

Suscettibilità all'innescò di morfologie di corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile duplex SAF 2205 in soluzioni neutre contenenti ioni bromuro

A. Colombo, M. Consonni, S.P. Trasatti

La suscettibilità a corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile duplex SAF 2205 è stata investigata in soluzioni acquose neutre contenenti ioni bromuro.

Il comportamento a corrosione è stato valutato mediante prove di polarizzazione ciclica potenziodinamica, dalle quali sono stati ricavati i parametri caratteristici (potenziale di pitting E_{pit} , potenziale di protezione E_{prot} , potenziale di ripassivazione E_{rp}). Il potenziale di pitting varia linearmente in funzione del logaritmo della concentrazione di ioni bromuro. A differenza però di quanto osservato in ambiente di cloruri, in cui il SAF 2205 in regime di passività evidenzia una sensibilità all'innescò del "crevice elettrolitico", in soluzioni contenenti bromuri il comportamento a corrosione è più complesso, varia in funzione della concentrazione dell'alogenuro ed è influenzato dal rapporto ferrite/austenite nella microstruttura dell'acciaio.

L'influenza del rapporto ferrite/austenite sulla fase di innescò e propagazione di morfologie di corrosione localizzata è stata studiata su campioni di SAF 2205 sottoposti a trattamenti termici di solubilizzazione a diversi tempi e temperature. L'attacco corrosivo avviene preferenzialmente nella fase ferritica. All'aumentare della temperatura di solubilizzazione, la selettività dell'attacco tende a diminuire e il materiale esibisce una resistenza alla corrosione localizzata migliorata.

Il comportamento del SAF 2205 in ambiente di bromuri è stato confrontato con quello degli acciai AISI 304, AISI 304L e AISI 329. In generale, il SAF 2205 mostra un potenziale di rottura del film di passività più elevato rispetto ai due acciai austenitici e al duplex AISI 329, che hanno un comportamento elettrochimico molto simile, nonostante le differenze microstrutturali.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO INOX - CORROSIONE - ELETTROCHIMICA - CARATTERIZZAZIONE MATERIALI

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili duplex sono ampiamente utilizzati in applicazioni di scambio termico nei più diversi settori industriali (industrie chimiche, petrolchimiche, cartarie, alimentari) grazie alla combinazione di buone caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione localizzata e alla tensocorrosione [1-2]. Le loro prestazioni sono spesso confrontate con quelle di convenzionali acciai inossidabili austenitici [3], rispetto ai quali,

a parità di caratteristiche meccaniche, il peso specifico inferiore consente un alleggerimento delle strutture con risparmio in termini di materie prime e costi di lavorazione. Il comportamento a temperature elevate è inoltre superiore rispetto a quello degli acciai inossidabili ferritici grazie alla struttura parzialmente austenitica.

L'eccellente resistenza alla corrosione localizzata è attribuita al contenuto di Cr, Mo e N. La prolungata permanenza a specifici intervalli di temperature può comportare però il rischio di sensibilizzazione, ossia la precipitazione di fasi secondarie (σ e χ) con conseguente riduzione di Cr e Mo nelle fasi austenitica e ferritica [4-5].

Lo sviluppo dei duplex, inizialmente nato dall'esigenza di disporre di leghe con un'elevata resistenza a fenomeni di innescò di corrosione localizzata in ambienti contenenti cloruri, è proseguito poi con applicazioni in ambienti aggressivi quali acidi minerali, acidi organici e ambienti fortemente alcalini [6].

A. Colombo, M. Consonni, S.P. Trasatti

*Dipartimento di Chimica,
Università degli Studi di Milano,
Via Camillo Golgi 19, 20133 Milano*

In ambiente di cloruri, il comportamento a corrosione degli acciai inossidabili duplex, in particolare del SAF 2205, è stato ampiamente studiato ed è riconosciuto come il potenziale di pitting vari linearmente con il logaritmo della concentrazione dello ione cloruro in soluzione [7-9].

Oltre ai cloruri, anche lo ione bromuro può essere presente in ambiti industriali. E' un componente dell'acqua di mare (circa 65 mg/L, 0,2% di tutti i sali disciolti) e, in concentrazioni molto più elevate, è presente nei mari interni (come per esempio il Mar Morto), in saline naturali e laghi salmastri.

I bromuri possono anche derivare dalla degradazione di composti organici bromurati che trovano diretta applicazione come solventi, intermedi dell'industria chimica organica, additivi per carburanti, disinfestanti agricoli per fumigazione. Il bromuro di etile (o di metile) è ad esempio impiegato come fumigante in impianti di stoccaggio e lavorazione delle derrate alimentari [10]. Soluzioni di LiBr sono inoltre utilizzate come liquidi di processo nei refrigeratori grazie alle loro proprietà termofisiche [11-13].

Da un'attenta analisi della letteratura, emerge che la corrosione degli acciai inossidabili in ambienti contenenti bromuri è stata finora poco studiata. Alcuni studi condotti su leghe ad alto contenuto di molibdeno mostrano che tale elemento influenza sensibilmente la suscettibilità a corrosione localizzata in presenza di cloruri, aumentandone la resistenza. Tale effetto risulta però trascurabile in ambienti di bromuri [14-18].

Lo ione bromuro si adsorbe facilmente su una superficie metallica, e a sostegno di questa tesi sono stati proposti due diversi meccanismi. Un primo meccanismo prevede l'adsorbimento dello ione bromuro sulla superficie prima della formazione del film di passività, mentre il secondo che gli ioni bromuro si adsorbano

sul film di ossido andando a sostituire l'ossigeno e distruggendo in tal modo lo strato di passività preesistente. In accordo a quest'ultima teoria, si spiega il limitato effetto del molibdeno sulla resistenza a corrosione da bromuri: la formazione di complessi molibdici, più facilmente solubili, può favorire la dissoluzione del film di passività [19-20].

