



# 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 duplex e martensitici in soluzione neutra di cloruri per il confronto con il metodo di monitoraggio del potenziale”**

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

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Arianna Radi

Correlatori:

Dott. Pietro Forcellese

Prof.ssa Francesca Luzi

A.A. 2023/2024

*“Lode agli artisti.  
Avete il potere di plasmare il mondo.”*

*Rebecca Yarros*

# SOMMARIO

1. INTRODUZIONE .....	4
2. STATO DELL'ARTE .....	5
2.1. PREN .....	5
2.2. Analisi dei transienti di acciai inossidabili .....	5
3. GENERALITA' SULLA CORROSIONE .....	7
3.1. La corrosione.....	7
3.2. Corrosione localizzata per pitting .....	8
3.3. Corrosione interstiziale (crevice) .....	9
3.4. PREN .....	11
4. MATERIALI E METODI.....	12
4.1. Materiali utilizzati.....	12
4.2. Preparazione dei Campioni.....	13
4.3. Setup della cella per indagine elettrochimica (CPP).....	14
4.4. Cyclic Potentiodynamic polarization (CPP).....	15
4.4. Setup della cella per il Monitoraggio dell'OCP .....	16
4.5. Analisi dei Picchi .....	17
5. RISULTATI OTTENUTI DALLE CURVE CPP .....	20
5.1. Curva CPP dell'M25 .....	20
5.2. Curva CPP del 2707 .....	21
5.3. Curva CPP del 17-4 PH .....	22
6. MICROSCOPIA OTTICA .....	25
6.1. Osservazioni al microscopio ottico dei campioni M25 e 2707.....	25
6.2. Osservazioni al microscopio ottico dei campioni 17-4 PH .....	26
7. RISULTATI OCP.....	28
7.1. OCP del campione 17-4 PH .....	28
8. CONCLUSIONI .....	32
RIFERIMENTI .....	33
RINGRAZIAMENTI.....	35

# 1. INTRODUZIONE

Questo studio di tesi ha previsto la sperimentazione su campioni wrought di acciai duplex e martensitici per verificare quanto siano utili i valori tabulari del Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) e quindi il loro utilizzo a livello tecnologico. I campioni utilizzati per questo studio sono il 17-4 PH per la categoria degli acciai inossidabili martensitici e il Marinox 25 e il 2707 per quanto riguarda la categoria dei duplex.

Per verificare la correttezza 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.

## **2. STATO DELL'ARTE**

Lo studio svolto in questa tesi vede come oggetto principale l'utilizzo di due tecniche particolari, la Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP) e Open Circuit Potential (OCP), per poter verificare l'affidabilità dei dati del PREN.

In questo capitolo sarà presentata una dettagliata revisione di alcune recenti pubblicazioni, che chiariscono alcuni elementi trattati all'interno di questa tesi.

### **2.1. 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 altri autori [1].

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.

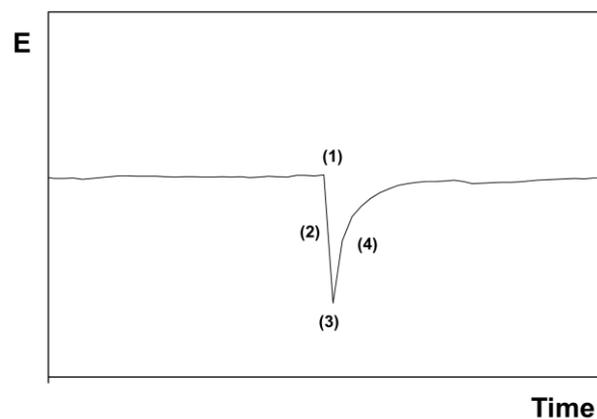
Ovviamente gli ambiti in cui è possibile inoltrare lo studio sono i più disparati, per esempio sono stati svolti studi sul PREN in soluzioni cloridriche [2] e in base alla concentrazione di silicio in particolare in acciai inox duplex [3].

### **2.2. Analisi dei transienti di acciai inossidabili**

L'analisi dei transienti viene utilizzata per approfondire i processi di corrosione localizzata per pitting, tramite il monitoraggio nel tempo, l'Open Circuit Potential (OCP) che misura le variazioni di potenziale sulla superficie attivata.

Il pitting metastabile è quella fase che prevede la crescita del pit, per una durata di tempo limitata, successivamente questa crescita si arresta perché il materiale si ripassiva. La formazione del pit genera un aumento istantaneo di corrente, che poi tende a diminuire all'arrestarsi del pit [4].

Come riportato in letteratura [5], 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.



**Figura 2.1.** Rappresentazione delle quattro fasi di un transiente

Il potenziale viene misurato con un elettrodo di riferimento. Il setup utilizzato per questo tipo di misura è costituito da due campioni identici collegati insieme attraverso un amperometro a bassa resistenza. Alla formazione di un pit alcuni cationi si dissolvono nell'elettrolita e rilasciano elettroni, misurati attraverso l'amperometro. Il transiente del potenziale viene osservato quando il passaggio di corrente fa diminuire il potenziale dell'elettrodo. Alla ripassivazione del pit il potenziale dell'elettrodo recupera il suo valore iniziale [7].

Questo tipo di analisi è utile perché contando il numero dei transienti è possibile 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 [6].

## **3. GENERALITA' SULLA CORROSIONE**

### **3.1. La corrosione**

Il termine corrosione indica un processo irreversibile di consumazione generalmente lenta di un materiale, che ha come conseguenza diretta il peggioramento delle caratteristiche o proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche e meccaniche) del materiale inizialmente coinvolto [8]. I materiali interessati da questo fenomeno non sono solo i materiali metallici o gli acciai inossidabili, ma anche i materiali ceramici e plastici. La corrosione è un fenomeno di natura elettrochimica che determina una interazione chimico-fisica del materiale metallico con l'ambiente esterno.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, la corrosione è considerata come l'interazione tra un metallo e un elettrolita neutro. L'interazione porta ad un indesiderato deterioramento del materiale e influisce negativamente sulle sue proprietà.

La corrosione può essere prevenuta e ciò è fondamentale, consente di risparmiare denaro in quanto la messa fuori uso dei materiali conseguente alla loro corrosione è causa di inevitabili danni economici.

Ci sono tre fattori perché avvenga la corrosione: un elettrolita, come ad esempio l'acqua, un metallo esposto e un accettore di elettroni (es. ossigeno dell'aria disciolto nell'elettrolita). Possiamo procedere all'eliminazione di uno di questi tre fattori per prevenire la corrosione.

Un'ottima soluzione è quella di rivestire la superficie metallica, ciò garantisce una barriera tra il metallo e l'umidità dell'ambiente. Un esempio di tale rivestimento è la zincatura. Altrimenti la prevenzione alla corrosione può essere fatta nella fase di progettazione e attraverso la scelta opportuna dei materiali in base al particolare tipo di ambiente nel quale verranno posti [9].

Una classificazione dei principali meccanismi di corrosione, suddivisi in base alla loro morfologia, è riassunta in Fig. 3.1.

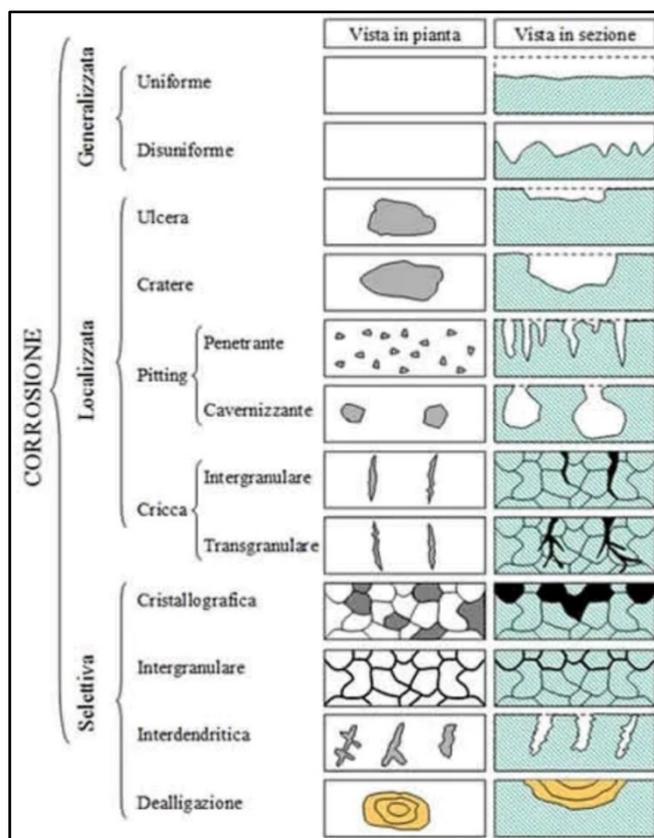


Figura 3.1.: classificazione dei fenomeni di corrosione localizzata

### 3.2. Corrosione localizzata per pitting

Una delle varie tipologie di corrosione esistenti, in particolare quella che viene utilizzata per lo studio in questa tesi è il pitting [10]. Il pitting è un attacco che può essere penetrante o cavernizzante e porta alla formazione di cavità, chiamate appunto pit, nel metallo [11], [12], [13]. La corrosione localizzata per pitting si innesca quando lo strato passivante che si forma sulla superficie dei metalli viene rotto localmente, determinando l'attivazione del processo di corrosione. Il pitting è fortemente debilitante per i componenti meccanici poiché corrisponde ad una notevole riduzione della sezione resistente.

