

Resistenza alla corrosione atmosferica di acciai inossidabili di largo impiego

T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi

In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione atmosferica di due tipi di acciaio inossidabile (AISI 304 e AISI 316L). Più in dettaglio, è stata dedicata particolare attenzione alla relazione esistente tra la resistenza alla corrosione e la finitura superficiale. Diversi lamierini di dimensioni 10x15 cm, caratterizzati da due finiture superficiali standard (2B e BA) sono stati esposti ad atmosfere naturali di diversa aggressività, facendo uso di appropriati telai di esposizione. Sono stati eseguiti, inoltre, test di esposizione in nebbia salina e prove di polarizzazione anodica in NaCl 3,5 %, al fine di caratterizzare dal punto di vista elettrochimico i diversi materiali in esame. Dai risultati ottenuti si è potuto constatare che il tipo di finitura superficiale influenza marcatamente la resistenza alla corrosione atmosferica. In particolare, la corrosione delle leghe con finitura 2B pregiudica l'utilizzo in atmosfera di tali materiali laddove ha importanza il fattore estetico.

Parole chiave: acciaio inox, corrosione, trattamenti superficiali, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

L'elevata resistenza alla corrosione, il buon aspetto estetico e le buone caratteristiche di formabilità hanno favorito l'impiego degli acciai inossidabili nei settori di mercato più disparati. Negli ultimi anni, essi hanno acquisito sempre maggiore importanza nell'industria edilizia, che ha esteso il loro utilizzo in esterni, sia per applicazioni decorative che per quelle di carattere strutturale. Diversi sono stati quindi gli studi effettuati sul comportamento a corrosione di tali materiali esposti in atmosfera [1,2].

Simulando le condizioni di esposizione in atmosfera contenente cloruri, Vera Cruz et al. [3] hanno studiato il meccanismo con cui avviene il fenomeno corrosivo sugli acciai inossidabili mediante un test di corrosione accelerata che prevede cicli di bagnasciuga. E' stato dimostrato così il ruolo svolto dalla formazione di un film sottile di liquido sulla superficie dell'acciaio inossidabile, responsabile della caratteristica morfologia di attacco corrosivo localizzato a "colonie" o a "grappoli" di pit. In presenza di un film sottile di elettrolita, gli ioni che si generano dalla corrosione del metallo possono diffondere solo in direzione laterale al sito in cui è avvenuto il primo attacco; in queste condizioni, si determina un ambiente particolarmente aggressivo in corrispondenza dei siti adiacenti, provocando così la formazione di una serie di pit disposti a "grappolo".

In letteratura è stato dato ampio spazio allo studio della relazione esistente tra la resistenza alla corrosione degli acciai inox e la loro finitura superficiale [4,5], all'azione sinergica esercitata dalla presenza in atmosfera di contaminanti come gli ioni Cl⁻ e la SO₂ [6-8] ed al ruolo svolto dalla presenza di inclusioni non metalliche [9,10]. Comunemente la resistenza a corrosione viene messa in relazione con la rugosità; più precisamente, con una rugosità più bassa l'acciaio inossidabile mostra un potenziale di pitting più alto [4,5] e la formazione di pits metastabili risulta meno probabile, rispetto al caso di acciai con rugosità più elevata [5]. La minore resistenza a corrosione degli acciai inossidabili caratterizzati da

una superficie più rugosa è stata attribuita alla maggior difficoltà di diffusione degli ioni metallici, prodotti durante la corrosione, in corrispondenza di siti maggiormente occlusi [5]; questo fatto rende più aggressivo l'ambiente, favorendo il meccanismo autostimolante che si verifica nella corrosione per pitting. Si può in definitiva considerare un acciaio inossidabile, caratterizzato da una buona finitura superficiale in termini di bassa rugosità del materiale, come un acciaio dotato anche di un buon comportamento a corrosione. In realtà, l'indice di rugosità non rappresenta sempre una garanzia, poiché, in certi casi, si può verificare che acciai con la stessa rugosità diano marcate differenze di resistenza a corrosione [11].

In questo lavoro, è stata studiata la resistenza a corrosione atmosferica di lamiera di acciaio inossidabile in funzione della finitura superficiale. Sono stati presi in esame diversi campioni di acciaio inossidabile tipo AISI 304, con finiture superficiali standard 2B e BA, e tipo AISI 316 L, con finitura superficiale standard 2B. La caratterizzazione dei materiali in studio è stata effettuata mediante esposizione dei campioni in atmosfera, in ambienti a diversa aggressività, esposizione in nebbia salina e mediante misure del potenziale di pitting. La morfologia superficiale dei campioni è stata osservata, prima e dopo l'esposizione in ambiente corrosivo, sia al microscopio ottico che al microscopio elettronico a scansione (SEM).

MODALITA' SPERIMENTALI

La composizione chimica degli acciai esaminati è riportata in Tabella 1. L'analisi è stata effettuata tramite uno spettrofotometro Spark Analyzer Spectrolab Mod. LAVFA A18A. Tutti gli acciai analizzati hanno mostrato di avere composizione chimica conforme alle normative vigenti ASTM e UNI. Per l'AISI 316 L con finitura 2B e l'AISI 304 con finitura BA sono stati preparati campioni prelevati da due coil di lamiera con spessore 0,6 mm, ma di diversa colata.

La forma dei campioni era rettangolare, con dimensioni 200 x 100 mm e 30 x 50 mm rispettivamente per i test d'esposizione in atmosfera ed in nebbia salina, mentre era circolare (φ 3 cm) per i test elettrochimici.

