

Corrosione sotto sforzo di acciai inossidabili in ambienti caustici ad alta temperatura

G. Rondelli, M. F. Brunella, A. Cigada, A. Carrozza, M. Cabrini

La presenza di ambienti caustici, cloruri ed elevata temperatura si riscontra in diversi ambiti industriali, quali la produzione di idrossidi alcalini, in particolare l'allumina, l'industria della produzione della carta, gli evaporatori, gli scambiatori di calore e in raffineria, dove l'acciaio al carbonio è soggetto a elevate velocità di corrosione generalizzata ed è, pertanto, necessario ricorrere agli acciai inossidabili. Tuttavia, in queste condizioni, queste leghe possono subire fenomeni di corrosione sotto sforzo. La suscettibilità degli acciai inossidabili alla corrosione sotto sforzo caustica è strettamente legata alla propria microstruttura e composizione chimica. Il presente lavoro riassume diversi studi su acciai inossidabili differenti per microstruttura (martensitici, ferritici, austenitici e duplex) e per composizione chimica, con particolare riguardo alla percentuale di cromo e nichel, tramite prove a deformazione costante e slow strain rate.

PAROLA CHIAVE: CORROSIONE SOTTO SFORZO, AMBIENTE CAUSTICO, ACCIAI INOX

INTRODUZIONE

Il comportamento degli acciai inossidabili e, più in generale, delle leghe Fe-Cr-Ni-Mo riveste particolare importanza in alcuni processi industriali quali ad esempio la produzione della carta e dell'allumina, nei quali i materiali si trovano a contatto con soluzioni caustiche ad elevata temperatura. In condizioni fortemente alcaline, alta temperatura e in presenza di cloruri gli acciai inossidabili possono subire fenomeni di corrosione sotto sforzo (caustic stress corrosion cracking – CSCC) [1] [2] [3]. Malgrado siano state svolte diverse attività di ricerca, numerose incertezze rimangono ancora in merito all'effetto degli elementi di lega sulla suscettibilità alla CSCC e al meccanismo operante.

Il presente lavoro riassume diversi studi su acciai inossidabili differenti per microstruttura (martensitici, ferritici, austenitici e duplex) e per composizione chimica, con particolare riguardo alla percentuale di cromo e nichel, tramite prove di laboratorio a deformazione costante e slow strain rate. Nel corso degli anni, sono state effettuate prove in autoclave in soluzione aerata o deaerata contenente da 200 a 400 g/l NaOH e da 10 g/l a 20 g/l di NaCl, alle temperature di 200, 300 e 400 °C per 500 ore utilizzando provini a deformazione costante U-bend secondo la norma ASTM G30-90 tipo A e B. Sono state inoltre effettuate prove di slow strain rate (SSR) a diverse velocità di deformazione tra $5 \cdot 10^{-6}$ e $4 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, in soluzione di 300 g/l di NaOH a 200

Giovani Rondelli

Consulente

**Maria Francesca Brunella,
Alfredo Cigada**

Politecnico di Milano

**Alessandro Carrozza,
Marina Cabrini**

Università di Bergamo Dipartimento di Ingegneria
e Scienze Applicate

°C. Nelle stesse condizioni sono state determinate le curve di polarizzazione potenziodinamica. I risultati ottenuti sono riportati in [4] [5] [6] [7].

EFFETTO DELLA MICROSTRUTTURA E DEGLI ELEMENTI DI LEGA

La tabella 1 riassume i risultati delle prove con provini a deformazione costante U-bend. Nelle prove considerate, contrariamente a quanto riportato in letteratura per l'acciaio AISI 316 [8], non si osserva un effetto nettamente peggiorativo dovuto all'aumento della concentrazione di NaOH e della temperatura. La figura 1 riassume il riscontro di CSCC (marcatori rossi) o assenza di CSCC (marcatori verdi) per le diverse leghe considerate in funzione del tenore di nichel e cromo in lega, in soluzione di NaOH 200 g/L + 10

