



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea in
Ingegneria dei Materiali

**EFFETTO DELLA PRECIPITAZIONE DI FASI
SECONDARIE SULLA RESISTENZA A CORROSIONE DI
ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX**

Relatore: Prof. Irene Calliari

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Laureando: MATTIA LAGO

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

Sommario

Introduzione	5
CAPITOLO 1: ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX	7
1.1 CLASSIFICAZIONE ACCIAI INOSSIDABILI.....	7
1.2 ACCIAI DUPLEX	7
1.2.1 Classificazione degli acciai duplex	9
1.3 Composizione chimica e ruolo degli elementi alliganti	10
1.4 Metallurgia degli acciai duplex.....	13
1.4.1 Trattamenti termici e intervalli critici di temperatura	14
1.4.2 Fasi secondarie σ , χ e nitruri	15
1.4.3 Diagrammi TTT.....	16
1.5 TEORIA DEI PROCESSI CORROSIVI.....	18
1.5.1 Termodinamica dei processi corrosivi	18
1.5.2 Cinetica dei processi corrosivi	22
1.5.3 Passività e teoria elettrochimica.....	25
1.6 RESISTENZA ALLA CORROSIONE DEGLI ACCIAI DUPLEX.....	27
1.6.1 Resistenza in ambiente acido	28
1.6.2 Resistenza in ambiente basico	29
1.6.3 Resistenza in ambienti clorurati.....	29
1.6 Effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla resilienza degli acciai duplex	38
CAPITOLO 2: PROCEDURA SPERIMENTALE.....	39
2.1 MATERIALE ANALIZZATO.....	39
2.2 Trattamenti termici	39
2.3 Preparazione metallografica dei campioni	42
2.4 Analisi al microscopio elettronico SEM	43
2.4.1 Analisi con elettroni retrodiffusi (BSE)	43
2.4.2 Analisi d'immagine	45
2.5 STUDIO SPERIMENTALE DELLA RESISTENZA A CORROSIONE	46
2.5.1 Funzionamento del potenziostato per la rivelazione delle curve di polarizzazione	46
2.5.2 Prove di corrosione.....	48
2.6 DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DELLA TEMPERATURA CRITICA DI PITTING (CPT).....	49
2.6.1 Normativa ASTM G150	49
2.6.2 Determinazione delle fasi da cui nuclea il pit	52
CAPITOLO 3: ANALISI DEI RISULTATI	55

3.1 Campioni TQ.....	55
3.1.1 Prove di corrosione a pH7	56
3.1.2 Prove di corrosione a pH3	58
3.1.3 Prove CPT	59
3.2 SAF 2101	60
3.2.1 Prove di corrosione a pH7	63
3.2.2 Prove di corrosione a pH3	64
3.2.3 Prove CPT	65
3.3 SAF 2304	68
3.3.1 Formazione di austenite secondaria γ_2	69
3.3.2 Prove di corrosione a pH7	70
3.3.3 Prove di corrosione a pH3	71
3.3.4 Prove CPT	72
3.4 SAF 2205	75
3.4.1 Prove di corrosione a pH7	76
3.4.2 Prove di corrosione a pH3	78
3.4.3 Prove CPT	79
3.5 SAF 2507	81
3.5.1 Prove di corrosione a pH7	82
3.5.2 Prove di corrosione a pH3	83
3.5.3 Prove CPT	85
3.6 Confronti in base al volume di fasi secondarie precipitate.....	87
3.6.1 Effetto della precipitazione dell'1% in volume di fasi sigma e chi negli acciai SAF2205 e 2507..	87
3.6.2 Effetto della precipitazione del 10% in volume di fasi sigma e chi negli acciai SAF2205 e 2507.	89
3.6.3 Effetto della precipitazione di circa lo 0.65% in volume di nitruri negli acciai lean duplex	90
3.6.4 Effetto della precipitazione di almeno l'1.2 % in volume di nitruri negli acciai lean duplex	92
3.7 Relazione tra calo della CPT e crollo di tenacità in seguito a precipitazione di fasi secondarie	95
CAPITOLO 4: CONCLUSIONI	97
4.1 Cinetica di precipitazione e microstruttura	97
4.2 Prove di corrosione in ambiente clorurato neutro	98
4.3 Prove di corrosione in ambiente acido clorurato.....	98
4.4 Prove per la determinazione della temperatura critica di pitting CPT	99
4.5 Correlazione tra precipitazione di fasi secondarie e degrado della resistenza a corrosione e della tenacità	99
BIBLIOGRAFIA	101
Ringraziamenti	103

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è valutare l'impatto della precipitazione di fasi secondarie negli acciai duplex SAF 2101, 2304, 2205 e 2507 sulla resistenza a corrosione.

A tal scopo, gli acciai duplex in questione saranno sottoposti a trattamento isoterma a temperature comprese nel range critico di precipitazione tra 650°C e 950°C. La resistenza alla vaiolatura sarà indagata per mezzo di prove di corrosione in ambienti clorurati neutri e acidi e mediante la determinazione della temperatura critica di pitting.

In particolar modo, alla luce dell'analisi microstrutturale condotta al microscopio elettronico a scansione (SEM), si cercherà di correlare il calo di prestazioni al trattamento termico attraverso la quantificazione della frazione di fasi secondarie precipitate e il confronto con materiale non trattato. Per raggiungere questo obiettivo si rivelerà necessario intervenire sulla durata e sulla temperatura di trattamento termico per modulare la quantità volumetrica delle fasi secondarie.

La determinazione della temperatura critica di pitting permetterà inoltre una migliore caratterizzazione della resistenza alla vaiolatura dato che il ricorso all'indice Pren si rivela spesso inadeguato, in quanto esula dalle reali condizioni di messa in opera di un acciaio inossidabile.

Il materiale oggetto di studio è stato prodotto da Acciaierie Valbruna S.p.a. di Vicenza. La ricerca sperimentale è stata condotta presso i laboratori del DII (Dipartimento di ingegneria industriale), sezione Materiali, dell'Università di Padova.

L'effetto della precipitazione delle stesse fasi secondarie sulla corrosione verrà confrontato con quello sulla tenacità, utilizzando dati ottenuti in precedenti ricerche svolte nei laboratori del DII e già pubblicati su riviste internazionali.

CAPITOLO 1: ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 CLASSIFICAZIONE ACCIAI INOSSIDABILI

Sono definite acciai inossidabili quelle leghe il cui tenore di cromo in soluzione solida supera il 10.5%.

Gli acciai inox uniscono una buona resistenza alla corrosione alle eccellenti proprietà meccaniche degli acciai. La resistenza a corrosione è dovuta al fenomeno della passivazione: un sottile strato nell'ordine dei 50 nm di ossidi di cromo ricopre la superficie dell'acciaio inox formando così una barriera che impedisce il progredire dei processi corrosivi.

In base alla microstruttura, gli acciai inox possono essere classificati in quattro diverse categorie:

- Acciai martensitici: hanno tenore di cromo compreso tra l'11.5% e il 18% e una percentuale di carbonio in peso di almeno l'1.2%. Sono gli unici acciai inossidabili che possono essere temprati e appunto come suggerisce il nome manifestano la trasformazione martensitica
- Acciai ferritici: sono leghe Fe-Cr con bassi tenori di carbonio
- Acciai austenitici: hanno struttura austenitica grazie alla presenza di almeno il 7.5% di nichel in peso, il quale assicura migliori prestazioni in termini di resistenza a corrosione rispetto alla categorie precedente. Il tenore di cromo parte da un minimo del 18% in massa
- Acciai austeno-ferriti o duplex (DSS): sono acciai che presentano struttura bifasica ferritico-austenitica con cromo in concentrazione superiore al 16% e presenza di Ni fino ad un massimo del 7%. Il tenore di carbonio è bassissimo, nell'ordine dello 0.03% in massa.

1.2 ACCIAI DUPLEX

Lo sviluppo degli acciai inox duplex ha origine negli anni '20 ma è solo negli ultimi trent'anni che i DSS hanno iniziato a prendere piede.

I DSS sono stati messi a punto per superare i principali problemi degli acciai inox monofasici:

- Gli acciai inox austenitici, allo stato solubilizzato, hanno una tensione di snervamento modesta pari a 200MPa (allo 0.2% di deformazione) e scarsa resistenza allo stress corrosion cracking;
- Gli acciai inox ferritici, allo stato solubilizzato, hanno tensione di snervamento leggermente più alta e pari a 250 MPa (allo 0.2% di deformazione), ma scarsa saldabilità specie per

sezioni spesse a causa dell'ingrossamento del grano ferritico e performance scadenti alle basse temperature.

L'idea alla base dello sviluppo degli acciai duplex è quindi di giungere ad una composizione chimica che porti approssimativamente ad una struttura bifasica bilanciata austeno-ferritica. Il bilancio delle fasi porta ai seguenti benefici rispetto agli inox monofasici:

- Maggiore resistenza: il range delle tensioni di snervamento per deformazioni pari allo 0.2% spazia dai 400 MPa ai 550 Mpa a seconda del grado di alligazione. Ciò comporta la possibilità di ridurre lo spessore delle sezioni e dunque il peso. Questo vantaggio è ad esempio particolarmente significativo nella progettazione e realizzazione di recipienti in pressione e applicazioni strutturali (es. ponti)
- Buona tenacità: molto migliore dei ferritici specie alle basse temperature
- Resistenza allo stress corrosione cracking: il tallone d'Achille degli inox austenitici, particolarmente inclini a tale tipo di corrosione, è risolto con la struttura bifasica. Le applicazioni tipo che sono possibili grazie a questo vantaggio sono serbatoi per acque calde, impianti chimici...

Gli acciai inossidabili duplex combinano una buona resistenza a corrosione con un'alta resistenza al prezzo di una relativa facilità di produzione. Le proprietà fisiche degli acciai duplex (DSS) sono intermedie a quelle degli acciai inox austenitici e ferritici, ma tendono a rassomigliare di più agli acciai ferritici e agli acciai al carbonio. D'altro canto però, la resistenza degli acciai duplex nei confronti della corrosione per vaiolatura e della corrosione sottosforzo in ambienti clorurati, è notevolmente superiore a quella degli acciai austenitici della serie 300.

L'intervallo delle temperature di impiego dei DSS è relativamente ampio (-50 + 250°C) ma è limitato inferiormente dal crollo di tenacità a basse temperature e superiormente dall'instabilità della ferrite. Il recente successo commerciale dei DSS è inoltre dovuto al costo paragonabile ai ben più famosi inox austenitici, grazie al più basso contenuto in lega di Nichel, elemento costoso e strategico.

Le principali proprietà dei duplex sono:

- Ottima resistenza alla corrosione per vaiolatura e intergranulare;
- Buona resistenza alla corrosione sotto tensione
- Elevato carico di snervamento
- Buona resistenza alla cavitazione e all'usura

- Basso coefficiente di dilatazione termica
- Buona tenacità fino a -50°C
- Costo paragonabile agli acciai inox austenitici
- Biocompatibilità
- conducibilità termica più alta degli inox austenitici
- Comportamento magnetico forte

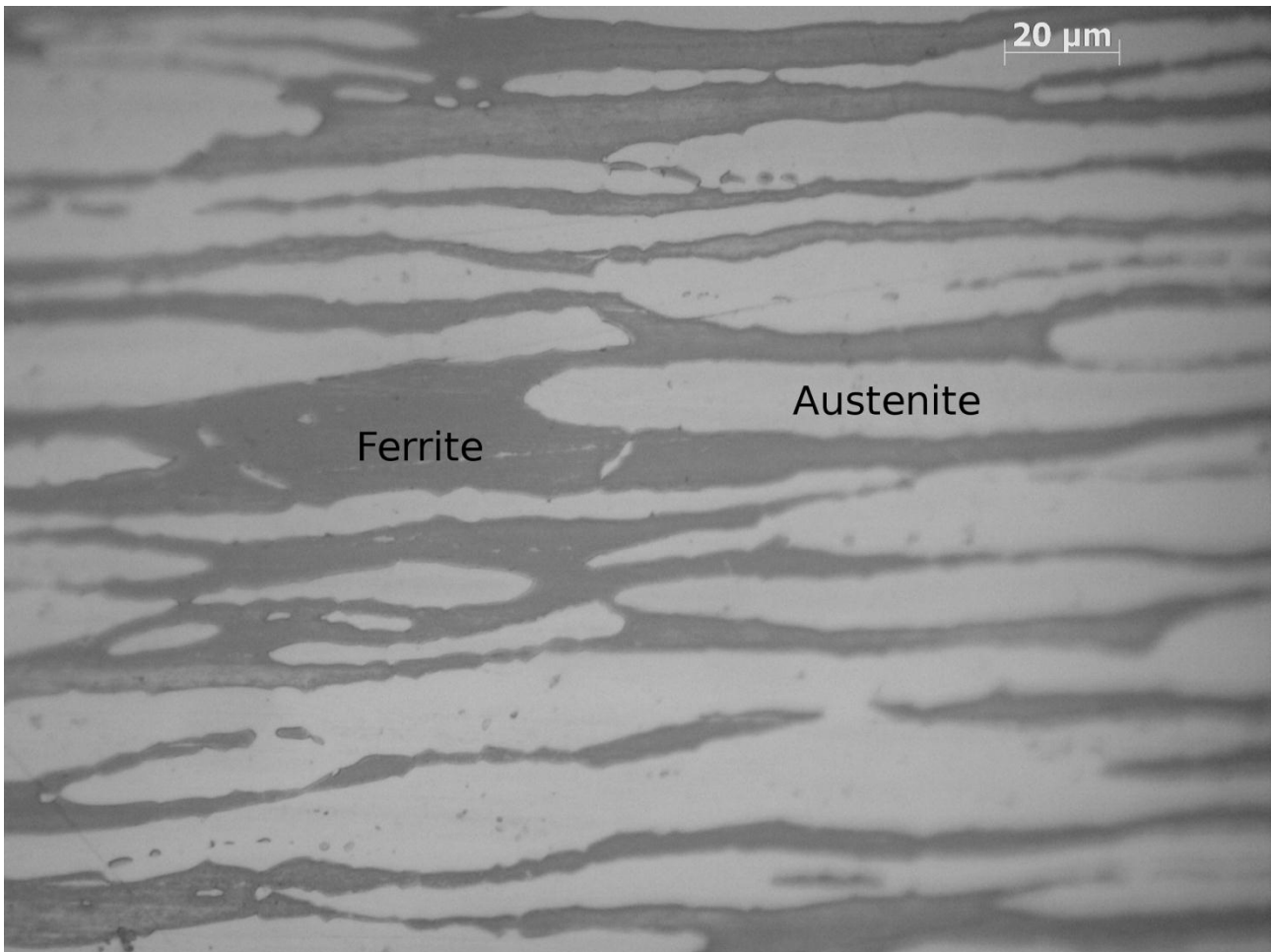


Figura 1: struttura bifasica degli acciai duplex così come appare al microscopio ottico a 500 ingrandimenti

1.2.1 Classificazione degli acciai duplex

Gli acciai duplex (DSS) odierni fanno parte della cosiddetta seconda generazione, in commercio a partire dagli anni 70. Questi acciai superano i limiti degli acciai della prima generazione, afflitti da problemi di infragilimento della zona termicamente alterata a causa di operazioni di saldatura.

Gli acciai duplex moderni possono essere suddivisi in cinque gruppi:

- Dss basso legati (*lean duplex*) di cui per esempio fanno parte il SAF 2101 o il SAF 2304. Essi sono deliberatamente privi di molibdeno

- Dss standard o medio legati di cui fa parte il SAF 2205, che da solo costituisce l'80% di tutti gli acciai duplex prodotti
- Dss altolegati che contengono il 25% di cromo
- Super dss con il 25-26% di Cr e maggiore percentuale di molibdeno e azoto rispetto alla categoria precedente. Tipico esempio è il SAF 2507.

1.3 Composizione chimica e ruolo degli elementi alliganti

In generale le migliori proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione si ottengono per una frazione di ferrite pari al 30% e dunque con il 70% di austenite. Tuttavia, di norma, gli acciai duplex contengono la stessa quantità delle due fasi ossia il 50% di ferrite e il 50% di austenite.

La percentuale delle fasi può essere modulata prestando particolare attenzione alle quantità dei principali elementi alliganti ossia cromo, nichel, molibdeno e azoto.

Oltre all'austenite e alla ferrite possono essere però presenti fasi secondarie intermetalliche dannose che si formano ad alte temperature. Questi intermetallici, noti come fasi sigma e chi precipitano preferenzialmente a bordo grano e sono ricche in cromo e molibdeno.

L'impiego degli acciai duplex ha suggerito quanto sia necessario rispettare ristretti intervalli di composizione al fine di garantire la qualità del prodotto: l'esperienza ha infatti suggerito che un'ottimale resistenza alla corrosione si ottiene rispettando, per i vari tipi di acciaio, le frazioni di alliganti previste.

Di seguito sono riportati gli elementi alliganti impiegati e il loro ruolo:

- **Cromo:** è un elemento alfa-geno, stabilizza cioè la ferrite. Il contenuto di cromo minimo negli acciai duplex è maggiore del 20%, al di sopra cioè della soglia critica del 10.5% necessaria a garantire la stabilità del film passivo. La resistenza alla corrosione, assieme alla resistenza all'ossidazione a caldo, aumenta al crescere del tenore di cromo in soluzione solida..
- **Molibdeno:** è un elemento alfa-geno. Il molibdeno supporta l'azione del cromo nella prevenzione della corrosione per vaiolatura ed esalta le proprietà meccaniche. Quando il contenuto di cromo in soluzione solida supera il 18% come nel caso degli acciai duplex, l'aggiunta di molibdeno diventa circa tre volte più efficiente rispetto all'aggiunta di cromo stesso nella prevenzione della vaiolatura specie in ambiente clorurati[1]. Tuttavia, proprio come per il cromo, è bene non esagerare con i quantitativi di molibdeno in lega, perché la

sua presenza facilita la precipitazione di intermetallici dannosi a bordo grano. Di norma quindi, negli acciai duplex il quantitativo di molibdeno deve restare sotto la soglia del 4%.

- **Azoto:** è un elemento gammageno, stabilizza cioè la fase austenitica. Aumenta la resistenza alla corrosione per vaiolatura. È inoltre l'elemento che porta al maggior rafforzamento per alligazione in soluzione solida. L'azoto non previene la formazione di fasi secondarie intermetalliche ma ne rallenta la precipitazione [2] almeno per il tempo necessario alla produzione e alle successive fasi produttive. L'azoto è solitamente aggiunto agli acciai duplex mediamente legati e ai super duplex, entrambi molto ricchi in cromo e molibdeno, al fine di compensare l'alta tendenza alla precipitazione di fasi sigma e chi.
- **Nichel:** è un promotore dell'austenite e dunque un elemento gammageno. Aggiungendo nichel, si induce un cambio nella struttura cristallografica dell'acciaio inox: le celle cubiche a corpo centrato tipiche della ferrite evolvono nelle celle cubiche a facce centrate che caratterizzano l'austenite. Mentre negli acciai inox ferritici è assente e negli acciai austenitici la frazione di nichel è di almeno il 6%, negli acciai duplex la percentuale ponderale è compresa cioè tra l'1,5% e il 7%. L'aggiunta di nichel in lega ritarda la formazione di fasi secondarie dannose, ma in modo meno efficace dell'azoto. La presenza di nichel nei duplex ne esalta enormemente le proprietà meccaniche rispetto agli acciai inox ferritici.

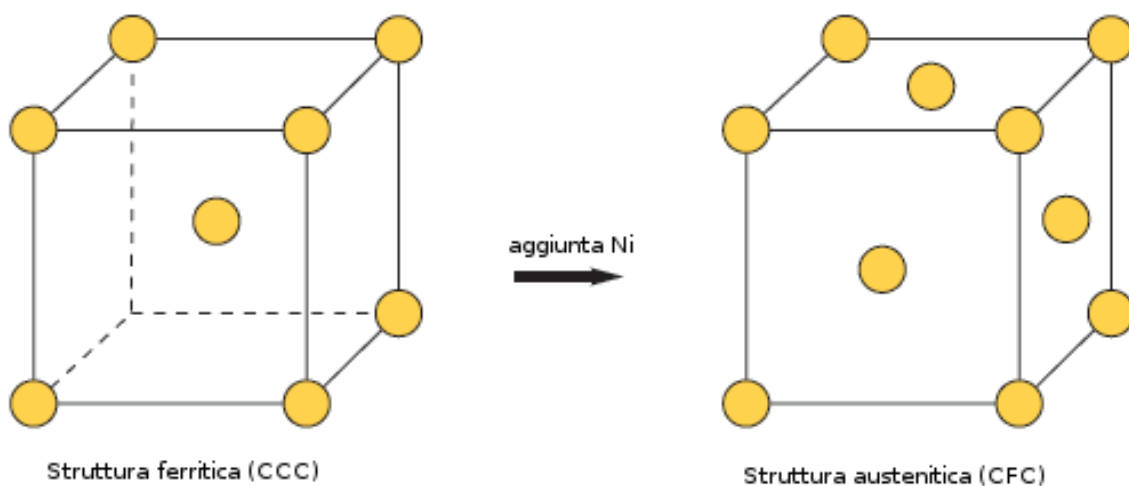


Figura 2: Aggiungendo Nichel, la microstruttura evolve da cubica a corpo centrato (nichel assente) a cubica a facce centrate (almeno 6% di Ni – serie 300 austenitica). Gli acciai duplex, in virtù del quantitativo intermedio di Ni hanno una struttura ferritico austenitica.

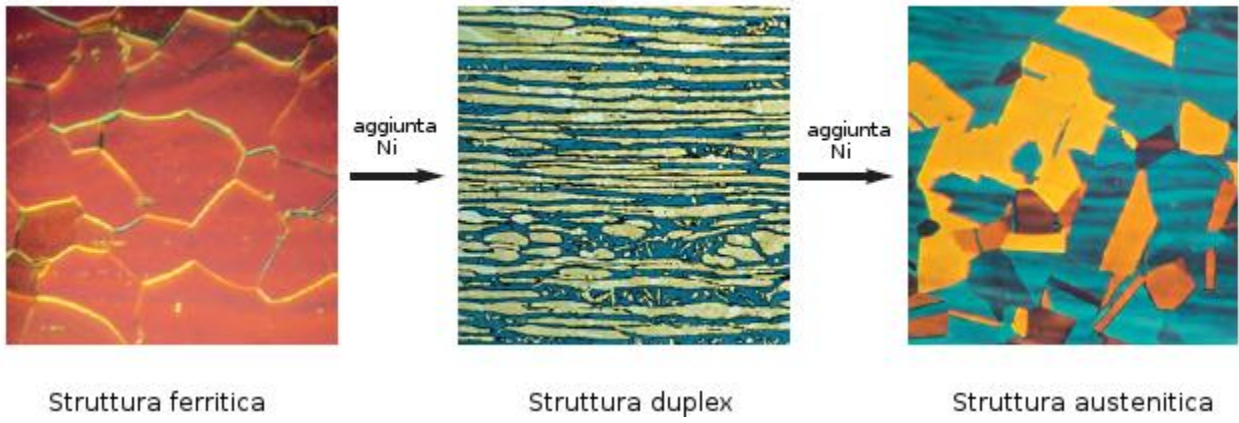


Figura 3: *L'aggiunta di Ni in lega cambia la microstruttura da ferritica (a sinistra) a duplex (al centro) fino ad austenitica (a destra)*

1.4 Metallurgia degli acciai duplex

Il diagramma pseudo binario in figura (4) al 68% di ferro descrive il comportamento metallurgico degli acciai duplex. Queste leghe dapprima solidificano in fase completamente ferritica. Poi, a seconda della composizione, quando la temperatura scende intorno ai 1000°C, la microstruttura si trasforma in parte in fase austenitica; da qui fino al raggiungimento della temperatura ambiente non vi sono grossi cambiamenti nell'equilibrio ferrite-austenite. Termodinamicamente, dato che l'austenite nuclea dalla ferrite, è impossibile per un acciaio duplex avere un quantitativo di fase austenitica diversa da quella di equilibrio. Tuttavia, a mano a mano che la lega si raffredda, la microstruttura diventa più variegata a causa della precipitazione di carburi, nitruri, fase sigma e altre fasi intermetalliche.

Le percentuali di fase ferritica e austenitica in un acciaio duplex sono funzione della composizione e della storia termica. Bastano inoltre piccole variazioni nella composizione per stravolgere la frazione relativa delle fasi presenti. La microstruttura di un acciaio duplex può essere predetta ricorrendo ai concetti di cromo e nichel equivalenti:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1.73\%Si + 0.88\%Mo \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 24.55\%C + 21.75\%N + 0.4\%Cu \quad (2)$$

$$\% Ferrite = -20.93 + 4.01Cr_{eq} - 5.6Ni_{eq} + 0.016T \quad (3)$$

dove T è la temperatura in °C a cui è effettuato il trattamento di solubilizzazione e le percentuali stanno ad indicare le frazioni ponderali.

Come si evince dall'equazione (3), la percentuale richiesta di fase ferritica (e dunque di fase austenitica) si ottiene, in primis, prestando particolare attenzione ai quantitativi di cromo e nichel in lega, mentre la temperatura di trattamento termico ha un ruolo comunque importante ma più marginale.

La struttura mista ferrite-austenite è stabile solo in un determinato range di temperatura e il rapporto relativo delle fasi è funzione della temperatura e della velocità di raffreddamento. Poiché infatti la velocità di raffreddamento determina la quantità di ferrite che si trasforma in austenite, la storia termica influenza fortemente il rapporto tra le fasi: alte velocità di raffreddamento possono ad esempio favorire la ritenzione della ferrite, portando così ad acciai con un maggiore quantitativo di fase ferritica.

L'effetto dell'azoto in soluzione solida mitiga questo fenomeno alzando la temperatura alla quale la ferrite inizia a trasformarsi in austenite. Ciò comporta un aumento della velocità di trasformazione di una fase nell'altra e dunque anche raffreddamenti relativamente veloci possono comunque permettere di ottenere una composizione prossima a quella di equilibrio.

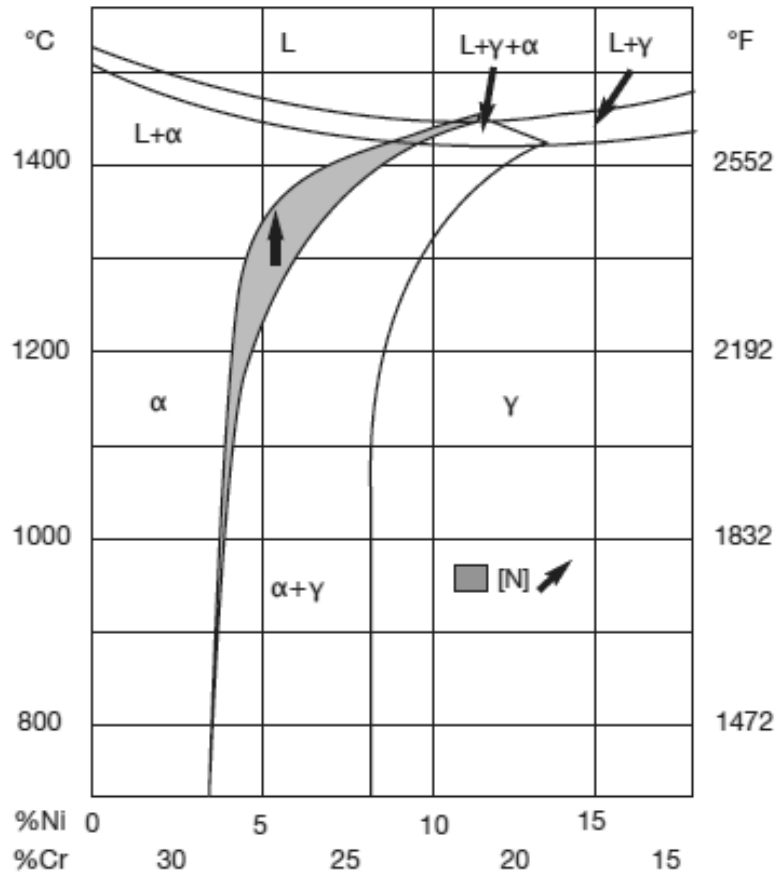


Figura 4: Sezione del diagramma di fase ternario Fe-Cr-Ni al 68 % di ferro

1.4.1 Trattamenti termici e intervalli critici di temperatura

La caratteristica struttura bifasica degli acciai duplex è ottenuta con un trattamento termico di solubilizzazione a temperature comprese tra i 1050°C e i 1150°C per tempi necessari all'omogeneizzazione della microstruttura. Durante questo trattamento termico le fasi secondarie e i precipitati presenti nell'acciaio dalla fase di produzione o in tempi successivi di manipolazione, si ridisciolgono e gli elementi costituenti le fasi secondarie tornano in soluzione solida.

La microstruttura ottenuta con la solubilizzazione è quindi congelata mediante una tempra in acqua. Come già menzionato nei paragrafi precedenti, ferrite e austenite non sono le uniche fasi presenti negli acciai duplex. Una vasta gamma di fasi secondarie indesiderate e pericolose è presente nella microstruttura di questi acciai in seguito a fenomeni di precipitazione che traggono la loro origine nell'instabilità della ferrite in due range critici di temperatura:

- Il primo range critico interessa una fascia di temperature più basse, comprese tra 350 e i 550°C in cui si assiste al fenomeno della decomposizione spinoidale della ferrite, molto accentuata intorno ai 475°C [3]. La fase α ferritica si decompone in una fase α' , ricca di cromo e avente struttura cubica a corpo centrato, e in una fase analoga alla ferrite di

partenza ma depauperata del cromo. La fase α' è infragilente e riduce significativamente la resistenza a corrosione degli acciai duplex.

- Il secondo range critico abbraccia temperature più alte, comprese tra i 700 e i 950°C. A queste temperature si assiste sia alla precipitazione di carburi e nitruri all'interfaccia delle fasi α/α e α/γ , come anche alla precipitazione delle fasi secondarie sigma e chi anch'esse all'interfaccia α/α e α/γ [4]. La formazione di fase chi e di fase sigma depauperano la soluzione solida di cromo e molibdeno con il risultato dell'accentuarsi dei fenomeni di pitting e di corrosione intergranulare. La presenza di molibdeno è il principale responsabile della precipitazione delle fasi sigma e chi.

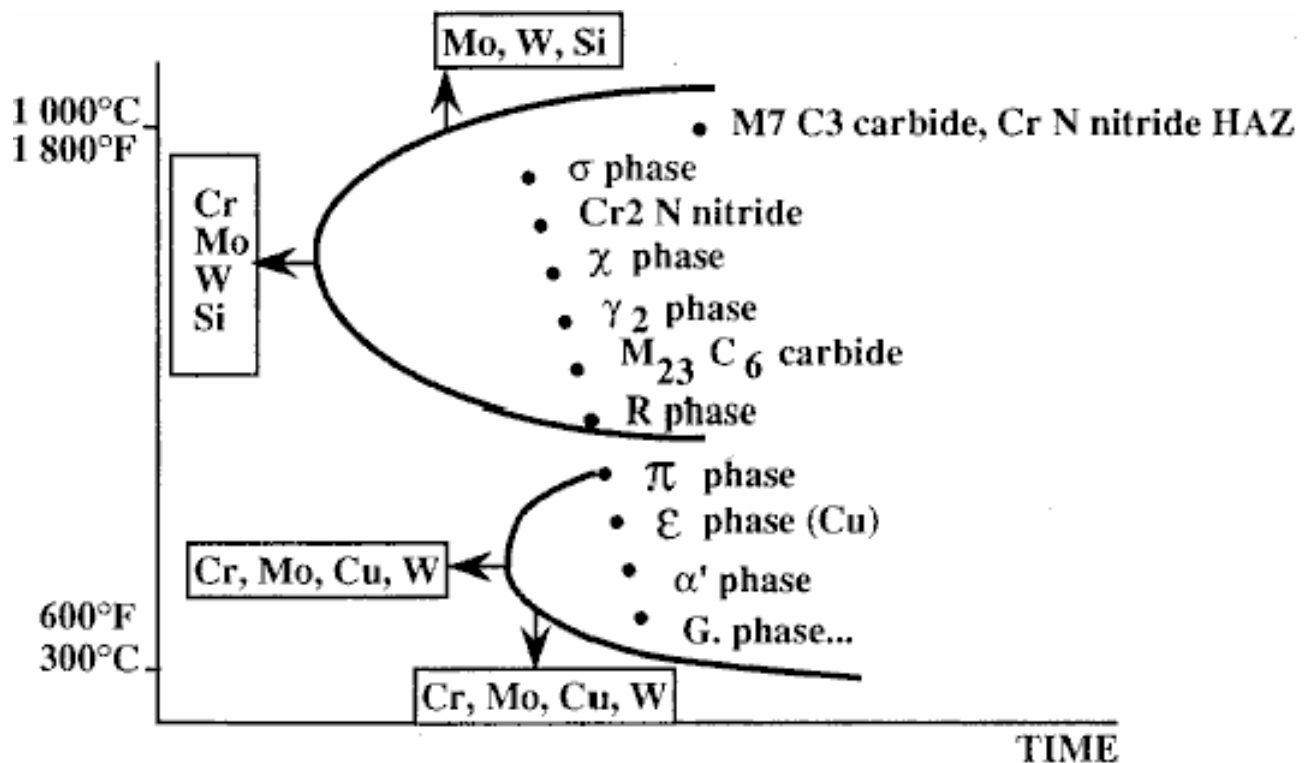
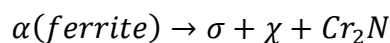


Figura 5: intervalli di temperatura critici per la precipitazione di fasi secondarie con relativa influenza degli elementi in lega

1.4.2 Fasi secondarie σ , χ e nitruri

Nel secondo intervallo critico di temperatura, la ferrite in genere si trasforma nelle fasi secondarie σ , χ e nitruri secondo la seguente reazione eutettoidica:



La **fase sigma** ha struttura tetragonale e contiene circa il 30% di Cr, il 4% di Ni e il 7% di Mo. Essa precipita preferenzialmente nei grani ferritici e all'interfaccia ferrite/austenite e ferrite/ferrite dato

che l'austenite, avendo reticolo fortemente impaccato cubico a facce centrate, non permette la rapida diffusione degli elementi costituenti la fase σ . La precipitazione di fase σ nella ferrite è invece facilitata perché la diffusione di Mo, Cr e Ni è molto più rapida nella fase ferritica. A mano a mano che questa fase secondaria precipita, Cr e Mo diffondono nei grani di fase sigma con il conseguente impoverimento della fase ferritica di questi elementi. In genere, la formazione di fase σ inizia all'interfaccia per poi iniziare a nucleare anche all'interno dei grani di ferrite.

La **fase χ** ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) ha reticolo cubico a corpo centrato e contiene circa il 25% di cromo, il 3% di Ni e il 14% di Mo. Anch'essa si forma nel range di temperatura $700\div 950^{\circ}C$ ma in quantitativi assai minori. La fase χ è molto più ricca in molibdeno rispetto alla fase σ e nuclea prima di quest'ultima nelle primissime fasi del processo di precipitazione delle fasi secondarie grazie a minori energie di nucleazione richieste.

Poiché sia la fase σ che la fase χ sottraggono cromo e molibdeno alla ferrite, è come se quest'ultima si arricchisse in nichel, elemento gammageno, diventando così instabile. Ciò comporta l'eventuale trasformazione di questa ferrite instabile in austenite secondaria.

I **nitruri di cromo** (Cr_2N) sottraggono azoto e cromo alla soluzione solida e la loro formazione riduce quindi le proprietà meccaniche e la resistenza al pitting. I nitruri tendono a precipitare all'interfaccia ferrite-ferrite o all'interfaccia ferrite/austenite.

Il rischio di precipitazione di carburi di cromo $Cr_{23}C_6$ è di fatto un pericolo scongiurato negli acciai duplex per via del bassissimo contenuto di carbonio, pari circa allo 0.03% in peso.

1.4.3 Diagrammi TTT

Nel range critico dei $700\div 950^{\circ}C$, le fasi secondarie pericolose possono precipitare in tempi che sono funzione della composizione dell'acciaio .

Conseguentemente, i trattamenti termici richiesti nella fase di produzione dell'acciaio duplex o nelle fasi successive di manipolazione, devono tenere conto della cinetica di formazione delle fasi secondarie per assicurare date proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione.

In figura (6) è riportato il diagramma TTT che descrive la precipitazione di fasi secondarie per l'acciaio duplex SAF 2205. Gli altri tipi di acciai duplex mediamente legati e superduplex hanno diagrammi TTT simili con le curve che traslano verso sinistra all'aumentare della concentrazione di alliganti.

Relativamente al SAF 2205, il più tipico degli acciai duplex, l'inizio della precipitazione di carburi e nitruri di cromo avviene dopo qualche minuto di permanenza alla temperatura critica. Questo tempo è più lungo rispetto agli acciai inox austenitici e ciò è in parte dovuto all'alta solubilità di

carbonio e azoto nella matrice austenitica, relativamente povera di Ni, e all'effetto dell'azoto che rallenta la precipitazione dei nitruri. Gli acciai duplex sono quindi una classe di acciai inossidabili particolarmente resistenti al fenomeno di sensibilizzazione durante il raffreddamento. In genere tutti gli acciai duplex contengono azoto hanno cinetiche di precipitazione di carburi e nitruri analoghe a quelle del 2205, poiché la formazione di nitruri e carburi è solo marginalmente influenzata dal quantitativo di molibdeno, cromo e nichel [6]. La precipitazione delle fasi sigma e chi avviene a temperature più alte ma in tempi approssimativamente uguali. La fase α' generata dalla decomposizione spinoidale della ferrite, precipita all'interno del grano ferritico indurendolo ma al tempo stesso infragilendolo. Fortunatamente, data la struttura bifasica degli acciai duplex, l'effetto nocivo della decomposizione spinoidale è meno grave rispetto agli acciai ferritici.

