

Comportamento a corrosione dell'acciaio inossidabile SAF2205 in ambiente di acido acetico

S. P. Trasatti, A. J. Invernizzi

L'acciaio inossidabile duplex SAF2205, grazie alle sue elevate prestazioni meccaniche, unite ad un'ottima resistenza alla corrosione, ha riscontrato negli ultimi anni un crescente interesse che ha favorito un suo diffuso utilizzo nelle più diverse applicazioni dell'industria chimica. In ambienti di acido acetico, ad esempio, il SAF2205 non è soggetto ad alcun fenomeno di degrado in un ampio intervallo di concentrazioni e temperature. La presenza anche in tracce di sostanze a carattere riducente può comunque alterare completamente questo quadro, con una riduzione drastica delle prestazioni a corrosione. Nel presente lavoro sono riportati i risultati di uno studio inerente il comportamento a corrosione del SAF2205 in acido acetico, focalizzando l'attenzione sull'influenza dell'acido solforico e della temperatura, nonché sull'effetto di coppie redox, quali Fe^{3+}/Fe^{2+} e Cu^{2+}/Cu . Sulla base dei risultati ottenuti si può affermare che, sebbene il SAF2205 sia indicato all'utilizzo in condizioni mediamente ossidanti, è comunque possibile, mediante l'aggiunta nell'ambiente di esercizio di opportuni agenti depolarizzanti, un efficace controllo della transizione da comportamento attivo a comportamento passivo.

Parole chiave: acciaio inossidabile, elettrochimica, valutazione materiali, processi

INTRODUZIONE

I duplex sono acciai inossidabili a struttura bifasica $50\alpha/50\gamma$ ottenuta attraverso un'analisi chimica controllata ed un trattamento termico "ben bilanciato".

I miglioramenti nei processi di produzione, che rendono possibile uno stretto controllo dell'analisi chimica, nonché i benefici effetti di aggiunte di azoto sulla stabilità della struttura e sulle proprietà di resistenza alla corrosione, hanno favorito un crescente utilizzo di questa famiglia di acciai in applicazioni industriali.

Gli acidi organici costituiscono il gruppo di reattivi più comunemente incontrati nell'industria chimica. La corrosione da acidi organici è complicata non solo dall'elevato numero di acidi conosciuti ma anche perché gli acidi non sono trattati come sostanze pure ma più spesso come miscele di processo con acidi inorganici, solventi organici e sali. La presenza di contaminanti complica ulteriormente ogni tipo di analisi, modificando il carattere ossido-riducente dell'acido e, più in generale, l'aggressività del fluido di processo. Tra i diversi acidi organici, l'acido acetico e i suoi derivati sono fra i più diffusi. Sebbene l'acido acetico abbia una bassa costante di dissociazione rispetto a molti altri acidi, l'acidità effettiva di una soluzione acquosa aumenta rapidamente con la concentrazione. Ne consegue che il rame, anche in soluzioni di acido acetico purché in condizioni anaerobiche o comunque non ossidanti, è il materiale più indicato poiché non è in grado di catalizzare la formazione di idrogeno molecolare. Negli ultimi anni, diverse ragioni hanno reso questa scelta non più economicamente perseguibile per cui gli acciai inossidabili hanno allargato i loro impieghi anche a questo tipo di ambienti.

Le leghe in grado di operare in questi fluidi devono quindi essere resistenti alle condizioni riducenti, cioè avere elevati contenuti di molibdeno e nichel, ma al contempo garantire una buona passivazione anche in presenza di contaminanti; condizione quest'ultima garantita da un adeguato tenore in cromo.

Il duplex SAF2205 (UNS 31803) è un acciaio inossidabile austeno-ferritico con elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione per vaiolatura ed interstiziale, buona lavorabilità meccanica e saldabilità che soddisfa queste richieste.

In letteratura il comportamento a corrosione in acido acetico degli acciai inossidabili ferritici ed austenitici è ampiamente documentato, mentre sono relativamente pochi i lavori che riguardano i duplex.

Sekine et al. [1-3] hanno condotto un ampio studio sul comportamento a corrosione degli acciai inossidabili della serie 300 e 400 in acido formico ed acido acetico. La velocità di corrosione della serie 400 dipende marcatamente dalla concentrazione e dalla temperatura, strettamente connessi alla conducibilità della soluzione. La resistenza a corrosione è attribuita alla formazione di un film costituito principalmente da Cr_2O_3 e ossidi di ferro. Gli autori evidenziano come le condizioni di protezione dell'acciaio inossidabile ferritico siano strettamente legate al contenuto di acqua e/o ossigeno, la cui diminuzione comporta un sensibile aumento delle correnti critiche di passivazione e delle relative velocità di corrosione.

La velocità di corrosione di un AISI 316 è più alta in soluzioni acquose di acidi organici rispetto a soluzioni non acquose e si realizza con morfologie differenti. Il contributo alla resistenza a corrosione in ambiente acquoso è dovuto al Cr e al Mo, ed in certa misura anche al Ni; in acido formico non acquoso il Cr, Mo ed il Fe tendono a proteggere la superficie dell'acciaio mentre in acido acetico l'azione benefica sembra essere limitata al Cr e in parte al Mo.

Turnbull et al. [4] hanno riportato l'effetto destabilizzante dello ione cloruro sul film di passività del 316L in soluzioni acquose di acido acetico. La presenza di ioni cloruro rallenta la formazione del film ricco in Cr, fenomeno, questo, che si

S. P. Trasatti, A. J. Invernizzi
Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica
Università di Milano, Milano

Memoria presentata alla 2ª Conferenza NACE Italia Section - Corrosion Italia 2004
Genova 25/26 Novembre 2004.

osserva sia in regime di attività, ma prima della passivazione, sia a potenziali caratteristici della passività.

Chechirlian et al. [5] hanno studiato l'influenza dell'acido formico e dello ione solfito sul comportamento a corrosione della serie 300 in soluzioni di acido acetico concludendo che per depassivare un acciaio inossidabile tipo AISI 304 sono sufficienti 20 ppm di solfiti in soluzioni al 50% di acido acetico. La presenza di Mo in lega aumenta la concentrazione critica fino a 200 ppm per un acciaio inossidabile tipo AISI 316, migliorandone, allo stesso tempo, la resistenza a corrosione in presenza di acido formico.

