Giornata di studio «Pietro Pedeferri»

«Dalla ricerca all'industria: le nuove frontiere dell'ingegneria della corrosione»

Milano, 30 novembre 2018

Aula De Donato, Politecnico di Milano

STUDIO DEL COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI ACCIAI INOSSIDABILI IN AMBIENTE ACIDO FORTE

Dott. Tiziano Bellezze

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Università Politecnica delle Marche - ANCONA

PROCESSO INDUSTRIALE

UVA

DISTILLERIA

PRODOTTO PRINCIPALE

GRAPPA

SOTTOPRODOTTO

ACIDO TARTARICO

SCHEMA DEL PROCESSO CHIMICO INDUSTRIALE

VINACCE, FECCE, …
Tartrato di Potassio

HCl

ESTRAZIONE
Acido Tartarico

$CaCO_3$ e $CaCl_2$

NEUTRALIZZAZIONE E PRECIPITAZIONE
Tartrato di Calcio

H_2SO_4

SOLUZIONE CONCENTRATA
Acido Tartarico

densità = 1,276 g/cm^3, pH = -0,66
[SO_4^{2-}] = 42,8 g/L, [Cl^-] = 5,6 g/L
Temperatura: 25 - 60 °C

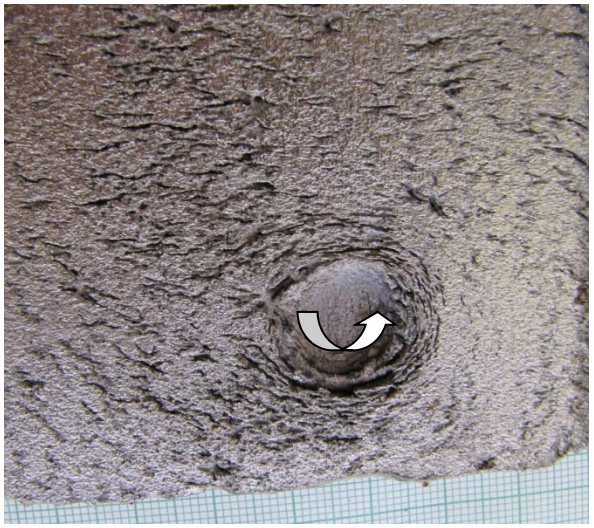
Doppia Cristallizzazione

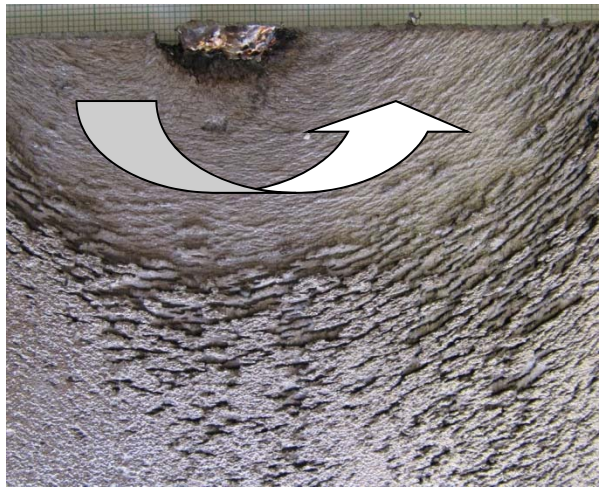
Cristallizzatori: pale di miscelazione e serpentini di raffreddamento in AISI 316L

PROBLEMI RISCONTRATI NEL PRODOTTO FINITO E NEI CRISTALLIZZATORI

Impurezze presenti nell'acido tartarico durante la produzione

Spezzone di serpentino in AISI 316L di un cristallizzatore



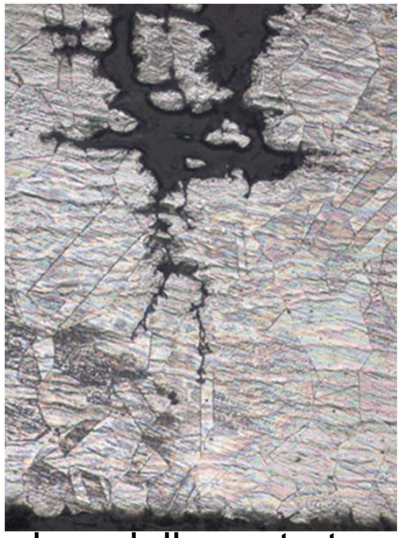


Particolari di una zona dello spezzone di agitatore in AISI 316L di un cristallizzatore

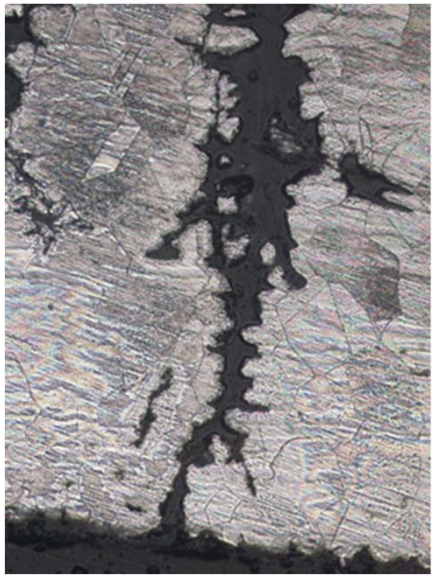
OSSERVAZIONE PIU' DETTAGLIATA DELLA SEZIONE DEL TUBO DI RAFFREDDAMENTO

Sezione trasversale del tubo
del serpentino

Sezione del tubo del serpentino
in una zona di corrosione generalizzata



Particolare della parte terminale
delle fessure



Particolare di una delle fessure perforanti

SCOPO DEL LAVORO

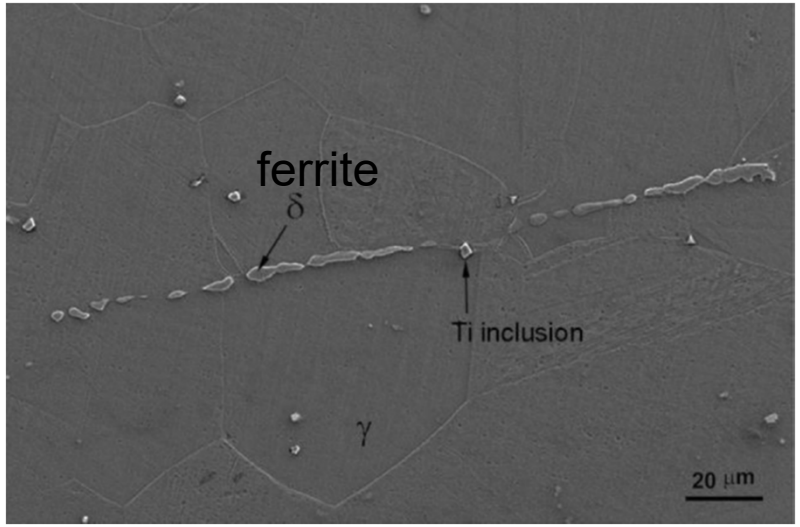
- Studio del problema di corrosione riscontrato con l'acciaio AISI 316L. ⟹ Ricerca di acciai inossidabili alternativi.
- Caratterizzazione elettrochimica e confronto degli acciai inossidabili tramite curve di polarizzazione anodica.
- Studio del meccanismo di corrosione degli acciai inossidabili duplex tramite dissoluzione anodica selettiva (ASD) e studio generale della corrosione degli acciai inossidabili nella soluzione acida forte mediante prove di perdita di peso e misure di impedenza elettrochimica (EIS).