Lo scopo del presente lavoro è lo studio del comportamento a corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile duplex SAF 2205 in ambiente di bromuri. Il comportamento di tale materiale è stato confrontato con quello di tre acciai inossidabili: due acciai inossidabili austenitici convenzionali (AISI 304L e AISI 304) e un duplex di prima generazione (AISI 329).

L'obiettivo è contribuire alla comprensione del comportamento a corrosione localizzata per pitting e interstiziale del SAF2205 in soluzioni acquose neutre contenenti ioni bromuro a confronto con analoghe soluzioni contenenti cloruri. Inoltre, poiché la resistenza a corrosione dipende anche dalla ripartizione degli elementi metallici nelle due fasi austenite e ferrite, l'effetto di trattamenti termici di solubilizzazione è stato studiato in funzione della temperatura e della durata del trattamento.

MATERIALI E METODI

Materiali

Il presente lavoro è stato condotto su quattro diversi acciai inossidabili, la cui composizione è riportata in Tabella 1. I materiali sono stati forniti in forma di barre a sezione circolare di diametro 15-20 mm. Il SAF 2205 è stato fornito da Sandvik AB, mentre AISI 329, AISI 304 e AISI 304L da Cogne Acciai Speciali spa.

Tab. 1 - Composizione chimica (% in peso) degli acciai inossidabili considerati: analisi di colata.
Chemical composition %wt of examined stainless steels: cast analysis.

	Cr	Ni	Mo	Mn	C	S	Si	Fe
SAF 2205	22.43	5.77	3.09	1.04	0.016	0.001	0.55	Bal
AISI 329	26.40	4.80	1.45	1.63	0.044	-	0.81	Bal
AISI 304	18.65	8.60	-	1.82	0.08	0.03	0.68	Bal
AISI 304L	18.70	8.55	-	1.64	0.027	0.02	0.44	Bal

Analisi metallografica

La microstruttura delle quattro leghe nello stato *as received* è stata valutata mediante analisi metallografica. Nel caso del SAF2205, un campione è stato sottoposto a trattamento termico di solubilizzazione a 1080 °C per 30 minuti prima dell'analisi metallografica.

Campioni delle diverse leghe sono stati inglobati in resina termoplastica, lucidati con carte abrasive a grana decrescente fino a 4000 grit e paste diamantate fino a 0.05 µm, e infine sottoposti ad attacco elettrolitico, condotto in KOH 30% a 3 V per 20 secondi (SAF 2205 e AISI 329) o in acido ossalico 6% a 6V per 20 secondi (AISI 304 e AISI 304 L).

La morfologia di corrosione localizzata e la distribuzione e dimensione dei pit sono state analizzate esaminando i campioni dopo ogni prova elettrochimica al microscopio ottico ed elettronico a scansione.

Trattamenti termici di solubilizzazione

L'influenza del rapporto austenite/ferrite nella microstruttura dell'acciaio inossidabile duplex SAF 2205 sulla suscettibilità all'innesco di morfologie di corrosione localizzata è stata studiata sottoponendo campioni di duplex a trattamenti termici di solubilizzazione in forno tubolare Carbolite a temperature comprese nell'intervallo 1000-1200°C e per tempi di 30 minuti e 120 minuti. La percentuale di ferrite è stata determinata mediante l'ausilio di un software di analisi dell'immagine sviluppato internamente al laboratorio.

Prove elettrochimiche

Il comportamento a corrosione delle leghe è stato studiato mediante prove di polarizzazione potenziodinamica ciclica, in accordo agli standard ASTM G5 e ASTM G61 [21-22]. I provini cilindrici, ottenuti per lavorazione al tornio delle barre, sono

stati lucidati con carte abrasive fino a 1200 grit, lavati in acqua deionizzata, sgrassati in acetone e infine asciugati in flusso di aria calda. Nel caso del SAF 2205, sono stati utilizzati provini preventivamente sottoposti a solubilizzazione a 1080 °C per 30 minuti.

Le prove sono state eseguite in una cella di tipo Green modificata, provvista di un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE) incamiciato con KNO_3 , due fili di platino a spirale come contro elettrodi e un gorgogliatore per insufflare azoto.

Le soluzioni di prova sono state preparate da NaBr e NaCl (>98.0%, reagent grade, Sigma Aldrich) in acqua bidistillata a diverse concentrazioni.

Prima di ogni prova, il sistema è stato lasciato stabilizzare al potenziale di circuito aperto (o.c.p.) per 15 minuti. Le prove sono state condotte sotto flusso di azoto a pressione atmosferica e temperature comprese tra 25 °C e 45 °C. Le curve di polarizzazione sono state registrate con un potenziostato/galvanostato EG&G Modello 273A a 0.1667 mV s^{-1} , in direzione anodica a partire da -10 mV rispetto a o.c.p. fino a una densità di corrente pari a 5 mA/cm^2 , valore a cui la direzione di scansione del potenziale è stata invertita.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Analisi metallografica

Le microstrutture delle quattro leghe sono mostrate in Figura 1. Il SAF 2205 esibisce la tipica struttura bifasica ($50\alpha/50\gamma$) e non mostra la presenza di inclusioni e di fasi secondarie derivanti da precedenti trattamenti (Fig. 1a-b). Al fine di garantire omogeneità strutturale ed eliminare eventuali tensioni da lavorazione, l'acciaio è stato sottoposto a un trattamento di solubilizzazione per 30 minuti a 1080 °C (Fig. 1c) [23]. La durata del trattamento è stata scelta sulla base di prove preliminari a diversi tempi, che hanno mostrato che 30 minuti di trattamento consentono di evitare l'eccessivo ingrossamento dei grani.

L'acciaio duplex AISI 329 (Fig. 1d) ha una struttura bifasica con un rapporto ferrite/austenite circa 70/30, senza difetti o inclusioni di dimensioni critiche. La microstruttura degli acciai austenitici AISI 304 e AISI 304L (Fig. 1e-f) mostra invece la presenza di alcune inclusioni puntiformi che possono costituire punti preferenziali di innesco della corrosione localizzata, disperse in una struttura austenitica a grani equiassici e bande gemellari (twin).

