



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

“Caratterizzazione elettrochimica con curve di polarizzazione ciclica anodica di acciai inox austenitici in soluzione neutra di cloruri per il confronto con il metodo di monitoraggio del potenziale”

“Electrochemical characterization with anodic cyclic polarization curves of austenitic stainless steels in neutral chloride solution for comparison with the potential monitoring method”

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Mattia Raccichini

Correlatori:

Dott. Pietro Forcellese

Prof.ssa Francesca Luzi

A.A 2023/2024

“Si realizzano sempre le cose in cui credi realmente, e il credere in una cosa la rende possibile.”

Frank Lloyd Wright

Sommario

| | |
|---|----|
| Capitolo 1 Introduzione..... | 4 |
| Capitolo 2 Stato dell'arte..... | 5 |
| 2.1. Analisi dei transienti di acciai inossidabili..... | 5 |
| 2.2. PREN..... | 7 |
| Capitolo 3 Generalità sulla corrosione..... | 8 |
| 3.1. Corrosione negli acciai..... | 8 |
| 3.2. Acciai Inossidabili Austenitici..... | 8 |
| 3.3. Corrosione per pitting..... | 9 |
| 3.4. Corrosione interstiziale (Crevice)..... | 10 |
| 3.5. Determinazione del PREN per una lega inossidabile..... | 11 |
| Capitolo 4 Materiali e Metodi..... | 12 |
| 4.1. Campioni Wrought..... | 12 |
| 4.2. Preparazione dei Campioni..... | 13 |
| 4.3. Preparazione della cella per indagine elettrochimica..... | 14 |
| 4.4. Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP)..... | 14 |
| 4.5. Set Up del Monitoraggio dell'OCP..... | 16 |
| 4.6. Analisi dei Picchi..... | 17 |
| Capitolo 5 Risultati..... | 19 |
| 5.1. Risultati CPP S28..... | 19 |
| 5.2. Risultati CPP M22..... | 20 |
| 5.3. Risultati CPP 304..... | 21 |
| 5.4. Risultati CPP 316L..... | 22 |
| 5.5. Risultati ottenuti dal monitoraggio dell'OCP..... | 24 |
| 5.9. Osservazione mediante microscopia ottica dopo la registrazione delle curve CPP ... | 28 |
| Capitolo 6 Conclusioni..... | 32 |
| Bibliografia..... | 33 |
| RINGRAZIAMENTI..... | 35 |

Capitolo 1 Introduzione

Questo studio di tesi ha previsto la sperimentazione su campioni wrought di acciai austenitici per verificare l'affidabilità dei valori tabellari del Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) e come conseguenza diretta l'importanza di quest'ultimo a livello tecnologico.

I campioni utilizzati per questo studio sono il 304, il 316L, S28 e M22.

Per verificare l'affidabilità dei valori del PREN, i materiali sono stati sottoposti a due tipi di indagine differenti: Cyclic Potentiodynamic polarization (CPP) e Open Circuit Potenzial (OCP), tramite immersione in una soluzione elettrolitica neutra con 3,5% di NaCl. Successivamente i campioni sono stati osservati tramite microscopio ottico per determinare gli eventuali danni subiti dalla superficie causati dall'elettrolita.

Capitolo 2 Stato dell'arte

In questo capitolo viene presentata una revisione di alcune pubblicazioni recenti, focalizzate su temi analoghi a quello trattato in questo lavoro di tesi, di questi verranno discusse le tecniche utilizzate e i risultati ottenuti.

2.1. Analisi dei transienti di acciai inossidabili

La tecnica della misura dei transienti è stata utilizzata per molti anni per investigare i processi di corrosione localizzata per pitting, tramite il monitoraggio nel tempo dell'Open Circuit Potential (OCP) che permette di misurare le variazioni di potenziale generate sulla superficie che si sta attivando.

Il pitting metastabile è quella fase del processo di pitting che prevede la crescita del pit per una durata di tempo limitata e successivamente si arresta una volta che il materiale si ripassiva. La formazione del pit genera un aumento istantaneo di corrente, che poi tende a diminuire all'arrestarsi del pit [1].

Come riportato in letteratura [2], i transienti del pitting metastabile sono costituiti da quattro fasi che si susseguono: (1) l'innescò del pit, (2) l'inizio della crescita, (3) la fine della crescita, (4) la scarica della capacità di interfaccia sulla superficie ripassivata (Fig. 2.1.).

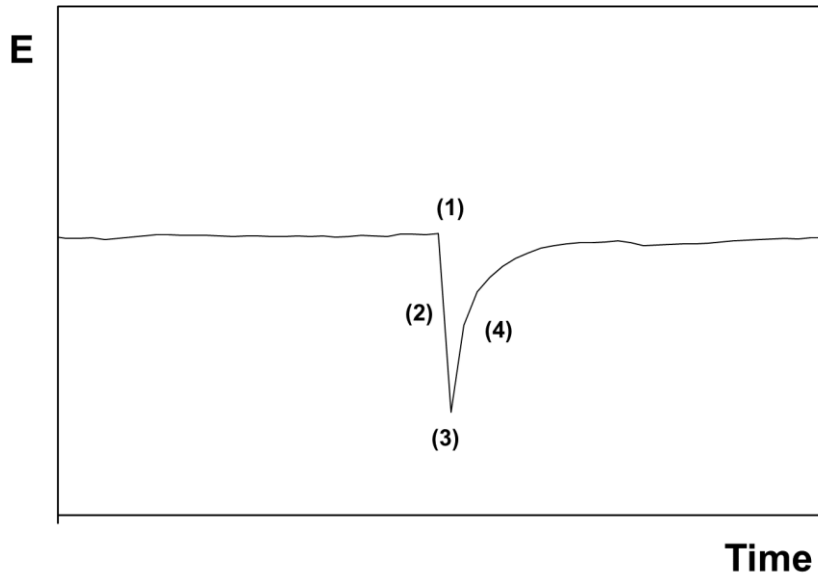


Figura 2.1. Rappresentazione delle quattro fasi di un transiente

Il setup utilizzato per questo tipo di misura è costituito da due campioni identici collegati insieme attraverso un amperometro a bassa resistenza (ZRA); il potenziale è misurato con un elettrodo di riferimento. Quando si forma un pit su uno dei due campioni alcuni cationi dissolvendosi nell'elettrolita rilasciano elettroni che sono misurati attraverso l'amperometro. Il passaggio di corrente fa diminuire il potenziale dell'elettrodo, in questo modo viene osservato un transiente del potenziale. Quando avviene la ripassivazione del pit il potenziale dell'elettrodo recupera il suo valore iniziale [3].

Questo tipo di analisi è utile in quanto contando il numero dei transienti si può stabilire la tendenza di un acciaio a dare inizio ad un pit. Inoltre, è stato osservato come la resistenza del film di passivazione aumenti all'aumentare del tempo di esposizione, riducendo la sensibilità al fenomeno del pitting [2].

2.2. PREN

Il PREN è stato soggetto di vari studi anche se molti aspetti riguardanti questo valore non sono ancora stati completamente indagati.

In particolare, la correlazione tra il PREN e la corrosione localizzata per pitting è già stata affrontata in maniera esaustiva da alcuni autori [4]. In questo studio il PREN è risultato poco affidabile, in quanto non considera gli effetti microstrutturali come la dimensione dei grani, le fasi secondarie e altre disomogeneità come le inclusioni. La conclusione ottenuta è quella che l'austenite, presentando un contenuto maggiore di azoto, avrà una resistenza alla corrosione maggiore rispetto alla fase ferrite.

Ovviamente gli ambiti in cui è possibile inoltrare lo studio sono i più disparati, per esempio sono stati svolti studi sul PREN in soluzioni cloridriche [5] e in base alla concentrazione di silicio in particolare in acciai inox duplex [6].

Capitolo 3 Generalità sulla corrosione

3.1. Corrosione negli acciai

La corrosione è il fenomeno che porta al deterioramento lento ma continuo del materiale, ciò comporta la variazione delle proprietà del materiale stesso.

In questo studio viene considerata la corrosione ad umido, che è quel fenomeno che avviene con un meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita, in questo caso una soluzione neutra di cloruri, dove il metallo, a contatto con l'elettrolita, può essere considerato un elettrodo.

Il contatto diretto tra l'elettrolita e il metallo porta all'ossidazione della superficie metallica che, come detto prima, comporta un peggioramento sia delle caratteristiche sia delle proprietà del materiale, che invece andrebbero mantenute invariate.

Esistono diversi tipi di corrosione, ma quelli che sono coinvolti in questo studio sono la corrosione localizzata o pitting, e la corrosione interstiziale o crevice [7].

3.2. Acciai Inossidabili Austenitici

Gli acciai inossidabili presi in considerazione in questo studio sono quelli austenitici, che presentano una buona resistenza alla corrosione dovuta principalmente alla elevata percentuale di Cromo, che permette la formazione spontanea di un sottile strato di suoi ossidi e idrossidi che va a proteggere la superficie, questo strato viene chiamato film di passivazione.

Nello studio sono stati coinvolti i seguenti materiali:

- AISI 304;
- AISI 316L;
- AISI XM-19, Marinox 22, M22;

- S28, Sanicro 28.

3.3. Corrosione per pitting

La corrosione per pitting è un processo di corrosione localizzata che consiste nella formazione di cavità microscopiche nelle leghe metalliche che, in fase di crescita delle dimensioni, possono produrre dei fori [8].

Il pitting è una forma di attacco localizzato di tipo penetrante che può portare alla messa fuori uso di una struttura metallica.

La pericolosità del pitting è dovuta al fatto che nonostante la perdita di materiale sia esigua rispetto al peso del materiale stesso, le cavità che si vengono a formare possono costituire l'innescò da cui partono le cricche.

A causa dell'elevato rapporto tra area anodica e catodica, sull'area anodica si viene a creare un flusso di corrente di elevata densità che crea un rapido effetto penetrante.

Nello studio svolto, i fenomeni corrosivi per pitting sono dovuti agli ioni cloruro che fanno innescare questi fenomeni dove il film di passivazione è più debole, con la conseguente rottura dello stato di passività e la formazione di composti non protettivi.

La resistenza al pitting degli acciai inossidabili può essere valutata preventivamente tramite il PREN, che dipende dalla composizione chimica del materiale, ma non può essere considerato un metodo sicuro e decisivo per la scelta del materiale perché l'ambiente è importante tanto quanto la composizione del materiale stesso [7].

Lo schema di un meccanismo di corrosione per pitting è rappresentato in Fig. 3.1.

