

L'Acciaio Inossidabile e la Corrosione

Che cos'è la corrosione?

Tutti i metalli, fatta eccezione per i metalli nobili come oro e platino che si trovano in natura al loro stato naturale, vengono estratti sempre dai loro minerali; quindi i metalli hanno la tendenza a rimanere in uno stato stabile, che poi rappresenta lo stato originale del metallo, che corrisponde allo stato d'ossido.

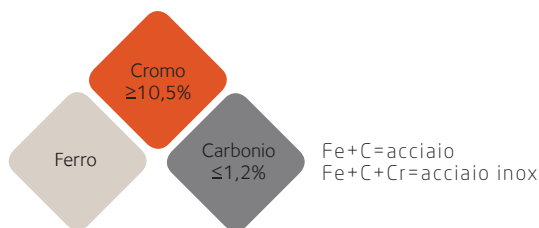
La corrosione del metallo è essenzialmente una reazione elettrochimica che avviene all'interfaccia tra metallo e ambiente circostante.

L'Acciaio inox e lo strato passivato

L'acciaio è una lega di ferro e carbonio. Al contrario dell'acciaio al carbonio, la presenza del 10,5% minimo di cromo, dà all'acciaio inox la proprietà di resistere alla corrosione.

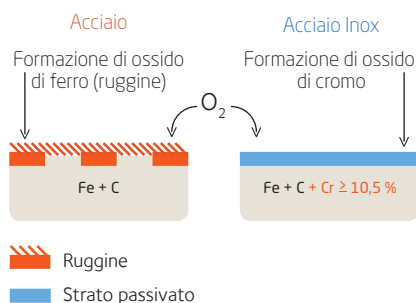
La Composizione dell'Acciaio Inox

È il cromo che dà l'inossidabilità ai nostri acciai.



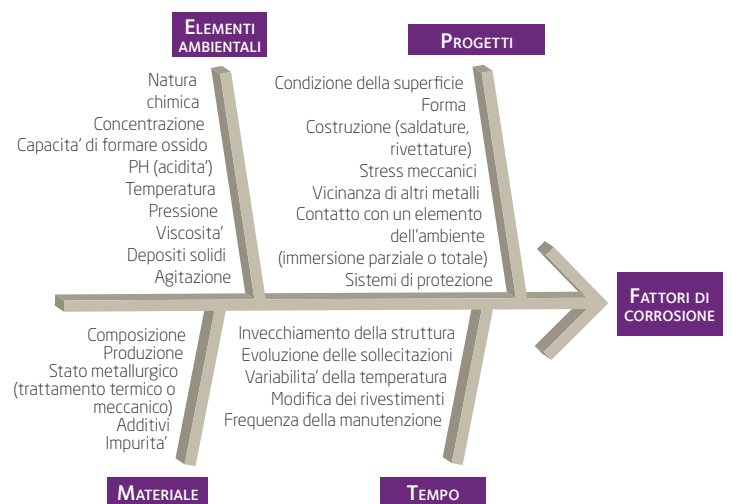
In effetti a contatto con l'ossigeno, uno strato di ossido di cromo si forma sulla superficie del metallo. Questo strato passivato lo protegge ed ha la qualità di auto rigenerarsi.

Reazione dell'acciaio e dell'inox a contatto con l'umidità e nell'acqua.

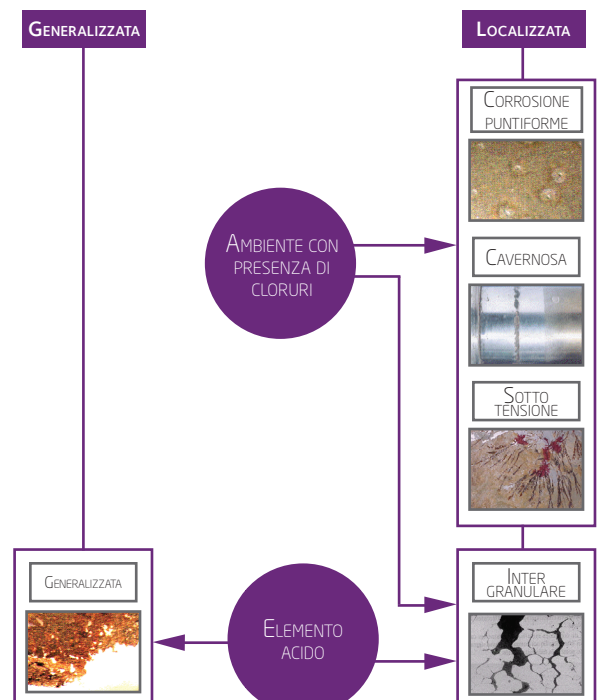


Comunque se lo strato passivato è rovinato, può verificarsi un inizio di corrosione.