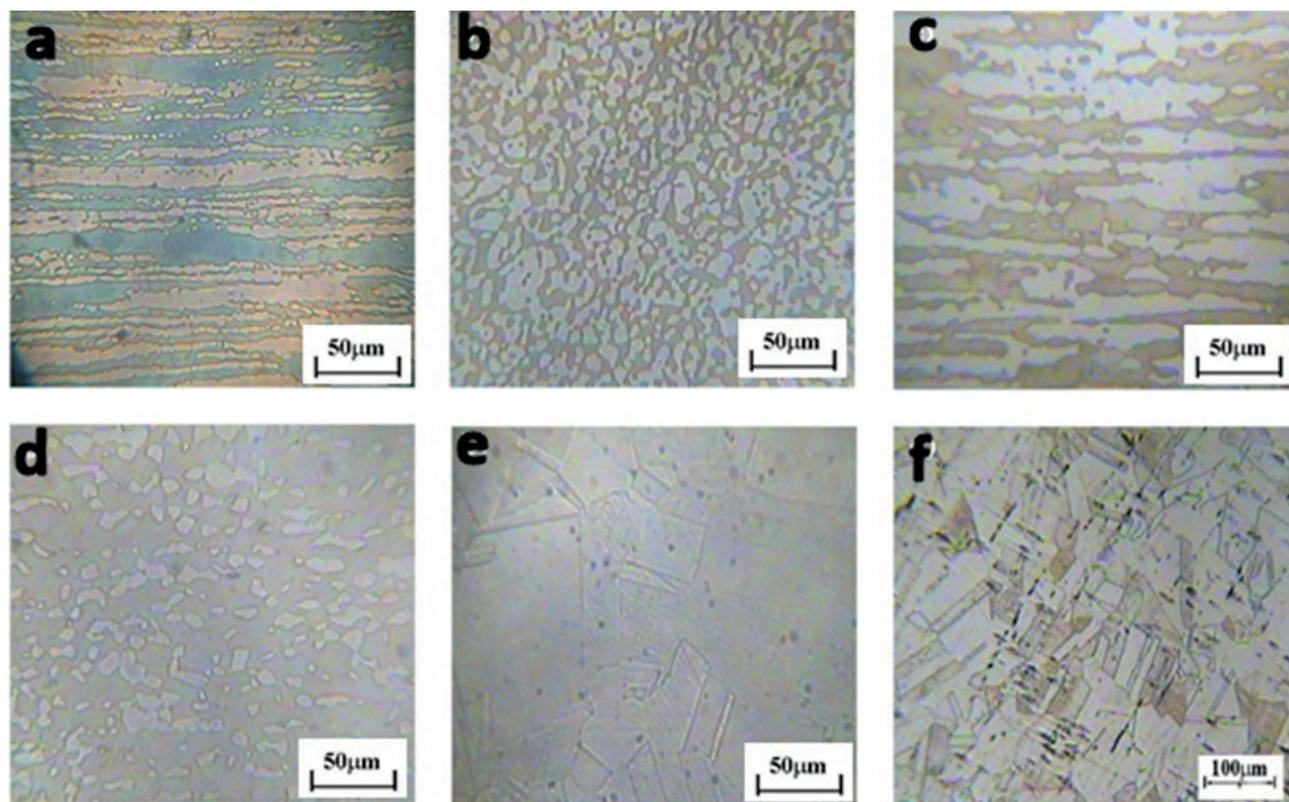


Fig. 1 - Micrografie (400x) di a) SAF 2205 as received, sezione longitudinale; b) SAF 2205 as received, sezione trasversale; c) SAF 2205 dopo solubilizzazione a 1080°C per 30 min., sezione longitudinale; d) AISI 329; e) AISI 304L; f) AISI 304.

Micrographs (400X) of: a) SAF 2205 as received, axial section; b) SAF 2205 as received, transverse section; c) SAF 2205 after solubilization at 1080 °C for 30 min., axial section; d) AISI 329; e) AISI 304L; f) AISI 304.

Prove elettrochimiche: SAF 2205 in NaBr

La suscettibilità dell'acciaio inossidabile SAF2205 all'innesco di morfologie di corrosione localizzata è stata studiata in soluzioni acquose neutre di NaBr, nell'intervallo di concentrazione 0.0005 M - 1.0 M. Le curve di polarizzazione registrate in tali soluzioni sono riportate in Figura 2.

Il SAF 2205 mostra il tipico comportamento di un materiale passivo nell'intero intervallo di concentrazioni studiato e non si osserva la comparsa di una transizione attivo-passiva. Il comportamento a corrosione è comunque strettamente correlato alla concentrazione di ioni bromuro in soluzione. Nelle soluzioni più diluite (0.0005 M e 0.001 M di NaBr) si osservano due campi

di passività che tendono a unirsi. Il valore del potenziale di pitting, E_{pit} , varia in modo sensibile (da 0.90 V a 0.56 V) nell'intervallo di concentrazione di ioni Br compreso tra 0.01 M e 1.0 M. Inoltre, per concentrazione di bromuri superiori a 0.01 M si osserva un evidente fenomeno di isteresi, che è assente in soluzioni a concentrazione inferiore. La concentrazione 0.01 M può quindi

essere assunta come valore limite a cui il SAF 2205 è suscettibile all'innesco di corrosione localizzata in ambienti contenenti ioni bromuro. L'esame visivo dei campioni al termine della polarizzazione conferma tale assunzione. La distribuzione dei pit di corrosione è strettamente correlata al contenuto di bromuri in soluzione e aumenta all'aumentare della concentrazione.

