

# KINETIKA E FORMIMIT DHE RITJES SË FILMAVE PASIVË NË ÇELIKUN AUSTENITIK NTR50 NË 0.5 M $H_2SO_4$

## (THE KINETIC GROWTH OF THE PASSIVE FILMS ON AUSTENITIC STEEL NTR50 IN 0.5 M $H_2SO_4$ )

Nushe LAJÇI<sup>a</sup>, Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fakulteti i Xehetarisë dhe Metalurgjisë, Universiteti i Prishtinës, KOSOVË

<sup>b</sup> Fakulteti i Inxhinierisë Kimike dhe Teknologjisë, Universiteti i Zagrebit, KROACI

E-mail: *nushelajqi@yahoo.com*

### PËRMBLEDHJE

Rezistenca e metaleve reaktive dhe legurave ndaj korrozionit varet nga vetitë e shtresave të holla okside, filmave pasivë, që formohen në sipërfaqen tyre në kontakt me atmosferën e lagësht ose në tretjet elektrolite. Oksidi i formuar me trashësi prej disa manometrash e zvogëlon në mënyrë të dukshme shpejtësinë e korrozionit dhe e mbron metalin nga ai. Mekanizmi dhe kinetika e formimit dhe rritjes së filmave oksidues pasivë në çelikun austenitik NTR50 në 0,5 M  $H_2SO_4$  janë interpretuar me anën e modelit të "Fushës së lartë elektrike" (HFM) dhe modelit të "Difekteve pikësore" (PDM). Rezultatet e fituara nuk mund të llogariten me anën e modelit HFM por mund të kuptohen me anë të modelit PDM. Filmi pasiv i formuar ka strukturë duplekse, shtresën e brendshme ( $Cr_2O_3$ ) dhe atë të jashtme ( $Cr(OH)_3$ ). Vetitë mbrojtëse të legurës varen nga natyra e shtresës së brendshme barrierë.

**Fjalët kyçe:** Çeliku NTR50, korrozioni, pasiviteti, filmat pasivë, modeli kinetik, difektet pikësore.

### ABSTRACT

Corrosion resistance of reactive metals and alloys depends on the properties of their passive films formed when they are in a contact with

humid air or aqueous solutions of electrolytes. The film thicknesses of nanometer size decrease the corrosion rate and protect metals from corrosion. Mechanism and kinetics of formation and growth of the passive film on the austenitic steel NTR 50 in a 0.5 M  $H_2SO_4$  has been interpreted by High Field Model (HFM) and Point Defekt Model (PDM). The PDM provides a better account of the experimental data than does the HFM. The outstanding corrosion resistance of austenitic steel NTR50 in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution is based on the duplex structure, the inner barrier  $Cr_2O_3$  and outer layer  $Cr(OH)_3$ . The protection behavior of alloy depends from the behavior of inner barrier layer.

**Key words:** Steel NTR50, corrosion, passivity, passive films, kinetic model, point defect.

### 1. HYRJE

Metalet reaktive (Fe, Ni, Cr, Zn, Al, Ti, Mg, U, Sn, W) dhe ligurat mund të përdoren si materiale konstruktive në sajë të formimit të shtresës shumë të hollë okside ("filmit pasiv") në sipërfaqen e tyre që e mbron në mënyrë efektive në atmosfera korroduese [1-5]. Gjatë tretjes anodike të çelikut austenitik vjen deri te pasurimi i sipërfaqes së legurës, nën filmin oksid, me elemente leguruse si Ni, Mo,

N dhe filmit oksid me Cr [6-7].

Rritja e filmave pasivë në disa metale, si W, Zr, Ti, Al, etj. është përshkruar më anë të modelit të fushës së lartë elektrike (High Field Model, HFM) të propozuar nga E.J. Verwey [8]. Vitet e fundit është zhvilluar modeli i defekteve pikësore (Point Defect Model, PDM) [9-13] i cili jep përshkrimin mikroskopik të rritjes së filmave pasivë në kushte stacionare.