Nell'ambito di questa tesi, l'ambiente è una soluzione neutra contenente cloruri. I cloruri sono in grado di danneggiare il film di passivazione. Una volta

intaccato il film di passivazione segue una fase metastabile dove alla rottura del film di passivazione si contrappone la sua rigenerazione. Questa fase terminerà quando corrente e area soggetta all'attacco raggiungono dimensioni critiche, a questo punto si formerà il pit che potrà propagarsi.

Le cavità formate possono agire come punti di concentrazione di tensione aumentando il rischio di cedimento sotto carico. Il processo appena descritto viene schematizzato in Fig 3.2.

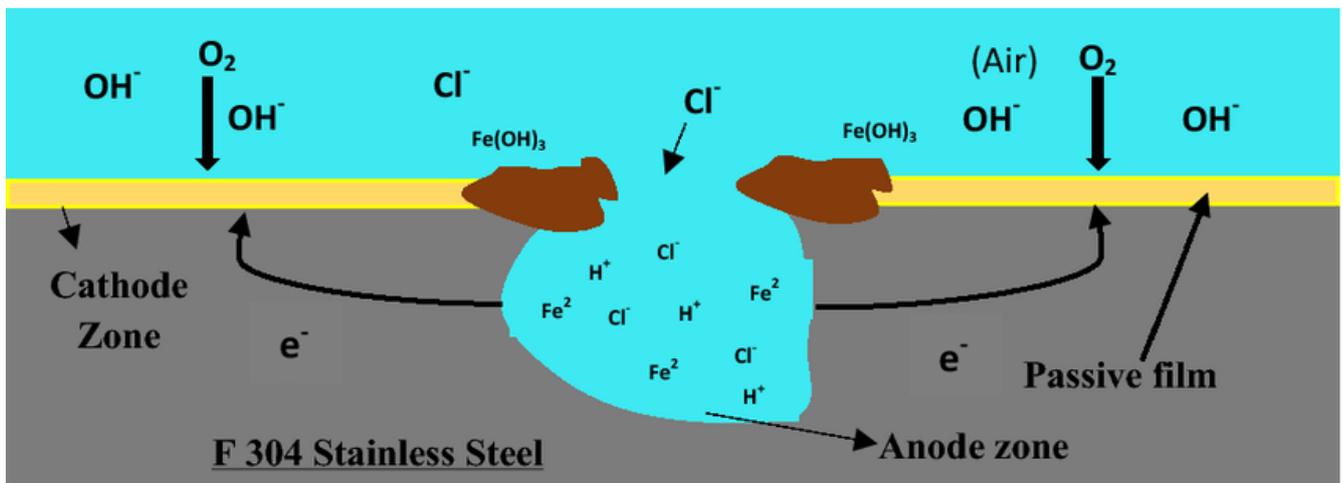


Figura 3.2.: meccanismo di corrosione per pitting

L'effetto penetrante di questi attacchi di corrosione è conseguente all'accoppiamento galvanico tra la zona interna (pit) a nobiltà inferiore e la zona corrispondente al film di passivazione a nobiltà maggiore. Dall'ossidazione del metallo si generano i cationi che attirano i cloruri all'interno del pit, ciò scatena l'idrolisi che rende l'ambiente all'interno della cavità più acido e di conseguenza più aggressivo. Da ciò deriva l'autopropagazione del pit.

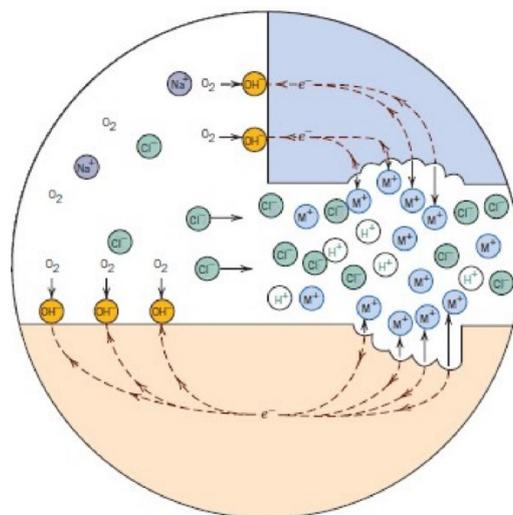
### 3.3. Corrosione interstiziale (crevice)

Il crevice o corrosione interstiziale è un'altra tipologia di corrosione localizzata molto comune nei materiali metallici e importante per descrivere i risultati del lavoro svolto in questa tesi [14].

Il crevice si manifesta in presenza di ioni come il cloro, all'interno di interstizi. Segue alla formazione di una cella di aereazione differenziata, il fluido all'interno dell'interstizio non viene ricambiato con quello esterno. All'inizio del processo la soluzione all'interno dell'interstizio è la stessa di quella esterna ad esso, la corrente anodica passiva viene bilanciata dalla riduzione catodica dell'ossigeno. A causa delle ridotte dimensioni dell'interstizio l'ossigeno interno alla cavità viene consumato e anche il trasferimento di ossigeno dall'esterno all'interno è limitato. Quando tutto l'ossigeno all'interno dell'interstizio viene consumato, il metallo è ancora passivo, ma la corrente di passività all'interno dell'interstizio si trova ad essere bilanciata dalla riduzione dell'ossigeno esterno a cui segue una separazione tra area anodica e catodica.

Mentre la corrente continua a trasferire ioni metallici attraverso il film passivo, all'esterno il fenomeno è bilanciato dall'ossidazione e all'interno vi è l'idrolisi degli ioni metallici che contribuisce a rendere l'ambiente acido e a richiamare altri cloruri. Quando il pH raggiunge valori critici, si ha la rottura del film passivo e inizia la fase corrosiva in profondità.

Il processo appena descritto è schematizzato in figura Fig. 3.3.



**Figura 3.3.:** meccanismo di corrosione per crevice

Il meccanismo di sviluppo e propagazione risulta paragonabile a quello del pitting: l'innesco del fenomeno è causato dalla scarsa diffusione dell'elettrolita.

### 3.4. PREN

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 [15].

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

- Cromo
- Molibdeno
- Azoto

La formula base del PREN è data da [9]:

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

## 4. MATERIALI E METODI

### 4.1. Materiali utilizzati

I materiali che sono stati utilizzati per lo studio di questa tesi sono tre tipi di acciaio facenti parte di due gruppi di acciai: martensitici e duplex. Di seguito vengono riportate le principali caratteristiche:

- Il **2707** (super duplex) [16] è una lega duplex progettata per offrire elevate prestazioni in ambienti corrosivi e per avere una buona resistenza meccanica. Viene utilizzato dove le condizioni ambientali di corrosione sono estreme, come negli scambiatori di calore che operano in raffinerie di petrolio;
- Il **Marinox 25** (M25, duplex) [17] è un acciaio inossidabile bifasico con ottima resistenza alla tenso-corrosione. Idoneo per costruzioni particolari in sollecitazione continua;
- Il **17-4 PH** (martensitico) [18] è un acciaio indurito per precipitazione che offre elevata resistenza e durezza insieme a una buona resistenza alla corrosione in acqua dolce e salata e a contatto con sostanze chimiche ossidanti. Subisce una solubilizzazione a temperatura di 1030-1060°C per ottenere una ridistribuzione uniforme dei precipitati. Viene poi raffreddato in aria con conseguente formazione di una struttura martensitica dal basso tenore di carbonio, bassa durezza e buona deformabilità evitando la formazione di carburi di cromo che possono compromettere la resistenza alla corrosione del materiale. Viene formato e lavorato alle macchine utensili per poi procedere con l'invecchiamento (ageing) che avviene a 480-630°C per un tempo che varia tra 1 e 4 ore. In base alla temperatura raggiunta durante l'invecchiamento si ottengono proprietà meccaniche diverse [19], [20].

Per tutti e tre i tipi di materiali sono stati utilizzati campioni wrought ovvero ottenuti tramite processi di fonderia tradizionale. In Fig.4.1. viene mostrata la composizione dei tre acciai e il loro valore tabulare del PREN.

