# Studio della resistenza alla corrosione di acciai impiegati nell'industria alimentare e delle bevande

G. Tranchida, F. Di Franco, B. Megna, M. Santamaria

Nell'ambito di questo lavoro è stata studiata la resistenza alla corrosione di film di passività accresciuti su acciai inossidabili con diverso tenore di cromo in seguito a esposizione prolungata in acqua calda purificata (Hot Purified Water, HPW). Al fine di ottenere maggiori informazioni sui fenomeni di dissoluzione che possono indurre rouging sulle apparecchiature tipicamente utilizzate nell'industria alimentare e delle bevande, acciai inox 304L, 316L e super duplex 2507 sono stati passivati al potenziale di circuito aperto in seguito a diversi tempi di immersione in HPW a 60°C. Misure di Spettroscopia a Fotocorrente e di Impedenza Elettrochimica sono state realizzate nel tentativo di correlare le proprietà elettroniche dei film di passività (band gap e comportamento isolante/SC) alla loro resistenza alla corrosione.

**PAROLE CHIAVE:** ACCIAI INOX, CORROSIONE, FILM DI PASSIVITÀ, EIS, INDUSTRIA ALIMENTARE, FOTOELETTROCHIMICA.

## INTRODUZIONE

Grazie alle loro proprietà meccaniche e all'elevata resistenza alla corrosione, gli acciai inox sono i materiali più impiegati nell'industria alimentare e delle bevande dove le norme igieniche e le prescrizioni riguardanti la qualità e la sicurezza degli alimenti e delle bevande sono molto severe. Tuttavia, uno dei maggiori problemi relativi all'utilizzo degli acciai inox è legato all'innesco di fenomeni di corrosione, tra i quali il Rouging, spesso associato a processi di dissoluzione del Cr dal substrato metallico, che portano non solo al deterioramento dei materiali impiegati, e dunque all'incremento dei costi di manutenzione delle apparecchiature, ma anche alla contaminazione dei fluidi di processo a causa della formazione di prodotti di corrosione. Come riportato in letteratura, la resistenza alla corrosione degli acciai inox è strettamente legata alla struttura, allo spessore e alle proprietà elettroniche del film di passività prevalentemente costituito da ossido di cromo, le cui proprietà chimico-fisiche possono cambiare come conseguenza della loro esposizione prolungata agli ambienti aggressivi con cui entrano in contatto. Diventa dunque di fondamentale importanza capire come la

G. Tranchida, F. Di Franco, B. Megna, M. Santamaria
Dipartimento di Ingegneria, Università di Palermo

resistenza alla corrosione del film di passività sugli acciai inox possa cambiare durante i cicli di produzione, di pulizia e stoccaggio. Per questo motivo, nell'ambito di questo lavoro, sono state studiate le proprietà di stato solido e la resistenza alla corrosione di film di passività accresciuti al potenziale di circuito aperto (OCP) in seguito a immersione in acqua calda purificata per simularne lo stoccaggio in impianto

## MATERIALI E METODI

I film di passività sono stati accresciuti su acciai austenitici 304L / EN 1.4307 (0.02 wt.% C, 18.1 wt.% Cr, 8.1 wt.% Ni, Fe balance) e 316L / EN 1.4404 (0.02 wt.% C, 17.2 wt.% Cr, 10.1 wt.% Ni, 2.1 wt.% Mo, Fe balance) e su un acciaio Duplex 2507 / EN 1.4410 (0.02 wt.% C, 25.0 wt.% Cr, 7.0 wt.% Ni, 4.0 wt.% Mo, 0.27 wt.% N, Fe balance) al potenziale di circuito aperto dopo 15, 24 e 168 ore di immersione in acqua calda purificata a 60 °C (HPW, con conducibilità minore di 1.3 µS/cm a 25°C). Mediante PCS (Photocurrent Spectroscopy) è possibile stimare la composizione e le proprietà elettroniche come band-gap ($E_g$) e comportamento isolante o semiconduttore (n-SC o p-SC) di ossidi e di film di passività [1,2]. La resistenza alla corrosione è stata invece determinata tramite spettri di Impedenza Elettrochimica (EIS) registrati imponendo un segnale di tensione in ingresso in alternata di ampiezza 10 mV in un range di frequenza compreso tra 100 kHz e 100 mHz. Il fitting dei dati sperimentali è stato effettuato utilizzando il software ZSimpWin. Tutte le misure sono state realizzate in 0.1 M ABE ($(NH_4)_2B_4O_7$•4 $H_2O$, pH ~ 8) in maniera tale da non alterare le proprietà dei film di passività accresciuti. Una cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi, costituita da una rete di Pt ad elevata area superficiale come controelettrodo e Ag/AgCl come reference è stata utilizzata per realizzare le misure. È stato impiegato Hg/HgO come elettrodo di riferimento per le misure su 304L data la sua maggiore suscettibilità al pitting.

