

STUDIO DELLA CORROSIONE INTERSTIZIALE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI AISI 316L, AISI 304L E AISI 444

T. Bellezze, A. Quaranta, G. Roventi, R. Fratesi

Nel presente lavoro è stata studiata la suscettibilità alla corrosione interstiziale degli acciai inossidabili austenitici AISI 316L e 304L e dell'acciaio inossidabile ferritico AISI 444. Sono stati effettuati test di immersione a 40 °C in soluzione di FeCl₃ 1% in peso, utilizzando formatori artificiali d'interstizio ("crevice former"); sono stati poi eseguiti test elettrochimici di polarizzazione anodica a 80 °C in una soluzione contenente 1000 mg dm⁻³ di Cl⁻, sia in presenza che in assenza di formatori d'interstizio, al fine di determinare i potenziali di corrosione localizzata per crevice e per pitting. La sperimentazione è stata eseguita sia su campioni tal quali che su campioni sottoposti a trattamento di decapaggio-passivazione con una soluzione acida a base di HF e HNO₃, per migliorarne la resistenza a corrosione. Dai risultati ottenuti è emerso un certo disaccordo tra i due tipi di prove. Infatti, dai test di immersione, l'acciaio AISI 444 è risultato il peggiore in termini di resistenza a corrosione per crevice, con addirittura un ulteriore peggioramento dopo il trattamento di passivazione. I risultati dei test elettrochimici hanno invece mostrato che questo acciaio presenta potenziali d'innescio della corrosione localizzata (sia per pitting che per crevice) più elevati rispetto a quelli degli altri acciai testati; inoltre, il potenziale d'innescio della corrosione localizzata dell'acciaio AISI 444 risulta incrementato dal trattamento di passivazione appositamente realizzato.

PAROLE CHIAVE: acciaio inox, trattamenti superficiali, corrosione, caratterizzazione materiali, selezione materiali

INTRODUZIONE

Nella produzione industriale di manufatti in acciaio inossidabile, si ottengono delle giunzioni che, in condizioni di esercizio particolarmente severe, possono essere sede di corrosione interstiziale ("crevice") [1-3].

L'insorgere del "crevice" negli acciai inossidabili è legato principalmente all'esistenza di fattori geometrici che, originando zone a ridotto scambio di ossigeno, come intercapedini, giunzioni e altro, favoriscono la formazione di ambienti talmente aggressivi da riuscire a determinare la rottura localizzata del film di passivazione. Questo tipo di fenomeno corrosivo si rende manifesto solo quando l'attacco alle strutture è a tal punto avanzato da determinare un danneggiamento irreversibile delle stesse [4].

Per lo studio della corrosione interstiziale, il campione viene assemblato con un formatore di crevice e quindi viene sotto-

posto a polarizzazione anodica ciclica potenziodinamica. In corrispondenza dell'aumento della densità di corrente registrata durante la polarizzazione, è possibile determinare il potenziale critico di crevice (E_{crev}) e, all'eventuale raggiungimento delle nuove condizioni di passività, durante la scansione inversa del potenziale, il potenziale di protezione (E_{prot}) [5-7].

Come citato in letteratura, è molto difficile escludere fenomeni di pitting durante l'esecuzione di questi test elettrochimici. Infatti, al termine del test, sulla superficie del campione, sono spesso visibili sia fenomeni di corrosione per pitting che fenomeni di corrosione per crevice, rendendo difficile l'attribuzione dell'innescio di questi due tipi di corrosione localizzata [8]. Scopo del presente lavoro è stato studiare la suscettibilità alla corrosione interstiziale degli acciai inossidabili austenitici AISI 316L e 304L e dell'acciaio inossidabile ferritico AISI 444.

