

# Corrosione ad alta temperatura di materiali metallici in atmosfera umida di gas acidi e in presenza di sali fusi

B. Sacchi, E. Sivieri

*Il problema mondiale dell'inquinamento ha rilanciato in questi ultimi anni gli impianti per l'incenerimento controllato dei rifiuti solidi urbani (RSU) in grado di smaltire in modo "pulito" notevoli quantità di rifiuti e di produrre contemporaneamente energia a costo ridotto. La tecnologia industriale e i vari studi delle condizioni di esercizio hanno portato ad un forte incremento della resa dei nuovi impianti, ma ci sono problemi ancora irrisolti dovuti alla complessa natura dei rifiuti, al loro potere calorifico ed all'ambiente chimico-fisico che la combustione realizza. Scopo del presente lavoro è stato lo studio del comportamento di tre materiali metallici in atmosfera gassosa ed in presenza di sali fusi, condizioni analoghe a quelle che si realizzano in esercizio in un moderno inceneritore di RSU. È stato studiato il comportamento di COA 2S, un semplice acciaio al carbonio, di AISI 304 e di SAF 2304, acciaio austenoferritico. I risultati ottenuti hanno permesso di confermare anche in questo ambiente la buona resistenza a corrosione dell'acciaio austenoferritico, addirittura superiore a quella del più noto e diffuso AISI 304 e tale da poter ipotizzare un suo proficuo impiego quale materiale da costruzione, nonostante il costo, attualmente più alto.*

## INTRODUZIONE

Storicamente lo smaltimento dei rifiuti ha sempre creato problemi che si sono accentuati con il passaggio da una società agricola ad una società industriale e post-industriale, che produce rifiuti in quantità sempre maggiori, di natura più complessa e non sempre biodegradabili. Fino alla fine degli anni '60 gli impianti di incenerimento erano sostanzialmente progettati per ottenere una semplice eliminazione dei rifiuti attraverso il processo di combustione. Dai primi anni '70 il recupero di energia dai rifiuti è diventato sempre più importante ai fini della produzione sia di energia elettrica sia di calore [1]. L'aspetto economico, sempre più considerato, unito alla necessità di lavorare ad alte temperature per minimizzare l'emissione di prodotti di combustione nocivi, ha richiesto un aumento della drasticità delle condizioni di esercizio, che sono state raggiunte rimuovendo sostanze inerti e alte quantità di acqua e incrementando le frazioni di PVC e carta che possiedono un maggiore potere calorifico [2-4].

I primi impianti in acciaio al carbonio, derivati da quelli originariamente studiati per la combustione del carbone fossile, sono stati convertiti in impianti con una tecnologia più complessa che prevede l'utilizzo di materiali con composizioni chimiche più complesse, pur tenendo sempre presente l'aspetto economico, sia per quanto riguarda i costi di investimento che di gestione [5-6].

Quando i rifiuti entrano nella caldaia si formano composti volatili, liquidi e solidi; la natura e la composizione dei fumi e del residuo dipende dalla tipologia del combustibile bruciato. I fenomeni di corrosione sono più severi negli impianti di termodistruzione che negli impianti convenzionali a causa della maggiore aggressività dell'ambiente chimico [7], i meccanismi di corrosione sono dovuti a vari compo-

menti presenti: acido cloridrico nel gas combusto, cloruri solidi depositati sulle pareti, miscele eutettiche a basso punto di fusione di cloruri metallici o di altri sali, e sali umidi durante la fermata dell'impianto [8-9].

## CONDIZIONI SPERIMENTALI

La composizione dei tre materiali metallici esaminati nel corso del presente lavoro, COA 2S, AISI 304 e SAF 2304, è riportata in Tab. 1. La scelta è stata motivata da considerazioni sui costi di investimento, da una parte, e sulla resistenza alla corrosione dall'altra, quindi sui costi globali di gestione di un impianto nel corso della sua vita media di esercizio.

