



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DEI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

**EFFETTO DELLA DEFORMAZIONE A FREDDO SULLA
RESISTENZA AL PITTING NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI
DUPLEX**

Relatore: Prof. IRENE CALLIARI

Correlatore: Ing. MARCO BREDA, Ing. LUCA PEZZATO

Laureando: DANIELE BOARETTO

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

INDICE

CAPITOLO 1. Acciai inossidabili duplex	4
1.1 Classificazione acciai inossidabili.....	4
1.2 Acciai duplex.....	4
1.2.1	
Classificazione.....	6
1.2.2 Proprietà meccaniche e settori di applicazione.....	8
1.3 Metallurgia fisica.....	10
1.4 Trattamenti termici e fasi secondarie.....	14
1.4.1 Fase σ	15
1.4.2 Trasformazione martensitica.....	17
1.5 Resistenza a corrosione.....	20
1.5.1 Morfologia dei fenomeni corrosivi.....	20
1.5.2 Studio sperimentale del fenomeno corrosivo.....	20
1.5.3 Resistenza a corrosione generalizzata.....	24
1.5.4 Resistenza a corrosione localizzata.....	24
CAPITOLO 2. Procedura sperimentale	31
2.1 Materiale analizzato.....	31
2.3 Preparazione dei campioni.....	32
2.4 Attacco chimico e osservazione al microscopio ottico.....	32
2.4.1 Microscopio ottico e analisi di immagine.....	33
2.5 Prove di Corrosione.....	35
2.5.1 Potenziosato.....	35
2.5.2 Prove di corrosione con soluzione neutra e acida.....	37
2.5.3 Prove di temperatura critica di Pitting CPT.....	38
CAPITOLO 3. Analisi dei risultati	43
3.1 Microscopio ottico.....	43
3.2 Prove di corrosione.....	46
3.2.1 Confronto dei campioni non deformati a pH3.....	46
3.2.2 Confronto dei campioni non deformati a pH7.....	49
3.2.3 Confronto dei deformati a pH7.....	52
3.5 Prove di temperatura critica di pitting.....	56
CONCLUSIONI	59

BIBLIOGRAFIA.....61

CAPITOLO 1

ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 Classificazione acciai inossidabili

Gli acciai inox o acciai inossidabili sono leghe che uniscono alle proprietà meccaniche tipiche degli acciai una buona resistenza alla corrosione. Questi acciai infatti sono in grado di passivarsi grazie al contenuto di cromo, cioè di ricoprirsi di un film protettivo caratterizzato da uno spessore dell'ordine di grandezza di 1-10 nm, che protegge il metallo sottostante dagli attacchi corrosivi. Il valore minimo di cromo affinché si possa parlare di acciaio inossidabile è pari all'11-12%. Gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in quattro famiglie in base alla loro costituzione strutturale:

- **Acciai martensitici:** aventi tenore di cromo tra 11,5% e 18% e carbonio oltre 1,2% in peso.
- **Acciai ferritici:** contenenti dal 10,5% al 30% di cromo e con tenori di carbonio molto bassi.
- **Acciai austenitici:** aventi un minimo di 7,5% di nichel e 18% di cromo.
- **Acciai austeno-ferritici (duplex):** con contenuto di cromo maggiore del 16%, nichel tra 4% e 6% , molibdeno tra 1,5% e 3%, e basso contenuto di carbonio (inferiore a 0,03%).

1.2 Acciai Duplex

Gli acciai inossidabili duplex erano commercialmente già disponibili negli anni '30, ma il loro impiego si è diffuso molto più recentemente grazie alla realizzazione del processo duplex condotto al convertitore AOD che permette un miglior controllo del contenuto di Cromo, una migliorata qualità e la riproducibilità delle caratteristiche. [1]

Questi acciai mostrano un contenuto di cromo minimo del 16% e offrono un'interessante combinazione di proprietà meccaniche, fisiche e di resistenza alla corrosione in un intervallo di temperature abbastanza ampio, compreso tra -50° e 250°.

L'unione della microstruttura dell'austenite con la ferrite, in parti all'incirca uguali porta, in generale, al miglioramento di alcune proprietà, come la resistenza alla corrosione intergranulare e la stessa resistenza meccanica, rispetto agli inossidabili tradizionali. Le principali caratteristiche che contraddistinguono i DSS sono:

- ottima resistenza alla corrosione localizzata (pitting);
- insensibilità quasi completa alla corrosione intercristallina;
- buona resistenza alla tensocorrosione;
- resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi (acqua di mare, acidi,...)
- resistenza meccanica doppia in termini di snervamento rispetto agli acciai austenitici;
- migliore duttilità e saldabilità rispetto agli acciai ferritici;
- biocompatibilità.

Queste caratteristiche ne hanno permesso l'impiego in vari settori, naturalmente ove sono richieste buone caratteristiche meccaniche unite ad un'elevata resistenza alla corrosione come l'industria chimica e petrolchimica, negli impianti off-shore, nel campo alimentare, nei trasporti, etc... .

Ciò che li rende economicamente competitivi è che riescono ad unire caratteristiche meccaniche superiori rispetto agli austenitici (limite di snervamento circa doppio) con un miglior comportamento in condizioni di corrosione sotto tensione e per vaiolatura, mantenendo tuttavia prezzi piuttosto competitivi dato il minor contenuto di nickel in lega. Si riportano a tal proposito le tabelle 1.1 e 1.2.

Materiale	Indice di costo
AISI 304	100
AISI 316	133
2304	114
2205	141
2507	180

Figura 1.1: confronto tra i costi di diversi prodotti duplex e austenitici

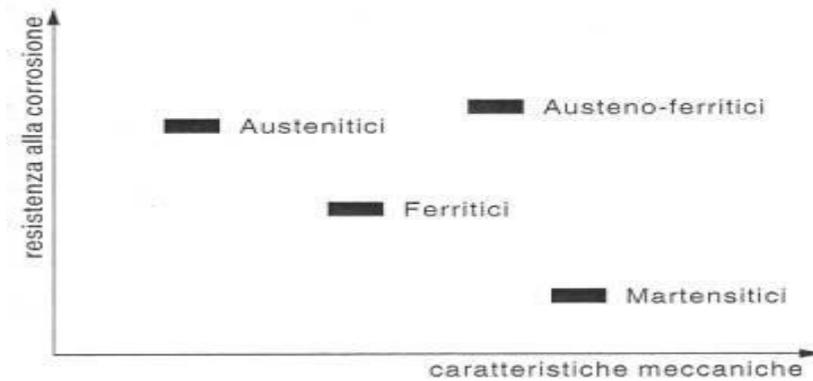


Figura 1.2: confronto tra categorie di acciai inox di caratteristiche meccaniche e resistenza a corrosione .

1.2.1 Classificazione degli acciai duplex

E' possibile suddividere i DSS in quattro differenti gruppi:

- DSS “basso legati”, fondamentalmente privi di molibdeno, ad esempio il SAF2304/Uranus 35N.
- DSS “mediamente legati”, quali ad esempio il SAF 2205, uno fra i più utilizzati DSS.
- DSS “alto legati”, fra cui, ad esempio, il Ferralium 255.
- Super DSS (acciai inossidabili “superduplex”) fra cui uno dei più utilizzati è il SAF 2507.

La frazione volumetrica di ferrite e di austenite dipende in maniera preponderante dal tenore degli elementi di lega, con una particolare attenzione agli elementi alfa (Cr, Mo, Si) e gamma (Ni, N, C). Questi elementi non sono ripartiti in maniera omogenea fra le due fasi. Infatti, la ferrite tende ad arricchirsi in elementi alfa, mentre l'austenite si arricchisce di elementi gamma, secondo dei coefficienti di ripartizione che variano da elemento ad elemento e, in maniera non importante, da acciaio ad acciaio. Questa affermazione trova una notevole eccezione nell'azoto il cui coefficiente di ripartizione risulta essere decisamente influenzato dalla composizione chimica.

Ogni classe di acciaio è caratterizzata dal cosiddetto “Pitting Resistance Equivalent Number” PREN, che costituisce un indice indicativo della resistenza al pitting, ossia alla corrosione puntiforme.

Definito da:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 16\% \text{N}$$

Il PREN è solo un indice macroscopico, non è perciò in grado di valutare eventuali disomogeneità microstrutturali.

Nel caso il PREN presenti valori maggiori di 40 l'acciaio è un Super Duplex.

La Tabella seguente presenta le caratteristiche degli acciai inossidabili bifasici maggiormente utilizzati:

NORMATIVA	DENOMINAZIONE COMMERCIALE	Cr	Ni	Mo	N	Altri	PREN
<i>UNS S 31500 W Nr 1.4417</i>	<i>3 RE 60</i>	18,5	5	2,7	0,07	1,5 Si	23
<i>UNS S 32304 W Nr 1.4362 X3CrNiN 23 4</i>	<i>SAF 2304 UR 35 N</i>	23	4	0,2	0,10	–	25
<i>UNS S 32404 X3CrNiMoCu 21 7</i>	<i>UR 50</i>	21	7	2,5	0,07	1,5 Cu	31
<i>UNS S 31803 W Nr 1.4462 NFA 36209 X3CrNiMoN 22 5</i>	<i>SAF 2205 UR 45 N 223 FAL AF22 VS22</i>	22	5,3	3	0,16	–	35
<i>UNS S 31803 W Nr 1.4462</i>	<i>UR 45 N+</i>	22,8	6	3,3	0,18	–	36
<i>UNS S 32200 X3CrNiMoN 25 7</i>	<i>UR 47 N</i>	25	6,5	3	0,18	–	38
<i>UNS S 32550</i>	<i>UR 52 N</i>	25	6,5	3	0,18	1,6 Cu	38
<i>UNS S 31260</i>	<i>N.A.R. DP-3</i>	25	6,5	3	0,16	0,5 Cu - 0,3 W	38
<i>UNS S 32760 W Nr 1.4501</i>	<i>DP 3W</i>	25	7	3	0,27	2 W	39
<i>UNS S 32750 W Nr 1.4410</i>	<i>SAF 2507 UR 47 N+</i>	25	7	3,8	0,28	–	41
<i>UNS S 32550 X3CrNiMoCu 25 6</i>	<i>UR 52N+</i>	25	6	3,8	0,26	1,5 Cu	41
<i>UNS S 32760</i>	<i>ZERON 100</i>	25	7	3,6	0,25	0,7 Cu W	41

<i>UNS S 32760 W Nr 1.4501</i>	<i>DTS 25.7 NW Cu</i>	25	7,5	4	0,27	1,7 Cu - 1 W	42
<i>UNS S 32760 W Nr 1.4501</i>	<i>DTS 25.7 NW</i>	27	7,5	3,8	0,27	0,7 Cu W	44

Tabella 1.3: principali tipologie e relative designazioni degli acciai inossidabili bifasici

1.2.2 Proprietà meccaniche e Applicazioni

La particolare microstruttura degli acciai inossidabili bifasici consente di ottenere elevati valori sia del carico unitario di snervamento sia del carico unitario di rottura. In tabella sono riportate alcune caratteristiche meccaniche indicative per le principali tipologie di acciai inossidabili bifasici .

CARATTERISTICHE MECCANICHE			
ACCIAIO	<i>R_{p0,2}</i> [MPa] <i>min.</i>	<i>R_m</i> [MPa]	A %
2304	400	600÷820	25
2205	450	680÷880	25
2507	550	800÷1000	25
AISI304*	210	515÷690	45
AISI 316*	220	515÷690	40

Tabella 1.4: confronto delle caratteristiche meccaniche di vari acciai inox

Sull'incremento delle caratteristiche tensili ha grande influenza la presenza dell'azoto.

Tale elemento, presente in tenori dell'ordine dello 0,1-0,2%, prevalentemente nella struttura austenitica in soluzione solida interstiziale, migliora notevolmente la resistenza meccanica.

Gli acciai inossidabili bifasici mostrano un ottimo comportamento in termini di resilienza: la loro temperatura di transizione si attesta attorno ai -80°C/-100°C.

Una notevole influenza sulle caratteristiche meccaniche è legata alle trasformazioni

strutturali che si manifestano attorno agli 800°C ed attorno ai 475°C (intervalli critici). Nel primo caso la formazione di fasi intermetalliche e di carburi e/o nitruri, anche per brevi periodi di esposizione alla temperatura citata, può provocare sensibili riduzioni della tenacità del materiale, oltre che peggiorare notevolmente la resistenza alla corrosione. Grande attenzione deve quindi essere posta a tutti quei processi tecnologici che vedono coinvolte alterazione termiche a danno dell'acciaio:

questo è il caso, ad esempio, delle operazioni di saldatura dove i fenomeni indicati possono manifestarsi in corrispondenza della zona termicamente alterata.

A causa della loro peculiare struttura bifasica e quindi con tutte le conseguenze, già elencate, che ne derivano, e del basso contenuto di Nichel che li rende economicamente competitivi, gli acciai duplex hanno trovato impiego in un ampio campo di applicazioni che vengono elencate brevemente di seguito:

- impianti chimici;
- impianti petrolchimici;
- impianti per l'industria cartaria;
- impianti per l'industria alimentare;
- strutture off-shore;
- tubazioni e valvolame per il trasporto di fluidi o gas industriali;
- scambiatori di calore;
- serbatoi di stoccaggio;
- recipienti in pressione;
- elementi architettonici ed applicazioni nell'edilizia.

Inoltre in un'ottica di scelta dei materiali impostata con i criteri di "Life Cycle Cost", ovvero un'analisi dei costi di realizzazione di un sistema complesso basata sull'intero ciclo utile di vita del sistema, gli acciai inossidabili bifasici possono risultare vincenti rispetto ad acciai più economici nella realizzazione di sistemi economicamente competitivi.

1.3 Metallurgia fisica

Come già accennato gli acciai inossidabili duplex presentano una peculiare microstruttura formata da austenite e ferrite. I grani di ferrite (di colore scuro) e quelli di austenite (più chiari) si presentano abitualmente allungati nella direzione di massima deformazione a causa dei processi di lavorazione plastica, siano essi di forgiatura che di laminazione, a cui l'acciaio è soggetto (fig 1.5).

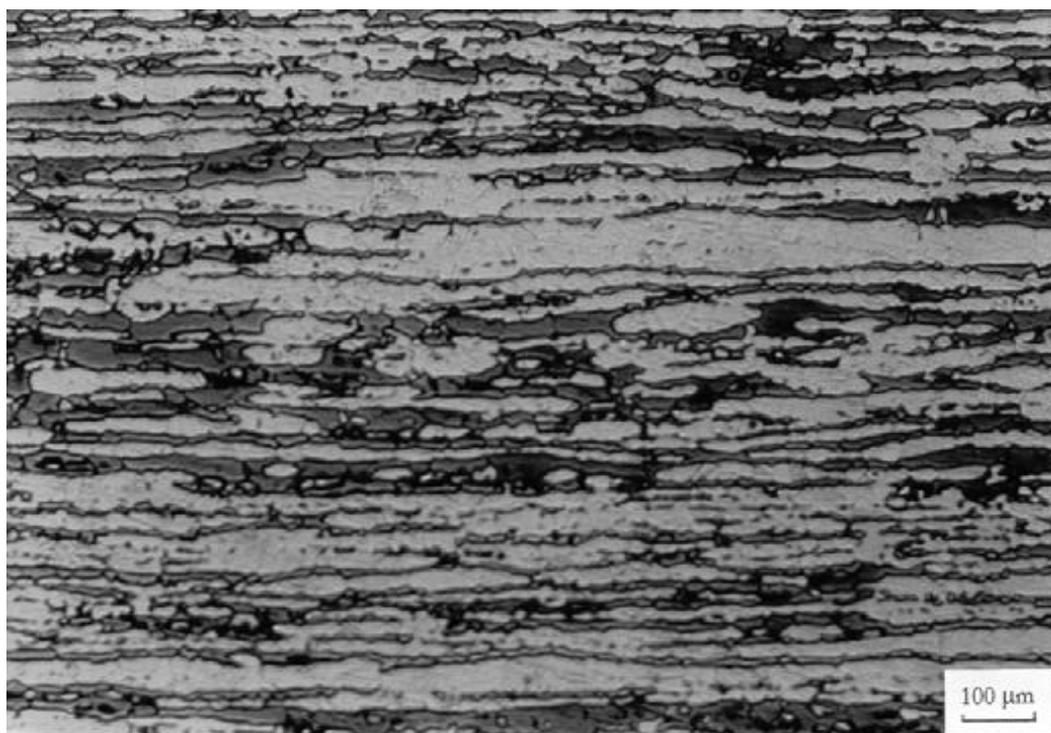


Figura 1.5: microstruttura di un acciaio inossidabile duplex

Le proprietà ottenibili dipendono fortemente dalla composizione chimica e dalle proporzioni tra queste due fasi.

Dosando opportunamente gli elementi in lega, in particolare austenitizzanti (γ -geni) e ferritizzanti (α -geni) si ottiene il rapporto ferrite/austenite desiderato: normalmente è dell'ordine del 50/50% ma può oscillare tra 30/70% e 60/40%.

