

Recenti sviluppi per l'uso della Spettroscopia a Fotocorrente nella Caratterizzazione di Film Passivi su Metalli e Leghe Metalliche

A. Zaffora, G. Tranchida, F. Di Franco, M. Santamaria, F. Di Quarto

La Spettroscopia a Fotocorrente (PCS) viene qui presentata come tecnica d'indagine non distruttiva, utile per lo studio delle proprietà elettroniche di film passivi accresciuti su metalli e leghe metalliche. In questo lavoro sono stati studiati tramite PCS film passivi di acciai inossidabili quali AISI 304L, AISI 316L e Duplex 2507, accresciuti in soluzione 0.25 M di NaOH a 82°C, condizione simulante l'ambiente aggressivo tipico di operazioni di pulizia nell'industria del food and beverage. Il band gap dei film passivi cambia notevolmente dopo l'immersione per gli acciai 304L e 316L, con un arricchimento in Fe dei film passivi durante il trattamento. Per l'acciaio Duplex invece, il film passivo si mantiene ricco in Cr anche dopo il trattamento con NaOH.

PAROLE CHIAVE: ACCIAI INOSSIDABILI, CORROSIONE, FILM PASSIVI, SPETTROSCOPIA A FOTOCORRENTE.

INTRODUZIONE

La resistenza alla corrosione di molti metalli dipende dalla formazione di un film di passività (o film passivo) sulla superficie degli stessi. La velocità del processo di corrosione dipende quindi dalle proprietà chimico-fisiche del film passivo, che usualmente ha spessori compresi tra 1 e 3 nm. Lo spessore ridotto e la complessa natura del film passivo (che solitamente è un ossido con proprietà semiconduttrici o, addirittura, isolanti in alcuni casi) rende difficile la sua caratterizzazione, richiedendo quindi l'uso di avanzate (e costose) tecniche d'indagine in-situ ed ex-situ.

La Spettroscopia a Fotocorrente (o Photocurrent Spectroscopy, PCS) è una tecnica d'indagine non distruttiva basata sull'analisi della risposta elettrochimica (in termini di fotocorrente o fotopotenziale) del sistema metallo/film passivo/elettrolita sotto illuminazione. La caratterizzazione tramite PCS non richiede una particolare finitura superficiale dei campioni in esame rendendo quindi la PCS una tecnica

A. Zaffora, G. Tranchida, F. Di Franco,
M. Santamaria, F. Di Quarto

Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria - Palermo

particolarmente adatta alla caratterizzazione di film passivi o, in generale, di prodotti di corrosione derivanti da prove di lunga durata che possono rendere la superficie del metallo particolarmente rugosa.

Tra le informazioni ottenibili tramite PCS vi sono band gap (E_g), potenziale di banda piatta (U_{fb}) e natura n-type o p-type del film passivo, quindi la completa determinazione della struttura elettronica del film [1-6]. Quest'ultima è di fondamentale importanza per determinare la resistenza alla corrosione di un metallo o di leghe metalliche come gli acciai. È riportato, ad esempio, come il Ferro sia meno soggetto alla dissoluzione anodica rispetto a metalli quali Cromo o Nichel, in condizioni in cui i metalli possano passivarsi. La causa di questo fenomeno è da ricercarsi proprio nella struttura elettronica dei film passivi accresciuti su Fe, Cr e Ni; infatti, mentre il film di ossido di Fe (Fe_2O_3 o FeO) è un semiconduttore di tipo n, i film di ossido di Cr o Ni sono semiconduttori di tipo p. Questo implica che, in condizioni di polarizzazione anodica, gli ossidi di Cr (Cr_2O_3) o di Ni (NiO) raggiungano, per sovratensioni minori, la condizione di Fermi Level Pinning, ossia la metallizzazione del film passivo che porta all'aumento considerevole della corrente di dissoluzione [7].

Risulta essere quindi fondamentale studiare la struttura elettronica dei film di passività di metalli di interesse corrosione. In questo lavoro presentiamo i risultati relativi allo studio della resistenza alla corrosione di diversi acciai inossidabili (AISI 304L, AISI 316L e Duplex 2507) in una soluzione che simula l'ambiente aggressivo in cui operano gli acciai nell'industria, per esempio, del food and beverage. La soluzione scelta è una soluzione 0.25 M in NaOH che viene solitamente utilizzata nell'industria per la cosiddetta operazione di Cleaning in Place (CIP). L'approccio utilizzato prevede l'uso della PCS per determinare le proprietà elettroniche dei film passivi degli acciai investigati e correlarle alla resistenza alla corrosione degli stessi.

