



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Investigation of corrosion of austenitic stainless steel 304 in the solution of organic acids: oxalic acid and glyoxylic acid

Syamak Nasiri Kokhdan ^{a,*}, Raziye Akbarzadeh ^b

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 24/Apr/2026

Revised: 28/Aug/2026

Accepted: 19/Sep/2026

Keywords:

AISI 304 austenitic stainless steel,

oxalic acid,

glyoxylic acid,

open-circuit potential (OCP),

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

ABSTRACT

In this study, the corrosion behavior of 304 austenitic stainless steel was investigated in two acidic media: 0.1 M oxalic acid and 0.5 M glyoxylic acid. Electrochemical techniques including open-circuit potential measurements (OCP), anodic potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed. The main objective was to compare the corrosion rate and the passive layer formation mechanism in these two industrially relevant acidic environments, particularly for applications in the sanitary and perfumery industries. The polarization curves showed that the 304 stainless steel exhibits active-passive behavior in both media. However, in oxalic acid, two passive regions were observed: one metastable region attributed to the formation of ferric oxalate, and a stable region due to chromium/iron oxides. In contrast, only one passive region with a wider potential range was observed in glyoxylic acid. Analysis of Nyquist and Bode plots recorded at the open-circuit potential revealed that both systems display a single time constant, indicating that the corrosion behavior is mainly controlled by the passive layer. The polarization resistance (R_p) values derived from EIS for 304 stainless steel in glyoxylic acid ($3620 \Omega \cdot \text{cm}^2$) were significantly higher than those in oxalic acid ($8943 \Omega \cdot \text{cm}^2$), suggesting a much lower corrosion rate in glyoxylic acid. Accordingly, it is recommended that containers made of 304 stainless steel are more suitable for storing solutions containing glyoxylic acid than those containing oxalic acid.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40990.2441>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: s.nasiri@yu.ac.ir

How to cite this article: Nasiri Kokhdan, S. & Akbarzadeh, R. (2026). Investigation of corrosion of austenitic stainless steel 304 in the solution of organic acids: oxalic acid and glyoxylic acid. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 153-170. (in Persian)

بررسی خوردگی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۰۴ در محیط اسیدهای آلی، اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید

سیامک نصیری کوخدان^{۱*}، راضیه اکبرزاده^۲

^۱ گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، ایران

^۲ گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۵/۰۲/۰۴ بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۰۶ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۲۸	در این پژوهش، رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن آستنیتی نوع ۳۰۴ در دو محیط اسیدی اگزالیک اسید (۰/۱ مولار) و گلی اکسیلیک اسید (۰/۵ مولار) با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی شامل اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. هدف اصلی، مقایسه سرعت خوردگی و مکانیسم تشکیل لایه رویین در این دو محیط اسیدی با کاربرد صنعتی (به ویژه در صنایع بهداشتی و عطرسازی) بود. نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داد که فولاد ۳۰۴ در هر دو محیط رفتار فعال-رویین از خود نشان می‌دهد، با این تفاوت که در اگزالیک اسید دو ناحیه رویین (یکی شبه پایدار ناشی از تشکیل اگزالات فریک و دیگری پایدار ناشی از اکسیدهای کروم/آهن) و در گلی اکسیلیک اسید تنها یک ناحیه رویین با پهنای بیشتر مشاهده گردید. آنالیز نمودارهای نایکوئیست و بد در پتانسیل مدار باز نشان داد که هر دو سیستم تنها یک ثابت زمانی دارند و رفتار خوردگی عمدتاً توسط لایه رویین کنترل می‌شود. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) استخراج شده از EIS برای فولاد ۳۰۴ در محیط گلی اکسیلیک اسید ($3620 \Omega \cdot cm^2$) در مقایسه با اگزالیک اسید ($1943 \Omega \cdot cm^2$) به طور چشمگیری بالاتر بود که حاکی از سرعت خوردگی بسیار کمتر در گلی اکسیلیک اسید می‌باشد. بر این اساس، توصیه می‌شود ظروف ساخته شده از فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ برای نگهداری محلول‌های حاوی گلی اکسیلیک اسید مناسب‌تر از اگزالیک اسید هستند.
کلمات کلیدی: فولاد زنگ زن ۳۰۴، اگزالیک اسید، گلی اکسیلیک اسید، پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی الکتروشیمیایی امپدانس (EIS).	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40990.2441>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌زن آستنیتی سری ۳۰۰، به‌ویژه نوع ۳۰۴، به‌دلیل ترکیب متعادل از عناصر آلیاژی نظیر کروم (حداقل ۱۸٪) و نیکل (حداکثر ۸٪)، از پرکاربردترین آلیاژها در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی، دارویی، بهداشتی، عطر سازی، تجهیزات آزمایشگاهی و تأسیسات شیمیایی محسوب می‌شوند. مقاومت به خوردگی این فولادها عمدتاً ناشی از تشکیل لایه‌های نازک، چسبنده و خودترمیم‌شونده از اکسید کروم (Cr_2O_3) بر روی سطح است که به‌عنوان سد فیزیکی در برابر حمله یون‌های خورنده عمل می‌کند [۱-۳]. با این حال، پایداری این لایه رویین در محیط‌های اسیدی آلی، به‌ویژه در حضور اسیدهای آلی با قدرت کمپلکس‌کنندگی بالا یا خاصیت احیاکنندگی، به‌شدت کاهش یافته و موجب بروز خوردگی موضعی و یکنواخت می‌شود [۴-۷]. با وجود کاربرد گسترده فولاد ۳۰۴، چالش‌های عملی متعددی در مواجهه با اسیدهای آلی گزارش شده است. به‌عنوان مثال، استفاده از این فولاد در مخازن ذخیره لاکتیک اسید، خطوط انتقال مایعات در صنایع لبنی، سیستم‌های آب

مقطر، و بخش‌های مختلف واحدهای تولیدی با اسیدهای آلی، همواره با مشکلات خوردگی زودرس همراه بوده است [۷]. این خوردگی‌ها معمولاً به دلیل کاهش pH موضعی، افزایش دما، وجود یون‌های مزاحم مانند کلرید، و تشکیل لایه‌های رسوبی حاوی ترکیبات آلی روی سطح فلز تشدید می‌شوند. در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی به بررسی رفتار خوردگی فولاد ۳۰۴ در محیط‌های اسیدی پرداخته‌اند. لیائو و همکاران (۲۰۲۶) تأثیر جریان پالسی مضاعف بر بهبود ریز ساختار و افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ۳۰۴ جوشکاری شده زیرآبی را بررسی کردند [۱]. یاداو و همکاران (۲۰۲۶) رفتار خوردگی روکش مونل ۴۰۰ بر روی فولاد ۳۰۴ را مطالعه نموده و تأثیر لایه‌های پوششی بر کاهش نرخ خوردگی را نشان دادند [۲]. چن و همکاران (۲۰۲۶) اثر مس بر خوردگی موضعی فولاد ۳۰۴ در محلول سدیم کلرید ۳٫۵٪ وزنی را ارزیابی کرده و نقش عناصر آلیاژی در تشدید یا مهار حفره دار شدن را تبیین نمودند [۳]. همچنین، مطالعات پیشین بر روی خوردگی فولاد ۳۰۴ در اگزالیک اسید، عمدتاً بر روی فرآیندهای غیرفعال سازی شیمیایی و حذف لایه‌های اکسیدی متمرکز بوده است [۸-۱۰]، در حالی که اطلاعات قابل ذکری در مورد خوردگی این نوع از فولاد آستینیتی در محیط گلی اکسیلیک اسید و مقایسه آن با اگزالیک اسید وجود ندارد.