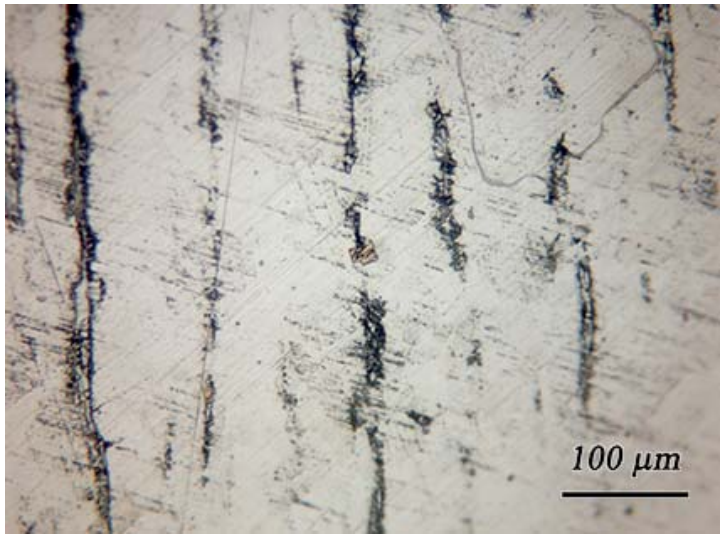
⇩

INDIVIDUARE QUALE TRA LE LEGHE STUDIATE OFFRE LE MIGLIORI PRESTAZIONI PER L'APPLICAZIONE CONSIDERATA IN QUESTO LAVORO.

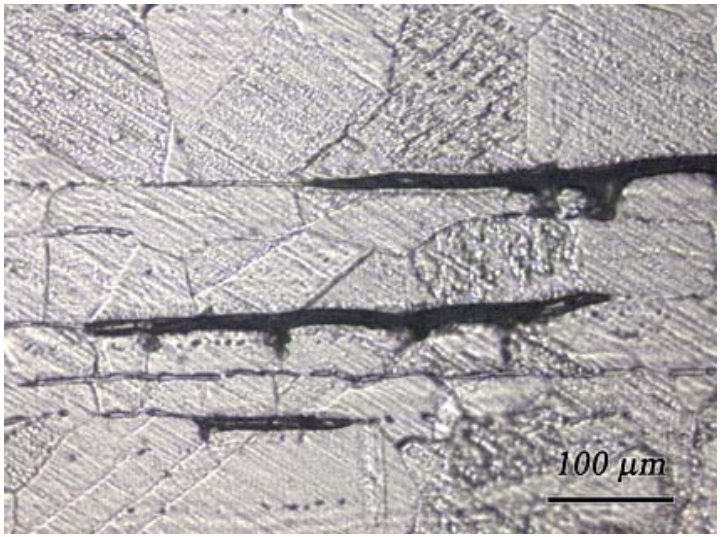
CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DEL AISI 316L

AISI 316L tal quale





dopo 72h di esposizione nella soluzione acida a temperatura ambiente



dopo esposizione nella soluzione industriale per 60 giorni

T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, R. Fratesi, F. Andreatta, L. Fedrizzi, "Corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in an industrial strongly acidic solution", *Materials and Corrosion*, Volume 67, issue 8, 1 August 2016, pp. 831-838

ACCIAI INOSSIDABILI ESAMINATI

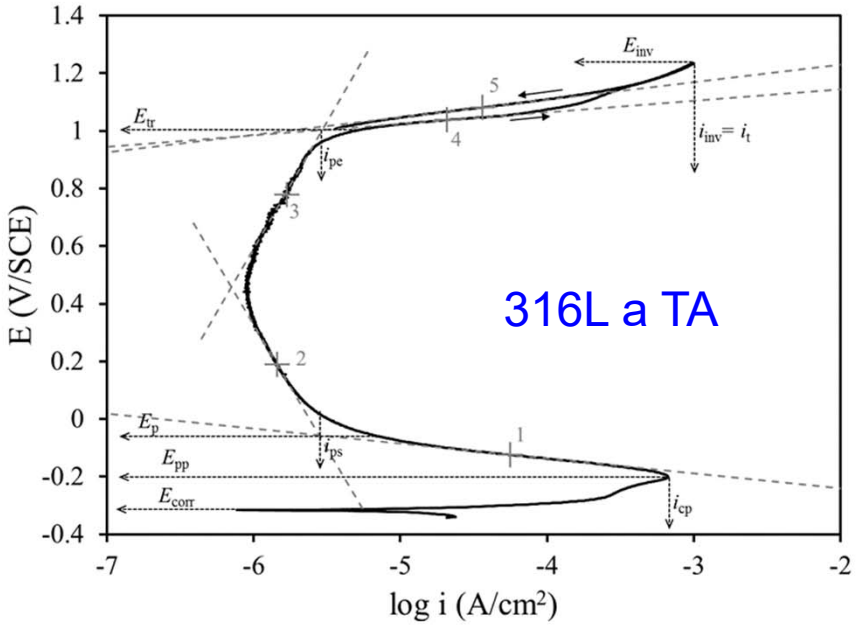
Lega	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% Cu	% Ti
316L	0.03	0.52	1.09	0.04	0.01	17.23	1.97	10.91	0.15	0.18
904L	0.02	0.32	1.44	0.03	0.01	20.28	4.14	25.39	1.42	0.01
S28	0.02	0.40	1.61	0.03	0.06	26.57	3.06	31.60	0.98	0.01
2205	0.03	0.50	0.76	0.03	0.01	22.49	3.13	5.99	0.11	0.01
2507	0.03	0.31	0.42	0.04	0.07	25.82	4.05	6.99	0.14	0.01
2707	0.03	0.27	0.89	0.04	0.01	27.02	5.00	6.57	0.13	0.01

