



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Analisi dell'influenza della temperatura e della concentrazione di cloruri nelle condizioni di esposizione che provocano la corrosione localizzata per pitting degli acciai inossidabili

Analysis of the influence of temperature and concentration of chlorides under exposure conditions causing localised corrosion by pitting of stainless steels

Relatore: Chiar.mo/a

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Mattia Giacobbe

A.A. 2019 / 2020

INDICE

INTRODUZIONE	3
CAPITOLO I.....	4
CLASSIFICAZIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI	4
1.1 <i>Introduzione</i>	4
1.2 <i>Classificazione degli acciai</i>	4
1.3 <i>Designazione degli acciai inossidabili</i>	6
CAPITOLO II.....	9
LA CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI	9
2.1 <i>Definizione</i>	9
2.2 <i>Classificazione dei tipi di corrosione</i>	9
2.3 <i>Le principali forme di corrosione</i>	10
2.4 <i>Corrosione per vaiolatura o “pitting”</i>	11
2.5 <i>Valutazione della resistenza alla corrosione per pitting</i>	17
CAPITOLO III	20
INFLUENZA DELLA TEMPERATURA E DELLA CONCENTRAZIONE DI CLORURI SUL POTENZIALE DI PITTING	20
3.1 <i>Influenza della composizione chimica</i>	20
3.2 <i>Relazione temperatura-cloruri-E_{pit}</i>	22
3.3 <i>Analisi della crescita del pit</i>	26

<i>3.4 Influenza della finezza del grano</i>	28
CAPITOLO IV	31
CONCLUSIONI.....	31
BIBLIOGRAFIA	35

INTRODUZIONE

Un aspetto fondamentale da tenere in considerazione nella fase di progettazione di impianti industriali che lavorano in ambienti che favoriscono la corrosione, è la previsione della loro durabilità nel tempo. Infatti, la loro funzionalità può essere compromessa dal deterioramento di alcune componenti di lega a causa della corrosione e quindi risulta fondamentale l'analisi dell'innescò e dello sviluppo del processo corrosivo.

L'acciaio inossidabile è un materiale molto versatile che si presta bene a molteplici applicazioni sia in campo edile che in campo costruttivo. Le principali proprietà sono l'elevata resistenza alla corrosione, grande deformabilità e durezza, buona resistenza alla rottura a trazione e allo snervamento, buona conducibilità termica, buon aspetto estetico e buone caratteristiche di formabilità. Tra i fattori che influenzano la resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile, i più determinanti sono le caratteristiche dell'ambiente a cui è esposto e la sua composizione chimica, in particolare il contenuto di cromo [1,2]. Il cromo, come indicato nella norma UNI EN10088, è presente in una quantità minima pari al 10,5% in peso e rappresenta un elemento fondamentale per la formazione del film di passivazione, che in opportune condizioni ossidanti, protegge il materiale sottostante aumentando in tal modo la resistenza a corrosione. Accrescere il tenore di cromo fino ad arrivare a circa il 20% in peso, permette di ottenere una migliore stabilità del film di passivazione [3].

Tra i vari tipi di corrosione a cui sono soggetti gli acciai inossidabili, viene presa in considerazione la corrosione per pitting, poiché causa la rottura dei componenti in breve tempo e dunque limita fortemente la loro vita utile. Le condizioni per cui si innesca il pitting caratterizzano molti tipi di ambienti di lavoro, sia in campo edile che costruttivo. Dunque, è di fondamentale importanza scegliere il tipo di acciaio più adeguato alle condizioni di esercizio del materiale per progettare in maniera efficiente.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio e l'analisi della resistenza a corrosione localizzata per pitting degli acciai inossidabili in condizioni di esposizione ad un ambiente severo contaminato da cloruri. In particolare, si vuole mettere in luce il legame che sussiste tra il potenziale di pitting di alcuni acciai inox in relazione alla concentrazione di cloruri e alla temperatura delle soluzioni con cui la lega è a contatto.

CAPITOLO I

CLASSIFICAZIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

1.1 Introduzione

Gli acciai sono leghe metalliche costituite principalmente da ferro e carbonio. La composizione chimica degli acciai inossidabili permette di classificarli in famiglie diverse, in quanto la presenza di altri elementi chimici di diverso tipo e tenore conferisce loro proprietà differenti. L'elemento più importante affinché un acciaio inossidabile possa essere definito tale è il cromo, il quale deve essere presente, come indicato nella norma EN10088, con un tenore pari almeno al 10,5% [1,2]. In opportune condizioni ossidanti, la presenza del cromo permette la formazione di uno strato sottile di ossido che protegge la lega sottostante garantendone la passivazione e dunque la resistenza alla corrosione. È proprio questa caratteristica che distingue gli acciai inossidabili da quelli comuni. Un altro elemento determinante per la classificazione degli acciai inossidabili è il nichel, il quale permette di distinguere, a seconda della sua presenza o meno, un acciaio inossidabile austenitico, da uno ferritico o martensitico. Altri elementi importanti presenti a differenti concentrazioni sono il molibdeno, il titanio, il silicio e il manganese i quali, in base alla loro percentuale, conferiscono all'acciaio resistenza alla corrosione più o meno elevata.

1.2 Classificazione degli acciai

Esistono tre grandi famiglie in cui gli acciai inossidabili sono suddivisi: martensitici, ferritici e austenitici. I diagrammi in Fig. 1 riportano graficamente le tre famiglie di acciai inossidabili in funzione della percentuale del tenore di cromo-nichel e di cromo-carbonio.

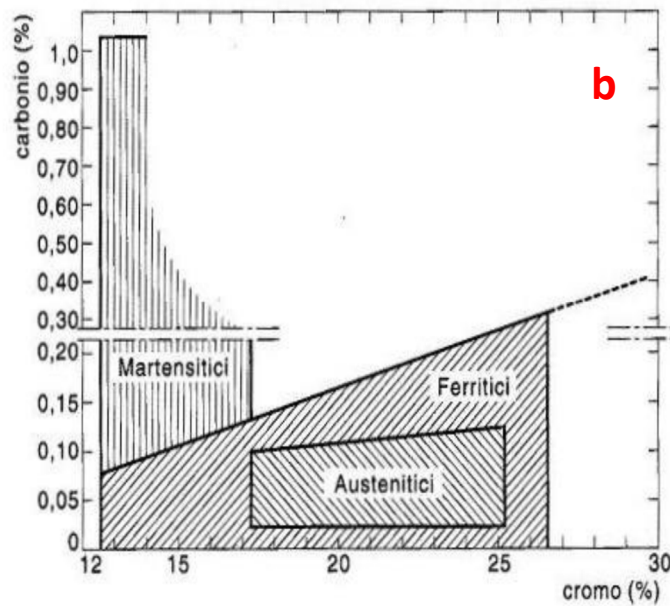
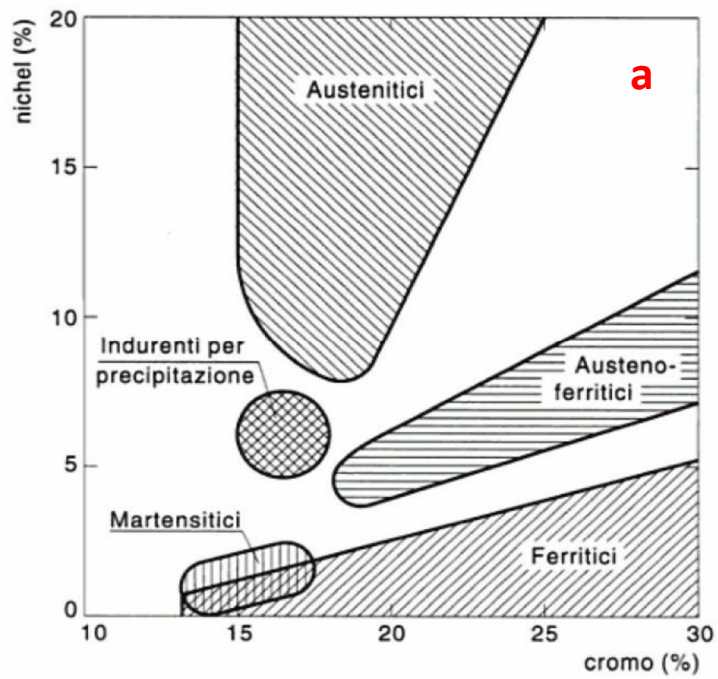


Fig. 1: a) famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e nichel; b) famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e carbonio.

1.3 Designazione degli acciai inossidabili

Al fine di evitare la proliferazione di sigle identificative fuorvianti, per la designazione degli acciai inossidabili vengono utilizzati dei sistemi di identificazione basati sulla classificazione degli acciai in classi o serie.

Con il termine classificazione si fa riferimento ad una ripartizione basata sulle caratteristiche chimiche, fisiche, meccaniche, ecc. degli acciai inossidabili stessi. Nella sigla assegnata all'acciaio inossidabile possono comparire le caratteristiche proprie dell'acciaio, oppure due valori estremi corrispondenti al minimo e al massimo valore o dei valori indicativi.

I principali enti di classificazione utilizzati per gli acciai sono:

- AISI (American Iron and Steel Institute): U.S.A.
- SAE (Society of Automotive Engineers)
- ACI (Allow Casting Institute)
- UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione): Italia
- AFNOR (Association Française de Normalisation): Francia
- BS o BSI (British Standard Institute): Gran Bretagna
- DIN (Deutsche Industrie Normen): Germania
- EU (EURONORM)
- GB: Repubblica Popolare Cinese
- GOST (Unificazioni Governative delle Repubbliche Sovietiche): U.R.S.S.–C.I.S.)
- JIS (Japanaise Industrial Standards): Giappone
- SIS (Swedish Standards Institution): Svezia
- UNE: Spagna

Per la classificazione degli acciai inossidabili viene spesso utilizzata la designazione AISI nella quale la lega viene identificata con un numero formato da tre cifre, la prima delle quali si riferisce alla classe. In particolare:

- 2 indica la classe degli acciai inossidabili austenitici al cromo-manganese-nichel;
- 3 indica la classe degli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel;
- 4 indica la classe degli acciai inossidabili martensitici o ferritici al cromo.