Cosa causa maggiormente la corrosione?



Quali sono i 5 principali tipi di corrosione legati all'ambiente circostante al manufatto?

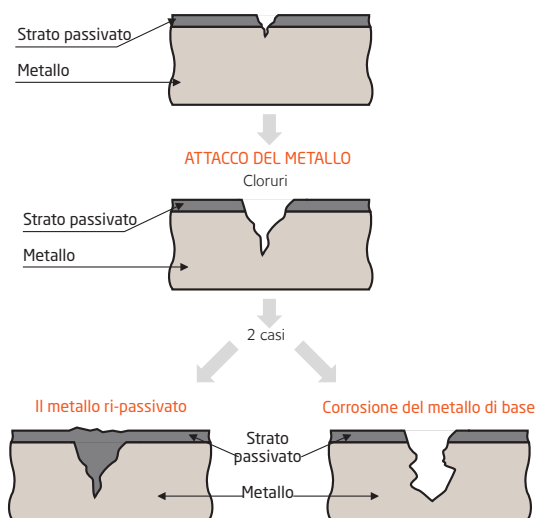


La corrosione generalizzata è notata quando l'acciaio inox è a contatto con un elemento acido, la corrosione localizzata è vista nella maggioranza dei casi quando l'inox è posto in un ambiente con presenza di cloruri.

Corrosione puntiforme

Per comprendere il fenomeno

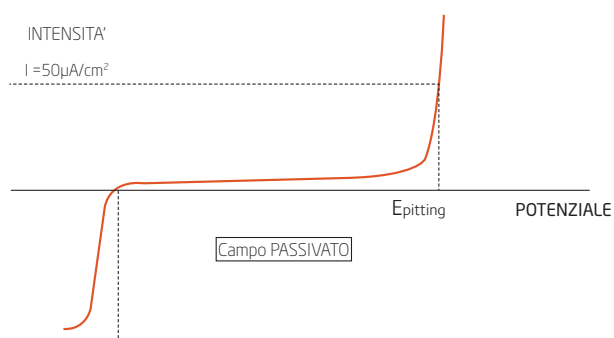
La corrosione puntiforme è una rottura localizzata dello strato passivato dell'acciaio inox provocata da un elettrolita ricco di cloruri o solfuri. Nel punto dell'attacco dove il metallo non è protetto, la corrosione prosegue se non avviene una ri-passivazione; in altre parole se la velocità di dissoluzione del metallo mantiene un ambiente sufficientemente aggressivo per impedire la sua spontanea ri-passivazione.



Questa dissoluzione dà origine a ioni metallici ed elettroni e quindi al passaggio di corrente (di dissoluzione) che dà origine ad una differenza di potenziale elettrico tra la zona anodica (di corrosione puntiforme) e la zona catodica (il resto del metallo).

Per simulare questo tipo di corrosione in laboratorio, un campione di prova viene immerso in un elettrolita corrosivo attraversato da una corrente elettrica crescente fino a quando lo strato passivo si rompe.

Durante questo test del potenziale, l'aumento improvviso del passaggio elettrico corrisponde all'inizio della corrosione puntiforme.



Il potenziale di corrosione puntiforme è il potenziale necessario perché inizi la corrosione.

> Se il potenziale dell'acciaio inox nel bagno della prova è inferiore al potenziale di corrosione, questa non inizia.

Nel documento seguente descriviamo i 5 principali tipi di corrosione e parliamo la maggioranza delle leghe inox europee con prove standard di laboratorio.