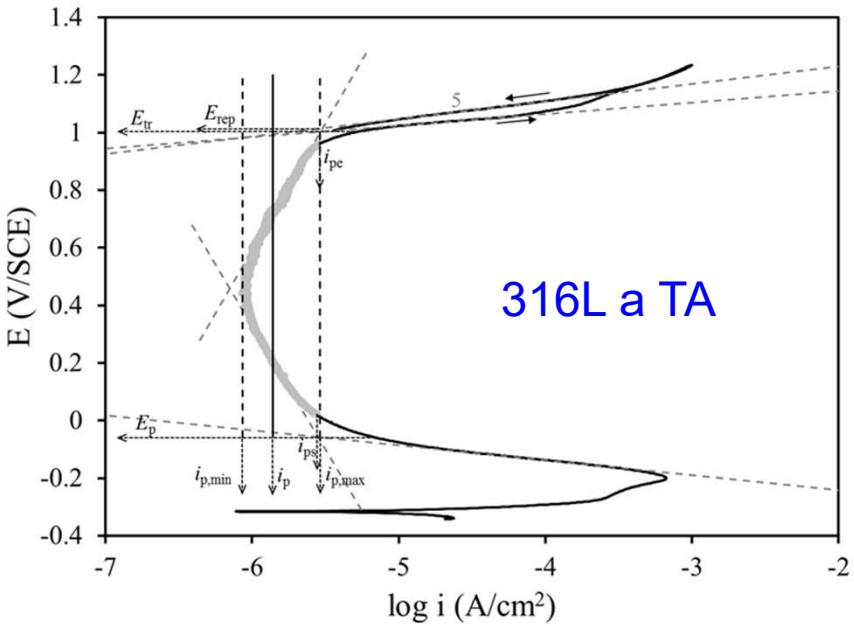
AMBIENTE DI ESPOSIZIONE E TEMPERATURA

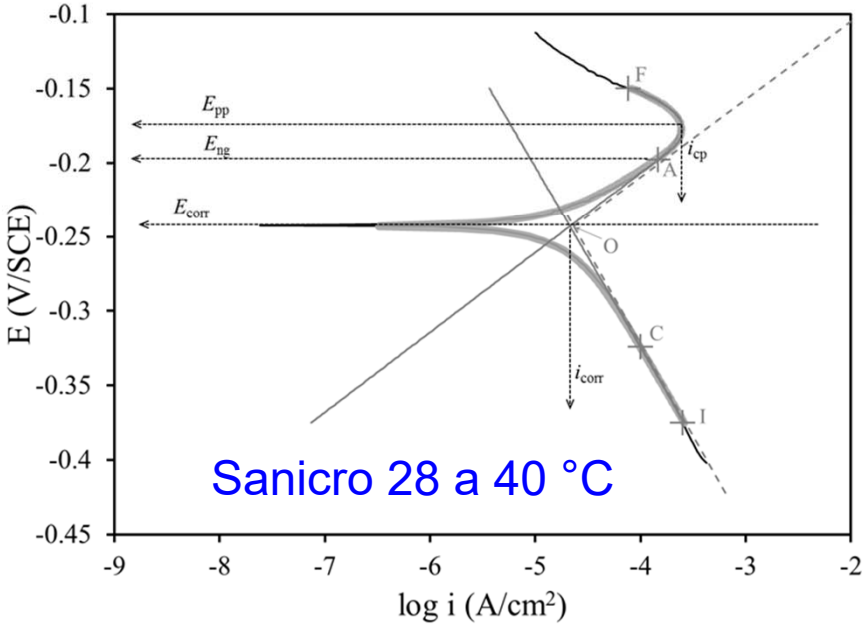
La soluzione acida forte è stata preparata aggiungendo 25 mL/L di H_2SO_4 concentrato (circa 95 wt.%; d =1.84 g/cm^3) e 13 mL/L di HCl concentrato (circa 37 wt.%; d= 1.2 g/cm^3) a una soluzione satura di acido tartarico.

- Densità della soluzione = 1.276 g/cm^3
- pH della soluzione = −0.66
- [H_2SO_4] = 3.42 wt.% (0.35 M)
- [HCl] = 0.45 wt.% (0.12 M).
- Temperature di prova: ambiente (ca. 22 °C), 40 °C, 60 °C.

CARATTERIZZAZIONE ANODICA DEGLI ACCIAI INOX

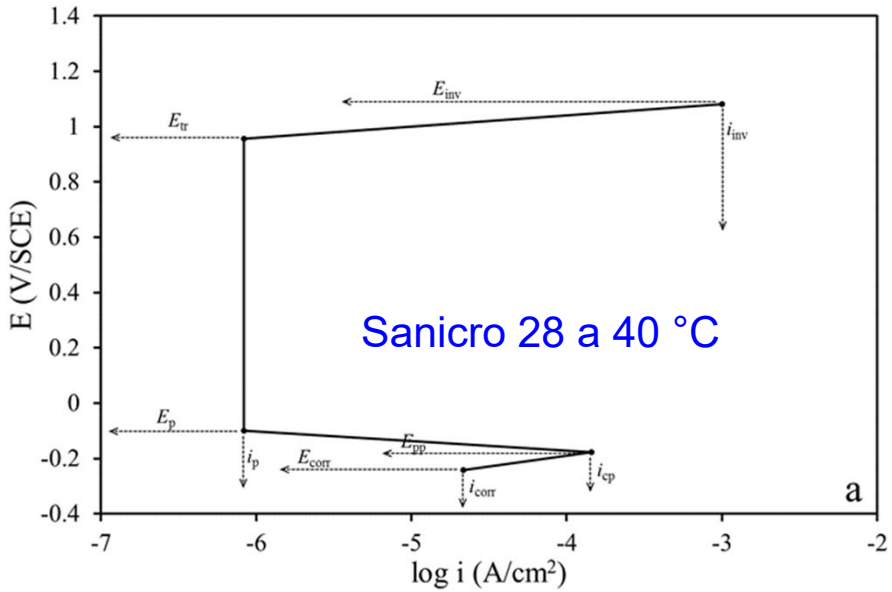






Bellezze, T., Giuliani, G., Roventi, G., Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, Corrosion Science, Volume 130, January 2018, Pages 113-125.