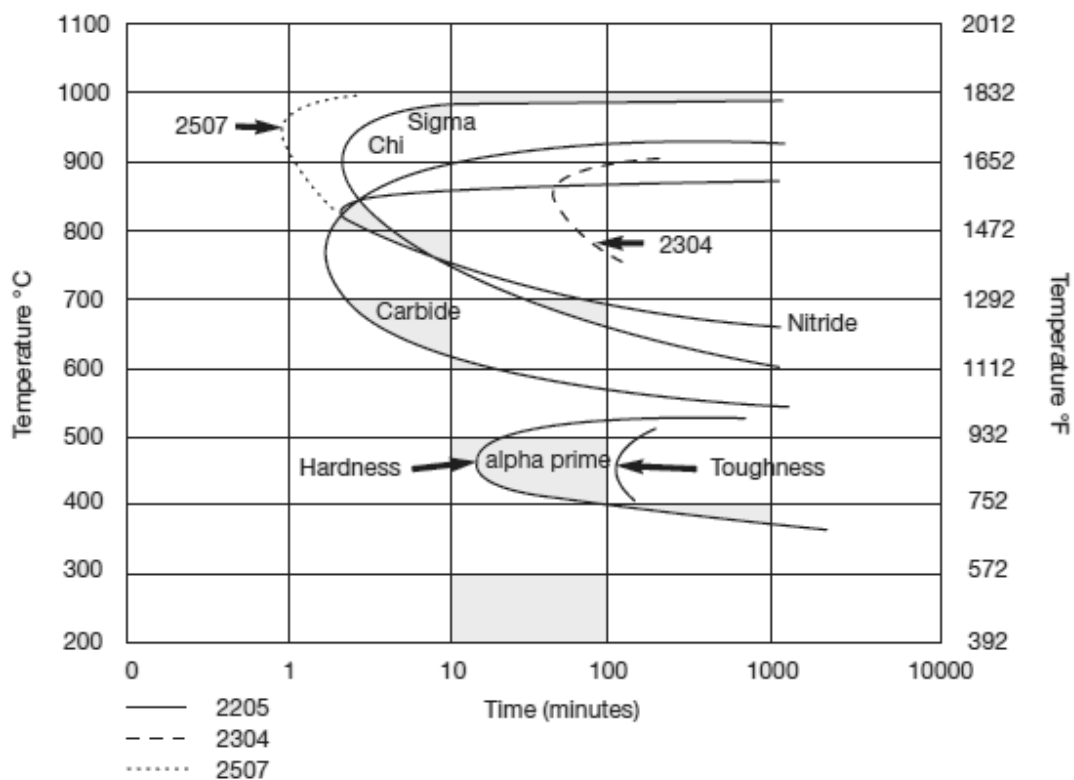


Figura 6: Curve di precipitazione isoterme per l'acciaio duplex SAF 2205 solubilizzato a 1050°C. Per confronto sono riportate anche le curve relative agli acciai SAF 2304 e SAF2507 [1]

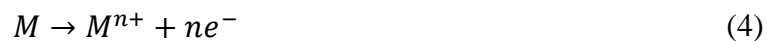
1.5 TEORIA DEI PROCESSI CORROSIVI

1.5.1 Termodinamica dei processi corrosivi

La corrosione di un metallo consiste nella sua ossidazione elettrochimica che molto spesso porta alla sua dissoluzione come catione nell'elettrolita (genericamente aria umida o acqua) con il quale è a contatto, oppure alla formazione di ossidi che si depositano sulla superficie dalla quale si staccano più o meno facilmente.

Ad esempio, per un acciaio al carbonio lo strato di ossido superficiale è poroso e facilmente removibile, mentre per un acciaio inox tale strato è molto compatto e aderente ed è il responsabile della spiccata resistenza alla corrosione negli ambienti in cui un acciaio comune richiederebbe verniciatura o una zincatura/cromatura.

Il processo corrosivo è il seguente:



dove M è il metallo, M^{n+} il catione, mentre n è il numero di elettroni e^{-} coinvolti nel processo.

A questo processo anodico corrisponde sempre un processo catodico che consuma gli elettroni liberati dal metallo affinché sia rispettato il bilancio di carica.

I processi catodici coinvolti in genere sono due:



se il processo redox avviene in ambiente alcalino altrimenti:



Dalla termodinamica delle reazioni chimiche, affinché l'ossidazione del metallo (processo anodico) avvenga spontaneamente, deve essere $\Delta_r G < 0$ ossia il potenziale di uno dei due processi catodici deve essere maggiore del potenziale elettrodico del processo anodico.

La termodinamica di un processo corrosivo è descritta dal diagramma di Pourbaix, che esprime i valori dei potenziali elettrodici in funzione del pH.

In figura (7) è presentato un generico diagramma di Pourbaix:

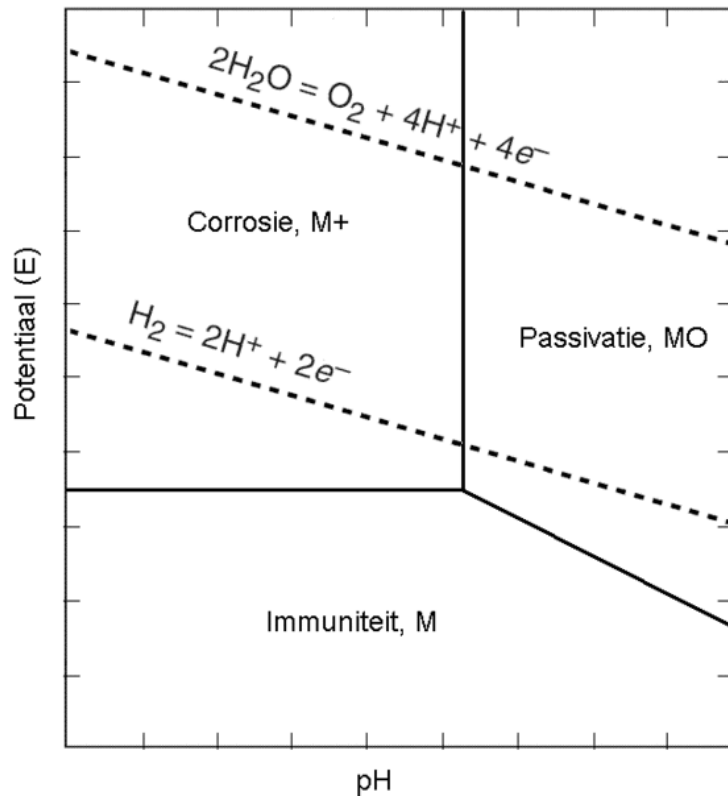


Figura 7: diagramma di Pourbaix

Sono individuabili tre differenti zone:

Zona di corrosione: in questa zona il metallo si ossida poiché termodinamicamente il processo corrosivo è spontaneo. Dato che a questo generico intervallo di pH avviene corrosione, il potenziale della coppia redox O_2/OH^- e H^+/H_2O è sempre maggiore del potenziale della coppia M^{n+}/M . Graficamente la retta del potenziale anodico è sotto alla/e retta/e del potenziale /i catodico/i. Dalla legge di Nerst derivano le equazioni delle rette rappresentate nel diagramma di Pourbaix. Chiaramente per i processi catodici il potenziale è sempre funzione del pH; ad esempio per la coppia O_2/OH^- :

$$\begin{aligned}
 E_{O_2/OH^-} &= E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4} \\
 &= E_{O_2/OH^-}^0 + 2.303 \frac{RT}{4F} \log p_{O_2} + \frac{2.303RT}{F} pOH = K_2 - 0.059pH
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

dove R è la costante dei gas, F è il Farad, E_{O_2/OH^-}^0 è il potenziale standard della coppia O_2/OH^- mentre 0.059pH è la pendenza della retta rappresentate il potenziale catodico a 25°C.

Ciò non è sempre vero per quanto riguarda il metallo. Nel diagramma esemplificativo seguente in figura (8):

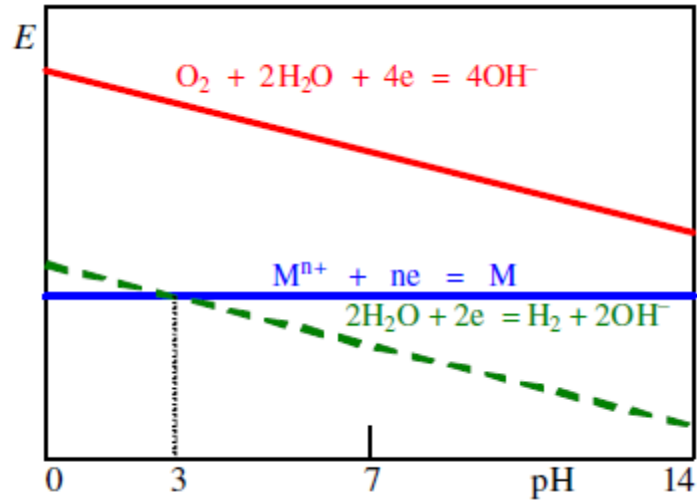


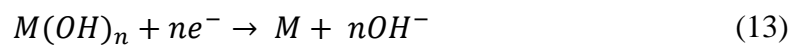
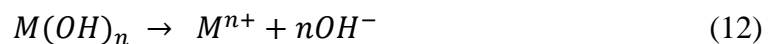
Figura 8: diagramma di Pourbaix esemplificativo con il metallo che si comporta da elettrodo di I specie

$E_{M^{n+}/M}$ è indipendente dal pH nell'intervallo di pH in cui vi è corrosione. In tal caso:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (10)$$

con $[M^{n+}]$ preso convenzionalmente pari a $10^{-6}M$. Nel diagramma si avrà perciò una retta parallela all'asse delle ascisse; praticamente questa condizione si manifesta quando si è in presenza del solo metallo M a contatto con una soluzione acquosa di un qualche elettrolita. Convenzionalmente si ha perciò un elettrodo di prima specie.

Se invece il catione M^{n+} prodotto dall'ossidazione reagisce con l'acqua per formare ossidi o idrossidi che precipitano sulla superficie del metallo, allora si parla un elettrodo di seconda specie e l'equazione del potenziale sarà funzione del pH:



$$\begin{aligned}
 E_{O_2/OH^-} &= E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{PS}}{[OH^-]^n} = \\
 &= E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{PS}[H^+]^n}{K_w^n} = A - .059 \text{ pH}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

con K_w prodotto ionico dell'acqua pari a 10^{-14} .

Posto ad esempio che la formazione di idrossidi avvenga per pH maggiori di 8, si otterrà in questo caso il seguente diagramma esemplificativo:

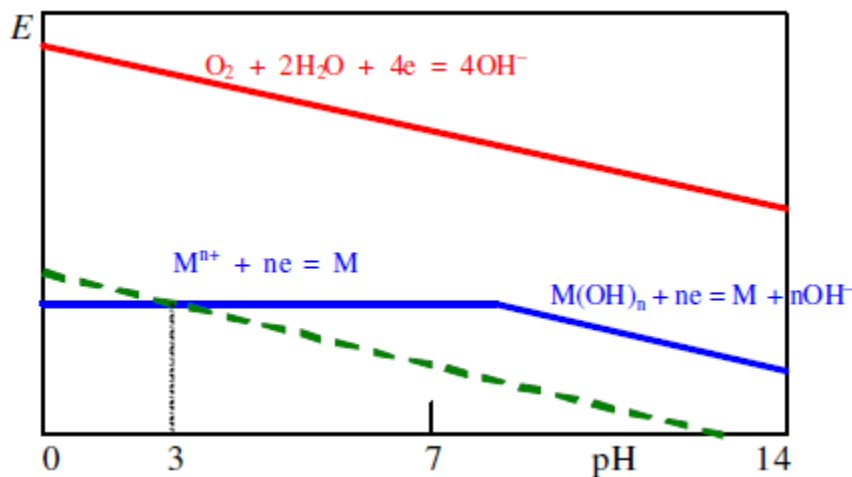


Figura 9: Diagramma di Pourbaix esemplificativo con il metallo che si ricopre di idrossidi per $\text{pH} > 8$ e che dunque per quei valori di pH si comporta da elettrodo di II specie

Resta comunque che, affinché vi sia corrosione, basta che uno solo dei potenziali catodici sia maggiore del potenziale anodico per un dato intervallo di pH.

Zona di immunità: in questa zona del diagramma la corrosione non è termodinamicamente favorita in quanto il potenziale della coppia M^{n+}/M è maggiore del potenziale dei processi catodici e pertanto il metallo non si ossida.

Zona di passivazione: nonostante il processo corrosivo sia spontaneo per tale intervallo di pH, la corrosione è molto lenta perché cineticamente sfavorita e tale da risultare praticamente bloccata. Ciò che si riscontra è infatti uno strato superficiale di ossidi molto compatti che impedisce il contatto degli agenti ossidanti con il metallo.

1.5.2 Cinetica dei processi corrosivi

Risulta chiaro che, per descrivere un processo corrosivo, le sole informazioni termodinamiche non sono sufficienti, anche se sono sempre necessarie. Infatti se ci si trova nella zona di immunità si può senz'altro affermare che non si ha corrosione perché manca la condizione termodinamica necessaria, ma se ci si trova nella zona di corrosione non si può essere in grado di affermare a priori se la corrosione avviene in tempi sufficientemente rapidi per essere considerata un fenomeno rilevante.

Per assurdo, affidandosi solo alle conoscenze termodinamiche non sarebbe tra l'altro nemmeno ipotizzabile la condizione di passivazione.

Un primo elemento fondamentale per l'analisi cinetica dei processi corrosivi è il bilancio di carica: tutta la carica rilasciata dal metallo che si corrode deve essere completamente utilizzata dal processo catodico altrimenti il metallo si caricherebbe.

Ciò significa che all'intensità di corrente anodica I_a di ossidazione del metallo deve corrispondere esattamente una intensità di corrente catodica $I_c = -I_a$.

Il modulo di tali correnti prende il nome di corrente di corrosione:

$$I_{corr} = I_c = -I_a \quad (15)$$

A I_{corr} corrisponde un potenziale di corrosione E_{corr} uguale sia per entrambi i processi redox. Dato che il processo corrosivo avviene sulla superficie del metallo, i due elettrodi sono cortocircuitati e dunque la resistenza elettrica è trascurabile: ne consegue che

$$E_{corr} = E_c = -E_a \quad (16)$$

Ammissa l'ipotesi semplificativa che il RDS (*rate determining step*) dei processi redox sia il trasferimento elettronico, allora, ponendo in relazione i potenziali con le correnti in un diagramma

semilogaritmico si ottiene il diagramma di Evans (figura 10) in cui le curve si riducono a rette tracciabili a partire dall'equazione di Tafel.

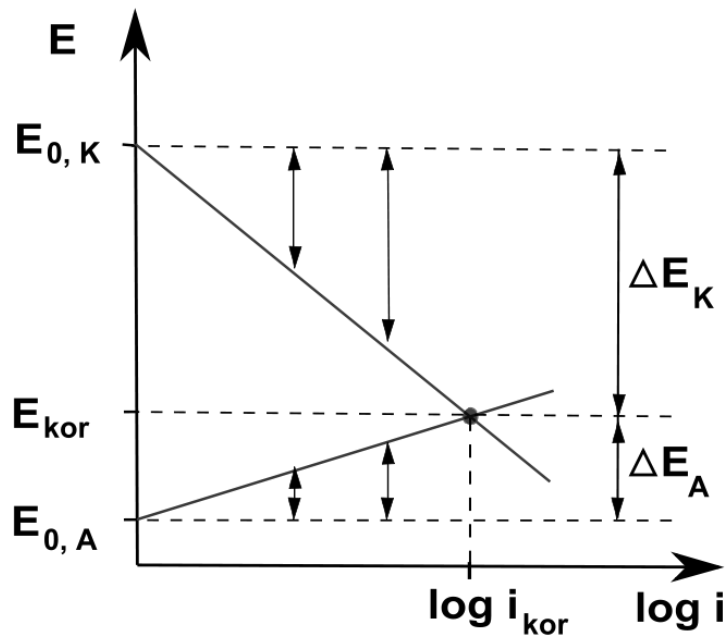


Figura 10: Diagramma di Evans

Il punto di incontro della retta del processo catodico e anodico dipende dai due potenziali di equilibrio ($E_{0,C}$ e $E_{0,A}$), dalle correnti di scambio ($I_{0,C}$ e $I_{0,A}$) e dalle pendenze delle rette.

Al potenziale di corrosione si avrà:

$$\eta_c = E_{corr} - E_{e,c} ; \eta_a = E_{corr} - E_{e,a} \quad (17)$$

con η_c sovratensione catodica, η_a sovratensione anodica, $E_{e,c}$ potenziale di equilibrio catodico, $E_{e,a}$ potenziale di equilibrio anodico.

Dato che $\eta_c < 0$ e $\eta_a > 0$ il potenziale di corrosione accelera il verso catodico del processo di riduzione di O_2 o H_2O (o H^+ in ambiente acido) e accelera il verso anodico del processo ossidativo ossia la corrosione del metallo.

Ricordando la legge di Tafel è possibile ricavare l'espressione analitica di E_{corr} e I_{corr} e sostituendo la definizione di sovratensione nelle (17):

$$E_{corr} - E_{e,c} = b_c \ln \left(\frac{I_{cor}}{I_{0,c}} \right) \quad (18)$$

$$E_{corr} - E_{e,a} = b_a \ln \left(\frac{I_{cor}}{I_{0,a}} \right) \quad (19)$$

con b_c e b_a pendenze delle rette di Tafel rispettivamente catodiche e anodiche.

Poiché I_{cor} è la stessa (al fine di garantire l'elettroneutralità del metallo), si pongono le equazioni (18) e (19) in un sistema e si risolve per I_{cor} e E_{corr}

$$\ln I_{cor} = \ln I_{0,c} + \frac{1}{b_c} (E_{e,c} - E_{corr});$$

$$\ln I_{cor} = \ln I_{0,a} + \frac{1}{b_a} (E_{e,a} - E_{corr})$$

$$\ln I_{0,c} + \frac{1}{b_c} (E_{e,c} - E_{corr}) = \ln I_{0,a} + \frac{1}{b_a} (E_{e,a} - E_{corr})$$

$$E_{corr} = \frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \ln \frac{I_{0,c}}{I_{0,a}} + \frac{b_c E_{e,a} + b_a E_{e,c}}{b_c + b_a} \quad (20)$$

Posto $\beta_1 = \frac{b_c}{b_c + b_a}$ e $\beta_2 = \frac{b_a}{b_c + b_a}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} I_{corr} &= I_{0,c}^{\beta_1} I_{0,a}^{\beta_2} \exp \left(\frac{E_{e,c} - E_{e,a}}{b_c + b_a} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Definiti I_{corr} e E_{corr} si possono ora fare alcune considerazioni.

- La corrosione, come descritto dal diagramma di Pourbaix, è un processo spontaneo per quasi tutti i metalli (eccetto quelli nobili) ma non sempre è un processo molto istoso.
- Gli aspetti cinetici assumono infatti un ruolo fondamentale: può succedere che I_{corr} sia trascurabile e che quindi il processo corrosivo sia praticamente inibito. Tale eventualità si può presentare ad esempio a causa di basse correnti di scambio catodiche dovute alla lentezza della riduzione di O_2 .

1.5.3 Passività e teoria elettrochimica

Un materiale metallico è in stato di passività quando, seppur termodinamicamente corrodibile, la velocità del processo è talmente limitata da rendere del tutto limitati gli effetti della corrosione stessa.

Viceversa un materiale metallico si dice in stato di attività se il processo corrosivo è possibile termodinamicamente e avviene con velocità apprezzabile, come ad esempio avviene per il ferro in ambiente acido.

Gli acciai inox possono essere attivi o passivi a seconda delle condizioni in cui vengono a trovarsi. Tali materiali mostrano, quando sono allo stato attivo, una affinità particolarmente elevata per l'ossigeno. Quando però le condizioni dell'ambiente in cui si trovano sono sufficientemente ossidanti, essi pervengono allo stato passivo.

Il passaggio dallo stato attivo a quello passivo, o viceversa, e quindi dalla possibilità di corrodersi a quella di reggere alla corrosione, va quindi visto come un fenomeno essenzialmente dinamico e non statico.

Per soddisfare tali condizioni è necessario presupporre, sulla superficie di un materiale metallico allo stato passivo, la presenza di uno strato, pellicola, o film passivo, che dir si voglia, cristallograficamente definibile come ossido che ricopre la superficie.

Lo strato passivo può essere instaurato su un materiale metallico mediante un processo spontaneo, quando esso è in un ambiente sufficientemente ossidante, come accade agli acciai inossidabili in presenza di ossigeno atmosferico.

In altri casi lo strato passivo può essere indotto in un materiale metallico dall'azione di ambienti più ossidanti dell'ossigeno atmosferico quali, ad esempio, soluzioni di acido nitrico.

Nel primo caso si parla di passività spontanea, nel secondo di passività indotta.

Da un punto di vista della resistenza nei differenti ambienti, infine, la passività può essere stabile o labile.

La passività è labile quando lo strato passivante è distruggibile o per azione di aggressione chimica esterna o per azioni di correnti catodiche o anodiche esterne.

La passività è stabile quando lo strato passivante non è distruggibile o per azione di aggressione chimica esterna o per azioni di correnti catodiche o anodiche esterne.

Lo studio del comportamento di un generico metallo, per quanto riguarda la formazione dello strato passivo e la sua distruzione, è facilitato dalla conoscenza del suo comportamento anodico. Tale comportamento è analizzato esaminando la curva di polarizzazione anodica (diagramma di Evans).

Per un generico acciaio inox, il diagramma assume indicativamente questo aspetto:

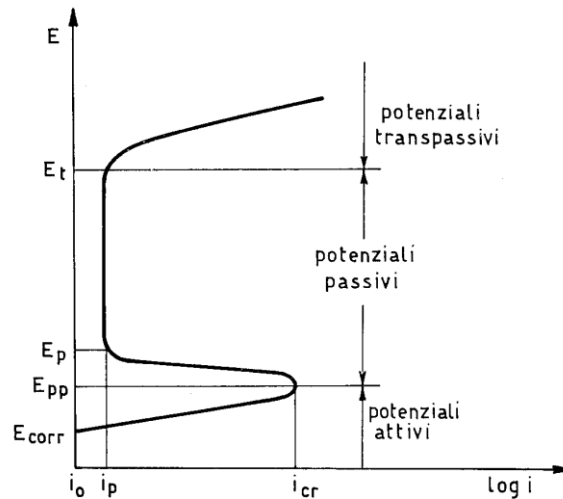


Figura 11: Generico aspetto del diagramma di Evans per un metallo che manifesta il fenomeno della passivazione

Sperimentalmente, la curva sopra riportata, è costruita usando una delle due seguenti metodologie:

- Polarizzazione potenziostatica: attraverso un potenziostato, si aumenta la differenza di potenziale che si stabilisce tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento e nel frattempo si registra la densità di corrente che scorre tra l'elettrodo di lavoro e quello ausiliario
- Polarizzazione galvanostatica:

Immaginando che l'acciaio si trovi immerso in una soluzione elettrolitica in condizioni di libera corrosione individuata dal punto di ordinata E_{corr} e di ascissa i_0 , misurati ovviamente rispetto all'elettrodo di riferimento, esso è attivo e si corrode formando prodotti solubili.

Esso si degrada, si potrebbe dire, sciogliendosi nella soluzione con una certa velocità.

Se a partire da questo punto si innalza il potenziale del campione di acciaio inox rispetto a quello dell'elettrodo di riferimento, si nota che esso si corrode con velocità sempre maggiore, vale a dire si scioglie sempre più in fretta nella soluzione, anche con piccoli aumenti di potenziale. Contemporaneamente aumenta anche la densità dell'intensità di corrente e questo dà l'idea di come il fenomeno corrosivo diventi via via più veloce.

La massima velocità di corrosione si ha quando la corrente raggiunge il suo valore massimo i_{cr} , alla quale corrisponde un potenziale E_{pp} .

Innalzando ancora il potenziale, anche di valori molto piccoli, la corrente diminuisce molto velocemente e il campione si corrode con velocità via via decrescente sino a raggiungere il minimo in corrispondenza del valore i_p , a cui fa riscontro il valore E_p del potenziale.

Con $E_{pp} < E < E_p$, l'acciaio è in zona di passività instabile. A partire da E_p il campione è in stato di passività stabile e la sua velocità di corrosione, espressa dal bassissimo valore di i_p è

praticamente nulla. Tale condizione si mantiene anche elevando il potenziale a valori sempre maggiori. A partire dal valore E_p si è formato uno strato superficiale stabile che protegge il materiale dalla corrosione. Interpretando in chiave dinamica il significato di i_p , si può dire che la corrente anodica i_p tende a ricostruire, istante per istante, lo strato passivo che viene a mano a mano distrutto dall'agente corrosivo.

Innalzando i valori del potenziale E si nota che i_p si mantiene sensibilmente costante e quindi il fenomeno corrosivo è sempre praticamente nullo.

Ciò avviene fino ad un valore del potenziale E_t , che viene definito come potenziale di transpassività, al di sopra del quale il materiale comincia a corrodersi nuovamente con correnti di valore via via sempre maggiore, anche con incrementi piccoli del potenziale. In queste condizioni il campione è in stato di transpassività.

Il tratto compreso tra E_t e E_p è il tratto di passività primaria. Al di sopra di E_t può verificarsi un fenomeno di ulteriore passività denominato passività secondaria, tuttavia ai fini di questa trattazione sarà considerata solo la passività primaria.

Un acciaio inossidabile sarà perciò utilizzabile tanto meglio in un ambiente corrosivo quanto più esso presenterà in tale ambiente, i valori di i_p e i_{cr} tanto più piccoli e il campo dei potenziali passivi tanto più grandi.

1.6 RESISTENZA ALLA CORROSIONE DEGLI ACCIAI DUPLEX

Gli acciai duplex hanno un'elevata resistenza a corrosione in molti ambienti diversi. L'alto contenuto di cromo e un quantitativo sufficiente di nichel e molibdeno rendono possibile l'impiego in ambienti relativamente acidi e/o clorurati. La struttura bifasica li rende inoltre significativamente più resistenti, rispetto alle altre classi di acciai inox, al fenomeno di stress corrosion cracking (SCC). Già con un 30% di fase ferritica, gli acciai duplex sono molto più performanti allo SSC rispetto agli austenitici AISI 304 e 316.[1] La resistenza nei confronti della corrosione generalizzata è inoltre molto superiore a quella degli inossidabili ferritici. Lo sviluppo recente degli acciai duplex è proprio motivato dalla necessità di ottenere queste performance di resistenza alla corrosione: i DSS, a fronte di un costo paragonabile agli austenitici, possono essere impiegati in ambienti dove il pericolo di SCC non consente l'uso degli austenitici, mentre la corrosione generalizzata pone una clausola al ricorso ai ferriti.

1.6.1 Resistenza in ambiente acido

Nella figura (12), è descritto il comportamento degli acciai duplex in ambienti acidi solforati a diverse temperature. Il grafico riporta in ascissa la concentrazione dell'acido solforico: la gamma di ambienti acidi valutati spazia dal blandamente riducente per basse concentrazioni, al fortemente ossidante per alte concentrazioni, passando per un ambiente riducente per concentrazioni intermedie. Le curve rappresentate sono curve di isocorrosione, ossia tutti i punti che giacciono nelle curve sono caratterizzati dalla stessa velocità di corrosione, in questo caso pari a 1mm/anno. Come si evince dalla figura, gli acciai duplex 2205 e 2507 sono nettamente superiori agli austenitici 316 e 317 almeno per concentrazioni di acido fino al 40%.

Il minor contenuto di nichel rispetto agli acciai inossidabili austenitici, rende però gli acciai inox duplex non sufficientemente resistenti in ambienti fortemente riducenti.

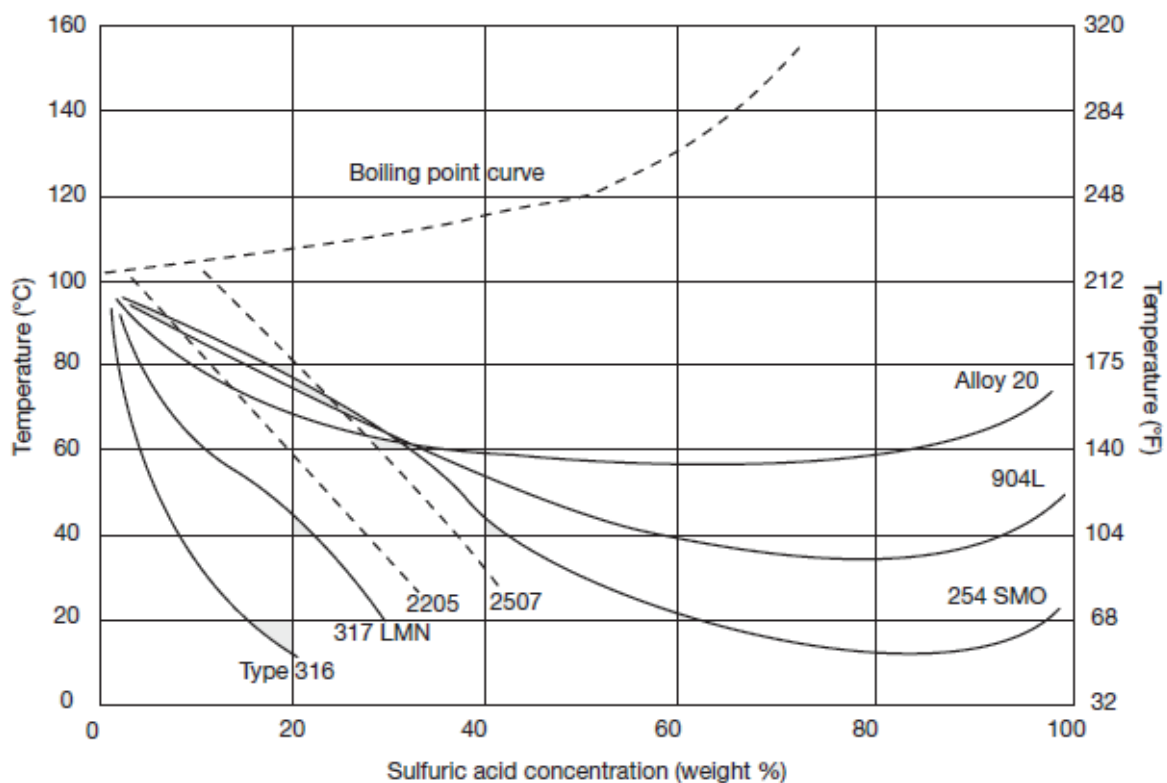


Figura 12: curve isocorrosione 0.1 mm/yr in ambiente solforato deaerato[1]

1.6.2 Resistenza in ambiente basico

L'alto contenuto di cromo e la presenza di fase ferritica garantiscono ottime performance in ambiente basico rispetto agli acciai austenitici. Nel caso di concentrazione inferiori al 30% di NaOH, i DSS possono essere utilizzati con successo. Inoltre gli acciai duplex possono essere impiegati anche nel caso di liquori bianche con o senza cloruri [3].

1.6.3 Resistenza in ambienti clorurati

In soluzioni clorate ed in particolare in soluzioni a pH neutro quali l'acqua di mare, gli ioni Cl^- possono rompere lo strato passivo dell'acciaio inossidabile e dar luogo a fenomeni corrosivi localizzati come la vaiolatura o *pitting*. Parlare di resistenza in ambiente clorurato coincide dunque con il discutere della resistenza al pitting.

1.6.3.1 Fenomeno della vaiolatura

Denominata anche corrosione puntiforme o *pitting corrosion*, è una corrosione localizzata.

Come tutti i tipi di corrosione localizzata, essa è particolarmente subdola e pericolosa dato che agisce in profondità su aree molto ristrette e tali da sfuggire anche a controlli visivi accurati, mentre può giungere a mettere fuori uso un'apparecchiatura perché progredisce fino a perforare la parte aggredita.

Dato che la quantità di materiale che passa in soluzione nel mezzo aggressivo è molto limitata e quindi tale da non alterare profondamente la massa della struttura, risulta molto difficile accertarsi dell'insorgere di questo tipo di corrosione, al quale gli acciai inox sono molto inclini.

Il pit, effetto della vaiolatura, si presenta come un forellino dalle dimensioni variabili comprese tra 0.1 mm e 1 mm circondato da una piccola zona chiara e da un alone di colore scuro che può variare dal marrone al violetto.

La parte colorata è sede della reazione catodica del processo, mentre la zona anodica è costituita dal forellino vero e proprio. Il rapporto tra area catodica e area anodica è molto elevato, date le ristrette dimensioni di quest'ultima. Le correnti anodiche che si instaurano sono di elevata densità e quindi la velocità di passaggio in soluzione della lega nell'interno del foro e la velocità di progressione della perforazione sono entrambe molto elevate.

Il vaiolo può presentarsi, in una sezione trasversale, o di tipo penetrante, oppure di tipo cavernoso (figura 13).

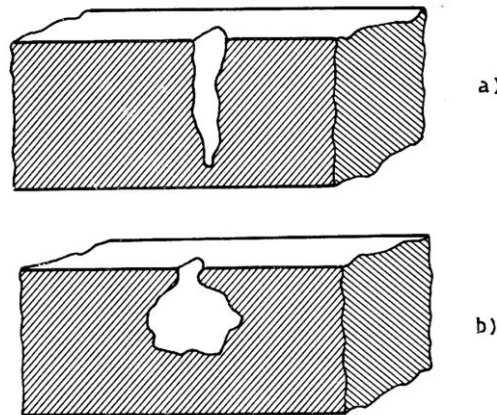


Figura 13: Tipi di vaioli che si possono manifestare nell'acciaio inox: a) di tipo penetrante; b) di tipo cavernoso

L'andamento della perforazione segue normalmente quello della gravità tanto che per far mutare la direzione di propagazione del vaiolo all'interno di una parete è sufficiente, a volte, cambiare l'inclinazione rispetto alla verticale.

La corrosione per vaiolatura si sviluppa partendo dalla superficie dell'acciaio inox e si innesca in corrispondenza di punti della superficie in cui risulta più difficile instaurare una condizione di passività stabile.

Tali punti di innesco possono essere :

- Bordi dei grani (in special modo se sono presenti carburo di cromo)
- Bande ferritiche e martensitiche in strutture austenitiche
- Zone incrudite, in special modo per deformazione plastica a trazione
- Inclusioni non metalliche
- Scaglie superficiali o contaminazioni ferrose
- Interstizi nell'andamento delle superfici; le superfici così protette sono meno raggiungibili dall'ossigeno
- Punti caldi della superficie; le zone calde hanno passività più labile delle altre
- Asperità superficiali; quanto più la superficie è liscia tanto meno è soggetta , a parità di condizioni, all'attacco da *pitting*.

Affinchè si sviluppi il fenomeno della vaiolatura è necessaria la coesistenza di diversi fattori, primi fra tutti l'aggressività dell'ambiente in cui si trova l'acciaio e la presenza di zone favorevoli all'attacco.

In generale, l'ambiente è costituito da soluzioni diluite a debole carattere ossidante nelle quali siano presenti ioni come Cl^- o Br^- . Infatti le condizioni perché si sviluppi il vaiolo è che la maggior

parte della superficie sia allo stato passivo e solo alcune zone di essa siano allo stato attivo: ioni quali Cl^- o Br^- riescono a portare a rottura la passività nella zona dove essa è più labile.

La possibilità o meno che avvenga la rottura del film passivo è determinata dalla combinazione di tre parametri: la resistenza intrinseca dell'acciaio a questo tipo di corrosione, la concentrazione della soluzione aggressiva e il tipo di ioni aggressivi.



Figura 14: Pitting corrosion in una struttura saldata. Le zone blu son colorante che evidenzia le perdite nella tenuta idraulica

L'attacco corrosivo puntiforme procede in due fasi successive schematizzate per il caso specifico (acqua di rete a pH 7) come da figura (15):

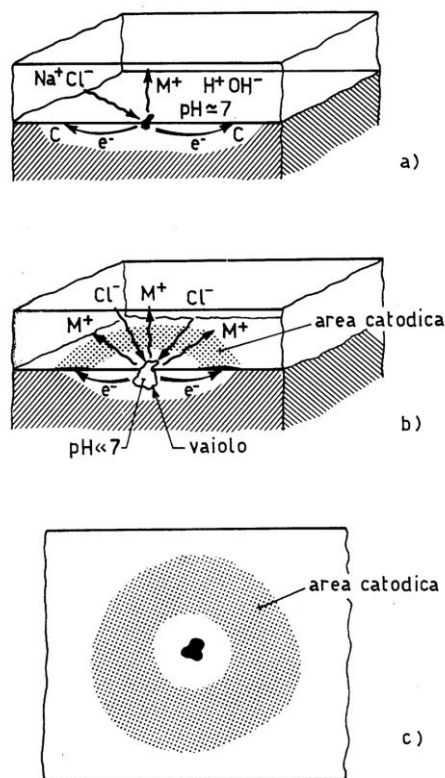


Figura 15: Andamento schematico della formazione di un vaiolo su una superficie di inox: a) il vaiolo è in fase di incubazione, con la lettera C è indicata la localizzazione dell'area catodica; b) in fase di accrescimento; c) vista in pianta del vaiolo con la caratteristica conformazione ad anello dell'area catodica.

La prima (figura 15a) schematizza la fase di incubazione durante la quale gli ioni aggressivi agiscono sul film passivo e riescono a romperlo nei punti di minor resistenza.

Non si possono effettuare previsioni sulla durata di questo stadio: a volte l'incubazione è molto breve e dura pochissimo tempo; in ogni caso comunque la velocità di accrescimento del vaiolo è irregolare.

Quando lo stadio di incubazione è terminato, si sviluppa la seconda fase, quella di accrescimento del vaiolo, con andamento penetrante o cavernoso, che si verifica con modalità autocatalitiche. (figura 15b)

Sul fondo del vaiolo, innescato nella zona anodica durante l'incubazione, si verifica il rapido passaggio in soluzione di ioni metallici, mentre nella zona catodica circostante si ha la riduzione dell'ossigeno con la formazione di ioni ossidrile OH^- .

Il fluire di corrente tra zona anodica e catodica implica il continuo passaggio di ioni metallici in soluzione.

L'autocatalisi sta nel fatto che sul fondo del vaiolo si forma un accumulo di ioni aggressivi quali Cl^- che permette la formazione di cloruri metallici facilmente idrolizzabili. Questo accumulo aumenta l'acidità della soluzione sul fondo del vaiolo accelerando così la velocità e la penetrazione dell'attacco. Inoltre la mancanza di ossigeno nella profondità del vaiolo impedisce qualsiasi tentativo di rigenerazione dello strato passivo.

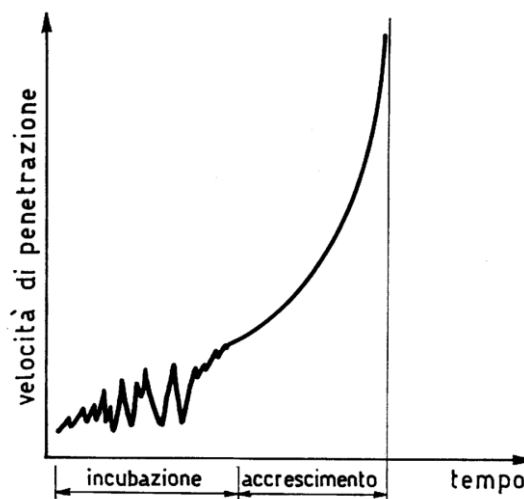


Figura 16: Andamento qualitativo nel tempo della velocità di penetrazione di un vaiolo in una parete di acciaio inox

Da un punto di vista metallurgico la corrosione per vaiolatura si combatte scegliendo un tipo di acciaio inox che presenti uno strato passivo più resistente nel determinato ambiente di applicazione. Per quanto riguarda la messa in opera degli acciai inox, è necessario prendere le adeguate precauzioni affinché lo strato passivo sia uniformemente resistente in tutti i punti della superficie.