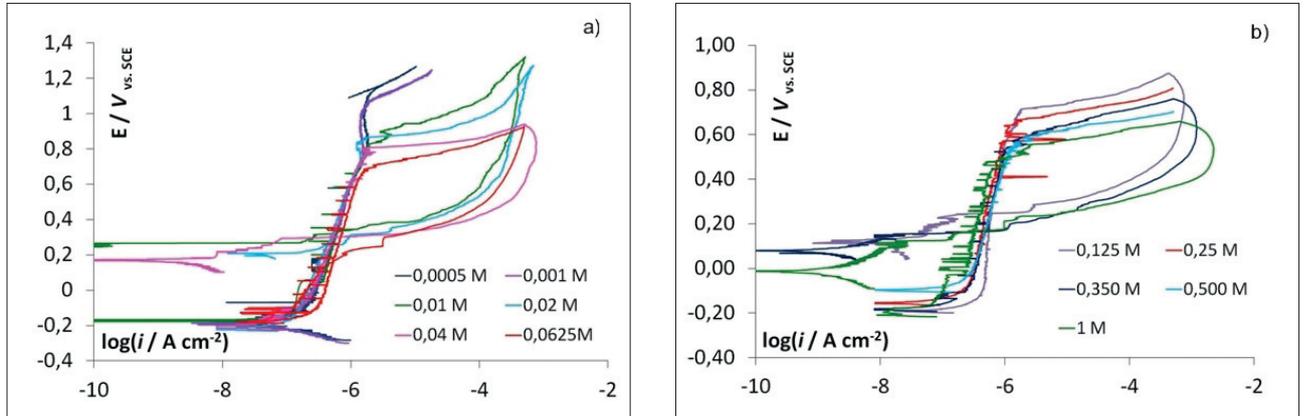


Fig. 2 - Polarizzazioni cicliche dell'acciaio SAF 2205 a 25 °C in soluzioni acquose di NaBr.
Cyclic polarization curves for SAF 2205 at 25 °C in NaBr aqueous solutions.

In Figura 3 sono riportati i valori del potenziale di pitting E_{pit} , del potenziale di protezione E_{prot} e del potenziale di ripassivazione E_{rp} in funzione della concentrazione di bromuri in soluzione. Il potenziale di pitting E_{pit} mostra una stretta dipendenza lineare dal logaritmo della concentrazione di ioni bromuro. E_{pit} presenta un valore di 1.15 V in soluzione 0.0005 M di NaBr e decresce linearmente fino a circa 0.5 V all'aumentare della concentrazione. Tale andamento lineare è analogo a quello riportato in letteratura

per acciai inossidabili in ambiente sia di cloruri sia di bromuri [24-25]. In Figura 3b è riportato l'andamento di E_{prot} e E_{rp} in funzione del logaritmo della concentrazione di bromuri (sono state tralasciate le due concentrazioni inferiori, per le quali non si verifica corrosione localizzata). Si osserva un andamento decrescente all'aumentare della concentrazione.

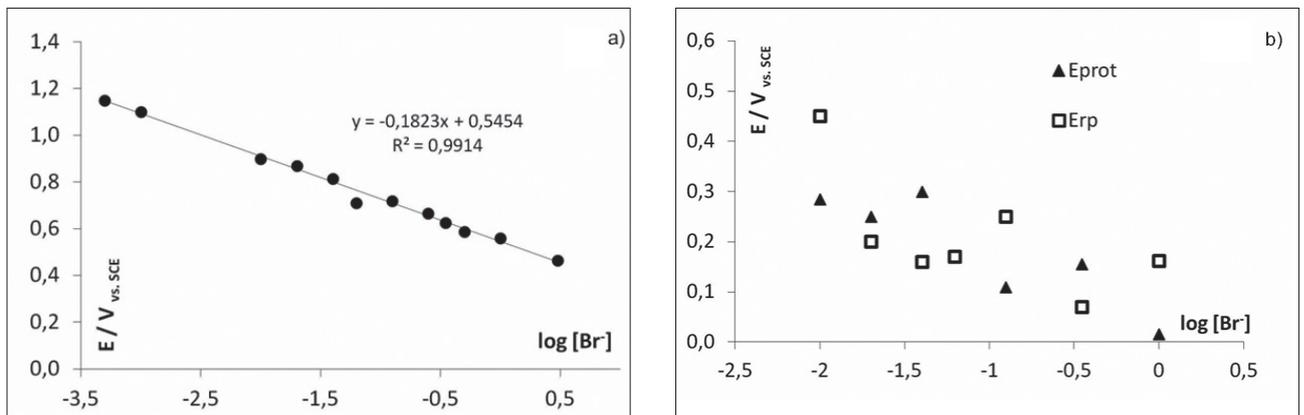


Fig. 3 - a) Potenziale di pitting E_{pit} ; b) potenziale di protezione E_{prot} e potenziale di ripassivazione E_{rp} in funzione della concentrazione degli ioni bromuro.

a) Pitting potential E_{pit} ; b) passivation potential E_{prot} and repassivation potential E_{rp} as a function of bromide ions concentration.

Prove elettrochimiche: SAF 2205 in NaCl

In soluzioni neutre di NaCl, nell'intervallo di concentrazione 0.35 M - 5.0 M e fino a 40 °C, il SAF 2205 ha un comportamento passivo in tutte le condizioni di prova [26]. Dopo polarizzazione, non è stato osservato alcun innesco per pitting, ma solo un leggero fenomeno di corrosione interstiziale (crevice elettrolitico) che non inficia la validità della prova.

In Figura 4 sono riportate a titolo di esempio le curve di

polarizzazione registrate in NaCl 0.35 M a tre diverse temperature e in NaBr 0.35 M a 25 °C. Il comportamento del SAF 2205 in NaCl e in NaBr mostra notevoli differenze, parzialmente confermate dall'esame visivo dei campioni dopo la prova (Figura 5). In 0.35 M NaCl, anche per temperature superiori a 25 °C, si osserva la presenza di un secondo stadio di passività intorno a 0.7-0.8 V, valori del potenziale di pitting E_{pit} più nobili e l'assenza di un'isteresi significativa.