Acciai	Tipologia	C%	Cu%	Mn%	Cr%	Ni%	Mo%	Nb%	N%	PREN
17-4PH	Martensitico	0.03	3.02	0.77	15.78	4.75	0.03	0.28	0.05	15.9
M25	Duplex	0.02	0.27	1.54	21.58	6.21	3.34	0.01	0.20	35.8
2707	Super duplex	0.03	0.14	0.95	25.54	6.71	5.04	0.01	0.46	49.5

Figura 4.1. composizione chimica degli acciai

## 4.2. Preparazione dei Campioni

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni, essi sono stati precedentemente inglobati in una resina polimerica, lasciando solo una faccia del campione scoperta. Quest'ultima veniva lappata fino a 1200 grit (partendo da 180) per poter ottenere una superficie priva di danni. Dopo la lappatura si proseguiva con la pulizia dei campioni tramite sonicatore. Inizialmente i campioni venivano sonicati per 5 minuti in acqua deionizzata, a seguire si procedeva con il n-esano per 15 minuti. Alla fase appena descritta seguiva l'asciugatura dei campioni e successivamente l'applicazione di un nastro di poliimmide. Prima dell'applicazione del nastro in poliimmide quest'ultimo veniva forato con un foro di 16 mm di diametro che determinava un'area pari a 2,01 cm<sup>2</sup>, che corrispondeva all'area di indagine e che permetteva di garantire la ripetibilità della misurazione. Inoltre, questa procedura limitava gli effetti del crevice negli interstizi tra metallo e resina. Come ultimo passaggio seguiva

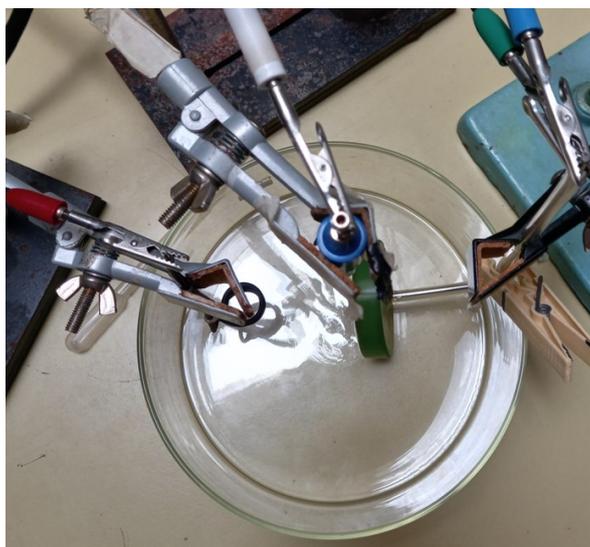
l'applicazione di un contatto elettrico filettato e isolato con una colla bicomponente, come mostrato in Fig. 4.2.



**Figura 4.2.** Campione pronto per essere inserito nella cella

### **4.3. Setup della cella per indagine elettrochimica (CPP)**

La preparazione della cella è stata il passo successivo alla preparazione dei campioni. La cella consisteva in un recipiente di vetro di forma circolare contenente una soluzione elettrolitica neutra di NaCl in percentuale 3,5 % e in tre elettrodi: elettrodo di lavoro (working), elettrodo di riferimento (reference) e controelettrodo (counter) (Fig. 4.3.).



**Figura 4.3.** Cella elettrochimica vista dall'alto

La superficie esposta all'elettrolita corrispondeva all'elettrodo di lavoro, in questo studio si comporterà come anodo. Questa superficie è stata quella soggetta a corrosione, successivamente visionata tramite microscopio ottico.

L'elettrodo di riferimento utilizzato è stato quello a calomelano saturo (SCE) che ha un potenziale di riferimento di +0.241V vs SHE. L'elettrodo di riferimento veniva posizionato tra contro elettrodo ed elettrodo di lavoro, preferibilmente vicino alla superficie esposta del metallo in modo da minimizzare la caduta ohmica.

Per finire, il contro elettrodo era costituito da titanio attivato, con forma a spirale e il suo scopo era quello di chiudere il circuito nella cella.

#### **4.4. Cyclic Potentiodynamic polarization (CPP)**

Una volta completato il setup della cella di polarizzazione prima della misurazione CPP sono state svolte due diverse misurazioni, prima una Open Circuit Potential (OCP) e poi un'Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

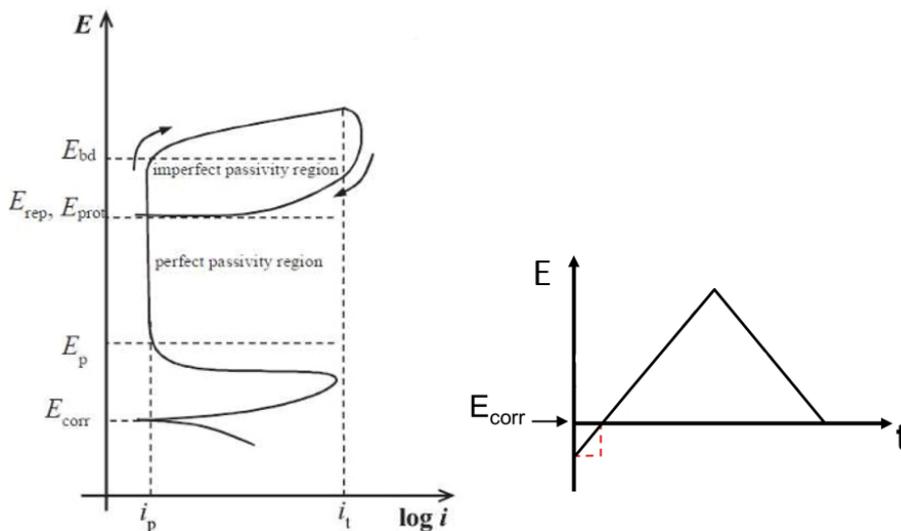
Per prima veniva svolta l'OCP, che aveva una durata complessiva di 30 min con un intervallo di tempo tra due acquisizioni di 3 secondi. L'OCP è una misurazione in condizioni imperturbate imposte dal potenziostato, il suo scopo è quello di monitorare il potenziale subito dopo l'immersione del campione fino al raggiungimento di condizioni di stazionarietà.

Al termine dell'OCP la seconda misurazione svolta è stata l'EIS, una misurazione in corrente alternata con cui è possibile osservare la risposta ad un potenziale sinusoidale in funzione della sua frequenza; l'intervallo preso in esame in questo studio va andava 100 kHz fino ad 1 Hz. Successivamente la caduta ohmica è stata utilizzata per correggere il tratto anodico delle CPP.

L'ultima misurazione è stata appunto la CPP che al contrario dell'EIS veniva fatta in corrente continua.

Il potenziostato effettuava una scansione, applicando un potenziale in funzione del tempo tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento e misurava la densità di corrente ( $A\text{ cm}^{-2}$ ) che attraversava l'elettrodo di lavoro. Questa misurazione veniva programmata partendo da un potenziale leggermente inferiore pari a  $-15\text{ mV}$ , rispetto al potenziale di circuito aperto registrato dalla OCP per poi proseguire con la scansione alla velocità di  $0.166\text{ mV s}^{-1}$ . Quando la densità di corrente raggiungeva il valore limite, impostato a  $0.1\text{ mA cm}^{-2}$ , la scansione si invertiva finché la corrente non raggiungeva il valore del potenziale di ripassivazione.

L'andamento del potenziale imposto dal potenziostato e la rappresentazione ideale di una curva CPP sono rappresentati in Fig. 4.4. in cui il potenziale di pitting è stato indicato come Breakdown Potential ( $E_{bd}$ ).

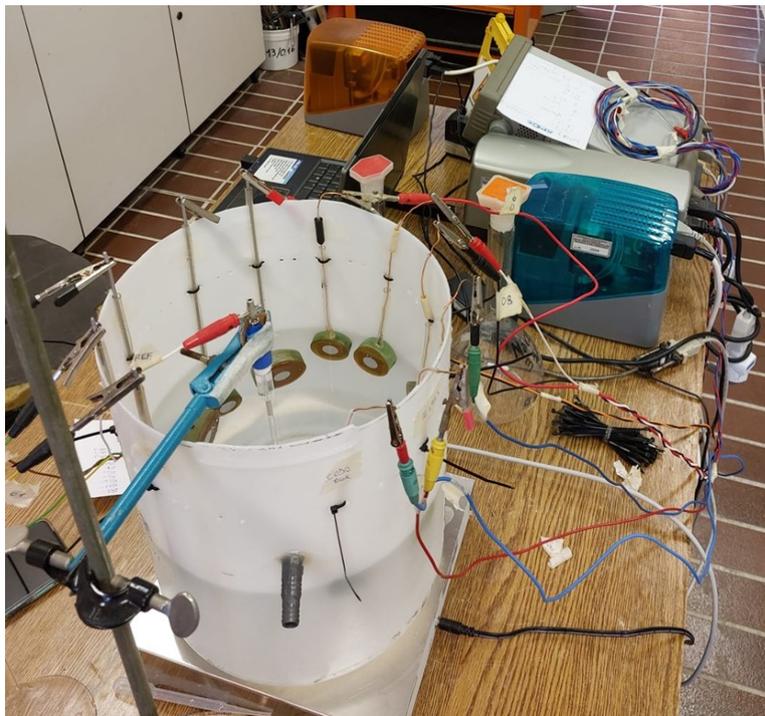


**Figura 4.4.:** CPP ideale e andamento del potenziale imposto dal potenziostato

#### 4.4. Setup della cella per il Monitoraggio dell'OCP

Oltre allo studio svolto con la CPP, è stato svolto uno studio riguardante il monitoraggio dell'OCP. Dal momento che questo studio prevedeva la valutazione del potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al potenziale

dell'elettrodo di riferimento in una cella in cui non è stata applicata tensione o corrente, ci si aspettava danni sensibilmente minori rispetto alla CPP, anche se il periodo di studio è stato maggiore. Il campione che è stato soggetto a questo studio è stato il 17-4 PH il cui monitoraggio del potenziale dei campioni immersi nella soluzione elettrolitica è stato eseguito per una durata di 168 ore, con un tempo di acquisizione del potenziale di corrosione pari a 2,5 minuti (Fig. 4.5.).