Il diagramma di stato pseudo binario di questi acciai (Fig.1.6) evidenzia infatti che, dopo una solidificazione primaria in fase completamente ferritica, la microstruttura si trasforma parzialmente in fase austenitica durante il successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

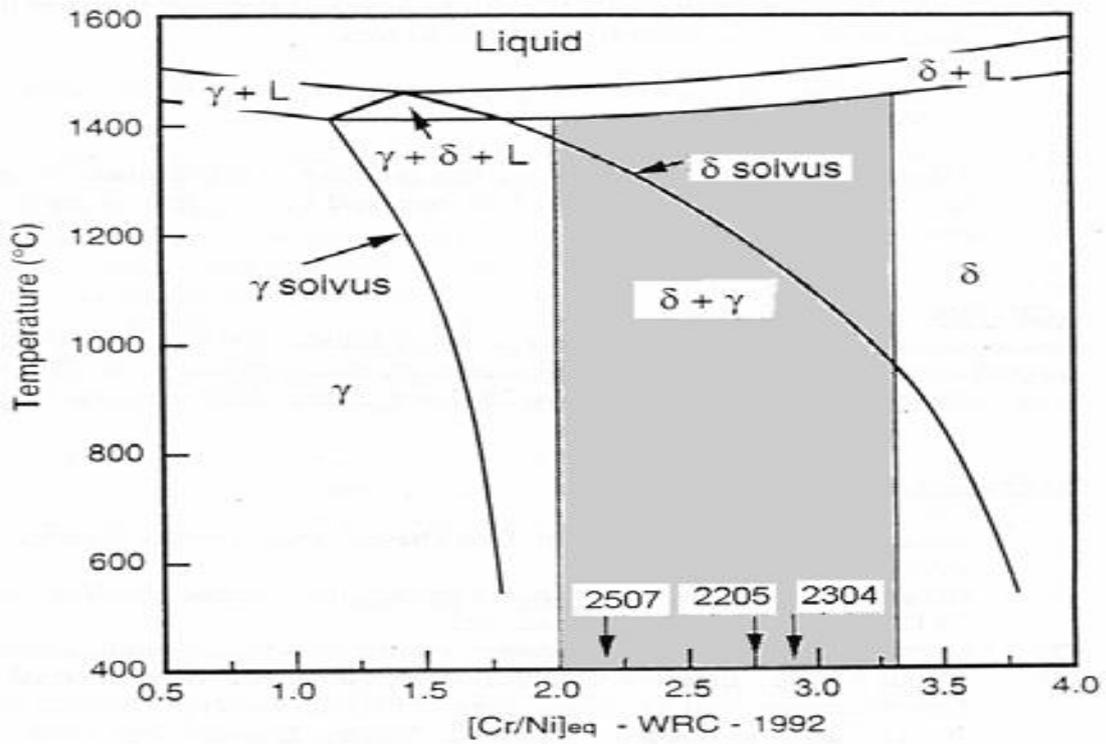


Figura 1.6: *diagramma pseudo binario per gli acciai duplex*

Nel caso di raffreddamento rapido da 1050 °C si fa riferimento al diagramma di Schaeffler che riassume le microstrutture ottenute:

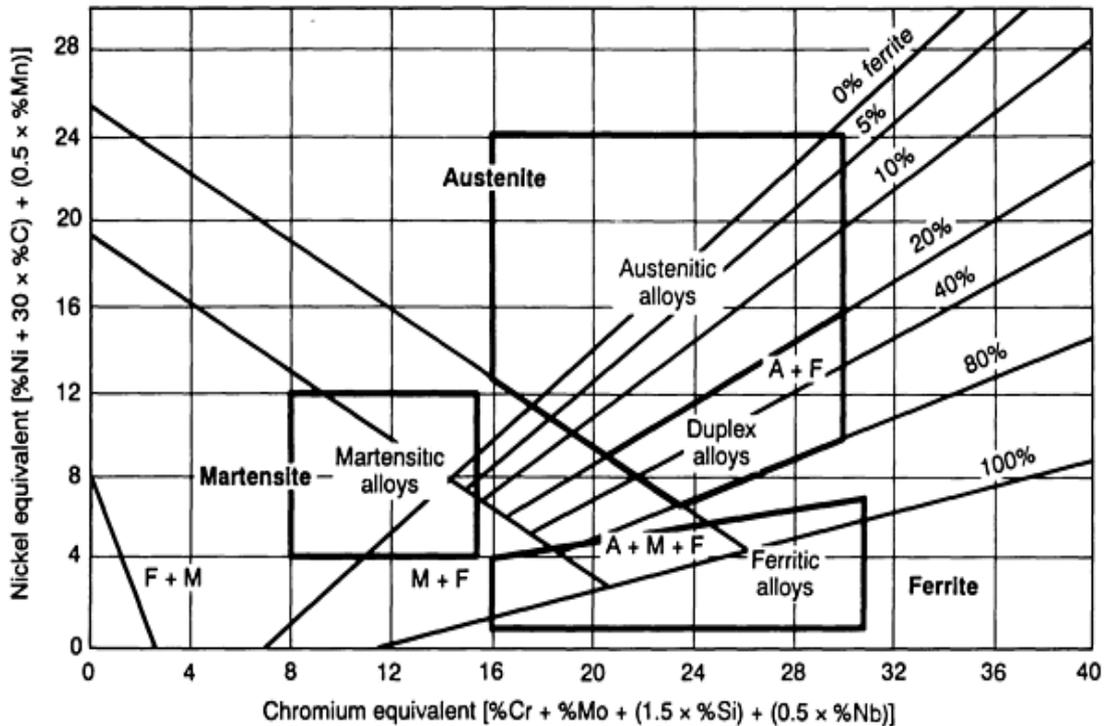


Figura 1.7: *diagramma di Schaeffler*

Sia il grafico Pseudo-binario che quest'ultimo esprimono i dati secondo:

$$\text{Nieq} = \%Ni + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N + 0.5 \cdot \%Mn + 0.25 \cdot \%Cu$$

$$\text{Creq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \cdot \%Si + 0.7 \cdot \%Nb$$

Che esplicitano numericamente gli effetti che gli elementi in lega operano sull'evoluzione microstrutturale degli acciai DSS.

Dall'esame del diagramma pseudo-binario, si osserva come tali acciai solidifichino completamente in campo ferritico (ferrite δ , struttura cubica a corpo centrato). Nel corso del raffreddamento successivo alla solidificazione, al di sotto della temperatura di δ -solvus (compresa tra 1200 e 1300°C e variabile con la composizione dell'acciaio), avviene la reazione in fase solida

ferrite $\delta \rightarrow$ austenite γ , con conseguente ottenimento della struttura bifasica austeno-ferritica.

La struttura mista Ferrite/Austenite è stabile solo in un determinato range di temperatura e anche il rapporto tra le due fasi dipende dalla temperatura.[5]

Ovviamente la struttura di equilibrio può essere ottenuta solo con opportuni trattamenti termici.

Ferrite e Austenite hanno composizioni diverse poiché gli elementi presenti in lega tendono a suddividersi tra le due fasi e a stabilizzarle. Tali elementi si dicono alfageni se ampliano il campo di stabilità della Ferrite α e δ mentre sono detti gammageni se ampliano il campo di stabilità dell'austenite.

Nel dettaglio:

Alfageni:

- Cromo: è un alfageno chiuso, quindi stabilizza la ferrite α . Per tenori di cromo intorno al 13% si ha presenza solo della ferrite δ . A tenori maggiori (48%) il cromo tende a formare la fase σ (FeCr). Poiché tale composto indurisce e fragilisce l'acciaio si riduce il contenuto di Cr al 25-30%. Inoltre tale elemento permette la passivazione attraverso la formazione di un sottile film protettivo (dell'ordine di grandezza di 1-10 nm) che protegge l'acciaio. Il suo contenuto caratterizza la lega poiché si può parlare di acciaio inox solo se il Cr è presente in quantità maggiore del 12%. Infatti a tenori minori la passivazione non sarebbe uniforme. La protezione avviene attraverso la formazione di carburi che si depositano ai bordi di grano.
- Molibdeno: è un alfageno chiuso e stabilizza la fase α . Aumenta le caratteristiche meccaniche ma ha la tendenza alla segregazione a bordo grano perciò se ne limita il contenuto all'1%.
- Silicio: la sua azione è più forte del cromo, perciò per tenori minori al 2% aumenta la resistenza sotto tensione ma a tenori maggiori causa la precipitazione di fasi intermetalliche che riducono la solubilità dell'azoto.

Gammageni:

- Azoto: porta ad un aumento della resistenza a corrosione e delle proprietà meccaniche. E' contenuto negli acciai superduple.
- Nichel: Ni agisce da elemento gammageno, in quanto favorisce la formazione di fase γ con reticolo cubico a facce centrate, tipico di γ -Fe e dell'austenite (soluzione solida di C in γ -Fe, limite di solubilità 4% di C).
- Manganese: aumenta la solubilità dell'azoto ma tende a ridurre la resistenza a corrosione.

Questi elementi, a seconda che siano alfa-genici o gamma-genici, si ripartiscono tra ferrite e austenite secondo i coefficienti di ripartizione.

Si deve mettere in evidenza che i coefficienti di ripartizione sono strettamente dipendenti dalla velocità di raffreddamento. La ripartizione degli elementi tra austenite e ferrite è un fenomeno di tipo diffusivo. Un raffreddamento lento consente di ripartire efficacemente gli elementi tra le due fasi, sulla base delle loro caratteristiche termodinamiche. Un raffreddamento rapido, inibendo la diffusione, tende a rendere omogenea la composizione di austenite e ferrite, dando così luogo a coefficienti di ripartizione molto prossimi all'unità.

1.4 Trattamenti termici e fasi secondarie

I trattamenti termici sono necessari per ottenere la caratteristica struttura di tale tipo di acciai:

- solubilizzazione, a 1050°-1150°C per un tempo sufficiente a omogeneizzare la composizione e mandare in soluzione fasi eventualmente precipitate durante le fasi precedenti di produzione e lavorazione;
- raffreddamento rapido a temperatura ambiente (tempra in acqua), volto a 'congelare' la struttura duplex prodotta nella fase precedente del trattamento.

Oltre ad austenite e ferrite, nei DSS si può assistere alla formazione di un'elevata varietà di fasi secondarie indesiderate, generalmente formatesi per temperature comprese tra 300 e 1000 °C. Tale fenomeno può essere ricondotto a trattamenti termici non opportuni o appositamente compiuti per favorire fenomeni di precipitazione, sfruttando l'instabilità della ferrite nell'intervallo di temperatura citato.

Per fasi secondarie si intendono principalmente fasi intermetalliche, ma anche carburi e azoturi, che hanno generalmente effetti negativi sulle proprietà chimico-fisiche e meccaniche dell'acciaio, con particolare influenza su tenacità e resistenza a corrosione.

Un limite alle possibilità di impiego degli acciai inossidabili bifasici è dato dall'esistenza di due intervalli di temperature che devono essere considerati critici:[6]

- Il primo intervallo critico è collocato nell'intorno degli 800°C (da 600°C a 950°C all'incirca):

due sono i fenomeni predominanti: da un lato la precipitazione di carburi e/o nitruri (tipo Cr_23C_6 , M_7C_3 o Cr_2N) che avviene in corrispondenza dell'interfaccia dei grani cristallini α/γ o α/α' e, dall'altro, la formazione della fase σ ricca in cromo e con struttura tetragonale, prevalentemente all'interno dei grani cristallini ferritici.

Anche altre fasi intermetalliche ricche in cromo sono comunque osservabili: la fase χ , a struttura cubica a corpo centrato, che generalmente anticipa la formazione della fase σ , e le fasi R e di Laves (entrambe a struttura esagonale) che si formano per lunghi periodi di esposizione in temperatura (più di 100 ore).

Da notare che i Carburi diminuiscono la resistenza a corrosione e la tenacità. Gli effetti negativi dei carburi sono notevolmente minori negli acciai duplex, rispetto agli altri acciai inox, poiché il basso contenuto di C (0,03%), la formazione di altre fasi intermetalliche che coinvolgono Cr e Mo (principali formatori di carburi) e la presenza dell'azoto limitano la precipitazione di tali fasi dannose. In definitiva gli acciai duplex, per questi motivi, sono maggiormente resistenti alla corrosione localizzata.

Un ulteriore problema legato a questo intervallo di temperatura è la possibile formazione di fase γ_2 . L'austenite γ_2 può formarsi per effetto di un rapido raffreddamento da elevate temperature (1100°-1200°C) seguito da una breve permanenza tra i 700°-900°C: la sua presenza è da considerarsi negativa in quanto favorisce l'eventuale precipitazione di nitruri/carburi di cromo o fasi intermetalliche.

- Il secondo intervallo critico è situato nell'intorno dei 475°C:
nel quale si manifesta, per tempi di permanenza opportuni, la decomposizione spinoidale della ferrite. Il fenomeno consiste in una trasformazione omogenea della fase α che porta alla formazione di una fase α' ricca in cromo (con struttura cubica a corpo centrato) dando origine ad ampie fluttuazioni della concentrazione di cromo e ferro nella ferrite; la trasformazione non può essere individuata mediante microscopia ottica anche se si manifesta sempre un sensibile aumento della durezza della ferrite. In concomitanza con la decomposizione spinoidale della ferrite, si osserva la presenza di fase G, sotto forma di particelle ricche di Ni-Si-Mo, e di fase π .

1.4.1 Fase σ

La fase σ è certamente la più importante tra le fasi intermetalliche.

La fase σ influenza negativamente la duttilità, sia a caldo che a temperatura ambiente. La precipitazione di fase σ si verifica spesso a bordo grano ferrite/austenite, all'interno della ferrite. Tuttavia si forma in tutti gli acciai duplex in quanto non è un'anomalia strutturale, né il risultato di errori. È una fase di equilibrio che si forma per decomposizione della ferrite. La stabilità e la velocità di formazione di tal fase aumenta con l'aumentare del contenuto di Cromo e Molibdeno.

La formazione della fase σ può essere schematizzata : ferrite \rightarrow sigma + austenite γ . La trasformazione della ferrite avviene attraverso tale meccanismo perché l'accrescimento della fase σ provoca un impoverimento di Cromo e Molibdeno, e un arricchimento in Nichel della ferrite circostante che diventa quindi instabile e si trasforma in austenite. La formazione di quest'ultima induce un arricchimento in Cromo e Molibdeno della ferrite adiacente, che quindi diventa sito più adatto alla trasformazione in σ . Tale meccanismo si ripete dando origine alla formazione di zone alternate di austenite e σ e di concentrazione preferenziale di σ al bordo ferrite-austenite.

La precipitazione di fase σ può essere significativamente influenzata agendo sui parametri di trattamento termico. Temperature elevate di solubilizzazione tendono a far aumentare la frazione volumetrica di ferrite, che, di conseguenza, risulterà più diluita negli elementi ferritizzanti (e σ -promotori) facendo così rallentare la formazione di fase σ .

Cromo e molibdeno provocano uno spostamento delle curve di formazione di σ e delle altre fasi secondarie, verso tempi di mantenimento più brevi, accelerandone così la formazione; contribuiscono inoltre all'aumento di frazione volumetrica di tali fasi.

Nei super-duplex molibdeno e tungsteno causano un ampliamento dell'intervallo di stabilità della fase in questione verso temperature più elevate, mentre il nichel ne accelera la precipitazione pur riducendone il volume.

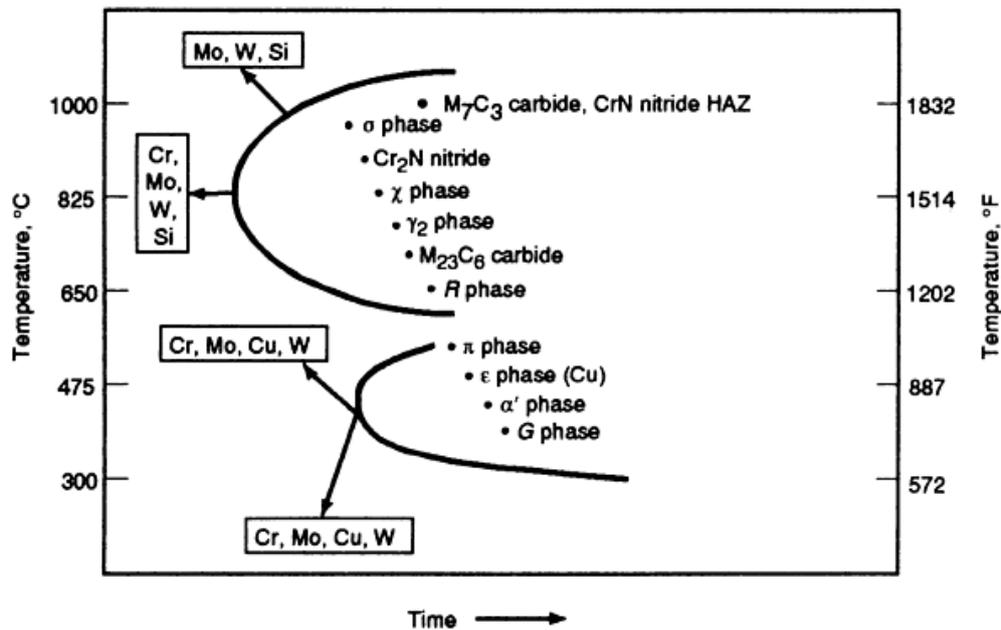


Figura 1.4: effetto degli elementi in lega sulla formazione dei precipitati nei DSS

1.4.2 Trasformazione martensitica

Si dice martensitica una trasformazione allo stato solido che avviene senza diffusione atomica.

E' stata riscontrata sia nei ceramici che nei metalli. Poichè la trasformazione martensitica avviene senza diffusione, il reticolo della fase prodotta deve derivare direttamente da quello dell'austenite attraverso un movimento coordinato di atomi. Ne conseguono identità di composizione e precise relazioni di orientazione cristallografica delle due fasi.

La trasformazione avviene per mezzo di un processo di nucleazione eterogenea, soprattutto a bordo grano a cui ne segue l'accrescimento all'interno della fase austenitica.

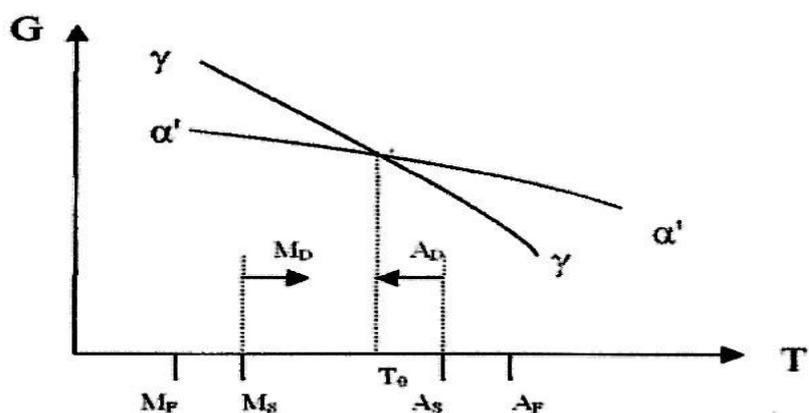
[3]

In particolare avviene attraverso un moto cooperativo di atomi che producono un riarrangiamento all'interno del materiale formando una nuova fase cristallina più stabile, conservando tuttavia invariata la composizione chimica.

Infatti, lo spostamento massimo di ciascun atomo è inferiore alla distanza interatomica e quindi non si ha rottura dei legami chimici. Dato che non intervengono fenomeni di natura diffusiva, la trasformazione progredisce indipendentemente dal tempo.

Si possono ottenere due tipi di martensite a seconda che si sia effettuato un raffreddamento o una deformazione a freddo. Si ottengono così, rispettivamente, una martensite paramagnetica con struttura reticolare esagonale compatta detta martensite- ϵ ed una martensite a corpo cubico centrato detta martensite- α' .

Una trasformazione diffusiva inizia dopo aver raggiunto una temperatura T_0 di equilibrio. Se $DT = (T_0 - T)$ di sottoraffreddamento è piccolo allora la cinetica della trasformazione diffusiva è lenta; ma essa comunque avviene. Per una trasformazione martensitica invece serve un certo sottoraffreddamento ben definito dalla temperatura M_s (Martensite start), dato che non è diffusiva. Anche per la trasformazione inversa cioè da martensite ad austenite serve un minimo di sovrariscaldamento ben definito dalla temperatura A_s (Austenite start).