Occorre perciò:

- Assicurare la più assoluta decontaminazione delle superfici da tracce ferrose. Rimuovere meccanicamente o per mezzo di paste decapanti lo strato di ossidi metallici che si forma sui cordoni di saldatura e nelle zone termicamente alterate adiacenti. In caso contrario tale pellicola, scarsamente protettiva e ricca di irregolarità e discontinuità (pori, fessure...) può essere sede di vaiolatura. Dopo il trattamento meccanico o con decapante, qualora non vi sia la sicurezza che le condizioni di aerazione naturale siano insufficienti al ripristino dello strato passivo, occorre operare una passivazione forzata e svolgere poi una serie di misure galvanostatiche per accertarsi di aver ristabilito le condizioni di passività
- Evitare la presenza di interstizi tra le superfici del manufatto a contatto con il mezzo aggressivo. Occorre perciò agire in fase di progettazione anche se ovviamente ciò deve essere corrisposto in fase di lavorazione.

Se il manufatto non è stato realizzato con acciai adeguati, può essere sede di fenomeni di pitting soprattutto nelle zone saldate e qualora la temperatura risulti elevata. Vale la pena ricordare che fenomeni corrosivi del genere si sono verificati anche su serbatoi in AISI 304 provati con acque calde o riscaldate dalla presenza prolungata dell'impianto in zone soleggiate, contenenti solo 200 ppm di ioni Cl^- [7].

Quando il fenomeno di *pitting corrosion* si è innescato, è opportuno procedere dapprima con l'asportazione, se possibile, della zona vaiolata agendo o con mezzi meccanici abrasivi o con paste abrasive che possono anche essere fatte circolare nell'impianto: in ogni caso il profilo del vaiolo deve essere aperto. Successivamente sarà necessario procedere alla passivazione, al limite con una aerazione forzata, di tutta la superficie, così da riportarla nelle migliori condizioni di resistenza all'azione corrosiva. Va sottolineato che un'azione di passivazione su una superficie ricca di vaioli non porta benefici dato che l'effetto passivante non raggiunge il fondo dei pit se questi non sono stati preventivamente aperti ma, al contrario, peggiora la situazione, perché, passivando i bordi del pit, crea delle zone anodiche ancora più localizzate delle precedenti. [7]

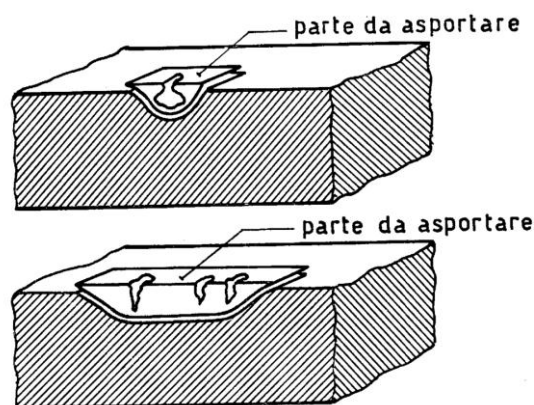


Figura 17: Esempi indicativi di asportazione della zona corrosa per vaiolatura

1.6.3.2 Indice PREN e CPT

La resistenza degli acciai duplex in ambienti clorurati dipende ovviamente dalla loro composizione e dalla presenza di punti deboli nello strato passivo, in genere corrispondenti ad inclusioni. L'effetto degli elementi in lega è funzione della loro ripartizione nelle fasi: poiché cromo e molibdeno, i principali elementi che conferiscono resistenza al pitting, sono concentrati nella ferrite, la fase austenitica risulta essere meno resistente.

L'unico modo di incrementare la resistenza al pitting della fase austenitica consiste nell'aggiunta di azoto. In realtà un modo indiretto per migliorare le prestazioni dell'austenite è aumentare la frazione di ferrite così da consentire la solubilizzazione in gamma di un maggiore tenore di cromo, azoto e molibdeno [2].

Gli acciai duplex, come del resto avviene per ferritici ed austenitici, vengono classificati in base alla loro resistenza alla vaiolatura mediante l'indice PRE_N (Pitting resistance equivalent number), parametro intimamente legato alla composizione dell'acciaio e utilizzato come termine di confronto tra le diverse categorie. In genere, l'espressione usata per quantificare l'indice PRE_N è la seguente:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3Mo(\%) + kN(\%) \quad (22)$$

dove (%) indica la percentuale in massa dell'elemento considerato mentre k è un parametro in genere posto pari a 16.

Poiché gli acciai superduplex possono contenere tungsteno, elemento benefico che aiuta a contrastare la vaiolatura, l'indice PRE_N viene così modificato:

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3[Mo(\%) + 0.5W(\%)] + kN(\%) \quad (23)$$

Sulla base dell'indice PRE_N è operata la suddivisione degli acciai duplex nelle varie classi già discusse in precedenza e riassunte nella tabella (1) sottostante dove è inoltre riportato, per ogni classe, l'intervallo di indice PRE_N che lo contraddistingue.

Tipologia di acciaio duplex	PREN
<i>Lean duplex</i>	< 30
<i>Standard duplex</i>	30 ÷ 40
<i>Superduplex</i>	> 40

Tabella 1: Indice PREN per le varie categorie di acciai duplex [8]

Negli acciai duplex economici (lean duplex), privi di molibdeno e con percentuale di Ni inferiore al 4%, la stabilizzazione dell'austenite necessaria all'ottenimento della struttura bifasica, è ottenuta aggiungendo in lega azoto e manganese. Se però l'azoto favorisce la resistenza a corrosione, il manganese destabilizza il film passivo, da cui il basso valore dell'indice PRE_N di questa categoria di duplex. L'indice PRE_N ha connotati puramente qualitativi in quanto fa riferimento alla composizione nominale dell'acciaio e non tiene conto dell'effetto sulla resistenza a corrosione che hanno disomogeneità microstrutturali, quali ripartizioni non uniformi degli alliganti nelle due fasi. La fase austenitica ad esempio, localmente ha valori di PRE_N più bassi rispetto alla ferrite, più ricca di cromo e molibdeno. In più l'eventuale presenza di fasi secondarie sigma e chi che depauperano la fase solida degli elementi esercitanti un'azione benefica nella prevenzione della vaiolatura, costituisce un'ulteriore discrepanza tra la reale resistenza al pitting di un acciaio e quella stimata dal valore dell'indice PRE_N . L'indice PRE_N non tiene infatti conto dell'impatto che la storia termica e le varie lavorazioni meccaniche hanno sulla resistenza alla vaiolatura.

Al fine di tenere conto dell'influenza della microstruttura e della ripartizione degli elementi nelle varie fasi e, quindi, delle reali condizioni in cui si trova l'acciaio in esame, una migliore caratterizzazione è fornita dalla temperatura critica di pitting CPT (*critical pitting temperature*)

La temperatura critica di pitting è la temperatura al di sotto della quale, per un dato ambiente clorurato, un acciaio non manifesta, anche in tempi indefinitamente lunghi, l'effetto della vaiolatura. La CPT viene usualmente determinata in soluzioni discretamente clorurate mediante prove sperimentali normate anche se il suo valore è risultato essere indipendente sia dalla concentrazione di cloruri, che dal pH nei range 0.01-5M per pH compresi tra 1 e 7. Al contrario, la finitura superficiale del materiale può influenzare il valore della CPT: disomogeneità morfologiche possono infatti fungere da sito preferenziale di attacco per i cloruri.

Il ricorso alla CPT per la caratterizzazione di un acciaio supera i limiti dell'indice PRE_N valutato sulla composizione media e non locale. Per esempio, un acciaio con elevato valore nominale del PRE_N può essere caratterizzato da una bassa CPT nel caso una delle fasi sia impoverita di Cr, Mo, W o N, ossia se il valore locale del PRE_N è, per qualche motivo basso.

Di seguito sono riassunti gli effetti dei principali alliganti e dei componenti microstrutturali sulla resistenza alla corrosione localizzata.

<i>MICROSTRUTTURA</i>	<i>EFFETTO</i>	<i>MOTIVAZIONE</i>	<i>LIMITI PRATICI</i>
Ferrite	Positivo	All'aumentare della frazione di ferrite aumenta il tenore di Mo, N e Cr nell'austenite	Frazioni troppo elevate aumentano il rischio di precipitazione di carburi e nitruri
Fasi intermetalliche	Negativo	La loro precipitazione implica la diminuzione locale di elementi di lega quali, ad esempio, Cr e Mo.	La precipitazione di intermetallici non deve avere luogo né durante il trattamento termico, né durante la saldatura.
Carburi e nitruri di Cr	Negativo	La loro precipitazione implica la formazione di zone povere di Cr che possono essere selettivamente attaccate in alcuni ambienti.	Nei primi tipi di DSS i nitruri erano spesso presenti nei giunti saldati.

Tabella 2: Effetto della microstruttura sulla resistenza a corrosione [2]

<i>ALLIGANTE</i>	<i>EFFETTO</i>	<i>MOTIVAZIONE</i>	<i>LIMITI PRATICI</i>
C	Negativo	Causa la precipitazione dei carburi di Cr, con la formazione di zone povere in Cr	Inferiore a circa lo 0,03%
Si	Positivo	Stabilizza il film passivo	Al massimo il 2%
Mn	Negativo	Solfuri ricchi di Mn agiscono come siti di innesco per la vaiolatura. Inoltre il Mn può destabilizzare il film passivo.	Al massimo il 2%. Valori più elevati implicano anche il rischio di precipitazione di intermetallici
S	Negativo	Forma solfuri che agiscono da innesco per la vaiolatura.	Circa lo 0,003%, se si richiede la massima resistenza alla vaiolatura, fino allo 0,02 se si richiede solo una buona lavorabilità.
Cr	Positivo	Stabilizza il film passivo	Il valore massimo oscilla fra il 25 ed il 28% , in funzione del tenore di Mo. Valori più elevati aumentano eccessivamente il rischio di precipitazione di intermetallici
Ni	Negativo	L'aumento del tenore di Ni, con gli altri elementi tenuti costanti, implica una diminuzione della concentrazione di N nell'austenite, con una conseguente diminuzione del PRE di tale fase. Nel caso in cui l'acciaio sia molto sensibile alla precipitazione di nitruri di Cr, il Ni può avere un effetto positivo	Il Ni deve essere utilizzato esclusivamente per controllare il tenore di austenite.

Mo	Positivo	Stabilizza il film passivo	Al massimo il 4-5%, in funzione del tenore di Cr. Il Mo aumenta il rischio di precipitazione di intermetallici.
N	Positivo	Aumenta notevolmente il valore del PRE nella fase γ , non solo aumentando il tenore di N in questa fase, ma anche incrementando il tenore di Cr e Mo.	Circa lo 0,15% negli acciai privi di Mo, circa lo 0,30% negli acciai superduplex.
Cu	Non chiaro	Effetti positivi o negativi marginali	Al massimo il 2,5%. Tenori più elevati implicano una diminuzione della lavorabilità.
W	Positivo	Probabilmente simile al Mo	Aumenta la tendenza alla precipitazione di intermetallici.

Tabella 3: *effetto della alliganti sulla resistenza a corrosione*[2]

1.6 Effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla resilienza degli acciai duplex

La precipitazione di fasi secondarie non solo è deleteria per la resistenza a corrosione ma è anche causa di un drastico calo di resilienza.

Il crollo della resilienza è talvolta così marcato che la tenacità a frattura scende al di sotto della soglia critica dei 27 J.

Sono stati condotti studi sulla relazione tra crollo della resilienza e durata del trattamento isoterma degli acciai duplex: al crescere della frazione volumetrica di precipitati l'energia di impatto cala esponenzialmente fino a giungere ad un asintoto quando si giunge ad un dato volume di precipitato. Studi recenti suggeriscono inoltre che anche quantitativi di fasi secondarie non quantificabili poiché apparentemente irrilevanti provocano un brusco calo di proprietà meccaniche [9]. Da ciò nasce la necessità, per i produttori di acciai duplex, di garantire l'assenza di fasi intermetalliche nei loro prodotti.

In genere la severità dell'infragilimento è misurata correlando il calo dell'energia di frattura ai parametri del trattamento isoterma. Tuttavia la cinetica di precipitazione degli intermetallici è fortemente influenzata anche dal grado di deformazione plastica e dalla temperatura di solubilizzazione. Il tempo critico per la precipitazione di fasi secondarie infragilenti sembra dunque essere dipendente sia dal trattamento termico che dalla velocità di raffreddamento.

Oltre alla presenza e al quantitativo di fasi secondarie, recenti studi hanno rivelato che anche la morfologia degli intermetallici ha forte influenza sul calo della resilienza: chiaramente l'influenza di un gran numero di precipitati di piccole dimensioni è diversa da quella di grossi precipitati in numero contenuto.

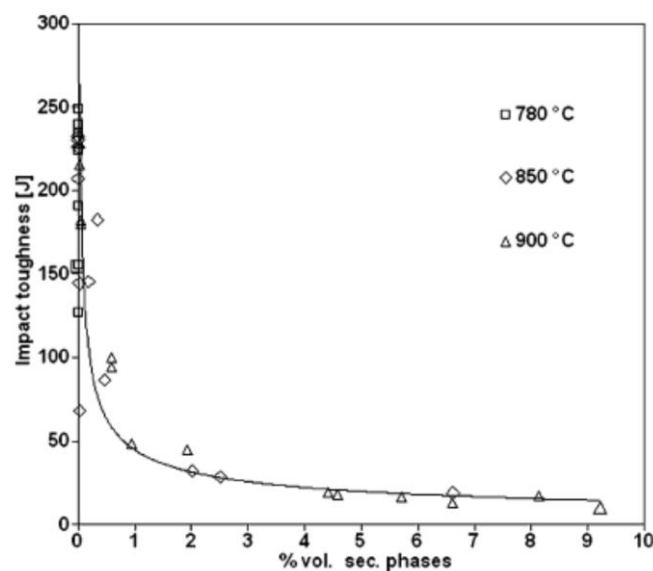


Figura 18: curva fragilità all'impatto vs volume di precipitati per l'acciaio SAF 2205 [9]

CAPITOLO 2: PROCEDURA SPERIMENTALE

2.1 MATERIALE ANALIZZATO

Sono stati testati quattro diversi tipi di acciaio inossidabile duplex, forniti dalla acciaierie Valbruna SPA.

I materiali testati sono gli acciai SAF 2101, 2205 e 2507 sottoforma di barra di spessore 10 mm e larghezza variabile e l'acciaio SAF 2304 sottoforma di billetta 60x60.

La tabella sottostante riporta la composizione degli acciai analizzati, espressa in percentuale ponderale dei vari elementi in lega e l'indice PRE_N nominale, calcolato grazie all'equazione (23).

DSS	Stato	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W	PRE_N
2101	Barra 10 mm	0.026	0.69	3.95	0.03	0.001	22.57	1.1	0.07	0	0.12	0	25
2304	Billetta 60x60	0.027	0.56	1.43	0.027	0.001	23.17	4.29	0.18	0.15	0.12	0	26
2205	Barra 10 mm	0.03	0.56	1.46	0.025	0.002	22.75	5.04	3.19	0	0.16	0	36
2507	Barra 10 mm	0.015	0.24	0.83	0.023	0.001	24.8	6.89	3.83	0.23	0.27	0	42

Tabella 4: materiali analizzati

2.2 Trattamenti termici

Mediante una troncatrice munita di dischi abrasivi raffreddati ad acqua sono stati ricavati i provini da sottoporre a trattamento termico. I provini sono tutti troncati perpendicolarmente all'asse di laminazione così da garantire la consistenza delle successive analisi.

I trattamenti termici svolti sono tutti isotermi e condotti a temperature all'interno del range critico tra i 700°C e i 950°C per tempi sufficienti alla precipitazione delle fasi secondarie. Al termine della fase isoterma segue la tempra in acqua per congelare la microstruttura.

Per ogni acciaio sono stati svolti almeno due diversi trattamenti termici al fine di ottenere microstrutture fortemente differenti, :

- un trattamento più blando, svolto cioè a temperature più basse o per tempi di permanenza inferiori, che causa la precipitazione di una modesta quantità di fasi secondarie;
- un trattamento più spinto che causa una grande precipitazione di fasi secondarie e il loro ingrossamento.

In tabella (5) sono riportati i trattamenti termici svolti:

DSS	Temperatura (°C)	Durata
2101	750	90 min
	850	3h
	850	20h
	850	100h
2304	750	1h
	850	1h
2205	850	10min
	850	90min
2507	850	5min
	850	35min

Tabella 5: *trattamenti isotermi effettuati*

I tempi e le temperature scelte sono coerenti con le curve sperimentali presenti in letteratura e sono tali da garantire lo stesso volume di fasi secondarie chi e sigma precipitate per gli acciai 2205 e 2507 e le stesse quantità di nitruri precipitati per gli acciai lean. Di seguito sono riportate le curve di precipitazione TT a cui si è fatto riferimento per stabilire temperature e tempi dei trattamenti termici Per quanto riguarda l'acciaio SAF 2304 si rimanda il lettore alla figura (6)

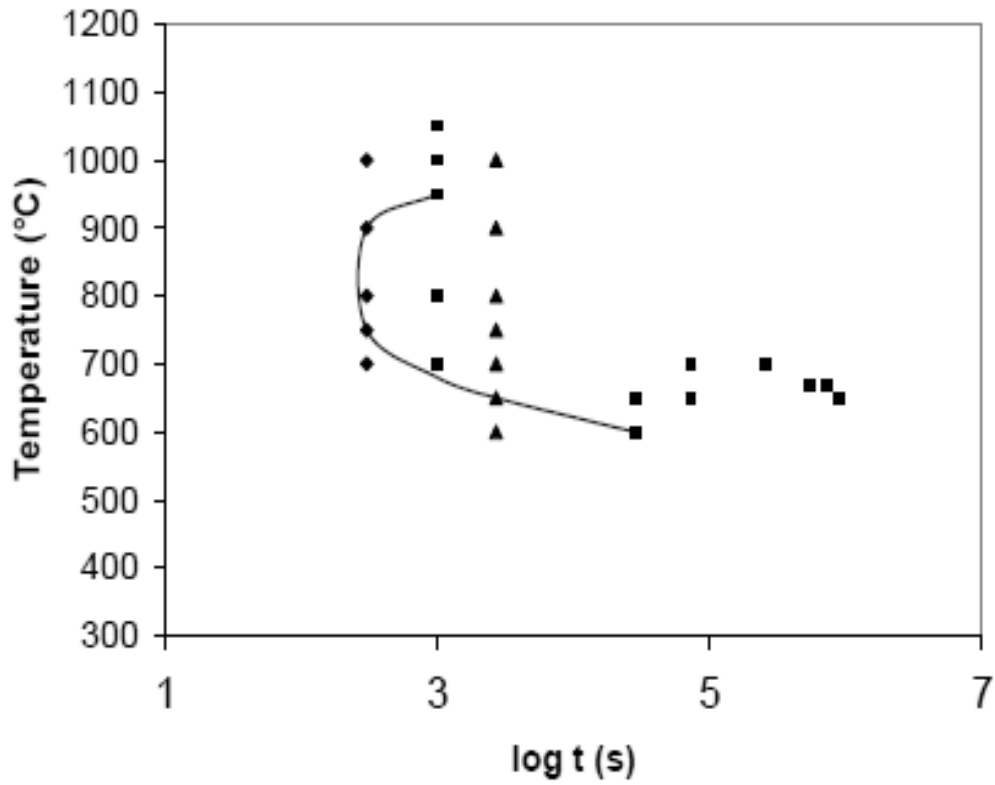


Figura 19: cinetica di precipitazione dei nitruri dell'acciaio SAF 2101 [10]

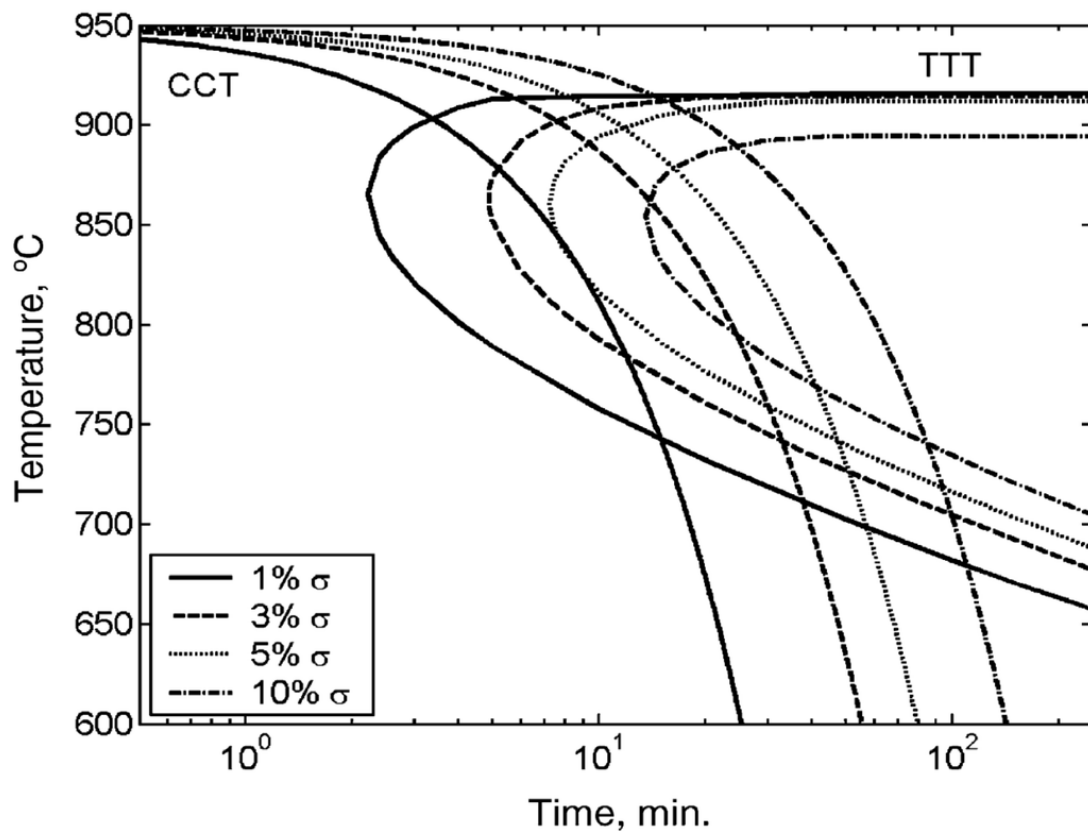


Figura 20: curve TTT e CCT per l'acciaio duplex 2205. Si farà riferimento alle sole curve TT rappresentanti la cinetica di precipitazione di 1, 2, 3, 5 e 10% di fase sigma [11]

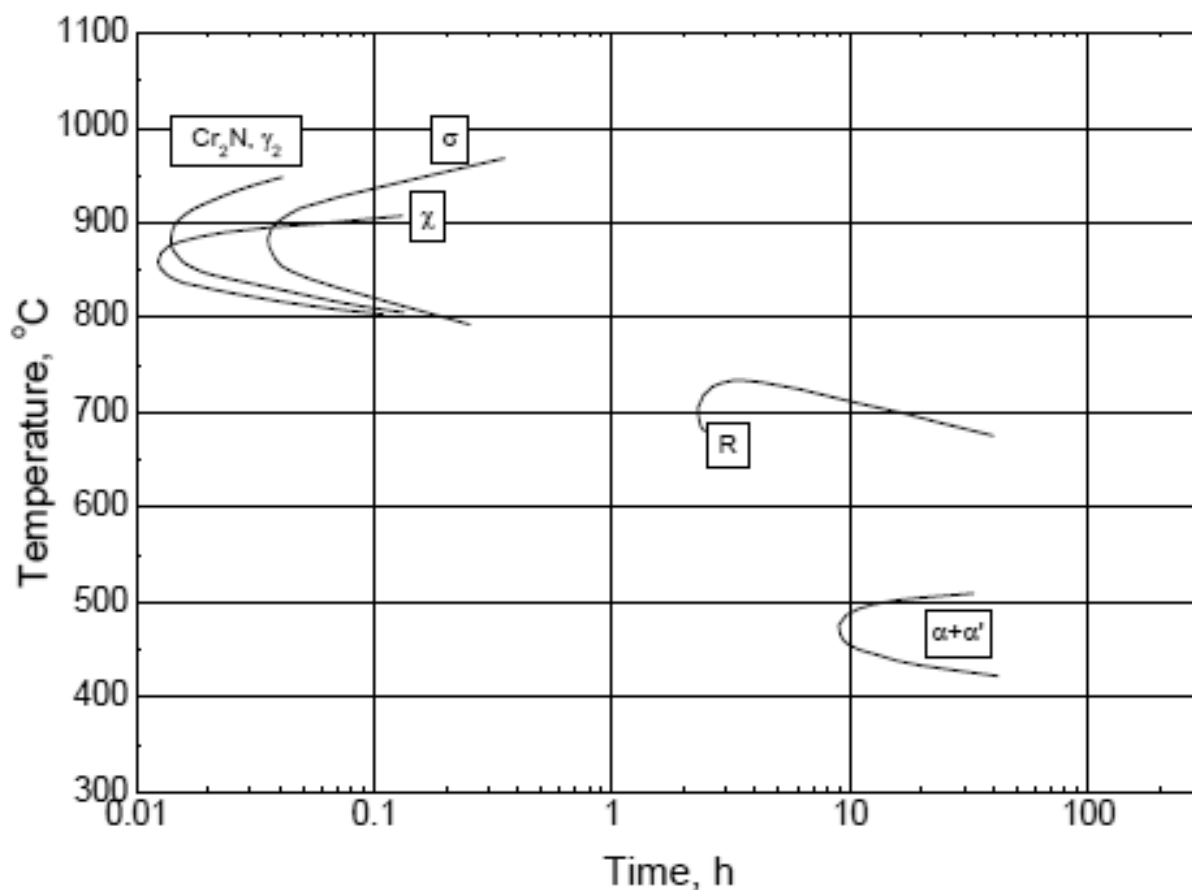


Figura 21: diagramma TTT rappresentante i vari precipitati che si possono osservare dopo invecchiamento nell'acciaio SAF 2507. Le curve indicano la precipitazione di 1% in volume di fasi secondarie [12]

Come si evince dalle figure (19, 6, 20, 21) e dalla tabella (5), le temperature scelte giacciono in prossimità del naso delle curve TT e dunque sono tali da garantire le massime velocità di precipitazione. L'inizio della precipitazione di fasi secondarie avviene per un tempo appena oltre il naso della curva, mentre a mano a mano che dal naso ci si sposta verso tempi più lunghi si ha l'aumento di volume di precipitato.

2.3 Preparazione metallografica dei campioni

Per determinare la quantità di fasi secondarie precipitate in seguito ai trattamenti termici e per svolgere poi le prove di polarizzazione e le prove CPT, è necessario un'adeguata preparazione di provini. I campioni sono abrasati grazie a carte abrasive in SiC di granulometria decrescente (120, 180, 220, 320, 500, 800, 1000, 1200) a cui segue la lucidatura a specchio mediante lappatura svolta con paste diamantate da 6μm e 1μm.

2.4 Analisi al microscopio elettronico SEM

La quantificazione di fasi secondarie nei campioni trattati termicamente è stata effettuata con analisi di immagine su micrografie ottenute al microscopio elettronico a scansione (Leica Cambridge Stereoscan 440) dei campioni e.

In particolare si è ricorso all'analisi con elettroni retrodiffusi (BSE, Back Scattered Electrons) per evidenziare l'esistenza delle diverse fasi, grazie alla differente ripartizione degli elementi in lega che offre un diverso contrasto e luminosità, senza risentire dell'effetto del bordo grano.

2.4.1 Analisi con elettroni retrodiffusi (BSE)

L'immagine fornita dal microscopio elettronico viene formata in un tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di elettroni, che operano una scansione sulla superficie dell'oggetto. Tale fascio di elettroni è generato da un cannone elettronico che funge da catodo: esso è un filamento di tungsteno (o di esaboruro di lantanio) riscaldato a temperature tali da permettere l'emissione di elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni sono attratti verso l'anodo da una differenza di potenziale tra 0.3 e 30KV, condensati da lenti collimatrici e focalizzati sul campione attraverso lenti obiettivo. La creazione del vuoto (nell'ordine dei 10^{-5} bar) nella camera portacampione riduce l'interazione tra elettroni e molecole di gas dell'aria; è inoltre necessario che il campione sia conduttivo o reso tale, per evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche nello stesso. Il fascio elettronico scansiona la superficie del campione lungo assi ortogonali grazie a delle coppie di bobine di deflessione.

Il fascio elettronico colpisce il campione, producendo raggi x, elettroni auger, elettroni assorbiti, elettroni secondari e retrodiffusi. Questi ultimi sono raccolti da un detector, convertiti in segnali elettrici ed amplificati. Vengono quindi convertiti in pixel ed elaborati grazie ad un software.

L'immagine in scala di grigi ottenuta rispecchia essenzialmente la composizione del campione: il contrasto è legato alla produzione degli elettroni che ha rendimento variabile a seconda del numero atomico dell'elemento considerato.

Fasi ricche di elementi pesanti risultano quindi essere più chiare poiché tanto più alto è il numero atomico degli elementi in lega tanto è maggiore il numero di elettroni backscatterati prodotti.[25]

Nel caso degli acciai duplex analizzati, l'austenite, ricca in Ni, appare più chiara della ferrite che risulta essere la fase primaria più scura. Le fasi secondarie chi e sigma appaiono come zone più chiare ai bordi grano ferritici: sono infatti molto ricche in molibdeno, elemento dall'elevato numero

atomico. In particolare la fase chi appare addirittura bianca a confronto con le altre fasi essendo in assoluto la più ricca in molibdeno.

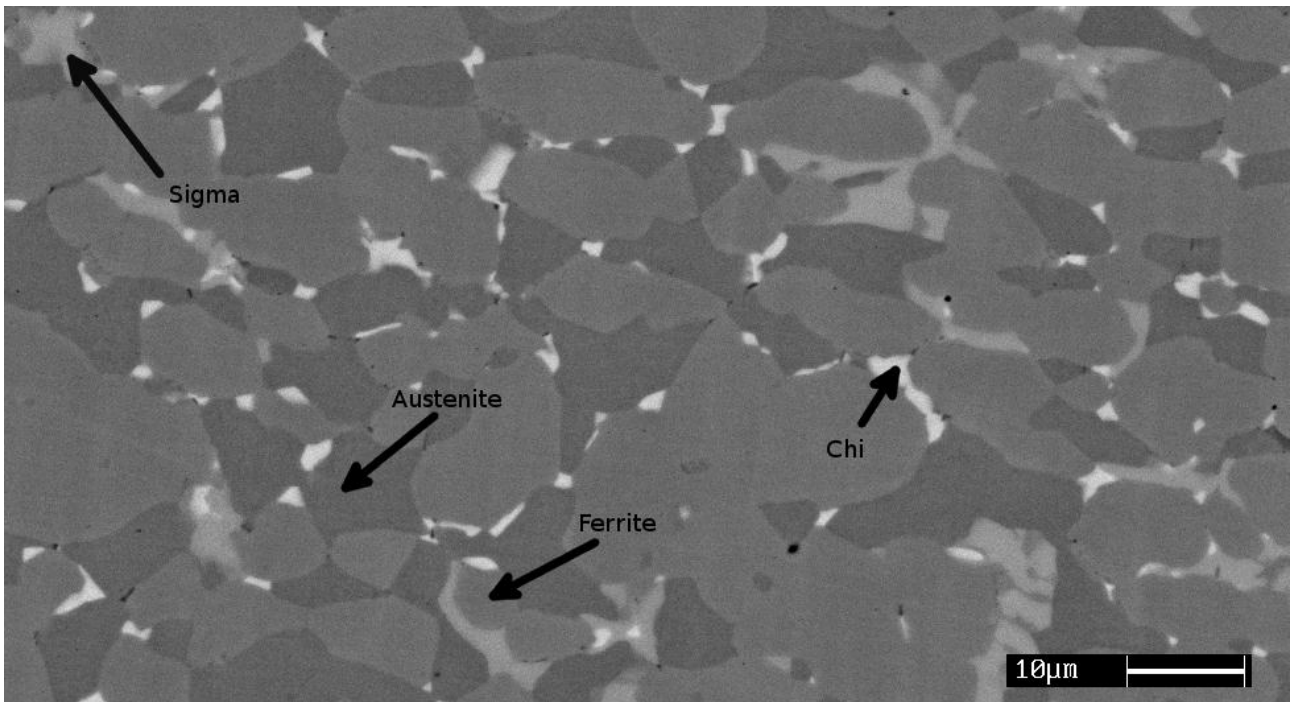


Figura 22: Microstruttura a 1000 ingrandimenti di un provino di acciaio SAF 2205 sottoposto a trattamento is termico a 850°C per 90'. L'immagine ottenute al SEM permette di riconoscere le fasi primarie, ferrite e austenite, e le fasi secondarie precipitate che nucleano all'interfaccia delle primarie

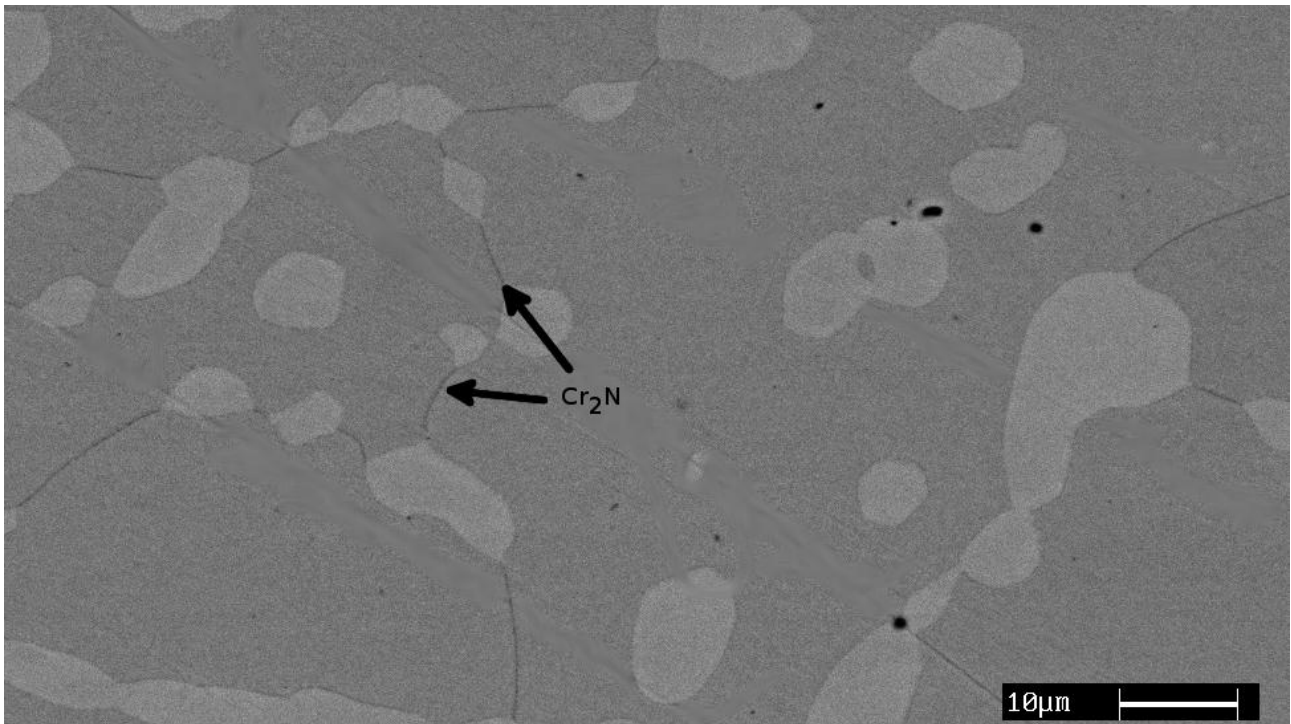


Figura 23: microstruttura a 1000 ingrandimenti dell'acciaio SAF 2101 trattato is termicamente per 90 minuti a 750°C. Negli acciai lean duplex le uniche fasi secondarie presenti sono i nitruri che si presentano come catene più scure a bordo grano

2.4.2 Analisi d'immagine

Le immagini ottenute al SEM già preventivamente digitalizzate dal software del microscopio elettronico, devono essere analizzate per estrapolare la quantità volumetrica di fasi secondarie precipitate in seguito al trattamento termico. A tale scopo è impiegato il software “Leica QWin”.

Il processo di analisi d'immagine è costituito da vari stadi:

1. conversione dell'immagine in scala di grigi: l'immagine viene digitalizzata convertendo i colori in una tonalità di grigio indicata da 0 (nero) a 225 (bianco)
2. elaborazione dell'immagine: per rendere più netta la differenza tra le fasi presenti nell'acciaio duplex, si agisce a livello di contrasto e luminosità delle immagini raccolte al sem
3. binarizzazione: i pixel dell'immagine vengono trasformati in bianchi o neri, a seconda del loro livello di grigio iniziale
4. segmentazione: è la fase più soggettiva del processo, in quanto cui entra in gioco la sensibilità del singolo operatore che deve scegliere la soglia del livello di grigio da assegnare alla fase della quale si vuole determinare la frazione volumetrica.
5. Conteggio dei pixel dopo segmentazione: consiste nel valutare la quantità di pixel discriminati nella fase precedente
6. Analisi dei dati

La fase di binarizzazione è la più critica e soggetta a notevoli margini di errori. Per ovviare il più possibile a ciò, l'analisi di immagine per la determinazione delle fasi secondarie precipitate, è svolta, per ogni campione sottoposto a trattamento termico, su 5 micrografie distinte.

Nella fase di analisi dei dati, oltre alla media dei valori delle frazioni volumetriche, è calcolato anche l'errore di misura espresso come deviazione standard:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (24)$$

dove n è il numero di misure svolte, pari cioè a 5, x_i è la i -esima frazione volumetrica misurata e \bar{x} è la frazione volumetrica media di fasi secondarie.

Date le ridotte dimensioni dei campioni trattati termicamente, l'omogeneità della precipitazione può essere valutata sulla sezione osservata ed essere estesa, per assenza di gradienti termici consistenti, a tutto il materiale.

