

Resistenza a corrosione per pitting e resistenza meccanica di tubi in 441 utilizzati per la produzione di scambiatori di calore nelle caldaie a condensazione

A. Viceré, P. Forcellese, M. Rossi, L. Amicucci, P. Ferretti, T. Bellezze

In questo lavoro è stata studiata la resistenza a corrosione per pitting e la resistenza meccanica di tubi in acciaio inossidabile tipo 441 impiegati per la produzione di scambiatori di calore "a spirale" per caldaie a condensazione. I campioni esaminati sono stati ricavati da tubi non trattati e da tubi sottoposti a ricottura in linea alle temperature di 700, 800 e 900 °C. La corrosione per pitting è stata valutata attraverso curve anodiche potenziodinamiche cicliche in una cella elettrochimica a tre elettrodi contenente una soluzione acquosa di NaCl a temperatura ambiente e con concentrazione di cloruri di 0,05% in peso. La resistenza meccanica è stata valutata attraverso prove di trazione dei tubi rettilinei. I risultati sperimentali evidenziano che la resistenza a corrosione localizzata è migliore nell'acciaio ricotto all'aumentare della temperatura di ricottura, mentre dalle prove di trazione si è osservato un aumento della duttilità del materiale, soprattutto alle temperature più elevate.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO INOSSIDABILE, CORROSIONE LOCALIZZATA, RESISTENZA MECCANICA, CURVE ANODICHE POTENZIODINAMICHE CICLICHE, TRATTAMENTO DI RICOTTURA

INTRODUZIONE

L'acciaio tipo 441 è un acciaio inossidabile ferritico con elevato tenore di cromo che presenta buone caratteristiche in termini di resistenza a corrosione, resistenza meccanica, formabilità e saldatura. La quasi assenza di nichel nella composizione del 441 rende questo materiale un'ottima alternativa agli acciai austenitici come AISI 304 e AISI 316, poiché il costo di produzione è inferiore e presenta migliori caratteristiche in termini di resistenza a corrosione sotto sforzo in ambienti contenenti cloruri, quando la temperatura è maggiore di 50-60°C [1].

La resistenza a corrosione per pitting dell'acciaio inossidabile è determinata prevalentemente dalla composizione chimica e anche dalla finitura superficiale del materiale, come si riscontra in molte applicazioni [2]. L'elevato tenore di cromo garantisce una buona stabilità del film di passivazione che protegge la superficie del materiale dalla corrosione localizzata [3-5].

L'obiettivo di questo studio è stato quello di caratterizzare la resistenza a corrosione per pitting e la resistenza meccanica di tubi in acciaio inossidabile tipo 441, utilizzati per la produzione di scambiatori di calore in caldaie

A. Viceré, P. Forcellese, T. Bellezze

Università Politecnica delle Marche, Ancona

M. Rossi, L. Amicucci, P. Ferretti

Valmex, Lucrezia di Cartoceto (PU)

a condensazione. Essi sono prodotti per curvatura della lamiera e saldatura longitudinale, a cui segue un processo di ricottura in linea, utile a eliminare le tensioni interne apportate da queste operazioni industriali. Successivamente, per calandratura i tubi assumono una sezione pressoché ovale e vengono ulteriormente lavorati meccanicamente per realizzare gli scambiatori di calore "a spirale" che vengono montati nelle caldaie a condensazione. Dai tubi rettilinei ricotti e calandrati, sono stati ricavati degli opportuni campioni per l'esecuzione delle prove meccaniche e dei campioni rettangolari per le prove di corrosione. Per confronto, sono stati esaminati gli stessi tubi che non hanno subito alcun trattamento di ricottura.

PARTE SPERIMENTALE

L'acciaio ferritico tipo 441 con cui è stato effettuato questo studio aveva la composizione riportata in Tab. 1, così come fornita dal produttore. Il materiale presentava in particolare contenuti di cromo intorno al 18% e di titanio e niobio inferiori rispettivamente a 0,6 e 1%, risultando così conforme con quanto riportato in letteratura [6]. Questi elementi sono utili a migliorare la resistenza a corrosione localizzata del materiale esaminato [6,7].

Tab.1 -Composizione chimica dell'acciaio 441 (% in peso) – Chemical composition of steel 441 (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Nb
0,02	0,49	0,45	0,03	-	17,80	0,14	0,38

Le analisi elettrochimiche sono state effettuate su lamierini di dimensioni 20x20 mm, ricavati dai tubi calandrati in 441 con finitura 2B, non ricotti e ricotti a 700, 800 e 900°C. Di questi lamierini è stato analizzato il lato corrispondente all'interno dei tubi, dove scorre l'acqua riscaldata dalla caldaia.