Si può osservare che:

la martensite inizia a formarsi per raffreddamento della fase madre al di sotto di una T critica, indicata con M_s (martensite start), e termina ad una temperatura M_f (martensite finish). Si può pensare quindi che la temperatura M_s misuri il sottoraffreddamento minimo per avere martensite. La microstruttura della martensite è a placche appuntite, dove gli apici sono dovuti allo strain della matrice che resiste alla trasformazione.

La trasformazione martensitica può essere favorita da una sollecitazione applicata (Stress induced transformation). Infatti applicando una certa sollecitazione la trasformazione martensitica avviene ad una temperatura $M_D > M_s$.

La microstruttura della martensite è a placche appuntite, dove gli apici sono dovuti allo strain della matrice che resiste alla trasformazione.

La martensite α' viene quantificata dalla diffrazione ai raggi X e con misure di magnetizzazione. La sua quantità aumenta esponenzialmente con la deformazione a freddo imposta al materiale.

1.5 Resistenza a corrosione

Secondo la norma UNI-EN 10088 sono classificabili come acciai inossidabili quelle leghe ferrose il cui tenore di Cromo supera lo 10,5% e appartengono alla categoria degli acciai legati perchè il tenore in massa di almeno un elemento di lega è superiore al 5%.

Questi acciai, al contrario di come dice il nome, sono ossidabilissimi, in quanto hanno la possibilità di passivarsi grazie al contenuto di Cromo, purchè l'ambiente sia sufficientemente ossidante.

La passivazione consiste nella formazione di un sottile ma tenace film di ossido.

Questi metalli mostrano allo stato attivo, cioè quando sono nelle condizioni in cui il processo corrosivo è termodinamicamente possibile ed avviene con velocità apprezzabile, una particolare ed elevata affinità per l'ossigeno. Così quando le condizioni dell'ambiente sono sufficientemente ossidanti, essi pervengono allo stato passivo, dove la velocità di corrosione è sensibilmente ridotta, tanto da poter essere trascurata. Quindi gli inox possono essere attivi o passivi a seconda della condizione in cui si trovano.[7]

La formazione dello strato passivo può avvenire qualora nella lega sia presente un elemento di transizione oltre una certa quantità di soglia; in questo caso si tratta del già citato Cromo.

Ciò è spiegato dal comportamento dell'orbitale 3d del Ferro e del Cromo:

il metallo più elettronegativo (ovvero più passivabile) si comporta come accettore di elettroni mentre il più elettropositivo da donatore. In questo modo gli elettroni 3d del ferro vanno a riempire le vacanze 3d del cromo fino a quando il tenore di quest'ultimo non supera la quantità necessaria per prestarsi all'adsorbimento dell'ossigeno che porterà quindi alla passivazione della superficie.

Il tenore di Cromo necessario è pari al 12%.

La Stabilità del film passivo aumenta con:

- elevata concentrazione di cromo;
- ambiente ossidante;

- finitura superficiale.

Fattori che sfavoriscono la passivazione sono:

- elevata temperatura;
- contatto con un elemento più elettronegativo (metalli più nobili).

Non solo il cromo ma anche nickel, molibdeno e titanio influenzano la resistenza e l'adesione dello strato protettivo.

1.5.1 Morfologia dei fenomeni corrosivi

I fenomeni corrosivi si possono produrre alla superficie dei materiali metallici in modo diffuso oppure localizzato. Si ha corrosione generalizzata quando l'attacco interessa tutta la superficie del materiale esposta all'ambiente e corrosione uniforme quando tale attacco generalizzato si produce in modo uniforme. Si ha corrosione localizzata, invece, quando l'attacco ha luogo solo su alcune parti della superficie del materiale esposta all'ambiente, con morfologia

particolare, per esempio in forma di fenditure o di cricche, di cavità, crateri, ulcere. Si parla di corrosione selettiva quando si verifica l'attacco di costituenti particolari del materiale, per esempio alcune fasi presenti come grani o al contorno di grani.

In un processo corrosivo, qualunque sia la morfologia dell'attacco, si ha una perdita di massa. La velocità di corrosione può essere espressa come perdita di massa per unità di superficie e di tempo. In generale, però, si preferisce considerare la velocità di penetrazione della corrosione; pertanto in questo caso la velocità di corrosione è espressa come la diminuzione dello spessore nell'unità di tempo. Per alcune forme di corrosione, come la corrosione sotto sforzo o la corrosione-fatica che danno luogo alla formazione di cricche, non interessano tanto la perdita di massa e la diminuzione di spessore, quanto il tempo a rottura o la velocità di crescita o propagazione delle cricche.

1.5.2 Studio sperimentale del fenomeno corrosivo

Per studiare il comportamento di un materiale metallico prima, durante e dopo il processo di passivazione, è possibile utilizzare una delle seguenti metodologie elettroanalitiche:

- polarizzazione potenziostatica: in questa prova, attraverso un potenziostato, si aumenta la differenza di potenziale elettrico che si stabilisce tra l'elettrodo di lavoro (costituito dal materiale metallico in esame) e l'elettrodo di riferimento (ad esempio elettrodo standard a idrogeno), e nel frattempo si registra la densità di corrente elettrica che scorre attraverso l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo ausiliario;
- polarizzazione galvanostatica: in questa prova viene controllata la densità di corrente elettrica che scorre attraverso l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo ausiliario, e nel frattempo si registra la differenza di potenziale elettrico che si stabilisce tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento.

In entrambi i casi, i dati ricavati sono raggruppati in un diagramma di Evans, in cui in ascissa è riportato il logaritmo della densità di corrente elettrica, mentre in ordinata è riportata la differenza di potenziale elettrico:

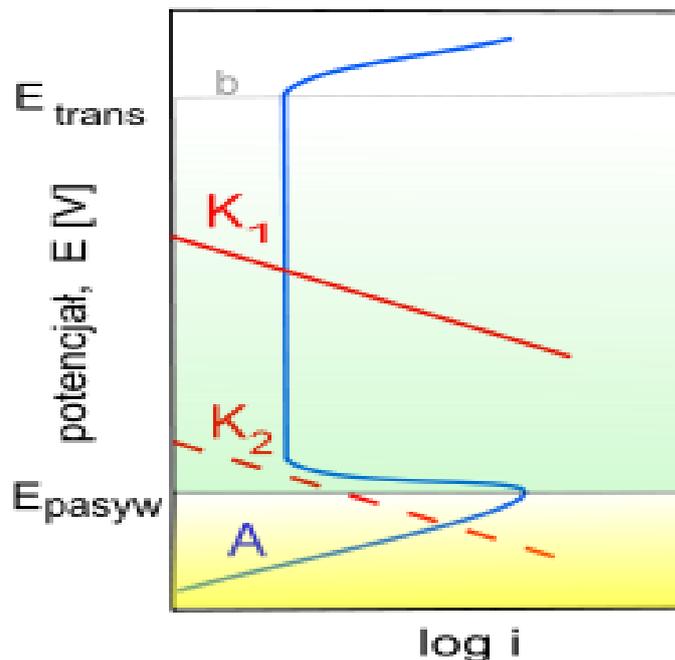


Figura 1.5: Diagramma di Evans: in blu è rappresentata la curva di polarizzazione anodica, mentre in rosso sono rappresentati due esempi di possibili curve di polarizzazione catodica.

Durante tali prove, inizialmente il materiale metallico è "attivo", cioè la velocità di corrosione (che è rappresentata dall'intensità di corrente i) cresce al crescere del potenziale di elettrodo E (la cui dipendenza dal pH è determinabile sfruttando un

diagramma di Pourbaix). Tale potenziale elettrico è conseguenza delle semireazioni di ossidazione e di riduzione che avvengono durante il fenomeno della corrosione e che vengono rappresentate nel diagramma di Evans dalle curve di polarizzazione anodica (per l'ossidazione) e di polarizzazione catodica (per la riduzione).

All'aumentare del potenziale, si raggiunge un punto detto "potenziale di passivazione" a cui corrisponde il massimo della densità di corrente elettrica e in corrispondenza del quale si ha un brusco calo della velocità di corrosione. Tale punto corrisponde al sopraggiungere del fenomeno della passivazione. Aumentando ulteriormente il potenziale, si arriva al cosiddetto "potenziale di Flade", oltre il potenziale di Flade si raggiunge il valore minimo della velocità di corrosione (che è nulla in condizioni di passività).

All'interno del campo di passività (cioè per valori maggiori del potenziale di passivazione, ma non troppo elevati), si ha un valore di corrente di cella (e quindi la velocità di corrosione) basso; tale valore non è nullo, per la presenza delle sovratensioni di cristallizzazione associate alla dissoluzione e rigenerazione del film passivante.

Aumentando ulteriormente il potenziale, la corrente di cella rimane bassa, finché si ha nuovamente un aumento della velocità di corrosione: in tale condizione si parla di transpassività.

- Zona d'attività: in questa regione il materiale si comporta come se fosse "normale" (stesso andamento che presentano i metalli non passivabili) a seconda del potenziale a cui ci si trova si osservano fenomeni quali:
 - sviluppo d'idrogeno,
 - immunità,
 - corrosione.

In genere lo sviluppo di idrogeno si ha mentre l'acciaio è in fase attiva di dissoluzione. Se la regione di immunità è sufficientemente estesa allora la reazione di depolarizzazione (riduzione ed evoluzione d'idrogeno) si ottiene solo per potenziali considerevolmente negativi, cioè quando la dissoluzione anodica è molto piccola. In questo caso il materiale è molto resistente già nello stato attivo.

Se invece la regione di immunità è piccola o del tutto assente nella curva, la lega risulta non resistere molto bene nello stato attivo.

La regione di immunità è più estesa per i materiali elettrochimicamente più nobili e per i metalli aventi una più elevata sovratensione d'idrogeno. Si possono usare questi metalli anche come leganti per migliorare la resistenza dell'acciaio nello stato attivo.

- Zona di passività: a potenziali superiori la velocità di corrosione (proporzionale alla densità di corrente) mostra un decremento la lega o il metallo preso in considerazione è passivato, cioè risulta coperto da un film d'ossido che può proteggerlo dal proseguimento dell'azione corrosiva. Il potenziale di passivazione è variabile a seconda della composizione del materiale, per esempio aggiunte di Cr in lega col Fe modificano il potenziale di passivazione portandolo a valori più bassi fino anche a renderlo negativo. Purtroppo valori negativi del potenziale di passivazione non sono sempre sufficienti per ottenere autopassivazione dell'acciaio, come ad esempio nel caso di soluzioni acide. Infatti la seconda condizione necessaria per avere una lega autopassivante è che la specie che si riduce possa produrre una sufficiente densità di corrente durante la sua riduzione; questo si ha con un potenziale più positivo del potenziale di passivazione. Per avere una protezione migliore si vuole che la regione di passività sia la più estesa possibile: in questa zona, infatti, la velocità di corrosione rimane pressoché costante.
- Zona di transpassività: questa zona si presenta a potenziali estremamente elevati (alta concentrazione dell'ossidante o potere ossidante molto forte). Si osserva che in tale regione la velocità di corrosione ricomincia a crescere col crescere del potenziale d'elettrodo. Si possono quindi osservare fenomeni quali:
 - corrosione del metallo,
 - passivazione secondaria aumentando il potere ossidante,
 - evoluzione di ossigeno a potenziali particolarmente elevati.

1.5.3 Resistenza a corrosione generalizzata

Nello specifico, per quanto riguarda gli acciai inossidabili Duplex è possibile avere un comportamento distinto di ciascuna delle fasi. Lo spessore dello strato passivo può essere anche notevolmente differente e si può ottenere una dissoluzione preferenziale di una delle fasi. Questo può spiegarsi nel fatto che le reazioni anodiche e catodiche si svolgono sulle due fasi simultaneamente, ma con cinetiche differenti.

Ne consegue che una delle fasi avrà, rispetto all'altra, un comportamento anodico, in funzione delle condizioni elettrochimiche imposte dall'ambiente e delle differenti reazioni possibili sul metallo.

Nell'analisi della resistenza alla corrosione di questi acciai, si deve tenere conto della composizione chimica di ciascuna delle fasi, che a sua volta dipenderà dalla composizione chimica globale, e dai coefficienti di ripartizione di elementi alfa e gamma, e ovviamente dalle modifiche microstrutturali indotte da eventuali trattamenti termici.

I DSS presentano una vasta gamma di composizioni chimiche e ogni elemento ha una differente influenza sulla resistenza alla corrosione:

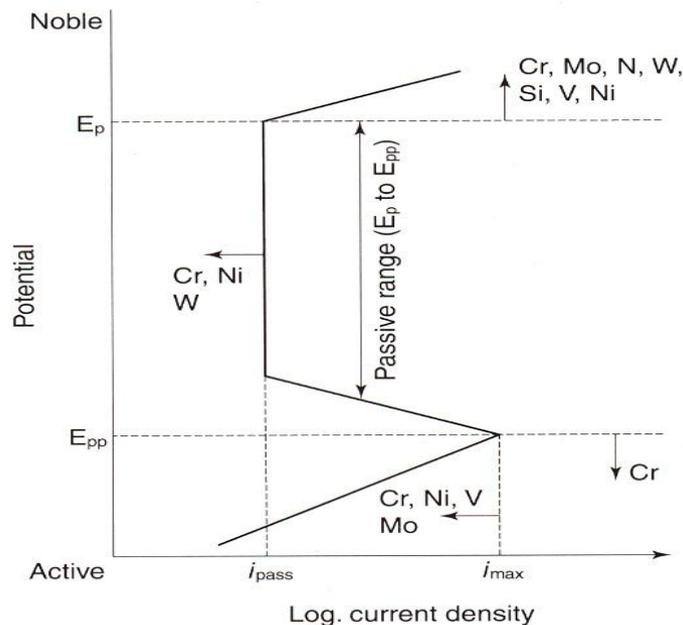


Fig 1.6: *Sommario degli effetti degli elementi di lega sulla curva di polarizzazione anodica*

- Cromo: è certamente l'elemento fondamentale per ottenere una elevata resistenza alla corrosione, ma risulta difficoltoso superare il 25%, soprattutto nel caso di presenza di Mo, in quanto la rapida formazione della fase σ implica una inaccettabile diminuzione della resistenza meccanica e alla corrosione;
- Nickel: elemento interessante per migliorare la resistenza alla corrosione sotto schermo, il suo tenore influenza notevolmente la frazione volumetrica delle fasi; considerando che il valore ottimale di ferrite per quanto riguarda sia la resistenza alla corrosione che le proprietà meccaniche dei DSS si aggira intorno al 50%, ne consegue che il valore ottimale di nickel oscilla fra il 5 e l'8%; per valori più elevati aumenta in maniera eccessiva il rischio della formazione di fase σ ;
- Molibdeno: l'aggiunta di questo elemento è efficace per limitare la corrosione per vaiolatura e sotto schermo. In pratica, in virtù del suo notevole potere alfaceno e dei rischi di precipitazione di fase σ , il suo tenore deve essere limitato al 3-4% .;
- Azoto: questo elemento, forte gammageno, ha un effetto favorevole sia sulle proprietà meccaniche che sulla resistenza alla corrosione per vaiolatura e sotto schermo;
- Rame: questo elemento incrementa la resistenza alla corrosione, con un favorevole effetto sulla vaiolatura e la corrosione sotto schermo.

1.5.4 Resistenza a corrosione localizzata

Considerando che la vaiolatura e la corrosione sotto schermo sono, in questi acciai, due tipologie di attacco localizzato spesso strettamente correlate, queste sono spesso analizzate contemporaneamente. L'effetto dei vari elementi di lega è legato alla ripartizione di questi nelle due fasi. Infatti, nei DSS l'austenite è meno resistente alla vaiolatura rispetto alla ferrite per il suo inferiore contenuto di Cr e di Mo. L'unico modo che si ha per incrementare la resistenza dell'austenite, e farla arrivare allo stesso livello della ferrite, consiste nell'aumentare il tenore di azoto. La resistenza dei DSS alla corrosione localizzata in ambienti contenenti cloruri dipenderà quindi dalla loro composizione e dalla presenza di punti deboli nello strato passivo, solitamente corrispondenti ad inclusioni (in particolare solfuri).

Numerosi tentativi sono stati effettuati per riassumere in un singolo parametro l'influenza dei principali elementi di lega, tentando così di caratterizzare la resistenza alla vaiolatura di un acciaio inossidabile. E' stato identificato il Pitting Resistance Equivalent (Number), PREN. La forma più utilizzata di PREN è la :

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + k \% \text{N}$$

dove k, per differenti autori, è compreso fra 10 e 30, con un valore più usato pari a 16. Questa relazione, di largo impiego nel caso degli acciai inossidabili austenitici, non permette una piena caratterizzazione della resistenza alla vaiolatura dei DSS per diversi motivi (azoto presente quasi esclusivamente nell'austenite; l'austenite che risulta essere la fase più sensibile alla vaiolatura; aggiunte di azoto che influenzano i coefficienti di ripartizione del Cr e del Mo). E' stata quindi proposta una forma leggermente modificata dell'espressione del PREN:

$$\text{PREW} = \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo} + 0,5 \% \text{W}) + 16 \% \text{N}$$

Per un dato ambiente clorurato, ogni acciaio inossidabile può essere caratterizzato con una temperatura al di sopra della quale la corrosione per vaiolatura si manifesta. Al di sotto di tale temperatura la vaiolatura non si manifesta, anche in tempi indefinitamente lunghi. Questa temperatura è definita come temperatura critica di pitting CPT ed è ottenibile tramite prove potenziocinetiche.

La CPT è un parametro che riesce a tenere conto anche della influenza della microstruttura, della ripartizione degli elementi nelle varie fasi, e, quindi, delle reali condizioni in cui si trova l'acciaio in esame. Un acciaio con un elevato valore nominale del PREN può essere caratterizzato da un basso valore della CPT nel caso in cui una delle fasi sia impoverita di Cr, Mo, W oppure N, ovvero, se il valore locale del PREN è, per qualche motivo, basso.

In ogni caso i DSS e, a maggior ragione i superduplex, offrono una resistenza alla vaiolatura decisamente più elevata rispetto agli acciai inossidabili austenitici.