Il COA 2S è un acciaio al carbonio con basse percentuali di carbonio e con tracce di Ni. L'AISI 304 è un acciaio inossidabile austenitico di uso tradizionale contenente discrete percentuali di nichel e di cromo. Il SAF 2304 è un acciaio inossidabile austenoferritico con una quantità di cromo paragonabile al precedente che garantisce una buona resistenza alla corrosione, ma con un tenore di nichel minore della metà che porta ad una rilevante diminuzione dei costi di mercato.

L'aggressività dell'ambiente che si realizza all'interno di un inceneritore durante il suo funzionamento è caratterizzata principalmente:

- dalla formazione di miscele eutettiche di cloruri che alla temperatura di esercizio si trovano in fase fusa
- dalla presenza di gas acidi prodotti dalla combustione.

Le condizioni operative utilizzate in laboratorio sono state scelte con lo scopo di riprodurre un ambiente corrosivo il più simile possibile a quello che si realizza negli inceneritori durante le normali condizioni di esercizio:  $T = 600^{\circ}\text{C}$ , atmosfera di azoto contenente HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e vapore acqueo, presenza di sali sotto forma di miscela eutettica di KCl-CaCl<sub>2</sub>. Le prove sono state effettuate in continuo con determinazioni di variazioni in peso mediante termobilancia e in discontinuo tramite campioni introdotti in forno per tempi variabili allo scopo di raccogliere dati significativi del

Benedetta Sacchi, Enrico Sivieri,

Università degli Studi di Milano, Dip. di Chimica Fisica e Elettrochimica

Memoria presentata alle Giornate Nazionali "Corrosione e protezione dei materiali metallici" organizzate da AIM, Genova 14-15 aprile 1999

MEMORIE

4/2000

SIGLA	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cu	N	Fe
COA 2S	0,04	tracce	0,07	0,10	0,29	0,014	0,031	---	0,05	---	bal
AISI 304	18,7	9,20	0,06	0,56	1,70	0,02	0,012	---	---	---	bal
SAF 2304	22,9	4,8	0,016	0,41	1,41	0,023	0,00	0,28	0,26	0,097	bal

Tab. 1 - Composizione chimica (in peso) degli acciai studiati.

Tab. 1 - Chemical composition (by weight) of the considered steel.

Componente	HCl	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Vapore H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Concentrazione	500 ppm	25 ppm	5 %	Saturazione	resto

Tab. 2 - Composizione della miscela gassosa utilizzata durante le prove di corrosione.

Tab. 2 - Composition of the gaseous mixture employed in the corrosion tests.

processo di corrosione per quanto riguarda la morfologia dell'attacco, ottenuta mediante analisi metallografiche e microscopiche e sui quali sono state ancora determinate le cinetiche di corrosione da determinazioni di variazione in peso.

La linea gas è in PTFE per garantire le necessarie caratteristiche di inerzia chimica che le prove richiedevano. Per il controllo della portata sono stati utilizzati flussimetri a vetro, precedentemente tarati. Il flusso di gas viene mandato al forno e/o alla termobilancia dopo essere stato umidificato tramite gorgogliamento in una soluzione di HCl al 22% (azeotropo). Una volta avvenuto il contatto tra i campioni e l'ambiente corrosivo il flusso uscente viene neutralizzato facendolo gorgogliare in una soluzione concentrata di NaOH. La Tab. 2 riassume la composizione della miscela gassosa. Il flusso è stato regolato intorno a 20 Nl/h, sufficiente per garantire un continuo apporto di sostanze corrosive sul campione e nello stesso tempo non così alto da impedire un efficace preriscaldamento della miscela gassosa. La temperatura è stata impostata a 600 °C, valore limite al di sotto del quale non si ottiene la completa decomposizione dei rifiuti da smaltire. Le prove sono state effettuate in presenza di sali che alla temperatura di lavoro si presentano allo stato fuso. Abbiamo scelto una miscela eutettica di cloruri di calcio e potassio in composizione molare 60/40 avente la temperatura di fusione di circa 590 °C. Nelle condizioni sperimentali scelte la temperatura di lavoro è di pochi gradi superiore alla temperatura di fusione della miscela eutettica garantendoci la fusione della miscela e il mantenimento di una bassa tensione di vapore della stessa. E' stato utilizzato un forno tubolare termoregolato elettronicamente mediante una termocoppia Pt/PtRh con tubo di lavoro in allumina. La termobilancia utilizzata è una Gibertini con precisione ± 0.1 mg, con una temperatura massima di lavoro di 950°C nella camera di reazione e di 23°C nella zona contenente la parte elettronica. I dati sono stati registrati in continuo mediante acquisizione dei dati ogni 5 minuti per tutta la durata delle prove. Il campione viene posto all'interno di un piattello di platino sorretto da un filo anch'esso di platino per garantire l'inerzia chimica all'ambiente aggressivo. I campioni sono stati innanzi tutto lucidati con carte abrasive ad umido, decrescenti fino a 1000 grit in modo da eliminare i difetti superficiali e da garantire una superficie esente da ossidi preesistenti. Si è provveduto poi a sgrassarli con alcool etilico in ultrasuoni per 10 minuti ed a asciugarli tramite getto d'aria calda. In seguito si è determinato l'area ed il peso del provino. Sul provino riscaldato è stata spruzzata una soluzione sovrasatura ad incipiente ebollizione di KCl e CaCl<sub>2</sub> in composizione eutettica. Si è determinato il peso del provino prima e dopo per ottenere la deposizione della miscela salina in quantità corrispondente all'incirca a 5 mg/cm<sup>2</sup>. Le prove con