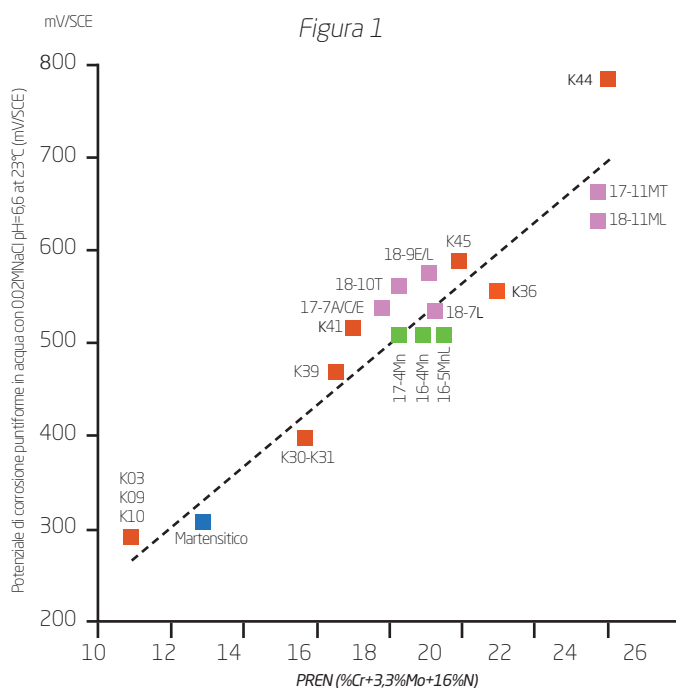
Tuttavia, i fenomeni di corrosione nella vita reale sono sempre specifici e non vanno escluse ulteriori prove per scegliere il materiale giusto.

> Se il potenziale dell'acciaio inox nel bagno è superiore al potenziale di corrosione puntiforme => l'inox si corrode.

Nota: maggiore è il potenziale di corrosione puntiforme, maggiore sarà la resistenza di corrosione della lega. Esternamente ai punti di attacco della corrosione, lo strato passivo protegge sempre l'acciaio inox.

La figura 1 mostra i potenziali di corrosione puntiforme di differenti leghe inox in acqua con 0,02M NaCl (710mg/l Cl-) a 23°C.

Mostra l'influenza sulla resistenza alla corrosione puntiforme con contenuto di cromo e molibdeno per i ferritici, cromo, molibdeno e azoto per gli austenitici.



Designazioni commerciali	Standard	
	ASTM	EN
Martensitico	420	1.4021
K09+	409	1.4512
K03		1.4003
K10	410S	1.4000
K30-K31	430	1.4016 - 1.4017
K39	439	1.4510
K41	441	1.4509
K36	436	1.4526
K45	445	1.4621
K44	444	1.4521
16-4Mn	201.2	1.4372
16-5Mn	201LN	1.4371
17-4Mn	201.1	1.4618
17-7A/C/E	301	1.4310
18-7L	301LN	1.4318
18-9L	304L	1.4307
18-11 ML	316 - 316 L	1.4401 - 1.4404
17-11MT	316Ti	1.4571

Come le figure 2 e 3 mostrano, questo potenziale di corrosione puntiforme e' valido per leghe in un ambiente medio di riferimento. Diminuisce quando la temperatura (figura 2) o la concentrazione di cloruri nella soluzione aumenta. (figura3)