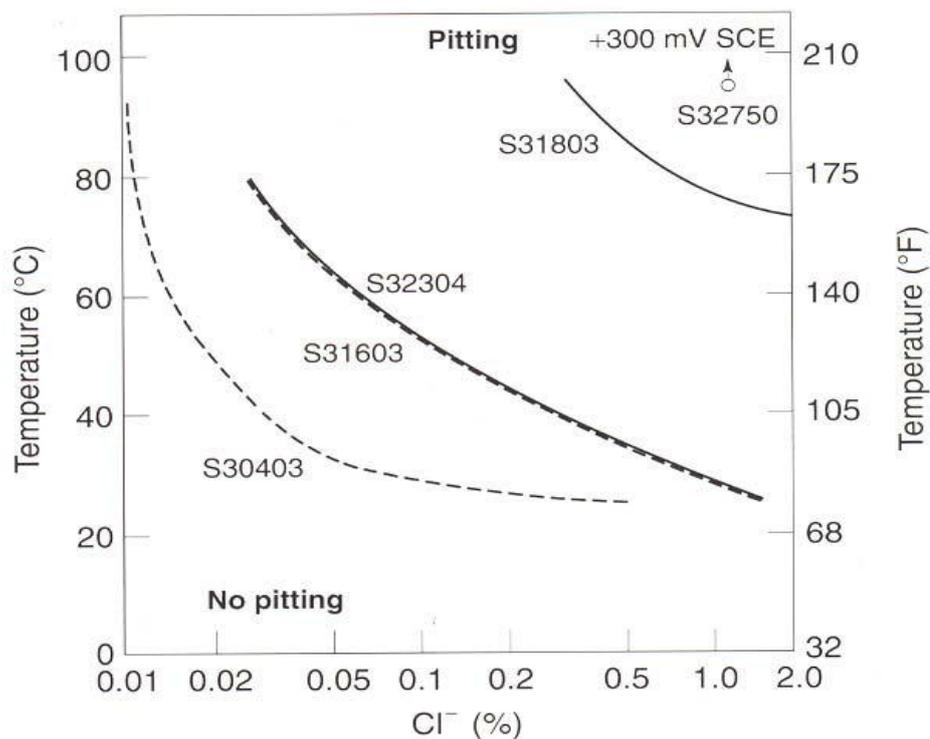


Figura 1.7: *evoluzione della CPT per differenti concentrazioni di NaCl a 300 mV/SCE (pH = 7). Acciai inossidabili austenitici (S30403 ed S31603) e DSS.*

Si riporta di seguito una tabella che espone l'effetto dei vari elementi alliganti sulla resistenza dei DSS alla vaiolatura e alla corrosione sotto schermo:

<i>ELEMENTO DI LEGA</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.
<i>MICROSTRUTTURA</i>	<i>EFFETTO</i>	<i>MOTIVAZIONE</i>	<i>LIMITI PRATICI</i>
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.

CAPITOLO 2

Procedura sperimentale

2.1 Materiale analizzato

Sono state testate diverse tipologie di acciai inossidabili duplex. I prodotti sono stati forniti dalle acciaierie Valbruna S.P.A e Outokumpu Stainless AB .

I campioni testati provengono da billette barre quadre, barre tonde e lamiere.

Sono stati deformati per laminazione al 50% e 85%.

L'acciaio DSS 2205 è stato testato anche sotto forma di filo.

Hanno subito trattamento di solubilizzazione alla temperatura di equilibrio e tempra in acqua

In tabella vengono riportate le composizioni degli acciai e da il loro stato:

Materiale	Stato	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W	PREN
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
2101	Lamiera 3mm	0.025	0.65	5.13	0.019	0.001	21.57	1.56	0.28	0.3	0.23	0	26
2304	Billetta	0.027	0.56	1.43	0.027	0.001	23.17	4.29	0.18	0.15	0.12	0	26
2404	Lamiera 2mm	0.022	0.33	2.83	0.021	0.004	24.41	3.34	1.54	0.42	0.25	0	33
2205	Barra 10mm	0.03	0.56	1.46	0.025	0.002	22.75	5.04	3.19	0	0.16	0	36
2205	Filo ricotto Ø6mm	0.015	0.38	1.63	0.03	0.002	22.34	4.73	3.32	0	0.17	0	36
2507	Barra 15mm	0,015	0,24	0,83	0,023	0,001	24,8	6,89	3,83	0,23	0,27	0	42
2507-Mo	Barra Ø12.5mm	0.023	0.58	0.02	0.028	0.002	0.028	5.5	1.37	0	0.08	0	31

Z100	Piatto 15mm	0.014	0.25	0.88	0.023	0.001	25.23	6.89	3.67	0.72	0.28	0.62	43
------	----------------	-------	------	------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	----

I campioni testati provengono da barre e tubi. Sono stati deformati al 50% e 85%. Alcuni campioni sono stati ottenuti da barre, altri da tubi. Alcuni sono stati testati anche in forma di lamina e il 2205 anche sotto forma di filo.

Il PREN è stato calcolato usando la formula:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3*(\%Mo + 0.5\%W) + 16 \%N$$

2.3 Preparazione dei campioni

Attraverso l'uso di una troncatrice meccanica si sono ricavati i campioni dalle barre laminate alle suddette deformazioni.

In seguito, per facilitarne la manipolazione, ogni campione è stato inglobato in resina termoindurente ad una temperatura di 160°C.

Una volta estratto il campione dall'inglobatrice si è passati ad una lucidatura meccanica con carte abrasive al SiC di granulometria decrescente (220, 320, 500, 1200). Dopo ciò la superficie è stata rifinita con l'utilizzo di panni Mol (6μ) e Pan (1μ).

2.4 Attacco chimico e osservazione al microscopio ottico

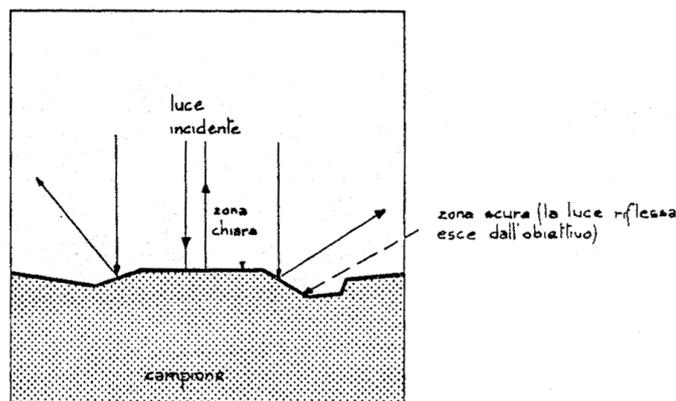
Per l'osservazione al microscopio ottico si sono utilizzati campioni precedentemente preparati. Per l'osservazione è necessario un attacco chimico che agisca preferenzialmente su una delle due fasi presenti, evidenziando così i bordi grano e conferendo il contrasto utile all'osservazione.

E' stato utilizzato il reagente Beraha, costituito da: 100ml di acqua deionizzata, 20ml di HCl concentrato e 1g di metabisolfito di K; tale soluzione ha la particolarità di corrodere la ferrite facendola quindi apparire di colore più scuro, mentre austenite e fasi χ e $\bar{\sigma}$ appaiono più chiare. L'attacco è stato eseguito ponendo qualche goccia di reagente sulla superficie del campione per un periodo compreso tra 5 e 10 secondi; permanenze troppo

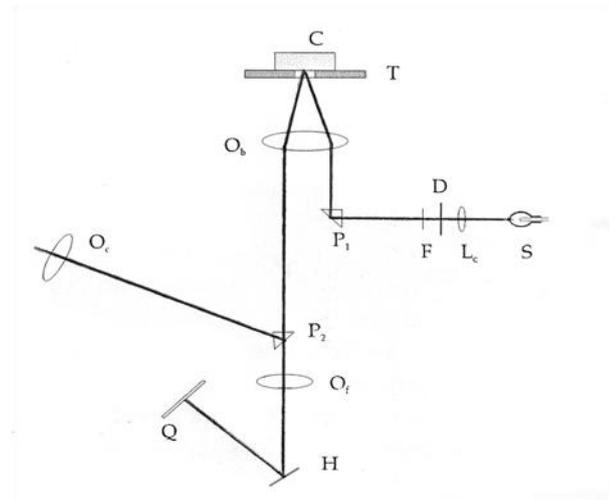
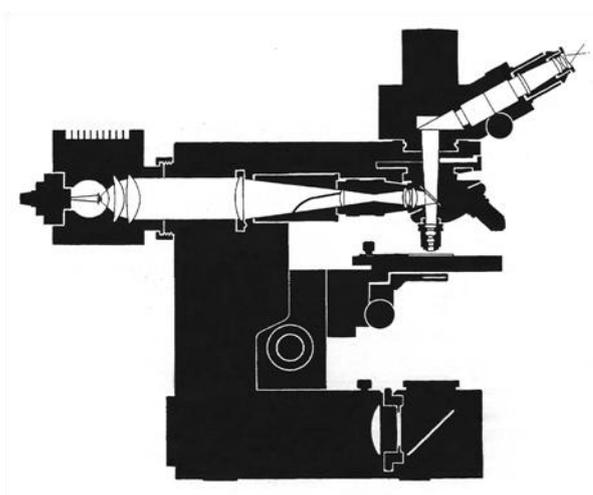
prolungate possono causare un'eccessiva corrosione della superficie, causando problematiche di messa a fuoco, mentre con un attacco troppo breve non si osserva un sufficiente contrasto tra le due fasi. Ogni singolo campione così preparato è stato osservato al microscopio ottico (Leica DMRE), e di ognuno sono state acquisite cinque foto a 500x, sulle quali si è poi eseguita l'analisi d'immagine.

2.4.1 Microscopio ottico e analisi di immagine

Nella maggior parte dei casi l'attacco chimico è indispensabile per l'analisi della microstruttura del campione. In questo modo la superficie attaccata non apparirà più completamente uniforme, ma presenterà alcune discontinuità; il fascio incidente ne sarà quindi deviato mostrando così alcune zone in ombra rispetto ad altre.



Si riporta lo schema di un microscopio ottico:



Nella figura di destra è rappresentato schematicamente il percorso della luce all' interno del microscopio: la lente condensatrice L_c concentra il fascio luminoso proveniente dalla sorgente S , questo viene poi diaframmato in D e reso monocromatico dal filtro F ; da qui il fascio viene poi deviato dal prisma P_1 e indirizzato, attraverso il sistema obiettivo O_b , alla superficie del campione; quest'ultima ne opera un'ulteriore deviazione, e passando nuovamente per O_b l'immagine risulta ingrandita e risolta. Il prisma P_2 dirige l'immagine verso l'oculare O_c dove subisce un ulteriore ingrandimento (osservazione diretta), oppure la indirizza verso l'obiettivo fotografico O_f , dove incontra uno specchio regolabile H che la dirige a Q , quadro di proiezione oppure lastra fotografica.. [8,9]

Le principali parti costituenti un microscopio ottico sono:

- **Sorgente di illuminazione:** le più utilizzate sono le lampade a filamento a bassa tensione, a vapori di mercurio, allo xeno ad alta intensità o ad arco con elettrodi di carbone.
- **Condensatore:** focalizza e regola la luce proveniente dalla sorgente S in direzione del campione.
- **Diaframmi:** sono due, di campo e di apertura, l' ultimo consente di variare intensità e angolo del cono di luce che arriva all' obiettivo.
- **Filtri:** assorbono alcune radiazioni dello spettro luminoso per aumentare il potere risolutivo lineare e ridurre le aberrazioni.
- **Obiettivi:** sistemi costituiti da lenti convergenti al fine di formare immagini reali.
- **Oculari:** sistema di lenti necessario per compiere un' osservazione diretta, rende all' incirca paralleli i raggi provenienti dall' obiettivo (per garantirne la visione de parte dell' osservatore), ingrandisce ulteriormente l' immagine e compensa alcune aberrazioni residue.

Se l' immagine ricavata dal microscopio ottico viene inviata ad un computer si possono ottenere fotografie del campione all' ingrandimento desiderato.

Da queste, grazie a tecniche di **analisi di immagine:**

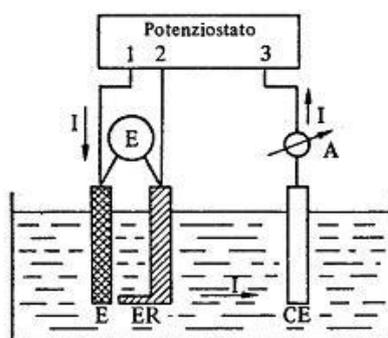
è una procedura delicata data la soggettività di scelta dell'operatore e i diversi parametri strumentali che possono influire sul risultato finale.

Le fasi dell'analisi sono:

- Acquisizione dell'immagini: grazie all'uso di una telecamera l'immagine analogica viene convertita in digitale.
- Conversione in una scala di grigi.

2.5 Prove di corrosione

2.5.1 Potenzio stato



Il potenziostato-galvanostato costituisce un'apparecchiatura necessaria nelle misure di sovratensione e polarizzazione.

Il potenziostato è un generatore di corrente a 3 morsetti a cui sono collegati tre elettrodi immersi in soluzione. Come schematizzato in figura sono presenti: l'elettrodo sotto esame (Working Electrode) indicato in figura con E, un contro-elettrodo (Counter Electrode) CE, ed un elettrodo di riferimento (Reference Electrode) ER. Quest'ultimo ha la funzione di creare nella cella un riferimento fisso per il potenziale, deve quindi essere impolarizzabile; per questo attraverso esso non scorre corrente; il contro-elettrodo ha esclusivamente il compito di chiudere il circuito. Tale costruzione permette di studiare solamente il processo elettrochimico, e relativa sovratensione, che si verificano all'elettrodo lavorante.

Per rilevare curve di polarizzazione potenziostatiche il potenziostato applica un valore prefissato di tensione tra E ed CE: a seguito dell'applicazione di ΔV il sistema elettrochimico varia rispetto alle condizioni iniziali, ma la d.d.p. viene mantenuta costante dall'elettronica dell'apparecchiatura;

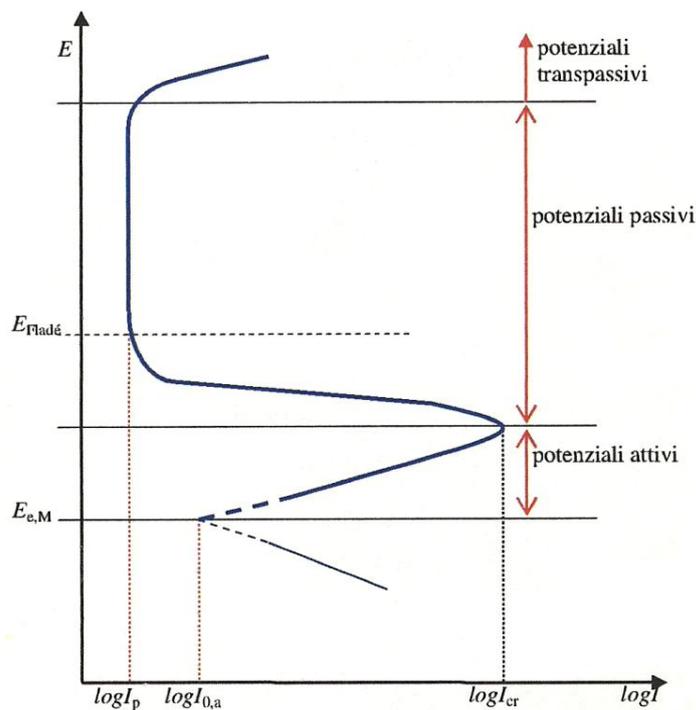
dopo aver atteso che il sistema giunga in condizioni stazionarie si rileva il valore della corrente che scorre tra E e CE.



Figura 2.1 : schema a blocchi di un potenziostato

Il potenziale V dell'elettrodo è confrontato con una tensione campione V_c grazie ad un apparato che fornisce un segnale proporzionale alla differenza $(V - V_c) = \Delta V$. Tale segnale, amplificato, è trasmesso ad un generatore di corrente comandato in tensione, il quale agisce sulla corrente I in modo da far variare V fino ad annullare il ΔV . Un amperometro in serie alla cella permette di leggere il valore di I per ogni valore imposto $V = V_c$ del potenziale dell'elettrodo. [12]

Grazie al potenziostato si possono ricavare le caratteristiche curve di polarizzazione del campione considerato, presentate schematicamente in Figura:



Considerando un metallo in ambiente corrosivo (in questo caso la soluzione elettrolitica in cui è immerso), per potenziali applicati abbastanza negativi, inferiori a $E_{e,M}$ (potenziale di libera corrosione) il materiale non subisce alcun processo di corrosione. Aumentando

tale potenziale inizia un processo di ossidazione del pezzo fino al raggiungimento di un valore massimo di corrente; tale zona è definita dei “potenziali attivi”. A seguito di un ulteriore aumento del potenziale è possibile riscontrare, in alcuni casi, una progressiva diminuzione della corrente di corrosione fino al raggiungimento di un valore costante. Ciò è dovuto all’azione dei cationi metallici M^{n+} che danno luogo alla formazione di precipitati che ricoprono la superficie del campione; se lo strato di precipitato formatosi è molto compatto impedisce l’ulteriore corrosione del metallo, mantenendo così valori di corrente costanti all’aumentare del potenziale applicato. Questo fenomeno è noto in campo corrosionistico come “passivazione”, l’intervallo dei potenziali coinvolto rappresenta la “zona dei potenziali passivi” (o “zona di passivazione”).

Il valore di tensione all’apice della curva di passivazione è il potenziale di transpassivazione (E_T) oltre il quale si ha la “zona dei potenziali transpassivi”; questa è caratterizzata da un rapido aumento della corrente di corrosione a causa della rottura dello strato passivo; il pezzo quindi ricomincia a corrodersi con velocità crescente.

2.5.2 Prove di corrosione con soluzione neutra e acida

Si è provveduto innanzitutto a preparare i campioni in modo da funzionare come elettrodi, ossia è stato necessario perforare la resina epossidica del rivestimento fino a raggiungere il metallo per poi rendere possibile il collegamento elettrico tramite filo di rame, il quale poi viene sigillato con colla a caldo. Il funzionamento del collegamento viene dunque testato tramite un voltmetro.

Le prove di corrosione sono state condotte in due soluzioni diverse:

- Soluzione neutra a pH7 di 35g/l di NaCl in acqua deionizzata a temperatura ambiente.
- Soluzione acida pH3 di 35g/l di NaCl in acqua deionizzata e 3 gocce di acido solforico concentrato H_2SO_4 a temperatura ambiente.

Entrambe le prove hanno previsto l’uso di un elettrodi di riferimento di Calomelano, un elettrodo ausiliario di Platino e elettrodo di studio costituito dal campione testato.

Dopo uno stato di stabilizzazione del potenziale di cella aperta della durata di circa 15 minuti è stata applicata una crescita di potenziale in direzione anodica di 1mV/s fino al raggiungimento di una corrente di densità di 1 mA/cm².

I dati ottenuti sono stati poi rielaborati; tenendo in considerazione l'area della superficie del campione a contatto con la soluzione, si sono costruiti i grafici relativi all'andamento del potenziale in funzione della densità di corrente (su scala logaritmica).

2.5.3 Prove di temperatura critica di Pitting CPT

La preparazione della strumentazione, dei campioni e delle soluzioni è stata effettuata seguendo la normativa **ASTM G150**:

Apparecchiatura

Secondo normativa gli strumenti devono rispettare alcuni vincoli:

- Potenziostato;
- Strumento per la misurazione del potenziale;
- Strumento per la misurazione della corrente;
- Strumento per il controllo della temperatura;
- strumento per la misurazione della temperatura;
- cella di prova;
- portacampioni;
- pontesalino;
- elettrodi.