la termobilancia, durate 120 ore, hanno delineato l'andamento della corrosione nel tempo dei diversi materiali. Le prove in forno effettuate a 15, 24, 48, 72, 96 e 120 ore, hanno permesso di raccogliere una serie di campioni sottoposti successivamente ad analisi di tipo gravimetrico, morfologico e composizionale.

I provini dell'acciaio COA 2S sono stati attaccati chimicamente con una soluzione di Nital per una durata di circa 20' e poi fotografati al microscopio metallografico. I provini degli acciai AISI 304 e SAF 2304 non sono stati attaccati perché la morfologia della corrosione subita ha messo chiaramente in evidenza la struttura metallografica. Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad analisi SEM, che ci ha permesso un'analisi morfologica più dettagliata, e EDS, che ha fornito un'analisi elementare qualitativa delle sezioni studiate.

#### RISULTATI SPERIMENTALI: PROVE IN TERMOBILANCIA

I risultati sperimentali ottenuti con le prove in termobilancia sono riassunti in Fig. 1 nella quale sono riportate le cinetiche di corrosione in funzione del tempo per i tre materiali considerati. Tutte le prove inizialmente sono caratterizzate da valori negativi della variazione del peso dovuti alla perdita di acqua di idratazione dei sali depositati sul campione. L'analisi delle curve deve essere effettuata tenendo in considerazione che i processi corrosivi possibili sono l'ossidazione, che provoca un aumento del peso, e la clorazione che porta alla formazione di cloruri metallici volatili. Il processo di solfatazione non produce alcun effetto, in quanto la presenza nella miscela gassosa dell'anidride solforosa, potenziale reagente, non è accompagnata da una sufficiente pressione parziale di ossigeno per permetterne l'ossidazione ad anidride solforica con conseguente formazione e deposizione di solfati.

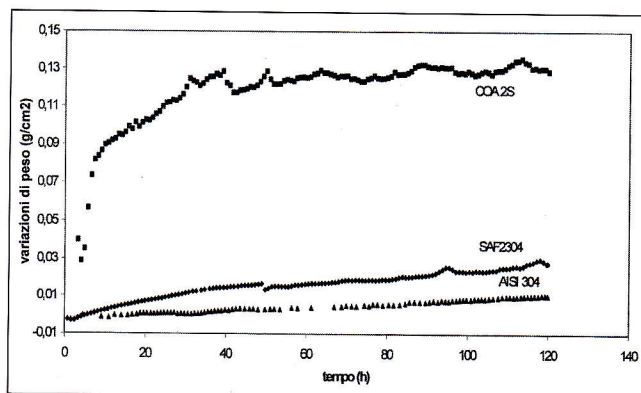


Fig. 1 - Variazioni di peso in funzione del tempo dei materiali considerati ottenute da prove in termobilancia.

Fig. 1 - Weight variations vs. time of considered materials obtained by thermobalance tests.

