیب قسمت خطی و پتانسیل باند تخت توسط نقطه تقاطع با محور X تعیین می‌شود [۲۱].

تست مات-شاتکی نشان داد که لایه پسیو تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن دویلکس ۱۸۰۳ پس از آماده‌سازی سطح به روش‌های اعمال پتانسیل کاتدی و آلتراسونیک در پتانسیل پایین، نوع n و سپس نوع p است و در پتانسیل بالا دوباره در محدوده روئین به نوع n تبدیل می‌شود. همچنین، پس از آماده‌سازی سطح به روش‌های الکتروپولیش، مکانیکی، اسیدشویی، روئین شدن شیمیایی چگالی‌دهنده در پتانسیل پایین، نوع n هستند و سپس به نوع p تبدیل می‌شوند.

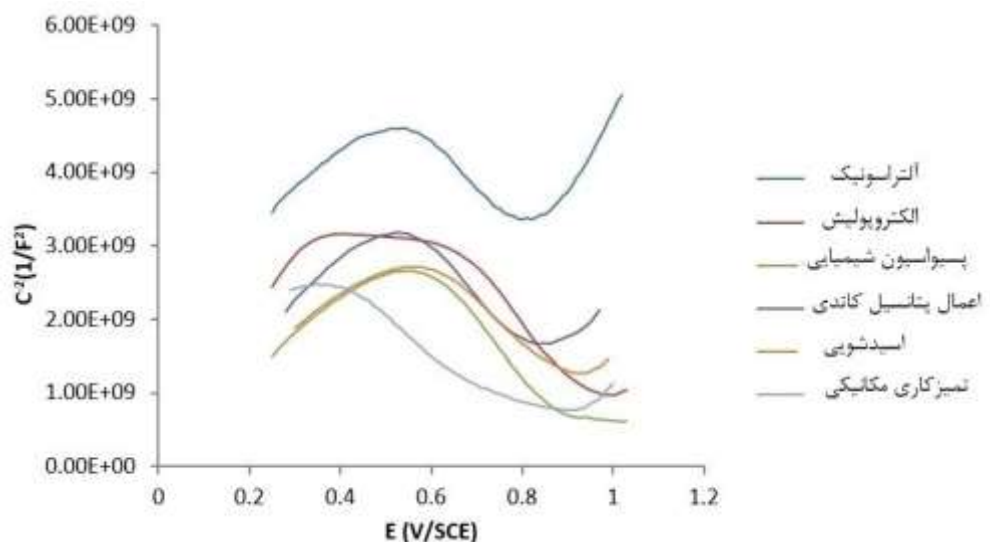
بر اساس تست مات-شاتکی، مقدار چگالی‌دهنده در محدوده ۱۰^{۲۱} سانتی متر مکعب می‌باشد. با کاهش چگالی‌دهنده، پتانسیل تشکیل فیلم لایه پسیو افزایش و خواص نیمه‌رسانایی نیز کاهش می‌یابد. مقدار چگالی‌دهنده پس از آماده‌سازی سطح به روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک کمتر از سایر روش‌های آماده‌سازی سطح می‌باشد.

مقادیر ^۴Na و ^۵Nd از معادله M-S (معادله ۲) در جدول ۴ محاسبه شده‌اند.

شکل ۵ رفتار لایه روئین نیمه‌رسانا فولاد زنگ‌نزن دویلکس ۱۸۰۳ را در شرایط مختلف آماده‌سازی سطح در محلول ۳.۵٪ NaCl و در حالت پتانسیل مدار باز نشان می‌دهد. رفتار نیمه‌رسانا فولادهای زنگ‌نزن دویلکس در واقع ویژگی‌های لایه روئین سطحی آن‌ها را منعکس می‌کند [۱۷]. با استفاده از منحنی‌های مات-شاتکی می‌توان ویژگی‌های نیمه‌رسانای لایه سطحی را مطالعه کرد. این نمودارها رابطه بین ظرفیت و پتانسیل را نشان می‌دهند [۱۹]. شیب C⁻² نسبت به پتانسیل برای یک نیمه‌رسانای نوع n مثبت و برای یک نیمه‌رسانای نوع p منفی است [۲۰]. قسمت خطی منحنی نیز توسط معادله ۲ شرح داده می‌شود [۲۱].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} (E - E_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad \text{معادله (۲)}$$