g/L di NaCl, ambiente nel quale sono state eseguite il maggior numero di prove. Sono evidenti due zone di assenza di corrosione sotto sforzo, la prima, per basse concentrazioni di cromo e nichel, dove sono presenti gli acciai martensitici. Tuttavia, questi acciai hanno manifestato un'intensa corrosione generalizzata che ne preclude l'impiego. Aumentando il tenore di cromo in lega tra il 18 e il 28%, si osserva la maggior parte dei casi di SCC, che si manifestano per tenori di nichel inferiori al 30% (Figura 2a e 2c). Questi risultati sono in accordo con quanto riportato da McIlree et al. [9]. Gli autori osservano che, in soluzione deaerata, l'aumento del contenuto di nichel aumenta la resistenza alla SCC della lega. Viceversa, in soluzione aerata è necessario sia un alto contenuto di cromo sia un alto contenuto di nichel per aumentare la resistenza alla SCC.

Tab.1 - Composizione chimica degli acciai inossidabili considerati e risultati delle prove di laboratorio con provini U-bend (ASTM G30) tipo A o B. Tempo di esposizione 500 h. / Chemical composition of the stainless steels considered and test results with U-bend specimens (ASTM G30) type A or B. Exposure time of 500 h.

| Acciaio | Ni | Mo | C | N | Cr | Fe | microstruttura | 200g/l NaOH + 10g/l NaCl | 300g/l NaOH + 15g/l NaCl | 400g/l NaOH + 20g/l NaCl |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 13Cr (410S) | 0 | 0.005 | 0.18 | 0.024 | 13.1 | 86.6 | Martensitica | No SCC GC | - | - |
| 12Cr-5.5Ni-2Mo | 5.5 | 2 | 0.08 | 0 | 12 | 80.4 | Martensitica | No SCC | - | - |
| 15Cr-1.5Ni-0.5Mo | 1.5 | 0.5 | 0.05 | 0 | 15 | 83 | Martensitica | No SCC | - | - |
| 21Cr-3Mo | 0 | 2.9 | 0.038 | 0.007 | 21.3 | 75.8 | Ferritica | IG-SCC | IG-SCC | - |
| 25-4-4 (Monit S44635) | 4 | 3.5 | 0.025 | 0 | 26.1 | 66.4 | Ferritica | IG-SCC | IG-SCC | - |
| UNS S30403 | 8 | 0 | 0.07 | 0 | 18 | 73.9 | Austenitica | TG-SCC | TG-SCC | TG-SCC |
| UNS S31603 | 10 | 2.5 | 0.03 | 0 | 18 | 69.5 | Austenitica | (I+T)G-SCC | (I+T)G-SCC | - |
| UNS N08367 | 23.9 | 6.3 | 0.02 | 0.24 | 20.8 | 48.7 | Austenitica | TG-SCC | TG-SCC | - |
| UNS N08904 | 25 | 4.5 | 0.03 | 0 | 20 | 50.5 | Austenitica | TG-SCC | - | - |
| UNS N08028 | 31 | 3.5 | 0.02 | 0 | 27 | 38.5 | Austenitica | TG-SCC | - | TG SCC |
| UNS S33654 | 21.9 | 7.3 | 0.01 | 0.5 | 24.5 | 45.8 | Austenitica | TG-SCC | ISCC | - |
| UNS N8825 | 42.3 | 3 | 0.05 | 0 | 23.1 | 46 | Superlega Ni austenitica | NO SCC | NO SCC | NO SCC |
| UNS N06600 | 78.8 | 0 | 0.02 | 0 | 15.6 | 8 | Superlega Ni Austenitica | NO SCC | NO SCC | NO SCC |
| UNS N06625 | 62.5 | 9 | 0.01 | 0 | 22 | 2.5 | Superlega Ni Austenitica | NO SCC | NO SCC | NO SCC |
| UNS S32304 | 4.5 | 0 | 0.03 | 0.1 | 23 | 72.4 | Duplex | NO SCC | NO SCC | - |
| UNS S32205 | 5 | 3 | 0.03 | 0.14 | 22 | 69.8 | Duplex | NO SCC | - | - |
| UNS S32750 | 7 | 4 | 0 | 0.25 | 25 | 63.8 | Duplex | NO SCC | NO SCC | (small cracks) |