Duchardt et al. [6] hanno affermato che l'acciaio inossidabile AISI 316Ti resiste in acido acetico concentrato ed all'ebollizione purché il contenuto di cloruri sia < 1 ppm e vi sia ossigeno disciolto e tracce di acqua. La quantità di acqua necessaria a garantire condizioni di passività è connessa con la quantità di acido formico presente.

Qi et al. [7] hanno mostrato come la presenza di acido solforico anche in tracce ($\leq 1\%$) nel processo di esterificazione dell'acido acetico abbia effetti deleteri sulla resistenza a corrosione degli acciai della serie 300, tanto da renderli inutilizzabili. Secondo lo stesso autore, la presenza di coppie depolarizzanti, quali Cu^{2+}/Cu o $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ favorisce invece il ripristino di condizioni di passività stabile sebbene dipendenti dalla temperatura di processo.

Nicolio Curtis [8] ha riportato i risultati di uno studio sul comportamento a corrosione del SAF2507 e del SAF2205 in acidi organici concludendo che in caso di contaminazioni da cloruri, anidride acetica o acido formico, la lega più indicata è il SAF2507.

Nel presente lavoro verrà caratterizzato il comportamento a corrosione dell'acciaio austeno-ferritico SAF2205 in ambiente di acido acetico contenente impurezze quali solfiti, tracce di acidi minerali utilizzati come catalizzatori, e sali metallici.

Il lavoro nasce dall'esigenza di comprendere i fenomeni corrosivi alla base del degrado di piatti e di altre parti metalliche di una colonna di rettifica di acido acetico di un impianto per la produzione di acetato di cellulosa.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

L'acciaio inossidabile oggetto del presente lavoro è il SAF2205 (UNS31803).

Le caratteristiche e la composizione chimica del materiale sono riportate in tabella 1 dove il valore del *Pitting Resistance Equivalent* (PRE) è determinato in accordo alla seguente espressione:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \% \text{Mo} + 15 \% \text{N}$$

Il materiale è stato fornito nella forma di lamierini 400x200 mm dello spessore di 2 mm ed in barre del diametro di 12 mm.

Per le prove di immersione (perdita peso) sono stati ricavati provini da 40x20x2 mm sui quali è stato praticato un foro del diametro di 3 mm, per agganciarli all'apparato sperimentale.

I campioni sono stati lucidati ad umido con carte abrasive a partire da 220 grit, fino a granulometria di 600 grit; quindi

C	Cr	Ni	Mo	N	Cr _{eq}	Ni _{eq}	P.R.E.
0.02	22	5.5	3.0	0.17	25	10.6	< 35

Tabella 1 – Composizione chimica % e caratteristiche composizionali del SAF2205.

Table 1 – Nominal chemical composition (wt.%) of SAF 2205.

sono stati lavati in acqua, sgrassati in etanolo anidro per 5 minuti e quindi asciugati con aria calda.

Per le prove elettrochimiche sono stati lavorati alle macchine dei campioni cilindrici di diametro 10 mm ed altezza 15 mm.

Una volta torniti, i campioni sono stati lucidati a umido con carte abrasive di grana crescente fino a 600 grit, lavati, sgrassati ed asciugati.

Le dimensioni dei campioni sono state misurate con calibro digitale (+/- 0.02 mm) mentre la massa con bilancia analitica (+/- 0.0001 g).

Analisi metallografica

Allo scopo di caratterizzare le componenti microstrutturali, alcuni campioni di materiale sono stati inglobati a caldo in resina termoindurente e lucidati prima con carte abrasive a granulometria decrescente (220, 320, 400, 600, 800, 1000 grit) e poi con paste diamantate (15, 6, 0.25 μm).

Per evidenziare la struttura si è usato un attacco elettrochimico in una soluzione di KOH 10 M per un tempo di circa 5 s ad un potenziale di 1,5 V.

Con tale trattamento viene evidenziata con colore grigio-marrone la fase ferritica (α), mentre la fase austenitica (γ) rimane chiara.

Nelle figure 1 e 2 sono mostrate le micrografie della sezione trasversale e longitudinale di entrambi i materiali forniti.

I campioni evidenziano una struttura bifasica equamente distribuita e l'assenza di inclusioni o difetti con dimensioni critiche.

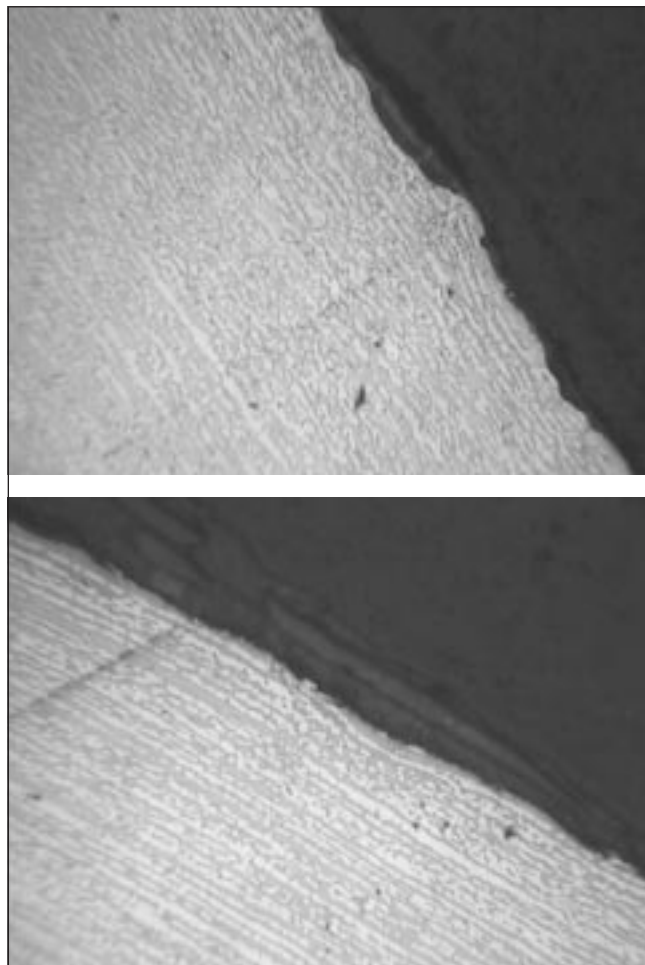


Fig. 1 – Micrografia (MM) della sezione parallela alla direzione di laminazione e della sezione perpendicolare alla direzione di laminazione (40X).

