

Contributo alla conoscenza del comportamento corrosionistico dell'acciaio AISI 304 L variamente incrudito *

D. Sinigaglia, P. Pedefferi,
B. Mazza, G. Galliani, ** L. Lazzari.

Istituto di Chimica-Fisica,
Elettrochimica e Metallurgia
del Politecnico di Milano
Centro di Studio del C.N.R.
sui processi elettrodi.

Si è studiato l'influenza della deformazione plastica a freddo sulla resistenza alla corrosione generalizzata in condizioni di materiale attivo e passivo ed in generale sul comportamento elettrochimico anodico e catodico, nonché sulla suscettibilità alla corrosione per vaiolatura dell'acciaio inossidabile austenitico tipo AISI 304 L, in relazione al tipo e all'ammontare della deformazione subita, all'orientazione e allo stato della superficie esposta, alle condizioni ambientali.

La suscettibilità alla corrosione per vaiolatura è stata correlata al tipo di conducibilità — p od n — del film superficiale di ossido, mediante la determinazione delle curve di polarizzazione anodica e catodica relative ad un opportuno processo redox.

1 - Introduzione

Il presente lavoro si inquadra in uno studio sistematico, in corso di svolgimento presso l'Istituto di Elettrochimica, Chimica-Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano, dell'effetto della deformazione plastica a freddo sul comportamento alla corrosione degli acciai inossidabili austenitici.

In precedenti esperienze (1) relative ai diversi tipi di acciaio (AISI 304, 304 L, 316, 321 e 347) ed in cui il tipo di deformazione preso in esame era la trafilatura a freddo, l'AISI 304 L era risultato particolarmente sensibile all'effetto della variazione del grado di incrudimento nei confronti della corrosione generalizzata in condizioni di materiale attivo, determinata mediante misure di perdita di peso.

Si è ritenuto quindi interessante, anzitutto, oltre che confermare tale risultato con diversa e più sicura metodologia e correlarlo al comportamento anodico e catodico descritto dalle curve di polarizzazione, estendere lo studio dell'influenza del grado di incrudimento anche su altri aspetti del comportamento corrosionistico dell'AISI 304 L, e segnatamente sulla sua resistenza in condizioni di passività e sulla sua suscettibilità all'attacco per vaiolatura.

In secondo luogo, poichè le precedenti misure di perdita di peso sopra richiamate avevano messo in luce, su tutti i tipi di acciaio considerati e sempre rispetto alla corrosione generalizzata in condizioni di materiale attivo, una notevole differenza di aggredibilità delle superfici parallele o invece perpendicolari alla direzione di trafilatura, si è ritenuto opportuno approfondire anche questo punto, correlando fra di loro gli aspetti elettrochimici e quelli strutturali.

Peraltro, seppur già riportata in letteratura con riferimento ad altri materiali, tale influenza dell'orientazione della superficie esposta rispetto alla direzione

di deformazione non ci risulta sia stata ancora presa in esame e precisata nel caso appunto degli acciai, potendosi con ciò, a nostro avviso, giustificare almeno in parte la forte dispersione e finanche la contraddittorietà dei risultati dei diversi autori.

Per quanto riguarda altri possibili aspetti del comportamento corrosionistico dei diversi acciai in questione, è ancora da rilevare che in letteratura sono riportati risultati relativi all'influenza del grado di incrudimento sulla corrosione sotto tensione e sulla corrosione intergranulare; come pure è da rilevare che, per quanto concerne la suscettibilità all'attacco per vaiolatura, ampie ricerche sono state effettuate sull'influenza di altri fattori relativi al materiale metallico o all'ambiente, mentre sono stati oggetto di minore attenzione i fattori da noi presi in esame, e segnatamente il grado di incrudimento, in relazione anche con la temperatura di formazione del film superficiale di ossido (2, 3).

Infine, si è già detto come il tipo di deformazione inizialmente considerato sia stato la trafilatura a freddo; si sono poi eseguite prove su campioni incruditi mediante applicazione di una sollecitazione di trazione (essendosi considerato in questo caso, per il prevedibile marcato effetto della sollecitazione di taglio, anche le superfici orientate a 45° rispetto alla direzione di trazione, oltre che quelle perpendicolari e parallele); successivamente si passerà ad esaminare la laminazione a freddo.

2 - Parte sperimentale

a. Materiale sperimentato

Per le prove è stato utilizzato un acciaio inossidabile austenitico a basso tenore di carbonio del tipo AISI 304 L, la cui composizione chimica è qui di seguito riportata:

C	Si	Mn	Ni
0,015%	0,30%	1,58%	12,89%

* Memoria presentata al 15° Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Metallurgia, Bologna, 5-7 giugno 1972.

** Gianpaolo Galliani ha fruito di una borsa di studio istituita dalla Società O. De Nora, che siamo lieti di ringraziare.

Cr	S	P
18,84%	0,01%	0,012%

L'acciaio, inizialmente allo stato laminato a caldo e in forma di barre del diametro di 23 mm, ha subito le operazioni di:

1. solubilizzazione di eventuali carburi presenti, mediante riscaldamento a 1050 °C per 20', con successivo raffreddamento in acqua;

2. trafilatura a freddo, per realizzare incrudimenti corrispondenti alla riduzione della sezione delle barre rispettivamente del 10,30 e 50%; oppure deformazione mediante applicazione di una sollecitazione di trazione, fino a conseguire riduzioni di sezione rispettivamente del 5,15 e 30%*;

3. taglio, lavorazione al tornio e prelevigatura alle carte a secco, per ottenere i campioni di prova.

Per le ragioni già esposte, le superfici prese in considerazione per le misure sono state quelle parallele e perpendicolari alla direzione di deformazione (per brevità indicate rispettivamente con L e con T) nel caso della trafilatura; mentre nel caso dell'applicazione di una sollecitazione di trazione si sono esaminate anche le superfici inclinate di 45° rispetto alla direzione di deformazione (superfici indicate con I 45°).

b. Tipi di misure e condizioni di loro effettuazione

La resistenza alla corrosione generalizzata in condizioni di materiale attivo è stata valutata con il metodo elettrochimico proposto da Stern e Geary (4), consistente nella rilevazione della corrente circolante in seguito all'applicazione al campione, a partire dalle condizioni di abbandono, di un impulso rettangolare di tensione in senso anodico o catodico, di altezza sufficientemente piccola in modo da restare nel campo di linearità della caratteristica tensione-corrente. Come soluzione di attacco si è utilizzata una soluzione 1M di H₂SO₄, mantenuta disaerata mediante circolazione di

gas H₂, alla temperatura di 25 °C. Si è potuto seguire la velocità di corrosione nel corso delle prime ore applicando ogni 1/2 h impulsi rettangolari di tensione in senso catodico di ampiezza pari a 10 mV e della durata di 1'.

La valutazione della resistenza alla corrosione in condizioni di passività è stata effettuata mediante il rilievo delle curve tensiodinamiche anodiche in soluzione di H₂SO₄ 1M, in assenza e in presenza di cloruri (per aggiunta di NaCl nei seguenti tenori: 0,01, 0,1 e 0,5 M) in atmosfera di gas N₂ e alla temperatura di 25 e 40 °C. La velocità di scansione della tensione d'elettrodo è stata scelta pari a 20 mV/1' per avere un termine di confronto fra i nostri risultati e quelli riportati in letteratura (5).

Infine lo studio del comportamento elettrochimico dell'AISI 304 L è stato completato con il rilievo delle curve di sovratensione catodica, sempre in soluzione di H₂SO₄ 1M e in presenza di flusso di gas H₂, alla temperatura di 25 °C. Tali curve si riferiscono quindi al processo elettrodoico di sviluppo di idrogeno. Il rilievo è stato effettuato mediante il metodo tensiostatico, con aumento a gradini della polarizzazione catodica nella misura di 10 mV ogni 1'.