## RISULTATI SPERIMENTALI

Gli acciai inox sono stati immersi in acqua purificata a 60°C per 15, 24 e 168 ore per studiare l'effetto dello storage dell'acqua calda sulle proprietà di stato solido e sulla resistenza alla corrosione dei film di passività. In Figura 1 vengono riportati gli spettri di fotocorrente, registrati a 0.15 V vs Ag/AgCl in 0.1 M ABE, per i film accresciuti su 304L, 316L e Duplex dopo 168 ore di immersione.

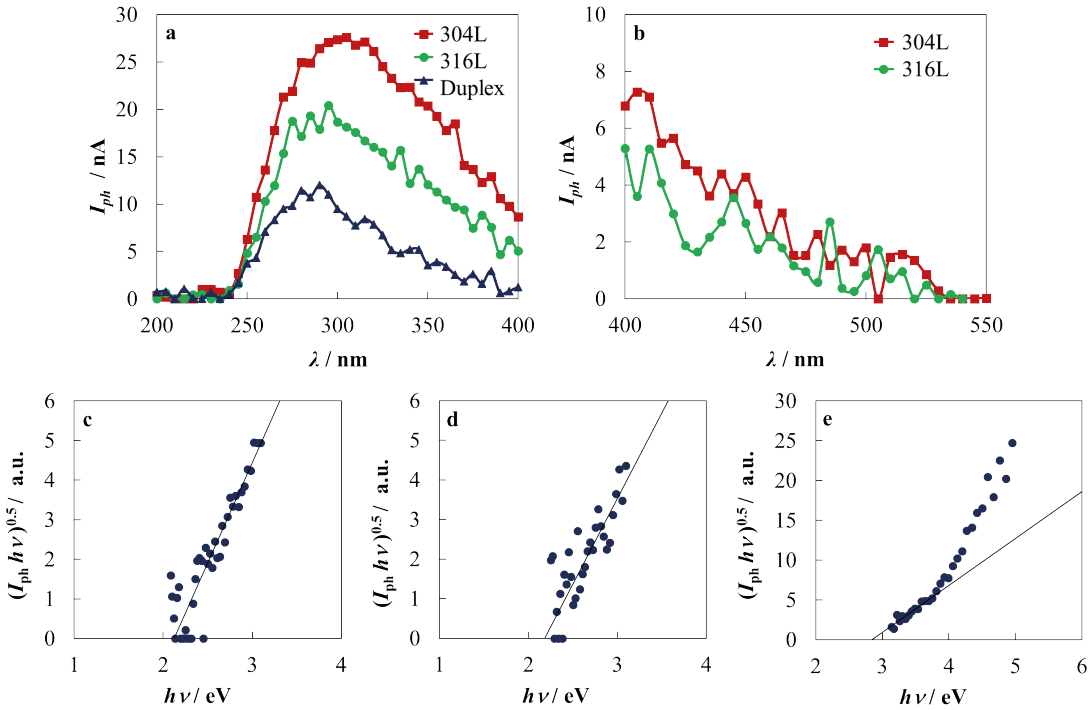


**Fig.1** - Spettri di fotocorrente relativi ai film di passività accresciuti dopo 168 ore di immersione in HPW a 60 °C registrati a $U_E$ = 0.15 V vs Ag/AgCl in 0.1 M ABE. Stima del band gap per acciai inox c) 304L, d) 316L e e) Duplex. – Raw photocurrent spectra related to passive films grown after 168 h of immersion in HPW at 60 °C recorded at $U_E$ = 0.15 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M ABE solution. Band gap estimation for c) 304L, d) 316L and e) Duplex SSs.

