Passivazione elettrochimica: incremento della resistenza alla corrosione degli acciai EN 1.4301(AISI 304) e 1.4401(AISI 316) mediante un innovativo processo elettrochimico

Electrochemical passivation: increase of corrosion resistance of stainless steels EN 1.4301(AISI 304) and 1.4401(AISI 316) by an innovative electrochemical process

V. Rampazzo, A. De Biasi, P.L. Barricelli - Ricerca Chimica s.n.c. (Vighizzolo d'Este, PD)

Lo studio presentato riguarda la formazione indotta elettrochimicamente su acciai EN 1.4301 e 1.4401 di uno strato di ossido di cromo di maggiore spessore e compattezza rispetto a quello creato naturalmente dall'esposizione all'aria. Grazie all'innovativo processo studiato nei laboratori di Ricerca Chimica s.n.c., lo strato di ossido formato è perfettamente trasparente e non altera in nessun modo la finitura della superficie metallica. Si è dimostrato che il film protettivo è in grado di formarsi in maniera omogenea su tutta l'area del manufatto. Infatti, mentre lo strato di passivazione si forma, rende isolante l'area sottostante favorendo quindi il processo nelle aree non ancora coinvolte, fino a ricoprire interamente la superficie esposta. Per validare il processo di elettropassivazione sono state effettuate sia curve di polarizzazione secondo norma ASTM G61 (polarizzazione ciclica in soluzione acquosa di NaCl), sia test di corrosione secondo ASTM G48 (corrosione per pitting in $FeCl_3$).

PAROLE CHIAVE: passivazione elettrochimica, polarizzazione ciclica, resistenza a corrosione, acciaio inossidabile austenitico, ASTM G61, ASTM G48.

We present a study about the formation of a chromium oxide layer induced electrochemically, that shows superior thickness and compactness compared to that created naturally by exposure to air on steels EN 1.4301 and 1.4401. Thanks to the innovative process studied in the Ricerca Chimica s.n.c. laboratories, the formed oxide layer is perfectly transparent and does not alter in any way the surface finish of metal. It was shown that the protective film is able to be formed homogeneously over the entire area of the steel. Infact, during the growth of passivation layer, the superficies covered becomes more insulating than the underlying area: this fact favors the process in the areas not yet involved, until arriving to cover the exposed surface entirely. To validate the process of electropassivation we made both polarization curves according to ASTM G61 (cyclic polarization in aqueous NaCl solution), and corrosion tests according to ASTM G48 (pitting corrosion in FeCl3).

KEYWORDS: electrochemical passivation, cyclic polarization, corrosion resistance, austenitic stainless steel, ASTM G61, ASTM G48.

INTRODUZIONE

La resistenza agli ambienti aggressivi tipica degli acciai inossidabili è dovuta al cromo: oltre la soglia del 10,5% in peso, questo è sufficiente per creare uno strato di ossido superficiale che impedisce la formazione dell'ossido di ferro (ruggine) e aumenta significativamente le caratteristiche di resistenza a corrosione. Il processo è spontaneo e avviene durante l'esposizione all'aria. Per indurre la formazione di uno strato compatto e resistente, i campioni in acciaio inox vengono sottoposti all'immersione in soluzioni di passivazione, il cui scopo è rimuovere tutti i contaminanti (ferro libero, sporco ecc..). Le soluzioni comunemente usate contengono acido nitrico o citrico. La passivazione è definita dalla norma ASTM A967 come il processo stesso di decontaminazione. [1]

Tra le leghe a disposizione, gli acciai austenitici serie AISI 300 sono riconosciuti per le loro notevoli proprietà di resistenza in ambienti aggressivi, in particolare per l'utilizzo in campo medicale. Il trattamento proposto differisce sia dall'elettrolucidatura che dall'elettrodecapaggio: infatti la finitura del campione non è alterata. Il processo induce la crescita dell'ossido di cromo su tutta la superficie del campione, propagandosi dalle zone

più favorite fino a quelle più lontane dal catodo. L'aumento dello spessore di cromo aumenta significativamente la resistenza a corrosione dell'acciaio.

PARTE SPERIMENTALE

I campioni di acciaio EN 1.4301 e EN 1.4401 sono stati ricavati da unica lastra. I provini sono stati sgrassati con acetone e poi immersi per 10 minuti in una soluzione di pre-trattamento per rimuovere l'ossido superficiale, risciacquando in seguito con acqua deionizzata e asciugando con aria calda. Successivamente, è stato effettuato il trattamento di elettropassivazione in controllo di tensione, connettendo i campioni con un telaio di titanio e immergendoli interamente nella soluzione di elettropassivazione. Il catodo utilizzato è in grafite. Il valore di tensione corretta è controllato mediante l'ausilio di un elettrodo redox in platino, che viene collegato all'anodo. Il valore di potenziale redox dell'anodo rispetto all'elettrodo di riferimento deve essere compreso in un intervallo definito di valori, modificando all'occorrenza la tensione impostata. I campioni sono stati trattati a vari tempi, mantenendo la temperatura fissata a 18°C±2°C. Dopo il trattamento, i campioni sono accuratamente risciacquati e asciugati con aria calda.