Le grandezze microgeometriche di rugosità della superficie dei campioni d'acciaio sono state rilevate utilizzando un ru-

T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi
Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio,
Università Politecnica delle Marche

Memoria presentata al 30° Convegno Nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

Sigla	Tipo AISI	Finitura	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
1a	304	2B	0,044	0,0008	0,0256	0,485	1,58	8,89	18,41	0,157
2a	316 L	2B	0,028	0,0003	0,0203	0,573	1,78	11,22	17,83	2,250
2b	316 L	2B	0,029	-	0,0243	0,579	1,81	11,49	17,54	2,260
3a	304	BA	0,04	0,0023	0,0208	0,345	1,51	8,72	18,23	0,289
3b	304	BA	0,04	0,0011	0,0258	0,313	1,50	9,18	18,09	0,256

Tabella 1 – Tipo, finitura e composizione chimica (% in peso) degli acciai inossidabili studiati.

Table 1 – Type, finishing and chemical composition (wt %) of the studied stainless steels.

gostmetro Perthometer C5D e base di scansione uguale a 4,8 mm. Sono inoltre state effettuate osservazioni al microscopio ottico ed al microscopio a scansione elettronica (SEM) prima e dopo l'esposizione in atmosfera.

L'esposizione atmosferica è stata effettuata fissando i lamierini su tre telai identici, inclinati di 60°, usando degli accorgimenti per evitare la corrosione per crevice in corrispondenza dei punti di ancoraggio. Prima dell'esposizione tutti i campioni sono stati sgrassati con esano. Un telaio è stato esposto a ridosso del mare (~50 metri) ed in posizione tale da essere facilmente investito dall'aerosol marino (ambiente marino); un altro telaio è stato posizionato sul tetto di un edificio che dista circa 5 km dal mare, in un'atmosfera che può essere classificata come "marina-urbana". Il terzo telaio è stato esposto in ambiente prettamente urbano a circa 35 km dal mare (ambiente urbano). Per ogni sito di monitoraggio e per le varie tipologie di acciaio inossidabile elencate in Tabella 1, sono stati previsti tre campioni della stessa serie; pertanto, i risultati riportati rappresentano una media dei dati sperimentali ottenuti per i tre campioni dello stesso tipo. L'esposizione atmosferica è avvenuta per un periodo di 133 giorni; i rilevamenti, per valutare il grado di corrosione dei campioni, sono stati condotti dopo 64 giorni e al termine dell'esposizione.

La percentuale di area danneggiata è stata valutata con un'acquisizione di immagine a livelli di grigio mediante uno scanner piano, sfruttando la differenza di lucentezza tra le zone intatte (lucenti) e le zone attaccate (opache). Sono stati individuati la zona migliore del piano d'appoggio dello scanner ed i valori ideali di contrasto e luminosità, da utilizzare in fase di acquisizione, in modo che l'immagine prodotta risultasse riproducibile dopo varie rilevazioni. Variando il contrasto e la luminosità è stato possibile trasformare l'immagine a livelli di grigio in immagine "binaria": tutti i punti grigi con livello inferiore ad una soglia prefissata sono stati trasformati in nero (danneggiamento); tutti i punti grigi con un livello superiore alla soglia sono stati trasformati in bianco (metallo inalterato). Dall'immagine "binaria" ottenuta è stata ricavata la percentuale di area danneggiata dei provini esposti in atmosfera, come percentuale dei punti neri sul numero totale di punti costituenti l'immagine acquisita. Nel corso del primo rilevamento, sulle immagini "binarie" è stata eseguita una procedura di image-processing che ha consentito di contare le aree nere, sia in riferimento alla superficie totale del provino sia in funzione della superficie delle stesse. Per questa operazione è stato usato un software che dalle immagini trasformate in bianco e nero permette di contare le aree nere su fondo bianco. L'osservazione effettuata dopo 64 giorni di esposizione ha mostrato che la corrosione aveva interessato maggiormente certe zone dei provini piuttosto che altre. Sono state individuate quattro zone del lamierino, illustrate in Fig. 1, per ciascuna delle quali è stato determinato il numero delle aree danneggiate e la percentuale di superficie danneggiata.

I campioni relativi a tutti gli acciai esaminati in questo lavoro, sono stati inoltre sottoposti ad una prova di esposizione in nebbia salina della durata di 400 ore e secondo quanto specificato dalla norma ASTM B117 (NaCl al 5% e T = 35 °C).

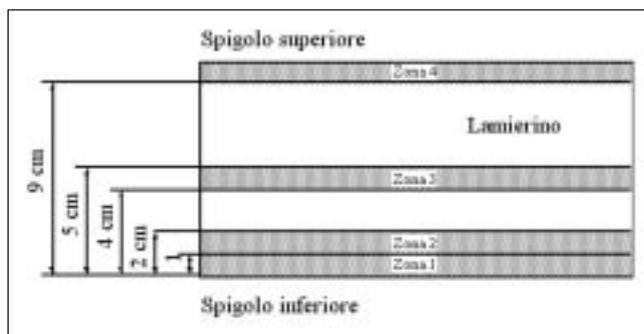


Fig. 1 – Indicazione schematica delle zone di lamierino sottoposte ad indagine, dopo il primo rilevamento (64 giorni), per evidenziare i luoghi preferenziali di attacco.

Fig. 1 – Schematic representation of the steel sheet zones submitted to investigation, after the first observation (64 days).

