

## بررسی خواص فیلم روئین فولاد زنگ نزن دوپلکس ۲۲۰۵ و نقش آن در مقاومت به خوردگی و کاویتاسیون

فاروق الخلیل<sup>۱</sup>، سعیدرضا الله کرم<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکتری، <sup>۲</sup>استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

\*نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

### چکیده

در این تحقیق امکان استفاده از فرآیند پسیو کردن برای بهبود خواص فیلم پسیو تشکیل شده روی فولاد زنگ نزن دوپلکس ۲۲۰۵ جهت افزایش مقاومت این آلیاژ به خوردگی و کاویتاسیون مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین شرایط پسیو کردن نمونه‌ها، از منحنی پلاریزاسیون استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون در محلول حاوی ۳/۵ درصد نمک NaCl و گاز CO<sub>2</sub> انجام شد. با توجه به این نواحی، دو نمونه در پتانسیل‌های ۰/۴ و ۰/۸ ولت نسبت به الکترودم مرجع Ag/AgCl به مدت ۳ ساعت تحت عملیات پسیو شدن قرار گرفتند. سپس با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS و روش موت-شاتکی و میکروسکوپ‌های نوری OM و الکترونی روبشی SEM و آزمایش‌های زبری سطح و تست‌های نانو فرورفتگی قبل و بعد از کاویتاسیون، خواص الکترونیکی، الکترونیکی و مکانیکی فیلم‌های پسیو حاصله بررسی شد و با فیلم پسیو معمولی تشکیل شده در هوا مقایسه شدند. اثر فرسایش کاویتاسیونی روی سطح نمونه‌ها در یک سیستم کاویتاسیون فراصوتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ضخامت فیلم پسیو حاصله در پتانسیل ۰/۴ ولت حدود ۲,۶۶ نانومتر بود و ساختار همگن و فشرده روی نواحی فریتی و آستنیتی دارد؛ هم‌چنین چگالی حامل بار یا دانسیته عیوب نقطه‌ای موجود در آن  $10^{21} \times 6/58$  سم<sup>-۳</sup> و میانگین زبری سطح آن  $0/11$  میکرومتر بودند. علاوه بر این، مقدار بار شکست  $I_b = 143$  میکرونیوتن و عمق فرورفتگی  $\delta_0 = 8/3$  نانومتر و طول فرورفتگی  $\delta_{ex} = 5/5$  نانومتر و مدول یانگ  $E_s = 248$  گیگاپاسکال و تنش شکست  $\sigma_b = 4/7$  گیگاپاسکال برای این فیلم بدست آمد. با توجه به این موارد، می‌توان نتیجه گرفت که پسیو کردن سطح نمونه در پتانسیل ۰/۴ ولت نسبت به الکترودم مرجع Ag/AgCl منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاویتاسیون شد، در حالی که پسیو کردن سطح نمونه در پتانسیل ۰/۸ ولت نسبت به الکترودم مرجع باعث شد که چنین مقاومتی مشاهده نشود.

### کلید واژه‌ها:

خواص الکترونیکی، خواص الکتروشیمیایی، خواص مکانیکی، مقاومت به کاویتاسیون، فیلم پسیو.

## Investigating the characteristics of the duplex stainless steel 2205 passive film and its role in corrosion and cavitation resistance

F. Alkhaleel<sup>1</sup>, S.R. Allahkaram<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Ph.D student, <sup>2\*</sup> Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

\*Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

### Abstract

This research investigated the possibility of using the passivation process to improve the properties of the passive film formed on duplex stainless steel 2205 to increase the resistance of this alloy to corrosion and cavitation. To apply the passivation conditions according to the polarization curve in the salt environment of 3.5% NaCl containing CO<sub>2</sub>, two passivation areas 1 and 2 were selected, and two samples P1 and P2 were passivated at potentials of 0.4 and 0.8 V vs. Ag/AgCl reference electrode for 3 hours in these two areas. Then, using electrochemical impedance spectroscopy EIS, the Mott-Schottky method, optical microscopes OM, SEM, surface roughness tests, and nano-indentation tests before and after cavitation, the electrical, electronic, and mechanical properties of P1 and P2 passive films have been investigated, and compared with a conventional passive film formed in air AF. The effect of cavitation erosion on the surface of the sample was created in an ultrasonic cavitation system. The obtained results show that the thickness of the P1 passive film was about 2.66 nm, its structure is homogeneous and compact on the ferrite and austenitic regions, the charge carrier density or the density of point defects in it was  $6.58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , and the average surface roughness was 0.11  $\mu\text{m}$ . In addition, the other parameters for this film were; the breaking load  $L_b = 143 \mu\text{N}$ , indentation depth  $\delta_0 = 8.3 \text{ nm}$ , indentation length  $\delta_{ex} = 5.5 \text{ nm}$ , Young's modulus  $E_s = 248 \text{ GPa}$ , and fracture stress  $\sigma_b = 4.7 \text{ GPa}$ . Therefore, it can be concluded that the passivation of the surface of sample P1 led to the improvement of the resistance to corrosion and cavitation, while the passivation of the surface of sample P2 close to the trans-passive area caused the resistance to decrease.

**Keywords:** Electronic properties, electrochemical properties, mechanical properties, cavitation resistance, passive film.

## ۱- مقدمه

فولاد زنگ نزن دوپلکس به دلیل برخورداری از مقاومت خوردگی بالا و خواص مکانیکی خوب از جایگاه برجسته‌ای برخوردار است. از این رو، این آلیاژ در ساخت پمپ‌ها و نیز در صنایع هسته‌ای، شیمیایی، دریایی و پتروشیمی استفاده می‌شود [۱]. آنچه این آلیاژ را متمایز می‌سازد، ریزساختار دو فازی فریت و آستنیت آن است که دانه‌های آستنیت به شکل جزائر در میان زمینه فریت پخش شده‌اند. چنین ریزساختاری باعث می‌شود تا این آلیاژ از خواص هر دو فاز برخوردار باشد [۲]. فیلم پسیو که روی سطح برخی آلیاژها تشکیل می‌شود، می‌تواند به عنوان اولین خط دفاعی در برابر عوامل خوردگی و فرسایش در نظر گرفت. بنابراین، سرعت پسیو شدن و نیز پسیو شدن مجدد و همچنین مکانیزم آن تعیین کننده مقاومت این آلیاژ در برابر حملات فرسایش - خوردگی می‌باشد [۳]. رفتار کاویتاسیون این آلیاژ و نیز نرخ کاهش وزن ماده را می‌توان با درک و شناخت رفتار فیلم پسیو در شرایط فرسایش و خوردگی بررسی کرد. به لحاظ تئوری، هر گاه نرخ پسیو شدن مجدداً بالاتر باشد، مقاومت در برابر فرسایش - خوردگی بیشتر خواهد بود. ناحیه آسیب دیده فیلم پسیو با پیروی از الگوی نرمال تشکیل لایه اولیه بر روی فلز پایه، مجدداً پسیو می‌شود. با تکمیل این فرآیند، بخش‌های فیلم پسیو یکبار دیگر به هم می‌پیوندند و فیلم پسیو یکپارچه‌ای را ایجاد می‌کنند [۴]. بر اساس تحقیقات انجام شده، لحظه‌ای که فولاد زنگ نزن دوپلکس در معرض محیط قرار می‌گیرد، فیلم پسیو به سادگی تشکیل می‌شود. این لایه دارای ساختار دوتایی است و ضخامت آن حد اکثر ۳ نانومتر می‌باشد. این لایه از یک بخش داخلی و یک بخش ضخیم بیرونی تشکیل شده است و غالباً حاوی اکسیدهای کروم و آهن می‌باشد [۵]. بررسی‌های متعدد پیشین رفتار فولاد زنگ نزن در برابر فرسایش ناشی از کاویتاسیون را در مجموعه‌ای از محلول‌های مختلف مانند اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم و سولفات سدیم را مورد بحث و بررسی قرار داده‌اند و برخی کارهای تحقیقاتی بر بهبود این مقاومت با استفاده از روش‌های مختلف متمرکز بوده‌اند. وانگ و ژو [۶] تأثیر کاویتاسیون اولتراسونیک بر فیلم پسیو فولاد زنگ نزن را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که فیلم پسیو ساختار چند لایه‌ای دارد و تحت شرایط سکون، یک خاصیت نیمه‌رسانایی نوع p را نشان می‌دهد. درحالی که در حضور کاویتاسیون پایداری فیلم پسیو کاهش یافته و خاصیت نیمه‌رسانایی به نوع n تغییر می‌کند. دلیل این پدیده این طور بیان شده است که به دلیل کاویتاسیون، تعداد الکترون‌های انتقالی از بانده ظرفیت (که به ارتفاع سطح فرمی نیمه‌رسانا (فیلم پسیو) مربوط می‌شود)، افزایش می‌یابند. ژنگ و همکارانش [۷] تأثیر پسیو شدن بر رفتار خوردگی الکتروشیمیایی آلیاژها در حین کاویتاسیون در محلول‌های آبی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که در سیستم‌هایی خود پسیو، کاویتاسیون پتانسیل خوردگی آزاد را در جهت کاتدی جابجا می‌کند و عمدتاً بر فرآیند آندی تأثیر می‌گذارد، یعنی چگالی جریان آندی را دو یا سه مرتبه افزایش می‌دهد. اما در سیستم‌های غیر پسیو کاویتاسیون پتانسیل خوردگی آزاد را در جهت نجیب تغییر می‌دهد و عمدتاً بر فرآیند کاتدی تأثیر می‌گذارد، یعنی چگالی جریان کاتدی را افزایش می‌دهد. نتایج تحقیق ژونگ و همکارانش [۷] درباره اثر لایه پسیو بر رفتار خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن ۳۱۶L نشان می‌دهد که فیلم پسیو در طی کاویتاسیون پالسی در

1 Self-passivating systems

2 Non-passivating systems

محلول ۰/۳،۵٪ سدیم کلرید در عرض چند ثانیه به سرعت ترمیم می‌گردد و نقش مهمی در مقاومت در برابر فرسایش کاویتاسیونی و خوردگی حفره ای ایفا می‌کند. همچنین بنابر تحقیق ماتسو و همکارانش [۸] فولاد زنگ‌نزن فوق دوپلکس Cr 25 نرخ خوردگی ۰/۱ میلی متر در سال یا کمتر و بدون خوردگی حفره‌ای را هنگامی که غلظت گاز ناخالص SO<sub>2</sub> برابر ۰/۰۲٪ بود نشان داد و نتایج یکسانی را حتی در شرایط با ۴ درصد O<sub>2</sub> یا ۰/۵ درصد SO<sub>2</sub> نشان داد. نویسندگان تجزیه و تحلیل را با طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس انجام دادند و تأیید کردند که کروم در فیلم پسیو پس از آزمایش خوردگی متمرکز شده است. بنابراین، در نظر گرفته می‌شود که این آلیاژ یک ماده مناسب حتی در محیط فوق بحرانی CO<sub>2</sub> آلوده به ناخالصی‌ها (SO<sub>2</sub> یا O<sub>2</sub>) خواهد بود. در تحقیق حاضر، از تکنیک پسیو کردن سطح در محلول نمکی به عنوان روشی برای بهبود مقاومت فولاد زنگ نزن دوپلکس به کاویتاسیون استفاده شده است که تا کنون توسط دیگر محققین مورد بررسی قرار نگرفته است. علاوه بر آن، و از انجایی که در دوره نهفتگی کاویتاسیون، سطح آلیاژ فقط از تغییر فرم پلاستیکی رنج می‌برد، وضعیت اولیه فیلم پسیو و انعطاف‌پذیری آن برای پاسخ به شوک‌های ناشی از حباب‌های کاویتاسیونی نقش مهمی در افزایش مقاومت به شروع کاویتاسیون و طولانی‌تر کردن مدت این دوره ایفا می‌کند. در نتیجه، اهداف این کار تحقیقی از یک سو بررسی خواص الکتروشیمیایی و الکترونیکی فیلم پسیو تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس و از سوی دیگر، درک و شناخت تأثیر عملیات الکتروشیمیایی (پسیو کردن) بر روی اصلاح ریزساختار و خواص مکانیکی آن در جهت بهبود مقاومت در برابر فرسایش کاویتاسیون می‌باشند.