Il vantaggio di effettuare l'analisi di immagine su micrografie ottenute al SEM di campioni non attaccati chimicamente è che così facendo si pone al riparo da ulteriori errori in fase di segmentazione. Un attacco chimico infatti, va inevitabilmente a scavare il bordo grano a causa dell'elevato grado di disordine di quest'ultimo, dando in fase di acquisizione dell'immagine, una transizione non netta tra le fasi a causa delle dimensioni finite dei pixel. Il livello di grigio dei pixels che corrispondono al bordo grano è un valore mediato tra i livelli che lo circondano; in fase di conversione in scala di grigi e poi di binarizzazione ciò comporta un allargamento o una restrizione, in modo più o meno pesante, della zona assegnata ad una fase o all'altra, con tutte le ripercussioni sulla misura della frazione volumetrica che ne conseguono [24].

2.5 STUDIO SPERIMENTALE DELLA RESISTENZA A CORROSIONE

Le prove di corrosione svolte sui campioni trattati termicamente permettono di ottenere le curve di polarizzazione anodica. Si può così risalire alla resistenza del metallo alla corrosione generalizzata e di correlarla alla presenza e alla quantità di fasi secondarie. Al fine di avere un termine di paragone, le prove di corrosione sono state svolte anche sui campioni non trattati termicamente, ossia sul materiale tal quale come ricevuto. Le prove di corrosione sono condotte utilizzando un potenziostato AMEL 2049 con generatore di funzioni AMEL 568.

2.5.1 Funzionamento del potenziostato per la rivelazione delle curve di polarizzazione

Il potenziostato nel caso di interesse è usato nella configurazione a tre elettrodi.

Il materiale da analizzare costituisce l'elettrodo di lavoro (working electrode, WE), indicato in figura con E, un contro elettrodo (Counter electrode, CE), ed un elettrodo di riferimento (reference electrode, RE). L'elettrodo di riferimento funge da riferimento fisso per il potenziale e dunque deve essere impolarizzabile. Il contro elettrodo ha esclusivamente la funzione di chiudere il circuito. Il sistema così come descritto permette di studiare il solo processo elettrochimico di corrosione e le sovratensioni che si vengono a stabilire all'elettrodo di lavoro.

I tre elettrodi sono collegati ad un generatore di corrente a 3 morsetti atto a fornire un valore dell'intensità (e quindi della densità di corrente) fra E e CE, tale che la tensione E tra E ed ER abbia un valore arbitrariamente prefissato. Ciò è ottenuto mediante un servomeccanismo di cui è indicato in figura (25) lo schema a blocchi e in figura (24) lo schema di funzionamento.

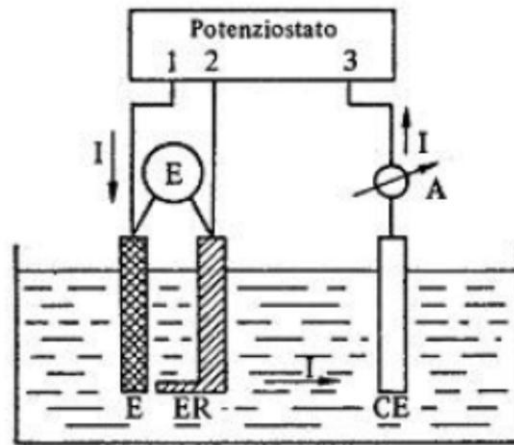


Figura 24: principio di rilevamento delle curve di polarizzazione con potenziostato

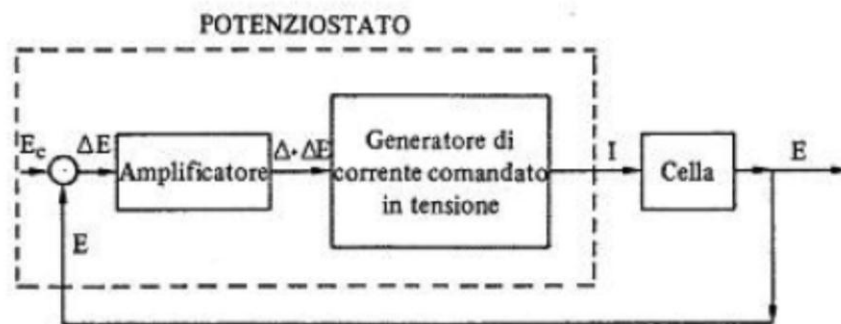


Figura 25: schema a blocchi di un potenziostato

Il potenziale E dell'elettrodo (rispetto al riferimento utilizzato) viene confrontato con una tensione campione E_c mediante un apparato atto a fornire un segnale proporzionale alla differenza $E - E_c = \Delta E$. Questo segnale, amplificato, viene trasmesso ad un generatore di corrente comandato in tensione, il quale agisce sulla corrente I in maniera tale da far variare E (che di I è funzione) fino ad annullare la differenza $E - E_c$. Un amperometro in serie alla cella consente di leggere il valore di I per ogni valore imposto $E = E_c$ del potenziale dell'elettrodo.

Le curve di polarizzazione anodica si costruiscono facendo aumentare il potenziale E con legge lineare nel tempo (metodo potenziodinamico) e registrando la risposta in corrente.

Se il metodo amperostatico e quello potenziostatico sono equivalenti per la determinazione della curva caratteristica i/E di materiali a comportamento attivo, il secondo consente di caratterizzare molto meglio la cinetica di corrosione dei materiali passivabili.

Infatti imponendo valori via via crescenti della densità di corrente in senso anodico (cioè alla velocità del processo elettrodico) col metodo amperostatico, una volta che si sia pervenuti alla densità di corrente critica di passivazione, si ha una discontinuità nella curva caratteristica anodica,

con un brusco salto del potenziale dal ramo di attività a quello di transpassività. In questo modo si perde la possibilità di seguire il comportamento del materiale durante il prodursi dei fenomeni di passivazione prima e dell'instaurarsi delle condizioni di passività poi. Ciò significa che i diagrammi E/i così ottenuti risultano incompleti. Questi aspetti non si possono neppure cogliere diminuendo la densità di corrente a partire dal ramo di transpassività, in quanto la curva caratteristica E/i può presentare rilevanti isteresi e solo per valori molto piccoli di corrente tornare alla condizione di attività.

Il metodo potenziostatico, che impone valori crescenti del potenziale, consente invece di rivelare a tutti i potenziali le velocità (i.e. di rivelare le caratteristiche i/E) con cui i processi anodici si producono, anche nella zona di insorgenza dei fenomeni di passivazione prima e in quella di instaurazione delle condizioni di passività poi. I diagrammi sperimentali i/E , a differenza di quelli E/i risultano quindi completi. Tra l'altro, il metodo potenziostatico opera come i sistemi di corrosione reali dove appunto è assegnato il lavoro motore e non la velocità di attacco.

2.5.2 Prove di corrosione

Le prove di corrosione sono condotte in due diverse soluzioni:

- Soluzione neutra a pH7 di 35g/l di NaCl in acqua deionizzata a temperatura ambiente (acqua di mare artificiale)
- Soluzione acida a pH3 di H_2SO_4 e 35g/l di NaCl in acqua deionizzata

Per entrambe le prove di corrosione, l'elettrodo di riferimento è al calomelano saturo (SCE) mentre il contro-elettrodo è il platino. La velocità di scansione del potenziale è di 0.5 mV/s. Il potenziale di inizio scansione coincide con il potenziale a circuito aperto (OCV, Open Circuit Voltage), quello a fine prova è pari a $[1.5 - OCV] V$ sufficiente a garantire l'instaurarsi delle condizioni di transpassività. Ogni prova ha la durata di circa 50 minuti.

I dati ottenuti permettono di costruire le curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica che descrivono la cinetica di corrosione dei campioni nei due differenti ambienti.

Al fine di permettere raffronti tra le curve ottenute per i diversi campioni, è necessario normalizzare i valori di corrente ottenuti per il valore dell'area immersa nella soluzione elettrolitica. Le curve caratteristiche presentate sono dunque curve potenziale V vs densità di corrente J . Per evitare fenomeni di corrosione localizzata che possono alterare i risultati sperimentali, occorre lucidare i campioni, funzionanti come elettrodi, a specchio. In tal modo si eliminano le asperità superficiali che possono fungere da zone di attacco preferenziale, poiché ad esempio ivi lo spessore dello strato passivo è più limitato.

È altresì importante prestare attenzione all'isolamento del collegamento elettrico tra l'elettrodo di lavoro e l'apparecchiatura sperimentale.

2.6 DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DELLA TEMPERATURA CRITICA DI PITTING (CPT)

Per la determinazione della temperatura critica di pitting si è fatto riferimento alla normativa ASTM G150, utilizzando un potenziostato/galvanostato AMEL 7060.

Secondo la normativa adottata, la CPT è la temperatura alla quale la densità di corrente del provino registrata a potenziale costante, è pari a $100 \mu A/cm^2$ [13]

2.6.1 Normativa ASTM G150

Le prove CPT svolte sono normate secondo ASTM G150 che regola le caratteristiche della strumentazione impiegabile, la preparazione dei campioni e della soluzione impiegata per condurre i test.

1. APPARATO SPERIMENTALE

- Potenziostato: deve essere in grado di applicare un potenziale costante entro il mV ad una corrente di $10 mA/cm^2$. Il potenziale anodico applicato deve essere di 100mV vs SCE a 25°C
- Strumento per la misurazione della corrente: deve assicurare una misura con uno scostamento massimo del 5% dal valore di corrente reale
- Strumento per il controllo della temperatura: il termostato impiegato deve consentire il controllo della temperatura nel range 0-100°C. La rampa di riscaldamento, sopra i 10°C deve essere di 1°C/min
- Strumento per la misurazione della temperatura: deve essere in grado di misurare la temperatura della soluzione di prova con una sensibilità di $\pm 0.4^\circ C$
- Cella di prova (o di polarizzazione): termostata, contiene il campione e il contro elettrodo. Deve avere una capienza di almeno 100 ml per un'area di prova di $1 cm^2$.
- Cella di riferimento: a temperatura ambiente, contiene il portacampioni con l'elettrodo di riferimento. Entrambe le celle contengono una soluzione 1M di NaCl e sono fisicamente separate se non per il collegamento tramite ponte salino

- Ponte salino: garantisce il trasferimento elettronico tra la cella di polarizzazione e cella di riferimento. Deve essere sempre imbevuto di soluzione di prova ed essere esente da bolle d'aria
- Porta campioni: contiene il campione di cui si vuole determinare la CPT. Deve garantire l'isolamento del collegamento elettrico col potenziostato dato che si trova immerso nella soluzione di prova. Deve inoltre avere un design che assicuri il non verificarsi di fenomeni di corrosione interstiziale.
- Elettrodi: l'elettrodo di lavoro è costituito dal campione, l'elettrodo di riferimento è al calomelano saturo, il contro-elettrodo è il platino

2. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

- Geometria: la geometria del campione non è vincolante anche se l'area del provino immersa nella soluzione di prova deve essere pari a 1 cm^2 .
- Finitura superficiale: il campione deve essere lucidato a specchio. Così facendo si eliminano zone di attacco preferenziale rappresentate da asperità superficiali

3. SOLUZIONE DI PROVA

È una soluzione 1M di NaCl in acqua distillata ottenuta sciogliendo 58.45g di NaCl in un litro di acqua. La soluzione può essere preparata in grossi volumi e conservata per un mese a temperatura ambiente.

4. POTENZIALE ANODICO

Il potenziale anodico da applicare è di 700mV vs SCE (25°C). Esso è ritenuto appropriato per la maggior parte degli acciai inox, compresi i bifasici.

5. PROCEDURA SPERIMENTALE

La soluzione di prova è posta nelle celle di polarizzazione e di riferimento: la prima contiene una soluzione inizialmente ad una temperatura inferiore ai 3°C, la seconda a temperatura ambiente. L'elettrodo di lavoro contenuto nel portacampioni e l'elettrodo al platino sono immersi nella cella di polarizzazione; l'elettrodo al calomelano è immerso nella cella di riferimento.

Lo scambio elettronico è assicurato dal ponte salino, che collega le due celle.

La temperatura della cella di polarizzazione, termostata, è tenuta sotto controllo grazie l'ausilio di un termometro le cui caratteristiche tecniche sono state sopra esposte.

La strumentazione per l'acquisizione dei dati sperimentali è impostata per registrare almeno due misure di densità di corrente al minuto, mentre lo strumento di controllo della temperatura è settato per garantire un rampa di riscaldamento di 1°C/min.

Una volta applicato un potenziale anodico costante di 700mV vs SCE e atteso un minuto, inizia il riscaldamento e l'acquisizione dei dati .

La temperatura alla quale la densità di corrente raggiunge i $100\mu A/cm^2$ e resta al di sopra di tale valore per almeno 60 s, è la temperatura critica di pitting.

Alla temperatura critica si assiste ad un brusco e repentino aumento di densità di corrente: ciò corrisponde all'insorgenza della transpassività o alla formazione di pitting "stabile"(dove con stabile si intende che la corrente continua ad aumentare per più di un minuto, cioè è autoaccelerante)

La prova è completata con lo smontaggio dell'attrezzatura e il successivo esame dei provini.

6. ANALISI DEI DATI

Dalla prova si ottengono grafici densità di corrente contro temperatura come quello riportato nella figura (26) sottostante, nella quale ben si nota il brusco aumento di corrente in prossimità della CPT.

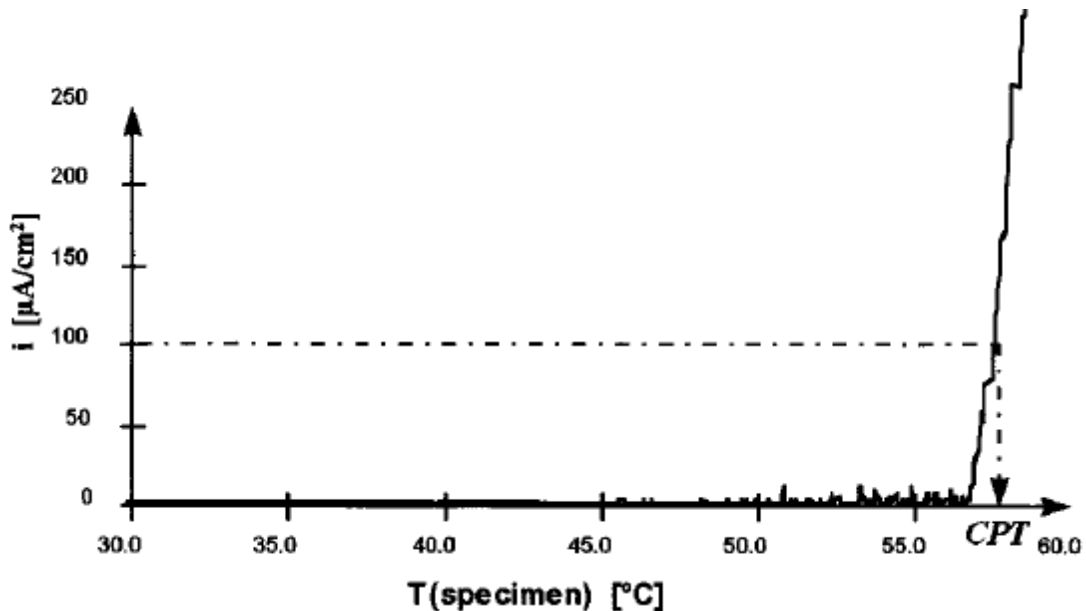


Figura 26: generica curva risultante dalle prove di determinazione delle temperatura critica di pitting

Per ogni acciaio trattato, in questa sede è poi riportata la variazione percentuale della temperatura critica rispetto alla CPT del TQ, così da evidenziare l'influenza del trattamento termico alla resistenza alla vaiolatura rispetto ai campioni tal quali. La variazione percentuale è espressa come:

$$CPT_{\% \text{ relativa}} = \frac{CPT}{CPT_{TQ}} \quad (25)$$

2.6.2 Determinazione delle fasi da cui nuclea il pit

Al termine delle prove di temperatura critica di pitting è interessante osservare i campioni corrosi per capire da quale fase per prima nuclea il pit. L'indagine è svolta al microscopio elettronico. Normalmente, negli acciai duplex solubilizzati, ossia privi di fasi secondarie nocive, il pit trae origine dalla fase austenitica poiché povera in cromo e molibdeno, i principali elementi che proteggono dalla vaiolatura.

In presenza di fasi secondarie invece, ci si aspetta una corrosione intergranulare poiché il bordo grano, sede della precipitazione degli intermetalli, risulta depauperato degli elementi benefici e dunque si sensibilizza.

Nell'acciaio SAF 2205 e 2507, studi [14] confermano che il pit nuclea a bordo grano nell'intorno di zone in cui la precipitazione di fase sigma precipita densamente. La fase sigma non risulta attaccata dal pit.

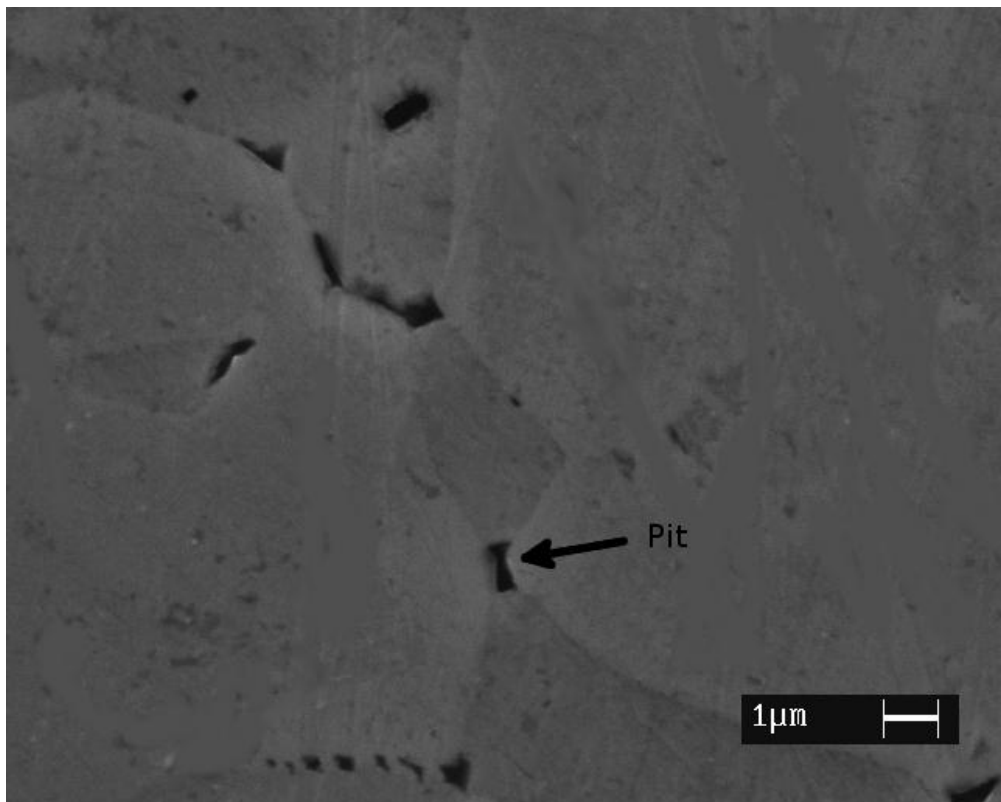


Figura 27: Micrografia a 4000x al SEM mediante elettroni secondari di un campione di SAF 2205 trattato per 10 minuti a 850°C e sottoposto a prova CPT. L'immagine ottenute con gli elettroni secondari è rappresenta essenzialmente la morfologia della superficie analizzata e il pit appare proprio come una caverna.

:

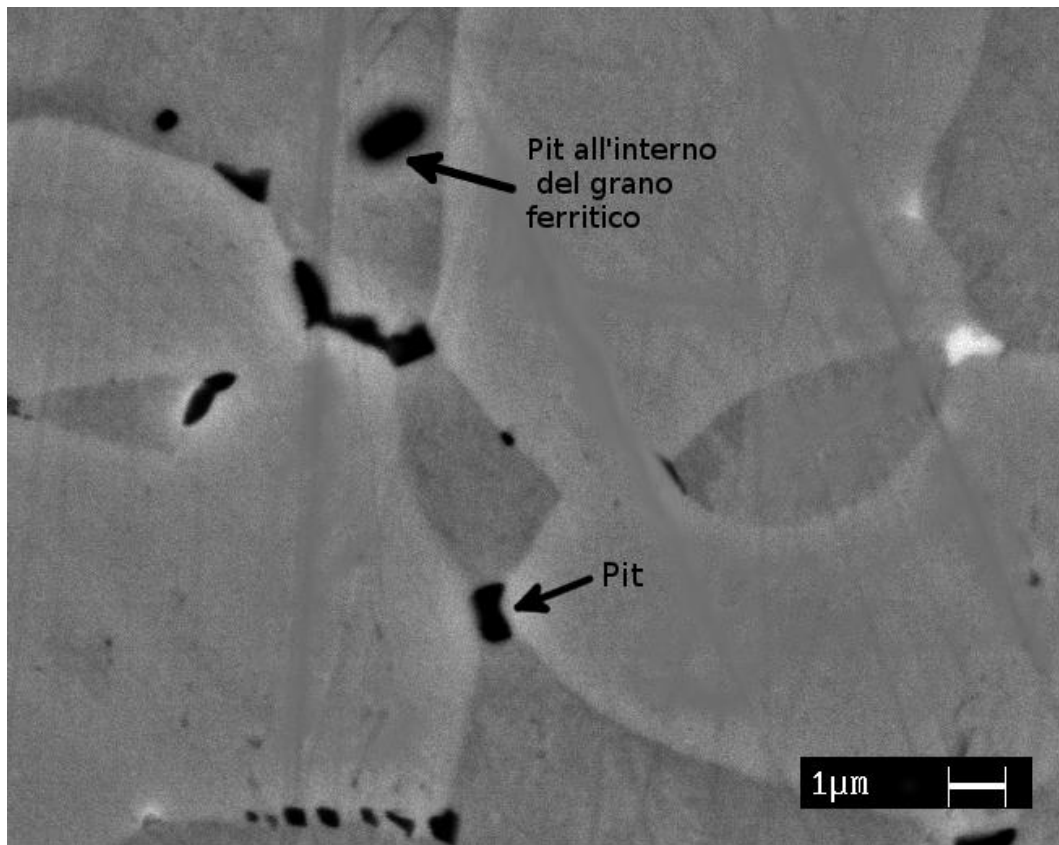


Figura 28: la micrografia è la stessa della figura precedente ma sono stati usati gli elettroni retrodiffusi. Il pit appare scuro e in questo caso si può notare come abbia intaccato anche la fase ferritica oltre al bordo grano dove nuclea in prossimità delle fasi secondarie

CAPITOLO 3: ANALISI DEI RISULTATI

Tutte le prove sperimentali sono eseguite non solo sui campioni trattati termicamente, ma anche su provini di materiale tal quale (TQ) come ricevuto dai fornitori, così da avere un riferimento per poter valutare quantitativamente gli effetti deleteri della precipitazione di fasi secondarie.

Le prove di corrosione e le prove CPT sono condotte secondo le metodiche del paragrafo 2.5.

3.1 Campioni TQ

Dalle curve potenziale vs densità di corrente ottenute sperimentalmente, è possibile valutare la resistenza dei vari acciai a corrosione in soluzioni neutre e acide clorurate. In generale la resistenza a corrosione aumenta al crescere del potenziale di libera corrosione, del potenziale di transpassività e dell'ampiezza della zona di passivazione, mentre diminuisce all'aumentare del valore di corrente di libera corrosione.

Poiché in assenza di trattamento termico sono assenti le fasi secondarie, le micrografie dei campioni TQ possono essere ottenute mediante analisi al microscopio ottico previo attacco metallografico. L'attacco elettrolitico scelto è condotto imponendo un potenziale di 3 V con il campione che costituisce il catodo per una durata di 5 s. La soluzione elettrolitica è una soluzione acquosa di NaOH al 20%. L'attacco scurisce preferenzialmente la ferrite.

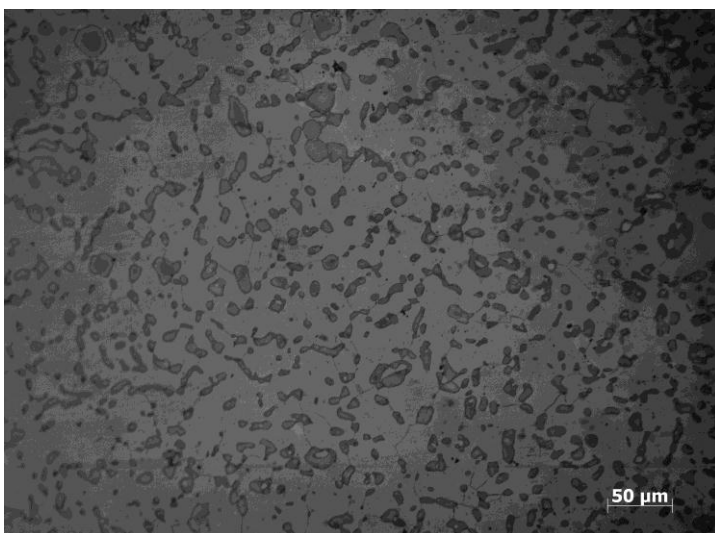


Figura 29: SAF 2101 al microscopio ottico, 200 ingrandimenti

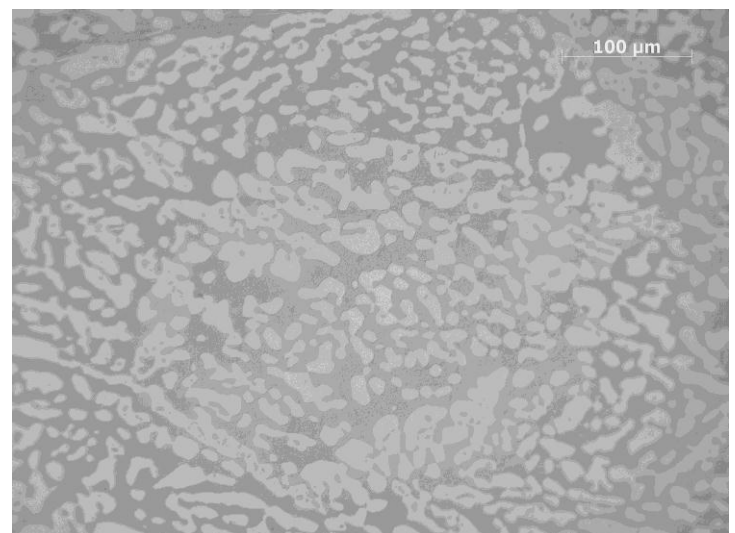


Figura 30: SAF 2304 al microscopio ottico, 200 ingrandimenti

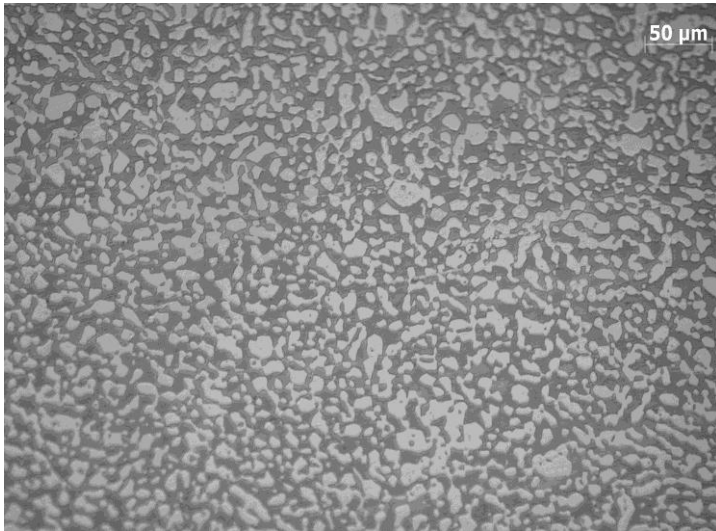


Figura 31: SAF 2205 al microscopio ottico, 200 ingrandimenti

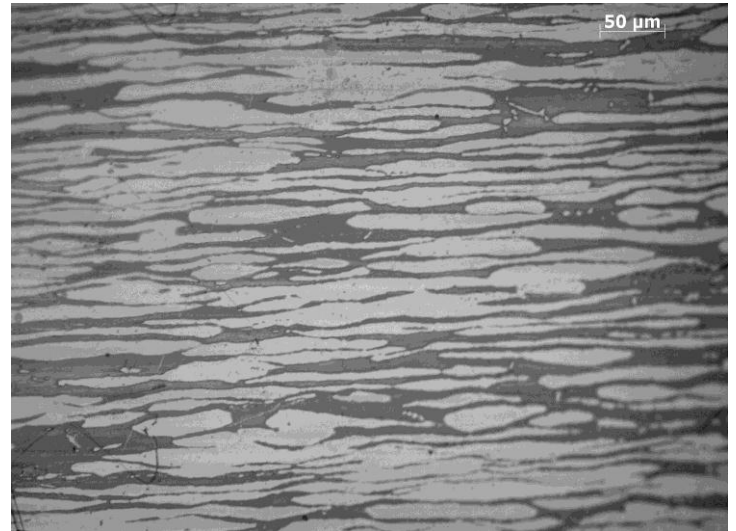


Figura 32: SAF 2507 al microscopio ottico, 200 ingrandimenti

3.1.1 Prove di corrosione a pH7

Gli acciai più legati (SAF 2205 e il superduplex SAF 2507) hanno di gran lunga maggiore resistenza a corrosione dei basso legati in virtù del maggiore quantitativo di Cr, Ni e Mo in lega. Il lean duplex SAF 2101, ha le prestazioni più scadenti per via del più basso tenore di Ni.

Nel grafico (1) sono riportate le curve di polarizzazione anodica dei campioni TQ svolte in una soluzione 35g/l di NaCl in acqua deionizzata a pH7.

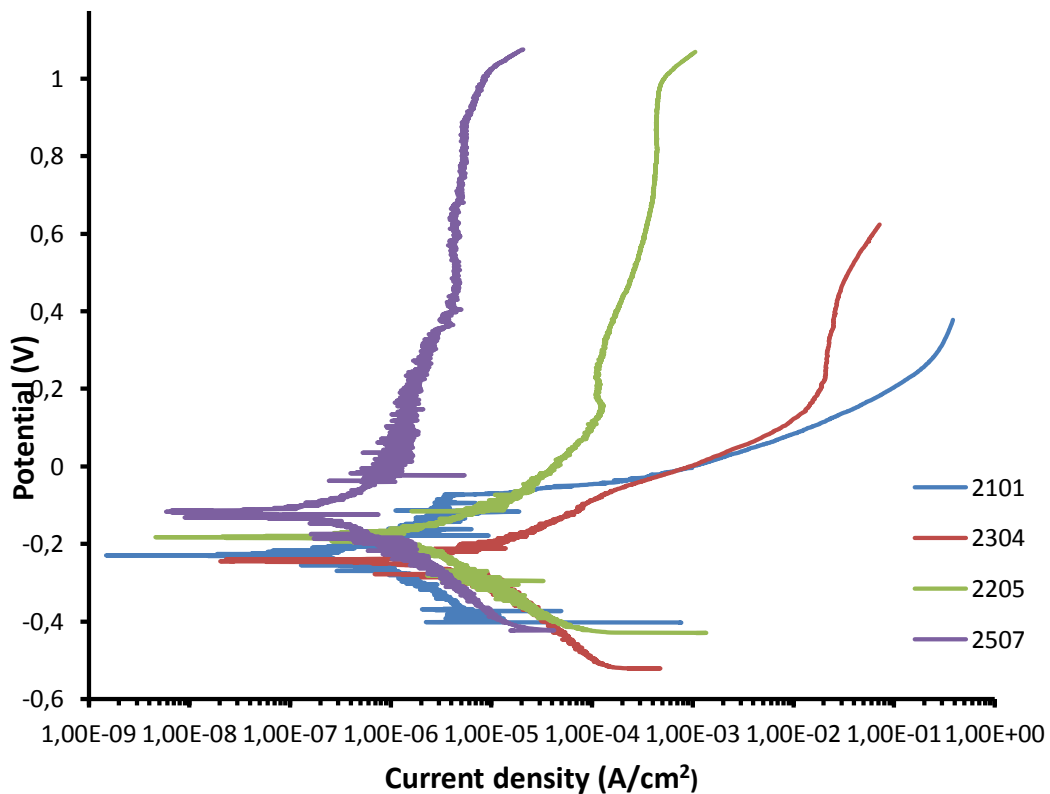


Grafico 1: curve di polarizzazione dei campioni TQ svolte in acqua di mare artificiale

Nella tabella (6) sottostante sono invece riportati i valori delle grandezze corrosionistiche estrapolabili dalle curve del grafico (1).

<i>TQ pH7</i>	<i>E_corr (V)</i>	<i>I_corr (A/cm²)</i>	<i>E_trans (V)</i>
2101	-0.22	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.21
2304	-0.277	$7.2 \cdot 10^{-7}$	0.49
2205	-0.19	$2.57 \cdot 10^{-7}$	0.97
2507	-0.11	$1.15 \cdot 10^{-8}$	1.01

Tabella 6: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per i campioni *TQ* immersi in ambiente neutro clorurato

I risultati ottenuti sono in accordo con [15].

Le prove di polarizzazione mettono in luce la netta superiorità degli acciai altolegati SAF 2205 e 2507 rispetto ai bassolegati SAF 2101 e 2304 in ambiente neutro clorurato. Sebbene la corrente di corrosione sia grosso modo la stessa per ogni acciaio, il potenziale di libera corrosione aumenta all'aumentare del grado di alligazione così come l'intervallo di passivazione si allarga. Gli acciai altolegati, hanno infatti il potenziale di transpassività quasi cinque volte superiore a quello del SAF 2101.

Un confronto tra i basso legati SAF 2101 e 2304 rivela come il secondo sia molto più resistente alla corrosione in acqua di mare artificiale: nonostante la corrente e il potenziale di libera corrosione siano praticamente gli stessi, l'intervallo di stabilità del film passivo del SAF 2304 è circa doppio.

3.1.2 Prove di corrosione a pH3

Il grafico sottostante riporta i risultati sperimentali ottenuti con le prove di polarizzazione in ambiente acido.

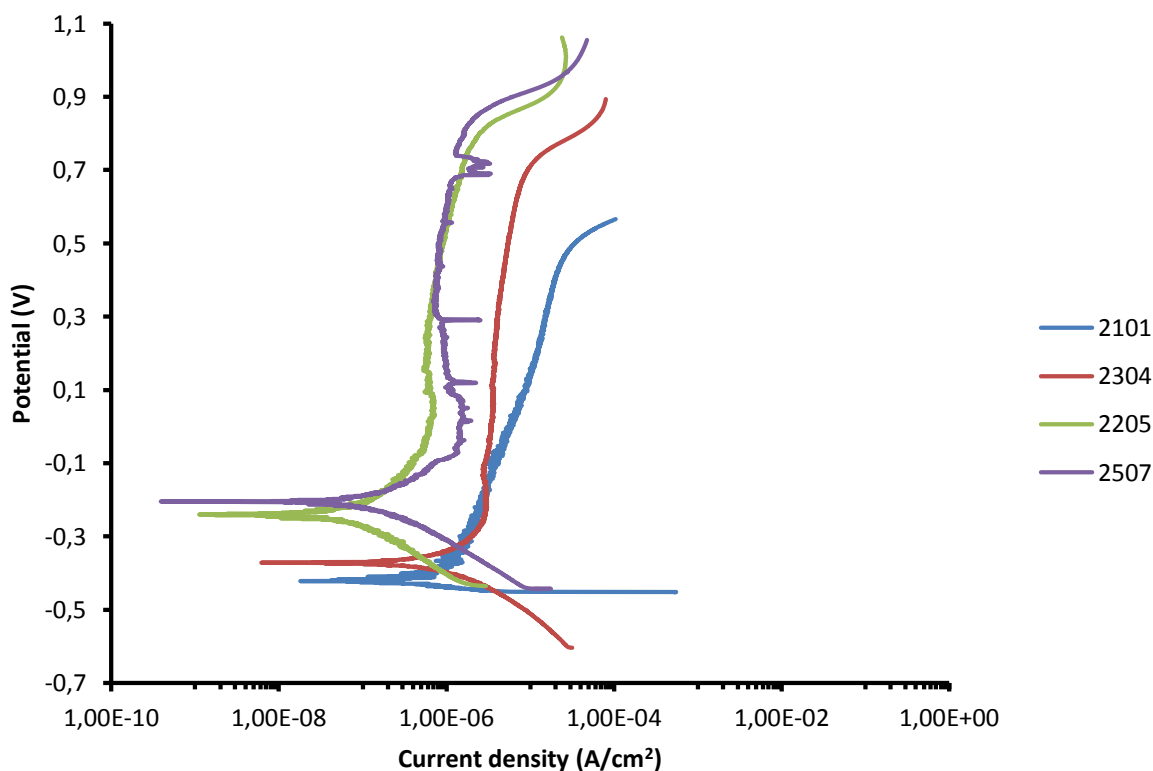


Grafico 2: curve di polarizzazione dei campioni TQ svolte in ambiente acido clorurato

Nella tabella (7) sottostante sono riportati i valori delle grandezze corrosionistiche estrapolabili dalle curve del grafico (2).

<i>TQ pH3</i>	<i>E_corr (V)</i>	<i>I_corr (A/cm²)</i>	<i>E_trans (V)</i>
2101	-0.42	$1.46 \cdot 10^{-7}$	0.51
2304	-0.38	$1.10 \cdot 10^{-7}$	0.69
2205	-0.25	$1.84 \cdot 10^{-8}$	0.87
2507	-0.20	$1.6 \cdot 10^{-8}$	0.9

Tabella 7: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività i campioni TQ immersi in ambiente acido clorurato

Rispetto al comportamento in ambiente neutro clorurato, i potenziali di libera corrosione risultano snobilitati di circa 0,2 V per gli acciai più basso legati e di 0,1 V per gli acciai più altolegati; inoltre gli intervalli di passività si restringono. La corrente di corrosione risulta invece, per ogni provino, leggermente inferiore rispetto a quanto osservato in acqua di mare artificiale.

3.1.3 Prove CPT

Le temperature critiche di pitting determinate sperimentalmente rientrano generalmente nei range prescritti per le varie classi dal produttore [16].