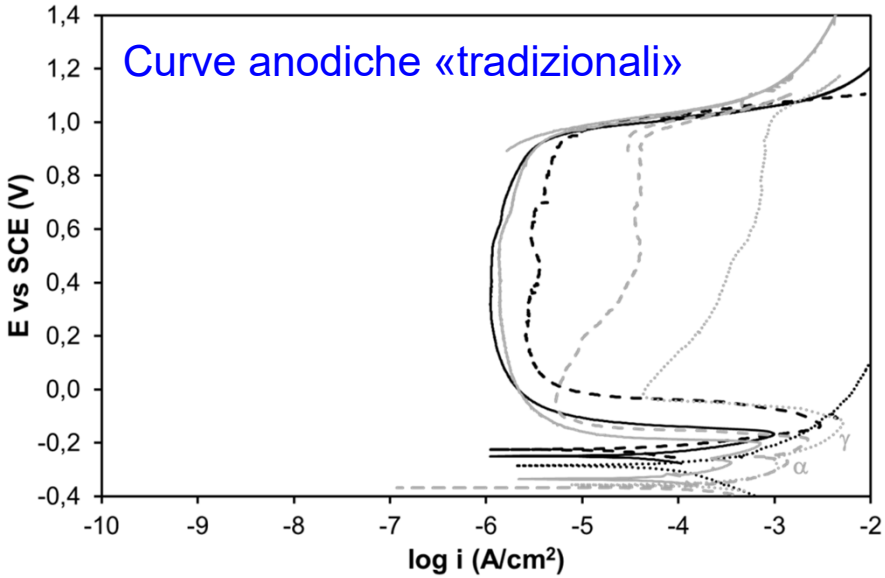
CARATTERIZZAZIONE ANODICA DEGLI ACCIAI INOX

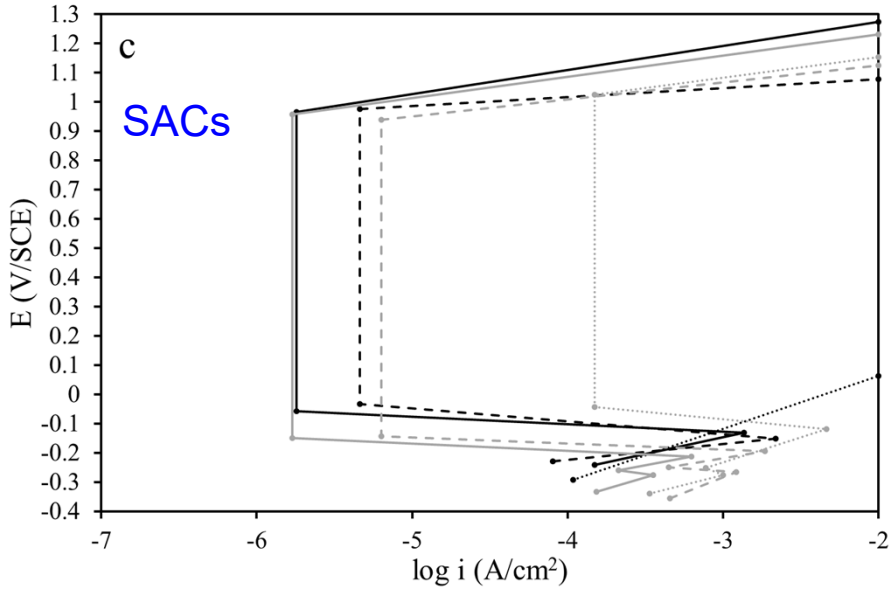


Caratteristica anodica semplificata (SAC)

Bellezze, T., Giuliani, G., Roventi, G., Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, Corrosion Science, Volume 130, January 2018, Pages 113-125.

Confronto tra gli acciai inox a 60 °C nella soluzione acida forte

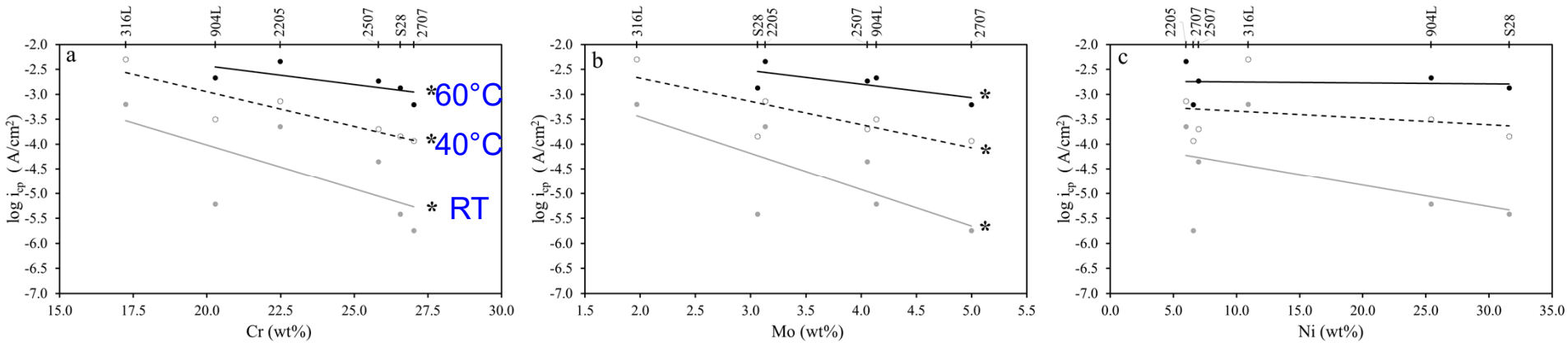




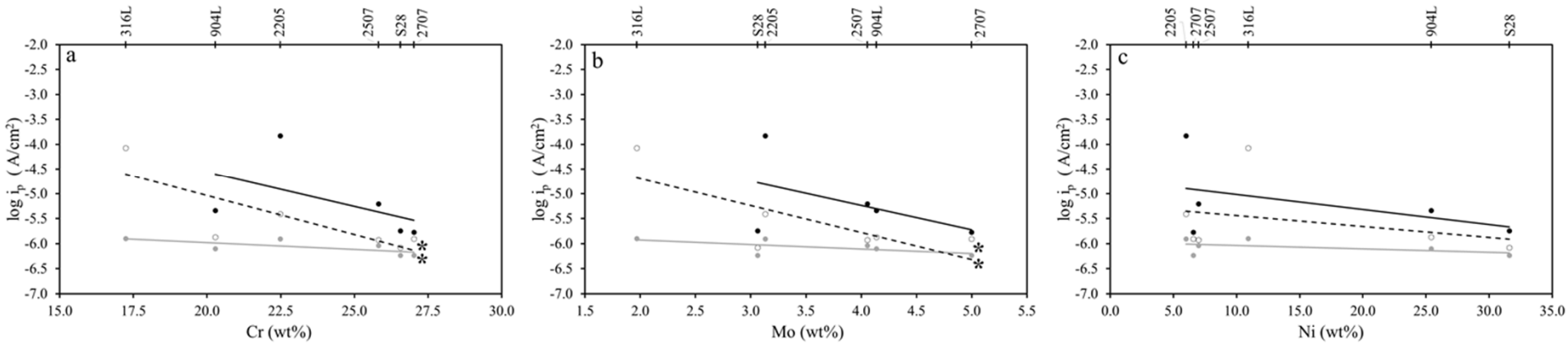
..... 316L; – – 904L; —— S28; ..... 2205; – – 2507; —— 2707