APPROCCIO TEORICO

Una delle informazioni che è possibile determinare tramite misure di PCS è il valore di band gap (E_g) dei film passivi (in generale di film di ossido [8]) accresciuti sui metalli (o leghe metalliche) in esame. Considerando la formazione di un ossido misto, $A_xB_yO_z$, (in cui A e B sono metalli appartenenti al blocco d della tavola periodica) è possibile cor-

relare il valore di E_g del film con la composizione tramite la seguente equazione [9]:

$$E_g [\text{eV}] = 1.35 (\chi_{av} - \chi_O)^2 - 1.49 \quad 1)$$

in cui χ_O è l'elettronegatività dell'ossigeno (3.5 nella scala di Pauling) e χ_{av} è definita come la media aritmetica tra le singole elettronegatività dei cationi partner, χ_A e χ_B , che concorrono a formare l'ossido mediate rispetto alla corrispondente frazione atomica, x_A e x_B , come:

$$\chi_{av} = x_A \chi_A + x_B \chi_B \quad 2)$$

Quindi, noto il band gap, è possibile ottenere il valore dell'elettronegatività media χ_{av} tramite l'eq. (1) e, di conseguenza, stimare la composizione dell'ossido misto accresciuto. Assumendo che il film di passività di un acciaio inossidabile è un ossido contenente (mediamente) sia Fe che Cr, il valore di E_g del film passivo sarà intermedio tra i valori di band gap di Fe_2O_3 e Cr_2O_3 puri, ~2 eV e 3.4 eV rispettivamente [10].

Il setup per la PCS è descritto in maniera più ampia in letteratura [9]: in breve, il setup è composto da una lampada allo Xe accoppiata ad un monocromatore grazie al quale è possibile l'illuminazione dei campioni da analizzare con un flusso di fotoni a lunghezza d'onda variabile. Tramite un chopper meccanico ed un *lock-in amplifier* è possibile determinare il valore di fotocorrente, I_{ph} , che verrà poi corretto per l'efficienza del sistema lampada-monocromatore per ottenere la resa in fotocorrente, Q_{ph} . Considerando che Q_{ph} è correlata al E_g dalla relazione:

$$(Q_{ph} hv)^{0.5} \propto (hv - E_g) \quad 3)$$

estrapolando a zero il grafico $(Q_{ph} hv)^{0.5}$ vs. hv (con hv energia del fotone incidente), assumendo una transizione ottica indiretta (o non diretta), è possibile determinare il valore di band gap del film passivo.

MATERIALI E METODI

I film passivi investigati sono stati accresciuti su acciai austenitici 304L / EN 1.4307, 316L / EN 1.4404 e Duplex 2507 / EN 1.4410 (le cui composizioni sono riportate in Tab. 1) tramite immersione in soluzione 0.25 M NaOH a 82°C per

diversi tempi (15, 24 ore e 7 giorni). Le misure di PCS sono state effettuate in una cella con finestre di quarzo, con una configurazione a tre elettrodi in cui l'elettrodo di riferimento era un elettrodo Ag/AgCl/KCl sat. (0.197 V vs SHE)

e il contro elettrodo una retina di Pt. Le prove sono state condotte in soluzione acquosa 0.1 M in ammonio bborato (ABE) a temperatura ambiente.

Tab.1 - Composizioni degli acciai inossidabili (% in peso) – Stainless steels composition (wt percentages)

	C%	Cr%	Ni%	Mn%	Mo%	N%	S%	P%	Si%	Fe
304L	0.02	18.1	8.1	0.94	/	/	0.005	0.045	0.75	Balance
316L	0.02	17.2	10.1	0.94	2.1	/	0.010	0.045	0.75	Balance
Duplex 2507	0.02	25.0	7.0	0.84	4.0	0.3	0.015	0.035	0.26	Balance

CASO STUDIO

Dopo l'immersione dei campioni di acciaio in soluzione di NaOH a 82°C per simulare l'operazione di CIP, sono stati registrati i cosiddetti spettri di fotocorrente, cioè veniva misurata la fotocorrente derivante dall'illuminazione del campione al variare della lunghezza d'onda (λ) della luce in-

cidente a potenziale costante, pari a $U_E = 0.15$ V Ag/AgCl. In Fig. 1 sono riportati gli spettri di fotocorrente (con relative elaborazioni) registrati per campioni immersi per 7 giorni, mentre in Tab. 2 sono riportati i valori di band gap, stimati dagli spettri di fotocorrente, dei film passivi dei campioni as supplied ed in funzione del tempo di immersione.