La resistenza a corrosione localizzata è stata valutata attraverso curve anodiche potenziodinamiche cicliche registrate con un potenziostato Gamry Interface 1010E, utilizzando una cella elettrochimica composta da tre elettrodi: un elettrodo di lavoro costituito dal lamierino in 441, un contro elettrodo in titanio attivato e un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE, 0,241 V vs SHE). L'elettrodo di lavoro è stato collegato al potenziostato tramite un cavo elettrico e, mediante l'applicazione di un nastro isolante protettivo, sul quale è stato precedentemente realizzato un foro circolare, è stata lasciata una superficie esposta di 0,79 cm². Prima di essere analizzati, i campioni sono stati puliti con n-esano. Le analisi sono state condotte in una soluzione elettrolitica di NaCl a temperatura ambiente e avente una concentrazione in peso di Cl⁻ pari allo 0,05%.

Gli scambiatori di calore utilizzano acqua proveniente

dalla rete idrica, con concentrazione di cloruri comunemente inferiore a 0,05% e hanno una temperatura di esercizio di 60-80 °C. La soluzione di prova è stata scelta pertanto per stimolare la corrosione per pitting, in modo da avvicinarsi alle condizioni di esercizio delle caldaie, pur effettuando le polarizzazioni anodiche cicliche a temperatura ambiente.

Le curve anodiche sono state ottenute con una velocità di scansione di 0,166 mV s⁻¹ partendo da un potenziale 30 mV più negativo rispetto al potenziale di corrosione registrato per ciascun elettrodo di lavoro. La scansione è stata invertita al raggiungimento della soglia di densità di corrente fissata a 0,01 mA cm⁻² e il potenziale è stato diminuito fino a quando non è stata ristabilita la condizione di passività del materiale [2,8,9].

In seguito alle prove elettrochimiche, è stata effettuata un'analisi al microscopio ottico su ogni campione per verificare la presenza di attacchi localizzati per pitting ed escludere eventuali attacchi per corrosione interstiziale in corrispondenza del bordo del nastro protettivo. Per brevità queste foto non sono mostrate. Nel caso in cui fosse stata rilevata la corrosione interstiziale, la prova veniva scartata.

Per ogni tipologia di campione sono state registrate almeno tre curve di polarizzazione dalle quali sono state ricavate le medie e le deviazioni standard del potenziale di libera corrosione (E_{cor}), del potenziale di pitting (E_{pit}) e del potenziale di protezione (E_{prot}), secondo quanto viene illustrato in precedenti lavori [2,8,9]. Nello specifico, E_{pit} è stato determinato come il potenziale per il quale la densità di corrente anodica aumenta rapidamente al di sopra della densità di corrente del tratto passivo. E_{prot} è stato determinato considerando il tratto di ritorno della curva anodica ciclica, in corrispondenza del raggiungimento di valori di densità di corrente di passivazione.

Per verificare l'efficacia dei trattamenti di ricottura eseguiti, sono state effettuate delle prove di resistenza meccanica mediante prove di trazione svolte con una macchina universale di prova elettromeccanica A006 (TC50) – LGB Testing Equipment. Le prove di trazione sono state eseguite su spezzoni di tubo calandrato di lunghezza totale pari a 30 cm. Prima delle analisi, entrambe le estremità di ogni campione sono state schiacciate per una lunghezza

pari a 5 cm per ogni lato, in modo da consentire un buon afferraggio degli stessi nella macchina di prova. Per ogni tipologia di campione sono state effettuate almeno cinque prove di trazione dalle quali sono state ricavate le medie e le deviazioni standard del carico di rottura e dell'allungamento percentuale a rottura (A%).

RISULTATI E DISCUSSIONE

I potenziali caratteristici ottenuti dalle prove elettrochimiche consentono di definire i due intervalli di passività perfetta e di passività imperfetta, tipici delle curve potenziometriche cicliche, che caratterizzano un materiale a comportamento passivo [2,8,9]. Come evidenziato in Fig. 1, la zona di passività perfetta individuata tra E_{cor} ed E_{prot} subisce un aumento significativo soltanto nei campioni ricotti a 900 °C ed è pressoché identica negli altri campioni. Per quanto riguarda la zona di passività imperfetta individuata tra E_{prot} ed E_{pit} rimane all'incirca invariata indipendentemente dal trattamento termico subito dai campioni analizzati.