**Figura 4.5.** Foto della cella durante il monitoraggio dell'OCP

Come per la CPP, una volta terminato il monitoraggio, i campioni sono stati osservati al microscopio per individuare eventuali danni.

#### **4.5. 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 che consentiva di valutare l'instabilità dello strato di passivazione tra 24 e 96 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 dati necessarie per il presente studio. Tutti i punti sperimentali al di sotto della baseline di 10 mV vengono indentificati dall' algoritmo come picchi di attivazione, consentendone così il calcolo dell'area.

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 " $\Delta t$ " 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 sono stati 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.

## 5. RISULTATI OTTENUTI DALLE CURVE CPP

Una volta terminata l'acquisizione dati, i risultati della resistenza a corrosione dei campioni sottoposti a studio sono stati riassunti nelle varie curve CPP, dove sono facilmente distinguibili i vari potenziali caratteristici. Per ogni campione sono state svolte almeno tre ripetizioni fino a quando non sono stati ottenuti tre risultati coerenti tra loro. Successivamente verranno mostrate le curve dei campioni analizzati, rispettivamente M25, 2707 e 17-4 PH, in elettrolita neutro a concentrazione 3,5% di NaCl.

### 5.1. Curva CPP dell'M25

In figura 5.1. viene riportato il grafico di tre diverse prove di CPP dell'acciaio inox Marinox 25.

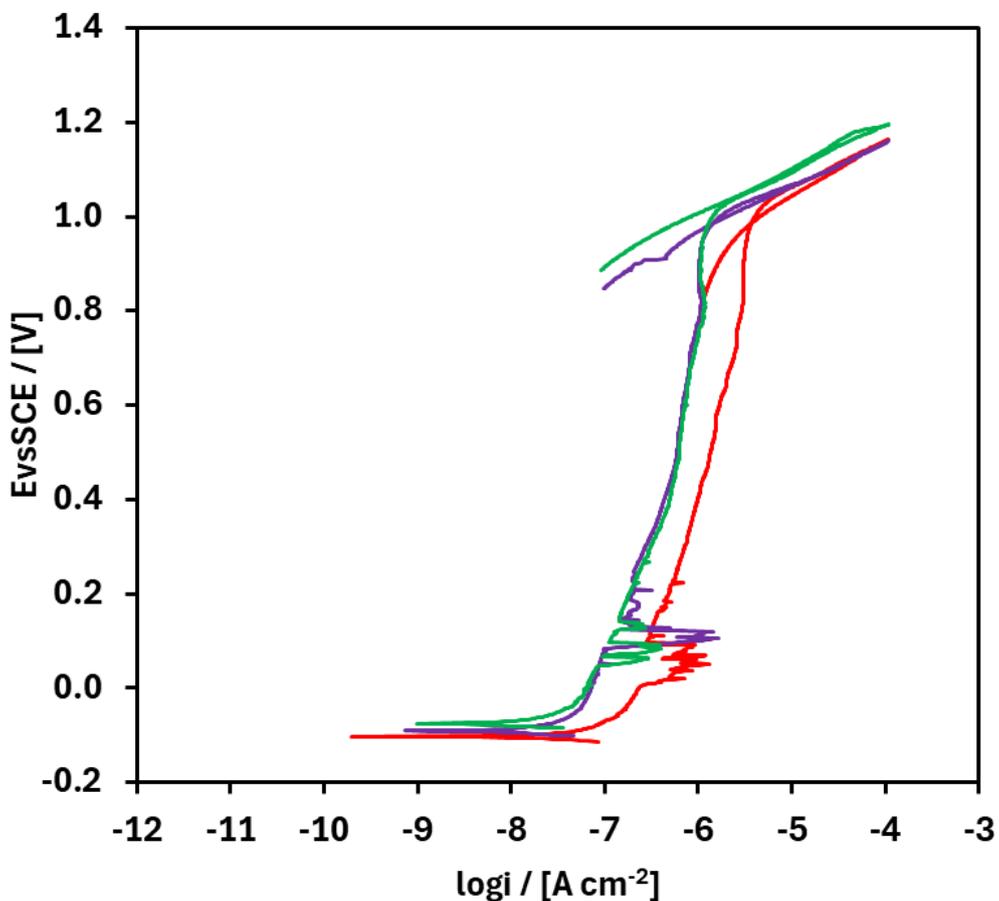


Figura 5.1. Curve CPP dell'acciaio inox M25

Il tratto anodico della curva di CPP è inizialmente soggetto a fenomeni metastabili tra 0 e 0.2 V. Successivamente, cresce fino a raggiungere valori compresi tra 1-1.2 V, fenomeno probabilmente associato all'ossidazione dell'acqua per dare ossigeno. L'aspettativa era quella di non trovare nessun tipo di corrosione localizzata per pitting nella successiva fase di ricerca microscopica.

## 5.2. Curva CPP del 2707

In figura 5.2. viene riportato il grafico di tre diverse prove di CPP dell'acciaio inox 2707.

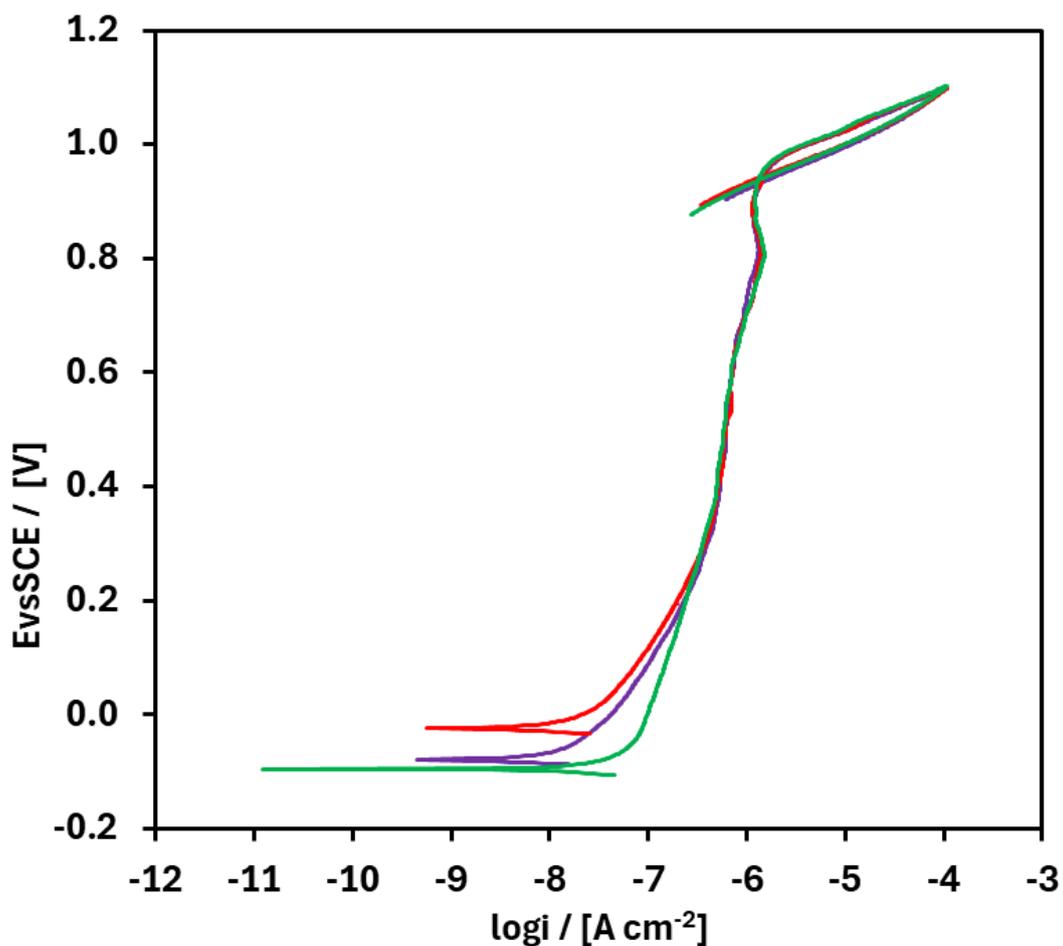


Figura 5.2. Curve CPP dell'acciaio inox 2707

La curva CPP della lega super duplex 2707 è molto simile alla curva del Marinox 25, la parte anodica della curva di polarizzazione è ben visibile e cresce fino a mostrare una modesta isteresi a valori compresi tra 1-1,2 V. Entrambi gli acciai presentano una curva tipica di materiali che non presentano fenomeni di corrosione localizzata per pitting.

### 5.3. Curva CPP del 17-4 PH

In figura 5.3. viene riportato il grafico di sei diverse prove di CPP dell'acciaio inox 17-4 PH.