Fig. 1 – Micrograph (MM) of both axial and transverse section of the plate sample (40X).

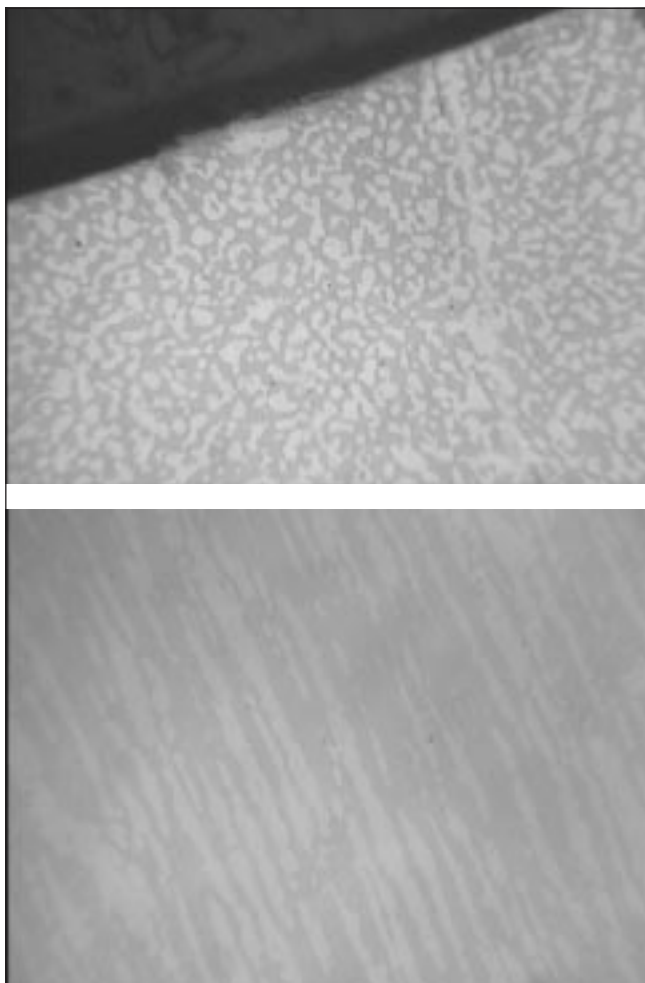


Fig. 2 – Micrografia (MM) della sezione perpendicolare alla direzione di trafilatura e della sezione parallela alla direzione di trafilatura (40X).

Fig. 2 – Micrograph (MM) of both axial and transverse section of the bar sample (40X).

Metodi di prova

Prove di immersione

La velocità di corrosione è stata misurata mediante prove di immersione in condizioni di libera corrosione.

I campioni sono stati sospesi con un gancio di vetro in palloni da 1 L, con la possibilità di eseguire prove esponendoli ai vapori della soluzione oppure immergendoli totalmente nella soluzione di prova. Il rapporto area superficiale esposta/volume soluzione era pari a $0,023 \text{ cm}^{-1}$. L'evaporazione del fluido corrosivo è stata evitata collegando il pallone di reazione ad un refrigerante a ricaduta.

La maggior parte delle prove è stata condotta alla temperatura di ebollizione della soluzione a pressione atmosferica. La temperatura di prova era regolata da un Vertex ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Polarizzazioni potenziodinamiche e misura del potenziale di libera corrosione

La caratterizzazione del comportamento elettrochimico del SAF2205 è stata effettuata tramite registrazione delle curve di polarizzazione anodica e catodica ed andamento del potenziale in condizioni di libera corrosione.

Le curve sono state eseguite con potenziostato EG&G Mod. 273A ad acquisizione dati via PC con programma Soft Corr 352, alla velocità di scansione di $0,166 \text{ mV/s}$ ed a temperature variabili da 20 a 105°C , a pressione atmosferica o sotto gorgogliamento continuo di azoto.

Tutte le prove sono state condotte aggiungendo $0,3\text{M Li}$

ClO_4 come elettrolita di supporto.

La cella utilizzata è del tipo Greene modificata (ASTM G-3) e l'elettrodo di riferimento utilizzato è a calomelano saturo (SCE). Due elettrodi platino a forma di spirale sono stati utilizzati come contro elettrodi. Date le elevate temperature di prova la stabilità dell'elettrodo di riferimento è stata controllata all'inizio ed al termine di ogni esperimento.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Prove di esposizione a lungo termine

L'andamento della velocità di corrosione in funzione della concentrazione di acido solforico è riportata in figura 3. La curva è stata ottenuta in $80\% \text{ AcOH}$ alla temperatura di ebollizione.

Il SAF2205 non si corrode in acido acetico 80% mentre evidenzia una cinetica del I ordine rispetto alla concentrazione di acido solforico.

Dal punto di vista operativo (vita di impianto) la soluzione di prova risulta molto aggressiva già con un tenore di $0,1\%$ in peso di acido solforico, tanto da determinare velocità di corrosione molto prossime al limite di progetto comunemente accettato di $0,1 \text{ mm/y}$.

Sulla base di questi primi risultati si è deciso di proseguire la sperimentazione prendendo come soluzione di riferimento quella $80\% \text{ CH}_3\text{COOH} + 1\% \text{ H}_2\text{SO}_4$.

L'influenza della temperatura sulla velocità di corrosione è mostrata in figura 4 e 5 per la soluzione all' 1% e $0,1\%$ di H_2SO_4 rispettivamente. La temperatura ha un effetto marcato sul fenomeno corrosivo, rendendo tecnologicamente inutilizzabile il materiale già a 90°C .