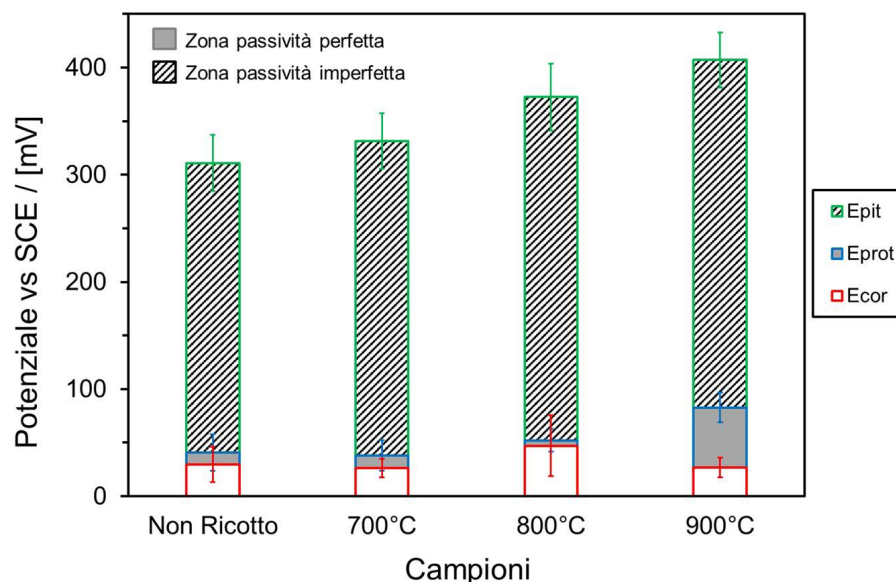


Fig.1 - Potenziale di libera corrosione (E_{cor}), potenziale di pitting (E_{pit}) e potenziale di protezione (E_{prot}) calcolati come media e deviazione standard per ogni tipologia di campione. In figura sono evidenziate le zone di passività perfetta e imperfetta, individuate da questi potenziali / Corrosion potential (E_{cor}), pitting potential (E_{pit}) and protection potential (E_{prot}) obtained as average and standard deviation for each type of sample. Perfect and imperfect passivity regions are given by these potentials.

Le analisi elettrochimiche evidenziano un leggero andamento crescente dei potenziali E_{pit} ed E_{prot} , in particolare per il campione ricotto a 900 °C, che indica una minore suscettibilità alla corrosione localizzata all'aumentare della temperatura di ricottura della lega 441. Infatti, è possibile ottenere un miglioramento della resistenza a corrosione di acciai ferritici attraverso un trattamento termico di ricottura del materiale. Tale fenomeno è dovuto alla ridistribuzione omogenea per diffusione del cromo, dopo che il materiale è stato sottoposto a lavorazione mecca-

nica [6]. La ricottura deve essere effettuata per il 441 tra 850 e 930 °C [6], temperature alle quali si è osservato un aumento di E_{pit} (Fig. 1).

L'efficacia del trattamento di ricottura emerge dai risultati delle prove meccaniche riportati in Fig. 2, in cui è possibile osservare un andamento significativamente decrescente del carico di rottura e crescente di A%. Quest'ultimo indica una maggiore duttilità dei campioni trattati a 800 e 900°C, rispetto al campione non ricotto.

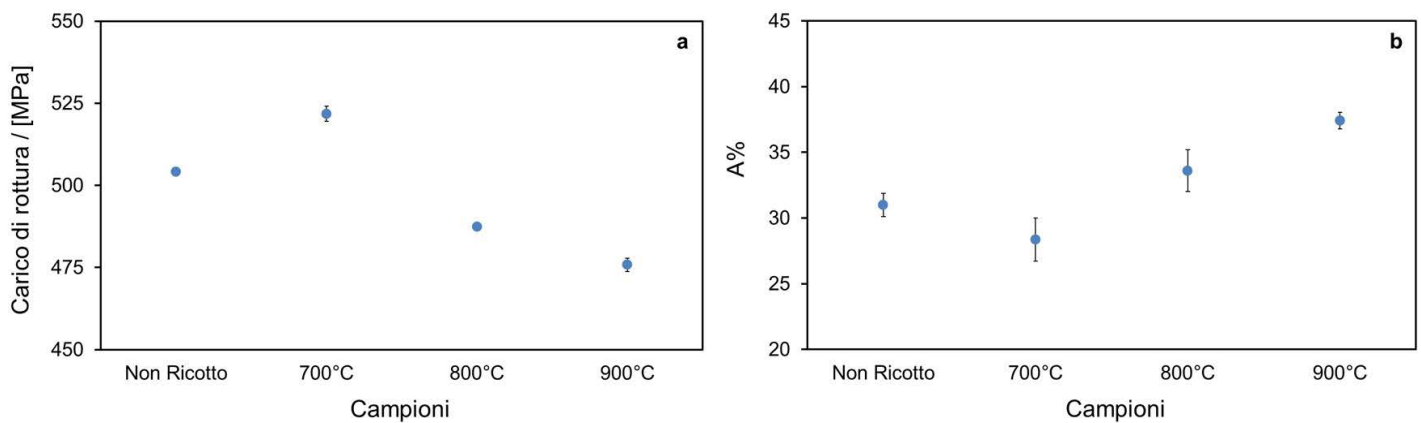


Fig.2 - Carico di rottura (a) e allungamento a rottura A% (b) calcolati come media e deviazione standard per ogni tipologia di campione / Ultimate tensile strength (a) and elongation at break A% (b) calculated as average and standard deviation for each type of sample.