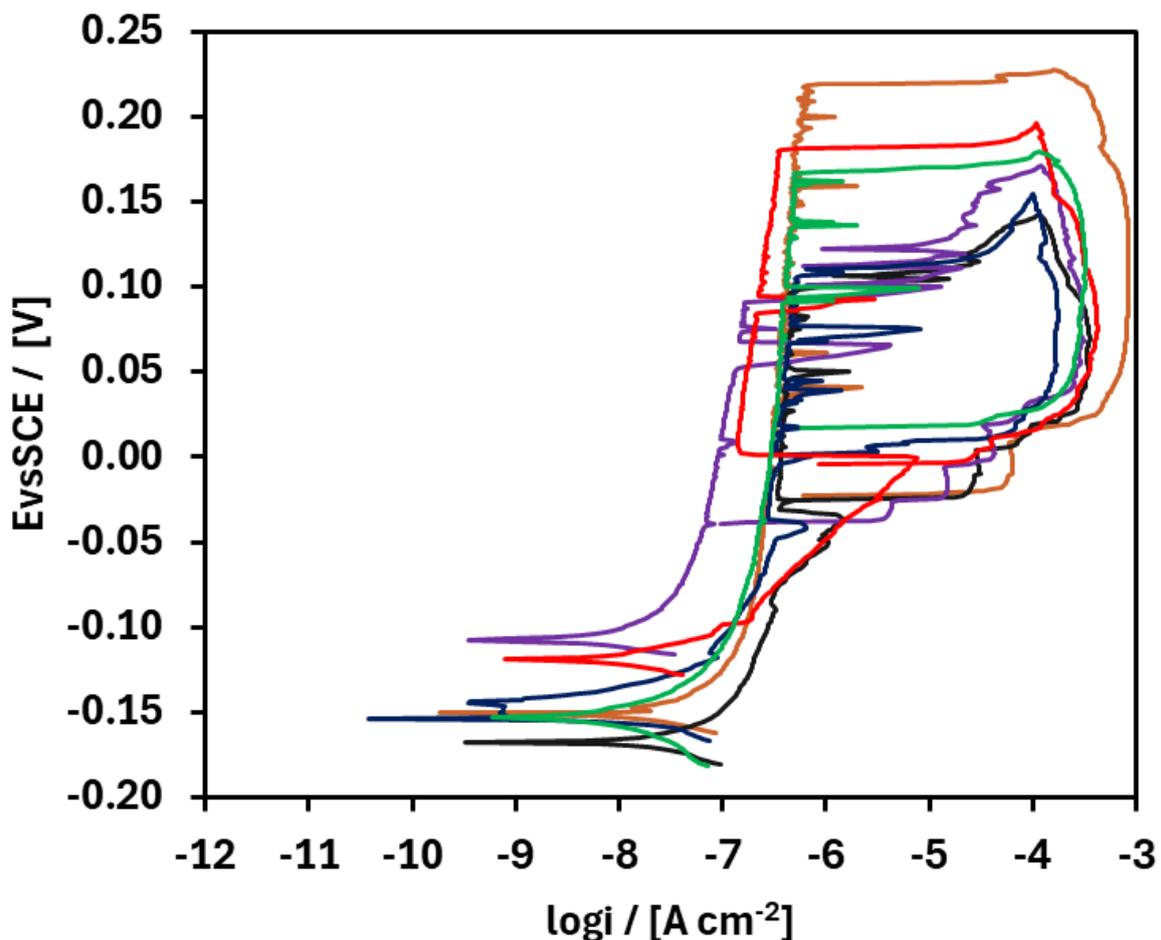


Figura 5.3. Curve CPP dell'acciaio inox 17-4 PH

Osservando la curva risultante dalla sperimentazione CPP, si nota come l'acciaio inossidabile martensitico 17-4 PH, presenta la curva tipica di un materiale che ha subito fenomeni di corrosione localizzata per pitting in seguito a CPP. La parte anodica della curva di polarizzazione è ben visibile ed è caratterizzata da valori di  $E_{corr}$  e di  $E_{pit}$  ben visibili.

Questo permette di andare a visualizzare chiaramente i valori dei potenziali caratteristici ( $E_{corr}$ ,  $E_{pit}$  ed  $E_{prot}$ ) riportati nel grafico in Fig. 5.4.

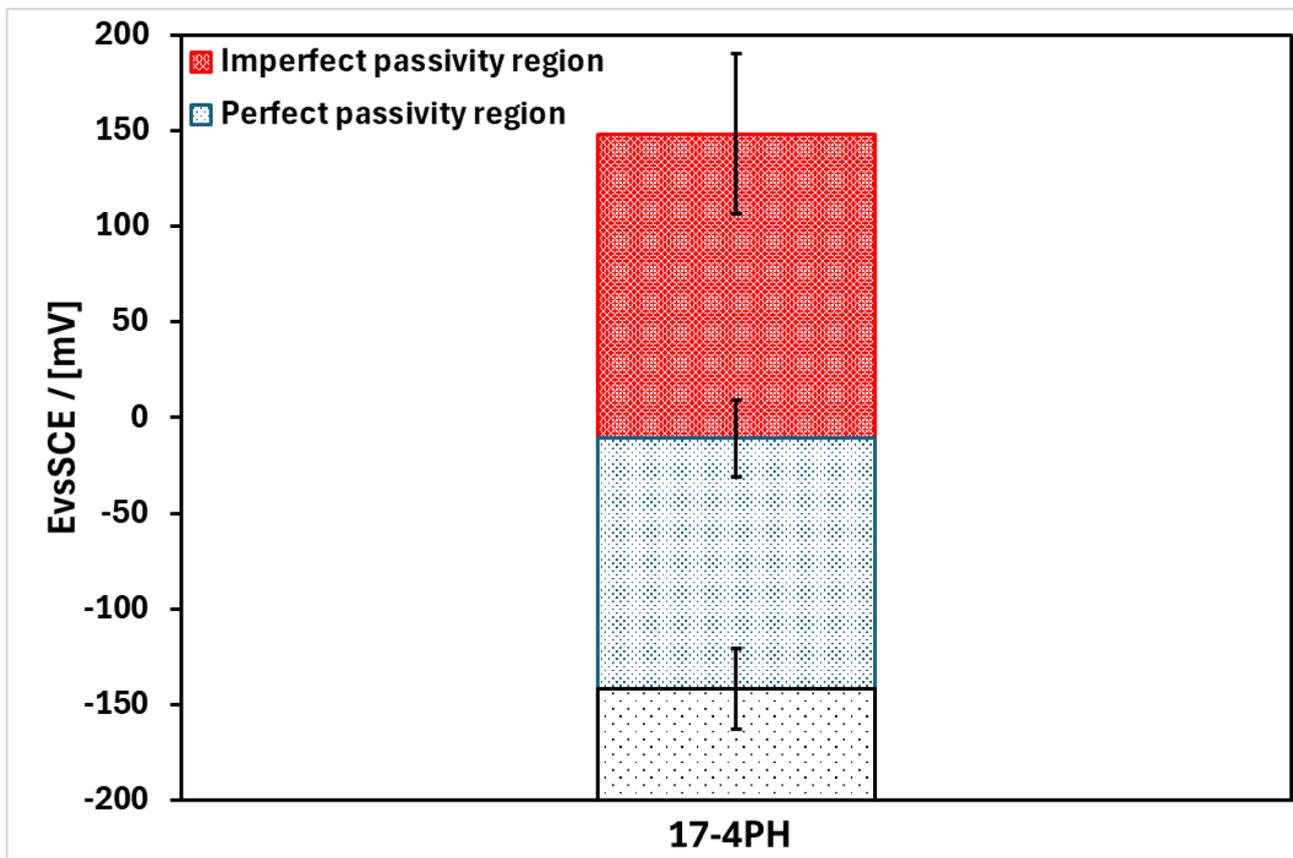


Figura 5.4.: grafico potenziali caratteristici 17-4 PH

È stato possibile ricercare i potenziali caratteristici unicamente nei provini di 17-4 PH in quanto essi sono stati gli unici a sviluppare corrosione localizzata per pitting in seguito alla sperimentazione.

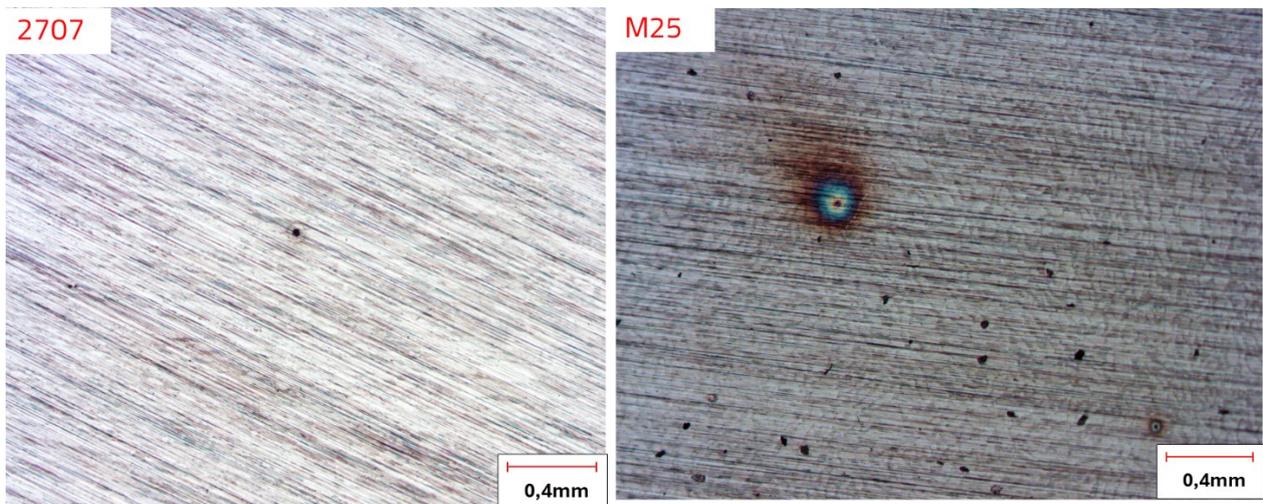
Dal grafico della curva CPP del 17-4 PH sono stati presi i valori di  $E_{pit}$ ,  $E_{corr}$  ed  $E_{prot}$  dai quali è stato successivamente possibile ricavare il grafico dei potenziali caratteristici, in cui sono mostrate le diverse zone (valide per i provini del 17-4 PH) in cui il metallo è soggetto a passività perfetta e imperfetta.