Al crescere della temperatura fino alla temperatura di ebol-

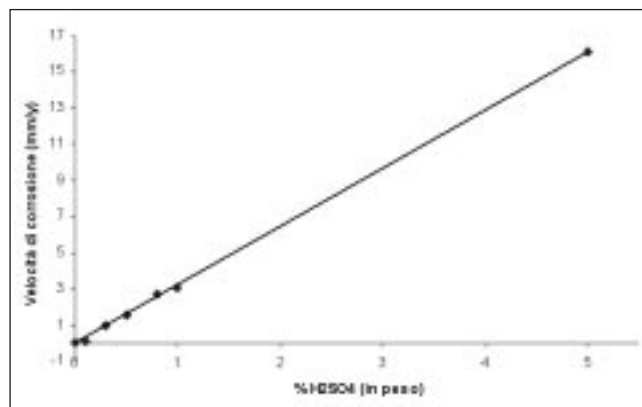


Fig. 3 – Correlazione tra velocità di corrosione e % di H_2SO_4 .

Fig. 3 – Relationship between corrosion rate and H_2SO_4 content.

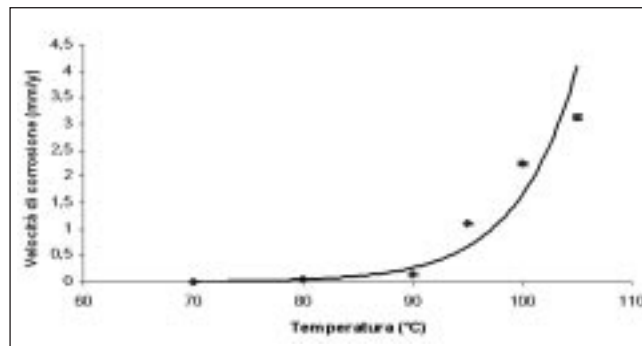


Fig. 4 – Andamento della velocità di corrosione in funzione della temperatura per soluzioni contenenti H_2SO_4 1% .

Fig. 4 – Corrosion rate as a function of temperature in $1\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ containing solutions

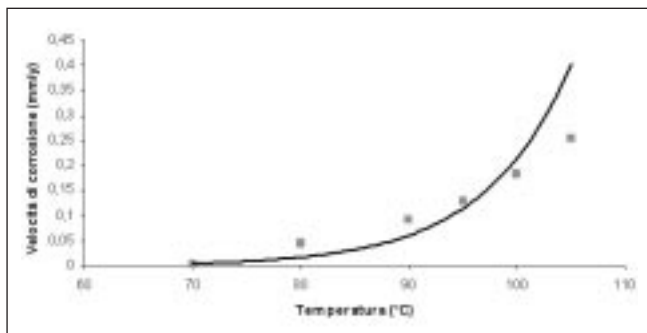


Fig. 5 - Andamento della velocità di corrosione in funzione della temperatura per soluzioni contenenti H₂SO₄ 0,1%.

Fig. 5 - Corrosion rate as a function of temperature in 0,1% H₂SO₄ containing solutions.

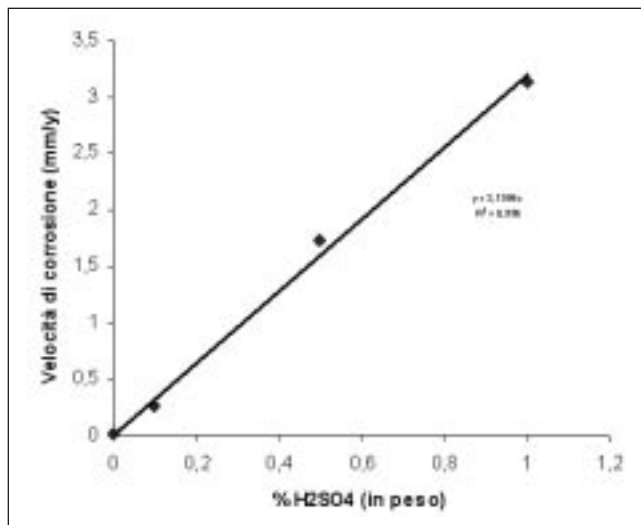


Fig. 7 - Correlazione tra velocità di corrosione in ambiente deaerato e contenuto di H₂SO₄.

Fig. 7 - Relationship between corrosion rate and H₂SO₄ content in a non-aerated solution.

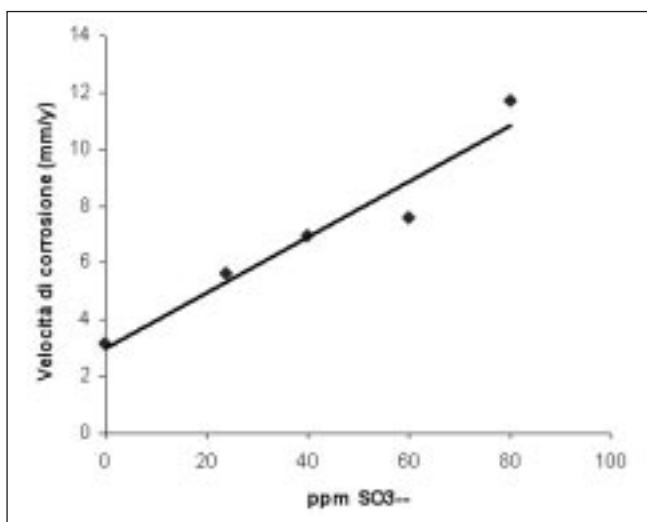


Fig. 6 - Correlazione tra velocità di corrosione e contenuto di solfiti.

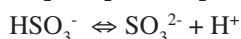
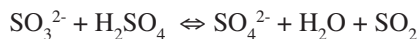
Fig. 6 - Relationship between corrosion rate and sulphites content.

lizzazione della soluzione di prova, la velocità di corrosione cresce evidenziando un andamento esponenziale tipo Arrhenius. L'andamento della velocità di corrosione in soluzione allo 0,1% di acido solforico conferma tale tendenza, sebbene con una pendenza meno pronunciata.

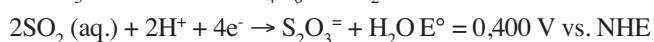
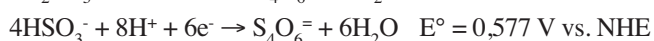
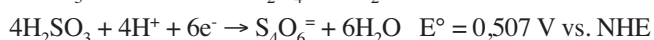
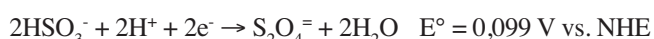
La velocità di degrado del materiale è strettamente connessa alla presenza di specie riducenti, quali i solfiti, spesso riscontrabili come inquinanti indesiderati o sottoprodotti di reazione.