با توجه به اهمیت روزافزون گلی اکسیلیک اسید به عنوان یک واسطه شیمیایی مهم در صنایع دارو سازی، عطر سازی و سنتز آلی، و همچنین تمایل به استفاده از فولاد ۳۰۴ در ساخت تجهیزات مرتبط با این اسید، مطالعه رفتار خوردگی این آلیاژ در دو محیط اسیدی اگزالیک و گلی اکسیلیک اسید ضروری به نظر می‌رسد. به‌ویژه آنکه گلی اکسیلیک اسید محصول احیاء الکتروشیمیایی اگزالیک اسید است و از نظر ساختاری و قدرت اسیدی تفاوت‌های قابل توجهی با آن دارد [۹، ۱۰]. با این حال، تاکنون مطالعه جامعی که رفتار الکتروشیمیایی، مکانیسم تشکیل لایه رویین، و نرخ خوردگی فولاد ۳۰۴ را در این دو محیط به‌طور همزمان مقایسه کند، انجام نشده است.

پژوهش حاضر با هدف بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن آستینیتی نوع ۳۰۴ در دو محیط اسیدی آلی اگزالیک اسید (۰/۱ مولار) و گلی اکسیلیک اسید (۰/۵ مولار) با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی شامل اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP)، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی، و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شده است. هدف اصلی، مقایسه کمی و کیفی سرعت خوردگی، شناسایی مکانیسم تشکیل لایه رویین، و تعیین محیط مناسب‌تر برای کاربردهای صنعتی این فولاد است. نتایج این مطالعه می‌تواند راهنمای مناسبی برای انتخاب مواد سازنده تجهیزات در صنایع مرتبط با این اسیدها ارائه نموده و به افزایش طول عمر مفید قطعات کمک نماید.

۲- بخش تجربی

به‌منظور بررسی کمی و کیفی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن آستینیتی نوع ۳۰۴ در محیط‌های اسیدی آلی، یک سری آزمایش‌های الکتروشیمیایی در دو محلول خورنده شامل اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید طراحی و اجرا گردید. کلیه مواد شیمیایی

مصرفی، شامل اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید با خلوص بالا (ساخت شرکت مرک، آلمان) تهیه و بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. انتخاب گلی اکسیلیک اسید به عنوان الکترولیت دوم، افزون بر اهمیت روزافزون آن در صنایع عطرسازی و سنتز مواد واسطه، به دلیل ارتباط شیمیایی مستقیم آن با اگزالیک اسید از طریق واکنش احیای الکتروشیمیایی صورت پذیرفت؛ این موضوع امکان مقایسه رفتار خوردگی را در دو محیط با ساختار شیمیایی مرتبط و با قدرت اسیدی متفاوت فراهم می آورد. همچنین، غلظت های انتخابی برای هر اسید (۰/۱ مولار برای اگزالیک اسید و ۰/۵ مولار برای گلی اکسیلیک اسید) بر اساس پیش آزمون های مقدماتی و شرایط بهینه برای مشاهده ناحیهی رویین شدگی در نظر گرفته شدند.

این تحقیق توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Autolab) (مدل PGSTAT302N) و یک سلول سه الکترودی استاندارد شامل الکترود کار از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با سطح مقطع مشخص (با قطر حدود ۲ میلی متر) و پوشش دهی شده با رزین اپوکسی به جز ناحیه فعال (انتخاب سطح کوچک الکترود کار نسبت به الکترود کمکی این است که سطح الکترود کوچک باعث محدودیت دسترسی الکترود کار به الکترود و موجب بالا بردن دقت در تکنیک های پلاریزاسیون شود [۸])، الکترود $Ag/AgCl, 3M KCl$ به عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی از جنس پلاتین انجام شد. سطح الکترود کار پیش از هر آزمون با استفاده از کاغذ سنباده با گریدهای مختلف (از ۸۰۰ تا ۱۲۰۰) پرداخت گردید، سپس با آب مقطر و استون شستشو و در هوا خشک گردید. همه آزمون ها در دمای اتاق (25 ± 2 درجه سانتی گراد) و در شرایط یکسان آزمایش انجام شدند. برای بررسی رفتار خوردگی، به ترتیب از اندازه گیری پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۳۶۰۰ ثانیه تا رسیدن به پایداری پتانسیل، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه در گستره پتانسیلی ۲۵۰- تا ۱۵۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، شیب های تافل با استفاده از نرم افزار Nova 2.1 و به روش برون یابی خطی در ناحیه تافل (بازه پتانسیلی ۵۰ تا ۲۰۰ میلی ولت نسبت به Ecorr محاسبه شده اند. مماس ها به صورت خودکار توسط نرم افزار بر روی بخش های خطی لگاریتم جریان رسم شده و شیب آن ها (β_a و β_c) استخراج گردیده است و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در دامنه فرکانسی ۱ هرتز تا ۱۰۰۰۰۰۰ هرتز با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت (نسبت به پتانسیل مدار باز) استفاده شد. کلیه داده های EIS با استفاده از نرم افزار ZView2 برازش و با مدار معادل الکتریکی مناسب تحلیل گردیدند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی رفتار پتانسیل مدار باز فولاد ۳۰۴ در محلول های اسیدی اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید

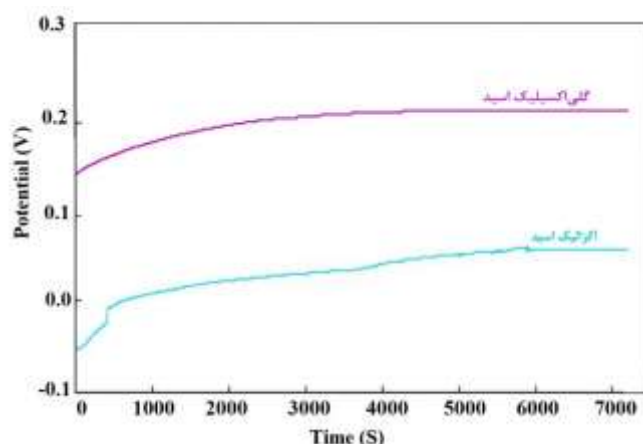
پتانسیل مدار باز OCP، پتانسیل الکترود کار در حالت استراحت (عدم عبور جریان) از سیستم می باشد به منظور تعیین پتانسیل استراحت الکترود کار، تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) بر حسب زمان ثبت و مورد بررسی قرار گرفت. رفتار OCP با زمان بستگی به تشکیل یا عدم تشکیل لایه رویین در سطح فلز و یا نوع رفتار خوردگی فلز دارد. سه نوع مختلف رفتار برای تغییرات OCP با زمان مشاهده می شود. ۱- افزایش مداوم OCP با زمان و رسیدن به یک مقدار ثابت که تحت عنوان رفتار فعال معرفی