Il potenziale di pitting degli acciai inossidabili in esame è stato misurato utilizzando una cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi: l'area del campione (3 cm²) interessata dalla misura è stata delimitata inserendo il dischetto in un apposito portacampione, il controelettrodo era costituito da una laminetta di platino e l'elettrodo di riferimento era a calomelano (SCE). Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente in una soluzione al 3,5% di NaCl. La polarizzazione anodica potenziodinamica è stata fatta iniziare da -20 mV rispetto al potenziale di libera corrosione, fatta proseguire fino al raggiungimento del potenziale di pitting e fatta poi invertire quando la densità di corrente anodica raggiungeva il valore di 10⁻⁴ A cm⁻². E' stato utilizzato un potenziostato P.A.R. EG&G Mod. 273 con una velocità di scansione di 0,5 mVs⁻¹. Per minimizzare il pericolo di corrosione per crevice, è stato steso un sottile strato di vernice all'interfaccia metallo-guarnizione del portacampione. Tutte le misure sono state ripetute su tre campioni per ciascun tipo di acciaio.

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'esame al microscopio dei campioni con finitura 2B ha mostrato la presenza di irregolarità superficiali di tipo lineare, parallele fra loro ed orientate nella direzione di laminazione (Fig. 2). Si tratta di leggeri avvallamenti nel materiale, ai cui bordi è stata notata la frantumazione dei grani. La superficie di tutti i lamierini con finitura BA, invece, è apparsa al microscopio sostanzialmente regolare. La Fig. 3 mostra la presenza sulla superficie del campione 2a (finitura 2B) di attacco intergranulare che viene prodotto nella fase di decapaggio dopo la skinpassatura, operazione che non viene eseguita nel caso della finitura BA.

In Tab. 2 sono riportate le grandezze caratteristiche di rugosità della superficie dei campioni analizzati, misurate parallelamente alla direzione di laminazione. E' evidente la marcata differenza di rugosità R_a che esiste tra i campioni con finitura BA più lisci e quelli con finitura 2B più scabri. I valori misurati rientrano comunque negli intervalli tipici che si

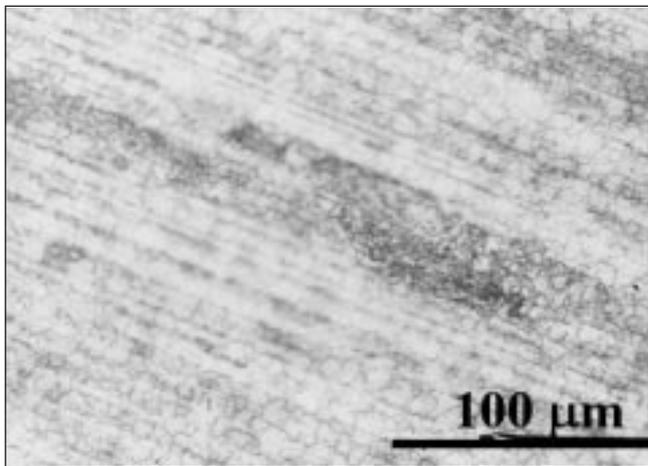


Fig. 2 – Particolare della superficie dell'acciaio tipo 2b (AISI 316 L con finitura 2B, partita b).

Fig. 2 – Surface morphological aspect of the 2b stainless steel (AISI 316 L, finishing 2B, coil b).

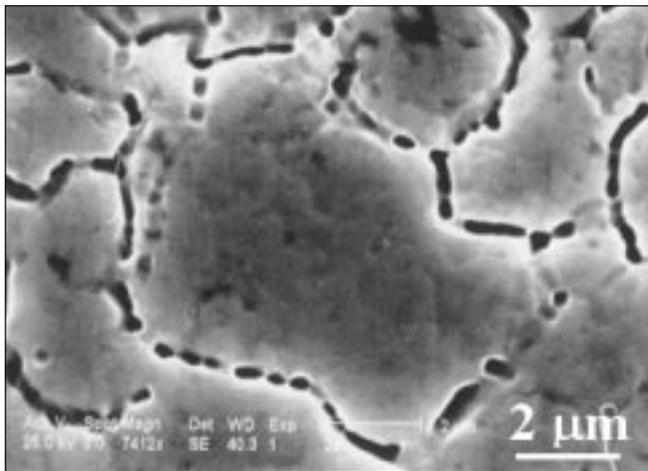


Fig. 3 – Bordo dei grani dell'acciaio tipo 2a (AISI 316 L con finitura 2B, partita a).

Fig. 3 – Grain boundaries of the 2a stainless steel (AISI 316 L, finishing 2B, coil a).

Campione	R_z (μm)	R_{max} (μm)	R_a (μm)	R_p (μm)
1a (AISI 304 2B)	1,090	1,430	0,123	0,356
2a (AISI 316L 2B)	0,823	1,087	0,111	0,575
2b (AISI 316L 2B)	1,07	1,602	0,154	0,5
3a (AISI 304 BA)	0,465	0,635	0,062	0,283
3b (AISI 304 BA)	0,249	0,330	0,039	0,260

Tabella 2 – Grandezze microgeometriche caratteristiche della superficie degli acciai studiati.