Come appare dal grafico di figura 6 sono sufficienti 20 ppm per raddoppiare quasi la velocità di corrosione.

Anche in presenza di solfiti la velocità di corrosione evidenzia un andamento lineare con la concentrazione. Gli equilibri che coinvolgono i solfiti in ambiente acido sono i seguenti:



mentre dal punto di vista elettrochimico lo ione SO₃⁼ può dare origine alle seguenti semireazioni:



A confermare la limitata stabilità del film superficiale del SAF2205, in ambiente di acido solforico ed in assenza di agenti ossidanti, sono state condotte alcune prove eliminando l'O₂ disciolto mediante gorgogliamento continuo di azoto. I risultati sono mostrati in figura 7 ed evidenziano un sensibile peggioramento della resistenza a corrosione del SAF2205. L'assenza di ossigeno impedisce la formazione e/o mantenimento di un film di ossidi stabile ed aderente che viene probabilmente sostituito da depositi salini poco aderenti e protettivi.

I coupons, infatti, una volta estratti ed osservati al microscopio ottico, presentano perdita di lucentezza, colorazione grigio scuro e corrosione generalizzata, con evidenziazione del senso di laminazione. Ad alti ingrandimenti, sono osservabili depositi salini di colore variabile dal giallo al verde, che portano a pensare a sali di Cr e Ni.

Insufflare ossigeno puro non è però sufficiente a ripristinare un regime di passività stabile nelle condizioni operative impiegate (pressione atmosferica).

La presenza di ioni metallici nello stato di ossidazione più elevato (es: Fe³⁺ e Cu²⁺) in concentrazioni di alcune decine di ppm sono in grado di mantenere la superficie del SAF2205 nello stato di passività anche nelle condizioni più aggressive. Tali metalli possono essere presenti nel fluido di processo a seguito di fenomeni di corrosione di altre parti

Soluzione di prova	Velocità di corrosione (mm/y)
80%AcOH + 0,1%H ₂ SO ₄ + 20 ppm Cu ²⁺ (acetato)	0,001
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 20 ppm Cu ²⁺ (acetato)	0,01
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 100 ppm Cu ²⁺ (acetato)	0,006
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 100 ppm Cu ²⁺ (solfato)	0,002
80%AcOH + 0,1%H ₂ SO ₄ + 20 ppm Fe ²⁺ (acetato)	0,003
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 20 ppm Fe ²⁺ (acetato)	0,013
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 100 ppm Fe ²⁺ (solfato)	3,375
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 100 ppm Fe ²⁺ (acetato)	0,011
80%AcOH + 1%H ₂ SO ₄ + 100 ppm Fe ³⁺ (solfato)	0,007

Tabella 2 - Influenza degli ioni metallici sulla velocità di corrosione.

Table 2 - Influence of metallic ions on corrosion rate.

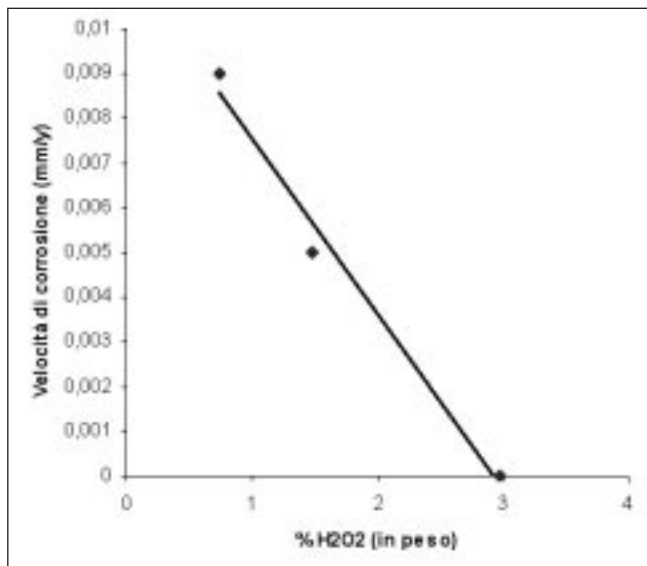


Fig. 8 - Effetto dell'aggiunta dell'acqua ossigenata sulla velocità di corrosione in 80%AcOH+1% H_2SO_4 alla temperatura di ebollizione.

Fig. 8 - Effect of H_2O_2 addition on corrosion rate in 80% AcOH+1% H_2SO_4 at boiling temperature.

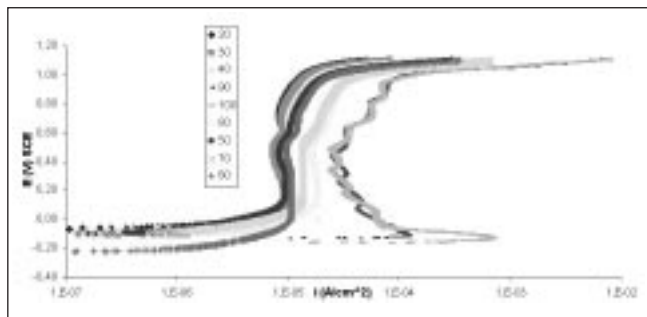


Fig. 9 - Polarizzazioni anodiche in soluzione 80%AcOH + 1% H_2SO_4 in funzione della temperatura.

Fig. 9 - Anodic polarization curves in 80% AcOH+1% H_2SO_4 solution at different temperatures.

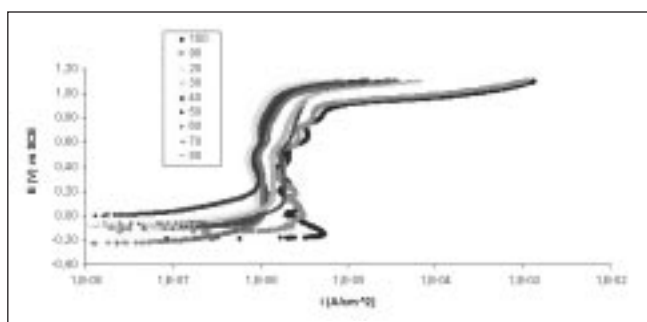


Fig. 10 - Polarizzazioni anodiche in soluzione 80%AcOH + 0,1% H_2SO_4 in funzione della temperatura.