## 6. MICROSCOPIA OTTICA

Dopo aver eseguito le varie misurazioni elettrochimiche (OCP, EIS e CPP) la fase successiva è stata l'osservazione in microscopia dei campioni sottoposti alla sperimentazione. L'obiettivo era verificare la presenza di fenomeni di corrosione localizzata per pitting oppure crevice. Le immagini successive mostrano i fenomeni di corrosione più significativi riscontrati nella sperimentazione.

### 6.1. Osservazioni al microscopio ottico dei campioni M25 e 2707

Nelle immagini mostrate di seguito (Fig. 6.1.) sono rappresentate le foto acquisite al microscopio ottico delle superfici dei campioni di Marinox 25 e 2707 dopo essere stati sottoposti alle misurazioni CPP.



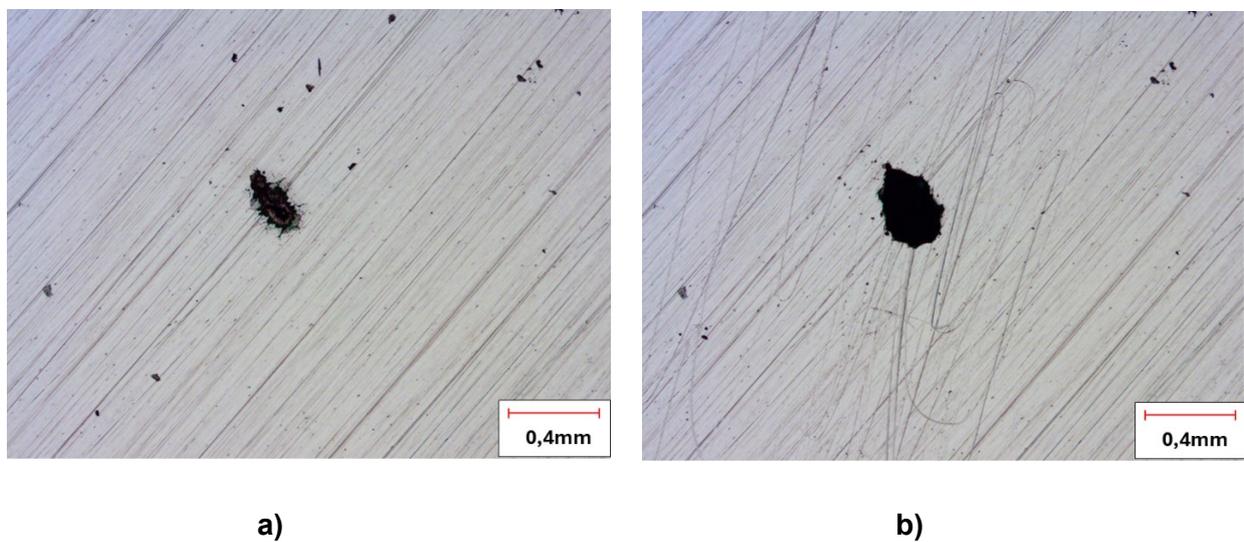
**Figura 6.1.** fotografia al microscopio ottico di una forma di corrosione penetrante su campioni 2707 e M25

Per quanto riguarda i campioni di 2707 e M25, al termine delle sperimentazioni, in concordanza con ciò che emergeva dalle curve, nessuno dei campioni ha presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting. Tuttavia, entrambi i metalli, anche se il Marinox 25 in maniera più consistente, presentano dei

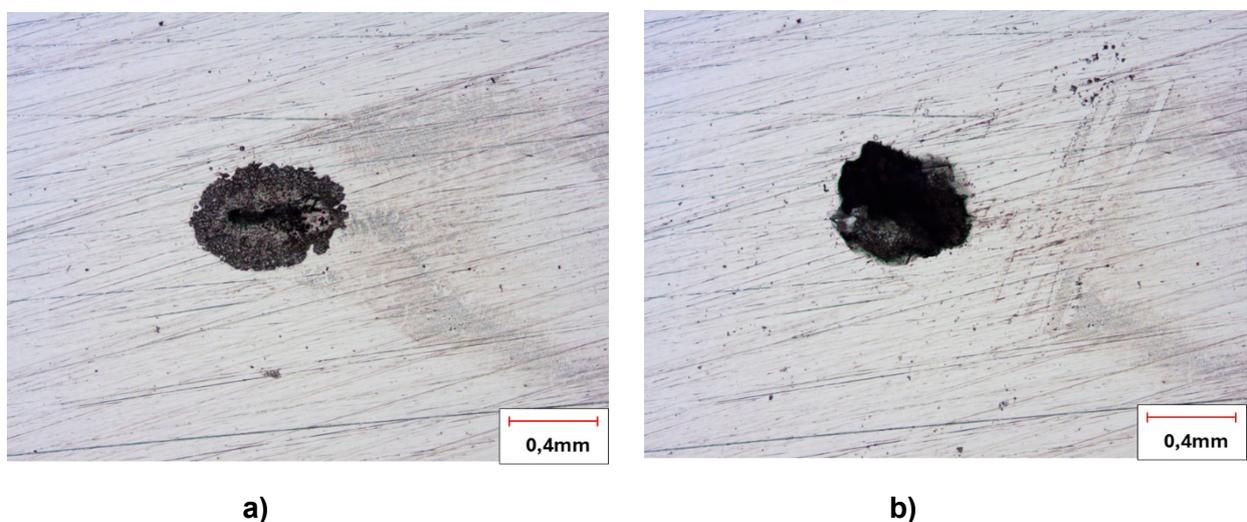
fenomeni di corrosione sulla superficie studiata, riconducibili alla presenza di ossidi.

## 6.2. Osservazioni al microscopio ottico dei campioni 17-4 PH

Nelle immagini mostrate di seguito (Fig. 6.2., 6.3.) sono rappresentate le foto acquisite al microscopio ottico delle superfici dei campioni di 17-4 PH dopo essere stati sottoposti alle misurazioni CPP.



**Figura 6.2.** fotografia al microscopio ottico di una forma di corrosione penetrante di 17-4 PH; a) non scalfito; b) scalfito



**Figura 6.3.** fotografia al microscopio ottico di una forma di corrosione penetrante di 17-4 PH; a) non scalfito; b) scalfito

I campioni di 17-4 PH durante la fase di studio in microscopia ottica hanno presentato consistenti fenomeni di corrosione localizzata per pitting. Questi fenomeni di corrosione superficiale erano visibili anche ad occhio nudo prima dell'osservazione al microscopio ottico. Nelle foto si possono notare due diversi pit presenti sulla superficie dei campioni sottoposti alla sperimentazione, nelle foto a sinistra vengono mostrati prima di essere stati scalfiti esternamente, mentre a destra si nota come successivamente all'utilizzo di un ago (utilizzato per scalfire la superficie del pit) questi si ingrandiscano notevolmente, mostrando come il danno si espanda sotto la superficie.

## 7. RISULTATI OCP

### 7.1. OCP del campione 17-4 PH

Il monitoraggio è stato eseguito su un campione di 17-4 PH la cui preparazione è stata la stessa fatta anche per lo studio della CPP. Il monitoraggio è durato 168 ore con acquisizione dati ogni 2,5 minuti. Di seguito (Fig. 7.1.) è presente il grafico riassuntivo dei risultati.