GC: general corrosion, No SCC: no stress corrosion cracking, IG-SCC: intergranular stress corrosion cracking, TG-SCC transgranular stress corrosion cracking

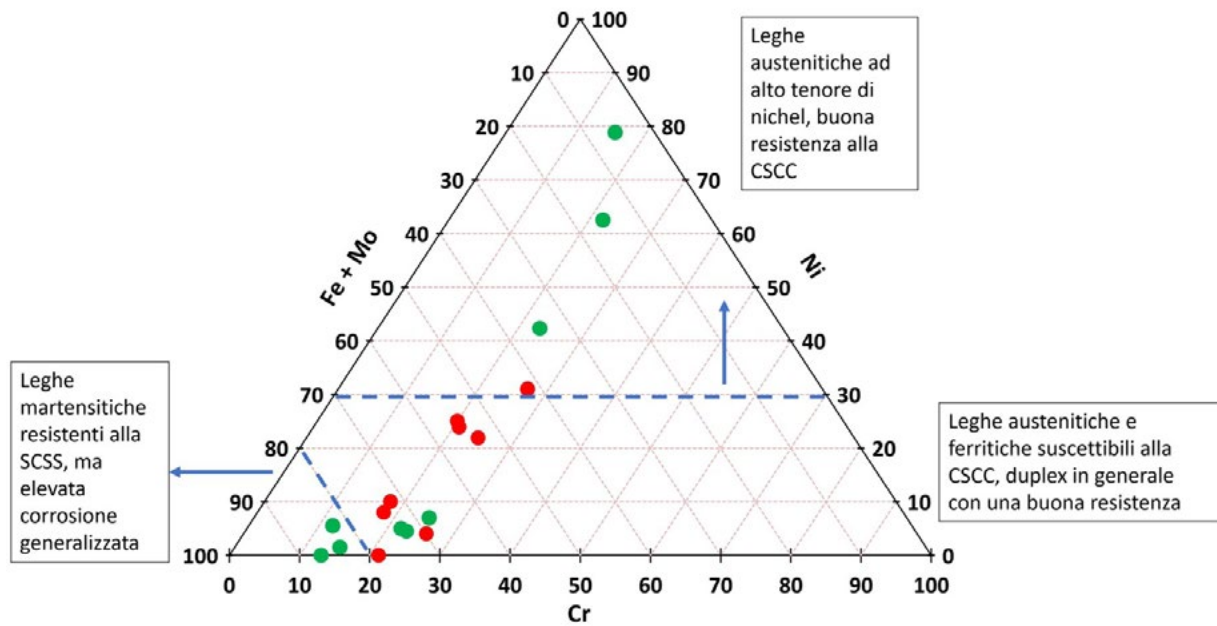


Fig.1 - Riassunto delle prove CSCC in soluzione NaOH 200 g/l + 10 g/l di NaCl a 250°C (provini U-bend 500 h). / Summary of the CSCC tests in a 200 g/l NaOH + 10 g/l NaCl solution at 250 °C. (U-bend specimens 500 h).

Questi risultati sono in accordo con quanto riportato da McIlree e Michelis [9], Sedriks et al. [10] e Wilson e Aspden [11]. L'effetto della presenza o meno di ossigeno nella soluzione iniziale è stato considerato trascurabile, poiché, lavorando in ambiente chiuso, questi è immediatamente consumato durante il riscaldamento dell'autoclave [4] [5] [6] [7]. Un comportamento particolare è mostrato dagli acciai inossidabili duplex, che mostrano nel complesso

una buona resistenza alla CSCC, con solo la comparsa di microcricche nelle condizioni di prova più severe adottate (Fig. 2b). Il buon comportamento degli acciai inossidabili duplex è confermato da [12]. In queste prove non è stato determinato alcun effetto sistematico da parte del molibdeno, ma alcuni lavori in letteratura riportano un effetto negativo sulla resistenza alla CSCC [6] [13].