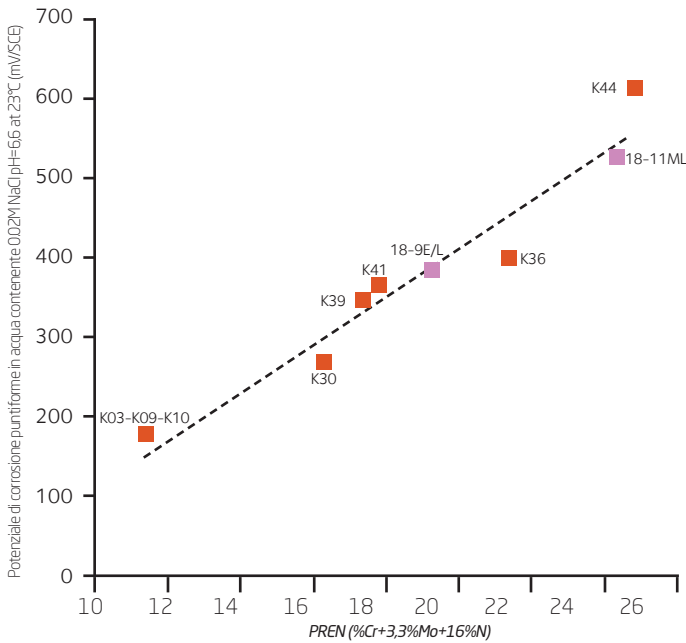


Figura 2

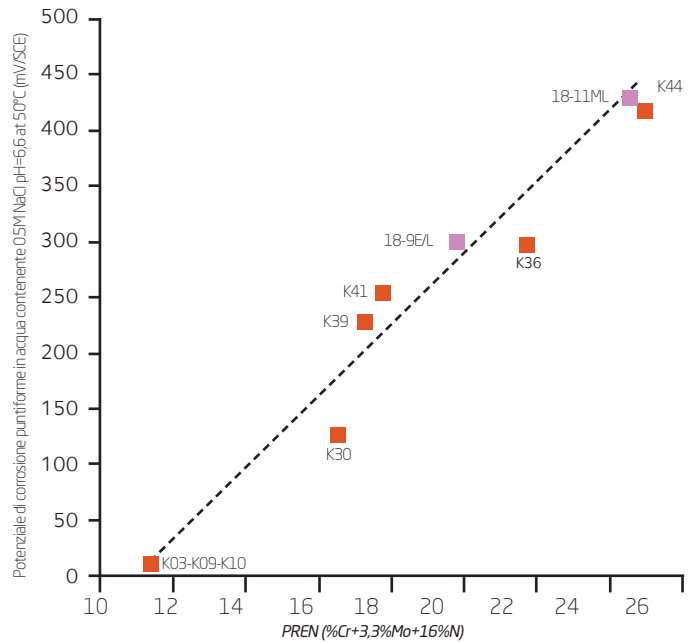


Figura 3

Al fine di misurare le leghe Duplex, si e' testato nell'ambiente piu' severo, 0,5M NaCl (17.75g / l Cl-) a 50 ° C. I risultati ottenuti sono riportati di seguito.

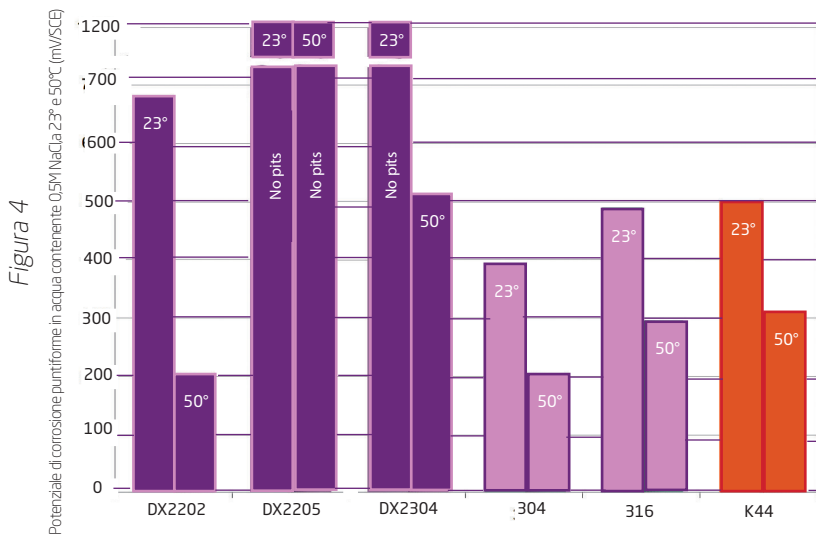


Figura 4

Designazioni commerciali	Standard		
	ASTM		EN
	Tipo	UNS	
DX2202	2202	UNS 32202	1.4062
DX2304	2304	UNS 32304	1.4362
DX2205	2205	UNS 32205	1.4462

Abituamente usiamo il PREN(Pitting Resistance Equivalent Number)delle leghe per classificare il loro comportamento in presenza di corrosione puntiforme.Il PREN, con le %Cr+3.3%Mo+16%N, dimostra l'influenza che hanno questi elementi leganti.



Raccomandazioni

Per evitare la corrosione puntiforme:

- > Dovremo cercare di diminuire l'aggressivita' dell'ambiente tenendo bassa la temperatura, limitare il tempo di contatto, evitare le zone stagnanti nel liquido e ridurre la concentrazione di alogeni e la presenza di ossidanti.
- > Dovremo scegliere una lega con una alta % di cromo o contenete molibdeno.

Corrosione Interstiziale o Cavernosa

Per comprendere il fenomeno

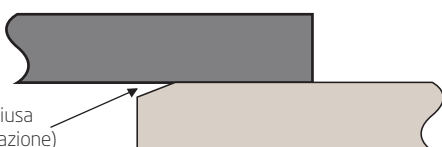
A/ inizio della corrosione

In un elettrolita con alta % di cloruri,una zona chiusa di un manufatto costruito con un design pessimo, favorisce l'accumulo di ioni di cloruro. La progressiva acidificazione dell'ambiente destabilizza lo strato passivato.