Nella Tab. 1.1 viene riportato un esempio di designazione AISI.

Designazione di alcuni acciai inossidabili secondo AISI (USA)	
Acciai inossidabili	Numero base AISI
Austenitici al Cr-Mn-Ni	2xx
Austenitici al Cr-Ni	3xx
Martensitici e ferritici al Cr con Cr > 11%	4xx
I simboli xx devono essere sostituiti con la percentuale media di carbonio moltiplicata per 100	

Tab. 1.1: identificazione acciaio inossidabile mediante designazione AISI.

Nella Tab. 1.2 viene riportato un esempio di designazione UNI, la quale identifica il tipo di acciaio inox in base alle percentuali degli elementi chimici che compongono la lega:

EN 10088		Italia UNI	Francia AFNOR	U.K. BSI	Stati Uniti		Spagna UNE	Germania DIN		Svezia SIS
Designazione	Nr.				AISI	UNS		Designazione	Nr.	
X5CrNi18-10	1.4301	X5CrNi 18 10	Z6CN18-09	304S15 304S16 304S31	304	S 30400	3504	X5CrNi 18 10	1.4301	2332 2333
X2CrNi19-11	1.4306	X2CrNi 18 11	Z2CN18-10	304S11	304L	S 30403	3503	X2CrNi 19 11	1.4306	2352
X5CrNiMo 17-12-2	1.4401	X5CrNiMo 17 12	Z6CND17-11	316S31	316	S 31600	3534	X5CrNiMo17 12 2	1.4401	2347
X5CrNiMo 17-12-2	1.4404	X2CrNiMo 17 12	Z2CND17-12	316S11	316L	S 31603	3533	X2CrNiMo17 13 2	1.4404	2348

Tab. 1.2: identificazione acciaio inossidabile mediante designazione UNI

Allo scopo di evitare che vi siano molteplici designazioni per il medesimo tipo di acciaio, le organizzazioni nazionali, internazionali e comunitarie hanno definito un'unificazione.

L'organismo mondiale più noto è l'ISO (International Standardisation Organization) che emana norme a carattere internazionale, alle quali dovrebbero fare riferimento le singole

unificazioni comunitarie e nazionali. La principale norma che caratterizza gli acciai inossidabili è la ISO 683/XIII-86.

Gli organi normativi dell'Unione Europea emettono delle norme designate con la sigla EN le quali hanno priorità rispetto a norme nazionali.

La norma generale che fa riferimento ai prodotti finiti in acciaio inossidabile è la UNI-EN 10088, suddivisa in:

- UNI-EN 10088-1, contiene l'elenco degli acciai inossidabili con composizione chimica, caratteristiche fisiche e la descrizione dei tipi o famiglie;
- UNI-EN 10088-2, specifica le condizioni tecniche di fornitura di lamiere e nastri a caldo e a freddo e fornisce riferimenti normativi;
- UNI-EN 10088-3, contiene gli stessi elementi della seconda parte riferiti a semilavorati, barre, vergelle e profilati per impieghi generali.

CAPITOLO II

LA CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

2.1 Definizione

La corrosione è il risultato distruttivo della reazione chimica tra un metallo o una lega e l'ambiente circostante. Gli atomi di metallo sono presenti in natura come composti chimici. Lo stesso quantitativo di energia necessaria a estrarre i metalli dai loro minerali viene rilasciata durante le reazioni chimiche che producono la corrosione. La corrosione riporta il metallo al suo stato combinato di composti chimici, i quali sono simili e a volte identici ai minerali dai quali i metalli sono stati estratti [4].

Molti materiali non-metallici, come le ceramiche, sono fatti di metalli che soddisfano la loro reattività chimica formando dei legami con altri ioni reattivi, come gli ossidi o i silicati. Infatti, questi materiali non sono reattivi a livello chimico e si deteriorano a causa di una rottura fisica ad alte temperature o per mezzo di usura e/o erosione meccanica. In maniera simile, i polimeri organici (le plastiche) sono relativamente non reattive perché hanno legami covalenti molto stabili, principalmente tra atomi di carbonio.

2.2 Classificazione dei tipi di corrosione

La classificazione dei tipi di corrosione viene effettuata in base al meccanismo con cui si verificano i fenomeni. Si distinguono:

- Corrosione a secco;
- Corrosione a umido.

La *corrosione a secco* si verifica quando l'attacco corrosivo ha luogo in assenza di umidità. La velocità di corrosione assume valori sensibili solamente ad alte temperature e la specie

che si combina con il materiale metallico generalmente è l'ossigeno, pertanto si può definire la corrosione a secco come ossidazione a caldo.

La *corrosione a umido* è il fenomeno che avviene tramite meccanismo elettrochimico il quale prevede una serie di processi complementari: reazione anodica all'interfaccia metallo/soluzione, passaggio degli elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere la superficie catodica, reazione catodica che usa gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo che si corrode e infine la chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita.

2.3 Le principali forme di corrosione

La presenza di differenti forme di corrosione è causata dalla natura elettrolitica del processo di corrosione e dall'intervento di fattori metallurgici, metallografici, meccanici, geometrici e ambientali. È possibile raggruppare le varie forme in tre grandi gruppi:

- Corrosione generalizzata;
- Corrosione localizzata;
- Corrosione selettiva.

Si ha una corrosione generalizzata quando tutta la superficie del materiale metallico è interessata all'attacco. Interessa strutture metalliche immerse in ambienti corrosivi o esposte in atmosfere aggressive. Può procedere in maniera uniforme o disuniforme, provocando l'assottigliamento del metallo fino alla messa fuori uso della struttura.

Si ha una corrosione localizzata quando l'attacco interessa solo alcune zone della superficie del metallo metallico. In base alla forma assunta si divide in cricche, fenditure, ulcere, crateri e pitting.

Si ha una corrosione selettiva quando la corrosione ha luogo in zone specifiche del materiale. In particolare, si possono avere tre tipi di corrosione: cristallografica (corrosione di singoli grani cristallini), intergranulare (corrosione in corrispondenza dei bordi di grano) e interdendritica (corrosione che procede sul bordo delle dendriti).

In Fig. 2.1 sono rappresentate tutte le forme di corrosione sopracitate.

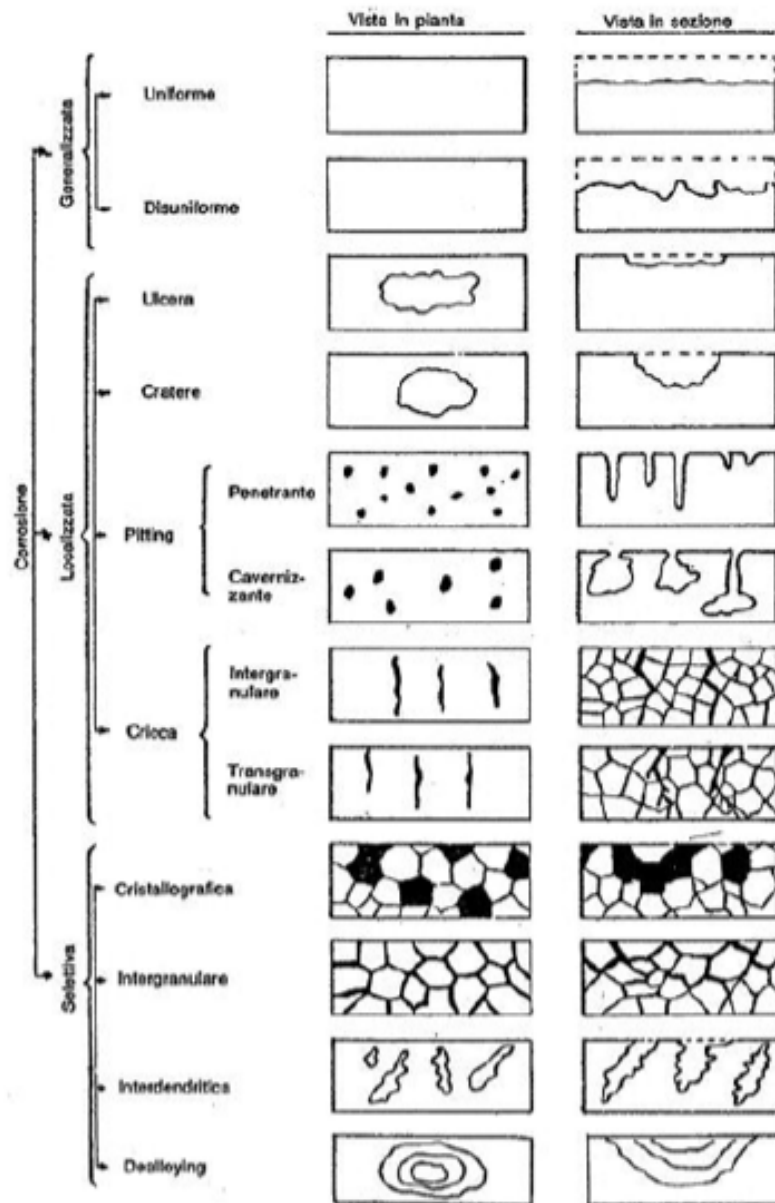


Fig. 2.1: classificazione e schematizzazione di varie forme di corrosione

2.4 Corrosione per vaiolatura o "pitting"

Viene denominata comunemente anche con il termine pitting. È una forma di corrosione localizzata di tipo perforante, che provoca cavità (pit) di dimensioni solitamente comprese tra i 0,1 e 2 mm. La pericolosità di questi attacchi localizzati sta nella profondità che le cavità

possono raggiungere in breve tempo, provocando il danneggiamento o la rottura della struttura anche se la perdita di materiale metallico è esigua. La morfologia dell'attacco può essere penetrante o cavernizzante come mostrato in Fig. 2.2.