می‌شود، این الگو نشان دهنده‌ی فعال بودن سطح فلز یا آلیاژ در حال خوردگی است. در این شرایط، هیچ لایه محافظتی روی سطح تشکیل نمی‌شود و فلز مستقیماً با محیط اسیدی واکنش می‌دهد. دلیل افزایش و سپس تثبیت پتانسیل، تجمع محصولات خوردگی یا تغییرات موضعی در ترکیب الکترولیت نزدیک سطح است که در نهایت منجر به رسیدن به یک حالت شبه تعادلی می‌شود. ۲- افزایش آهسته OCP و تشکیل لایه رویین، این رفتار نشان‌دهنده تشکیل یک لایه اکسیدی یا هیدروکسیدی بسیار نازک (در حد نانومتر) و محافظ (لایه رویین) روی سطح فلز است. این لایه به عنوان یک سد فیزیکی عمل کرده و از تماس مستقیم فلز با محیط خورنده جلوگیری می‌کند. افزایش آهسته OCP به معنای رشد تدریجی و بهبود کیفیت این لایه محافظ است. پژوهش‌های جدید نشان می‌دهند که در محیط‌های اسیدی، این لایه رویین عمدتاً از اکسید کروم (Cr_2O_3) تشکیل شده و رفتار نیمه‌رسانایی از خود نشان می‌دهد که برای حفاظت از زیرلایه بسیار مؤثر است. ۳- کاهش مداوم OCP و تشکیل لایه زنگ متخلخل، در این حالت تشکیل یک لایه هیدروکسیدی یا اکسیدی ضعیف، متخلخل و غیرمحافظ را نشان می‌دهد. اگرچه این لایه تشکیل می‌شود، اما به دلیل تخلخل بالا، نمی‌تواند از نفوذ یون‌های خورنده (مانند H^+ یا آنیون‌های اسید آلی) به سطح فلز جلوگیری کند. در نتیجه، فرآیند خوردگی در زیر این لایه ادامه یافته و پتانسیل به سمت مقادیر فعال‌تر (منفی‌تر) کاهش می‌یابد [۱۱]. شکل ۱، نمودار رفتار OCP فولاد ۳۰۴ در محلول خورنده (الکترولیت) اگزالیک اسید و گلی‌اکسیلیک اسید را نشان می‌دهد که پتانسیل مدار باز فولاد ۳۰۴ در محیط اگزالیک اسید فعال‌تر (منفی‌تر) از محیط گلی‌اکسیلیک اسید است. این نوع از رفتار نشان دهنده این موضوع است که اگزالیک اسید یک اسید آلی نسبتاً قوی و یک عامل قوی در تشکیل کمپلکس است. این اسید می‌تواند به طور مؤثر یون‌های فلزی مانند آهن را که برای تشکیل یک لایه رویین پایدار ضروری هستند، از سطح فلز جدا کرده و وارد فاز محلول کند. در مقابل، گلی‌اکسیلیک اسید (که یک آلدهید اسید است) تمایل کمتری برای کمپلکس کردن یون‌های فلزی دارد. در نتیجه، تشکیل یک لایه رویین پایدار و محافظ در سطح فولاد ۳۰۴ در محلول گلی‌اکسیلیک اسید آسان‌تر است و پتانسیل فعال‌تری را تجربه نمی‌کند. این یافته‌ها با پژوهش‌های جدید [۱۱] در زمینه علم خوردگی و مهندسی سطح مطابقت کامل دارد و اهمیت استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مانند OCP را در ارزیابی مواد در محیط‌های صنعتی نشان می‌دهد. این پتانسیل یک پارامتر ترمودینامیکی مهم است که می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد تمایل یک ماده به خوردگی ارائه دهد. به طور کلی، هرچه مقدار OCP منفی‌تر (فعال‌تر) باشد، تمایل ماده به خوردگی بیشتر است.

۳-۲- منحنی‌های پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون، نموداری از پتانسیل نسبت به چگالی جریان هستند. بر طبق قاعده پتانسیل‌های مثبت، نجیب و پتانسیل‌های منفی، فعال خوانده می‌شوند. پتانسیل الکتروکاتود آزمايشی، قدرت اکسیدکنندگی محیط را منعکس می‌کند و شدت جریان به همراه سرعت خوردگی را مشخص می‌سازد. بنابراین، منحنی پلاریزاسیون یک منحنی نیمه کمی از سرعت خوردگی

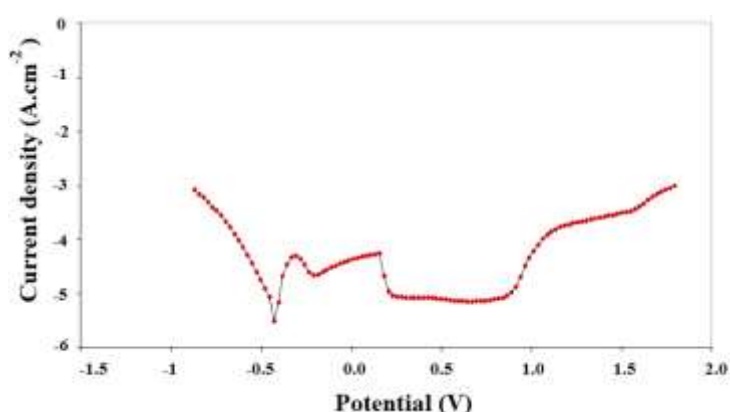
نسبت به قدرت اکسیدکنندگی محیط است. شکل منحنی پلاریزاسیون کاتدی و آندی در پیش بینی رفتار خوردگی اهمیت بالایی دارد.



شکل ۱. تغییرات پتانسیل با زمان فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در دو محیط خورنده اکریلیک اسید و گلی اکسیلیک اسید تا رسیدن به پتانسیل مدار باز

دو نوع بسیار مهم رفتار کاتدی، پلاریزاسیون فعالسازی و پلاریزاسیون غلظتی می‌باشد. پلاریزاسیون فعالیت با یک ناحیه خطی، که متناسب بودن لگاریتم جریان با پتانسیل را نشان می‌دهد، مشخص می‌شود. در این منطقه واکنش کاتدی توسط انرژی فعالسازی مورد نیاز برای بعضی مراحل واکنش محدود می‌گردد. پلاریزاسیون غلظتی توسط یک ناحیه خطی در منحنی مشخص می‌گردد. در این ناحیه جریان تابعی از پتانسیل نیست و ثابت می‌باشد، در این ناحیه واکنش کاتدی توسط نفوذ واکنش گر‌ها به سوی سطح فلز محدود می‌شوند. برای منحنی‌های پلاریزاسیون آندی، برای هر ترکیب و براساس محیط آلیاژ، شکل منحصر به فردی بدست می‌آید، دو نوع کلی منحنی پلاریزاسیون آندی وجود دارد که به فعال روپین معروفند. منحنی هنگامی رفتار فعال از خود نشان می‌دهد که شدت جریان به طور مداوم و پیوسته با افزایش پتانسیل زیاد شود، و این امر به معنای آن است که سرعت خوردگی به صورت پیوسته با افزایش قدرت اکسید کنندگی محیط زیاد می‌شود. نمونه‌ای از چنین رفتاری، رفتار مس در اسید کلریدریک است که بدون وجود هیچ اکسیدانی در محلول، خورده نمی‌شود [۱۲]. ولی با افزایش قدرت اکسید کنندگی، با سرعت افزایش یابنده‌ای خوردگی صورت می‌گیرد. آلیاژهایی که رفتار فعال از خود نشان می‌دهند عموماً به صورت یکنواخت خورده می‌شوند و به اکسیدان‌های موجود در محیط حساس هستند. حساسیت به سرعت نیز در حضور اکسیدان‌ها معمول است، زیرا سرعت خوردگی غالباً با نفوذ اکسیدانها به سطح آلیاژ ارتباط دارد [۱۳]. منحنی‌هایی که رفتار فعال - روپین از خود نشان می‌دهند، شدت جریان با افزایش پتانسیل در ابتدا افزایش می‌یابد، سپس به یک مقدار کم افت می‌کند. این بدان معنی است که بگوئیم خوردگی به صورت یکنواخت و با سرعت افزایش یابنده‌ای همراه با افزایش قدرت اکسید کنندگی محیط ظهور می‌کند و تا زمانی که قدرت اکسید کنندگی محیط به یک حد بحرانی برسد زیاد می‌شود و ناگهان سرعت خوردگی افت می‌کند که مشخصه بسیاری از فولاد زنگ‌زن و مواد آلیاژی بالا است و با افزایش پتانسیل از منطقه روئین، شدت جریان مجدداً زیاد می‌شود.

این رفتار جریان بالا به رفتار فرارویی معروف است و نتیجه شکست لایه رویین (معمولاً توسط حفره دار شدن) یا الکترولیت (معمولاً توسط آزاد شدن اکسیژن) است. یک نمونه از رفتار فعال-رویین، رفتار فولاد زنگ زن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک یک نرمال است. رفتار رویین شدن مستقیم یک مورد ویژه از رفتار فعال-رویین است که در آن، قله آندی توسط مقادیر زیاد عناصر آلیاژی به نحوی تغییر یافته است که فلز به راحتی در آن محیط بدون کمک اکسیدکننده‌های دیگر رویین می‌شود [۱۲]. منحنی پلاریزاسیون آندی در محیط اگزالیک اسید ۰٫۱ مولار در شکل ۲ نشان داده شده که از نوع رفتار فعال-رویین است.



شکل ۲. رفتار پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک آندی در محیط اگزالیک اسید

با توجه شکل نمودار و اطلاعات جدول ۱، منحنی پلاریزاسیون دارای سه ناحیه اصلی می‌باشد، ناحیه فعال در پتانسیل‌های بسیار منفی‌تر از پتانسیل خوردگی است و چگالی جریان با افزایش پتانسیل به طور لگاریتمی افزایش می‌یابد.