Il COA 2S presenta un netto aumento di peso iniziale. Le condizioni iniziali sono quindi caratterizzate dal processo di ossidazione: l'ambiente di reazione non è ancora all'equilibrio. L'ossigeno reagisce con il ferro presente in lega a dare

un ossido incoerente e non protettivo perché sulla superficie è presente il film fuso della miscela eutettica.

Il processo di clorazione è ulteriormente inibito dal fatto che il ferro presenta una maggiore affinità nei confronti del processo di ossidazione. Dopo circa 30 ore, il valore della variazione di peso si stabilizza intorno a 0,12 g/cm<sup>2</sup>. Da questo punto in poi si possono notare due comportamenti distinti: nell'intervallo di tempo tra 30 e 50 ore l'andamento è molto oscillante, i processi concorrenti di ossidazione e clorazione si alternano anche perché il film di ossido non è un'efficace barriera alla diffusione di agenti corrosivi. Oltre le 50 ore il film di ossido assume caratteristiche protettive e i processi sono entrambi rallentati.

L'AISI 304 presenta una cinetica pressoché lineare. Le reazioni chimiche che si verificano non portano alla formazione di film superficiali protettivi.

L'effetto della clorazione è pesante, si formano cloruri di cromo e nichel altamente volatili.

L'acciaio austenoferritico SAF 2304 presenta una curva pseudo logaritmica. Il comportamento denota una continua ossidazione più efficace nelle prime 50 ore. In seguito la pendenza della curva diminuisce. A circa 95 ore e 115 ore si notano due picchi probabilmente dovuti a fenomeni di spalling del film superficiale; inizialmente l'ossido cresce e così anche il peso fino a quando si verifica la rottura, la superficie metallica risulta non protetta e aumenta la velocità del processo di clorazione con formazione di cloruri volatili che provocano il calo in peso.

RISULTATI SPERIMENTALI: PROVE IN FORNO

I provini estratti dalle prove in forno sono stati puliti e decapati in acido nitrico inibito al fine di eliminare tutti i prodotti di corrosione e successivamente pesati, ottenendo così le perdite in peso per unità di superficie in funzione del tempo (Fig.2).

Il COA 2S presenta all'inizio un andamento decrescente che intorno alle 48 ore tende a rallentare. La diminuzione della velocità di corrosione può essere spiegata data la presenza di un film superficiale di prodotti di corrosione che riesce a rallentare il processo. Infatti, i campioni trattati per 72, 96 e 120 ore presentavano un deposito ben aderente alla superficie dell'acciaio che ha richiesto un decapaggio chimico con HNO<sub>3</sub> inibito per rimuoverlo completamente.

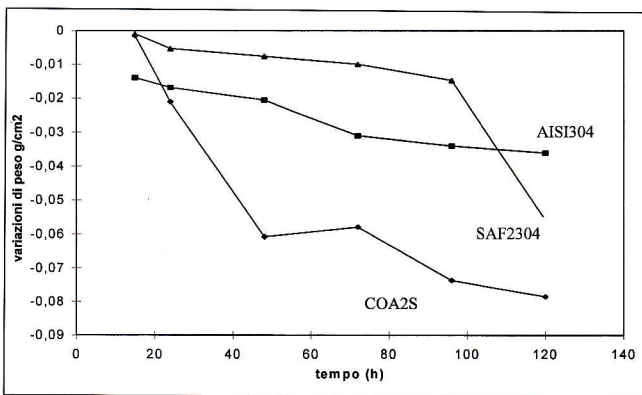


Fig. 2 - Variazioni di peso in funzione del tempo dei materiali considerati ottenute da prove in forno.

Fig. 2 - Weight variations vs. time of considered materials obtained by furnace tests.

L'acciaio AISI 304 presenta un andamento monotono decrescente. La situazione iniziale è caratterizzata dalla reazione della superficie pulita dell'acciaio con la miscela salina depositata, che produce l'attacco corrosivo; in seguito la pre-

senza di prodotti di corrosione depositati sulla superficie, anche se non del tutto protettivi, riesce a produrre una barriera in grado di ridurre la velocità di corrosione.