Table 2 – Micro-geometrical quantities related to the studied stainless steel surfaces.

possono attendere dai due tipi di lavorazione. In Fig. 4 sono riportati i profili di rugosità ottenuti rispettivamente per un campione 1a (AISI 304 con finitura 2B) e per un campione 3a (AISI 304 con finitura BA). Il tracciato relativo al campione 1a, con finitura 2B, oltre ad essere caratterizzato da escursioni verticali molto accentuate, presenta cavità molto più chiuse di quelle, ampiamente svasate, proprie dei lamierini di tipo BA. Ciò suggerisce che sia proprio il trattamento di decapaggio, quello che conferisce alla finitura 2B l'effetto "satinato", ad attaccare la superficie de-

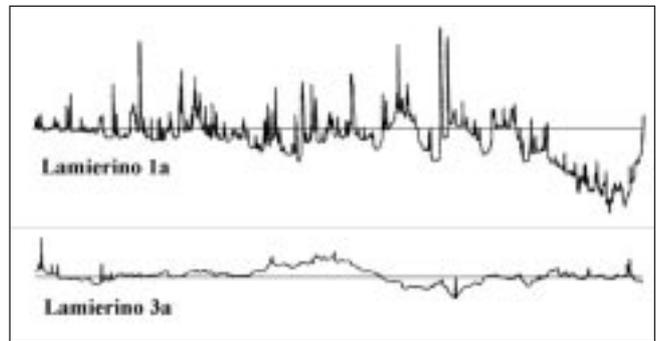


Fig. 4 – Andamento dei profili di rugosità dei lamierini AISI 304 con finitura superficiale 2B (1a) e BA (3a).

Fig. 4 – Roughness profiles of the AISI 304 steel sheets with surface finishing 2B (1a) and BA (3a).

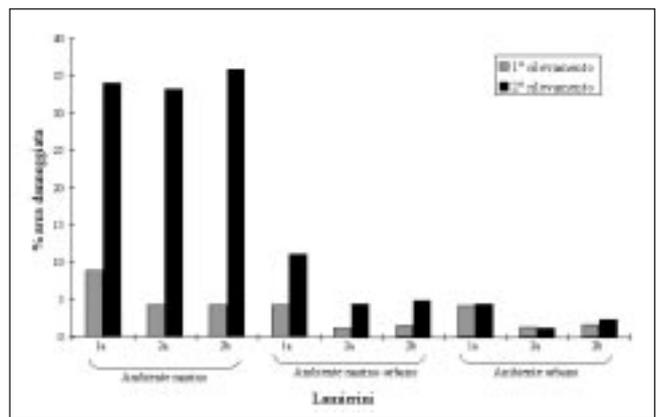


Fig. 5 – Percentuali di area danneggiata registrati dopo il primo (64 giorni) ed il secondo rilevamento (133 giorni).

Fig. 5 – Percentage damaged area measured after the first (64 days) and second observation (133 days).

gli acciai in particolare al bordo dei grani, zone che possono poi costituire luogo preferenziale di innesco del pitting. In Fig. 5 è riportata la percentuale di area danneggiata per corrosione dei campioni con finitura 2B osservata al primo ed al secondo rilevamento. Dei campioni con finitura BA, quelli esposti in ambiente marino hanno mostrato, al termine del periodo di esposizione, solo alcuni aloni rugginosi limitatamente alla zona di sgocciolamento (zona 1 di Fig. 1), mentre quelli esposti negli ambienti marino-urbano ed urbano hanno mostrato solo pochi (<10) piccolissimi punti neri. Riguardo a questi ultimi campioni, la totale assenza di aloni e l'elevato grado di lucentezza conservata hanno permesso di considerarli sostanzialmente inattaccati. I campioni con finitura 2B esposti in prossimità del mare sono risultati di gran lunga i più danneggiati, seguiti da quelli esposti in ambiente marino-urbano ed infine da quelli esposti in ambiente urbano. Questo risultato evidenzia l'importante ruolo svolto dai cloruri nella corrosione per pitting. La Fig. 5 mostra che, al primo rilevamento effettuato, i lamierini del tipo AISI 304 (campioni 1a) hanno subito in tutti e tre gli ambienti un attacco più violento degli AISI 316 L (campioni 2a e 2b). Al termine del periodo di esposizione, la corrosione è progredita molto in prossimità del mare su tutti i lamierini e gli acciai del tipo AISI 316 L hanno raggiunto lo stesso livello di corrosione di quelli del tipo AISI 304, inizialmente meno resistente. Gli ambienti marino-urbano ed urbano si sono mostrati meno aggressivi dell'ambiente marino; in particolare, nel sito urbano l'attacco corrosivo è apparso sostanzialmente invariato tra il primo ed il secondo rilevamento. In questi due siti, inoltre, a differenza di quanto avvenuto in ambiente marino, gli acciai AISI 316 L si sono mostrati leggermente

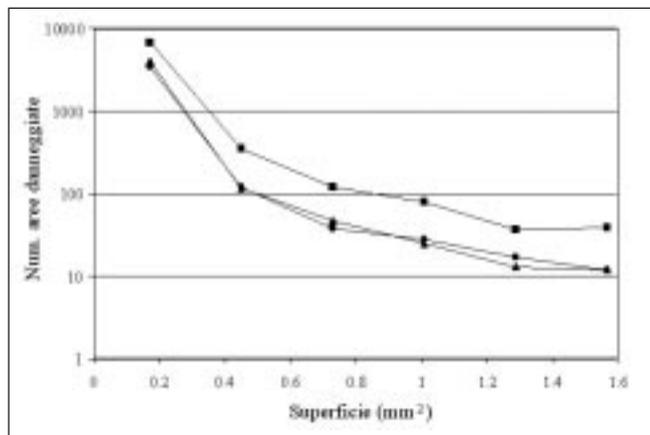


Fig. 6 – Ripartizione, in funzione delle dimensioni, delle macchie apparse sui lamierini con finitura 2B del telaio esposto ad ambiente marino. ■ 1a; ● 2a; ▲ 2b.

Fig. 6 – Distribution of corrosion spots, as a function of their sizes, on the steel sheets with finishing 2B exposed to marine atmosphere. ■ 1a; ● 2a; ▲ 2b.