Sono stati eseguiti test di immersione in soluzione di FeCl₃ 1% in peso e numerosi test elettrochimici su campioni dei materiali in esame, secondo due modalità operative: assenza e presenza di formatore di crevice. Procedendo in questo modo, si è giunti alla definizione di un potenziale generico di corrosione localizzata, attribuibile al pitting, in assenza di formatore di crevice, e al crevice, in presenza di formatore di crevice. È stato

T. Bellezze, A. Quaranta, G. Roventi, R. Fratesi

Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio,
Università Politecnica delle Marche, Ancona

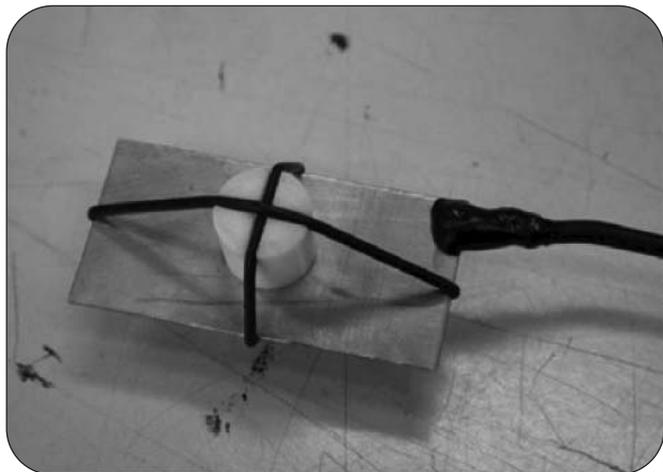


Fig. 1

Assemblaggio del campione munito di cavo elettrico per la prova d'immersione eseguita con la soluzione di FeCl_3 .
Sample used for the weight loss and corrosion potential measurements in FeCl_3 solution.

possibile effettuare tale attribuzione verificando che il potenziale di innesco del crevice (E_{crev}) fosse inferiore a quello di innesco del pitting (E_{pit}), come riportato in letteratura [9].

MODALITÀ SPERIMENTALI

Sono stati preparati diversi campioni di acciaio inossidabile AISI 316L, AISI 304L e AISI 444, sia con la finitura tal quale che con la finitura ottenuta dopo un trattamento di passivazione a base di HF e HNO_3 , nato dallo sviluppo di trattamenti messi a punto per migliorare le prestazioni di questi stessi acciai, come riportato in un precedente lavoro [10].

Prima dei test di immersione in soluzione di FeCl_3 , su ognuna delle facce dei campioni, di dimensioni 25 x 30 mm, veniva installato un formatore di crevice in teflon, utilizzando due O-ring disposti perpendicolarmente l'uno rispetto all'altro, come illustrato in Fig. 1. I formatori di crevice erano cilindretti delle stesse dimensioni descritte nella norma ASTM G48-76 (\varnothing 12,7 mm e 12,7 mm di altezza), con due intagli ortogonali di 1,6 mm di spessore e di 1,6 mm di profondità, utilizzati come sede per i due O-ring che avevano rispettivamente il diametro di 20 e 30 mm con una sezione circolare di 1,75 mm. La faccia del cilindretto a contatto con la superficie del campione metallico era piatta.

Al campione metallico è stato connesso un filo elettrico (Fig. 1), ricoperto con resina epossidica bicomponente, per eseguire le misure di potenziale di libera corrosione mediante un multimetro digitale ed un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE).

La prova consisteva nell'immersione di campioni di tutti e tre gli acciai, passivati e non, in una soluzione di FeCl_3 1% in peso a 40 ± 1 °C; non è stata utilizzata la concentrazione prevista dalla norma ASTM G48-76 (6% p/p), essendo risultata troppo aggressiva durante dei test preliminari.

Ogni due ore circa, veniva effettuata la misura del potenziale di libera corrosione di ogni singolo campione, che, inoltre, veniva estratto dalla soluzione per essere pesato, dopo essere stato liberato dai formatori di crevice, ripulito accuratamente dai prodotti di corrosione e asciugato. Il peso così ottenuto serviva per determinare la perdita in peso subita nel corso della

prova d'immersione, che è stata protratta per circa 72 ore. Per ogni materiale e per ogni finitura sono stati analizzati tre campioni identici e pertanto i risultati riportati rappresentano valori medi.