La suscettibilità all'attacco per vaiolatura con reattivi chimici dell'AISI 304 L, ossidato superficialmente secondo le modalità più oltre descritte, è stata saggiata con la soluzione e nelle condizioni all'uopo proposte da Bianchi e collaboratori (6), che vengono qui di seguito richiamate:

Etanolo (al 95% in volume)/glicerina: 1,28 (in volume); FeCl₃ · 6 H₂O: 4,04 · 10⁻² M; AlCl₃ · 6 H₂O : 6,56 · 10⁻³ M**; LiCl : 5,35 · 10⁻² M; temperatura: 25 °C; tempo di esposizione: 2h.

* Lo sforzo di trazione, accresciuto con velocità costante, pari a 25 kg/mm² 1', è stato applicato a provini di trazione normalizzati lunghi (UNI 551-69). Successivamente di tali provini si sono utilizzati solo i tratti sui quali si sono avute deformazioni uniformemente distribuite.

** Nella soluzione è quindi presente H₂O in concentrazione 1,86 M.

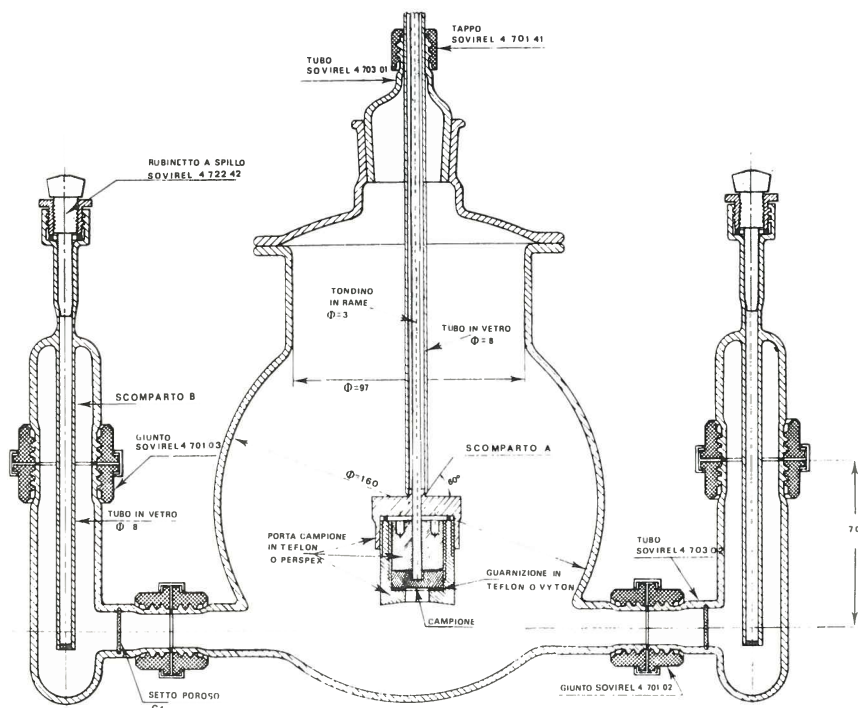


Fig. 1 - Sezione verticale longitudinale della cella di polarizzazione.

Per la rilevazione della morfologia delle vaiolature e della loro ripartizione sulla superficie attaccata si è utilizzato il microscopio metallografico, mentre per la valutazione della densità di vaiolature, espressa come numero di pits per cm^2 ed assunta come indice della suscettibilità del materiale a tale tipo di attacco, ci si è serviti del Quantimet Microscope messi a disposizione dalla Società Falck, che qui ci è gradito ringraziare. Quest'ultimo strumento ci ha permesso anche di determinare la distribuzione delle vaiolature secondo il diametro equivalente ϕ , tramite il conteggio del numero delle stesse con ϕ compreso nei seguenti tre intervalli: $3 \div 12\mu$; $12 \div 18\mu$; $> 18\mu$.

La suscettibilità all'attacco per vaiolatura con reattivi chimici dell'acciaio AISI 304 L diversamente incrudito ed ossidato è stata poi correlata, secondo una proposta di Bianchi (2, 3, 7), al tipo di conducibilità — p od n — dell'ossido superficiale; caratteristica questa che è possibile individuare con metodologia puramente elettrochimica, dalla dissimmetria delle curve di polarizzazione anodica e catodica rilevabili sul campione in esame a contatto con una soluzione di una opportuna coppia redox. Nel nostro caso, seguendo appunto le indicazioni di Bianchi e collaboratori, si è utilizzato la soluzione seguente:

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1M + Na_2SO_4 0,5M, pH = 7; temperatura 30 °C, in atmosfera di N_2 .

Le curve caratteristiche tensione-corrente sono state rilevate tensiostaticamente, polarizzando l'elettrodo in senso anodico o catodico, a partire dalla tensione di abbandono, con tensioni accresciute ogni volta, in valore assoluto, di 10 mV. Tali impulsi rettangolari di tensione, della durata di 1', erano intervallati da pause di 4', onde consentire ogni volta alla tensione di abbandono di ritornare al valore iniziale.

c. Cella di polarizzazione

Per tutte le misure elettrochimiche effettuate si è utilizzata una cella di polarizzazione da noi recentemente realizzata (8) con il duplice scopo, da un lato di poter operare in condizioni confrontabili con quelle di altri autori, addirittura ottemperando alle norme provvisorie raccomandate dall'A.S.T.M. G 5 - 6 9 in tema di misure di polarizzazione, e dall'altro di soddisfare con il maggior rigore possibile, pur nel rispetto di certe ovvie esigenze di semplicità e praticità, a quelle condizioni che garantiscono la correttezza della misura anche da un punto di vista strettamente scientifico, e segnatamente: uniforme distribuzione della corrente sull'elettrodo sotto misura; minimizzazione dell'errore per resistenza addizionale e per effetto di schermo nella misura delle sovratensioni con sonde ad estremità capillare del tipo Luggin-Haber; realizzazione di un assemblaggio elettrodico che eviti, nel caso in cui il materiale metallico dell'elettrodo sotto misura sia suscettibile di transizione attivo-passivo, il prodursi di fenomeni di corrosione localizzata in fessura.

La cella da noi messa a punto, di cui nelle figure 1 e 2 sono riportate due sezioni verticali, rispettivamente longitudinale e trasversale, consta di uno scomparto centrale (A), in cui l'elettrodo sotto misura e la sonda dell'elettrodo di riferimento sono inseribili (rispettivamente tramite un tappo eccentrico e un giunto sferico) in modo che la loro distanza possa essere regolata al valore ottimale di $1 \div 2$ mm, che minimizza l'errore suddetto nella misura della sovra-

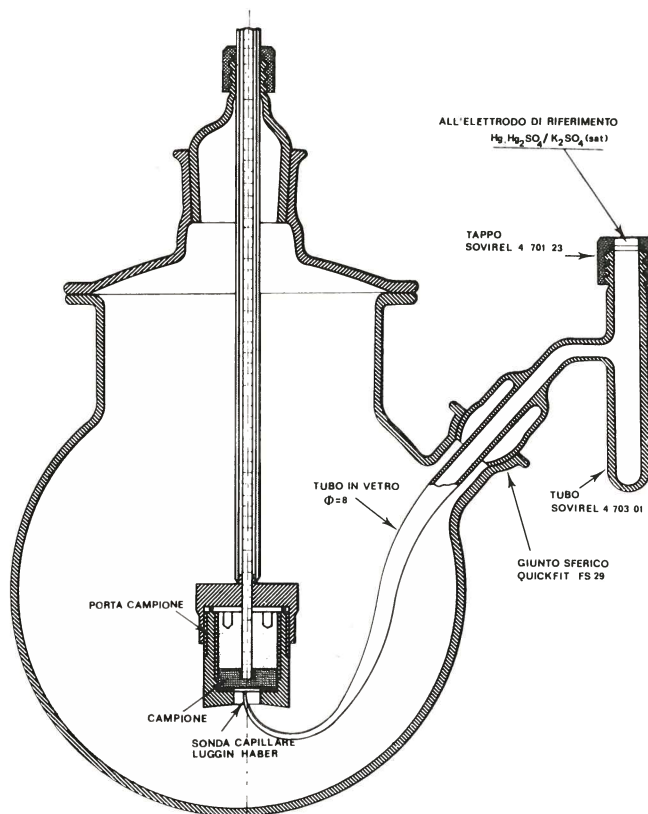


Fig. 2 - Sezione verticale trasversale della cella di polarizzazione.

tensione; e di due scomparti laterali (B), simmetricamente disposti rispetto al corpo centrale, in cui vanno collocati i due contro elettrodi in modo da avere una uniforme distribuzione delle linee di corrente sull'elettrodo sotto misura.