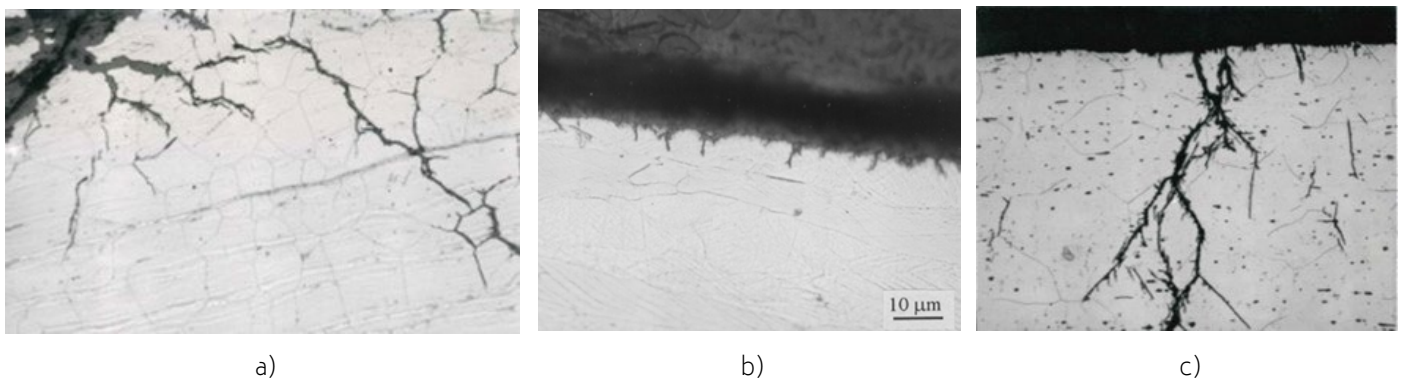


Fig.2 - Esempi di cricche osservate sui provini U-bend. a) sezione metallografica del provino di acciaio a) UNS S30403 b) UNS S32750 e c) UNS N08028 dopo il test in laboratorio in soluzione di NaOH 400 g/l + NaCl 20 g/l a 250°C (500 h); / Examples of cracks observed in the U-bend specimens. Cross-section of the steel a) UNS S30403; b) UNS S32750 and c) UNS N08028 steels after testing in 400 g/l NaOH + 20 g/l NaCl solution at 250 °C (500 h)

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il meccanismo con il quale ha luogo la CSCC è stato poco studiato. Le principali teorie riguardano gli acciai inossi-

dabili austenitici con medio contenuto di nichel. In questo caso, la massima suscettibilità alla corrosione sotto sforzo osservabile per percentuali di nichel in lega simili a

quelle osservate nel caso della SCC da cloruri, suggerisce un parallelo tra i meccanismi [14] [15]. I meccanismi classici ipotizzati per la corrosione sotto sforzo sono il meccanismo di scorrimento dissoluzione in alternativa all'ingfrangimento da idrogeno. È ben noto che la corrosione sotto sforzo in presenza di cloruri degli acciai inossidabili austenitici avviene con meccanismo di dissoluzione attiva dell'apice della cricca, mentre il resto della superficie del metallo e le pareti della cricca rimangono passive. In questo caso, nelle prove di polarizzazione potenziodinamica, è possibile individuare due intervalli di potenziale, corri-

spondenti rispettivamente al passaggio dalla corrosione attiva alla passività e da questa alla transpassività, nei quali la SCC può aver luogo se la velocità di rottura del film passivo ad opera della sollecitazione meccanica uguaglia quella della sua riformazione [14]. Lo studio del meccanismo di CSCC può essere quindi effettuato tramite le curve di polarizzazione potenziodinamica, al fine di individuare gli intervalli di potenziale di suscettibilità, e attraverso l'esecuzione di prove SSR a potenziale costante e a diverse velocità di deformazione.