Quando il PH in questa zona raggiunge un valore critico chiamato "PH di depassivazione" inizia la corrosione. Il PH di depassivazione o PHd caratterizza l'inizio della corrosione cavernosa o interstiziale.

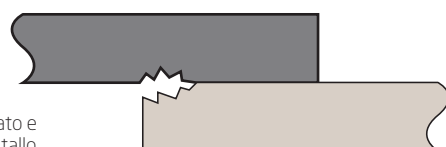
PERCHE'?

Zona chiusa (acidificazione)



COME?

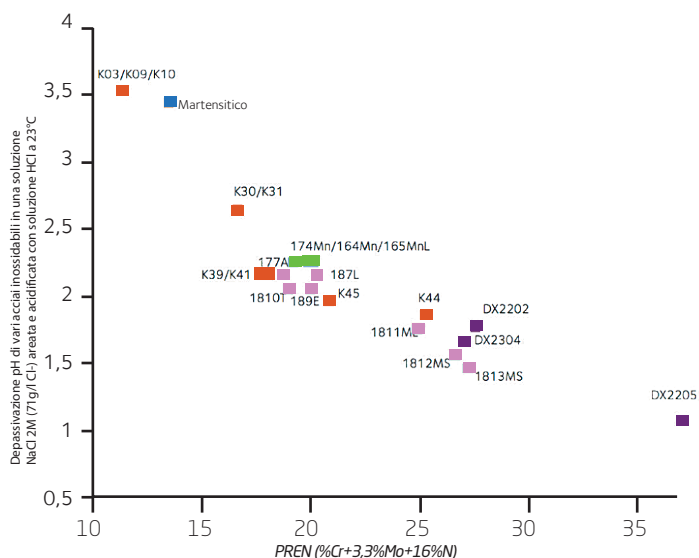
Rottura nello strato passivato e attacco al metallo



Alcuni valori di PHd dei nostri acciai inossidabili sono nella figura 5.

Più basso è il valore di PHd migliore è la resistenza alla corrosione interstiziale.

Figura 5: Depassivazione pH di vari acciai inossidabili in una soluzione NaCl 2M (71g/l Cl-) areata e acidificata con soluzione HCl a 23°C



B/ Propagazione della corrosione

Una volta che la corrosione si innesca, la sua propagazione avviene per dissoluzione del materiale negli spazi interstiziali. In laboratorio, simuliamo questo tipo di corrosione, tramite la registrazione delle scansioni potenziodinamiche, con mezzo cloruro e incremento dell'acidità.

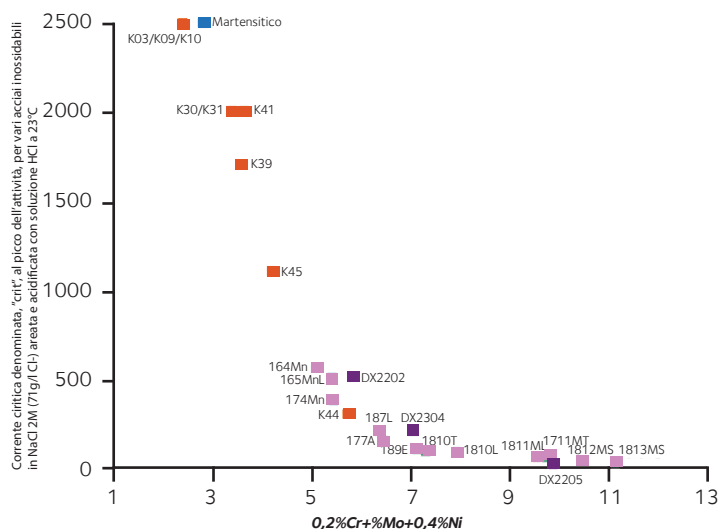
Se registriamo un picco di corrente (attività), la corrosione interstiziale è iniziata, nel caso opposto sta ripassivandosi il metallo.

La misurazione di un valore del pH più basso di quello della passivazione, viene utilizzato per monitorare quantitativamente la velocità di propagazione di tale corrosione per differenti grades.

Questo valore è sensibile agli elementi di lega, i quali migliorano la passività e limitano la dissoluzione attiva, principalmente del Molibdeno, Nickel e Cromo (vedi figura 6).

La velocità di propagazione è funzione sia dell'aggressività locale che della temperatura del fluido.