Secondo normativa queste apparecchiature devono rispettare alcuni vincoli:

Potenziostato: deve essere in grado di applicare un potenziale costante entro 1 mV ad una densità di corrente di 10 mA/cm². Secondo normativa deve essere applicato un potenziale anodico di 700 mV versus SCE (25°C).

Strumento per la misura della corrente: deve essere in grado di misurare la corrente con un errore massimo di 5% del valore reale.

Le tipiche densità di corrente incontrate durante le prove CPT sono nel range di 1 A/cm² a 10 mA/cm².

Il potenziostato utilizzato svolgeva la triplice funzione di applicazione e misurazione del potenziale, e di misura della corrente

Strumento per il controllo della temperatura:

viene utilizzato un termostato in grado di riscaldare e raffreddare la soluzione di prova in un

range di temperatura che va da 0°C a circa 100°C. Deve inoltre garantire una rampa di riscaldamento stabile di 1 ° C / min .

Strumento per la misurazione della temperatura:

deve possedere una precisione di $\pm 0,4$ ° C.

Cella di prova:

Il campione sotto esame costituisce l'elettrodo di lavoro e viene posto all'interno della cella di polarizzazione insieme all'elettrodo ausiliario (Pt).

Una seconda cella, detta di riferimento contiene l'elettrodo di riferimento (calomelano).

Lo scambio elettronico tra le due celle è garantito da un ponte salino. Le due celle contengono una soluzione acquosa di NaCl 1M. La cella di riferimento si trova a temperatura ambiente. La cella di lavoro sarà sottoposta al riscaldamento previsto dalla procedura.

Portacampioni

Dal momento che può venire in contatto con la soluzione è necessario che sia costituito di materiale inerte. Deve inoltre possedere un design che assicuri che non verifichino fenomeni di corrosione interstiziale presso i punti di contatto con il campione.

Pontesalino

Garantisce il trasferimento elettronico tra la cella di polarizzazione e la cella di riferimento.

E' necessario assicurarsi che il ponte salino sia continuamente riempito con la soluzione di prova e sia libero da bolle d'aria .

Campioni

Inoltre la normativa prevede che i campioni presentino una superficie minima di 1 cm² esposta all'ambiente.

E' comunque importante sottolineare che una buona lucidatura è essenziale per evitare la formazione di punti di attacco preferenziale.

Inoltre la sigillatura del collegamento elettrico deve essere ermetica per evitare infiltrazioni che comprometterebbero la prova. Tuttavia sono stati riscontrati diversi problemi su questo fronte in quanto la sigillatura con colla non si è rivelata adeguata alla tipologia di portacampione utilizzato ed inoltre era inutilizzabile per test a medio-alta temperatura.

Perciò si è passato ad una stagnatura del collegamento sul campione, e dunque si è inglobato il tutto con un processo di inglobatura a freddo. Questo espediente si è rivelato il migliore per i test a bassa e media temperatura.

La resina tuttavia non era in grado di resistere ai test condotti per gli acciai altolegati che prevedevano il raggiungimento di temperature prossime ai 100°C.

Perciò si è optato per un collegamento tramite stagnatura ed un ricoprimento con vernice isolante e termicamente resistente.

Soluzione di prova

La normativa prevede l'utilizzo di una soluzione di acqua deionizzata e cloruro di sodio 1M, ossia vengono sciolti 58,45 g di NaCl in acqua purificata ad un volume totale di soluzione 1 L. La soluzione può essere costituita in massa e conservata per un mese a temperatura ambiente.

Procedura

Viene preparata la soluzione ed inserita nella cella di prova e di polarizzazione.

Il campione viene collegato al potenziostato e costituisce l'elettrodo di lavoro. Viene inserito all'interno della cella di polarizzazione insieme al contro elettrodo (elettrodo di Platino).

Questa cella verrà sottoposta al raffreddamento-riscaldamento grazie ad un ricircolo di acqua in un sistema a doppia camera. Il termostato utilizzato ha permesso, come specificato dalla normativa, una rampa di 1°C/min .

Nella cella il monitoraggio della temperatura è stato garantito da una sonda.

La cella di riferimento contiene l'elettrodo di riferimento in Calomelano e la soluzione ivi contenuta si trova a temperatura ambiente.

Viene assicurato lo scambio elettronico tra le due celle per mezzo di un ponte salino.

Si procede a raggiungere la temperatura di inizio prova tramite raffreddamento o riscaldamento e la si mantiene per un tempo necessario affinché il potenziale a cella aperta si stabilizzi.

Si procede così alla fase di riscaldamento secondo la rampa prevista di 1°C/min.

A partire dal potenziale di cella aperta si aumenta il potenziale con una velocità di 1 mV / s.

Durante la prova la temperatura viene continuamente registrata (la normativa prevede due registrazioni della temperatura ad ogni minuto) fino al raggiungimento della CPT che è evidenziata da un repentino aumento della corrente; in particolare la CPT viene definita

come quella temperatura in corrispondenza della quale la densità di corrente raggiunge i $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. [13]

Questo improvviso aumento di corrente, in prossimità del quale decorre E_b , è causato dall'insorgenza della transpassività o dalla formazione di pitting "stabile" (dove con stabile si intende che la corrente continua ad aumentare per più di un minuto, cioè è autoaccelerante).

E_b "cade" dallo stato transpassivo a quello attivo (pitting).

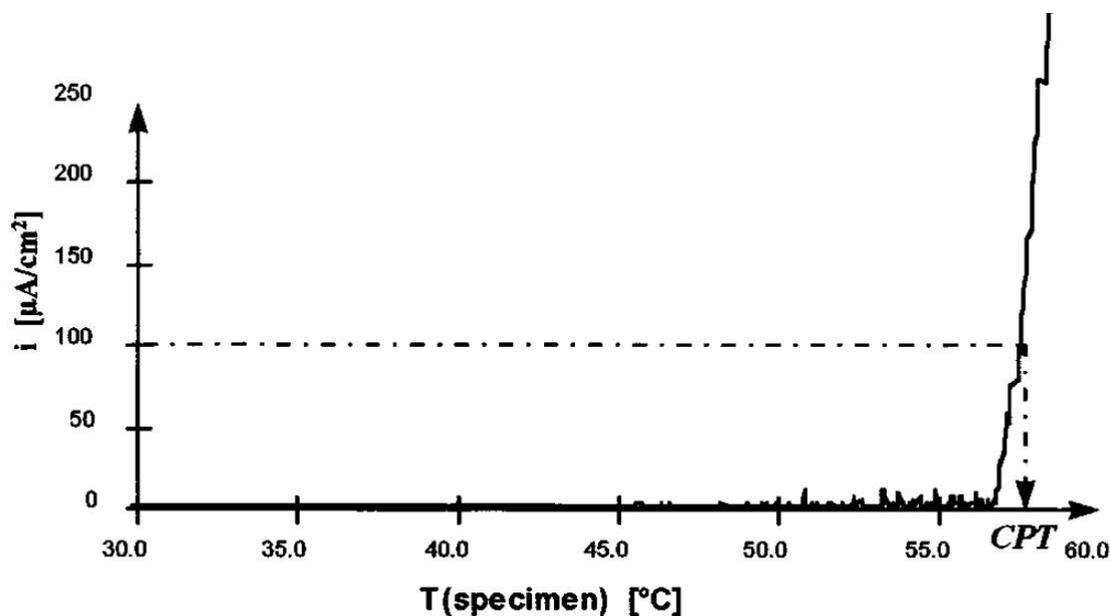
Si può così completare la prova e passare allo smontaggio dell'attrezzatura e ad una eventuale esamezione dei pits provocati.

Analisi dei dati

Dalla prova vengono ottenuti dei grafici che riportano l'andamento della corrente in funzione del tempo.

L'analisi prevede che questa corrente sia convertita in densità di corrente secondo la superficie del campione esposta all'ambiente, e che venga plottata in funzione della temperatura.

Un tipico grafico ottenibile:



CAPITOLO 3

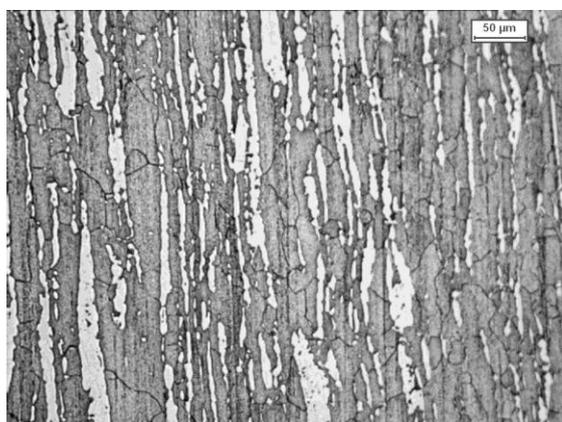
Analisi dei risultati

3.1 Microscopio ottico

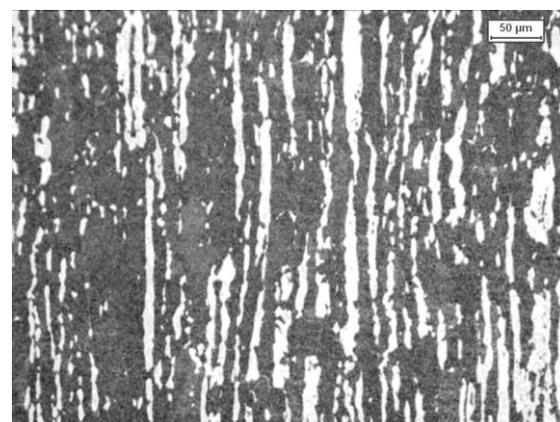
I campioni sono stati lucidati e attaccati con il reagente Beraha per ottenere un soddisfacente contrasto tra le due fasi oggetto di studio. Il reagente utilizzato attacca preferenzialmente la ferrite, facendola quindi apparire più scura rispetto all'austenite. Il grano cristallino nei provini analizzati appare più allungato all'aumentare dell'entità della deformazione. L'allungamento del grano si osserva lungo la direzione di laminazione del campione; ciò fa supporre una possibile anisotropia nelle caratteristiche meccaniche nelle due direzioni considerate.

Si nota inoltre come all'aumentare della deformazione la grana risulti maggiormente frammentata.

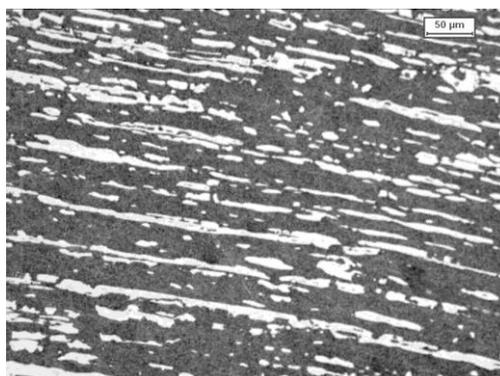
- **DSS 2101:**



2101 T_q



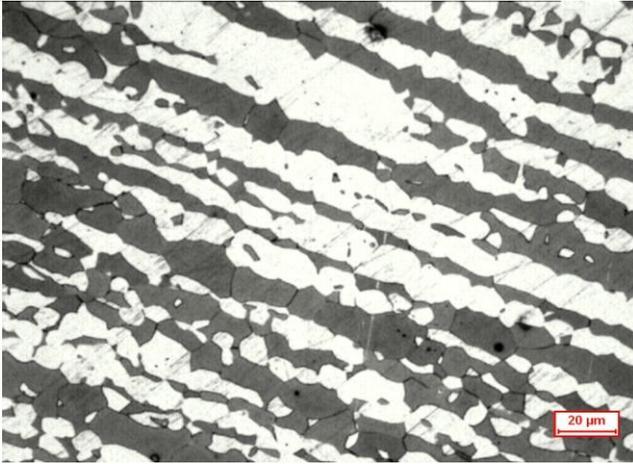
2101 50%



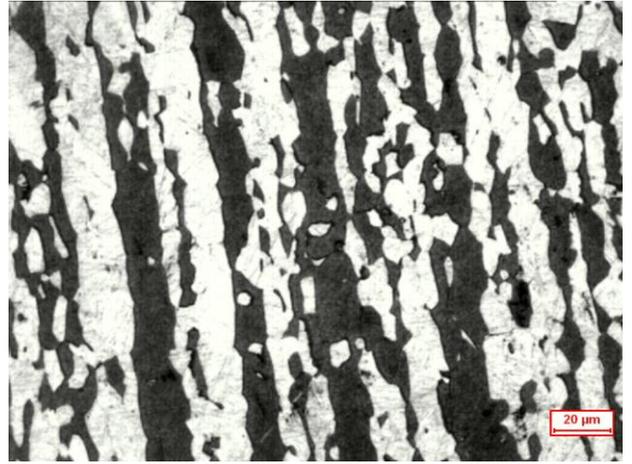
2101 85%

Figura 3.1: micrografie al microscopio ottico del provino 2101 tal quale, deformato al 50% e deformato al 85% in sezione longitudinale.

- DSS 2205



2205 TQ



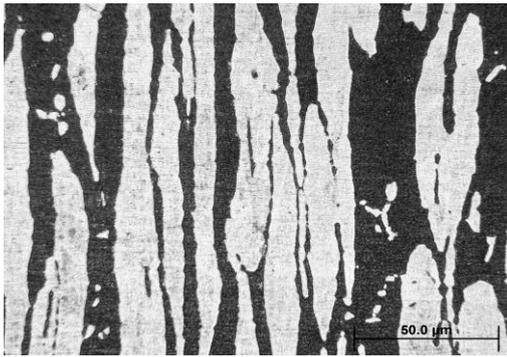
2205 50%



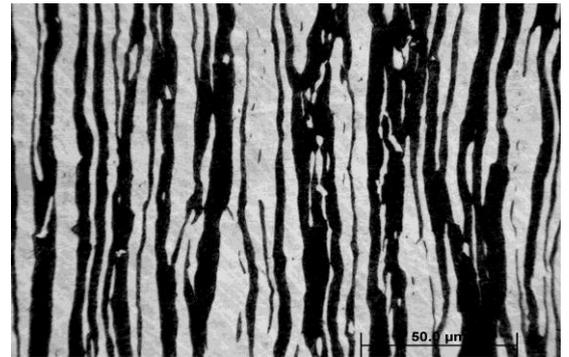
2205 85%

Figura 3.2: micrografie al microscopio ottico del provino 2205 tal quale, deformato al 50% e deformato al 85% in sezione longitudinale.

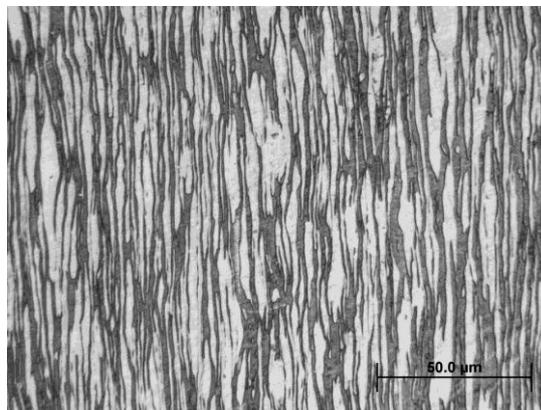
- DSS 2507



2507 TQ



2507 50%



2507 85%

Figura 3.3: micrografie al microscopio ottico del provino 2507 tal quale, deformato al 50% e deformato al 85% in sezione longitudinale.

3.2 Prove di corrosione

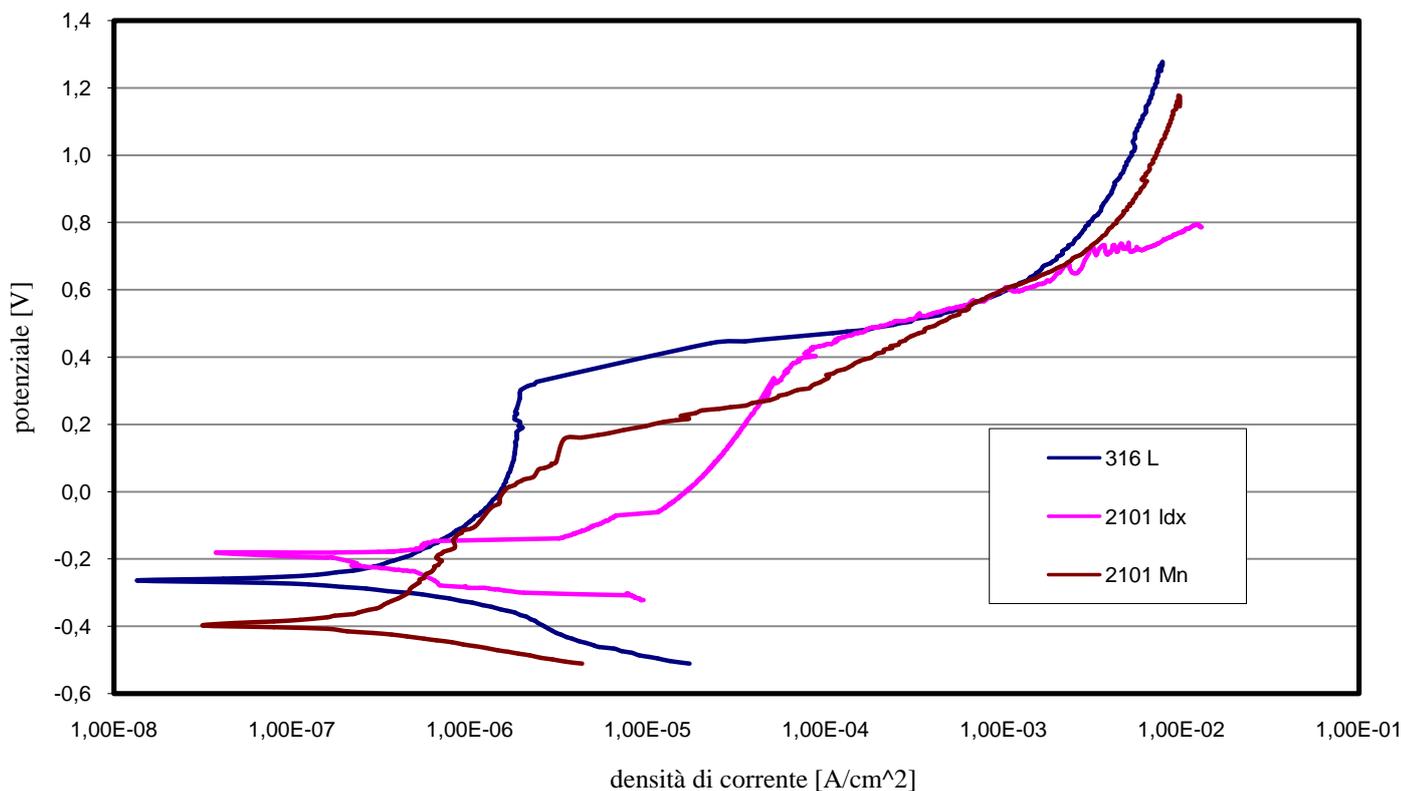
Le prove potenziometriche di polarizzazione anodica sono state effettuate su provini ricavati da sezioni longitudinali, con modalità precedentemente descritte al paragrafo 2.6.2. Da alcuni parametri ricavabili graficamente (richiamati al paragrafo 2.6.1) è possibile valutare le proprietà di resistenza a corrosione del materiale considerato: in particolare la resistenza 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.