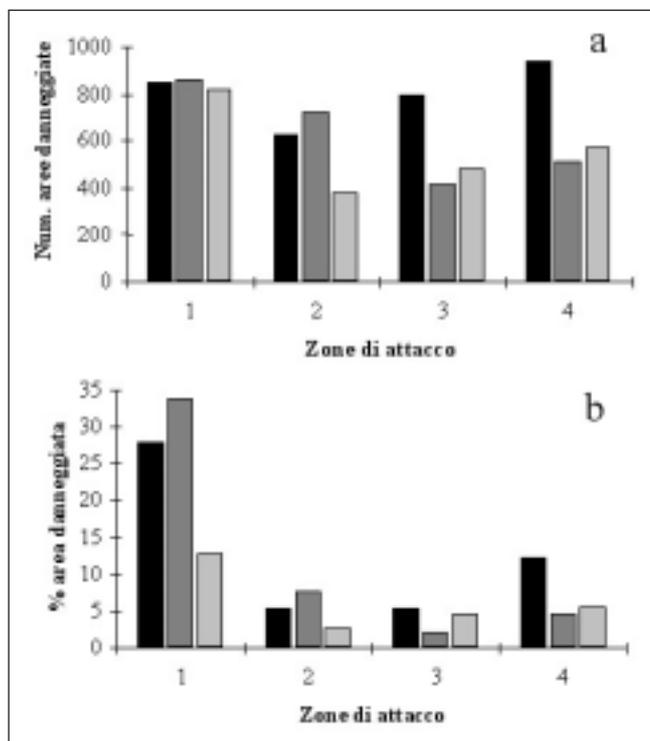


Fig. 7 – a) numero delle aree danneggiate in corrispondenza delle quattro zone campione. b) percentuale delle aree danneggiate in corrispondenza delle quattro zone campione. ■ ambiente marino; ■ ambiente marino-urbano; ■ ambiente urbano.

Fig. 7 – a) number of the damaged areas in the four reference zones. b) damaged area percentage in the four reference zones. ■ marine atmosphere; ■ marine-urban atmosphere; ■ urban atmosphere.

migliori degli acciai AISI 304.

La Fig. 6 mostra la ripartizione, in funzione dell'area, delle zone attaccate rilevate nel caso dell'esposizione in ambiente marino. Le aree danneggiate di dimensione più ridotta sono in numero maggiore per tutti i campioni con finitura 2B; ciò dimostra che la corrosione per pitting procede tramite l'attacco di un numero sempre più elevato di siti, piuttosto che tramite l'accrescimento di un'area già danneggiata. L'acciaio inossidabile AISI 304 (campione 1a) appare quello caratterizzato dal maggior numero di aloni di corrosione a tutti

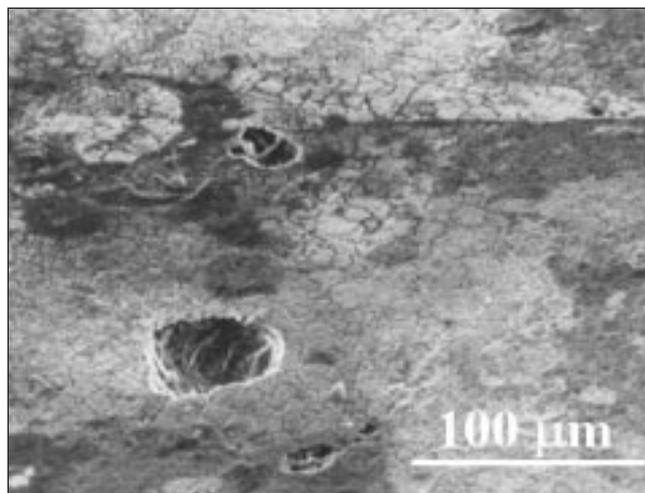


Fig. 8 – Pit sulla superficie del campione 1a, esposto in ambiente marino, dopo il primo rilevamento.

Fig. 8 – Pit on the surface of sample 1a, exposed to marine atmosphere, after the first observation.

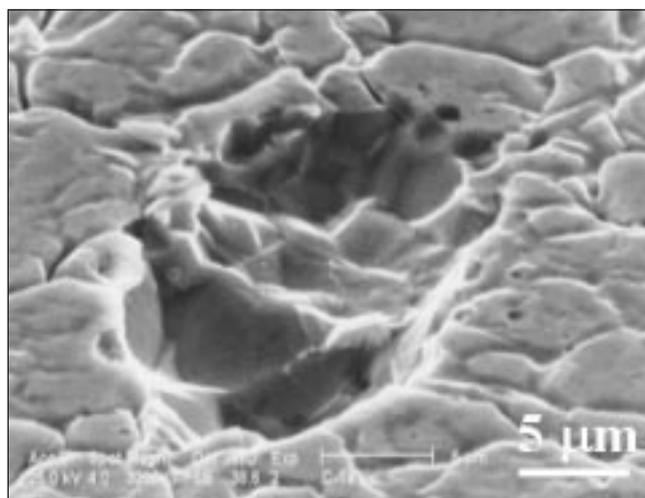


Fig. 9 – Particolare di un pit incipiente del campione 1a esposto in ambiente urbano.