جدول ۱. مقادیر کمیت‌های مختلف نمودارهای پلاریزاسیون آندی در دو محیط خورنده اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید

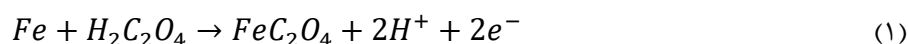
نوع محیط خورنده	پتانسیل خوردگی (V)	چگالی جریان خوردگی (mA/cm ²)	پتانسیل روئین‌شدگی (V)	چگالی جریان پسیو (A/cm ²)	پتانسیل ایجاد حفره (V)	شیب آندی (V/dec)	شیب کاتدی (V/dec)
اگزالیک اسید	-۰/۴۱۶	۰/۰۰۱۲۱۴	۰/۲۷۹	$\approx 0.5 \times 10^{-5}$	۰/۸۱۶	۰/۰۲۲	۰/۰۶۸
گلی اکسیلیک اسید	-۰/۴	۰/۰۰۱۴۷۵	۰/۲۲۳	$\approx 1 \times 10^{-5}$	۰/۸۶	۰/۱۴۲	۰/۰۴۱

در این ناحیه، حل شدن فعال آهن و کروم رخ می‌دهد (واکنش‌های آندی بدون تشکیل لایه محافظ) و طول ناحیه خوردگی در جدول ۲ به صورت $E_{corr} - E_{pass}$ گزارش شده که برای اگزالیک اسید برابر ۰٫۶۹۵ ولت است.

جدول ۲. مقادیر کمی طول ناحیه رویین در دو محیط خورنده اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید

نوع محیط خورنده	طول ناحیه رویین (E _{TP} -E _{pass})
اگزالیک اسید	۰/۶۹۵
گلی اکسیلیک اسید	۰/۶۲۳

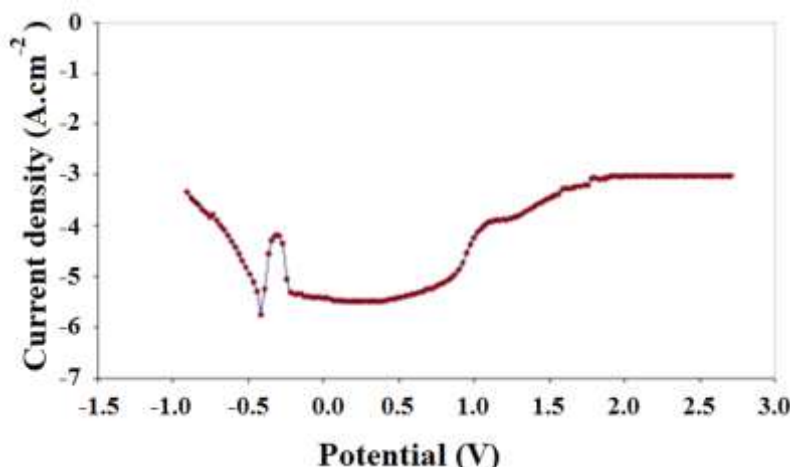
این مقدار نسبتاً کوچک نشان می‌دهد که فلز سریعاً به سمت رویین شدن پیش می‌رود ناحیه رویین شدن اول در پتانسیل حدود ۰,۱۸- ولت یک نقطه یا یک پله کوتاه مشاهده می‌شود و این یک لایه شبه پایدار است و به احتمال زیاد از واکنش تشکیل اگزالات فریک در زیر آورده شده [۱۴]، ناشی می‌شود.



این لایه اگزالاتی در این پتانسیل خاص تشکیل می‌شود اما پایداری بالایی ندارد. در مقابل لایه رویین دوم یک لایه فیلم مقاوم در دامنه پتانسیلی ۰,۲۷ تا ۰,۸۴ ولت قابل مشاهده است. ساختار این لایه رویین همان ساختار لایه رویین فولادهای زنگ‌زن در محیط‌های اسیدی است که در مورد آن بحث شد. این لایه نازک، مقاوم و پایدار است و ساختار آن مشابه لایه رویین معمول در فولادهای زنگ‌زن (ترکیبی از اکسیدهای کروم و آهن) می‌باشد. پهنای این ناحیه (تفاوت پتانسیل شکست و پتانسیل شروع رویین شدن) در جدول ۲ به صورت E_{TP}-E_{pass} برابر ۰,۶۹۵ ولت آمده است که نشان‌دهنده گستره رویین شدن نسبتاً وسیع است. ناحیه فرارویین، در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۰,۸۴ ولت، چگالی جریان دوباره افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل شکست لایه رویین (معمولاً به صورت حفره‌دار شدن) یا آزاد شدن اکسیژن رخ می‌دهد.

شکل ۳، رفتار پلاریزاسیونی الکتروکاتود (فولاد زنگ‌زن ۳۰۴) را در (الکترولیت) محیط گلی‌اکسیلیک اسید نشان می‌دهد. نمودار پلاریزاسیون در محیط گلی‌اکسیلیک اسید ۰/۵ مولار از نظر الگوی کلی مشابه اگزالیک اسید است، اما دو تفاوت اساسی دارد: ۱. تنها یک ناحیه رویین مشاهده می‌شود (نه دو ناحیه). یعنی لایه اگزالاتی شبه پایدار در این محیط تشکیل نمی‌گردد و فلز مستقیماً وارد ناحیه رویین شدن با لایه اکسیدی مقاوم می‌شود. ۲. اگرچه پتانسیل شروع فرارویین (شکست لایه رویین) در هر دو محیط اگزالیک اسید و گلیاکسیلیک اسید بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون تقریباً یکسان است، اما پتانسیل رویین شدگی در گلی‌اکسیلیک اسید حدود ۰/۰۵۶ ولت منفی‌تر از اگزالیک اسید می‌باشد. این موضوع باعث می‌شود که پهنای ناحیه رویین پایدار در گلی‌اکسیلیک اسید (که از یک لایه اکسیدی مقاوم تشکیل شده) اندکی بیشتر از پهنای ناحیه رویین پایدار در اگزالیک اسید باشد. شایان ذکر است که در اگزالیک اسید، پیش از این ناحیه پایدار، یک ناحیه شبه پایدار ناشی از تشکیل اگزالات فریک نیز دیده می‌شود که جمع پهنای این دو ناحیه (شبه پایدار و پایدار) در اگزالیک اسید، همچنان از پهنای ناحیه رویین در گلی‌اکسیلیک اسید بیشتر است.

بر اساس داده‌های کمی استخراج شده از جدول ۱، پتانسیل خوردگی در محیط گلی‌اکسیلیک اسید (۰/۴- ولت) در مقایسه با اگزالیک اسید (۰/۴۱۶- ولت) حدود ۰/۰۱۶ ولت مثبت‌تر است که نشان‌دهنده تمایل اندکی کمتر به انحلال خودبه‌خودی در این محیط می‌باشد. اگرچه چگالی جریان خوردگی در گلی‌اکسیلیک اسید (۰/۰۱۴۷۵ آمپر بر سانتیمتر مربع) حدود ۰/۰۰۲۶۱ آمپر بر سانتیمتر مربع بیشتر از اگزالیک اسید (۰/۰۱۲۱۴) است، اما این افزایش ناچیز در کنار سایر پارامترها تفسیر می‌شود.