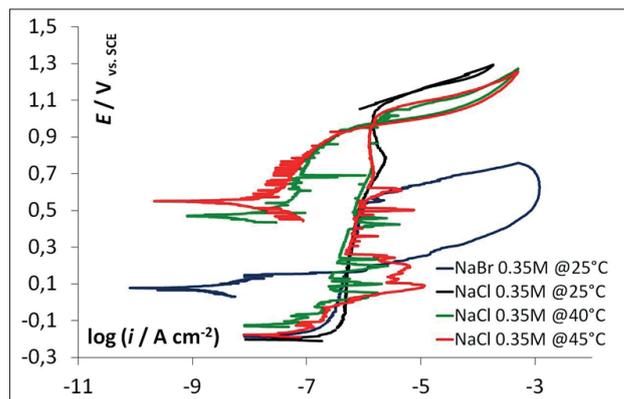


Fig. 4 - Polarizzazioni cicliche dell'acciaio SAF 2205 in 0.35 M NaBr a 25 °C e in 0.35 M NaCl a 25, 40, 45 °C.
Cyclic polarization curves for SAF 2205 in 0.35 M NaBr at 25 °C and in 0.35 M NaCl at 25, 40, 45 °C.

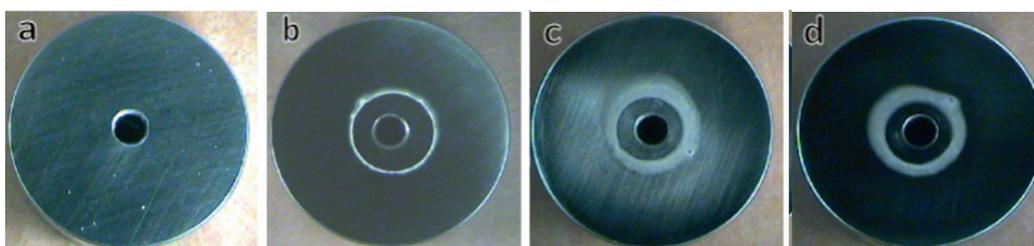


Fig. 5 - Immagini al microscopio stereoscopico (4X) dell'acciaio SAF 2205 dopo polarizzazione ciclica in: NaBr 0,35M a 25 °C (a), NaCl 0,35M a 25°C (b), 40°C (c) e 45°C (d).
Stereoscopic microscope images (4X) of SAF 2205 after cyclic polarization tests in: NaBr 0,35M at 25 °C (a), NaCl 0,35M at 25°C (b), 40°C (c) e 45°C (d).

In ambiente di bromuri si osserva l'innesco di un numero elevato di pit che tendono a propagare velocemente con morfologia di tipo cristallografico (Figura 6). Al contrario, in ambiente di cloruri si osservano dei siti di innesco di corrosione localizzata

che però non evolvono mai in pit stabili, confermando una inferiore suscettibilità di tale acciaio alla corrosione localizzata in ambiente di ioni cloruro.

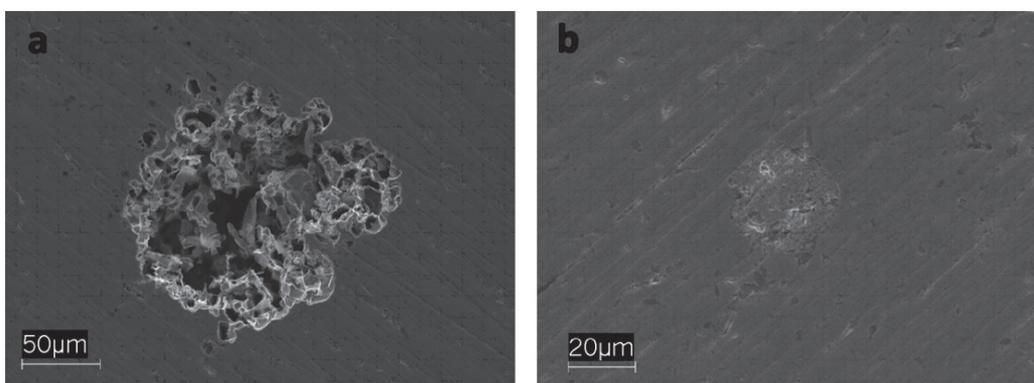


Fig. 6 - Immagini SEM di diverse morfologie di corrosione localizzata su SAF 2205: a) in NaBr; (b) in NaCl.
SEM micrographs of different localized corrosion morphologies on SAF 2205: (a) in NaBr; (b) in NaCl.

Prove elettrochimiche: confronto tra acciai in NaBr

Il comportamento del duplex SAF 2205 è stato messo a confronto con quello del duplex AISI 329 e degli acciai inossidabili austenitici

AISI 304 e AISI 304L, registrando le curve di polarizzazione ciclica in NaBr 0.35 M a 25 °C (Figura 7).

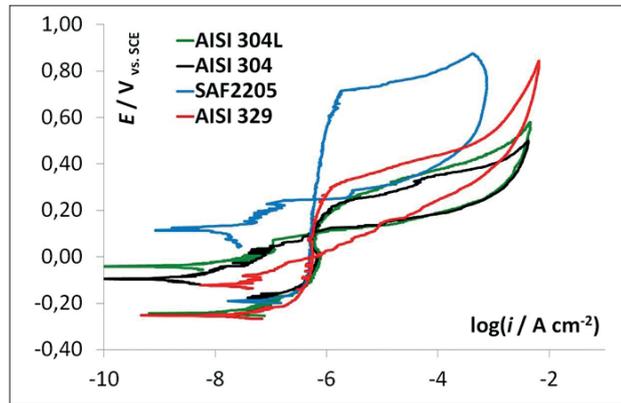


Fig. 7 - Curve di polarizzazione ciclica in NaBr 0,125M di SAF2205, AISI 329, AISI 304 e AISI 304L.
Cyclic polarization curves in NaBr 0,125M of SAF2205, AISI 329, AISI 304 e AISI 304L.

Nonostante le differenze nella microstruttura, gli acciai austenitici e il duplex AISI 329 mostrano un comportamento elettrochimico simile, con valori del potenziale di pitting E_{pit} intorno a 0.3 V per gli austenitici e di poco superiore per il duplex. Nelle stesse condizioni di prova, il duplex SAF 2205 ha un potenziale di pitting E_{pit} molto più nobile intorno a 0.7 V. Al microscopio stereoscopico

(Figura 8), gli acciai AISI 304 e AISI 329 evidenziano una marcata corrosione interstiziale, mentre l'AISI 304L un'intensa corrosione da pitting. Il SAF 2205 mostra invece solo un trascurabile attacco per corrosione interstiziale nell'area della guarnizione (Figura 8d).