ANDAMENTO DI ALCUNI PARAMETRI IN RELAZIONE ALLA CONCENTRAZIONE DI Cr, Mo E Ni E ALLA TEMPERATURA

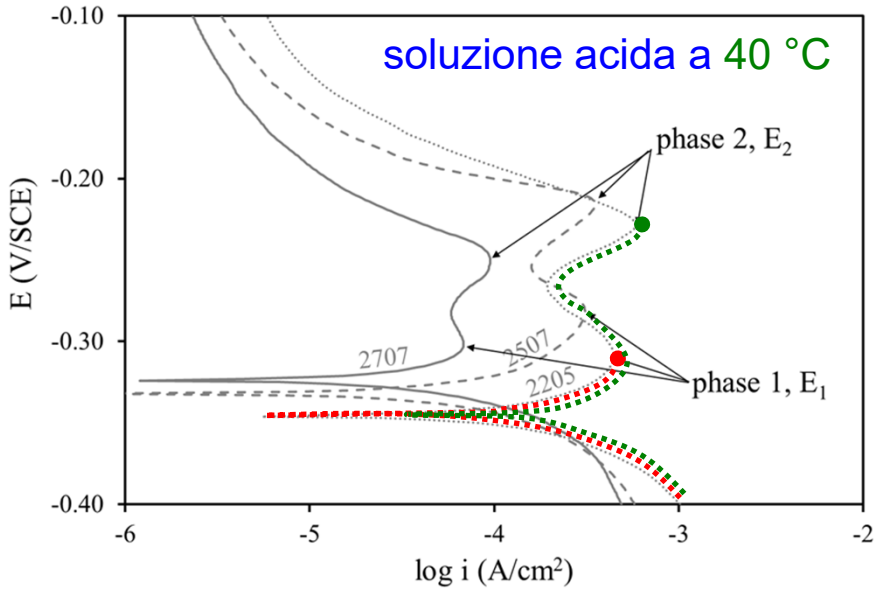
Densità di corrente critica di passivazione i_{cp}



Densità di corrente di passivazione i_p



STUDIO DEL COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DEGLI ACCIAI DUPLEX TRAMITE ASD

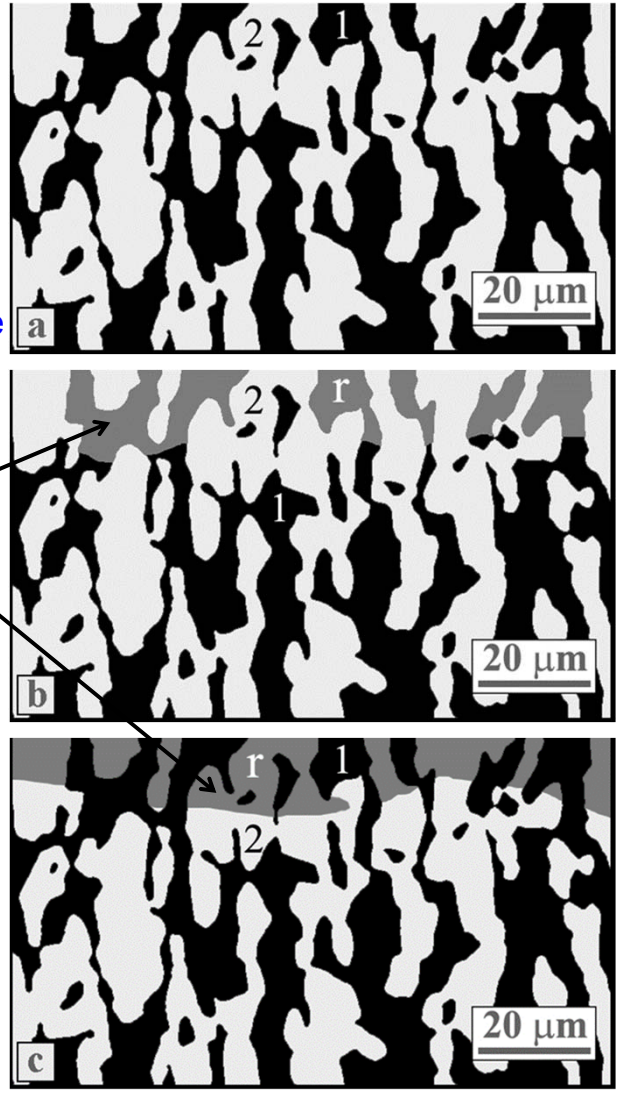


Polarizzazione potenziostatica al potenziale E_1 (T = 60 °C)

Polarizzazione potenziostatica al potenziale E_2 (T = 60 °C)