Çeliku austenitik NTR 50, si të gjitha çelikut austenitike, reagon spontanisht me mjedisin rrethues duke formuar shtresën e hollë të filmit oksid, i cili paraqet një barrierë për kalimin e elektroneve dhe joneve. Përkundër hulumtimeve të shumta të mekanizmit dhe kinetikës së formimit të filmave pasivë deri tani nuk ekziston një model i përgjithshëm i pranuar që shpjegon këto procese. Qëllimi i këtij punimi është hulumtimi dhe caktimi i modelit që shpjegon kinetikën e formimit dhe rritjes së filmave oksidues në çelikon austenitik NTR 50 në acidin sulfurik 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 2. MATERIALET DHE METODAT

Në këtë punim janë hulumtuar vetitë elektrokimike të çelikut austenitik NTR50 me përbërje kimike: 21.15% Cr, 12.72% Ni, 4.6% Mn, 2.22% Mo, 0.29% Si, 0.25% N, 0.17% Nb dhe 0.03% C në 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Elektroda e hulumtuar punuese nga çeliku austenitik NTR 50 në formë pllake, kundër elektroda nga platini dhe elektroda referente e Kalomelit (Saturated Calomel Electrode, SCE) të gjitha potencialet në punim janë dhënë në raport me këtë elektrodë. Para çdo matjeje, mostra është gërryer me letër të lagësht zmerile SiC deri në madhësi 1000, është lëmuar në mënyrë të vazhdueshme me suspension të aluminës me granulim nga 1 deri 0.05 µm, është pastruar në avullin e izopropanolit, shpëlarë dy herë në ujë të distiluar, pastruar me ultrazë dhe tharë në ajër.

Matjet elektrokimike janë bërë në celulën me tri elektroda Corrosion Cell System Model K47, me anë të aparaturës të firmës Princeton Applied Research (PAR&EGG (model 273) potenciostat/galvanostat. Të gjitha eksperimentet janë bërë në temperaturë dhome (22 °C) me deajrim të vazhdueshëm të tretjes 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> me azot. Para çdo matjeje, mostra është polarizuar katodikisht në potencialin -0.7 V për 60 s me qëllim reduktimin

e oksidit të formuar spontanisht në sipërfaqen e elektrodës.

## 3. REZULTATET DHE DISKUTIMI

### 3.1. MEKANIZMI I FORMIMIT TË FILMIT PASIV NË KUSHTET E ANODIZIMIT POTENCIODINAMIK

Në figurën 1 jepet voltamogrami ciklik i fituar në elektrodën e çeliku austenitik NTR 50 në 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> në potencialet prej -0,7 deri 1,0 V. Gjatë reduktimit katodik dhe lirimit të hidrojenit në sipërfaqen e elektrodës formohen kromhidridet. Me rritjen e potencialit fillon oksidimi i elektrodës, shtresa sipërfaqësore e hidrideve oksidohet në shtresën e Cr(III)-hidrokside dhe elektroda është në gjendjen aktive deri në pikën (a) [14, 15]. Me rritjen e mëtejshme të potencialit rryma bie, fillon pasivizimi i elektrodës, respektivisht formimi i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> në sipërfaqen e elektrodës nën shtresën e hidroksideve (deri në pikën b) [15, 16]. Më pas rryma praktikisht është e pavarur nga potenciali dhe elektroda është në zonën e potencialeve pasive. Në potencialet më të larta së 0,8 V, rritja shumë e shpejtë e rrymës lidhet me tretjen transpasive të elektrodës. Vetitë shumë të mira ndaj korrozionit të legurave me prerje të lartë të Cr shpjegohen me formimin e strukturës nano-kristaline të filmit pasiv, respektivisht specieve nano-kristaline të Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nën shtresën e Cr(OH)<sub>3</sub> [14-17].