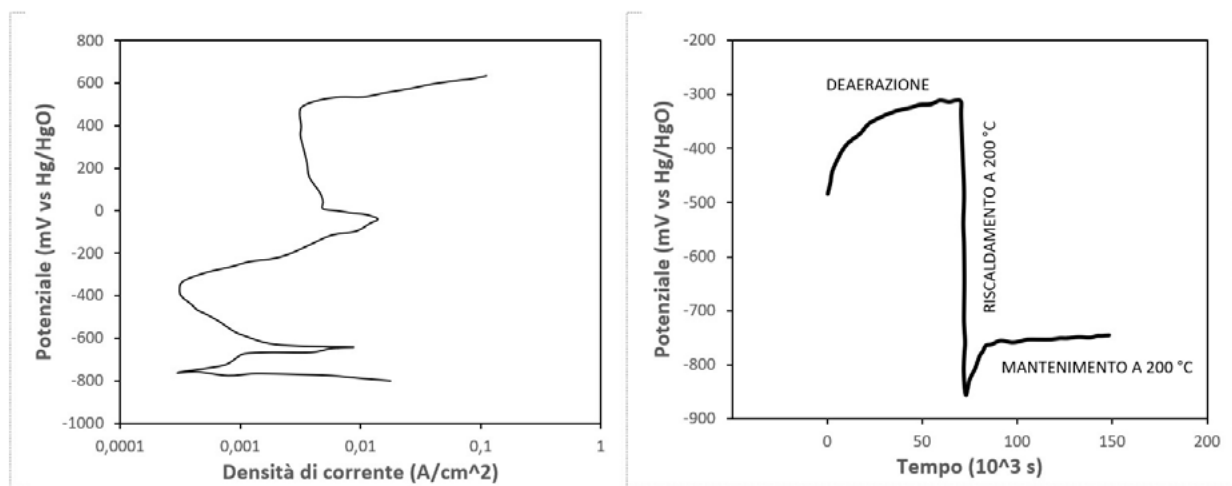


Fig.3 - a) Curva di polarizzazione potenziodinamica e b) andamento del potenziale di corrosione prima della polarizzazione dell'acciaio S31803 in 300g/l NaOH a 200°C in condizioni deaerate. / a) Potentiodynamic test and corrosion potential monitoring before the tests of S31803 steel in 300 g/l NaOH at 200 °C in de-aerated condition

La Figura 3a riporta la curva di polarizzazione potenziodinamica dell'acciaio S31803 in 300 g/l di NaOH a 200 °C [5], un comportamento analogo è stato osservato per gli altri acciai inossidabili austenitici e duplex considerati nella sperimentazione. Si osserva la presenza di un picco di passività a potenziali tra -800 e -600 mV vs Hg/HgO, che indica l'attivazione degli acciai durante il tempo di stabilizzazione del potenziale di corrosione (Figura 3b). Il secondo picco è stato attribuito alla dissoluzione del cromo in transpassività [12] [16]. L'insorgenza della CSCC nell'intervallo di potenziale corrispondente alla transizione attivo/passiva è stata dimostrata per la lega Inconel 625 [17], 800 e 690 [18]. Questi lavori attribuiscono alla CSCC un meccanismo di scorrimento dissoluzione che ha luogo ai potenziali di transizione tra il comportamento attivo

e passivo. Le prove di SSR effettuate a diversa velocità di deformazione, tuttavia, non confermano questa ipotesi, poiché, al diminuire della velocità di deformazione si osserva un aumento monotono dei fenomeni di corrosione sotto sforzo (Figura 4a e 4b), questo comportamento è tipico dei fenomeni di ingfrangimento da idrogeno [5] [4] [6]. D'altra parte, il potenziale di corrosione, (ad es. Figura 3b) dimostra che tutti gli acciai considerati si attivano durante le fasi di riscaldamento dell'autoclave, in seguito il potenziale risale leggermente, rimanendo tuttavia a valori molto anodici. Considerando che in soluzione alle temperature di prova non è presente ossigeno, l'unico processo catodico possibile è lo sviluppo di idrogeno [19]. Tuttavia, la diffusione dell'idrogeno nel metallo è fortemente impedita dalla presenza del film passivo, in particolare i

