

# رفتار الکتروشیمیایی فولاد دوفازی ۲۲۰۵ در pH های مختلف در حضور یون کلراید

مینا ابراهیمی<sup>۱\*</sup>، ایمان دانایی<sup>۲</sup>، هادی اسکندری<sup>۳</sup>، منصور فرزام<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده مهندسی نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت

<sup>۳</sup> استادیار دانشکده مهندسی نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت

<sup>۴</sup> دانشیار دانشکده مهندسی نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت

\* نویسنده مسئول: m.ebrahimi9271@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۲۶

## چکیده

رفتار الکتروشیمیایی فولاد دوفازی ۲۲۰۵<sup>۱</sup> در محلول‌های اسیدی، خنثی و بازی در حضور محلول سدیم کلرید (NaCl) ۳/۵٪ بررسی شد. بدین منظور از آزمون‌های الکتروشیمیایی مختلف از جمله نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای<sup>۲</sup>، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> و اندازه‌گیری ظرفیت (آزمون مات‌شاتکی)<sup>۴</sup> استفاده شد. همچنین، ویژگی‌های سطح و مکان‌های شروع خوردگی حفره‌ای در این فولاد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> بررسی شد. با توجه به نمودارهای مات‌شاتکی، لایه‌ی روئین تشکیل شده بر سطح فولاد دوفازی رفتار نیمه‌هادی از نوع n و p (ساختار دولایه) را نشان می‌دهد. برای محلول‌های اسیدی و خنثی در محدوده پتانسیلی ۰/۴ تا ۰/۴ ولت و برای محلول‌های بازی در محدوده پتانسیلی از ۰/۱ تا ۰/۳۵ ولت رفتار نیمه‌هادی از نوع n را نشان داد. رفتار نیمه‌هادی P، برای محلول‌های اسیدی و خنثی در محدوده پتانسیلی از ۰/۴ تا ۰/۷ ولت و برای محلول‌های بازی از ۰/۴ تا ۰/۱ ولت و از ۰/۳۵ تا ۰/۷ ولت مشاهده شد. نتایج نشان داد که pH نقش مهمی در پایداری لایه‌ی روئین<sup>۶</sup>، پروسه انتقال بار و وقوع خوردگی حفره‌ای دارد. کاهش مقدار pH در محلول‌های اسیدی موجب از دست رفتن جرم شده و در محلول‌های بازی، شرایط مناسبی برای تشکیل لایه‌ی روئین با رفتار حفاظتی بهتر فراهم می‌کند. رفتار حفاظتی بهتر به واسطه‌ی افزایش ضخامت لایه‌ی روئین و چگالی عیوب کمتر در این لایه است. لایه‌ی اکسیدی در pH=۱۰، به علت وجود بزرگترین محدوده روئین، کمترین چگالی جریان لایه‌ی روئین و بالاترین مقاومت پلاریزاسیون، پایداری بیشتری را در محلول سدیم کلرید نشان می‌دهد.

**کلمات کلیدی:** فولاد زنگ‌نزن دوفازی، لایه‌ی روئین، نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای، امپدانس، مات‌شاتکی؛

1 - Duplex Stainless steel

2 - Cyclic polarization curves

3 - Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

4 - Mott - Schottky approach

5 - Scanning Electron Microscopy (SEM)

6 - Passive film

# The Electrochemical Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel with Different pH in the Presence of Chloride

M. Ebrahimi<sup>1\*</sup>, I. Danaee<sup>2</sup>, H. Eskandari<sup>3</sup>, M. Farzam<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M. Sc, Inspection Engineering, Petroleum University of Technology

<sup>2</sup> Associate Professor, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology

<sup>3</sup> Assistant Professor, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology

<sup>4</sup> Associate Professor, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology

\* Corresponding Author: m.ebrahimi9271@gmail.com

Submission: 2017, 08, 13      Acceptance: 2018, 04, 15

## Abstract

The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in acidic, neutral and alkaline solutions with different pH values in the presence of 3.5% NaCl was evaluated by different techniques: cyclic potentiodynamic measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and capacitance measurements (Mott-Schottky approach). In addition the surface morphology and the site of pitting nucleated preferentially of the duplex stainless steel was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Mott-Schottky analysis revealed that passive films formed on duplex stainless steel, behaved as n-type and p type semiconductor (double structure). In neutral and acidic solutions, n-type semiconductor behavior was in the potential range of -0.4 up to 0.4V. Similar behavior in alkaline solutions in the potential ranges of 0.1 to 0.35V happened; but p-type semiconductor behavior for the potential range of around 0.4 to 0.7V in acidic and neutral solutions and of -0.4 to 0.1V and 0.35 to 0.7V for alkaline solutions happened. The results indicated that the pH play important roles in the evolution of the film resistance, charge transfer processes and the occurrence of pitting. In acidic solutions the decrease of pH value caused more weight loss and in alkaline solutions, decreasing the solution pH offered better conditions for forming passive films with higher protection behavior, due to the growth of a much thicker and less defective film. At pH 10, almost largest passive range, smallest passive current density and highest polarization resistance; the most stable passive film was produced.

**Keywords:** Duplex Stainless Steel, Passive, Mott-Schottky, EIS, Cyclic Polarization Curve;

## ۱ - مقدمه

فولاد زنگ نزن ۲۲۰۵ دوفازی (DSS) از دو فاز فریتی و آستنیتی تشکیل شده است. آلیاژ این فولاد ۲۲٪ کروم و ۳٪ مولیبدن و ۵-۶٪ نیکل دارد [۱]. فولادهای دوفازی به علت داشتن هم‌زمان خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی عالی، به طور گسترده‌ای در سازه‌های دریایی، صنایع شیمیایی و نیروگاه‌ها استفاده می‌شوند. مقاومت عالی به خوردگی نتیجه‌ی تشکیل لایه محافظ نازک و چسبنده بر سطح است. ضخامت این لایه معمولاً کمتر از ۵ nm می‌باشد [۲]. روئین شدن یکی از عوامل موثر بر مقاومت فولادهای زنگ‌نزن در برابر خوردگی است. در واقع روئین شدن را می‌توان به صورت وضعیت نسبتاً غیرفعال در نظر گرفت، که در آن فلز رفتار بسیار نجیب‌تری نشان می‌دهد. تحقیق و بررسی رفتار الکتروشیمیایی فلزاتی که قابلیت روئین شدن دارند، رفتار خوردگی این لایه را آشکار می‌کند [۳]. رفتار الکتروشیمیایی لایه‌ی روئین به دما، pH، زمان، ترکیب شیمیایی الکترولیت و رفتار نیمه‌هادی آن در بسیاری از موارد بستگی دارد [۲، ۷-۴]: زیرا تشکیل لایه، انحلال و خرابی آن همگی شامل جابه‌جایی الکترون‌ها و یون‌ها از سطح فلز به سمت لایه‌ی روئین یا از محلول به سمت این لایه است. علاوه بر این، واکنش‌های انتقالی الکترون که در سطوح دارای لایه‌ی روئین اتفاق می‌افتد وابستگی شدیدی به ویژگی‌های الکترونیکی این لایه‌ها دارند [۸]. بررسی رفتار لایه‌ی روئین به‌طور رسمی توسط ساتو<sup>۱</sup> آغاز شد. ساتو [۹] خواص الکترونیکی لایه‌ی روئین را مطرح کرد و آن‌ها را با توجه به نوع ناخالصی‌ها به اکسیدهای نوع n و نوع p دسته‌بندی نمود؛ زیرا ویژگی‌های خاص نیمه رسانا به ناخالصی‌هایی<sup>۲</sup> که به آن اضافه می‌شوند، بستگی دارد [۱۰]. طبق مدل عیوب نقطه‌ای<sup>۳</sup> [۱۱]، دهنده‌ها<sup>۴</sup> و گیرنده‌های الکترون در لایه‌های روئین شامل جای‌خالی‌های کاتیونی، جای‌خالی‌های آنیونی، و فلزهای بین‌نشین جز عیوب (ناخالصی‌ها) محسوب می‌شوند. جای‌خالی‌های کاتیونی گیرنده الکترون هستند در نتیجه لایه‌ی حفاظتی را به صورت نوع p ناخالص می‌کنند. جای‌خالی‌های آنیونی (جای‌خالی‌های اکسیژنی) دهنده الکترون هستند و نتیجه ناخالص شدن از نوع n است. اگر اتم‌های بین‌نشین تمایل به گرفتن الکترون داشته باشند، در واقع می‌توانند به عنوان گیرنده‌ی فعال عمل کنند؛ اما اگر اتم‌های بین‌نشین تمایل به دادن الکترون داشته باشند، می‌توانند دهنده‌ی فعالی باشند. هر چند این