Nel grafico (3) sono tracciate le curve sperimentalmente ottenute:

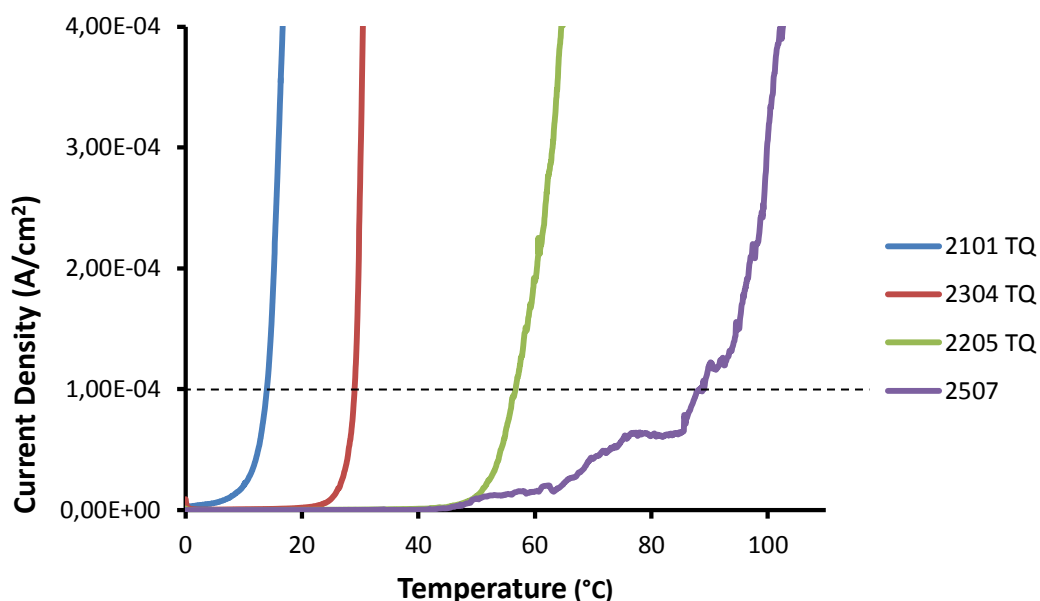


Grafico 3: Curve CPT per i campioni nello stato di fornitura. È evidenziato il valore delle ordinate a cui, in accordo con la normativa ASTM G150, si fa corrispondere la temperatura critica di pitting

DSS	Range CPT prescritta(°C)	CPT_{misurata} (°C)
2101	15 ÷ 20	14
2304	29 ÷ 35	29
2205	48 ÷ 55	58
2507	83 ÷ 87	88

Tabella 8: Valori delle temperature critiche ottenute sperimentalmente. Nella seconda colonna sono riportati i range dichiarati per le varie classi

La CPT trovata sperimentalmente per gli acciai “lean” cade nel limite inferiore del range prescritto, addirittura la temperatura critica determinata per il SAF 2101 cade appena la di fuori del minimo specificato. La CPT degli acciai più altolegati è invece situata verso il limite superiore dell’intervallo prescritto. La CPT misurata per il SAF 2205 cade invece al di sopra del massimo valore prescritto

3.2 SAF 2101

Le prove di polarizzazione anodica e CPT sono svolte sui campioni di SAF 2101 sottoposti ai cicli termici riportati in tabella (9).

Temperatura di trattamento isoterma (°C)	Tempo di permanenza	Volume % nitruri precipitati
750	90'	0.62
850	3h	1.21
850	20h	1.25
850	100h	1.25

Tabella 9: trattamenti termici svolti sui campioni di SAF 2205 e volumi percentuali di fasi secondarie ottenute

Le informazioni relative alle singole misure e alla deviazione standard sono raccolte nelle tabelle (10, 11, 12, 13):

SAF 2101 90' 750°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	0,63	0,62	0,054
<i>Immagine 2</i>	0,57		
<i>Immagine 3</i>	0,55		
<i>Immagine 4</i>	0,68		
<i>Immagine 5</i>	0,65		

Tabella 10: analisi d'immagine sul campione trattato per 90' a 750°C

SAF 2101 3h 850°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	1,21	1.21	0,04
<i>Immagine 2</i>	1,28		
<i>Immagine 3</i>	1,19		
<i>Immagine 4</i>	1,22		
<i>Immagine 5</i>	1,22		

Tabella 11: analisi d'immagine sul campione trattato per 3h a 850°C

SAF 2101 20h 850°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	1,21	1.25	0.05
<i>Immagine 2</i>	1,32		
<i>Immagine 3</i>	1,19		
<i>Immagine 4</i>	1,22		
<i>Immagine 5</i>	1,28		

Tabella 12: analisi d'immagine sul campione trattato per 20h a 850°C

SAF 2101 100h 850°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	1,28	1.25	0.02
<i>Immagine 2</i>	1,25		
<i>Immagine 3</i>	1,26		
<i>Immagine 4</i>	1,22		
<i>Immagine 5</i>	1,26		

Tabella 13: analisi d'immagine sul campione trattato per 100h a 850°C

Le micrografie al SEM rivelano la precipitazione di nitruri di cromo a bordo grano e l'assenza di fasi secondarie chi e sigma anche per i trattamenti termici più prolungati. Il bassissimo tenore in lega di Ni e l'assenza di molibdeno pregiudicano infatti la precipitazione di fase chi e sigma caratteristiche degli acciai duplex più altolegati. [3]

I trattamenti più lunghi, ossia quelli svolti a 850°C per tempi di permanenza pari a 20 h e 100 h, portano di fatto alla precipitazione della stessa percentuale di nitruri. Ciò lascia intendere che trattamenti ancora più prolungati non comporterebbero maggiori volumi di carbonitruri.

Di seguito sono riportate le micrografie al SEM raccolte.

In generale, dalle micrografie si può anche notare come la frazione di ferrite sia nettamente superiore a quella di austenite.

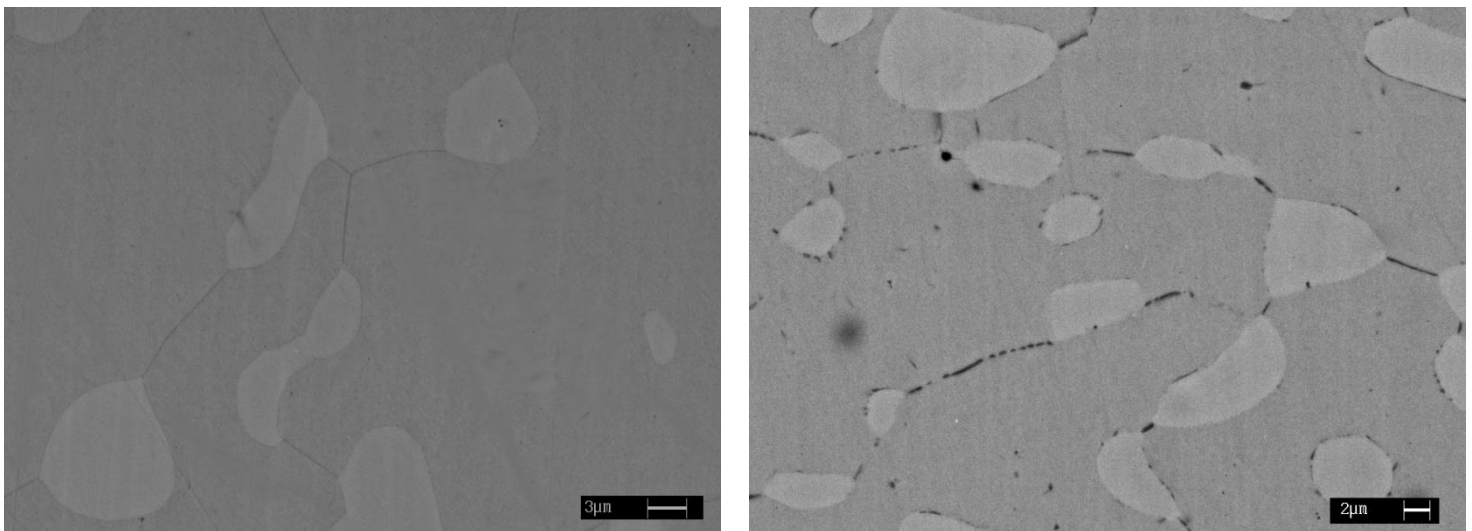


Figura 33: micrografie a 2000x. A sinistra il campione trattato per 90' a 750°C, a sinistra quello trattato per tre ore a 850°C. La precipitazione di nitruri di intensifica infatti le catene a bordi grano si ingrossano.

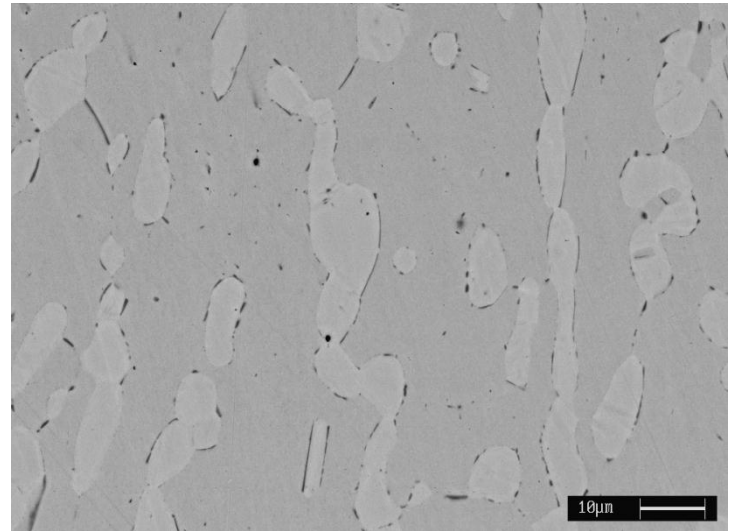
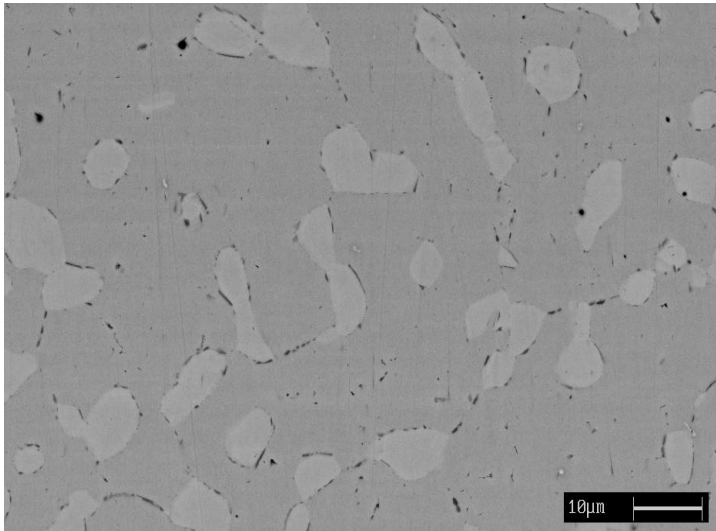


Figura 34: micrografie a 1000x. A sinistra il campione trattato per 20h a 850°C, a sinistra quello trattato per 100h a 850°C. La microstruttura ottenuta è identica. .

3.2.1 Prove di corrosione a pH7

Il grafico(4) riporta il confronto tra le curve di polarizzazione anodica in acqua di mare artificiale ottenute sperimentalmente per i provini trattati termicamente e per il campione TQ

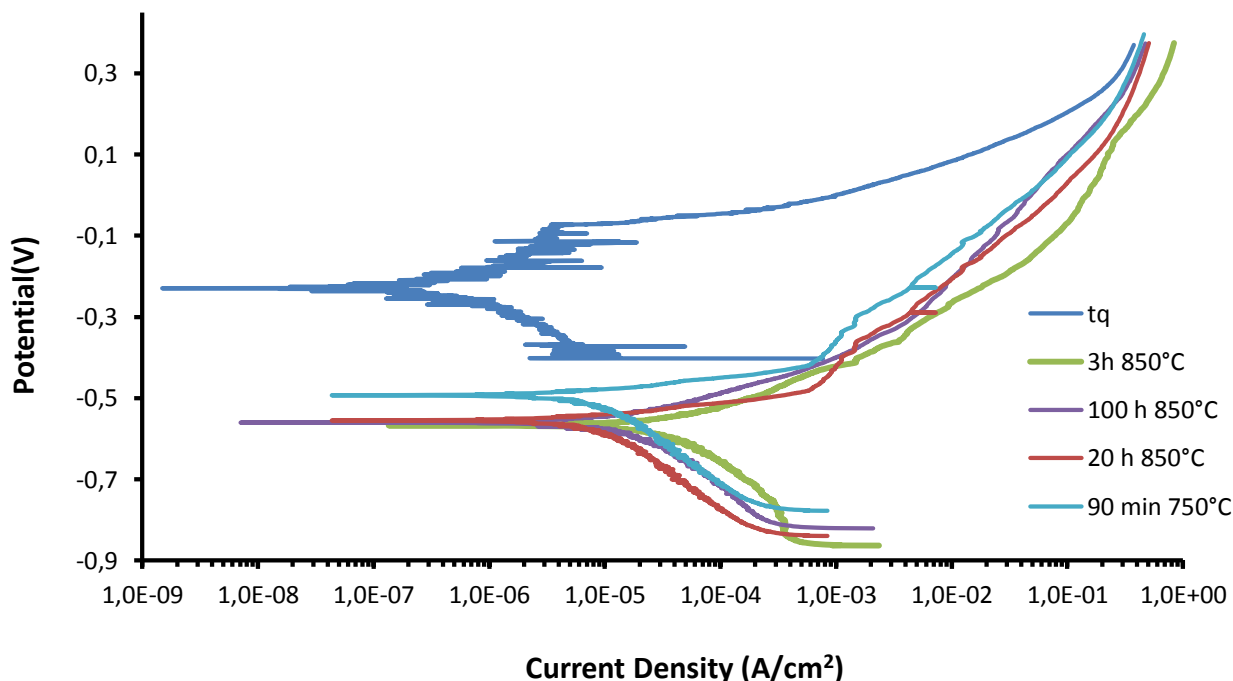


Grafico 4: curve di polarizzazione anodica dell' acciaio SAF 2205 a pH7 35 g/l NaCl

La tabella sottostante raccoglie, per ogni provino, i valori di corrente di libera corrosione, potenziale di libera corrosione e potenziale di transpassività estrapolabili dal grafico (4):

2101 pH7	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.22	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.21
90' 750°C	-0.49	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.27
3h 850°C	-0.53	$1.47 \cdot 10^{-6}$	0.23
20h 850°C	-0.59	$1.63 \cdot 10^{-6}$	0.20
100h 850°C	-0.6	$1.69 \cdot 10^{-6}$	0.16

Tabella 14: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2101 immerso in ambiente neutro clorurato

La precipitazione dei nitruri provoca una forte snobilitazione del potenziale di corrosione. I campioni trattati per 850°C presentano una nsità di corrente di corrosione che è di almeno un ordine di grandezza superiore rispetto al campione TQ. Ciò è motivato dal fatto che le percentuali di carbonitruri precipitati per i campioni trattati per 3h, 20h e 100h sono di fatto identiche. La corrente

di corrosione assorbita dal provino trattato per 90' a 750°C, è circa la stessa assorbita dai campioni sottoposti a trattamenti isotermi più spinti, ma la snobilitazione del potenziale è leggermente meno marcata.

3.2.2 Prove di corrosione a pH3

Il confronto tra le prestazioni in ambiente acido clorurato dei provini trattati e del campione solubilizzato è descritto nel grafico (5) sottostante.

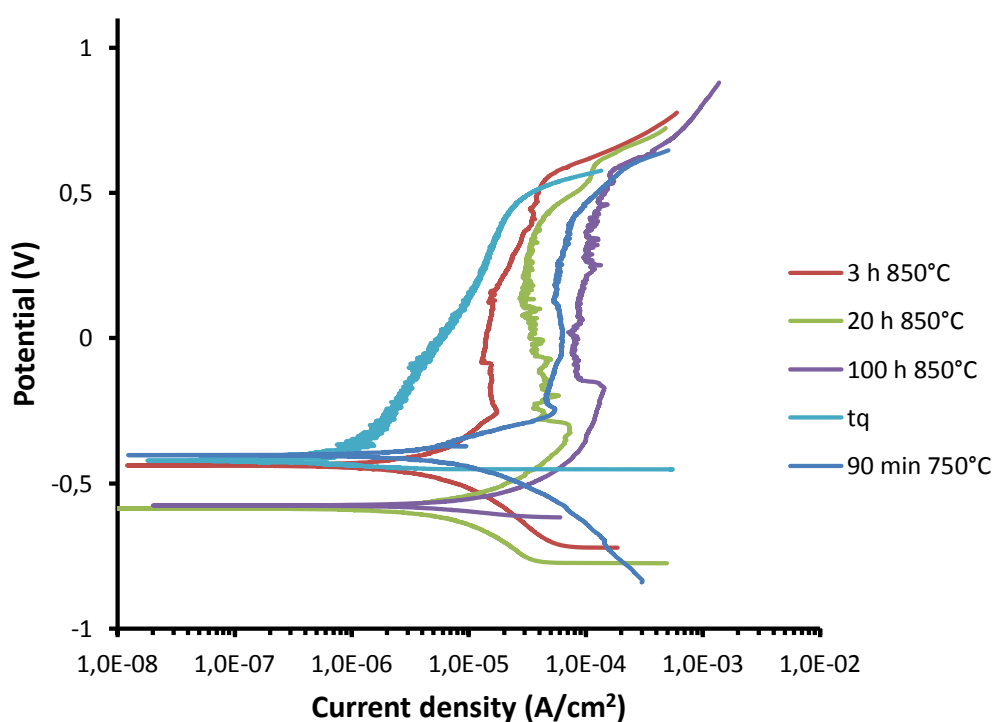


Grafico 5: curve di polarizzazione anodica dell'acciaio SAF 2101 a in ambiente solforato

La tabella sottostante raccoglie, per ogni provino, i valori di corrente di libera corrosione, potenziale di libera corrosione e potenziale di transpassività estrapolabili dal grafico (5):

2101 pH3	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.42	$1.46 \cdot 10^{-7}$	0.51
90' 750°C	-0.41	$1.53 \cdot 10^{-6}$	0.52
3h 850°C	-0.44	$1.26 \cdot 10^{-6}$	0.55
20h 850°C	-0.51	$1.01 \cdot 10^{-6}$	0.56
100h 850°C	-0.53	$3.58 \cdot 10^{-6}$	0.53

Tabella 15: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2101 immerso in ambiente acido clorurato

Rispetto al comportamento in acqua di mare artificiale, in ambiente solforato e clorurato si assiste ad una snobilitazione generale del potenziale di corrosione per ogni provino. Le differenze rispetto al tal quale sono però in questo caso meno marcate, sia per quanto riguarda l'intervallo di transpassività che la corrente e il potenziale di libera corrosione

3.2.3 Prove CPT

Il grafico (6) raccoglie i risultati sperimentali delle prove per la determinazione della temperatura critica di pitting.

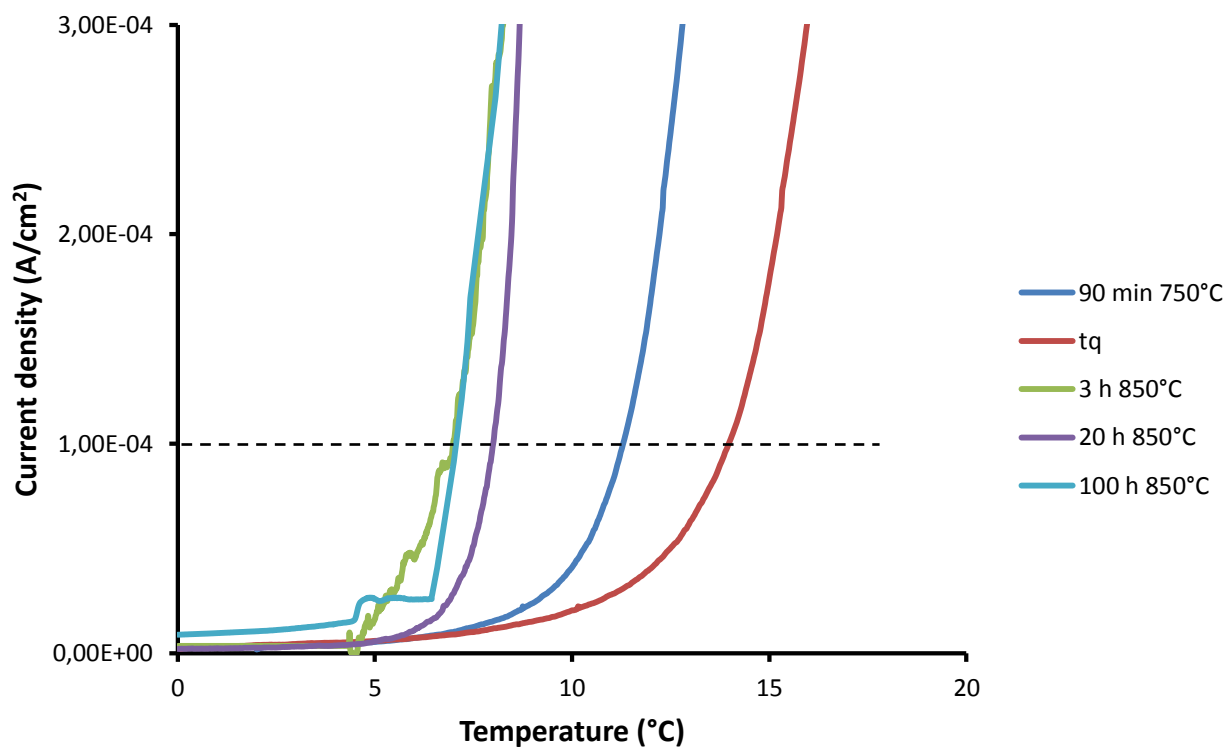


Grafico 6: Curve CPT per l'acciaio SAF 2304. È evidenziato il valore delle ordinate a cui, in accordo con la normativa ASTM G150, si fa corrispondere la temperatura critica di pitting

Trattamento termico	% fasi secondarie precipitate	CPT (°C)
<i>Solubilizzazione (campione TQ)</i>	0%	14
90' 750°C	0.62%	11
3h 850	1.21%	7.5
20h 850	1.25%	7
100h 850	1.25%	7

Tabella 16: Temperature critiche di pitting per l'acciaio SAF 2101

I provini trattati a 850°C manifestano la stessa temperatura critica di pitting: ciò è in accordo col fatto che le frazioni volumetriche di nitruri precipitate sono le stesse per tutti e tre i campioni. Il fatto che trattamenti termici della durata così diversa non comportino alcuna variazione ragionevole della CPT, lascia intendere che la precipitazione dei nitruri si completi già per trattamenti isotermi con tempi di permanenza compresi tra le tre e le venti ore. Ciò può essere riscontrato anche osservando i risultati ottenuti nelle prove di polarizzazione di cui si è discusso in precedenza.

Le variazioni percentuali delle temperature critiche dei campioni trattati termicamente rispetto al riferimento fornito dal campione TQ solubilizzato sono descritte nel grafico a colonne (7):

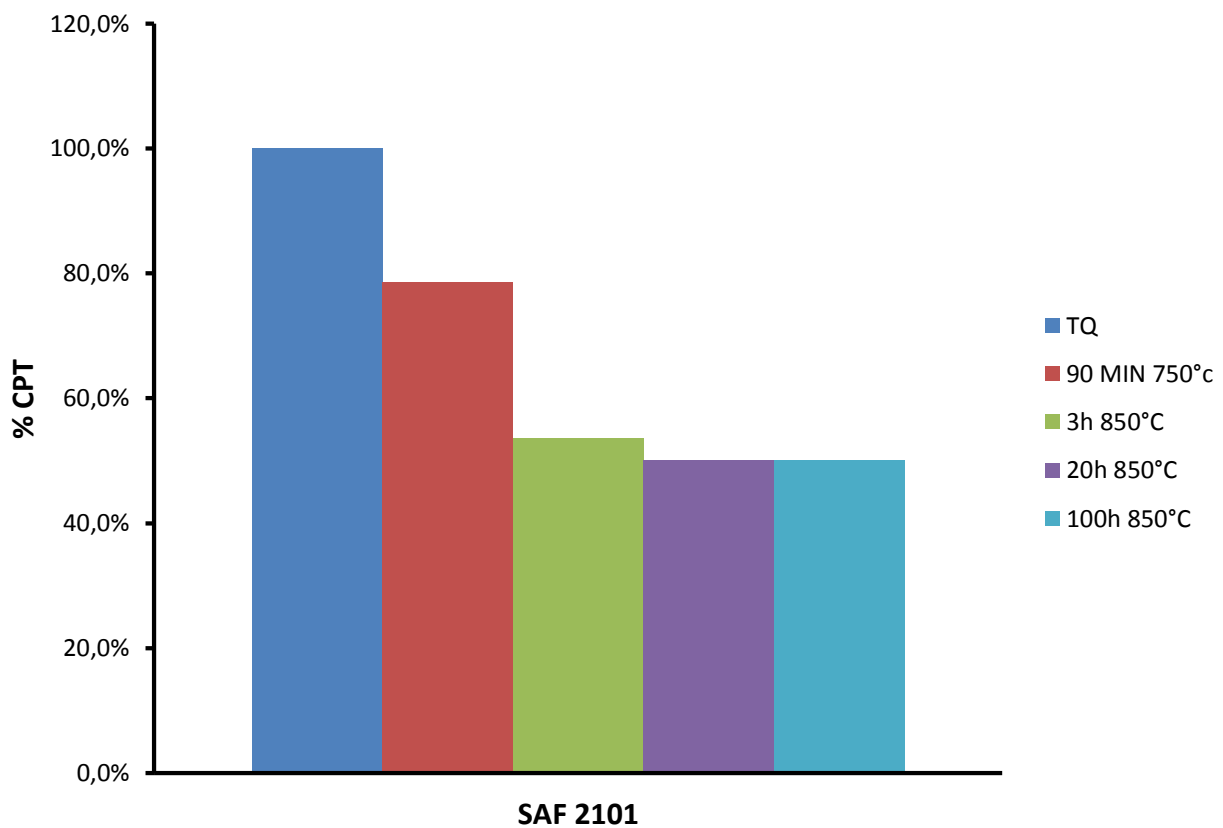


Grafico 7: *Variazione della CPT all'aumentare delle fasi secondarie precipitate*

Le figure seguenti sono micrografie al SEM dei campioni sottoposti a prove CPT.

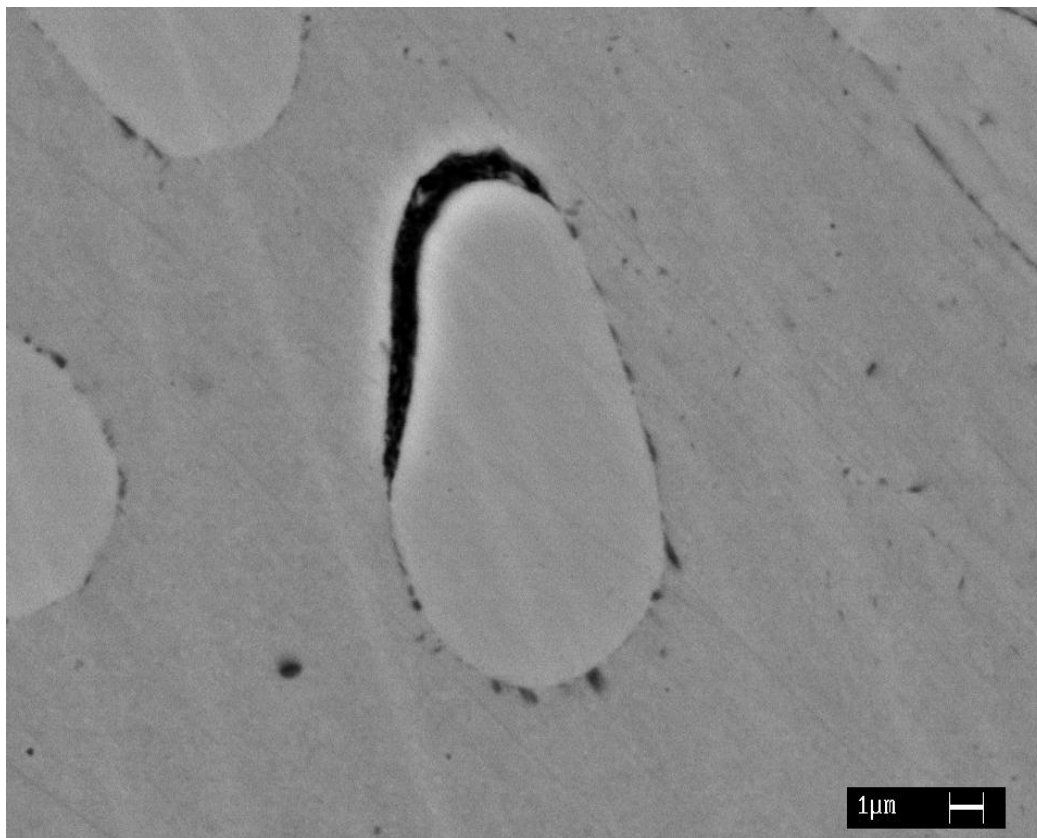


Figura 35: micrografia a 3500x su un provino di SAF 2101 trattato per 3h a 850°C. Il pit nuclea a bordo grano in corrispondenza dei nitruri di cromo

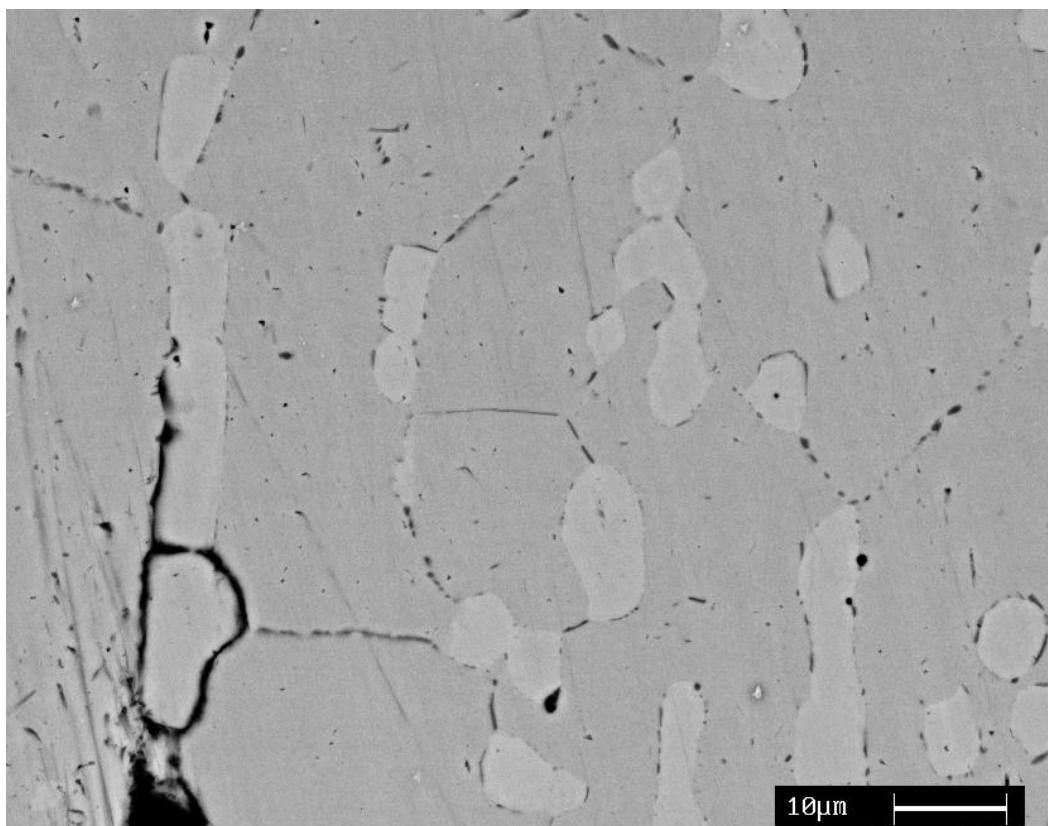


Figura 36: micrografia a 1000x su un provino di acciaio SAF2101 trattato per 20h a 850°C. Il pit continua a nucleare a bordo grano in corrispondenza dei nitruri ma, a mano a mano che il fenomeno corrosivo avanza, tutto il bordo grano è coinvolto. Si giunge in fine al completo scollamento del grano

3.3 SAF 2304

Le prove di polarizzazione anodica e CPT sono svolte sui campioni di SAF 2304 sottoposti ai cicli termici riportati in tabella (17).

Temperatura di trattamento isoterma (°C)	Tempo di permanenza	Volume % nitruri precipitati
750	1h	0.65
850	1h	1.40

Tabella 17: trattamenti termici svolti sui campioni di SAF 2304 e percentuali volumetriche di fasi secondarie ottenute

Le informazioni relative alle singole misure e alla deviazione standard sono raccolte nelle tabelle (18, 19):

SAF 2304 1h 750°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	0,66	0,62	0,03
<i>Immagine 2</i>	0,65		
<i>Immagine 3</i>	0,68		
<i>Immagine 4</i>	0,65		
<i>Immagine 5</i>	0,59		

Tabella 18: analisi d'immagine sul campione trattato per 1h a 750°C

SAF 2304 1h 850°C	% nitruri	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	1,46	1,40	0,05
<i>Immagine 2</i>	1,38		
<i>Immagine 3</i>	1,42		
<i>Immagine 4</i>	1,32		
<i>Immagine 5</i>	1,39		

Tabella 19: analisi d'immagine sul campione trattato per 1h a 850°C

Data l'assenza di molibdeno, la precipitazione di fasi sigma e chi è scongiurata, tuttavia sono osservabili estese catene di nitruri sia interfaccia ferrite/austenite che all'interno del grano austenitico. Ciò è correlato alla formazione di austenite secondaria che avviene contemporaneamente alla precipitazione dei nitruri di cromo. [17]

3.3.1 Formazione di austenite secondaria γ_2

Il caso dell'acciaio duplex 2304 è singolare poiché l'instabilità della ferrite alle alte temperature provoca oltre alla precipitazione di nitruri anche la comparsa dell'austenite secondaria

La formazione di austenite secondaria è responsabile dell'aumento della frazione volumetrica di austenite: studi precedenti hanno rivelato che in seguito a un trattamento isoterma condotto a 750°C per 45 minuti, la frazione totale di fase γ passa dal 50% al 53.1% [18].

Analisi EDS condotte sull'austenite secondaria hanno confermato come il contenuto di cromo di γ_2 sia pari al 19% in peso contro il 22% presente nell'austenite primaria. [18]. Tale deficit di cromo in γ_2 è dovuto alla precipitazione dei nitruri all'interno del grano austenitico.

Le zone occupate da γ_2 erano in precedenza ferritiche e successivamente si sono arricchite in Ni, che è diffuso dall'adiacente austenite primaria. Da ciò sembra che il processo di formazione dell'austenite secondaria sia caratterizzato da un impoverimento in cromo, dalla formazione di nitruri e dal conseguente arricchimento in Ni delle regioni che subiscono la trasformazione. La comparsa di γ_2 comporta un riarrangiamento dei grani austenitici i cui bordi avanzano verso la matrice ferritica. Ecco che, come illustrato dalle micrografie nelle figure (), i nitruri, precedentemente formati ai "vecchi" bordi grano rimangono intrappolati nelle allargate isole austenitiche.

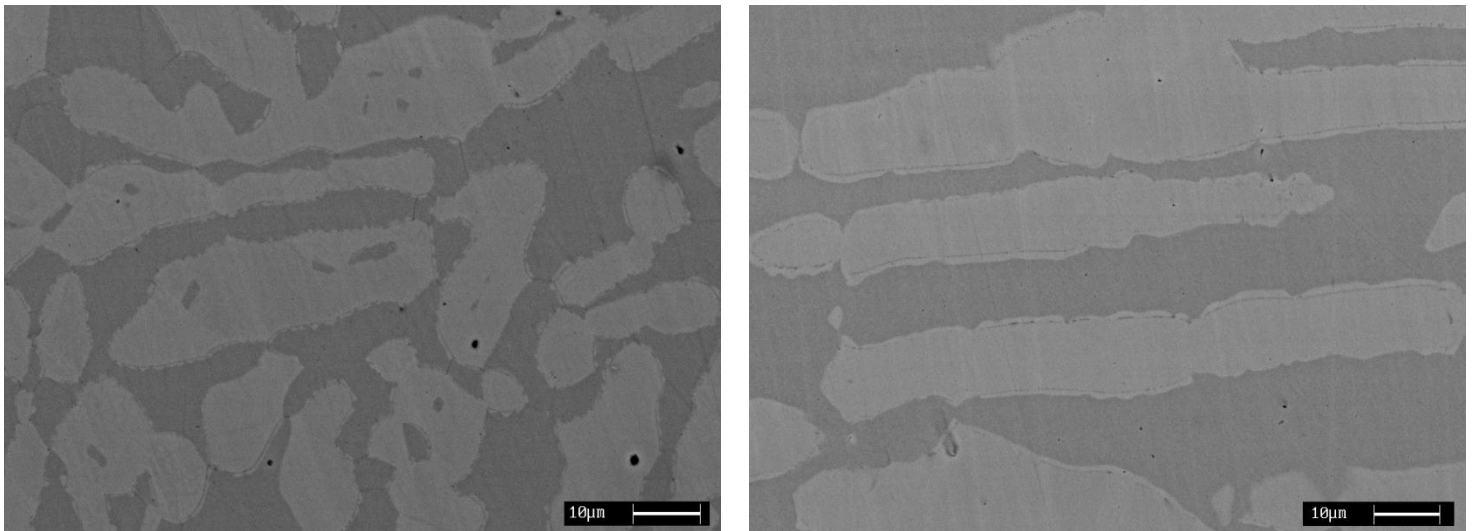


Figura 37: confronto tra micrografie a 1000x. A sinistra il campione trattato per 1h a 750°C, a destra il campione trattato per 1h a 850°C

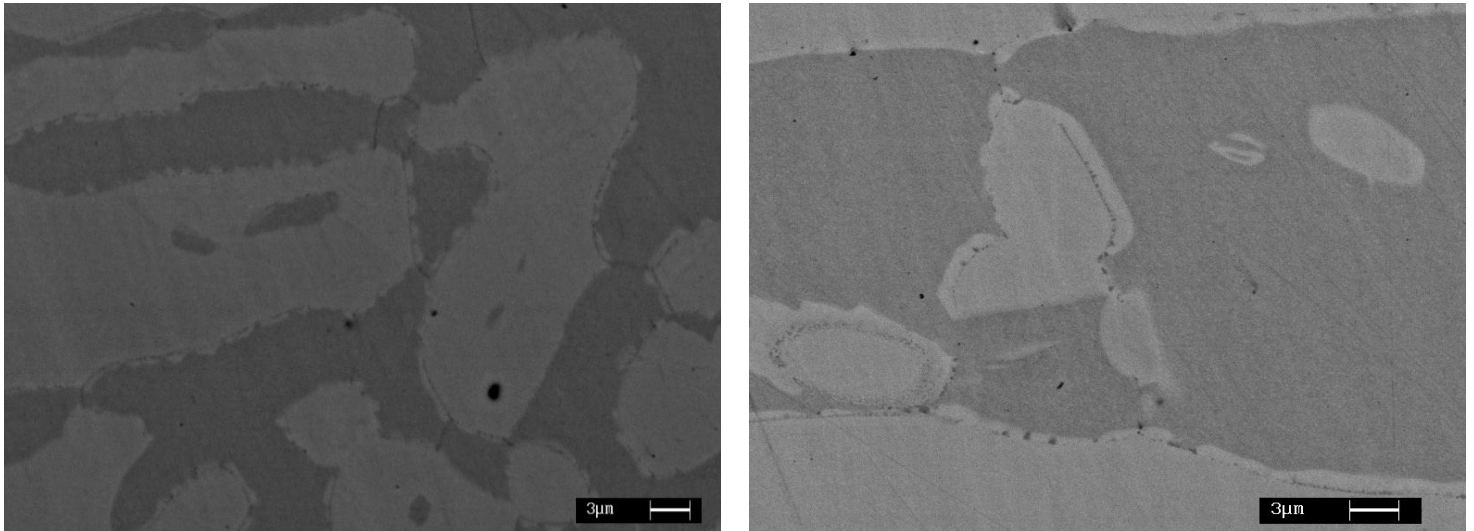


Figura 38: confronto tra micrografie a 2000x . A sinistra il campione trattato per 1h a 750°C, a destra il campione trattato per 1h a 850°C

3.3.2 Prove di corrosione a pH7

Le prestazioni in ambiente neutro clorurato dei provini trattati e del campione solubilizzato sono confrontate nel grafico (8) sottostante.