film passivi formati da due o più strati di composizione e stato di ossidazione diversi sono maggiormente efficaci nell'impedirne l'ingresso [20]. Per questo motivo le leghe che mostrano elevati tassi di corrosione generalizzata in soluzioni caustiche, possono dare luogo ad intensi fenomeni di CSCC, poiché non vi è alcuna barriera alla riduzione e l'eventuale dell'idrogeno. Gli acciai inossidabili austenitici aumentano la propria resistenza alla CSCC al crescere del tenore di nichel, poiché il film passivo ricco in nichel e cromo è maggiormente stabile in soluzione caustica ad alta temperatura; per le leghe ad alto tenore di nichel i fenomeni di CSCC sono evidenti solo quando la continua rottura del film passivo ad opera della sollecitazione meccanica permette l'ingresso dell'idrogeno, come avviene appunto durante le prove di SSR. In condizioni di deformazione costante, la CSCC di queste leghe si verifica solo se vi sono condizioni di potenziale applicato tali da rendere maggiormente attivo il bordo di grano [21]. Infine gli acciai duplex hanno mostrato nel complesso un buon comportamento nei confronti della CSCC, anche se

non possono definirsi immuni. Le cricche presenti sia in condizioni di deformazione costante (Fig. 2a) sia in prove SSR a velocità di deformazione superiore a $4 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ [5] sono di piccole dimensioni, e si arrestano senza rompere il provino U-bend o modificare in modo significativo le curve sforzo/deformazione. Ciò è dovuto all'avanzamento differente tra le due fasi, le cricche tendono infatti a ramificarsi nella fase austenitica e ad allargarsi per dissoluzione preferenziale della ferrite. Il mantenimento del rapporto ottimale del 50% tra austenite e ferrite è condizione essenziale perché l'acciaio duplex resista alla CSCC, come dimostrato dalla presenza di cricche su campioni saldati in cui questo rapporto viene alterato [7]. La resistenza alla SCC degli acciai duplex in soluzione alcalina peggiora nettamente in presenza di solfuri [5] [12] [22] [23] che destabilizzano il film di passività e contemporaneamente inibiscono la ricombinazione dell'idrogeno atomico a molecolare, favorendone l'ingresso nel metallo. Questi aspetti appaiono al momento non ancora perfettamente chiariti, e necessiterebbero di ulteriori studi.