مورد آخر به ندرت در طبیعت رخ می‌دهد [۸]. لایه محافظ به شدت چسبنده و از نظر شیمیایی پایدار است اما به علت فعالیت یون‌های مهاجم مانند آنیون‌های کلریدی، تخریب موضعی در لایه‌ی روئین می‌تواند در بسیاری از عیوب سطحی رخ دهد [۱۲]. بینچی<sup>۵</sup> [۱۳] دریافت سطوحی که لایه‌ی روئین از نوع n دارند، نسبت به لایه‌های روئین از نوع p، تعداد حفره بیشتری در سطح دارند. او دریافت که لایه معیوب اکسیژنی (نیمه رسانایی از نوع n) می‌تواند شرایط مساعدی را برای جوانه‌زنی و پیشرفت خوردگی حفره‌ای فراهم کند؛ درحالی‌که لایه معیوب فلزی (نیمه رسانایی از نوع p) کمتر در معرض حمله‌ی حفره‌ای است. رفتار نیمه‌هادی لایه‌ی روئین برای فولادهای زنگ نزن و دیگر آلیاژهایی با پایه آهن - کروم و آهن - کروم - نیکل، اغلب ساختار دوگانه‌ای را نشان می‌دهد، با ناحیه داخلی که ذرات از اکسیدهای کروم تشکیل شده و ناحیه خارجی که به طور عمده غنی از اکسیدهای آهن است [۱۴]. با توجه به اینکه مقاومت به خوردگی عالی فولادهای زنگ‌نزن به خواص حفاظتی لایه‌های روئین بستگی دارد، بیشتر تحقیقات بر شناخت این لایه‌ها متمرکز شده است. فتاح‌الحسینی<sup>۶</sup> [۱۵] رفتار لایه‌ی روئین فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۲۱ را در محلول ۰/۵ مولار اسیدسولفوریک به وسیله آزمون مات شاتکی و مدل عیوب نقطه‌ای بررسی کرد. مونیراتینام<sup>۸</sup> [۱۶] و همکارانش خواص الکتروشیمیایی و نیمه‌هادی لایه‌ی روئین تشکیل شده بر تیتانیوم در محیط کلریدی با pHهای مختلف را نشان دادند. سوزا<sup>۹</sup> [۱۷] و همکارانش رفتار الکتروشیمیایی لایه‌ی روئین فولاد فریتی AISI ۴۰۹، جوانه‌زنی و رشد حفره در این لایه را مطالعه کردند. هدف این تحقیق بررسی رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی لایه‌ی روئین فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pHهای مختلف است. بدین منظور از نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای، طیف‌نگاری الکتروشیمیایی (امپدانس)، اندازه‌گیری ظرفیت (آزمون مات شاتکی) و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

## ۲ - روش تحقیق

ترکیب فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵، که به عنوان الکتروود کار در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ [۱۸]

| عناصر | C Max | Si Max | Mn Max | P Max | S Max | Cr | Ni | Mo  | N    |
|-------|-------|--------|--------|-------|-------|----|----|-----|------|
| wt. % | ۰/۰۳  | ۰/۱    | ۰/۲    | ۰/۰۳  | ۰/۰۱۵ | ۲۲ | ۵  | ۳/۲ | ۰/۱۸ |

1 - sato

2 - Doping

3 - Point Defect Model(PDM)

4 - Donor

5 - Acceptor

6 - Bianchi

7 - A.Fattah-alhosseini

8 - Munirathinam

9 - Souza

لایه‌ی فضایی بار (space charge layer) توزیع می‌شوند. وقتی لایه‌ی فضایی بار به‌عنوان لایه‌ی مانع نشان داده شود، رابطه‌ی بین ظرفیت و پتانسیل از رابطه‌ی مات شاتکی پیروی می‌کند [۲۶، ۲۷].

$$1/C_{sc}^2 = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_q} (E - E_{FB} - kT/e) \quad (1)$$