Il processo di corrosione del SAF 2304, anche se si mantiene attorno a valori di velocità relativamente bassi, ha un andamento grosso modo costante inizialmente e un aumento rilevante a circa 100 ore. I due acciai inossidabili presentano, negli intervalli di tempo da noi studiati, un campo di velocità di corrosione confrontabile, ma la caratteristica rilevante è che l'acciaio austenitico presenta velocità di corrosione che tendono asintoticamente ad un valore costante, mentre l'acciaio austenoferritico mostra un aumento della velocità dell'attacco corrosivo.

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Ad un'indagine morfologica l'acciaio COA 2S dopo 48 e 120 ore di esposizione presenta films superficiali continui dei prodotti di corrosione; il decapaggio dei provini ha evidenziato un attacco intergranulare, evidente dopo 48 ore di trattamento, un po' meno dopo 120 ore perché a tempi lunghi si verifica il distacco dei grani superficiali. L'analisi XRD dei films ha confermato la presenza di soli ossidi di ferro: ematite e magnetite.

Le fotografie eseguite sulla sezione documentano l'evoluzione dell'attacco corrosivo intergranulare. Dopo 15 ore di trattamento è evidente l'innescò dell'attacco, dopo 72 ore i grani in superficie sono vicini al distacco e dopo 120 ore si nota una superficie caratterizzata da alta rugosità: lo strato superficiale è stato completamente asportato (Fig. 3). La formazione dei cloruri di ferro volatili porta ad un progressivo aumento della grandezza e della profondità delle caverne. Il film dei prodotti di corrosione dell'acciaio AISI 304 non è aderente e si scaglia lasciando scoperta la superficie metallica. Le cricche sono piccole dopo 15 ore di trattamento, più evidenti dopo 72 ore; il film si è parzialmente staccato e rivela la superficie metallica sottostante. Il campione trattato per 120 ore evidenzia che l'attacco è proseguito e presenta un film di prodotti di corrosione in rilievo e la superficie metallica attaccata in secondo piano. L'attacco risulta intergranulare. I bordi dei grani risultano sempre più evidenti e la loro morfologia cambia passando da provini trattati per tempi brevi, per esempio per 15 ore, a quelli trattati per tempi più lunghi. A tempi lunghi si notano delle cavità globulari che fanno pensare alla presenza di carburo di cromo, precipitato sui bordi dei grani a causa del processo di sensibilizzazione che l'acciaio austenitico subisce alla temperatura di lavoro. Tali ipotesi sono convalidate anche dalle immagini ottenute al SEM (Fig. 4). Il provino trattato per 120 ore documenta la presenza di numerose cavità che corrono lungo il bordo dei grani. In queste zone il cloro ha reagito con il cromo a formare cloruri volatili. Dall'analisi EDS si notano diminuzioni della concentrazione di cromo, più basse sul bordo dei grani e maggiori in superficie. La concentrazione del ferro subisce una lieve diminuzione a bordo grano, mentre risulta dimezzata in superficie a causa della formazione di cloruri. La concentrazione del nichel varia percentualmente dalla matrice alla superficie perché risente della diminuzione di ferro e cromo.

Per quanto riguarda l'acciaio SAF 2304 abbiamo verificato la presenza di un film di prodotti di corrosione non protettivo e poroso. La superficie metallica sottostante è caratterizzata da attacchi continui in superficie e localizzati in profondità. Dopo un trattamento della durata di 72 ore tutta la superficie è fortemente attaccata e si evidenzia la struttura metallografica dell'acciaio. Dopo 120 ore l'attacco è ancora più profondo; si denotano diversi strati superficiali di acciaio intaccati dal processo corrosivo. In tutte le fotografie ottenute al microscopio metallografico si evidenzia un attacco selettivo