## ۲- مواد و روش‌ها

دو نمونه فیلم پسیو در این کار تحقیقی بررسی شده‌اند که شامل فیلم پسیو تشکیل شده در هوا (که AF نامگذاری شده) و فیلم‌های پسیو P1 و P2 که در شرایط مشابه ناحیه‌های پسیو ۱ و ۲ در شکل ۱ پسیو شدند، می‌باشند. فیلم پسیو تشکیل شده در هوا به منظور شبیه‌سازی به‌کارگیری مستقیم تجهیزاتی که از فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ساخته می‌شوند مورد بررسی قرار گرفت. منحنی پلاریزاسیون که در شکل ۱ آورده شده است، دو ناحیه پسیو ۱ و ۲ را نشان می‌دهد که هر دو نمونه پسیو (P1 و P2) به منظور بررسی و تحقیق در خصوص بهبود قابلیت مقاومت فیلم پسیو در برابر کاویتاسیون در این دو ناحیه تحت عملیات الکتروشیمیایی قرار گرفتند. با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات به عنوان یکسو کننده در سلول خوردگی، نمونه‌های P1 و P2 به عنوان الکتروود کاری به مدت ۳ ساعت با ولتاژهای ۰/۴ و ۰/۸ ولت به ترتیب نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl قرار داده شدند. زمان ۳ ساعت به صورت تجربی و بعد از بارها تکرار فرایند در مدت زمان‌های مختلف به عنوان مدت زمان عملیات الکتروشیمیایی انتخاب شد. در زمان‌های بالای ۳ ساعت حفره‌ها و ترک‌ها بر روی فیلم پسیو ظاهر شدند. بنابراین، این زمان برای دستیابی به اهداف مورد نظر در خصوص ضخامت و فشردگی فیلم پسیو کافی بود. نمونه‌های مربعی شکل مورد استفاده با برش ورق فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ با روش واتر جت و به ابعاد ۲۵×۲۵×۵ میلی‌متر تهیه شدند. استفاده از سایر روش‌های برش مانند لیزر، برش کاری سیمی، دیسک‌های برش و غیره باعث ایجاد نتایج نامطلوب ناشی از

گرم شدن و تأثیر در خواص متالورژیکی، مکانیکی و سایر خواص نمونه و فیلم پسیو می‌شوند. ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) این ورق آلیاژی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱

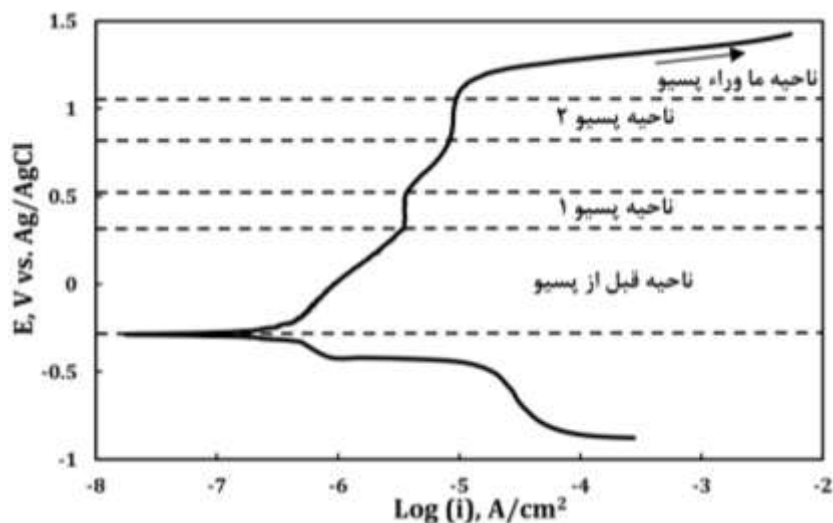
ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ (درصد وزنی).

| Element | Mo    | Ni    | Cr    | Nb    | Cu    | Mn    | Co    | Si   | C     | Fe      |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|---------|
| wt.%    | 2.148 | 5.135 | 22.79 | 0.047 | 0.172 | 1.624 | 0.344 | 0.35 | 0.016 | Balance |
| Error % | 0.036 | 0.14  | 0.149 | 0.011 | 0.038 | 0.11  | 0.131 | 0.09 | 0.003 | -       |

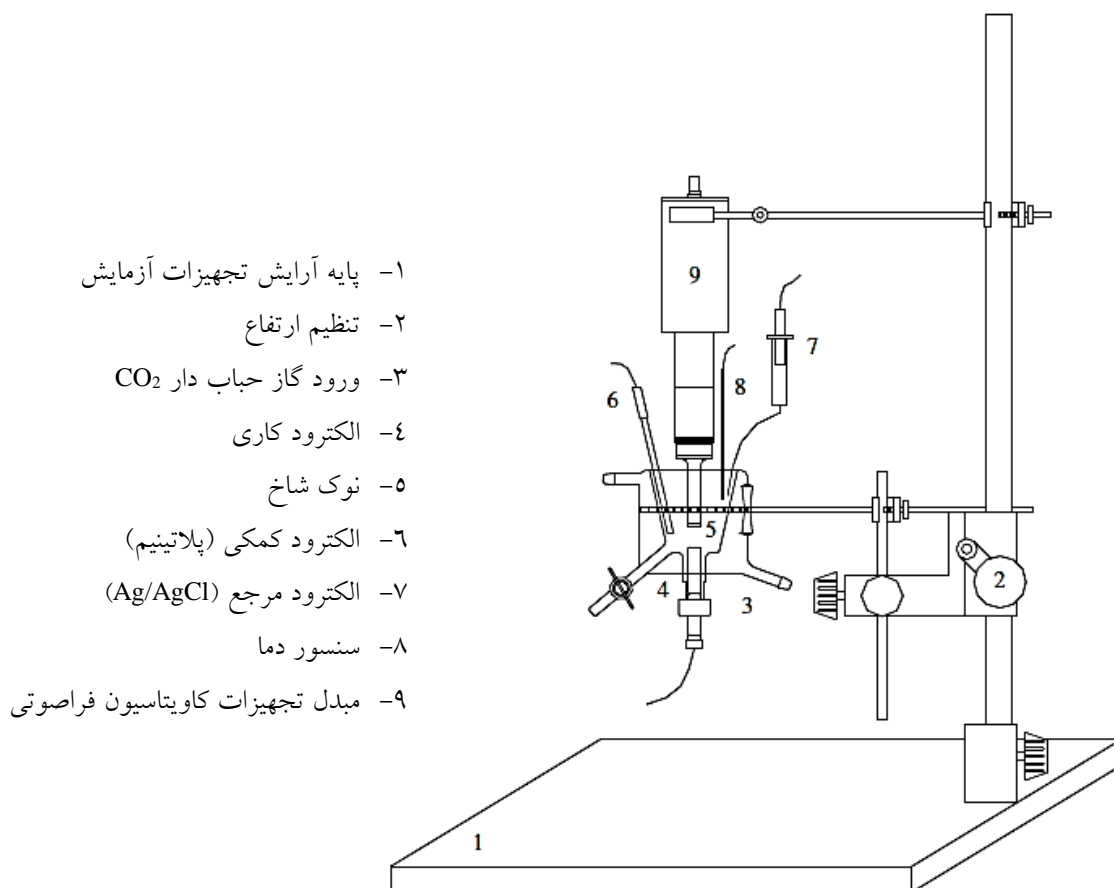
سطح هر یک از نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سیلیکن کاربیدی SiC در حالت خیس و تا شماره #۳۰۰۰ به صورت مکانیکی سمباده زده شد، با استفاده از محلول حاوی پودر  $Al_2O_3$  با اندازه ذرات  $0.1 \mu m$  تا حالت آینه‌ای صیقل داده شد؛ سپس، با عبور دادن از آب مقطر تمیز و نیز با استفاده از اتانول چربی زدائی شده و در هوای گرم نیز خشک شد. شرایط پسیو کردن با انجام اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی در سلول خوردگی تعیین شد. این سلول حاوی ورق پلاتینوم به عنوان الکترود کمکی CE، الکترود  $Ag/AgCl$  به عنوان الکترود مرجع RE و محلول ۳،۵ درصدی  $NaCl$  حاوی گاز دی اکسید کربن به عنوان الکترولیت کاری بود. مقدار pH محلول در دمای اتاق حدود ۷،۵ بود. به منظور شبیه سازی شرایط واقعی کاربرد آلیاژ در محیط‌های آبی و جبران کمبود آن در آب آزمایشگاه، گاز دی اکسید کربن به آرامی به داخل محلول و به مدت ۲۰ دقیقه قبل از شروع هر آزمایش به صورت یکنواخت و با نرخ ورود  $0.2$  لیتر بر ساعت دمیده شده و تا پایان آزمایش نگهداری می‌شد. همچنین، قبل از اجرای هر یک از اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی، الکترود کاری در قالب مدار باز و به مدت ۱ ساعت در محلول آزمایش غوطه ور شد تا به پتانسیل حالت پایدار OCP برسد. منحنی نتایج پلاریزاسیون با نرخ اسکن  $0.167 mV/s$  و در یک محدوده اسکن پتانسیل از  $-0.8$  تا  $1/3$  ولت نسبت به الکترود مرجع  $Ag/AgCl$  و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Autolab 302N با نرم افزار Nova 2.2 رسم شد. دلیل انتخاب نرخ اسکن پایین این است که ناحیه‌های پسیو روی منحنی پلاریزاسیون با دقت خیلی بالایی تعیین شده و از جهش ولتاژی جلوگیری گردد، چراکه سرعت اسکن خیلی بالا باعث می‌شود شیب‌های تافل و چگالی جریان خوردگی از مقادیر واقعی خود منحرف شود. علاوه بر این، تولید اعوجاج منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک می‌تواند منجر به درک نادرست فرآیندهای الکتروشیمیایی واقعی شود [۹]. خواص و رفتار الکتروشیمیایی فیلم پسیو با استفاده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Autolab 302N به همراه نرم افزار Nova 2.2 مورد بررسی قرار گرفت. دامنه فرکانس اندازه گیری از  $1 mHz$  تا  $10^4 Hz$  با دامنه نوسان  $10 mV AC$  تغییر می‌کرد [۱۰]. ظرفیت الکتریکی فیلم پسیو هر سه نمونه AF, P1, P2 به عنوان تابعی از پتانسیل با سرعت  $30 mV$  در هر مرحله اندازه گیری شد. بر این اساس، منحنی‌های موت-شاتکی در دامنه پتانسیل بین  $-0.9$  تا  $1/3$  ولت نسبت به الکترود مرجع  $Ag/AgCl$  رسم شدند. از پالس ولتاژ AC که دارای دامنه  $10 mV$  در  $1 KHz$  می‌باشد، به صورت تجمعی برای مدت ۲ ثانیه در هر مرحله پتانسیل استفاده شد و تغییرات ظرفیت اندازه گیری و منحنی آنها به صورت تابعی از پتانسیل رسم شد. این مقدار فرکانس به صورت تجربی و متناسب با داده‌های منابع علمی موضوع تعیین شد [11]. آزمایش‌های