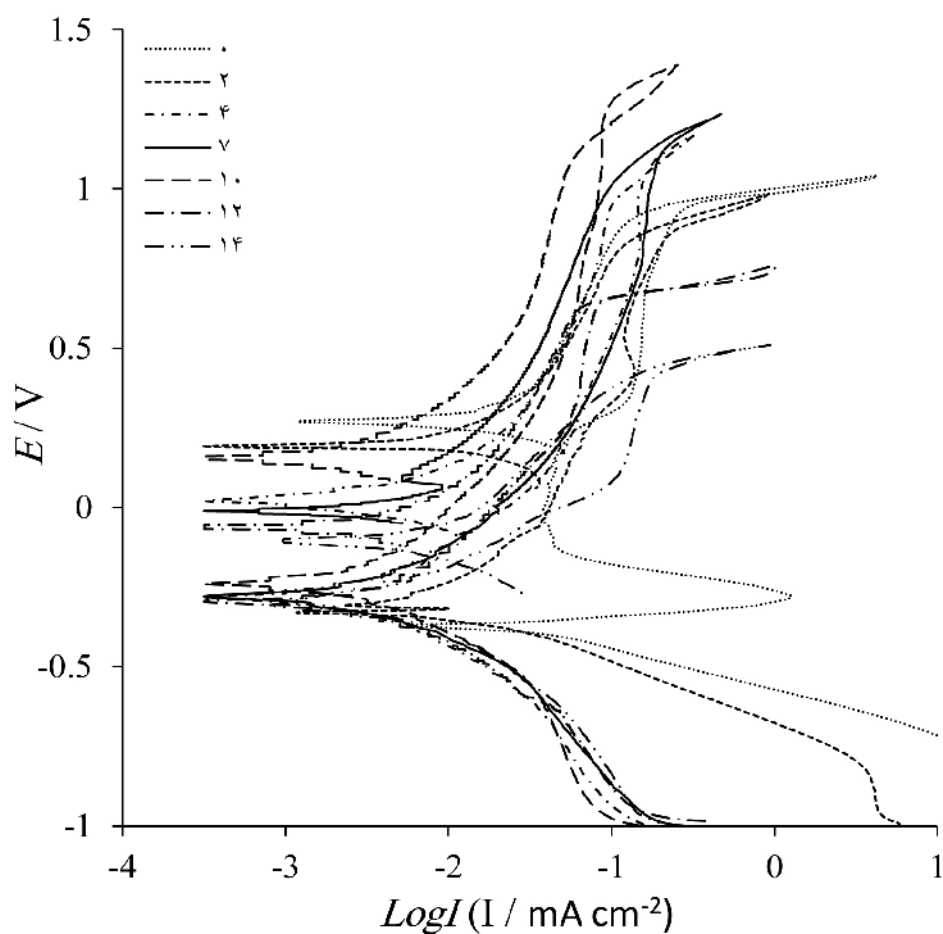
در این رابطه C ظرفیت فصل مشترک لایه‌ی اکسیدی و الکترولیت، E پتانسیل اعمالی، ε ثابت دی الکتریک لایه‌ی اکسیدی (برای آلیاژهای آهن - کروم ۱۵/۶ = ۲۸ [ε])، ε<sub>۰</sub> ضریب گذرگاهی خلا، Nq چگالی حاملان بار (برای دهنده‌ها یا گیرنده‌های بار، بسته به این که نیمه‌هادی از نوع n باشد یا از نوع p)، e بار الکترون (۱۰<sup>-۱۹</sup> × ۱/۶۰۲ -)، k ثابت بولتزمن (۱۰<sup>-۱۰</sup> J K<sup>-۱</sup> × ۱/۳۸ -)، T دمای مطلق و E<sub>fb</sub> پتانسیل فلت‌بند است. از رابطه ۱ مشخص است که ظرفیت رابطه‌ی خطی با پتانسیل دارد، یعنی نمودار مات شاتکی چگالی حاملان بار را به وسیله شیب قسمت خطی نمودار و پتانسیل فلت‌بند را به وسیله طول از مبدا آن خط (جایی که C<sup>۲</sup> = ۱ است) می‌دهد [۲۹]. اندازه‌گیری‌های مربوط به نمودارهای مات شاتکی با استفاده از دستگاه EG&G Potentiostat Model PARSTAT در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز در محدوده پتانسیلی -۰/۴ تا ۰/۷ ولت انجام شد. نتایج مات شاتکی با استفاده از نرم افزار اکسل تحلیل شدند. برای مورفولوژی سطح، نمونه‌های فولادی در pH های ۷،۲ و ۱۲، تحت پتانسیل ۱ ولت، در دمای اتاق به مدت ۱۲۰۰ ثانیه به‌طور جداگانه قرار داده شدند. سپس سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM, CamScan, MV2300, Czech) با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳ - نتایج و بحث

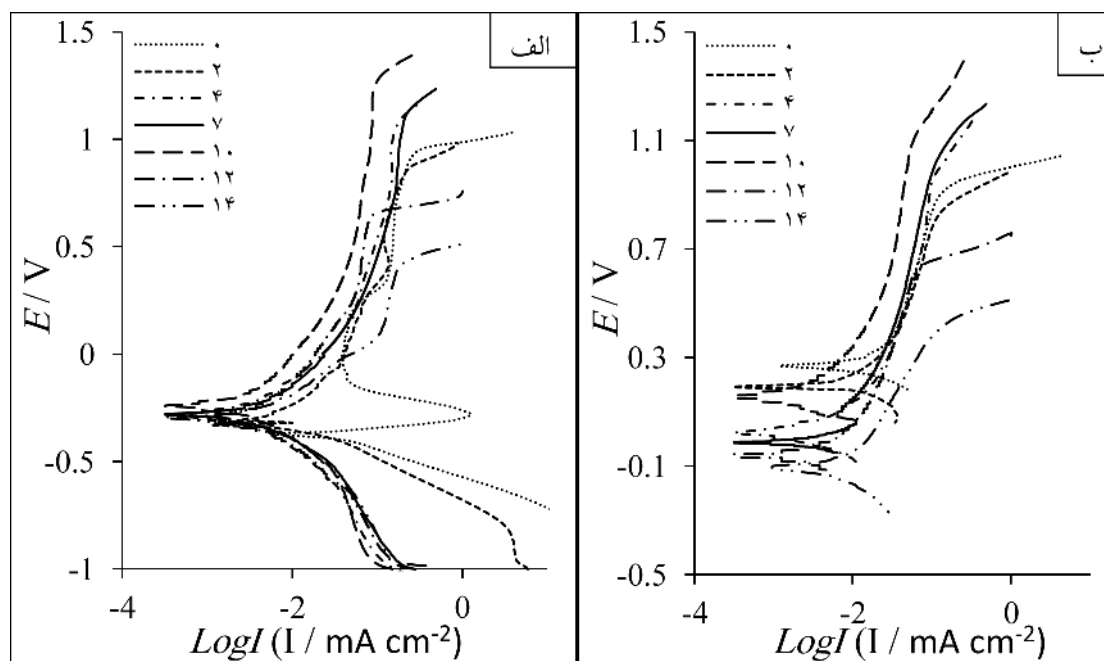
#### ۳-۱ - نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای

شکل ۱، نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای برای فولاد دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید (NaCl) در pH های مختلف را نشان می‌دهد. در شکل ۲ شاخه‌های رفت و برگشت تفکیک شده‌اند.

نمونه‌ها برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی به صورت مکعبی به وسیله دستگاه برش سیم بریده شدند و برای جلوگیری از بروز ترک‌ها یا خوردگی ناشی از آن‌ها در رزین پلی‌استر فرونشاندن شدند. عملیات سنباده‌زنی تا سنباده ۲۰۰۰ قبل از هر آزمایش انجام شد. بعد از پاک کردن و شست‌وشو با آب مقطر، نمونه‌های ساب زده شده فوراً در سل الکتروشیمیایی قرار گرفتند و بعد از آن الکترولیت سل را پر کرد. مساحت ۱ cm<sup>۲</sup> از سطح نمونه‌ها در معرض محلول آزمایش قرار گرفت. برای انجام تمامی آزمون‌ها، از محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ استفاده شد. برای رسیدن به مقدار pH مورد نظر از غلظت‌های مختلف اسید هیدروکلریک و مقادیر مختلف از سدیم هیدروکسید استفاده شد. همه‌ی آزمون‌ها با استفاده از سیستم مرسوم سه الکترودی (الکتروکار، الکتروکد کمکی<sup>۱</sup>، الکتروکد مرجع<sup>۳</sup>) انجام شد. الکتروکد استاندارد کالومل اشباع<sup>۴</sup> به عنوان الکتروکد مرجع و یک میله پلاتینی به عنوان الکتروکد کمکی مورد استفاده قرار گرفت و نمونه آماده شده با استفاده از روش‌هایی که در بالا اشاره شد (مطابق استاندارد ASTM G-5) به‌عنوان الکتروکد کار استفاده شد. لازم به‌ذکر است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکتروکد مرجع گزارش شده است. قبل از همه‌ی آزمایشات ۲۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی صبر شد. نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده‌ی پتانسیلی از -۱ تا ۲ ولت توسط دستگاه ایووم (IviumStat.XR potentiostat) همراه با نرم افزارش ثبت و تحلیل شدند. اندازه‌گیری‌های مربوط به طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در پتانسیل مدار باز با استفاده از EG&G Potentiostat Model PARSTAT در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز و دامنه طول‌موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. با استفاده از نرم افزار ZSimpWin 3.21 داده‌های امپدانس تحلیل شد. جهت بررسی خواص نیمه‌هادی و تعیین نوع لایه‌ی روئین تشکیل شده روی سطح فولاد دوفازی ۲۲۰۵ آزمون مات شاتکی انجام شد. لایه‌ی روئین بسیاری از فلزات خواص نیمه‌هادی دارند. وقتی یک نیمه‌هادی در ارتباط با یک محلول حاوی زوج‌های کاهشی قرار می‌گیرد، بارها بین نیمه‌هادی و فاز محلول جابه‌جا می‌شوند، نیمه‌هادی و محلول هنگامی که تعادل استاتیکی در فصل مشترکشان به وجود می‌آید بار مخالف هم پیدا می‌کنند. بارهای اضافی در نیمه‌هادی در