شکل ۳. رفتار پلاریزاسیون آندی در محیط گلی اکسیلیک اسید (جریان بر حسب پتانسیل)

مهمترین تفاوت در پتانسیل شروع رویین‌شدگی (گذار از ناحیه فعال به رویین) مشاهده می‌گردد که در گلی‌اکسیلیک اسید حدود $0/056$ ولت منفی‌تر از اگزالیک اسید است. این موضوع بیانگر آن است که در گلی‌اکسیلیک اسید، فرآیند تشکیل لایه رویین در پتانسیل‌های پایین‌تری آغاز شده و بنابراین سطح فلز زودتر توسط لایه محافظ پوشانده می‌شود. تفاوت پتانسیل خوردگی در پلاریزاسیون و پتانسیل مدار باز به دلایل زیر می‌باشد: دلیل اول اینکه پتانسیل مدار باز (OCP) در شرایط تعادل الکتروشیمیایی بدون اعمال جریان خارجی و پس از ۱ ساعت ثبت شده و نشان‌دهنده پتانسیل مخلوط در حالت سکون است و دلیل دوم اینکه پتانسیل خوردگی (E_{corr}) حاصل از منحنی پلاریزاسیون، در شرایط دینامیک و با نرخ روبش 1 mV/s به‌دست آمده و محل برخورد برون‌یابی خطوط تافل کاتدی و آندی است. همچنین حضور لایه‌های سطحی اگزالاتی یا اکسیدی در سطح الکتروود در طول زمان OCP، می‌تواند پتانسیل تعادلی را تغییر دهد.

بررسی دقیق نمودارهای پلاریزاسیون نشان می‌دهد که الکتروود کار در محیط‌های مورد مطالعه، رفتار نسبتاً مشابهی دارد. بدین ترتیب که ابتدا طی یک ناحیه فعال جریان خوردگی به صورت لگاریتمی با زمان افزایش می‌یابد. در این ناحیه به طور عمده حل شدن آهن و کروم اتفاق می‌افتد. طول این ناحیه به نوع محیط خورنده و میزان رویین‌کنندگی آن بستگی دارد زیرا بعد از ناحیه فعال خوردگی با تشکیل یک لایه رویین جریان خوردگی در اثر تشکیل لایه رویین به شدت کاهش می‌یابد.

علاوه بر اثر نوع محیط، طول ناحیه فعال خوردگی به نسبت حجم حلال به مقدار سطح قرار گرفته در معرض محیط حساس است، به همین دلیل نیز در تمام آزمایش‌های انجام شده این نسبت یکسان انتخاب شده است. لایه‌های رویین تشکیل شده در سطح فولادهای زنگ‌زن آستینیتی ترکیبی از اکسیدهای آهن و کروم هستند. لایه بیرونی این لایه از هیدروکسیدها و ترکیبات حاوی آب و لایه داخلی‌تر یعنی حدواسط بین فلز و لایه رویین از اکسیدهای کروم تشکیل شده است که در مطالعات پیشین هم به این نتیجه اشاره شده است [۱۵]. البته محققین مختلفی [۱۶ و ۱۷] حضور اکسیدهای مختلف مولیبدن را در ساختار لایه رویین تشکیل شده در سطح فولادهای زنگ‌زن را گزارش کرده‌اند. مقاومت در برابر خوردگی این لایه رویین بستگی به ترکیب

آلیاژ، نوع و ترکیب محیط آزمایشی نیز دارد. از طرفی می‌توان دلیل دیگر تفاوت رفتار این دو اسید به ساختار شیمیایی و توانایی کمپلکس‌سازی آنها برمی‌گردد. اگزالیک اسید (HOOC-COOH) یک دی‌کربوکسیلیک اسید قوی است که با یون‌های فلزی آهن کمپلکس‌های پایدار اگزالاتی تشکیل می‌دهد. این کمپلکس‌ها در پتانسیل‌های پایین‌تر (حدود ۰/۱۸- ولت) روی سطح رسوب کرده و یک لایه شبه پایدار ایجاد می‌کنند. اما این لایه در پتانسیل‌های بالاتر ناپایدار شده و جای خود را به لایه اکسیدی کروم/آهن می‌دهد. به همین دلیل دو ناحیه رویین دیده می‌شود. گلی‌اکسیلیک اسید (OHC-COOH) یک آلدئید-اسید است و قدرت کمپلکس‌سازی آن با یون‌های فلزی ضعیف‌تر از اگزالیک است. بنابراین لایه اگزالاتی شبه پایدار تشکیل نمی‌شود و فلز از همان ابتدا با اکسید شدن، لایه اکسیدی مقاوم (شامل Cr_2O_3 و Fe_2O_3) را ایجاد می‌کند. این لایه در بازه پتانسیلی وسیع‌تری پایدار است (پهنای بیشتر ناحیه رویین). این به معنای سرعت خوردگی بسیار پایین‌تر در گلی‌اکسیلیک اسید نسبت به اگزالیک اسید است. لازم به ذکر است که ترکیب کیفی لایه‌های رویین مذکور بر اساس شواهد الکتروشیمیایی و مقایسه با نتایج مراجع پیشین [۱۷-۱۵] استنتاج گردیده و انجام آنالیزهای تکمیلی سطحی (مانند XPS) برای تأیید قطعی این ترکیبات در مطالعات آینده توصیه می‌شود.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در این بخش از تحقیق نمودارهای نایکوئیست و بد- فاز و بد- مقدار بدست آمده برای الکتروود کار در هر یک از محیط‌ها، در پتانسیل خوردگی، را به طور جداگانه بررسی و در پایان به مقایسه بین آنها پرداخته و از مقایسه بین آنها در مورد خواص خوردگی هر یک قضاوت خواهیم کرد.

۳-۳-۱- نمودار نایکوئیست، بد- فاز و بد- مقدار فولاد ۳۰۴ در محیط گلی‌اکسیلیک اسید

با توجه به نمودارهای نایکوئیست (شکل‌های ۴ و ۵) و همچنین نمودارهای بد-مقدار و بد-فاز، در هر دو محیط خورنده صرفاً یک قله در نمودار فاز و یک نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست قابل تشخیص است که بیانگر وجود تنها یک ثابت زمانی برای سامانه می‌باشد. این مشاهدات حاکی از آن است که فرآیند خوردگی عمدتاً توسط لایه رویین تشکیل شده روی سطح کنترل می‌شود و پدیده‌های جانبی نظیر نفوذ یا واکنش‌های القایی نقش قابل توجهی در رفتار امپدانس سیستم ندارند. مدار معادل الکتریکی مناسب برای توصیف این رفتار، از یک مقاومت اهمی (R_1) معادل مقاومت الکترولیت، به صورت سری با یک شاخه موازی شامل یک المان فاز ثابت (CPE) و یک مقاومت پلاریزاسیون (R_2) تشکیل شده است (نمایش داده شده در شکل‌های ۴ و ۵). استفاده از المان فاز ثابت (CPE) به جای خازن ایده‌آل، به دلیل ناهموازی سطح الکتروود، توزیع ناهمگون میدان الکتریکی و انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل در سطح ناهموار فولاد انجام می‌گیرد. مقادیر Q (همان CPE-T) و n (همان CPE-P) که در جدول ۳ گزارش شده‌اند، به ترتیب معرف ضریب تناسب و توان تصحیح‌گر انحرافات در این المان هستند.

برای تبدیل CPE به یک ظرفیت خازنی مؤثر (C_{eff}) که قابل قیاس با ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) باشد، از رابطه استاندارد زیر استفاده می‌گردد:

$$C_{dl} = Q \times (\omega_{max})^{n-1} \quad (2)$$

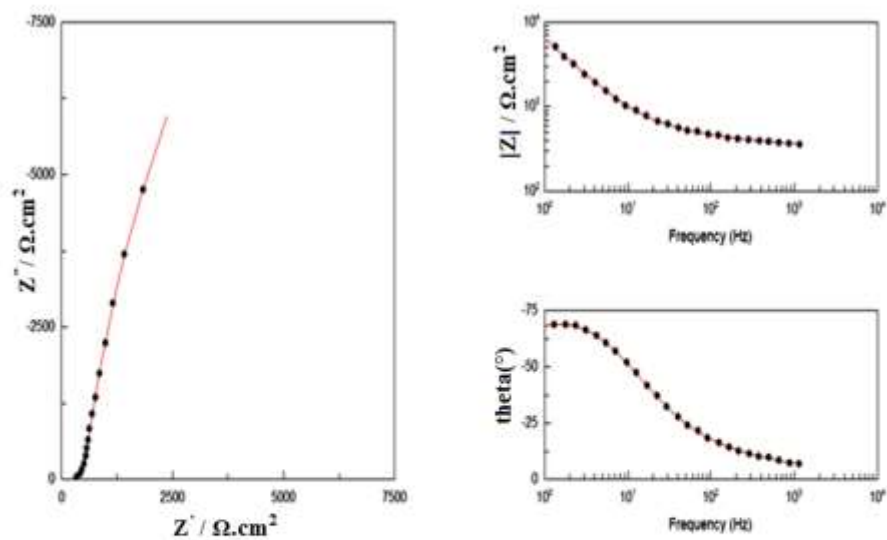
که در این رابطه، ω_{max} فرکانس زاویه‌ای متناظر با بیشینه قسمت موهومی امپدانس است [۱۸]. با اعمال این رابطه بر داده‌های جدول ۳، مقادیر ظرفیت محاسبه‌شده برای هر دو محیط در محدوده ۱ تا ۲۰ میکروفاراد بر سانتیمتر مربع قرار می‌گیرند که به وضوح این مقادیر را در محدوده ظرفیت خازنی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی (نه پوشش ضخیم پلیمری و نه نفوذ) طبقه‌بندی می‌کند. این یافته با نتیجه یک ثابت زمانی مطابقت کامل دارد و نشان می‌دهد که مدار معادل تک شاخه‌ای ساده ($R(Q(R))$) به خوبی قادر به مدلسازی رفتار خوردگی فولاد ۳۰۴ در این دو محیط اسیدی است. مقایسه مقادیر (R_2) مقاومت پلاریزاسیون در جدول ۳ نشان می‌دهد که مقاومت پلاریزاسیون در گلی‌اکسیلیک اسید (۸۹۴۳/۹ اهم بر سانتیمتر مربع) به مراتب بیشتر از اگزالیک اسید (۵۴۹۸/۳ اهم بر سانتیمتر مربع) است که خود دلیلی بر سرعت خوردگی بسیار پایین‌تر فولاد در محیط گلی‌اکسیلیک اسید می‌باشد. این نتیجه با داده‌های حاصل از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز هماهنگی کامل دارد. لازم به ذکر است که، که در برخی نقاط نمودار نایکوئیست گلی‌اکسیلیک، انحراف از نیم‌دایره کامل (به‌ویژه در فرکانس‌های پایین) قابل مشاهده است که می‌تواند ناشی از وجود حداقل دو ثابت زمانی (مربوط به لایه دوگانه و لایه اکسیدی سطح) باشد. از سوی دیگر، بازه فرکانسی انتخابی ممکن است برای تفکیک کامل این ثابت‌ها در فرکانس‌های بس‌پایین، کافی نبوده باشد. مدار معادل به صورت دو شاخه موازی R-CPE بازطراحی و دوباره فیت می‌شود، که با وجود مشاهده یک قله غالب در نمودار فاز، انحرافات موجود در فرکانس‌های پایین نشان‌دهنده حضور ثابت زمانی دوم است و انجام آزمون در فرکانس‌های پایین‌تر (مثلاً تا ۱ میلی‌هرتز) برای مطالعات آینده توصیه می‌شود.

جدول ۳: مقادیر عناصر مدار معادل الکتریکی توصیف کننده رفتار خوردگی فولاد ۳۰۴ در دو محیط خورنده

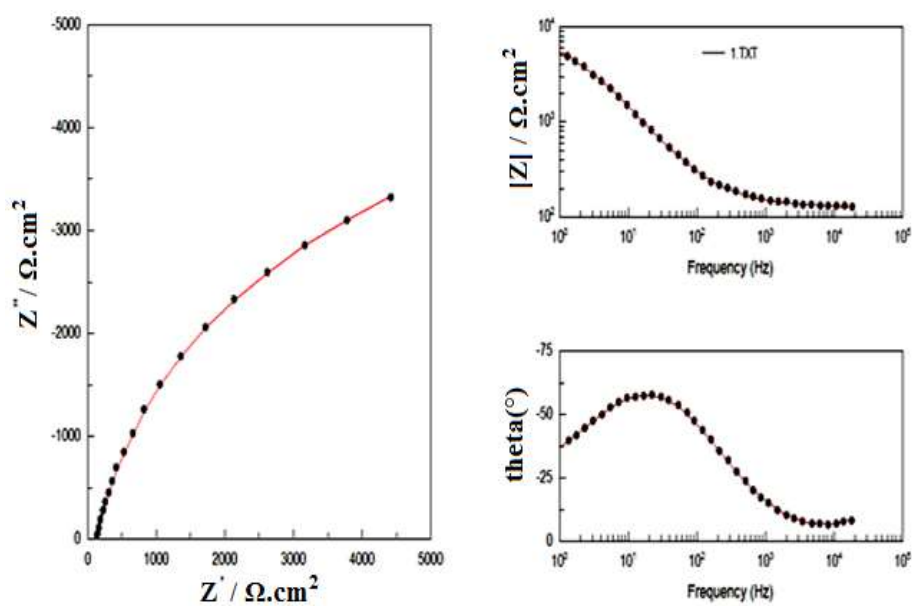
عنصر مدار	$R_1(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE1-T	CPE1-P	$R_2(\Omega \text{ cm}^2)$
گلی‌اکسیلیک اسید	۳۸۶/۳	۰/۰۰۰۰۳۸۱۹۳	۰/۸۱۵۴۳	۳۶۲۰
اگزالیک اسید	۱۲۸/۲	۰/۰۰۰۰۲۷۴۵	۰/۷۷۴۵۷	۸۹۴۳

۳-۳-۲- نمودار نایکوئیست، بد- مقدار و بد- فاز فولاد ۳۰۴ در محیط اگزالیک اسید

شکل ۵، نمودارها و مدار معادل توصیف کننده را نشان می‌دهد که مشابه حالت قبل در محلول اگزالیک اسید ۰/۱ نیز فولاد ۳۰۴ یک ثابت زمانی نشان می‌دهد. ولی در محیط اگزالیک اسید مقاومت پلاریزاسیون کمتر از محیط گلی‌اکسیلیک اسید است که این خود شاهی بر کم بودن سرعت خوردگی فولاد ۳۰۴ در گلی‌اکسیلیک اسید نسبت به اگزالیک اسید است.



شکل ۴. نمودار نایکوئیست، بد و بد فاز فولاد آستنیتی ۳۰۴ در محیط گلی اکسیلیک اسید ۰/۵ مولار



شکل ۵. نمودار نایکوئیست، بد - مقدار و بد - فاز و مدار معادل الکتریکی بکار رفته، برای فولاد ۳۰۴ در محیط اگزالیک اسید.

برای یک فلز پوشش داده شده با یک پوشش پلیمری یا فلزی که در سطح آن یک لایه رویین تشکیل شده است دارای دو ثابت زمانی بوده و بنابراین دو حلقه RC در مدار معادل الکتریکی و دو نیم دایره در نمودار نایکوئیست تشکیل می‌دهد. مدار معادل برای الکتروود کار فولاد زنگ‌زن آستینیتی نوع ۳۰۴ که در این تحقیق بکار رفته دارای دو حلقه RC پس دو ثابت زمانی دارند. به طور معمول در این سیستم‌ها ثابت زمانی ظاهر شده در فرکانس‌ها بالا مربوط به پوشش یا لایه رویین و ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس‌های پایین مربوط به پدیده خوردگی فلز است. برای تعیین تعداد و محل ظاهر شدن ثابت‌های زمانی و برای اطمینان و دقت بیشتر باید حتماً از نمودارهای بد و بد-فاز استفاده کرد. در نمودارهای بد ثابت زمانی نقطه‌ای با شیب منفی یک است و در روی نمودار بد-فاز نقطه شکست منحنی نشان دهنده نقطه ظاهر شدن ثابت زمانی است. برای تشخیص اینکه کدام یک از عناصر فاز ثابت یا مقاومت‌های موجود در مدار معادل مربوط به لایه دوگانه الکتریکی فلز و کدام مربوط به پوشش رویین سطح فلز است می‌توان از تقریب‌های زیر استفاده کرد:

۱: ثابت‌های زمانی مربوط به پدیده خوردگی مقدار ظرفیت حدود 1 F.cm^{-2} تا $20 \mu\text{F.cm}^{-2}$ دارند [۱۹].

