



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**  
**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di laurea triennale di Ingegneria Meccanica

**“Indagine sulla resistenza a corrosione localizzata di un acciaio ferritico in soluzioni neutre di cloruri mediante polarizzazioni anodiche cicliche ”**

**“Study on the localized corrosion resistance of a ferritic stainless steel in neutral chloride solutions by means of cyclic anodic polarizations”**

Relatore: Chiar.mo  
Prof. **Tiziano Bellezze**

Tesi di Laurea di:  
**Giovanni Tittarelli**

**A.A. 2020/ 2021**

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1: CARATTERISTICHE E RESISTENZA A CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI</b>	<b>2</b>
1.1 INTRODUZIONE	2
1.2 ACCIAI INOSSIDABILI	2
1.2.1 CLASSIFICAZIONE E DESIGNAZIONE	2
1.2.2 ACCIAI INOSSIDABILI FERRITICI	5
1.3 CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI	9
1.3.1 ASPETTI TERMODINAMICI	12
1.3.2 ASPETTI CINETICI	17
1.4 FORME DI CORROSIONE AD UMIDO	23
1.4.1 PITTING	24
1.4.2 CREVICE	28
1.4.3 STRESS CORROSION CRACKING	29
<b>CAPITOLO 2: METODO SPERIMENTALE</b>	<b>31</b>
2.1 INTRODUZIONE	31
2.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E DELLA CELLA ELETTROCHIMICA	32
2.3 ANALISI ELETTROCHIMICHE	36
2.4 MICROSCOPIA OTTICA	39
<b>CAPITOLO 3: RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE</b>	<b>41</b>
3.1 ANALISI DELLE CURVE DI POLARIZZAZIONE E DEI POTENZIALI CARATTERISTICI	41
3.2 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO	46
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>52</b>



## Introduzione

Il progresso nella produzione delle tubazioni per lo scambio termico nei boiler domestici ha portato a sostituire il tradizionale rame con gli acciai inossidabili, leghe di ferro e carbonio con il contenuto minimo di cromo al 10,5 % [1]. Proprio l'alto tenore di quest'ultimo e la presenza di altri elementi, come molibdeno, azoto, titanio e niobio, rendono questa famiglia di acciai funzionale sia per applicazioni dove prevale la resistenza a corrosione, grazie al film di passivazione formato prevalentemente dal cromo a protezione del materiale, sia per la necessità di caratteristiche meccaniche e fisiche avanzate.

Gli acciai inossidabili ferritici, a struttura cubica a corpo centrato, hanno una lavorabilità relativamente bassa e per questo motivo subiscono un trattamento termico di ricottura per aumentarne la duttilità. La minore lavorabilità viene risolta assottigliando la sezione di materiale e riducendolo in lamiera: per questo motivo sono i favoriti per la creazione di tubazioni per scambiatori di calore; inoltre, avendo costi contenuti ed essendo immuni alla corrosione sotto sforzo grazie alla mancanza del nickel in lega, costituiscono un'ottima alternativa agli austenitici [2], [3]. Vengono impiegati anche per la produzione di utensili domestici come coltelleria e posate, ma anche come rivestimento nei motori per veicoli e in frigoriferi e lavatrici [3].

Il processo di produzione dei tubi per lo scambio termico consiste in varie lavorazioni (piegatura a freddo, saldatura, ricottura e calandratura) che provocano delle alterazioni microstrutturali nel materiale. La ricottura si rende necessaria per eliminare le tensioni interne residue apportate principalmente dal processo di piegature della lamiera e di saldatura longitudinale per l'ottenimento dei tubi.

Lo studio è stato effettuato in collaborazione con un'azienda che ha riscontrato corrosione localizzata su alcuni scambiatori di calore in condizioni di servizio reali e si è incentrato sull'influenza della temperatura di ricottura del materiale perché è un parametro che può essere controllato all'interno del processo di produzione.

Nello specifico, in questo lavoro di tesi sono stati analizzati campioni di acciaio ferritico tipo 441 per realizzare gli scambiatori di calore, sottoposti e non sottoposti a processo di ricottura a 900 °C, dopo la fase di saldatura.

# **Capitolo 1: Caratteristiche e resistenza a corrosione degli acciai inossidabili**

## **1.1 Introduzione**

Per acciai inossidabili si intendono quelle leghe ferro-cromo o ferro-cromo-nichel con contenuto di cromo che vanno dal 12 % al 30 % e di nichel dallo 0 % al 35 %, la cui caratteristica principale è la resistenza a corrosione. Tale particolarità è dovuta proprio al cromo che permette, in presenza di ambiente ossidante, la “passivazione” del materiale, quindi la formazione di uno strato sottile dell’ordine dei nanometri di ossido di cromo non poroso che protegge la lega dall’ambiente esterno, bloccando il fenomeno della corrosione. La pellicola protettiva si crea spontaneamente ed all’istante, riesce ad autorigenerarsi se lesionata e risulta essere aderente al materiale sottostante con caratteristiche meccaniche simili.

Il tenore di cromo specificato è necessario per mantenere stabile e omogeneo il film di passivazione. Sono presenti in lega anche altri elementi che hanno delle funzioni specifiche come: il nichel, che migliora la resistenza a corrosione in ambiente ossidante, la duttilità e la formabilità in opportune concentrazioni, il molibdeno, responsabile di una maggiore resistenza a corrosione da cloruri, e l’alluminio, che riesce a preservare l’acciaio dalla scagliatura ad alte temperature; seguono anche titanio, niobio, vanadio, tantalio, rame, azoto, tungsteno, manganese e silicio.

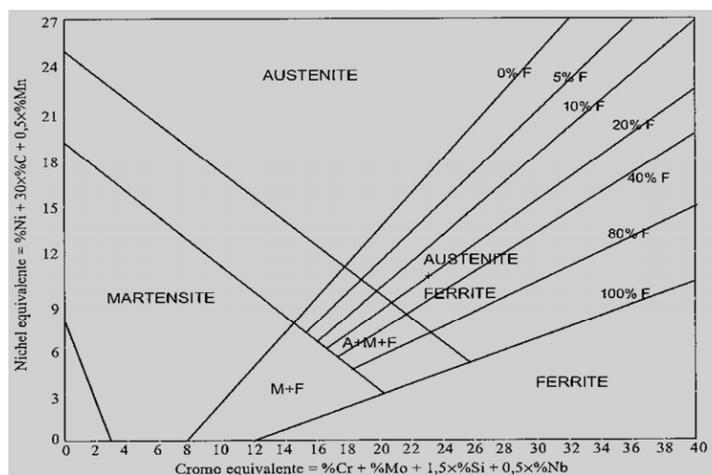
## **1.2 Acciai inossidabili**

### **1.2.1 Classificazione e designazione**

Gli elementi aggiunti in lega appartengono a due categorie principali: gli austenitizzanti (nichel, carbonio, azoto, manganese e rame) che allargano il campo di esistenza dell’austenite o ferro  $\gamma$  e restringono il campo della ferrite, ed i ferritizzanti (cromo, molibdeno, silicio, titanio, niobio, tantalio e alluminio) che limitano il campo austenitico ampliando quello della ferrite  $\alpha$ . Attraverso la variazione dei principali elementi in lega è possibile ottenere a temperatura ambiente microstrutture diverse che saranno alla base della classificazione, infatti gli acciai inossidabili si possono suddividere in 5 macro famiglie:

- ferritici;
- austenitici;
- martensitici;
- duplex o bifasici;
- indurenti per precipitazione (PH).

Ogni elemento ha un diverso peso nel modificare il diagramma di stato; quindi, si utilizza il diagramma di Schaeffler (Fig. 1.1) che riporta sulle ascisse la quantità di cromo equivalente e sulle ordinate il nichel equivalente calcolati con delle formule specifiche in cui ad ogni elemento viene attribuito il proprio peso [4].



**Fig. 1.1:** diagramma di Schaeffler.

Conoscendo la composizione chimica è possibile ottenere una prima indicazione sulla resistenza a corrosione localizzata grazie ad un indice che prende il nome di PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), ricavabile nella forma più semplice come:

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + k (\%N)$$

dove k è pari a 16 per i Duplex, 30 per gli austenitici e 0 per i ferritici.

Più il PREN è elevato e migliore sarà la resistenza alla corrosione localizzata. Per esempio, per valori superiori a 40 ci si aspetta un'ottima resistenza in ambiente marino.

I sistemi di designazione degli acciai inox consentono la loro identificazione. Le classificazioni più utilizzate per gli acciai inossidabili sono la SAE (Society of Automotive Engineers) e l'AISI

(American Iron and Steel Institute), quest'ultima composta da tre cifre con possibile aggiunta di una lettera [5].

La prima cifra indica la classe dell'acciaio:

- serie 2XX – acciaio austenitico al cromo-nichel-manganese;
- serie 3XX – acciaio austenitico al cromo-nichel e cromo-nichel-molibdeno;
- serie 4XX - acciai ferritici o martensitici al cromo;
- serie 5XX - acciaio martensitico al cromo medio;
- serie 6XX - acciaio indurente per precipitazione al cromo.

Le seconde due cifre non si riferiscono obbligatoriamente alle caratteristiche del materiale, ma possono avere semplicemente il fine di distinguerne un tipo da un altro.

Tra le lettere ci possono essere:

- “L” (Low Carbon) per la bassa percentuale di carbonio;
- “N” per la presenza di azoto disciolto nella lega;
- “Ti” per la presenza di titanio.

L'unificazione ha lo scopo di limitare la molteplicità dei tipi e delle prescrizioni con evidenti vantaggi, anche economici, sia per i produttori sia per gli utilizzatori di acciai inossidabili. Esistono a questo proposito non solo organizzazioni nazionali, ma anche internazionali e comunitarie.

L'organismo mondiale più rappresentativo è l'ISO (International Standardisation Organisation), al quale è demandato il compito di emanare norme di tipo mondiale alle quali dovrebbero ispirarsi poi le singole unificazioni comunitarie e nazionali. Nel settore specifico degli inossidabili, la ISO ha attualmente la norma designata ISO 683/XIII-86. Ogni Paese industrializzato ha realizzato un corpo di norme gestite dal proprio Ente di Unificazione Nazionale, per quanto riguarda la nuova normativa europea (Norme Europee – EN) essa viene definita da apposite commissioni dei 18 Paesi aderenti ed è vincolante per i Paesi membri che la devono obbligatoriamente recepire e applicare designandola con la sigla EN preceduta dalla sigla dell'Ente Unificatore Nazionale (per l'Italia UNI – EN). La norma principale che tratta il settore dei prodotti d'acciaieria di acciaio inossidabile è la UNI-EN 10088 edizione 1997 il cui contenuto si articola in tre parti:

- UNI-EN 10088-1: contiene l'elenco degli acciai inossidabili con composizione chimica e caratteristiche fisiche e, in appendice, la descrizione dei tipi o famiglie;

- UNI-EN 10088-2: ha lo scopo di specificare le condizioni tecniche di fornitura di lamiere e nastri a caldo e a freddo oltre a fornire ampi riferimenti normativi. Le condizioni tecniche definiscono e unificano dimensioni e tolleranze, dati per l'ordinazione, prescrizioni sulle modalità di fabbricazione, controlli, prove e prelievi di provini, procedure di marcatura e, in appendice, forniscono indicazioni tecniche per la fornitura a caldo e i trattamenti termici;
- UNI-EN 10088-3: contiene gli stessi elementi.

### **1.2.2 Acciai inossidabili ferritici**

Si intendono per acciai inossidabili ferritici quelle leghe ferro-cromo-carbonio che non posseggono i punti critici  $A_1$  e  $A_3$  e non sono quindi induribili con trattamento di tempra, in quanto racchiudono una quantità di cromo tra 11% e 30% e di carbonio inferiore allo 0,2%.

Osservando il diagramma ternario di un Fe-Cr-C in Fig. 1.2 [6] per un tenore di cromo del 17% si nota come a 800-900 °C ci sia la scomparsa dell'austenite per far posto a temperatura ambiente in condizioni di equilibrio ad una struttura costituita da ferrite e carburi. Di particolare interesse è il fenomeno riguardante la possibile formazione di martensite dalla zona di esistenza di ferrite  $\delta$  e austenite per raffreddamenti rapidi, come nel caso delle saldature, che porterebbe ad una fragilità strutturale in caso di trattamento termico errato.

Le modificazioni apportate nel tempo alle composizioni chimiche degli acciai ferritici hanno comportato l'aggiunta di elementi ferritizzanti, come titanio e niobio, e contemporaneamente la limitazione della concentrazione di quelli austenitizzanti, primi fra tutti carbonio e azoto, con il fine di ottenere una matrice ferritica stabile. Si è arrivati così a un tipo di acciai ferritici con tenori estremamente bassi di carbonio e azoto, noti come ELI (Extra Low Interstitial).

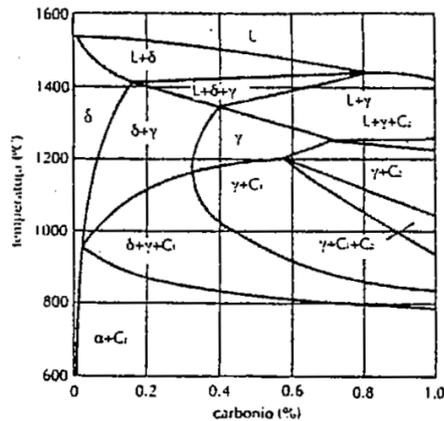


Fig. 1.2: sezione di diagramma ternario Fe-Cr-C con tenore di cromo al 17%.

Mantenendo i tenori di cromo inferiori ai tenori medi, si ottiene un aumento della saldabilità, della tenacità, della durezza a scapito però della resistenza a corrosione.

Per migliorare la saldabilità, e permetterne al contempo l'impiego senza ulteriori trattamenti termici, è stata messa appunto una modificazione (430 Ti) con un contenuto di titanio sei volte maggiore del contenuto di carbonio. Dato il notevole potere ferritizzante del titanio, diminuisce altresì il pericolo della formazione di piccole percentuali di martensite ai bordi dei grani in seguito al rapido raffreddamento dopo la saldatura.

Qualora la resistenza alla corrosione fosse il requisito principale richiesto, è conveniente mantenersi sui limiti massimi di cromo, sebbene ciò comporti una diminuzione della tenacità dell'acciaio. Per competere in ambienti corrosivi anche con i tipi austenitici, sono state messe a punto delle modificazioni del tipo 430 con aggiunta di molibdeno o niobio o entrambi. Il niobio ha la particolare funzione di contenere le deformazioni durante le lavorazioni a freddo.

L'aggiunta di elementi stabilizzanti come titanio, niobio o zirconio negli acciai inossidabili ferritici ha la funzione di:

- rendere la struttura completamente ferritica;
- inibire la precipitazione dei carburi di cromo evitando così la decromizzazione ai bordi dei grani e i conseguenti pericoli di resistenza alla corrosione;
- modificare la natura e la forma dei precipitati e delle inclusioni non metalliche.

L'aggiunta di zolfo ed eventualmente di selenio e fosforo (AISI 430F) ne migliora la lavorabilità alle macchine utensili, senza influenzare in modo apprezzabile le proprietà meccaniche e fisiche ad eccezione della saldabilità.

L'AISI 446, contenendo la percentuale di cromo maggiore di tutti gli altri tipi (Tab 1.1 [6]), è quello che fornisce prestazioni migliori sia dal punto di vista della corrosione che della

resistenza all'ossidazione alle alte temperature [6]. L'AISI 442 ha delle proprietà intermedie ai tipi 430 e 446.

Il pericolo maggiore degli acciai inossidabili ferritici è l'ingrossamento del grano a causa dell'elevata diffusività degli atomi nella cella CCC, che si verifica quando tali materiali vengono riscaldati a temperatura superiore agli 850 °C.

**Tab. 1.1:** composizione chimica media di alcuni acciai inossidabili ferritici.

Tipo AISI	Sigla UNI più prossima	Analisi chimica (*)		
		C %	Cr %	Altri %
405	X 6CrAl 13	0,06	13	Al = 0,20
409	-	0,05	11	Ti = 6 × C <sub>min</sub>
430	X 8Cr17	0,08	17	-
430 F	X 10CrS17	0,10	17	Mo = 0,60
442	-	0,15	20	-
446	X 16Cr26	0,16	26	N ≤ 0,25

(\*) Lo zolfo e il fosforo (ad esclusione del tipo 430 F per il quale S ≥ 0,15% e P ≤ 0,06%) sono rispettivamente: S ≤ 0,030%; P ≤ 0,040%. Per tutti i tipi Si ≤ 1,00% e Mn ≤ 1,00%.

La mancanza dei punti critici negli acciai inossidabili ferritici fa sì che non sia possibile né la tempra né la ricottura propriamente detta; pertanto, si può eseguire solo un trattamento di ricristallizzazione che permette di ottenere le migliori caratteristiche meccaniche di resistenza alla corrosione e duttilità mediante eliminazione delle tensioni interne provocate dalle precedenti lavorazioni a freddo e dalle saldature. Per quanto riguarda le temperature da raggiungere, esse possono variare nell'intervallo da 760 a 960 °C per una fino a due ore, a seconda delle dimensioni del pezzo. Il raffreddamento può avvenire in aria oppure in acqua. Occorre però operare in modo da evitare di sostare durante il raffreddamento a temperature comprese fra i 400 e i 570 °C in quanto questi acciai sono suscettibili al fenomeno della fragilità da rinvenimento.

Non solo gli acciai inossidabili ferritici non sono induribili con trattamenti termici, ma anche con deformazioni plastiche a freddo si realizzano aumenti delle caratteristiche resistenziali inferiore a quello degli acciai inossidabili austenitici [6].

La solubilizzazione è, invece, un trattamento termico (800-900°C) seguito da un rapido raffreddamento, solitamente in acqua, che consente la dissoluzione e l'assorbimento delle seconde fasi e dei carburi della matrice.

La resistenza alla corrosione risulta in generale migliore rispetto a quella degli acciai martensitici. Gli acciai ferritici hanno un buon grado di protezione agli agenti atmosferici, anche

per quanto riguarda i tipi a minor contenuto di cromo, come il 405 e il 409, mentre il 430 viene anche impiegato in presenza di acidi mediamente ossidanti come pure quelli organici, nonché a contatto con i cibi.

A differenza degli austenitici, gli acciai ferritici non contengono nichel al loro interno e pertanto sono molto più resistenti al fenomeno di stress corrosion cracking (SCC) e sono più economici, soprattutto la famiglia dei cosiddetti superferritici. Modeste aggiunte di altri elementi di lega permettono di migliorare alcune caratteristiche: molibdeno per la resistenza alla corrosione per pitting e niobio e titanio per contrastare la corrosione intergranulare.

La temperatura di transizione duttile fragile attorno ai  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a causa del reticolo cristallino cubico a corpo centrato, non rende gli acciai ferritici adatti ad essere impiegati alle basse temperature, in quanto avviene il repentino passaggio da rotture tenaci a rotture fragili. Il fenomeno assume particolare rilevanza all'aumentare dello spessore dei pezzi, proprio per la minore attitudine alla deformabilità plastica dei particolari di grosse dimensioni. Altri fattori che influenzano il passaggio dalla rottura duttile a quella fragile di questi acciai ferritici sono: le dimensioni del grano, il contenuto di elementi interstiziali e la presenza di fasi disperse.

Gli acciai inossidabili ferritici presentano una resistenza all'ossidazione (scagliamento) tanto maggiore quanto più elevato è il contenuto di cromo in lega. Il tipo AISI 430 può resistere in ambiente ossidante a temperatura di  $800\text{ o }850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , secondo che si tratti di impieghi continuativi o intermittenti, mentre il tipo 446 è tra gli acciai inossidabili che possono resistere fino a temperature di  $1100 - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

È opportuno notare che questa classe d'acciaio è particolarmente suscettibile ai fenomeni di infragilimento:

- da fase  $\sigma$  che si forma a bordo grano per stazionamenti a temperature comprese tra  $550\text{ e }750\text{ }^{\circ}\text{C}$  e infragilisce il materiale e diminuisce la resistenza a corrosione. Il trattamento di solubilizzazione elimina la fase intermetallica;
- dalla fase coerente  $\alpha'$  che si forma a  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$  a bordo grano e riduce la resilienza, la ricottura di ricristallizzazione ne permette il riassorbimento;
- dalla precipitazione di carburi e nitruri di cromo a bordo grano a circa  $980\text{ }^{\circ}\text{C}$  con conseguente peggioramento della resistenza a corrosione. Si può limitare il fenomeno diminuendo il contenuto di carbonio e azoto o aggiungendo formatori di carburi o nitruri come vanadio, niobio e titanio preservando il cromo.

A causa della loro struttura ferritica, questi acciai sono inoltre molto sensibili all'ingrossamento del grano, che si verifica nelle zone termicamente alterate dovute alle saldature, alle operazioni di deformazione plastica a caldo, ai trattamenti termici e agli impieghi continuativi alle alte temperature.

Per evitare l'ingrossamento del grano con conseguente sensibilizzazione a corrosione intergranulare, la saldatura negli acciai ferritici deve essere eseguita con dei provvedimenti:

- ricottura della zona termicamente alterata a 750-800 °C;
- utilizzo di acciai duplex come metallo d'apporto;
- impiego di acciai con Ti o Nb.

### 1.3 Corrosione degli acciai inossidabili

La corrosione dei metalli è detta anche antimetallurgia perché tende a riportare questi materiali allo stato in cui si trovano in natura, che è quello di combinazione con altri elementi, in particolare con l'ossigeno, dal quale sono estratti nei processi metallurgici mediante somministrazione di energia (elettrica, chimica o di calore) come schematizzato in Fig. 1.3 nel caso dell'acciaio [7].

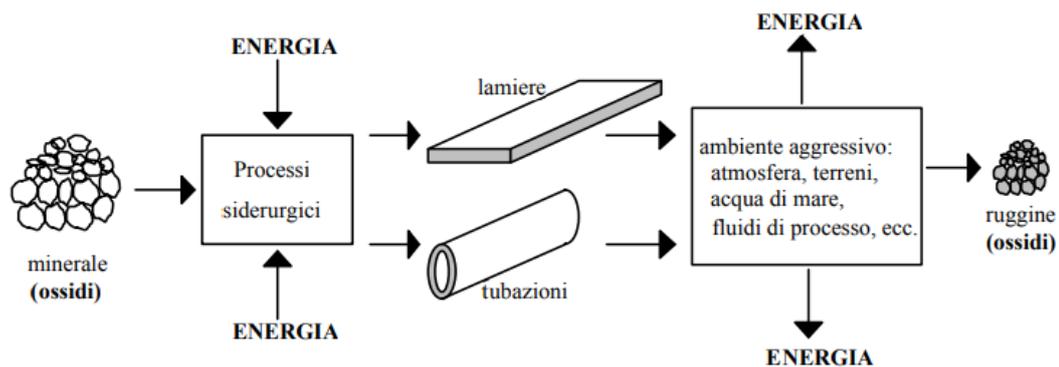


Fig. 1.3: il ciclo di metallurgia-antimetallurgia per l'acciaio.

In altre parole, i materiali metallici subiscono un fenomeno spontaneo di lento deterioramento causato dall'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Tale definizione si lega

tradizionalmente ai metalli, ma subiscono lo stesso corso anche altri materiali, come ad esempio i ceramici e i polimeri.

Esistono principalmente due tipi di corrosione: a secco o a umido.

La corrosione a secco, detta anche a caldo, avviene in assenza di umidità e con velocità sensibili solo ad alte temperature, attraverso un meccanismo chimico in cui il metallo si combina con l'ossigeno formando uno strato di prodotti della corrosione sulla superficie del metallo, solitamente ossidi del metallo. Differente è il meccanismo di natura elettrochimica della corrosione ad umido in cui partecipano come reagenti o prodotti sia specie chimiche nei processi anodico di attacco (ossidazione) del materiale metallico e catodico di riduzione di una specie chimica presente nell'ambiente, sia elettroni, in presenza di un elettrolita (acqua contenente ioni).

La corrosione a umido di un acciaio si può riassumere nella reazione di ossidoriduzione tra ferro e ossigeno in un mezzo acquoso che genera dei prodotti di corrosione. Un metallo a contatto con un elettrolita può essere considerato un elettrodo, definito come l'interfaccia metallo-soluzione elettrolitica attraverso cui avviene il passaggio di cariche elettriche di una o più reazioni elettrochimiche.

Il meccanismo che governa tale reazione elettrochimica di ossidoriduzione ha alla base la complementarità dei processi, i quali formano un circuito chiuso di cariche, ossia il passaggio di una corrente elettro-ionica (Fig. 1.4):

1. una semireazione anodica (ossidazione) all'interfaccia metallo-soluzione che rappresenta la corrosione del metallo e rende disponibili elettroni nella fase metallica:  
 $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2 e^-$ ;
2. il passaggio di elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere il sito dove avviene la semireazione catodica;
3. una semireazione catodica (riduzione) che utilizza gli elettroni dell'ossidazione del metallo per ridurre l'agente ossidante presente nel mezzo acquoso: nel caso di un ambiente acido è l'idrogeno con la reazione  $2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2^0$ , mentre per ambienti neutri e basici è l'ossigeno con le reazioni  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  e  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ;
4. il passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita ( $Fe^{+2}$ ,  $OH^-$ ) [7].

Nel caso di un ambiente neutro la reazione universale è:

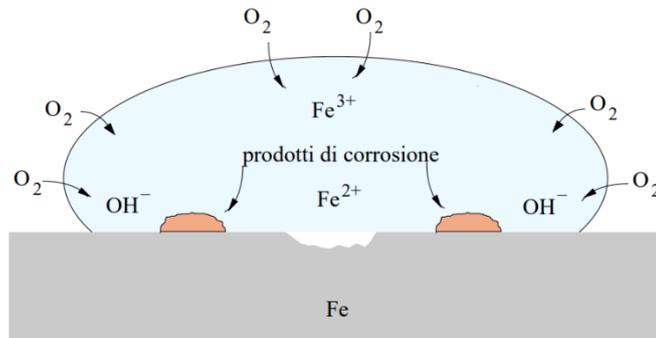
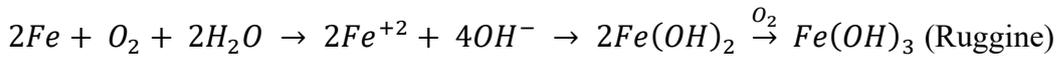
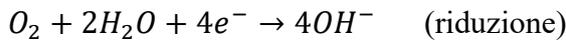
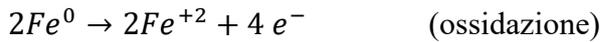


Fig. 1.4: schematizzazione processo di corrosione del ferro in ambiente neutro.

Questi quattro processi avvengono con la stessa velocità, per cui:  $I_a = I_c = I_m = I_{el} = I_{corr}$ , dove  $I_a$  è la corrente scambiata sulla superficie metallica in senso anodico,  $I_c$  la corrente scambiata sulla superficie metallica in senso catodico,  $I_m$  la corrente che passa all'interno del metallo dalla regione anodica a quella catodica,  $I_{el}$  la corrente che circola all'interno dell'elettrolita dalla regione catodica a quella anodica e chiude il circuito, infine  $I_{corr}$  la corrente di libera corrosione (Fig. 1.5).

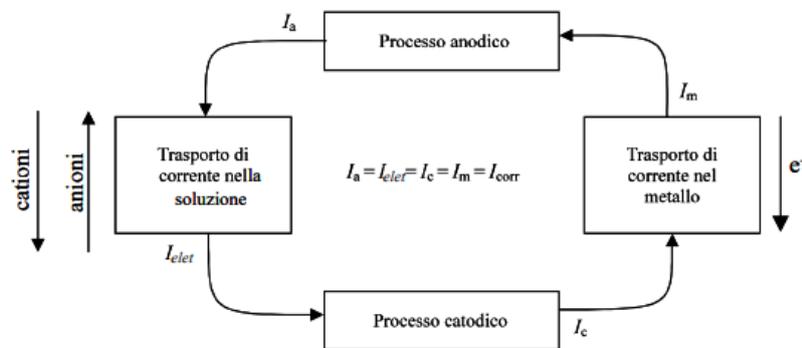


Fig. 1.5: schematizzazione del meccanismo elettrochimico del processo corrosivo.

Il metallo è sede contemporaneamente della semireazione anodica e catodica, per questo motivo viene chiamato elettrodo misto e la reazione totale si chiama corrosione, o corrosione microgalvanica, in quanto si formano a livello microscopico delle pile galvaniche. La teoria delle coppie locali basata sulle esperienze di Palmer ed Evans metteva in evidenza la presenza di eterogeneità quali impurezze o difetti metallurgici submicroscopici nella matrice metallica come aree anodiche e catodiche operanti con meccanismo elettrochimico. Nel 1938 Wagner e Traud esposero la teoria dei potenziali misti secondo cui il meccanismo rimane quello elettrochimico anche in assenza di eterogeneità, la velocità di ogni processo parziale anodico o catodico non dipende da quella degli altri processi, ma solo dal potenziale, e la somma delle velocità dei processi anodici uguaglia la somma delle velocità dei processi catodici (principio di conservazione della carica: gli elettroni prodotti devono pareggiare quelli consumati). La termodinamica è insufficiente per spiegare i fenomeni di corrosione perché le reazioni trattate sono molteplici e irreversibili (non all'equilibrio) e non permette di conoscere la velocità del processo corrosivo, per cui è necessaria l'applicazione della cinetica.

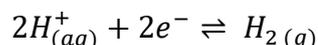
### 1.3.1 Aspetti termodinamici

Per un sistema nel quale si possa produrre una modificazione chimica, in particolare a causa di un processo di corrosione, si definisce energia libera una funzione di stato  $G$  la quale con la sua diminuzione ( $-\Delta G$ ) al procedere della reazione misura il lavoro motore disponibile per il prodursi di tale processo. L'esistenza di un lavoro motore positivo ( $-\Delta G > 0$  e quindi  $\Delta G < 0$ ) è condizione necessaria per lo svolgimento spontaneo di una reazione. La valutazione concreta della variazione di energia libera  $\Delta G$  associata ad una qualsiasi reazione è valutabile dai potenziali delle semireazioni. Tali potenziali sono calcolabili grazie all'equazione di Nernst che, per una generica semireazione RedOx  $a Ox + ze^- \rightarrow b Red$ , vale:

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{R T}{z F} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

dove  $E_{eq}$  è il potenziale di equilibrio della semireazione,  $E_{eq}^{\circ}$  il potenziale standard di equilibrio della semireazione,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}$  costante universale dei gas,  $T = 298,15 \text{ K}$  temperatura assoluta che corrisponde a quella a cui è stato calcolato  $E_{eq}^{\circ}$ ,  $z$  le moli di elettroni scambiati nella semireazione,  $F = 96490 \text{ C mol}^{-1}$  costante di Faraday corrispondente alla carica di una mole di elettroni,  $[Ox]$  e  $[Red]$  corrispondono alle concentrazioni rispettivamente della specie ossidata e di quella ridotta, mentre gli esponenti  $a$  e  $b$  sono i coefficienti stechiometrici.

$E_{eq}^{\circ}$  si determina grazie all'elettrodo standard a idrogeno (SHE) composto da un cilindro cavo di platino platinato, cioè ricoperto da un deposito di platino spugnoso per aumentarne la superficie specifica, immerso in una soluzione 1 M in ioni  $H^{+}$  sul quale viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso alla pressione atmosferica e a  $T = 298,15$  K. La reazione redox alla base di questo elettrodo è:



Ovviamente, applicando l'equazione di Nernst, si ricava un potenziale  $E_{eq}$  nullo. Per la misura del potenziale si preferisce utilizzare elettrodi di riferimento più resistenti, economici e di facile realizzo dei quali si conosce il potenziale riferito a quello standard a idrogeno come, per esempio, gli elettrodi a solfato mercurioso ( $E_{eq} = + 0,655$  V vs SHE), a calomelano saturo ( $E_{eq} = + 0,241$  V vs SHE), a rame/solfato di rame ( $E_{eq} = + 0,318$  V vs SHE), oppure ad argento/cloruro di argento ( $E_{eq} = + 0,200$  V vs SHE). La caratteristica fondamentale di un elettrodo di riferimento è che possenga un potenziale determinato e stabile, indipendente dall'intensità di corrente che attraversa la cella elettrochimica in cui è inserito (idealmente non polarizzabile).

I potenziali standard e l'energia libera di Gibbs sono legati dall'equazione:

$$\Delta G = -z F \Delta E = -z F (E_{catodo} - E_{anodo})$$

con  $\Delta G$  variazione dell'energia libera della reazione elettrochimica,  $z$  numero di moli di elettroni,  $F$  costante di Faraday e  $\Delta E$  differenza di potenziale tra catodo e anodo espressa in Volt (per anodo si intende l'elettrodo in cui avviene il processo anodico e per catodo l'elettrodo dove avviene il processo catodico).

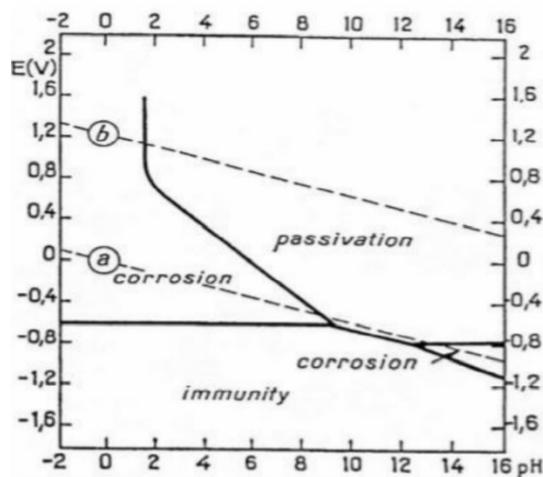
Come affermato in precedenza, ad una variazione di energia libera negativa, quindi una differenza di potenziale positiva, corrisponde una reazione spontanea. Di conseguenza le coppie redox hanno un comportamento facilmente prevedibile in base ai potenziali standard delle loro semireazioni.

In base ai potenziali standard si può ricavare la serie elettrochimica degli elementi, la quale può essere tradotta per i metalli in una scala di nobiltà, dove per nobiltà termodinamica si intende la tendenza dell'elemento a cedere elettroni (Tab. 1.2). Potenziali crescenti corrispondono a nobiltà crescente in quanto il materiale avrà sempre meno la tendenza ad ossidarsi (ossidanti), viceversa, per potenziali più bassi si avranno materiali riducenti che cedono facilmente elettroni e saranno più soggetti a corrosione.

**Tab. 1.2:** serie dei potenziali standard dei diversi elementi a 25°C (vs SHE).

Sistema	$E_{\text{vs. NHE}} \text{ (V)}$	Sistema	$E_{\text{vs. NHE}} \text{ (V)}$
Li / Li <sup>+</sup>	-3.045	Co / Co <sup>2+</sup>	-0.277
Ca / Ca <sup>2+</sup>	-2.870	Ni / Ni <sup>2+</sup>	-0.250
Na / Na <sup>+</sup>	-2.714	Mo / Mo <sup>3+</sup>	-0.200
Mg / Mg <sup>2+</sup>	-2.370	Sn / Sn <sup>2+</sup>	-0.136
Al / Al <sup>3+</sup>	-1.660	Pb / Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Ti / Ti <sup>2+</sup>	-1.630	H <sub>2</sub> / 2H <sup>+</sup>	0.000
Mn / Mn <sup>2+</sup>	-1.180	Cu / Cu <sup>2+</sup>	+0.337
Cr / Cr <sup>2+</sup>	-0.913	Cu / Cu <sup>+</sup>	+0.521
Zn / Zn <sup>2+</sup>	-0.762	Ag / Ag <sup>+</sup>	+0.799
Cr / Cr <sup>3+</sup>	-0.740	Pt / Pt <sup>2+</sup>	+1.190
Fe / Fe <sup>2+</sup>	-0.440	Au / Au <sup>3+</sup>	+1.500
Cd / Cd <sup>2+</sup>	-0.402	Au / Au <sup>+</sup>	+1.680

Marcel Pourbaix ha introdotto nel 1945 i diagrammi potenziale-pH (Fig. 1.6) che forniscono, al variare del pH, i potenziali di equilibrio delle reazioni elettrochimiche che possono aver luogo sui materiali metallici a contatto con soluzioni acquose, e che permettono, quindi, di precisare gli intervalli di pH e di potenziale in cui si può avere la passivazione dei metalli, cioè la separazione alla loro superficie di ossidi o di altri composti (a cui spesso è dovuta la loro resistenza); oppure quelli in cui può aver luogo la loro ossidazione (condizioni di possibile corrosione) o, infine, quelli in cui il fenomeno corrosivo è da escludere (condizioni di immunità).



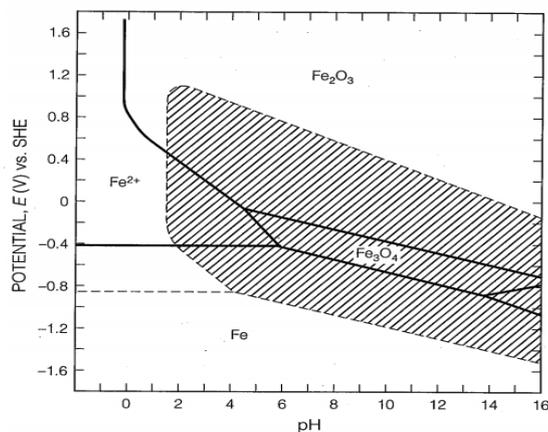
**Fig. 1.6:** diagramma di Pourbaix del ferro in forma semplificata

Il processo di passivazione spesso porta alla condizione di passività del materiale metallico, per cui il fenomeno della corrosione è fortemente bloccato e si ha l'annullamento della velocità di accrescimento del film passivante, il quale rimane sottile. Nelle condizioni di passività, sebbene

la velocità di corrosione sia ingegneristicamente irrilevante, non è nullo il potenziale elettrico a causa del fatto che il film passivante si dissolve e rigenera continuamente (equilibrio chimico dinamico). Per dare luogo a passività, il film passivante deve possedere le seguenti caratteristiche:

- compattezza, in modo da bloccare la diffusione degli agenti ossidanti;
- stabilità chimica, nelle condizioni ambientali prese in esame;
- spessore molto sottile, in genere intorno ai 50 Å, i film più spessi sono infatti meno compatti;
- uniformità, per ricoprire tutta la superficie del materiale metallico e non permettere agli agenti ossidanti di penetrare.

Il ferro riesce a passivarsi con degli ossidi inefficaci, a differenza del cromo che invece crea un sottile strato compatto e uniforme, per questo motivo gli acciai inossidabili hanno una resistenza a corrosione maggiore a pH neutro. Come si può notare in Fig. 1.7 [2], il cromo amplia notevolmente la zona di passività del ferro.



**Fig. 1.7:** sovrapposizione dei diagrammi di Pourbaix di ferro e cromo, la zona a righe è il campo di stabilità degli ossidi di cromo.

Le rette oblique indicate con le lettere “a” e “b” corrispondono alle condizioni di equilibrio delle semireazioni catodiche  $H^+/H_2$  (a) e  $O_2/OH^-$  (b). Il diagramma si divide di conseguenza in tre zone di stabilità: inferiormente dell’idrogeno, al centro dell’acqua e superiormente dell’ossigeno. Al di sotto della retta “a” avviene la riduzione dell’idrogeno, al di sotto della retta “b” si realizza la semireazione dell’ossigeno, mentre al di sopra di “b” il materiale non può essere ossidato da queste specie catodiche. Si può notare come la semireazione dell’ossigeno

avvenga sempre a potenziali di equilibrio più elevati rispetto a quella dell'idrogeno; perciò, l'ossigeno è più nobile e riesce ad ossidare un maggior numero di metalli.

Per l'utilizzo corretto dei diagrammi di Pourbaix è necessario tenere presenti alcuni limiti intrinseci:

- non possono fornire alcuna informazione sulla cinetica dei processi corrosivi, ossia la velocità di corrosione;
- si riferiscono a condizioni di equilibrio, a 25 °C, di metalli puri in presenza di acqua;
- non prendono in considerazione l'azione degli anioni presenti in soluzione: questi possono invece dar luogo a complessi che possono allargare i campi di corrosione.

La scala di nobiltà termodinamica si può rapportare al concetto di immunità del materiale, che però, in relazione agli ambienti in cui viene immerso, potrebbe anche sviluppare un film passivo compatto ed in grado di resistere alla corrosione; per questa regione, esistono delle scale di nobiltà pratica per degli ambienti corrosivi naturali specifici (Tab. 1.3).

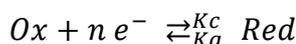
**Tab. 1.3:** scala di nobiltà termodinamica e pratica dei metalli.

NOBILTA' TERMODINAMICA		NOBILTA' PRATICA	
1	ORO	RODIO	1
2	IRIDIO	TANTALIO	2
3	PLATINO	ORO	3
4	RODIO	IRIDIO	4
5	PALLADIO	PLATINO	5
6	MERCURIO	TITANIO	6
7	ARGENTO	PALLADIO	7
8	RAME	MERCURIO	8
9	CARBONIO	ARGENTO	9
10	PIOMBO	STAGNO	10
11	NICHEL	RAME	11
12	COBALTO	ALLUMINIO	12
13	CADMIO	CROMO	13
14	FERRO	TUNGSTENO	14
15	STAGNO	FERRO	15
16	MOLIBDENO	NICHEL	16
17	TUNGSTENO	COBALTO	17
18	ZINCO	CARBONIO	18
19	TANTALIO	PIOMBO	19
20	CROMO	CADMIO	20
21	VANADIO	ZINCO	21
22	MANGANESE	MOLIBDENO	22
23	ALLUMINIO	VANADIO	23
24	TITANIO	MAGNESIO	24
25	MAGNESIO	MANGANESE	25

### 1.3.2 Aspetti cinetici

La sola conoscenza della variazione dell'energia libera di Gibbs non conferisce assoluta sicurezza che un processo corrosivo avvenga in un dato ambiente; infatti, esso potrebbe anche accadere, ma con velocità talmente minime da far risultare la corrosione irrilevante. La termodinamica non riesce quindi a definire certamente il comportamento dei materiali metallici, può solo dare un primo suggerimento, che però poi deve essere esaminato con la cinetica.

In condizioni di equilibrio dinamico i processi anodico e catodico, relativi alle generiche reazioni redox, avvengono contemporaneamente e alla stessa velocità. Presa una generica reazione:



si definiscono  $K_{catodica}$  e  $K_{anodica}$  come costanti di proporzionalità tra la velocità e la concentrazione delle specie chimiche interessate da riduzione o ossidazione.

Ponendo in una cella una soluzione elettrolitica senza specie ossidanti un elettrodo di riferimento ed un elettrodo di ferro, o di un qualsiasi materiale a comportamento attivo, entrambi attaccati ad un voltmetro per la misura del potenziale in condizioni di equilibrio per un sistema imperturbato, il potenziale misurato è quello di equilibrio, ma non si riesce a ricavare la corrente degli infiniti siti in cui avviene la redox:  $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{+2} + 2 e^-$ .

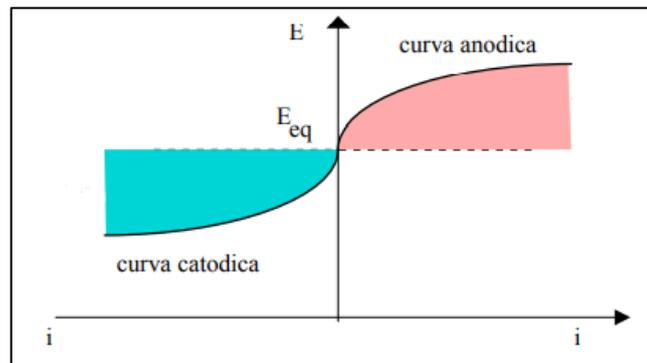
Per trovare il valore della corrente si polarizza il sistema in senso anodico e catodico con un potenziostato, immettendo una corrente esterna  $I_{ext} = I_a - |I_c|$  ed un elettrodo inerte per chiudere il circuito. Ad ognuna delle due semireazioni è associato un passaggio di cariche e quindi si avranno delle correnti parziali  $I_a$  e  $I_c$ . Se  $I_{ext} > 0$  ( $I_a > I_c$ ), la polarizzazione favorisce la semireazione anodica (corrosione) per cui  $E > E_{eq}$ , se  $I_{ext} < 0$  ( $I_c > I_a$ ), la polarizzazione promuove la semireazione catodica (protezione) per cui  $E < E_{eq}$ , se  $I_{ext} = 0$  il sistema è in equilibrio per cui  $E = E_{eq}$  e  $I_a = |I_c| = I_0$  corrente di libero scambio. In generale, si fa riferimento a densità di corrente  $i$  dividendo la corrente  $I$  per l'area  $A$  dell'elettrodo di metallo a contatto con la soluzione elettrolitica.

Mettendo in relazione i valori delle densità di correnti esterne  $i_{ext} = i$  con i potenziali misurati, si deduce una curva caratteristica della semireazione  $Fe^{2+}/Fe$  nel piano  $E$  vs  $i$ . Si definiscono le sovratensioni  $\eta$  anodiche e catodiche come la differenza tra il potenziale misurato alle varie densità di corrente e quello di equilibrio. La curva mostrata in Fig. 1.8 [7] può essere costruita

con un'equazione matematica  $F_{eq}$  riferita ad una generica semireazione relativa ad una generica specie chimica:

$$i_{ext} = i = F_{eq} (i_0, b_a, b_c, \eta)$$

con  $b_a$  e  $b_c$  parametri costanti corrispondenti ai coefficienti angolari rispettivamente del ramo anodico e catodico del diagramma E vs  $\log|i|$ .



**Fig. 1.8:** curve potenziale/densità di corrente.

Evans riscrive  $F_{eq}$  in forma logaritmica (E vs  $\log|i|$ ) e con la legge di Tafel:

$$\eta = a + b \log |i|$$

si mette in relazione la sovratensione di attivazione del processo elettrochimico del ferro con il logaritmo della densità di corrente esterna somministrata al sistema e si descrive ognuno dei due rami con due rette. Si ricava in questo modo, all'intersezione tra tali rette, il logaritmo della corrente di libero scambio della redox  $Fe^{2+}/Fe$  (Fig. 1.9 [7]).

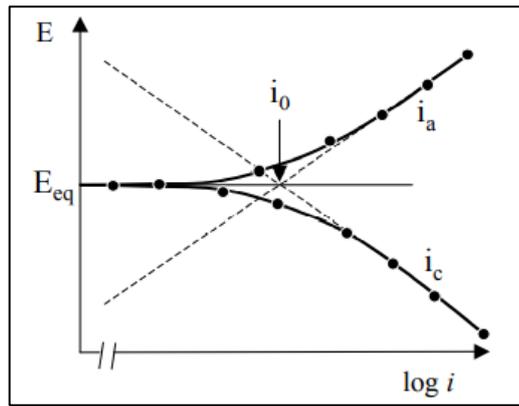


Fig. 1.9: curve potenziale/logaritmo della densità di corrente.

Bisogna precisare che il potenziale di equilibrio  $E_{eq}$  è un parametro termodinamico indipendente dal metallo, mentre la sovratensione  $\eta$  è un parametro cinetico che dipende dalla natura del metallo.

Passando ad un sistema misto in cui due semireazioni avvengono contemporaneamente all'interfaccia di un elettrodo, si nota come esse si turbino mutuamente senza somministrazione di corrente esterna e raggiungano un potenziale stabile di corrosione  $E_{corr}$  relativo ad una densità di corrente di libera corrosione  $i_{corr} = i_a = |i_c|$ . Dal grafico in Fig. 1.10 si possono ricavare tali valori unendo la parte anodica della curva della specie riducente, in questo caso il ferro, con la parte catodica della curva della specie ossidante, l'ossigeno in ambiente neutro o basico e l'idrogeno in ambiente acido, e trovando l'intersezione tra le due rette, che seguono una legge simile a quella di Tafel, corrispondente a  $(i_{corr}; E_{corr})$  [7]. Si definisce la polarizzazione  $\varepsilon$  come la differenza tra il potenziale misurato e il potenziale di corrosione (in analogia alla sovratensione).

Si applica la legge di Ohm in corrispondenza della zona lineare in cui la polarizzazione  $\varepsilon$  è proporzionale alla densità di corrente  $i$  per  $E \rightarrow E_{corr}$ :

$$\varepsilon = \frac{B}{i_{corr}} i = R_p i$$

con  $R_p$  resistenza di polarizzazione in relazione con la densità di corrente di libera corrosione  $i_{corr}$  e il  $B$  coefficiente proveniente dalla teoria di Stern-Geary in funzione dei coefficienti angolari  $b_a$  e  $b_c$  dei rami anodico e catodico,  $i$  è la densità di corrente misurata.

Da tale formula si trova  $i_{corr}$  e si può ricavare la massa andata in soluzione per corrosione e la velocità:

$$m = \frac{I_{corr} t a}{n F}$$

con  $I_{corr}$  la corrente di libera corrosione,  $t$  il tempo,  $a$  il peso atomico,  $n$  il numero di equivalenti scambiati e  $F$  la costante di Faraday;

$$v_{corr} = \frac{m}{t A} = \frac{i_{corr} a}{n F}$$

con  $m$  la massa persa per unità di area per unità di tempo,  $t$  il tempo,  $A$  l'area interessata dalla corrosione e  $i_{corr}$  la densità di corrente di libera corrosione.

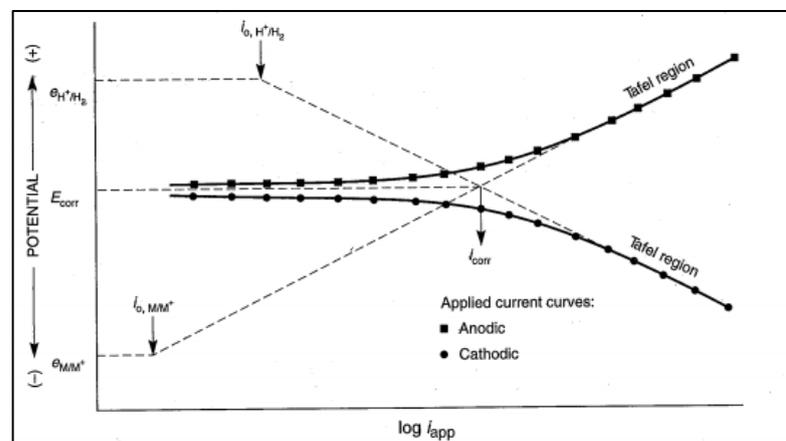


Fig. 1.10: curve potenziale/densità di corrente (applicata).

Di particolare interesse sono le curve caratteristiche di ossigeno (ramo catodico) e di un metallo a comportamento attivo-passivo (ramo anodico), come gli acciai inox.

La quantità di ossigeno presente nelle soluzioni acquose varia a seconda della loro natura e delle condizioni ambientali. L'ossigeno disciolto ( $O_2$ ) è una molecola non elettricamente carica, pertanto, la sua migrazione all'interno della soluzione non risente di nessun campo elettrico e dipende dai moti convettivi o dal gradiente di concentrazione. Come mostrato in fig. 1.11, abbassando il potenziale, a partire dal potenziale di equilibrio per l'ossigeno, si ha un primo tratto che segue l'andamento tipico della sovratensione di attivazione, poi la densità di corrente rimane costante (densità di corrente di diffusione limite  $i_L$ ) e non risente del potenziale dell'elettrodo, ma solo del gradiente di concentrazione tra l'ossigeno e la massa della soluzione e quella all'interfaccia elettrodo/soluzione. La corrente torna a crescere quando si raggiungono valori per i quali sia riduzione dell'idrogeno [7].

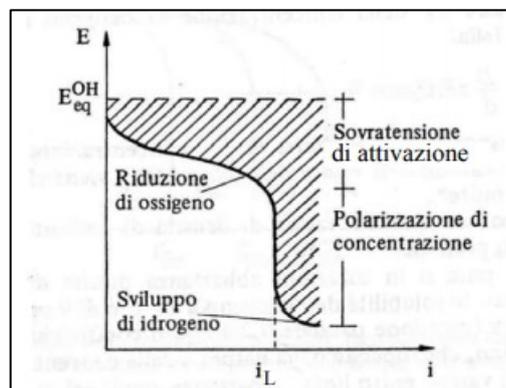
La corrente limite si può ricavare conoscendo  $n$ , numero di elettroni scambiati,  $D$ , coefficiente di diffusione,  $C_b$  e  $C_o$ , gradiente di concentrazione dalla soluzione (bulk) all'interfaccia con l'elettrodo, e infine  $\delta$ , spessore dello strato di diffusione:

$$i_L = n F D \frac{C_b - C_o}{\delta}$$

con  $F$  costante di Faraday.

Tra i fattori che aumentano il valore della corrente il limite dell'ossigeno vi sono:

- l'incremento del contenuto di ossigeno;
- l'agitazione della soluzione che porta ad una riduzione dello strato di diffusione  $\delta$ ;
- l'innalzamento della temperatura contribuisce fino a 60°C grazie ai moti convettivi della soluzione, poi la solubilità dell'ossigeno disciolto diminuisce fino ad arrivare ad ebollizione dove la concentrazione di specie gassose diventa nulla;
- la maggiore salinità dell'acqua provoca un aumento di conducibilità elettrica e della velocità di corrosione, con il limite che per alte concentrazioni di sali la solubilità dell'ossigeno diminuisce.



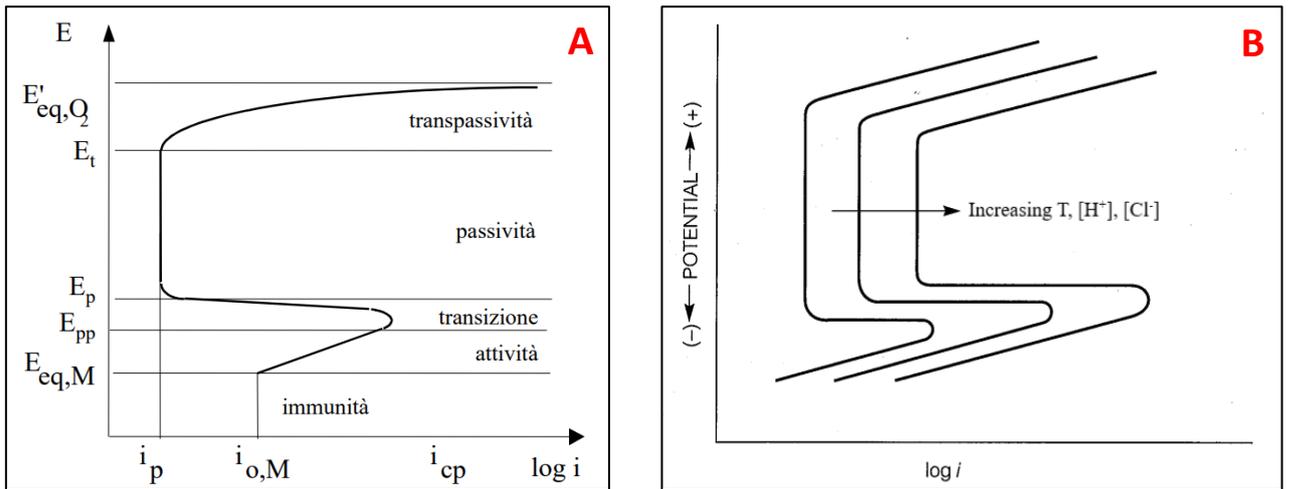
**Fig. 1.11:** caratteristica catodica del processo di riduzione di ossigeno.

Come osservato si può osservare in Fig. 1.12 (A), in una curva anodica di un materiale a comportamento attivo passivo si possono distinguere quattro zone cui corrispondono altrettanti comportamenti a corrosione:

- zona di immunità ( $E < E_{eq}$ ): il materiale non si corrode perché la sua tendenza è, nel caso in soluzione esistessero ioni del metallo, quella di depositarsi;

- zona di attività ( $E_{eq} < E < E_{pp}$ ): il metallo non si ricopre di strati protettivi e passa in soluzione. L'intervallo di potenziale è compreso tra il potenziale di equilibrio del metallo e un valore di potenziale corrispondente al massimo della densità di corrente anodica, chiamato potenziale di passivazione primaria,  $E_{pp}$ ; la massima densità di corrente scambiata dal metallo prima di entrare nella zona successiva è chiamata densità di corrente critica di passivazione  $i_c$ ;
- zona di transizione ( $E_{pp} < E < E_p$ ) compresa cioè tra il potenziale di passivazione primaria ( $E_{pp}$ ), e un valore del potenziale a partire dal quale la densità di corrente anodica cessa di diminuire potenziale di passività ( $E_p$ ). È la zona che porta alla formazione dei film superficiali;
- zona di passività per ( $E_p < E < E_{tr}$ ): è caratterizzata dalla bassissima velocità di dissoluzione del materiale metallico per la presenza del film superficiale protettivo, misurata dalla corrente di passività ( $i_p$ ). Questa velocità non varia o varia molto poco con il potenziale e risulta fino a  $10^{-6}$  volte inferiore a  $i_c$ . L'intervallo di passività è compreso tra  $E_p$  e un potenziale detto, a seconda dei casi, di transpassività o di sviluppo di ossigeno o di pitting;
- zona di transpassività o di pitting: si presenta ai potenziali più nobili allorché intervengono processi anodici concorrenti a quello di dissoluzione: ad esempio il processo di sviluppo di ossigeno, oppure la produzione di ioni a solubili più alta valenza o in presenza di cloruri in condizioni sufficientemente ossidanti cioè per potenziali superiori ad un valore detto di pitting ( $E_{pit}$ ) in corrispondenza alle quali il film passivo si perfora localmente e dà luogo ad un attacco localizzato [7].

Tre fattori che influenzano maggiormente la curva anodica di un metallo ci sono la temperatura, l'acidità e i cloruri; infatti, un accrescimento di questi agenti ambientali implica un minor intervallo di potenziale di passivazione ed un aumento delle correnti critica e di passivazione, limitando la capacità di creare un film di passivazione sul materiale. Tali effetti si manifestano con uno spostamento a destra ed uno schiacciamento della caratteristica anodica (Fig. 1.12 (B)) [2].



**Fig. 1.12:** caratteristica anodica di un materiale attivo-passivo (A) ed effetto dell'aumento di temperatura, acidità e cloruri sulla zona di passività (B).

## 1.4 Forme di corrosione ad umido

La natura elettrochimica della corrosione porta alla realizzazione di forme diverse di attacco in dipendenza della maggiore o minore tendenza alla localizzazione delle aree anodiche e catodiche e dalla densità di correnti che passano attraverso gli elementi galvanici. Ciò è determinato dal concorso di una serie di fattori metallografici, geometrici, meccanici ed ambientali il cui differente contributo crea le premesse per la realizzazione delle differenti forme di attacco. L'identificazione delle forme di corrosione è di assoluta necessità per la diagnosi delle cause che hanno determinato il processo corrosivo e può essere fatta in base alla seguente classificazione:

- **Generalizzata:** interessa tutta la superficie del metallo e si traduce in un assottigliamento più o meno veloce della parete metallica a contatto con l'elettrolita. Può essere uniforme o disuniforme;
- **Localizzata:** interessa parti limitate della superficie metallica e si realizza con formazione di cavità indicate con terminologie diverse: ulcere, crateri "pit" (penetranti o cavernizzanti), cricche (intergranulari o transgranulari, a seconda che seguano o non seguano come via preferenziale i bordi di grano);

- Selettiva: produce la dissoluzione preferenziale di parti determinate del metallo che per ragioni chimiche o metallografiche risultano più facilmente attaccabili. È a sua volta classificata in cristallografica, intergranulare, interdendritica.

In Fig. 1.13 sono illustrate le possibili morfologie che la corrosione umida può assumere.

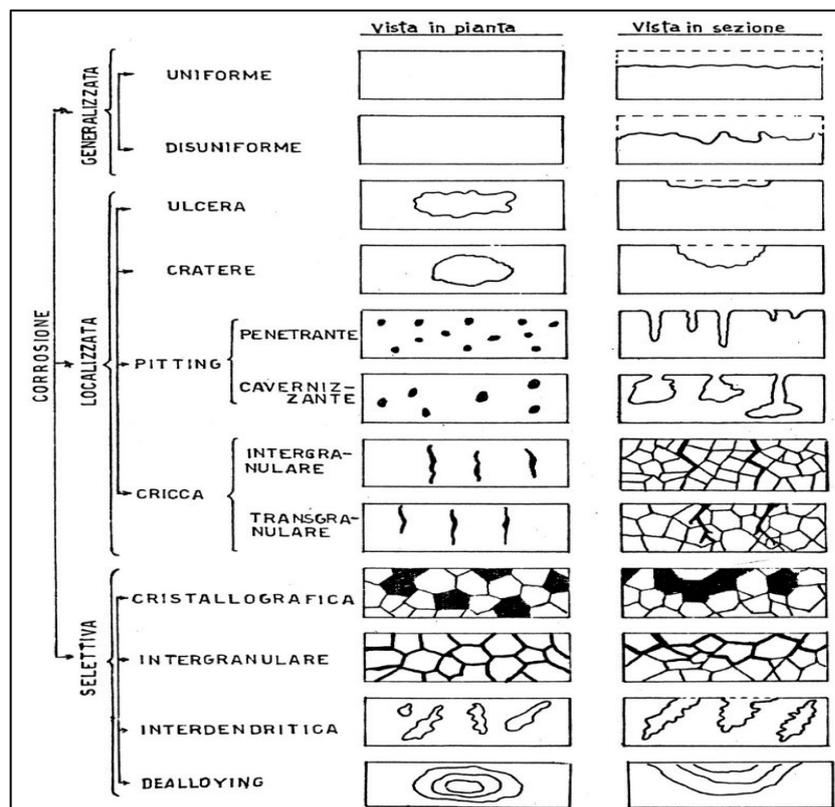


Fig. 1.13: morfologie di corrosione ad umido.

### 1.4.1 Pitting

Il 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 è dovuta dalla profondità delle cavità raggiunta in breve tempo, che provoca l'assottigliamento della sezione resistente e la messa fuori uso della struttura con una perdita di metallo esigua.

La morfologia dell'attacco può essere penetrante e cavernizzante. Nel caso di oggetti sollecitati meccanicamente, le cavità possono rappresentare il punto di partenza per la formazione di cricche che causano la rottura di schianto, di fatica e di tensocorrosione. La corrosione per pitting si presenta con l'utilizzo di materiali aventi comportamento attivo-passivo e la presenza

di ambienti corrosivi, che contengano ioni diretti alla rottura dello strato passivo (ioni cloruro), in particolare, soluzioni saline industriali e acque naturali contenenti ossigeno e ioni Cl<sup>-</sup>. L'acciaio inossidabile è un tipico esempio di un materiale a comportamento attivo-passivo.

Il fenomeno di pitting si svolge in due stadi: il primo di innesco e il secondo di propagazione. L'innesco avviene dopo un periodo di permanenza del materiale in un ambiente aggressivo ed è causato dall'intervento di anioni che distruggono il film passivo. Ha luogo in prossimità dei punti più deboli della superficie, con successiva rottura del film e formazione di composti non protettivi. Il materiale cerca di riformare lo strato protettivo, la velocità di corrosione è fluttuante e si genera il cosiddetto pit metastabile: il film di protezione si distrugge e rigenera continuamente senza danneggiarsi irreparabilmente. Il fenomeno del pit metastabile è causato dal mancato raggiungimento di densità di corrente e raggio critici affinché avvenga la transizione stabile del pit [8]. Superate le condizioni critiche, prosegue la propagazione con lo sviluppo e l'accrescimento del pit e la velocità di corrosione cresce rapidamente. Le condizioni di acidità che si formano all'interno del pit provocano un andamento autostimolante della reazione.

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, e l'area anodica, cioè quella interessata dalla corrosione, che corrisponde al punto in cui si ha la rottura del film protettivo. Ad un aumento del rapporto si ha un aumento della densità di corrente localizzata con conseguente aumento dell'effetto penetrante. All'interno del punto di nucleazione si ha un eccesso di carica positiva che viene compensato dall'arrivo di ioni cloruri negativi provenienti dall'esterno e caratterizzati da un'elevata mobilità. Gli anioni migrano all'interno del pit e causano un aumento dell'acidità per idrolisi acida che favorisce la dissoluzione del metallo. I prodotti di corrosione che si formano impediscono all'ossigeno di penetrare e ostacolano la ripassivazione del metallo, il quale viene danneggiato irreparabilmente (Fig. 1.14).

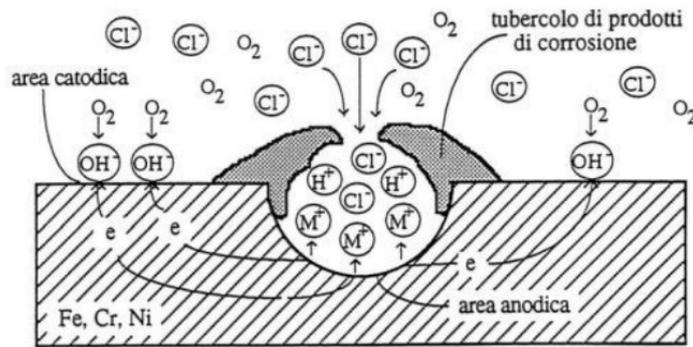


Fig. 1.14: meccanismo di crescita del pit.

Il pitting può essere favorito da diversi fattori come:

- soluzioni stagnanti, acide o neutre e con presenza di anioni come  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ;
- alta temperatura;
- finitura superficiale;
- presenza di depositi sulla superficie;
- rottura del rivestimento protettivo.

Come mostrato in Fig. 1.15, la presenza di ioni cloruro sposta la curva catodica dell'ossigeno più a destra e abbassa la curva anodica del materiale a comportamento attivo-passivo. L'intersezione tra i due rami, cioè il potenziale di libera corrosione, trasla dalla zona di passività a quella di transpassività.

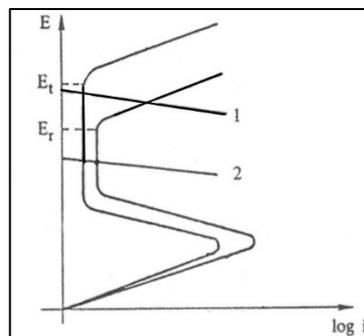


Fig. 1.15: caratteristiche anodiche di un materiale con comportamento attivo-passivo in presenza ed in assenza di cloruri: condizioni di attacco per pitting (1) e di passività (2).

La sensibilità di un metallo o di una lega al pitting può essere valutata da:

- potenziale di pitting ( $E_{pit}$ );
- potenziale di protezione o ripassivazione ( $E_{prot}$ );
- temperatura critica di pitting (CPT);
- misura del numero di pit per unità di area, perdita in peso, e se possibile diametro e profondità dei pit formati in un'appropriata soluzione standard;
- la più bassa concentrazione di cloruri che causa pitting.

La superficie di ogni materiale metallico o lega presenta qualche disomogeneità fisica o chimica che risulta più sensibile all'attacco in ambienti aggressivi in confronto al resto. Elementi di lega che migliorano la passività degli acciai inox (Cr e Mo) migliorano anche la resistenza al pitting, ma altri elementi quali inclusioni non metalliche, come i solfati, o seconde fasi precipitate sono punti favorevoli per l'innescò del pitting in leghe a base di ferro e/o nickel [9] [10].

Le disomogeneità chimiche della superficie influiscono sulle proprietà protettive del film passivo in modo maggiore rispetto ai difetti fisici, che comunque continuano a svolgere un ruolo importante nella resistenza a corrosione [11].

Come per le disomogeneità chimiche in questione, le seguenti caratteristiche inducono alla formazione di punti fragili nel film passivo [9]:

- il confine tra matrice metallica e inclusione non metallica dove esistono differenti coefficienti di dilatazione termica;
- confine tra matrice metallica e seconda fase precipitata che spesso ha la capacità di prendere dalla lega le componenti responsabili per la passività (impoverimento di Cr negli inox a causa della formazione dei carburi di Cr);
- inclusioni aventi una maggiore reattività chimica rispetto al metallo o lega stessa;
- bordi dei grani in cui sono segregati impurità;
- imperfezioni (graffi, fessure, seconda fase presente nel film);
- varie qualità di danni meccanici;
- interfaccia solido-liquido-gas;
- punti di uscita delle dislocazioni.

La morfologia dei pit è funzione della composizione dell'elettrolita all'interno del pit, delle condizioni in cui i prodotti di corrosione sono trasportati fuori e degli anioni aggressivi che vi

entrano [9]. La forma risultante del pit dipende se il processo è sotto controllo di attivazione o di diffusione [12].

## 1.4.2 Crevice

La corrosione interstiziale, o crevice, si manifesta in corrispondenza di interstizi di 0,025-0,1 mm (rivettature, filettature, guarnizioni). Al loro interno l'afflusso di ossigeno è ridotto perché risultano limitati sia il volume che la mobilità dell'elettrolita. L'assenza di moti diffusivi provoca la diminuzione dell'ossigeno e l'aumento della concentrazione degli anioni in soluzione che non rendono possibile la passivazione del materiale. Come mostrato in Fig. 1.16, si instaura una coppia galvanica che accelera il fenomeno corrosivo: la superficie esterna all'interstizio lavora nella zona di passivazione ad un potenziale più nobile (area catodica) rispetto alla superficie interna all'interstizio (area anodica). L'idrolisi acida all'interno degli interstizi accelera la corrosione.

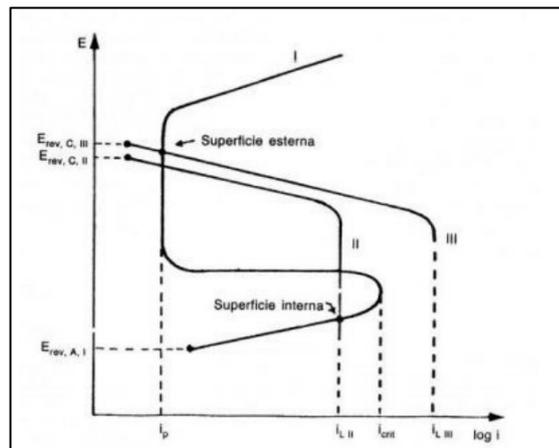


Fig. 1.16: comportamento del materiale all'interno e fuori dall'interstizio.

Gli interstizi possono avere origine anche dal depositarsi sulla superficie metallica di prodotti di corrosione o incrostazione di vario genere, nel qual caso si parlerà di corrosione sotto deposito.

I fattori che influenzano il crevice sono:

- Agitazione del fluido, grazie alla quale si ottiene una maggiore diffusione di ossigeno, rafforzando così le condizioni di passività e riducendo le probabilità di innesco;

- Conducibilità, la quale influisce sulle dimensioni delle caverne interstiziali; in particolare ad un aumento della conducibilità corrisponde un aumento delle dimensioni delle caverne;
- Temperatura, un suo aumento comporta l'indebolimento del film protettivo, favorendo la corrosione interstiziale;
- pH, responsabile della variazione del campo di passività del metallo.

Le condizioni ambientali che provocano pitting, promuovono anche il crevice, ma non è vero il contrario, infatti, il PREN di suscettibilità al crevice è sempre maggiore di quello riferito al pitting perché è un fenomeno che si instaura per potenziali più bassi.

### **1.4.3 Stress corrosion cracking**

Lo stress corrosion cracking (SCC), o tensocorrosione, consiste in un'azione congiunta tra sollecitazione meccanica di trazione e di un attacco corrosivo locale, che non permettono al film protettivo di ripassivarsi (Fig. 1.17). Senza la sollecitazione meccanica si avrebbero attacchi corrosivi morfologicamente differenti e meno pericolosi.

Le sollecitazioni possono essere di diversa natura: tensioni interne, dilatazioni termiche, tensioni di saldatura, deformazioni elastiche, carichi meccanici esterni. Una sollecitazione di compressione, che può essere generata per esempio da una pallinatura sulla superficie del metallo ha, invece, un'azione inibitrice. La SCC non avviene raramente in metalli puri, ma in molti sistemi a due componenti o multicomponenti (leghe), in cui ci sono maggiori probabilità di corrosione locali.

Le cricche che si formano nel materiale soggetto a SCC possono essere intergranulari, transgranulari, semplici o ramificate, mentre la parte rimanente della superficie metallica risulta esente da attacco. In ogni caso le cricche sono orientate in modo perpendicolare alla sollecitazione.

La suscettibilità degli acciai inox è governata dal contenuto di nichel: tenori intorno al 10% provocano una grande sensibilità a questo tipo di corrosione, che viene quindi evitata utilizzando acciai ferritici, duplex o superaustenitici.

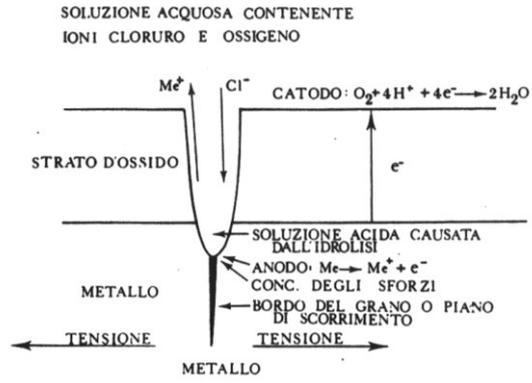


Fig. 1.17: comportamento del materiale nella stress corrosion cracking.

## Capitolo 2: Metodo sperimentale

### 2.1 Introduzione

È stato sottoposta a indagine la resistenza a corrosione di due famiglie di campioni di acciaio inossidabile ferritico tipo 441 che si differenziavano per il trattamento di ricottura a 900°C. Il materiale in esame aveva la composizione tipica di un acciaio ferritico tipo 441, i cui i valori sono mostrati in tabella 2.1.

**Tab. 2.1:** Composizione chimica acciaio ferritico tipo 441 (% in peso).

Materiale	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Nb
441	<b>0.02</b>	<b>0.49</b>	<b>0.45</b>	<b>0.03</b>	-	<b>17.80</b>	<b>0.14</b>	<b>0.38</b>

L'elemento tubolare esaminato è lavorato a partire da una bandella, ovvero la lamiera di partenza che non ha subito alcun processo, che viene sottoposta a piegatura a freddo con saldatura longitudinale per realizzare un tubo a sezione circolare di diametro pari a 28 mm. In seguito, subisce un processo definito "calandratura", che serve ad ottenere una sezione ellittica del pezzo. Infine, il tubo viene piegato a spirale, come mostrato in Fig. 2.1, per essere utilizzato come scambiatore di calore. Tra il processo di saldatura e di calandratura, viene applicato un trattamento termico di ricottura a 900 °C.



**Fig. 2.1:** tubo ellittico “spiralizzato” che funge da scambiatore di calore in caldaie a condensazione.

Lo studio è stato svolto per verificare l’effetto della ricottura a 900 °C sulla suscettibilità a corrosione localizzata, siccome il trattamento termico di ricottura è utile a eliminare le tensioni interne apportate dalle operazioni industriali di curvatura della lamiera e saldatura longitudinale.

## **2.2 Preparazione dei campioni e della cella elettrochimica**

Le analisi elettrochimiche sono state effettuate su lamierini di dimensioni 20x20 mm, ricavati dai tubi calandrati in acciaio ferritico tipo 441 con finitura 2B, non ricotti e ricotti, come mostrato in Fig. 2.2. Di questi lamierini è stato analizzato esclusivamente il lato corrispondente all’interno dei tubi, dove scorre l’acqua riscaldata dalla caldaia. Sono stati esclusi dalle analisi le parti di tubo che presentavano delle colature provocate dalla saldatura.



**Fig. 2.2:** campioni rettangolari ricavati dai tubi ellittici.

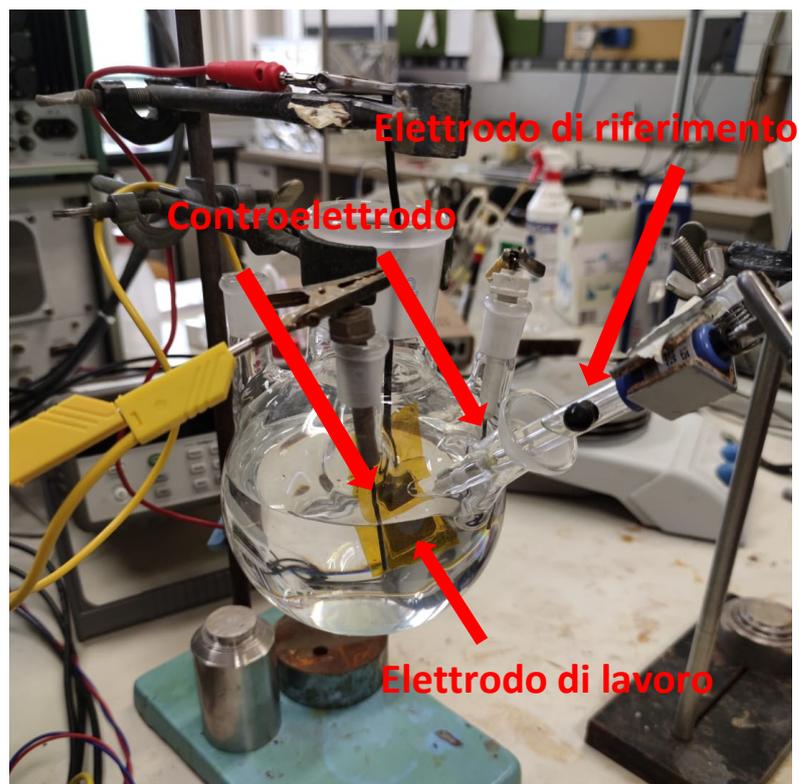
I campioni sono stati innanzitutto forati in prossimità del perimetro per collegare un cavo elettrico al potenziostato. I lamierini sono stati puliti con un panno imbevuto con n-esano, successivamente è stato applicato un nastro isolante protettivo in poli-immide, specifico per la schermatura contro soluzioni acquose e agenti chimici, sul quale è stato precedentemente realizzato un foro circolare che lascia esposta una superficie di  $1,23 \text{ cm}^2$ , come mostrato in Fig. 2.3. La circonferenza del foro è stata ripulita con carta abrasiva a grana fine per eliminare le imperfezioni del nastro protettivo provocate dalla fustellatura. La stesura del nastro adesivo sul campione è stata eseguita tramite una spatola per evitare il danneggiamento della superficie del provino e la formazione di bolle d'aria tra il metallo e il nastro isolante. L'aderenza è stata garantita soprattutto sulla circonferenza dell'area esposta per evitare fenomeni di corrosione interstiziale.



**Fig. 2.3:** campione collegato tramite contatto elettrico con un cavo da collegare al potenziostato e coperto con nastro isolante protettivo Kapton che lascia esposta un'area standard di esame di 1,23 cm<sup>2</sup>.

Per effettuare le analisi è stata allestita una cella elettrochimica da tre elettrodi mostrata in Fig. 2.4:

- L'elettrodo di lavoro, o working electrode, costituito dall'area del provino esposta alla soluzione elettrolitica, che si comporta da anodo ed è il sito della reazione di corrosione;
- L'elettrodo di riferimento, o reference electrode, a calomelano saturo (SCE) caratterizzato da un potenziale noto e stabile (+ 0,241 V vs SHE), indipendentemente dall'intensità di corrente che attraversa la cella e dalla composizione della soluzione in cui viene immerso;
- Un controelettrodo, o counter electrode, costituito da due elettrodi cortocircuitati in titanio attivato.



**Fig. 2.4:** cella elettrochimica a tre elettrodi formata dall'elettrodo di lavoro, l'elettrodo di riferimento SCE e il controelettrodo composto da due elettrodi in titanio attivato cortocircuitati.

L'elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE) è costituito da un tubo contenente mercurio (Hg), amalgama di Hg e calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Vi è un piccolo setto poroso che funge da ponte salino con l'ambiente esterno, come mostrato in Fig. 2.5.



**Fig. 2.5:** elettrodo a calomelano saturo (SCE) utilizzato come riferimento nelle analisi elettrochimiche.

L'elettrodo di riferimento è stato posizionato in prossimità dell'elettrodo di lavoro per minimizzare la resistenza dell'elettrolita e, quindi, la caduta ohmica in presenza di corrente. L'elettrodo di lavoro è stato collegato al potenziostato tramite un cavo elettrico.

Le analisi sono state condotte in tre differenti soluzioni elettrolitiche di NaCl a temperatura ambiente, aventi rispettivamente una concentrazione in peso di Cl<sup>-</sup> pari a 125, 250 e 500 ppm. Le soluzioni di prova sono state scelte per studiare diversi intervalli di concentrazione, in modo tale da rispecchiare le condizioni di esercizio più critiche. Infatti, gli scambiatori di calore utilizzano acqua proveniente dalla rete idrica, che comunemente ha concentrazione di cloruri inferiore a 500 ppm, e lavorano a una temperatura di 60-80 °C. La concentrazione più alta di 500 ppm è stata selezionata per stimolare la corrosione per pitting, in modo da avvicinarsi alle condizioni di esercizio delle caldaie, pur effettuando le polarizzazioni anodiche cicliche a temperatura ambiente.

### 2.3 Analisi elettrochimiche

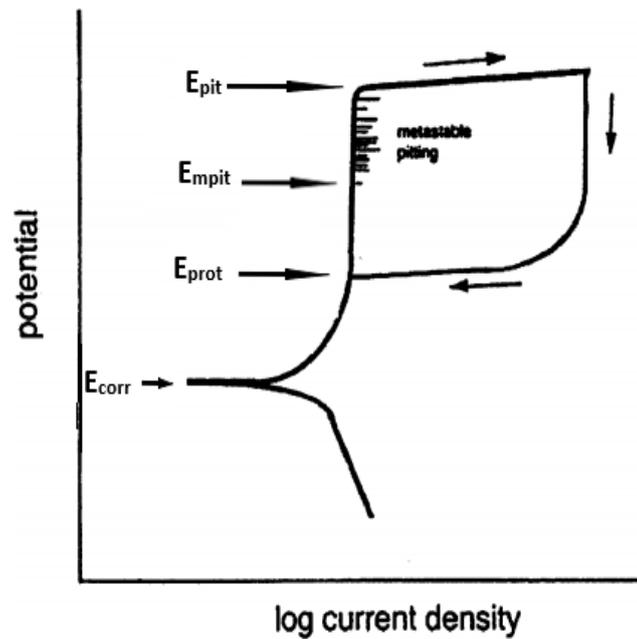
La resistenza a corrosione localizzata è stata valutata attraverso curve anodiche potenziodinamiche cicliche registrate con i potenziostati Gamry Interface 1010E (Fig. 2.6) e Amel 2059. La velocità di scansione del potenziale degli strumenti è stata fissata a 0,166 mV s<sup>-1</sup>. Per ogni tipologia di campione sono state registrate almeno cinque curve di polarizzazione per garantirne la riproducibilità statisticamente adeguata delle misurazioni effettuate.



**Fig. 2.6:** potenziostato Gamry Interface 1010E utilizzato per svolgere le analisi potenziodinamiche cicliche.

Una volta immerso il campione nella soluzione elettrolitica, è stato atteso il raggiungimento di un valore costante del potenziale di libera corrosione  $E_{\text{corr}}$ . Per ogni serie di campioni sono state eseguite almeno tre misurazioni di impedenza per valutare la resistenza ohmica dell'elettrolita necessaria a correggere le curve anodiche. Comunque, per l'indagine svolta, non è stata richiesta la correzione delle curve perché i valori dei potenziali considerati non subiscono variazioni in seguito alla correzione dovuta alla caduta ohmica tra elettrodo di lavoro ed elettrodo di riferimento, poiché le densità di corrente in gioco in corrispondenza dei potenziali caratteristici delle curve registrate non erano elevate. Successivamente, il sistema è stato lasciato in libera corrosione fino ad un potenziale  $E_{\text{corr}}$  stabile e poi è stata avviata la polarizzazione potenziodinamica ciclica. Il potenziale iniziale di partenza è stato fissato 30 mV al di sotto del potenziale  $E_{\text{corr}}$ , poi la corrente è stata fatta aumentare ed al raggiungimento della soglia di corrente di  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  è stata invertita la polarizzazione fino ad ottenere una nuova condizione di passività.

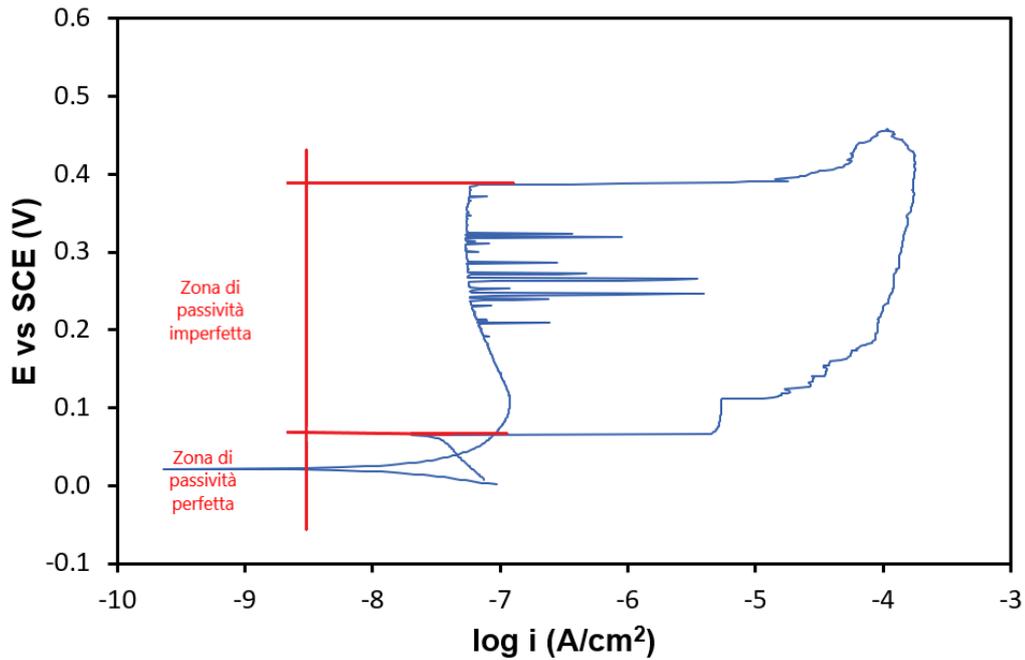
Per ogni tipologia di campione sono state ricavate le medie e le deviazioni standard del potenziale di libera corrosione  $E_{\text{corr}}$ , del potenziale di pitting  $E_{\text{pit}}$ , del potenziale di protezione  $E_{\text{prot}}$  e del potenziale di pitting metastabile  $E_{\text{mpit}}$  [13]–[15]. Nello specifico, è stato determinato  $E_{\text{pit}}$  come il potenziale per il quale la densità di corrente anodica aumenta rapidamente al di sopra della densità di corrente del tratto passivo,  $E_{\text{prot}}$  considerando il tratto di ritorno della curva anodica ciclica, in corrispondenza del raggiungimento di valori di densità di corrente di passivazione,  $E_{\text{mpit}}$  in coincidenza con il primo picco di corrente che si distacca dall'andamento della regione di passività [15]. In Fig. 2.7 viene mostrato uno schema esemplificativo che riassume la metodologia con cui sono stati individuati i potenziali.



**Fig. 2.7:** rappresentazione schematica di una curva di polarizzazione anodica ciclica di un materiale con comportamento attivo-passivo immerso di una soluzione contenente ioni aggressivi.

I potenziali caratteristici ottenuti dalle prove elettrochimiche consentono di definire i due intervalli tipici delle curve potenziodinamiche cicliche, che caratterizzano un materiale a comportamento attivo-passivo (Fig. 2.8) [11], [13], [14], [16]:

- Zona di passività imperfetta, compresa tra i potenziali di protezione e pitting, in il danneggiamento del film di passivazione non consente il suo ripristino;
- Zona di passività perfetta, che si trova al di sotto del potenziale di protezione, per cui il film di passivazione si rigenera in caso di danneggiamento.



**Fig. 2.8:** zona di passività perfetta e imperfetta di una curva di polarizzazione anodica ciclica sperimentale di un materiale a comportamento attivo-passivo.

L'estensione delle due regioni permette di studiare la capacità di ripassivazione dell'acciaio dopo aver subito un attacco di corrosione localizzata. Nel caso in cui il potenziale  $E_{prot}$  si trovasse al di sotto del potenziale  $E_{corr}$  significherebbe che il materiale non è riuscito a tornare in una condizione stabile di passività nell'ambiente corrosivo esaminato.

Dopo aver concluso le prove elettrochimiche, i campioni sono stati lavati con acqua demineralizzata ed asciugati con aria compressa per non compromettere la superficie esposta all'attacco corrosivo. Una volta asciutti, per mezzo di un pennarello rosso è stata evidenziata la circonferenza in modo da far risaltare l'area circolare non coperta dal nastro isolante e agevolare le osservazioni al microscopio ottico, ed infine sono stati rimossi il nastro isolante protettivo e il contatto elettrico.

## 2.4 Microscopia ottica

In seguito alle prove elettrochimiche, per ogni campione è stata effettuata un'analisi al microscopio ottico Olympus BX51 e sono state scattate delle fotografie dei pit con la fotocamera Pixelink PL-A642. Innanzitutto, è stata verificata l'assenza di corrosione

interstiziale all'esterno dei bordi rilevati del pennarello rosso. In caso di presenza, il provino è stato scartato in quanto il crevice invalida le analisi dei potenziali caratteristici. Successivamente, sono stati rintracciati i pit presenti sulla superficie e segnalati con lo stesso pennarello rosso impiegato in precedenza. Sono stati utilizzati i seguenti ingrandimenti: 3.2x, 5x, 10x, 20x, 50x e 100x. A livello visivo, gli attacchi localizzati risaltano sulla superficie del metallo perché la luce del microscopio non riesce ad entrare al loro interno, quindi appaiono come delle cavità di colore nero con dei confini netti. La verifica dei pit osservati è stata effettuata mediante un ago sottile riusciva a penetrare e ad ampliare l'apertura della cavità. Un altro metodo di verifica è stato cambiare la messa a fuoco per rilevarne le pareti verticali e il fondo.

## **Capitolo 3: Risultati sperimentali e discussione**

### **3.1 Analisi delle curve di polarizzazione e dei potenziali caratteristici**

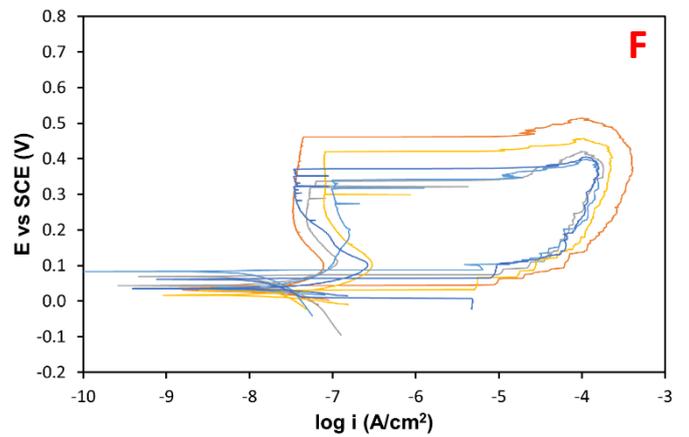
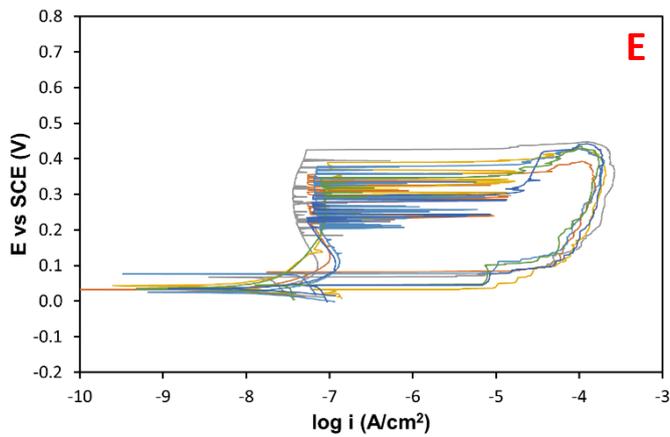
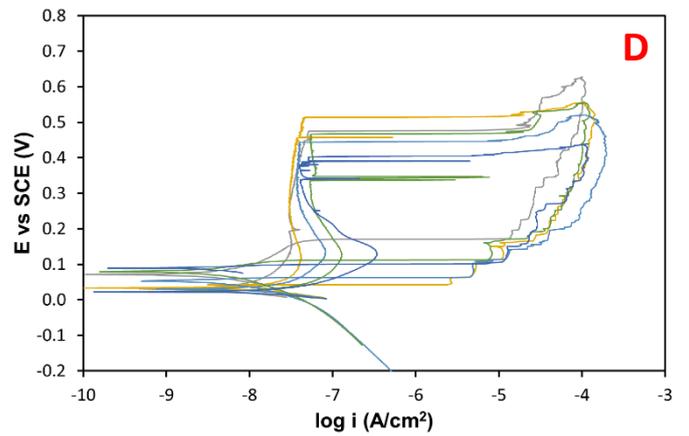
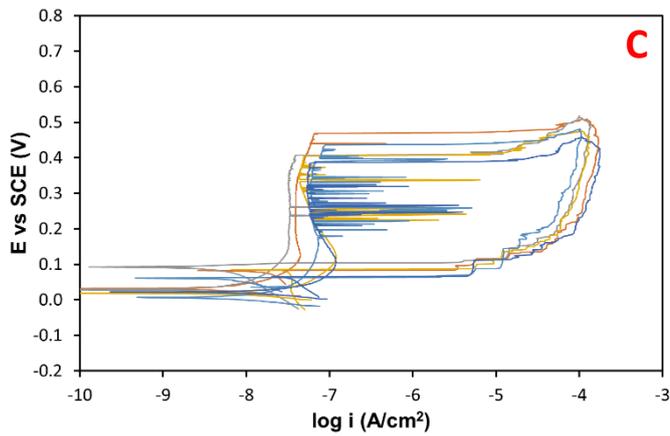
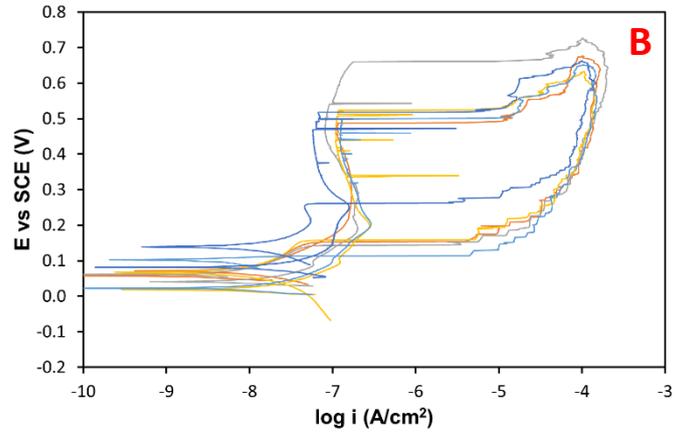
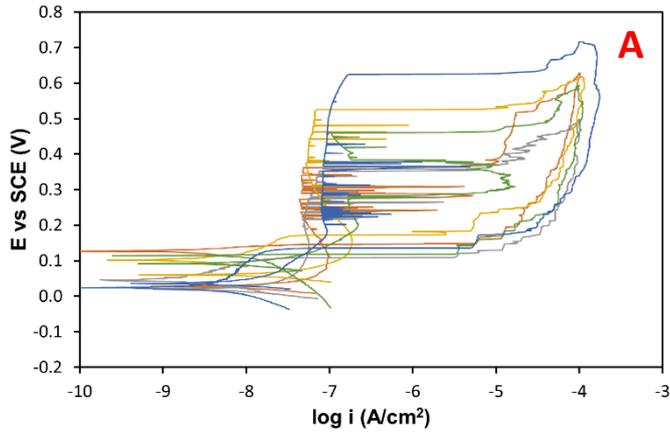
Nella Fig. 3.1 sono presentate le curve anodiche divise per famiglie di campioni che hanno subito oppure no il trattamento di ricottura a 900 °C nelle soluzioni elettrolitiche che contengono 125, 250 e 500 ppm di cloruri.

Indipendentemente dal livello di cloruri e dalla ricottura, le curve mostrano un ampio e definito arco di isteresi, che indica un'elevata suscettibilità alla corrosione localizzata, in quanto il materiale trova più difficoltà a ripristinare una nuova condizione di passività. Un'indicazione qualitativa è già deducibile dal PREN che è pari a 18. Il potenziale di protezione risulta sempre maggiore del potenziale di corrosione, quindi, in caso di danneggiamento, il film passivo riesce sempre a ripristinarsi in tutti gli ambienti esaminati.

I picchi di corrente nella regione di pitting metastabile sono presenti in numero minore nei campioni ricotti indipendentemente dalla corrosività della soluzione elettrolitica. Il trattamento termico provoca una limitazione della nucleazione di pit metastabile. Tale fenomeno è dovuto alla redistribuzione omogenea per diffusione del cromo, dopo che il materiale è stato sottoposto a lavorazione meccanica.

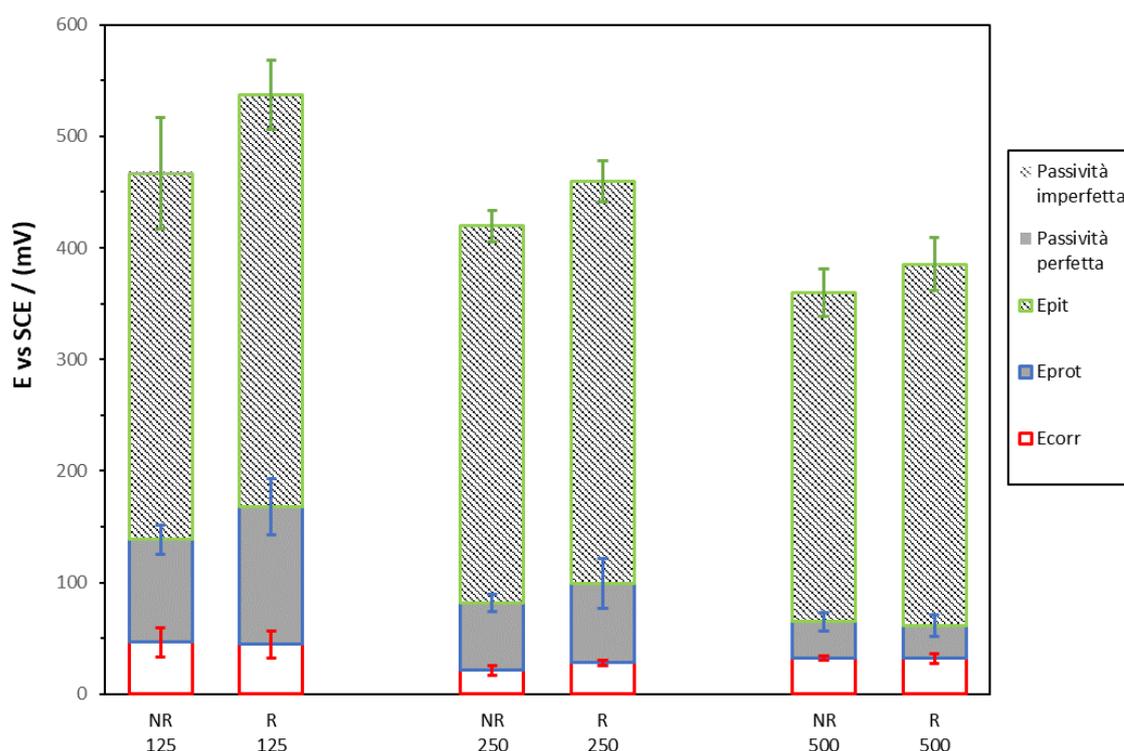
### NON RICOTTI

### RICOTTI A 900 °C



**Fig. 3.1:** curve di polarizzazione anodica dei campioni di acciaio ferritico tipo 441 non ricotti in soluzione contenente 125 (A), 250 (C) e 500 (E) ppm di cloruri, e dei campioni ricotti a 900 °C in soluzione contenente 125 (B), 250 (D) e 500 (F) ppm di cloruri.

L'intervallo di passività perfetta non è teoricamente limitato dal potenziale di corrosione  $E_{corr}$ , ma nell'elaborazione dei dati è stato posto come limite inferiore per definire e visualizzare la regione in cui il materiale rimane passivo e non subisce corrosione localizzata, come rappresentato in Fig 3.3 [1]. La regione di passività imperfetta, tra il potenziale  $E_{pit}$  e il potenziale  $E_{prot}$ , ha presentato in questo lavoro di tesi un'estensione sempre maggiore di quella perfetta. Una concentrazione crescente di cloruri provoca una riduzione più marcata dell'intervallo di passività perfetta rispetto all'intervallo di passività imperfetta perché condizioni ambientali più corrosive limitano maggiormente la ripassivazione dell'acciaio. Il trattamento termico di ricottura amplia in simil misura entrambe le zone di passività, ma a 500 ppm di cloruri gli effetti sull'estensione di tali zone sono decisamente più contenuti a causa dall'alta corrosività della soluzione.

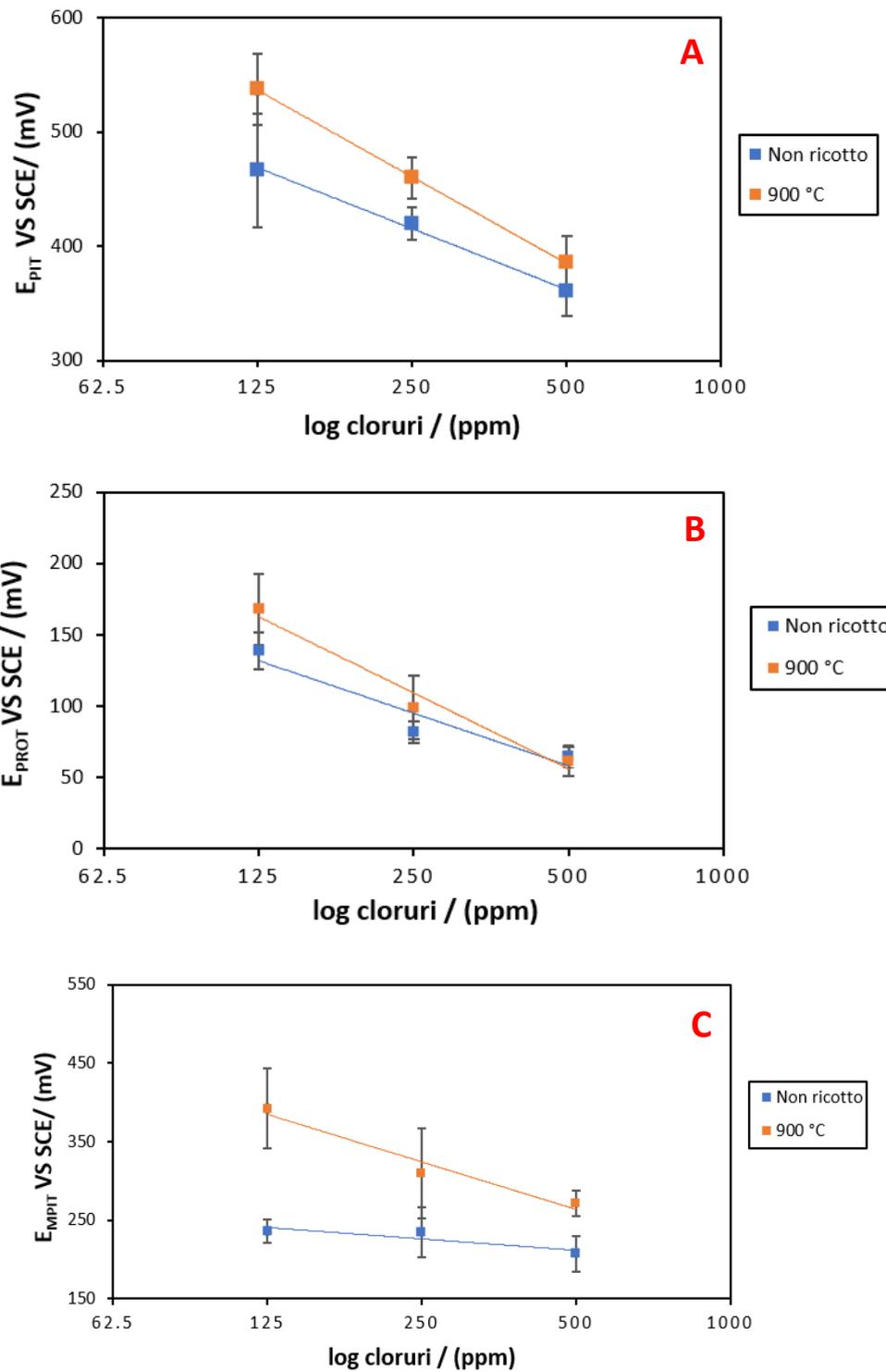


**Fig. 3.3:** diagramma riepilogativo dei potenziali di libera corrosione, di pitting e di protezione calcolati come media e deviazione standard per ogni campione della serie di acciaio inossidabile ferritico tipo 441 non ricotto (NR) e ricotto a 900 °C (R) testato a temperatura ambiente nelle soluzioni contenenti 125, 250 e 500 ppm di cloruri.

La funzione lineare che lega i potenziali alle concentrazioni di ioni cloruro è decrescente e verifica lo stretto legame tra i due parametri (Fig. 3.4). Per quanto riguarda  $E_{pit}$ , i cloruri determinano l'innescò della corrosione localizzata per la rottura del film di passivazione, incrementano quindi il numero di siti potenzialmente suscettibili a tale attacco corrosivo, con conseguente diminuzione del potenziale di pitting. La difficoltà del materiale a ripassivarsi aumenta all'aumentare della concentrazione di cloruri, quindi  $E_{prot}$  diminuisce, come anche la zona di passività perfetta.  $E_{mpit}$  si trova in stretta correlazione con  $E_{pit}$ , in quanto l'attivazione di siti di nucleazione per una crescita metastabile del pit costituisce il processo di iniziazione del pit e non c'è un'essenziale differenza tra le due fasi [15], [17].

$E_{pit}$  è correlato alla finitura superficiale, mentre  $E_{prot}$  alle caratteristiche strutturali e chimiche del materiale, quindi all'indice PREN; infatti, il potenziale di pitting si riferisce a fenomeni elettrochimici di pitting, mentre il potenziale di protezione indica se il pit nucleato a causa di stress meccanici e termici si propaga [1].

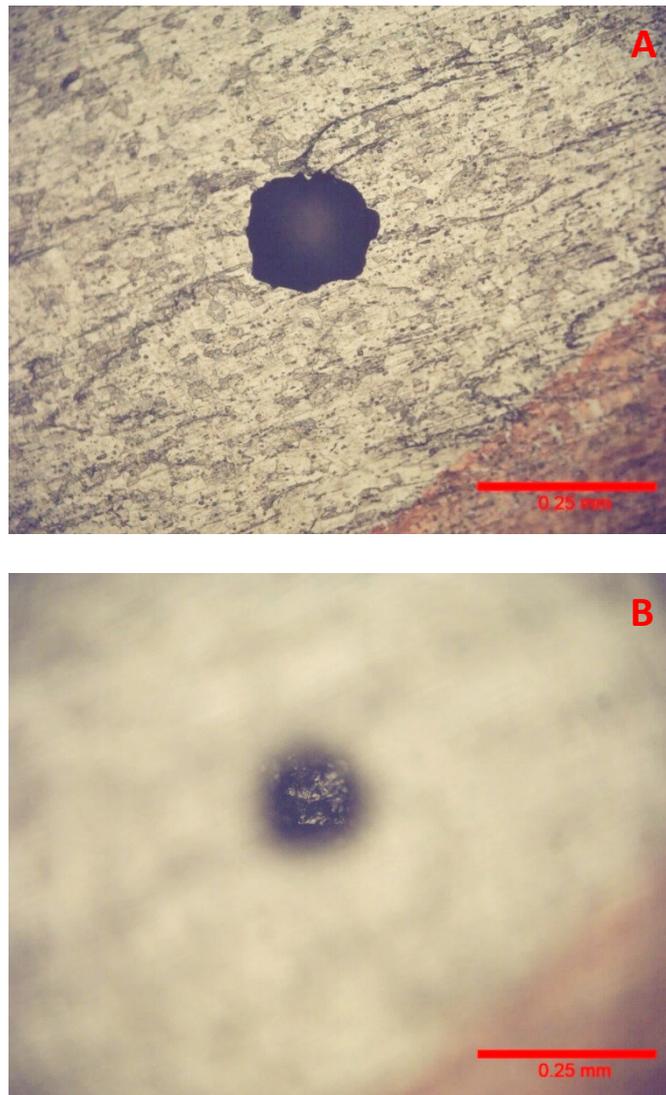
La distanza fra le rette mostra una differenza di potenziale evidente tra i campioni ricotti e non ricotti e valorizza ulteriormente quanto detto in precedenza sugli effetti benefici della ricottura a 900 °C sulla suscettibilità a corrosione localizzata. Le rette di  $E_{mpit}$  rimangono nettamente separate per ogni concentrazione di cloruri, a differenza di  $E_{pit}$  e  $E_{prot}$ , a conferma del fatto che la ricottura riesce a rimescolare i siti di nucleazione superficiali.



**Fig. 3.4:** andamento lineare della relazione tra i potenziali caratteristici ricavati sperimentalmente  $E_{\text{pit}}$  (A),  $E_{\text{prot}}$  (B) e  $E_{\text{mpit}}$  (C) e la concentrazione di cloruri dei campioni di acciaio ferritico tipo 441 non ricotti e ricotti a 900 °C.

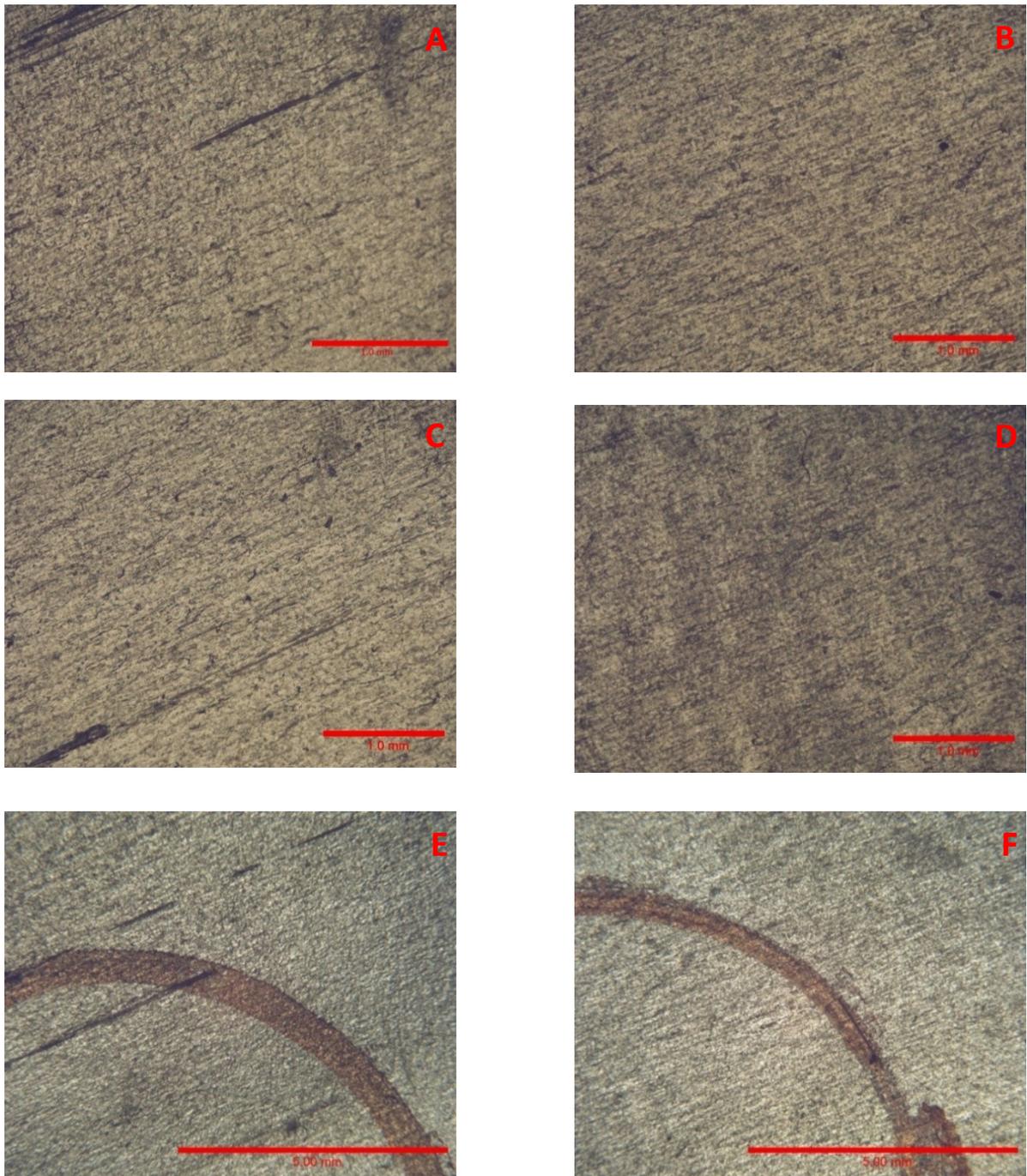
### 3.2 Analisi al microscopio ottico

Al microscopio ottico sono stati osservati e verificati gli attacchi di corrosione localizzata attraverso l'utilizzo di un ago sottile o la modifica della messa a fuoco, come mostrato in Fig. 3.5.



**Fig. 3.5:** fotografie eseguite al microscopio ottico con un ingrandimento 20x di un pit situato su un campione di acciaio ferritico tipo 441 ricotto immerso in soluzione elettrolitica contenente 125 ppm di cloruri; A) aspetto del pit in superficie, B) aspetto del fondo del pit.

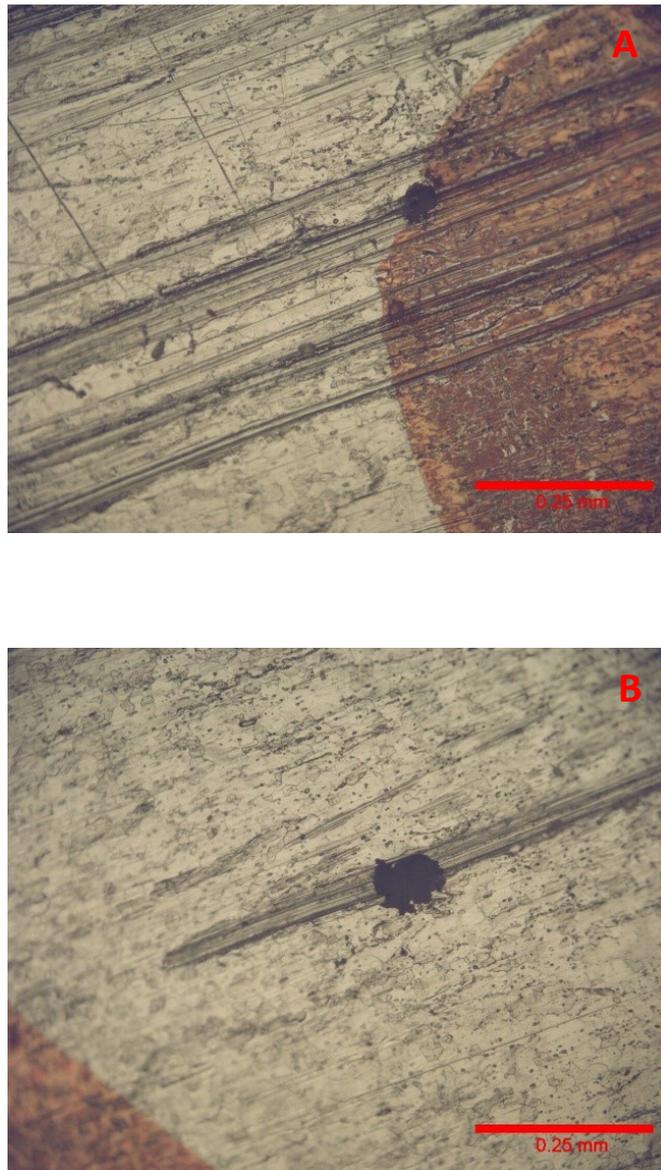
Dalla Fig. 3.6, si nota come le superfici del campione non sottoposte ad analisi elettrochimica non presentino delle differenze morfologiche con le aree di lavoro. Ugualmente, anche il trattamento di ricottura non provoca alcun effetto sulla morfologia strutturale dell'acciaio.



**Fig. 3.6:** fotografie eseguite al microscopio di due campioni di acciaio ferritico tipo 441 immersi in soluzione elettrolitica contenente 250 ppm di cloruri: a sinistra si riferiscono al provino non ricotto e a destra al provino ricotto a 900°C. (A) e (B) sono state scattate con un ingrandimento 5x alla parte di superficie non sottoposta ad analisi elettrochimica, (C) e (D) sono state realizzate ad un ingrandimento di 5x alla superficie di lavoro. (E) e (F) sono state ottenute con un ingrandimento a 3,2x per evidenziare l'eventuale differenza tra le aree. La linea rossa fatta con il pennarello costituisce il confine tra le due zone.

I graffi, presenti in tutti i campioni e provocati dagli utensili meccanici impiegati nella produzione, avvengono precedentemente alla messa in opera del tubo in soluzione elettrolitica e il film protettivo è in grado di rigenerarsi. Il danneggiamento provoca però un'imperfezione

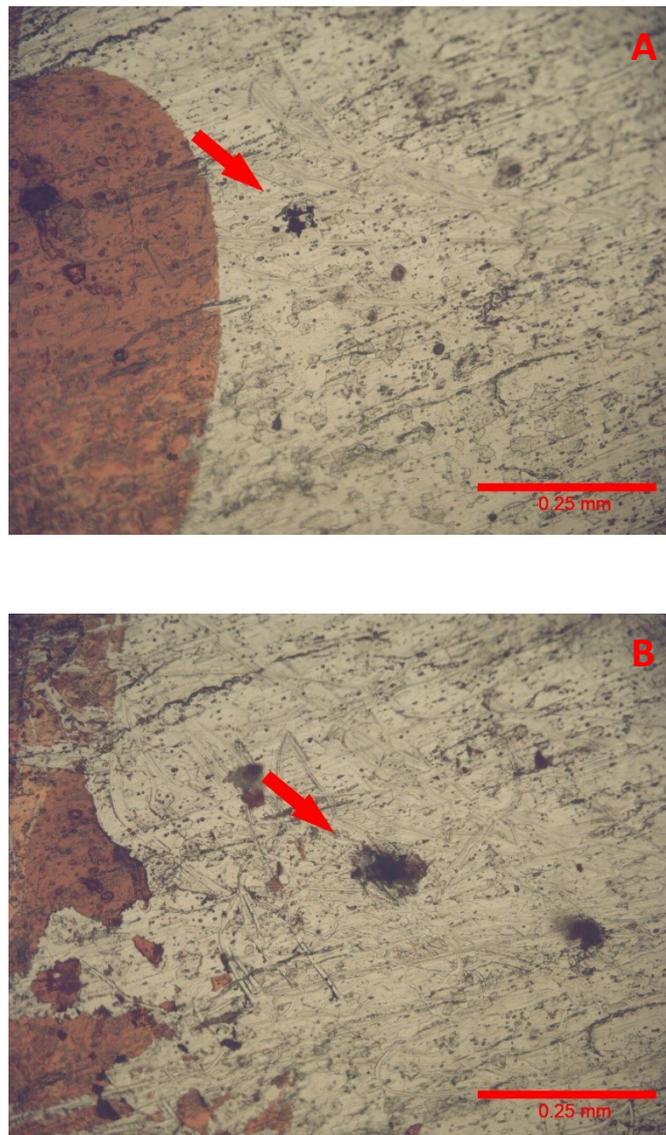
superficiale, che può diventare un sito preferenziale per la nucleazione di pit, nonostante lo strato protettivo sia integro [18]. Come si può osservare in Fig. 3.7, il fenomeno è stato documentato per alcuni campioni dove l'attacco localizzato è avvenuto in corrispondenza dei graffi. Le abrasioni perpendicolari ai graffi sono state procurate con ago sottile utile per l'analisi visiva dei pit.



**Fig. 3.7:** fotografie prodotte al microscopio ottico ad un ingrandimento 20x di pit situati sui graffi superficiali provocati dalle lavorazioni meccaniche sui campioni ricotti a 900 °C in soluzione elettrolitica contenente 125 ppm (A) e 250 ppm di cloruri (B).

La morfologia del pit cambia notevolmente con la concentrazione di cloruri: infatti a 125 ppm il pit si mostra occluso, come un addensamento di piccole cavità, e può essere scoperchiato

mediante un ago sottile che ne rivela la struttura scavata al suo interno, come mostrato in Fig. 3.8. A 250 e 500 ppm il pit si presenta come una cavità unica con un confine netto, probabilmente a causa del collasso o della dissoluzione del materiale che lo occludeva [10], [12], [19]. La propagazione dei pit metastabili è strettamente legata alla loro geometria: se sono profondi e stretti possono essere facilmente attivati, ma non riescono a diventare stabili, in quanto non viene favorito il trasporto degli ioni  $\text{Cl}^-$  nel bulk e sono destinati a diventare inattivi se la concentrazione di cloruri non è elevata [8].



**Fig. 3.8:** ingrandimento 20x di: A) pit su campione non sottoposto a ricottura in soluzione elettrolitica contenente 125 ppm di cloruri, B) pit dopo essere stato analizzato con un ago sottile.

Nella Fig. 3.9 è possibile mettere ancora più in evidenza l'influenza della concentrazione di cloruri sulla forma del pit.

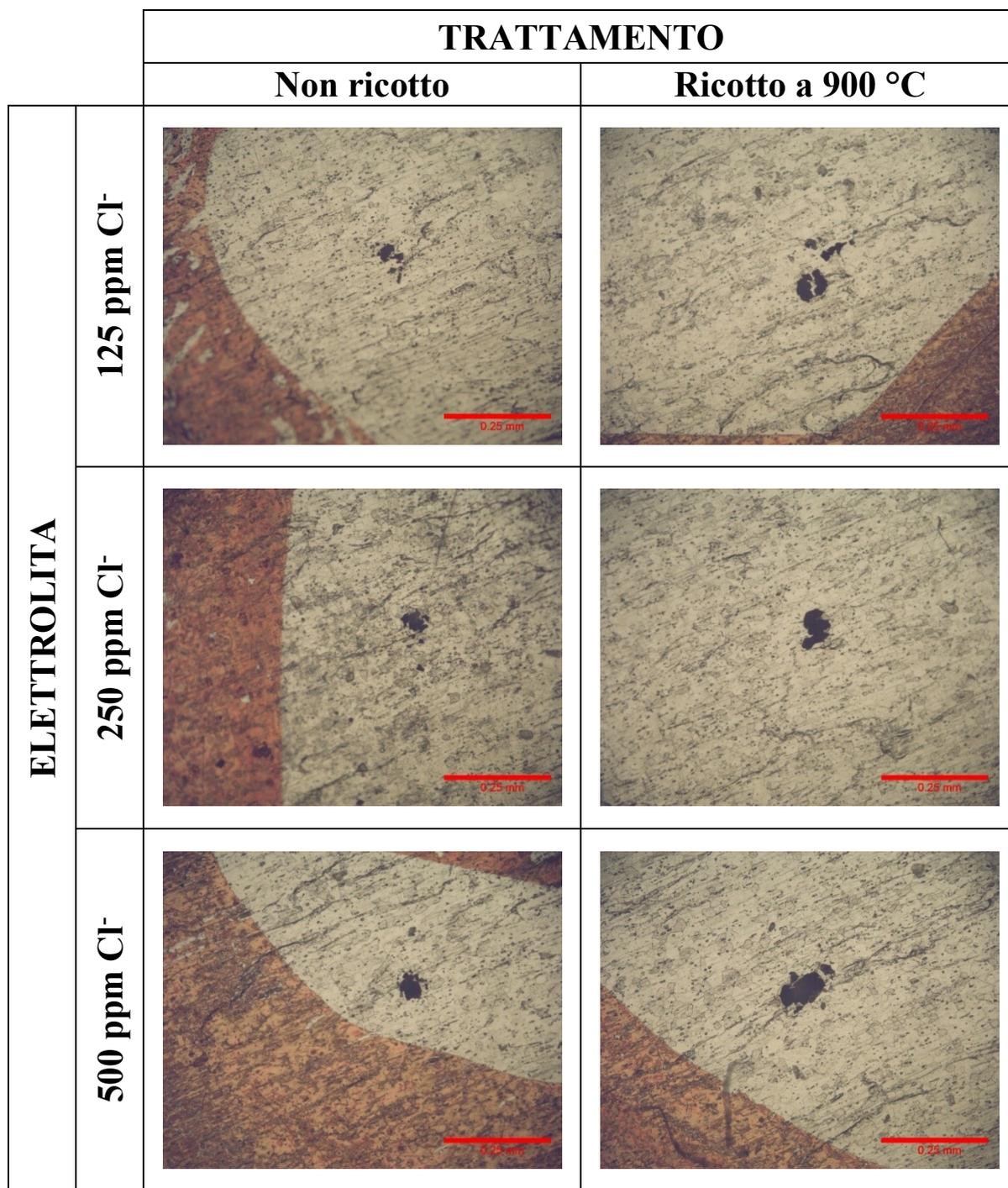


Fig. 3.9 rappresentazione morfologica dei pit nei campioni ricotti e non ricotti nelle diverse soluzioni elettrolitiche adottate per l'indagine.

## Conclusioni

In questo lavoro è stata studiata l'efficacia del trattamento di ricottura di tubi in acciaio inossidabile ferritico tipo 441, utilizzati per la produzione industriale di scambiatori di calore "a spirale" montati all'interno di caldaie a condensazione. Tale trattamento viene realizzato in linea, dopo l'ottenimento del tubo dalla lamiera. Lo studio è stato effettuato in termini di resistenza a corrosione localizzata di tubi ricotti a 900 °C e, per confronto, di tubi non trattati termicamente.

Le analisi sono state eseguite in soluzioni neutre contenenti 125, 250 e 500 ppm di cloruri a temperatura ambiente tramite polarizzazioni anodiche potenziodinamiche cicliche. Dalle curve anodiche, sono stati determinati ed esaminati i valori medi e le deviazioni standard dei potenziali caratteristici di pitting  $E_{pit}$ , di protezione  $E_{prot}$  e di pitting metastabile  $E_{mpit}$  in funzione delle concentrazioni di cloruri e del trattamento di ricottura.

Dalle curve sperimentali, si osserva una difficoltà di ripassivazione data da un'ampia isteresi indipendentemente dal livello di cloruri e dal trattamento termico. La ricottura risulta efficace sulla diminuzione di eventi di pit metastabile grazie alla redistribuzione omogenea del cromo in superficie.

I dati sperimentali sui potenziali caratteristici hanno evidenziato come una concentrazione crescente di cloruri riduca la zona di passività perfetta e diminuisca i potenziali di  $E_{pit}$ ,  $E_{prot}$  e  $E_{mpit}$ . Il trattamento termico di ricottura aumenta la resistenza a corrosione, come osservato dall'aumento di questi potenziali caratteristici.

Al microscopio ottico, si nota come la morfologia dei pit cambi in funzione delle soluzioni: a 125 ppm di cloruri si rileva un pit composto da un addensamento di più pit, mentre a 500 ppm il pit si presenta come una cavità unica e di dimensioni maggiori. I graffi superficiali, dovuti alle lavorazioni a freddo, possono essere dei siti di nucleazione preferenziale dei pit.

## Bibliografia

- [1] T. Bellezze, G. Roventi, and R. Fratesi, “Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing,” in *Electrochimica Acta*, Jul. 2004, vol. 49, no. 17–18, pp. 3005–3014. doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.060.
- [2] D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*. 1996.
- [3] L. L. Sheir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, *Stainless Steels*, vol. 1. 1995.
- [4] S. Barella and A. Gruttadauria, *Metallurgia e materiali non metallici*, Seconda Edizione. 2017.
- [5] G. di Caprio, *Gli acciai inossidabili*. 2003.
- [6] W. Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*.
- [7] P. Pedferri, M. Ormellese, and M. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali*. 2005.
- [8] P. C. Pistorius and G. T. Burstein, “ASPECTS OF THE EFFECTS OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE OCCURRENCE OF METASTABLE PITTING ON STAINLESS STEEL,” 1994.
- [9] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and crevice corrosion*. NACE International, 2005.
- [10] D. E. Williams, J. Stewartt, and P. H. Balkwill~, “THE NUCLEATION, GROWTH AND STABILITY OF MICROPITS IN STAINLESS STEEL,” 1994.
- [11] T. Bellezze, G. Roventi, A. Quaranta, and R. Fratesi, “Improvement of pitting corrosion resistance of AISI 444 stainless steel to make it a possible substitute for AISI 304L and 316L in hot natural waters,” *Materials and Corrosion*, vol. 59, no. 9, pp. 727–731, Sep. 2008, doi: 10.1002/maco.200804112.
- [12] P. Ernst and R. C. Newman, “Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition,” *Corrosion Science*, pp. 943–954, 2002, [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/corsci](http://www.elsevier.com/locate/corsci)
- [13] T. Bellezze, A. Viceré, G. Giuliani, E. Sorrentino, and G. Roventi, “Study of localized corrosion of AISI 430 and AISI 304 batches having different roughness,” *Metals*, vol. 8, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/met8040244.
- [14] T. Bellezze, G. Giuliani, and G. Roventi, “Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method,” *Corrosion Science*, vol. 130, pp. 113–125, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.012.
- [15] Y. Tang, Y. Zuo, J. Wang, X. Zhao, B. Niu, and B. Lin, “The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions,” *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 111–119, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.015.
- [16] M. Pourbaix, *Corrosion*. 1970.
- [17] Y. F. Cheng and J. L. Lou, “Statistical analysis of metastable pitting events on carbon steel,” *British Corrosion Journal*, 2000.
- [18] S. M. Lee, W. G. Lee, Y. H. Kim, and H. Jang, “Surface roughness and the corrosion resistance of 21Cr ferritic stainless steel,” *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 404–409, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.06.031.

- [19] P. Ernst and R. C. Newman, "Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 9, pp. 3705–3715, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.026.