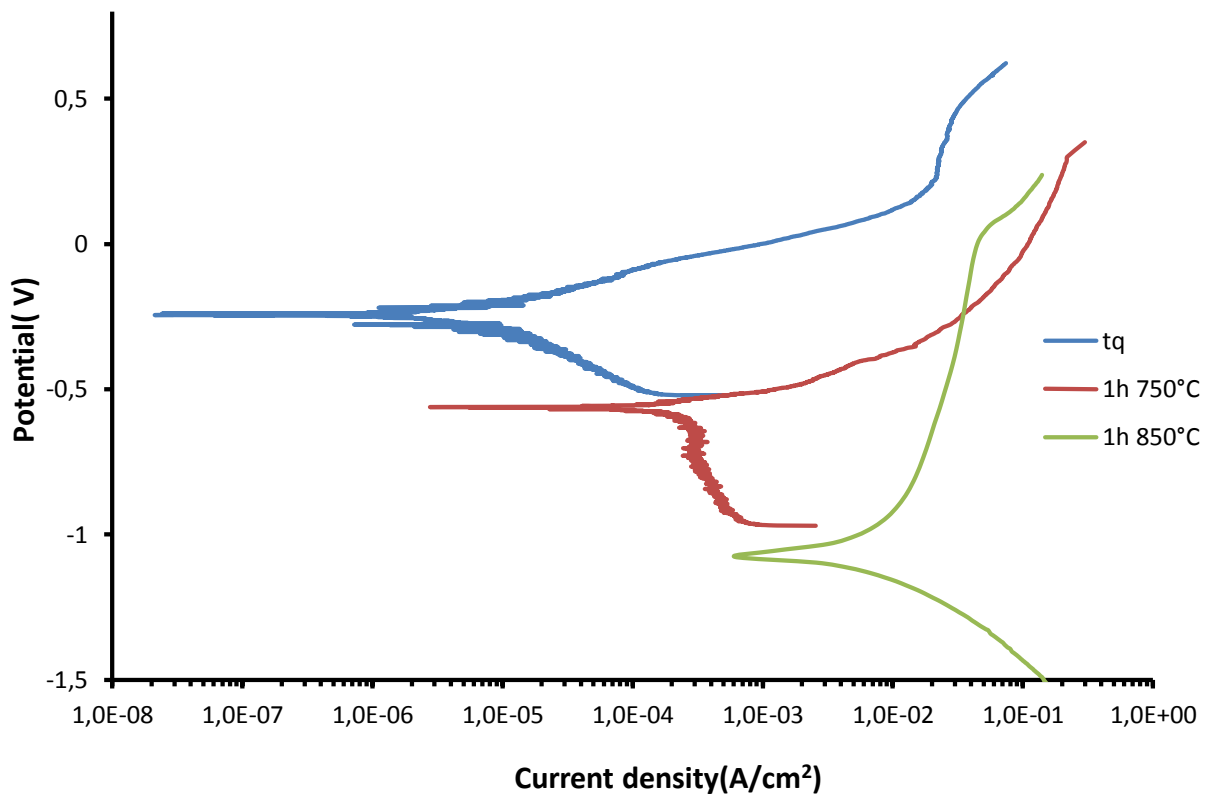


Grafico 8: curve di polarizzazione anodica dell'acciaio SAF 2304 in ambiente neutro clorurato

La tabella sottostante raccoglie, per ogni provino, i valori di corrente di libera corrosione, potenziale di libera corrosione e potenziale di transpassività estrapolabili dal grafico (8):

2304 pH7	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.277	$7.2 \cdot 10^{-7}$	0.49
1h 750°C	-0.57	$7.74 \cdot 10^{-5}$	0.26
1h 850°C	-1.07	$6.11 \cdot 10^{-4}$	0.10

Tabella 20: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2304 immerso in ambiente neutro clorurato

In acqua di mare artificiale, l'acciaio duplex 2304 manifesta il più brusco calo di prestazioni tra tutti gli acciai duplex studiati in questa sede. Per il provino trattato per 1 ora a 850°C la corrente di libera corrosione aumenta di ben tre ordini di grandezza rispetto al tal quale, il potenziale di corrosione si snobilita in modo molto accentuato e il potenziale di transpassività è alla soglia degli 0 V.

Anche il provino sottoposto al trattamento isoterma più blando ha un calo di prestazioni notevoli il che pone molto bene in evidenza l'effetto deleterio della precipitazione di nitruri in questa classe di acciai duplex.

3.3.3 Prove di corrosione a pH3

Il grafico (9) riporta il confronto tra le curve di polarizzazione anodica in soluzione acida clorurata ottenute sperimentalmente per i provini trattati termicamente e per il campione TQ.

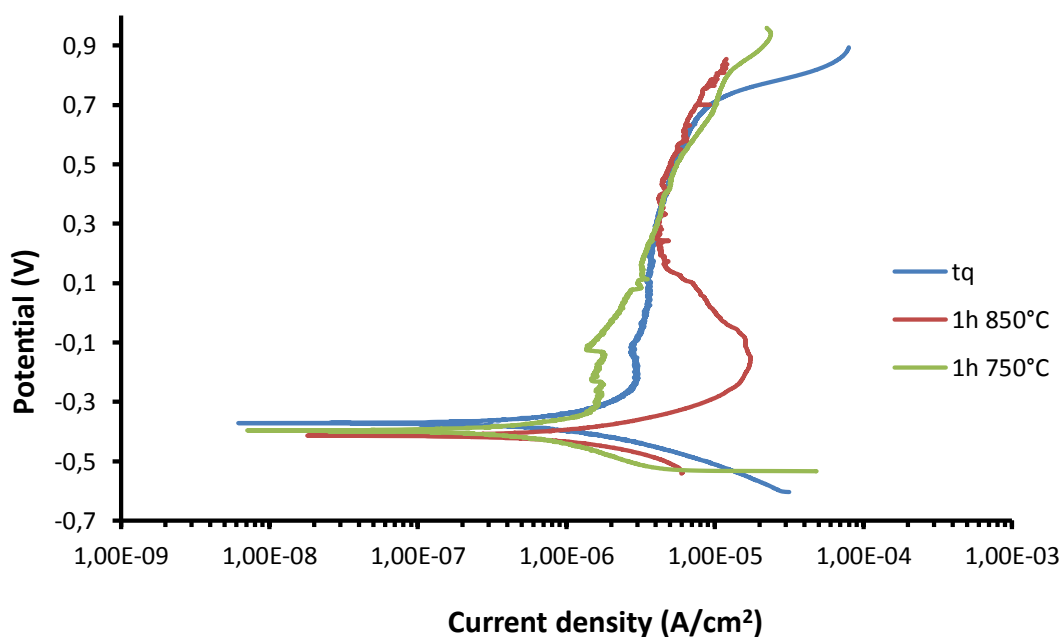


Grafico 9: curve di polarizzazione anodica dell'acciaio SAF 2304 in ambiente acido clorurato

Le grandezze corrosionistiche estrapolabili relative alle curve di polarizzazione sovrastanti sono raccolte in tabella (21).

2304 pH3	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.38	$1.10 \cdot 10^{-7}$	0.69
1h 750°C	-0.41	$1.58 \cdot 10^{-7}$	0.61
1h 850°C	-0.41	$2.46 \cdot 10^{-7}$	0.57

Tabella 21: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2304 immerso in ambiente acido clorurato

L'effetto deleterio dei nitruri di cromo è praticamente trascurabile in ambiente acido clorurato: non si osservano infatti variazioni apprezzabili rispetto al tal quale

3.3.4 Prove CPT

Le prove CPT svolte hanno permesso la costruzione del grafico (10):

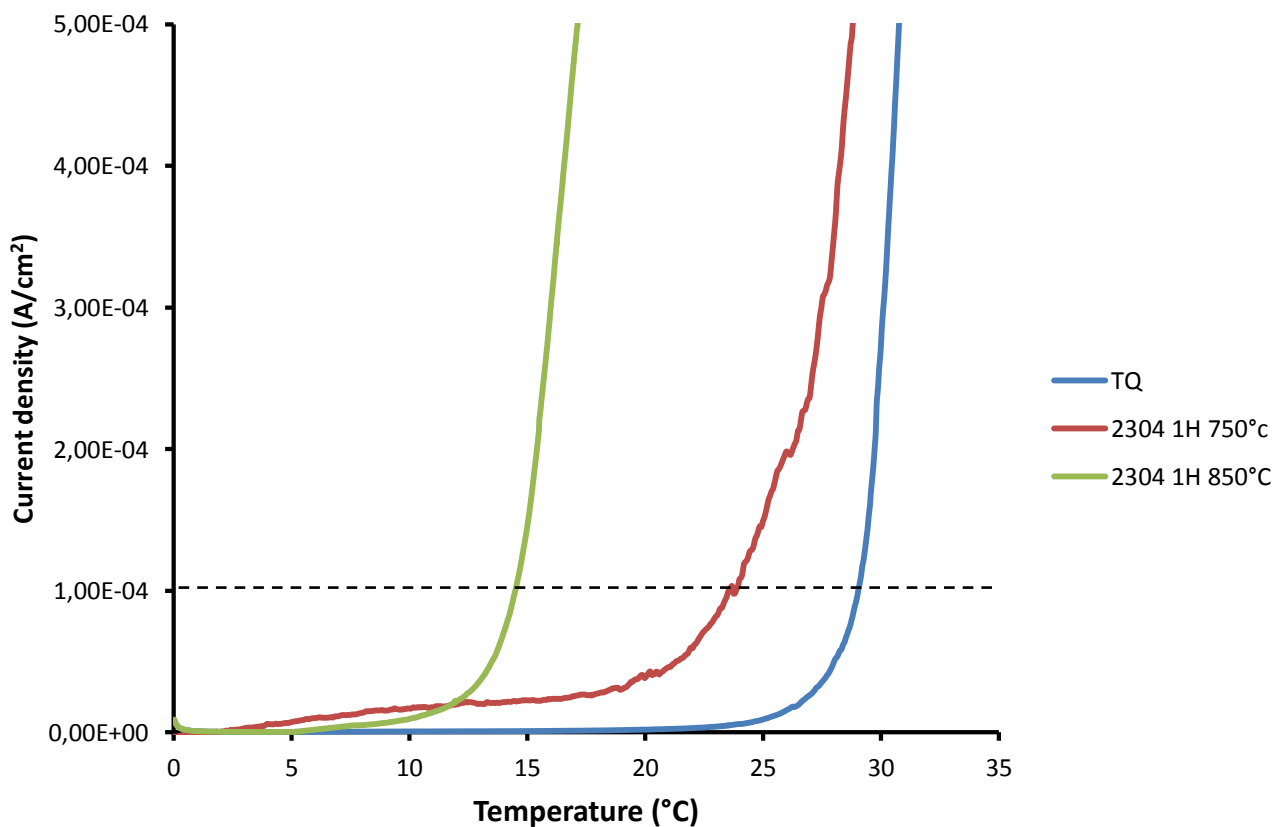


Grafico 10: Curve CPT per l'acciaio SAF 2304. È evidenziato il valore delle ordinate a cui, in accordo con la normativa ASTM G150, si fa corrispondere la temperatura critica di pitting

Trattamento termico	% fasi secondarie precipitate	CPT (°C)
<i>Solubilizzazione (campione TQ)</i>	0%	29
1h 750°C	0.65%	23
1h 850°C	1.40%	14

Tabella 22: temperature critiche di pitting per l'acciaio SAF 2304

L'effetto deleterio della precipitazione dei nitruri, già evidenziato dalle curve di polarizzazione anodica in acqua di mare artificiale, si ripercuote ovviamente anche sulle temperature critiche di pitting che subiscono un calo rilevante. Un trattamento di un'ora a 850°C provoca il dimezzamento della CPT. Cali così forti della temperatura critica a fronte di tempi di trattamento isoterma relativamente brevi sconsigliano l'uso di questo acciaio in ambienti marini.

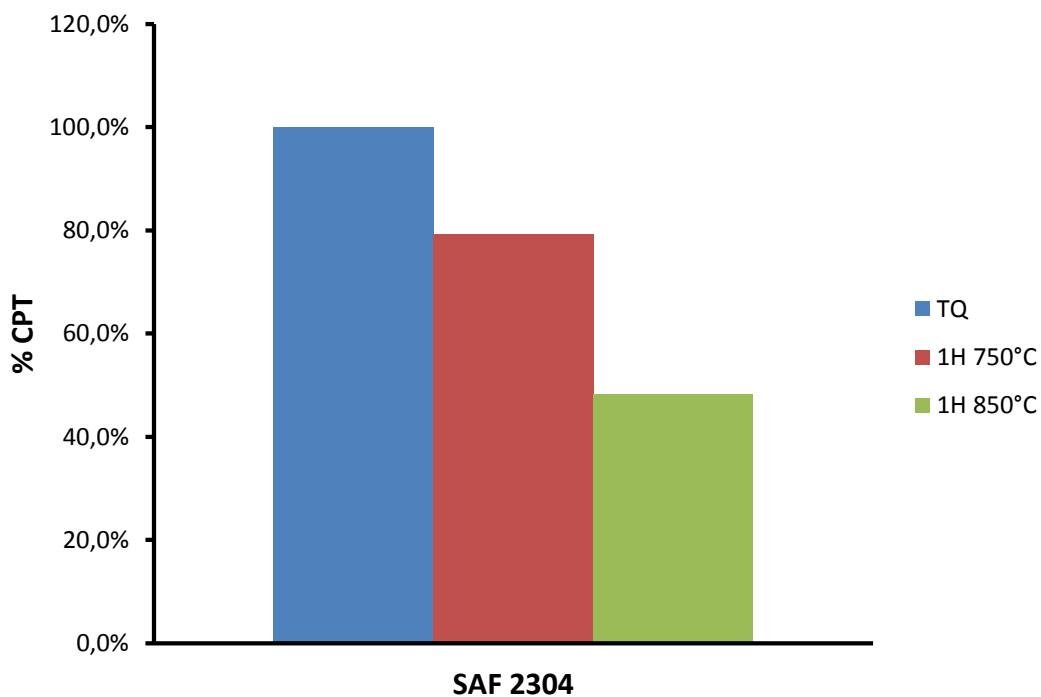


Grafico 11: Variazione della CPT all'aumentare delle fasi secondarie precipitate

La figura (39) dimostra che i siti di nucleazione preferenziale dei pit sono le catene di nitruri che restano intrappolate nelle isole austenitiche che si allargano in seguito alla formazione dell'austenite secondaria.

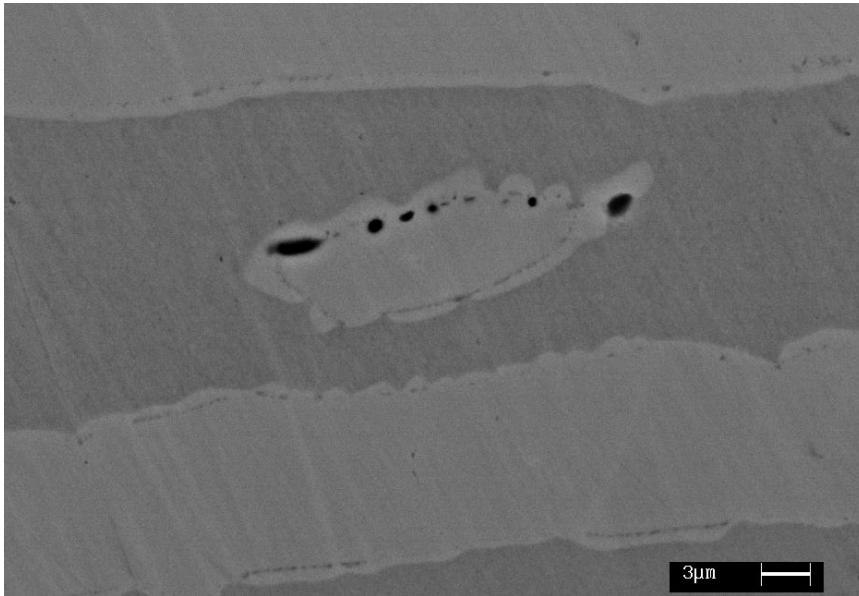


Figura 39: *micrografia a 2000x del campione pittato trattato per 1 h a 850°C. È ben distinguibile l'isola austenitica che si è ingrandita in seguito alla precipitazione di γ_2 , e i pit che hanno nucleato dalla corona di nitruri*

3.4 SAF 2205

Le prove di polarizzazione anodica e CPT sono svolte sui campioni di SAF 2205 sottoposti ai cicli termici riportati in tabella (23).

L'analisi al SEM mediante elettroni retrodiffusi ha permesso di risalire ai volumi di fasi secondarie e precipitate: il trattamento per 10' a 850°C causa la precipitazione di circa l'1% in volume di fasi chi e sigma mentre un trattamento di 90' a 850°C provoca circa la comparsa del 10% in volume di precipitato. Le durate dei trattamenti isotermi a 850°C necessarie all'ottenimento rispettivamente dell'1% e del 10% di fasi secondarie precipitate sono leggermente superiori rispetto a quanto riportato in figura (20, pag.43)

Temperatura di trattamento isoterma (°C)	Tempo di permanenza	Volume % fasi σ e χ precipitate
850	10'	1.01
850	90'	10,45

Tabella 23: trattamenti termici svolti sui campioni di SAF 2205 e volumi percentuali di fasi secondarie ottenute

I risultati dell'analisi d'immagine condotta su 5 micrografie differenti per ogni campione è riportata nelle tabelle (24, 25):

SAF 2205 10' 850°C	% $\sigma + \chi$	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	1,2	1,01	0,12
<i>Immagine 2</i>	0,98		
<i>Immagine 3</i>	0,89		
<i>Immagine 4</i>	1,08		
<i>Immagine 5</i>	0,91		

Tabella 24: analisi d'immagine sul campione trattato per 10 minuti a 850°C

SAF 2205 90' 850°C	% $\sigma + \chi$	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	10,8	10,45	0,32
<i>Immagine 2</i>	10,5		
<i>Immagine 3</i>	10,7		
<i>Immagine 4</i>	10,3		
<i>Immagine 5</i>	9,98		

Tabella 25 : analisi d'immagine sul campione trattato per 90 minuti a 850°C

Le micrografie svolte a diversi ingrandimenti sono riportate nelle figure (40) e (41) sottostanti.

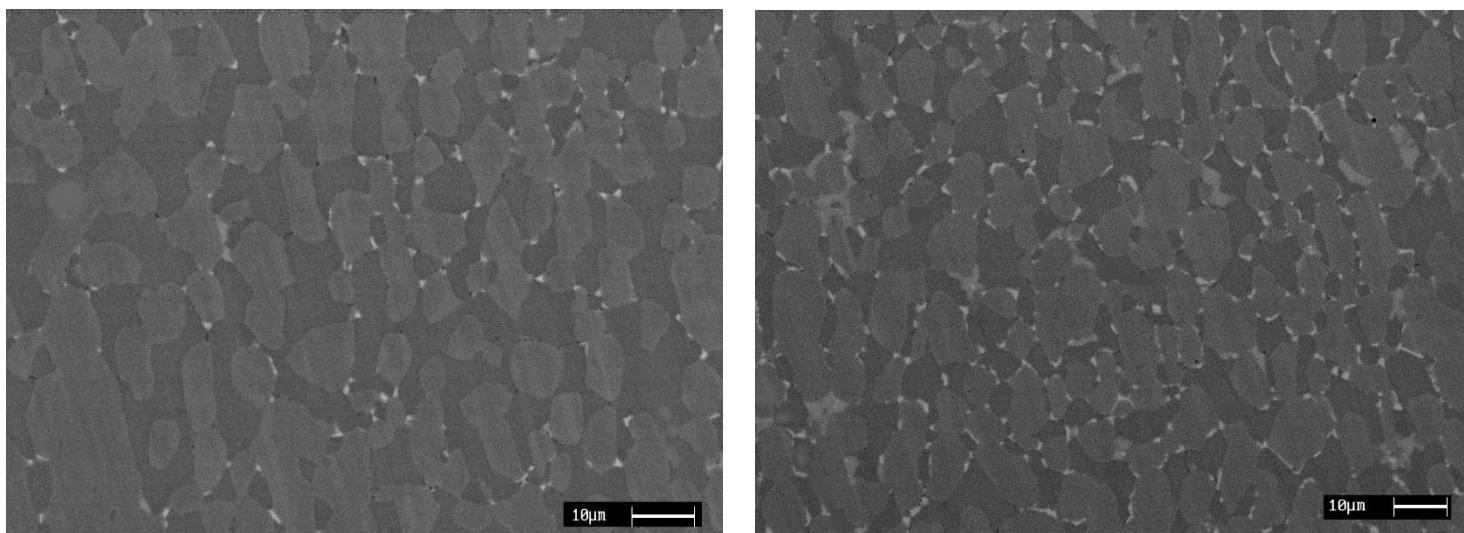


Figura 40: confronto tra le micrografie a 800 ingrandimenti dell'acciaio SAF 2205 trattato per 10' (foto a sinistra) e l'analoga relativa al campione trattato per 90' (foto a destra). La percentuale di fasi secondarie è chiaramente molto maggiore per l'acciaio che ha subito il trattamento termico più severo

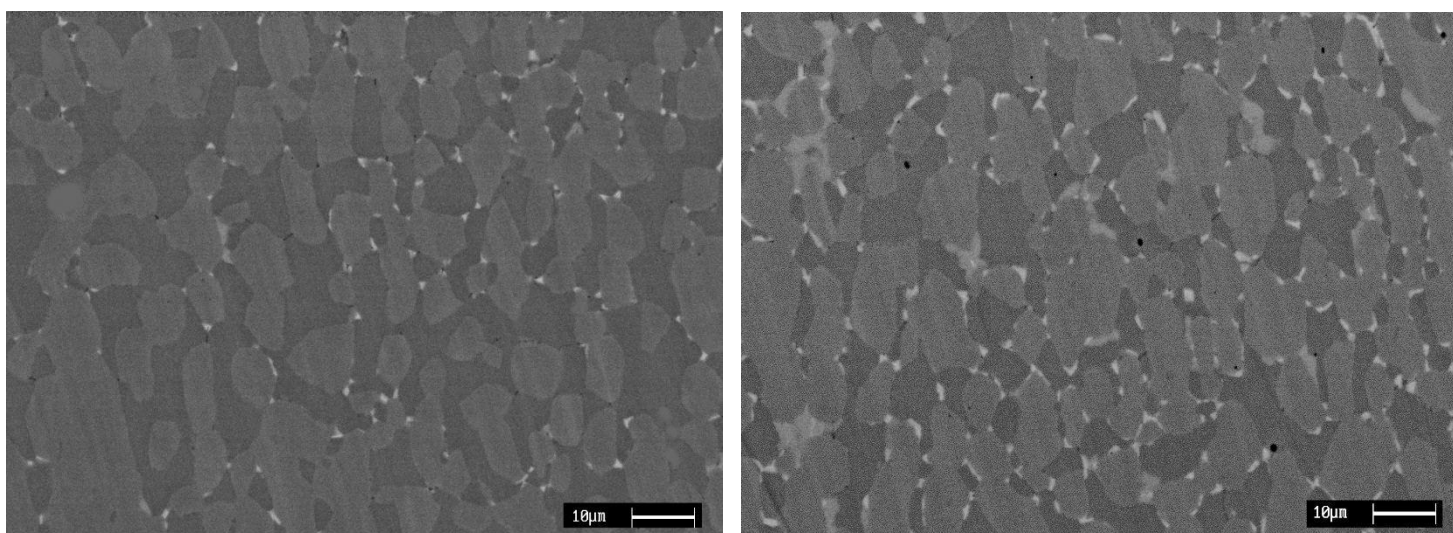


Figura 41: confronto tra le micrografie a 1000 ingrandimenti dell'acciaio SAF 2205 trattato per 10' (foto a sinistra) e per 90' (foto a destra). Si nota inoltre come per trattamenti termici prolungati la fase χ si trasformi in fase σ , che appare leggermente più scura della prima

3.4.1 Prove di corrosione a pH7

Nel grafico (12) sono riportate le curve di polarizzazione anodica in acqua marina artificiale relative ai campioni sottoposti ai trattamenti termici. È sovrapposta la curva relativa al campione TQ per valutare l'influenza del quantitativo di fasi secondarie precipitate sulla resistenza a corrosione.

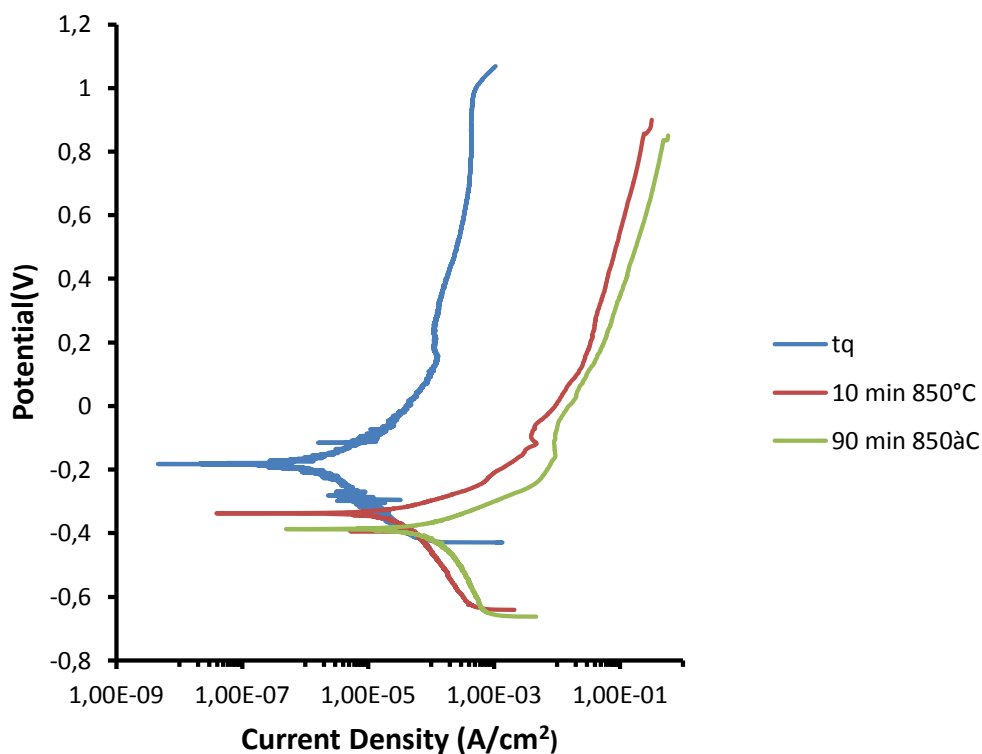


Grafico 12: curve di polarizzazione anodica dell' acciaio SAF 2205 a pH7 35 g/l NaCl

Le grandezze corrosionistiche relative alle curve di polarizzazione sovrastanti sono raccolte in tabella (26).

2205 pH7	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.19	$2.57 \cdot 10^{-7}$	0.97
10' 850°C	-0.35	$5.77 \cdot 10^{-6}$	0.82
90' 850°C	-0.39	$3.42 \cdot 10^{-5}$	0.78

Tabella 26: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2205 immerso in ambiente neutro clorurato

Al crescere del quantitativo di fasi secondarie precipitate, si nota l'aumento della corrente di corrosione e il progressivo restringimento dell'intervallo di passività. Per un 10% di fasi secondarie precipitate si riscontra un netto peggioramento della corrente di corrosione che cresce di due ordini di grandezza rispetto al valore relativo al campione ricevuto allo stato solubilizzato.

3.4.2 Prove di corrosione a pH3

Nel grafico (13) sono tracciate le curve relative alle prove di corrosione in ambiente acido.

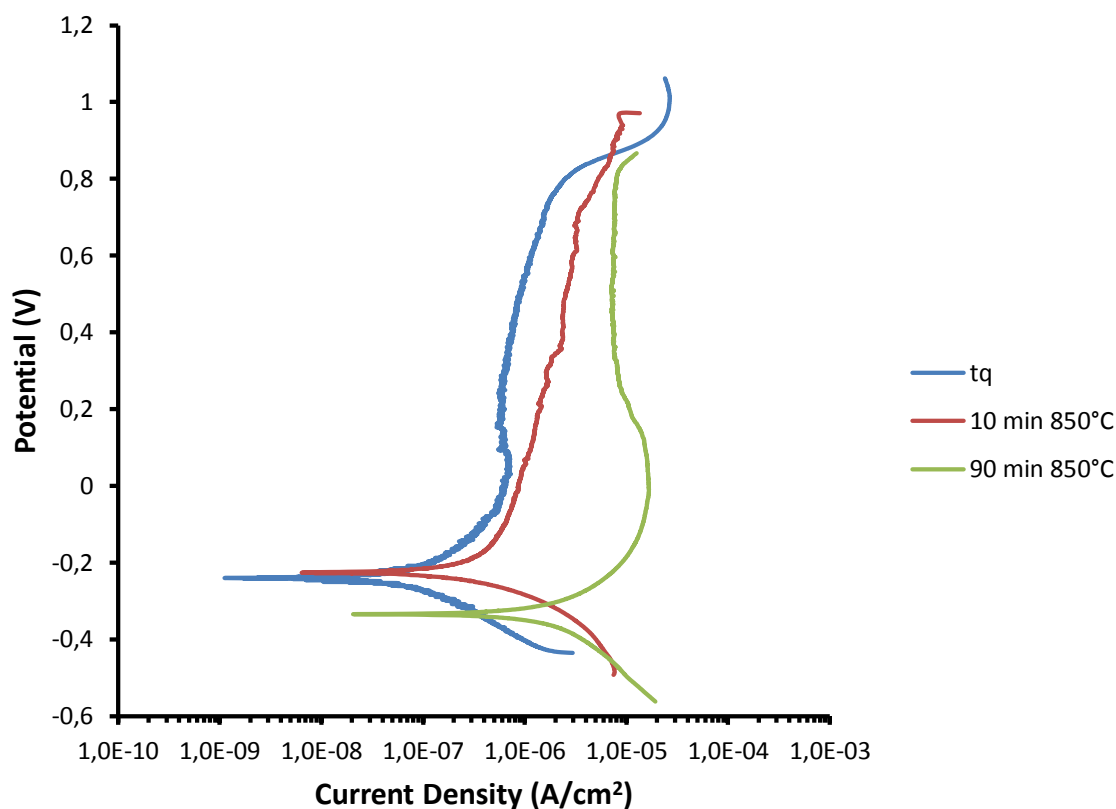


Grafico 13: curve di polarizzazione anodica degli acciai SAF 2205 a in ambiente solforato

Le grandezze corrosionistiche relative alle curve di polarizzazione sovrastanti sono raccolte in tabella (27).

2205 pH3	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.25	$1.84 \cdot 10^{-8}$	0.95
10' 850°C	-0.23	$5.8 \cdot 10^{-8}$	0.97
90' 850°C	-0.34	$3.59 \cdot 10^{-7}$	0.78

Tabella 27: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2205 immerso in ambiente solforato e clorurato

Nonostante l'intervallo di passività risulti leggermente meno ampio, in ambiente acido la corrente di corrosione si attesta su valori più contenuti e l'influenza del trattamento termico è meno marcata. Un 10% di fasi secondarie precipitate provoca un aumento della corrente di corrosione di un ordine di grandezza rispetto al TQ a contrario dei campioni testati in ambiente neutro clorurato dove la crescita è di due ordini di grandezza.

Addirittura il campione che ha subito il trattamento termico più blando poco discosta, dal campione TQ, solubilizzato e quindi privo di fasi secondarie.

3.4.3 Prove CPT

Le prove CPT svolte hanno permesso la costruzione del grafico (14):

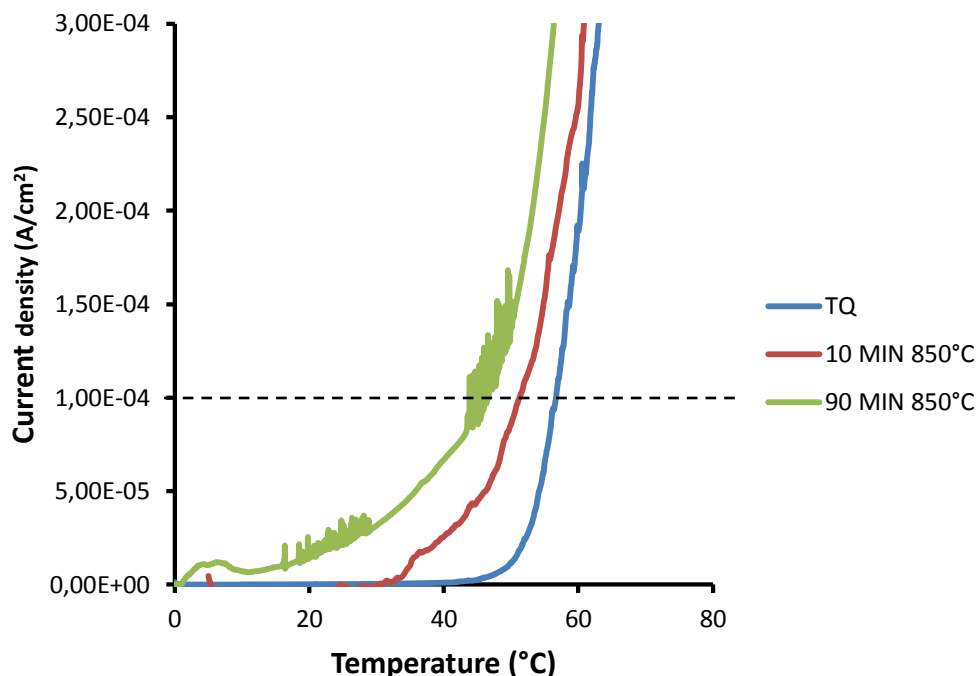


Grafico 14: Curve CPT per l'acciaio SAF 2205. È evidenziato il valore delle ordinate a cui, in accordo con la normativa ASTM G150, si fa corrispondere la temperatura critica di pitting

Trattamento termico	% fasi secondarie precipitate	CPT (°C)
<i>Solubilizzazione (campione TQ)</i>	0%	58
10' 850°C	1.01%	54.5
90' 850°C	10.45%	49.5

Tabella 28: Temperature critiche di pitting per l'acciaio SAF 2205

Le curve CPT rispecchiano i risultati ottenuti con le precedenti prove di corrosione svolte in ambiente neutro clorurato. Il calo più drastico della temperatura di pitting è ovviamente registrato per il trattamento isoterma di durata superiore a cui è associato un maggior volume di precipitato.

Le variazioni percentuali delle temperature critiche dei campioni trattati termicamente rispetto al riferimento fornito dal campione TQ solubilizzato sono descritte nel grafico a colonne (15):

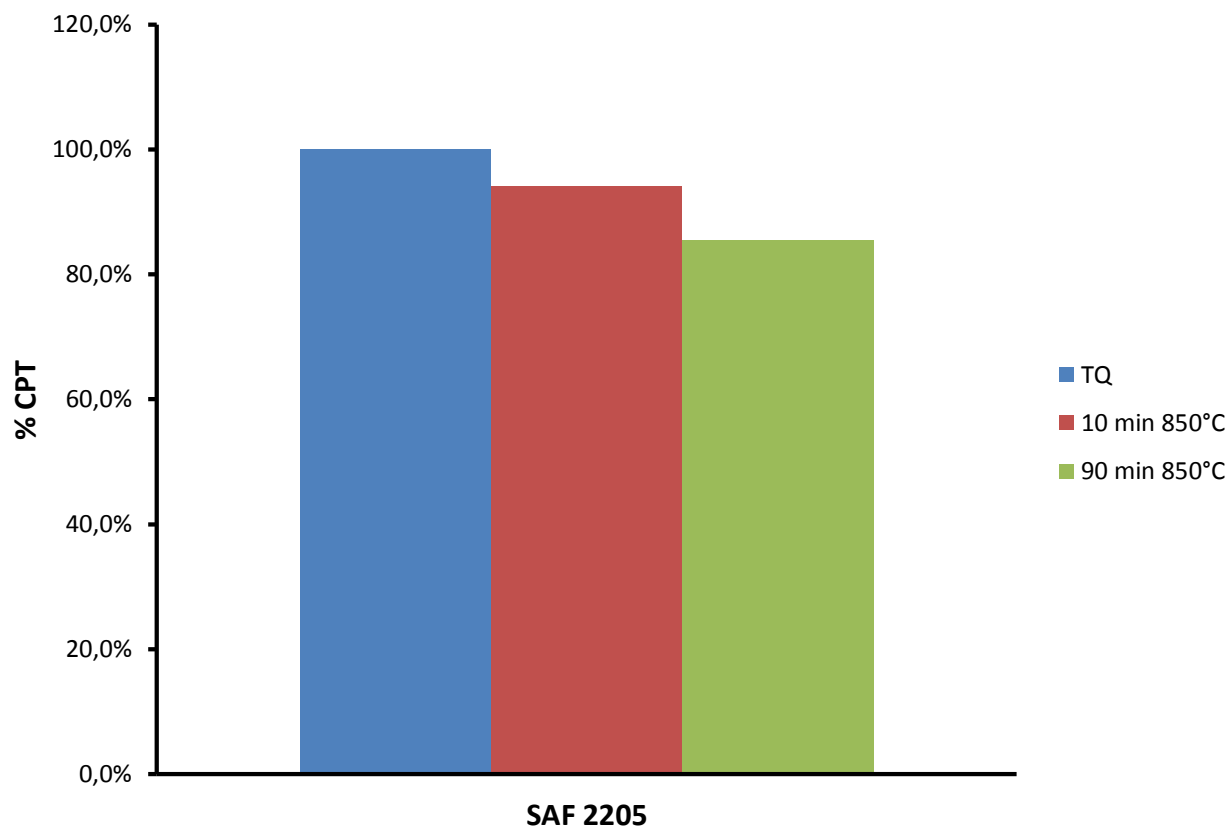


Grafico 15: *Variazione della CPT all'aumentare delle fasi secondarie precipitate*

Sono state svolte micrografie al SEM per stabilire la fase da cui trae origine il pit. Dalle figure (42) è possibile notare come la corrosione per vaiolatura sia prevalentemente localizzata a bordo grano.