Fig. 10 - Anodic polarization curves in 80% AcOH+0,1% H_2SO_4 solution at different temperatures.

dell'impianto o come inquinanti inattesi.

I risultati delle prove di esposizione in presenza di sali metallici sono riassunti in tabella 2.

La scelta del controione, acetato o solfato, sembra non compromettere il risultato. Discorso a parte va fatto per i sali di Fe^{2+} la cui aggiunta comporta sulla velocità di corrosione un effetto opposto a seconda del tipo di controione. Il solfato ferroso, infatti, non modifica la velocità di corrosione, men-

tre l'aggiunta di acetato ferroso comporta una riduzione della velocità di corrosione a valori prossimi allo zero. Il comportamento insolito del solfato ferroso era già stato evidenziato in letteratura, anche se in condizioni di esercizio differenti [7].

Il ripristino di condizioni ossidanti può essere effettuato anche mediante aggiunta di acqua ossigenata. Dal grafico di figura 8 si può evidenziare come sia sufficiente una concentrazione dello 0,7% in peso per inibire completamente il degrado del materiale.

Prove elettrochimiche

Le curve di polarizzazione anodica del SAF2205, registrate in 80% AcOH + 1% H_2SO_4 a diverse temperature nell'intervallo 20-100°C, sono riportate in figura 9. Il comportamento anodico in una soluzione 80% AcOH + 0,1% H_2SO_4 è invece riassunto in figura 10.

In soluzioni contenenti 1% di acido solforico il picco di dissoluzione anodica (i_{cp}) si osserva solo a temperature superiori a 90°C; il materiale è invece in regime di passività a temperature inferiori. Tali risultati confermano quanto emerso nelle prove di immersione ove il SAF2205 evidenziava velocità di corrosione apprezzabili solo a temperature così elevate.

La corrente di passività cresce all'aumentare della temperatura, passando da 7,5 $\mu A/cm^2$ (20°C) a 35 $\mu A/cm^2$ (100°C), mentre il campo di potenziali passivi, pur restringendosi, rimane ancora sufficientemente ampio. A circa 600 mV, valore che rimane costante con la temperatura, la curva evidenzia una seconda passività la cui corrente si modifica sensibilmente con il crescere della temperatura. Il comportamento può essere attribuito all'instaurarsi sulla superficie passiva del SAF2205 della reazione $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ il cui potenziale reversibile è 0,77V vs. NHE.

Il comportamento in soluzioni contenenti 0,1% di acido solforico non mostra sostanziali differenze se non una passività più stabile anche alle più elevate temperature. In questo caso, la corrente critica di passivazione si riduce di quasi due ordini di grandezza anche a 100°C.

L'effetto dell'aggiunta di acqua ossigenata sul comportamento elettrochimico del SAF2205 è riportato in figura 11. L'azione ossidante dell'acqua ossigenata nobilita il potenziale a circuito aperto, passando da -150 mV a +650 mV (vs S.C.E.), portando alla formazione di un film protettivo evidenziabile dalla totale assenza del picco di corrente critica di passivazione.

Il comportamento catodico del SAF2205 è riassunto in figura 12 e 13, in funzione della concentrazione di acido solforico e della temperatura.

Il potenziale a circuito aperto si modifica sensibilmente con

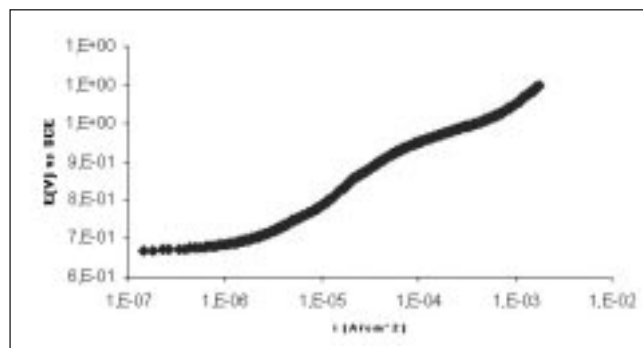


Fig. 11 - Polarizzazione anodica in soluzione 80% AcOH + 1% H_2SO_4 dopo l'aggiunta dello 0,4% in peso di H_2O_2 30% alla temperatura di ebollizione (105°C).

Fig. 11 - Anodic polarization curve in 80% AcOH+1% H_2SO_4 solution after addition of 0,4%wt of 30% H_2O_2 solution at boiling temperature (105°C).

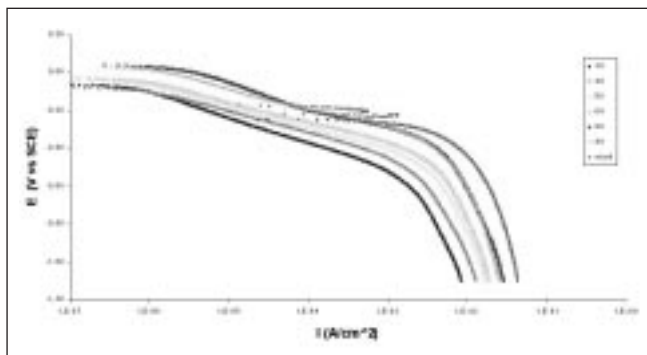


Fig. 12 - Polarizzazione catodica in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ in funzione della temperatura.

Fig. 12 - Cathodic polarization curves in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ solution at different temperatures.

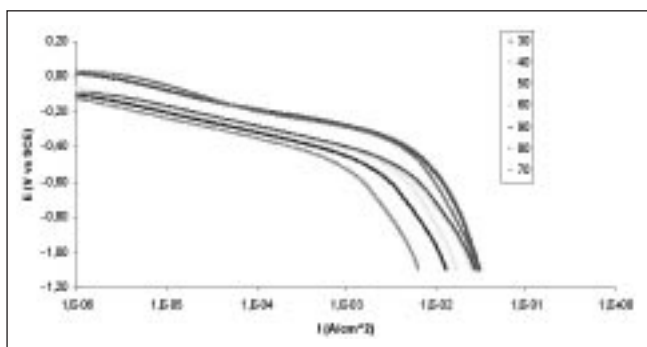


Fig. 13 - Polarizzazione catodica in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ in funzione della temperatura.