شکل ۱ - نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای فولاد دوفازی ۲۲۰۵ در محیط سدیم کلرید ۰/۵٪ در pHهای مختلف



شکل ۲ - الف: شاخه‌های رفت نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، ب: شاخه‌های برگشت نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

کمترین چگالی جریان روئین و بیشترین مقاومت پلاریزاسیون را دارد، بنابراین لایه‌ی اکسیدی در این pH بیشترین پایداری در حضور سدیم کلرید را داراست، دلیل آن ممکن است مربوط به تغییرات ترکیب و ساختار لایه‌ی روئین در الکتروود فولادی باشد. کاهش چگالی جریان لایه‌ی روئین بیانگر کاهش عبور و مرور الکترون‌ها و یون‌ها از محلول به این لایه و از لایه به محلول می‌باشد؛ بنابراین انحلال این لایه کاهش و پایداری آن افزایش می‌یابد [۲۰]. پتانسیل حفره‌دار شدن هنگامی رخ می‌دهد که هیسترسیس مثبت ظاهر شود و لایه‌روئین آسیب دیده بعد از  $E_b$  (پتانسیل شکست لایه‌ی روئین) دوباره شکل نگیرد، در این حالت امکان حفره‌دار شدن بالاست [۲۱]. به علت مقاومت به خوردگی حفره‌ای عالی فولاد دوفازی، برای هیچ‌کدام از pH ها هیسترسیس مثبت واضحی مشاهده نمی‌شود بنابراین نمی‌توان پتانسیل حفاظت یا همان پتانسیل روئین شدن مجدد را محاسبه کرد، هرچند حلقه‌ی برگشتی برای نمونه واقع شده در  $pH=10$  واضح‌تر از بقیه است و باتوجه به شکل دارای

پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی، پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، پتانسیل حفره‌زنی ( $E_{pit}$ )، پتانسیل روئین شدن مجدد ( $E_{rp}$ )، جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ )، شیب آندی ( $\beta_a$ ) و شیب کاتدی ( $\beta_c$ ) و نرخ خوردگی (C.R)، به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای، در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که از شکل ۱ و جدول ۲ مشخص است، با افزایش pH از ۰ تا ۱۰، پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تری انتقال یافته است. علت این امر ازدیاد تولید یون‌های هیدروژن در محلول‌هایی با pH کم می‌باشد. [۱۹] با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن در محیط کمتر شده و جریان آندی به واسطه‌ی تشکیل لایه‌ی روئین بر سطح فلز به شدت افت می‌کند؛ همچنین به علت کمتر شدن عبور و مرور الکترون‌ها به واسطه‌ی نیمه‌هادی بودن لایه‌ی روئین و همچنین کاهش غلظت یون‌های هیدروژن، جریان کاتدی نیز کاهش می‌یابد. با توجه به شکل، اندازه محدوده‌ی روئین تا  $pH=10$ ، با افزایش pH افزایش پیدا کرده و بعد از آن کاهش یافته است.  $pH=10$  بزرگترین محدوده‌ی روئین،

جدول ۲ - پارامترهای پلاریزاسیون چرخه‌ای برای فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pH های مختلف

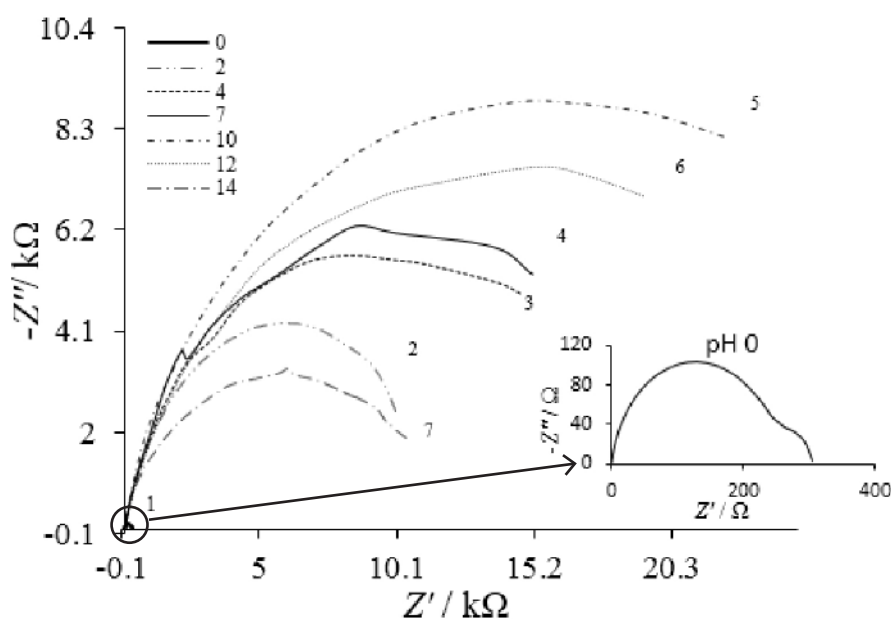
| pH                               | ۰      | ۲      | ۴      | ۷      | ۱۰     | ۱۲     | ۱۴     |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $E_{corr} / \text{mV}$           | -۳۷۲/۳ | -۳۱۶/۸ | -۲۸۶/۲ | -۲۸۴/۹ | -۲۴۲/۹ | -۳۱۹/۵ | -۲۸۴/۲ |
| $E_{pit} / \text{mV}$            | ۹۴۰    | ۸۴۰    | ۱۰۹۰   | ۱۱۳۰   | ۱۲۶۸   | ۶۴۸    | ۴۱۰    |
| $E_{rp} / \text{mV}$             | -      | -      | -      | -      | ۱۱۸۸   | -      | -      |
| $I_{corr} / \mu\text{A.cm}^{-2}$ | ۱۱/۸۹۰ | ۳/۸۶۰  | ۲/۹۰۰  | ۲/۷۴۳  | ۱/۸۰۱  | ۲/۵۰۷  | ۳/۱۳۱  |
| $R_p / k\Omega$                  | ۰/۷۲۳۹ | ۶/۹۲۴  | ۱۴/۹۲  | ۱۷/۴۳  | ۲۶/۳۲  | ۲۱/۱۴  | ۱۳/۲۹  |
| $\beta_a$                        | ۰/۰۳۲  | ۰/۰۲۰۳ | ۰/۰۲۲۲ | ۰/۰۲۴۸ | ۰/۰۲۴۷ | ۰/۰۲۸  | ۰/۰۱۹۸ |
| $\beta_c$                        | ۰/۰۵۲  | ۰/۰۸۸  | ۰/۰۱۸۱ | ۰/۰۱۹۸ | ۰/۰۱۹۵ | ۰/۰۲۱۶ | ۰/۰۱۸۵ |
| $C. R / (\text{mm/year})$        | ۰/۰۳۸۹ | ۰/۰۱۲۶ | ۰/۰۰۹۵ | ۰/۰۰۸۹ | ۰/۰۰۵۹ | ۰/۰۰۸۲ | ۰/۰۱۰۲ |