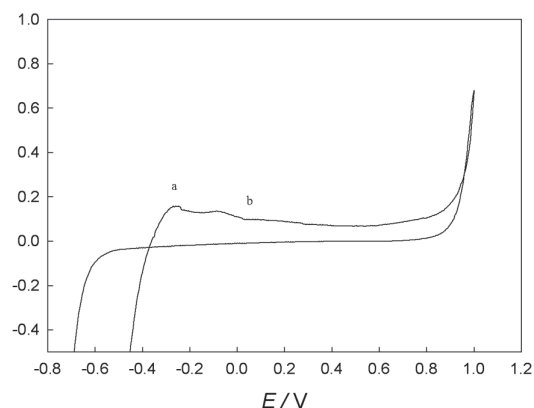


Figura 1. Voltamogrami ciklik i regjistruar në elektrodën e çelikut austenitik NTR 50 në 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Shpejtësia e ndërrimit të potencialit: 20 mV s<sup>-1</sup>

### 3.2. MEKANIZMI FORMIMIT TË FILMIT PASIV NË KUSHTET TË ANODIZIMIT GALVANOSTATIK

Në fig. 2 jepen rezultatet e ndërrimit të poten-

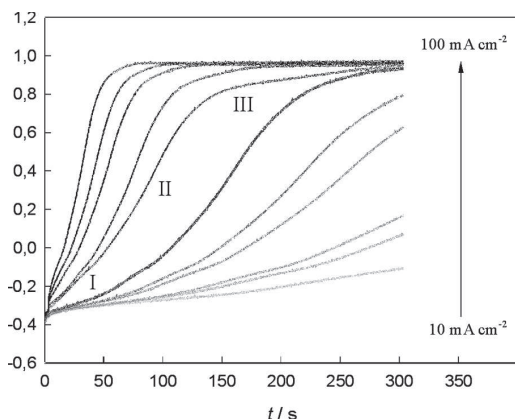


Figura 2. Tranzientet galvanostatike të fituar në elektrodën nga çeliku austenitik në 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> për dendësi rryme  $j = 10, 15, 17,5, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  i  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$

cialit në varësi nga koha e polarizimit galvanostatik. Fusha (I) e potencialeve është e lidhur me formimin e filmit oksidues, fusha (II) me rritjen e tij në fushën elektrike konstante. Fusha II mund të krahasohet me platon e rrymës në voltamogramin ciklik (Figura 1) ku rritja e filmit oksid bëhet në kushte stacionare. Në zonën III potencialet nuk ndërrojnë me kohë dhe është e lidhur me tretjen transpasive dhe lirimit të oksigjenit. Në fushën II varësia e potencialit me kohë është lineare dhe pjerrtësia e pjesës lineare ( $dE / dt$ ) paraqet shpejtësinë e formimit të filmit oksidues.

### 3.3. MODELI I FUSHËS SE LARTË ELEKTRIKE, HFM

Modeli i parë për shpjegimin e kinetikës së formimit dhe rritjes së filmave oksidë bazohet në supozimin Verwey (1935) [8] sipas të cilit forca lëvizëse për transportin e bartësve të ngarkesave elektrike në filmin pasiv është fusha e lartë elektrike që shkaktohet në filmin oksid. Të gjitha modelet që bazohen në këtë supozim në përgjithësi quhen Modeli i fushës së lartë (High-Field Model, HFM) [8, 18-20].

Sipas HFM-së rënia e përgjithshme e potencialit në sistemin metal/film/elektrolit ndodh në filmin oksid, pra nuk merr parasysh rënie e potencialit në kufijtë ndërfazorë, m/f/el. Sipas këtij modeli gjatë rritjes së filmit oksid nuk vijnë deri te gjendja stacionare e rrymës dhe trashësisë së filmit. Faktori që përcakton shpejtësinë e rritjes së filmit oksid është transporti i kationeve brenda

filmit. Intensiteti i fushës elektrike (H) paraqet rënie e përgjithshme të potencialit (E) në shtresën okside me trashësi (L):

$$H = \left( \frac{dE}{dL} \right) \quad (1)$$

Rryma jonike  $j$  dhe intensiteti i fushës elektrike H janë të lidhur përmes ligjit eksponencial:

$$j = A \exp(BH) \quad (2)$$

ku A dhe B parametrat kinetik të rritjes oksidit, të cilët përshkruajnë varësin e rrymës jonike nga intensiteti i fushës elektrike.