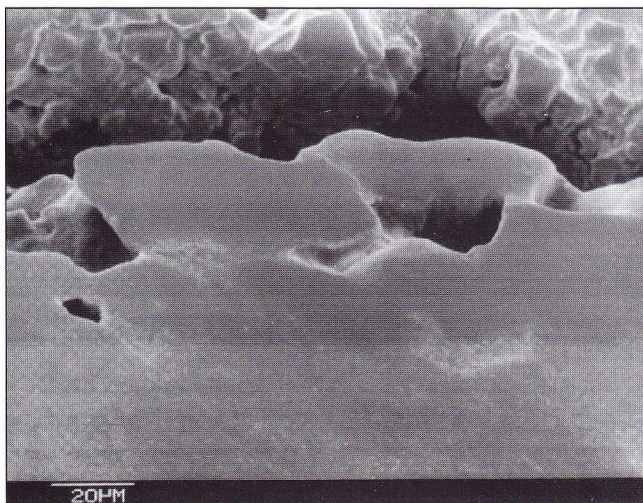


Fig. 3 – Sezione metallografica di COA2S dopo 120 ore di esposizione (SEM 1000X).

Fig. 3 – Metallographic section of COA2S after 120 hours exposure (SEM 1000X).

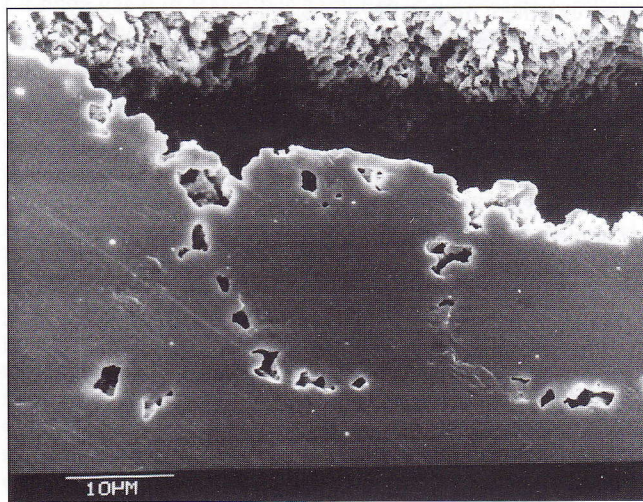


Fig. 4 – Sezione metallografica di AISI304 dopo 120 ore di esposizione (SEM 2000X).

Fig. 4 – Metallographic section of AISI304 after 120 hours exposure (SEM 2000X).

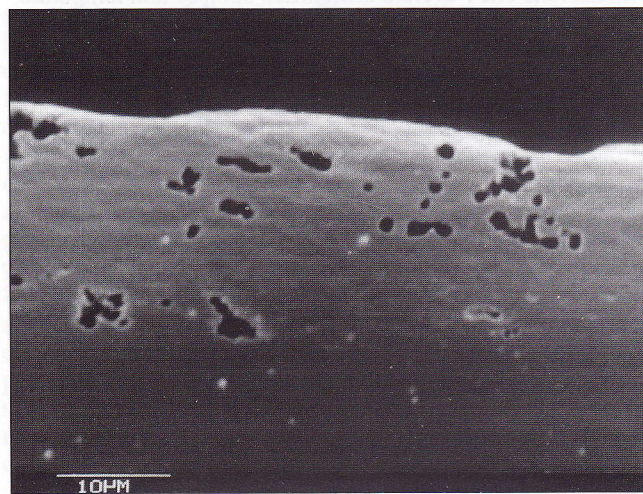


Fig. 5 – Sezione metallografica di SAF2304 dopo 120 ore di esposizione (SEM 2000X).

Fig. 5 – Metallographic section of SAF2304 after 120 hours exposure (SEM 2000X).

vo della ferrite. Dopo 15 ore di trattamento l'attacco risulta superficiale, dopo 72 ore lo strato in superficie è totalmente attaccato e si notano ulteriori attacchi localizzati di maggiore entità. Dopo 120 ore l'attacco continuo della fase ferritica ha agito in profondità e interessa uno spessore maggiore del campione metallico. La morfologia dei campioni analizzati al SEM evidenzia un attacco localizzato più profondo e più grave per le prove a tempi lunghi (Fig. 5). L'analisi qualitativa EDS, dimostra che le zone che hanno subito la corrosione sono più ricche in ferro. Anche per l'acciaio austenoferritico il cromo subisce forti cali di concentrazione nelle zone corrosive e in superficie. Il tenore di nichel non varia in modo rilevante, in quanto la sua concentrazione è molto bassa già nella lega allo stato di fornitura.