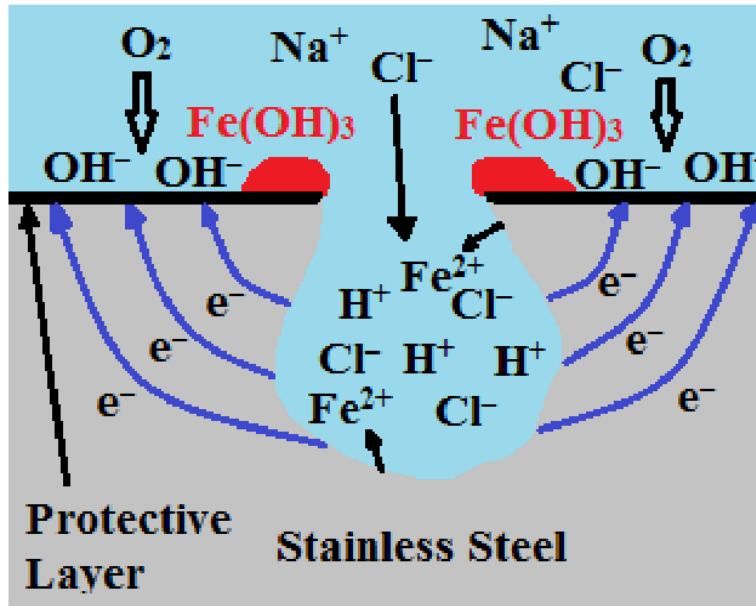


Figura 3.1. meccanismo di corrosione per pitting

3.4. Corrosione interstiziale (Crevice)

Un altro tipo di corrosione visto in questo studio è quella di tipo interstiziale, o crevice, il cui innesco avviene per aereazione differenziale, dove all'interno dell'interstizio si viene a creare una zona asfittica a bassa concentrazione di ossigeno che non riesce a ripassivare il materiale, lavorando quindi con valori di potenziale più nobili rispetto all'esterno, da questo deriva anche la formazione di una cella galvanica tra esterno ed interno dell'interstizio che non fa altro che aumentare l'intensità dell'attacco [7].

In un ambiente neutro di cloruri, gli ioni cloruro vengono richiamati all'interno dell'interstizio e questo porta alla formazione di un ambiente acido all'interno dell'interstizio con lo stesso meccanismo del pitting, di conseguenza si ha anche corrosione di tipo acida con riduzione degli ioni idrogeno [9].

A parità di condizioni ambientali per prevenire il crevice bisogna scegliere materiali con un PREN più elevato rispetto a quello necessario per prevenire il pitting, comunque la prevenzione dal crevice va fatta in sede di progettazione cercando di evitare la presenza di interstizi.

Lo schema sotto riportato descrive la propagazione del crevice (Fig. 3.2.).

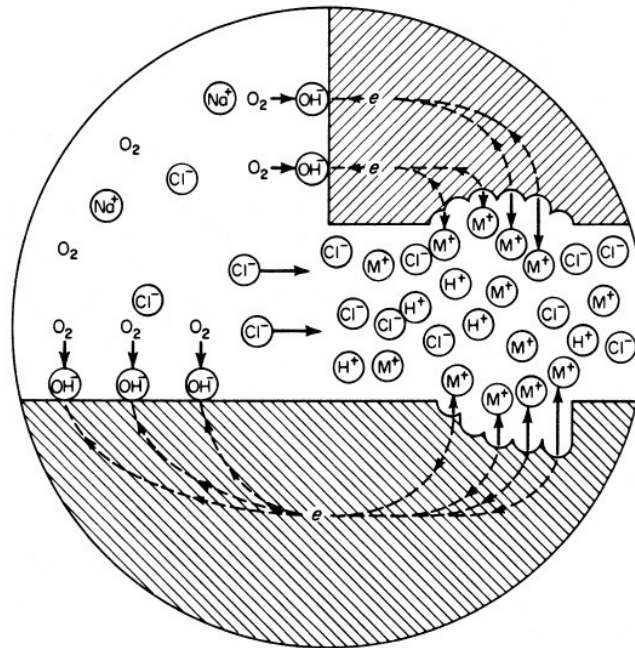


Figura 3.2. Rappresentazione della propagazione del Crevice

3.5. Determinazione del PREN per una lega inossidabile

Il PREN è un valore numerico calcolato in base alla frazione di massa di alcuni elementi nel metallo. È un parametro importante in quanto è la misura della resistenza relativa alla corrosione per pitting di un acciaio inossidabile in ambiente clorurato [10].

Gli elementi che hanno maggiore influenza sulla resistenza a corrosione per pitting sono:

- Cromo
- Molibdeno
- Azoto

La formula base del PREN è data da:

$$\text{PREN} = 1 \times \% \text{ Cromo} + 3.3 \times \% \text{ Molibdeno} + 16 \times \% \text{ Azoto}$$

Capitolo 4 Materiali e Metodi

4.1. Campioni Wrought

I materiali che sono stati coinvolti in questo studio sono dei campioni Wrought di acciai inossidabili austenitici, quindi ottenuti con processi di fonderia convenzionali [11].

I campioni studiati sono quattro e sono i seguenti:

- **AISI 304**: fa parte delle leghe inox per alte prestazioni note per la loro proprietà di alta saldabilità, viene largamente impiegato nella realizzazione di opere e strutture per numerosi settori industriali [12];
- **AISI 316L**: ha un basso tenore di C, che accentua la capacità di resistenza alla corrosione e una maggiore presenza di Mo rispetto al AISI 316, è adatto all'utilizzo in numerosi ambienti e in condizioni di corrosione più gravose [13];
- **AISI XM-19, Marinox 22, M22**: acciaio inossidabile austenitico con alta resistenza alla corrosione ed elevate caratteristiche meccaniche, idoneo alla realizzazione di parti operanti in acqua marina, come alberi portaelica [14];
- **Sanicro 28, S28**: è un acciaio inossidabile austenitico multiuso ad alta lega per il servizio in condizioni altamente corrosive, viene utilizzato in applicazioni come scambiatori di calore degli impianti nucleari e di tubature nell'industria petrolifera e del gas [15].

In figura 4.1 viene mostrata la composizione chimica dei vari acciai inossidabili austenitici studiati:

| Acciaio | Tipologia | C% | Cu% | Mn% | Cr% | Ni% | Mo% | Nb% | N% | PREN |
|---------|-------------------|------|------|------|--------------|-------|-------------|------|-------------|-------------|
| 304 | Austenitico | 0.05 | 0.18 | 1.80 | 18.16 | 8.52 | 0.57 | 0.01 | 0.05 | 20 |
| 316L | Austenitico | 0.02 | 0.47 | 1.30 | 16.58 | 10.23 | 2.10 | 0.01 | 0.04 | 23.5 |
| S28 | Super austenitico | 0.03 | 0.94 | 1.70 | 25.52 | 30.85 | 3.41 | 0.01 | 0.04 | 38.1 |
| M22 | Austenitico | 0.05 | 0.31 | 5.35 | 20.68 | 11.53 | 2.27 | 0.12 | 0.33 | 38.8 |

Figura 4.1. composizione chimica e PREN degli acciai inossidabili austenitici

4.2. Preparazione dei Campioni

La procedura di preparazione dei campioni è consistita in diverse fasi, le quali sono state collaudate da precedenti studi.

Per prima cosa il campione è stato inglobato in una resina polimerica, per poi essere lappato in più fasi fino ad una granulometria di 1200 grit, tra un foglio e l'altro il campione veniva pulito attraverso l'utilizzo di aria compressa così che la superficie non veniva inquinata da eventuali residui presenti sulla carta.

Una volta finito il processo di lappatura il campione veniva ulteriormente pulito e questo è stato fatto in due fasi in un sonicatore. La prima consisteva in una pulizia attraverso acqua deionizzata dalla durata di 5 minuti, alla fine della quale il campione veniva asciugato con aria compressa, e la seconda consisteva in una pulizia attraverso n-esano dalla durata di 15 minuti, al termine della quale il campione veniva asciugato con aria calda.

Una volta che il campione è stato pulito e fatto asciugare, è stato applicato sulla superficie libera un nastro in poliimmide in modo da esporre una superficie circolare di area 2.01 cm^2 , che era sempre la stessa per ogni prova così da garantire la ripetibilità delle misurazioni su un'area costante.

Alla fine, è stato applicato un contatto elettrico per garantire il contatto tra campione e potenziostato, opportunamente sigillato attraverso una resina bicomponente.

4.3. Preparazione della cella per indagine elettrochimica

Una volta che è stata ultimata la preparazione dei campioni si procedeva alla preparazione della cella. La cella conteneva una soluzione elettrolitica neutra al 3,5% di NaCl e tre elettrodi che permettevano la misurazione del potenziale: elettrodo di lavoro, elettrodo di riferimento e controelettrodo.

Il nastro in poliimmide permetteva di utilizzare la superficie libera del campione come elettrodo di lavoro (“working”), che si comportava come anodo nelle polarizzazioni cicliche e sulla quale avvenivano i fenomeni corrosivi che poi andranno valutati al microscopio.

Come elettrodo di riferimento (“reference”) è stato usato un elettrodo di calomelano saturo (SCE), il quale ha un potenziale noto e indipendente dall’intensità di corrente nella cella e dall’elettrolita che si utilizza (+0,241V vs SHE), questo permetteva di controllare il potenziale dell’elettrodo di lavoro.

Come controelettrodo (“counter”) è stata utilizzata una spirale di titanio attivato, che aveva lo scopo di chiudere il circuito all’interno della cella di polarizzazione e di impedire che circoli corrente nell’elettrodo di riferimento.

L’elettrodo di riferimento è stato posizionato tra il controelettrodo e l’elettrodo di lavoro, il più vicino possibile a quest’ultimo, così da andare a ridurre la caduta ohmica causata dalla soluzione.

4.4. Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP)

Dopo aver preparato la cella elettrochimica, è stata effettuata la misurazione CPP, prima della quale è stato necessario fare altre due misurazioni

accessorie, la prima era la Open Circuit Potential (OCP) e la seconda era la Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

L'OCP è una misurazione priva di perturbazioni imposte dal potenziostato che ha una durata complessiva di 30 min ed un intervallo di tempo tra due acquisizioni di 3 secondi e ha lo scopo di monitorare il potenziale del campione fino ad ottenere un valore stazionario.

Terminata l'OCP è stata effettuata una misurazione in corrente alternata, l'EIS, con cui è stata osservata la risposta ad un potenziale sinusoidale in funzione della sua frequenza; nelle prove in esame è stata effettuata nell'intervallo da 100 kHz fino ad 1 Hz, con una ampiezza di segnale di 10 mV, per correggere la caduta ohmica dovuta alla resistenza dell'elettrolita. La resistenza dell'elettrolita è stata utilizzata per correggere il tratto anodico delle CPP.

Una volta terminata l'EIS, è stata effettuata la CPP che è una misurazione in corrente continua con controllo di potenziale. Questa misurazione viene programmata partendo da un potenziale leggermente inferiore pari a -15 mV, rispetto al potenziale di circuito aperto registrato dalla OCP, per poi proseguire con la scansione alla velocità di 0.166 mV s^{-1} , che è la velocità consigliata dalla norma G61 ASTM, verso potenziali positivi. Quando la densità di corrente raggiungeva il valore limite, impostato a 0.1 mA cm^{-2} , la scansione veniva invertita finché la corrente non raggiungeva il valore del potenziale di ripassivazione.