Figura 6: Corrente critica denominata, "i_{crit}", al picco dell'attività, per vari acciai inossidabili in NaCl 2M (71g/l Cl-) areata e acidificata con soluzione HCl a 23°C



Raccomandazioni

Il primo consiglio, al fine di evitare la corrosione interstiziale, è quella di ottimizzare il disegno del componente, per evitare possibili fessurazioni. Tali fessurazioni possono essere create, da una mal saldatura, depositi, e gap tra i due componenti da giungere, ecc...

Se tale fessurazione è inevitabile, cercare di ingrandirla, e non di ridurla.

Se il disegno del pezzo non è modificabile, oppure il processo di fabbricazione non consente modifiche, il rischio di innesco è molto alto. Raccomandiamo, in questi casi, di scegliere il tipo di acciaio inossidabile più appropriato, in particolare austenitico o duplex, quando il prodotto dovrà essere a contatto con mezzi corrosivi o attrezzature.

Se gli acciai inossidabili ferritici con una percentuale di cromo pari al 20%, limitano il rischio di innesco della corrosione interstiziale, essi non possono far nulla, eccetto per il K44 il quale contiene il 2% di molibdeno, per frenare il processo di propagazione del fenomeno, al contrario degli austenitici e dei duplex, i quali contengono maggior quantità di nickel e/o molibdeno.

Corrosione intergranulare

Per comprendere il fenomeno

A temperature superiori ai 1035°C, il carbonio si trova in soluzione solida, all'interno della matrice di un acciaio inossidabile austenitico. Tuttavia, quando questi materiali, vengono raffreddati lentamente, o scaldati ad un intervallo di T° tra i 425°C e gli 815°C, i carburi di cromo precipitano a bordo grano. Questi carburi hanno un'alta concentrazione di cromo,

rispetto alla matrice. Di conseguenza, le zone direttamente adiacenti ai bordo grani, sono più impoverite. Lo stato di sensibilizzazione entra in atto, in differenti zone con innesco privilegiato, con conseguente rapida propagazione della corrosione, nelle aree povere di cromo.

Per gli acciai inossidabili ferritici non stabilizzati, la T° di sensibilizzazione è maggiore di 900°C.

Raccomandazioni

In generale, questo tipo di corrosione può manifestarsi nelle zone saldate. La soluzione per gli acciai inossidabili consiste nell'usare grades a basso carbonio "L" (Low C% < 0,03%), o grades stabilizzati, e acciai inossidabili ferritici stabilizzati al titanio e niobio.

Se il volume e l'area del componente/zona saldata lo permettono, è necessario effettuare un trattamento termico di tempra (con rapido raffreddamento) a 1050-1100°C, o un rinvenimento.

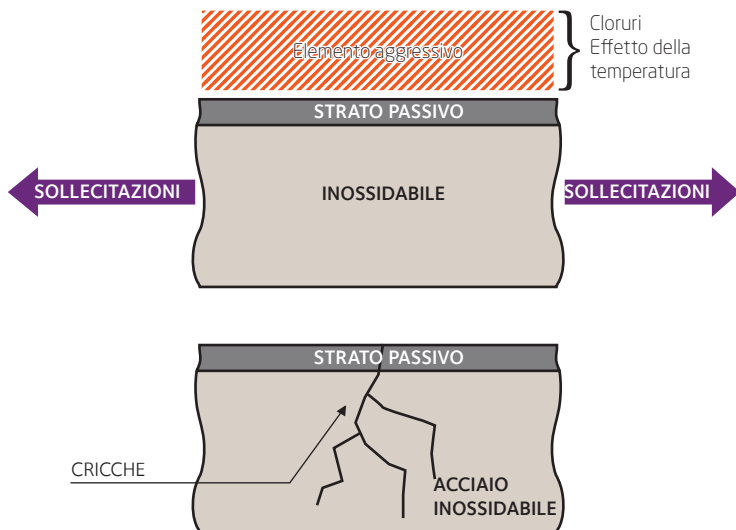
Tensocorrosione

Per comprendere il fenomeno

Per tensocorrosione si intende la formazione di cricche che si innescano dopo un lungo periodo di incubazione, le quali si propagano molto velocemente, provocando tempi di fermo dei componenti, per tale fenomeno.