Infine, nella fig. 1 o 2 è mostrato anche il portaelettrodo già assemblato, costituito essenzialmente di tre parti (in materiale isolante) avvitali l'una nell'altra, il che consente una precisa delimitazione dell'area esposta del campione sotto misura, senza che peraltro si manifestino su di esso attacchi localizzati alla circonferenza di contorno e con un rigoroso isolamento dei contatti elettrici dalla soluzione.

Le tensioni elettrodiche sono state sempre misurate rispetto ad un elettrodo di riferimento del tipo: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat) (= SSE), la cui tensione rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, a 25 °C, è + 642 mV*.

d. Preparazione superficiale dei campioni

Le superfici dei campioni da sottoporre alle prove di corrosione con il metodo di Stern e Geary ed al rilievo delle curve caratteristiche anodiche e catodiche sono state preparate, dopo la prelevigatura alla carte a secco, mediante la sequenza di operazioni sotto riportata:

1. levigatura alle carte a umido, con granulometria decrescente di 70, 35, 25, e 15 μ ;
2. lucidatura elettrolitica in soluzione di etanolo e acido perclorico, alternata a levigatura ad umido alle carte di 15 μ ;

* Il contributo alla tensione della giunzione interliquido è stato minimizzato effettuando la connessione dell'elettrodo di riferimento mediante ponte di agar-agar e soluzione satura di KNO_3 .

3. lucidatura alle paste diamantate (7, 3, 1 μ);
4. lucidatura mista meccanica-elettrolitica (Relapol);
5. lucidatura alle paste diamantate (0,25 μ).

Per i campioni da sottoporre invece all'ossidazione superficiale in condizioni controllate per le successive prove di determinazione della suscettibilità all'attacco per vaiolatura con reattivi chimici, nonchè di determinazione, con il metodo elettrochimico citato, del tipo di conducibilità (p od n) dell'ossido superficiale stesso, la sequenza di operazioni sopra riportata è stata completata (secondo quanto consigliato da Bianchi e collaboratori (9)) con le seguenti altre, necessarie per ridurre al minimo ogni possibile influenza, appunto sull'attacco per vaiolatura, di difetti locali connessi con la microgeometria della superficie, con danneggiamenti strutturali o con contaminazioni chimiche:

6. per i soli campioni non sottoposti a deformazione plastica a freddo (cioè con grado di incrudimento dello 0%), decapaggio di breve durata (10 ÷ 15") in soluzione a base di cloruro di vanadile;

7. ancora per i soli campioni non incruditi, lavaggio in soluzione diluita di acido fluoridrico bollente;

8. per tutti i campioni, decapaggio catodico in una soluzione di metanolo e di acido fluoridrico;

9. per tutti i campioni, lavaggio con metanolo bollente.

L'ossidazione superficiale dei campioni così preparati è stata effettuata nelle seguenti condizioni: a 25°C per 24 h; a 150 e 300°C per 20' sempre in corrente di aria secca.

3 - Risultati

a. Velocità di corrosione determinata con il metodo di Stern - Geary

Nelle figure 3 e 4 sono riportati gli andamenti nel tempo, relativamente alle prime ore, della velocità di corrosione*, determinata con il metodo di Stern-Geary,

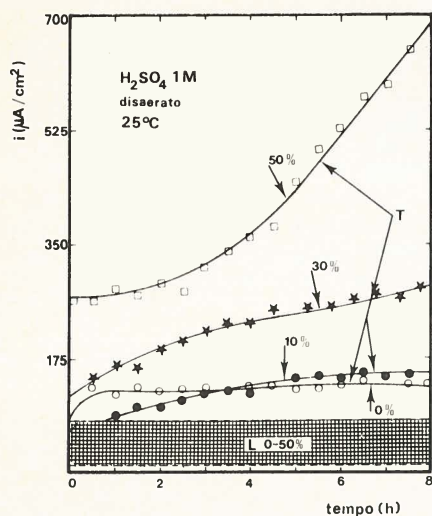


Fig. 3 - Influenza del grado di incrudimento sulla velocità di corrosione dell'acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura.

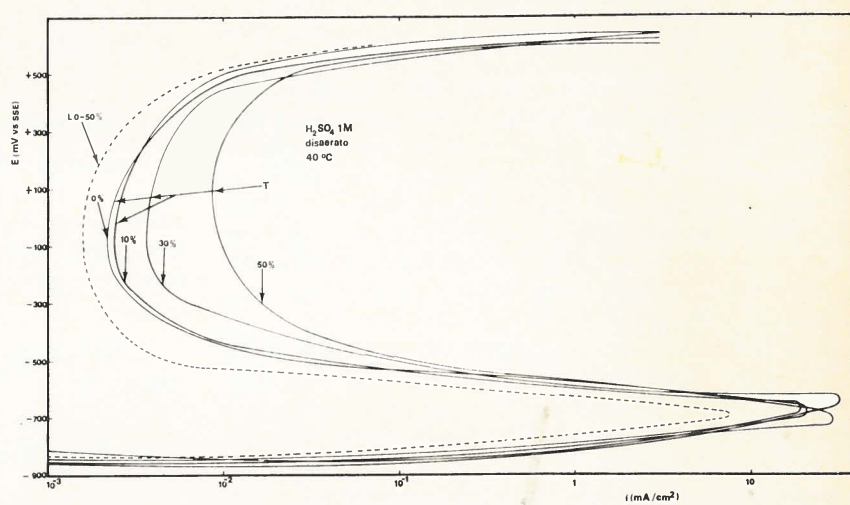


Fig. 5 - Influenza del grado di incrudimento sul comportamento anodico dell'acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura, in soluzione esente da cloruri.

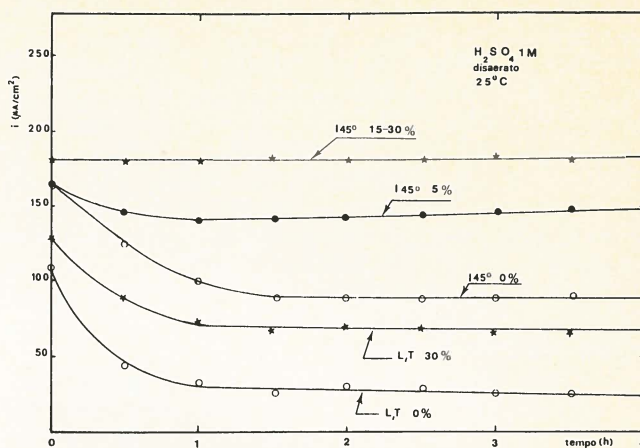


Fig. 4 - Influenza del grado di incrudimento sulla velocità di corrosione dell'acciaio AISI 304 L deformato mediante applicazione di una sollecitazione di trazione.

per le varie orientazioni della superficie esposta al mezzo aggressivo rispetto alla direzione di deformazione e per i diversi valori del grado di incrudimento.

Nel caso di deformazione per trafilatura, come si può osservare dalla fig. 3, l'effetto del grado di incrudimento si fa risentire (e in misura dipendente dal tempo) solo per superfici esposte perpendicolari alla direzione di trafilatura, risultando invece l'influenza per superfici parallele contenuta nei limiti della dispersione dei nostri risultati sperimentali. Inoltre le superfici trasversali risultano molto più aggredibili delle longitudinali.