Una volta terminato lo studio la superficie esposta alla soluzione, grazie al nastro in poliimmide, è stata osservata al microscopio ottico, così da evidenziare l'eventuale presenza di corrosione localizzata.

4.5. Set Up del Monitoraggio dell'OCP

Dopo aver studiato il comportamento dei campioni con le CPP, sono stati confrontati i risultati ottenuti con il monitoraggio del potenziale. L'OCP è il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento quando alla cella non viene applicata nessuna tensione o corrente. Il monitoraggio del potenziale è stato eseguito su campioni di 304 nella soluzione elettrolitica di prova ed è stato eseguito per una durata di 168 ore, durante le quali il potenziale di corrosione dei campioni è stato acquisito con un tempo di acquisizione pari a 2.5 minuti.

In Fig. 4.2. viene mostrata la cella durante il monitoraggio:

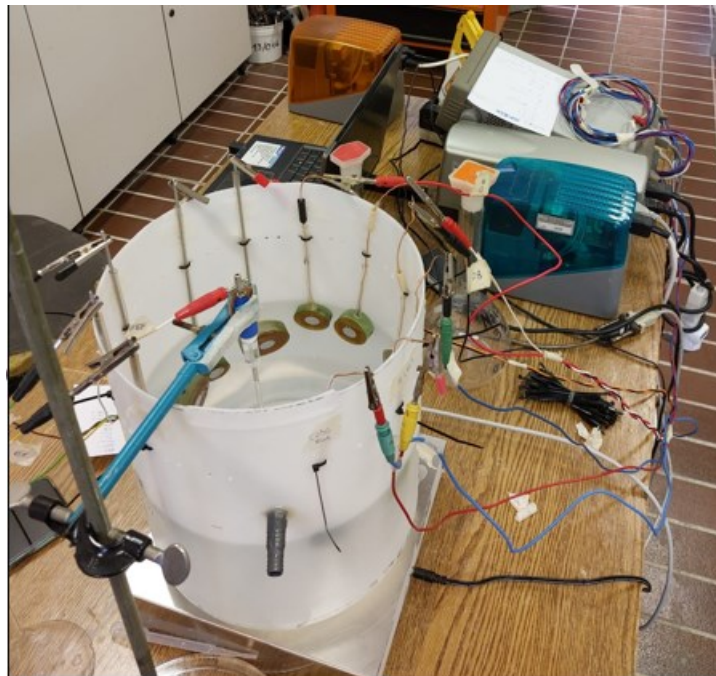


Figura 4.2. Foto della cella durante il monitoraggio

4.6. Analisi dei Picchi

Le curve che rappresentano la variazione del potenziale del campione al variare del tempo, ottenute dall'OCP, sono state analizzate attraverso un algoritmo numerico che consente di valutare l'instabilità dello stato di passivazione tra 24 e 168 ore. L'algoritmo si basa su due procedure utili a selezionare i punti sperimentali con cui costruire la linea di base della curva sperimentale di potenziale nel tempo. La prima viene eseguita calcolando la derivata dei punti sperimentali; i punti sperimentali a cui corrispondono derivate in valore assoluto maggiori di una soglia prefissata vengono rimossi. Tuttavia, alcuni punti inclusi nei picchi, corrispondenti ad eventi di attivazione, potrebbero presentare una derivata sufficientemente bassa da non essere scartati da questa prima procedura. Essi devono essere scartati perché determinerebbero l'ottenimento di una linea di base poco rappresentativa della curva sperimentale. In ogni caso, la linea di base viene determinata e si passa alla seconda procedura che prevede l'applicazione di una soglia di potenziale al di sotto di essa. Tutti i punti al di sotto della soglia, non scartati in precedenza, vengono eliminati da questa seconda procedura. Dopo queste due operazioni viene costruita la linea di base definitiva della curva sperimentale OCP ed è così possibile identificare i picchi di attivazione ed eseguire tutte le elaborazioni necessarie per il presente studio. Tutti i punti sperimentali al di sotto della baseline di 10 mV vengono identificati dall'algoritmo come picchi di attivazione, consentendone così il calcolo dell'area (Fig. 4.3.).

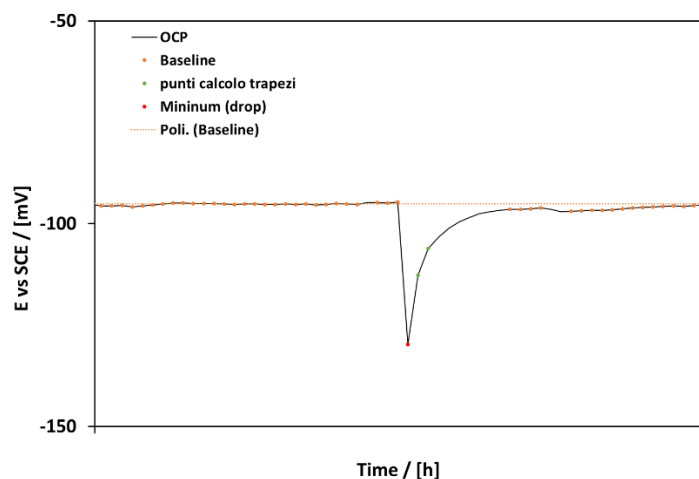


Figura 4.3. Rappresentazione del funzionamento dell'algoritmo su una curva ottenuta dall'OCP.

Per il calcolo dell'area, l'algoritmo divide ogni singolo picco in più trapezi, in cui l'altezza di ogni singolo trapezio è costante ed è pari al " Δt " tra due punti sperimentali consecutivi facenti parte del picco, mentre le due basi sono costituite dalla differenza di potenziale tra la baseline e il potenziale dei punti sperimentali all'interno del picco. La sommatoria delle aree di tutti i trapezi che formano il picco, ripetuta per tutti i picchi, fornisce l'area totale di picco per ogni campione.

L'area, calcolata in questo modo, diventa un parametro importante per lo studio della resistenza a corrosione del singolo campione; infatti, non viene tenuto in considerazione solo il numero di picchi, ma anche la caduta di potenziale e la durata nel tempo di ogni singolo picco.

I dati raccolti dall'applicazione dell'algoritmo ad ogni singola curva vengono utilizzati per svolgere delle analisi statistiche riguardanti: il numero di picchi, l'area, la somma cumulata delle aree e infine la sommatoria delle aree divise in intervalli da 24 ore.

Capitolo 5 Risultati

5.1. Risultati CPP S28

In figura 5.1. viene riportato il grafico di tre diverse prove di CPP dell'acciaio inox super austenitico Sanicro 28.

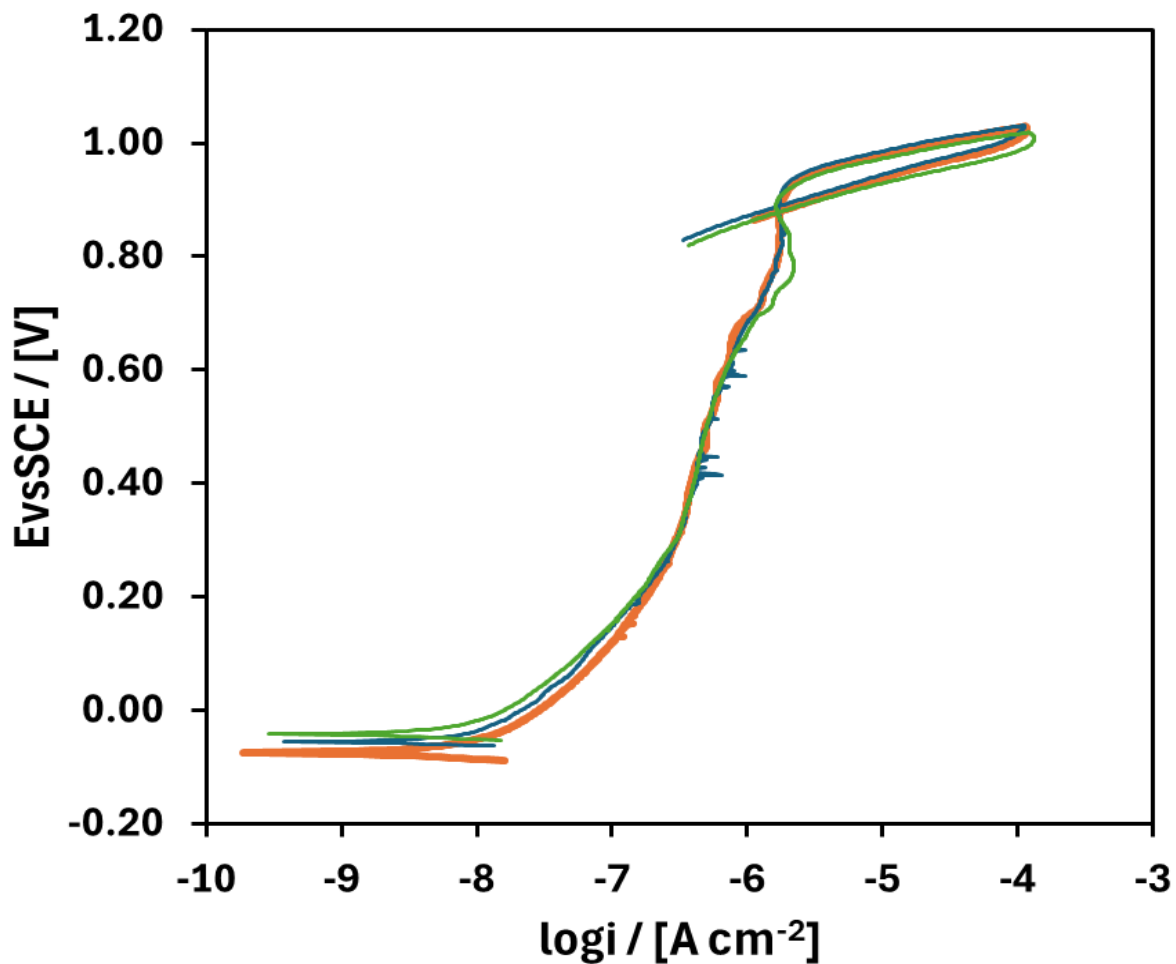


Figura 5.1. curve CCP dell'accio inox austenitico S28

Questo materiale presenta la parte anodica della curva di polarizzazione ben visibile che sale fino a mostrare una modesta isteresi a valori compresi tra 1 e 1,2 V, fenomeno molto probabilmente associato all'ossidazione dell'acqua per dare ossigeno.

L'aspettativa era quella di non trovare corrosione localizzata per pitting nella successiva fase di studio in microscopia ottica.