Come riportato in tabella 1, i valori di band gap ottenuti in funzione della composizione dell'acciaio e del tempo di immersione sono minori rispetto ai quelli ottenuti per i film di passività accresciuti in seguito all'esposizione atmosferica (as supplied). Come riportato in letteratura [2], dal valore di $E_g$ è possibile ottenere informazioni riguardanti la composizione del film attraverso l'utilizzo di correlazioni semiempiriche, note l'elettronegatività dell'ossigeno e dei partner metallici che concorrono a formare l'ossido. In particolare, il valore di $E_g$ riportato in letteratura per il $Cr_2O_3$ puro è di 3.4 eV [3,4] mentre quello per il $Fe_2O_3$ è pari a 2.0 eV [5]. Ciò implica che valori di band gap intermedi corrisponderanno alla formazione di ossidi misti ferro – cromo. In particolare, per gli acciai austenitici 304L e 316L è stata ricavato un $E_g$ compreso tra 2.3 – 2.1 eV, suggerendo che l'immersione prolungata in HPW a 60°C porta alla dissoluzione di Cr sin dalle prime ore di immersione e alla formazione dunque di un film di passività costituito prevalentemente da ossido di ferro. Al contrario, l'$E_g$ stimato nel caso del film di passività accresciuto su acciaio duplex decresce molto più lentamente fino a raggiungere 2.8 eV dopo 168 ore di immersione, corrispondente alla formazione di un film molto più ricco in cromo rispetto agli austenitici.
Il segno della fotocorrente è stato determinato misurando dei transitori di corrente a potenziale costante alternando cicli di buio e luce a lunghezza d'onda costante. Come riportato in Figura 2, la fotocorrente misurata è anodica per tutti i film di passività suggerendo che gli ossidi accresciuti si comportano tutti come semiconduttori di tipo n e dunque particolarmente resistenti rispetto ai processi di dissoluzione anodica.

**Tab.1** -Valori di band gap relativi ai film di passività accresciuti su acciai inox in seguito a esposizione atmosferica e dopo diversi tempi di immersion in HPW a 60°C. – Band gap values for passive films grown on as supplied SSs by air exposure and after different immersion time in HPW at 60°C.

| SS | $E_g$ / eV (as supplied) | $E_g$ / eV 15 ore | $E_g$ / eV 24 ore | $E_g$ / eV 168 ore |
|---|---|---|---|---|
| 304L | 2.9 | 2.3 | 2.3 | 2.1 |
| 316L | 3.1 | 2.3 | 2.4 | 2.2 |
| Duplex | 3.3 | 3.3 | 3.2 | 2.8 |

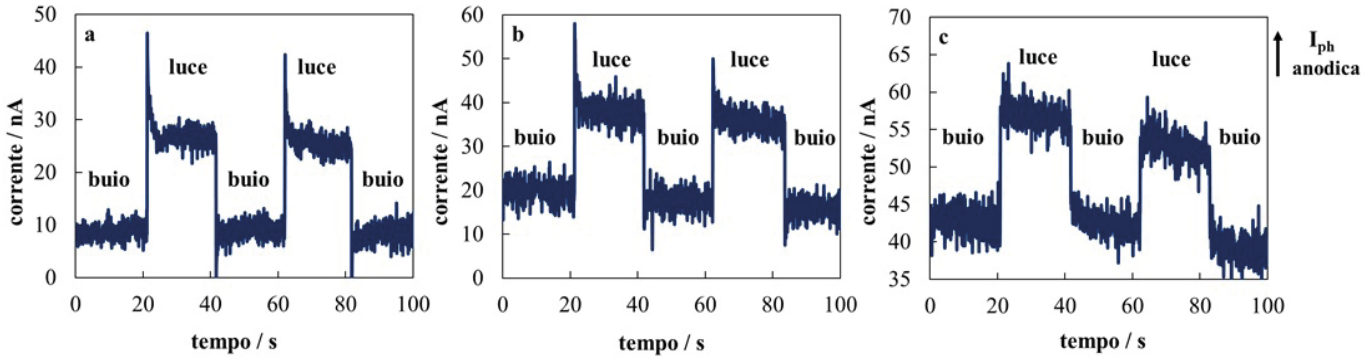


**Fig.2** - Curve corrente vs tempo registrate a $U_E$ = 0.15 V vs Ag/AgCl in 0.1 M ABE e λ = 300 nm relative ai film di passività accresciuti dopo 168 ore di immersione in HPW a 60 °C su a) 304L, b) 316L e c) Duplex. – Current vs time curves recorded at $U_E$ = 0.15V vs Ag/AgCl in 0.1 M ABE and λ = 300 nm for passive films grown after 168 h of immersion in HPW at 60°C on a) 304L, b) 316L and c) Duplex SS.