Nel caso di deformazione per trazione (fig. 4) la velocità di corrosione è massima sulle superfici inclinate a 45° rispetto alla direzione di deformazione, superfici sulle quali è anche più marcata l'influenza del grado di incrudimento.

* Più precisamente, sulle ordinate in fig. 3 e 4 sono riportati direttamente i valori della densità di corrente circolante in conseguenza dell'applicazione di piccoli impulsi rettangolari di tensione, valori che, come è noto, sono proporzionali alle velocità di corrosione.

b. Curve di polarizzazione anodica

Nelle figure da 5 a 9 sono riportate, a titolo di esempio, alcune curve tensiodinamiche anodiche relative ai campioni variamente incruditi ed esposti ai mezzi aggressivi con superficie variamente orientata rispetto alla direzione di deformazione.

Nel caso di deformazione per trafilatura, in soluzione esente da cloruri (fig. 5), non si ha nessun effetto rilevante del grado di incrudimento sul comportamento anodico nel campo attivo. Viceversa, solo per superfici T, c'è sempre un chiaro effetto sui fenomeni di passivazione, nel senso che la formazione del film protettivo viene ostacolata trafilando il materiale. Anche nella zona di passività si riscontra una marcata influenza del grado di incrudimento sulla stabilità del film, la quale appare decrescente al crescere dell'incrudimento stesso, sempre solo per superfici T.

Inoltre le superfici L presentano comunque una maggior attitudine a passivarsi ed una passività più stabile delle T.

Anche l'aggiunta di cloruri (fig. 6), pur ostacolando il prodursi di fenomeni di passivazione, non appare tuttavia in grado di evidenziare un'influenza del grado di incrudimento sul comportamento anodico del materiale nel campo attivo. Viceversa, sempre per le sole sezioni T, al di sopra della tensione di passivazione primaria, in presenza di cloruri (presenza che, ai tenori più alti, non consente neppure l'ottenimento di condizioni di passività), si ha un accentuazione dell'influenza negativa del grado di incrudimento sulle caratteristiche protettive dei film.

Nel caso di deformazione per trazione, in soluzione esente da cloruri, è ancora ben definita l'influenza del grado di incrudimento nel senso di ostacolare la formazione dei film passivanti, mentre nessun preciso rapporto sembra ora sussistere tra il grado di incrudimento e la stabilità e le caratteristiche protettive dei film stessi (figg. 7, 8, 9). Le superfici L mostrano ancora una maggior attitudine a passivarsi ad una passività più stabile delle superfici T ed I 45°, le quali si comportano invece circa allo stesso modo.

c. Sovratensioni catodiche

Nelle figure 10 e 11 sono riportati gli andamenti delle caratteristiche catodiche relative al processo di sviluppo di idrogeno sulle superfici variamente orientate rispetto alla direzione di deformazione, in funzione del grado di incrudimento.

Nel caso di deformazione per trafilatura (fig. 10), si riscontra una certa diminuzione del valore assoluto della sovratensione catodica nel passare dalla superficie longitudinale a quella trasversale e, su quest'ultima, al crescere del grado di incrudimento.

L'estrapolazione dei tratti lineari delle caratteristiche catodiche fino alle orizzontali corrispondenti ai valori delle tensioni di corrosione (metodo dell'estrapolazione di Tafel) porta a valori della densità di corrente di corrosione qualitativamente in accordo con quelli ottenuti con il metodo di Stern-Geary e cioè: valori più bassi e praticamente non influenzati dal grado di incrudimento sulle superfici L; valori più elevati, in misura crescente con il grado di incrudimento, sulle superfici T (fig. 3).

Nel caso di deformazione per trazione (fig. 11), si ha sempre diminuzione del valore assoluto della sovratensione catodica al crescere del grado di incrudimento,

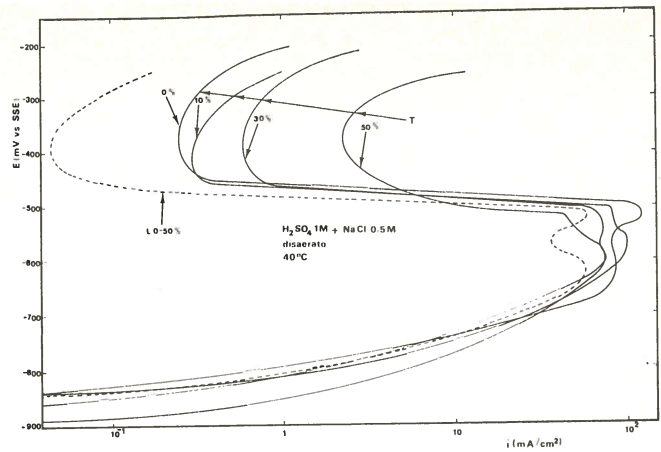


Fig. 6 - Influenza del grado di incrudimento sul comportamento anodico dell'acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura, in soluzione contenente cloruri.

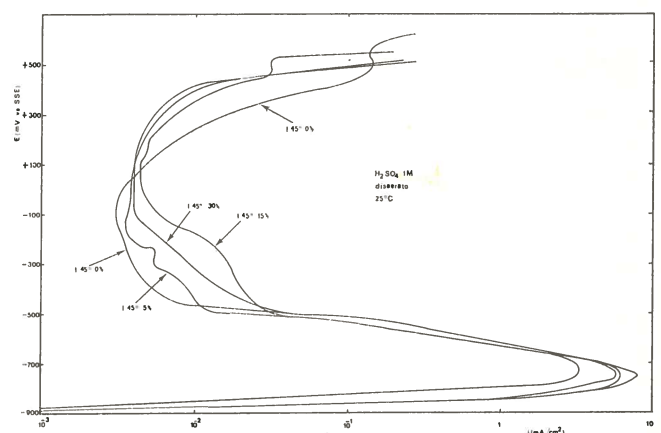
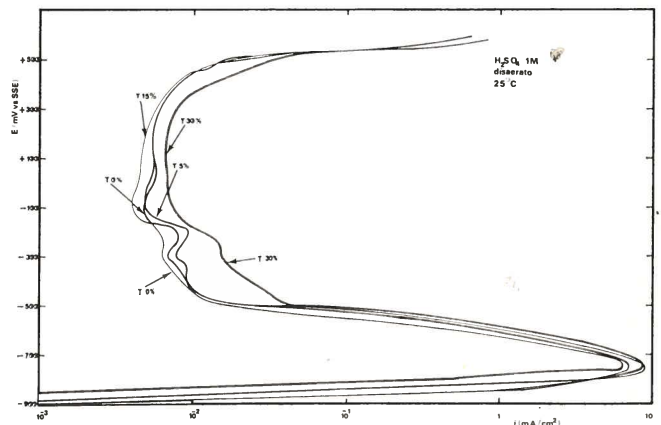
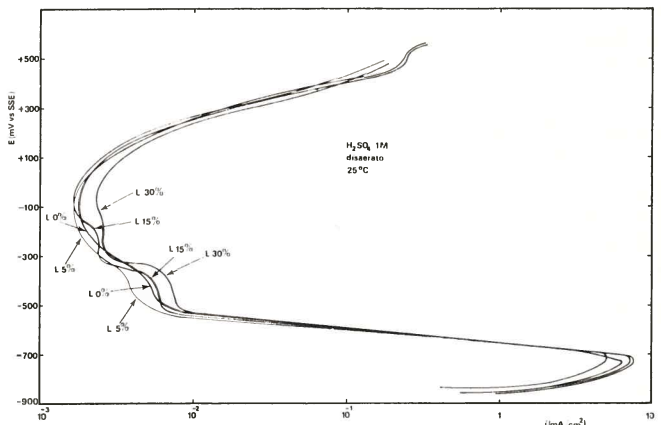


Fig. 7, 8, 9 - Influenza del grado di incrudimento sul comportamento anodico dell'acciaio AISI 304 L deformato mediante applicazione di una sollecitazione di trazione. Superficie esposta parallela alla direzione di deformazione (fig. 7); Superficie esposta perpendicolare alla direzione di deformazione (fig. 8); Superficie esposta inclinata di 45° rispetto alla direzione di deformazione (fig. 9).