I valori medi del carico di rottura e di A% registrati per il campione ricotto a 700 °C sono inaspettati, poiché sono rispettivamente più alto e più basso del valore di riferimento relativo al campione non ricotto. Una possibile spiegazione può essere ricercata nella presenza di precipitati intermetallici a base di Nb (Tab. 1), presenti nell'acciaio inossidabile 441 alle temperature di ricottura più basse [7,10], i quali non favoriscono la deformazione plastica del metallo studiato.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata studiata l'efficacia del trattamento di ricottura di tubi in acciaio inossidabile ferritico tipo 441, utilizzati per la produzione industriale di scambiatori di calore "a spirale" montati all'interno di caldaie a condensazione. Tale trattamento viene effettuato in linea, dopo l'ottenimento del tubo dalla lamiera. Lo studio è stato effettuato sia in termini di resistenza a corrosione localizzata che di resistenza meccanica di tubi non trattati termicamente, per confronto, e di tubi ricotti alle temperature di

700, 800 e 900 °C.

Considerando che questo acciaio ferritico dovrebbe essere processato con trattamenti di ricottura nell'intervallo di temperatura tra 850 e 930 °C, i risultati hanno mostrato che i trattamenti termici effettuati alle temperature di 800 e 900 °C hanno permesso in effetti di ottenere un andamento crescente della resistenza a corrosione localizzata di questo materiale. Inoltre, le prove meccaniche hanno mostrato che tali temperature sono quelle adeguate ad aumentare la duttilità dell'acciaio, portando il carico di rottura e l'allungamento a rottura rispettivamente a valori più bassi e più alti rispetto all'acciaio non ricotto. Si è infine osservato che con il trattamento di ricottura a 700 °C il materiale mostra inaspettatamente un carico di rottura più elevato e un allungamento percentuale a rottura più basso di quelli corrispondenti al materiale non ricotto per la possibile presenza di fattori, come la presenza di precipitati intermetallici, che ne limitano la deformazione plastica e quindi la duttilità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Pedferri, Corrosione e protezione dei materiali metallici Vol. 2. Milano: Polipress; 2012.
- [2] T. Bellezze, A. Viceré, G. Giuliani, E. Sorrentino, G. Roventi, *Metals* 2018; 8(4): Article N. 244.
- [3] C.-O.A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 2003; 48: 1093-1104.
- [4] A.I. Asphahani, *Metal Handbook Vol.13, 9th. Ed.* Materials Park, OH, USA: ASM International; 1987.
- [5] *Stainless Steel - ASM Specialty Handbook.* Materials Park, OH, USA: ASM International; 1994.
- [6] M. Boniardi, C. Casaroli, *Gli acciai inossidabili.* Milano: Politecnico di Milano; 2014.
- [7] M.P. Sello, W.E. Stumpf, *Mat. Sci. Eng. A* 2010; 527: 5194-5202.
- [8] T. Bellezze, A.M. Quaranta, G. Roventi, R. Fratesi, *Mater. Corros.* 2008; 59: 727-731.
- [9] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, R. Fratesi, *Corros. Sci.* 2018; 130: 113-125.
- [10] D.J. Powell, R. Pilkington, D.A. Miller, *Acta Metall.* 1988; 36: 713-724.

Pitting corrosion and mechanical resistance of 441 stainless steel pipes used in the production of condensing boilers

In this work, pitting corrosion resistance and mechanical tensile strength were evaluated for type 441 stainless steel pipes used to produce "spiral"-shaped heat exchangers for condensing boilers. Samples were obtained from untreated pipes and in-line annealing treated pipes at temperatures of 700, 800 and 900 °C. Pitting corrosion resistance was evaluated by cyclic potentiodynamic anodic curves in a three-electrodes electrochemical cell containing an aqueous solution of NaCl at room temperature and having a chloride concentration of 0.05 wt%. Mechanical tensile strength was evaluated by means of tests carried out on straight tubes. Electrochemical experimental results show that localized corrosion resistance is higher in annealed stainless steel as the treatment temperature increases. The tensile tests confirmed that an increase of 441 ductility has been observed, especially at high temperatures.

KEYWORDS: STAINLESS STEEL, LOCALIZED CORROSION, MECHANICAL TENSILE STRENGTH, CYCLIC POTENTIODYNAMIC ANODIC CURVES, ANNEALING TREATMENT.