که در آن ϵ ثابت دی‌الکتریک لایه پسیو، ϵ_0 پرمیثیویته خلا (۸۸۵ × ۱۰^{-۱۴} F/CM)، e بار الکتریکی (۱.۶۰۲ × ۱۰^{-۱۹} C)، E ولتاژ اعمال شده، N چگالی‌دهنده^۱ (برای یک نیمه‌رسانای نوع n یا نوع p)، C_{SC} ظرفیت بار فضایی^۲، E_{FB} پتانسیل باند تخت^۳، K ثابت بولتزمن (۱.۳۸ × ۱۰^{-۲۳} J/K) و T دمای مطلق



شکل ۵. منحنی مات-شاتکی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن ۱۸۰۳ پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح در محلول ۳.۵٪ NaCl.

¹Donor Density

²Space Charge Capacitance

³Flat-Band Potential

⁴Concentration of Negatively Charged Acceptor Atoms

⁵Concentration of Positively Charged Donor Atoms

جدول ۴. خواص نیمه‌رسانایی لایه محافظ پسیو نمونه‌های فولاد زنگ‌زن ۱۸۰۳ در محلول ۳.۵٪ NaCl پس از اعمال روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح NaCl

R1		R2		R3		ناحیه نمونه
ND	EFB(v)	NA	EFB(v)	ND	EFB(v)	
1.46×10^{21}	-۰.۸۸	1.46×10^{21}	۱.۱	-	-	الکتروپولیش
3.9×10^{21}	-۰.۳۲۵	1.46×10^{21}	۰.۹۷۴	-	-	پسیواسیون شیمیایی
2.9×10^{21}	-۰.۷۷	1.67×10^{21}	۱.۱۱	1.46×10^{21}	۰.۴۷	آلتراسونیک
5.8×10^{21}	-۰.۲۷۵	3.9×10^{21}	۰.۹۷۴	-	-	تمیزکاری مکانیکی
2.3×10^{21}	-۰.۱۶۵	1.67×10^{21}	۰.۹۷	1.45×10^{21}	۰.۷۲	اعمال پتانسیل کاتدی
2.9×10^{21}	-۰.۲۲	1.95×10^{21}	۰.۹۷۳	-	-	اسیدشویی

۴- نتیجه‌گیری

- در آماده‌سازی سطح نمونه‌های فولاد زنگ‌زن دوپلکس ۱۸۰۳، روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک، چگالی جریان خوردگی کمتری در لایه روئین دارند، در حالی که در روش‌های آماده‌سازی اسیدشویی و روئین شدن شیمیایی چگالی جریان خوردگی نسبت به سایر روش فعال‌تر و بالاتر می‌باشد. همچنین، مقدار کروم و مولیدن پس از آماده‌سازی سطح به روش‌های الکتروپولیش و آلتراسونیک نسبت به سایر روش‌ها بالاتر بوده که این امر تشکیل لایه روئین را تسریع و پایدارتر می‌کند.
- پروفایل سطح پس از آماده‌سازی سطح به روش‌های اسیدشویی و پسیواسیون شیمیایی و اعمال پتانسیل کاتدی، ناهمگن و دچار خوردگی شده است، که این نشان می‌دهد خوردگی رابطه مستقیمی با زبری پروفایل سطح دارد. همچنین، با کاهش چگالی‌دهنده، خواص نیمه‌رسانایی لایه روئین کاهش یافته و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. در این تست در آماده‌سازی سطح به روش الکتروپولیش دارای پایین‌ترین مقادیر چگالی‌دهنده و در نتیجه، مقاومت به خوردگی بالا بوده که نتایج تست‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیاز این موضوع را تایید کرده‌اند و روش‌های آماده‌سازی سطح مکانیکی و پسیواسیون شیمیایی دارای بالاترین مقادیر چگالی‌دهنده هستند.
- اندازه‌گیری داده‌های EIS نشان داد که EP و UC مقاومت به خوردگی بالایی نسبت به سایر نمونه‌ها داشتند. این امر به دلیل تشکیل لایه پسیو بر روی سطح است.