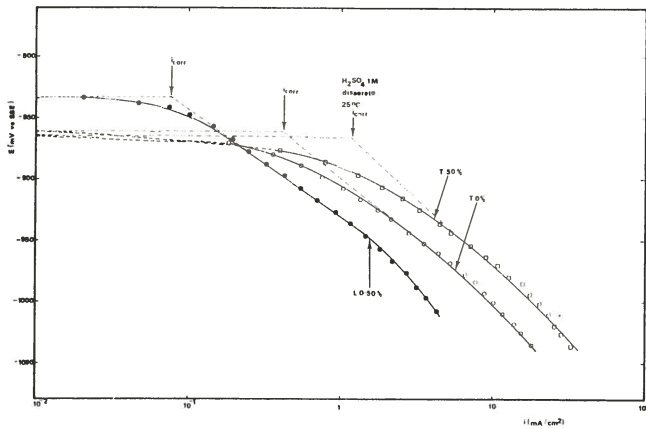


Fig. 10 - Caratteristiche catodiche relative allo sviluppo di idrogeno su acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura, al variare del grado di incrudimento.

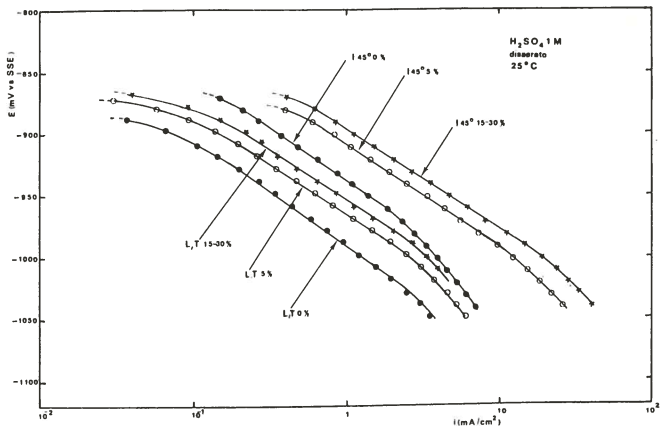


Fig. 11 - Caratteristiche catodiche relative allo sviluppo di idrogeno su acciaio AISI 304 L deformato mediante applicazione di una sollecitazione di trazione, al variare del grado di incrudimento.

ed inoltre la sovratensione stessa è minore sulle superfici inclinate di 45° rispetto alla direzione di deformazione che su quelle ad essa parallele o perpendicolari. Ciò corrisponde ancora, e però con variazioni in senso opposto, a quanto si è riscontrato per la velocità di corrosione nel campo attivo (fig. 4).

In conclusione, si può quindi rilevare l'esistenza di una anticorrelazione fra i risultati relativi all'influenza del grado di incrudimento e dell'orientazione della super-

ficie rispetto alla direzione di deformazione sulla sovratensione di idrogeno da un lato e sulla velocità di corrosione dall'altro, nel senso che tale influenza corrisponde a variazioni di segno opposto delle due grandezze.

d. Suscettibilità all'attacco per vaiolatura

Nelle figure 12 e 13 è confrontata, nel caso di deformazione plastica a freddo conseguita mediante trafilatura,

TABELLA I - Comportamento elettrochimico e tipo di conducibilità — p od n — dell'ossido superficiale formato a diverse temperature su acciaio AISI 304 L variamente incrudito mediante trafilatura. Superficie parallela alla direzione di deformazione. (c.t.)=ciclaggio termico.

Temperatura di ossidazione (°C)	Grado di incrudimento (%)	$\alpha_a = \frac{2,3 RT}{Fb_a}$		$\alpha_c = \frac{2,3 RT}{Fb_c}$		Tipo di conducibilità dell'ossido superficiale
25	0	0,63	0,44			p
	10	0,52	0,40			p
	30	0,58	0,41			p
	50	0,65	0,35			p
150	0	0,47	0,38			p
	10	0,48	0,38			p
	30	0,48	0,30			p
	50	0,49	0,31			p
200	0	0,49	0,41			p
	10	0,50	0,45			p
	30	0,45	0,45			p
	50	0,49	0,40			p
250	0	0,28	0,27			n
	10	0,38	0,17			n
	30	0,37	0,20			n
	50	0,36	0,28			n
300	0	0,18	0,30			n
	10	0,32	0,29			n
	30	0,32	0,50			n
	50	0,37	0,37			n
c.t.	0	0,50	0,44			p
≈ 10' a ≈ 150 °C	10	0,46	0,42			p
+	30	0,40	0,50			n
≈ 20' a ≈ 300 °C	50	0,39	0,48			n

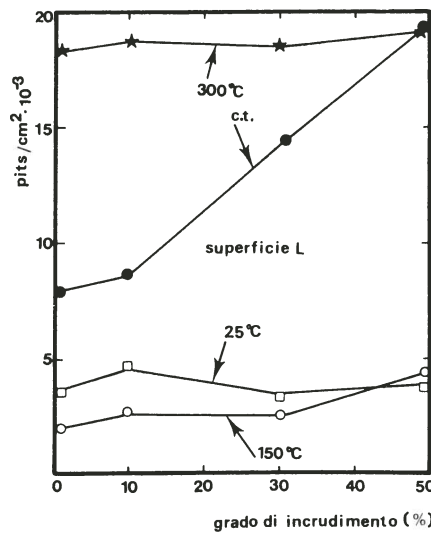


Fig. 12 - Influenza del grado di incrudimento sulla suscettibilità allo attacco per vaiolatura dell'acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura ed ossidato superficialmente a diverse temperature. Superficie esposta parallela alla direzione di deformazione. (c.t.) = ciclaggio termico: a ≈ 150 °C per ≈ 10' e successivamente a ≈ 300 °C per ≈ 20'.

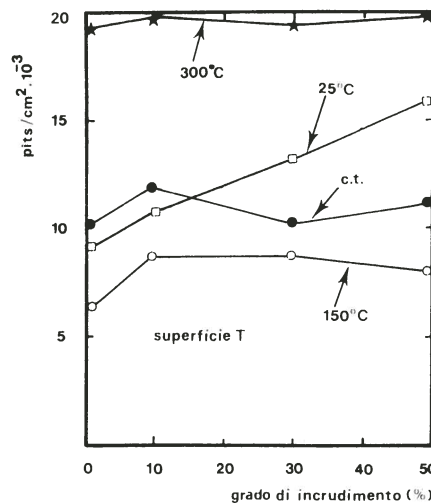


Fig. 13 - Influenza del grado di incrudimento sulla suscettibilità allo attacco per vaiolatura dell'acciaio AISI 304 L deformato per trafilatura, ed ossidato superficialmente a diverse temperature. Superficie esposta perpendicolare alla direzione di deformazione. (c.t.) = ciclaggio termico: a ≈ 150 °C per ≈ 20' e successivamente a ≈ 300 °C per ≈ 10'.

e rispettivamente per superficie L e T, la densità delle vaiolature, ottenute nelle condizioni di attacco con soluzione glicero-etanolica di $FeCl_3 + AlCl_3 + LiCl$ precendentemente precisate, in relazione al variare del grado di incrudimento e della temperatura di ossidazione superficiale del materiale (indicata quest'ultima accanto alle diverse curve: 25, 150 e 300 °C). Come si può osservare, l'influenza del grado di incrudimento è praticamente nulla, salvo che per il caso di superfici T ossidate a 25 °C, sulle quali si ha una indubbia crescita della densità delle vaiolature al crescere del grado di incrudimento. Per quanto concerne l'influenza della temperatura di ossidazione, il quadro fenomenologico già rilevato da Bianchi e collaboratori (2, 3, 7) nel caso di assenza di deformazione plastica a freddo (vale a dire la presenza di un massimo nella suscettibilità all'attacco per vaiolatura per temperature di ossidazione intorno ai 300 °C) risulta quindi estensibile anche ai materiali variamente incruditi.