5.2. Risultati CPP M22

In figura 5.2. viene riportato il grafico di tre diverse prove di CPP dell'acciaio inox austenitico Marinox 22.

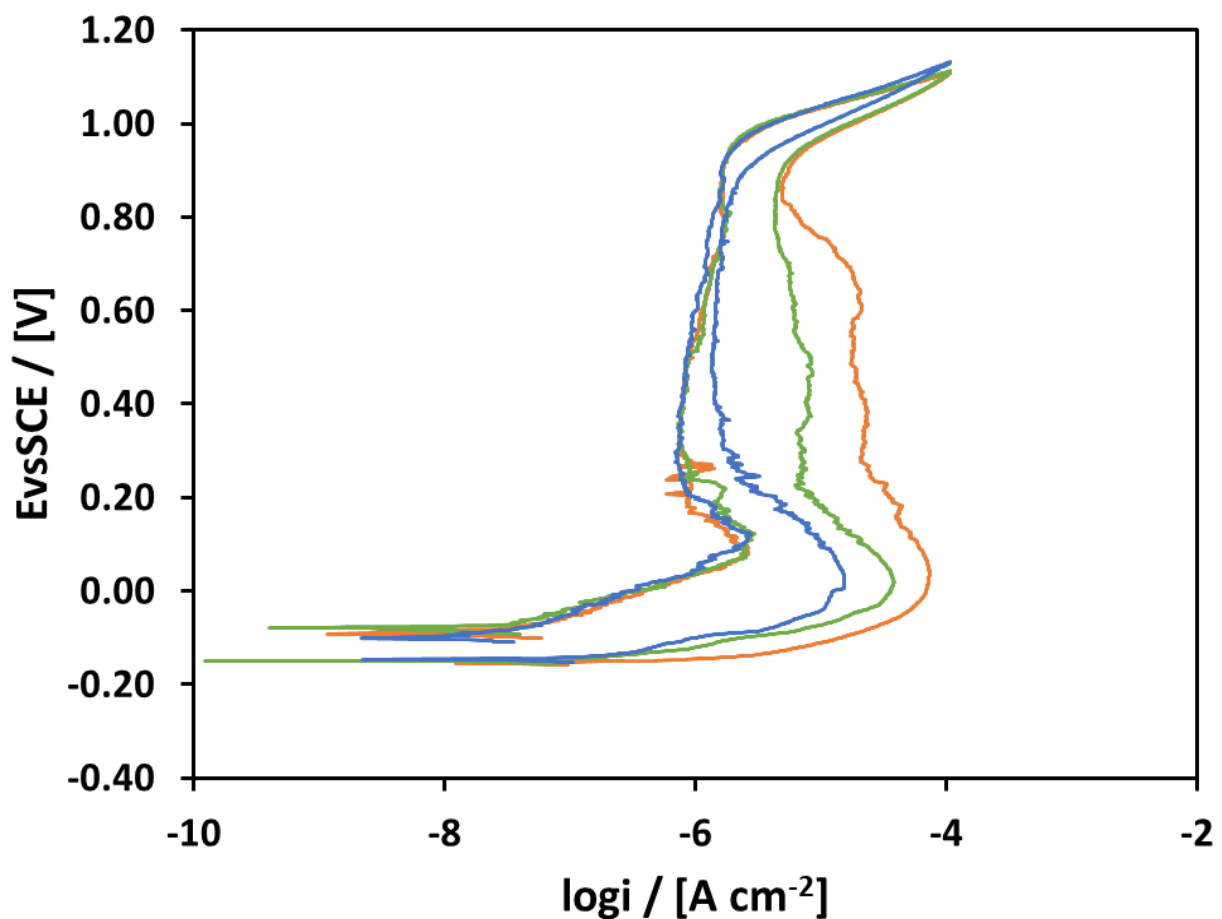


Figura 5.2. curve CPP dell'acciaio inox austenitico M22

Questo materiale presenta la parte anodica della curva di polarizzazione ben visibile che sale fino a mostrare una modesta isteresi a valori compresi tra 1 e

1,2 V, fenomeno molto probabilmente associato all'ossidazione dell'acqua per dare ossigeno, ma torna indietro ad una corrente di passivazione più alta rispetto all'acciaio inox austenitico S28.

L'aspettativa era quella di non trovare corrosione localizzata per pitting nella successiva fase di studio in microscopia ottica.

5.3. Risultati CPP 304

In figura 5.3. viene riportato il grafico di tre diverse prove di CPP dell'acciaio inox austenitico 304.

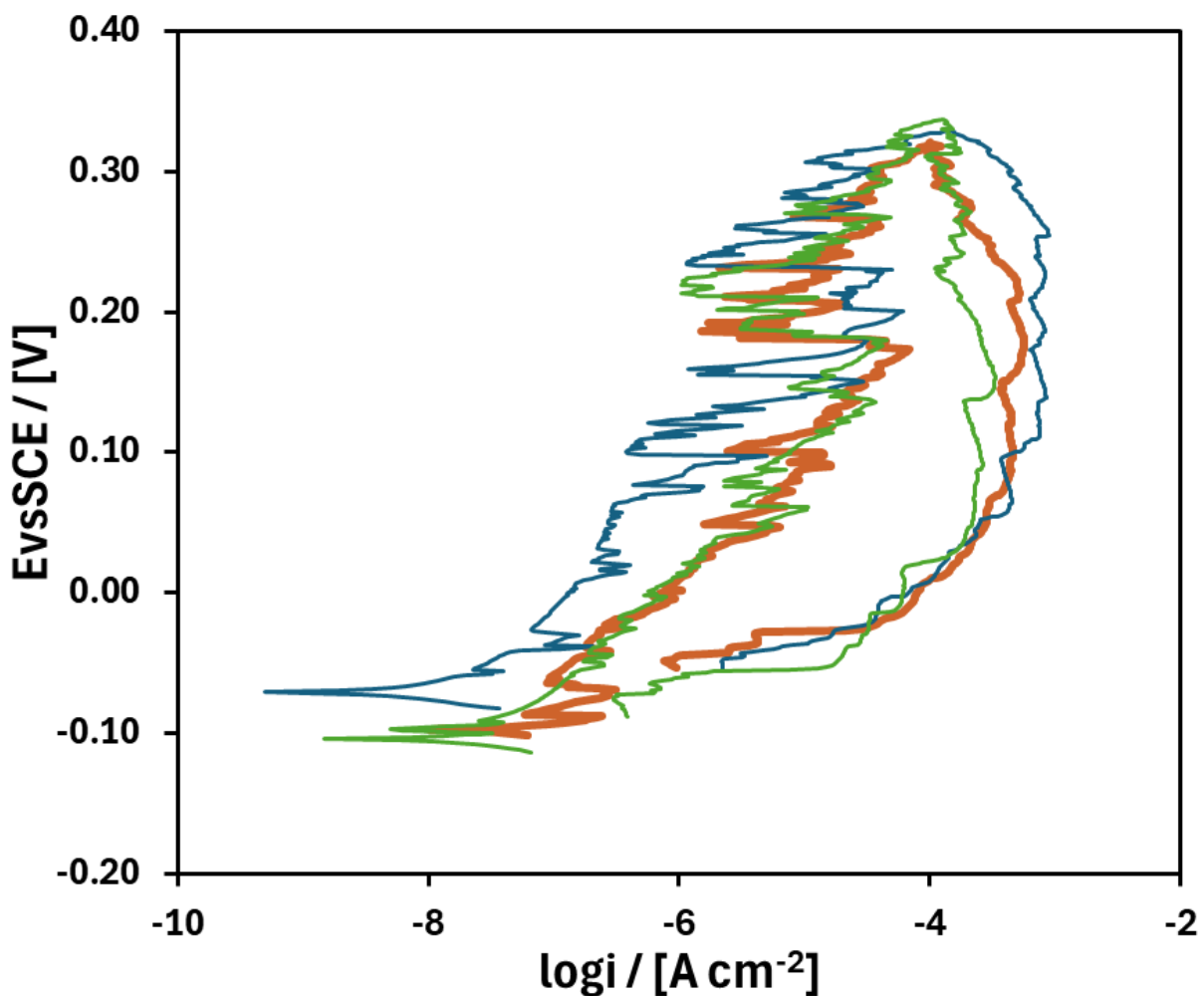


Figura 5.3. curve CPP dell'acciaio inox austenitico 304

Questo materiale presenta la parte anodica della curva di polarizzazione caratterizzata da numerosi eventi di pitting metastabili, che non permettono di vedere con chiarezza il valore del potenziale di pitting (E_{pit}).

L'aspettativa era quella di trovare corrosione localizzata per pitting nella successiva fase di studio in microscopia ottica, a causa di questi numerosi eventi.

5.4. Risultati CPP 316L

In figura 5.4. viene riportato il grafico di quattro prove di CPP dell'acciaio inox austenitico 316L.