شده که نشان دهنده افزایش پایداری لایه رویین و تقویت خاصیت حفاظتی این لایه می باشد. هرچند، در pH های بالاتر، پایداری لایه ی رویین نسبت به  $pH=10$  ضعیف تر شده است. مدار معادل برای نمودار نایکویست در شکل ۴ نشان داده شده و نتایج همساز با نمودار در جدول ۳ گزارش شده است. رفتار الکتریکی غیرایده آل به وسیله معرفی المان فاز ثابت (CPE) بیان می شود [۲۱] که  $CPE_{dl}$  بیانگر ظرفیت لایه ی دوگانه الکتریکی و  $CPE_{film}$  بیانگر ظرفیت لایه ی رویین بر سطح فلز است.  $R_{film}$  مقاومت لایه ی رویین و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار را نشان می دهند. در اینجا طیف امپدانس دارای دو نیم دایره است که به یکدیگر فشرده شده اند. نیم دایره ای در فرکانس بالا که مقاومت و امپدانس لایه ی سطحی را توضیح می دهد و نیم دایره در فرکانس کمتر که امپدانس لایه ی دوگانه الکتریکی را بیان می کند. مدار معادل متشکل از مقاومت جبران نشده ی محلول می باشد که به صورت سری با دو ثابت زمانی بسته شده  $R_{ct}[CPE_{dl}(R_f CPE_f)]$  [۲۳ و ۲۴] است.

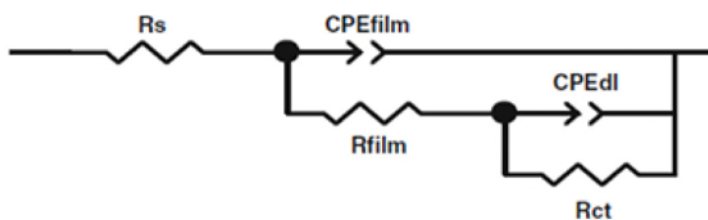
هیستریسیس مثبت می باشد. الکتروود فولادی در  $pH=10$  لایه ی رویین محکمی دارد بنابراین در پتانسیل های بسیار مثبت تعداد کمی از اجزای لایه ی رویین آسیب دیده و مکان های مناسبی برای شکل گیری حفره می باشند. در نمودار مربوط به  $pH=0$ ، به دلیل واکنش های تولید هیدروژن در سطح، چگالی جریان برحسب پتانسیل در ابتدای محدوده ی رویین شدن افزایش یافته است [۲۲] هیدروژن به سطح حمله می کند و سطح فولاد را آسیب زده و موجب از دست رفتن جرم می شود؛ بدین ترتیب خوردگی را شتاب می دهد [۱۹].

### ۲-۳. طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی برای فولاد دوفازی ۲۲۰۵ در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در pH های مختلف از ۰ تا ۱۴ بررسی شد و نتایج در قالب نمودارهای نایکویست در شکل ۳ آورده شده است. همان طور که در شکل ۳ مشخص است، شعاع حلقه های خازنی با افزایش pH از ۰ تا ۱۰ بزرگ تر



شکل ۳ - نمودار نایکویست برای فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pH های مختلف



شکل ۴ - مدار معادل برای آنالیز نتایج امپدانس الکتروشیمیایی [۲۳ و ۲۴]



است. نتایج این بخش با نتایج نمودارهای پلاریزاسیون چرخه‌ای مطابقت دارند.

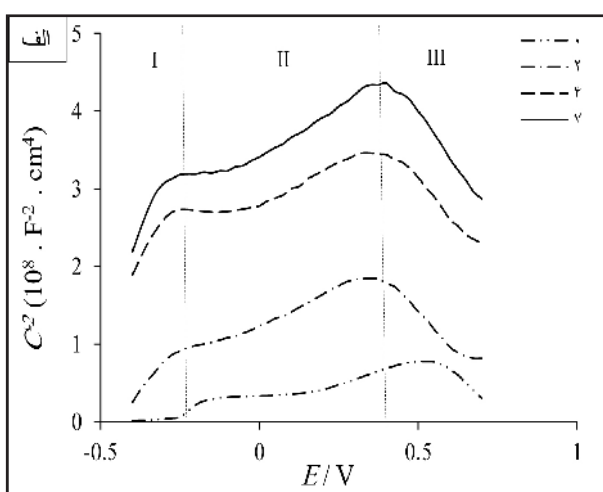
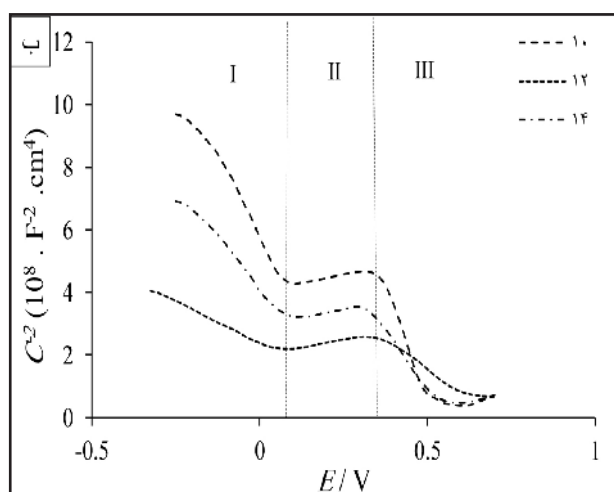
### ۳-۳- مات شاتکی

شکل ۵ نمودارهای مات شاتکی برای الکتروود فولادی مورد آزمایش در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید (NaCl) در pHهای مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۳ نشان می‌دهد که مقاومت لایه‌ی رویین از pH=۰ تا pH=۱۰ افزایش یافته است. افزایش مقاومت لایه‌ی رویین بیان‌گر ادامه‌ی رشد این لایه است. مقاومت انتقال بار تا pH=۱۰ زیاد شده است که نشان دهنده‌ی مشکل‌تر شدن پروسه انتقال بار می‌باشد. این رفتار مربوط به پایداری بیشتر اکسیدهای کروم نسبت به اکسیدهای آهن است [۲۵] و مشخص می‌کند که موثرترین رفتار حفاظتی در برابر خوردگی برای این الکتروود فولادی در pH=۱۰