Fig. 9 – Incipient pit on the sample 1a exposed to urban atmosphere.

i valori di superficie. Curve analoghe a quelle di Figura 6, ma relative ai luoghi di esposizione marino-urbano ed urbano, danno risultati simili, evidenziando però una separazione più netta delle curve stesse, in accordo con la minore aggressività di tali ambienti e quindi con la cinetica di corrosione più lenta. La distribuzione delle zone corrose in funzione della loro area mostra sostanzialmente che il pitting degli acciai inossidabili è un fenomeno che interessa lo strato superficiale del materiale e non è di carattere perforante. In Fig. 7 sono riportati i risultati relativi alle quattro zone individuate sul campione 1a (quello più danneggiato) nei tre siti d'esposizione. I diagrammi evidenziano che il maggiore attacco si registra al bordo inferiore dei lamierini, zona in cui, verificandosi il ristagno dell'acqua, possono accumularsi maggiormente le sostanze inquinanti e può proseguire la corrosione. Inoltre si può notare che già dalla zona 2, adiacente alla 1, alla diminuzione del numero di aree corrose (Fig. 7a) corrisponde una più netta diminuzione del danneggiamento (Fig. 7b): ciò significa che dove non si verifica ristagno di umidità i pit sviluppano aloni mediamente più piccoli. Le grandi macchie scure che, invece, caratterizzano la zona 1 sono per larga parte dovute alla formazione in grappoli dei pit, fenomeno tipico della corrosione in strati sottili

di elettrolita [3,12]. Le prove di esposizione in atmosfera, persino in località lontane dalla costa, hanno mostrato i limiti d'impiego in esterni degli acciai AISI 304 con finitura 2B e che assai limitato è il vantaggio offerto dai più costosi AISI 316 L con medesima finitura (Fig. 5). Al contrario, gli AISI 304 con finitura BA hanno mostrato buona resistenza alla corrosione, purché non utilizzati proprio a ridosso del mare. Solo lievi attacchi corrosivi sono stati riscontrati dopo 400 ore di esposizione in nebbia salina e nessuno dei pit osservati ha generato, nell'intorno, il diffuso alone scuro che, invece, ha caratterizzato i pit formati in atmosfera naturale. I risultati del test in nebbia salina confermano quanto importanti siano, per lo sviluppo della corrosione atmosferica, i fenomeni legati al verificarsi dei cicli di bagnasciuga tipici negli ambienti naturali. Infatti, da sola, la presenza di ioni aggressivi non è sufficiente ad innescare quel pitting diffuso che, in atmosfere naturali, ha danneggiato i lamierini con finitura 2B. Se ne conclude che la prova in nebbia salina non è in grado di simulare il tipo di attacco che si verifica in atmosfera.

La Fig. 8, relativa al campione 1a al termine della prova di esposizione in ambiente marino, mostra un pit centrale circondato da pit più piccoli. Tutti i crateri hanno, tuttavia, diametri molto modesti (minori di ~30 µm) e profondità esigue. La microanalisi effettuata in corrispondenza degli aloni scuri dei prodotti di corrosione e nella gola dei crateri ha indicato la presenza di minime quantità di cloro e zolfo. Ciò lascia supporre che se, come è probabile, si è verificata contaminazione da parte dell'ambiente, zolfo e cloro devono essere stati dilavati dalle piogge. La Fig. 9 mostra invece un pit incipiente sul campione 1a esposto in ambiente urbano. È evidente che l'attacco per pitting procede preferenzialmente al bordo dei grani, per effetto di qualche grano scalzato dalla sua posizione.

I risultati ottenuti hanno mostrato che la finitura superficiale è un fattore importante per la resistenza a corrosione localizzata degli acciai inossidabili. La letteratura è concorde nell'affermare che la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è direttamente proporzionale alla quantità di cromo presente nello strato passivo e inversamente proporzionale alla rugosità superficiale [1]. Per spiegare come mai un AISI 304 BA si comporti molto meglio di un AISI 304 2B, bisogna analizzare nel dettaglio quali effetti abbia il trattamento di decapaggio, eseguito su quest'ultimo acciaio, sulla rugosità superficiale e sulla composizione chimica del film passivo che lo ricopre. A tale scopo alcuni autori [11] hanno osservato che per rugosità molto pronunciate (in termini di elevati valori di R_a), il danneggiamento superficiale, dovuto allo svilupparsi della corrosione, risulta rilevante per ogni livello di cromo. Infatti, per valori di $R_a = 0,15 \mu\text{m}$ è stato registrato un attacco consistente anche per tenori di cromo tra il 16÷18 % in peso; questo livello di rugosità è paragonabile a quello mostrato dai campioni con finitura 2B