### 3.4. MODELI I DEFEKTEVE PIKËSORE, PDM

Modeli i defekteve pikësore (Point Defect Model, PDM) i zhvilluar nga Macdonald me bashkëpunëtorët është deri sot modeli më i njohur për shpjegimin e filmave pasivë [9-13]. Vetitë themelore të PDM-së jepen në figurën 3. Sipas saj rënia e përgjithshme e potencialit ndodh në kufijtë ndërfazorë dhe në filmin pasiv:

$$E = \phi_{m/f} + \phi_f + \phi_{f/el} \quad (3)$$

Filmi pasiv ka një përqendrim të madh të defekteve pikësore siç janë vakanciat e kationeve të metalit,  $V_M^{x-}$ , vakanciat e anioneve të oksigjenit,  $V_O^{2+}$ . Reaksionet kimike të rritjes dhe tretjes së filmi pasiv ndodhin në kufirin e fazave m/f/el. Nën ndikimin e fushës së lartë elektrike transporti i vakanciave të anioneve dhe kationeve bëhet në drejtimet siç shihet në figurën 3.

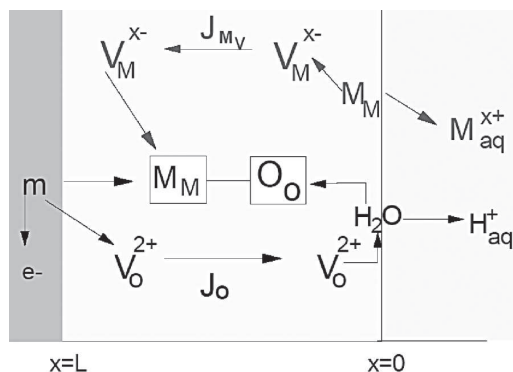
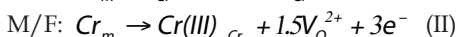
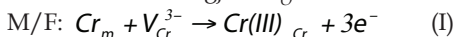


Figura 3. Paraqitja skematike e proceseve që zhvillohen në filmin pasiv sipas PDM-së

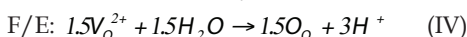
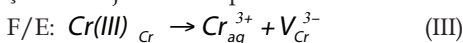
Kromi është elementi legurues kryesor i çelikut austenitik që ndikon në rezistencën e lartë ndaj korrodimit si rezultat i formimit të shtresës

së hollë okside në sipërfaqen e legurës. Gjatë tretjes aktive të çelikut austenitik vijmë deri te pasurimi i shtresës okside me Cr si rezultat i tretjes selektive të Fe [4]. Filmi pasiv i formuar përbëhet prej shtresës së brendshme kompakte barrierë  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dhe shtresës së jashtme e cila përmban  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

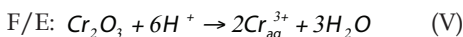
Në kufirin metal/film konsumohen vakanciat e kationeve të kromit,  $V_{\text{Cr}}^{3-}$ , dhe formohen vakanciat e anioneve të oksigjenit  $V_{\text{O}}^{2+}$ :



Në kufirin film/elektrolit formohen vakanciat e kromit dhe tretja e kationit Cr(III). Në mënyrë simultane, vakanciat e oksigjenit reagojnë me ujin që çon në rritjen e filmit pasiv.

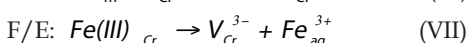
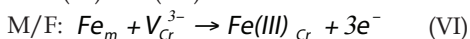


Në filmin pasiv si rezultat i fushës së lartë elektrike bëhet difundimi i vakanciave të  $V_{\text{O}}^{2+}$  dhe  $V_{\text{M}}^{3-}$ . Tretja e filmit pasiv bëhet në kufirin film/elektrolit ku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reagon me jonet e hidrogjenit në elektrolit:



Në gjendjen stacionare, reaksionet (I), (III) dhe (IV) përshkruajnë proceset që nuk çojnë deri te ndërrimi i dimensionit të oksidit (reaksione konservative) ndërsa reaksionet (II) dhe (V) përshkruajnë proceset e formimit dhe tretjes së oksidit (reaksione jokonservative). Rritja e filmit pasiv zhvillohet si shumë e reaksioneve (II) dhe (IV). Ndërsa, proceset që lidhen me tretjen e Cr në filmin pasiv (I) dhe (III) janë relativisht të parëndësishme [7]. Në gjendjen stacionare shpejtësia e rritjes së filmit pasiv është e barabartë me shpejtësinë e tretjes kur arrihet gjendja stacionare e rrymës dhe trashësisë së filmit.