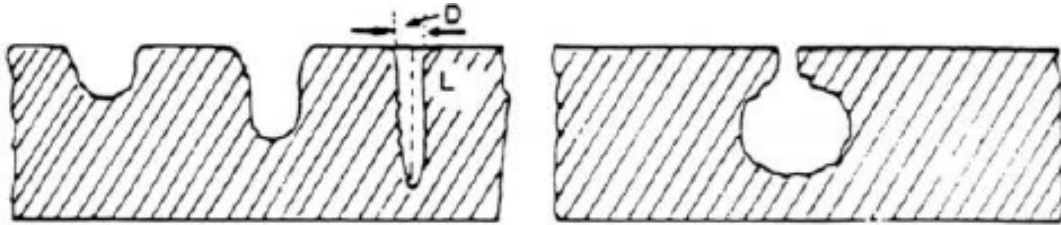


Fig. 2.2: rappresentazione di attacco di pitting penetrante (a) e cavernizzante (b).

Nel caso di strutture o manufatti sollecitati meccanicamente, le cavità possono rappresentare il punto di partenza per la formazione di cricche che provocano la rottura di schianto, di fatica e di tensocorrosione.

Il fenomeno di pitting, illustrato nel grafico di Fig. 2.3, si manifesta in due stadi, il primo di innesco e il secondo di propagazione. L'innesco si manifesta dopo un determinato periodo di permanenza del materiale in un ambiente aggressivo ed è causato dall'intervento degli ioni ad azione specifica (Cl^-). L'innesco ha luogo in prossimità dei punti più deboli del film, con successiva rottura del film e con la formazione di composti non protettivi. In questo stadio, detto di incubazione, il materiale cerca di rigenerare il film protettivo, ha quindi una velocità di corrosione fluttuante. Il successivo stadio di propagazione è caratterizzato dallo sviluppo e dall'accrescimento del pit e si manifesta con una velocità di accrescimento elevata. Lo stadio assume un andamento autostimolante a causa delle condizioni di acidità che si formano all'interno del pit.



Fig. 2.3: velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

La capacità perforante del pitting dipende dal rapporto tra l'area catodica, nella quale hanno luogo le reazioni di riduzione delle specie presenti nell'ambiente (ossigeno / idrogeno), e l'area anodica cioè quella interessata alla corrosione, che corrisponde al punto in cui si ha la rottura del film protettivo. In particolare, ad un aumento del rapporto si ha un aumento della densità di corrente localizzata con conseguente aumento dell'effetto perforante.

All'interno del punto di innesco si ha un eccesso di carica positiva che viene compensato dall'arrivo di ioni cloruri provenienti dall'esterno e caratterizzati da un'elevata mobilità. Gli ioni migrano all'interno del pit causando un aumento dell'acidità per idrolisi acida e pertanto favoriscono la dissoluzione del metallo. I prodotti di corrosione che si formano impediscono all'ossigeno di entrare e in questo modo ostacolano il processo di ripassivazione del metallo, il quale viene danneggiato in modo irreparabile. Il processo è descritto in Fig. 2.4.

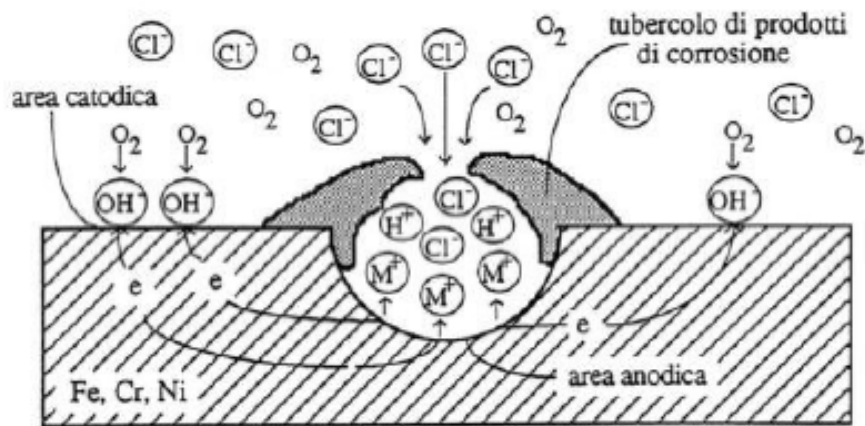


Fig. 2.4: meccanismo di crescita del pit

Per classificare la resistenza al pitting degli acciai inossidabili si utilizza un indice numerico denominato PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), calcolato in funzione delle percentuali in peso di alcuni elementi presenti negli acciai inossidabili. La resistenza dell'acciaio alla corrosione localizzata per vaiolatura aumenta all'aumentare del PREN. Il suo valore negli acciai inossidabili vale:

- Acciai inossidabili austenitici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3 (\%Mo) + 16 (\%N)$$
- Acciai inossidabili ferritici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3 (\%Mo)$$
- Acciai inossidabili austeno-ferritici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3 (\%Mo) + 30 (\%N)$$

Il calcolo del PREN è un approccio per la valutazione preventiva della suscettibilità alla corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile e viene impiegato nella scelta dell'acciaio più idoneo da utilizzare. Non bisogna considerarlo come un metodo rigoroso e decisivo poiché non tiene conto della temperatura e della concentrazione degli ioni presenti nel mezzo corrosivo.

Le condizioni necessarie affinché si abbia una corrosione per vaiolatura sono l'utilizzo di materiali aventi comportamento attivo-passivo e la presenza di ambienti corrosivi,

debolmente ossidanti e contenenti ioni in grado di compromettere lo strato passivo. In particolare, le soluzioni saline industriali e le acque naturali contenenti ossigeno e ioni cloruro, rappresentano gli ambienti tipici in cui si manifesta la corrosione per vaiolatura. Gli alogenuri sono ioni fortemente depassivanti, cioè ioni che inficiano sulla capacità di protezione dalla corrosione del film passivo del metallo. All'aumentare della loro concentrazione, l'ampiezza dell'intervallo di potenziale in cui l'acciaio inossidabile è passivo diminuisce, come si vede nel grafico di Fig. 2.5, poiché abbassano il limite superiore dell'intervallo (E_{pit}). L'azione specifica dei cloruri si traduce nella riduzione del campo di stabilità dei potenziali passivi e nell'aumento della corrente di passività (i_{pass}) e della corrente critica di passivazione (i_{crit}).

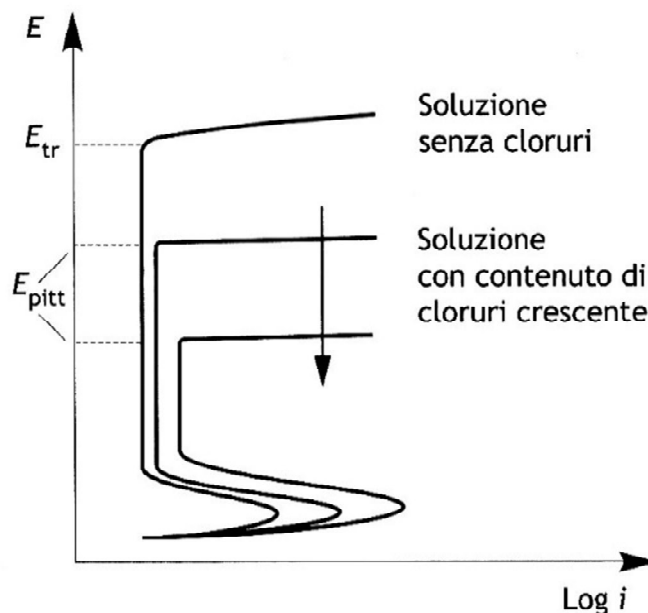


Fig. 2.5: influenza della concentrazione dei cloruri sul potenziale di pitting

In ambienti acidi si raggiungono valori di potenziali elettrici tali da permettere la corrosione per pitting; in riferimento al diagramma di Evans, la corrosione avviene solo se il ramo catodico è tanto nobile da intersecare il ramo anodico a valori di potenziale superiori a E_{pit} . Per tutte le leghe esiste una concentrazione minima di Cl^- al di sotto della quale non si genera il pitting. La formula che mette in relazione il potenziale di pitting e la concentrazione degli anioni aggressivi è:

$$E_{pit} = A - B \log[Cl^-]$$

dove A e B sono parametri che si misurano in mV e che vengono determinati sperimentalmente e dipendono dal tipo di lega, E è il potenziale di pitting dell'acciaio e si misura in mV, $[Cl^-]$ è la concentrazione degli ioni cloruro e si misura in mg/L.

L'equazione è ricavata sperimentalmente per ciascuna lega e viene usata per determinare quale materiale risponde meglio in condizione di temperatura e salinità elevate.

Dalle curve di polarizzazione graficate sul diagramma di Evans che descrivono il comportamento anodico di una lega si possono identificare delle fasce di potenziali elettrici nelle quali il materiale reagisce in maniera diversa alla corrosione. L'intervallo di passività può essere suddiviso in tre zone (Fig. 3.6):

- **Zona di passività perfetta:** corrispondente a potenziali che sono al di sotto del potenziale di protezione E_{prot} , nella quale i fenomeni di pitting non si possono né propagare né innescare; si definisce potenziale di protezione o di ripassivazione (E_{prot}), quel valore di potenziale al di sotto del quale si deve portare il materiale per far cessare qualsiasi attacco di pitting già innescato;
- **Zona di passività imperfetta:** compresa tra il potenziale di protezione E_{prot} e il potenziale di pitting E_{pit} , nella quale se un pit viene innescato ha la capacità di propagarsi;
- **Zona di pitting:** situata al di sopra del potenziale di pitting E_{pit} .