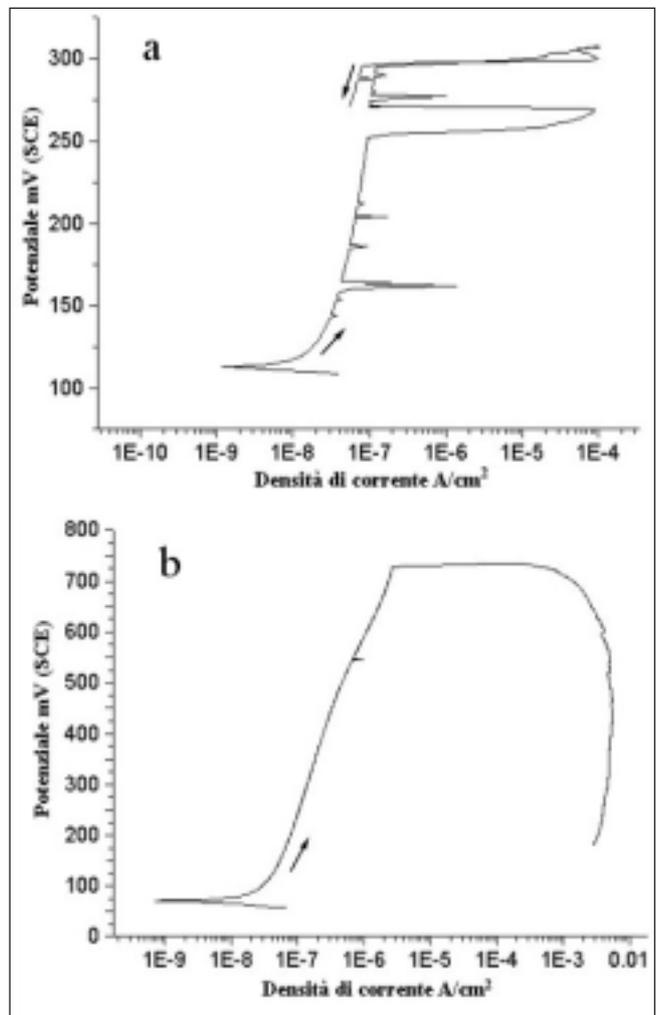


Fig. 10 – Curve di polarizzazione anodica di un campione di acciaio del tipo 1a (a) e di un campione del tipo 3a (b).

Fig. 10 – Anodic polarization curves of a 1a stainless steel sample (a) and of a 3a stainless steel sample (b).

studiati, contrariamente al valore di R_a dei campioni con finitura BA (Tab. 2). Dai risultati ottenuti in questo lavoro, appare chiaro il ruolo fondamentale svolto dalla rugosità e dalla finitura superficiale di un acciaio inossidabile in termini di resistenza a corrosione, nonostante l'elevato tenore di cromo presente in questi acciai. Gli stessi autori [11] hanno mostrato, tramite analisi AES, che il tenore di cromo sulla superficie di un campione di AISI 304 con finitura 2B è pressoché identico a quello di un acciaio inossidabile 18 %wt di Cr, che dopo il trattamento di solubilizzazione è stato lucidato a secco. Questo risultato porta ad escludere che il trattamento di decapaggio possa determinare un impoverimento di cromo nel film passivo, facendo diminuire la resistenza a corrosione. È stato trovato inoltre che tra questi due acciai, aventi la stessa rugosità superficiale ($R_a = 0,08 \mu\text{m}$), quello con finitura 2B ha una resistenza a corrosione significativamente peggiore dell'acciaio lucidato a secco. Pertanto, il motivo della scarsa resistenza alla corrosione degli acciai con finitura 2B è probabilmente da ricercarsi nel profondo attacco al bordo dei grani che il decapaggio produce, determinando la formazione di solchi in cui avviene preferenzialmente l'attacco per pitting.

Il fatto che i campioni studiati in questo lavoro hanno mostrato piccoli solchi al bordo dei grani, indica che essi non hanno subito un decapaggio particolarmente aggressivo; tuttavia ciò è bastato a comprometterne considerevolmente le proprietà di resistenza a corrosione, come evidenziato dai risultati della prova di esposizione in atmosfera.

Campione	Potenziale di libera corrosione mV (SCE)	Potenziale di pitting mV (SCE)	Potenziale di ripassivazione mV (SCE)
1a	129	300	300
2a	59	500	475
2b	71	530	520
3a	78	730	-
3b	22	700	-

Tabella 3 – Potenziali di libera corrosione, di pitting e di ripassivazione degli acciai studiati.

Table 3 – Corrosion potentials, pitting potentials and protection potential of the studied stainless steels.

Nella Tab. 3 sono riassunti i risultati delle prove di polarizzazione anodica effettuate sui campioni. Il potenziale di pitting degli acciai AISI 304 con finitura BA è sensibilmente più alto di quello dello stesso acciaio con finitura 2B (circa 400 mV) ed anche di quello degli acciai AISI 316L con finitura 2B (circa 200 mV), confermando la migliore resistenza a corrosione dei campioni con finitura BA riscontrata con le prove di esposizione atmosferica.

In Fig. 10 sono riportate le curve potenziodinamiche ottenute per l'acciaio 1a (AISI 304 con finitura 2B) e per l'acciaio 3a (AISI 304 con finitura BA). Appare evidente che la finitura 2B (Fig. 10a) agevola l'innescò del pitting metastabile, mentre tale fenomeno è praticamente assente sugli acciai con finitura BA (Fig. 10b). Questi ultimi, d'altra parte, mostrano una notevole difficoltà a ripassarsi una volta che si sia innescato un pit stabile. Questi risultati dimostrano che ad una maggiore rugosità superficiale corrisponde un minore potenziale di pitting ed una più probabile insorgenza del pit metastabile, in ottimo accordo con i dati di letteratura [5].

CONCLUSIONI

E' stata studiata la resistenza a corrosione atmosferica in funzione della finitura superficiale di lamiere di acciaio inossidabile tipo AISI 304, con finiture superficiali 2B e BA, e tipo AISI 316 L, con finitura superficiale 2B. Le prove di esposizione atmosferica, in ambienti a diversa aggressività, hanno evidenziato che gli acciai con finitura BA subiscono solo un limitatissimo attacco in ambiente marino, mentre gli stessi acciai rimangono sostanzialmente inattaccati negli ambienti marino-urbano ed urbano. I campioni con finitura 2B esposti in prossimità del mare sono risultati di gran lunga i più danneggiati, seguiti poi da quelli esposti in ambiente marino-urbano ed infine da quelli esposti in ambiente urbano. Al termine del periodo d'esposizione (133 giorni) in ambiente marino, l'acciaio AISI 316 L ha mostrato lo stesso livello di corrosione di quelli del tipo AISI 304, inizialmente meno resistente. Al contrario, gli AISI 304 con finitura BA hanno mostrato buona resistenza a corrosione, purché non utilizzati proprio a ridosso del mare. I risultati ottenuti mostrano che la rugosità e la finitura superficiale degli acciai inossidabili ne influenzano fortemente la resistenza a corrosione. In particolare, è sconsigliabile l'utilizzo in esterni, persino in località lontane dalla costa, degli acciai austenitici con finitura 2B, perché ottenuti con una tecnologia che si direbbe intrinsecamente inadatta allo scopo. Infatti l'inevitabile trattamento di