جدول ۳ - پارامترهای مدار معادل مربوط به خوردگی فولاد دوفازی ۲۲۰۵ در ۳/۵٪ سدیم کلرید در pHهای مختلف

| pH                                                                 | ۰     | ۲    | ۴    | ۷    | ۱۰   | ۱۲   | ۱۴   |
|--------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| $R_s / \Omega \text{cm}^2$                                         | ۰/۷   | ۳/۸  | ۱/۷  | ۲/۵  | ۱/۹  | ۱/۳  | ۱/۱  |
| $R_f / \Omega \text{cm}^2$                                         | ۲۱    | ۷۹   | ۱۰۳  | ۱۱۵  | ۱۷۹  | ۱۴۸  | ۸۲   |
| $CPE_f \times 10^4$<br>$/\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$    | ۱۰    | ۳/۸  | ۳/۷  | ۳/۵  | ۲    | ۳    | ۳/۸  |
| $n_f$                                                              | ۰/۸   | ۰/۷۸ | ۰/۷۲ | ۰/۷۸ | ۰/۷۲ | ۰/۶۸ | ۰/۷۲ |
| $R_{ct} \times 10^{-4}$<br>$\Omega \text{cm}^{-2}$                 | ۰/۰۲۵ | ۱/۲۱ | ۱/۸۵ | ۱/۹۲ | ۲/۹۸ | ۲/۶۸ | ۱/۱۵ |
| $CPE_{dl} \times 10^4$<br>$/\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ | ۸     | ۵/۵  | ۵    | ۵    | ۱/۵  | ۳    | ۵/۲  |
| $n_{dl}$                                                           | ۰/۸۲  | ۰/۷۵ | ۰/۷  | ۰/۷  | ۰/۶۷ | ۰/۶۵ | ۰/۷  |



شکل ۵ - نمودار مات شاتکی برای فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pHهای مختلف. الف: در محلول‌های اسیدی و خنثی: ب: در محلول‌های بازی



واکنش‌های الکتروشیمیایی و کاهش انحلال لایه‌ی روئین را بیان می‌کند [۳۲]. تاثیر اصلی افزایش pH، بر ضخامت لایه‌ی روئین است. هاپت و استربلو<sup>۲</sup> کشف کردند که برای آلیاژهای آهن - کروم در محیط‌های بازی، مقدار اکسید و هیدروکسید Fe(III) افزایش پیدا می‌کند [۲۹]. برعکس، در محلول‌های اسیدی، به واسطه‌ی انحلال آهسته اکسید کروم در مقایسه با اکسید آهن، لایه‌ی غنی از اکسید کروم، پایدارتر است. مطابق مدل عیوب نقطه‌ای و نظر برخی از نویسندگان [۳۳]، چگالی دهنده‌های بار، جذب یون‌های کلریدی در لایه‌ی روئین و نهایتاً شروع خوردگی حفره‌ای را مشخص می‌کنند. در pHهای زیر ۱۰ با افزایش pH، چگالی ناخالصی‌ها کم شده که به واسطه‌ی کاهش تعداد عیوب نقطه‌ای در لایه‌ی روئین است. در pHهای اسیدی جای خالی‌های اکسیژنی بیشتری در لایه‌ی روئین تولید شده است [۲۲]. طبق مدل عیوب نقطه‌ای [۱۱] یون‌های کلریدی از الکترولیت به سمت جای خالی‌های اکسیژنی در بخش بیرونی لایه‌ی روئین حرکت می‌کنند. جای خالی‌های اکسیژنی در لایه‌ی روئین می‌توانند یون‌های کلریدی را جذب کرده و با تشکیل کلرید فلزی جامد باعث افزایش حجم و تخریب مکانیکی لایه‌ی اکسیدی شوند [۳۳ و ۳۴]. به همین سبب یون‌های کلریدی توانایی تخریب لایه‌ی روئین را دارند. در pHهای بالاتر از ۱۰، لایه‌ی اکسیدی آهن که یک لایه‌ی متخلخل با چسبندگی و خاصیت حفاظتی کمتر است پایدارتر شده و ضخامتش افزایش یافته؛ در حالی که اکسید کروم به راحتی انحلال پیدا کرده است. همان‌طور که از جدول ۴ مشخص است چگالی گیرنده‌های بار بعد از pH=۱۰ بیشتر شده است [۵]. کاهش ضخامت لایه‌ی روئین

این نمودارها سه ناحیه (ناحیه I, II, III) را برای pHهای مختلف نشان می‌دهند. برای pHها از ۰ تا ۷ ظهور ناحیه II، به دلیل حضور سطح دوم دهنده‌های بار در لایه‌ی روئین است که در اثر یونیزاسیون دهنده‌های عمیق‌تر در این لایه به وجود آمده است [۴]. شیب منفی ثانویه برای pHهای ۱۰ تا ۱۴ نشان‌دهنده‌ی ظهور گیرنده‌های بار عمیق‌تر در فاصله‌ی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش<sup>۱</sup> است که رفتار خازنی لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر سطح فولاد دوفازی را بیان می‌کند و با مدل ساختار لایه‌ای انرژی برای الکتروکود نیمه‌هادی شامل سطوح چندگانه‌ی گیرنده‌ها در این فاصله توجیه می‌شود [۳۰].

با توجه به شکل، با افزایش pH از ۰ تا ۱۰،  $C^{-}$  به وضوح زیاد شده و سپس کاهش یافته است. وجود شیب‌های مثبت و منفی در نمودارها نشان‌دهنده‌ی رفتار خازنی لایه‌ی روئین است. وقتی شیب مات شاتکی منفی است، رفتار نیمه‌هادی از نوع p را نشان می‌دهد که به وسیله ساختار الکتریکی از اکسیدهای کروم در بخش داخلی لایه‌ی روئین کنترل می‌شود، در حالی که وقتی شیب مثبت است نشان‌دهنده‌ی رفتار نیمه‌هادی از نوع n می‌باشد که شامل لایه خارجی غنی از اکسیدهای آهن است. [۲۷ و ۳۱]. چگالی دهنده‌ها ( $N_D$ ) و گیرنده‌های بار ( $N_A$ ) در لایه‌ی اکسیدی و پتانسیل‌های فلت‌بند، در جدول ۴ گزارش شده‌اند.

داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهند که گیرنده‌های بار ( $N_A$ ) در pH=۱۰ کمترین مقدار را دارند یعنی چگالی حاملان بار با افزایش pH از ۰ تا ۱۰ کم شده و بعد از pH=۱۰ چگالی دهنده‌های بار ( $N_D$ ) کاهش و چگالی گیرنده‌های بار ( $N_A$ ) افزایش یافته است. کاهش چگالی ناخالصی‌ها، مقاومت در برابر عبور الکترون‌ها و ممانعت از انجام

جدول ۴ - پارامترهای محاسبه شده برای چگالی حاملان بار و پتانسیل فلت‌بند برای فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pHهای مختلف