RISULTATI SPERIMENTALI

Il trattamento di elettropassivazione è effettuato in una speciale soluzione acida contenente solfati e un agente moderatore. L'area esposta è di 100 mm^2.

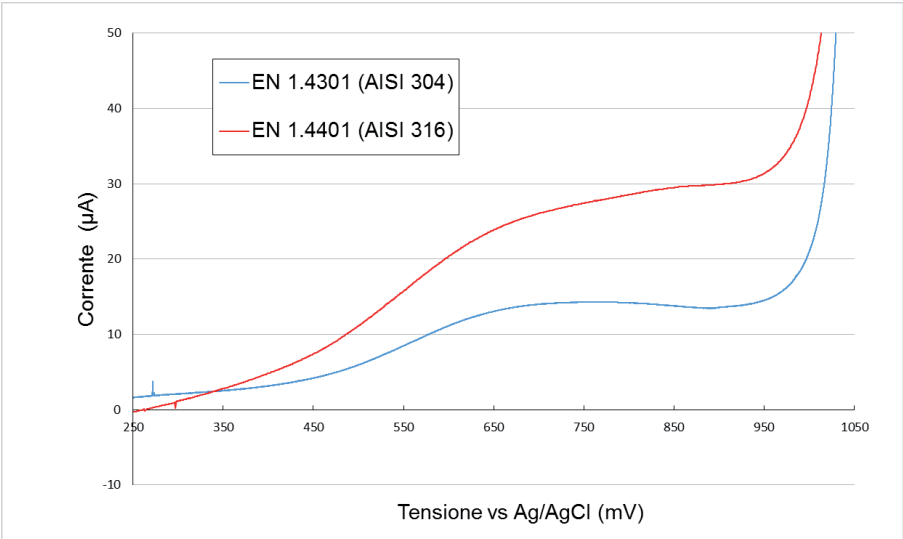


Fig. 1 - Curva di tensione-corrente degli acciai EN 1.4401 e 1.4301 nella soluzione di elettropassivazione - *Curve of voltage-current for stainless steel EN 1.4401 and 1.4301 into the solution of electropassivation*

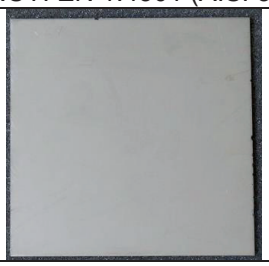
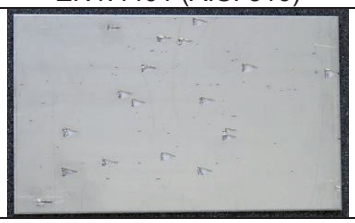
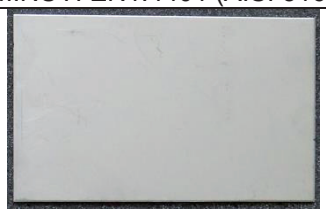
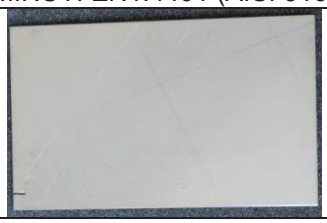
La curva caratteristica tensione-corrente dell'acciaio inox condotta all'interno della soluzione mostra tre regioni significative: 1) a valori compresi tra 250 e 700 mV vs Ag/AgCl, si registra la dissoluzione dell'ossido di ferro, solubile nella soluzione; 2) nell'intervallo di valori tra 700 e 950 mV vs Ag/AgCl appare un significativo flesso/plateau, dove avviene la crescita dell'ossido di cromo non solubile, accompagnato da una decisa diminuzione della corrente; 3) a valori superiori a 950 mV vs Ag/AgCl, inizia la dissoluzione dell'ossido di cromo. Il trattamento effettuato nell'intervallo di tensione tra 700 e 900 mV vs Ag/AgCl induce la crescita dell'ossido di cromo. Entrambe le leghe studiate mostrano lo stesso peculiare comportamento.