Questo fenomeno molto pericoloso, è il risultato di 3 parametri combinati:

- temperatura, che deve essere sopra i 50°C per innescare tale fenomeno
- sollecitazioni meccaniche o tensioni residue
- la corrosività del mezzo: presenza di Cl⁻, H₂S o elementi caustici NaOH



Tenendo conto di questa configurazione, la struttura metallurgica degli acciai inossidabili, influenza il loro comportamento:

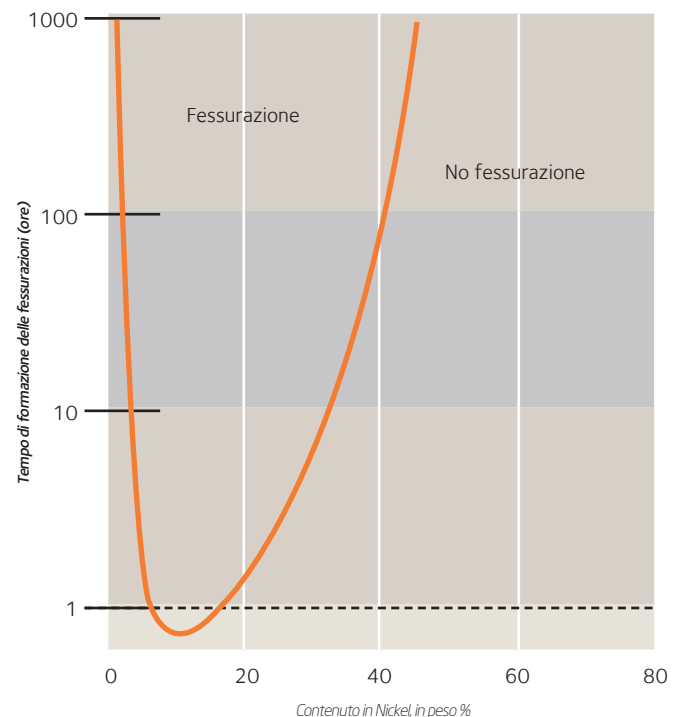
> Sebbene la tensocorrosione nei ferritici può essere innescata con test molto aggressivi in laboratorio, la loro struttura cristallina CCC corpo cubico centrato, li rende praticamente immuni da tale fenomeno.

> Al contrario, gli acciai inossidabili austenitici, la cui struttura cristallina è CFC, corpo facce centrate, sono maggiormente soggetti a tale tipo di corrosione.

In effetti, questa struttura favorisce una modalità di deformazioni planare, che localmente, può generare alte concentrazioni di tensioni. Come mostra il grafico sotto, si ha riscontro per la famiglia degli austenitici con l' 8% Nickel. Si hanno benefici innalzando il valore di Nickel sopra il 10%.

> Al contrario, gli acciai inossidabili austenitici con manganese, hanno poca resistenza a tale corrosione.

> La struttura austeno-ferritica del Duplex, gli conferisce un comportamento intermedio, molto simile ai ferritici in presenza di cloruro, e ancor meglio in presenza di H₂S.



Effetto del contenuto del Nickel sulla resistenza alla tensocorrosione degli acciai inossidabili, contenenti 18-20% di Cromo, in una sostanza di cloruro di Magnesio a 154°C [Da uno studio condotto da Copson [ref]. Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking, Interscience, New York, 247 (1959).]

Raccomandazioni

Per evitare questo tipo di corrosione:

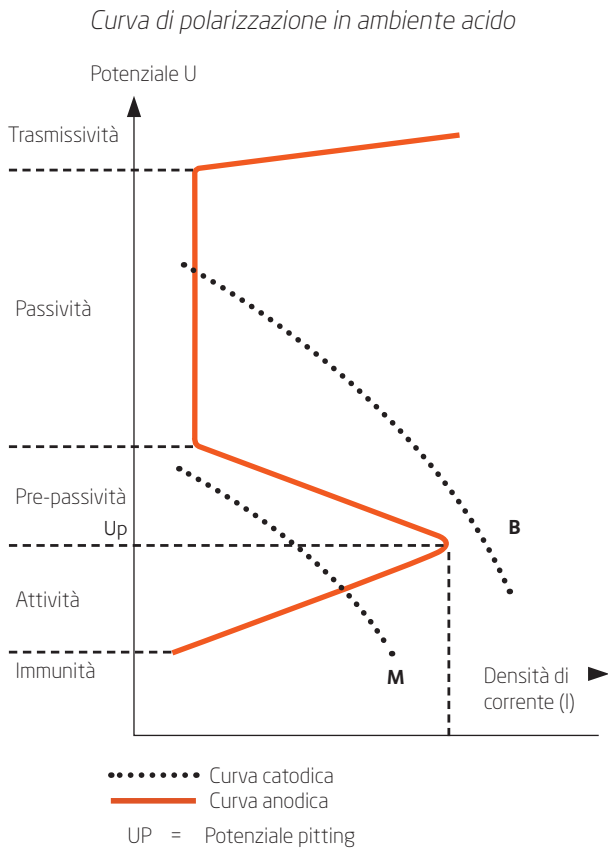
- > è opportuno ridurre le sollecitazioni, o ridistribuirle in maniera omogenea, ottimizzando il disegno del componente o effettuando dei trattamenti di distensione dopo i processi di deformazione o saldatura
- > quando possibile, abbassare la temperatura
- > se non è possibile mantenere temperature basse, scegliere il più adatto grades, favorendo l'uso dei ferritici o dei duplex, ma tenendo sempre a mente, gli altri possibili tipi di corrosione che potrebbero innescarsi.