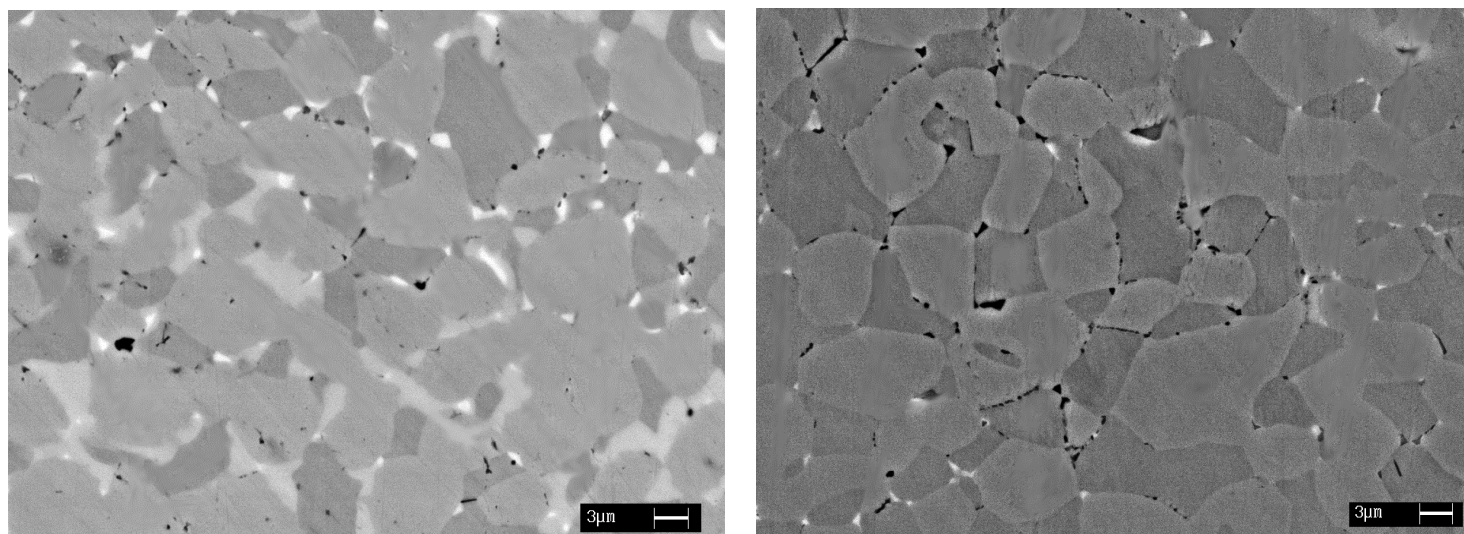


Figura 42: *la micrografia di sinistra è relativa al campione trattato per 90', a quella di destra al campione trattato per 10'; entrambe sono raccolte a 1620 ingrandimenti. La corrosione è intergranulare dato che il bordo grano risulta sensibilizzato, essendo depauperato del cromo e degli altri elementi che rafforzano il film passivo*

3.5 SAF 2507

Le prove di polarizzazione anodica sono svolte sui campioni di SAF 2507 sottoposti ai cicli termici riportati in tabella (29).

L'analisi al SEM mediante elettroni retrodiffusi ha permesso di risalire ai volumi di fasi secondarie precipitate: il trattamento per 5' a 850°C causa la precipitazione di circa l'1% in volume di fasi chi e sigma mentre un trattamento di 35' a 850°C provoca circa la comparsa del 10% in volume di precipitato.

Temperatura di trattamento isoterma (°C)	Tempo di permanenza	Volume % fasi σ e χ precipitate
850	5'	0.97
850	35'	10.08

Tabella 29: trattamenti termici svolti sui campioni di SAF 2507 e volumi percentuali di fasi secondarie ottenute

I risultati dell'analisi d'immagine condotta su 5 micrografie differenti per ogni campione è riportata nelle tabelle (30, 31):

SAF 2507 5' 850°C	% $\sigma + \chi$	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	0,87	0,97	0,08
<i>Immagine 2</i>	0,95		
<i>Immagine 3</i>	0,95		
<i>Immagine 4</i>	1,1		
<i>Immagine 5</i>	1		

Tabella 30: analisi d'immagine sul campione trattato per 5 minuti a 850°C

SAF 2507 35' 850°C	% $\sigma + \chi$	media	dev std
<i>Immagine 1</i>	10,6	10,08	0,30
<i>Immagine 2</i>	10,1		
<i>Immagine 3</i>	9,97		
<i>Immagine 4</i>	9,89		
<i>Immagine 5</i>	9,85		

Tabella 31: analisi d'immagine sul campione trattato per 35 minuti a 850°C

Le micrografie svolte 1000 ingrandimenti sono riportate nelle figure (43) sottostanti.

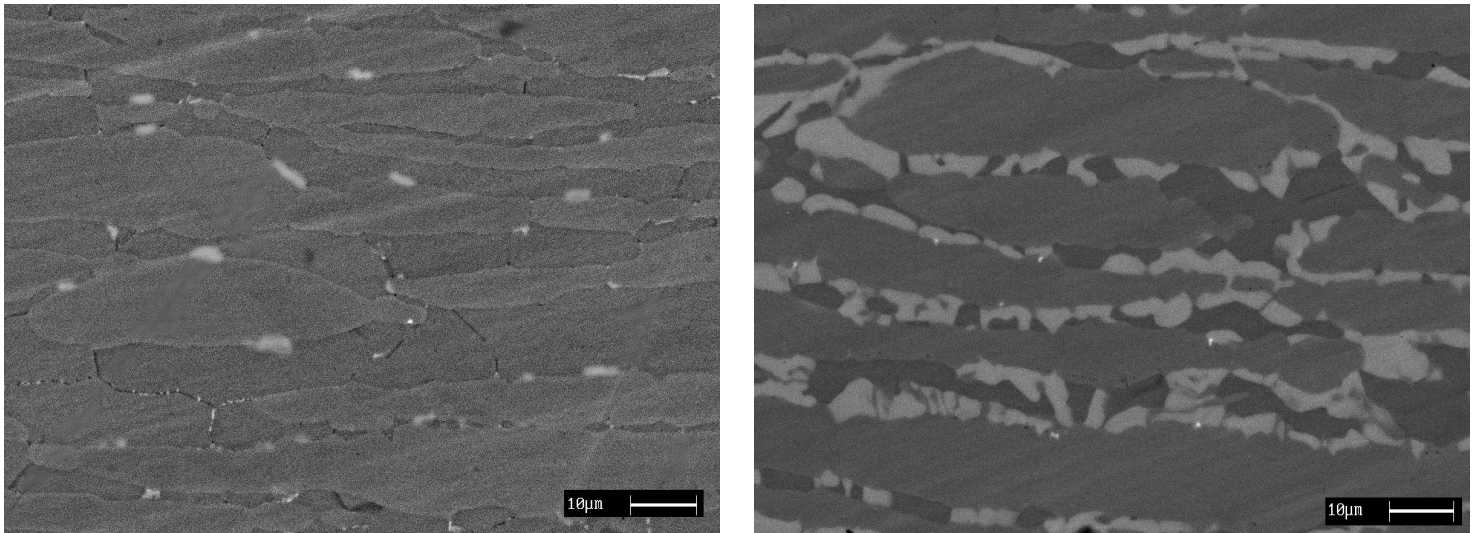


Figura 43: confronto tra le micrografie svolte sui campioni di SAF 2507. A sinistra il campione trattato per 5' a 850°C, a destra quello trattato per 35'. Per un acciaio altolegato come il 2507 bastano tempi di permanenza brevi per avere un'alta percentuale di fasi secondarie precipitate

3.5.1 Prove di corrosione a pH7

Nel grafico (16) sono riportate le curve di polarizzazione anodica in acqua marina artificiale relative ai campioni sottoposti ai trattamenti termici. È sovrapposta la curva relativa al campione TQ per valutare l'influenza del quantitativo di fasi secondarie precipitate sulla resistenza a corrosione.

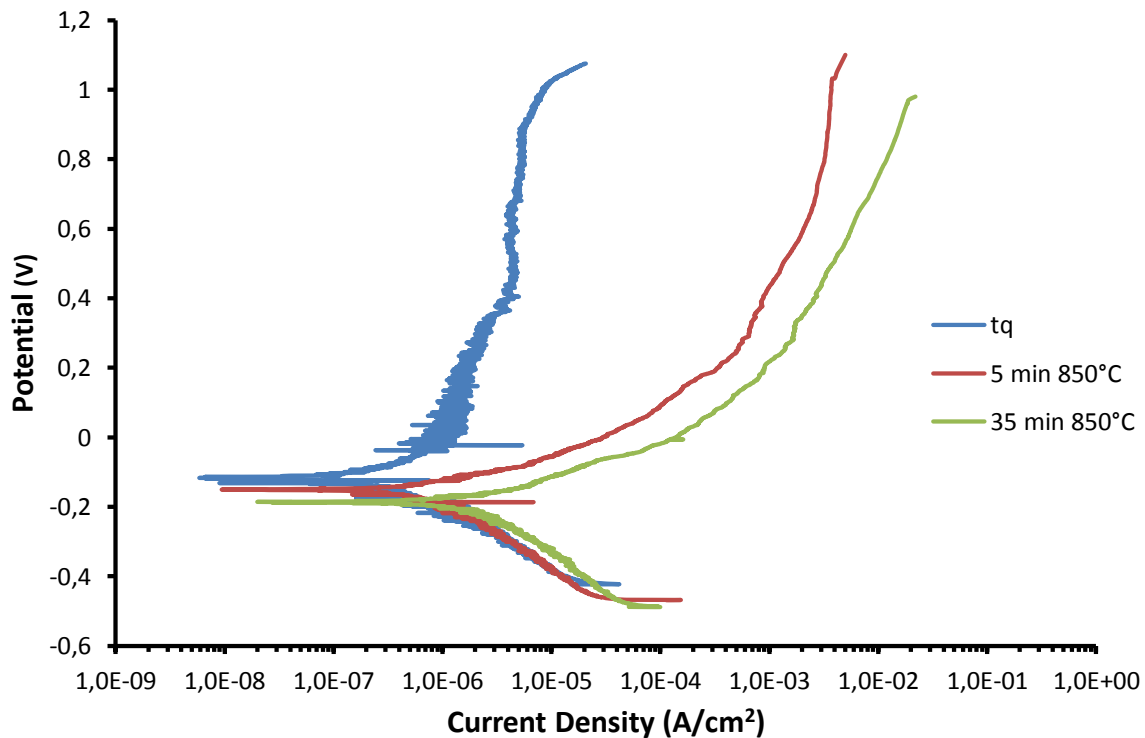


Grafico 16: curve di polarizzazione anodica degli acciai SAF 2205 a pH7 35 g/l NaCl

Le grandezze corrosionistiche relative alle curve di polarizzazione sovrastanti sono raccolte in tabella (32).

2507 pH7	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.11	$1.15 \cdot 10^{-8}$	1.01
5' 850°C	-0.16	$1.47 \cdot 10^{-7}$	0.99
35' 850°C	-0.18	$2.7 \cdot 10^{-7}$	0.96

Tabella 32: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2507 immerso in ambiente neutro clorurato

Si nota come la precipitazione delle fasi secondarie non ha un effetto deleterio così marcato come per gli altri acciai duplex. In virtù dell'elevata percentuale di elementi in lega, l'intervallo di passività resta praticamente immutato, mentre la corrente di corrosione aumenta ma in modo contenuto. Il 10% di fase secondaria precipitata causa l'aumento della corrente di corrosione di un ordine di grandezza rispetto al provino TQ. Per gli acciai di cui precedentemente si è discusso, il calo di prestazioni è invece ben più marcato, si parla infatti di due o più ordini di grandezza. Si può inoltre notare che in pratica avere un volume di precipitato pari all'1% o al 10% non comporta gravi perdite di resistenza a corrosione, essendo la corrente di corrosione e l'intervallo di passività di fatto identici.

3.5.2 Prove di corrosione a pH3

Nel grafico (17) sono tracciate le curve relative alle prove di corrosione in ambiente acido.

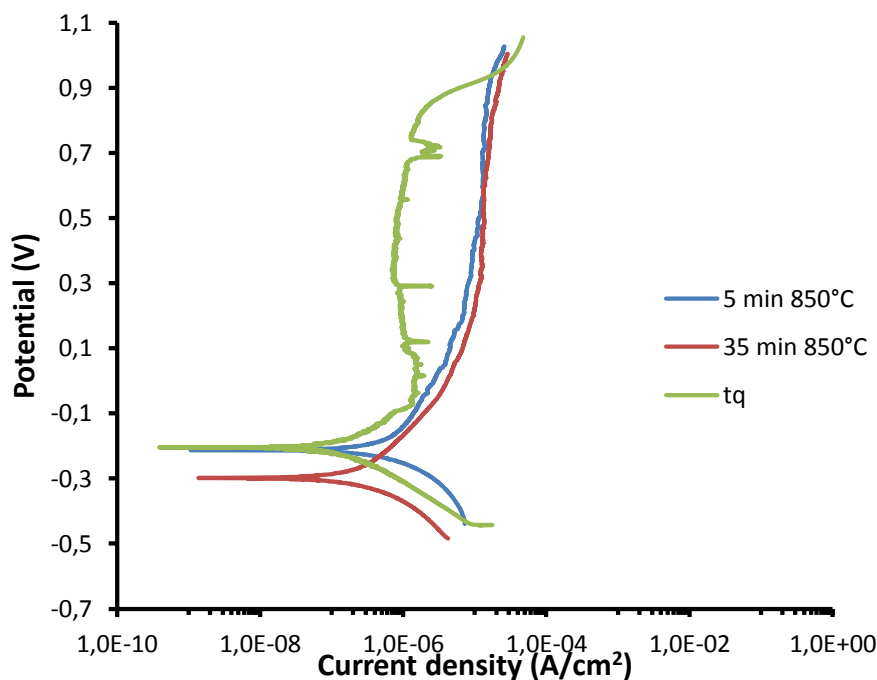


Grafico 17: curve di polarizzazione anodica degli acciai SAF 2507 a in ambiente solforato

Le grandezze corrosionistiche relative alle curve di polarizzazione sovrastanti sono raccolte in tabella (33).

2507 pH3	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)
TQ	-0.20	$1.6 \cdot 10^{-8}$	1.03
5' 850°C	-0.22	$7.94 \cdot 10^{-8}$	0.98
35' 850°C	-0.3	$3.86 \cdot 10^{-8}$	0.95

Tabella 33: Valori di corrente di libera corrosione, potenziali di libera corrosione e potenziale di transpassività per l'acciaio SAF 2507 immerso in ambiente solforato e clorurato

In ambiente acido si osserva la snobilitazione del potenziale di corrosione, tuttavia la corrente di corrosione sembra non risentire più di tanto della precipitazione delle fasi secondarie sigma e chi. La corrente di corrosione non aumenta sensibilmente così come l'intervallo di passività resta pressochè costante.

In ambiente acido clorurato l'attacco corrosivo è generalizzato. La micrografia sottostante relativa al campione trattato per 35 minuti a 850°C è raccolta al microscopio ottico senza previo attacco elettrolitico.



Figura 44: micrografia a 200 ingrandimenti del provino trattato per 35' a 850°C. Nonostante non sia stato svolto alcun attacco metallografico la maglia dei grani è comunque ben definita. Non è tuttavia possibile riconoscere la presenza delle fasi secondarie

3.5.3 Prove CPT

Le curve CPT sono tracciate nel grafico (18):

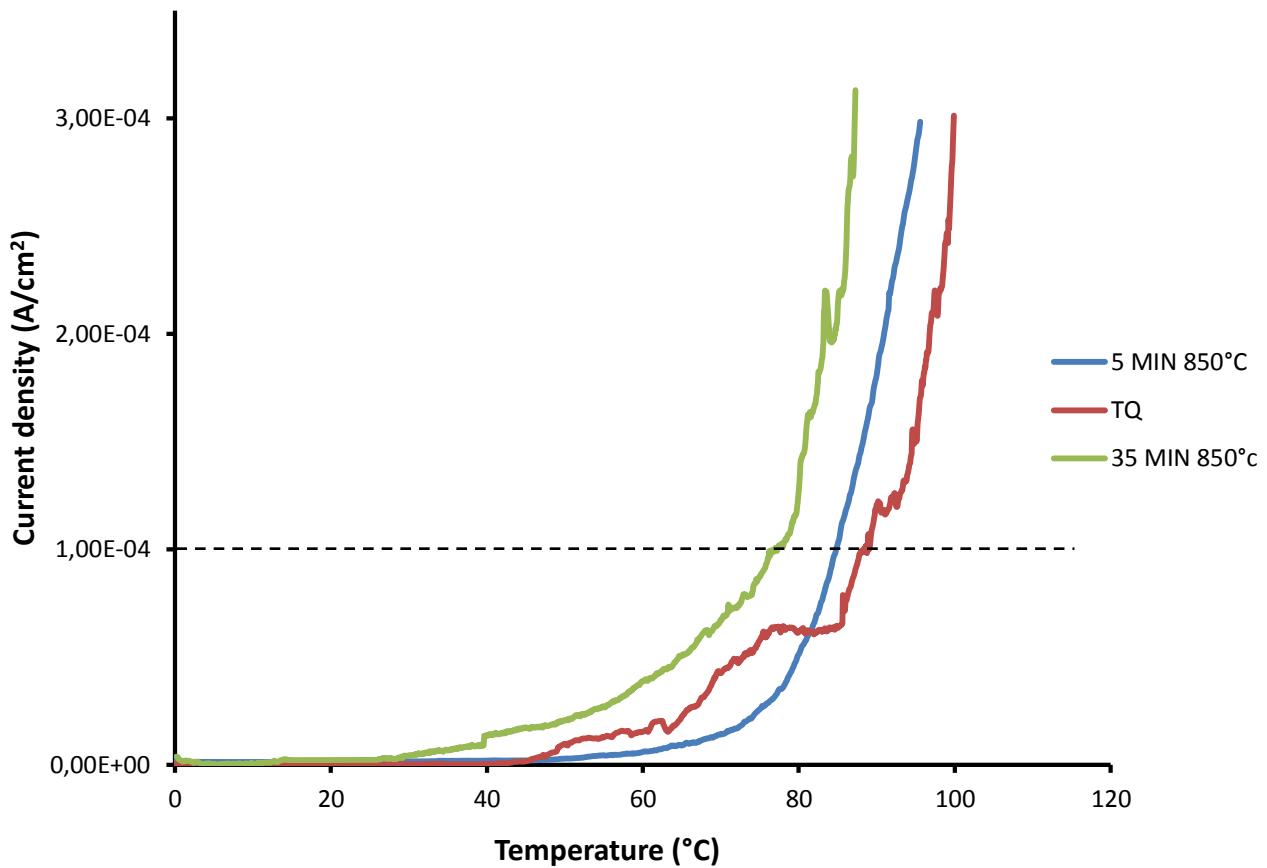


Grafico 18: Curve CPT per l'acciaio SAF 2507. È evidenziato il valore delle ordinate a cui, in accordo con la normativa ASTM G150, si fa corrispondere la temperatura critica di pitting

Trattamento termico	% fasi secondarie precipitate	CPT (°C)
<i>Solubilizzazione (campione TQ)</i>	0%	88
5' 850°C	0.97%	84.5
35' 850°C	10.08%	76

Tabella 34: temperature critiche di pitting per l'acciaio SAF 2507

Le temperature critiche di pitting ricavate sperimentalmente rispecchiano quanto ottenuto con le curve di polarizzazione in ambiente neutro clorurato: il calo percentuale della temperatura critica del provino trattato per 5' è pari al 4% mentre per il provino trattato per 35' il calo è pari al 14%.

Le variazioni percentuali delle temperature critiche dei campioni trattati termicamente rispetto al riferimento fornito dal campione TQ solubilizzato, sono descritte nel grafico a colonne (19):

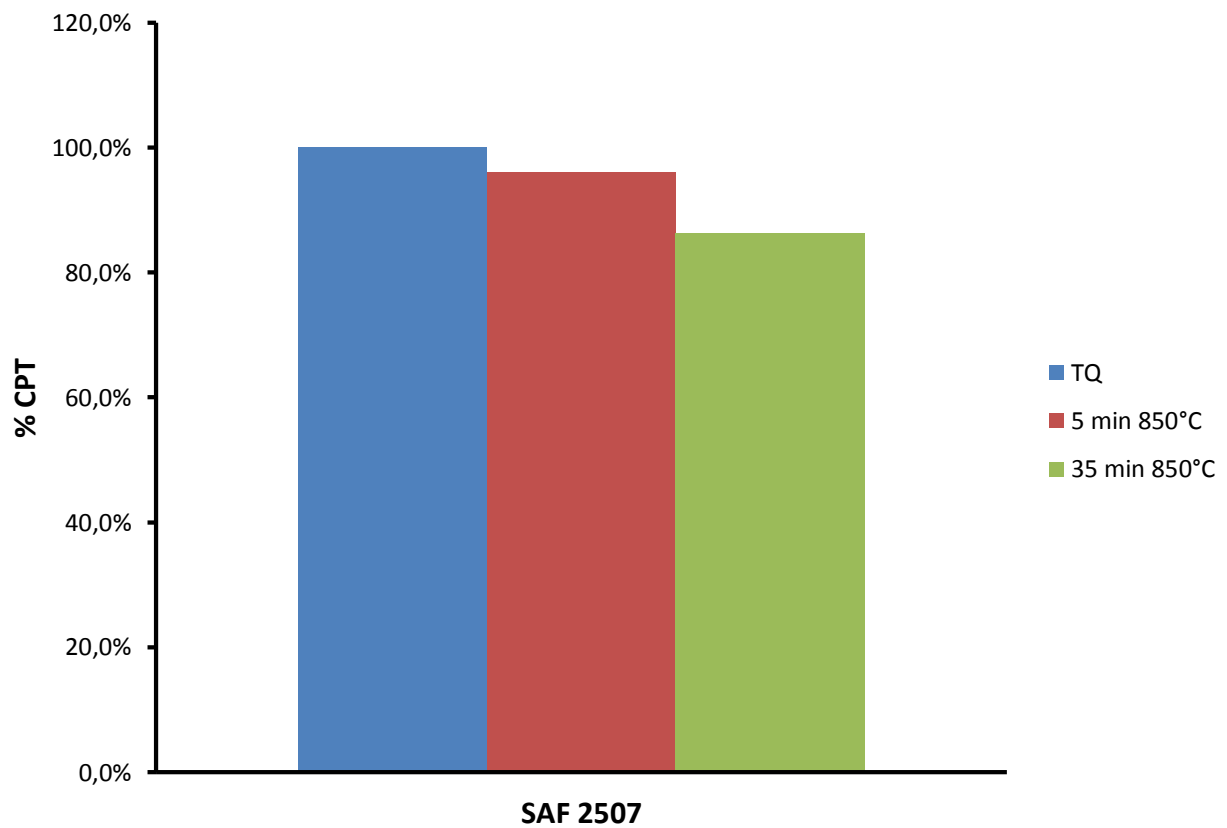


Grafico 19: *Variazione della CPT all'aumentare delle fasi secondarie precipitate*

Le micrografie al SEM (figure (45)) condotte sui provini sottoposti alle prove per determinare la temperatura critica di pitting hanno permesso di stabilire che il pit nuclea dal bordo grano, in prossimità delle fasi secondarie che rimangono inattaccate.

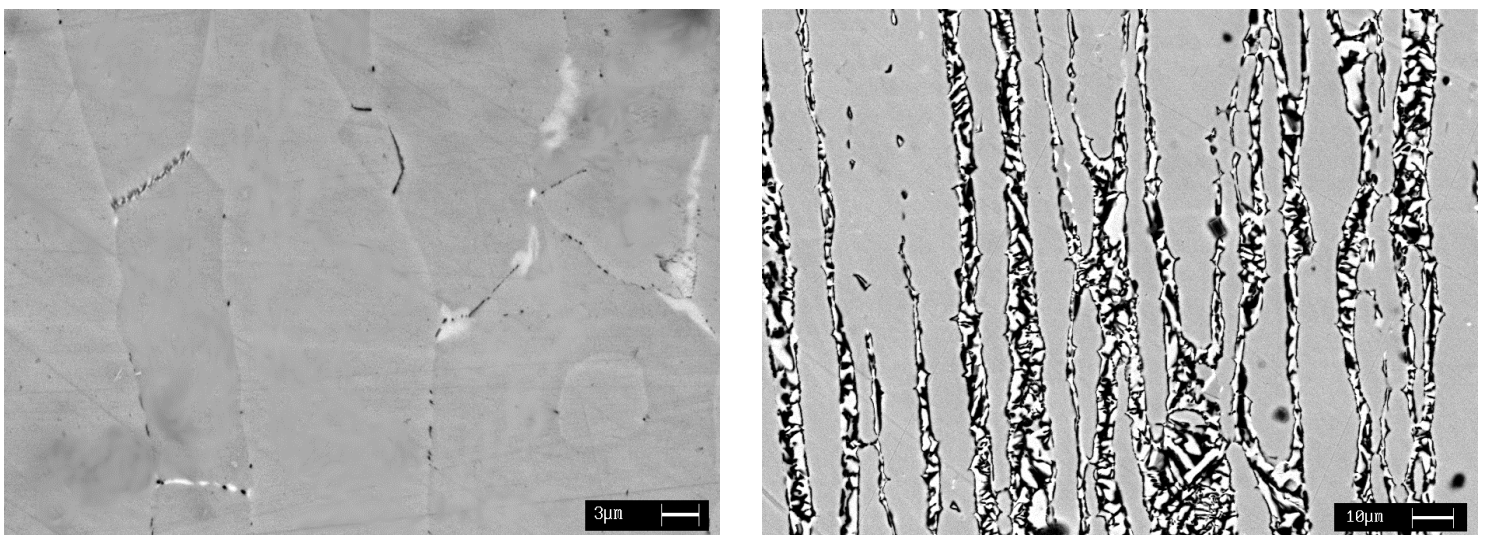


Figura 45: a sinistra micrografia a 1780 ingrandimenti relativa al campione trattato per 5'; a destra micrografia a 600 x del campione pittato trattato per 35'

3.6 Confronti in base al volume di fasi secondarie precipitate

È possibile confrontare il comportamento a corrosione delle varie classi di DSS analizzate sulla base del volume di fasi secondarie precipitate. Dato che negli acciai lean duplex non precipitano fasi sigma e chi, acciai altolegati e bassolegati saranno trattati distintamente. I confronti saranno basati sul differente andamento delle curve di polarizzazione condotte in acqua di mare artificiale e sullo scarto percentuale della CPT rispetto alla temperatura critica di pitting dei relativi campioni tal quali. Non saranno prese in considerazione le curve ottenute dalle prove a pH3, in quanto i risultati ottenuti nei paragrafi precedenti hanno messo in luce l'effetto della precipitazione in maniera meno eclatante rispetto ai test condotti in acqua di mare artificiale.

3.6.1 Effetto della precipitazione dell'1% in volume di fasi sigma e chi negli acciai SAF2205 e 2507

La presenza di una frazione volumetrica di precipitati pari all'1% grava di più all'acciaio SAF 2205 a causa del minor quantitativo di cromo in soluzione solida rispetto al superduplex 2507. Il differente impatto della precipitazione sulla resistenza a corrosione è messo in risalto dalle curve potenziostatiche già presentate nei paragrafi precedenti. Il grafico (20) riporta l'andamento delle curve frutto delle prove di corrosione condotte in acqua di mare artificiale.

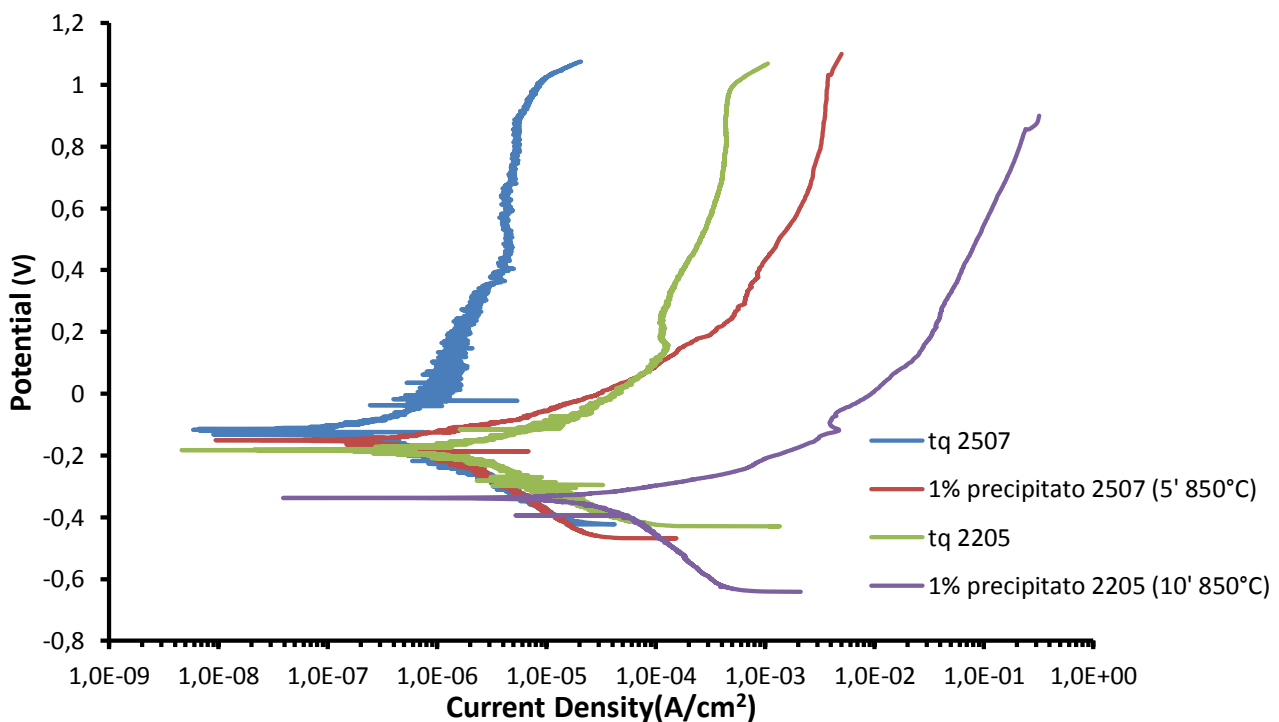


Grafico 20: andamento delle curve di polarizzazione anodica a pH7 3.5 g/l NaCl per i provini di SAF 2205 e 2507 caratterizzati da un ammontare di fasi secondarie pari all'1% in volume

<i>DSS</i>	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)	<i>CPT</i> (°C)
2205 (TQ)	-0.19	$2.57 \cdot 10^{-7}$	0.97	58
2507 (TQ)	-0.11	$1.15 \cdot 10^{-8}$	1.01	88
2205(1% $\sigma + \chi$)	-0.35	$5.77 \cdot 10^{-6}$	0.82	54.5
2507(1% $\sigma + \chi$)	-0.16	$1.47 \cdot 10^{-7}$	0.99	84.5

Tabella 35: potenziali e correnti di libera corrosione e potenziali di transpassività relative i provini di SAF 2205 e 2507 caratterizzati da un ammontare di fasi secondarie pari all'1% in volume

Addirittura è possibile apprezzare come nonostante il quantitativo di fasi sigma e chi ammonti all'1% in volume, la corrente di corrosione misurata per il 2507 trattato per 5 minuti a 850°C è inferiore rispetto al campione TQ di 2205.

Il grafico (21) sottostante confronta il calo percentuale della CPT rispetto alla temperatura critica di pitting dei relativi TQ:

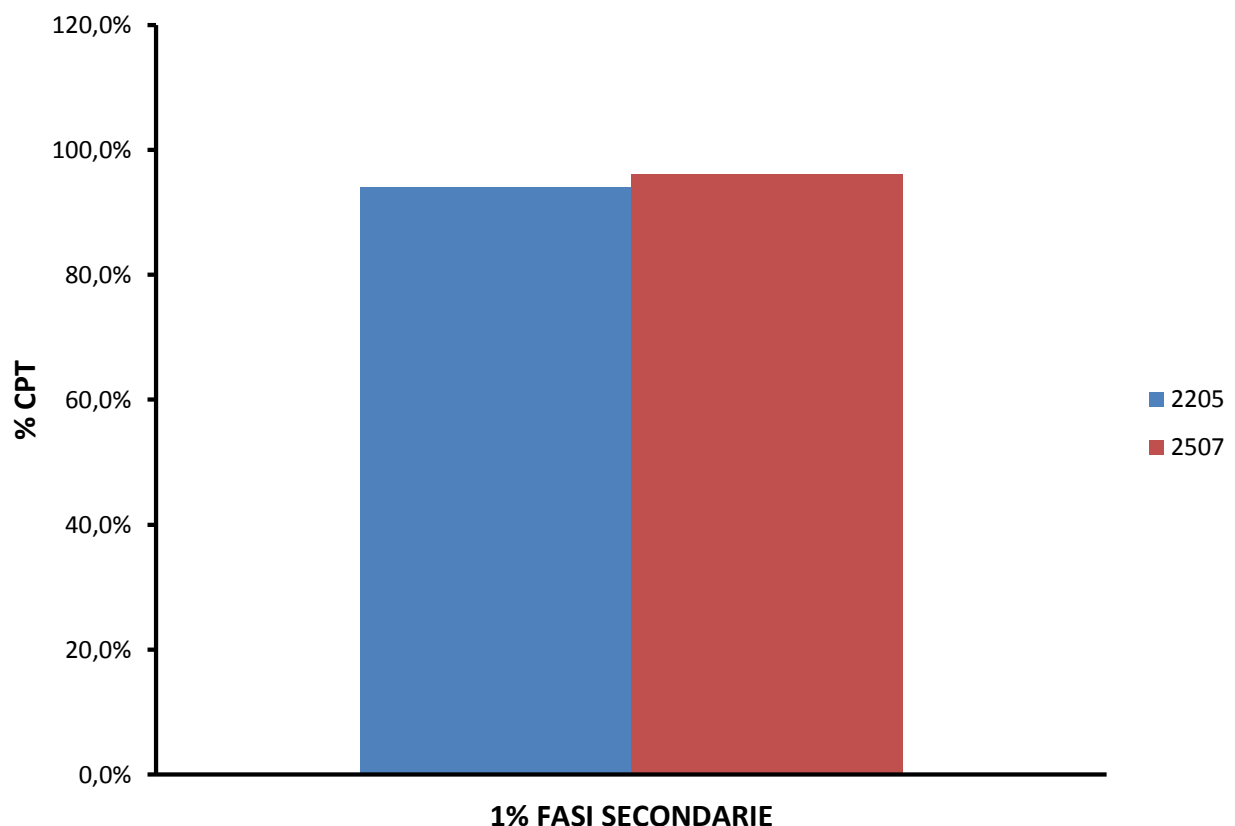


Grafico 21: scarto percentuale della CPT dei campioni che presentano 1% in volume di precipitati sigma e chi rispetto ai relativi TQ

3.6.2 Effetto della precipitazione del 10% in volume di fasi sigma e chi negli acciai SAF2205 e 2507

L'acciaio superduplex SAF 2507 si dimostra in assoluto il più resistente tra gli acciai analizzati anche se l'ammontare delle fasi chi e sigma è pari al 10% in volume. la resistenza dell'acciaio SAF 2205 non è comunque gravemente inficiata dalla stessa frazione volumetrica di precipitato. Verosimilmente, per entrambi gli acciai la resistenza a corrosione non è ridotta a livelli tali da renderne impossibile l'uso in ambiente marino.

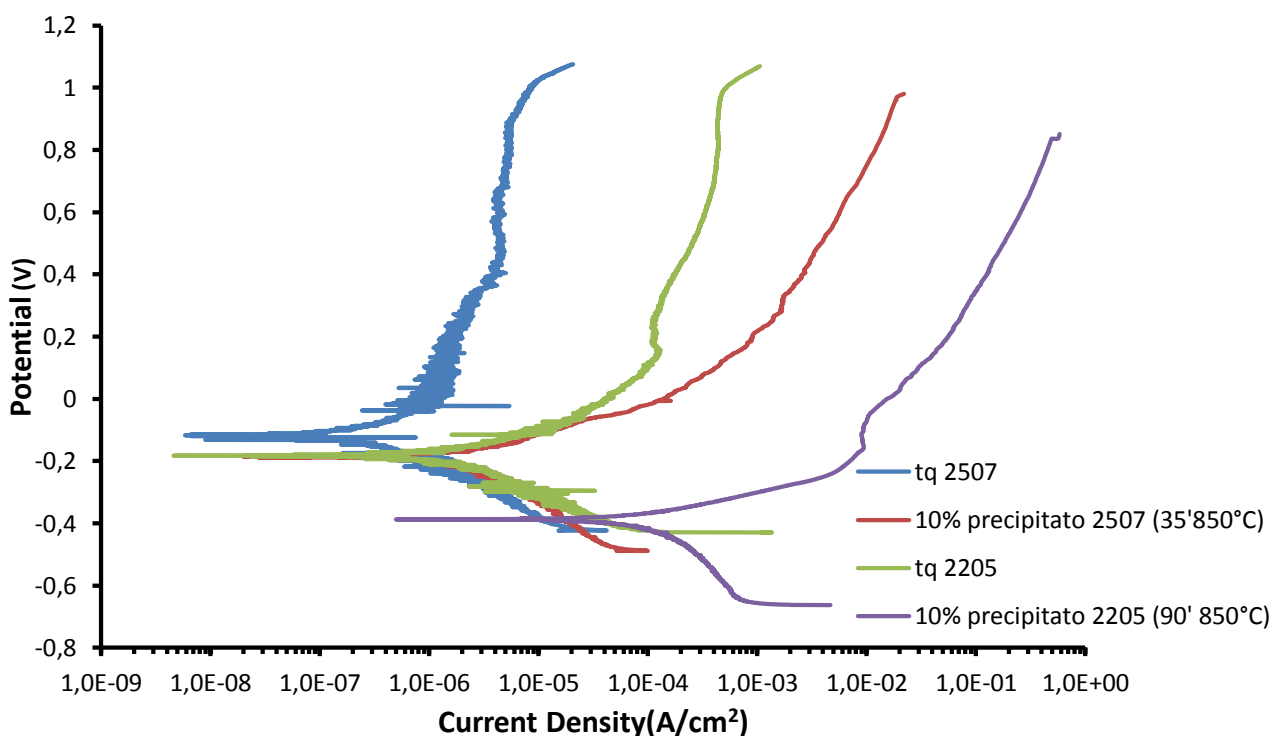


Grafico 22: andamento delle curve di polarizzazione anodica a pH7 35 g/l NaCl per i provini di SAF 2205 e 2507 caratterizzati da un ammontare di fasi secondarie pari all'10% in volume

DSS	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)	CPT (°C)
2205 (TQ)	-0.19	$2.57 \cdot 10^{-7}$	0.97	58
2507 (TQ)	-0.11	$1.15 \cdot 10^{-8}$	1.01	88
2205(10% $\sigma + \chi$)	-0.39	$3.42 \cdot 10^{-5}$	0.78	49.5
2507(10% $\sigma + \chi$)	-0.18	$2.7 \cdot 10^{-7}$	0.96	76

Tabella 36: potenziali e correnti di libera corrosione e potenziali di transpassività relative i provini di SAF 2205 e 2507 caratterizzati da un ammontare di fasi secondarie pari a 10% in volume

È interessante notare come la curva relativa al provino di acciaio SAF 2507 trattato per 35 minuti a 850°C di fatto coincide con la curva del 2205 nello stato di fornitura. Le differenze in termini di corrente di corrosione tra i due acciai sono molto vistose quando il volume di precipitato è pari al

10%: il DSS SAF 2205 trattato per 90' a 85°C ha infatti corrente di corrosione di ben due ordini di grandezza superiore.