کاویتاسیون در یک سیستم فرا صوتی و بر اساس استاندارد ASTM G32 انجام شدند [12]. این سیستم متشکل از یک شاخه تیتانیومی با نوکی به قطر 15.9 mm برای آزمایش‌های جاری است. روش کاویتاسیون غیر مستقیم برای این منظور انتخاب شد و نمونه‌های آزمایش به فاصله ثابت  $0.5 \pm 0.02$  mm در زیر نوک شاخ فرا صوتی قرار داده شدند. شکل ۲ که توسط بارسیا و همکارانش<sup>۱</sup> طراحی و رسم شده است، طرح واره‌ای از کاویتاسیون غیر مستقیم ارائه می‌دهد. محلول ذکر شده در بالا و مورد استفاده در اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی و آزمایش فرسایش کاویتاسیون دقیقاً یکسان است. دامنه ارتعاش نوک شاخ  $80 \pm 0.2$   $\mu\text{m}$  با فرکانس 20 KHz بود که برای همه آزمایش‌ها باید ثابت بماند. بعد از هر آزمایش، سطح نوک شاخ به وسیله ماشین تراش به آرامی ماشینی کاری می‌شد تا حفره‌های ایجاد شده از بین بروند زیرا نوک‌های فرسایش شده نمی‌توانند کاویتاسیون کافی بر روی سطح نمونه ایجاد کنند. آزمایش‌های کاویتاسیون بر روی سه نمونه انتخابی و به مدت ۱ ساعت در محلول ۳/۵ درصد NaCl که با گاز CO<sub>2</sub> اشباع شده بود، انجام شدند. آنگاه، تأثیر این آزمایش‌ها بر سطوح نمونه‌ها با استفاده از دو روش بررسی شد. روش اول استفاده از میکروسکوپ نوری و روش دوم استفاده از دستگاه زبری سنج (Stylusprofilometer model Hommlerwerke T8000) با نوکی به شعاع 1  $\mu\text{m}$  و طول برش (cut-off length) L=0.8 mm بر اساس استاندارد ISO 4288 می‌باشد [13]. شرایط سطح با استفاده از پارامترهای زبری مطابق استاندارد ISO 4287 مورد بحث قرار گرفت [14]. برای اندازه گیری زبری، اثر دایره‌ای کاویتاسیون بر روی سطح هر نمونه سه بار در سه جهت مختلف، دو قطر عمود برهم و تحت زاویه ۴۵ درجه، اندازه گیری شد. Ra میانگین حسابی مقدار زبری، Rq میانگین ریشه دوم مقادیر ارتفاع پروفایل زبری و Rsk (چولگی) گشتاور مرکزی سوم تابع چگالی احتمال دامنه پروفایل است که در طول ارزیابی برای اندازه گیری تقارن پروفایل در اطراف خط میانگین اندازه گیری می‌شود. همچنین، Rku (Kurtosis) گشتاور مرکزی چهارم تابع احتمال دامنه پروفایل است که در طول ارزیابی اندازه گیری شده است و تیزی یا مسطح بودن چگالی احتمال پروفایل را توصیف می‌کند و Rsm میانگین فاصله پیک‌های پروفایل در خط میانگین و Rp و Ry حداکثر و حداقل ارتفاع پروفایل بالا و زیر خط میانگین هستند [15]. Ra مهم‌ترین پارامتری است که در این کار تحقیقی برای ارزیابی مقاومت فیلم پسیو در برابر کاویتاسیون استفاده می‌شود. برای فهم بیشتر و کمک در تحلیل نتایج کاویتاسیون، تست‌های نانو فرورفتگی بلافاصله پس از پسیو کردن انجام شدند. برای این منظور، فرورفتگی برکوویچ با شعاع نوک ۱۵۰ نانومتر با نرخ بارگذاری بین ۵۰ تا ۵۰۰ میکرو نیوتن بر ثانیه استفاده شد.

<sup>1</sup> D.M. Barcia et al



شکل ۱) منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک آلیاژ دو فازی فولاد زنگ نزن UNS S32205 در محلول ۳/۵ درصدی NaCl که با گاز دی اکسید کربن اشباع شده است، با نرخ اسکن 0.167 mV/s



- ۱- پایه آرایش تجهیزات آزمایش
- ۲- تنظیم ارتفاع
- ۳- ورود گاز حباب دار CO<sub>2</sub>
- ۴- الکترود کاری
- ۵- نوک شاخ
- ۶- الکترود کمکی (پلاتینیم)
- ۷- الکترود مرجع (Ag/AgCl)
- ۸- سنسور دما
- ۹- مبدل تجهیزات کاویتاسیون فراصوتی

شکل ۲) نمودار آرایش آزمایش که در آزمایش کاویتاسیون استفاده می شود [16].

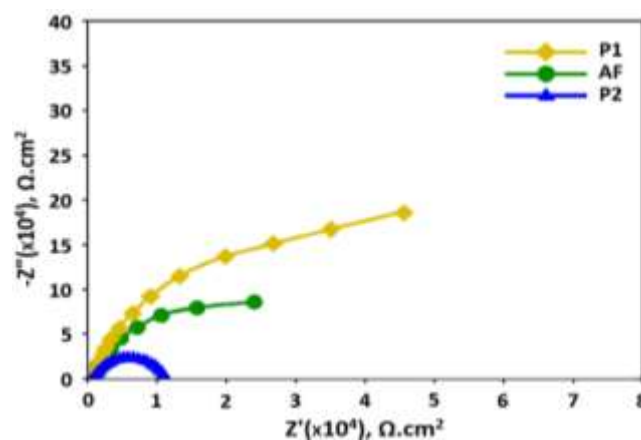
### ۳- نتایج بحث و بررسی

#### ۳-۱- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۱ نتیجه آزمایش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد زنگ نزن دوپلکس ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵ درصد NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن که به مدت ۱ ساعت در پتانسیل مدار باز نگه داشته شده است، نشان داده شده است. در این شرایط، مقدار پتانسیل مدار باز OCP  $-0/28$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl برای این نوع فولاد زنگ نزن بوده است. بر اساس قانون برون یابی تافل، شاخه آندی منحنی را می توان به چهار ناحیه تقسیم کرد. ناحیه اول ناحیه قبل از پسیو شدن است که ولتاژ آن از  $-0/28$  تا  $0/3$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl امتداد می یابد. ناحیه دوم ناحیه پسیو شدن (۱) است که از ولتاژ  $0/3$  تا  $0/52$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl می باشد. ناحیه سوم نیز ناحیه پسیو شدن (۲) است که بین ولتاژهای  $0/65$  و  $1/05$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl واقع است و آخرین ناحیه، ناحیه ماوراء پسیو در ولتاژهای بالاتر از  $1/05$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl می باشد. بر این اساس، پتانسیل های تشکیل لایه مناسب برای عملیات های الکتروشیمیایی (پسیو کردن) در ولتاژهای  $0/4$  و  $0/8$  ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به ترتیب برای نمونه های P1 و P2 انتخاب شدند.

#### ۳-۲- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

خواص الکتروشیمیایی سه فیلم پسیو که بر روی آلیاژ دو فازی فولاد زنگ نزن ۲۲۰۵ در پتانسیل های مختلف شکل گرفته بودند، با استفاده از روش طیف سنجی الکتروشیمیایی اندازه گیری شدند. شکل ۳ نمودارهای نیکویست طیف های EIS را برای نمونه های AF، P1 و P2 نشان می دهد. مقدار امپدانس نمونه P2 کمترین مقدار بود. دلایل متعددی برای رخداد این نوع امپدانس وجود دارد: ایجاد حفره و تشکیل خلل و فرج در فیلم پسیو در پتانسیل تشکیل لایه در ناحیه پسیو کردن (۲) [۱۷]، ترک های حاصل از رشد ناهمگن فیلم پسیو بر روی هر دو فاز (آستنیت/فريت) و افزایش ضخامت لایه با کاهش چسبندگی و انسجام آن [۱۸].



حاوی گاز NaCl در محلول ۳/۵ درصدی P2 و P1، AF برای نمونه های EIS شکل ۳) نمودارهای نیکویست طیف های دی اکسید کربن.

بعد از صیقل دادن با آلومینا، مقادیر امپدانس فیلم پسیو تشکیل شده در هوا برای نمونه AF بیش از مقادیر یاد شده در نمونه P2 بود. این به این خاطر است که ضخامت آن در هر دو فاز مشابه و فشرده بود. فیلم پسیو P1 که بعد از ۳ ساعت پسیو کردن در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن در ناحیه پسیو (۱) تشکیل شده بود، نیز دارای منحنی امپدانس بزرگتری نسبت به نمونه AF بود. این موضوع را می توان به افزایش همگن ضخامت و فشرده گی ریزساختار فیلم پسیو در شرایط نمونه P1 نسبت داد [۱۹]. این نتایج در قالب نمودارهای بد' در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ ملاحظه می شود، مداری معادل برای شبیه سازی فصل مشترک فلز/اکسید و لایه پسیو/الکترولیت پیشنهاد شده است [20]. حداکثر مقدار زاویه فاز در همه نمودارهای بد کمتر از ۹۰ درجه بود. این مدل از زاویه فازی را می توان تغییر از رفتار ایده آل یک خازن در نظر گرفت [۲۱]. این پدیده، اتلاف فرکانس نامیده می شود و به عنوان اثرات عیوب شبکه ای 2D و 3D، انتقال جرم، خلل و فرج، انتقال بار و استراحت در ماده دی الکتریک که به وسیله فیلم پسیو، لایه الکتریکی مضاعف و الکترولیت نشان داده می شود، می توان تفسیر کرد [۲۲]. بنابراین، باید از عناصر فاز ثابت CPEs در مدار معادل پیشنهادی که در شکل ۵ نشان داده شده است، استفاده کرد.  $R_s$  مقاومت محلول از نوک الکتروود مرجع تا لایه الکتریکی مضاعف است.  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون (مقاومت انتقال بار) مربوط به لایه الکتریکی مضاعف است.  $CPE_{dl}$  به همراه  $R_p$  رفتار خازنی لایه الکتریکی مضاعف را بیان می کنند.  $R_{pf}$  مقاومت فیلم پسیو است و  $CPE_{pf}$  بیانگر رفتار خازنی آن است. عنصر فازی ثابت CPE برای توضیح تغییر فازی بین سیگنال ولتاژ ac و پاسخ جریان آن مستقل از فرکانس استفاده می شود.