decapaggio, che è necessario compiere dopo il trattamento di risolubilizzazione termica, ne compromette le caratteristiche superficiali, in quanto attacca il bordo dei grani che possono diventare zone d'innescò della corrosione per pitting. Assai limitato è il vantaggio offerto dal più costoso acciaio AISI 316 L con la stessa finitura.

L'esame morfologico ha mostrato che la corrosione per pitting in atmosfera procede tramite l'attacco di un numero sempre più elevato di siti del provino, piuttosto che tramite l'accrescimento di un'area già danneggiata. Questo fenomeno, che determina la perdita di lucentezza degli acciai e la formazione di aloni e macchie diffuse, colpisce unicamente gli strati superficiali dell'acciaio e non ne compromette le caratteristiche funzionali.

I risultati delle prove d'esposizione in nebbia salina mostrano che questo test non è adatto a simulare il tipo di attacco che si verifica in atmosfera perché non è in grado di riprodurre i cicli di bagna-asciuga tipici negli ambienti naturali, mentre più idonea risulta l'indagine elettrochimica mediante polarizzazione anodica.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. DI CAPRIO, Gli acciai inossidabili, Hoepli, Milano, (1976).
- 2) ASM Specialty Handbook: Stainless Steel, ASM International, Material Park (OH), (1994) p. 423.
- 3) R. P. VERA CRUZ, A. NISHIKATA and T. TSURU, Corros. Sci. 40, (1998) p. 125.
- 4) G. E. COATES, Mat. Perform. 29, (1990) p. 61.
- 5) G. T. BURSTEIN and P. C. PISTORIUS, Corrosion. 51 (1995) p. 380.
- 6) K. E. JOHNSON, Corros. Sci. 22 (1982) p. 175.
- 7) I. L. ROSENFELD, Atmospheric Corrosion of Metals, NACE, Houston (1972).
- 8) H. R. AMBLER, Atmospheric salinity at various places in Great Britain, Ministry of Supply, Chemical Inspectorate Report No. 104.
- 9) P. E. MANNING, D. J. DUQUETTE and W. F. SAVAGE, Corrosion 35 (1979) p. 121.
- 10) K. ASAMI and K. HASCHIMOTO, Corros. Sci. 19 (1979) p. 1007.
- 11) T. NISHIMURA, Y. SHIMIZU and M. TAMURA, Corros. Engin. 46 (1997) p. 247.
- 12) I. MUTO, E. SATO AND S. ITO, Corros. Engin. 42 (1993) p. 247.

A B S T R A C T

ATMOSPHERIC CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEELS SUITABLE FOR MANY APPLICATIONS

Keywords: stainless steel, corrosion, superficial treatments, materials characterization

The high corrosion resistance, good aesthetic aspect and good moldability has favoured the use of stainless steels in various market sectors. In the last few years, the use of stainless steels has become important also in the building trade, which has expanded their outdoor use. In this work,

the atmospheric corrosion behaviour of two stainless steels (AISI 304 e AISI 316L) was studied. Several steel sheets, 10x15 cm in size and with two different standard surface finishings (2B e BA), were exposed to different natural atmospheres (marine, marine-urban and urban), by means of suitable exposure racks. Salt spray tests and anodic polarizations in NaCl 3,5 % were also carried out.

A very slight corrosion attack was observed on the stainless steels with BA finishing in marine atmosphere, while the same steels remained substantially unattacked in the marine-urban and urban atmospheres. Among the samples with

2B finishing, those exposed close to the sea were the most damaged, followed by those exposed to the marine-urban atmosphere and then by those exposed to the urban atmosphere. At the end of the exposure time (133 days) in the marine atmosphere, AISI 316 L steel showed the same corrosion attack as AISI 304, which is less resistant at the beginning. On the contrary, AISI 304 steel with BA finishing showed good corrosion resistance, if it is not used very close to the sea. The results indicate that the stainless steels roughness and surface finishing strongly affect the corrosion resistance, in spite of their high chromium content. In particular, the use of the austenitic steels with 2B finishing is not indicated for outdoor applications, even far-away from the coast, because they are obtained by means of a technology intrinsically unsuitable for this purpose. In fact, the pickling treatment, necessary after solution annealing treatment, makes their surface characteristic worse, because it forms some cracks at the grain boundary, where pitting

corrosion can initiate. The advantage offered by the more expensive AISI 316 L steel with the same finishing is quite scarce.

The anodic polarization data, in good agreement with the results of other authors, indicates that a low pitting potential and a higher probability of metastable pit initiation are correlated with a higher surface roughness.

The salt spray tests did not let to an appreciable corrosive attack on the exposed samples; so this test does not appear suitable for simulating atmospheric exposure, because it not able to reproduce the wet-dry cycles.

The morphological observation showed that atmospheric pitting corrosion proceeds by increasing the number of attacked areas, rather than by the growth of a damaged area. This phenomenon, which causes loss in brightness of the steels and the formation of corrosion spots, only affects the steel surface layers without worsening the functional characteristics.