Prove di corrosione in cloruro ferrico secondo norma ASTM G48

Le prove di corrosione secondo norma ASTM G48 sono state effettuate immergendo i campioni in una soluzione di cloruro ferrico al 6% in peso a temperatura controllata di 18°C±2°C per 16 ore. Oltre ai campioni elettropassivati, sono stati inseriti anche dei campioni passivati con soluzione a base di acido nitrico. Al termine della prova, i campioni sono stati risciacquati con ultrasuoni per esporre tutti i pit creati. Come di consueto, i fori sui bordi non sono considerati validi. Le prove di corrosione mostrano un aumento della resistenza a corrosione nei campioni elettropassivati, rispetto ai campioni passivati con le soluzioni tradizionali a base di

acido nitrico. Infatti il numero di pit presenti sui campioni elettropassivati è molto inferiore rispetto a quelli tradizionali, ed è stato appurato su entrambe le tipologie di acciaio inox.

Tab. 1 - Prove di corrosione su provini EN 1.4301 e EN1.4401 in $FeCl_3$ a 18°C±2°C per 16 ore - *Corrosion tests on samples EN 1.4301 and EN1.4401 in $FeCl_3$ at 18°C±2°C for 16 hours.*

PASSIVATO TRADIZIONALE EN 1.4301 (AISI 304)	ELETTROPASSIVAZIONE 10 MINUTI EN 1.4301 (AISI 304)	ELETTROPASSIVAZIONE 20 MINUTI EN 1.4301 (AISI 304)
		
PASSIVATO TRADIZIONALE EN1.4401 (AISI 316)	ELETTROPASSIVAZIONE 5 MINUTI EN1.4401 (AISI 316)	ELETTROPASSIVAZIONE 10 MINUTI EN1.4401 (AISI 316)
		

Le foto in tabella 1 mostrano un aumento della resistenza ai cloruri nei campioni elettropassivati.

Prove di polarizzazione ciclica secondo norma ASTM G61

Le prove di corrosione secondo norma ASTM G61 prevedono l'uso di un dischetto montato su una speciale cella che espone 100 mm^2 di area. La cella di misura è immersa in una soluzione di cloruro di sodio al 3,5% in peso in acqua deionizzata, degasata con azoto. La cella è collegata al potenziostato/galvanostato AMEL 2550, collegato tramite il software VAPeak. I dati vengono presentati come curve semi-logaritmiche per il confronto.

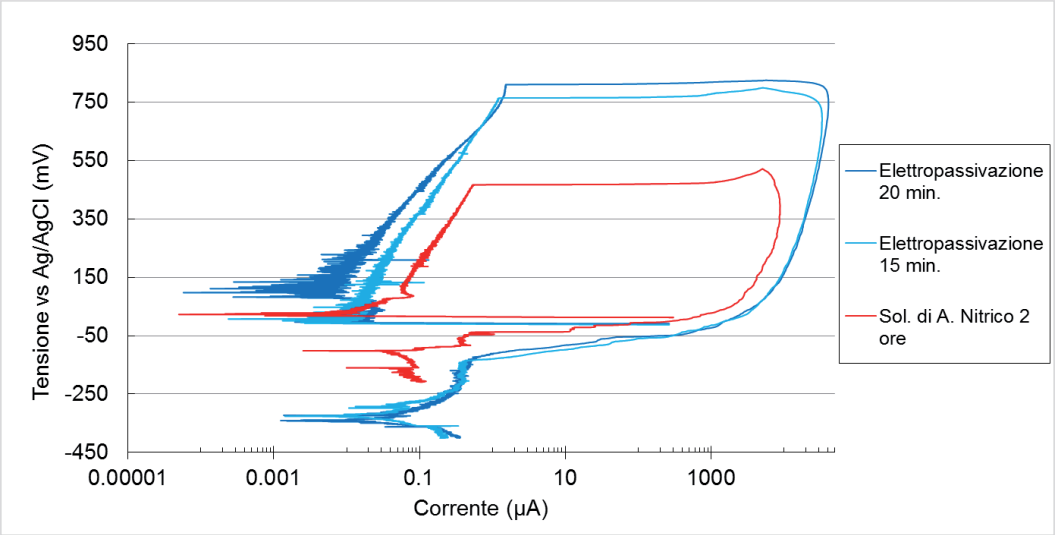


Fig. 2 - Curve di polarizzazione ciclica su campioni EN 1.4301 elettropassivati per 15 e 20 minuti e passivati con soluzione a base di acido nitrico per 2 ore - *Cyclic polarization curves made on samples EN 1.4301 electropassivated for 15 and 20 minutes and passivated by traditional nitric-based solution for 2 hours*