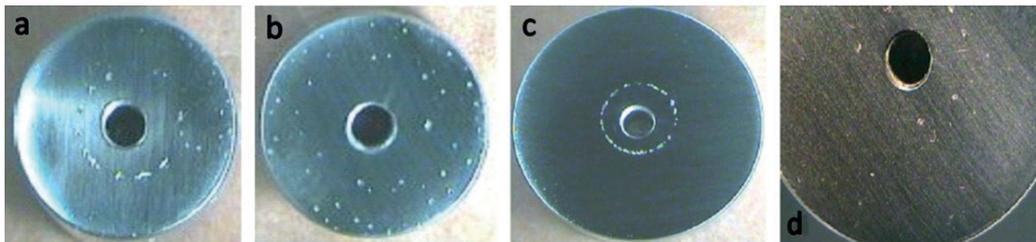


Fig. 8 - Immagini al microscopio stereoscopico dopo polarizzazione ciclica in NaBr 0,35M a 25 °C:
 (a) AISI 304 (4X); (b) AISI 304L (4X); (c) AISI 329 (4X); (d) SAF 2205 (8X).
*Stereoscopic microscope images after cyclic polarization tests in NaBr 0,35M at 25 °C:
 (a) AISI 304 (4X); (b) AISI 304L (4X); (c) AISI 329 (4X); (d) SAF 2205 (8X).*

Effetto del trattamento di solubilizzazione

Per approfondire l'influenza della microstruttura dell'acciaio duplex SAF 2205 sulla suscettibilità all'innesco di morfologie di corrosione localizzata, sono stati effettuati trattamenti termici di solubilizzazione a 30 e 120 minuti e a diverse temperature nell'intervallo tra 1000 °C e 1200 °C. La percentuale di fase

ferritica aumenta linearmente all'aumentare della temperatura di solubilizzazione (Figura 9). Tale evidenza sperimentale è in linea con i dati di letteratura [23]. La diversa durata del trattamento esercita un'influenza minima sul rapporto tra fase ferritica e fase austenitica, ma ha un effetto notevole sulla dimensione dei grani, che risultano ingrossati per tempi di trattamento maggiori.

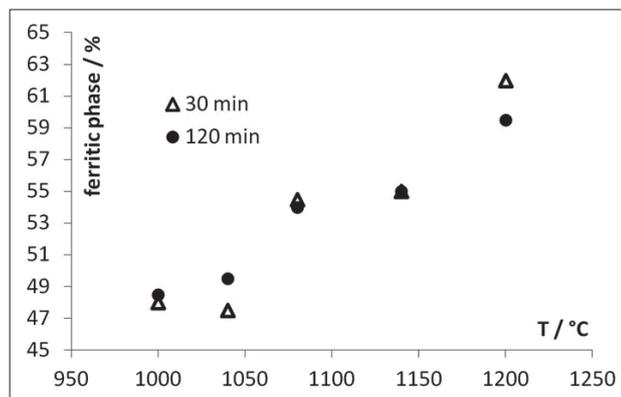


Fig. 9 - Contenuto % di ferrite nel SAF 2205 in funzione della temperatura di solubilizzazione.
Amount of ferritic phase (%) in SAF 2205 as a function of the heat treatment temperature.

Le curve di polarizzazione ciclica dei campioni di SAF2205 in 0.125 M NaBr a 25 °C, dopo i trattamenti termici di solubilizzazione, sono mostrate in Figura 10. La concentrazione della soluzione di prova è stata scelta per garantire l'innesco di un numero di eventi di corrosione per pitting statisticamente valutabile.

La suscettibilità a corrosione diminuisce all'aumentare della temperatura di solubilizzazione, come evidenziato dalla nobilitazione del potenziale di pitting E_{pit} . Inoltre, per i campioni trattati a temperature inferiori a 1140 °C si osserva una marcata isteresi, che non è presente per i campioni trattati a temperature superiori a 1140 °C. La diversa durata del trattamento termico non influenza la risposta elettrochimica del materiale, tranne che

per i campioni solubilizzati a 1140 °C. Il campione solubilizzato a 1140 °C per 120 minuti non presenta isteresi e il suo potenziale di pitting E_{pit} è prossimo a quello dei campioni trattati a 1200 °C. Al contrario, il campione solubilizzato a 1140 °C per 30 minuti mostra un comportamento simile ai campioni trattati a temperature inferiori.

Un tenore maggiore di ferrite nell'acciaio, in conseguenza dell'aumento della temperatura di solubilizzazione, corrisponde a un aumento pressoché lineare del potenziale di pitting E_{pit} (Figura 11). La superiore resistenza a corrosione è confermata poi dall'esame visivo dei campioni.

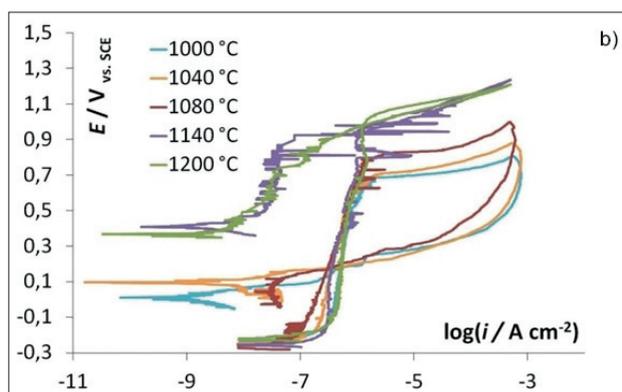
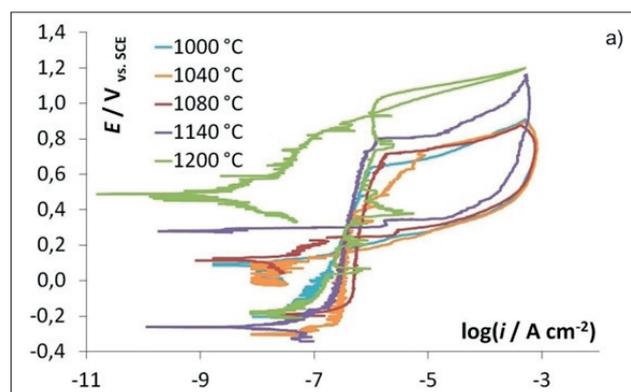