Le modalità dell'ossidazione superficiale (comunque effettuata in corrente di aria secca) sono state anche variate rispetto a quanto precisato alla fine del paragrafo 2 d, nel senso di considerare veri e propri ciclaggi termici con diversi tempi di permanenza a diverse temperature, simulando con ciò diverse leggi di riscaldamento del campione nel corso dell'ossidazione stessa.

Alcuni risultati preliminari di queste prove, ancora in corso di svolgimento sistematico, sono illustrati nelle stesse figure 12 e 13. Se il ciclaggio termico cui è sottoposto il campione durante l'ossidazione superficiale implica una permanenza relativamente breve (ad es. dell'ordine di 10' o inferiore) ad una temperatura compresa nell'intervallo 250 ÷ 300 °C, preceduta da una permanenza sufficientemente lunga (ad es. dell'ordine di 20' o maggiore) ad una temperatura sensibilmente inferiore (ad es. 150 °C), la suscettibilità all'attacco per vaiolatura non appare molto superiore a quella manifestata dal campione ossidato isotermicamente alla temperatura inferiore (150 °C), indipendentemente dal valore del grado di incrudimento (curva indicata con (c.t.) in fig. 13). Se viceversa la legge di riscaldamento del campione durante l'ossidazione comporta una più lunga permanenza (ad es. dell'ordine di 20') alla temperatura finale tra 250 e 300 °C, raggiunta dopo una più breve permanenza (ad es. dell'ordine di 10') alla temperatura inferiore (150 °C), si riscontra un effetto della variazione del grado di incrudimento nel senso che ad un suo aumento dallo 0 % al 50 % corrisponde (curva indicata con (c.t.) in fig. 12) una crescita della densità delle vaiolature da valori di poco superiori a quelli ottenuti su campioni ossidati isotermicamente alla temperatura inferiore (150 °C) fino a valori prossimi invece a quelli ottenuti quando l'ossidazione sia effettuata isotermicamente alla temperatura più elevata (tra 250 e 300 °C).

Inoltre, man mano che si allunga il tempo di permanenza alla temperatura più elevata (300 °C) relativamente a quello di permanenza alla temperatura più bassa (150 °C), la densità delle vaiolature tende ad aumentare fino ai valori massimi in corrispondenza a valori del grado di incrudimento sempre inferiori, per cui la curva contrassegnata con (c.t.) in fig. 12 tende via via a portarsi a coincidere con quella pressochè orizzontale corrispondente all'ossidazione effettuata isotermicamente alla temperatura più elevata.

Con riferimento alle condizioni di ossidazione per le quali si è riscontrata una influenza del grado di incrudimento sulla densità delle vaiolature (e cioè per l'ossi-

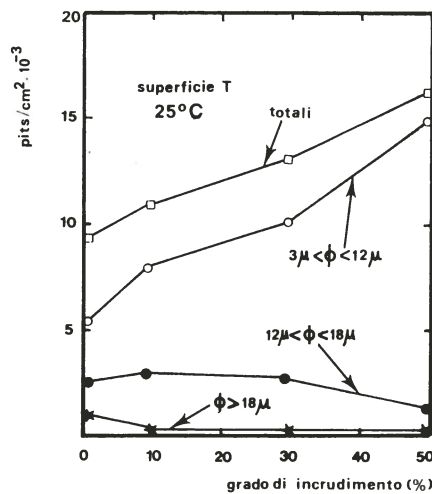


Fig. 14 - Influenza del grado di incrudimento sulla distribuzione delle vaiolature secondo il diametro equivalente ϕ , su acciaio AISI 304 L trafilato ed ossidato superficialmente a 25 °C. Superficie esposta perpendicolare alla direzione di deformazione.

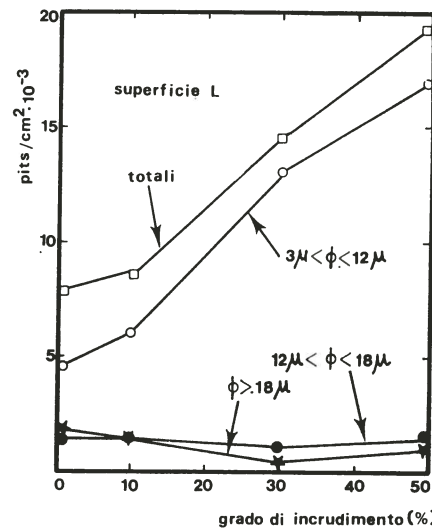


Fig. 15 - Influenza del grado di incrudimento sulla distribuzione delle vaiolature secondo il diametro equivalente ϕ , su acciaio AISI 304 L trafilato ed ossidato superficialmente con la legge di riscaldamento relativa alla curva (c.t.) di fig. 12. Superficie esposta parallela alla direzione di deformazione.

dazione a 25 °C di superfici T e per l'ossidazione di superfici L effettuata con la legge di riscaldamento relativa alla curva (c.t.) di fig. 12), nelle figure 14 e 15 è riportata anche la distribuzione delle vaiolature stesse secondo il diametro equivalente ϕ . E' così possibile osservare che l'aumento della densità delle vaiolature che si ha al crescere del grado di incrudimento nelle suddette condizioni riguarda solamente le vaiolature di minori dimensioni.

Per quanto riguarda gli aspetti più strettamente morfologici, le vaiolature più frequentemente riscontrate, in tutte le condizioni, sono quelle poligonali (esagonali, pentagonali e quadrate) irregolari.

La ripartizione delle vaiolature sulla superficie attaccata è in genere casuale; tuttavia, soprattutto nei campioni a più elevato grado di incrudimento, si osservano anche delle vaiolature allineate lungo le linee di scorrimento.

Infine, nelle tabelle I e II si riassumono i risultati relativi ai coefficienti di trasferimento anodico e catodico ($\alpha_a = 2,3 RT/Fb_a$ ed $\alpha_c = 2,3 RT/Fb_c$, essendo b_a e b_c le pendenze delle rispettive rette di Tafel) relativamente al sistema redox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ su materiale variamente incrudito mediante trafilatura e ossidato superficialmente a diverse temperature.

Tali risultati, come appare dall'ultima colonna delle stesse tabelle, sono correlati, secondo quanto proposto da

Bianchi e collaboratori (2, 3, 7), al tipo di conducibilità p od n dell'ossido superficiale, a seconda che sia: $\alpha_a \geq 0,4$ ed $\alpha_a > \alpha_c$ od invece: $\alpha_a < 0,4$ ed $\alpha_a \leq \alpha_c$.*

Su superfici longitudinali, caso al quale si riferiscono i risultati in tab. I, si ha che l'ossidazione a temperature da quella ambiente fino a 200 °C del materiale variamente incrudito dà sempre luogo a film semiconduttori dotati di conducibilità di tipo p. Corrispondentemente (fig. 12) la suscettibilità alla vaiolatura è modesta, e non è praticamente influenzata dalle circostanze prese in esame, e cioè temperatura di ossidazione e grado di incrudimento.

Viceversa, gli ossidi formati a 250 e 300 °C risultano sempre di tipo n. A ciò fa riscontro (fig. 12) una più elevata suscettibilità all'attacco per vaiolatura, la quale ancora non è praticamente influenzata dal grado di incrudimento.

Se l'ossidazione è effettuata con la legge di riscaldamento relativa alla curva (c.t.) di fig. 12 (a ≈ 150 °C per $\approx 10'$ e successivamente a ≈ 300 °C per $\approx 20'$), alla quale corrisponde invece un marcato aumento della suscettibilità all'attacco per vaiolatura al crescere del grado di incrudimento; si ha anche, al crescere del grado di incrudimento stesso, la conversione p \rightarrow n del tipo di conducibilità degli ossidi superficiali.

Sulle superfici trasversali (tab. II) si ha ancora che gli ossidi formati a 250 e 300 °C sono sempre di tipo n e quelli formati a 150 e 200 °C sempre di tipo p. Invece, per gli ossidi formati a 25 °C si ha una conversione di comportamento, dal tipo p al tipo n, al crescere del grado di incrudimento, corrispondentemente all'aumento della suscettibilità all'attacco per vaiolatura (fig. 13).