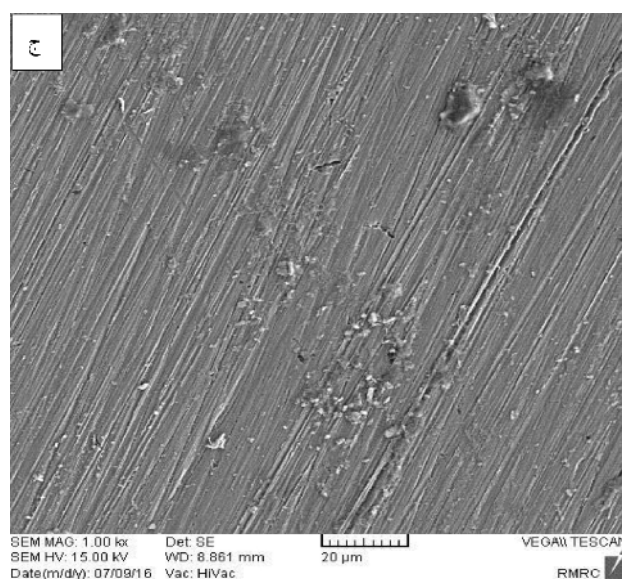
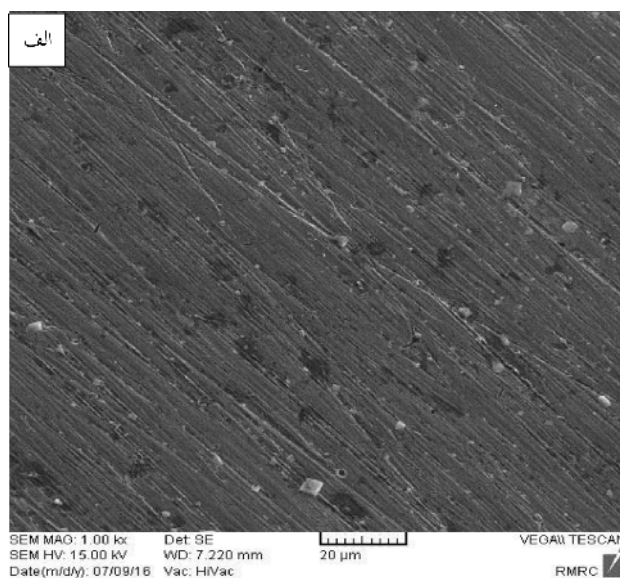
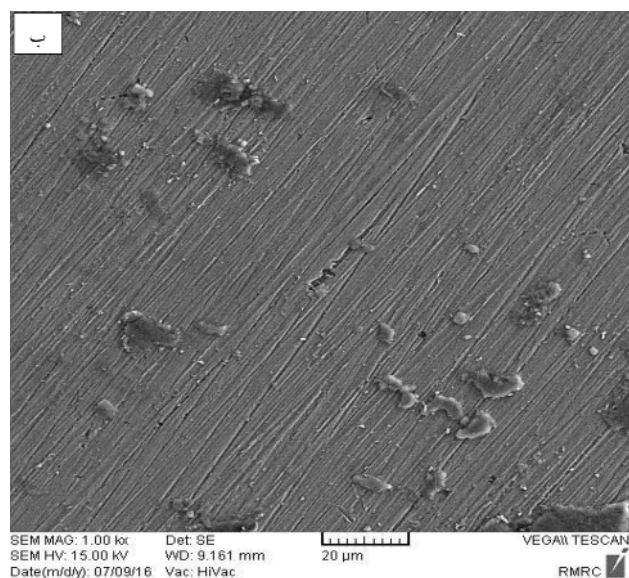
| pH | $N_D / 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | $N_A / 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | $E_{fb-n} / \text{V}$ | $E_{fb-p} / \text{V}$ |
|----|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| ۰  | ۱۰/۰۶                           | ۲/۵۱۲                           | -۰/۲۹۳۷۱              | ۰/۸۱۱۳۵۱              |
| ۲  | ۶/۴۲۸                           | ۲/۱۵۳                           | -۰/۴۸۲۰۸              | ۰/۸۶۳۳۳۵              |
| ۴  | ۵/۴۴                            | ۱/۸۶۴                           | -۰/۷۲۲۰۲              | ۱/۱۶۹۵۷               |
| ۷  | ۴/۵۹                            | ۱/۵۸۱                           | -۰/۷۲۶۰۸              | ۱/۲۲۱۰۴۴              |
| ۱۰ | ۴/۳۰۶                           | ۰/۷۷۲۹                          | -۱/۹۴۹۰۵              | ۰/۳۱۲۸۶۳              |
| ۱۲ | ۴                               | ۱/۳۳۹                           | -۱/۳۰۴                | ۰/۳۵۸۸۴               |
| ۱۴ | ۳/۴۶۵                           | ۲/۸۶۸                           | -۰/۷۲۲۵۶              | ۰/۴۷۰۳۰۵              |

به مدت ۱۲۰۰ ثانیه تحت پتانسیل ۱ ولت قرار داشتند، نشان می‌دهد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی حضور برخی از حفرات کم عمق را بر سطح فولاد در محلولی با pH بالا (pH=۱۲) نشان می‌دهد، در حالی که برای نمونه در محلول با pH=۷ حفره‌های بسیار کمتر مشاهده می‌شود و تصویر مربوط به الکتروود فولادی در محلول با pH اسیدی (pH=۲) نشان دهنده‌ی سطح یکنواخت و خوردگی یکنواخت روی سطح می‌باشد. نتایج حاصل، با نتایج به دست آمده توسط بینچی [۱۳] که نیمه‌هادی از نوع n بیشتر مستعد به خوردگی حفره‌ای است، مطابقت دارد.

سبب افزایش جریان در این لایه می‌شود [۲۰]. نتایج حاصل، نتایج طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی را تایید می‌کنند. پتانسیل‌های فلت‌بند جایگاه نوارهای انرژی را، در ارتباط با کاهش پتانسیل یون‌های فعال در الکتروولیت مشخص می‌کنند و مقادیر آن‌ها به pH و پتانسیل وابسته است و می‌تواند ناشی از تفاوت در میل به جذب یون کلریدی باشد [۲۷ و ۳۵].

#### ۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۶ سطح فولاد را، پس از صیقل دادن و غوطه‌وری در محلول با pHهای ۷، ۱۲ و در حضور سدیم کلرید ۳/۵٪، که



شکل ۶- سطح الکتروود دوفازی زیر میکروسکوپ الکترونی بعد از اعمال پتانسیل ۱۷ به مدت ۱۲۰۰ S در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید با pHهای مختلف. الف: pH=۲، ب: pH=۷، ج: pH=۱۲

## نتیجه گیری کلی

- رفتار نیمه هادی فولاد زنگ نزن دوفازی ۲۲۰۵ با استفاده از روش های الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در pH های مختلف بررسی شد. نتایج به دست آمده به صورت زیر است:
- ۱- مطابق آزمون مات شاتکی، رفتار نیمه هادی از نوع n و از نوع p مشاهده شد، این نشان می دهد که لایه ی رویین فولاد دوفازی ۲۲۰۵ یک ساختار دو لایه متشکل از لایه ی بیرونی و لایه ی درونی دارد و مقدار چگالی ناخالصی ها در محدوده  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  است و چگالی دهنده های بار با افزایش pH کم می شود و چگالی گیرنده های بار در محلول های اسیدی با افزایش pH و در محلول های بازی با کاهش pH کم می شود. کمترین چگالی گیرنده های بار مربوط به  $\text{pH}=10$  است.
  - ۲- لایه ی رویین فولاد مورد بررسی، در  $\text{pH}=10$  بزرگترین محدوده ی رویین، کمترین چگالی جریان رویین و بیشترین مقاومت پلاریزاسیون را داراست، بنابراین لایه ی رویین به واسطه ی حضور کمترین چگالی گیرنده های بار، پایداری بیشتری نشان می دهد.
  - ۳- با افزایش pH از ۰ تا ۱۰ و با کاهش pH از ۱۴ تا ۱۰ پتانسیل حفره دار شدن به سمت مقادیر مثبت تری انتقال پیدا می کند. پس مقادیر pH بر روی مقاومت به خوردگی حفره ای موثرند.
  - ۴- با افزایش pH از ۰ تا ۱۰ چگالی جریان خوردگی روی سطح فولاد کاهش و در pH های بالاتر از ۱۰، چگالی جریان خوردگی بر روی سطح فولاد نسبت به  $\text{pH}=10$  افزایش می یابد.
  - ۵- نهایتاً در این تحقیق، افزایش pH در محلول های اسیدی تا  $\text{pH}=10$  نرخ خوردگی را کاهش و افزایش pH در محلول های بازی بعد از  $\text{pH}=10$  = نرخ خوردگی را افزایش می دهد. الکتروود فولادی در  $\text{pH}=10$  کمترین نرخ خوردگی را دارد.