Fig. 10 - Polarizzazioni cicliche dell'acciaio SAF 2205 in 0.125 M NaBr a 25 °C dopo solubilizzazione per: a) 30 minuti; b) 120 minuti.
Cyclic polarization curves for SAF 2205 in 0.125 M NaBr at 25 °C after heat treatment for: a) 30 minutes; b) 120 minutes.

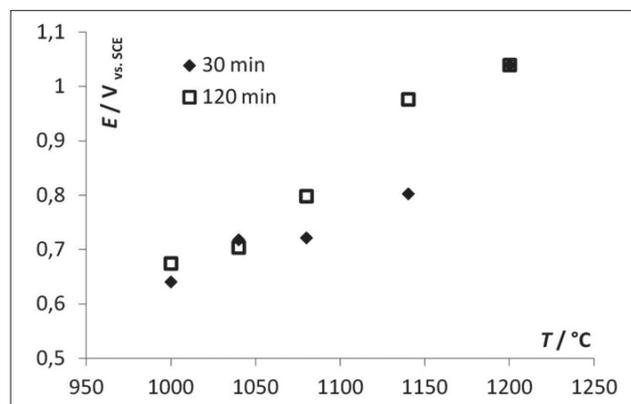


Fig. 11 - Potenziale di pitting E_{pit} in funzione della temperatura di solubilizzazione.
Pitting potential E_{pit} as a function of heat treatment temperature.

I campioni per i quali non si osserva isteresi nelle curve di polarizzazione non sono affetti da fenomeni di corrosione localizzata (campioni trattati a 1200°C). Tutti gli altri campioni, invece, presentano sia corrosione per pitting sia corrosione interstiziale. I pit di dimensioni minori (diametro inferiore a 10 μm) e compatibili con le dimensioni dei grani si localizzano preferenzialmente nei grani ferritici per i campioni trattati fino a 1040 °C. Nei campioni trattati a 1080 °C il sito di innesco dei pit è meno specifico. In modo del tutto analogo si comporta il campione trattato a 1140 °C per 30 minuti. A 1140 °C e per tempi

di trattamento di 120 minuti il SAF 2205 non risulta suscettibile alla corrosione per pitting. L'analisi in sezione di uno dei pit ha permesso di valutare l'eventuale avanzamento preferenziale dei pit nei grani (Figura 12). Il pit avanza allo stesso modo nelle due fasi e non si evidenzia dunque una preferenzialità nell'attacco. In Tabella 2 e Tabella 3 sono riassunti i risultati di una sistematica analisi morfologica condotta su tutti i campioni oggetto dei trattamenti termici di solubilizzazione.



Fig. 12 - Micrografia della sezione di un pit da bromuri su SAF 2205 solubilizzato a 1080 °C per 30 minuti (500X).
Cross section micrograph of a pit induced by bromide ions on SAF 2205 heat treated at 1080 °C for 30 minutes (500X).

Tab. 2 - Morfologie di corrosione osservate in funzione del trattamento di solubilizzazione.
Localized corrosion morphology as a function of solubilization heat treatment.

Campione	Crevice	Pit	Zona d'attacco Pitting
1000 °C 30 min.	Sì (marcato)	Sì	Preferenzialmente ferritica
1000 °C 120 min.	Sì (leggero)	Sì	Preferenzialmente ferritica
1040 °C 30 min.	Sì	Sì	Preferenzialmente ferritica
1040 °C 120 min.	Sì	Sì	Preferenzialmente ferritica
1080 °C 30 min.	No	Sì	Distribuzione omogenea
1080 °C 120 min.	Sì	Sì	Distribuzione omogenea
1140 °C 30 min.	No	Sì	Distribuzione omogenea
1140 °C 120 min.	Sì (leggero)	No	-
1200 °C 30 min.	Sì (leggero)	No	-
1200 °C 120 min.	Sì (leggero)	No	-

Tab. 3 - Dimensioni e distribuzione dei pit in funzione del trattamento di solubilizzazione.
Pit dimensions and distribution as a function of solubilization heat treatment.

Campione	Pit number and dimensions (%)									
	1-2 µm	5 µm	10 µm	20 µm	50 µm	100 µm	150 µm	200 µm	400 µm	500 µm
1000 °C 30 min.	3	50		10	25		5			5
1000 °C 120 min.	5	60		10	25		5		-	-
1040 °C 30 min.	3		80		10		5			2
1040 °C 120 min.	2	50		40	5			5		-
1080 °C 30 min.				Da 1 a 200 µm					-	-
1080 °C 120 min.	3	30	30	10	20			7		-
1140 °C 30 min.	-		90		5	5	-	-	-	-

Dall'esame dei campioni e dall'analisi delle curve di polarizzazione è possibile dunque affermare che un aumento della temperatura di solubilizzazione conferisce all'acciaio duplex SAF 2205 una migliore resistenza alla corrosione localizzata.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la suscettibilità dell'acciaio inossidabile duplex SAF 2205 all'insacco di morfologie di corrosione localizzata in soluzioni contenenti ioni bromuro. Le conclusioni tratte sulla base delle prove di polarizzazione cicliche sono corroborate dall'analisi al microscopio ottico dei campioni. Il SAF 2205 in soluzioni contenenti bromuri esibisce una resistenza a corrosione localizzata inferiore rispetto alle analoghe soluzioni di cloruri. Contrariamente a quanto osservato in soluzioni di cloruri, dove il materiale mostra un comportamento completamente passivo fino alla concentrazione di saturazione, in soluzione di bromuri la concentrazione di 0.01 M può essere assunta come concentrazione limite al di sopra della quale il SAF 2205 è suscettibile a corrosione interstiziale e per pitting. La presenza di ioni bromuro comporta l'insacco di un elevato numero di pit che propagano ad elevata velocità favorendo una morfologia di tipo cristallografico. In soluzione di cloruri

invece gli eventuali siti di innesco della corrosione non evolvono in pit stabili. L'eventuale aumento di fase ferritica a seguito di trattamenti di solubilizzazione del SAF2205 sembra comportare un miglioramento della resistenza a corrosione localizzata, con preferenziale attacco sul grano ferritico. Tale selettività sembra comunque diminuire con l'aumento della temperatura di solubilizzazione.