Se l'ossidazione è effettuata con le modalità relative alla curva (c.t.) di fig. 13 (riscaldamento a ≈ 150 °C per $\approx 20'$ e successivamente a ≈ 300 °C per $\approx 10'$), si ha bassa suscettibilità all'attacco per vaiolatura e conducibilità degli ossidi superficiali sempre di tipo p.

4 - Discussione dei risultati

Pur convenendo di dover rinviare un più completo inquadramento ed una discussione più approfondita dei risultati a dopo che sarà stata completata l'intera serie di esperienze programmata, la quale prevede, oltre che l'esame dei diversi tipi di deformazione plastica a freddo, anche appropriate indagini strutturali sui campioni deformati, sembra tuttavia fin d'ora lecito, per quanto concerne l'influenza sulla resistenza alla corrosione generalizzata, in condizioni di materiale attivo, del grado di incrudimento e della orientazione della superficie esposta rispetto alla direzione di deformazione, confermare l'ipotesi, in precedenza da noi già avanzata (1), che tale influenza si espliciti essenzialmente tramite una diminuzione di sovratensione nel processo catodico di sviluppo di idrogeno, risultando praticamente invariata, al variare dei fattori suddetti, la sovratensione anodica di dissoluzione del materiale metallico.

A tale riguardo, è noto che gli effetti « strutturali » indotti dalla deformazione plastica a freddo (nel nostro caso, ripetiamo, trattasi di trafilatura e di deformazione per trazione) sono duplici: da un lato un orientamento preferenziale dei grani cristallini lungo la direzione di deformazione e dall'altro una esaltazione del numero di

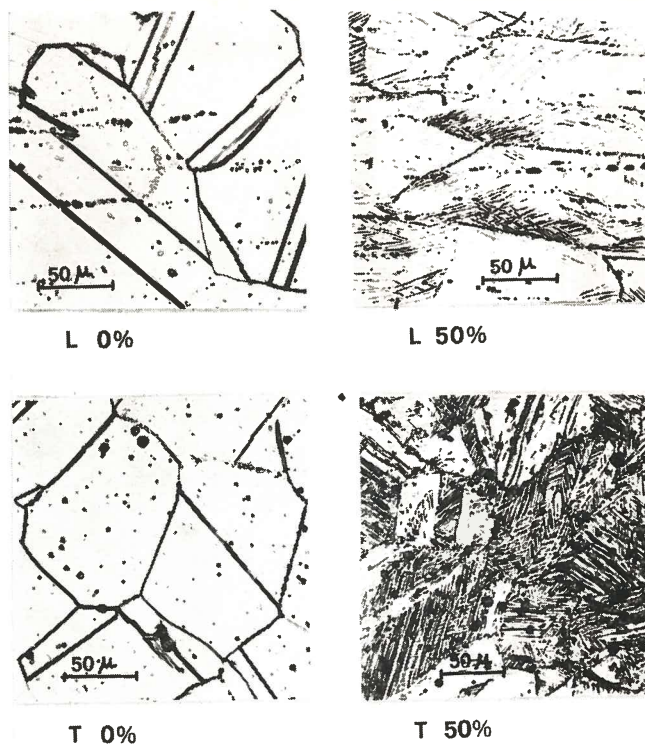


Fig. 16 - Effetti strutturali della trafilatura in dipendenza del grado di incrudimento e dell'orientazione della superficie (parallela o perpendicolare) rispetto alla direzione di deformazione. Materiale: acciaio AISI 304 L. Attacco anodico in soluzione satura di acido ossalico, ad 1 A/cm², 25 °C, per 30".

TABELLA II - Comportamento elettrochimico e tipo di conducibilità — p od n — dell'ossido superficiale formato a diverse temperature su acciaio AISI 304 L variamente incrudito mediante trafilatura. Superficie perpendicolare alla direzione di deformazione. (c.t.)=ciclaggio termico.

Temperatura di ossidazione (°C)	Grado di incrudimento (%)	$\alpha_a = \frac{2,3}{RT/Fb_a}$	$\alpha_c = \frac{2,3}{RT/Fb_c}$	Tipo di conducibilità dell'ossido superficiale
25	0	0,50	0,27	p
	10	0,60	0,25	p
	30	0,26	0,26	n
	50	0,20	0,26	n
150	0	0,48	0,21	p
	10	0,47	0,23	p
	30	0,46	0,25	p
	50	0,47	0,18	p
200	0	0,48	0,30	p
	10	0,55	0,32	p
	30	0,50	0,31	p
	50	0,53	0,29	p
250	0	0,40	0,42	n
	10	0,34	0,34	n
	30	0,36	0,36	n
	50	0,39	0,39	n
300	0	0,26	0,23	n
	10	0,29	0,17	n
	30	0,27	0,21	n
	50	0,25	0,30	n
c.t.	0	0,58	0,36	p
$\approx 20'$ a ≈ 150 °C	10	0,51	0,29	p
+	30	0,54	0,37	p
$\approx 10'$ a ≈ 300 °C	50	0,48	0,35	p

* Per una discussione critica in merito a tale correlazione, vedasi anche riferimento bibliografico (10).

difetti superficiali connessa essenzialmente con lo scorrimento relativo dei piani atomici (linee e bande di scorrimento). Entrambi tali effetti sono di entità crescente al crescere del grado di incrudimento; inoltre, con riferimento ad esempio al caso di deformazione mediante trafilatura, il secondo effetto risulta molto più marcato sulle superfici perpendicolari alla direzione di trafilatura che non su quelle parallele.

Ciò può essere evidenziato con i metodi dell'analisi metallografica, come è illustrato in fig. 16.

Quindi, le diminuzioni della sovratensione di idrogeno che si riscontrano sul materiale trafilato o deformato per trazione, in dipendenza del grado di incrudimento e dell'orientazione della superficie rispetto alla direzione di deformazione, potrebbero a priori derivare da entrambi gli effetti « strutturali » della deformazione sopra descritti, con un peso quantitativo del primo effetto che potrà essere precisato solo dopo la determinazione, mediante i raggi X, del grado di tessitura fibrosa. Tuttavia i valori delle variazioni risultanti di sovratensione in gioco nelle nostre esperienze, se confrontati con le differenze di sovratensione di idrogeno fra le diverse facce di monocristalli di acciaio inossidabile austenitico messe in luce da misure pure effettuate in questo Istituto (11), fanno propendere per una influenza più marcata del secondo effetto, quello cioè relativo all'aumento del numero e della entità dei difetti superficiali, con conseguente aumento anche del numero di centri attivi che catalizzano il processo di sviluppo di idrogeno.

Risultati preliminari relativi all'AISI 304 L trafilato indicano un orientamento preferenziale dei grani lungo l'asse $\langle 111 \rangle$, al quale peraltro corrispondono i valori più elevati della sovratensione di idrogeno (11). Ciò evidentemente rafforza la validità dell'ipotesi prospettata.

Passando ora alla discussione del comportamento dell'acciaio AISI 304 L all'attacco per vaiolatura, si deve anzitutto osservare che risulta sostanzialmente verificata la correlazione, proposta da Bianchi e collaboratori (2, 3, 7), fra proprietà elettroniche e quindi natura difettiva degli ossidi superficiali e suscettibilità a questo tipo di attacco, nel senso che quando gli ossidi superficiali sono di tipo n, corrispondentemente alla presenza di vacanze di ossigeno, si ha una maggior suscettibilità (secondo Bianchi connessa con la possibilità di migrazione degli anioni cloridrici attraverso l'ossido stesso); mentre gli ossidi superficiali di tipo p, corrispondentemente alla presenza di vacanze di metallo, sono più protettivi.

Inoltre, il grado di incrudimento del sottostante materiale non appare influenzare sensibilmente la struttura difettiva di equilibrio del reticolo dell'ossido formato in determinate condizioni di temperatura e di composizione dell'atmosfera ossidante.