La presenza di spike anodici per i film di passività accresciuti su 304L e 316L (Fig. 2a-b) conferma ulteriormente la formazione di $Fe_2O_3$ [5]. In Figura 3 sono riportati gli spettri di impedenza, nella rappresentazione di Nyquist, registrati in 0.1 M ABE all'OCP (UOC □ 0 V vs Ag/AgCl) per i film di passività accresciuti dopo 7 giorni di immersione in HPW.

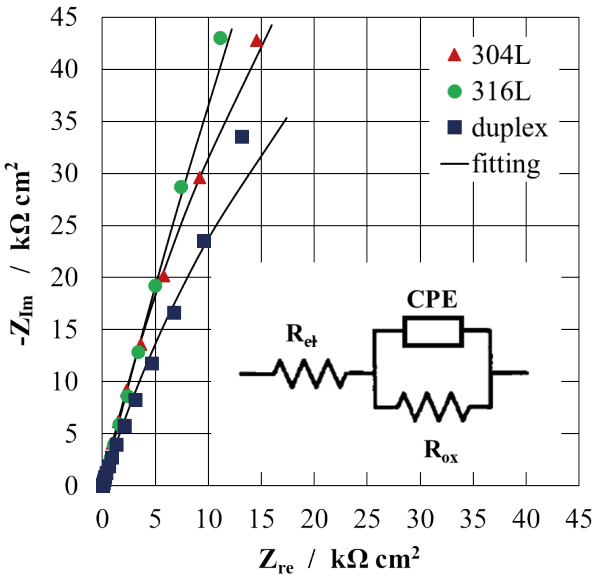


**Fig.3** - Spettri EIS nella rappresentazione di Nyquist relativi ai film di passività accresciuti su acciai inox 304L, 316L e Duplex dopo 168 ore di immersione in HPW a 60°C registrati in 0.1M ABE all'OCP (UOC □ 0 V vs Ag/AgCl). – EIS spectra in the Nyquist representation related to passive films grown on 304L, 316L and Duplex SS after 168 h of immersion in HPW at 60°C recorded in 0.1 M ABE at the OCP (UOC□ 0 V vs Ag/AgCl).

Gli spettri EIS sono stati poi fittati attraverso il circuito equivalente riportato in Fig. 3, dove $R_{el}$ corrisponde alla resistenza dell'elettrolita, $R_{ox}$ è la resistenza dell'ossido e la CPE (constant phase element) è introdotta per tenere conto della capacità non ideale dell'ossido. Come è possibile notare dai parametri di fitting riportati in tabella 2, nonostante la dissoluzione di cromo, la resistenza dell'ossido è molto alta. Inoltre, il valore dell'esponente della CPE, n, è minore di 1 a causa dei processi di dissoluzione che si instaurano all'interfaccia ossido/elettrolita e che inducono una resistività variabile lungo lo spessore del film [6,7]. Considerando l'esistenza di una legge di potenza (power – law model) tra il modulo della CPE e il suo esponente n, è possibile definire la seguente relazione:

$$Q = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^n}{g\delta\rho_\delta^{1-n}} \qquad 1)$$

dove ε la costante dielettrica del film di passività, ε0 è la permettività del vuoto ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F $cm^{-1}$), δ è lo spessore dell'ossido, $\rho_\delta$ è la sua resistività all'interfaccia ossido/soluzione e g è una funzione numerica definita come:

$$g = 1 + 2.88(1 - n)^{2.375} \qquad 2)$$

sostituendo l'eq. (2) nell'eq. (1) è possibile determinare la capacità effettiva dell'ossido, e quindi il suo spessore grazie alla seguente equazione:

$$C = (\varepsilon\varepsilon_0)^{1-n} g Q \rho_\delta^{1-n} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta} \qquad 3)$$

I valori degli spessori dei film di passività, ottenuti assumendo un valore per la costante dielettrica pari a 12 (molto simile a quello riportato sia per l'ossido di cromo che per l'ematite) e $\rho_\delta$ = 500 Ω cm [6,7] suggeriscono che il film di passività si ispessisce all'aumentare del tempo di immersione in HPW rispetto agli as supplied (vedere tabella 2).