### CONCLUSIONI

I risultati sperimentali e la documentazione raccolta nel corso del presente lavoro ci permettono di trarre le seguenti conclusioni.

- 1) L'ambiente di lavoro ha causato per tutti e tre gli acciai un processo corrosivo con meccanismo intergranulare che comporta un progressivo distacco dei grani superficiali.
- 2) I processi possibili di ossidazione e clorazione hanno inciso in modo differente sulle cinetiche di reazione: l'acciaio al carbonio COA 2S presenta una considerevole variazione di peso iniziale dovuta alla ossidazione del ferro, praticamente unico elemento in lega, con formazione di ossidi.  
L'acciaio AISI 304 presenta una cinetica di reazione lineare; il film superficiale è poco aderente e protettivo a causa della instabilità termodinamica degli ossidi, nelle condizioni sperimentali scelte, e a causa della formazione di cloruri volatili.  
L'acciaio SAF 2304 presenta una cinetica pseudo logaritmica; la pendenza della curva diminuisce fino a stabilizzarsi dopo 40 ore di trattamento. A tempi lunghi si notano dei picchi che si spiegano con la crescita dell'ossido superficiale che provoca un aumento in peso fino a quando si verifica il fenomeno dello spalling dell'ossido stesso. Il processo di clorazione risulta così facilitato e la formazione di cloruri volatili causa il successivo calo di peso.

- 3) La velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio COA 2S risulta alta all'inizio, poi a 72 ore si stabilizza a 10 mm/anno perché si forma un film superficiale d'ossido che rallenta il processo corrosivo. A prova di quanto affermato si vuole aggiungere che i campioni trattati per 72, 96 e 120 ore presentavano in superficie un deposito di prodotti di corrosione aderente che abbiamo dovuto eliminare tramite un decapaggio.

Le velocità di corrosione dei due acciai inossidabili sono confrontabili, inferiori a 3-4 mm/anno. L'andamento risulta però discorde; nel caso dell'acciaio austenitico il valore diminuisce nel tempo, mentre l'acciaio austeno-ferritico presenta un aumento dopo 100 ore. Dalle indagini al microscopio metallografico si è riscontrato che l'acciaio AISI 304 durante il trattamento subisce un processo corrosivo intergranulare; a tempi lunghi la morfologia del bordo grano attaccato fa pensare alla presenza di carburi di cromo. Nel caso del SAF 2304 si è potuto verificare che l'attacco intergranulare si concentra nella fase ferritica. La propagazione della corrosione risulta limitata dal fatto che le isole di ferrite non formano una fase continua e i bordi non formano un percorso continuo all'interno della matrice austenitica. Con il procedere del processo corrosivo la ferrite superficiale risulta completamente attaccata, tutto lo strato di acciaio interessato si stacca dalla matrice e si verifica il netto aumento della velocità di cor-

rosione riscontrato a tempi lunghi. E' da notare che la corrosione intergranulare dell'AISI 304 risulta più pericolosa rispetto al tipo di corrosione che interessa il SAF 2304 localizzata su una fase (ferrite), ma generalizzata in seguito.

- 4) L'analisi EDS degli elementi in lega degli acciai inossidabili ha mostrato forti diminuzioni della concentrazione di cromo nelle zone di bordo grano e in superficie a causa della formazione di cloruri di cromo altamente volatili.
- 5) Per quanto riguarda l'aspetto economico l'utilizzo di leghe più nobili, come acciai inossidabili, rispetto all'acciaio al carbonio, a fronte di un maggiore costo iniziale comporta una diminuzione dei costi di gestione sul lungo termine, a causa della migliore resistenza ai processi di corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.G. Homoki, K.N. Vernenkar "Material selections for sludge incinerator heat exchangers" Corrosion/89, Paper number 549 (New Orleans, Louisiana, NACE, 1989).
- [2] Y. Kawahara, M. Kira "Corrosion factors of waterwall tube and protection by field metal spraying in municipal refuse incineration plant". Corrosion/95, Paper number 563, (Orlando, Florida, NACE, 1995).