Per le prove elettrochimiche sono stati utilizzati dei campioni delle dimensioni di 40 x 60 mm a cui è stato applicato un cavo elettrico fissato per brasatura a stagno. Il campione ed il relativo cavo sono stati ricoperti con una resina epossidica bicomponente, lasciando libera una superficie 2 x 2 cm (Fig. 2a). Per le misure è stata utilizzata una cella elettrochimica a 3 elettrodi; come elettrodo di riferimento e contro elettrodo sono stati utilizzati, rispettivamente, un elettrodo SCE e due barrette di acciaio inossidabile AISI 316, collegate tra loro. Le misure venivano eseguite in una soluzione contenente 1000 mg dm^{-3} di Cl^- alla temperatura di 80 ± 1 °C, che ha richiesto l'impiego di un elettrodo di riferimento SCE a gambo lungo, in modo che il corpo dello stesso fosse al di fuori della soluzione calda e mantenesse così il suo potenziale nominale.

Sono state eseguite prove di polarizzazione anodica ciclica in modalità potenziodinamica con una velocità di scansione di

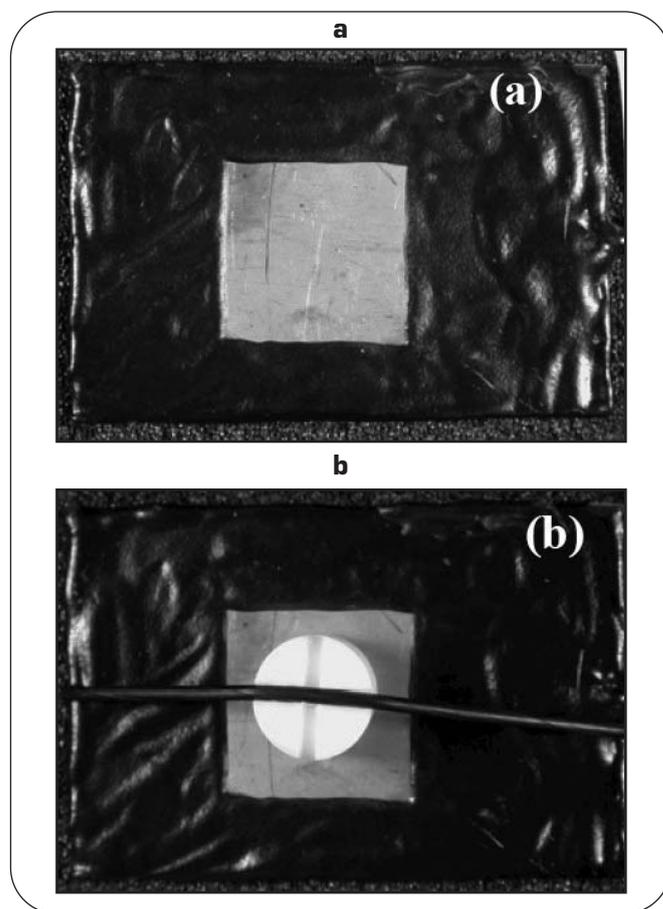


Fig. 2

Campione di acciaio inossidabile (a) impiegato per la determinazione del potenziale di pitting (senza formatore di crevice) e campione di acciaio inossidabile (b) impiegato per la determinazione del potenziale di crevice (con formatore di crevice fissato tramite un solo O-ring).

(a) stainless steel sample used to measure pitting potential (without crevice former); (b) stainless steel sample used to measure crevice potential (with crevice former assembled by means of only one O-ring).

0,166 mV s⁻¹; per l'inversione della scansione è stata utilizzata una soglia di densità di corrente pari a 1 mA cm². Dalle curve i/E ottenute venivano ricavati E_{pit} ed E_{prot}, individuati con le modalità descritte in un precedente lavoro [11].

Le stesse prove sono state poi ripetute installando sulla superficie dei campioni il formatore di crevice impiegato nelle prove d'immersione. Come si vede nella Fig. 2b, esso veniva installato utilizzando un solo O-ring di 30 mm di diametro e con la sezione circolare di 1,75 mm di diametro. Con i campioni così preparati venivano determinati il potenziale di crevice E_{crev} e il potenziale di protezione E_{prot}.

Per ogni tipo di acciaio inossidabile e per ogni tipo di finitura, sono state registrate tre curve di polarizzazione anodica ed i risultati di E_{pit}, E_{crev}, E_{prot} ed E_{corr} sono il risultato della media aritmetica dei valori ottenuti in ogni singola prova.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I test d'immersione eseguiti con la soluzione di FeCl₃ 1% in peso hanno fornito, per ogni tipo di campione, i valori di perdita di peso mostrati in Fig. 3.