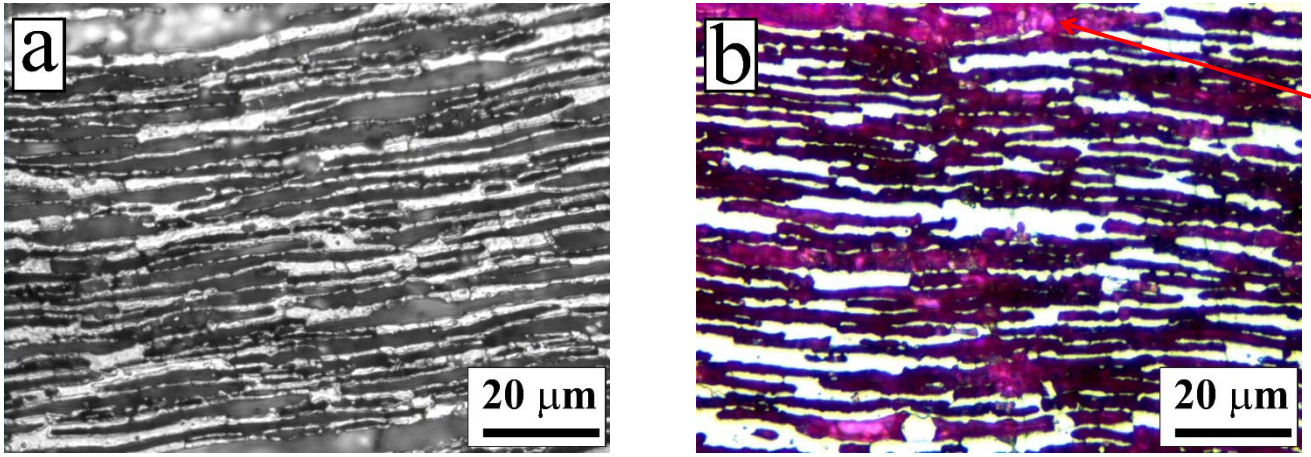
duplex tal quale

r = resina epossidica



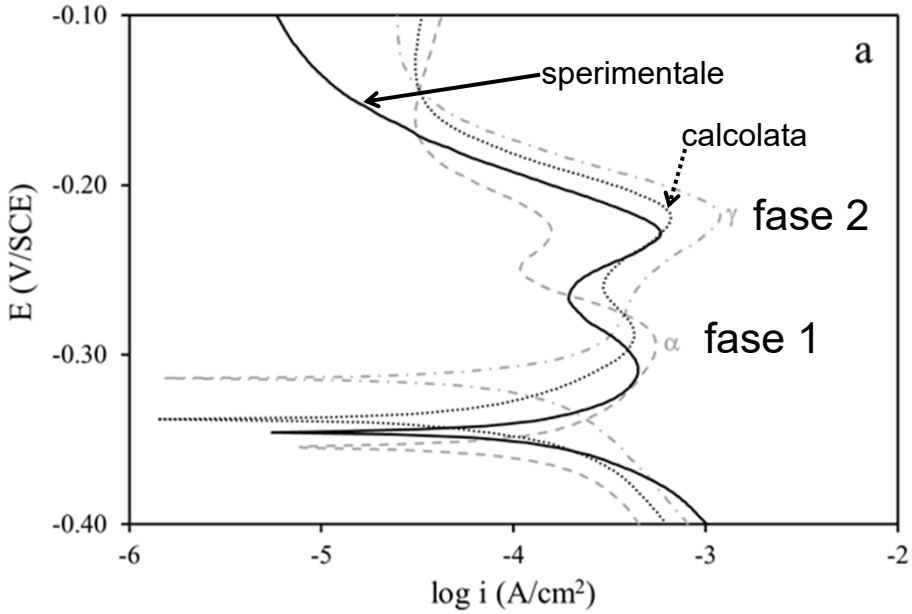
Bellezze, T., Giuliani, G., Viceré, A., Roventi, G., Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 2: anodic selective dissolution, weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, Corrosion Science, Volume 130, January 2018, Pages 12-21.

STUDIO DEL COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DEGLI ACCIAI DUPLEX TRAMITE ASD



resina epossidica colorata

fase 2 della lega 2205 dopo la dissoluzione potenziostatica a 60 °C della fase 1 nella soluzione acida al potenziale E_1



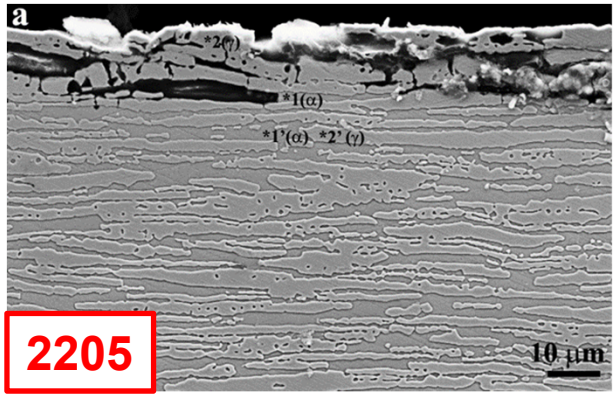
lega 2205 nella soluzione acida a 40 °C

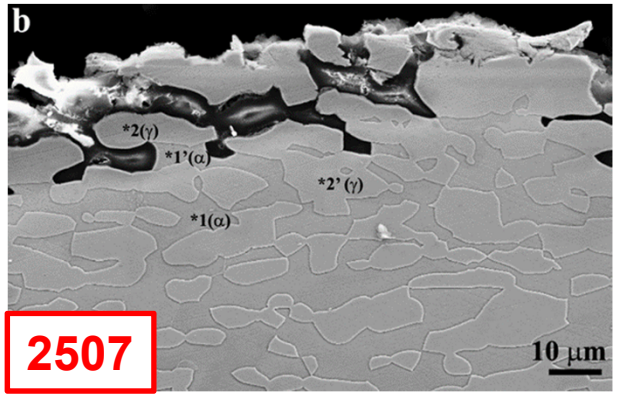
Fase	wt% Ni	wt% Cr	wt% Mo
1 → α (E_1=-0.311 V)	3.61	23.41	3.85
2 → γ (E_2=-0.229 V)	6.92	20.50	2.48

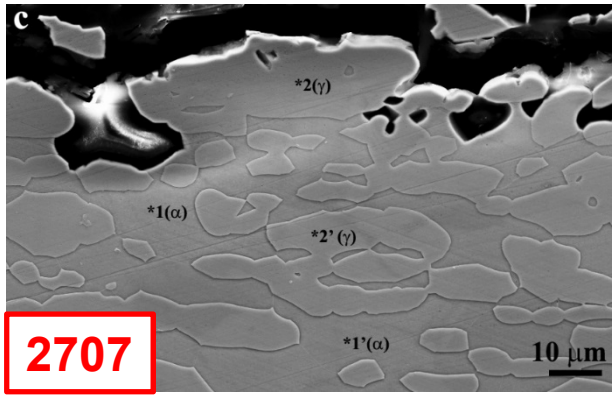
RISULTATI DEI TEST DI PERDITA DI PESO NELLA SOLUZIONE ACIDA A 60 °C E CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE

Lega	2205	2507	2707	316L	904L	S28
Velocità di corrosione media (mm/anno)	16.20	8.84	5.78	4.80	0.29	0.33