Fig. 13 - Cathodic polarization curves in 80% AcOH + 0,1% H₂SO₄ solution at different temperatures.

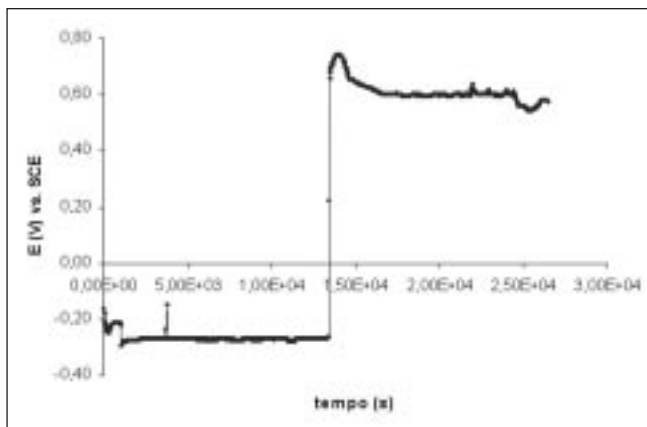


Fig. 14 - Andamento del potenziale di libera corrosione in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ alla temperatura di ebollizione: effetto dell'aggiunta di H₂O₂.

Fig. 14 - Corrosion potential vs. time in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ at boiling temperature: effect of H₂O₂ addition.

la temperatura nel senso di un aumento verso valori più positivi con il crescere della temperatura. La temperatura favorisce anche, come prevedibile, un aumento delle correnti catodiche corrispondenti al processo di evoluzione di idrogeno che inizia, presumibilmente, attorno ai -100 mV vs. SCE. A potenziali più elevati si osserva un altro processo più visibile alle temperature più alte. Tale processo può essere attribuibile alla riduzione dell'ossido superficiale la cui velocità di reazione aumenta con il crescere della temperatura e della acidità libera. In soluzioni all' 0,1% H₂SO₄ tale processo risulta infatti meno evidente tranne alle alte temperature che

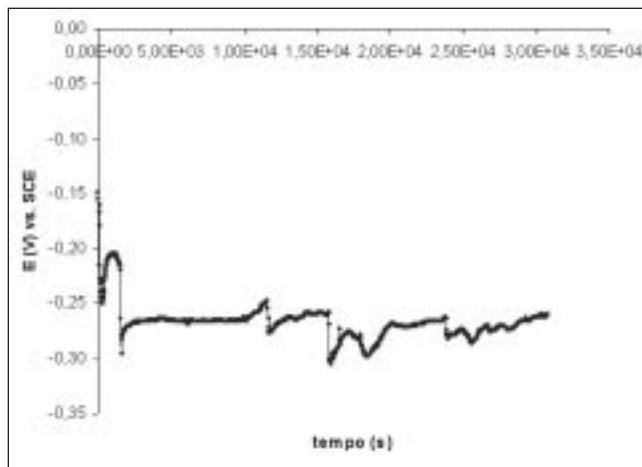


Fig. 15 - Andamento del potenziale di libera corrosione in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ alla temperatura di ebollizione.

Fig. 15 - Corrosion potential vs. time in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ at boiling temperature.

favoriscono la reazione anche in un ambiente a minore acidità.

L'andamento del potenziale di libera corrosione del SAF2205 in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ a 90°C è riportato in figura 14. Il potenziale parte da -0,170 V vs. SCE per poi stabilizzarsi a -0,275 V dopo circa 20 minuti. A questo potenziale il materiale si trova in condizioni di attività e vi permane fino a quando le condizioni di aggressività della soluzione non vengono modificate, ad esempio, dall'aggiunta esterna di alcuni ml di H₂O₂. Appena si effettua l'aggiunta, il potenziale sale rapidamente a circa 800 mV, che corrisponde al potenziale reversibile della coppia H₂O₂/O₂. Tale potenziale è raggiunto grazie alla contemporanea decomposizione termica (e per effetto della presenza di ioni Fe²⁺ in soluzione) del perossido di idrogeno che comporta la presenza di ossigeno nascente in soluzione. Al termine della decomposizione di H₂O₂ il potenziale tende a stabilizzarsi a circa 0,600 V vs. SCE che può essere attribuito all'equilibrio redox Fe³⁺/Fe²⁺. Il materiale si trova così in condizioni di passività. L'aggiunta di ioni SO₃⁼ alla soluzione contribuisce alla destabilizzazione della passività che però risulta dipendente dalla quantità di H₂O₂ aggiunta e dalla velocità di corrosione prima dell'aggiunta di acqua ossigenata. Nel caso riportato in figura l'aggiunta di 1000 ppm di SO₃⁼ provoca la riduzione del potenziale di libera corrosione di circa 100 mV. Più marcato è l'effetto dell'aggiunta di ioni solfito nelle stesse condizioni operative ma in assenza di aggiunta di H₂O₂. Il materiale pur essendo già in regime di attività evidenzia un abbassamento del potenziale di libera corrosione fino a -0,300 V vs. SCE, a conferma dell'azione depassivante esercitata dallo ione solfito (figura 15).

CONCLUSIONI

In soluzioni acquose di acido acetico l'acciaio inossidabile duplex SAF2205 non è soggetto ad alcun fenomeno di corrosione in un ampio intervallo di concentrazioni e temperatura. La presenza in tracce di acido solforico o sostanze a carattere riducente quali il solfito, modifica completamente questo quadro, con una riduzione drastica delle prestazioni a corrosione.

L'aggiunta di controllate quantità di acqua ossigenata al fluido di processo può favorire il ripristino di condizioni protezione. La presenza di coppie redox, quali Fe³⁺/Fe²⁺ e Cu²⁺/Cu, ha un analogo effetto sebbene debba essere valutata con attenzione la scelta del controione.

Sulla base dei risultati ottenuti si può affermare che sebbene il SAF2205 sia indicato all'utilizzo in condizioni mediamente ossidanti, è comunque possibile, mediante l'aggiunta nell'ambiente di esercizio di opportuni agenti depolarizzanti, un efficace controllo della transizione da comportamento attivo a comportamento passivo.