L'effetto deleterio della precipitazione del 10 % di fasi secondarie ha invece grosso modo lo stessa influenza sulla riduzione della CPT:

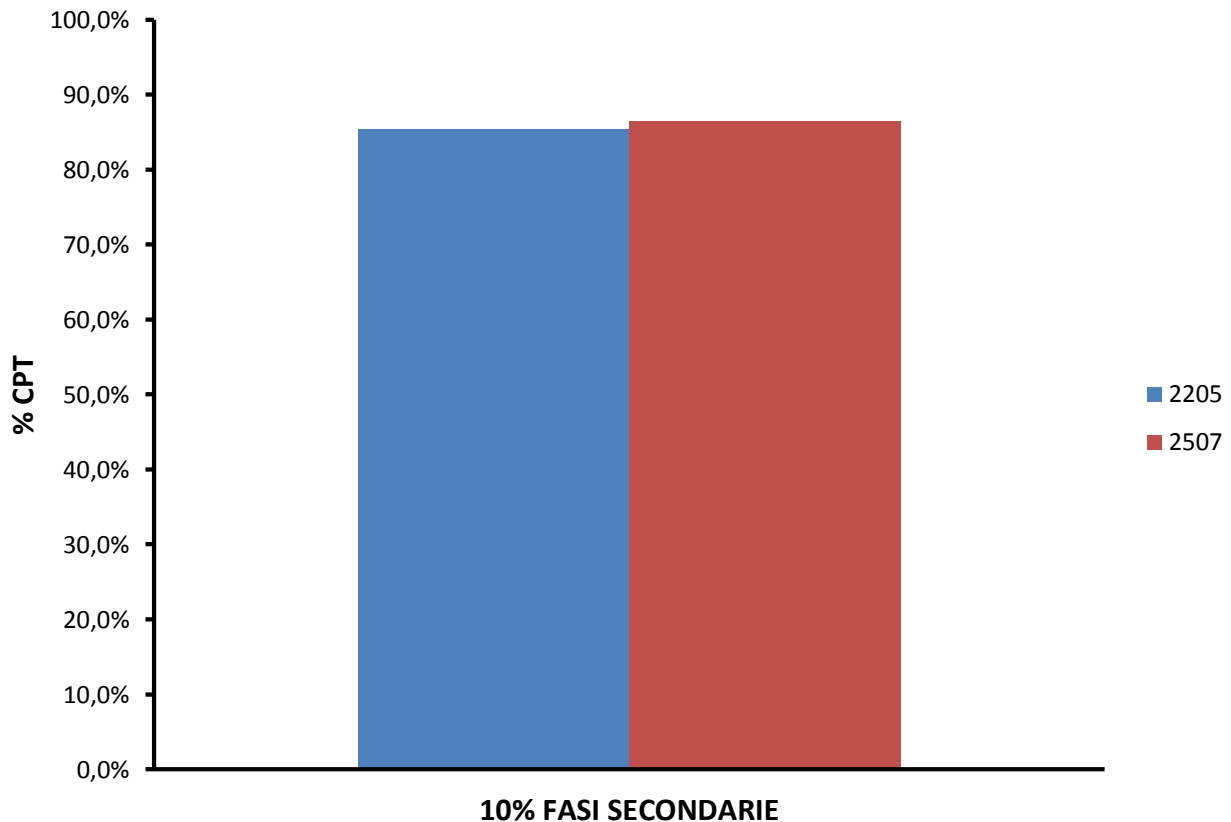


Grafico 23: scarto percentuale della CPT dei campioni che presentano 10% in volume di precipitati sigma e chi rispetto ai relativi TQ

3.6.3 Effetto della precipitazione di circa lo 0.65% in volume di nitruri negli acciai lean duplex

I provini di SAF 2101 trattati per 90' a 750°C manifestano la precipitazione dello 0.62% in volume di nitruri di cromo a bordo grano mentre i provini di SAF 2304 sono caratterizzati da una frazione volumetrica di nitruri pari allo 0.65%, situati per la maggior parte all'interno del grano austenitico allargato.

Le percentuali di precipitato ottenute sono da considerarsi in prima approssimazione uguali e quindi tali da consentire un paragone tra gli effetti deleteri dei nitruri di cromo nelle due distinte classi di acciaio duplex.

Nonostante il più alto contenuto di cromo in lega, l'acciaio lean duplex SAF 2304 soffre maggiormente l'effetto della precipitazione di una modesta quantità di nitruri rispetto all'acciaio SAF 2101. La corrente di corrosione risulta superiore di almeno due ordini di grandezza rispetto al

più economico SAF 2101 nonostante la quasi equivalente percentuale di nitruri precipitata. L'intervallo di passività si riduce drasticamente rispetto al TQ e coincide con quello del provino di 2101 trattato per 90' a 750°C.

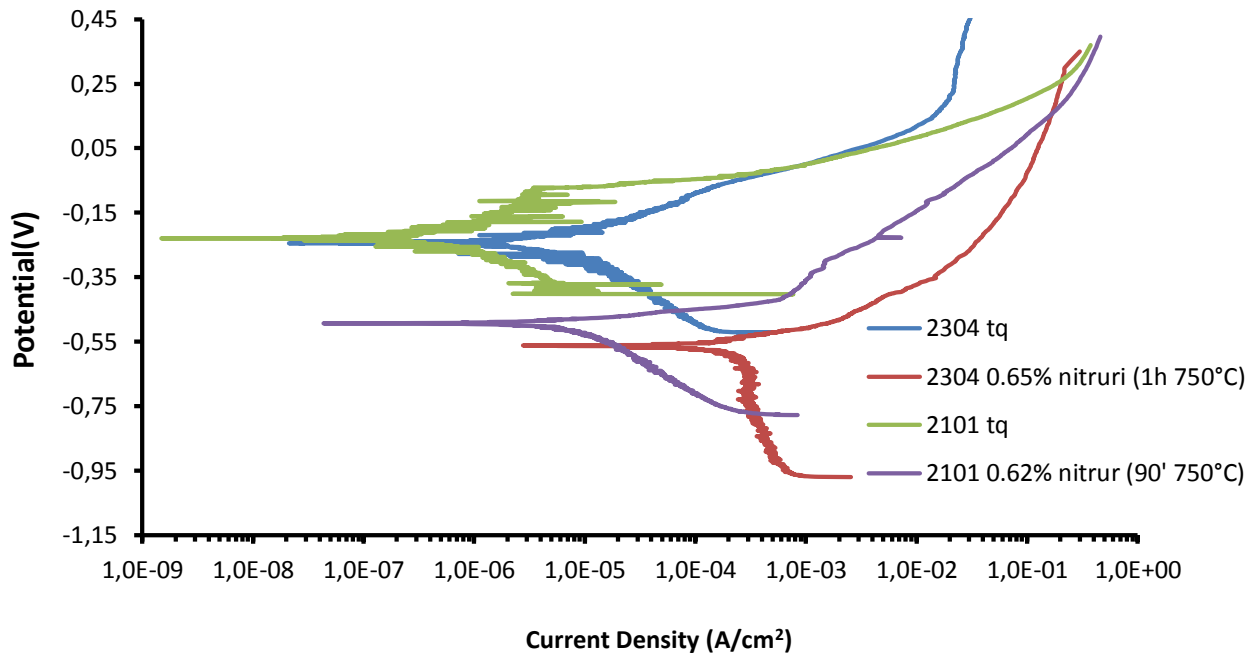


Grafico 24: andamento delle curve di polarizzazione anodica a pH7 35 g/l NaC per i provini di SAF 2101 e 2304 caratterizzati da un ammontare di nitruri di cromo pari rispettivamente allo 0.62% e allo 0.65% in volume.

DSS	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)	CPT (°C)
2101 (TQ)	-0.22	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.21	14
2304 (TQ)	-0.277	$7.2 \cdot 10^{-7}$	0.49	29
2101(0.62% Cr₂N)	-0.49	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.27	11
2304(0.65% Cr₂N)	-0.57	$7.74 \cdot 10^{-5}$	0.26	23

Tabella 37: potenziali e correnti di libera corrosione e potenziali di transpassività relative i provini di SAF 2101 e 2304 caratterizzati da un ammontare di nitruri di cromo pari rispettivamente allo 0.62% e allo 0.65% in volume

L'impatto sulla CPT risulta leggermente più sfavorevole per l'acciaio 2304 ma comunque va ancora ribadito che i provini considerati manifestano un quantitativo di precipitato leggermente più alto rispetto a quelli di acciaio SAF 2101.

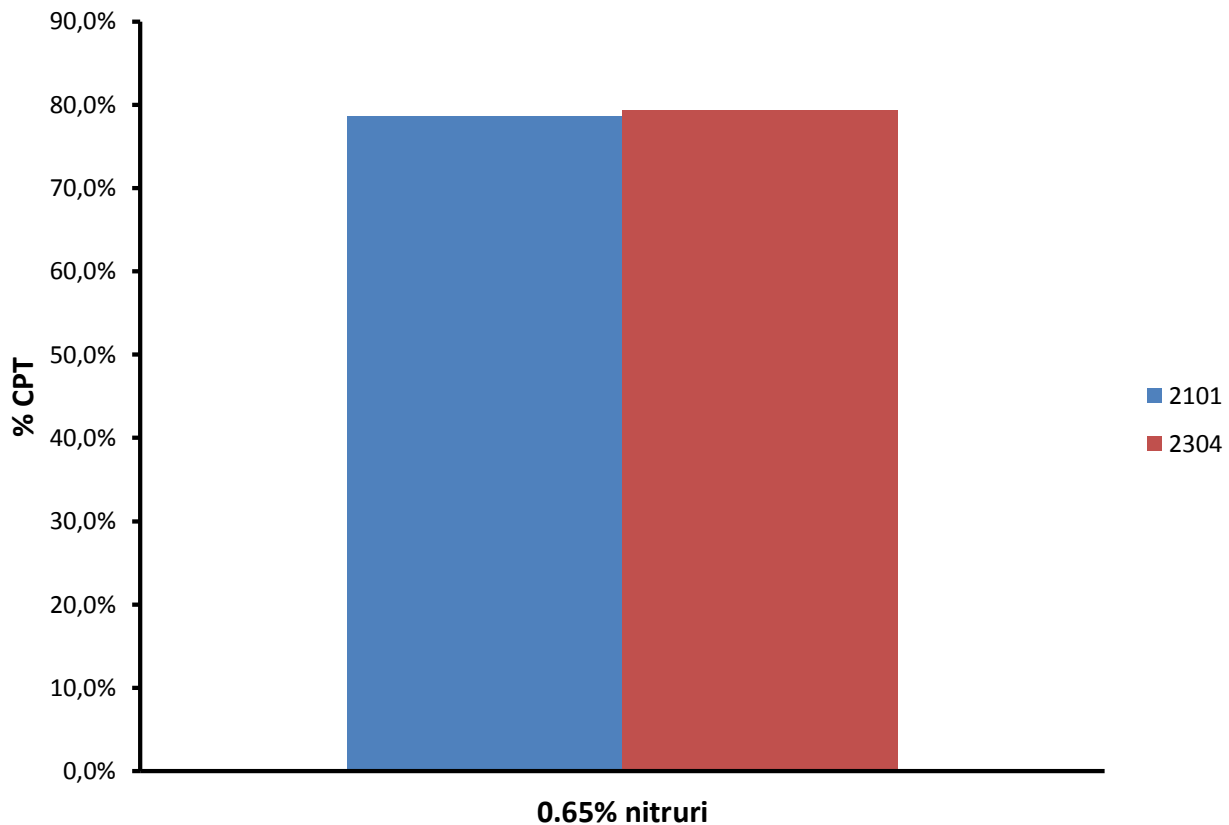


Grafico 25: scarto percentuale della CPT dei campioni che presentano circa lo 0.65% in volume di nitruri rispetto ai relativi TQ

3.6.4 Effetto della precipitazione di almeno l'1.2 % in volume di nitruri negli acciai lean duplex

I provini di acciaio SAF 2101 trattati a 850°C manifestano un'estesa precipitazione di nitruri in percentuali almeno pari all'1.2%. Il provino di acciaio SAF 2304 è invece caratterizzato da una ancor maggior percentuale di precipitato che si assesta sull'1.4%.

Nonostante il provino di acciaio 2304 manifesti una precipitazione di circa il 14% superiore rispetto ai provini di SAF 2101, gli effetti sull'andamento delle curve di polarizzazione sono enormemente più sfavorevoli.

Il provino di SAF 2304 trattato per 1h 850°C, a fronte di un potenziale di transpassività in buona approssimazione equivalente a quello dei provini di acciaio 2101, ha un brusco aumento della corrente di corrosione.

Sembrerebbe dunque che l'ampia precipitazione di nitruri di cromo e la contemporanea formazione di grandi quantità di austenite residua compromettano a tal punto la resistenza a corrosione dell'acciaio SAF 2304 da renderlo più inadeguato dell'economico SAF 2101.

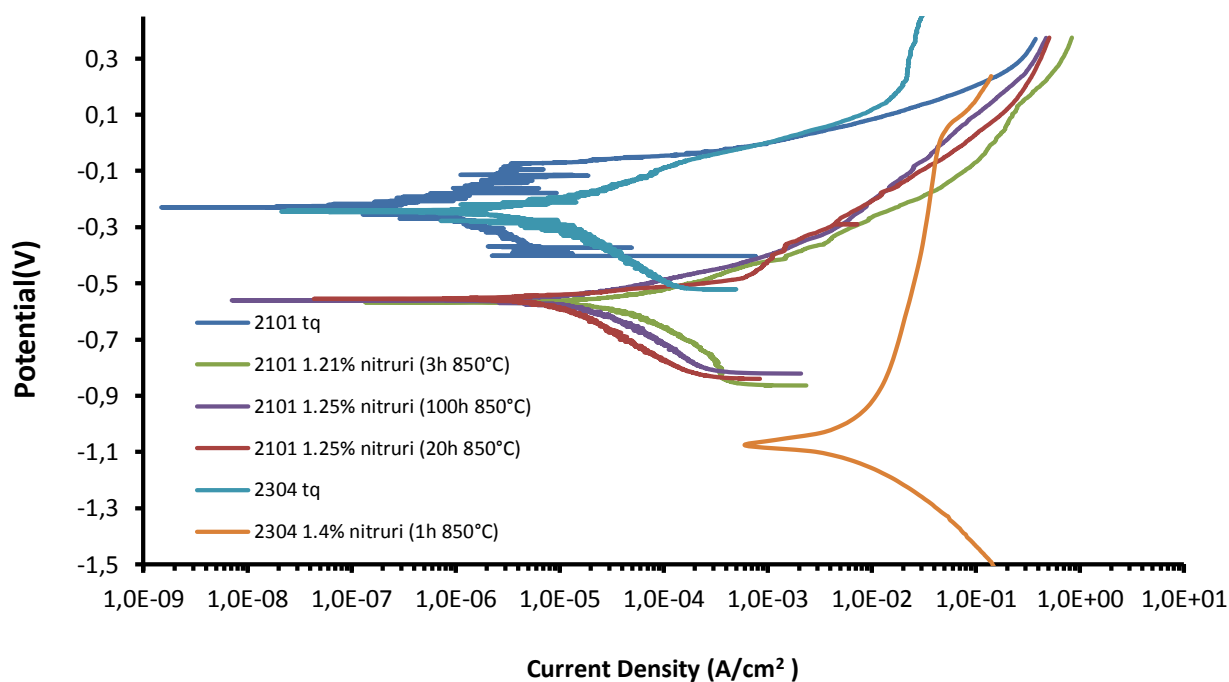


Grafico 26: andamento delle curve di polarizzazione anodica a pH7 35 g/l NaC per i provini di SAF 2101 e 2304 caratterizzati da un ammontare di nitruri di cromo pari rispettivamente allo 1.2% e allo 1.4% in volume

<i>DSS</i>	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{trans} (V)	<i>CPT</i> (°C)
2101 (TQ)	-0.22	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.21	14
2304 (TQ)	-0.277	$7.2 \cdot 10^{-7}$	0.49	29
2101 (3h 850°C)	-0.53	$1.47 \cdot 10^{-6}$	0.23	7.5
2101 (20h 850°C)	-0.59	$1.63 \cdot 10^{-6}$	0.20	7
2101 (100h 850°C)	-0.6	$1.69 \cdot 10^{-6}$	0.16	7
2304 (1h 850°C)	-1.07	$6.11 \cdot 10^{-4}$	0.10	14

Tabella 38: potenziali e correnti di libera corrosione e potenziali di transpassività relative i provini di SAF 2101 e 2304 caratterizzati da un ammontare di nitruri di cromo pari almeno all'1.2% in volume

Tenendo presente che i provini di SAF 2101 manifestano una precipitazione meno estesa, l'impatto sulla CPT porta a risultati meno marcatiseppur sempre più svantaggiosi per l'acciaio SAF 2304

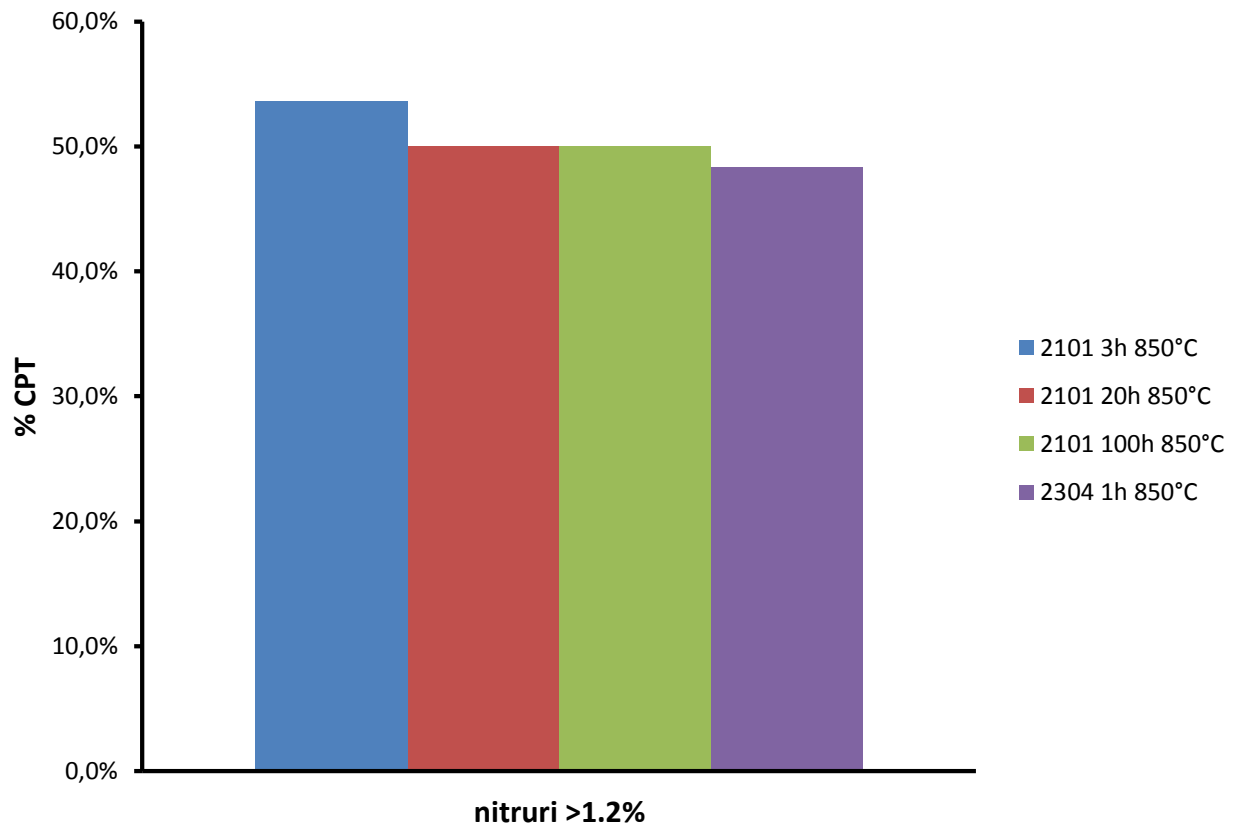


Grafico 27: scarto percentuale della CPT dei campioni che presentano circa lo 0.65% in volume di nitruri rispetto ai relativi TQ

3.7 Relazione tra calo della CPT e crollo di tenacità in seguito a precipitazione di fasi secondarie

La precipitazione di fasi secondarie in seguito a permanenza nel range critico di temperature compreso tra 700°C e 950°C ha effetti negativi più o meno marcati sulla resistenza a corrosione. Come già accennato però, le fasi secondarie hanno effetto deleterio anche sulla tenacità dell'acciaio. Un confronto tra i dati di letteratura e quanto analizzato in questa sede, permette di stabilire se l'invecchiamento condotto ai tempi e temperature riportati nei paragrafi precedenti incide di più sulle proprietà meccaniche o sul comportamento corrosionistico.

- SAF 2101: studi condotti mediante prova Charpy strumentata a temperatura ambiente hanno rivelato che i nitruri che precipitano a bordo grano durante trattamenti isotermi a 750°C per 90 minuti o a 850°C per 2 o più ore riducono l'energia di impatto a valori prossimo ai 50 J ma mai inferiori ai 30 J [10]. Visto che i trattamenti termici imposti per studiare l'effetto dei nitruri sulla tenacità sono gli stessi effettuati in questa sede, si può affermare come l'effetto dell'invecchiamento sia in qualche modo egualmente deleterio meccanicamente e corrosionisticamente parlando. Si riconferma inoltre come trattamenti prolungati a 850°C (i.e. per tempi maggiori di 3 ore) non corrispondano alla precipitazione di maggiori quantitativi volumetrici di nitruri di cromo segno che la precipitazione raggiunge il suo apice. Ciò infatti spiegherebbe come mai l'effetto di trattamenti prolungati a 850°C non causi ulteriori crolli della CPT che si mantiene prossima ai 7°C o dell'energia di impatto che si stabilizza intorno ai 50 J.
- SAF 2304: studi condotti sull'acciaio 2304 trattato a 750° per 90 minuti e a 850°C per 120 minuti rivelano che l'energia di impatto non scende mai sotto i 200 J [10]. La presenza di nitruri a bordo grano della ferrite non ha alcun effetto deleterio sulla resilienza in quanto il comportamento si mantiene duttile. Ciò è dovuto al fatto che la formazione di austenite secondaria contemporaneamente alla precipitazione dei nitruri, intrappola quest'ultimi all'interno dei grani austenitici allargati. La presenza di nitruri in questa posizione ha addirittura effetto benefico sulla tenacità. L'effetto che la precipitazione ha sulle proprietà meccaniche è dunque molto diverso rispetto all'acciaio SAF 2101, dove a causa del più ridotto tenore di Ni, la formazione di austenite secondaria è trascurabile. Altrettanto non si può dire sulla resistenza a corrosione: i trattamenti termici leggermente più blandi (750°C 1h e 850°C 1h) rivelano un drastico calo della CPT. Per l'acciaio SAF 2304 il problema della precipitazione di fasi secondarie non affligge minimamente le proprietà meccaniche ma di fatto lo rende inutilizzabile in ambienti clorurati.

- SAF 2205: trattamenti isotermi a 780°C della durata di 40 minuti provocano la precipitazione di fase chi in quantitativi non quantificabili ma sufficienti a ridurre la tenacità all'impatto rispetto al TQ [9]. Il materiale solubilizzato ha energia di impatto pari a 250 J ma basta lo 0.5 % di precipitato sigma e chi per ridurre tale valore a 100J [9]. Un ulteriore calo avviene per volumi di precipitato pari all'1% e si giunge alla transizione duttile fragile per frazioni superiori al 1.5%. Al fine di mantenere la resilienza superiore alla soglia dei 40-50 J è dunque necessario limitare la frazione di intermetallici al massimo all'1%. [9]
Per quanto riguarda la resistenza a corrosione, frazioni volumetriche intorno all'1% determinano un calo praticamente irrisorio della CPT che passa dai 58°C del campione solubilizzato a 54.5°C. Sempre da un punto di vista corrosivo, il 10 % di precipitato sigma e chi ha un effetto limitato (che causa un calo prestazionale del 15% rispetto al TQ), mentre l'effetto sulla tenacità è molto forte, dato che già il 2% di precipitato infragilisce il materiale fino a farlo diventare inadeguato per qualsivoglia applicazione strutturale.
- SAF 2507: gli acciai della classe 2507 senza tungsteno, come quello preso ivi in considerazione per lo studio della resistenza a corrosione, soffrono particolarmente gli effetti dell'infragilimento in seguito a precipitazione di fasi chi e sigma. Dieci minuti di permanenza a 850°C riducono la resilienza a 16 J [19] mentre permanenze di 30 minuti a temperature tra gli 800°C e i 900°C la portano a 10 J [20]. Studi rivelano che l'alligazione con tungsteno ritarda la formazione di fasi secondarie mitigandone gli effetti deleteri sia sulla resistenza a corrosione che sulla resilienza[21][22][23]. Al contrario l'impatto sulla CPT è molto meno forte dato che trattamenti della durata di 5 e 35 minuti portano a cali della temperatura critica rispettivamente del 4% e del 13% rispetto al TQ.

CAPITOLO 4: CONCLUSIONI

Le prove di corrosione in ambiente clorurato e le prove per la determinazione della CPT, coadiuvate dall'analisi al SEM, hanno permesso di quantificare l'effetto della precipitazione di differenti volumi di fasi secondarie sulla resistenza a corrosione degli acciai inox duplex SAF 2101, 2304, 2205 e 2507.

Al fine di valutare l'impatto delle fasi secondarie sulla resistenza a corrosione, si è agito sui parametri dei trattamenti termici così da modulare la precipitazione. In questo modo è stato possibile correlare il degrado della resistenza a corrosione ai differenti volumi di precipitato ottenuti. In generale trattamenti termici più blandi causano la comparsa di un quantitativo inferiore di fasi secondarie e dunque un degrado più o meno modesto della resistenza a corrosione. Viceversa trattamenti che causano ampie precipitazioni hanno conseguenze più severe.

Infine, grazie al confronto con dati già presenti in letteratura, è stato possibile evidenziare l'impatto che la precipitazione di fasi secondarie ha anche sulle proprietà meccaniche.

4.1 Cinetica di precipitazione e microstruttura

Per tutti gli acciai analizzati si è confermato come l'intervallo critico di precipitazione sia compreso tra i 700°C e i 950°C anche se la cinetica di precipitazione è particolarmente veloce intorno agli 850°C.

Analisi al SEM hanno confermato che le fasi secondarie che precipitano in seguito a trattamenti isotermitici più o meno lunghi a temperature comprese nel range critico sono:

- per gli acciai lean duplex (SAF 2101 e 2304): nitruri di cromo
- per gli acciai duplex contenenti molibdeno (SAF 2205 e 2507): fasi sigma, chi e nitruri di cromo

In generale, intorno agli 850°C, gli acciai lean duplex devono essere sottoposti a trattamenti termici della durata almeno multipla dell'ora per dar luogo a precipitazioni tali da essere quantificate; gli acciai duplex 2205 e 2507 già per tempi inferiori al quarto d'ora sono caratterizzati dall'1% di fasi chi e sigma

Nel dettaglio inoltre, gli acciai duplex SAF 2205 e 2507 manifestano per brevi tempi di permanenza alle alte temperature l'iniziale comparsa di fase chi che successivamente evolve in fase sigma.

L'acciaio SAF 2304 è invece caratterizzato dalla formazione di austenite secondaria che si forma contemporaneamente ai nitruri di cromo i quali restano intrappolati all'interno dei grani austenitici accresciuti. La precipitazione di nitruri nell'acciaio SAF 2101 si localizza solo al bordo grano e si completa per trattamenti isotermi a 850°C per tempi di almeno 20h e la frazione volumetrica di precipitato si assesta attorno all'1.2%.

4.2 Prove di corrosione in ambiente clorurato neutro

Gli acciai duplex sono, come tutti gli acciai inox, particolarmente inclini alla vaiolatura se esposti ad ambienti debolmente ossidanti e ricchi di ioni Cl^- . La severità dell'attacco aumenta con il volume di fasi secondarie precipitate dato che la precipitazione depaupera la ferrite del cromo e del molibdeno, principali elementi che stabilizzano il film passivo.

Le prove di corrosione condotte in acqua di mare (35 g NaCl per litro di acqua distillata) simulano tali condizioni. Un confronto sulla base di volumi uguali o comunque ragionevolmente paragonabili di precipitato rivela che:

- Per gli acciai lean duplex, la precipitazione dei nitruri compromette in modo più grave le prestazioni dell'acciaio SAF 2304 nonostante il maggiore quantitativo di cromo in lega. Frazioni volumetriche di precipitato superiori all'1.2% rendono di fatto improponibile il ricorso al 2304. La forte snobilitazione e l'elevata corrente di corrosione sono infatti tali da rendere preferibile il ricorso al di per sé modesto SAF 2101.
- Gli acciai più legati risentono in minima parte della precipitazione di fasi sigma e chi. Quando i volumi sono inferiori all'1%, il calo di prestazioni è particolarmente lieve. Frazioni volumetriche pari al 10% iniziano a farsi sentire sull'acciaio 2205 ; il super duplex 2507 continua invece a manifestare un'ottima resistenza, di poco inferiore a quella del materiale nello stato di fornitura.

4.3 Prove di corrosione in ambiente acido clorurato

L'impatto degli stessi volumi di precipitato sulla resistenza a corrosione in ambiente acido clorurato è meno marcato. Nonostante si assista alla snobilitazione del potenziale di corrosione per tutte le classi di acciai analizzate, le differenze in termini di corrente di corrosione sono più contenute. Precipitazioni, in termini di frazioni volumetriche, lievi o molto marcate non portano a cali di prestazioni così forti come quelli evidenziati dalle prove di corrosione in acqua di mare artificiale. L'ambiente acido sfavorisce infatti la corrosione localizzata promuovendo quella generalizzata. Le

condizioni ottimali per l'attacco localizzato sono del resto potenziali di circa 0.2V mentre in ambiente acido 0.8V.

4.4 Prove per la determinazione della temperatura critica di pitting CPT

Le prove CPT, normate secondo ASTM G150, ricalcano i risultati delle prove di corrosione condotte in ambiente neutro clorurato:

- Per tutte le classi di duplex considerate, tempi di trattamento più lunghi (i.e. maggiore precipitazione) hanno maggior peso sul crollo della CPT.
- Gli acciai lean duplex, caratterizzati da volumi di nitruri precipitati prossimi all'1.2%, soffrono il dimezzamento della temperatura di pitting. La bassa CPT di tali acciai allo stato solubilizzato è ridotta a valori addirittura inferiori alla temperatura ambiente.
- Gli acciai 2205 e 2507 manifestano cali più contenuti della CPT. Anche la precipitazione del 10% in volume di fasi chi e sigma non degrada drasticamente le performance di questi acciai; la CPT si riduce infatti per entrambi di circa il 15% .

4.5 Correlazione tra precipitazione di fasi secondarie e degrado della resistenza a corrosione e della tenacità

L'effetto della precipitazione è marcato sulle proprietà meccaniche degli acciai duplex. Un'ampia sezione della letteratura scientifica inerente gli acciai inossidabili duplex descrive l'infragilimento conseguente alla permanenza alle alte temperature.

Confrontando i dati di letteratura con quanto emerso in questa sede, è possibile concludere quanto segue:

- La precipitazione di nitruri a bordo grano nell'acciaio SAF 2110 grava, si può dire in egual misura, sulla resistenza a corrosione e sulla tenacità. La massima precipitazione di nitruri possibile provoca sì il dimezzamento della CPT ma anche il crollo dell'energia di frattura che si assesta intorno ai 60J.
- Gli acciai più legati, pur mantenendo quasi inalterata la CPT anche per frazioni volumetriche di precipitato rilevanti, già con percentuali di fase sigma prossime all'1% danno luogo a frattura fragile. In particolare l'acciaio SAF2507, se da una parte è il non plus ultra della resistenza a corrosione, dall'altra basta una permanenza di 10 minuti a 850°C per ridurre la tenacità a frattura a soli 16J

- L'acciaio SAF 2304 ha in questo senso comportamento opposto. La formazione di vaste catene di nitruri intrappolate all'interno di isole austenitiche allargate dalla formazione di γ_2 affligge pesantemente la resistenza a corrosione ma sembra non intaccare la tenacità. Risulta infatti che i nitruri di cromo nuocciono alla tenacità solo se situati al bordo grano

BIBLIOGRAFIA

- [1] I.M.O.A. International Molybdenum Association, 'Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels' 3rd edition.
- [2] F. Iacovello. La resistenza alla corrosione degli acciai duplex. *Giornata di studio AIM: acciai inossidabili Duplex*, Milano 19 marzo 2003.
- [3] Josefson, J. O. Nilsson, A. Wilson, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les editions de Physique, 1991, Vol.1, pag. 67.
- [4] J. Charles 'Duplex Stainless Steels: from theory to practice', Proc. Int. Conf. Stainless Steel '93, Florence 1993, Vol.3 pag.29.
- [5] L. Karlsson, L. Bengtsson, U. Rolander, S. Pak. The kinetics of intermetallic phase formation in Duplex stainless weld metals and their influence on mechanical properties. *Conference Proc. Application stainless steel 92, the institute of Metals, Stockholm, Sweden*. 335-344. 1992.
- [6] T. H. Chen, K. L. Weng, J. R. Yang. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 Duplex stainless steel. *Material Science and Engineering*, A338:259-270, Elsevier Science B. V., 2002.
- [7] Uhlig. 'Uhlig's Corrosion Handbook', 3rd edition, 2011, Wiley.
- [8] Jun Wang, P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M. O. Speidel. Nickel-free Duplex stainless steels. *Scripta Materialia*, 40:123-129, Elsevier Science Ltd, 1999.
- [9] I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous. 'Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205'. *J Mater Sci* (2006)41: 7643-7649.
- [10] I. Calliari, M. Dabalà, E. Ramous, G. Straffelini. 'New lean duplex Stainless Steels for structural application'. *Material Science Forum* Vols. 604-605 (2009) pp 419-426
- [11] K. W. Chan, S. C. Tjong. 'Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steel'. *Materials* (2014), 7, 5268-5304.
- [12] J. O. Nilsson, A. Wilson. Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super Duplex stainless steel SAF 2507. *Material Science and Technology*, 9:545-554, July 1993.

- [13] N. Ebrahimi, M. Momeni, A. Kosari, M. Zakeri, M.H. Moayed "A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques", Corrosion Science.
- [14] J.O. Nilsson, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) pag. 545.
- [15] M. Breda, L. Pezzato, M. Pizzo, I. Calliari. 'Effect of cold rolling on pitting resistance in duplex stainless steels'. La metallurgia italiana, n. 6/2014, pag 15-19.
- [16] <http://smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets>
- [17] P. Johansson, M. Liljas. Avesta Polarit corros. Manag. Appl. Eng 2001, 24, 24.
- [18] I. Calliari, M. Breda, M. Pellizzari, E. Ramous. 'The nitrides precipitation effects on toughness in lean duplex stainless steels'.
- [19] J. O. Nilsson, A. Wilson. Mater. Scie. Technol. 9 (1993): pag. 121
- [20] S.A. Golovanenko, E.G. Fel'Dgandler, A.P. Shlyamnev, E.T. Shapovalov, "Manufacture and Application of Corrosion-Resistant Duplex Steels in Russia," 4th Int. Conf. Duplex Stainless Steels, paper no. 115 (Glasgow, Scotland: TWI, 1994).
- [21] J. S. Kim, H.S. Kwon. Effects of tungsten on corrosion and kinetics of sigma phase formation of 25% chromium duplex stainless steel. 1998
- [22] V.T. Borisov, V.M. Golikov, G.V. Sherbedinskiy, Phys. Met. Metall. 22 (1996): p. 175.
- [23] J.E. Shackelford, W. Alexander, J.S. Park, Materials Science and Engineering Handbook, 2nd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1994), p. 219.
- [24] S. Dengo. Tesi di Laurea: Precipitazione di fasi secondarie durante raffreddamenti controllati nell'acciaio duplex SAF 2205. *Università degli studi di Padova*, A.A. 2002/2003
- [25] R. Montanari. Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali. A.I.M. (2005)

Ringraziamenti

Ringrazio le persone che mi hanno aiutato nella stesura di questa tesi.

In particolare ringrazio l'ing. Luca Pezzato per la disponibilità e la cordialità, la dott.ssa Irene Calliari e l'ing. Marco Breda per gli utili consigli e per aver condiviso la loro esperienza sugli acciai duplex., l'ing. Katya Brunelli per le micrografie al SEM

Un sentito grazie va infine ai miei genitori che mi hanno dato la possibilità di arrivare fin qui e mi hanno sempre supportato