I dati riportati in Fig. 3 indicano che il trattamento di passivazione utilizzato ha determinato un peggioramento del comportamento a corrosione interstiziale degli acciai inossidabili AISI 444 e AISI 304L. Infatti, mentre l'acciaio AISI 316L ha mostrato il miglior comportamento alla corrosione interstiziale nella soluzione di FeCl₃ 1%, soprattutto se passivato, gli altri due acciai passivati hanno fatto registrare una perdita in peso maggiore di quella misurata senza passivazione. Questo risultato è apparso anomalo, perché non conferma quelli ottenuti nel corso di precedenti lavori, che avevano dimostrato l'efficacia del trattamento di passivazione nell'aumentare la resistenza a corrosione per pitting degli stessi tipi di acciaio inossidabile utilizzati per i test di immersione [10]. È da notare che l'AISI 316L passivato aumenta di peso nel corso delle prime 50 ore di immersione, per la probabile formazione di ossidi aderenti non asportabili con la pulizia dei campioni.

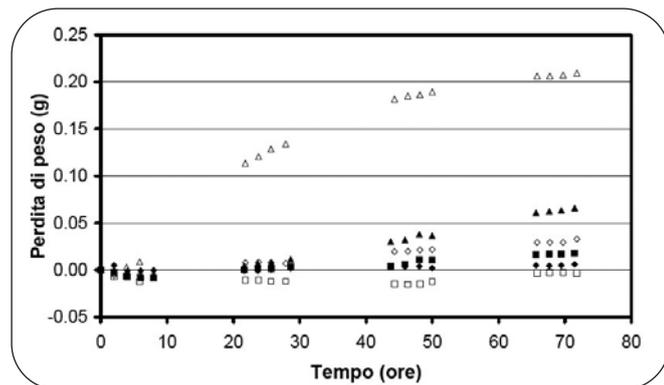


Fig. 3 Perdita in peso media subita dai campioni di acciaio inossidabile testati in funzione del tempo di immersione nella soluzione di FeCl₃ a 40±1 °C per tutta la durata del test (72h): □ AISI 316L passivato; ■ AISI 316L tal quale; ◇ AISI 304L passivato; ◆ AISI 304L tal quale; △ AISI 444 passivato; ▲ AISI 444 tal quale.

Effect of immersion time in FeCl₃ solution at 40±1 °C on the average weight loss of the stainless steel sample during the whole duration of the tests: □ passivated AISI 316L; ■ as received AISI 316L; ◇ passivated AISI 304L; ◆ as received AISI 304L; △ passivated AISI 444; ▲ as received AISI 444.

In Fig. 4 sono riportati i valori di potenziale di libera corrosione per i tre acciai non passivati, mentre in Fig. 5 sono riportati quelli degli stessi materiali passivati. Come è evidente dal confronto tra la Fig. 4 e la Fig. 5, i potenziali di libera corrosione degli acciai non passivati sono più bassi dei potenziali di libera corrosione degli stessi acciai passivati. L'effetto benefico della passivazione è particolarmente evidente per l'acciaio AISI 444, soprattutto nelle prime fasi dell'immersione, mentre risulta del tutto trascurabile per l'acciaio AISI 316L. Infine, per l'acciaio AISI 304L, si registra un comportamento intermedio a quelli dei primi due acciai inossidabili.

Questi risultati sono in contrasto con quelli mostrati in Fig. 3, che indicano che il comportamento a corrosione dell'AISI 304L

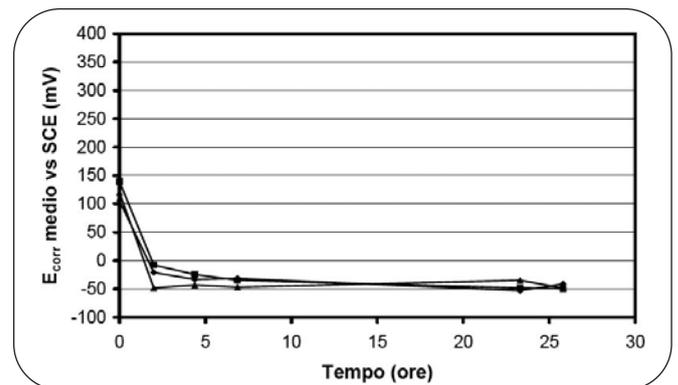


Fig. 4 Potenziale di corrosione medio dei campioni di acciaio inossidabile non passivati e con i crevice former applicati su entrambe i lati, entro le prime 30 ore di immersione nella soluzione di prova FeCl₃ 1% in peso: ■ AISI 316L; ◆ AISI 304L; ▲ AISI 444.