Viceversa, i risultati delle prove di ciclaggio termico stanno ad indicare che il grado di incrudimento influenza la cinetica di trasformazione della struttura difettiva dell'ossido, e quindi la velocità della conversione $p \rightarrow n$ del tipo di conducibilità, al variare delle condizioni di ossidazione. Mentre cioè in assenza di incrudimento i riequilibramenti della struttura difettiva avvengono in tempi molto prolungati, dell'ordine delle ore e anche delle decine di ore (v. anche risultati di Bianchi e collaboratori in (2, 3, 7)); per materiali fortemente incruditi possono bastare anche tempi dell'ordine dei minuti.

E' appena il caso di sottolineare i riflessi pratici di questa constatazione, nei confronti di operazioni (saldatura, piegatura, operazioni di montaggio, ecc.) o di variazioni delle condizioni di esercizio che implicano

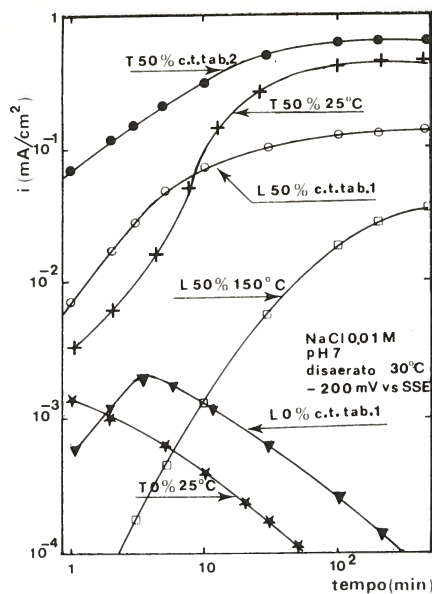


Fig. 17 - Correnti anodiche circolanti in condizioni potenziostatiche in campo passivo per l'acciaio AISI 304 L trafilato e ossidato superficialmente a diverse temperature, in soluzione di NaCl. c.t. tab. I = ciclaggio termico descritto in tab. I e in fig 12 (a $\approx 150^\circ\text{C}$ per $\approx 10'$ e successivamente a $\approx 300^\circ\text{C}$ per $\approx 20'$). c.t. tab. II = ciclaggio termico descritto in tab. II e in fig 13 (a $\approx 150^\circ\text{C}$ per $\approx 20'$ e successivamente a $\approx 300^\circ\text{C}$ per $\approx 10'$).

riscaldamento del materiale, anche se per tempi relativamente brevi: la suscettibilità all'attacco per vaiolatura può risultare notevolmente accresciuta, soprattutto in corrispondenza alle zone più incrudite.

Peraltro, alcuni aspetti del comportamento osservato, come ad es. la conversione $p \rightarrow n$ del tipo di conducibilità che apparentemente si riscontra al crescere del grado di incrudimento nel caso degli ossidi formati a 25°C su superfici perpendicolari alla direzione di trafilatura ed il corrispondente aumento della densità di vaiolature, mostrano che, in generale, devono essere prese in considerazione anche altre circostanze, oltre alla natura difettiva dell'ossido, quali ad es. la presenza di discontinuità microscopiche nel film di ossido stesso (12), le inclusioni affioranti, ecc.

A conferma di ciò stanno anche alcuni risultati, illustrati in fig. 17, di misure potenziostatiche effettuate in soluzione di NaCl su campioni di acciaio AISI 304 L trafilato e ossidato a diverse temperature: la corrente anodica circolante in condizioni potenziostatiche in campo passivo (ad es. a -200 mV vs. SSE) presenta cioè un andamento crescente o decrescente nel tempo in dipendenza, oltre che del tipo n o p della conducibilità dell'ossido (2), anche del valore più o meno elevato del grado di incrudimento.

Così ad es. tale corrente è crescente nel caso delle sezioni parallele alla direzione di trafilatura ossidate a 150°C , per il valore 50% del grado di incrudimento, anche se, secondo i risultati della tab. I, la conducibilità dell'ossido in queste condizioni è di tipo p (per cui la corrente dovrebbe essere decrescente nel tempo). Analogamente aumenta la corrente nel caso di sezioni T ossidate con le modalità relative alla curva (c.t.) di fig. 13 e di tab. II (riscaldamento a $\approx 150^\circ\text{C}$ per $\approx 20'$ e successivamente a $\approx 300^\circ\text{C}$ per $\approx 10'$), quando il materiale sottostante sia fortemente incrudito (50%), anche se, pure in questo caso (tab. II), la conducibilità dello ossido è di tipo p.

Concludendo, noi riteniamo che sia necessario ancora un lungo lavoro sistematico prima che si possano risolvere i molti problemi aperti relativi alla nucleazione della corrosione per pitting su acciai inossidabili austenitici; come pure riteniamo, anche alla luce di risultati

ottenuti, che sia necessaria l'acquisizione di un più sicuro fondamento (anche per comparazione con i risultati ottenuti con altri metodi, ad esempio quello, di recente applicazione a queste indagini, dei cosiddetti « foto-potenziali » (13, 14)) del metodo elettrochimico utilizzato per individuare il tipo di conducibilità degli ossidi superficiali.

Infine, come ultima considerazione, facciamo rilevare come la necessità di ampliare l'indagine prendendo in esame altri tipi di deformazione a freddo oltre a quella indotta per trafilatura e per trazione, nonché gli effetti di lavorazione a caldo, derivi anche dalla constatazione, relativa a tutti i risultati esposti e quindi a tutti gli aspetti da noi studiati della corrosione generalizzata o localizzata dell'acciaio AISI 304 L, di una diversità di comportamento delle superfici diversamente orientate rispetto alla direzione di deformazione, anche per grado di incrudimento dello 0 %.

Ciò ovviamente non può essere spiegato se non con una influenza delle operazioni subite dal provino anche indipendentemente da quelle di trafilatura a freddo o di deformazione per trazione, influenza non cancellata dal trattamento di solubilizzazione descritto nel paragrafo 2 a.

Bibliografia

1. W. NICODEMI, P. PEDEFERRI, D. SINIGAGLIA - *La Metallurgia Italiana* 63, 23 (1971).
2. G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA, S. TORCHIO - *La Metallurgia Italiana* 62, Atti, Notizie A.I.M. 25, 106 (1970).
3. G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA, S. TORCHIO - *Proceedings of the 4th International Congress on Metallic Corrosion*, Amsterdam, 1969; NACE, Houston, 1972, p. 614.
4. M. STERN, A. L. GEARY - *J. Electrochem. Soc.* 104, 56 (1957).
5. L. TROSELIOUS - *Jernkont. Ann.* 155, 27 (1971).
6. G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA, S. TORCHIO - *Corrosion Science* 10, 19 (1970).
7. G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA, S. TORCHIO - *Corrosion Science* 12, 495 (1972).
8. B. MAZZA, S. MEACCI, P. PEDEFERRI, D. SINIGAGLIA, C. ANNOVAZZI - Rapporto Interno n. 4, C.N.R., Centro di studio sui processi elettrochimici, Milano, 1971.
9. G. BIANCHI, S. TORCHIO - *La Metallurgia Italiana* 62, 261 (1970).
10. L. PERALDO BICELLI - Rapporti Interni n. 12 e 13, C.N.R., Centro di studio sui processi elettrochimici, Milano, 1972.
11. A. LA VECCHIA, L. PERALDO BICELLI, C. ROMAGNANI - *Annali di Chimica* 62, 489 (1972).
12. K. J. VETTER, H. H. STREHLOW - Comunicazione presentata al 5° Congresso Internazionale sulla Corrosione dei Metalli, Tokyo, 21-27 Maggio 1971.
13. E. K. OSHE, L. L. ROZENFELD - *Zashch. Metall.* 5, 524 (1969).
14. G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, G. P. BOLOGNESI, G. BRUNORO - *Corrosion (Traitements, Protection, Finition)* 19, 439 (1971).