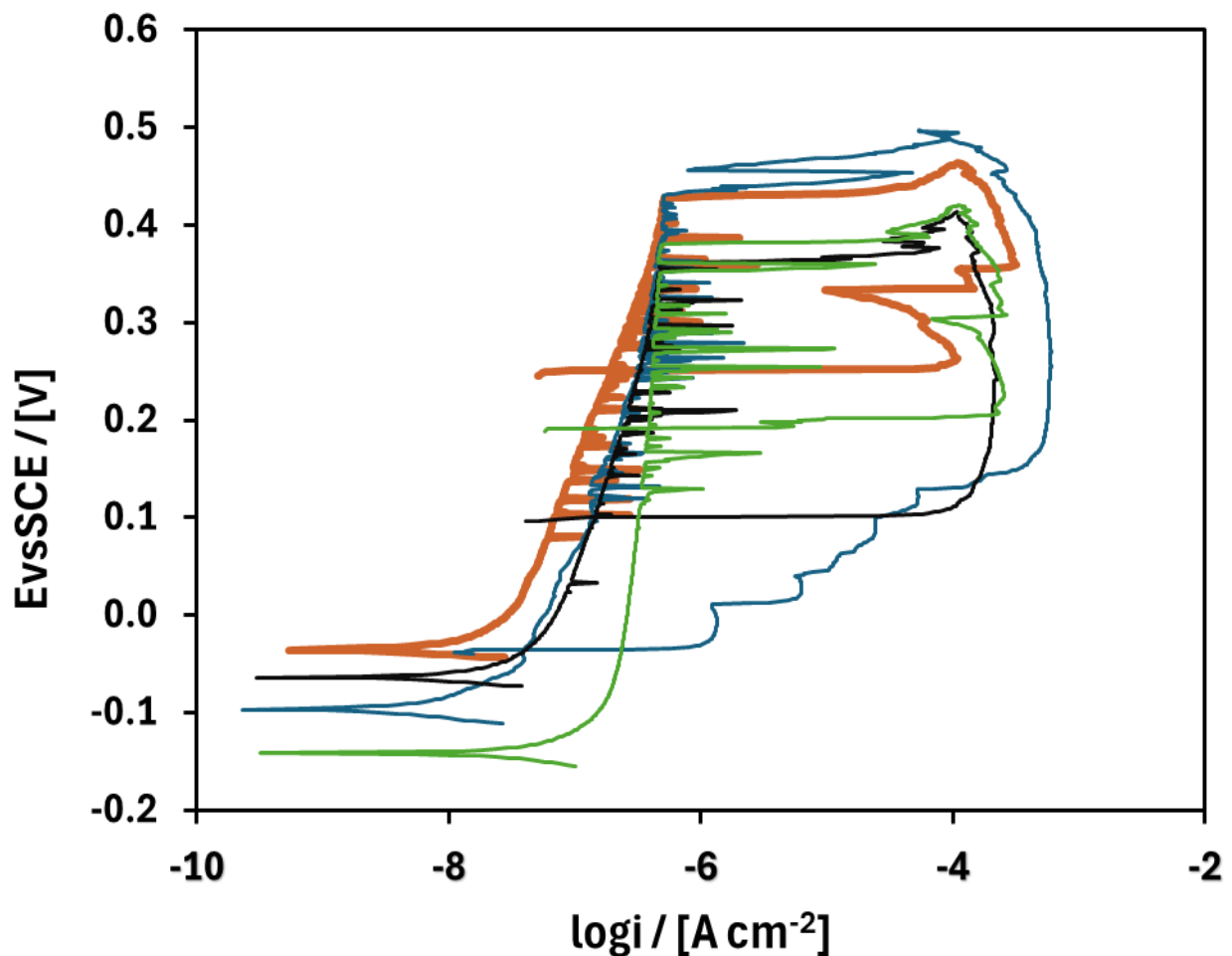


Figura 5.4. curve CPP dell'acciaio inox austenitico 316L

La parte anodica della curva di polarizzazione di questo materiale, a differenza del 304, è ben visibile e permette di andare a visualizzare chiaramente i valori dei potenziali caratteristici (E_{corr} , E_{pit} , E_{prot}), riportati nel grafico in Fig. 5.5. Dal momento che $E_{prot} > E_{corr}$, il materiale si trova in una condizione di passività perfetta, è presente in tutte le curve un tratto di isteresi ben visibile. L'aspettativa era quella di trovare corrosione localizzata per pitting nella successiva fase di studio in microscopia ottica.

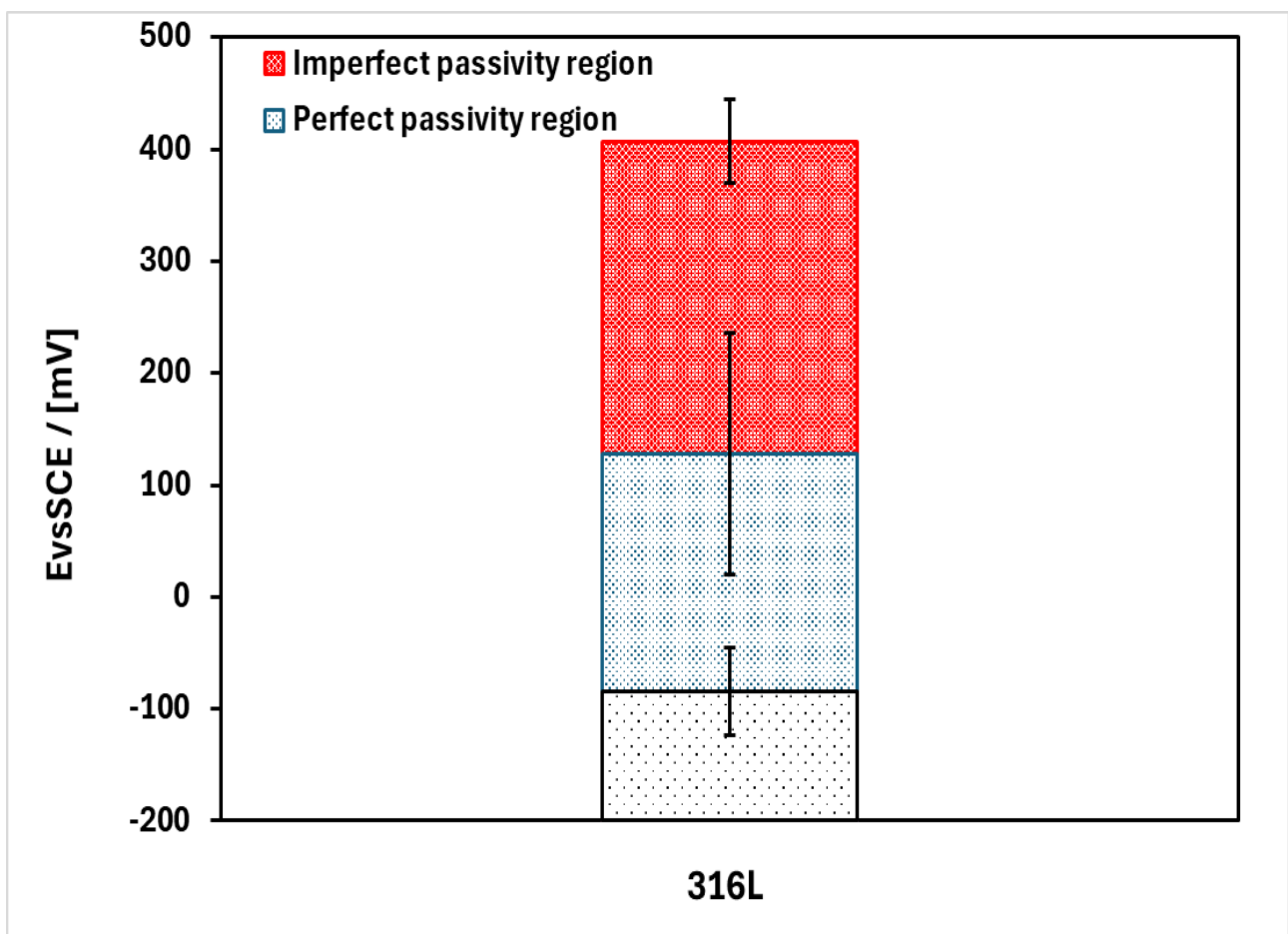


Figura 5.5. grafico dei potenziali caratteristici dell'acciaio inox austenitico 316L

5.5. Risultati ottenuti dal monitoraggio dell'OCP

Il monitoraggio dell'OCP è stato eseguito su due campioni di acciaio inox austenitico 304, il campione *a* e il campione *b*, di cui sotto vengono riportati i grafici in Fig. 5.6. e Fig. 5.7.