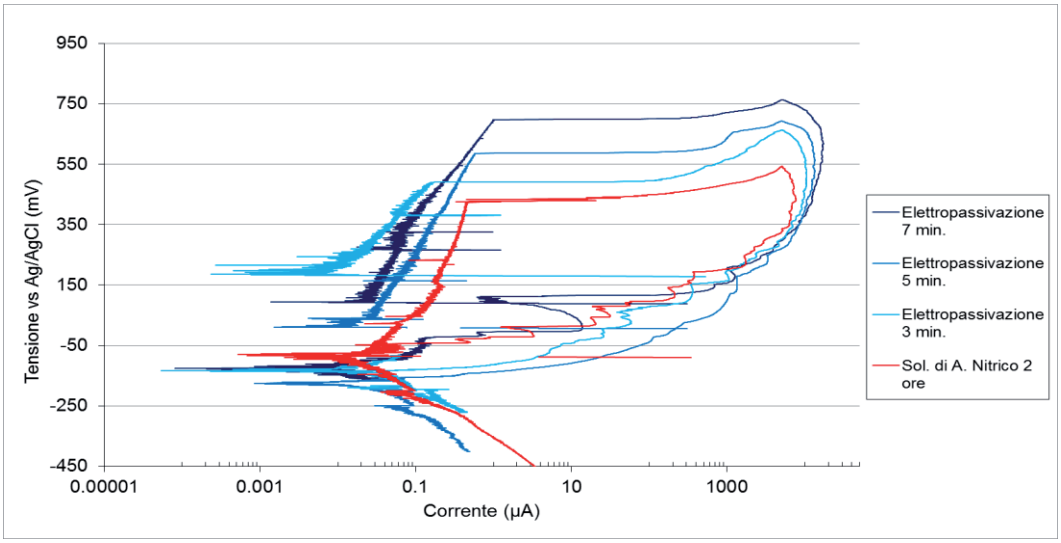


Fig. 3 - Curve di polarizzazione ciclica su campioni EN 1.4401 elettropassivati per 3, 5 e 7 minuti e passivati con soluzione a base di acido nitrico per 2 ore - *Cyclic polarization curves on samples EN 1.4401 electropassivated for 3, 5 and 7 minutes and passivated by traditional nitric-based solution for 2 hours*

Tab. 2 - Potenziale di pitting e corrente di passivazione - *Pitting potential and passivation current*

TRATTAMENTO	MATERIALE	P_p (POTENZIALE DI PITTING) (mV)	i_p (CORRENTE DI PASSIVAZIONE) (µA)
ELETTROPASS. 15 MINUTI	EN1.4301	810.684	1.51543945
ELETTROPASS. 20 MINUTI	EN1.4301	765.039	1.55466797
PASSIVATO TRADIZIONALE	EN1.4301	467.704	1.23828809
ELETTROPASS. 3 MINUTI	EN1.4401	491.143	1.23828801
ELETTROPASS. 5 MINUTI	EN1.4401	586.398	1.01331445
ELETTROPASS. 7 MINUTI	EN1.4401	697.835	1.06183642
PASSIVATO TRADIZIONALE	EN1.4401	427.949	1.87344723

Dai valori riportati nella tabella 2 si nota un aumento del valore di potenziale di pitting in relazione all'aumento dei tempi di elettropassivazione su entrambe le tipologie di acciaio inox. La i_p per l'EN1.4301 è inferiore a P_p maggiori, mentre è di poco maggiore per l'EN 1.4401 ma con P_p molto superiori.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Il trattamento di elettropassivazione è eseguito in una speciale soluzione che permette la crescita dell'ossido di cromo evitando nel contempo una perdita eccessiva di ioni ferro nella soluzione. L'aumento di spessore del cromo indotto elettrochimicamente aumenta in modo molto significativo la resistenza a corrosione da cloruri, come dimostrato dalle prove in cloruro ferrico, in cui i campioni elettropassivati mostrano una quasi totale assenza di pit rispetto ai campioni passivati tradizionalmente. La superiore resistenza è confermata anche dalle curve di polarizzazione ciclica, in cui il potenziale di pitting è sempre maggiore di quello dei campioni passivati con metodo tradizionale (vedi tab.2). I risultati sono ottenuti su entrambe le leghe. L'aumento dei tempi di trattamento porta a potenziali di pitting maggiori, correlabile con la formazione di uno strato ossidato di spessore maggiore sulla superficie.

In conclusione, è stato dimostrato l'aumento della resistenza a corrosione su acciaio EN 1.4301 e EN 1.4401 mediante un innovativo processo elettrochimico di ossidazione del cromo, senza alterare la finitura del materiale base. La superiore capacità di resistenza ai cloruri è stata verificata utilizzando i test previsti dalle norme ASTM G48 e G61. I prossimi sviluppi riguarderanno l'applicazione su saldature e su altre leghe di acciaio inox.

BIBLIOGRAFIA

[1] ASTM A967 / A967M-13, Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org