Corrosione selettiva degli acciai duplex

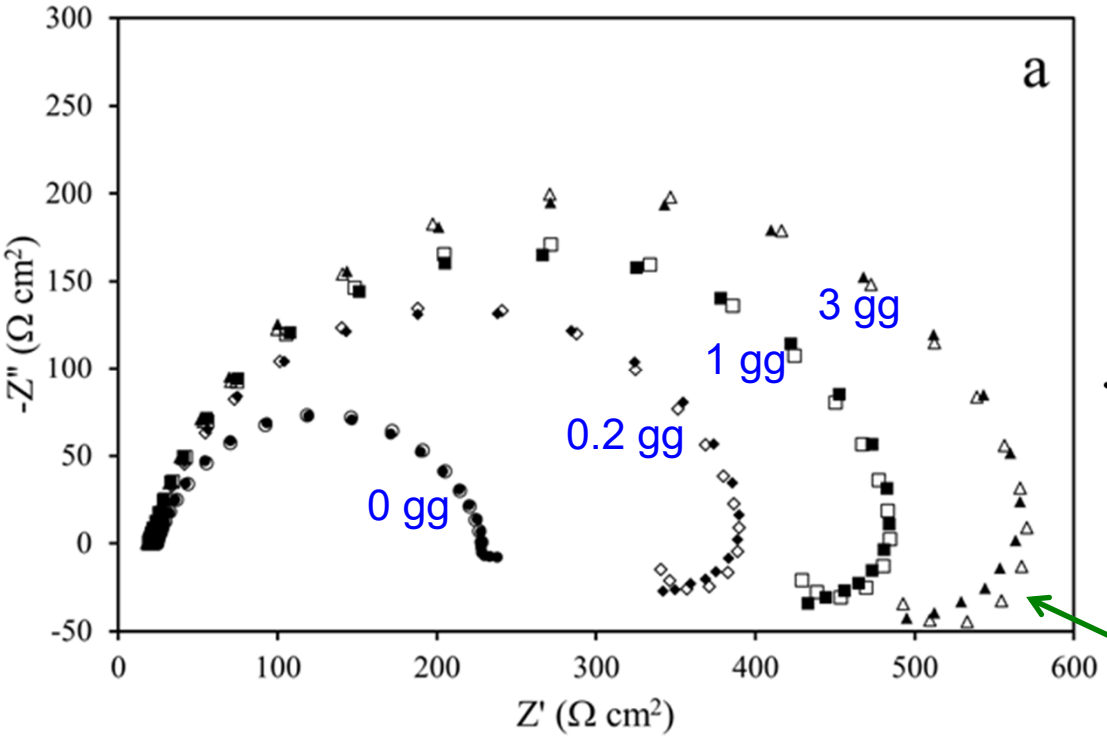




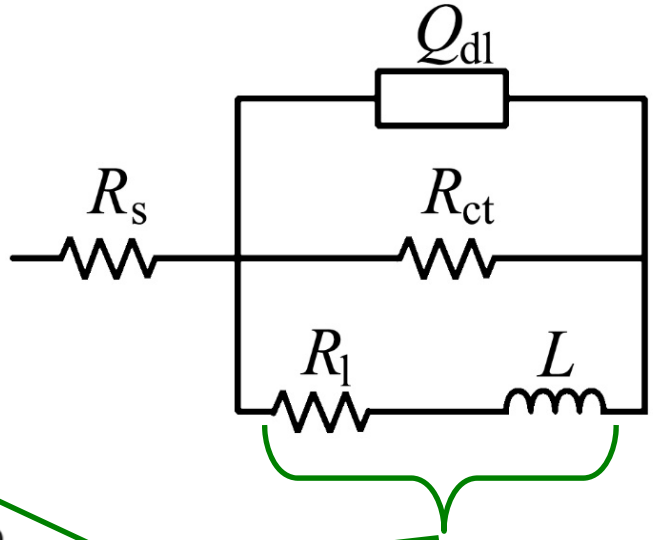


CARATTERIZZAZIONE DEGLLI ACCIAI INOSSIDABILI MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA

Prove eseguite con la lega 904L a 60 °C nella soluzione acida



circuito equivalente

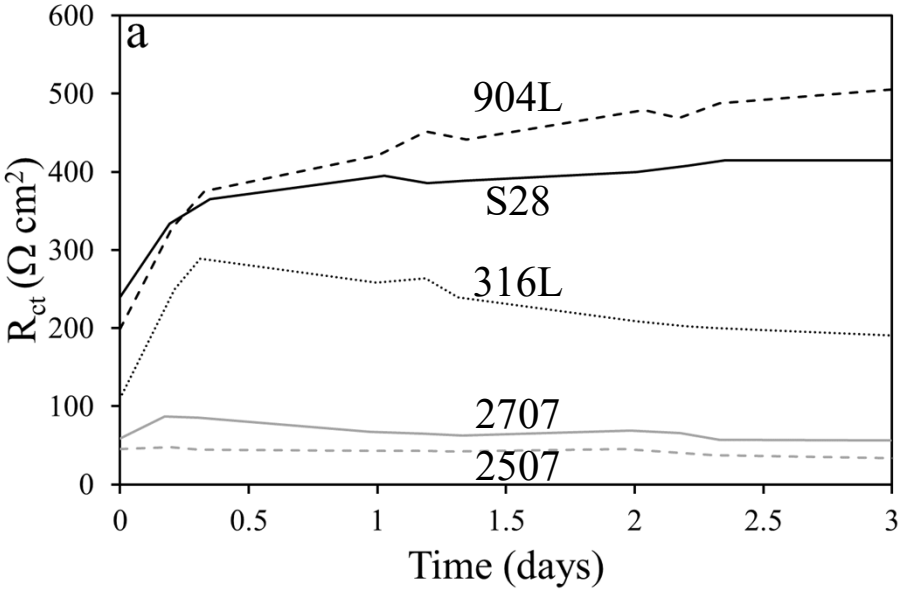


■ i simboli pieni corrispondono ai dati sperimentali
□ i simboli vuoti corrispondono ai dati ottenuti dal fitting

«loop induttivo»: presenza di uno strato di varie specie adsorbito sulla superficie del metallo, che può essere considerato il precursore di uno strato stabile di passivazione

Bellezze, T., Giuliani, G., Viceré, A., Roventi, G., Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 2: anodic selective dissolution, weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, Corrosion Science, Volume 130, January 2018, Pages 12-21.

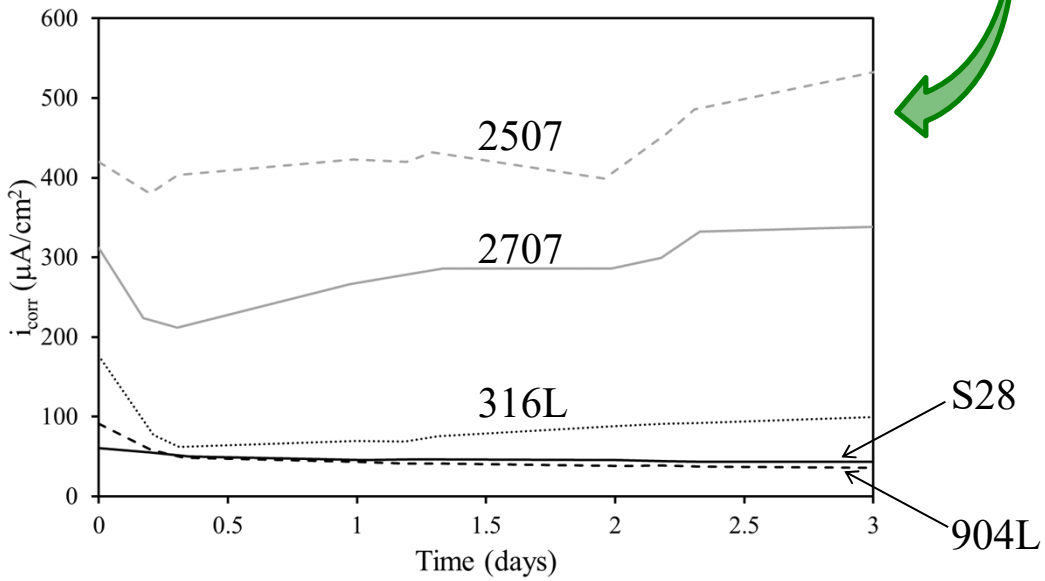
ANDAMENTO DELLA R_{ct} E DELLA i_{corr} IN FUNZIONE DEL TEMPO DI ESPOSIZIONE NELLA SOLUZIONE ACIDA A 60 °C