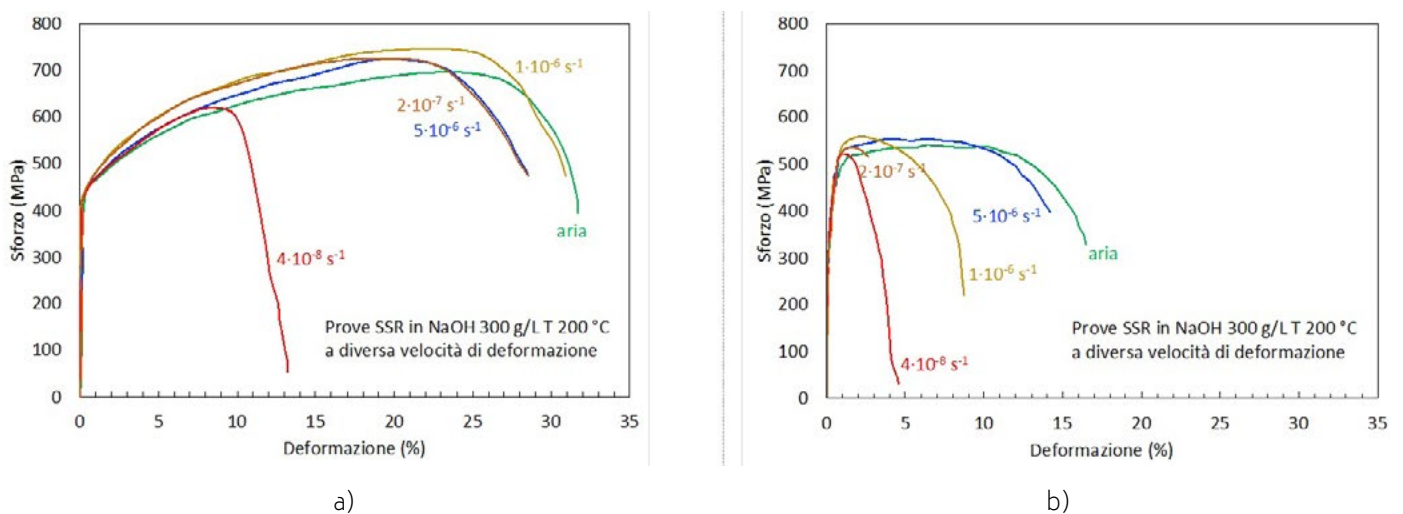


Fig.4 - Curve sforzo-deformazione delle prove SSR degli acciai a) UNS S32205; b) UNS S31603 / SSR stress vs strain curves of a) UNS S32205 and b) UNS S31603 steels

CONCLUSIONI

I risultati riportati nella seguente review sottolineano come la corrosione sotto sforzo degli acciai inossidabili in ambiente fortemente caustico sia un fenomeno molto complesso nel quale molti fattori giocano un ruolo importante, tra i quali si ricorda principalmente:

a. La microstruttura sembra essere il parametro più significativo; si osserva un buon comportamento

degli acciai inossidabili duplex e delle leghe con alto contenuto di nichel, mentre gli acciai inossidabili ferritici e gli acciai inossidabili austenitici sono molto suscettibili alla CSCC. Gli acciai martensitici risultano scarsamente suscettibili a causa dell'elevata corrosione generalizzata che arrotonda l'apice delle cricche.

b. l'effetto degli elementi di lega non è facilmente

estrapolabile perché non è possibile separarlo dalla microstruttura. L'unico effetto chiaramente evidente è l'elevata resistenza alla CSCC delle leghe con tenore di nichel superiore al 30%, per queste leghe, tuttavia, è riportata in letteratura una forte dipendenza dai trattamenti termici. Infine non è stato osservato alcun effetto significativo del contenuto di molibdeno.

- c. La dipendenza dei fenomeni di CSCC dalla velocità di deformazione, le misure di potenziale e le prove effettuate a diversi potenziali applicati sembrano