3.2.1 Confronto dei campioni non deformati a pH3

Vengono confrontati i comportamenti dei vari acciai e raggruppati secondo le classi di appartenenza in termini di prestazioni. Si è fatto riferimento, per ogni acciaio, al Tal Quale ricavato dalla sezione longitudinale. Inoltre viene anche preso in considerazione un acciaio Austenitico AISI 316L.

La soluzione di prova è costituita da una soluzione acquosa con 35g/l di NaCl e acido solforico concentrato.

- **DSS 2101 lamiera, DSS 2101 al Manganese, AISI 316L**

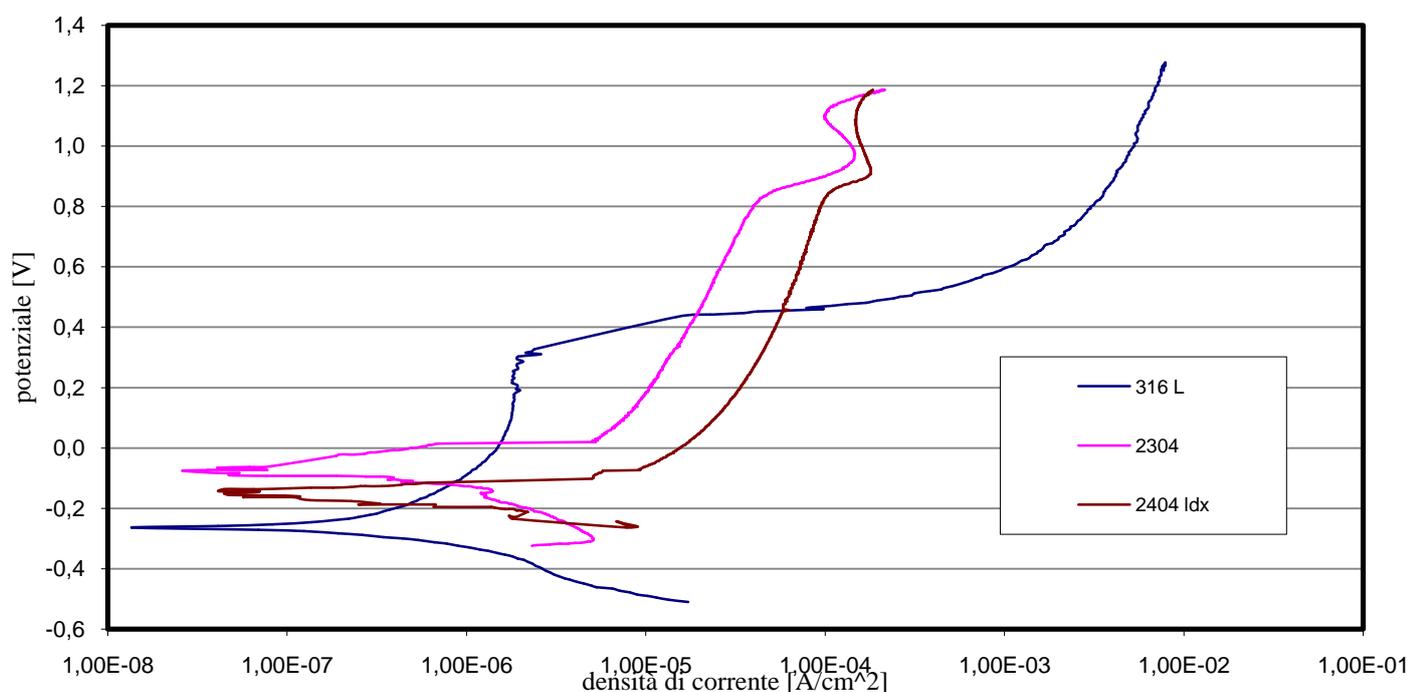


Dalle curve di polarizzazione si ottengono i seguenti dati:

	E_{corr}	I_{corr}	Et
2101 ldx	-0.24 V	$3.59 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.42 V
2101 Mn	-0.41 V	$1.58 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.15 V
316L	-0.27 V	$1.93 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.30 V

I valori di corrente di libera corrosione sono confrontabili per tutti i campioni. Solo la lamiera di 2101 presenta un valore leggermente più alto. Per quanto riguarda i potenziali di libera e di transpassività corrosione si nota che il 2101Mn è leggermente meno resistente.

- **DSS 2404 lamiera, DSS 2304, AISI 316L**



Dalle curve di polarizzazione si possono ottenere i seguenti dati:

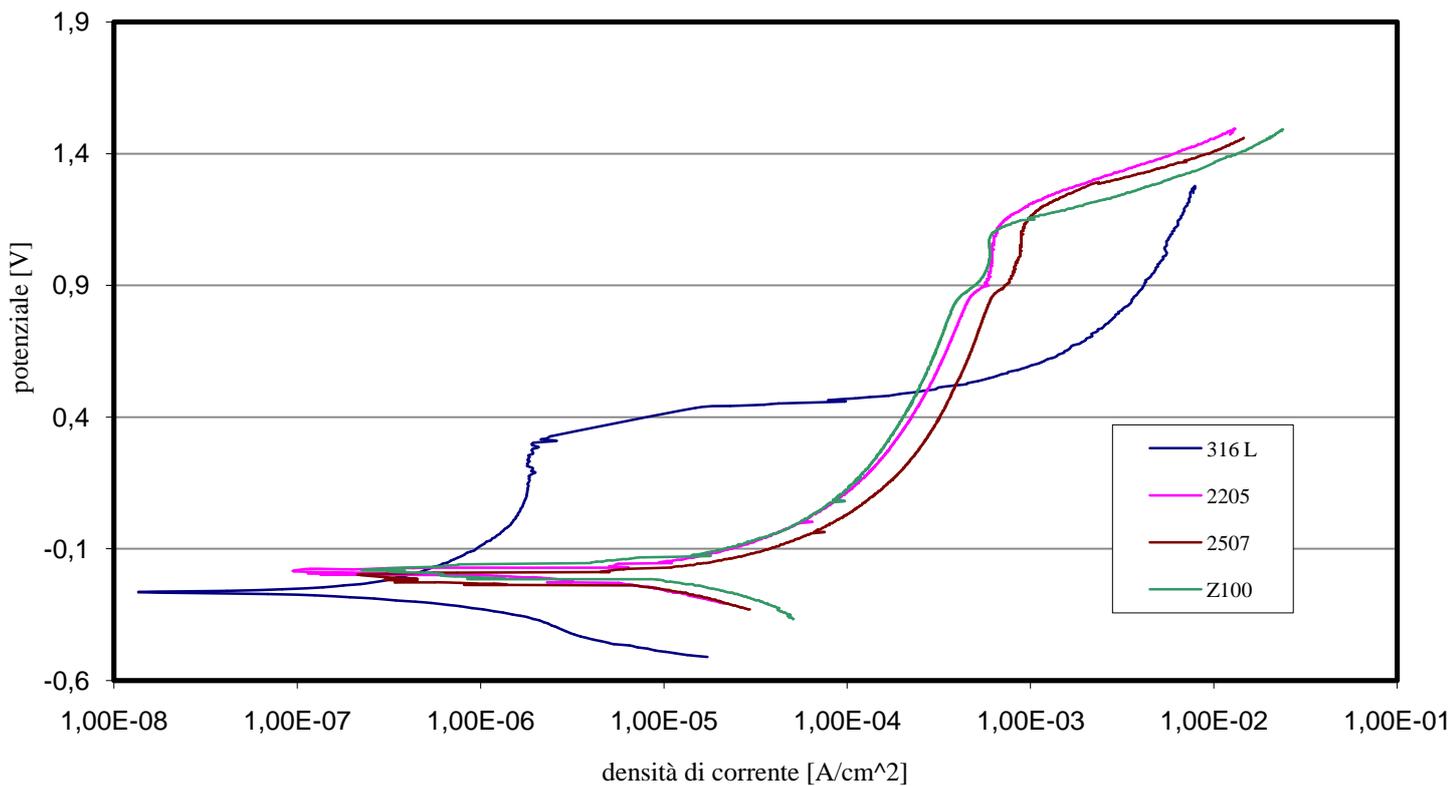
	E_{corr}	I_{corr}	Et
2404 ldx	-0.15 V	$2.2 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.82 V
2304	-0.09 V	$1.9 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.84 V
316L	-0.27 V	$1.93 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.30 V

Anche in questo caso le correnti di libera corrosione presentano valori abbastanza vicini.

Si nota invece che il DSS 2304 presenta un potenziale di libera corrosione migliore rispetto agli altri due campioni, comunque la differenza non è così marcata.

L'austenitico presenta un potenziale di transpassività chiaramente più basso rispetto ai due Duplex esaminati.

• **DSS 2205, DSS 2507, Zeron 100, AISI 316L**



Dalle curve di polarizzazione si possono ottenere i seguenti dati:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2205	-0.18 V	$2.13 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	1.13 V
2507	-0.21 V	$6.8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	1.13 V
Zeron100	-0.18 V	$8.33 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	1.1 V
316L	-0.27 V	$1.93 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.30 V

Anche solo osservando le curve si può notare come i tre duplex presentino risultati molto simili.

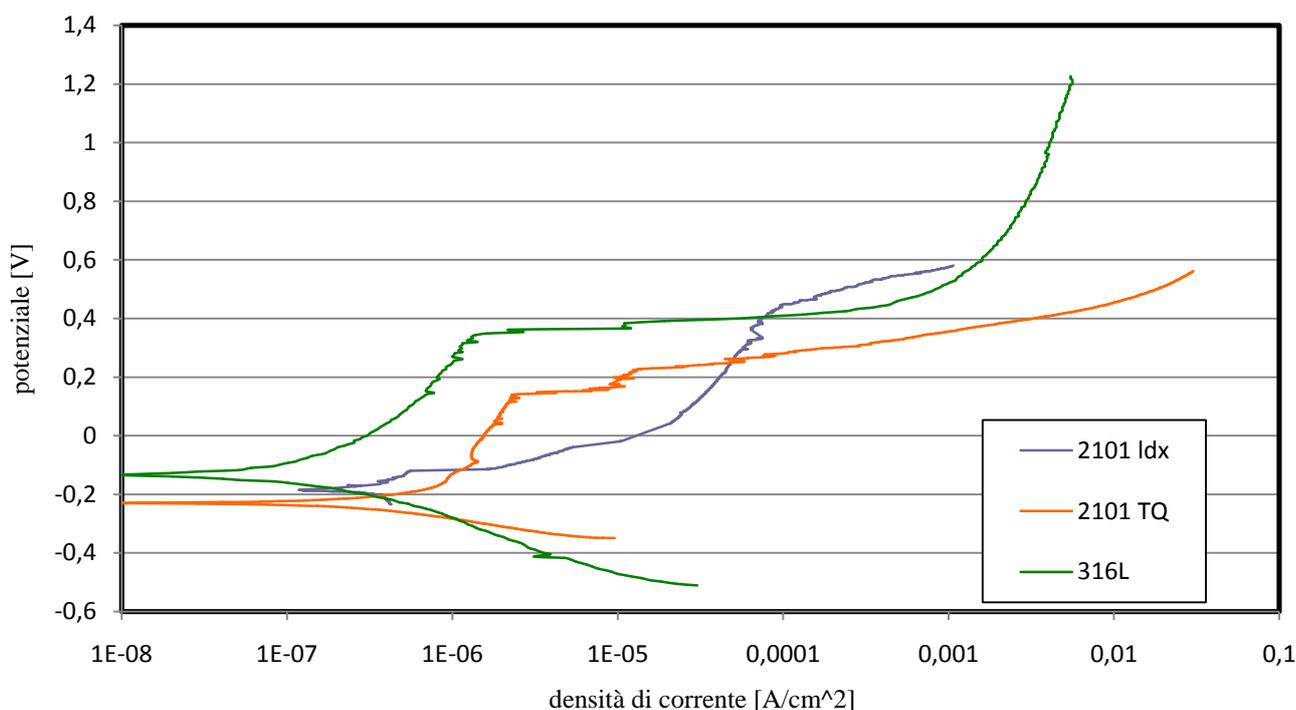
Il DSS 2205 presenta un valore peggiore di corrente di libera corrosione rispetto ai due altolegati e ciò è in accordo con le previsioni visto che 2507 e Zeron 100 presentano valori di PREN più elevati.

L'austenitico è inferiore ai duplex sia per potenziale di transpassività che per corrente di libera corrosione.

3.2.2 Confronto dei campioni non deformati a pH7

Come nella sezione precedente si confrontano le prestazioni dei vari campioni a seconda delle classi di appartenenza. In questo caso i test vengono condotti in una soluzione acquosa a pH neutro (acqua distillata e 35g/l di NaCl).

- **DSS 2101 lamiera, DSS 2101, AISI 316L.**

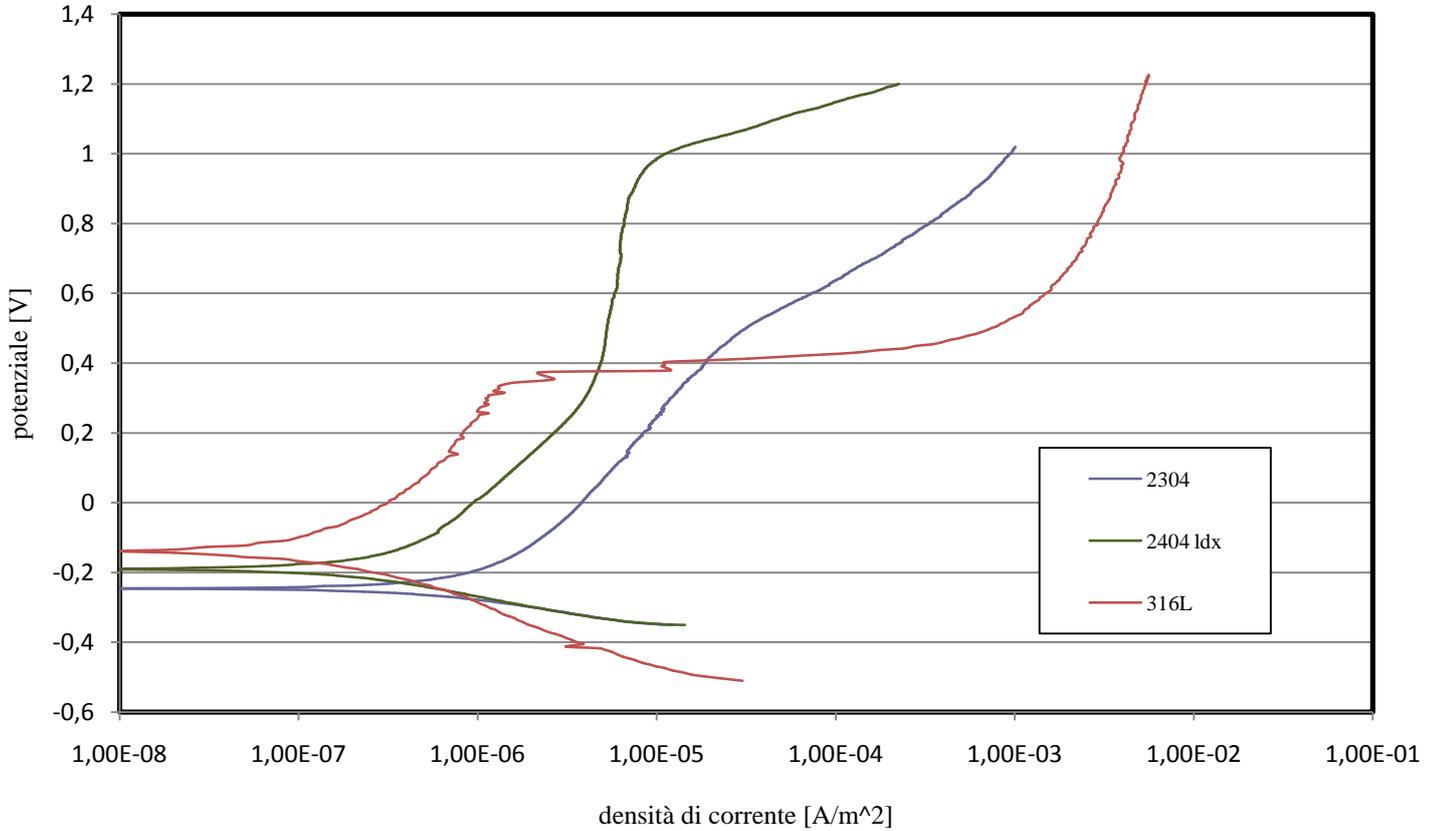


Dalle curve di polarizzazione si possono ottenere i seguenti dati:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2101	-0.23 V	$1.53 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.14 V
2101 ldx	-0.18 V	$2 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.3262 V
316L	-0.15 V	$1.53 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.3247 V

Lamiera di 2101 e acciaio austenitico presentano caratteristiche simili. Il tal quale di 2101 risulta leggermente inferiore per potenziale di libera corrosione e di transpassività.