- [3] H.H. Krause, P. L. Daniel e J.D. Blue "Corrosion of boiler tube alloys in refuse firing: shredded vs bulk refuse". Materials selection & design- MP, 28, 1994, pp. 57-64.
- [4] H.H. Reichel and U. Schirmer "Waste incineration plants in the FRG: Construction, materials, investigation on cases of corrosion. Werks. und Korr. 40, 1989, pp 135-141
- [5] Y. Kawahara, H. Hagiwara, M. Nakamura, E. Shibuya and K. Yukawa "An evaluation of corrosion resistant alloys by field corrosion test in japanese refuse incineration plants" Corrosion/95 Paper number 564 (Orlando, Florida, NACE, 1995).
- [6] E. Haggblom "Waste incineration. Notes from the meeting in Graz, June 5-7, 1991" COST 501, Round 2, Work Package 4.
- [7] R. A. Koenig "Materials of construction and corrosion History for a low-level radioactive waste incinerator" Corrosion 89- Paper Number 199, (New Orleans, Louisiana, NACE, 1989).
- [8] G.P. De Gaudenzi, A. Colombo, G. Rocchini, F. Uberti "Processi corrosivi negli impianti di incenerimento dei rifiuti" La gestione degli impianti di termoutilizzo dei rifiuti. Problemi e soluzioni. Convegno Caravaggio, 1992, pp. 39-50
- [9] H.J. Grabke, U. Gravenhorst, and W. Steinkursch, Werkst. und Korrosion, 27, 1976, pp. 291-299.

A B S T R A C T

*HOT CORROSION OF METALLIC MATERIALS  
IN HUMID ACID ATMOSPHERE  
IN THE PRESENCE OF MOLTEN SALTS*

The world problem of the pollution makes in the last few years particularly interesting the plants for the incineration of the urban solid refuse. These plants are able to eliminate clearly considerable quantities of refuse producing contemporaneously energy at low cost. The industrial technology and the careful study of the operating conditions have done a strong increasing of the efficiency, but some problems, due to the complex nature of the refuse, to the heating power and to the physico-chemical environment, are still unsolved. The aim of the present paper is the study of the behaviour of three metallic materials in gaseous atmosphere and in the presence of molten salts, conditions similar to the operating conditions of a modern incinerator. The chosen laboratory conditions were: T=600°C, atmosphere of nitrogen containing hydrogen chloride, sulphur dioxide, carbon dioxide and water vapour, presence of the salts as eutectic mixture of potassium chloride and calcium chloride. The tests have been performed by continuous weight change determinations by means of a thermobalance, and discontinuously in tubular furnace in order to evaluate the attack morphologies. The studied metallic materials were a simple carbon steel (COA2S) characterised by a low price, and two stainless steels, AISI304 (austenitic stainless steel) and SAF2304 (austenoferritic stainless steel).

The obtained results show that the employed laboratory conditions produce an intergranular corrosive process on the three considered materials. The oxidation and chlorination reactions cause a different kinetic of the corrosion process: the carbon steel (COA2S) shows a linear corrosion kinetic with a considerable weight gain due to the oxidation of the iron. The AISI304 steel corrosion kinetic is also linear; the surface film is not very protective, in consequence of the thermodynamic instability of the formed oxides. The austenoferritic SAF2304 stainless steel shows a pseudo-logarithmic corrosion kinetic, which tends to become steady after 40 hours.

At long times is possible to note some variations due to the growth of the surface oxide spalling. In this way the chlorination process becomes easier and the formation of volatile chloride produces the next weight less.

The microscopy observation shows for the COA 2S the formation of non-protective oxide layer able to decrease partially the corrosion rate. AISI 304 stainless steel during the exposure suffers an intergranular corrosion process, with formation of chromium carbide. In the case of SAF 2304 the attack is also intergranular but concentrated on the ferritic grains and the corrosion propagation is limited by the discontinuity in the matrix of the ferritic phase.

The results obtained during this work show that from the economical point of view the employ of more expensive material (as the austenoferritic stainless steel) can produce at long-term a decreasing of the operating costs.