Il potenziale di pitting tende ad aumentare con l'aumentare della temperatura di solubilizzazione, e quindi con la percentuale di fase ferritica, e in modo analogo si comporta la resistenza a corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R Gunn (Editor); Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications, Woodhead Publishing, 1997.
- [2] I. Alvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil (Eds), Duplex Stainless Steels; Wiley, 2009.
- [3] N.R. Baddoo; Journal of Constructional Steel Research, 64(11), 2008, 1199-1206.
- [4] K.N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal, H.S. Gadiyar; Journal of Materials Engineering and Performance, 5(4), 1996, 500-506.

- [5] E. Angelini, B. De Benedetti, F. Rosalbino; *Corrosion Science*, 46(6), 2004, 1351-1367.
- [6] A.J. Invernizzi, E. Sivieri; S.P. Trasatti; *Material Science and Engineering A*, 485, 2008, 234-42.
- [7] Bo Deng, Yiming Jiang, Jia Gong, Cheng Zhong, Juan Gao, Jin Li; *Electrochimica Acta*, 53, 2008, 5220-5225.
- [8] A.M. do Nascimento, M.C.F. Ierardi, A.Y. Kina, S.S.M. Tavares; *Materials Characterization* 59, 2008, 1736-1740.
- [9] R.A. Perren, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P.J. Uggowitzer, H. Bohni, M.O. Speidel; *Corrosion Science* 43, 2001, 727-745.
- [10] Mirko Rizzi, *Comportamento a corrosione della lega Al 1050 in presenza di bromuro di etile*, Tesi di laurea triennale, Università degli Studi di Milano, anno accademico 2009-10.
- [11] C. Cuevas Arteaga, J. Porcayo Calderón, C. F. Campos Sedano, J. A. Rodríguez; *International Journal of Electrochemical Society*, 7, 2012, 445-470.
- [12] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez Herranz; *Corrosion*, October, 60(10), 2004, 982-995.
- [13] R. Leiva-García, M.J. Muñoz-Portero, J. García-Antón; *Corrosion Science*, 52, 2010, 950-959.
- [14] G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada; *Materials and Corrosion* 46(11), 1995, 628-32.
- [15] M.Kaneko, H.S. Isaacs; *Corrosion Science* 44(8), 2002, 1825-1834.
- [16] E.A. Abd El Meguid, *Corrosion*, 53(8), 1997, 623.
- [17] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina; *Corrosion Science* 50, 2008, 1796-1806.
- [18] M. Kaneko, H.S. Isaacs; *Corrosion Science*, 42, 2000, 67-78.
- [19] S. Azuma, H. Tsuge; *Corrosion* 45(3) 1989, 235.
- [20] G.O Ilevbare, G.T. Burstein; *Corrosion Science* 43, 2001, 785-513.
- [21] ASTM G5, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [22] ASTM G61-86(2014), Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA
- [23] HuaTan, Yiming Jiang, Bo Deng; *Material Characterization*, 60 (9), 1049 (2008).
- [24] M. Adeli, M. A. Golozar, K. Raeissi; *Chemical Engineering Communications*, 197(11), 2010, 1404-1416.
- [25] M. Adeli, K. Raeissi, and M. A. Golozar; *Corrosion*, 66(7), 2010, 075002-075002-8.
- [26] Matteo Consonni, *Suscettibilità alla corrosione localizza degli acciai SAF 2205 in ambiente di bromuri*, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Milano, anno accademico 2009-10.

Susceptibility to localized corrosion of duplex stainless steel SAF 2205 in neutral aqueous solutions containing bromide ions

KEYWORDS: DUPLEX SAF 2205 - BROMIDE INDUCED CORROSION - PITTING CORROSION

The susceptibility to localized corrosion of duplex stainless steel SAF 2205 in neutral aqueous solutions containing bromide ions was investigated by means of potentiodynamic cyclic polarization curves.

SAF 2205 were previously subjected to a solubilization heat treatment at 1080 °C for 30 minutes to allow the relaxation of grains. Tests were performed at 25 °C under nitrogen atmosphere in NaBr solutions at different concentrations.

The pitting potential E_{pit} was found to vary linearly with the logarithm of the concentration of bromide ions. At bromide content higher than 0.01 M a marked hysteresis was observed. Pit distribution was strictly related to bromide content in solution and increased with concentration.

The behaviour of SAF 2205 in bromide environment is different than in chloride. In chloride, the material showed a complete passive behaviour also at temperature higher than room temperature, with no corrosion damages except for light

crevice corrosion. In bromide the behaviour was completely different and it was a function of ion concentration and material microstructure.

To elucidate the effect of ferrite/austenite ratio on the pitting initiation and propagation, the SAF 2205 was subjected to solubilization heat treatments at different times and temperatures. The corrosion attack started preferentially in the ferritic grains. However this specificity decreased with the increase of solubilization temperature and the material showed an improved resistance to localized corrosion.

The performance of SAF 2205 was also evaluated in comparison with two austenitic steels (AISI 304 e AISI 304L) and a first generation duplex (AISI 329). In spite of difference in microstructure, the two austenitic steel and AISI 329 showed a similar behaviour, with a pitting potential around 0.3 V. As a general rule, SAF 2205 showed higher pitting potential and better performances towards localized corrosion.