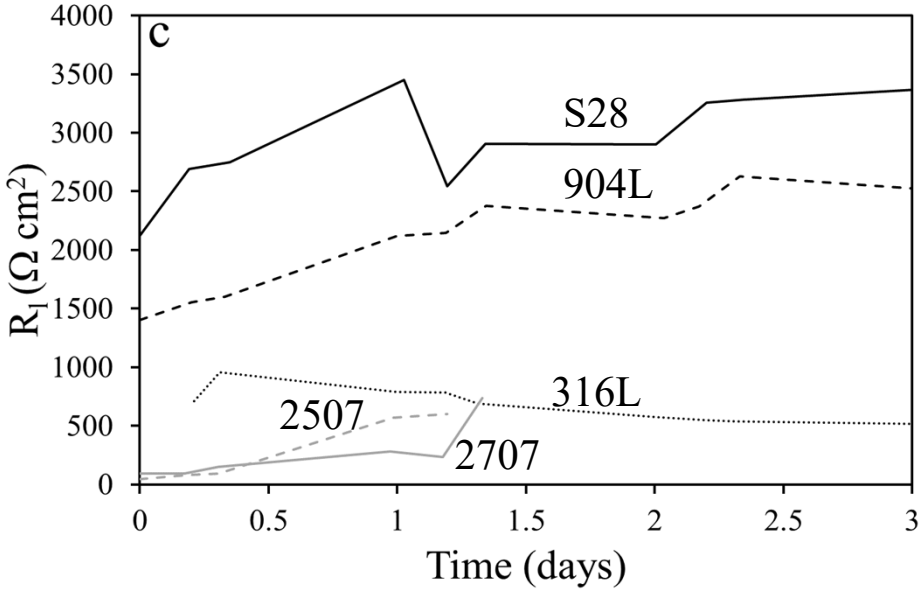
L'acciaio 2205 è stato escluso da questo studio, data la corrosione molto severa che subisce nell'ambiente acido forte a 60 °C

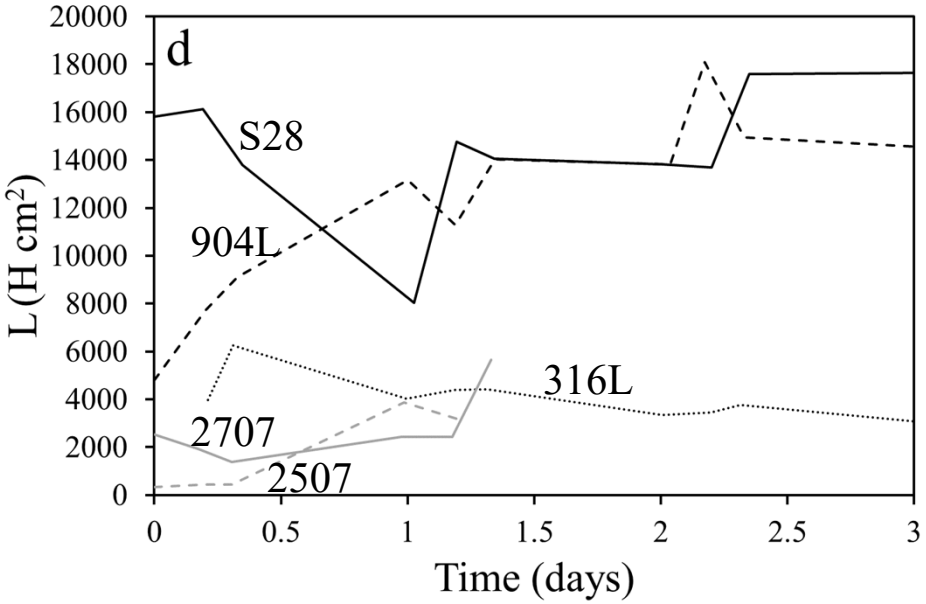
$$i_{corr} = \frac{B}{R_{ct}}$$

B = 0,018 V/dec



ANDAMENTO DELLA R_I E DELLA L IN FUNZIONE DEL TEMPO DI ESPOSIZIONE NELLA SOLUZIONE ACIDA A 60 °C





CONCLUSIONI

- Nell'ambito della caratterizzazione anodica degli acciai inossidabili esaminati, sono stati proposti un metodo analitico per ottenere i parametri caratteristici delle curve di polarizzazione e le "caratteristiche anodiche semplificate". Mediante questo "strumento" è stato possibile studiare il ruolo della temperatura della soluzione acida forte e dei vari elementi presenti nella lega sulla corrosione degli acciai inox.
- Dai risultati ottenuti nella prima fase della sperimentazione è emerso:
  - Cr e Mo hanno un ruolo molto importante nella transizione attivo-passivo degli acciai inossidabili e, in particolare, aumentando il loro contenuto nelle leghe esaminate diminuiscono i_{cp} e i_p;
  - tra gli acciai studiati, quelli che possono essere considerati alternatavi al 316L sono il 904L, il Sanicro 28 e il duplex 2707.
- Nella seconda fase della sperimentazione, si è messa bene in evidenza la corrosione selettiva a cui sono soggetti gli acciai inossidabili duplex 2205, 2507 e 2707 a temperatura superiore (40 e 60 °C) a quella ambiente: si corrode per prima la fase ferritica α più attiva che conseguentemente porta al distacco fisico delle fase austenitica γ, meno attiva. In definitiva, gli acciai duplex non possono essere considerati un'alternativa al 316L, se la soluzione fortemente acida opera a temperature più elevate di quella ambiente.

CONCLUSIONI

- I risultati delle misure di impedenza elettrochimica, in termini di R_{ct} e i_{corr}, sono abbastanza in accordo con le misure di perdita di peso, quando gli acciai sono immersi nella soluzione acida a 60 °C:

  904L ≈ Sanicro 28 > 316L > 2707 >2507 >> 2205.

- Le misure EIS, mettendo in evidenza un loop induttivo alle basse frequenze, indicano la presenza di uno strato di varie specie adsorbito sulla superficie del metallo, che può essere considerato il precursore di uno strato stabile di passivazione:
  - negli acciai duplex e nel 316L esso è di modesta entità e presente per un periodo limitato di tempo soprattutto nel caso dei duplex, tanto da far pensare che gli accoppiamenti microgalvanici (α–γ; δ–γ) presenti su questi metalli ne limitano la formazione;
  - dove questi accoppiamenti non sono presenti, come nel caso del 904L e del Sanicro 28, lo strato adsorbito è di entità maggiore come a indicare una tendenza di questi materiali a diventare passivi nel tempo di contatto con la soluzione acida.

- I materiali che possono pertanto essere usati in alternativa all'acciaio 316L, per l'applicazione industriale studiata, sono il 904L e Sanicro 28.