Per comprendere il fenomeno

Questo tipo di corrosione, interessa tutta la superficie del componente, aggredito da un elemento corrosivo. Su scala micrografica, corrisponde ad una perdita uniforme di spessore e peso (da questo, corrosione generalizzata, al contrario, della corrosione localizzata).

Si nota tale corrosione negli ambienti acidi. Infatti, sotto un valore critico di pH, il film passivo che protegge l'acciaio inossidabile, non è più stabile, e dunque il materiale subisce una generale dissoluzione. Maggiore è la presenza dell'acido, più veloce sarà il fenomeno corrosivo e la perdita dello spessore del materiale.

In laboratorio, si misura la velocità di corrosione in un ambiente acido, graficando la curva di polarizzazione (vedi sotto). Viene scansionata, la crescita di potenziale sul metallo, e registrata la corrispondente intensità.



In un ambiente poco ossidante, la curva catodica (M), interseca quella anodica sotto il potenziale di pitting: il metallo rimane intatto. Al contrario, in un ambiente fortemente ossidante, la curva catodica (B), interseca quella anodica sopra il potenziale di pitting: sulla superficie del metallo, appaiono puntinature.

La lettura del valore massimo di intensità, permette di classificare la resistenza di diverse nuance, a questo tipo di corrosione (vedi figura 7).

In generale, maggiore è la corrente, maggiore e più veloce sarà la dissoluzione, e di conseguenza, minore sarà la resistenza di quella nuance alla corrosione generale.

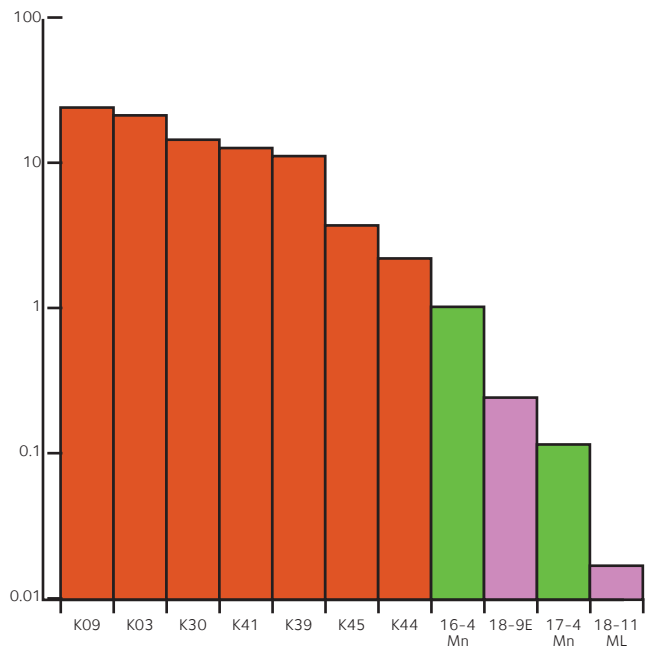


Figura 7: Corrente critica denominata, "crit", al picco dell'attività, in contatto con H2SO4 2M areata a 23°C

Raccomandazioni

Per evitare questo tipo di corrosione, scegliere il tipo di acciaio inossidabile più adeguato, in funzione anche dell'acido utilizzato.

Il cromo e il molibdeno hanno un impatto positivo, poichè rinforzano lo strato passivo, così come determinanti sono certi elementi alliganti (nickel, molibdeno e rame), che rallentano il processo corrosivo, nel momento in cui la stabilità del film protettivo viene meno.