indicare un meccanismo complesso, in cui giocano un ruolo fondamentale sia la dissoluzione preferenziale del bordo di grano sia lo sviluppo catodico di idrogeno, possibile grazie alla dissoluzione del film passivo. Tuttavia il meccanismo della CSCC necessiterebbe di ulteriori studi.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è dedicato alla memoria dell'ing. Bruno Vicentini.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. You, Z. Zhang e L. Ma, «Cracking analysis of 316L stainless steel lining plates in alkaline environments,» *Engineering Failure Analysis*, vol. 39, pp. 34-40, 2014.
- [2] N. Parnian, «Failure analysis of austenitic stainless steel tubes in a gas fired steam heater,» *Materials & Design*, vol. 36, pp. 788-795, 2012.
- [3] K. Abouswa, F. Elshawesh e A. Abuargoub, «Stress corrosion cracking (caustic embrittlement) of super heater tubes,» *Desalination*, vol. 222, p. 682-688, 2008.
- [4] G. Rondelli e B. Vicentini, «Susceptibility of highly alloyed austenitic stainless steels to caustic stress corrosion cracking,» *Materials and Corrosion*, vol. 53, pp. 813-819, 2002.
- [5] G. Rondelli, B. Vicentini e E. Sivieri, «Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in High Temperature Caustic Solutions,» *Corrosion Science*, vol. 39, n. 6, pp. 1037-1049, 1997.
- [6] G. Rondelli, B. Vicentini, M. Brunella e A. Cigada, «Effect of alloy element contents on caustic stress corrosion cracking of several stainless steels,» *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 44, pp. 57-61, 1993.
- [7] A. Cigada, M. Brunella, M. Cabrini, G. Rondelli, B. Vicentini e S. Ventura, «Stress Corrosion Cracking Behaviour of Duplex Stainless Steels in Caustic Environments: Laboratory and Field Experiences,» in *ICC'99*, Cape Town, 1999.
- [8] B. Poulson, «Stress Corrosion Cracking of Type 316 Stainless Steel in caustic solutions: crack velocities and leak before break considerations,» *Corrosion Science*, vol. 33, n. 10, pp. 1541-1556, 1992.
- [9] A. Mc Ilree e H. Michelis, «Stress Corrosion Behavior of Fe-Cr-Ni and Other Alloys in High Temperature Caustic Solutions,» *Corrosion*, vol. 33, n. 2, p. 60-67, 1977.
- [10] A. Sedriks, S. Floreen e A. McIlree, «The Effect of Nickel Content on the Stress Corrosion Resistance of Fe-Cr-Ni Alloys in an Elevated Temperature Caustic Environment,» *Corrosion*, vol. 32, n. 4, p. 157-160, 1976.
- [11] I. Wilson e R. Aspden, «The Influence of Specimen Type and Heat Treatment on the Caustic Stress Corrosion Cracking of Some Stainless Alloys,» *Corrosion*, vol. 32, n. 5, p. 193-201, 1976.
- [12] K. Chasse e P. Singh, «Corrosion Study of Super Ferritic Stainless Steel UNS S44660 (26Cr-3Ni-3Mo) and Several Other Stainless Steel Grades (UNS S31603, S32101, and S32205) in Caustic Solution Containing Sodium Sulfide,» *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 44A, n. 11, pp. 5039-5053, 2013.
- [13] C. Buscarlet, D. Hocquetlet, C. Barillec, M. Bonningue e J. Boos, «Design and Construction of a New Test Machine for Stress Corrosion Cracking,» *Corrosion Science*, vol. 20, pp. 293-299, 1980.
- [14] P. Pedeferra, *Corrosione e protezione dei materiali metallici Vol.1*, Milano: Polipress, 2010.
- [15] H. Copson, «Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel,» in *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, New York, Interscience Publishers, 1959.
- [16] J. Zheng, W. Bogaerts e M. Brabers, «Stress Corrosion Cracking and Anodic Dissolution of 316L Stainless Steel in Hot Lithium Hydroxide,» *Corrosion*, vol. 48, n. 4, pp. 320-331, 1992.
- [17] N. Pessall, «Prediction of stress corrosion cracking in 10% caustic soda solutions at 315 °C (600 °F),» *Corrosion Science*, vol. 20, pp. 225-242, 1980.
- [18] W. Yang, Z. Lu, D. Huang, D. Kong, G. Zhao e J. Congleton, «Caustic stress corrosion cracking of nickel-rich, chromium-bearing alloys,» *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 963-977, 2001.
- [19] A. Bhattacharya e P. Singh, «Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment,» *Corrosion Science*, vol. 53, n. 1, pp. 71-81, 2011.
- [20] T. Rubben, K. Baert, T. Depover, K. Verbeken, R. Revilla e I. De Graeve, «Influence of Thermal Oxide Layers on the Hydrogen Transport through the Surface of SAE 1010 Steel,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 169, n. 11, p. 111503, 2022.
- [21] K. Lee, G. Cragolino e D. MacDonald, «Effect of heat treatment applied potential on the caustic stress corrosion cracking of Inconel 600,» *Corrosion*, vol. 41, n. 9, pp. 540-553, 1985.

High temperature Caustic Stress Corrosion Cracking of stainless steels

Caustic environments, with the presence of chlorides at high temperature can be found in various industrial fields, such as the production of alkali hydroxides, in particular alumina, the paper production industry, evaporators, heat exchangers and in refineries. In these environments, the adoption of stainless steels is mandatory due to carbon steels showing high generalized corrosion rates. The susceptibility of stainless steels to caustic stress corrosion cracking is closely linked to their microstructure and chemical composition. This work summarizes several studies on stainless steels with different microstructures (martensitic, ferritic, austenitic and duplex) and chemical compositions, with particular regard to chromium and nickel contents. Laboratory tests at constant strain and slow strain rate were deployed.

PAROLE CHIAVE: CAUSTIC STRESS CORROSION CRACKING, STAINLESS STEELS

[TORNA ALL'INDICE >](#)