- **DSS 2404 lamiera, DSS 2304, AISI 316L**

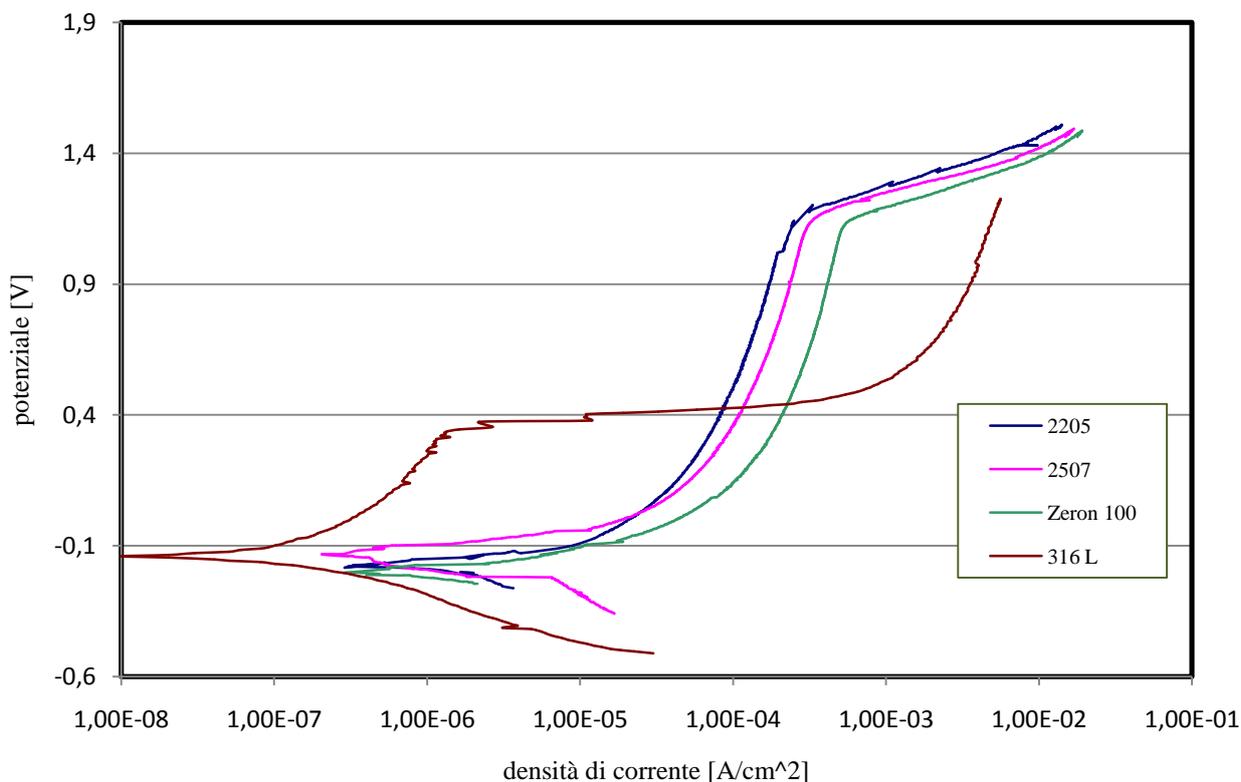


Dalle curve di polarizzazione si possono ottenere i seguenti dati:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2404 idx	-0.193V	$1.36 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.98 V
2304	-0.24 V	$1.52 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.49 V
316L	-0.15 V	$1.53 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.3247 V

I potenziali di libera corrosione dei due campioni duplex sono molto vicini, risulta leggermente migliore l'austenitico. Le correnti di corrosione sono confrontabili. La lamiera di 2404 eccelle per il valore di potenziale di transpassività

• **DSS 2205, DSS 2507, Zeron 100, AISI 316L**



Dalle curve di polarizzazione si possono ottenere i seguenti dati:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2205	-0.16 V	$1.10 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	1.1768 V
2507	-0.14 V	$1.61 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	1.1353 V
Zeron100	-0.20 V	$7.75 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	1.1255 V
316L	-0.15 V	$1.53 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.3247 V

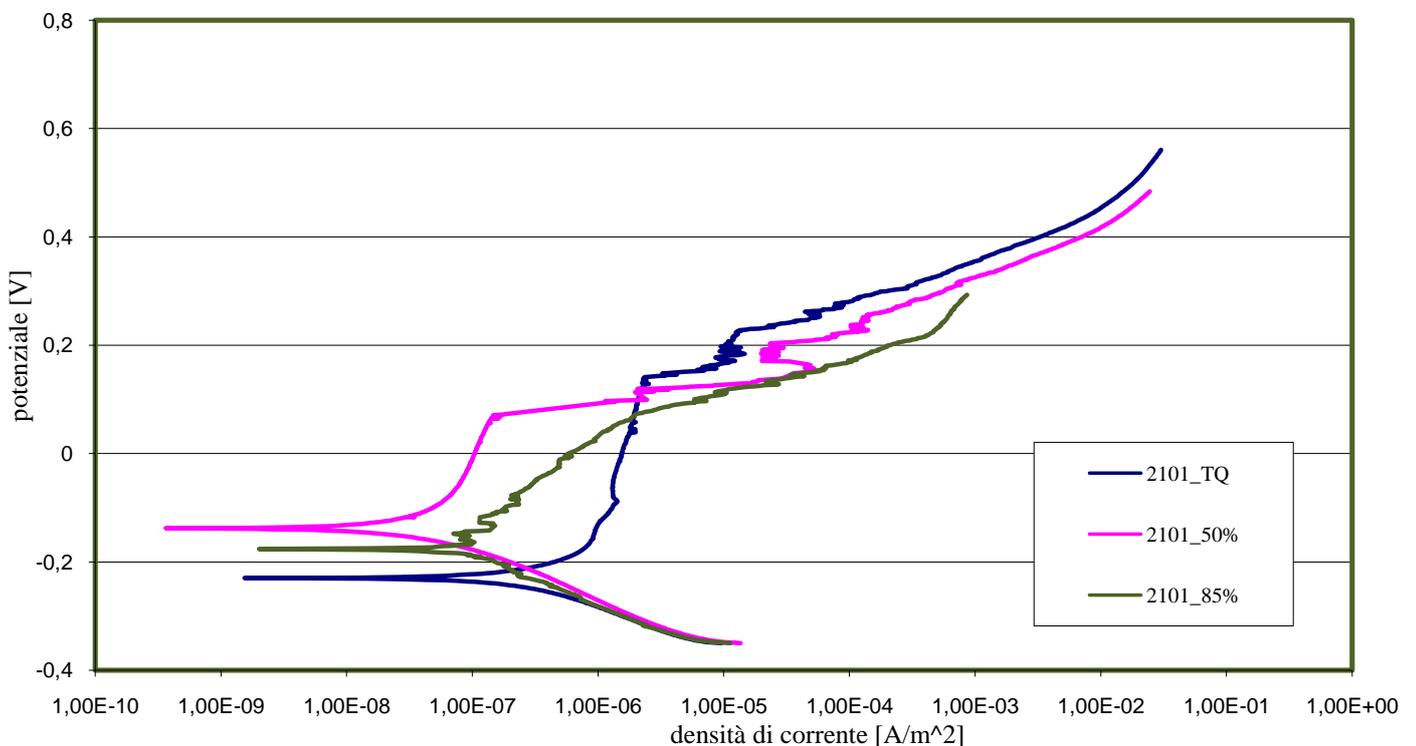
Analogamente per quanto rilevato dalle prove a pH3 anche in soluzione neutra i DSS mostrano un comportamento migliore rispetto all'austenitico evidenziano un potenziale di transpassività chiaramente più alto.

Correnti di corrosione e potenziali di libera corrosione risultano confrontabili.

3.2.3 Confronto dei deformati a ph7

Si è valutato il comportamento dell'acciaio a corrosione al variare della severità della laminazione subita. Sono state quindi raccolte diverse curve di polarizzazione per diversi gradi di deformazione : 0%, 50%, 85%, i risultati ottenuti sono osservabili dai grafici seguenti.

- **DSS 2101**



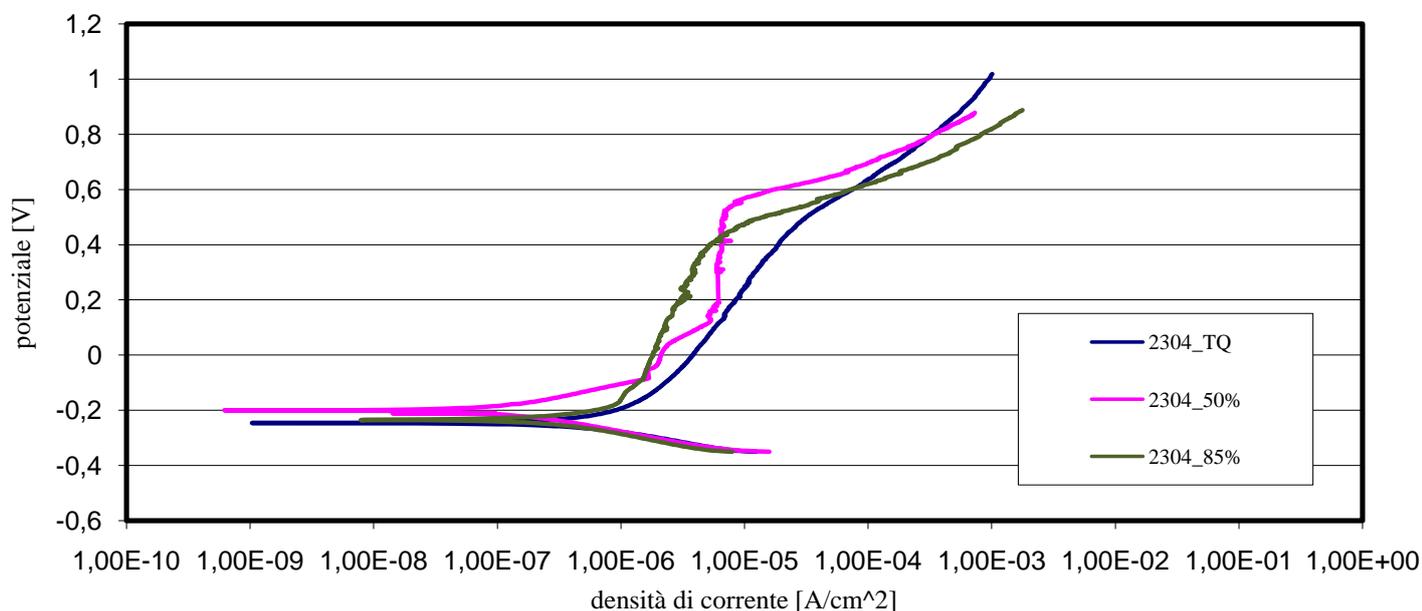
Si possono così ricavare i valori di:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2101 TQ	-0.24 V	$1.67 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	0.135 V
2101 50%	-0.15V	$1.84 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	0.069 V
2101 85%	-0.18 V	$5.5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	0.067 V

All'aumentare della deformazione si nota un peggioramento in tutti i valori rilevati, soprattutto se si considera il Tq e il deformato all'85%. Come previsto le caratteristiche

dei bassolegati risentono particolarmente della deformazione.

- **DSS 2304**

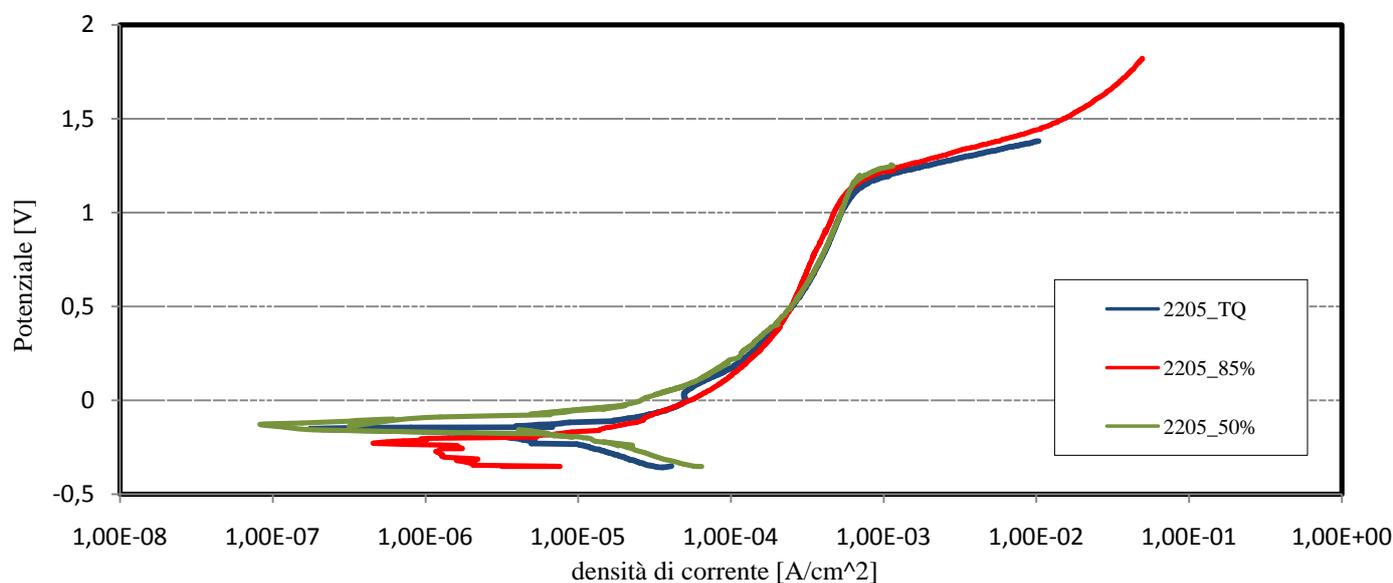


Si possono così ricavare i valori di:

	E corr	I corr	Et
2304 TQ	-0.26 V	$2.3 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.5 V
2304 50%	-0.21 V	$8.2 \cdot 10^{-8}$ A/cm ²	0.52 V
2304 85%	-0.25 V	$3.1 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	0.4 V

La deformazione non sembra inficiare particolarmente le prestazioni.

- **DSS 2205**

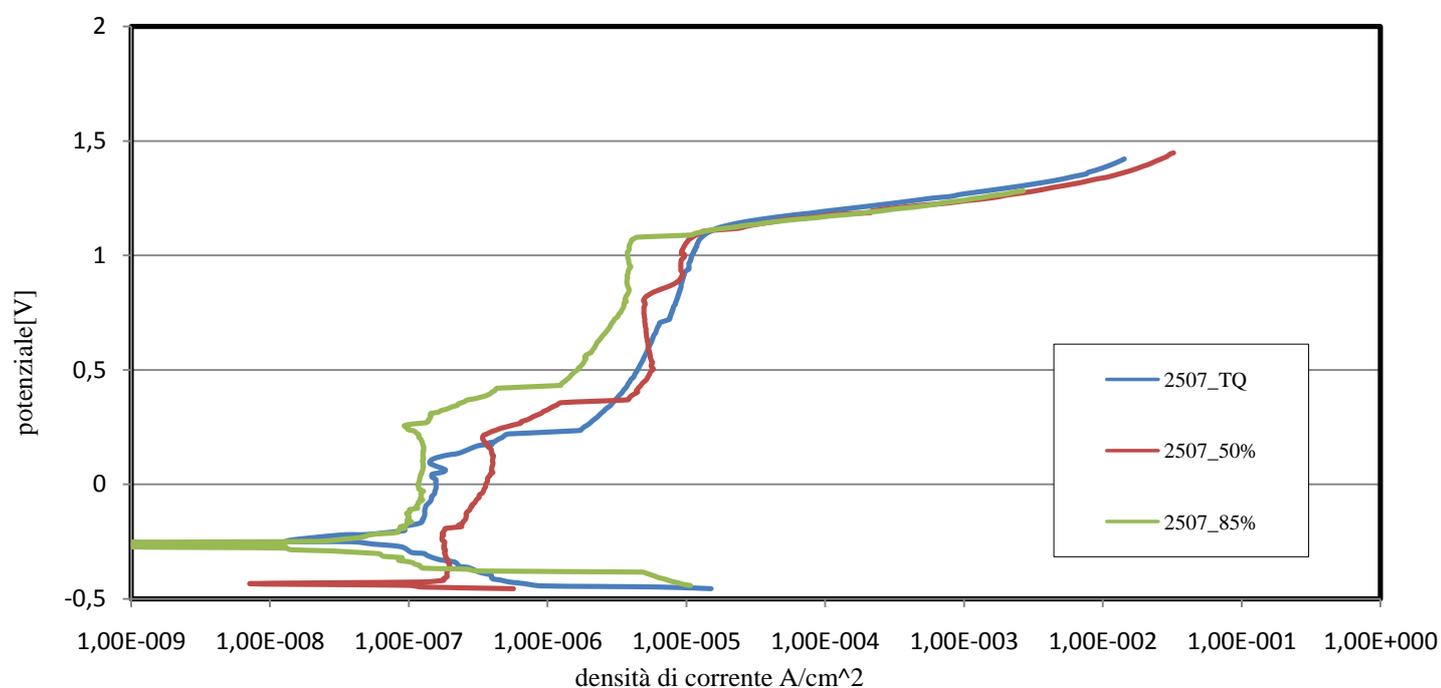


Si possono così ricavare i valori di:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2205TQ	-0.21 V	$5.2 \cdot 10^{-6}$ A/cm ²	1.2 V
2205 50%	-0.17 V	$4.7 \cdot 10^{-6}$ A/cm ²	1.12 V
2205 85%	-0.35 V	$7.2 \cdot 10^{-6}$ A/cm ²	1.14 V

Il campione deformato all'85% mostra un leggero peggioramento per potenziale e corrente di libera corrosione.

- **DSS 2507**



Si possono così ricavare i valori di:

	E_{corr}	I_{corr}	E_t
2507TQ	-0.27 V	$8.82 \cdot 10^{-8}$ A/cm ²	1.08 V
2507 50%	-0.45 V	$1.26 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	1.07 V
2507 85%	-0.28 V	$3.73 \cdot 10^{-8}$ A/cm ²	1.06 V

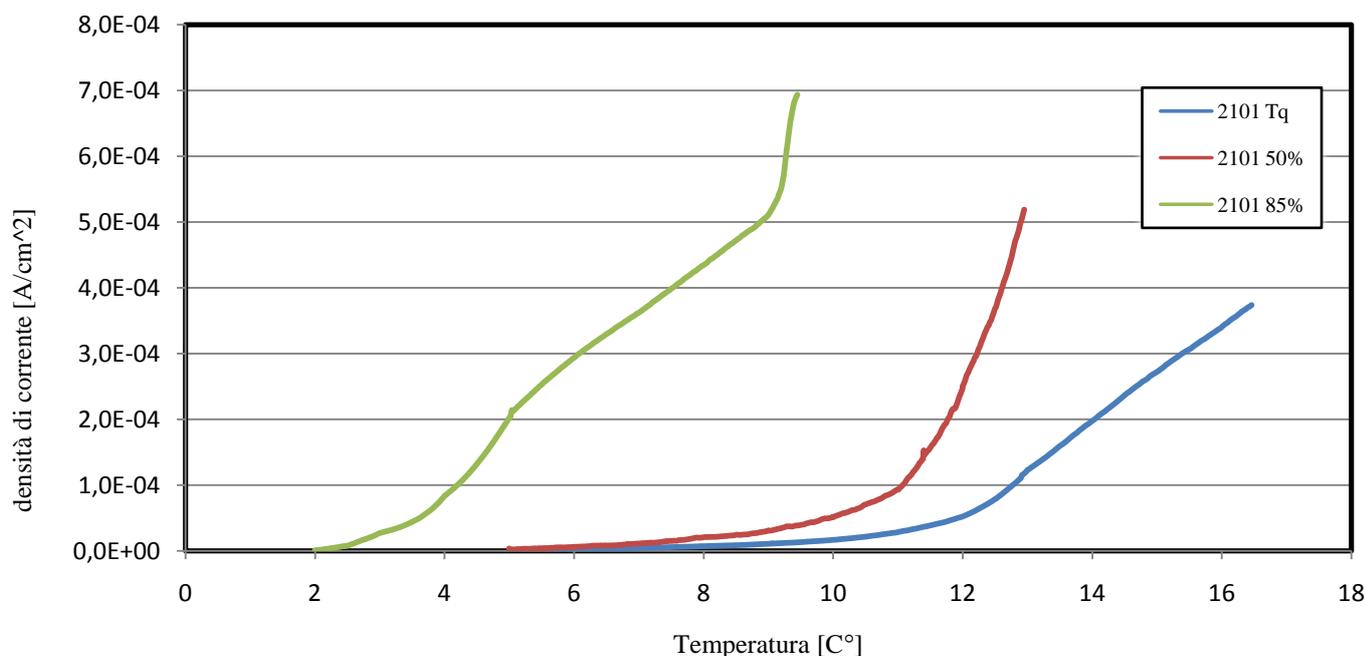
Si registra un leggero peggioramento per potenziale e corrente di libera corrosione nel campione deformato al 50%.