Në potencialin prej 0,58 V vs. SHE hekuri e ndërron gjendjen oksiduese nga Fe(II) në Fe(III) dhe tretet në mënyrë selektive [14, 15] sipas reaksioneve (VI) dhe (VII):



Tretja e hekurit si Fe(III) është energjetikisht e favorshme në raport me reaksionin e tretjes Cr(III) (reaksioni III).

### 3.5. KRITERET E MODELIT TE DEFEKTEVE PIKËLORE, PDM

Në figurën 4 janë dhënë rezultatet karakteristike të tranzientave potencio-statike të fituara gjatë matjeve kronoamperometrike. Këto matje janë bërë në potencialet anodike në të cilat çeliku austenit NTR 50 është në gjendje pasive. Siç shihet nga figura dendësia e rrymës shumë shpejt bie dhe më pas pothuaj mbetet konstante. Gjithashtu varësia lineare në mes logaritmit të rrymës stacionare,  $j_{\text{ss}}$  dhe potencialeve të formimit të filmit oksid është në pajtim me PDM [12]. Modeli HFM nuk parashikon gjendjen stacionare të rrymës e për këtë arsye ky nuk mund të merret parasysh. Fenomeni i rrymës stacionare është në pajtim me modelin e defekteve pikësore (PDM) [9-13].

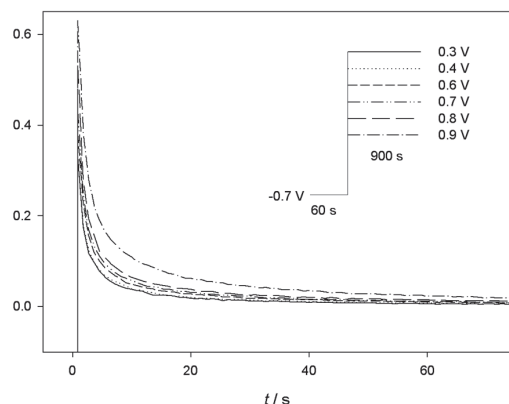


Figura 4. Tranzientet potencio-statike në elektrodën prej çeliku austenitik NTR 50 në 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pas stabilizimit në potencialin -0.7V, 60s

Nga sasia e rrymës së shpenzuar, e cila është e barabartë me sipërfaqen nën lakore të polarizimit anodik (Fig. 5), është llogaritur trashësia e filmit të formuar me anë të relacionit  $L = I t M / z F \rho$ . Ku M masa molare e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (151,99 g mol<sup>-1</sup>), z numri i elektroneve në reaksionin e formimit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , F konstantja e Faraday-it (96500 C mol<sup>-1</sup>), A sipërfaqja e elektrodës (1 cm<sup>2</sup>) dhe  $\rho$  dendësia e oksidit (5,24 g cm<sup>-3</sup>). Nga rezultatet eksperimentale është fituar varësia lineare ndërmjet trashësisë së filmit L dhe potencialit të formimit E (Fig. 6) që nënkupton se intensiteti i fushës elektrike në filmin pasiv është konstant dhe ky kriter është në përputhshmëri me PDM-në dhe në kundërshtim më HFM-në.

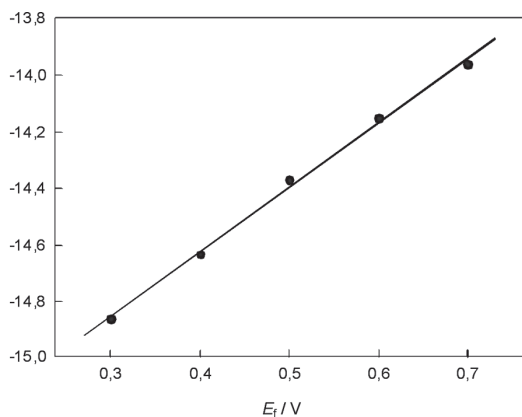


Figura 5. Varësia e logaritmit të rrymës stacionare nga potenciali i formimit të filmit pasiv