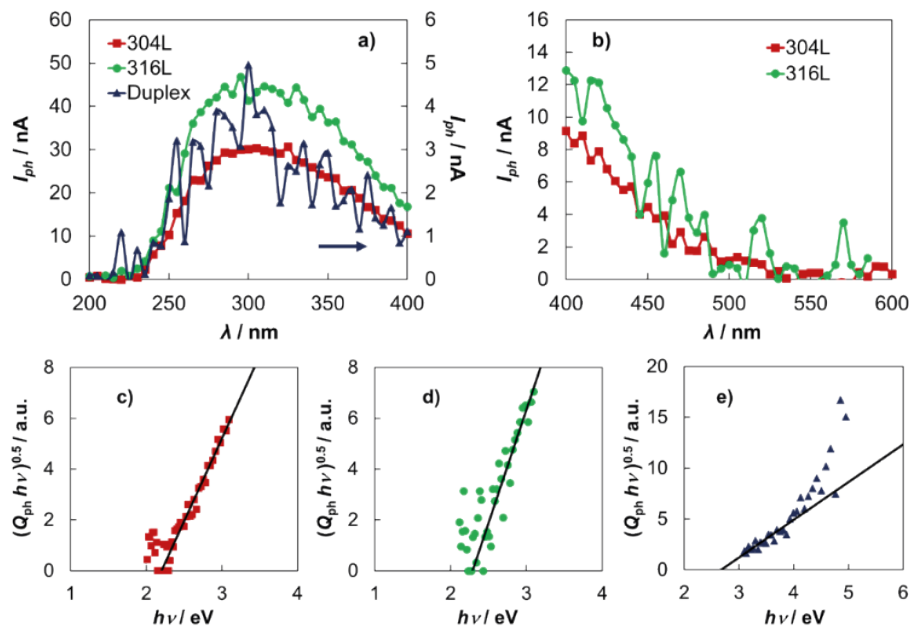


Fig.1 - a) Spettri di fotocorrente, registrati in 0.1 M ABE a 0.15 V vs Ag/AgCl, relativi agli acciai immersi per 7 giorni; b) Spettri di fotocorrente registrati con λ tra 400 e 600 nm usando un filtro UV. Stima del band gap per c) 304L, d) 316L e e) Duplex 2507 – a) Photocurrent spectra, recorded in 0.1 M ABE at 0.15 V vs Ag/AgCl, relating to SS immersed for 7 days; b) Photocurrent spectra recorded with λ between 400 and 600 nm using a cut off filter. Band gap estimation for c) 304L, d) 316L and e) Duplex 2507 steels

Tab.2 - Band gap dei film passivi degli acciai investigati in funzione del tempo di immersione in NaOH 0.25 M a 82 °C – Band gap values of passive films grown on investigated SS as a function of immersion time in 0.25 M NaOH at 82 °C

	E_g [eV] (as supplied)	E_g [eV] (dopo 15 ore)	E_g [eV] (dopo 24 ore)	E_g [eV] (dopo 7 giorni)
304L	2.9	2.2	2.3	2.2
316L	3.1	2.5	2.3	2.3
Duplex 2507	3.3	2.9	3.0	3.0

L'effetto dell'immersione in NaOH (quindi della soluzione utilizzata per il CIP) è significativo per gli acciai 304L e 316L, dato che il valore di band gap stimato è 2.2 eV e 2.3 eV rispettivamente, cioè decisamente più basso rispetto ai valori 2.9 eV e 3.1 eV stimati per i film passivi nativi accresciuti all'aria (quindi pretrattamento). I valori di band gap stimati post immersione sono prossimi al valore del band gap del Fe_2O_3 , cioè l'immersione in NaOH a 82°C induce una dissoluzione preferenziale di Cr, con la conseguente formazione di film passivi molto ricchi in Fe. In contrasto, i band gap dei film passivi accresciuti su Duplex sono più alti, circa 3 eV,

prossimi al valore del band gap del Cr_2O_3 . In questo caso, i film passivi rimangono ricchi in Cr anche dopo esser stati immersi 7 giorni in soluzione simulante il CIP, poiché la dissoluzione di Cr viene compensata dall'ossidazione del Cr dalla lega base, che è in percentuale maggiore rispetto a 304L e 316L.

È importante anche determinare la natura dei film passivi, ossia se risultano essere semiconduttori di tipo n o di tipo p. A tal proposito, sono stati registrati dei transitori di corrente (Fig. 2) in cui l'illuminazione dei campioni veniva interrotta manualmente.