Average corrosion potential of the as received stainless steels tested with the crevice formers assembled on both the surfaces, during the first 30 h of immersion in FeCl₃ 1% wt. solution: ■ AISI 316L; ◆ AISI 304L; ▲ AISI 444.

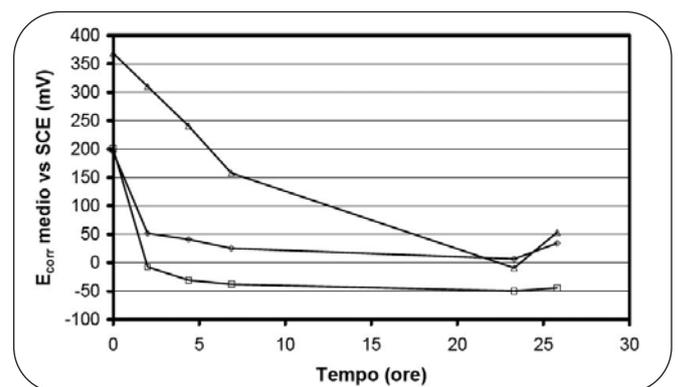


Fig. 5 Potenziale di corrosione medio dei campioni di acciaio inossidabile passivati e con i crevice former applicati su entrambe i lati, entro le prime 30 ore di immersione nella soluzione di prova FeCl₃ 1% in peso: □ AISI 316L; ◇ AISI 304L; ▲ AISI 444.

Average corrosion potential of the passivated stainless steels tested with the crevice formers assembled on both the surfaces, during the first 30 h of immersion in FeCl₃ 1% wt. solution: □ AISI 316L; ◇ AISI 304L; ▲ AISI 444.