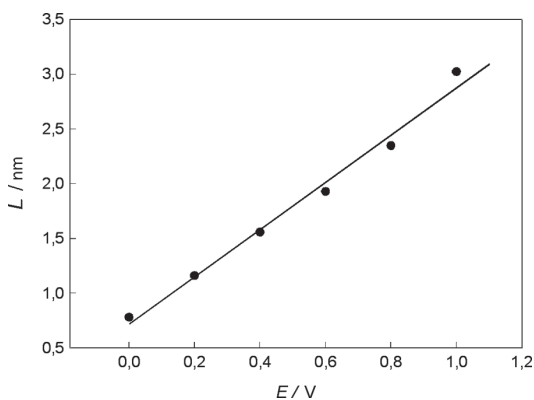


Figura 6. Varësia e trashësisë së filmit pasiv L nga potenciali i formimit E

#### PËRFUNDIM

Kinetika e formimit dhe rritjes së filmit pasiv në çelikun austenitik NTR 50 në  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  është hulumtuar me anë të modeleve HFM dhe PDM. Nga rezultatet eksperimentale në kushtet potenciodinamike dhe potenciostatike u arrit gjendja stacionare e rrymës dhe trashësisë së filmit; shpejtësia e formimit të filmit pasiv është e barabartë me shpejtësinë e tretjes së tij. Varësia lineare ndërmjet trashësisë stacionare të filmit dhe potencialit nënkupton se intensiteti i fushës elektrike në filmin pasiv është konstant. Këto kritere janë në përputhshmëri me

PDM-në dhe në kundërshtim me HFM-në, prandaj kinetika e formimit dhe rritjes së filmit pasiv mund të përshkruhet me anë të PDM-së.

#### BIBLIOGRAFIA

- MACDONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434-3449.
- SATO N., *Passivity of Metals* (R.P. Frankenthal, J. Kruger, eds), p. 29. The Electrochemical Soc., Princeton, NJ (1978).
- Uhlig H.H., *Passivity of Metals* (R.P. Frankenthal, J. Kruger, eds), p. 1. The Electrochemical Soc., Princeton, NJ (1978).
- RIES L.A.S., DA CUNHA BELO M., FERREIRA, MULLER I.L., *Corrosion Science* 50 (2008) 676-686.
- FROMONT M., *Passivity of Metals and Semiconductors*. Elsevier, Amsterdam (1983).
- MARCUS P., OUDAR J., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, Eds., Inc. New York, 1995.
- HASHIMOTO K., ASAMI K., KAWASHIMA A., HABAZAKI H., AKIYAMA E., *Corrosion Science* 49 (2007) 42-52.
- VERWEY J.W., *Electrolytic Conduction of a Solid Insulator at High Fields*. Physica, 2 (1935) 1059.
- CHAO C.Y., LIN L.F., MACDONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1187-1194
- CHAO C.Y., LIN L.F., MACDONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1874-1879.
- MACDONALD D.D., BIAGGIO S.R., SONG H., *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 170-177.
- MACDONALD D.D., *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 951-978.
- MACDONALD D.D. and URQUIDI-MACDONALD M., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2395-2402.
- MAURICE V., YANG W.P., MARCUS P., *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 909-920.
- HAUPT S., STREHLOW H.H., *Corros. Sci.* 37 (1995) 43-54.
- METIKOŠ-HUKOVIĆ M., CERAJ-CERIĆ M., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2193-2197.
- LEGRAND M., DIAWARA B., LEGENDRE J.J., MARCUS P., *Corros. Sci.* 44 (2002) 773-790.
- CABRERA N., MOTT N.F., *Theory of the Oxidation of Metals*. Reports in Progress of Physics, 12 (1949) 163.
- BEAN C.P., FISHER J.C., VERMILYEA D.A., *Ionic Conductivity of Tantalum Oxide at Very High Fields*. Physical Review, 101 (1956) 551.
- BURSTEIN G.T., DAVENPORT A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 936-941.