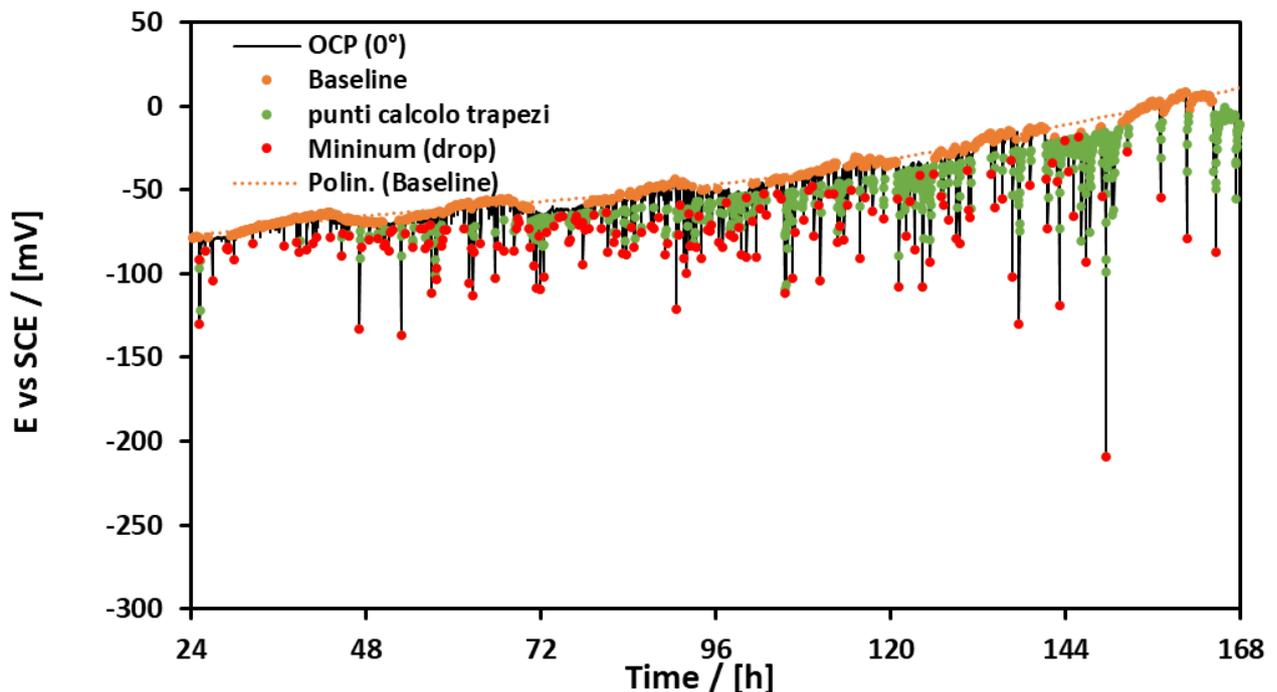
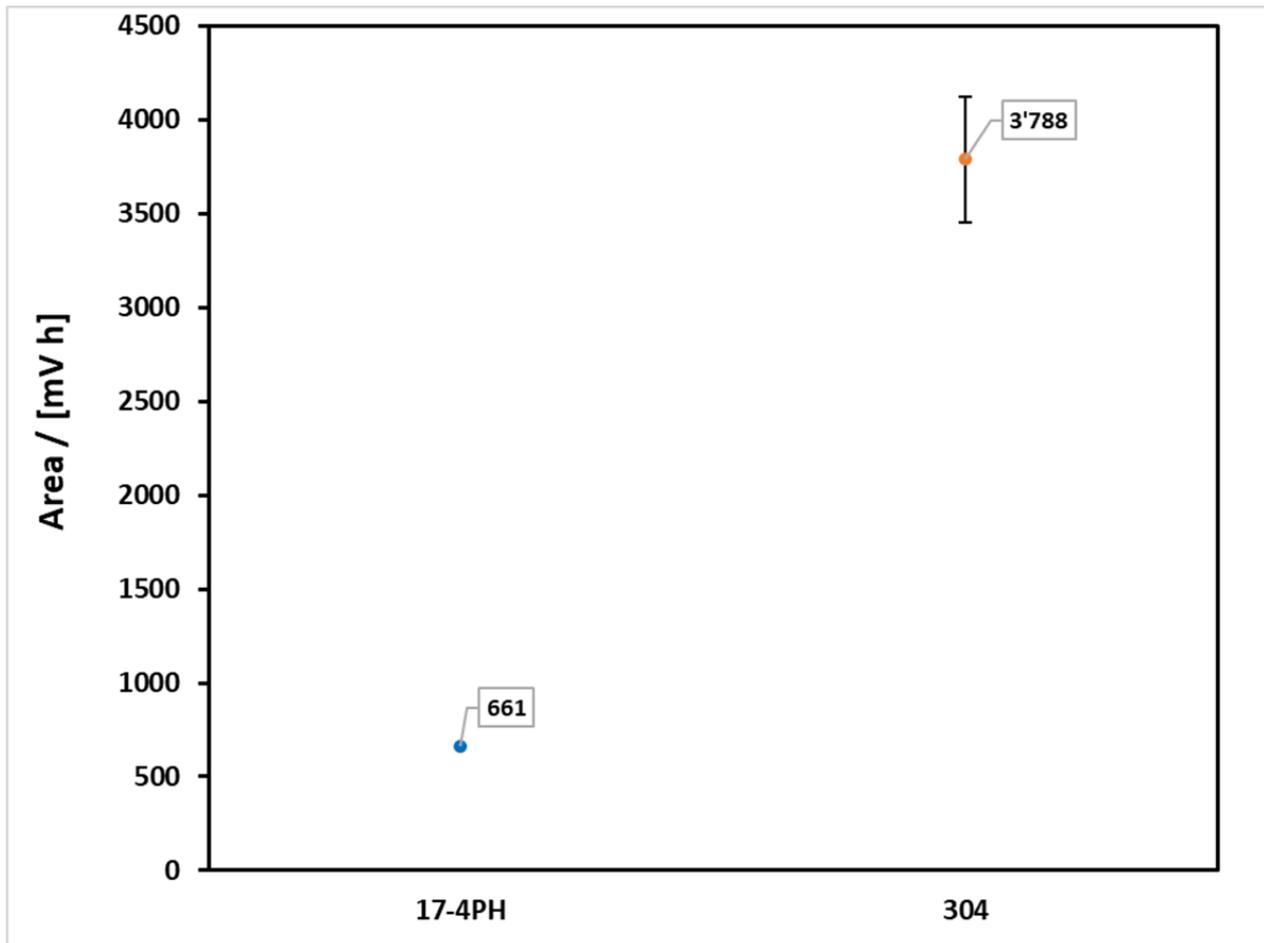


Figura 7.1.: grafico ottenuto dal monitoraggio dell'OCP

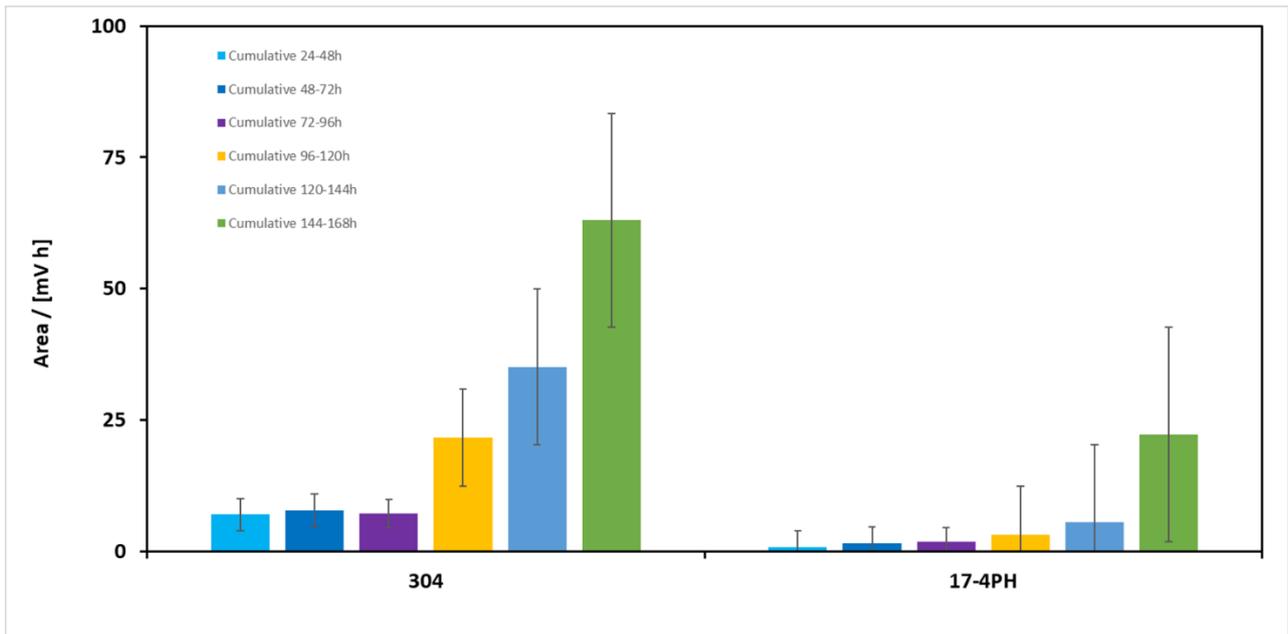
In questo lavoro di tesi, lo studio del monitoraggio dell'OCP è stato svolto sui soli campioni di 17-4 PH perché gli altri acciai esaminati non hanno dato fenomeni di corrosione localizzata sulla base dei risultati precedentemente mostrati. I risultati ottenuti da questa analisi sono stati messi a confronto con quelli dell'acciaio inox austenitico 304, ottenuti da un altro lavoro di tesi (Fig. 7.2).



**Figura 7.2.:** grafico media aree dell'OCP

Osservando il grafico in Fig. 7.2. la media delle aree dei picchi (che corrispondono visivamente alla profondità del danno) dei campioni, è decisamente maggiore per quanto riguarda i campioni di 304, rispetto a quelli del 17-4 PH.