BIBLIOGRAFIA

[1] I. Sekine, T. Kawase, M. Kobayashi e M. Yuasa, <<The effect of chromium and molybdenum on the corrosion behaviour of ferritic stainless steel in boiling acetic acid solution>>, Corrosion Science, Vol. 32, No. 8, 1991, pp. 815.
 [2] I. Sekine, S. Hatekeyama e Y. Nakazawa, <<Effect of water content on the corrosion behaviour of type 430 stainless steel in formic and acetic acids>>, Electrochimica Acta, Vol. 32, No. 6, 1987, pp. 915.
 [3] I. Sekine, A. Masucko e K. Senoo, <<Corrosion behaviour of AISI 316 stainless steel in formic and acetic acid solutions>>, Corrosion (Houston, TX, United States), Vol. 43, No. 9, 1987, pp. 553.

[4] A. Turnbull, M. Ryan, A. Willets e S. Zhou, <<Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions>>, Corrosion Science, Vol. 45, 2003, pp. 1051.
 [5] S. Chechirlian, P. Eichner e H. Mazille, <<Influence of formic acid and sulfite on the corrosion behaviour of austenitic stainless steels in acetic acid solutions>>, Proc. of 11th International Corrosion Congress, Vol. 2, AIM, Firenze 2-6 aprile 1990, pp. 577.
 [6] J. Duchardt, G. Groetsch e O. Schubert, <<A contribution concerning the corrosion behaviour of austenitic 17-12-2 CrNiMoTi stainless steel in boiling acetic acid solutions – Service experience and laboratory tests>>, Werkstoffe und Korrosion, Vol. 42, 1991, pp. 118.
 [7] J.S. Qi e G.C. Lester, <<Corrosion of stainless steel during acetate production>>, Corrosion (Houston, TX, United States), Vol. 52, No. 7, 1996, pp. 558.
 [8] Nicolio Curtis, <<Curb organic-acid corrosion with duplex stainless steel>>, Chemical Engineering (New York, NY, United States), Vol. 107, No. 12, 2000, pp. 94.

A B S T R A C T

CORROSION BEHAVIOUR OF SAF2205
 DUPLEX STAINLESS STEEL IN ACETIC ACID MEDIUM

Keywords: stainless steel, electrochemistry, material evaluation, processes

Duplex stainless steels are well known materials of construction and are widely used in chemical industry applications. Due to their well balanced ferritic-austenitic structure, duplex stainless steels exhibit a high mechanical strength and good resistance in most aggressive environments. Organic acids, for example, are substances commonly met in chemical industry. They often represent aggressive media due to the high variety of acids and to the impurities present in the process fluid such as inorganic acids, salts, organic solvents, etc. The presence of impurities makes the situation more complex by modifying chemical properties of acids and medium aggressiveness. Acetic acid is one of the most important chemicals. This is classified as a weak acid, since it does not completely dissociate in water; it's not considered a reducing acid because unable to liberate molecular hydrogen when in contact with a metal. In the literature, many works have been reported on austenitic and/or ferritic stainless steels in acetic/formic acid solutions, but there is a lack of investigation on duplex behaviour.

These materials are well known for the passivation process to be directly connected to the water and/or oxygen content in the organic solution [1-3], as well as for how the Cr and Mo contents contribute strongly to the protection capability. The presence of inorganic acids is very detrimental to the corrosion resistance of AISI 300 stainless steel series [7] even in concentration lower than 1%.

In this work the results of the corrosion behaviour of SAF2205 duplex stainless steel in acetic acid medium in the presence of sulphites, H₂SO₄ and metallic salts have been reported. SAF2205 withstands corrosion in acetic acid solutions in a wide range of concentrations and temperatures. The presence of H₂SO₄ can modify the picture markedly. There exists a linear relationship between corrosion rate and H₂SO₄ content; a solution containing only 0,1%wt. of sulphuric acid causes a corrosion rate of c.a. 0,1 mm/y. Temperature is a very effective variable since it influences the kinetics of corrosion strongly by obeying an Arrhenius-like dependence in the range 70-105°C with a threshold temperature for technological application of 90°C. The presence in the

process-fluid of reducing agents such as sulphites can modify the medium aggressiveness so that 20 p.p.m. of SO₃⁼ are enough to double the corrosion rate; again the correlation between sulphite concentration and corrosion rate is linear. Experiments in O₂-free solutions by N₂ purging were carried out to confirm the instability of the passivity film in sulphuric acid in the absence of oxidizing species.

In these conditions the corrosion resistance is reduced owing to the formation of porous salt films in substitution of oxide-hydroxide films.

On the contrary, the presence of metallic ions (20 ppm) of higher valence (Fe³⁺ and/or Cu²⁺) has a beneficial effect on the passivity state. These metals can be present in the fluid as impurities or due to corrosion processes in the plant facility. H₂O₂ can also be added in small amount to renew the oxidizing conditions for the passivity maintenance, so causing corrosion rate to drop to zero. The electrochemical behaviour of SAF2205 duplex SS in 80% AcOH + 1% H₂SO₄ solutions at different temperatures shows that the alloy is passive up to 90°C and it's in the active state only at higher temperatures, as confirmed by exposure tests. The passive current density goes from 7,5 µA/cm² (20°C) to 35 µA/cm² (100°C).

A second passivity peak not dependent on temperature appears at about 600 mV vs. SCE; it's probably associated with the occurrence of the Fe²⁺ → Fe³⁺ reaction, whose reversible potential is 0,77V vs. SHE on the surface. The potential passivity range is weakly influenced by temperature and always remains wide.

For solutions containing 80% AcOH + 0,1% H₂SO₄ steel exhibits a similar behaviour but it is more stable at high temperature. The addition of hydrogen peroxide causes a remarkable increase in corrosion potential from -150 mV to +650 mV (vs. SCE) thus restoring the passivity state. Cathodic polarization curves show that proton reduction is the main reaction, but at about -100mV another process occurs at the same time: it could be the reduction of surface oxides fairly influenced by temperature and solution acidity. According to the above results, it can be concluded that SAF2205 duplex stainless steel is not affected by corrosion in acetic acid solutions up to the boiling point. The presence of sulphuric acid even in small amount at temperatures higher than 90°C makes the corrosion rate unacceptable for industrial purposes. The presence of redox couples or the addition of H₂O₂ can restore passivity even in the most aggressive conditions.