3.5 Prove di temperatura critica di pitting CPT

L'obiettivo è stato quello di valutare per diversi prodotti Duplex, dai bassolegati agli altolegati come la deformazione potesse influenzare la temperatura critica di pitting.

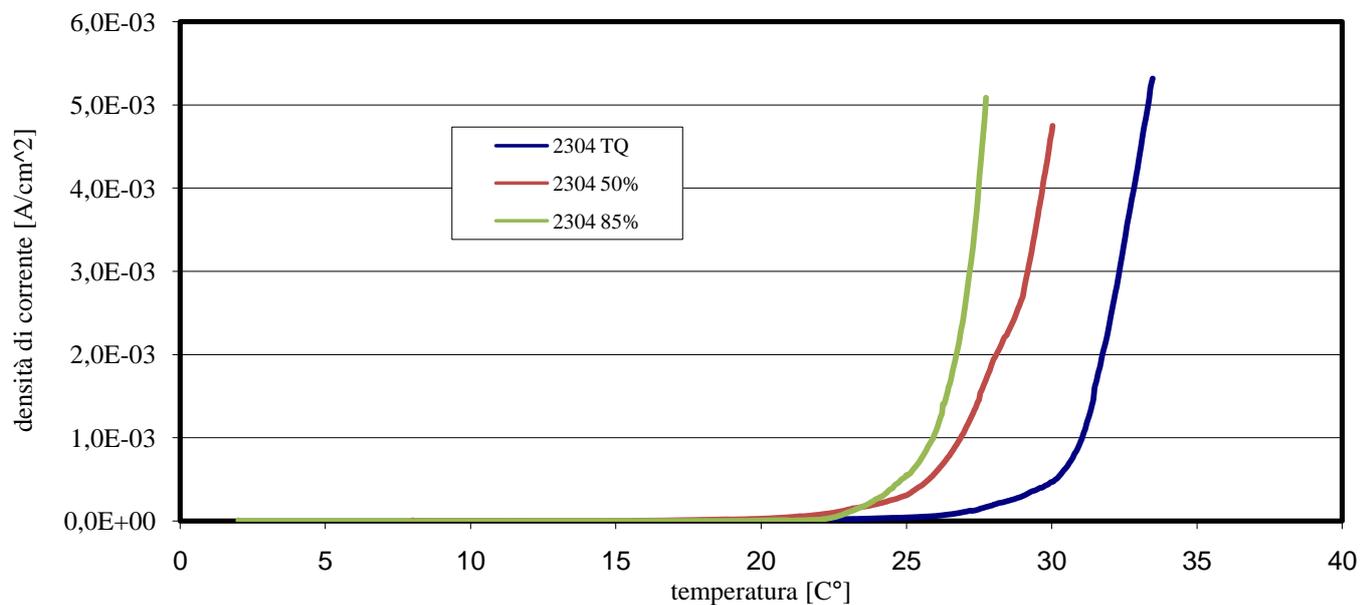
Le prove sono state condotte secondo quanto descritto nel paragrafo 2.6.3.

- **DSS 2101**



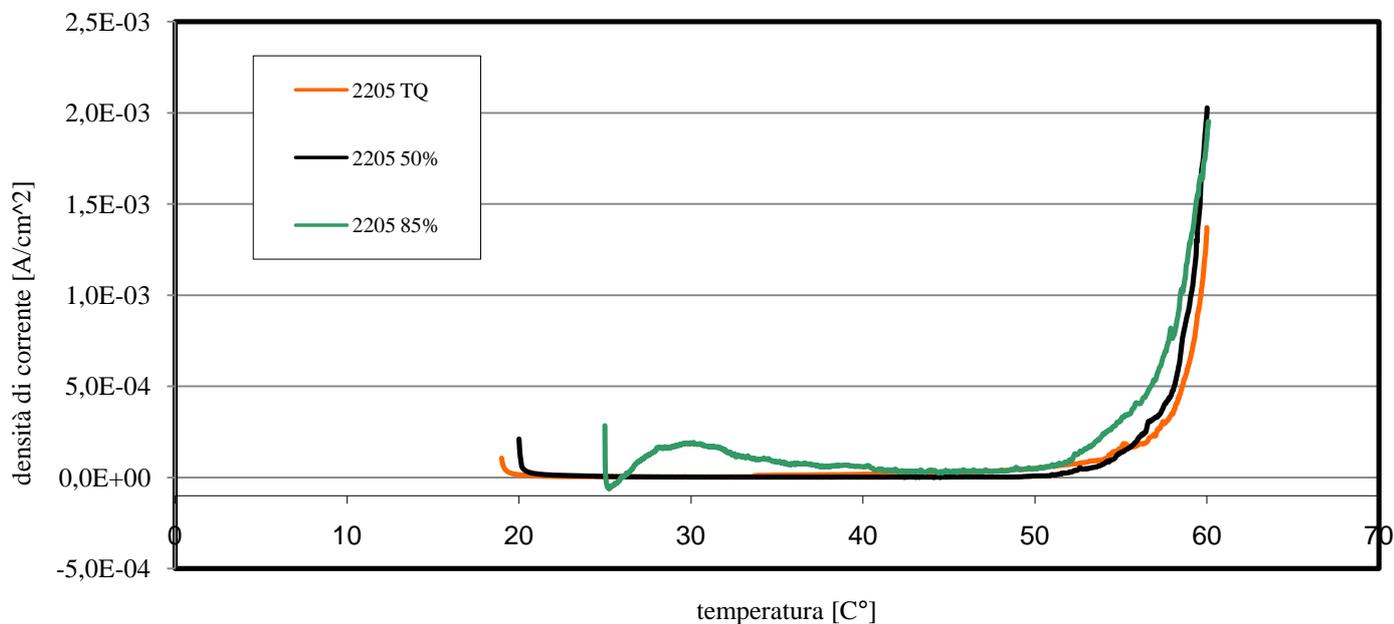
Si può facilmente notare come la CPT, per questo acciaio, risenta fortemente della deformazione.

- **DSS 2304**



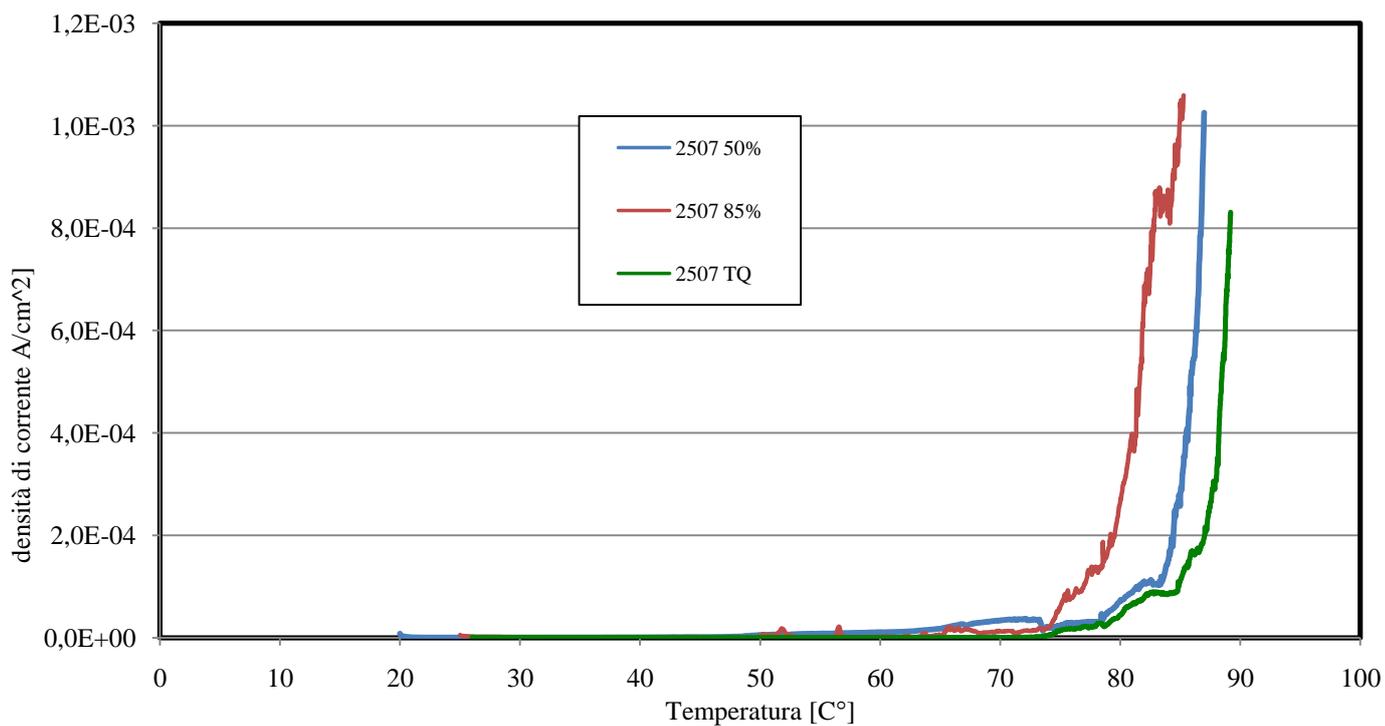
Il calo di prestazioni è meno evidente.

- **DSS 2205**



Nel caso del 2205 si può dire che la deformazione sia praticamente ininfluenza.

- **DSS 2507**



Il 2507 presenta un leggero calo solo alle temperature più elevate.

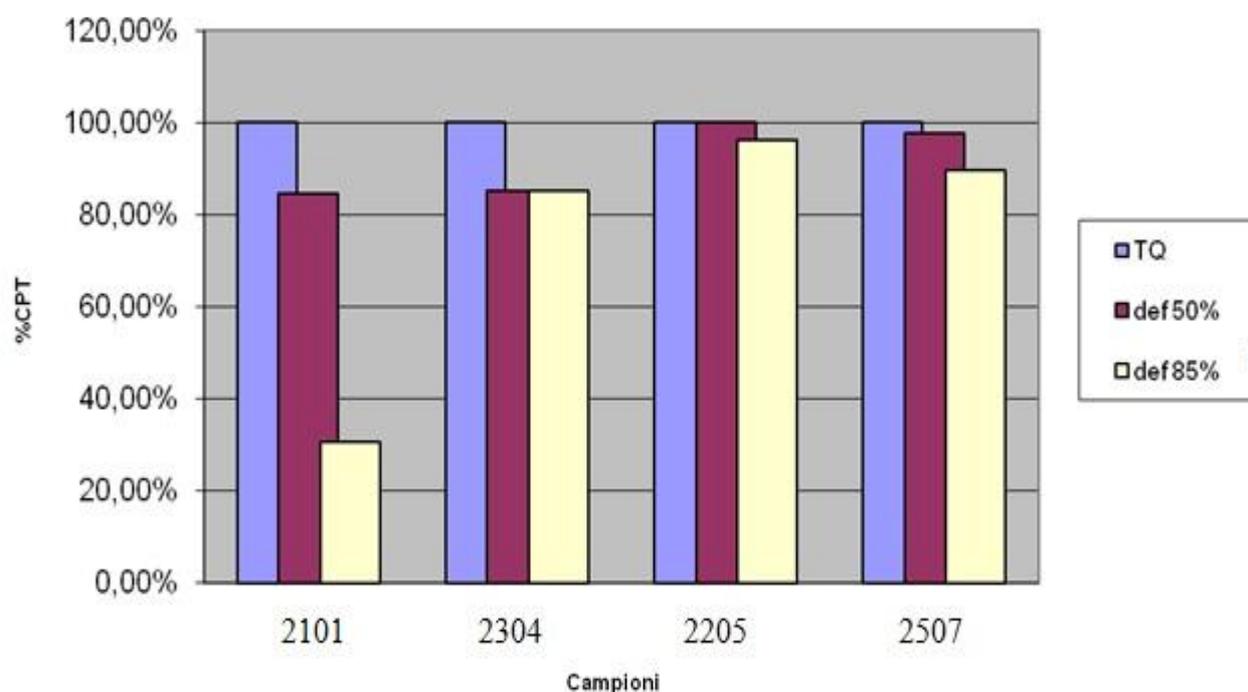
Si riportano le CPT ottenute per i diversi campioni.

	CPT TQ	CPT def50%	CPT def85%
2101	13	11	4
2304	27	23	23
2205	54	54	52
2507	85	83	77

Per ogni campione si è calcolata la variazione di Temperatura percentuale:

	CPT TQ	CPT def50%	CPT def85%
2101	100%	84.61%	30.77%
2304	100%	85.19%	85.19%
2205	100%	100%	96.3%
2507	100%	97.65%	89.61%

Si riassumono in grafico i valori di variazione di temperatura relativa $(T_0 - T)/T_0$:



CONCLUSIONI

Il pitting è un fenomeno caratteristico di quei materiali metallici che sono esposti ad ambienti debolmente ossidanti contenenti ioni specifici e, nei casi esaminati, che presentano una transizione

attivo-passiva. Il pitting avviene quando l'intervento di ioni specifici, in questo caso Cl^- , porta alla distruzione del film passivo. La loro azione specifica si traduce nella riduzione del campo di stabilità dei potenziali passivi, e nell'aumento della corrente di libera corrosione.

Si sono valutate le caratteristiche di vari prodotti duplex in soluzioni a ph neutro ed acido che emulassero queste condizioni.

E' necessario affermare che l'ambiente acido sfavorisce la corrosione localizzata e favorisce la generalizzata. Infatti le condizioni ottimali per l'attacco localizzato sono un $E_{O_2} = 0.4V$ mentre in ambiente acido $E_{O_2} \cong 0.8V$.

- prove di corrosione ph3

Per quanto riguarda i bassolegati si sconsiglia l'utilizzo del 2101Mn ; data la scarsa stabilità del campo passivazione, non sembra adeguato l'utilizzo in ambienti fortemente clorurati.

La lamiera di 2101 presenta caratteristiche molto vicine all'austenitico AISI 316L, e il costo inferiore lo rende una valida alternativa.

Passando ai "mediamente legati" 2404 e 2304 le prestazioni aumentano ulteriormente e ciò gli rende un'alternativa definitivamente migliore all'austenitico, anche dal punto di vista economico, per le condizioni applicate.

Gli altolegati 2507, Zeron 100 e 2205 rappresentano il punto di riferimento prestazionale in queste condizioni.

- prove di corrosione ph7

Dalle prove viene confermato il fatto che il PREN sia un ottimo indicatore della resistenza a corrosione. Infatti risulta evidente come all'aumentare del suddetto le caratteristiche migliorino.

Dal confronto con il prodotto austenitico i Duplex ne escono vincitori.

- Confronto tra i deformati.

Si è a conoscenza del fatto che la deformazione a freddo possa causare la trasformazione martensitica. Dai risultati ottenuti sembra che la deformazione non influenzi le caratteristiche dell'acciaio 2304, 2205 e 2507.

Inoltre le micrografie al microscopio ottico non sembrano rivelare la presenza di martensite.

Caso diverso è quello del bassolegato 2101. Si registra infatti un peggioramento all'aumentare della deformazione.

- Prove di temperatura critica di pitting CPT

Dalle prove condotte non si riscontrano particolari cali per 2205.

Il peggioramento del 2507 è fittizio, cioè è generato dalla geometria del campione e non dalle proprietà del materiale. Il provino Tal Quale a disposizione infatti presentava una superficie inferiore a 1 cm^2 mentre tutte le altre prove hanno visto coinvolti campioni con aree sempre superiori.

Il 2304 presenta un calo più marcato alla deformazione intermedia ma all'aumentare della stessa non si registra un ulteriore peggioramento.

Il bassolegato 2101 conferma invece la sua "debolezza". Si registra un calo evidente sin dalla deformazione del 50% e un grave peggioramento alla deformazione dell'85%.

I motivi riconducibili a questo comportamento sono essenzialmente gli stessi delle prove di corrosione a pH7; è molto probabile che la deformazione provochi la trasformazione martensitica.

A deformazioni così elevate la sola martensite presente è la α' .

Il 2101 testato presenta una composizione sbilanciata in quanto mostra un contenuto del 75% in ferrite e del 25% in austenite.

Poiché per ogni acciaio inox austenitico è possibile trovare un ferritico di pari resistenza a corrosione è probabile che sia questo sbilanciamento a concorrere nell'abbassare le prestazioni.

La forza dei duplex nei confronti della corrosione localizzata è proprio l'ottenimento di una una precisa composizione chimica e dal bilancio tra le due fasi, che nel caso del 2101 non avviene. Inoltre l'austenite è meno resistente alla vaiolatura rispetto alla ferrite per il suo inferiore contenuto di Cr e di Mo. L'unico modo che si ha per incrementare la resistenza dell'austenite, e farla arrivare allo stesso livello della ferrite, consiste nell'aumentare il tenore di azoto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*, Zanichelli, 2004
- [2] A. Tiziani, F. Bonollo, *Acciai Inossidabili Innovativi*, seminario di informazione e aggiornamento, Vicenza 22 ottobre 1998
- [3] ASM Metals Handbook vol. 6, *Welding Brazing and Soldering*, 1993
- [5] E. Ramous, *Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*, DIMEG-Università di Padova, 2003
- [6] M. Boniardi, F. D'Errico, C. Mapelli, *Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici*, Dipartimento di Meccanica Politecnico di Milano.
- [7] F. Iacovello , *La resistenza a corrosione degli acciai duplex*, AIM, Milano 19 marzo 2003.
- [8] Slide del corso “*Caratterizzazione dei materiali*”, 2009-2010.

[9] W. Nicodemi, *Metallurgia principi generali*, Zanichelli, 2004.

[10] R. Montanari, *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali*, AIM, 2005.

[12] Dispensa del corso “*Principi di corrosione elettrochimica*”.

[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.