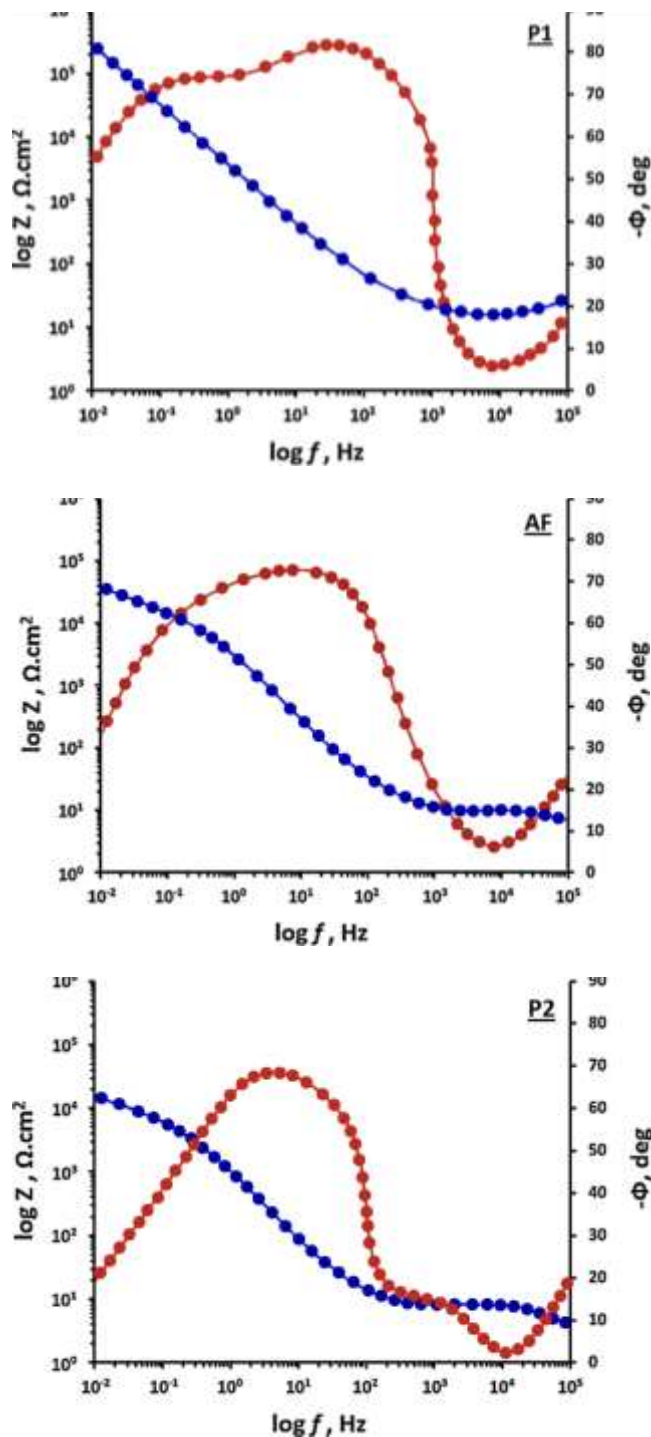
بر اساس مفاهیم طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، CPE به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^n \quad (1)$$

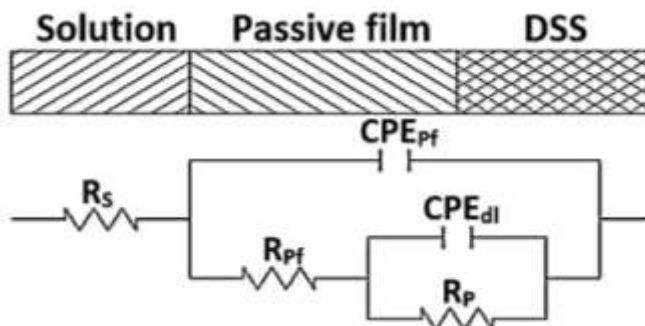
در این رابطه،  $Z_{CPE}$  بیانگر ثابت CPE،  $Z_0$  دارای مقداری عددی ادمیتانس  $(1/|Z|)$  در  $\omega = 1 \text{ rad/s}$ ،  $Z$  عدد موهومی،  $\omega$  فرکانس زاویه ای (بر حسب rad/s) است. CPE در زمانی که  $n=1$  به عنوان خازن خالص، در زمانی که  $n=0.5$  به عنوان امپدانس واربرگ با رزیستور خالص کنترل نفوذ و زمانی که  $n=0$  به عنوان رزیستور خالص در نظر گرفته می شود. در عمل، می توان گفت که هر گاه  $0.5 < n < 1$ ، عنصر فاز ثابت CPE رفتار زمان های استراحت دی الکتریک را در دامنه فرکانس توضیح می دهد.

<sup>1</sup> Bode

<sup>2</sup> Warburg



شکل ۴) نمودارهای باد طیف‌های EIS برای نمونه‌های AF، P1 و P2 در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن.



شکل ۵) مدار معادل پیشنهادی برای شبیه سازی فصل مشترک‌های فلز/اکسید و لایه/الکترولیت در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن

بنابراین، استفاده از این عنصر در مدار معادل پیشنهادی، روشی بسیار مناسب برای تشریح زبری سطح، توزیع سرعت‌های واکنش، تغییر ضخامت یا ترکیب، توزیع جریان ناهمگن و رفتار الکتروشیمیایی الکترولیت، فیلم پسیو و فلز می‌باشد [۲۳]. با استفاده از نتیجه این مدل، فیلم پسیو را نمی‌توان لایه‌ای یکنواخت در نظر گرفت زیرا این لایه فاقد ساختار یا ضخامت منظم است و نمی‌تواند سطح فلز را به طور کامل و یکنواخت پوشش دهد. در هر صورت، نه تنها فیلم پسیو بلکه حتی سطوح واقعی زیر ماده نیز دارای چنین مشکلاتی هستند [۲۴]. با استفاده از مقادیر حاصل از آزمایش‌ها در معادله (۲)، ظرفیت الکتریکی متناظر  $CPE_{pf}$  مربوط به فیلم پسیو را می‌توان محاسبه کرد [۲۵].

$$C_{Pf} = \frac{(CPE_{pf} \cdot R_{pf})^{1/n}}{R_{pf}} \quad (2)$$

در این رابطه،  $CPE_{pf}$  عنصر فازی ثابت مربوط به فیلم پسیو ( $\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$ )،  $n$  در بالا ذکر شد و  $R_{pf}$  بیانگر مقاومت فیلم پسیو است [۲۶]. معادله (۳) برای اندازه گیری ضخامت لایه دی الکتریک خازن موازی ایده آل استفاده می‌شود. در حالتی که فیلم پسیو به عنوان لایه دی الکتریک ناهمگن باشد، این معادله تا اندازه‌ای می‌تواند در ارزیابی ضخامت فیلم پسیو استفاده شود [۲۷].

$$d_{pf} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C_{pf}} \quad (3)$$

در این رابطه،  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک،  $\epsilon_0$  گذردهی خلاء ( $8.85 \times 10^{-14} F/cm$ ) و  $A$  ناحیه سطح ورق الکتروود است. ثابت دی الکتریک و مقادیر ظرفیت الکتریکی معمولاً به این پارامترها وابسته هستند: ساختار  $2d$  و  $3d$ ، ترکیب فیلم پسیو و پتانسیل اعمال شده در جریان آزمایش [۲۸]. این امر محاسبه دقیق ضخامت فیلم پسیو با استفاده از ظرفیت الکتریکی را دشوار می‌سازد. بر اساس معادله (۳) و مقادیر تجربی حاصل، ضخامت ارزیابی شده فیلم پسیو تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن در دو حالت مختلف تشکیل لایه در جدول ۲ نشان داده شده است. در مقایسه با مقادیر موجود در منابع علمی مرتبط که حاکی از این است که ضخامت فیلم پسیو حدود چند نانومتر (۱-۳ nm) است، مقادیر نشان داده شده در جدول ۲ قابل قبول هستند [۲۹].

جدول ۲

ضخامت ارزیابی شده فیلم پسیو تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ در محلول ۳٫۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن.

| Specimen style | AF   | P1   | P2   |
|----------------|------|------|------|
| Thickness (nm) | 1.54 | 2.66 | 3.26 |

۳-۳- آنالیز موت-شاتکی

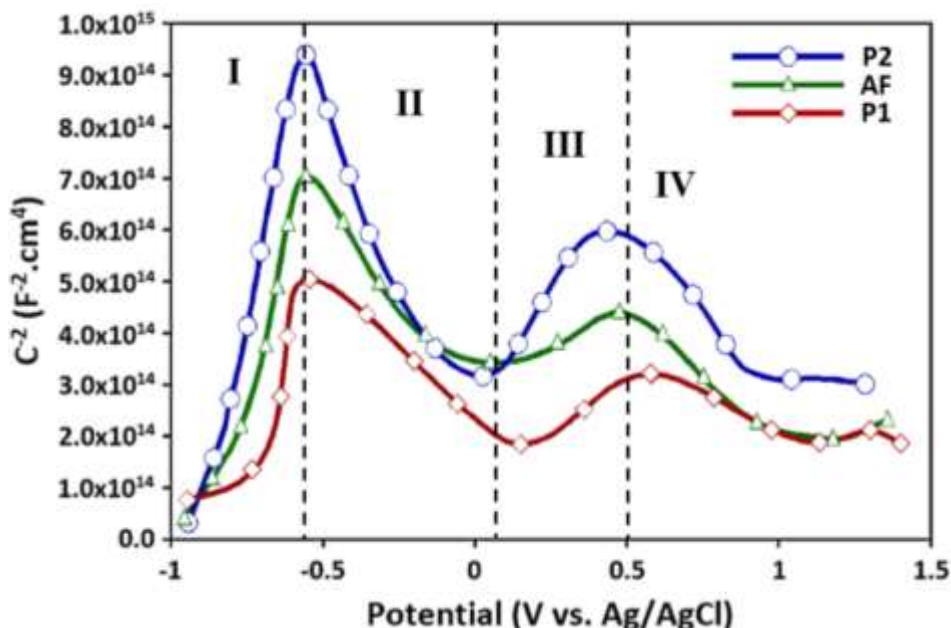
رفتار فیلم پسیو به عنوان یک نیمه رسانا در محلول ۳/۵ درصدی NaCl با استفاده از آنالیز موت-شاتکی بررسی شد. با تعیین ظرفیت الکتریکی فصل مشترک نیمه رسانا-الکترولیت که در فیلم پسیو و لایه الکتریکی مضاعف هلمهولتز در برابر پتانسیل اعمالی رشد می‌کند، این رفتار را می‌توان بررسی کرد. ظرفیت الکتریکی این لایه اتصال به وسیله معادله (۴) به دست می‌آید.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_H} \quad (4)$$

در این رابطه،  $C_p$  ظرفیت الکتریکی لایه بار فضایی در فیلم پسیو و  $C_H$  ظرفیت الکتریکی لایه هلمهولتز می‌باشد. اثر لایه هلمهولتز را می‌توان با استفاده از فرکانس بالای کافی حذف کرد. بدین وسیله، ظرفیت الکتریکی لایه اتصال معادل ظرفیت الکتریکی لایه بار فضایی می‌شود که در مقایسه با ظرفیت الکتریکی لایه هلمهولتز بسیار اندک است. معادله (۵) معادله موت-شاتکی است که رابطه بین پتانسیل و ظرفیت بار فضایی را توصیف می‌کند.

$$C_p^{-2} = \pm \frac{2}{N \cdot e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \left( E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (5)$$

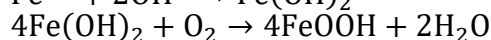
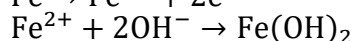
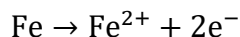
در این رابطه، (+) برای اکسیدهای نوع n و (-) برای اکسیدهای نوع p می‌باشد، n چگالی آلیش است (چگالی گونه دهنده  $N_D$  و پذیرنده  $N_A$  به ترتیب برای نوع n و نوع p)، e بار الکترون ( $1.6 \times 10^{-19} C$ )،  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک،  $\epsilon_0$  گذردهی خلاء ( $8.85 \times 10^{-14} F/cm$ )، E پتانسیل اعمال شده،  $E_{fb}$  پتانسیل باند مسطح،  $K_B$  ثابت بولتزمن و T دمای مطلق می‌باشند. نمودارهای موت-شاتکی که در شکل ۶ نشان داده شده‌اند، تغییر ظرفیت در ازای پتانسیل اعمال شده را برای فیلم‌های پسیو تشکیل شده روی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ (AF، P1 و P2) در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن نشان می‌دهند. ویژگی‌های زیادی را می‌توان از این نمودارها استخراج کرد. با توجه به محور پتانسیل، منحنی می‌تواند به ۴ ناحیه اساسی با شیب‌های متغیر یک در میان تقسیم شود. این منحنی‌ها صریحاً از روش موت-شاتکی تبعیت می‌کنند. بنابراین، فیلم‌های پسیو متناظر با آنها نقش نیمه رسانا ایفا می‌کنند.