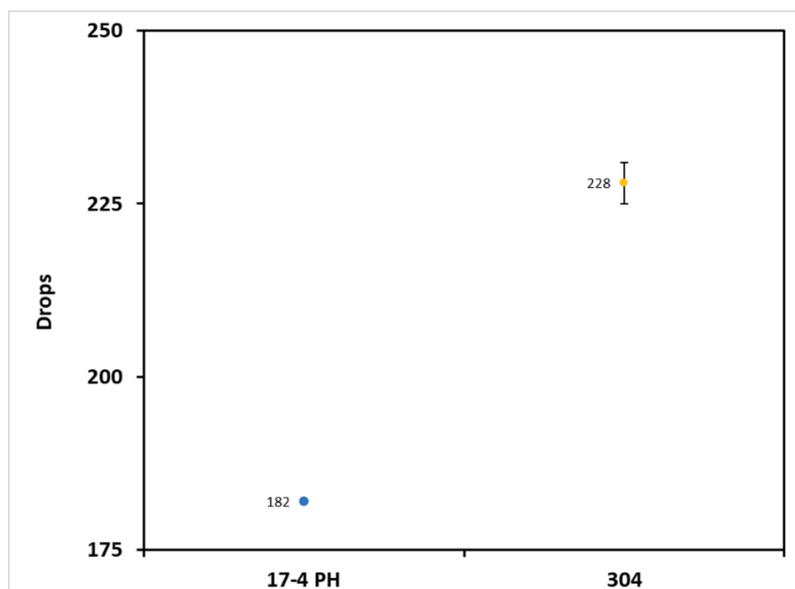
Questo risultato è coerente con quello ottenuto dal grafico delle aree cumulative (dei picchi), in Fig. 7.3.



**Figura 7.3:** grafico delle aree cumulative

Anche in questo caso le aree cumulative del 304 sono di molto superiori rispetto a quelle del 17-4 PH. Inoltre, quelle del 304 rimangono pressoché costanti fino a 96h (dove subiscono una crescita esponenziale fino a 168h), mentre quelle del 17-4 PH hanno una crescita lineare.

Il risultato rimane coerente anche con il numero di picchi, 228 per il 304 rispetto ai 182 del 17-4 PH come mostra la Fig. 7.4.



**Figura 7.4.:** grafico numero di picchi

Quindi per quanto riguarda lo studio di monitoraggio del potenziale tramite OCP, l'acciaio inox austenitico 304 ha mostrato un comportamento peggiore alla corrosione rispetto al 17-4 PH nonostante abbia un valore di PREN più elevato.

## 8. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi è volto a verificare l'affidabilità dei valori tabulari del PREN per i vari acciai, in questo caso martensitici e duplex. Lo studio svolto tramite CPP nei campioni di 17-4 PH, Marinox 25 e 2707, a cui è stata integrata anche l'osservazione in microscopia ottica, ha dato le seguenti conclusioni: i valori tabulari del PREN per quanto concerne l'acciaio duplex **Marinox 25** e la lega super duplex **2707** sono risultati affidabili. Entrambi gli acciai, successivamente alla sperimentazione CPP non hanno presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting ma sono stati osservati fenomeni di corrosione riconducibili alla presenza di ossidi.

Anche per quanto riguarda l'acciaio inossidabile martensitico **17-4 PH**, il PREN è risultato valido per la sperimentazione CPP, infatti l'acciaio ha presentato fenomeni di corrosione localizzata per pitting.

Tuttavia, per quanto riguarda lo studio di monitoraggio del potenziale tramite OCP del campione di acciaio inossidabile martensitico 17-4 PH, con il successivo confronto dei risultati ottenuti con quelli riguardanti il materiale acciaio inossidabile austenitico 304, 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.

## RIFERIMENTI

- [1] 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.
- [2] 'https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608002351?casa\_token=qrrlXS Vh75QAAAAA:DUVKt1c2ye-H3\_9GVWXsaA\_87GCANuNL\_JPXnZhSLQubT2ADxoOMLcjGvq\_xFCBul5htMYI63MA'.
- [3] 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](http://www.electrochemsci.org)
- [4] 'Cammertoni Riccardo. Studio della corrosione localizzata di leghe di alluminio determinata da cloruri in ambiente neutro mediante differenti metodi di indagine'.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Baroux B., Mayet H., and Gorse D., 'Chaotic behaviors in Pitting Corrosion Processes', doi: 10.13140/2.1.4394.2087.
- [8] wikipedia, 'Corrosione'.
- [9] 'Bellezze T. Dispense del corso "corrosione e protezione dei materiali". Università Politecnica delle Marche.'
- [10] R. T. Loto, 'Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: A review', 2015.
- [11] Pedferri Pietro, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*. , vol. 1. 2010.
- [12] T. Bellezze, 'dispense del corso "corrosione e protezione dei materiali"'.
- [13] M. F. Bianchi G, *CORROSIONE E PROTEZIONE DEI METALLI*. 1989.
- [14] 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.
- [15] 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](http://www.electrochemsci.org)
- [16] L. Sun, S. Chen, T. Zhao, J. Qiu, W. Li, and D. D. Macdonald, 'Pitting evolution of hyper duplex stainless steel 2707 at nose temperature by electrochemical tests and developed mixed potential model', *Corros Sci*, vol. 209, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110759.
- [17] 'https://www.specialsteelstock.com/it/duplex-uns-s31803-1-4462-x2crnimocuwn22-5-3-f51-uns-s32205-

f60.html#:~:text=Buone%20propriet%C3%A0%20di%20resistenza.,incrostature%20o%20lav  
orata%20di%20macchina’.

- [18] S. S. M. Tavares, F. J. da Silva, C. Scandian, G. F. da Silva, and H. F. G. de Abreu, ‘Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel’, *Corros Sci*, vol. 52, no. 11, pp. 3835–3839, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.07.016.
- [19] ‘Casaroli A, Boniardi M. Gli acciai inossidabili. 2014’.
- [20] *Di Caprio G. Gli acciai inossidabili. 2003.*

# RINGRAZIAMENTI

Vorrei dedicare questo spazio a tutte le persone che mi hanno permesso di arrivare fin qui.

Desidero dedicare questo traguardo a tutte le persone che, con il loro affetto e la loro presenza, hanno reso possibile la realizzazione di questo sogno, primi tra cui vorrei citare i membri della mia famiglia.

A mia madre Monica, mio padre Giuliano e mio fratello Raffaele il cui amore incondizionato e sostegno costante hanno permesso di raggiungere questo traguardo e che con i loro sacrifici sono stati in grado di far realizzare i miei sogni. Vi ringrazio per aver sempre creduto in me, per avermi sempre supportata e spronata a dare il meglio e soprattutto per avermi offerto un ambiente sereno e stimolante in cui crescere.

Grazie mamma per i tuoi consigli e la tua sensibilità e grazie papà per avermi insegnato il valore del lavoro e della perseveranza. Questa laurea è il coronamento di tutti gli insegnamenti che ho ricevuto da voi.

Ringrazio anche le mie nonne e i miei zii per il loro affetto e per avermi sempre sostenuta.

Un ringraziamento speciale ai miei amici e colleghi universitari: Gabriele, Giulia, Teodor ed Elisa con cui ho condiviso momenti di studio, risate e caffè. Grazie per il vostro sostegno, la vostra amicizia e soprattutto per i vostri appunti.

Un grande grazie anche alla mia amica di vecchia data, Giada, anche se i nostri diversi percorsi di studio ci hanno inevitabilmente allontanate, sei sempre rimasta la prima persona a cui raccontavo le mie strane avventure universitarie e con cui sapevo di potermi sfogare senza mai essere giudicata.

Vorrei ringraziare anche i miei cari amici Gaia e Nicola (mami e papi), anche se la nostra amicizia è ancora giovane sento di poter affermare con certezza di aver trovato in voi due ottimi confidenti e sostenitori. Grazie per aver reso gli ultimi mesi di questo percorso universitario (nonché i più stressanti) molto più leggeri e sopportabili.

Desidero esprimere la mia gratitudine al correlatore di questa tesi, il Dott. Pietro Forcellese per avermi seguito con attenzione in questo percorso e per i suoi preziosi consigli durante la stesura di questa tesi.

Esprimo la mia gratitudine al Prof. Tiziano Bellezze, relatore di questa tesi, per il suo supporto, la sua disponibilità e per avermi guidata con serietà e competenza.

Ringrazio anche la famiglia del mio fidanzato per avermi sempre aiutata, fatta sentire come una di famiglia, viziandomi e coccolandomi senza mai farmi sentire di troppo.

Infine, vorrei ringraziare il mio fidanzato, Mattia, che mi ha accompagnata in questo lunghissimo percorso. Ti ringrazio per essere sempre stato al mio fianco anche quando stress e ansia prendevano il sopravvento, meriteresti, per tutta la pazienza che hai avuto, una laurea ad honorem in psicologia. Sei sempre stato e sempre sarai il mio sostenitore numero uno, il mio punto di riferimento. Grazie per avermi ascoltata nei momenti di dubbio e per avermi sempre aiutata a trovare la strada migliore. La mia laurea la condivido con te, perché sei stato essenziale al raggiungimento di questo traguardo, perché con te al mio fianco, ho scoperto di essere capace di raggiungere obiettivi che credevo impossibili. Sei il miglior complice che potessi desiderare e ti prometto che farò per sempre del mio meglio per poter essere lo stesso per te.

Questo lavoro porta con sé molti grazie, ma ognuno di essi è sentito con tutto il mio cuore.

Grazie a tutti.