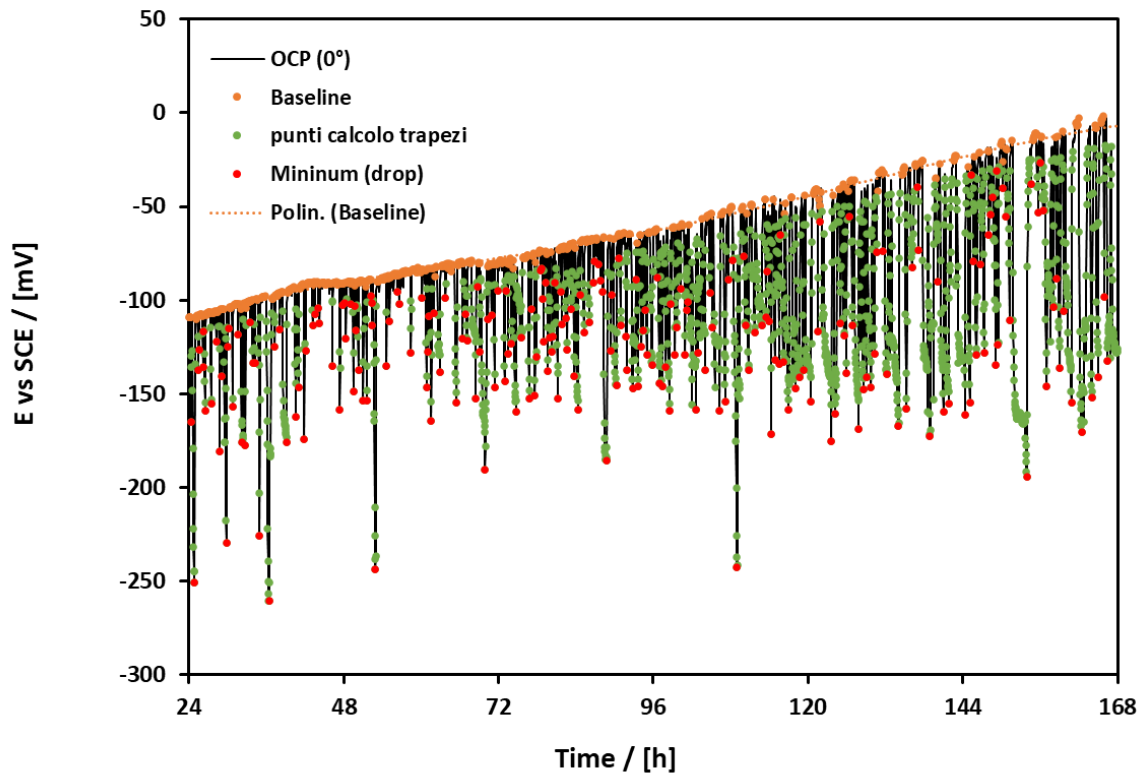


Figura 5.6. curva dei picchi dell'acciaio inox austenitico 304 campione *a*

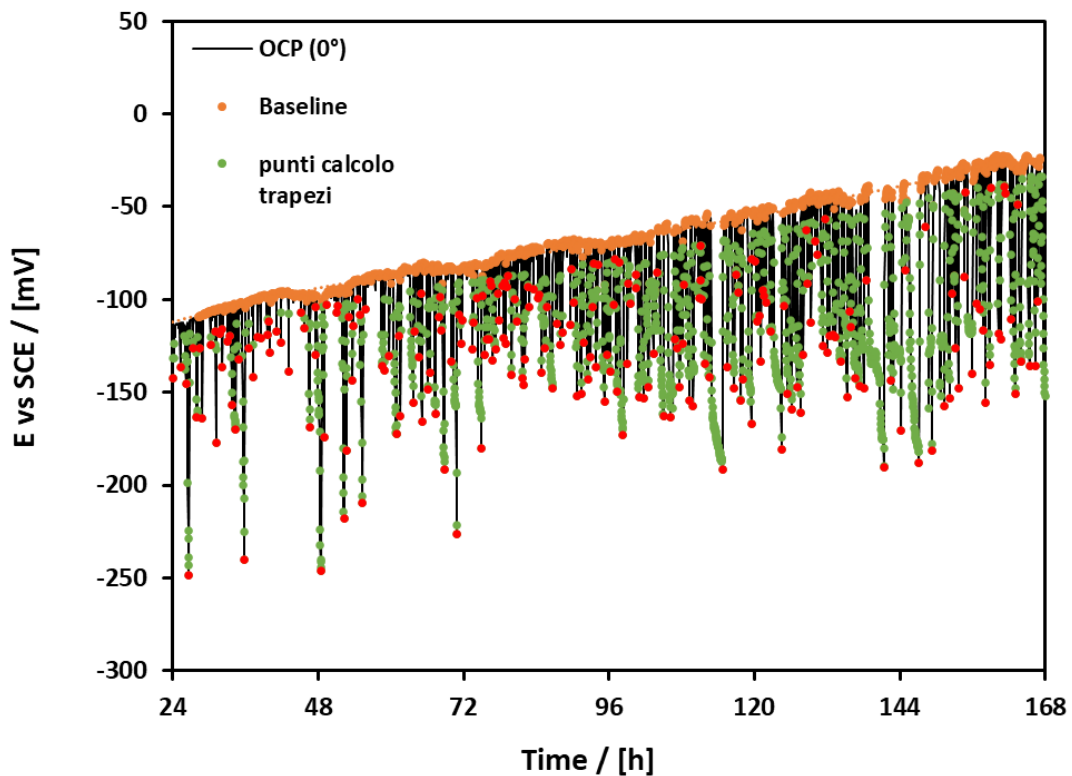


Figura 5.7. curva dei picchi dell'acciaio inox austenitico 304 campione *b*

In entrambi i grafici si può notare un comportamento simile dei due campioni, che presentano un numero crescente di picchi, indicando una crescente instabilità del film di passivazione nel tempo.

Nel grafico riportato in Fig. 5.8. è riportata la media delle aree dei picchi di due diversi materiali, l'acciaio inox austenitico 304 e l'acciaio inox martensitico 17-4 PH, quest'ultimo indagato in un altro studio, che mostra come la media del 304 sia notevolmente maggiore rispetto a quella del 17-4 PH.

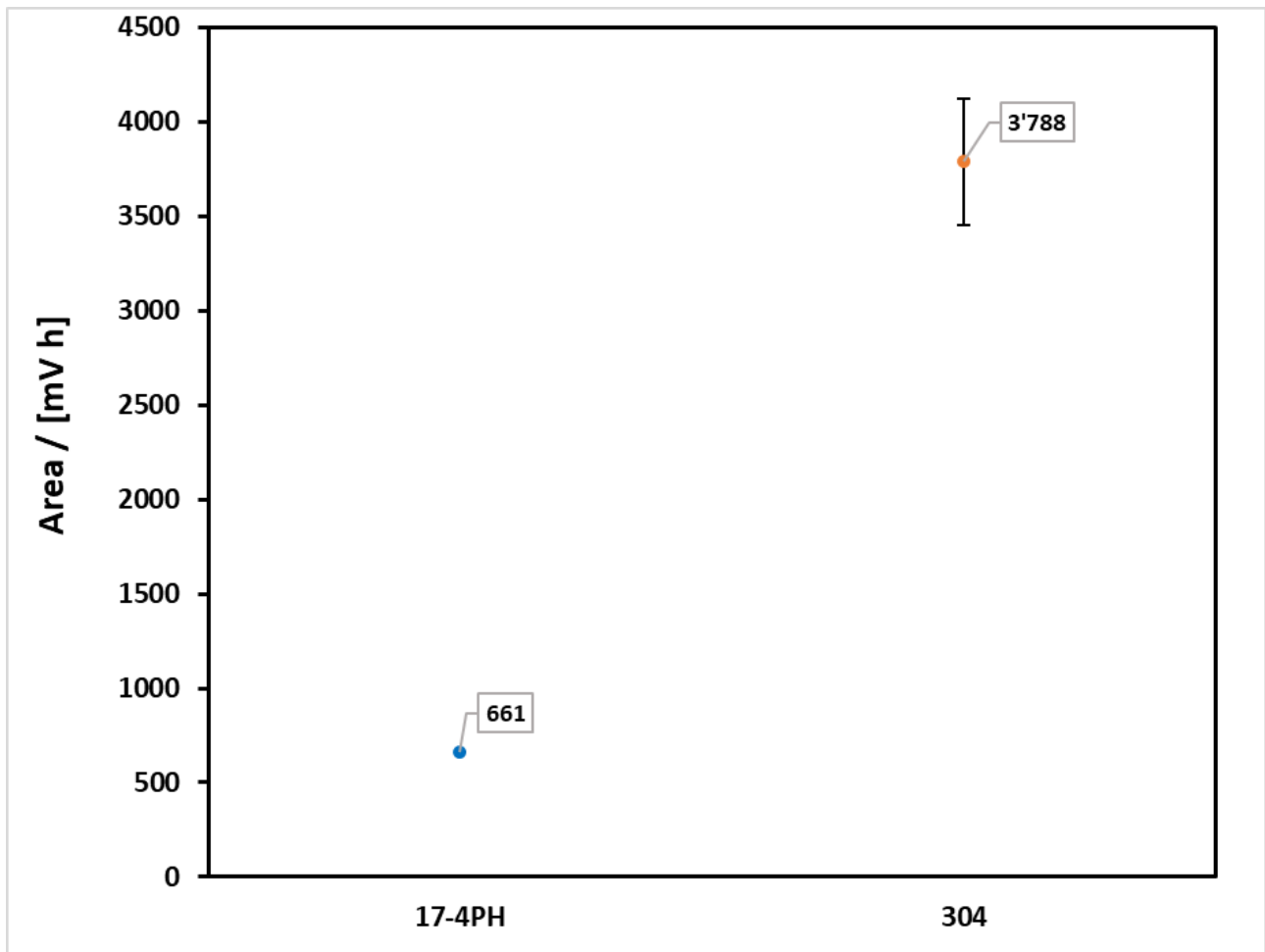


Figura 5.8. grafico della media delle aree dei picchi

Nel grafico sotto riportato in Fig. 5.9. si può vedere l'andamento delle aree cumulative ogni 24 ore dell'acciaio inox austenitico 304, e dell'acciaio inox martensitico 17-4 PH. Dal grafico è possibile notare come nel 304 per le prime 96 ore ci sia un andamento pressoché costante, con un aumento notevole dalle 96 alle 168 ore, mentre nel 17-4 PH si può notare un aumento considerevole solamente tra le 144 e le 168 ore.

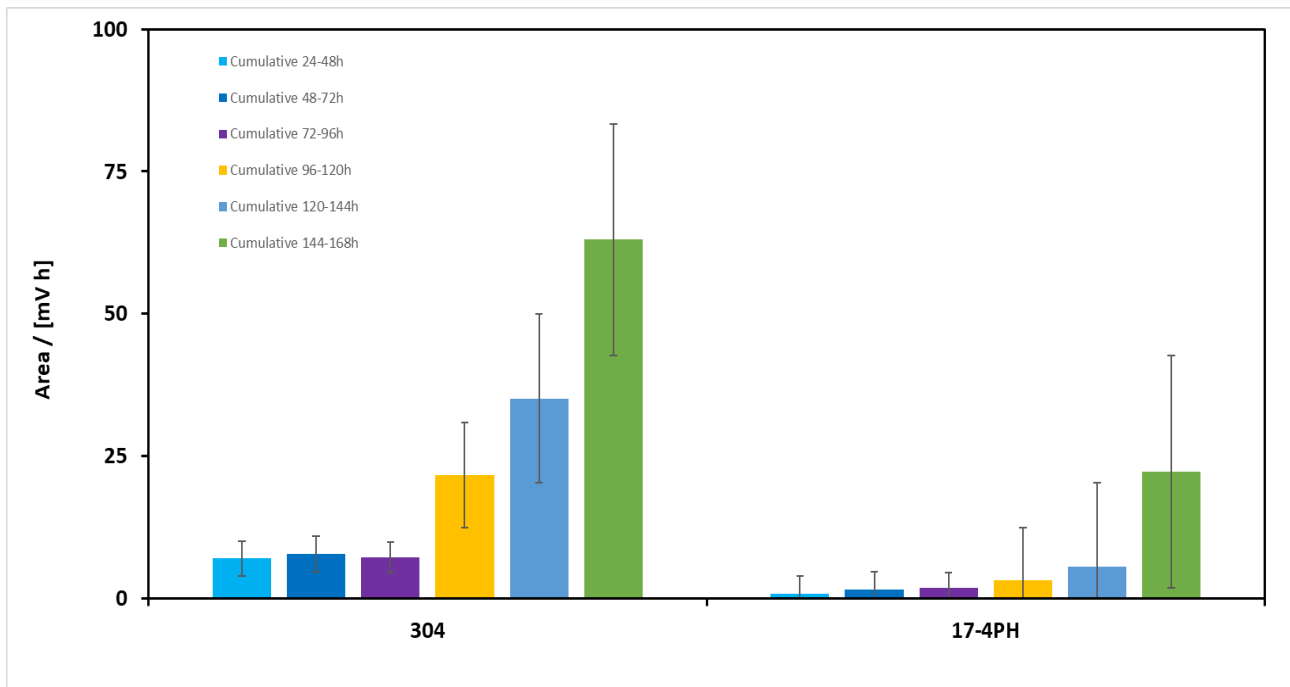


Figura 5.9. grafico delle aree cumulative dei picchi

Nel grafico sotto riportato in Fig. 5.10. si può vedere il numero dei picchi nel monitoraggio dell'OCP dell'acciaio inox austenitico 304 e dell'acciaio inox martensitico 17-4 PH. È possibile notare dal grafico un numero maggiore di picchi nel 304 rispetto al 17-4 PH.