شکل ۶) منحنی‌های موت-شاتکی نمونه‌های AF، P1 و P2 در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن

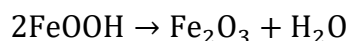
ساتو [۳۰] برای اولین بار یک مدل فیلم پسیو تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس را توصیف کرد. کلیتون و همکاران [۳۱] سپس از این مدل برای تفسیر نتایج مربوط به فولاد زنگ‌نزن استفاده کردند. کار بیشتر روی فیلم پسیو فولاد زنگ‌نزن، وجود چنین ساختار دولایه ای از فیلم پسیو را تأیید کرده است. بنابراین، وجود دو ناحیه خطی مشاهده شده در نمودارهای موت-شاتکی در شکل ۶ به طور کلی به دو لایه نیمه هادی مختلف نسبت داده می‌شود که عبارت‌اند از یک لایه داخلی غنی از اکسید کروم و لایه بیرونی حاوی اکسیدهای آهن غنی از نیکل کروم مخلوط، با ساختار اسپینل. برای فولاد زنگ‌نزن و سایر آلیاژهای مبتنی بر Fe-Cr یا Fe-Cr-Ni، اغلب فرض می‌شود که رفتار نیمه هادی منعکس کننده ویژگی دوگانه بودن لایه‌های سطحی است که ناحیه داخلی اساساً از  $Cr_2O_3$  و یک منطقه بیرونی عمدتاً از  $Fe_2O_3$  تشکیل شده است. بنابراین، در ناحیه (I)، منحنی دارای شیب مثبت است و فیلم پسیو نقش نیمه رسانای نوع n را ایفا می‌کند. در ناحیه (II)، برای مقادیر پتانسیل بین  $-0.6$  تا  $0.1$  ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl، شیب منفی منحنی نشان می‌دهد که فیلم پسیو نیمه رسانای نوع p بوده و با حضور  $Cr_2O_3$  در ناحیه آندی تر مرتبط است. جدایش بسیار باریک بین این نواحی وجود دارد که این امر بیانگر اثر حالت باند مسطح می‌باشد. در این حالت، لایه تخلیه در نقطه اتصال بین نیمه رسانا و الکترولیت وجود ندارد. این بدین معنی است که موقعیت‌های باند انرژی در امتداد این نقطه اتصال به وسیله پدیده انتقال بار و مقادیر پتانسیل احیا/اکسیداسیون حاصل از یون‌های الکترواکتیو محلول کنترل می‌شدند [32]. در ناحیه (III) که از  $0.1$  تا  $0.5$  ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl امتداد می‌یابد، شیب منحنی مثبت است و در نتیجه، فیلم پسیو نیمه رسانای نوع n می‌باشد که مشخصه  $Fe_2O_3$  است. این شیب ثانویه مثبت را می‌توان به عنوان اثر تراز عمیق دهنده در شکاف باند تفسیر کرد. وجود رابطه‌ای شفاف بین نیمه رسانایی و غلظت عیوب را نمی‌توان در این ناحیه قطعی دانست. لایه وارونگی به

خاطر افزایش غلظت الکترون‌ها در باند ظرفیت که به نوبه خود، باعث کاهش مقادیر ظرفیت الکتریکی می‌شود، تشکیل می‌شود [33]. با توجه به همه این مراجع، انتظار می‌رود محصول خوردگی روی فولاد حاوی FeOOH و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باشد. فرآیند آندی با انحلال آهن به مکانیزم آتی مشخص می‌شود:



Fe(OH)<sub>2</sub> معمولاً به FeOOH اکسید می‌شود و FeOOH نیز به نوبه خود ناپایدار است و در محیط حاوی اکسیژن

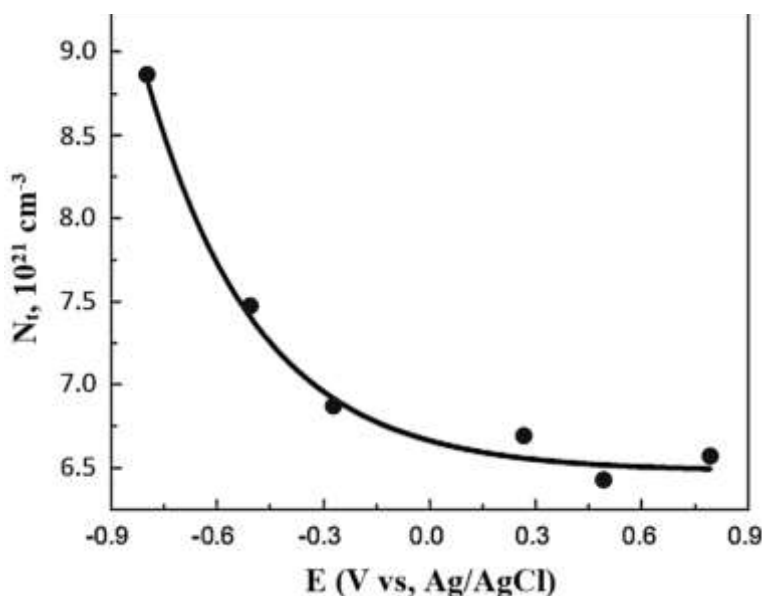
به Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> اکسید می‌شود.



واضح است که به خاطر ناپایداری، رشد FeOOH به اندازه کافی نیست که بتواند رفتار نیمه رسانایی نوع n را به وضوح نشان دهد. شیب منحنی در ناحیه (IV) منفی است و فیلم پسیو نقش نیمه رسانای نوع p را ایفا می‌کند. همان طور که در منحنی پلاریزاسیون شکل ۱ مشاهده می‌شود، نقطه عطفی بین نواحی پسیو شدن ۱ و ۲ وجود دارد. بعد از این نقطه، ایجاد ترک و حفره در فیلم پسیو آغاز می‌شود که در بالا ذکر شد. از این رو، ترک یا حفره در عرض به لایه‌های پیشین می‌رسد و در نتیجه، ساختار بار فضایی که در اندازه گیری موت-شاتکی فرض شده است، تغییر خواهد کرد. بر اساس آن، فصل مشترک بین فیلم پسیو و الکترولیت به صورت ناهمگن می‌شود. بنابراین، به صورت بدیهی رفتار نوع p ظاهر می‌شود. این بدین معنی است که فیلم‌های پسیو تشکیل شده روی آلیاژ فولاد زنگ‌نزن دوپلکس ۲۲۰۵ در محلول ۳٫۵ درصدی NaCl دارای مدل ظرفیت الکتریکی مربوط به سبک ساختار باند هستند که متشکل از ساختارهای اکسیدی متعدد و ترازهای متعدد دهنده در شکاف باند می‌باشند [34]. تحقیقات زیادی در خصوص فیلم‌های پسیو فولاد زنگ‌نزن انجام شده است و این تحقیقات ثابت کرده است که این لایه‌ها غالباً متشکل از لایه مضاعف اکسیدها هستند [35, 36]. در این کار تحقیقی نیز چنین ساختار لایه‌ای دوتایی بر اساس نتایج آزمایش موت-شاتکی مشاهده شد. شیب مثبت در اولین ناحیه پتانسیل (I) بدین معنی است که فیلم پسیو به عنوان نیمه رسانای نوع n عمل می‌کند و این امر را می‌توان به وجود ترکیبی از اکسیدهای Ni, Cr, Fe و اسپینل‌های آنها نسبت داد. در ناحیه دوم (II)، شیب منحنی منفی است. بنابراین، رفتار الکتروشیمیایی فیلم پسیو به نیمه رسانای نوع p تبدیل می‌شود. این موضوع را می‌توان از منظر غنی بودن Cr و تشکیل اکسید Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تفسیر کرد. بعد از ولتاژ ۱/۲ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، ناحیه ماوراء پسیو شروع می‌شود. در این ناحیه، چگالی جریان افزایش می‌یابد که این به معنی فعال بودن دوباره فرایند خوردگی و تخریب لایه اکسید است. شکل ۶ وجود پیک اولیه همه لایه‌های تشکیل شده روی نمونه‌ها (AF, P1 و P2) را نشان می‌دهد که بیانگر تغییر خواص نیمه رساناها از نوع n به نوع p می‌باشد. دلیل تشکیل این پیک، انتقال از بار غنی از الکترون در اکسید Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به بار غنی از حفره در اکسید Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در فیلم پسیو می‌باشد. علاوه بر آن، می‌توان ملاحظه کرد که در مقادیر پتانسیل بالاتر، منحنی شیب‌های کمتری دارد. شیب‌های نمودارهای موت-شاتکی می‌توانند در محاسبه چگالی دهنده/پذیرنده الکترون به شرح زیر استفاده شوند:

$$N_t = \frac{2}{m \cdot e \cdot \epsilon_0} \quad (6)$$

در این رابطه،  $N_t$  چگالی حامل بار،  $m$  شیب منحنی ( $E$  vs.  $C^{-2}$ ) در بخش خطی و  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک لایه اکسیدی فولادهای زنگ نزن می باشند. مقادیر چگالی کل دهنده در شکل ۷ نشان داده شده است که در محدوده  $10^{20}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  می باشند. این مقادیر با مقادیر گزارش شده در منابع همخوانی دارند. در حقیقت، مقادیر  $N_t$  تابع چگالی ناخالصی نیستند اما تابع رشد غیرهمگن فیلم پسیو، عدم استوکیومتری یا عیوب تشکیل شده در لایه بار فضایی<sup>۱</sup> هستند.



شکل ۷ چگالی اهدا کننده<sup>۲</sup> به صورت تابعی از پتانسیل تشکیل فیلم پسیو در محلول ۳/۵ درصدی NaCl حاوی گاز دی اکسید کربن.