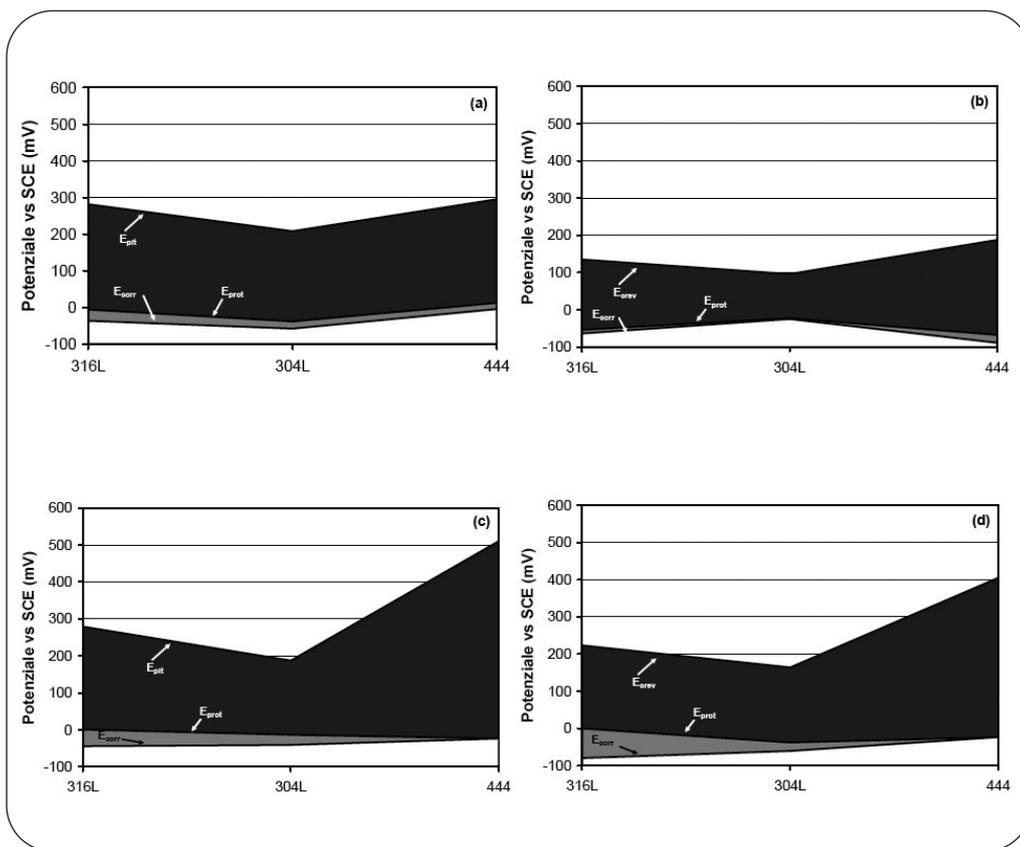


Fig. 6

Andamento di E_{pit} , E_{crev} , E_{prot} e E_{corr} (■ zona di passività imperfetta; ■ zona di passività perfetta) per i tre acciai esaminati in una soluzione di Cl 1000 mg dm^{-3} : (a) acciai con finitura tal quale testati senza formatore di crevice; (b) acciai con finitura tal quale testati con formatore di crevice; (c) acciai passivati testati senza formatore di crevice; (d) acciai passivati testati con formatore di crevice.

Trend of E_{pit} , E_{crev} , E_{prot} e E_{corr} for the studied stainless steels in Cl 1000 mg dm^{-3} solution: (a) as received steels tested without crevice former; (b) as received steels tested with crevice former; (c) passivated steels tested without crevice former; (d) passivated steels tested with crevice former (■ imperfect passivity region; ■ perfect passivity region).

e soprattutto dell'AISI 444 peggiora con il trattamento di passivazione. È da notare però che le misure di E_{corr} mostrano variazioni significative nelle prime 25 ore d'immersione, periodo in cui i valori delle perdite di peso, a parte quelli dell'AISI 444 passivato, sono particolarmente bassi e piuttosto simili tra loro (Fig. 3). Questo fatto indica che il metodo non è adatto per studiare gli effetti della corrosione per tempi brevi, considerando che l'errore sperimentale può incidere significativamente su valori così bassi. Il comportamento dell'AISI 444 passivato è invece sicuramente anomalo e difficile da spiegare senza l'ausilio di un'ulteriore sperimentazione.

In Fig. 6 sono raggruppati quattro diagrammi che mostrano l'andamento di E_{pit} (campioni tal quali e passivati testati senza formatore di crevice), di E_{crev} (campioni tal quali e passivati testati con formatori di crevice), di E_{prot} e di E_{corr} .

In Fig. 6 sono evidenziate le zone di passività imperfetta (grigio scuro) e le zone di passività perfetta (grigio chiaro) dei tre acciai studiati. L'elevata ampiezza della zona di passività imperfetta indica che i materiali analizzati non hanno una marcata tendenza a ripassivarsi nella soluzione contenente 1000 mg dm^{-3} di cloruri a 80°C . In particolare, dai dati relativi ai campioni non passivati (Fig. 6a), si può osservare che l'acciaio AISI 304L è quello che ha la più bassa resistenza a corrosione per pitting, mentre l'AISI 444 ha mostrato una resistenza a corrosione per pitting paragonabile a quella dell'acciaio AISI 316L.

In presenza di formatore di crevice (Fig. 6b), i campioni non passivati hanno mantenuto lo stesso ordine relativo di resistenza a corrosione localizzata, evidenziato in precedenza (Fig. 6a), anche se i valori di E_{crev} sono risultati tutti più bassi dei corrispondenti valori di E_{pit} , come già riportato da altri autori in letteratura [9].