۲: ثابت زمانی مربوط به پوشش‌ها و لایه‌های رویین نوعاً مقدار ظرفیت در مقیاس نانو ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) دارند [۲۰].

۳: ثابت‌های زمانی نشان‌دهنده تشکیل لایه‌های اکسیدی است مقادیر ظرفیت در مقیاس 1000 F.cm^{-2} دارند [۲۱].

۴: در نهایت مقادیر ظرفیت بزرگتر یا در حدود 100 F.cm^{-2} نشان‌دهنده بروز پدیده نفوذ همراه با خوردگی فلزی است [۲۲].

$$C_{dl} = A_{dl}(\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (3)$$

A_{dl} همان CPE-T و α نیز CPE-P است که از فیت کردن داده‌ها حاصل می‌شود. ω_{max} نیز فرکانسی است که در آن قسمت موهومی امپدانس بیشترین مقدار را دارد و با رسم $Z'' - Z'$ نسبت به فرکانس بدست می‌آید. بنابراین با استفاده از این رابطه مقادیر CPE-T بدست آمده از تک‌تک مدارات معادل الکتریکی برای الکتروود کار در هر کدام از محیط‌های بکار رفته در آزمایش را تبدیل به مقادیر واقعی ظرفیت خازنی می‌کنیم و با استفاده از تقریب‌های بالا آنها را به صورت C_{dl} و C_{pass} مرتب می‌کنیم. در مورد دو محیط خورنده اگزالیک اسید و گلی اکسیلیک اسید CPE-1 مربوط به ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی الکتروود کار و CPE-2 مربوط به فیلم رویین تشکیل شده در سطح فلز است.

R_1 که در مدارات الکتریکی آورده شده است، دربردارنده تمام مقاومت‌های اهمی بین الکتروود مرجع و الکتروود کار در سیستم اندازه‌گیری شده می‌باشد [۲۳-۲۷] و معمولاً از آن بعنوان مقاومت محلول یاد می‌شود. مقاومت موازی با C_{dl} مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد که شعاع دایره مربوط به پدیده خوردگی در نمودار نایکوئیست را تعیین می‌کند. مقاومت پلاریزاسیون در تکنیک‌های DC از شیب منحنی پتانسیل-جریان در پتانسیل خوردگی محاسبه می‌شود. در طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت پلاریزاسیون به صورت مقدار امپدانس حقیقی در حد فرکانس صفر تعریف می‌شود. البته این تعریف در شرایطی درست است که در سیستم رفتار شبه القایی مشاهده نشود. مقاومت محلول (R_1) به هدایت یونی الکتروولیت وابسته

است. اگرچه غلظت گلی اکسیلیک اسید (۰/۵ مولار) بیشتر از اگزالیک اسید (۰/۱ مولار) است، اما ویسکوزیته بالاتر و همچنین ثابت دی الکتریک کمتر و ساختار شیمیایی متفاوت گلی اکسیلیک اسید (که یک آلدئید-اسید است و یون‌های کمتری تولید می‌کند) باعث کاهش تحرک یونی و در نتیجه افزایش R_1 می‌شود.

پیشنهاد برای پژوهش‌های آتی: بررسی تأثیر دما، غلظت و وجود یون‌های مزاحم (مانند کلرید) بر پایداری لایه رویین در هر دو محیط، و همچنین مطالعه خوردگی حفره‌ای در پتانسیل‌های فرارویین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌تواند به درک عمیق‌تری از مکانیسم‌های خوردگی موضعی در این تحقیقات کمک کند

۳-۴- نتیجه‌گیری نهایی و توصیه کاربردی

در این پژوهش، رفتار خوردگی و سازوکار تشکیل لایه رویین بر روی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع ۳۰۴ در دو محیط اسیدی اگزالیک اسید (۰/۱ مولار) و گلی اکسیلیک اسید (۰/۵ مولار) با به‌کارگیری تکنیک‌های پتانسیل سنجی مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. مقایسه نتایج حاصل، تفاوت‌های معناداری را در مکانیسم رویین‌شدگی و سرعت خوردگی در این دو محیط اسیدی آشکار ساخت که به‌شرح زیر قابل جمع‌بندی است:

۱- رفتار پتانسیل مدار باز (OCP)

ثابت تغییرات پتانسیل مدار باز به مدت ۳۶۰۰ ثانیه نشان داد که در هر دو محیط، پتانسیل با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت‌تر حرکت کرده و در نهایت به یک مقدار پایدار می‌رسد. این الگو حاکی از تشکیل یک لایه رویین (اکسیدی/هیدروکسیدی) بر روی سطح فلز در تماس با هر دو اسید است. با این حال، پایداری نهایی پتانسیل در گلی اکسیلیک اسید در بازه زمانی کوتاه‌تری حاصل شد که بیانگر سینتیک سریع‌تر تشکیل لایه محافظ در این محیط می‌باشد.

۲- رفتار پلاریزاسیون آندی

بر اساس منحنی‌های پلاریزاسیون، فولاد ۳۰۴ در هر دو محیط، رفتار فعال-رویین از خود نشان داد؛ اما تفاوت اساسی در تعداد و گستردگی نواحی رویین مشاهده گردید

در اگزالیک اسید، دو ناحیه رویین قابل تشخیص بود. یک ناحیه شبه پایدار در پتانسیل حدود ۰/۱۸- ولت که به تشکیل لایه ناپایدار اگزالات فریک (FeC_2O_4) نسبت داده شد و یک ناحیه رویین پایدار در گستره پتانسیلی وسیع‌تر که ناشی از تشکیل لایه اکسیدی غنی از کروم و آهن ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) می‌باشد.

در گلی اکسیلیک اسید، تنها یک ناحیه رویین پایدار مشاهده گردید که نشان‌دهنده عدم تشکیل لایه اگزالاتی شبه پایدار در این محیط است. همچنین پهنای ناحیه رویین پایدار در گلی اکسیلیک اسید به صورت قابل توجهی بیشتر از اگزالیک اسید تعیین گردید که نشان‌دهنده پایداری بالاتر لایه رویین در بازه پتانسیلی گسترده‌تر است.

۳- پارامترهای کمی پلاریزاسیون

مقادیر استخراج‌شده از منحنی‌ها نشان داد که پتانسیل خوردگی در گلی اکسیلیک اسید حدود $0/016$ ولت مثبت‌تر از اگزالیک اسید است که بیانگر تمایل کمتر به انحلال خودبه‌خودی می‌باشد. هرچند چگالی جریان خوردگی در گلی اکسیلیک اسید اندکی بیشتر برآورد شد، اما پتانسیل شروع رویین‌شدگی در این محیط حدود $0/056$ ولت منفی‌تر بود که نشان می‌دهد فرآیند تشکیل لایه رویین در پتانسیل‌های پایین‌تری آغاز شده و سطح فلز سریع‌تر در برابر خوردگی محافظت می‌شود. همچنین چگالی جریان رویین (پسیو) در گلی اکسیلیک اسید کمتر از اگزالیک اسید محاسبه گردید که مؤید نرخ انحلال پایین‌تر در حالت رویین است.