انواع عیوب فیلم پسیو عبارتند از تهی جای کاتیونی/آنیونی و عیوب بین نشینی کاتیونی. عیوب نقطه‌ای که باعث ایجاد پدیده دهندگی الکترون می شوند، عیوب بین نشینی کاتیونی و تهی جاهای اکسیژن می باشند. جریان این عیوب با مکانیزم رشد فیلم پسیو مرتبط می باشد. بر اساس مدل عیب نقطه‌ای (PDM)، قابلیت تعیین سهم هر نوع از عیوب به طور جداگانه بر روی مقادیر نفوذ وجود ندارد. به همین منظور، مقدار نفوذ حاصل، ترکیب عیوب بین نشینی کاتیونی و تهی جاهای اکسیژن تلقی می شود. نتایج تحقیقات به طور تجربی نشان از وجود رابطه‌ای بین چگالی دهنده و پتانسیل اعمالی به شرح زیر دارد:

$$N_t = a_1 \cdot \exp(-bE) + a_2 \quad (7)$$

<sup>۱</sup> charge region Space

<sup>۲</sup> Donor

در این رابطه،  $a_2 a_1$ ، و  $b$  ثوابت ناشناخته‌ای هستند که می‌توان آنها را از روی داده‌های تجربی تعیین کرد. در این تحقیق بر اساس برازش غیرخطی داده‌های تجربی توسط نرم‌افزار و با توجه به شکل ۷ مقادیر این ثوابت به دست می‌آیند، و با جایگزینی در معادله (۷) با توجه به مقادیر پتانسیل تشکیل فیلم‌های پسیو AF و P1 و P2، مقادیر  $N_t$  محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شد:

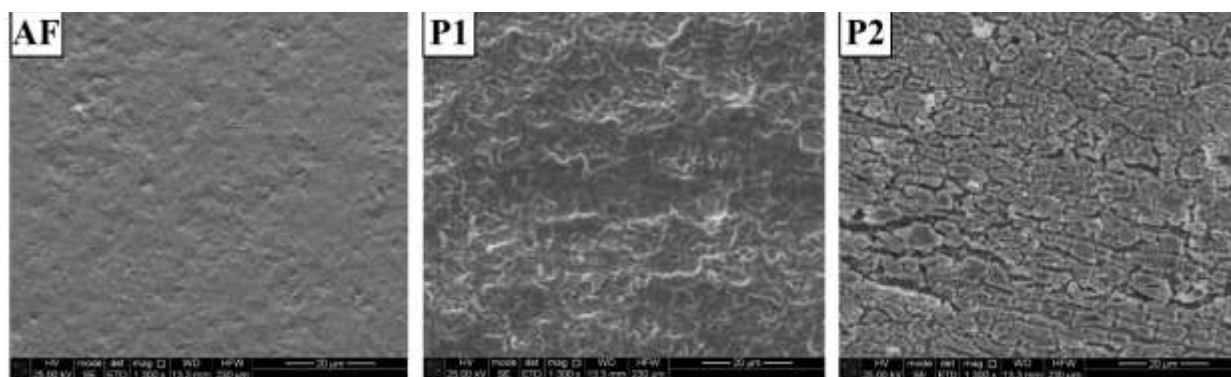
جدول ۳

چگالی حامل بار یا دانسیته عیوب نقطه‌ای موجود در فیلم‌های پسیو AF، P1 و P2

| Passive film type                             | AF   | P1   | P2   |
|---|------|------|------|
| $N_t \times 10^{21} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ | 6.85 | 6.58 | 6.51 |

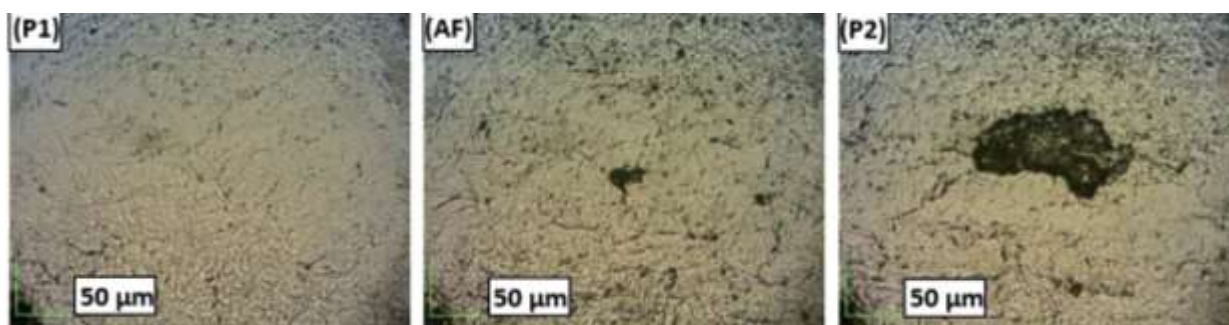
### ۳-۴- ارزیابی فرسایش کاویتاسیون

در سطح نمونه و با چشم غیر مسلح می‌توان مشاهده کرد که اثر دایره‌ای شکل مشابه شکل نوک شاخ با ایجاد حفره‌های کوچک در مرکز و لبه نمونه‌ها بعد از ۳۰ دقیقه انجام آزمون کاویتاسیون شروع به ظاهر شدن کرده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۸ وضعیت فیلم‌های پسیو تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن دوپلکس قبل از کاویتاسیون را نشان می‌دهد. واضح است که AF دارای ساختار همگن و تقریباً خالی از عیوب سطحی نامرغوب مانند ترک‌ها و حفره‌ها می‌باشد. این عیوب منجر به تضعیف مقاومت سطح آلیاژ به کاویتاسیون می‌شوند؛ چراکه نقش محل‌های جوانه‌زنی برای تخریب فیلم پسیو تحت تأثیر تمرکز تنش‌های ناشی از انفجار حباب‌های کاویتاسیونی و رسیدن آن به زیرلایه به روش هدایت شده را بازی می‌کنند. همچنین P1 یک ساختار همگن و فشرده روی نواحی فریتی و اوستنیتی دارد، در حالی که P2 غنی از میکرو ترک‌ها و حفره‌های ناشی از رشد ناهمگن فریت و اوستنیت و خوردگی توده فریت حاوی جزایر اوستنیت در پتانسیل بالا است.



شکل ۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سه نمونه (AF، P1 و P2) قبل از قرار دادن در معرض آزمایش فرسایش کاویتاسیونی.

تصاویر میکروسکوپ نوری سه نمونه یاد شده پیشین (AF، P1 و P2) بعد از قرار دادن هر یک از آنها در معرض آزمایش فرسایش کاویتاسیون آلتراسونیک به مدت ۱ ساعت در محلول ۳/۵ درصدی NaCl در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که فیلم‌های پسیو به خاطر ضربات سریع و پی در پی حباب‌های در حال متلاشی شدن، که باعث افزایش زبری سطح در طول این یک ساعت می‌شود، دچار تغییر فرم پلاستیکی شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۹ اشاره شده است، شیارها و حفره‌های بیشتر بر روی سطح نمونه P1 تشکیل شده‌اند. علاوه بر آن، کنده شدن ماده به طور قابل توجهی در نمونه AF رخ داده است. حفره‌ها بر روی سطح نمونه P2 به هم پیوسته‌اند و بنابراین، ماده بیشتری کنده شده است.



شکل ۹) تصاویر میکروسکوپ نوری از سه نمونه (AF، P1 و P2) بعد از قرار دادن هر یک از آنها در معرض آزمایش فرسایش کاویتاسیونی به مدت ۱ ساعت در محلول ۳/۵ درصدی NaCl.

واضح است که فیلم پسیو تشکیل شده در نمونه AF دارای مقاومت متوسط در برابر فرسایش کاویتاسیون می‌باشد. فیلم پسیو که در نمونه P1 تشکیل و آزمایش شده است، نشان از مقاومت بهتر در برابر کاویتاسیون نسبت به نمونه AF دارد اما لایه پسیو مربوط به نمونه P2، مقاومت کمتری نسبت به نمونه AF از خود نشان داده است. نتایج اندازه‌گیری‌های زبری سطح که مطابق داده‌های ثبت شده در جدول ۴ می‌باشد، مؤید این موضوع است که  $(R_{a(P2)} > R_{a(AF)} > R_{a(P1)})$  می‌باشد.

#### جدول ۴

نتایج اندازه‌گیری زبری سطح سه نمونه (AF، P1 و P2) بعد از قرارگرفتن در معرض آزمایش فرسایش کاویتاسیون فراصوتی به مدت ۱ ساعت در محلول ۳/۵ درصدی NaCl

| specimen | $R_a$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $R_q$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $R_{sk}$ | $R_{ku}$ | $R_{max}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $R_{3z}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $R_z$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| P1       | 0.11                       | 0.14                       | -0.324   | 4.109    | 1.66                           | 0.62                          | 1.03                       |
| AF       | 0.13                       | 0.18                       | -0.767   | 9.440    | 2.58                           | 0.84                          | 1.54                       |
| P2       | 0.16                       | 0.23                       | -0.894   | 13.32    | 3.87                           | 0.98                          | 1.99                       |

نتایج یاد شده را می‌توان بر اساس خواص مکانیکی و متالورژیکی فیلم پسیو مانند تنش، کرنش، سختی، ساختار کریستالی، میکرو و ماکروساختار، ترکیب شیمیایی، حالت تغییر فرم و حالت شکست و غیره تفسیر کرد [37, 38]. به طور کلی، خواص مکانیکی اکسیدهای (کریستال) خالص در نظر گرفته می‌شوند اما مقادیر آن‌ها می‌توانند کاملاً متفاوت از خواص اکسیدهای پیچیده‌ای باشند که در سطح فولاد خورده شده ایجاد می‌شوند. از منظر کلی، فلزات اکسیدهای گوناگون متعدد را تشکیل می‌دهند. به عنوان مثال، فلز آهن طیف وسیعی از اکسیدها مانند مگنتیت، هماتیت، ووستیت، گوتیت و ماگمیت را تشکیل می‌دهد که این امر به شرایط محیطی بستگی دارد. همچنین، Cr، Ni، Mo و سایر فلزات که در ترکیب فولاد زنگ‌نزن دوپلکس وارد می‌شوند، طیف وسیعی از اکسیدها را تشکیل می‌دهند. اکسیدهای خالص شکل خالصی از اکسیدهای طبیعی هستند که در مکان‌های خاص وجود دارند اما اکسیدهای پیچیده در قالب لایه‌های چند فازی هستند که به صورت محصولات خوردگی بر روی سطح فولادهایی که به صورت طبیعی اکسید شده‌اند، تشکیل می‌شوند. درک و شناخت خواص مکانیکی لایه اکسیدی پیچیده که بر روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس تشکیل می‌شود، در مقایسه با اکسیدهای خالص بسیار دشوارتر است. در پژوهش حاضر، بحث و بررسی مکانیکی رفتار کاویتاسیون به دو مورد از رایج‌ترین اکسیدها محدود شده که می‌توان به وجود آنها در فیلم پسیو بر روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس و در قالب شکل‌های مختلف (که شامل آهن و اکسیدهای کروم هستند) پی برد. به وسیله نمای فیزیکی از فرآیند کاویتاسیون که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، میکرو جت منتشر شده از حباب در حال فروپاشی نقشی مشابه فرورفتگی ابزار آزمایش که برای تعیین خواص مکانیکی و تأثیر رفتار ویسکو-الاستیک-پلاستیک اکسیدهای مختلف استفاده می‌شود، ایفا می‌کند. بنابراین، سختی فیلم پسیو را می‌توان مهمترین پارامتر برای تحقق رفتار آن در شرایط کاویتاسیون در نظر گرفت.