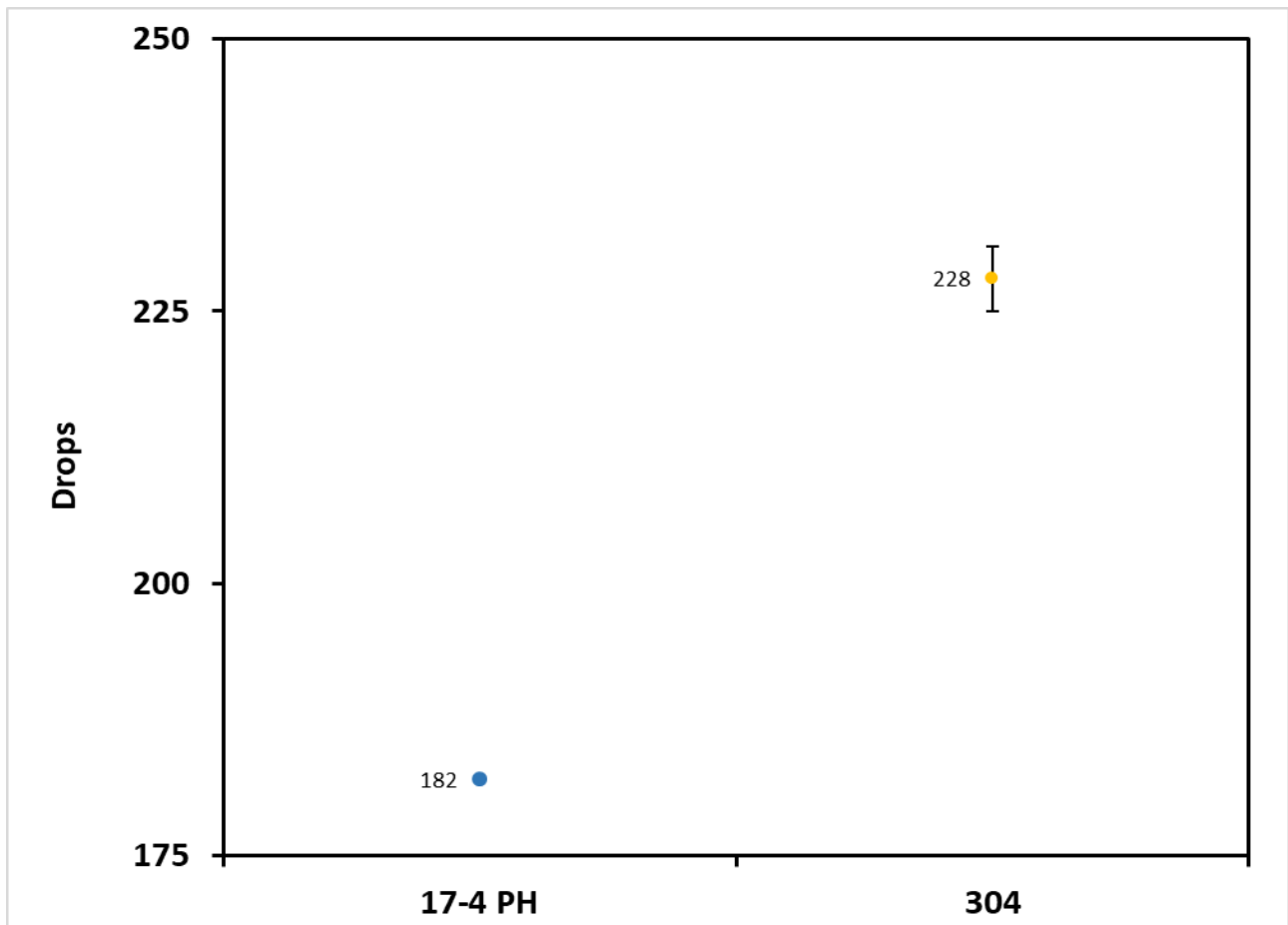


Figura 5.10. grafico del numero dei picchi

Visualizzando i grafici il 304 nel lungo periodo ha un comportamento peggiore rispetto al 17-4 PH nonostante abbia un valore di PREN più elevato.

5.9. Osservazione mediante microscopia ottica dopo la registrazione delle curve CPP

I campioni, una volta terminate le misure, venivano osservati al microscopio in cerca di tracce di corrosione localizzata. Come è possibile vedere nelle figure sotto riportate (Fig. 5.11., 5.12., 5.13., 5.14.) nel campione S28 sono stati osservati fenomeni di corrosione riconducibili alla presenza di ossidi sia sulla superficie libera che ai bordi del nastro in poliimmide, mentre nel campione M22 sono stati osservati fenomeni di corrosione riconducibili alla presenza di ossidi ed è stato osservato il crevice ai bordi del nastro in poliimmide.

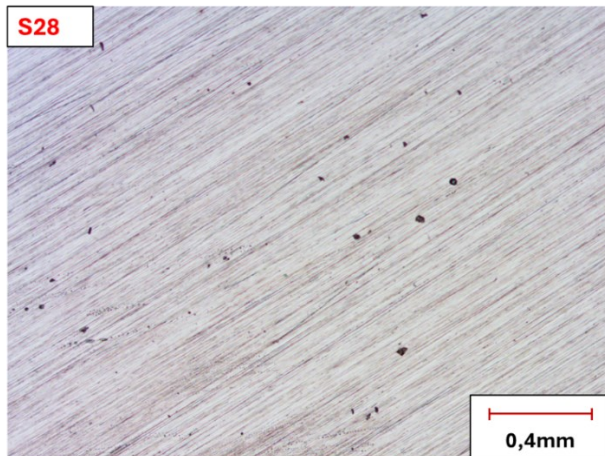


Figura 5.11. ossidi S28

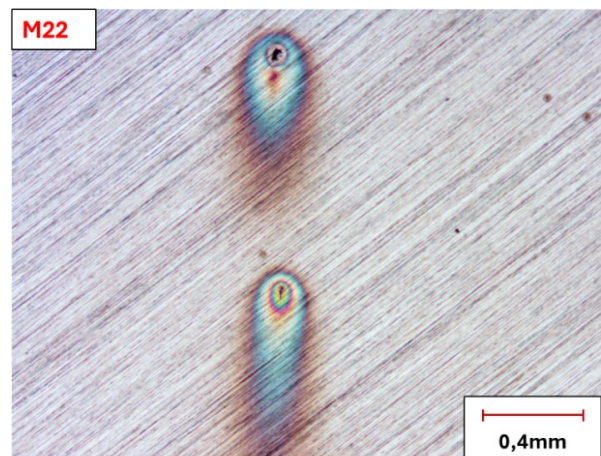


Figura 5.12. ossidi M22

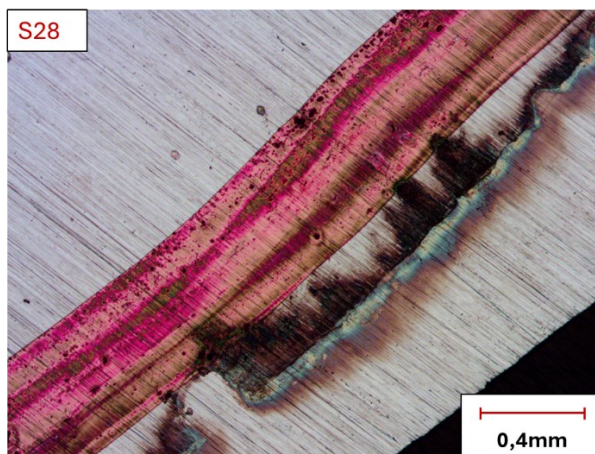


Figura 5.13. ossidi S28

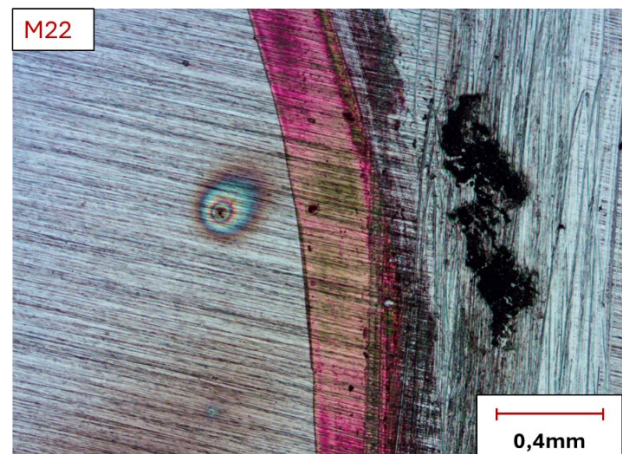


Figura 5.14. crevice M22

Nelle figure sotto riportate il campione 316L ha presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting in seguito a CPP, ed è stato osservato il crevice ai bordi del nastro in poliimmide (Fig. 5.15., 5.16.). La figura 5.15. rappresenta un pit trovato sulla superficie del campione, prima e dopo la scalfittura attraverso l'utilizzo di un ago per poterlo visualizzare più concretamente.

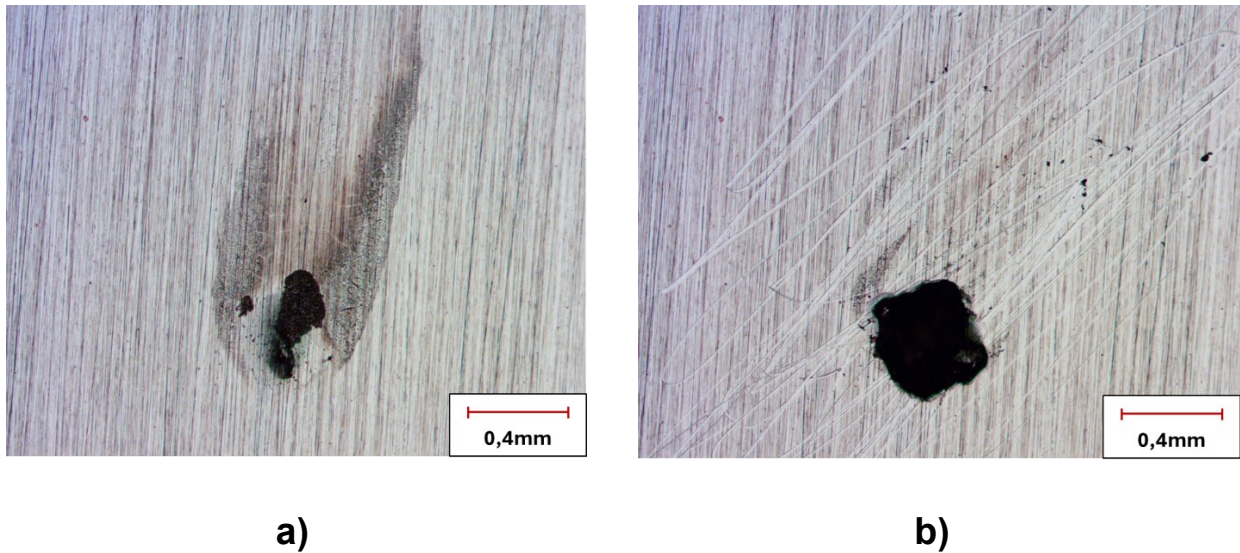


Figura 5.15. Pitting nel 316L prima della scalfittura (a) e dopo la scalfittura (b).