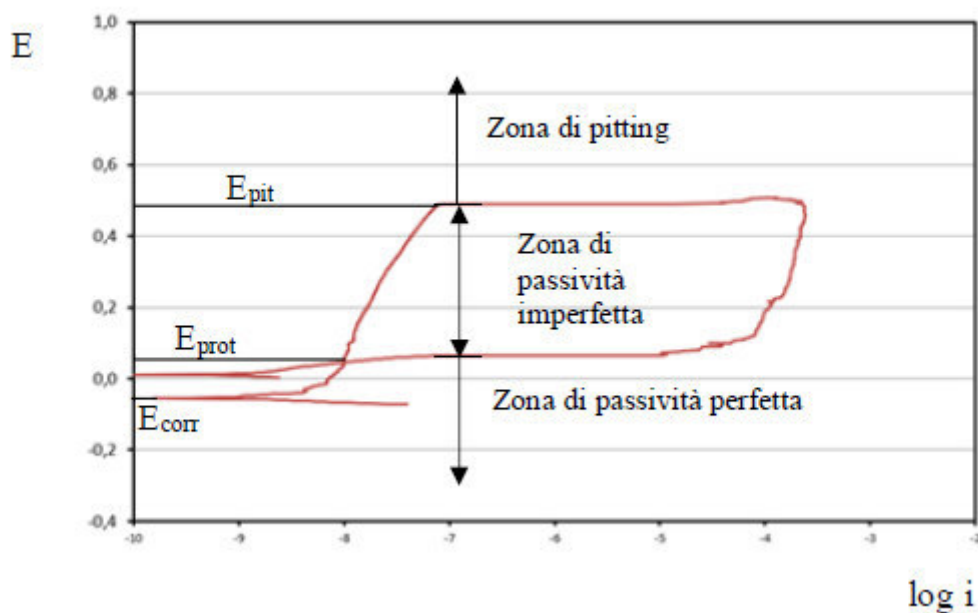


Fig. 2.6: curva anodica ciclica sul diagramma di Evans

La prevenzione dell'attacco del pitting può essere effettuata aumentando il potenziale di transpassivazione con conseguente aumento della resistenza a vaiolatura, oppure riducendo il potenziale di lavoro.

Per avere maggiore resistenza a corrosione bisogna scegliere leghe che hanno un potenziale di pitting maggiore. In particolare, nel caso di acciai inossidabili, si riscontra una maggiore resistenza a corrosione nell'acciaio AISI 316 rispetto all' AISI 304, dovuta alla maggiore concentrazione di molibdeno del primo rispetto al secondo. Gli acciai alto legati e i duplex hanno valori di potenziali ancora più elevati, quindi maggiore resistenza a pitting rispetto ai precedenti.

La diminuzione del potenziale di lavoro si può ottenere con una diminuzione del potere ossidante dell'ambiente e con l'impiego di una protezione catodica particolare, detta protezione in passività perfetta, che porta il potenziale nel campo passivo.

2.5 Valutazione della resistenza alla corrosione per pitting

Anche se ad oggi la ricerca non ha ancora stabilito quale tra i due fattori abbia un'influenza maggiore sul grado di corrosione per pitting, il potenziale di pitting è fortemente legato alle

variazioni di temperatura e di concentrazioni di cloruri. Per ciascun tipo di acciaio inox, infatti, è possibile individuare le condizioni di innesco del pit attraverso:

- **Temperatura critica di pitting**, ovvero la temperatura minima in corrispondenza della quale sull'acciaio si innesca il pitting (per pH e concentrazione di cloruri costanti);
- **Concentrazione critica di cloruri**, che esprime il contenuto di cloruri nell'ambiente (per pH e temperatura costanti) in corrispondenza al quale il potenziale dell'acciaio è uguale al potenziale di pitting.

In Fig. 2.7 è mostrato l'andamento della temperatura critica di pitting (critical pitting temperature, CPT) al variare della concentrazione di cloruri in soluzione mantenendo costante il potenziale dell'acciaio a +300 mV per tre tipi di acciai inossidabili: due acciai inox austenitici (ASTM 304 e ASTM 316) e un duplex (SAF 2205) [5]. Il grafico mostra che l'acciaio inossidabile duplex possiede una CPT superiore all'aumentare della concentrazione di cloruri; pertanto, a parità di concentrazione di cloruri, il duplex può essere esposto a temperature maggiori rispetto agli altri due acciai in quanto ha un campo di resistenza alla corrosione per pitting più ampio.

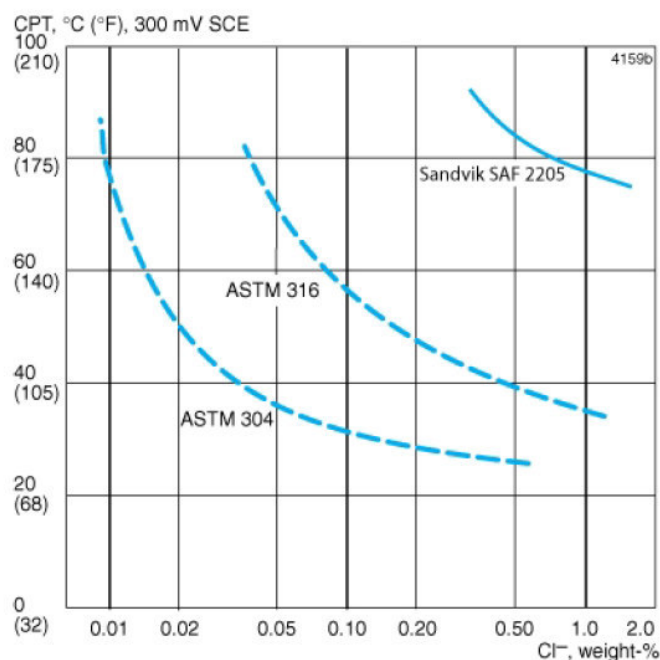


Fig. 2.7: temperature critiche di pitting (CPT) per SAF 2205, ASTM TP304 e ASTM TP316

Il metodo per determinare la temperatura critica di pitting è definito dagli enti normativi. Questi differiscono da nazione a nazione e definiscono le procedure di misurazione della CPT.

La temperatura critica di corrosione è definita come la temperatura del provino alla quale la densità di corrente supera un valore specificato per 60 secondi. Viene usato un ritardo di 60 secondi per assicurare che l'aumento di corrente osservato derivi dalla corrosione puntiforme a propagazione stabile e non da picchi di corrente di breve durata provocati dalla corrosione puntiforme metastabile.

La determinazione del valore CPT a un potenziale al di sopra di 100 mV indica se il valore CPT determinato è veramente indipendente dal potenziale. Ogni conclusione basata su una tale prova dovrebbe considerare la ripetibilità prevista del metodo, l'omogeneità del materiale di prova e il livello dell'intervallo di potenziali transpassivi.

Soluzione	1,0 Mol/l NaCl
Velocità di aumento della temperatura	$(1,7 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-3}) \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$
Potenziale applicato	+ 944 mV _{SHE}

Tab. 2.1: parametri consigliati per la determinazione della CPT

Dalla Tab. 2.1 si può concludere che la migliore precisione nella determinazione del valore CPT si ottiene selezionando un potenziale leggermente al di sotto della comparsa di corrosione transpassiva. In questo caso, una variazione del potenziale non influisce sulla misurazione CPT.

I parametri di prova seguenti sono idonei per determinare il valore CPT degli acciai inossidabili austenitici, degli acciai inossidabili ferritici/austenitici e anche degli acciai inossidabili ferritici con una resistenza alla corrosione da X5CrNiMo17-12-2 nello stato solubilizzato (acciaio inossidabile tipo 316) a X1CrNiMoCuN 20-18-7 nello stato solubilizzato (acciaio inossidabile ad alto tenore di Mo) [6][7].

CAPITOLO III

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA E DELLA CONCENTRAZIONE DI CLORURI SUL POTENZIALE DI PITTING

3.1 Influenza della composizione chimica

La corrosione per pitting si produce quando gli acciai inossidabili vengono a contatto con ambienti contenenti cloruri. La resistenza a questa forma di corrosione, che si può valutare attraverso il potenziale di pitting (E_{pit}), è strettamente legata alla composizione dell'acciaio. L'esperienza ha mostrato che il potenziale di pitting di un acciaio inossidabile (in un determinato ambiente) cresce all'aumentare degli elementi di lega e, soprattutto, del contenuto di cromo, molibdeno e azoto.

Per valutare la resistenza alla corrosione localizzata di un acciaio inossidabile, sono stati proposti degli indici empirici che esprimono una somma pesata di questi elementi. Ad esempio, per gli acciai inossidabili austenitici si usa spesso l'indice di resistenza al pitting (Pitting Resistance Equivalent, PRE):

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

In Fig. 3.1 è mostrato come esempio l'andamento del potenziale di pitting in funzione del PRE dell'acciaio in una soluzione di cloruri.

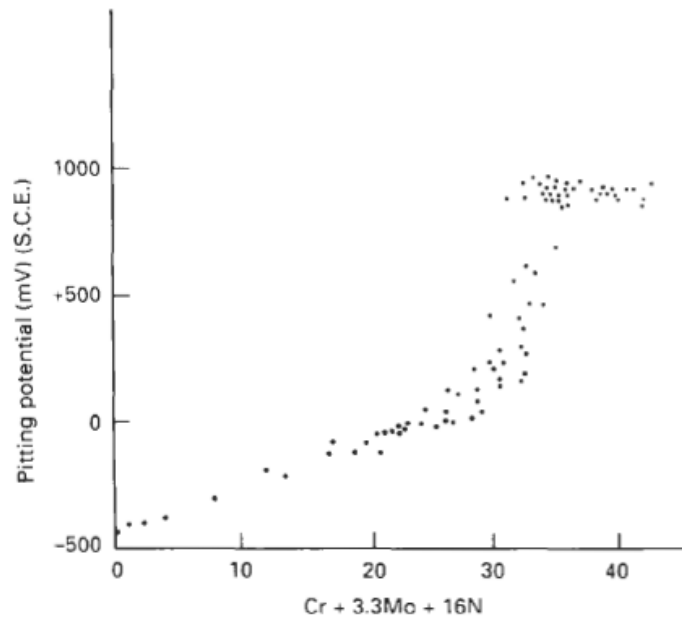


Fig. 3.1: potenziale di pitting al variare del PRE

Si osserva come all'aumentare del PRE aumenti progressivamente il potenziale di pitting.

L'aggiunta del molibdeno porta ad un marcato aumento del PRE e quindi della resistenza alla corrosione per pitting. Ad esempio, la Fig. 3.2 mostra come l'acciaio con molibdeno abbia sempre un potenziale di pitting superiore all'acciaio senza molibdeno.

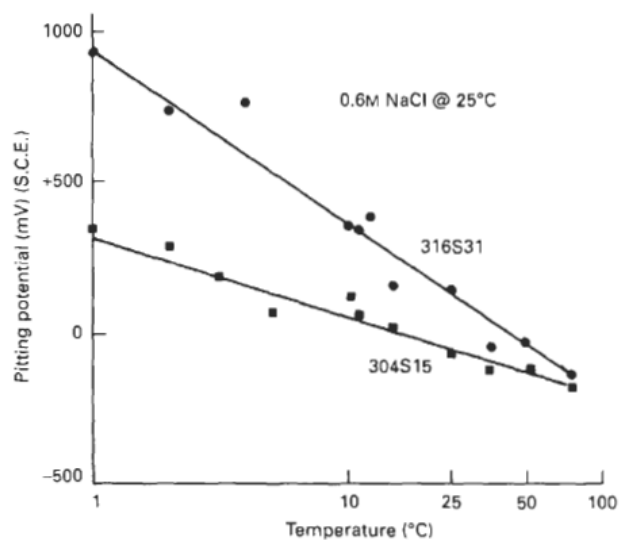


Fig. 3.2 Andamento del potenziale di pitting degli acciai 316 e 304 al variare della temperatura

In ambienti con significative quantità di cloruri sono quindi preferibili acciai di tipo 316 (con 2-3% di Mo) a quelli di tipo 304. Se il tenore di cloruri aumenta, è opportuno scegliere gli acciai con 3% di Mo rispetto a quelli con solo 2% [8].

3.2 Relazione temperatura-cloruri- E_{pit}

Quando il pitting viene innescato, esso può procedere anche se il materiale viene portato a valori di potenziale elettrico inferiori a quello di transpassivazione. Viene dunque definito il potenziale di protezione o di ripassivazione (E_{prot}), ovvero quel potenziale al di sotto del quale si deve portare il materiale per far cessare qualsiasi attacco per pitting già innescato. Quando la temperatura aumenta avviene un passaggio da corrosione transpassiva a corrosione per pitting; questo mostra che la resistenza alla corrosione per pitting di una lega dipende dalla temperatura.

L'andamento del potenziale di protezione e del potenziale di pitting di un acciaio immerso in soluzioni di NaCl al variare della temperatura descrive l'influenza di questi due fattori esterni sulla resistenza al pitting della lega. Un buon approccio è analizzare i potenziali di una lega in soluzioni con concentrazione di cloruri diverse, che vengono mantenuti costanti mentre la temperatura varia. Nelle Fig. 3.3 è possibile apprezzare l'andamento di E_{pit} ed E_{prot} dell'acciaio inox austenitico 254 SMO immerso in soluzioni contenenti rispettivamente 2.43%, 6.07% e 18.2% Cl^- in relazione alla temperatura [9].

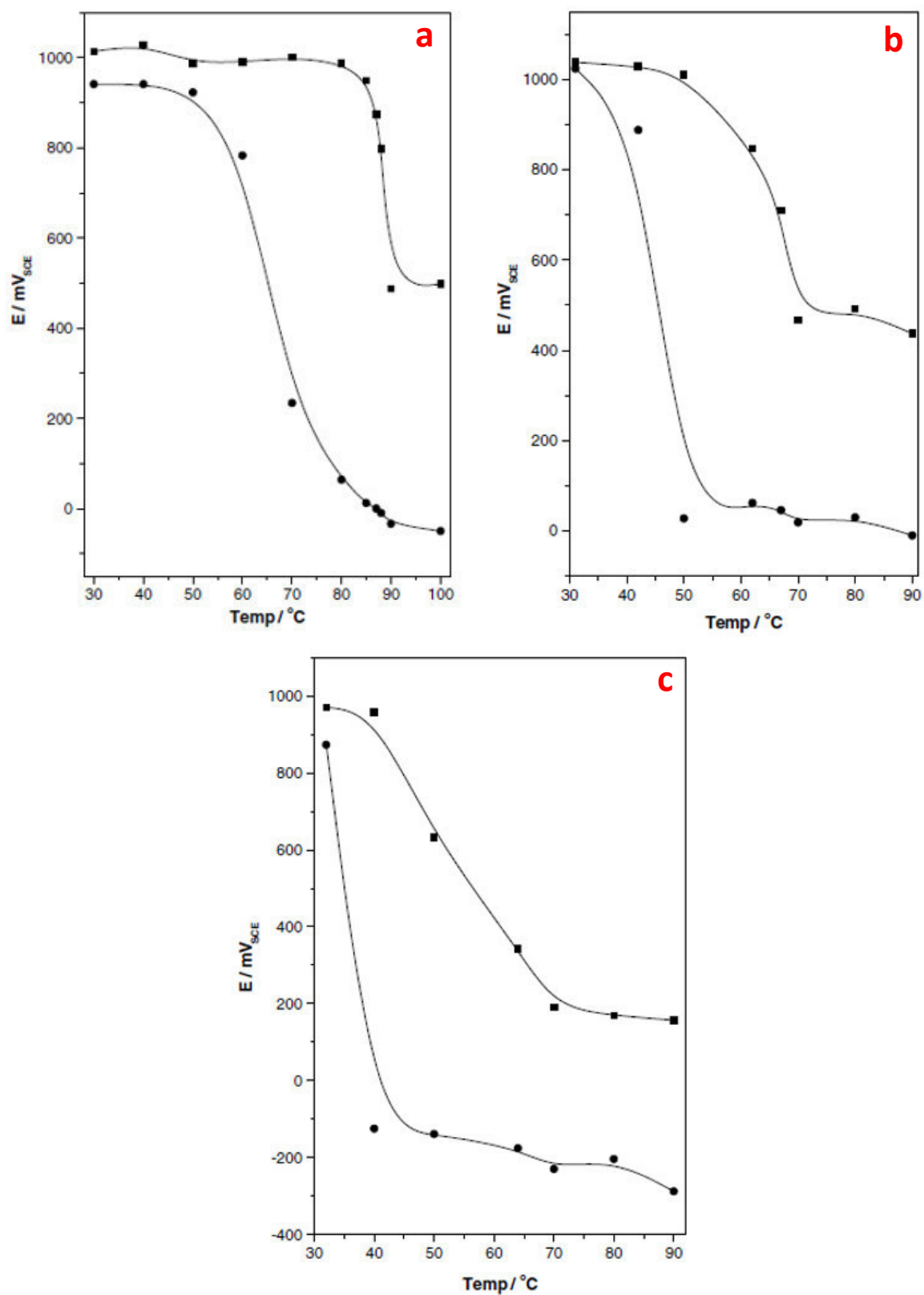


Fig. 3.3: effetto della temperatura sui potenziali di pitting e di protezione per l'acciaio inox 254 SMO in 2.43% (a), 6.07% (b) e 18.2% (c) di Cl^- .

Tutte le curve assumono la forma di un sigmoide. Questo significa che al di sotto di una certa temperatura avviene un repentino decremento di entrambi i potenziali. Inoltre, all'aumentare della concentrazione di cloruri il valore della temperatura critica è sempre più basso, il che significa che la resistenza della lega al pitting subisce un decremento. Si è attribuita la causa del decremento della resistenza alla corrosione per pitting dell'acciaio all'incremento della temperatura della soluzione per due motivi:

- la porosità del film passivo aumenta all'aumentare della temperatura; quest'ipotesi è supportata dal fatto che sono stati trovati ioni cloruro incorporati nel film passivo ad alte temperature;
- il film passivo subisce una trasformazione intrinseca della composizione chimica e/o della struttura fisica che si traduce in una variazione delle vacanze nel film passivo.

Inoltre, si è trovato che il film passivo degli acciai inox muta la configurazione degli orbitali atomici da p-type, a temperatura ambiente, a n-type, quando si trova ad alte temperature.

Per questo motivo, la seconda ipotesi risulta la più ragionevole ma non si hanno abbastanza dati sull'effetto della temperatura sulla composizione e struttura del film passivo per decidere quale delle due sia corretta.

Un'altra ipotesi è considerare che, a temperature elevate, si intensifica l'assorbimento degli ioni cloruro sulla superficie del metallo. Quest'idea implica che il potenziale di pitting si muove verso valori minori quando la temperatura aumenta.

Inoltre, si può notare dai grafici, soprattutto da quello in Fig. 3.3 (c) dove la concentrazione di cloruri è più alta, che il potenziale di pitting subisce anch'esso un forte decremento all'aumentare della temperatura.

Con lo stesso principio può essere valutato l'effetto di variazioni della concentrazione degli ioni cloruro sui potenziali elettrici E_{pit} ed E_{prot} .

Ponendo il campione di acciaio in soluzione con temperatura costante di 90 °C e concentrazione di cloruri variabile si ricava il grafico in Fig. 3.4, che mostra l'andamento dei potenziali di pitting e di protezione della lega in tali condizioni.

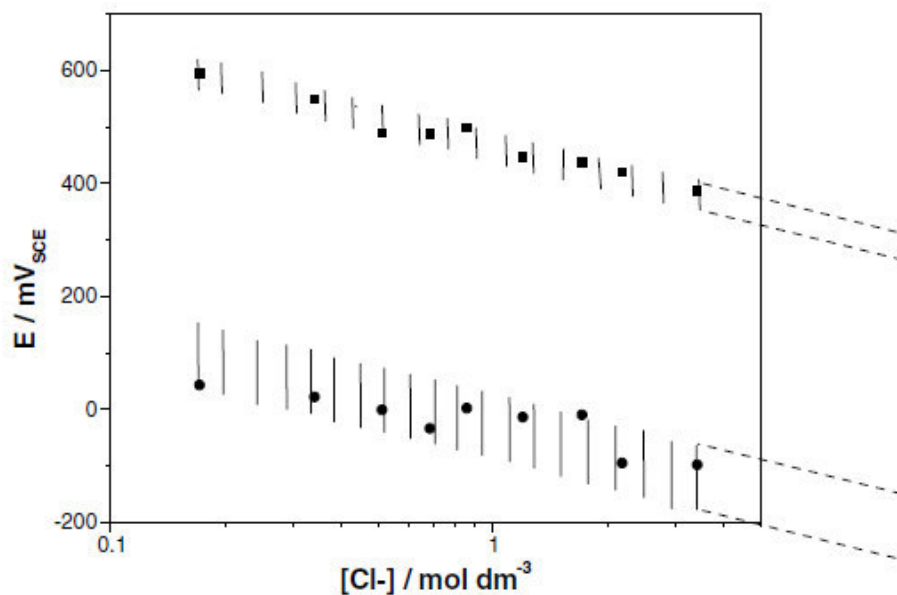


Fig. 3.4: effetto della concentrazione degli ioni cloruro su E_{pit} ed E_{prot} dell'acciaio inox 254 SMO a 90 °C.

Dal grafico si ricava che il potenziale di pitting dell'acciaio è legato alla concentrazione di cloruri presente in soluzione dalla formula citata nel Capitolo II:

$$E_{pit} = A - B \log[Cl^-]$$

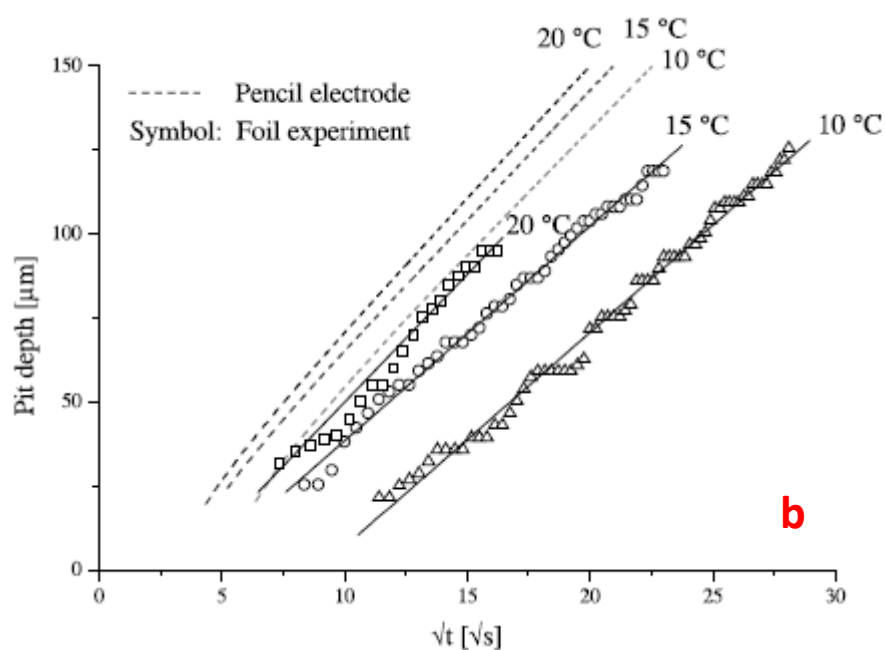
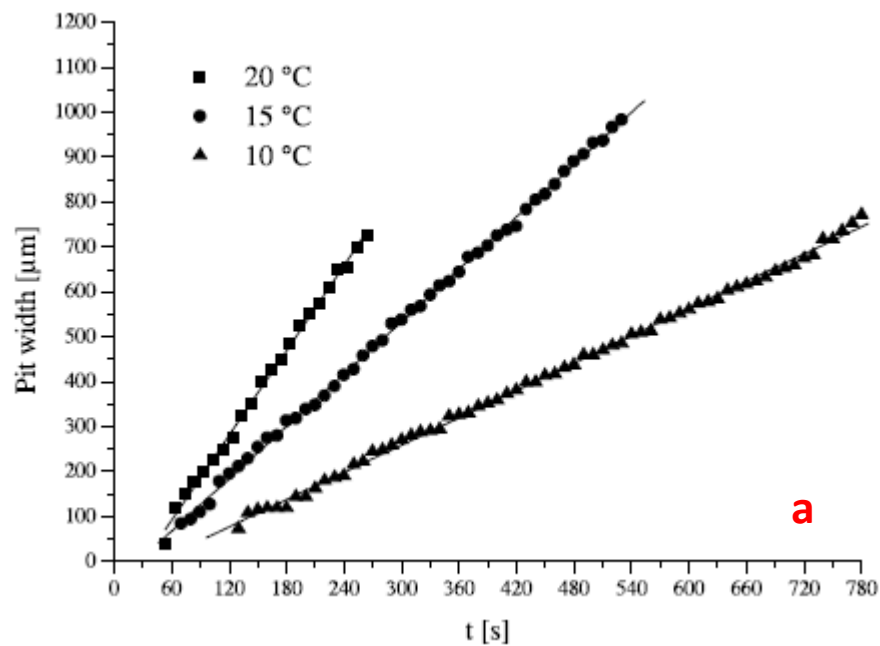
Si riscontra, nuovamente, che esiste una relazione di proporzionalità inversa tra potenziale di pitting e concentrazione di cloruri e ciò vuol dire che più è alta la concentrazione di cloruri in soluzione più è favorito l'innescò della corrosione per pitting.

In particolare, grazie a questo grafico che mette in relazione E_{pit} e Cl^- , si possono definire le due costanti A e B presenti nell'equazione: in particolare A e B, che si misurano in mV, sono proprietà della lega in esame che vengono determinate sperimentalmente e graficamente sono i coefficienti della retta che si ricava per interpolazione sul grafico, rispettivamente la pendenza e l'intercetta.

3.3 Analisi della crescita del pit

Dopo aver esaminato le cause dell'innescò del pitting, ora si vuole analizzare come questi due fattori esterni influiscono sull'evoluzione del fenomeno corrosivo.

L'analisi della morfologia dei pit sulla superficie delle leghe durante la loro crescita permette di capire meglio il modo in cui la temperatura e la concentrazione di cloruri influiscono sulla corrosione del materiale nella fase di propagazione.



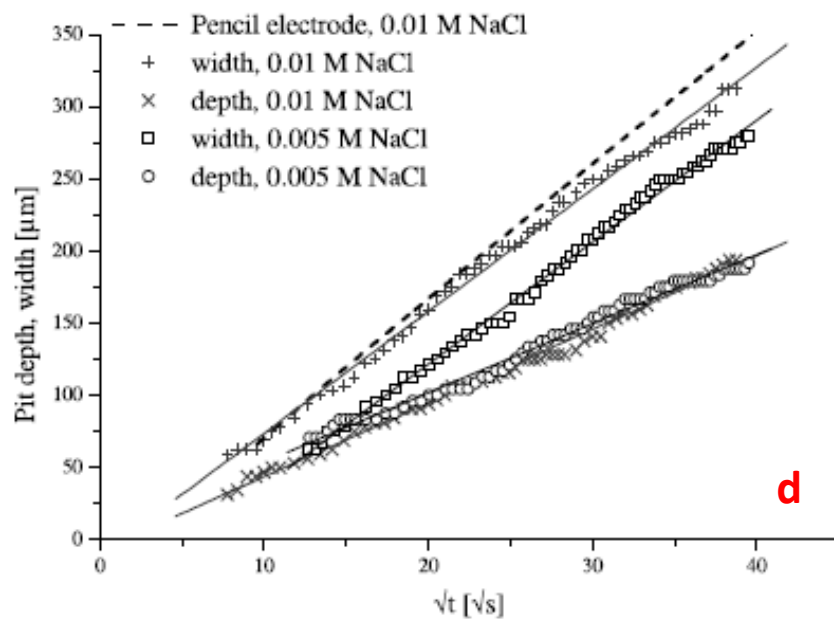
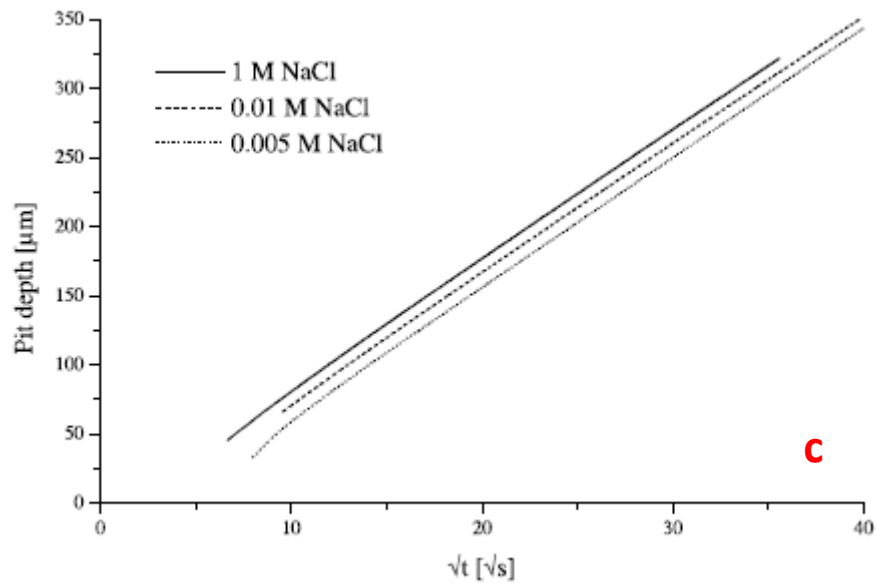


Fig. 3.7: andamento della larghezza del pit (a) e della profondità del pit (b) su un acciaio inox austenitico 304 in relazione al tempo con temperatura variabile e con concentrazione di cloruri variabile (c)-(d).

La Fig. 3.7(a) mostra l'andamento della larghezza dei pit per tre campioni di acciaio inossidabile austenitico 304 esposti a tre temperature diverse (10, 15 e 20 °C) [10]. La

larghezza del pit aumenta linearmente col tempo secondo un processo di erosione continua sulla superficie del metallo, ma le pendenze delle rette sono diverse per ogni temperatura.

La Fig. 3.7(b) mostra l'andamento della profondità del pit per tre campioni dello stesso acciaio esposti a tre temperature diverse (10, 15 e 20 °C). La profondità del pit aumenta linearmente con la radice quadrata del tempo, a causa dello strato di sale che si forma sul fondo del pit per precipitazione durante la corrosione. Per tutte le temperature studiate, le pendenze delle rette tendono a diventare uguali ma, specialmente per basse temperature, all'inizio la crescita è molto più lenta.

Dai grafici in Fig. 3.7(c)-(d), invece, si trae una conclusione di carattere generale sullo sviluppo della corrosione per pitting. Variando la concentrazione di NaCl l'andamento della profondità del pit non cambia nel tempo; questo dimostra che la concentrazione di cloruri, a differenza della temperatura, non ha un effetto diretto. Nonostante all'aumentare della concentrazione di cloruri in soluzione aumenti anche la probabilità di innesco della corrosione per pitting, nella fase di propagazione del pit l'influenza della concentrazione dei cloruri in soluzione si può considerare nulla. Si può concludere che il sale innesca la corrosione mentre la temperatura aumenta la propagazione del pit.

3.4 Influenza della finezza del grano

Quando si deve scegliere un acciaio adatto a lavorare in ambienti caratterizzati da alte temperature ed elevate concentrazioni di cloruri non si possono tenere in considerazione soltanto le proprietà dell'acciaio legate a questi due fattori esterni. Infatti, oltre alla composizione chimica della lega, è importante anche la finezza del grano.

Si è rilevato che non solo le variazioni di temperatura e della concentrazione di cloruri influiscono sulla resistenza alla corrosione per pitting di un acciaio inossidabile ma che un ruolo importante lo gioca anche la finezza del grano. Dalle curve di polarizzazione che si ottengono ponendo due campioni di acciaio inox austenitico con finezza diversa in soluzione la cui temperatura e concentrazione di cloruri vengono fatte variare, si evince che la resistenza alla corrosione per pitting della lega aumenta all'aumentare della finezza del grano. In particolare, la finezza del grano ha un impatto maggiore sulla resistenza delle leghe alla corrosione per pitting quando viene fatta variare la concentrazione di cloruri; infatti, se la concentrazione di Cl⁻ è nulla e viene fatta variare soltanto la temperatura i due acciai, con

finezza del grano diversa, hanno un comportamento simile. Se invece la temperatura viene fatta variare e in soluzione sono presenti ioni cloruro, il campione con finezza del grano maggiore resiste meglio alla corrosione per pitting.

Si eseguono le analisi sull'acciaio inox austenitico 304 sottoponendolo a variazioni di temperatura e concentrazione di cloruro su due livelli (55 e 85 °C per la temperatura e 0% e 3% NaCl per la concentrazione di cloruri), determinando il campo di passività di due campioni con diversa finezza [11]. Il primo ha una finezza grossolana del grano (Coarse Grained) e il secondo grano ultrafino (Nano Ultrafined Grained); grazie ai test di polarizzazione potenziodinamica (PDP) si può affermare che la finezza del grano influenza la resistenza alla corrosione per pitting. In particolare, più il grano è raffinato più accresce la resistenza alla corrosione dell'acciaio, specialmente se questo è posto in soluzioni contenenti ioni cloruro.

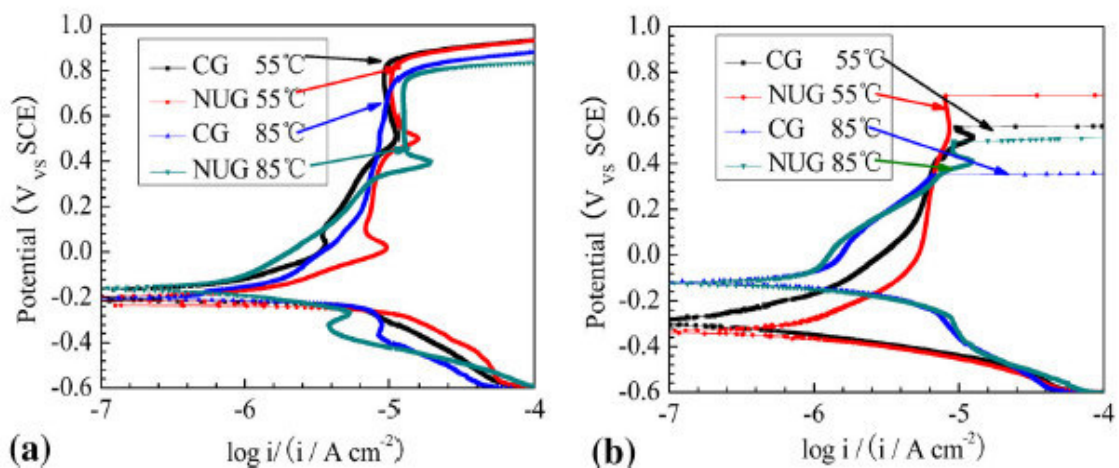


Fig. 3.8: curve di polarizzazione dell'acciaio inox austenitico 304 in soluzione (a) senza NaCl e (b) con 3% NaCl a 55 e 85 °C

La Fig. 3.8(a) mostra i campioni CG e NUG immersi nella soluzione tampone di borato alle temperature di 55 e 85 °C con 0% NaCl. Si evince che la differenza del campo passivo tra i due campioni è trascurabile, e ciò sta a significare che la resistenza alla corrosione dei campioni CG e NUG in soluzione tampone di borato con concentrazione di cloruri nulla è molto simile, anche se il potenziale di pitting si riduce lentamente all'aumentare della temperatura della soluzione.

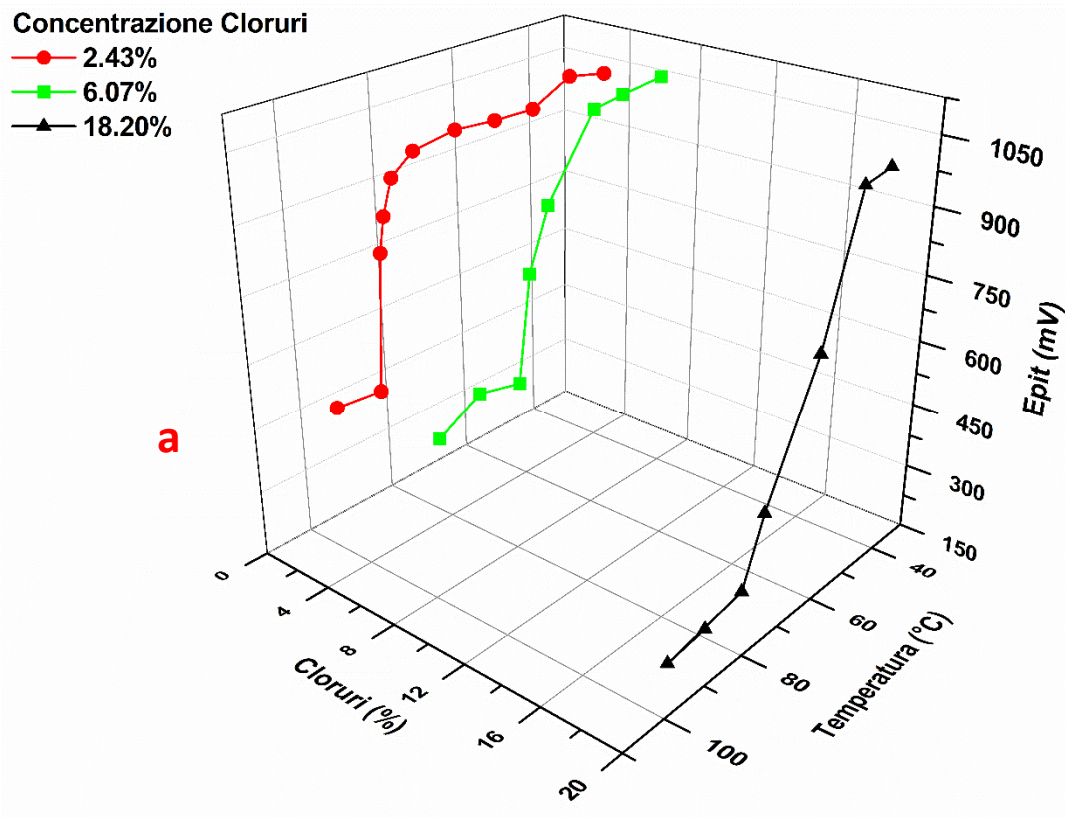
Dalla Fig. 3.8(b) si vede che il potenziale di pitting e il campo passivo si riducono in maniera significativa a causa dell'innalzamento della temperatura e della concentrazione di cloruri nella soluzione tampone di borato, che in questo caso è 3% NaCl. Inoltre, il potenziale di pitting del campione NUG è più alto di quello del campione CG, e ciò indica che il film passivo formatosi sulla superficie del campione NUG aumenta in maniera consistente la resistenza alla corrosione nella soluzione contenente ioni cloruro. Il valore più alto del potenziale di pitting del campione NUG potrebbe essere correlato alle caratteristiche da semiconduttore del film passivo che si forma sulla sua superficie.

CAPITOLO IV

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio della resistenza a corrosione per pitting di alcuni tipi di acciai inossidabili e, in particolare, si è voluto sviluppare in maniera più ampia la correlazione che esiste tra il potenziale di pitting e due fattori esterni che influiscono in maniera significativa sul suo valore: la concentrazione di cloruri e le variazioni di temperatura dell'ambiente esterno. Dunque, il lavoro inizia con un'analisi generale degli acciai inossidabili e dei tipi di corrosione che avvengono su di essi per poi trattare quello che è il corpo del lavoro stesso. In particolare, sono state descritte l'influenza della concentrazione di cloruri e della variazione di temperatura sul potenziale di pitting prima in maniera distinta e successivamente in azione combinata.

In Fig. 3.5 e 3.6 sono illustrati dei grafici che mettono in evidenza la dipendenza del potenziale elettrico, di pitting o di protezione, dalla concentrazione di cloruri e dalla temperatura.



Concentrazione Cloruri

- 2.43%
- 6.07%
- ▲ 18.20%

b

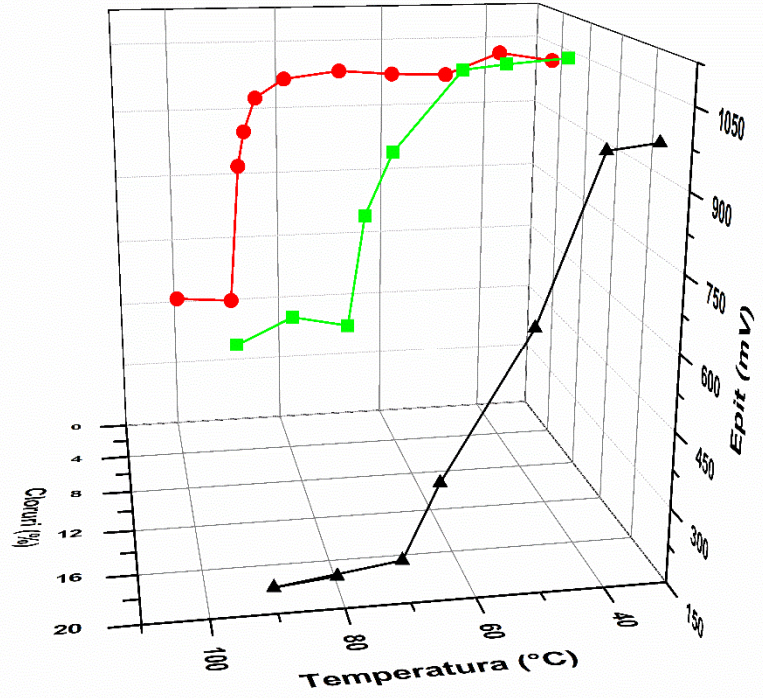
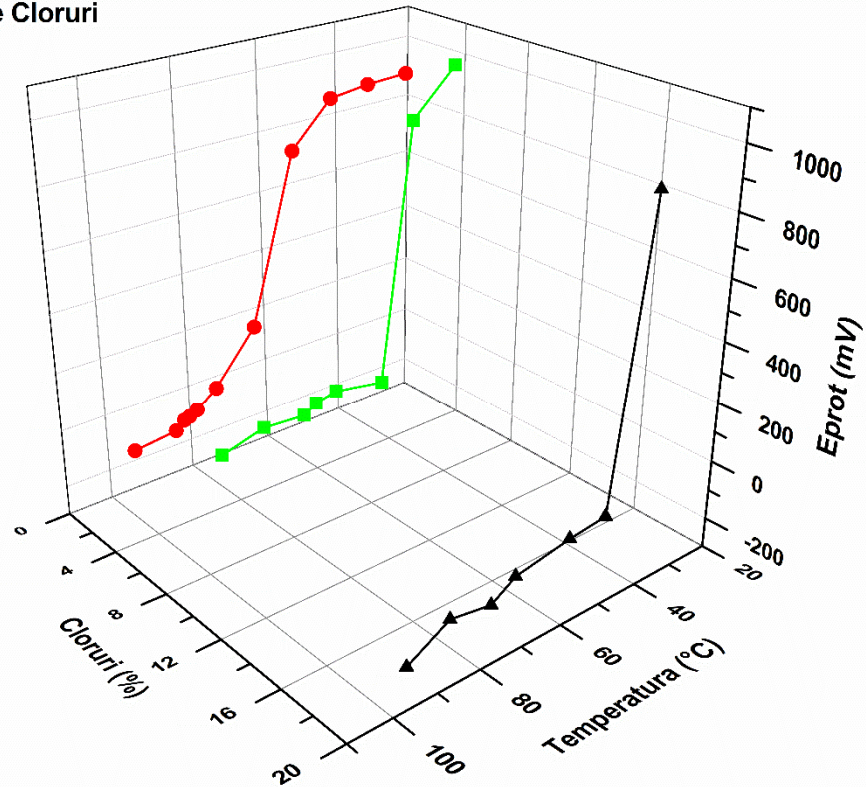


Fig. 3.5: dipendenza del potenziale di pitting dell'acciaio inox 254 SMO al variare della temperatura e della concentrazione di cloruri (a)-(b)

Concentrazione Cloruri

- 2.43%
- 6.07%
- ▲ 18.20%

a



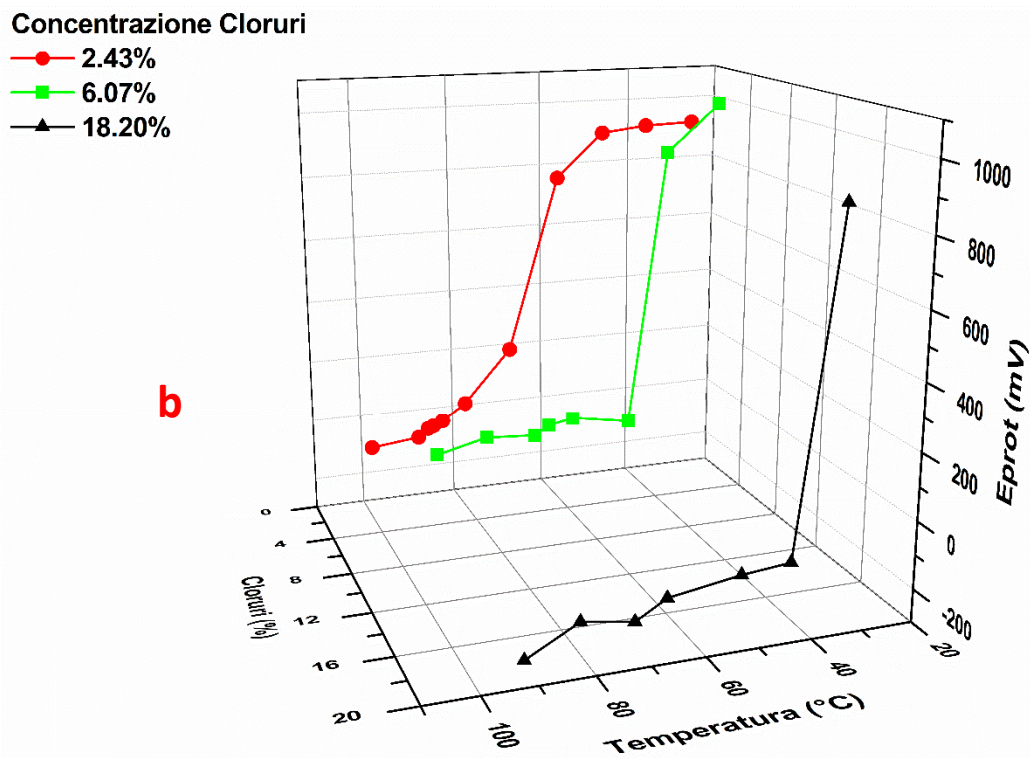


Fig. 3.6: dipendenza del potenziale di protezione dell'acciaio inox 254 SMO al variare della temperatura e della concentrazione di cloruri

L'azione combinata di temperatura e cloruri induce la corrosione per pitting causando una diminuzione drastica del potenziale di pitting. In particolare, dall'osservazione dei grafici in Fig. 3.5 e 3.6 si è rilevato che:

- le variazioni di temperatura influiscono in maniera marginale sulla resistenza alla corrosione per pitting della lega in quanto, innalzando la temperatura e variando in maniera minima la concentrazione di cloruri, il potenziale di pitting non varia il suo valore;
- aumentando la concentrazione di cloruri il potenziale di pitting decresce molto più rapidamente all'aumentare della temperatura e raggiunge valori sempre più bassi.

Dunque, dall'analisi delle Fig. 3.5 e 3.6 si può attribuire alla concentrazione di cloruri la causa dell'innescò della corrosione per pitting, in quanto l'innalzamento di temperatura influisce meno sull'abbassamento del potenziale di pitting della lega.

Il fattore che influenza la corrosione per pitting di un acciaio inossidabile nella fase di propagazione, invece, è la temperatura. Infatti, studiando l'andamento della profondità dei pit sulla superficie dell'acciaio inox austenitico 304 si è riscontrato che all'aumentare della temperatura aumenta notevolmente il grado di corrosione. Viceversa, in questo stadio le variazioni di concentrazione di cloruri non hanno sortito alcun effetto sulla resistenza al pitting della lega.

Si è rilevato che non solo le variazioni di temperatura e della concentrazione di cloruri influiscono sulla resistenza alla corrosione per pitting di un acciaio inossidabile ma che un ruolo importante lo giocano anche la composizione chimica e la finezza del grano. L'esperienza ha mostrato che la resistenza al pitting di un acciaio inossidabile cresce all'aumentare degli elementi di lega e, soprattutto, del contenuto di cromo, molibdeno e azoto. Per quanto riguarda la finezza del grano, invece, si è rilevato che più le dimensioni dei grani degli acciai inox sono piccole più aumenta la resistenza alla corrosione per pitting, soprattutto in ambienti con alta concentrazione di cloruri.

La maggiore difficoltà riscontrata nella stesura di questo elaborato è stata proprio quella di unire in un unico pensiero le diverse teorie che riguardano questo tipo di problema; è un argomento ancora poco trattato che non trova ancora una soluzione che si possa considerare unanime. In ogni caso, tale problema è di particolare interesse in molti campi di applicazione, in quanto gli acciai inossidabili sono spesso utilizzati in ambienti aggressivi con le caratteristiche appena descritte, sia in campo industriale che domestico.

Partendo dalle considerazioni fatte in questo lavoro di tesi, si potrebbe analizzare la resistenza alla corrosione per pitting di componenti in acciaio inossidabile che lavorano in questo tipo di condizione come i boiler, elettrodomestici generalmente utilizzati per la produzione d'acqua calda sanitaria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.-O.A. OLSSON, D. LANDOLT, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093.
- [2] T. BELLEZZE, A.M. QUARANTA, G. ROVENTI, R. FRATESI, *Metallurgia italiana* 101 (2009) 59.
- [3] A.I. ASPHAHANI, *Metal Handbook*, 9th ed., ASM International, vol.13 (1987) 550.
- [4] D. A. Jones, “Principles and prevention of corrosion, Prentice-Hall International, NJ, USA.” p. Prentice-Hall International, NJ, USA, 1996.
- [5] P. V. Code, “Sandvik SAF 2205 (Tube and pipe , seamless),” *Data Sheet*, vol. 2205, pp. 1–17, 2013.
- [6] V. Sannio, “N O R M A C O,” 2009.
- [7] ASTM Norma G 150, “Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels,” *Astm G 150*, vol. 99, no. Reapproved, pp. 1–13, 2004, doi: 10.1520/G0150-18.2.
- [8] S. Steels, “Stainless Steels,” 1915.
- [9] E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, “Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 263–275, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.06.011.
- [10] P. Ernst and R. C. Newman, “Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 927–941, 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00133-0.

- [11] L. Jinlong and L. Hongyun, "Effect of Temperature and Chloride Ion Concentration on Corrosion of Passive Films on Nano/Ultrafine Grained Stainless Steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 12, pp. 4223–4229, 2014, doi: 10.1007/s11665-014-1227-x.