شکل ۱۰) مکانیزم تولید میکرو جت به وسیله حباب در حال فروپاشی در جلو سطح فیلم پسیو

به عنوان پس زمینه به طور کلی می‌توان گفت که سختی ماده مربوط به مقاومت آن در برابر تغییر فرم پلاستیکی عموماً ناشی از عمل فرورفتگی است. رابطه کلی برای محاسبه عدد سختی،  $H$ ، عبارت است از:

$$H = P/A \quad (۸)$$

که در آن،  $P$  بار اعمال شده (از میکرو جت) و  $A$  سطح فرورفتگی باقیمانده می‌باشد. با استفاده از ابزارهای فرورونده، عدد سختی را می‌توان با استفاده از سختی مارتنز محاسبه کرد که در آن،  $A$  سطح تماس اثر فرورفتگی است که با حداکثر عمق فرورفتگی (عمق هر حفره) محاسبه شده است. این وابستگی بار-سختی به عنوان اثر اندازه فرورفتگی شناخته می‌شود. این پدیده معلول دلایل مختلفی مانند کارسختی، زبری، کومه کردن، فرورفتن، شکل ابزار فرورونده، انرژی سطحی، ترکیب متغیر و ناهمسانگردی کریستال است. با توجه به منابع علمی، مقادیر ماکروسختی  $H_0$  و ضریب مقیاس طول سختی  $H_{LSF}$  که بر روی اکسید پیچیده به دست آمده است، به ترتیب صعودی عبارتند از:  $(Fe_3O_4 > Fe_2O_3 > FeOOH > FeO)$  مگنتیت، هماتیت، گوتیت و سپس وستیت است. علاوه بر این، مقادیر اکسید کروم مشابه سه برابر بیشتر از اکسید آهن است که در جدول ۵ نشان داده شده است [39, 40]

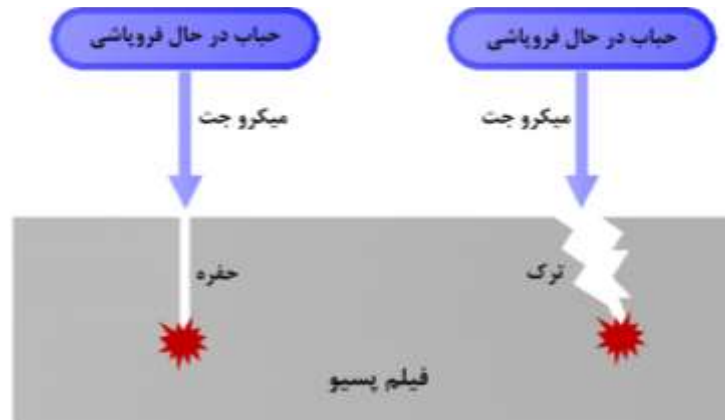
جدول ۵

مقادیر ماکروسختی  $H_0$  و ضریب مقیاس طول سختی  $H_{LSF}$  که بر روی اکسید پیچیده به دست آمده است،

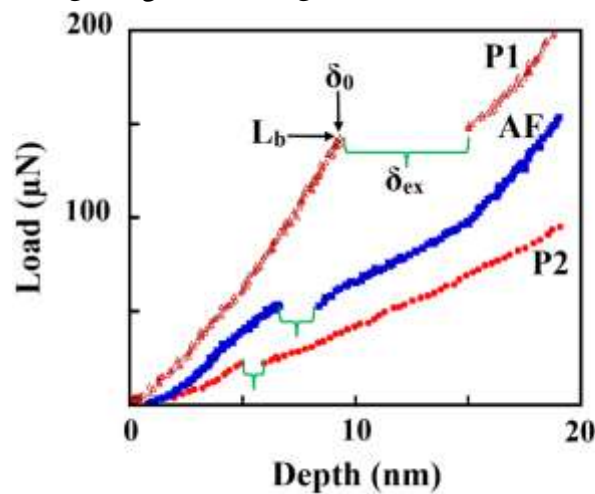
| Hardness parameters               | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeOOH | FeO |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----|
| $H_0$ (GPa)                       | 5.3                            | 2.7                            | 1.1   | 0.9 |
| $H_{LSF}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) | 5.2                            | 3.8                            | 2.6   | 1.3 |

به دلیل دشواری، تمرکز بر اکسیدهای آهن و کروم به عنوان اجزای اصلی فیلم پسیو تشکیل شده در آلیاژ فولاد زنگ‌نزن دوپلکس بوده است. علاوه بر آن، نسبت آنها به یکدیگر برای ارائه یک مفهوم نزدیک و قابل قبول از نقش آنها در رفتار کاویتاسیون فیلم پسیو مهم بود. از این رو، سایر اکسیدها مانند Mo و Ni ناچیز در نظر گرفته شدند. عطف به بحث و بررسی نتایج روش موت-شاتکی، می‌توان اشاره کرد که پس از افزایش  $Cr_2O_3$  و سایر اکسیدهای کروم در ناحیه (II) به نسبت حداکثر، اکسیدهای آهن شروع به تشکیل می‌کنند و مجدداً در ناحیه (III) افزایش می‌یابند و به حداکثر نسبت در ولتاژ ۰٫۵، ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl می‌رسند. این بدین معنی است که فیلم پسیو P1 که در ولتاژ ۰٫۴، ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl تشکیل شده است، دارای ساختاری فشرده و همگن است که از اکسیدهای آهن و کروم به ویژه اکسیدهای  $Cr_2O_3$  و  $Fe_2O_3$  تشکیل شده است. این اکسیدها سختی مطلوب‌تری دارند که مقادیر آنها در جدول ۵ قید شده است. این روند باعث بهبود مقاومت فیلم پسیو P1 در مقایسه با فیلم پسیو AF در برابر فرسایش کاویتاسیونی می‌شود. در ناحیه (IV)  $FeOOH$  و  $Cr(OH)_3$  ظاهر می‌شوند که سختی این فازها نسبت به سایر اکسیدها کمتر است. بنابراین، ساختار فیلم پسیو P2 که در ولتاژ ۰٫۸، ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl تشکیل شده است، از طریق تشکیل اکسیدهای سخت‌تر مانند  $Fe_3O_4$  تضعیف می‌شود. علاوه بر آن، ضخامت فیلم پسیو به طور ناهمگن افزایش می‌یابد که به ایجاد حفره‌ها و ترک‌ها کمک می‌کند و سطح خارجی فیلم پسیو را زبرتر می‌کند. این امر به نوبه خود منجر به شکسته شدن فیلم پسیو می‌شود و باعث می‌شود تا آسیب خوردگی و فرسایش به فلز پایه برسد. این حالت در شکل ۱۱ نشان داده شده است که ورود نیروی ناشی از میکرو جت به ترک‌ها و حفره‌های ناشی

از پسیو کردن در پتانسیل بالا (حالت P2 در شکل ۸) باعث می‌شود که فیلم پسیو گسیخته و مقاومت به کاویتاسیون تضعیف گردد. بنابراین، هر چه پتانسیل پسیو کردن بیشتر باشد، مقاومت کاویتاسیون کمتر است.



شکل ۱۱) نمایی از روش ورود نیروی ناشی از میکرو جت به ترک‌های و حفره‌های ناشی از پسیو کردن در پتانسیل بالا. برای توضیح بیشتر و تایید نتایج بالا، تست‌های نانو فرورفتگی اجرا شد و منحنی‌های بار-جابجایی معمولی در شکل ۱۲ ترسیم شدند. بخش‌های بارگذاری-تخلیه منحنی‌های بار-جابجایی برای فرورفتگی‌های با حداکثر بار کمتر از  $L_0$  همپوشانی دارند، به این معنی که هیچ تغییر شکل دائمی رخ نداده است. با این حال، منحنی بار-جابجایی تغییر شکل دائمی را برای فرورفتگی با حداکثر بار بزرگتر از  $L_0$  نشان داده است. روان بودن منحنی مربوط به نمونه P2 نشان می‌دهد که فرورفتگی به آسانی و در مقادیر بالا رخ می‌دهد. با مقایسه منحنی‌های P1 و AF دیده می‌شود که بار عبوری  $L_0$  برای نمونه‌ها با فیلم پسیو تشکیل شده در هوا AF کمتر از نمونه‌ها با فیلم پسیو P1 می‌باشد، که بنابراین مقاومت نمونه P1 به فرورفتگی و تغییر شکل دائمی به طور کلی بیشتر است.



شکل ۱۲) منحنی‌های بار-جابجایی در طول تست نانو فرورفتگی انجام شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن دوپلکس با سه حالت مختلف تشکیل فیلم پسیو: P1, AF, و P2

بنابراین، حرکت جابجایی در حین فرورفتگی به دلیل شکستن فیلم پسیو ایجاد می‌شود. در نتیجه می‌توان گفت که بار بحرانی فرورفتگی  $L_0$  عبارت از بار شکست فیلم پسیو  $L_b$  است. بار شکست  $L_b$  و عمق فرورفتگی  $\delta_0$  و طول فرورفتگی  $\delta_{ex}$  فیلم‌های پسیو در جدول ۶ (مقادیر متوسط پنج اندازه گیری) فهرست شده‌اند. با عمق  $\delta_0$  کمتر از ۱۰ نانومتر، اثر ناشی از تورفتگی با استفاده از ابزار فرورونده برکوویچ<sup>۲</sup> با شعاع نوک ۱۵۰ نانومتر در ناحیه تماس کروی است. با توجه به مکانیک تماس هرتزین<sup>۳</sup>، حداکثر تنش کششی شعاعی در لایه در لبه سطح تماس کروی که مسئول شکست فیلم بوده به صورت زیر است [۴۱، ۴۲]:

$$\sigma = \frac{(1-2\nu_s)}{3} \left( \frac{6E_f^2 L}{\pi^3 r^2} \right)^{1/3} \quad (9)$$

که در آن نسبت پواسون نمونه،  $L$  بار اعمال شده،  $r$  شعاع نوک فرورفتگی، و  $E_r$  مدول موثر یانگ نمونه و نوک است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۳]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (10)$$

که در آن  $E_s$  و  $E_i$ ،  $\nu_s$  و  $\nu_i$  به ترتیب مدول یانگ و نسبت پواسون نمونه و نوک فرورفتگی هستند. برای نوک الماس،  $E_i = 1140 \text{ GPa}$  و  $\nu_i = 0.07$ ، بنابراین مدول یانگ موثر تقریباً برابر با نمونه فولاد زنگ‌نزن است. بر اساس منحنی بار-جابجایی  $(L-\delta)$ ،  $E_s$  برابر است با [۴۴]:

$$E_s = \frac{L}{8.38^2} \quad (11)$$

با استفاده از این معادلات، مقادیر مدول یانگ  $E_s$  و استرس شکست  $\sigma_b$  نیز محاسبه شده و در جدول ۶ درج گزارش شده‌اند.

#### جدول ۶

مقادیر متوسط پنج اندازه گیری بار شکست  $L_b$  و عمق فرورفتگی  $\delta_0$  و طول فرورفتگی  $\delta_{ex}$  و مدول یانگ  $E_s$  و استرس شکست  $\sigma_b$  برای فیلم‌های پسیو مورد بررسی P1 AF و P2.

| Passive film | $L_b$ ( $\mu\text{N}$ ) | $\delta_0$ (nm) | $\delta_{ex}$ (nm) | $E_s$ (GPa) | $\sigma_b$ (GPa) |
|--------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------|------------------|
| AF           | 58                      | 6.4             | 1.5                | 169         | 2.67             |
| P1           | 143                     | 8.3             | 5.5                | 248         | 4.7              |
| P2           | 24                      | 5.2             | 0.5                | 106         | 1.74             |