**Tab.2** - Parametri di fitting relativi agli spettri EIS registrati in 0.1 M ABE all'OCP ($U_{OC}$ ~ 0 V vs SSC) su film di passività accresciuti su acciai a diverso tenore di cromo dopo 168 ore. – Fitting parameters of EIS spectra recorded in 0.1 M ABE at the OCP ($U_{OC}$ ~ 0 V vs SSC) for passive films grown on different SSs grades after 168 h of immersion.

| SS | *t / ore* | $R_{el}$ / Ω cm² | $R_{ox}$ / Ω cm² | $Q_{CPE}$ / S $s^n$ $cm^{-2}$ | *n* | $\chi^2$ | *d / nm* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 304L | 0 | 39 | $2.0 \cdot 10^7$ | $2.7 \cdot 10^{-5}$ | 0.94 | $9.1 \cdot 10^{-4}$ | 1.41 |
| | 168 | 22 | $3.5 \cdot 10^5$ | $3.1 \cdot 10^{-5}$ | 0.86 | $8.1 \cdot 10^{-4}$ | 6.19 |
| 316L | 0 | 99 | $3.7 \cdot 10^5$ | $3.4 \cdot 10^{-5}$ | 0.91 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.11 |
| | 168 | 27 | $1.5 \cdot 10^6$ | $3.2 \cdot 10^{-5}$ | 0.85 | $7.9 \cdot 10^{-4}$ | 8.40 |
| Duplex | 0 | 81 | $4.4 \cdot 10^5$ | $2.9 \cdot 10^{-5}$ | 0.93 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | 1.62 |
| | 168 | 19 | $2.3 \cdot 10^5$ | $3.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.82 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | 14.76 |

## CONCLUSIONI

In seguito all'esposizione prolungata in HPW, la dissoluzione selettiva del cromo porta alla formazione di film di ossido misti cromo-ferro il cui rapporto varia al variare della composizione dell'acciaio. In accordo con i dati di PCS, si ha una riduzione significativa del band gap per gli acciai austenitici e quindi la formazione di film di passività ricchi in ferro. Al contrario, nel caso del duplex l'ossido è risultato più ricco in cromo. Nonostante la loro diversa composizione, i film di passività sono tutti semiconduttori di tipo n, quindi molto resistenti rispetto ai processi di corrosione con una $R_{ox}$ molto alta.

**BIBLIOGRAFIA**

[1] A. Zaffora, F. Di Franco, F. Di Quarto, R. Macaluso, M. Mosca, H. Habazaki, M. Santamaria, ECS J. Solid State Sc. 2017; 6 (4); N25-N31.

[2] F. Di Quarto, A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria, J. Electrochem. Soc. 164 (2018) C671-C681.

[3] G. Tranchida, M. Clesi, F. Di Franco, F. Di Quarto, M. Santamaria, Electrochim. Acta 273 (2018) 412-423.

[4] M. Santamaria, F. Di Franco, F. Di Quarto, M. Pisarek, S. Zanna, P. Marcus, J. Solid State Electrochem., 19 (2015), 3511-3519.

[5] M. Santamaria, S. Terracina, Y. Konno, H. Habazaki, F. Di Quarto, J. Solid State Electrochem., 17 (2013) 3005-3014.

[6] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) C452-C457.

[7] M. E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A. L. Bunge, E. A. White, D.P. Riemer, M. Musiani, J. Electrochem. Soc., 160 (2013) C215–C225.

# Study of Corrosion Resistance of SSs for Food and Beverage Industry

In the present study we performed the physico-chemical characterization of passive films grown on different stainless steel grades after long exposure time in hot purified water (HPW). In order to get more insight into dissolution phenomena that can induce rouging on equipment materials typically involved in food and beverage industries, 304L, 316L and a super duplex 2507 SS samples were passivated at the open circuit potential by different immersion times in HPW at 60°C. Photoelectrochemical and Electrochemical Impedance measurements were performed in the attempt to correlate the electronic properties of the passive films (band gap and conductivity type) to their corrosion resistance.

**KEYWORDS:** STAINLESS STEEL, CORROSION, PASSIVE FILMS, EIS, FOOD INDUSTRY, PHOTOELECTROCHEMISTRY.