۴- نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

تحلیل نمودارهای نایکوئیست و بد در بازه فرکانسی مربوطه و به کارگیری مدار معادل مناسب (شامل دو شاخه موازی R-CPE برای تفکیک بهتر ثابت‌های زمانی در فرکانس‌های پایین)، نشان داد که:

مقاومت پلاریزاسیون (R_2) در محیط گلی اکسیلیک اسید به میزان چشمگیری (حدود 3620 اهم بر سانتیمتر مربع) بیشتر از اگزالیک اسید (حدود 5498 اهم بر سانتیمتر مربع) است که به وضوح حاکی از سرعت خوردگی بسیار پایین‌تر و عملکرد محافظتی مؤثرتر لایه رویین در این محیط است، مقاومت الکترولیت (R_1) در گلی اکسیلیک اسید به دلیل ویسکوزیته بالاتر و تحرک یونی کمتر، بیشتر از اگزالیک اسید اندازه‌گیری شد. مقادیر ظرفیت خازنی مؤثر محاسبه‌شده از المان فاز ثابت (CPE) در هر دو محیط در محدوده مربوط به لایه دوگانه الکتریکی قرار گرفت که گویای کنترل فرآیند خوردگی توسط لایه رویین سطحی (و نه پدیده نفوذ) می‌باشد. با این حال، انحرافات جزئی در فرکانس‌های بسیار پایین، ضرورت انجام آزمون‌های تکمیلی در بازه فرکانسی وسیع‌تر را برای مطالعات آینده آشکار می‌سازد. جدول ۴، درصد اختلاف میان داده‌های تجربی و نتایج فیت را به طور کاملاً واضح بیان می‌کند، که اختلاف قابل‌ذکری میان داده‌های تجربی و نتایج فیت وجود ندارد و مدار معادل به درستی بیانگر رفتار خوردگی این آلیاژ در دراین دو محیط خورنده است.

جدول ۴: درصد اختلاف میان داده‌های تجربی و نتایج فیت مقادیر عناصر مدار معادل الکتریکی توصیف‌کننده رفتار خوردگی فولاد ۳۰۴ در دو محیط

عنصر مدار	$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	CPE1-T	CPE1-P	$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$
گلی اکسیلیک اسید	۱/۶۰	۳/۱۳	۰/۹۹	۱۱/۷۷
اگزالیک اسید	۰/۹۱	۲/۴۹	۰/۶۱	۳/۳۸

با تجمیع شواهد حاصل از هر سه تکنیک الکتروشیمیایی و با استناد به مقادیر کمی اصلاح شده، به وضوح مشخص گردید که محیط گلی اکسیلیک اسید در مقایسه با اگزالیک اسید، تهاجم خوردگی کمتری بر روی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۰۴ داشته و لایه رویین تشکیل شده در این محیط از پایداری و مقاومت بالاتری برخوردار است.

بنابراین، استفاده از ظروف و مخازن ساخته شده از فولاد ۳۰۴ برای نگهداری و ذخیره سازی محلول های حاوی گلی اکسیلیک اسید به مراتب مناسب تر از اگزالیک اسید ارزیابی می شود و کاربرد این آلیاژ برای نگهداری اگزالیک اسید (به ویژه در غلظت های بالا و در بازه های پتانسیلی بحرانی) بدون پوشش های محافظ تکمیلی، توصیه نمی گردد.

۴- تقدیر و تشکر

تقدیر و تشکر ویژه از گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج و گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان دارم که با مشارکت هر دو دانشگاه و در اختیار قرار دادن آزمایشگاه تحقیقاتی ما را در به سر انجام رساندن این تحقیق یاری رساندند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Liao, H., Chi, P., You, L., Hu, J., Cheng, L., & Zhang, Q. (2026). The mechanism of double pulsed current on improving microstructure and enhancing corrosion resistance of underwater welded 304 stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 348, 119196
- [2] Yadav, L.K., Kumar, A., Anand, A., Misra, J. P., & Tyagi, R. (2026). Microstructural, Mechanical, and Corrosion Behavior of Monel 400 Cladding on Stainless Steel 304 via Cold Metal Transfer. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-15
- [3] Chen, S., Wang, K., Wang, W., Peng, J., & Guo, L. (2026). Effects of copper on localized corrosion behavior of stainless steel 304 in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Communications*, article inpress
- [4] Pouretedal, H.R., Mahbob, S., & Damiri, S. (2026). Synergistic effect of additives of thiourea and p-phenylenediamine in a thiosulfate-based bath on the characterization of silver coating on stainless steel-304, *Applied Chemistry Today*, (Article in press) DOI:10.22075/chem.2026.40849.2436
- [5] Ehsani, A., & Hadi, M. (2017) Electrochemical study of inhibitory effect of new oxazol compound on stainless steel corrosion in acidic solution, *Applied Chemistry Today*, 43(12), 185-192.
- [6] Pouretedal, H.R., Azimi, A., & Mahbob, S. (2023) The effect of ethylene glycol and diethylene glycol additives on the quality of nickel coating on stainless steel substrate by electrodeposition method, *Applied Chemistry Today*, 68 (18) 145-160.
- [7] Seyed Razi, S.M. (2003). Corrosion Control in Industries, (Vol. 3). Corrosion Monitoring and Measurement, Case Study Design, Iranian Corrosion Association, Final Chapter. (in Persian).
- [8] Ochoa, J.R., De-Diego, A., & Santaolalla, J. (1993). Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode. *Journal of applied electrochemistry*, 23, 905-909.

- [9] Scott, A., & Colbourne, A.P. (1990). A study of glyoxylic acid synthesis in an undivided cell. *Electrochimica Acta*, 3, 35, 621- 623.
- [10] Min-Su, H., Kwang-Hu, J. Ye-Jin, Y., Il-Cho, P., Ki-Chul, K., Bum-Chul, S., Ju-Hyun, P., & Seong-Jong, K. (2017). Corrosion Damage Characteristics of STS 304 for the Nuclear Power Plant with Chemical decontamination Conditions in Permanganic and Oxalic Acid, *Journal of the Korean Society of Surface Science and Engineering*.
- [11] Bockris, H., & Reddy, K.N. (2000) Modern electrochemistry, fundamentals and electroincs, second edition, kluwer academic publ., 2A.1080.
- [12] Evans V. R. (1984). Metullic corrosion, passivity and protection. Edward Arnold, P37.
- [13] Jones, F. (1957). *Chem. And Ind. (Rev.)*, 1050.
- [14] Wiersma, B. J. (2004). Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in oxalic acid, WSRC-TR-00441(U).
- [15] Velea, L., Alpuche, M. A., Graves-Brook, M. K., & Wipf, D. O. (2005). *Journal of electroanal. Chemistry*, 578, 45-53.
- [16] Hamadou, L., Kadri, A., & Benbrahim, N. (2005). Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy, *Applied surface science*, 252, 1510-1519.
- [17] Wang Q. J., Zheng, M. S., & Zhu, J. W. (2009). Semi-conductive properties of passive films formed on copper in chromate solutions, *Thin solid films*, 517, 1995-1999.
- [18] Ehteshamzadeh, M. (2006). Introduction to the Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Corrosion Studies, Kerman University Press.
- [19] Bard, A. J., & Falkner, L. R. (1980). Electrochemical methods: fundamentals and applications, *John wiley Inc. New York*, p.328.
- [20] Tait, W. S. (1989). *Journal of Coating Technology*, 61, 57.
- [21] Tait, W. S., Handrich, K. A., Tait, S. W., & Martin, J.W. (1993). Analyzing and interpreting electrochemical impedance spectroscopy data from internally coated steel aerosol containers, *ASTM, STP 1188*, 428-437.
- [22] Murray, J. N., Moran P. J., & Gileai, E. (1988). Utilization of the specific pseudocapitance for determination of the area of corroding steel surfaces, *Corrosion*, 44(8), 533.
- [23] Pardo, A., Marino, M. C., Cog, A. E., & Viejo, R. (2008). Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corrosion Science*, 50, 780-794
- [24] Liao, Q., Sun, J., & Gao, L. (2008). Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃, *Carbon*, 46, 553.
- [25] Ningshen, S., Kamachi Mudali, U., Amarendra, G., & Raj, B. (2009). Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 51, 322-329.

- [26] Rashid, S., Arab, A., & Faraji, S. (2025). Investigating the corrosion resistance of coated steel with Ni-W-P nanocomposites prepared by electroless method, *Applied Chemistry Today*, 74(20), 161-174.
- [27] Moharreri, M.M., Sattarzadeh, E., Kakaei, S., Ghaffari, M., & Aghazadeh, M. (2021). Investigation of reducing corrosion of steel in hydrochloric acid medium in the presence of inhibitory agent based on iron oxide nanoparticles, *Applied Chemistry Today*, 2021, 61(16), 39-50.