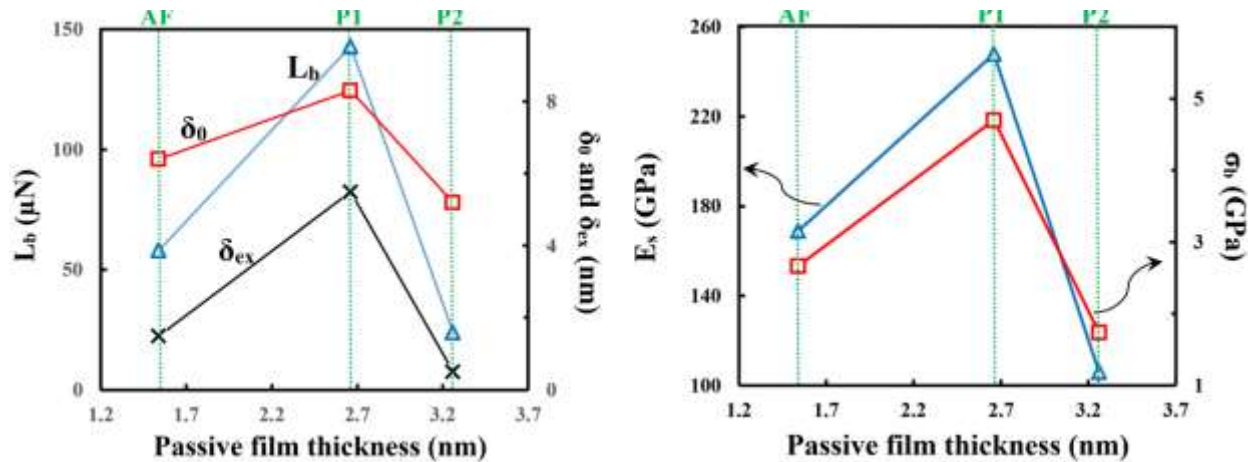
شکل ۱۳ نشان می‌دهد که  $L_b$  و  $\delta_0$  و  $\delta_{ex}$  و  $E_s$  و  $\sigma_b$  برای نمونه P1 نسبت به نمونه AF همگی افزایش می‌یابند؛ در حالی که دوباره در مورد نمونه P2 به شدت کاهش می‌یابند. بنابراین و همین‌طوری که معروف است مدول یانگ  $E_s$  مستقل از ضخامت لایه و با قدرت چسبندگی<sup>۴</sup> و به هم چسبندگی<sup>۵</sup> مرتبط است [۴۵]. این بدین معنی است

Breaking load<sup>۱</sup>  
 Berkovich<sup>۲</sup>  
 Hertzian<sup>۳</sup>

4 Adhesion

5 Cohesion

که مقاومت فیلم پسیو به فرورفتگی ناشی از انفجار حباب‌های کاویتاسیونی با ضخامت فیلم پسیو ارتباط چندانی ندارد، بلکه به خواص مکانیکی و متالورژیکی این فیلم و استحکام به هم چسبی و چسبندگی آن به سطح زیر لایه مرتبط است.



شکل ۱۳) اثر پسیو کردن بر بار شکست  $L_b$  و عمق فرورفتگی  $\delta_0$  و طول فرورفتگی  $\delta_{ex}$  و مدول یانگ  $E_s$  و استرس شکست  $\sigma_b$  فیلم‌های پسیو: AF, P1, P2

البته بررسی تأثیر کاویتاسیون بر فیلم پسیو تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس با استفاده از خواص مکانیکی آن به همین سادگی نیست. زیرا این فیلم حاوی اکسیدهای فلزات دیگری مانند نیکل و مولیبدن نیز می‌باشد. بنابراین، با در نظر گرفتن وجود این اکسیدها در کنار اکسیدهای کروم و آهن، علاوه بر تشکیل اسپنیل‌ها و ترکیبات بین فلزی دیگر، پیچیدگی ساختار این فیلم افزایش می‌یابد و در نتیجه نیاز به بررسی‌های بیشتر و عمیق‌تری برای فهم این موضوع دارد. به طور کلی، در نظر گرفتن تأثیر فلزات دیگر مانند Mo و Ni و اکسیدهای آنها باعث پیچیده‌تر و سخت‌تر شدن تحقیق و بررسی می‌شود. علاوه بر آن، سهم هم‌افزایی بین فرسایش کاویتاسیون و خوردگی به ماهیت محلول و شرایط فرسایش کاویتاسیون بستگی دارد و باید آنها را مد نظر قرار داد [46, 47]. به ویژه این که برخی از محققان پیشنهاد کرده‌اند که خوردگی باعث بهبود مقاومت در برابر فرسایش در برخی مواد می‌شود و این در حالی است که اغلب محققان نظر مخالف در این زمینه دارند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده در این تحقیق می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که استفاده از فرآیند پسیو کردن سطح فولاد با در نظر گرفتن ترکیب شیمیایی فولاد و الکترولیت و پتانسیل اعمال شده می‌تواند باعث بهبود مقاومت به خوردگی و کاویتاسیون شود. چراکه اگر شرایط مناسب نباشند به نتیجه مدنظر نخواهد رسید. همانطور که دیده شد، در حالت P1 پسیو کردن سطح از همه لحاظ مفید بوده در حالی که در حالت P2 مضر بود.

## ۵- مراجع

- [1] TMR Stainless, Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 3rd ed, International Molybdenum Association, London, UK, 2014.
- [2] H. Bhadeshia, R. Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties, 4th ed., 2017.
- [3] S. Aribo, Corrosion and Erosion-Corrosion Behaviour of Lean Duplex Stainless Steels in Marine and Oilfield Environments, (2014) 1–220.
- [4] C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, New Mexico, USA, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.
- [5] W.F. Hosford, Iron and Steel, Cambridge University Press, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9781139086233>.
- [6] B.C. Wang, J. hua Zhu, Influence of ultrasonic cavitation on passive film of stainless steel, Ultrason Sonochem. 15 (2008) 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2007.04.005>.
- [7] Y. Zheng, S. Luo, W. Ke, Effect of passivity on electrochemical corrosion behavior of alloys during cavitation in aqueous solutions, Wear. 262 (2007) 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.006>.
- [8] Daisuke Matsuo, Yuji Arai, Kyohei Kanki, Masayuki Sagara, Hisashi Amaya, Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel for CCS Usage under Supercritical CO2 Conditions with Impurity Gas, Association for Materials Protection and Performance. (2022).
- [9] X.L. Zhang, Z.H. Jiang, Z.P. Yao, Y. Song, Z.D. Wu, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, Corros Sci. 51 (2009) 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.005>.
- [10] J. Volkmann, N. Klitzsch, Wideband impedance spectroscopy from 1mHz to 10MHz by combination of four- and two-electrode methods, J Appl Geophy. 114 (2015) 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2015.01.012>.
- [11] F. Mansfeld, Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys - An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, (1999) 1–77.
- [12] W. Conshohocken, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus G 32, Annual Book of ASTM Standards. i (2010) 1–18.
- [13] ISO 4288, GPS - Surface Texture: Profile method - Rules and Procedures for the Assessment of Surface Texture, (1996).
- [14] ISO 4287, GPS – Surface Texture: Profile Method – Terms, Definitions and Surface Texture Parameters, (1997).
- [15] Mitutoyo, Reference guide for laboratory and workshop, Bulletin (2016).
- [16] D.M. García-García, J. García-Antón, A. Igual-Muñoz, Influence of cavitation on the passive behaviour of duplex stainless steels in aqueous LiBr solutions, Corros Sci. 50 (2008) 2560–2571. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.040>.
- [17] J.Y. Jiang, D. Wang, H.Y. Chu, H. Ma, Y. Liu, Y. Gao, J. Shi, W. Sun, The passive film growth mechanism of new corrosion-resistant steel rebar in simulated concrete pore solution: Nanometer structure and electrochemical study, Materials. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10040412>.
- [18] E. Rahimi, A. Kosari, S. Hosseinpour, A. Davoodi, H. Zandbergen, J.M.C. Mol, Characterization of the passive layer on ferrite and austenite phases of super duplex stainless steel, Appl Surf Sci. 496 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143634>.
- [19] X. Cheng, Y. Wang, C. Dong, X. Li, The beneficial galvanic effect of the constituent phases in 2205 duplex stainless steel on the passive films formed in a 3.5% NaCl solution, Corros Sci. 134 (2018) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.033>.
- [20] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2nd ed., WILEY, 2017.
- [21] J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, in: Electrochim Acta, 2006: pp. 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>.
- [22] M. Zhu, Q. Zhang, Y. Yuan, S. Guo, Y. Huang, Study on the correlation between passive film and AC corrosion behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated marine environment, Journal of Electroanalytical Chemistry. 864 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114072>.

- [23] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications, 2nd ed, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [24] Z. Huda, Metallurgy for Physicists and Engineers; Fundamentals, Applications and Calculations, 1st ed, CRC Press, 2020.
- [25] V.F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, 1st ed, WILEY, 2015.
- [26] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, 1st ed, Springer, New York, NY, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>.
- [27] J.S. Kang, Electric Circuits, 1st ed, Cengage Learning, 2017.
- [28] A. Survila, Electrochemistry of Metal Complexes: Applications from Electroplating to Oxide Layer Formation, 1st ed, WILEY, 2015.
- [29] S. Rajendran, J. Qin, F. Gracia, E. Lichtfouse, eds., Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics, 1st ed, Springer International Publishing, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-53065-5>.
- [30] N. Sato, R.P. Frankenthal, Passivity of Metals, The Electrochemical Society. (1978) 479–510.
- [31] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel, J Electrochem Soc. 133 (1986).
- [32] V. V. Kharton, Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications, 1st ed, WILEY, Aveiro, 2009.
- [33] R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, 2nd ed, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527688685>.
- [34] N. Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, 1st ed, Springer US, 2004. <https://doi.org/10.1007/b118420>.
- [35] Y. Gui, Z.J. Zheng, Y. Gao, The bi-layer structure and the higher compactness of a passive film on nanocrystalline 304 stainless steel, Thin Solid Films. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.039>.
- [36] S. Gao, C. Dong, H. Luo, K. Xiao, X. Li, Electrochemical Behavior and Nonlinear Mott-Schottky Characterization of a Stainless Steel Passive Film, Anal Lett. 47 (2014) 1162–1181. <https://doi.org/10.1080/00032719.2013.865201>.
- [37] T. Oara, Cavitation erosion behavior of Duplex stainless steels, (2017) 1–22.
- [38] S. Hattori, R. Ishikura, Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data, Wear. 268 (2010) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.07.005>.
- [39] A.L. Ji, W. Wang, G.H. Song, Q.M. Wang, C. Sun, L.S. Wen, Microstructures and mechanical properties of chromium oxide films by arc ion plating, Mater Lett. 58 (2004) 1993–1998. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.029>.
- [40] D. Chicot, J. Mendoza, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepingle, F. Roudet, J. Lesage, Mechanical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and goethite ( $\alpha$ -FeO·OH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis, Mater Chem Phys. 129 (2011) 862–870. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.056>.
- [41] The mechanical behavior of a passivating surface under potentiostatic control, (n.d.).
- [42] M. Pang, D.E. Eakins, M.G. Norton, D.F. Bahr, Structural and Mechanical Characteristics of Anodic Oxide Films on Titanium, 2001.
- [43] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, 1992.
- [44] S.K. Venkataraman, D.L. Kohlstedt, W.W. Gerberich, Continuous microindentation of passivating surfaces, 1993. <http://journals.cambridge.org>.
- [45] J. Wang, F.G. Shi, T.G. Nieh, B. Zhao, M.R. Brongo, S. Qu, T. Rosenmayer, THICKNESS DEPENDENCE OF ELASTIC MODULUS AND HARDNESS OF ON-WAFER LOW-k ULTRATHIN POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILMS, n.d. [www.elsevier.com/locate/scriptamat](http://www.elsevier.com/locate/scriptamat).
- [46] Q.N. Song, Y. Tong, N. Xu, S.Y. Sun, H.L. Li, Y.F. Bao, Y.F. Jiang, Z.B. Wang, Y.X. Qiao, Synergistic effect between cavitation erosion and corrosion for various copper alloys in sulphide-containing 3.5% NaCl solutions, Wear. 450–451 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203258>.
- [47] J. Basumatary, M. Nie, R.J.K. Wood, The Synergistic Effects of Cavitation Erosion–Corrosion in Ship Propeller Materials, J Bio Tribocorros. 1 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0012-1>.