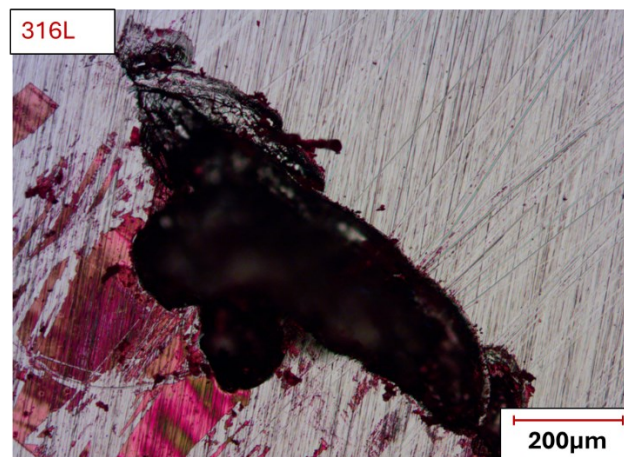
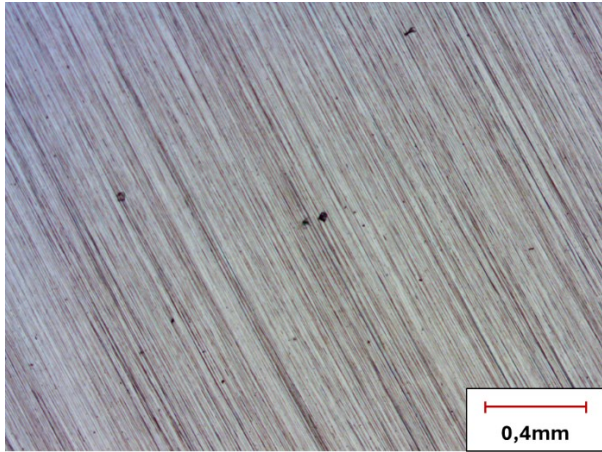
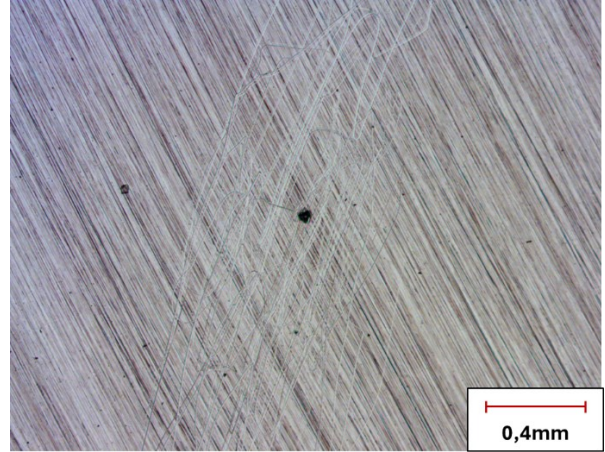


Figura 5.16. crevice nel 316L

Nelle figure sotto riportate il campione 304 ha presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting in seguito a CPP, ed è stato osservato il crevice ai bordi del nastro in poliimmide (Fig. 5.17., 5.18.). La figura 5.17. rappresenta un pit trovato sulla superficie del campione, prima e dopo la scalfittura attraverso l'utilizzo di un ago per poterlo visualizzare più concretamente.



a)



b)

Figura 5.17. Pitting nel 304 prima della scalfittura (a) e dopo la scalfittura (b).

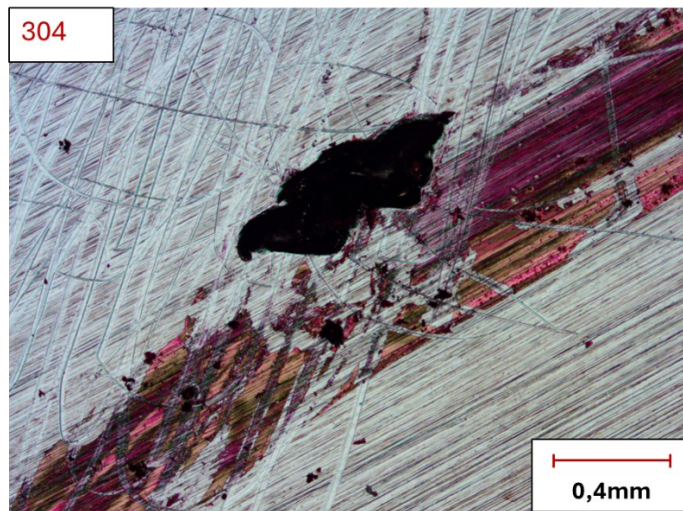


Figura 5.18. crevice nel 304

Capitolo 6 Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato effettuato uno studio su campioni di acciaio inossidabile austenitico, volto a conoscere la resistenza a corrosione in un ambiente neutro di cloruri al 3,5% di NaCl. Successivamente i risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori del PREN tabellari, per vedere se questi coincidono, attraverso due tipi di studio, la CPP e la OCP.

Dai risultati ottenuti, l'acciaio inox super austenitico Sanicro 28 e l'acciaio inox austenitico Marinox 22, entrambi con valori di PREN molto elevati, rispettivamente 38.1 e 38.8, non hanno presentato corrosione localizzata per pitting. Per questo motivo è possibile affermare che, per quanto riguarda questi materiali, il PREN è un valore attendibile.

Anche per quanto riguarda gli acciai inox austenitici 316L e 304, il PREN è risultato valido per la sperimentazione CPP, infatti entrambi hanno presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting.

È stato osservato che il comportamento a corrosione misurato con OCP di lungo periodo (168 ore) non rispecchia i valori tabellari del PREN; infatti, l'acciaio austenitico 304 ha mostrato un comportamento peggiore alla corrosione rispetto al 17-4 PH nonostante abbia un valore di PREN più elevato. Questo risultato potrebbe essere dovuto al fatto che il campione di 304 potrebbe essere stato prelevato da una partita di materiale non particolarmente buona. In ogni caso, va considerato che l'impiego del PREN in ambito applicativo va preso con le dovute cautele e una caratterizzazione elettrochimica del materiale sarebbe sempre auspicabile.

Bibliografia

- [1] “Cammertoni Riccardo. Studio della corrosione localizzata di leghe di alluminio determinata da cloruri in ambiente neutro mediante differenti metodi di indagine.”
- [2] G. Berthomé, B. Malki, and B. Baroux, “Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 9, pp. 2432–2441, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.09.012.
- [3] M. H. , G. D. C. behaviors in P. C. Processes. D. 10. 13140/2. 1. 4394. 2087. Baroux B., “Baroux B., Mayet H., Gorse D. Chaotic behaviors in Pitting Corrosion Processes. DOI: 10.13140/2.1.4394.2087.”
- [4] D. Caluscio Dos Santos, I. Monfrinatti Macarrão, and R. Magnabosco, “Relation between pitting potential and pre values for ferrite and austenite in duplex stainless steels,” in *ESSC and DUPLEX 2019 - 10th European Stainless Steel Conference - Science and Market, 6th European Duplex Stainless Steel Conference and Exhibition*, Austrian Society for Metallurgy and Materials (ASMET), 2019, pp. 80–87. doi: 10.1007/s00501-019-00925-7.
- [5] R. A. Perren *et al.*, “Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitation-free states.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/corsciCorrosionScience43
- [6] D. W. Kang and H. W. Lee, “Study of Pitting Resistance of Duplex Stainless Steel Weldment Depending on the Si Content,” 2014. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [7] Bellezze T., “dispense del corso ‘corrosione e protezione dei materiali.’”
- [8] R. T. Loto, “Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: A review,” 2015.
- [9] Q. Hu, G. Zhang, Y. Qiu, and X. Guo, “The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution,” *Corros Sci*, vol. 53, no. 12, pp. 4065–4072, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.08.012.
- [10] *Barella S, Gruttadauria A. Metallurgia e Materiali Non Metallici. 2016. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.15651/978-88-748-8951-8.*
- [11] M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim, and M. M. Hamza, “Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments,”

Mater Chem Phys, vol. 115, no. 1, pp. 80–85, May 2009, doi:
10.1016/j.matchemphys.2008.11.016.

- [12] “<https://www.sidermariotti.it/acciaio-inox/austenitici/304.html>.”
- [13] “<https://www.sidermariotti.it/acciaio-inox/austenitici/316l.html>.”
- [14] “<https://globalalloys.it/acciaio-wr-1-3964-aisi-xm19/#:~:text=Descrizione%20del%20materiale%3A,e%20alla%20corrosione%20sotto%20s>.”
- [15] “<https://www.directindustry.it/prod/sandvik-materials-technology/product-14608-2512259.html>.”

RINGRAZIAMENTI

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine a tutte quelle persone che mi sono state vicine e mi hanno aiutato a completare questo meraviglioso percorso.

In primis vorrei ringraziare la mia famiglia, soprattutto i miei genitori, i quali mi hanno sopportato e supportato e senza i quali non avrei mai potuto neanche immaginare di riuscire in questo intento:

ringrazio mia madre, Diana, la cui forza e caparbia mi hanno fatto diventare il ragazzo che sono oggi e hanno fatto sì che io non molassi, perché “volere è potere”, senza mai farmi sentire in difetto ed aiutandomi in tutto;

ringrazio mio padre, Sergio, la cui semplicità e serenità mi hanno aiutato a vivere con tranquillità questa esperienza;

ringrazio nonno Piero, per essermi sempre stato vicino ed essere stato sempre disponibile per me, in qualsiasi cosa e momento;

ringrazio nonna Michelina, per non avermi mai fatto trovare un piatto vuoto al mio rientro a casa.

Vorrei ringraziare il mio amico Roberto, il quale sin dall’inizio mi ha sempre supportato in questo percorso, ascoltandomi ed aiutandomi, riuscendo ad alleggerire i momenti negativi.

Vorrei ringraziare i miei amici dell’Università, Gabriele, Giulia, Teodor ed Elisa, per il loro supporto, amicizia e per tutti i momenti in cui hanno reso il mio percorso universitario meno pesante.

Vorrei ringraziare Gaia e Nicola, anche se vi conosco da poco in questo ultimo anno siete stati sempre disponibili e vicini in qualsiasi momento per me, aiutandomi in questo ultimo periodo universitario particolarmente stressante.

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine al Prof. Bellezze, relatore di questa tesi, per la sua preziosa guida e i suoi stimolanti suggerimenti.

Un sentito ringraziamento va al correlatore Dott. Pietro Forcellese, che mi ha seguito con pazienza e competenza in questo percorso, aiutando a far emergere il meglio di questo lavoro.

Vorrei ringraziare la famiglia della mia fidanzata, che in questo percorso è sempre stata disponibile ad aiutarmi e che mi ha fatto sentire come a casa da quando mi sono trasferito a Cartoceto, cercando di integrarmi e avendo sempre un piatto caldo a casa loro in qualsiasi evenienza.

Infine, vorrei ringraziare la mia fidanzata, Arianna, senza la quale nulla di tutto ciò sarebbe stato possibile. Infatti, è grazie a te che mi sono iscritto a questo corso e grazie a te ho capito quale fosse la strada giusta per me. Sei stata la compagna di avventure migliore che potessi mai desiderare, studiare insieme a te per tutto il corso non solo è stato stimolante ma è stata anche la chiave di questo successo, perché, forse, da solo non so se sarei riuscito a farcela. In questi quattro anni insieme siamo riusciti ad affrontare e superare tutte le sfide che ci si sono poste davanti, senza problemi, perché eravamo insieme ed insieme si può tutto. Non smetterò mai di ringraziarti per tutto ciò che fai e sei per me.