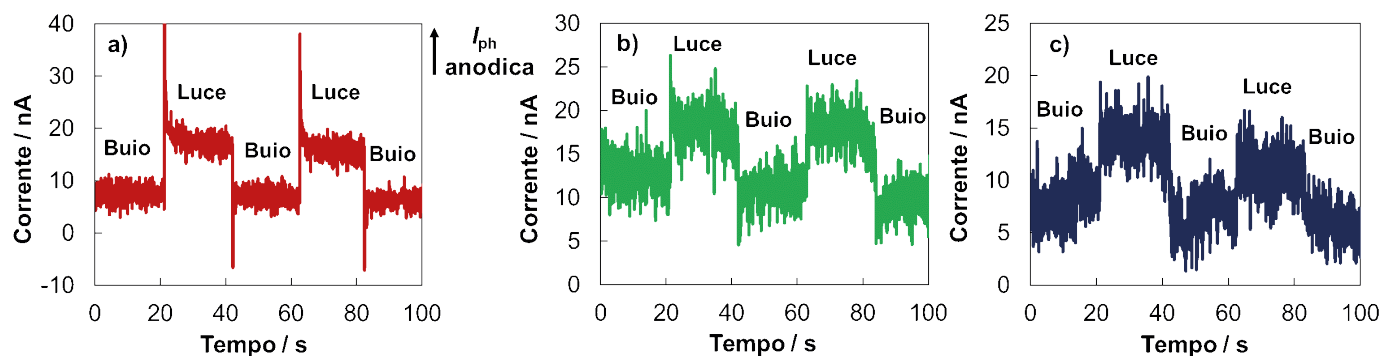


Fig.2 - Transitori di corrente registrati a 0.15 V vs Ag/AgCl a $\lambda = 300$ nm per a) 304L, b) 316L e c) Duplex – Current transients recorded at 0.15 V vs Ag/AgCl at $\lambda = 300$ nm for a) 304L, b) 316L and c) Duplex

Dalla Fig. 2 si evince che la fotocorrente registrata durante i transitori è fotocorrente anodica (legata a processi di fotoossidazione, per esempio sviluppo di O_2 da H_2O), cioè i film passivi accresciuti sugli acciai, a prescindere dal tempo di immersione e dalla composizione, sono semiconduttori di tipo n. Come detto in precedenza, semiconduttori di tipo n sono più stabili verso la dissoluzione anodica, quindi gli acciai tipo 304L e 316L presentano una resistenza alla corrosione comunque elevata, nonostante si depauperino di Cr durante il trattamento in NaOH. A conferma di questo, la R_{ox} stimata da spettri di impedenza elettrochimica (non mostrati) si mantiene alta (dell'ordine di $10^5 \Omega cm^2$) in tutti

i casi.

CONCLUSIONI

L'immersione in soluzione acquosa 0.25 M NaOH a 82°C di acciai inossidabili, quali 304L, 316L e Duplex 2507, induce la formazione di un film passivo che risulta essere un semiconduttore di tipo n. Dallo studio dei valori di band gap tramite PCS (2.2 eV e 2.3 eV per 304L e 316L rispettivamente) si può evincere che i film passivi accresciuti su 304L e 316L si arricchiscono in Fe durante il trattamento a seguito di una dissoluzione selettiva di Cr. Invece, il film passivo accresciuto su acciaio Duplex si mantiene ricco in Cr anche dopo l'immersione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, J. Electrochem. Soc. 1998; 145 (11); 3821-3829.
- [2] E. Cho, H. Kwon, D.D. Macdonald, Electrochim. Acta 2002; 47 (10); 1661-1668.
- [3] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, Sci. Technol. Adv. Mater. 2004; 5 (1-2); 195-200.
- [4] T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, Corros. Sci. 2008; 50 (1); 23-34.
- [5] A. Srisrual, S. Coindeau, A. Galerie, J.-P. Petit, Y. Wouters, Corros. Sci. 2009; 51 (3), 562-568.
- [6] L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, M. Pijolat, Electrochim. Acta 2010; 55 (19); 5384-5392.
- [7] N. Sato, Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Ed. Elsevier, Amsterdam (1998).
- [8] A. Zaffora, F. Di Franco, F. Di Quarto, R. Macaluso, M. Mosca, H. Habazaki, M. Santamaria, ECS J. Solid State Sc. 2017; 6 (4); N25-N31.
- [9] F. Di Quarto, A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria, J. Electrochem. Soc. 2017; 164 (12); C671-C681.
- [10] G. Tranchida, M. Clesi, F. Di Franco, F. Di Quarto, M. Santamaria, Electrochim. Acta 2018; 273; 412-423.

Recent advances in using Photocurrent Spectroscopy for the Characterization of Passive Films on Metals and Metallic Alloys

Photocurrent Spectroscopy (PCS) is here presented as non-destructive technique, useful for the study of electronic properties of passive films grown on metals and metallic alloys. In this work, we carried out a characterization by means of PCS of passive films grown on different stainless steels (AISI 304L, AISI 316L and Duplex 2507) by immersion in 0.25 M NaOH solution at 82°C, a condition that simulates aggressive environment of cleaning operations typical of food and beverage industry. In the case of 304L and 316L steels, band gap values notably change after the immersion, with an enrichment in Fe of passive films during the treatment. In the case of Duplex steel, passive film is still rich in Cr, even after the treatment in NaOH solution.

KEYWORDS: STAINLESS STEELS, CORROSION, PASSIVE FILMS, PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY