



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in:

Ingegneria Meccanica

***Studio della resistenza a corrosione localizzata dell'AISI 441
utilizzato per produrre scambiatori di calore***

***Study of localized corrosion resistance of AISI 441 used to produce
heat exchanger***

Candidato:
Ricci Fabio

Relatore:
Bellezze Tiziano
Correlatore:
Viceré Annamaria

Anno Accademico 2018-2019

Indice

Introduzione	Pag. 1
Capitolo 1 <i>L'Acciaio Inossidabile</i>	Pag. 2
1.1 Introduzione	Pag. 2
1.2 Classificazione acciai inossidabili	Pag. 3
1.3 Designazione degli acciai inossidabili	Pag. 5
1.4 Acciai inossidabili ferritici	Pag. 8
Capitolo 2 <i>La corrosione degli Acciai inossidabili</i>	Pag. 12
2.1 Definizione	Pag. 12
2.2 Aspetti scientifici della corrosione	Pag. 12
2.3 Termodinamica elettrochimica	Pag. 14
2.4 Diagrammi Potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix).....	Pag. 17
2.5 Classificazione tipi di corrosione	Pag. 18
3.5.1 Corrosione a secco	Pag. 18
3.5.2 Corrosione ad umido	Pag. 19
2.6 Le principali forme di corrosione.....	Pag. 19
2.7 Corrosione per vaiolatura o “pitting”	Pag. 21
2.8 Corrosione interstiziale o “crevice”	Pag. 28

Capitolo 3	<i>Materiali e metodi sperimentali</i>	Pag. 31
4.1	Introduzione	Pag. 31
3.2	Materiali	Pag. 31
3.2.1	Preparazione campioni	Pag. 33
3.4	Curve di polarizzazione potenziodinamiche anodiche cicliche	... Pag. 34
Capitolo 4	<i>Risultati Sperimentali</i>	Pag. 38
4.1	Risultati prove elettrochimiche	Pag. 38
4.2	Osservazioni al microscopio ottico	Pag. 45
Capitolo 5	<i>Conclusioni</i>	Pag. 50
Bibliografia		Pag. 52

INTRODUZIONE

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, il buon aspetto estetico e le buone caratteristiche di formabilità. Tra i fattori che influenzano la resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile, i più determinanti sono la composizione chimica stessa dell'acciaio, in particolare il contenuto di cromo [1,2].

Il cromo, presente in una quantità minima pari al 10,5 % in peso, come indicato nella norma UNI EN10088, 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].

Da un punto di vista dell'analisi chimica, gli acciai inossidabili ferritici sono caratterizzati essenzialmente dal tenore di cromo quale elemento fondamentale che ne garantisce la resistenza alla corrosione, mentre è, nei più, assente il nichel. Il 441 viene utilizzato per applicazioni come: vasellame da fuoco, posateria, componenti di arredo per interno, pannellature di porte di ascensori, pennellature di macchinari per l'industria alimentare, componenti di arredo urbano in zone poco inquinate, parti di macchine per bevande, rivestimenti di interni (pareti, colonne...), cappe, piani cottura, frigoriferi. [4]

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio e l'analisi della resistenza a corrosione localizzata per pitting di diverse partite di acciai ferritici 441 differenziati tra loro dalla presenza o meno di ricottura e lavorazioni meccaniche.

La caratterizzazione di questi campioni AISI 441 è stata effettuata tramite polarizzazioni anodiche potenziodinamiche cicliche in soluzione di cloruri ad una concentrazione fissa pari a 500 mg/l, a temperatura ambiente e a pH neutro. L'acciaio ferritico che è stato studiato viene impiegato nella costruzione di tubi per scambiatori di calore a spirale che operano all'interno di nelle caldaie. In particolare, è stato scelto un acciaio ferritico perché tali scambiatori sono affetti da corrosione sotto sforzo. Quindi, in questa tecnologia, l'acciaio ferritico 441 ha sostituito l'acciaio austenitico 304 che si utilizzava precedentemente, essendo noto che i ferritici sono meno soggetti a corrosione sotto sforzo rispetto agli austenitici. Inoltre, i ferritici risultano più economici degli austenitici perché contengono quantità molto limitate di nichel.

Capitolo 1

L'acciaio inossidabile

1.1 Introduzione

Gli acciai sono leghe metalliche i cui principali elementi sono il ferro e il carbonio. In particolare, per ottenere gli acciai inossidabili vengono aggiunti altri elementi, i quali, in base alla loro presenza o assenza, e in base al loro tenore, distinguono i diversi tipi di acciai dando vita a famiglie diverse. Tra i vari elementi il più importante è il cromo,

il quale deve essere presente, come indicato nella norma EN10088, con un tenore pari almeno al 10,5 % affinché un acciaio inossidabile possa essere definito tale. La presenza di cromo è importante per la formazione di uno strato di ossido molto sottile che, in opportune condizioni ossidanti, protegge il materiale sottostante, aumentando in tal modo la resistenza a corrosione. È proprio questa caratteristica che distingue gli acciai inossidabili da quelli comuni. Un altro elemento determinante per gli 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 possono essere il molibdeno, il titanio, il silicio e il manganese i quali, in base alla loro percentuale, conferiscono all'acciaio diverse proprietà [5].

1.2 Classificazione acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili sono suddivisi in tre grandi famiglie, a seconda dei vari tenori degli elementi che li caratterizzano: gli acciai inossidabili martensitici, ferritici e austenitici.

I diagrammi di Figura 1.1 e Figura 1.2 riportano graficamente le famiglie di acciai inossidabili precedentemente citate in funzione del tenore di cromo e nichel e di cromo e di carbonio.

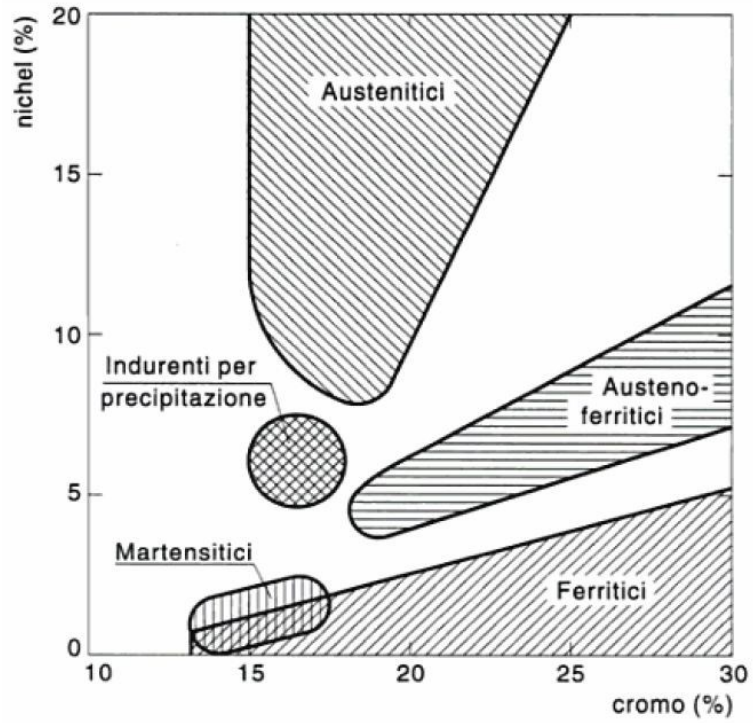


Figura 1.1 Famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e nichel.

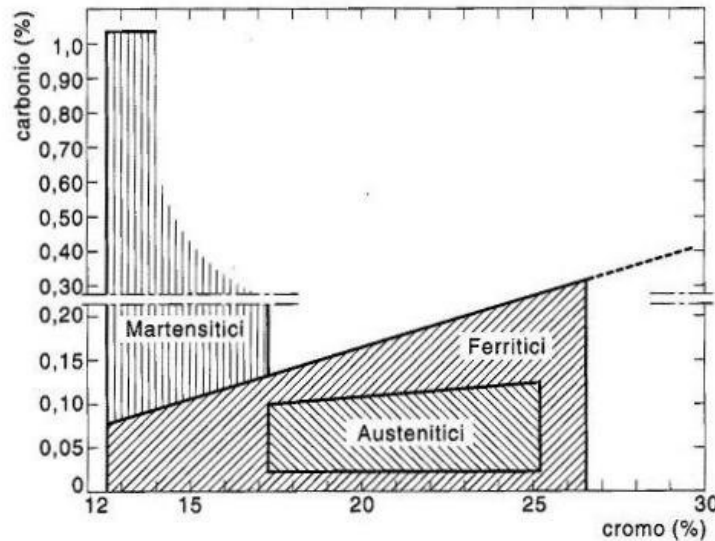


Figura 1.2 Famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e carbonio.

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 l'acciaio viene identificato 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.

Tabella 1.1 Identificazione acciaio inossidabile mediante 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	

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.

Per quanto riguarda l'Italia, l'ente nazionale che si occupa di emanare le norme nazionali è l'UNI (Ente Nazionale Italiano d'Unificazione).

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.

1.4 Acciai inossidabili ferritici

Gli acciai inossidabili ferritici sono acciai che possiedono una struttura ferritica a qualsiasi temperatura, di conseguenza non sono suscettibili a trasformazioni allotropiche né al riscaldamento, né al raffreddamento. Nella realtà vi è una temperatura limite, che corrisponde a circa 900 °C, oltre la quale pur avendo ancora una struttura ferritica, vi è una coalescenza dei grani e solubilizzazione dei carburi [6].

Essi sono essenzialmente leghe composte da ferro, carbonio (<0.2%) e cromo (11.5-27%). Quest'ultimo rappresenta l'elemento fondamentale della lega.

A differenza dei martensitici, i ferritici non possono migliorare le caratteristiche di resistenza meccanica attraverso trattamenti termici come quelli di tempra. Possono essere però deformati plasticamente a temperatura ambiente, facendo attenzione a non superare la temperatura di ricristallizzazione, in modo da incrementare la durezza e la resistenza a trazione e diminuire il valore della strizione e dell'allungamento a rottura. In particolare, la massa volumica diminuisce con l'aumentare del tenore di cromo, generalmente sensibilmente inferiore a quella dei martensitici; la resistività elettrica cresce al crescere del tenore di cromo. Gli acciai inossidabili ferritici, così come quelli martensitici, sono ferromagnetici e il fenomeno dell'incrudimento non ha effetto sulle loro caratteristiche magnetiche.

Questi acciai hanno una resistenza alla corrosione migliore di quella degli acciai martensitici e una buona resistenza al calore. Vengono perciò utilizzati ad alta temperatura in ambienti fortemente ossidanti. In queste applicazioni si preferisce aggiungere elementi come silicio e alluminio, per migliorarne la resistenza all'ossidazione a caldo [9].

Tenori di cromo inferiori del 17% aumentano la saldabilità e la resistenza agli urti, ma portano ad una diminuzione della resistenza alla corrosione. Invece con un tenore piuttosto elevato di cromo, si può aumentare la percentuale di carbonio in modo tale da ottenere migliori caratteristiche meccaniche.

Rispetto agli acciai inossidabili austenitici, quelli ferritici hanno una minore resistenza alla corrosione ma sono meno soggetti alla corrosione sotto sforzo (Stress Corrosion Cracking) e presentano il vantaggio di non contenere nichel, un elemento costoso.

Al raggiungimento di alte temperature, gli acciai inossidabili ferritici diventano particolarmente sensibili all'ingrossamento del grano, si verifica di conseguenza un peggioramento delle caratteristiche meccaniche e l'infragilimento. Gli acciai inossidabili ferritici presentano inoltre un fenomeno di infragilimento nell'intervallo di temperatura di 400÷600 °C, denominato fragilità di rinvenimento, e per permanenza molto prolungate nell'intervallo 550÷850°C si ha la formazione di fase sigma, tanto più fragile quanto è più elevato il tenore di cromo. Le fasi sigma sono composti intermetallici con reticolo cristallino tetragonale semplice. Le fasi sigma precipitano nella matrice di acciai alto legati al Cr e Cr-Ni, che diventano particolarmente fragili e perdono in parte la resistenza alla corrosione.

In base alle modifiche effettuate nel corso degli anni gli acciai inossidabili ferritici vengono classificati in acciai ferritici di 1°, 2° e 3° generazione.

La prima generazione indica quegli acciai per i quali, dato che le tecniche di decarburizzazione delle leghe ferro-cromo non erano molto efficienti, l'elevato contenuto di carbonio richiedeva alti contenuti di cromo, al fine di evitare la formazione dell'austenite. La seconda generazione comprende acciai con un minore contenuto di carbonio e azoto rispetto ai ferritici convenzionali. La terza generazione è formata dagli acciai più recenti, detti acciai inossidabili superferritici, i quali oltre ad avere un contenuto di elementi interstiziali quali carbonio ed azoto inferiore allo 0,02%, contengono elementi stabilizzanti come titanio e niobio che li rendono privi della struttura austenitica a qualsiasi temperatura.

Questi elementi comportano un aumento, sia della corrosione sotto sforzo e sia della corrosione localizzata rispetto a quella dei ferritici convenzionali, a volte anche superiore a quella degli acciai austenitici. Se si considerano le caratteristiche meccaniche non si notano grandi differenze tra i ferritici convenzionali e i superferritici.

Tra i ferritici più utilizzati fanno parte l'AISI 405, caratterizzato dalla buona tenacità nelle strutture saldate e impiego a temperature alte; l'AISI 409 il quale è facilmente lavorabile per deformazione plastica a freddo; l'AISI 430 che è il più utilizzato poiché è facilmente lavorabile a freddo e molto resistente alla corrosione, denominato anche come "17% di cromo".

Vi sono altre tipologie di acciaio derivanti dall'AISI430, in particolare vi è l'AISI 430F, che presenta maggiori tenori di zolfo al fine di aumentare la lavorabilità alle macchine utensili per asportazione di truciolo, l'AISI 434 dove l'aggiunta di molibdeno aumenta la resistenza a corrosione atmosferica e da cloruri e infine, l'AISI 436 in cui l'aggiunta di molibdeno e niobio aumentano la resistenza a corrosione ad elevate temperature.

Invece, l'AISI 446 è l'acciaio ferritico con il più elevato tenore di cromo, grazie al quale è in grado di resistere all'ossidazione a caldo a temperature elevate.

L'AISI 441 è un acciaio inossidabile ferritico stabilizzato al Titanio e Niobio. La presenza di Niobio garantisce buona lavorabilità a freddo e saldabilità [7]. Acciaio con elevate proprietà igieniche ed una buona resistenza alla corrosione. Tra i punti di forza si ha che risulta competitivo nel prezzo, grazie all'assenza di Nichel nella composizione, ha una buona formabilità, si presta alla saldatura con acciai di diversa natura. Rappresenta una valida alternativa all'AISI 304. L'AISI 441 risulta particolarmente adatto nei sistemi di scarico: collettori, tubi frontali, involucri per catalizzatori, grandi impianti per comunità, piani cottura, pannellature [7].

Capitolo 2

La corrosione degli acciai inossidabili

2.1 Definizione

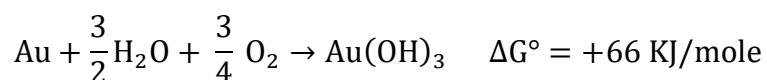
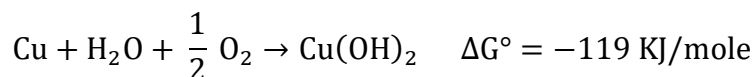
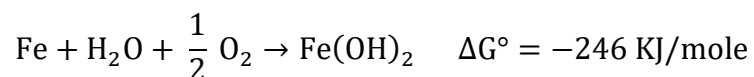
La corrosione è il processo di natura elettrochimica irreversibile che comporta il deterioramento o la distruzione dei materiali, a causa della loro interazione con l'ambiente che li circonda. Il fenomeno di degrado dei materiali avviene nella maggior parte dei casi in presenza di acqua, mediante un meccanismo elettrochimico.

Tutti i materiali metallici, escluso l'oro, tendono a reagire con l'ambiente naturale costituito principalmente da acqua e aria. La corrosione può essere quindi considerato come un ritorno alla natura perché i materiali che vengono estratti dai loro minerali, con un conferimento di energia, tendono spontaneamente a restituire questa energia, tipicamente sotto forma di calore, assumendo l'aspetto di prodotti molto simili, e in alcuni casi identici, a quelli da cui sono stati estratti [8]. Spesso i materiali coinvolti sono i metalli, ma il fenomeno può essere esteso anche alle ceramiche, plastiche, gomme, etc.

2.2 Aspetti scientifici della corrosione

Il fenomeno di corrosione obbedisce alle leggi della termodinamica. Come già detto, tutti i materiali, ad esclusione dell'oro, tendono spontaneamente a ritornare allo stato

di composti, che sono specie energeticamente più stabili interagendo con l'ambiente che li circonda. Questa transizione è una reazione chimica spontanea che comporta una diminuzione di energia libera del sistema che viene ceduta generalmente sotto forma degradata di calore. La variazione di energia di tale reazione è negativa, equivale a dire che l'energia libera dei reagenti è maggiore rispetto a quella dei prodotti. Questa variazione di energia nel caso di una reazione chimica, non dipende dal percorso compiuto dal sistema, ma soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema stesso. Si considerano ora le seguenti reazioni:



Come si può notare l'oro rispetto al ferro e al rame presenta una variazione di energia libera positiva, questo sta ad indicare che l'oro non ha tendenza a reagire spontaneamente in un ambiente naturale per dare prodotti di corrosione.

In generale l'aiuto che può fornire la termodinamica allo studio della corrosione dei metalli in soluzioni acquose è scarso e insufficiente perché i fenomeni di corrosione in queste soluzioni non sono unicamente chimici, ma sono soprattutto elettrochimici e quindi bisogna tenere in considerazione anche dei potenziali elettronici dei vari materiali.

2.3 Termodinamica elettrochimica

Si definisce elettrodo l'interfaccia tra metallo e soluzione attraverso la quale avviene un passaggio di carica elettrica tramite l'evolversi di una o più reazioni elettrochimiche [8].

Si consideri ora di immergere una barretta di rame in acqua pura. La concentrazione di ioni rame Cu^{++} nel metallo è molto più grande rispetto alla soluzione acquosa, si crea in tal modo una driving force chimica, definita anche come potenziale chimico, che tende ad equalizzare la concentrazione portando all'espulsione di ioni rame Cu^{++} dal metallo, lasciando sul metallo stesso un eccesso di elettroni. Si ottiene una separazione di cariche all'interfaccia del metallo e soluzione che dà vita ad un doppio strato elettrico. I cationi formano uno strato caricato positivamente nel lato soluzione dell'interfaccia mentre gli elettroni formano uno strato caricato negativamente nella parte metallica dell'interfaccia. Si forma di conseguenza una forza elettrica di attrazione che si oppone alla forza chimica di dissoluzione. L'equilibrio elettrochimico nell'interfaccia si raggiunge quando si ha l'uguaglianza di queste due forze. Il potenziale dell'elettrodo viene detto potenziale reversibile. Il suo valore dipende dal tipo e dalla concentrazione delle specie che partecipano al processo di ossidoriduzione e viene calcolato utilizzando l'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

dove E° corrisponde al potenziale standard della coppia red-ox considerata, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, $[\text{ox}]$ e $[\text{red}]$ sono le concentrazioni rispettivamente della specie ossidata e di quella ridotta.

In base ai valori del potenziale d'elettrodo, si possono classificare i vari metalli in base alla loro nobiltà termodinamica. All'aumentare del valore del potenziale si ha un aumento della nobiltà e di conseguenza anche un aumento della resistenza a corrosione. Vengono riportati di seguito nella tabella 2.1 i potenziali standard d'elettrodo di alcuni metalli.

Tabella 2.1 Valore del potenziale standard d'elettrodo.

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

La variazione di energia libera di una reazione elettrochimica si calcola utilizzando la seguente relazione:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

dove F è la carica trasportata da una mole di elettroni, n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione e ΔE è la differenza di potenziale, espressa in volt, tra il valore del potenziale della semi reazione catodica e della semi reazione anodica.

Se la reazione è spontanea cioè $\Delta G < 0$, allora $\Delta E > 0$. Da quanto detto si può dedurre che maggiore è il valore di ΔE e più negativo sarà ΔG vale a dire che il processo di corrosione è più spontaneo.

Nella realtà le reazioni che si verificano, quando un metallo si sta corrodendo, sono più di una e in particolare irreversibili, contrariamente a quanto affermato dalla

termodinamica. Inoltre non si è in grado di conoscere con che velocità avviene il processo.

Si definisce allora una scala di nobiltà pratica, raffigurata in tabella 2.2, che considera la passivazione dei metalli. In particolare vi sono dei materiali termodinamicamente scadenti che in pratica si passivano, cioè si forma un film di ossidi sulla superficie del metallo che protegge il materiale sottostante dagli agenti corrosivi, riducendo così la velocità di corrosione e aumentandone di conseguenza la resistenza [8].

Tabella 2.2 Scala di nobiltà termodinamica e pratica dei metalli.

NOBILTÀ TERMODINAMICA		NOBILTÀ 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

2.4 Diagrammi Potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix)

Sono diagrammi relativi a metalli puri, sono ricavati da relazioni termodinamiche che esprimono condizioni di equilibrio, a 25°C, e sono validi in presenza della sola specie H₂O. Ci forniscono informazioni riguardo l'ossidazione del materiale. In particolare se l'ossidazione si verifica mediante riduzione dell'idrogeno o solo da riduzione dell'ossigeno. Nei diagrammi di Pourbaix è possibile inoltre distinguere tre diverse zone di: immunità, passivazione e corrosione. In figura 2.1 viene riportato il diagramma potenziale/pH relativo al ferro in forma approssimata.

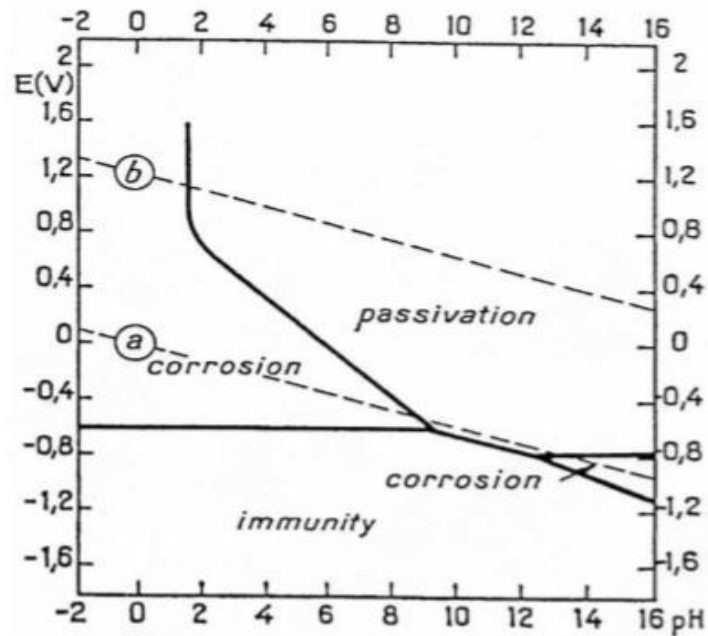


Figura 2.1 Diagramma potenziale/pH del ferro in forma semplificata.

Le rette oblique indicate con le lettere (a) e (b) sono le condizioni di equilibrio delle reazioni red-ox rispettivamente per H^+/H_2 e O_2/OH^- , nell'atto pratico si può affermare che la riduzione dell'idrogeno avviene solo per valori di potenziale e pH al di sotto della retta (a), mentre la reazione di riduzione dell'ossigeno avviene al di sotto della retta (b). Come si può notare il potenziale di equilibrio per la reazione dell'ossigeno è più nobile di quello dell'idrogeno, dunque l'ossigeno rappresenta la specie ossidante per la maggior parte dei metalli. In particolare per valori di potenziale e pH al di sotto della zona di immunità la corrosione non avviene, mentre per valori al di sopra la corrosione può avvenire, ma ciò non significa che realmente abbia luogo. Si può verificare infatti, che il metallo si passivi rendendo la velocità di corrosione talmente piccola da potersi ritenere trascurabile.

2.5 Classificazione 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

2.5.1 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.

2.5.2 Corrosione ad 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.

2.6 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. Interessata 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 interdentricita (corrosione che procede sul bordo delle dentriti). In figura 2.2 sono rappresentate tutte le forme di corrosione sopracitate.

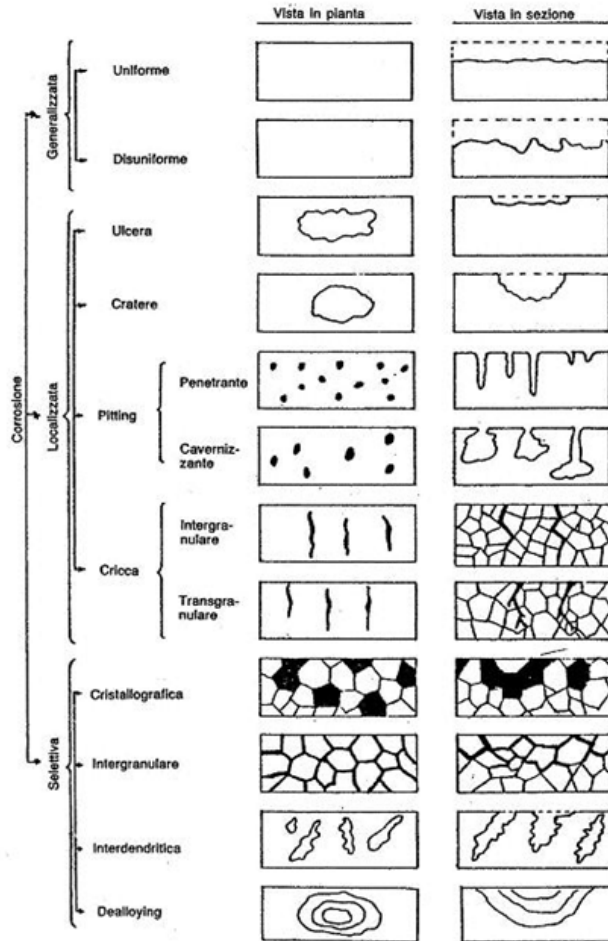


Figura 2.2 Classificazione e schematizzazione di vari forme di corrosione

2.7 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 2mm [8]. La pericolosità di questi attacchi localizzati

sta nella profondità che le cavità possono raggiungere in breve tempo, provocando la messa fuori uso della struttura anche se la perdita di materiale metallico è esigua. La morfologia dell'attacco può essere penetrante e cavernizzante come mostrato in figura 2.3

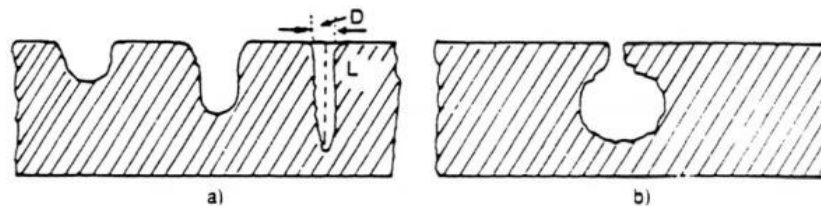


Figura 2.3 Rappresentazione di attacco di pitting penetrante (a) e cavernizzante (b).

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.

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 ossidati ma che contengano ioni diretti alla rottura dello strato passivo come ioni cloruro. 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.

Il fenomeno di pitting si manifesta in due stadi, il primo di innesco e il secondo di propagazione [8]. 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 riformare il film protettivo, ha quindi una velocità di corrosione fluttuante. Lo stadio successivo di propagazione, dove avviene lo sviluppo e l'accrescimento del pit, si manifesta con una velocità di accrescimento del pit molto alta. Lo stadio assume un andamento autostimolante a causa delle condizioni di acidità che si formano all'interno del pit. L'andamento della velocità di accrescimento del pit nel tempo dei due vari stadi è rappresentato in figura 2.4

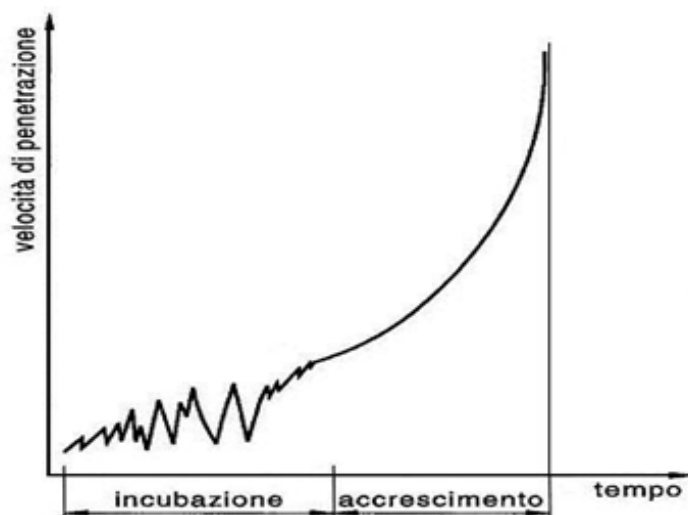


Figura 2.4 Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

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 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 caratterizzati da un'elevata mobilità. Quest'ultimi migrano all'interno del pit causando un aumento dell'acidità per idrolisi acida e favorendo in questo modo la dissoluzione del metallo. I prodotti di corrosione che si formano impediscono all'ossigeno di entrare, ostacolando così il processo di ripassivazione del metallo, il quale viene danneggiato in modo irreparabile. Tale processo è rappresentato in figura 2.5

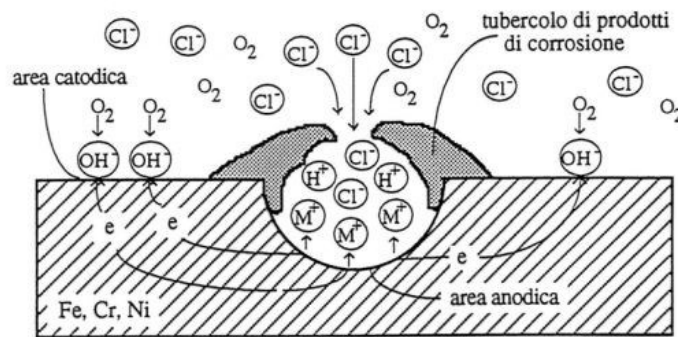


Figura 2.5 Meccanismo di crescita del pit.

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, moltiplicate per dei valori determinati empiricamente. La resistenza dell'acciaio alla corrosione localizzata per vaiolatura aumenta all'aumentare del PREN [9]. 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 del mezzo corrosivo.

Riferendoci alle curve caratteristiche riportate in figura 2.6, esse mostrano il comportamento anodico di un materiale attivo-passivo in assenza di cloruri come indicato dalla curva 1 ed il comportamento in presenza di cloruri rappresentato dalla curva 2. Quest'ultima risulta più spostata verso destra ed è caratterizzata da un intervallo di passività minore perché il potenziale di transpassivazione, definito anche come potenziale di pitting, diminuisce.

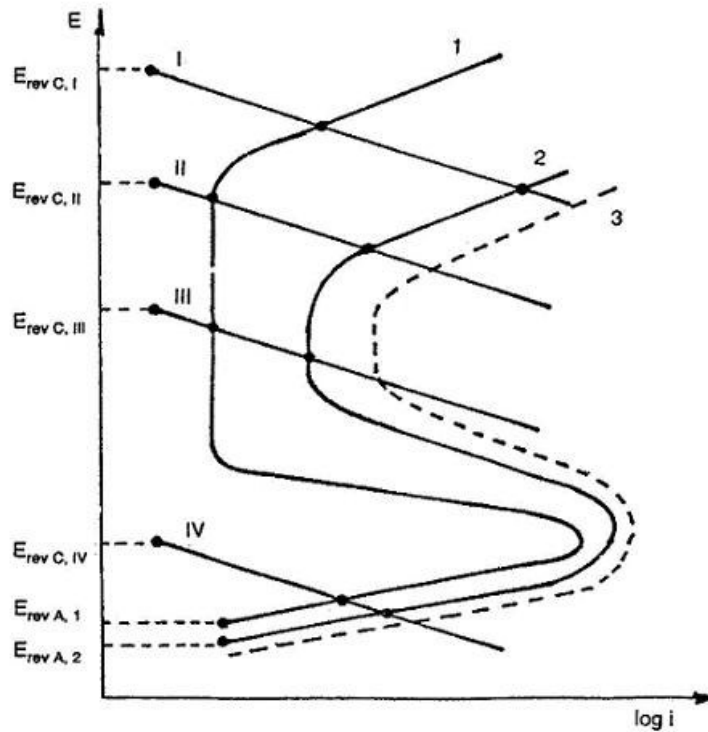


Figura 2.6 Meccanismo di innesco di corrosione per pitting.

Il processo anodico I interseca entrambe le curve anodiche nel tratto di transpassivazione del materiale, che corrisponde al tratto in cui si manifesta la corrosione localizzata.

Il processo anodico II interseca la curva 1 nel tratto di passività, dove non si ha la formazione del pit grazie alla presenza del film protettivo; e la curva 2 nel tratto transpassivo dove a differenza della precedente si ha la rottura di questo strato protettivo e di conseguenza si ha l'innesco del pitting.

Il processo anodico III interseca entrambe le curve nel tratto di passività e di conseguenza non si avrà l'innesco della corrosione.

Il processo anodico IV interseca entrambe le curve nel tratto attivo del materiale causando una corrosione generalizzata.

Tenendo conto che in questo lavoro di tesi è stata studiata la corrosione localizzata di un acciaio inossidabile in ambiente neutro contenente cloruri, mediante polarizzazioni anodiche potenziodinamiche cicliche (Fig.2.7), è possibile determinare oltre al potenziale di pitting (E_{pit}) anche il potenziale di protezione (E_{prot}).

Si definisce potenziale di protezione o di ripassivazione (E_{rip}), quel valore di potenziale al di sotto del quale si deve portare il materiale per far cessare qualsiasi attacco di pitting già innescato [8]. L'intervallo di passività può essere suddiviso in tre zone:

- **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;
- **Zona di passività imperfetta:** compresa tra il potenziale di ripassivazione E_{rip} e il potenziale di pitting E_{pit} , nella quale se un pit viene innescato esso si propaga;
- **Zona di pitting:** situata al di sopra del potenziale di pitting E_{pit} .

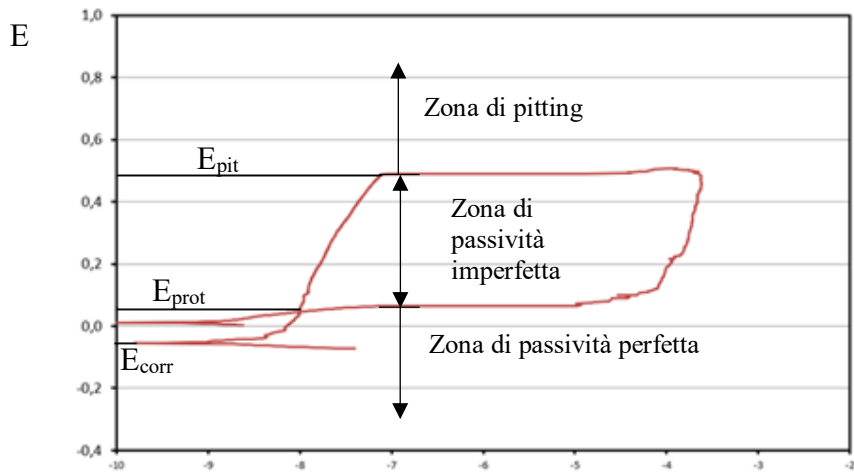


Figura 2.7 Curva anodica ciclica

log i

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

L'aumento del potenziale di pitting si ottiene utilizzando materiali metallici opportuni. 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 presenza 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 [8].

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.

2.8 Corrosione interstiziale o “crevice”

La corrosione interstiziale è un tipo di attacco localizzato che si manifesta su materiali ferrosi e non, con caratteristiche attivo-passive, in corrispondenza di interstizi che possono essere causati da:

- Presenza di intagli, saldature porose o incomplete, sul manufatto;
- Accoppiamento di due superfici metalliche (giunti di sovrapposizione saldati, filettature, frangiature) o di metallo e non metallo (giunzioni di tenuta);
- Precipitazione di prodotti di corrosione o di corpi estranei trasportati da fluidi circolanti come sabbia, polveri e fango, o dalla crescita di molluschi o alghe, in acqua di mare.

Gli interstizi sono in genere di dimensioni comprese tra 0,0025 e 0,1 mm [8].

Alcune situazioni in cui si potrebbe avere la manifestazione della corrosione interstiziale sono riportate nella figura 2.9

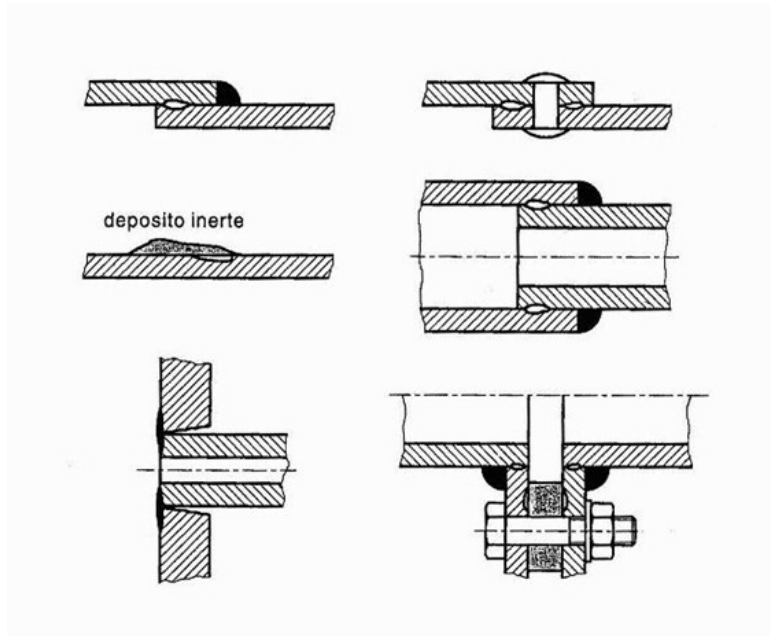


Figura 2.8 Configurazioni possibili per la manifestazione della corrosione interstiziale nelle giunzioni, montaggi non corretti e per deposito di materiali inerte.

Come per il pitting anche il meccanismo dell'attacco del crevice è composto da un primo stadio di innesco e un secondo stadio di accrescimento e sviluppo.

La causa dell'innesco è l'aerazione differenziale che si verifica a causa della formazione di una zona asfittica all'interno dell'interstizio a bassa concentrazione di ossigeno, dove il materiale non riesce a passivarsi e quindi è costretto a lavorare nella zona di attivazione [8]. La zona al di fuori dell'interstizio lavora in modo attivo con un potenziale più nobile. Si determina quindi una differenza di potenziale tra interno e esterno che causa un aumento dell'intensità d'attacco (Figura 2.9). Inoltre come avviene nel pitting, anche qui all'interno dell'interstizio si viene a formare un ambiente acido che comporta una corrosione di tipo acido con riduzione degli ioni H^+ .

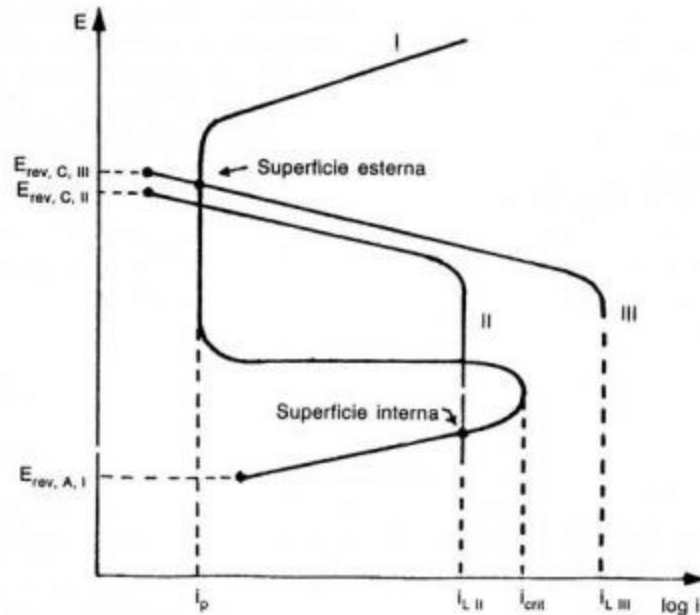


Figura 2.9 Comportamento del materiale all'interno e al di fuori dell'interstizio

I fattori che influenzano questo tipo di corrosione 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.

Capitolo 3

Materiali e metodi sperimentali

3.1 Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio e l'analisi della resistenza a corrosione localizzata per pitting di differenti campioni di acciaio ferritico AISI 441, i quali si differenziano tra loro per la presenza o meno di lavorazioni meccaniche e del trattamento di ricottura; in particolare è stata analizzata la resistenza a corrosione localizzata del AISI 441, usato per la realizzazione di scambiatori di calore a spirale per caldaie murali, nelle varie fasi di produzione.

3.2 Materiali

Un unico campione di bandella è stato sottoposto a un'analisi chimica spettroscopica con uno Spark Analyser SPECTROLAB Mod. LAVFA A18A (Tab.3.1). Dalla tabella emerge che l'acciaio è un AISI 441, sulla base di datasheet trovati sui siti di diversi produttori di questo materiale.

Tab. 3.1 Composizione chimica dell'acciaio studiato (% in peso).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti
Bandella	0,03	0,48	0,44	0,03	-	18,07	0,06	0,16	-

Sono state studiate 5 serie di 10 campioni di dimensioni 4x3,5 cm:

- Bandella (BD);
- Lamierino non ricotto rettilineo (NRR);
- Lamierino non ricotto curvo (NRC);
- Lamierino ricotto rettilineo (RR);

- Lamierino ricotto curvo (RC);

dove la bandella rappresenta la lamiera di partenza che non ha subito alcun processo; successivamente, la bandella è stata sottoposta a un processo di piegatura con saldatura longitudinale, andando a realizzare un tubo di diametro pari a 28 mm; in seguito, questo tubo ha subito un'operazione meccanica di calandratura con l'obiettivo di ottenere un tubo "schiacciato" a sezione quasi "rettangolare", dove i lati corti sono in realtà dei semicerchi. La ricottura è stata eseguita alla temperatura di 700 °C e precedentemente all'operazione di calandratura. Infine, la curvatura del tubo rettilineo schiacciato è stata ottenuta con una successiva operazione meccanica con lo scopo di ottenere lo scambiatore formato da tante spire concentriche dello stesso diametro.

Il non ricotto rettilineo (NRR) rappresenta, quindi, il campione preso dal tubo e soggetto all'operazione di calandratura ma non a quella di curvatura; il non ricotto curvo (NRC), invece, è il campione che ha subito, oltre alla calandratura, anche il processo di curvatura; il ricotto rettilineo è stato sottoposto a ricottura a 700 °C prima della calandratura e non è stato curvato; il ricotto curvo (RC) è stato caratterizzato sia dal processo di ricottura che dall'operazione di curvatura, oltre a quella di calandratura.

3.2.1 Preparazione campioni

Prima di eseguire le prove è stato necessario preparare in modo adeguato tutti i lamierini. Il campione per le prove elettrochimiche è stato realizzando incollando sulle superfici dei lamierini due differenti nastri adesivi, in uno dei quali è stata ricavata un'apertura avente superficie di 0,79 cm²: essa rappresenta la superficie del lamierino

a contatto con la soluzione corrosiva. Prima dell'applicazione dei nastri adesivi, nel campione è stato realizzato un opportuno contatto elettrico utile ad eseguire le prove elettrochimiche.



Figura 3.1 Campione utilizzato per le prove elettrochimiche

3.3 Curve di polarizzazione potenziodinamiche anodiche cicliche

Lo studio della resistenza a corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile in oggetto è stato effettuato tramite la registrazione di curve potenziodinamiche anodiche cicliche. Allo scopo, si è scelto di lavorare a temperatura ambiente, usando una cella elettrochimica a tre elettrodi (Fig.3.2), ottenuta utilizzando come elettrodo di lavoro i lamierini di acciaio 441 da analizzare, come elettrodo di riferimento l'elettrodo a

calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE) e come contro elettrodo una spirale di titanio attivato.

Il termine inglese corrispondente per l'elettrodo di lavoro è "working" e viene indicato con la lettera W. Si tratta dell'elettrodo dove si svolge la reazione di corrosione. Durante la polarizzazione anodica si comporta come anodo, e perciò è soggetto alla corrosione localizzata. Il termine inglese corrispondente per l'elettrodo di riferimento è "reference" e viene indicato con la lettera R. L'elettrodo utilizzato è quello a calomelano saturo (SCE), caratterizzato da un potenziale ben noto e stabile, indipendentemente dall'intensità di corrente che attraversa la cella e dalla composizione della soluzione in cui viene immerso. Il potenziale è pari a + 0,241 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, così da permettere il riconoscimento e controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodo è formato da un tubo contenente mercurio liquido, calomelano (Hg_2Cl_2) e cloruro di potassio (KCl), inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Vi è un piccolo foro che collega entrambi i tubi e un setto poroso che funge da ponte salino. Indicato con il termine "counter" in inglese, il contro elettrodo è l'elettrodo dove non avvengono le reazioni elettrochimiche. Il suo unico scopo è quello di chiudere il circuito all'interno della cella elettrochimica. Viene utilizzato anche per evitare che la corrente circoli all'interno dell'elettrodo di riferimento impedendo così eventuali disturbi del potenziale di quest'ultimo. In una polarizzazione anodica si comporta come anodo. Nelle prove effettuate si è utilizzato come contro elettrodo un elettrodo di titanio attivato.

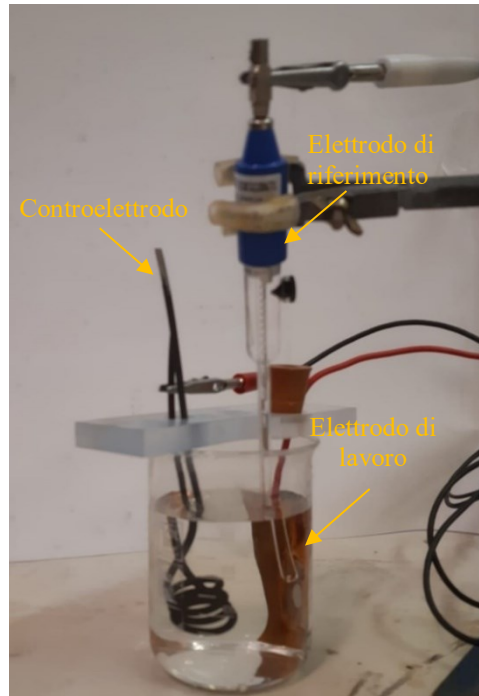


Figura 3.2. Cella elettrochimica

La figura 3.2 mostra la cella elettrochimica utilizzata per effettuare le prove. Queste ultime sono state effettuate a temperatura ambiente e la soluzione di prova è stata preparata in modo da avere una concentrazione di 500 mg/l di Cl^- . Inizialmente le prove sono state eseguite con una concentrazione di cloruri pari a 140 mg/l ma, considerando una certa difficoltà incontrata nella visualizzazione dei fenomeni di corrosione localizzata per pitting, essa è stata aumentata. Nella fase del lavoro, in cui la concentrazione di cloruri era a 140 mg/l è stata determinata la caduta ohmica tra

elettrodo di lavoro e di riferimento che, comunque, non ha modificato i valori dei parametri caratteristici trovati dall'analisi delle curve. Prima di eseguire ciascun test elettrochimico, ogni campione è stato sgrassato con n-esano. Successivamente, le curve anodiche cicliche sono state ottenute mediante il potenziostato Gamry Interface 1010E, partendo da un potenziale 30 mV più negativo rispetto al potenziale di libera corrosione e proseguendo in direzione positiva con una velocità di scansione di $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ fino al raggiungimento di una soglia di densità di corrente di $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Superata questa soglia, la scansione veniva invertita fino al raggiungimento di una nuova condizione di passività del campione analizzato. Alla fine della prova, i campioni sono stati osservati al microscopio ottico per verificare la presenza di punti/zone di attacco corrosivo localizzato e soprattutto che fosse assente la corrosione interstiziale (crevice) nei bordi della superficie esposta e fosse presente solo l'attacco per pitting. Qualora si fosse osservato crevice, la prova sarebbe stata scartata. Per tutti i campioni appartenenti alla stessa serie, sono state eseguite e ritenute valide almeno tre prove nelle stesse condizioni sperimentali, per ottenere una riproducibilità statisticamente ragionevole delle misure effettuate. Dalle curve anodiche, sono stati determinati i valori medi dei potenziali caratteristici, come il potenziale di libera corrosione (E_{corr}), di pitting (E_{pit}) e di ripassivazione o di protezione (E_{prot}) per ciascuna serie. Con queste grandezze, sono stati fatti i confronti fra le diverse tipologie di campioni dell'acciaio in esame. La figura 3.3 mostra una delle curve ottenute nella sperimentazione con indicati i tre potenziali caratteristici e due zone di passività.

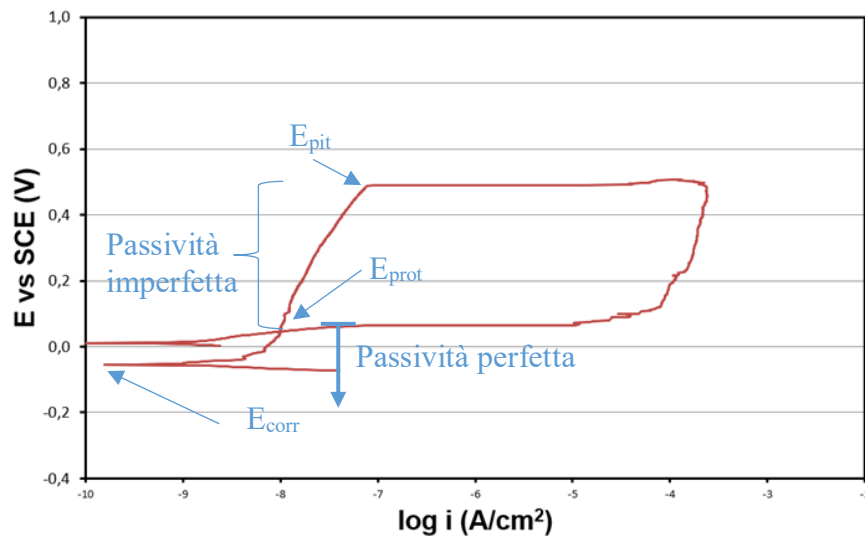


Figura 3.3 Curva anodica ciclica

Capitolo 4

Risultati sperimentali

4.1 Risultati prove elettrochimiche

Le figure 4.1-4.2-4.3-4.4-4.5 mostrano le curve potenziodinamiche anodiche cicliche rappresentative dei vari campioni studiati dell'acciaio AISI 441.

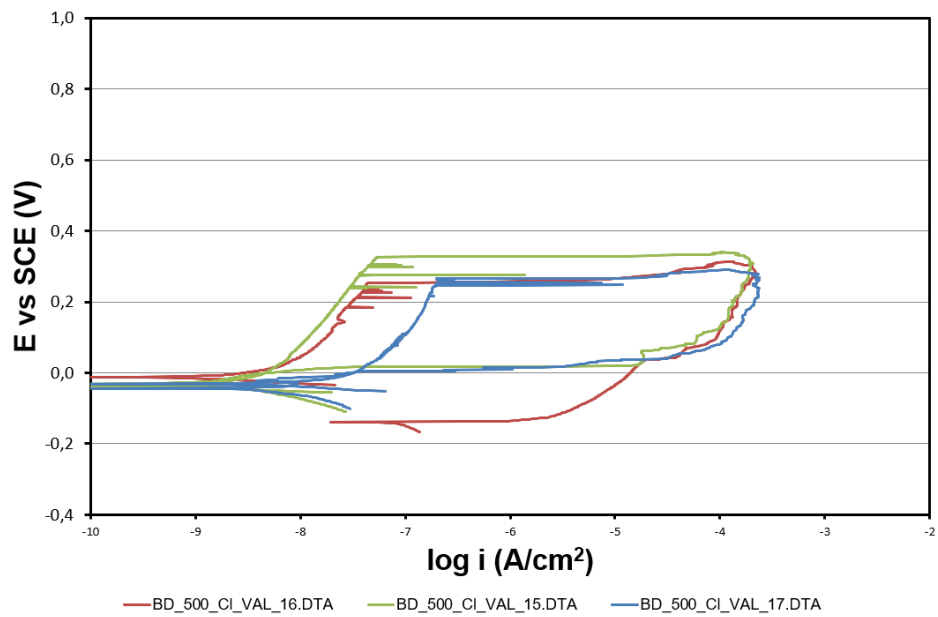


Figura 4.1 Curva di polarizzazione anodica bandella

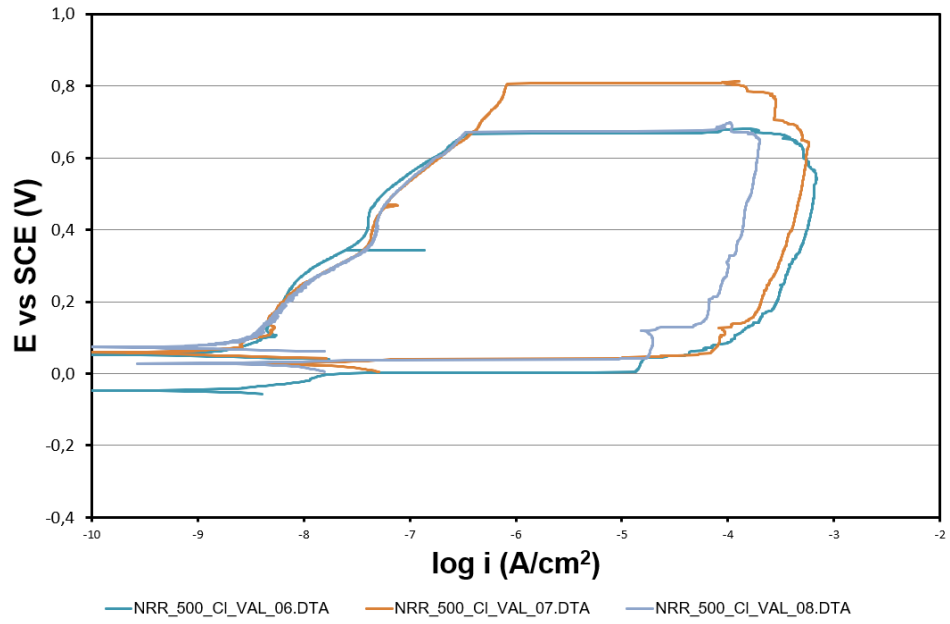


Figura 4.2 Curva di polarizzazione anodica non ricotto rettilineo

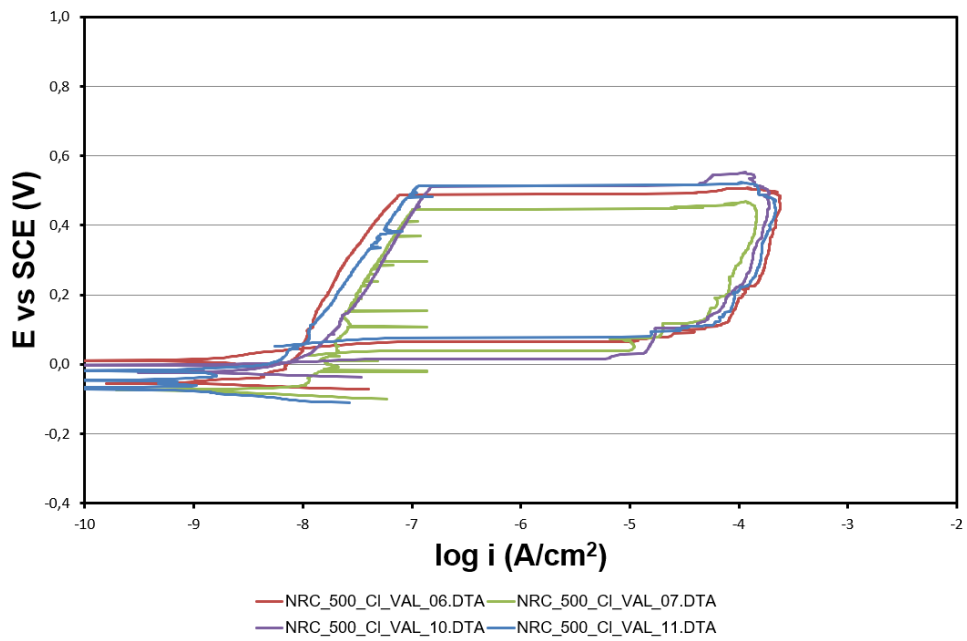


Figura 4.3 Curva di polarizzazione anodica non ricotto curvo

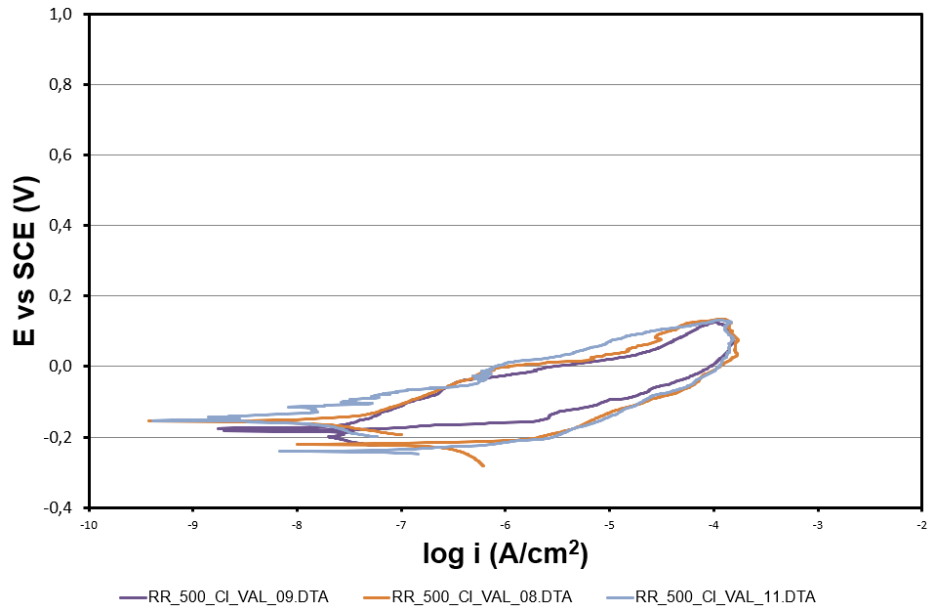


Figura 4.4 Curva di polarizzazione anodica ricotto rettilineo

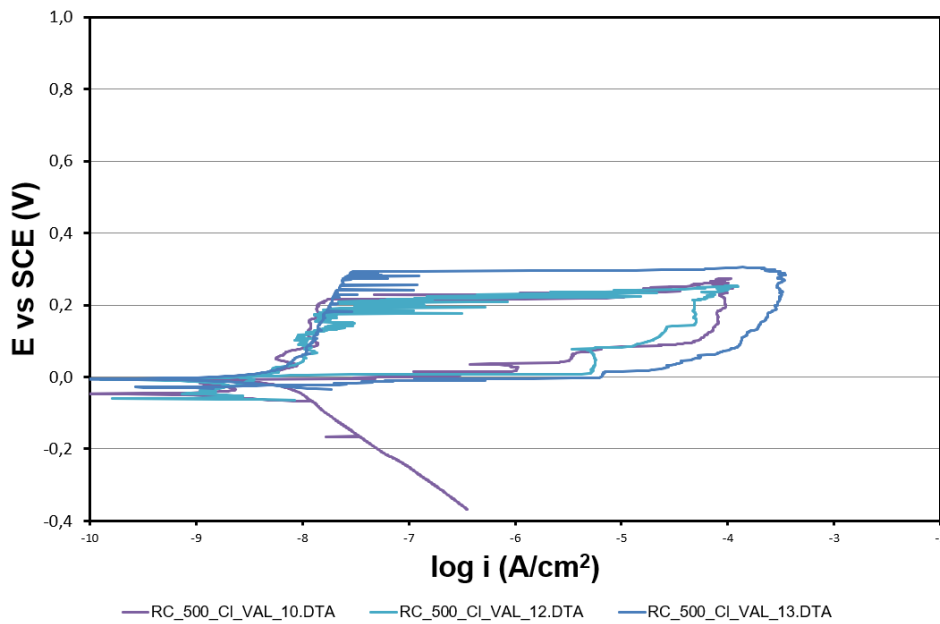


Figura 4.5 Curva di polarizzazione anodica ricotto curvo

Dalle curve anodiche, sono stati determinati i valori medi dei potenziali caratteristici, come il potenziale di libera corrosione (E_{corr}), di pitting (E_{pit}) e di ripassivazione o di protezione (E_{prot}) per ciascuna serie. Con queste grandezze, sono stati fatti i confronti fra le diverse tipologie di campioni dell'acciaio in esame. In particolare, per i campioni testati in questo lavoro, relativamente alla posizione reciproca dei potenziali caratteristici, si sono verificati due casi distinti: il primo (Fig. 4.6a) è il caso in cui il potenziale di protezione è maggiore del potenziale di corrosione e così è possibile individuare le due zone di passività considerate sopra e, più specificamente, sapere se l'acciaio in esame riesce a proteggersi tornando in condizioni di passività; il secondo caso (Fig. 4.6b) è invece quello in cui il potenziale di protezione risulta minore rispetto al potenziale di corrosione e in questo caso il materiale non è in grado di portarsi nuovamente in condizioni di passivazione (in pratica, per il campione analizzato non è possibile definire una zona di passività perfetta, ma si è sempre in condizioni di passività imperfetta).

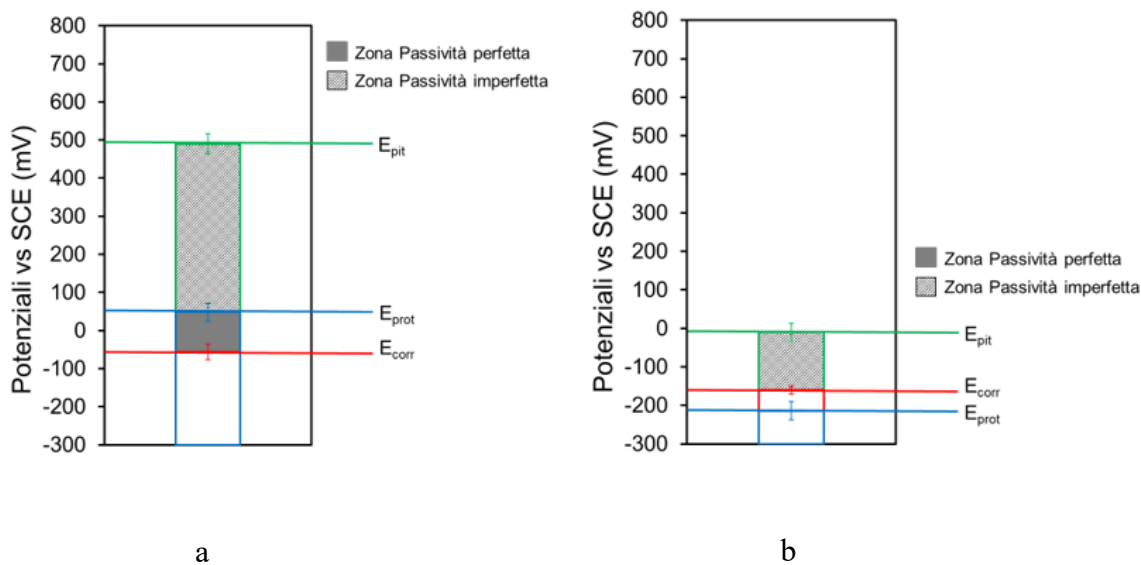


Figura 4.6 Rappresentazione delle zone a differente passività, ottenute per l'acciaio inossidabile AISI 441 nell'ambiente di prova utilizzato, contenente una concentrazione di cloruri pari a 500 mg/L: nel materiale riesce a ripassivarsi (a) e nel caso in cui il materiale non riesce a ripassivarsi (b) rispetto al valore di E_{corr} .

Dall'analisi dei dati sperimentali ottenuti dalle curve anodiche cicliche, registrate per tutte le serie di campioni, calcolando la media dei potenziali caratteristici e la relativa deviazione standard, considerata come errore di misura, è stato ottenuto il diagramma mostrato in Fig. 4.7, in cui, oltre alle due zone passività specificate, ove possibile, sono individuabili i tre potenziali caratteristici con le relative barre di errore.

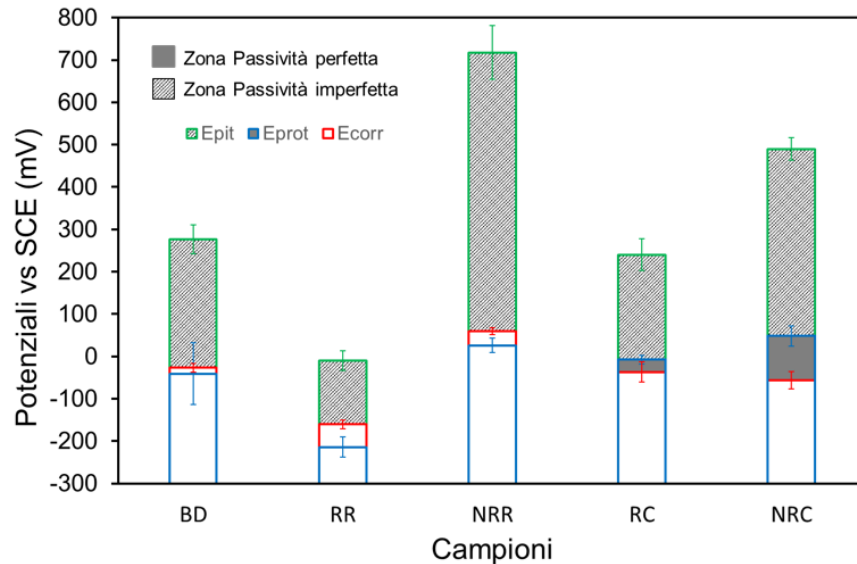


Figure 4.7 Diagramma riepilogativo dei potenziali medi di libera corrosione, di pitting e di protezione relativi ai campioni delle serie di acciaio inossidabile AISI 441 testati a temperatura ambiente nella soluzione contenente 500 mg/L di cloruri.

Dalla figura 4.7, considerando il potenziale di pitting come indice di suscettibilità dei vari campioni a questo tipo di corrosione, si nota che E_{pit} diminuisce significativamente quando si passa dai campioni BD ai campioni RR, mentre aumenta in modo considerevole passando dai campioni BD ai campioni NRR. Inoltre, sia i campioni RR che gli NRR non sono stati in grado di ripassivarsi a valori maggiori di E_{corr} , visto che E_{prot} è al di sotto di questo potenziale: qualora si verificassero dei fenomeni di rottura del film di passivazione di questi materiali, in condizioni di servizio, il rischio di propagazione della corrosione localizzata diventerebbe elevato. In assenza di tali fenomeni, la ricottura porta a un evidente peggioramento della resistenza a corrosione localizzata dell'acciaio AISI 441, che non può essere giustificata osservando la sola

microstruttura del materiale, date le scarse differenze osservate in precedenza tra queste due tipologie di campioni. Dopo l'operazione di curvatura, per i campioni RC il potenziale di pitting aumenta rispetto a quello dei corrispondenti campioni RR ricavati da tubi rettilinei. Per spiegare questi risultati sono state effettuate delle osservazioni al microscopio elettronico sia prima che dopo le prove elettrochimiche.

4.2 Osservazioni al microscopio ottico

La figura 4.8 mostra le immagini acquisite al microscopio ottico, relative alla superficie di un campione rappresentativo per ciascuna delle serie studiate, prima di effettuare le prove di resistenza a corrosione.

Dalle micrografie di figura 4.8 emerge che tutte le serie di campioni mostrano una finitura 2B data la microstruttura che mette in evidenza i grani dell'acciaio AISI 441; in particolare essi sono ben visibili nel campione della bandella. Dopo l'operazione meccanica di calandratura, i grani dei campioni di tubo mostrano un possibile affinamento ed una certa bandatura nella direzione di lavorazione in linea dell'acciaio AISI 441: essa è prodotta da questa deformazione meccanica, indipendentemente se il campione è stato preventivamente ricotto (Fig. 4.8, confrontare le foto dei campioni RR1 e NRR1).

Questa prima osservazione mostra che il trattamento di ricottura effettuato non determina un effetto visibile sulla microstruttura dell'acciaio durante la fase di calandratura. Invece, dopo la fase di curvatura, nel caso del tubo inizialmente ricotto si osserva una diminuzione della bandatura e una dimensione dei grani paragonabile a quella dei grani di bandella (Fig.4.8, confrontare le foto dei campioni BD e RC1). A questa singolare differenza di microstruttura "determinata" dalla curvatura dei

campioni ricotti, non è possibile attribuire una spiegazione plausibile. Piuttosto, viene da ipotizzare che i tubi rettilinei ricotti (RR) non siano quelli che poi sono stati sottoposti in linea a curvatura (RC); molto probabilmente le due serie di campioni appartengono a due partite differenti dello stesso materiale. La singolare morfologia microstrutturale dei campioni RC, significativamente differente da quella dei corrispondenti campioni RR potrebbe rappresentare il motivo per cui il potenziale di pitting degli RC risulta maggiore: i grani dei campioni RC risultano più grandi di quelli dei campioni RR e caratterizzati da una minore bandatura. Come riportato da alcuni autori in letteratura, materiali con grani più fini possono condurre alla formazione di un film di passività più protettivo, da cui emerge una maggiore resistenza all'attacco provocato dai cloruri (E_{pit} più elevato). Nel caso invece dei tubi non ricotti (NRR e NRC), la morfologia sembra non aver subito una sostanziale variazione e pertanto risulta poco utile a spiegare la diminuzione di E_{pit} che si osserva passando dai campioni NRR ai campioni NRC (Fig.4.8, confrontare le foto dei campioni NRR1 e NRC1). Molto probabilmente l'operazione di curvatura, per questi campioni che non hanno subito il preventivo trattamento termico di ricottura, conduce a un maggiore "tensionamento" dell'acciaio, peggiorando così le caratteristiche di resistenza a corrosione localizzata. Comunque sia per i campioni ricotti che per quelli non ricotti curvati, è presente la zona di passività perfetta, sebbene limitata, considerando anche le barre di errore. Pertanto questi campioni dovrebbero essere nelle condizioni di non far propagare la corrosione localizzata se un qualche "fattore esterno", portato dall'acqua, in condizioni di servizio, determina la rottura del film di passivazione.

Dall'osservazione delle immagini di destra della Fig.4.8, è inoltre importante evidenziare che sia gli spezzoni di tubo rettilineo che curvo, indipendentemente dalla

ricottura, presentano nella loro faccia interna dei graffi prodotti dai dispositivi utilizzati per le operazioni meccaniche utili ad ottenere lo scambiatore a spire circolari.

I graffi mostrati in Fig.4.8 (presenti in tutti campioni sottoposti al processo industriale) possono essere considerati dei danneggiamenti meccanici in grado di rompere il film di passivazione dell'acciaio inossidabile AISI 441. Quindi essi porterebbero dare luogo alla propagazione della corrosione localizzata qualora tale danneggiamento avvenga in un ambiente aggressivo nel quale l'AISI 441 non è in grado di tornare in condizioni di passività. Lo studio effettuato in questo lavoro non rientra in questo caso, perché i graffi sono prodotti "a secco" durante il processo industriale, quando ancora i tubi non sono a contatto con un ambiente acquoso aggressivo. Il film di passivazione, danneggiato in corrispondenza dei graffi, si forma nuovamente per la presenza di cromo nell'acciaio studiato (Tab.3.1), prima che esso entri a contatto con un ambiente aggressivo, ossia quando lo scambiatore viene messo in servizio. Al limite, si può ipotizzare che il nuovo film di passivazione formato in corrispondenza del graffio non risulti omogeneo con quello presente sulla parte piana del campione (es. spessore e composizione differenti, ecc.), determinando così la presenza sul campione di una "zona di transizione" che rappresenta probabilmente una zona preferenziale di attacco localizzato.

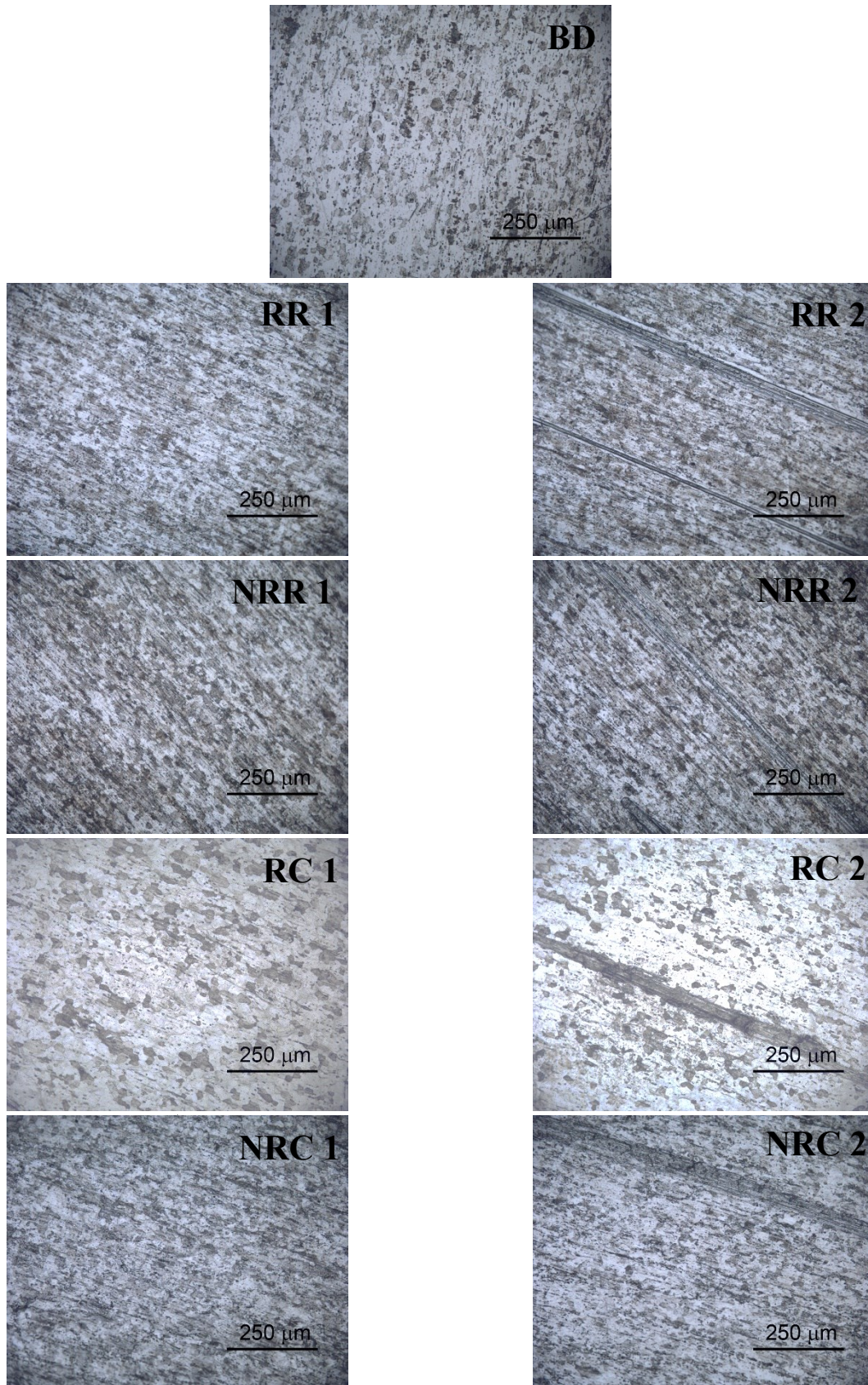


Figura 4.8 Foto al microscopio ottico (20X) della superficie di un campione per ciascuna delle 5 serie, prima di effettuare le prove di corrosione.

La Fig.4.9 mostra le immagini acquisite al microscopio ottico delle superfici dei campioni testati dopo le prove di resistenza a corrosione. Queste foto mostrano attacchi localizzati per pitting di forma quasi circolare, con all'interno una zona fuori fuoco tipica del fenomeno che si propaga in profondità lungo lo spessore del materiale esaminato. In generale, i pit individuati sulle superfici dei vari campioni esaminati sono di piccole dimensioni, come è visibile dalle immagini, e, contrariamente da quanto atteso, tali punti di attacco sono poco o per niente correlati alla presenza dei graffi presenti su tutti i campioni (esclusi naturalmente quelli di bandella).

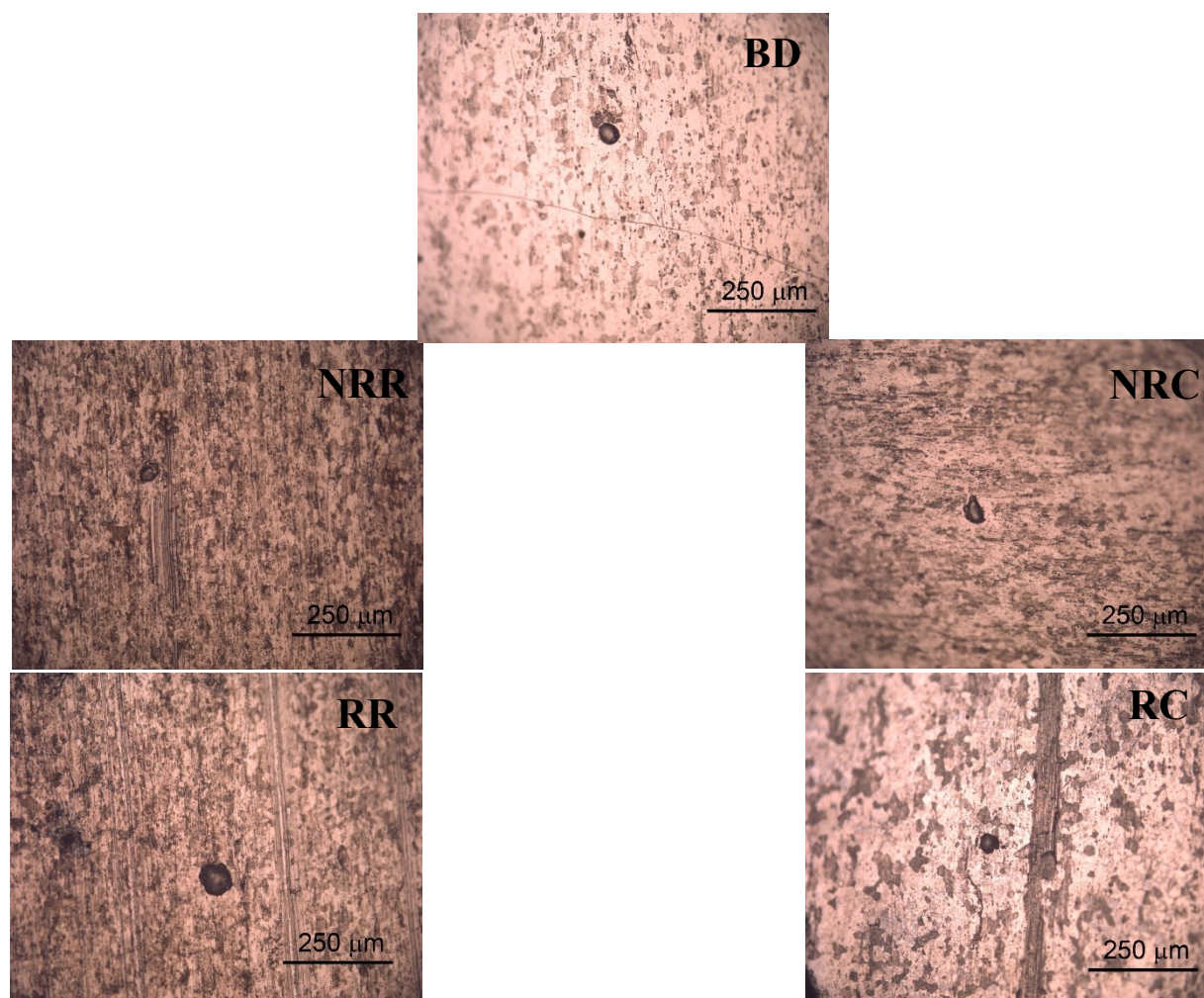


Figure 4.9 Foto al microscopio ottico (20X) di lacune superfici rappresentative dei campioni in esame dopo i test di corrosione nella soluzione di prova.

Capitolo 5

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio della resistenza a corrosione localizzata di un acciaio ferritico AISI 441 nelle varie fasi di produzione di tubi per ottenere scambiatori a spirale all'interno di caldaie: bandella, tubo non ricotto rettilineo, tubo non ricotto curvo, tubo ricotto rettilineo, tubo ricotto curvo.

La caratterizzazione di questi campioni AISI 441 è stata effettuata tramite polarizzazioni anodiche potenziodinamiche cicliche in soluzione di cloruri ad una concentrazione fissa pari a 500 mg/l, a temperatura ambiente e a pH neutro. Dalle curve anodiche, sono stati determinati i valori medi dei potenziali caratteristici, ovvero il potenziale di libera corrosione (E_{corr}), di pitting (E_{pit}) e di ripassivazione o di protezione (E_{prot}) per ciascuna serie. Con queste grandezze, sono stati fatti i confronti fra le diverse tipologie di campioni dell'acciaio in esame. Tra i ricotti è presente una singolare differenza di microstruttura a cui non è possibile attribuire una motivazione plausibile; probabilmente le due serie appartengono a partite differenti dello stesso materiale. Tra i non ricotti la morfologia sembra non aver subito una sostanziale variazione; molto probabilmente l'operazione di curvatura, per questi campioni che non hanno subito il preventivo trattamento termico di ricottura, conduce a un maggiore "tensionamento" dell'acciaio, peggiorando così le caratteristiche di resistenza a corrosione localizzata. I risultati ottenuti dimostrano che la ricottura, realizzata prima della calandratura, non ha un effetto benefico sull'acciaio per quanto riguarda la resistenza a corrosione.

Inoltre, sembra che la temperatura a cui viene realizzato il processo termico non sia adeguata per l'AISI 441, e quindi, per ulteriori analisi si dovrebbe sottoporre l'acciaio ad una temperatura diversa dai 700°C previsti per questa sperimentazione. I campioni curvi sono in grado di riproteggersi, mentre i rettilinei rimangono nella zona di passività imperfetta. Le foto realizzate al microscopio ottico prima che i campioni fossero sottoposti alla prova, hanno evidenziato una microstruttura differente anche tra campioni della stessa serie e quindi è possibile che i materiali utilizzati non provengano dalla stessa partita; mentre quelle eseguite dopo il test evidenziano che i pit individuati sulle superfici dei vari campioni esaminati sono di piccole dimensioni, come è visibile dalle immagini, e, contrariamente da quanto atteso, tali punti di attacco sono poco o per niente correlati alla presenza dei graffi presenti su tutti i campioni.

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] <http://www.centroinox.it/sites/default/files/pubblicazioni/240A.pdf>
- [5] DI CAPRIO G., *Gli acciai inossidabili*, HOEPLI (2003).
- [6] Classificazione degli acciai inossidabili, (www.aqm.it/_modules/download/download/RubricelibriCibaldi/CAP%209%20acciai%20inossidabili%20testo%202.pdf).
- [7] <https://www.sidermariotti.it/acciaio-inox/ferritici/441.html>
- [8] Dispense del corso di “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, tenuto dal Prof. R. FRATESI dell’Università Politecnica delle Marche.
- [9] Corrosione per vaiolatura, (www.essica.it/en/approfondimenti/acciai-inossidabili/corrosione/corrosione-per-vaiolatura).