Anche dopo passivazione, gli acciai inossidabili esaminati hanno mostrato un'ampia zona di passività imperfetta (Fig. 6c

e Fig. 6d), indicando ancora una volta una scarsa capacità di ripassivazione dopo che la corrosione localizzata è stata innescata. Comunque, dal confronto delle Fig. 6c e Fig. 6d, si può osservare che, anche con i campioni passivati, durante le prove eseguite con il formatore di crevice, la corrosione localizzata che si è innescata è da attribuirsi alla presenza dell'interstizio. Infatti, per tutti i materiali i potenziali E_{pit} di Fig. 6c sono maggiori dei potenziali E_{crev} di Fig. 6d. Sia dal confronto della Fig. 6c con la Fig. 6a, che dal confronto della Fig. 6d con la Fig. 6b, si può concludere che la passivazione dei campioni di acciaio inossidabile ha portato beneficio sia alla resistenza alla corrosione localizzata per pitting, soprattutto nel caso degli AISI 444 (gli E_{pit} di Fig. 6c sono maggiori degli E_{pit} di Fig. 6a per l'AISI 444, mentre per gli AISI 304L e AISI 316L sono circa gli stessi), sia alla resistenza alla corrosione interstiziale (gli E_{crev} di Fig. 6c sono maggiori degli E_{crev} di Fig. 6b).

Questi ultimi risultati (Fig. 6) sono in buon accordo con le misure di potenziale effettuate in FeCl_3 (Fig. 4 e Fig. 5) e indicano che il trattamento di passivazione migliora il comportamento alla corrosione localizzata per crevice dell'AISI 304L e particolarmente quello dell'AISI 444.

La Fig. 6d mostra inoltre un miglioramento della resistenza a corrosione dell'AISI 316L con la passivazione, miglioramento non rilevato in FeCl_3 (Fig. 4 e Fig. 5) probabilmente per la maggiore aggressività di quest'ultima soluzione. Si può osservare infine, che le prove d'immersione in soluzioni aggressive come quella a base di FeCl_3 non sembrano idonee ad evidenziare l'effetto protettivo determinato dalla finitura superficiale, mentre possono risultare utili per studiare la resistenza a corrosione interstiziale di materiali a diversa composizione chimica. Le prove di polarizzazione anodica in soluzioni relativamente aggressive possono dare invece buone informazioni sull'innescò della corrosione localizzata in funzione della finitura superficiale.

CONCLUSIONI

È stata studiata la suscettibilità alla corrosione interstiziale degli acciai inossidabili austenitici AISI 316L e 304L e dell'acciaio inossidabile ferritico AISI 444 tramite test di immersione in soluzione di FeCl_3 e test di polarizzazione anodica in una soluzione contenente 1000 mg dm^{-3} di Cl. Le prove sono state effettuate sia in presenza che in assenza di formatori d'interstizio. Dai risultati ottenuti è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- sia le misure di E_{corr} in FeCl_3 che le curve di polarizzazione anodica in NaCl mostrano che il trattamento di passivazione utilizzato migliora sensibilmente la resistenza a corrosione dell'AISI 444;
- i risultati ottenuti dalle misure di perdita di peso in FeCl_3 non sono in accordo con quelli dei test elettrochimici; tali misure sembrano non idonee ad evidenziare l'effetto protettivo determinato dalla finitura superficiale;
- i risultati dei test elettrochimici indicano che l'AISI 444 passivato può essere considerato una valida alternativa al più costoso acciaio austenitico AISI 316L.

BIBLIOGRAFIA

- 1] G. Di Caprio, Gli acciai inossidabili, Hoepli, Milano, 2003.
- 2] P. Ernst, R.C. Newman, Corrosion Science, 44 (2002), p. 927.
- 3] Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion Science 44 (2002), p. 1143.
- 4] J. W. Oldfield, Nichel Development Institute, Technical Series N. 10016, reprinted from International Materials Reviews, 32 n.3 (1987).
- 5] Y.M. Zeng, J.L. Luo, P.R. Norton, Electrochimica Acta, 49 (2004) p. 703.
- 6] P. T. Jakobsen, E. Maahan, Corrosion Science, 43 (2001) p. 1693.
- 7] S. N. Simison, S.R. de Sanchez, D.J. Schiffrin, Corrosion, 45 n. 12 (1989) p. 967.
- 8] I-S. Lee, E. E. Stansbury, S. J. Pawel, Corrosion, 45 n.2 (1989) p. 134.
- 9] L. Stockert, F. Hunkeler, H. Bohni, Corrosion, 41 n. 11 (1985) p.676.
- 10] T. Bellezze, G. Roventi, A. Quaranta and R. Fratesi, Proc. of the 9th Int. Symp. "EMCR 2006", June 18-23, Dourdan (F), 17, 2006.
- 11] T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, Electrochimica Acta, 49 (2004) p. 3005.