تشکر و قدردانی

قدردان تمامی کسانی هستم که در طی این مسیر با سخاوت علمی خود، مرا در تهیه و تدوین این مقاله یاری دادند و به من انگیزه و راهنمایی‌های ارزشمند دادند تا بتوانم این مقاله را در بیست و یکمین کنگره ملی خوردگی ارائه نمایم.

مراجع

- [1] J.-B. Lee, "Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique," *Materials Chemistry Physics*, Vol. 99, No. 2-3, Oct 2006 pp. 224-234.
- [2] C.-O. Olsson and D. Landolt, "Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth," *Electrochim. Acta*, Vol. 48, No. 9, Apr. 2003, pp. 1093-1104.
- [3] W. Fredriksson, D. Petrini, K. Edström, F. Björefors, and L. Nyholm, "Corrosion resistances and passivation of powder metallurgical and conventionally cast 316L and 2205 stainless steels," *Corrosion Science*, Vol. 67, Feb. 2013, pp. 268-280
- [4] H. Luo, C. F. Dong, K. Xiao, and X. G. Li, "Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution," *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 1, Oct. 2011, pp. 631-639.
- [5] S. Aribo, R. Barker, X. Hu, and A. Neville, "Erosion-corrosion behaviour of lean duplex stainless steels in 3.5% NaCl solution," *Wear*, Vol. 302, No. 1-2, Apr. 2013, pp. 1602-1608.
- [6] S. Fujimoto and H. Tsuchiya, "Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys," *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 1, Jan. 2007, pp 195-202.
- [7] A. Shahryari, S. Omanovic, and J. Szpunar, "Electrochemical Passivation Of A Biomedical-Grade 316Lvm Stainless Steel," *NACE - International Corrosion Conference Series*, Jan. 2007.
- [8] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, and A. Delblanc-Bauer, "Eis and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation," *Corrosion Science*, Vol. 41, No. 2, Feb. 1998, pp. 275-289.
- [9] M. Momeni, M. Esfandiari, and M. H. Moayed, "Improving Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel by Electropolishing Technique TT -," *IUST*, Vol. 9, No. 4, Dec. 2012, pp. 34-42.
- [10] E1558-09, "Standard Guide for Electrolytic Polishing of Metallographic Specimens," *ASTM Int.*, Vol. 09, No. Reapproved 2014, 2009, pp. 1-13
- [11] ASME International, "ASTM A967/A967M-17 : Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts," 2007.
- [12] S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E. C. Davis, and S. Omanovic, "Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility," *Corrosion Science*, Vol. 87, Oct. 2014, pp. 89-100.
- [13] J. M. West, "Nitric acid corrosion of austenitic stainless steels," *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 9, No. 1, Jan. 1959, pp. 1-10.
- [14] D. D. Macdonald, "On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW," *J. Nucl. Mater.*, Vol. 379, No. 1-3, Sep. 2008, pp. 24-32.
- [15] ASTM A380/A380M-13, "Standard Practice for Cleaning , Descaling , and Passivation of Stainless Steel Parts , Equipment , and Systems," *ASTM Copyright.*, No. C, 2015, pp. 1-13.
- [16] Z. Ahmadian, I. Danaee, and M. A. Golozar, "Effects of Surface Treatment on Corrosion Resistance of 316 Stainless Steel Implants in Tyrode Solution," *Materials Test.*, Vol. 55, No. 4, Apr. 2013, pp. 294-299.
- [17] H. Luo, C. F. Dong, X. G. Li, and K. Xiao, "The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride," *Electrochim. Acta*, Vol. 64, Mar. 2012, pp. 211-220.
- [18] S. J. Doh, J. H. Je, J. S. Kim, K. Y. Kim, H. S. Kim, Y. D. Lee, J. M. Lee, and Y. H., "Influence of Cr and Mo on the passivation of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr-2Mo): In situ XANES study," *Nucl. Instruments Methods Physical Research Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, Vol. 199, Jan. 2003, pp. 211-215.
- [19] S. P. Harrington, F. Wang, and T. M. Devine, "The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer," *Electrochim. Acta*, Vol. 55, No. 13, May. 2010, pp. 4092-4102.
- [20] M. E. Orazem and B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy," *New Jersey*, Vol. 1, 2008, pp. 383-389,
- [21] A. W. Bott, "Electrochemistry of semiconductors," *Current Separation*, Vol. 17, 1998, pp. 87-92.