## مراجع

- [1] R. N. Gunn, Duplex stainless steels, microstructure, properties and applications, Abington publishing, Cambridge, 2nd Ed., 1997.
- [2] B. Li, Electrochemical and Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel in Simulated Concrete Pore Solution, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 12, 2017, Pp. 8432–8446.
- [3] H. Luo, C. F. Dong, X.Q. Cheng, K. Xiao, and X.G. Li, Electrochemical behavior of 2205 Duplex stainless steel in NaCl solution with different chromate contents, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 21, No. 7, 2012, Pp. 1283–1291.
- [4] H.-H. Ge, X.-M. Xu., L. Zhao, F. Song, J. Shen, and G.-D. Zhou, Semiconducting behavior of passive film formed on stainless steel in borate buffer solution containing sulfide, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 41, No. 5, 2011, Pp. 519–525.
- [5] J. Huang, X. Wu, and E.-H. Han, Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments, Corrosion Science, Vol. 51, No. 12, 2009, Pp. 2976–2982.
- [6] S. Jin, and A. Atrens, ESCA-studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion times in 0.1 M NaCl solution, Applied Physics A Solids and Surfaces, Vol. 42, No. 2, 1987, Pp. 149–165.
- [7] H. Li, Z. Jiang, H. Feng, S. Zhang, P. Han, W. Zhang, G. Li, and G. Fan, Effect of temperature on the corrosion behavior of super austenitic stainless steel S32654 in polluted phosphoric acid, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 10, 2015, Pp. 4832–4848.
- [8] Q. Yang, Effect of hydrogen on passivity and corrosion related behavior of austenitic stainless steels, university of Alberta, 2000, Pp. 38-39.
- [9] N. Sato, Anodic breakdown of passive films on metals, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 129, No. 2, 1982, p. 255.

- [10] K.R. Tony, Lessons in Electric Circuits, Volume III –Semiconductors, Design Science License, 5nd Ed., 2009.
- [11] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the passive state, Journal of Electrochemical Society, Vol. 139, No. 12, 1992, p. 3434.
- [12] H. Luo, C. Dong, K. Xiao, and X. Li, Passive Film Properties and Electrochemical Behavior of Co-Cr-Mo Stainless Steel in Chloride Solution, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 26, No.5, 2017, Pp. 2237–2243.
- [13] G. Bianchi, A. Cerquitti, F. Mazza, and S. Torchi, Electronic properties of oxide films and pitting susceptibility of type 304 stainless steel, Corroion. Science. Vol. 12, 1972, Pp. 495–502.
- [14] N.E. Hakiki, B. Rondot, and S. Boudin, The electronic formed structure of passive films on stainless steels, Corrosion Science., Vol. 37, No. 11, 1995, Pp. 1809–1822.
- [15] A. Fattah-alhosseini, Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution studied by Mott-schottky analysis in conjunction with the point defect model, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 9, 2016, Pp. S1342–S1348.
- [16] B. Munirathinam, R. Narayanan, and L. Neelakantan, Electrochemical and semiconducting properties of thin passive film formed on titanium in chloride medium at various pH conditions, Thin Solid Films, Vol. 598, 2016, Pp. 260–270.
- [17] J.S.de. Souza, L.A. de. Oliveira, I. J. Sayeg, R. A. Antunes, Electrochemical Study of the AISI 409 Ferritic Stainless Steel: Passive Film Stability and Pitting Nucleation and Growth, Materials Research, 2017, p. 204.
- [18] P.A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, CRC Press Taylor and Francis group, 2nd Ed., 2010.
- [19] Y. Prawoto, K. Ibrahim, and W.B.W. Nik, Effect of pH and chloride concentration on the corrosion of Duplex stainless steel, Arabian Journal for Science and Engineering, Vol. 34, No. 2C, 2009, Pp. 115–127.
- [20] M. Liu, X. Cheng, X. Li, and T.J. Lu, Corrosion behavior of low-Cr steel rebars in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 803, 2017, Pp. 40–50.
- [21] میرقاسم حسینی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS): مبانی و کاربردها، انجمن خوردگی ایران. ۱۳۹۰
- [22] J.J. Kim, and Y.M. Young, Study on the passive film of type 316 stainless steel, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 8, No. 10, 2013, Pp. 11847–11859.
- [23] A. Kocijan, D.K. Merl, and M. Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, Corrosion Science, Vol. 53, No. 2, 2011, Pp. 776–783.
- [24] H. Luo, H. Su, C. Dong, K. Xiao, and X. Li, Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment, construction and building materials, Vol. 96, 2015, Pp. 502–507.
- [25] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, and M.F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 21, 2010, Pp. 6174–6181
- [26] D.G. Li, J.D. Wang, D.R. Chen, and P. Liang, Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, Vol. 272, 2014, Pp. 448–456.



- [27] N. E. Hakiki, M.F Montemor, M.G.S. Ferreira, and M. Da Cunha Belo, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science*, Vol. 42, No. 4, 2000, Pp. 687–702.
- [28] A.M.P. SimSes, M.G.S. Ferreira, B. Rondot, and M.Da. Chunha Belo, Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 137, No.1, 1990. Pp. 82-87
- [29] M.J. Carmezim, A.M. Simões, M.F. Montemor, and M.Da. Cunha Belo, Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel, *Corrosion Science.*, Vol. 47, No. 3, 2005, Pp. 581–591.
- [30] 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, 2011, Pp. 631–639.
- [31] N.E. Hakiki, M.Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, and M.G.S, Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: Influence of the alloying elements, *Journal of Electrochemical Society.*, Vol. 145, No. 11, 1998, Pp. 3821–3829.
- [32] Y. Qiao, X. Cai, J. Cui, and H. Li, Passivity and Semiconducting Behavior of a High Nitrogen Stainless Steel in Acidic NaCl Solution, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, Pp. 1–8.
- [33] J. Amri, T. Souier, B. Malki, and B. Baroux, B, Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 2, 2008, Pp. 431–435.
- [34] Z.B. Zheng., Y.G. Zheng, W.H. Sun, and J.Q. Wang, Effect of applied potential on passivation and erosion-corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating under slurry impingement, *Corrosion Science*, Vol. 82, 2014, Pp. 115–124.
- [35] M. J. Carmezim, A.M. Simoes., M.O. Figueiredo, and M.Da. Cunha Belo, Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel, *Corrosion Science*, Vol. 44, No. 3, 2002, Pp. 451–465.