ABSTRACT

A STUDY ON CREVICE CORROSION OF AISI 316L, AISI 304L AND AISI 444 STAINLESS STEELS

Keywords: stainless steel, surface treatments, corrosion, material characterization, material selection

The development in the industrial production of tanks for hot natural water is addressed to the use of stainless steels with high localized corrosion resistance and low costs. The very low nickel content of AISI 444 stainless steel leads to costs lower than those of AISI 304L and 316L; consequently, it seems suitable to substitute these latter steels for industrial production. In the present work, crevice corrosion resistance of AISI 316L and 304L austenitic stainless steels and AISI 444 ferritic stainless steel was studied by means of immersion tests in FeCl_3 and cyclic potentiodynamic polarization tests in Cl⁻ 1000 mg dm^{-3} solution.

The immersion tests in FeCl_3 1% wt. were carried out at 40 °C using steel sheet samples (25 x 30 mm) with two PTFE crevice formers assembled on the surfaces by means of two O-rings (Fig. 1). Corrosion potential (E_{corr}) of the samples was regularly measured during the test. After different immersion times, some samples were pulled out from the solution and weighed, after removing the corrosion products, to measure the weight loss. Polarization tests were performed at 80 °C in Cl⁻ 1000 mg dm^{-3} solution both on samples with crevice former and samples without crevice former (Fig. 2) in order to evaluate crevice and pitting corrosion resistance. The exposed area (2 x 2 cm) was well-defined by shielding the unexposed parts with an epoxy resin resistant to high temperatures. Cyclic potentiodynamic polarization tests were carried out starting from $E_{\text{corr}} - 30 \text{ mV}$ until the current density reached 1 mA cm^{-2} (scan rate 0.166 mV s^{-1}); the scan was then reversed and continued until new passivity conditions were achieved. The corrosion potential was measured before the polarization experiments. From the E-log i plots, the values of pitting (E_{pit}), crevice (E_{crev}) and protection (E_{prot}) potential were

obtained; from these potentials, the perfect and the imperfect passivity regions were defined. All the tests were performed both on as received stainless steel samples and on samples submitted to a cleaning-passivation treatment by immersion in a solution containing HF and HNO_3 , to improve their corrosion resistance.

The weight loss measurements in FeCl_3 solution (Fig. 3) indicate that AISI 444 is the steel with the lowest corrosion resistance and that the passivation treatment leads to a decrease in corrosion resistance both for AISI 444 and AISI 304L. These results are not confirmed by the corrosion potential values measured during the first 25 h of immersion. In fact, corrosion potentials of the as received AISI 444 and AISI 304L steels (Fig. 4) are lower than those of the passivated samples (Fig. 5), indicating that the passivation treatment increases their corrosion resistance. No remarkable difference was observed for passivated AISI 316L samples with respect to the as received ones.

Fig. 6 shows the trend of E_{pit} (as received and passivated steels tested without crevice former), E_{crev} (as received and passivated steels tested with crevice former), E_{prot} and E_{corr} obtained from the cyclic polarization curves. Between the as received steels (Fig. 6a), AISI 304L shows the highest pitting corrosion potential whereas AISI 444 and AISI 316L show almost the same pitting resistance. The trend of the E_{crev} values of the as received steels, obtained with crevice former (Fig. 6b), is similar to that obtained without crevice former (Fig. 6a), even if all the E_{crev} values are lower than the corresponding E_{pit} values. The passivation treatment increases both the pitting and crevice corrosion resistance, in particular those of AISI 444 (Fig. 6c and 6d respectively). Polarization test results indicate that the passivated AISI 444 can be suitable to substitute the austenitic stainless steels in hot natural waters which are not particularly aggressive. The contrast between these results and those obtained with the weight loss measurements in FeCl_3 is probably due to the fact that this last solution is much too aggressive to study the effect of the surface finishing on the localized corrosion resistance of the stainless steels.