



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Triennale

**STUDIO METALLOGRAFICO DI SALDATURE IN DUPLEX:
REALIZZAZIONE DI UN SOFTWARE PER L'ANALISI D'IMMAGINE**

Relatore: Dott.ssa Irene CALLIARI

Laureando: Roberto MARCHETTO

Anno Accademico 2010-2011

Indice

1	ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX	pag. 1
1.1	Introduzione	pag. 1
1.2	Classificazione	pag. 1
1.3	Caratteristiche generali	pag. 2
1.4	Microstruttura	pag. 3
1.5	Metallurgia Fisica	pag. 4
1.5.1	Composizione Chimica	pag. 4
1.5.2	Effetti degli elementi in lega	pag. 7
1.6	Proprietà meccaniche	pag. 9
1.7	Resistenza alla corrosione	pag. 9
1.7.1	Resistenza alla corrosione generalizzata	pag. 9
1.7.2	Resistenza alla corrosione localizzata	pag. 10
1.8	La precipitazione di Fasi Secondarie	pag. 11
1.8.1	Fase σ	pag. 13
1.8.2	Fase χ	pag. 14
1.8.3	Austenite Secondaria γ_2	pag. 14
1.8.4	Carburi	pag. 15
1.8.5	Nitruri di cromo	pag. 15
1.8.6	Fase α'	pag. 16
1.8.7	Altre fasi	pag. 16
1.8.8	Effetti delle Fasi Secondarie	pag. 17
1.8.9	Considerazioni finali	pag. 18
1.9	Trattamenti Termici: la Solubilizzazione	pag. 19
1.10	Saldatura dei Duplex	pag. 20
1.10.1	Aspetti Metallurgici e Saldabilità	pag. 20
1.10.2	Tecnologie di Saldatura	pag. 22
1.10.3	Il metallo d'apporto	pag. 24
1.10.4	Preparazione dei lembi	pag. 25
1.10.5	Trattamenti Pre- e Post-saldatura	pag. 25

2	STUDIO METALLOGRAFICO DI SALDATURE IN DUPLEX: REALIZZAZIONE DI UN SOFTWARE PER L'ANALISI D'IMMAGINE	pag. 26
2.1	Scopo della tesi	pag. 26
2.2	Preparazione del Campione	pag. 26
2.3	Osservazione al Microscopio Ottico	pag. 27
2.4	Determinazione del Contenuto di Ferrite	pag. 27
2.4.1	Norma ASTM E562 – 08	pag. 28
2.4.2	Analisi d'immagine automatica secondo Norma ASTM E1245	pag. 29
2.4.2.1	Realizzazione del Software di Analisi d'immagine	pag. 30
2.4.2.2	Acquisizione dell'immagine e prima analisi	pag. 30
2.4.2.3	Binarizzazione dell'immagine	pag. 31
2.4.2.4	Conteggio dei pixel e determinazione della % di Ferrite	pag. 34
2.4.3	Breve confronto tra i due metodi	pag. 34
2.5	Rilevazione delle Fasi Intermetalliche secondo Norma ASTM A 924	pag. 35
2.6	Certificazione di Saldature in Duplex secondo Normativa	pag. 35
2.7	Altri Casi Studio	pag. 42
2.7.1	Classificazione della struttura in base alla presenza di Fasi Interm.	pag. 42
2.7.2	Materiale non Solubilizzato dopo la Saldatura	pag. 45
2.8	Conclusioni	pag. 46

Capitolo 1

ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 Introduzione

Gli acciai *Duplex* devono il loro nome alla particolare microstruttura formata da ferrite α ed austenite γ , il cui rapporto volumetrico può essere assai variabile in un ampio intervallo in relazione alle condizioni di trattamento termico imposto ed alle caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione desiderate. In particolare, sono stati messi a punto allo scopo di ottenere materiali da impiegare in ambienti dove il pericolo di corrosione sotto stress non permette l'uso di acciai inossidabili austenitici, mentre la corrosione generalizzata non consente l'uso di acciai ferritici.

Fanno parte della famiglia degli *acciai inossidabili*, definiti come leghe ferrose con tenore di cromo superiore al 10,5 % (Norma EN 10088). Contengono principalmente cromo in quantità compresa tra il 18 e il 28 %, nickel tra il 4 e il 6 % e molibdeno tra l' 1,5 e il 3 %, con tenore di carbonio attorno allo 0,03 %. I suddetti elementi in lega sono bilanciati in modo da ottenere una microstruttura composta da circa il 50% di austenite e dal 50 % di ferrite, con lo scopo di ottimizzare le caratteristiche meccaniche e la resistenza alla corrosione.

1.2 Classificazione

Attualmente sono disponibili numerosi tipi di acciai Duplex, che possono essere classificati e raggruppati in base alla composizione chimica. Per ogni acciaio si riporta di solito anche il corrispondente valore di PRE (*pitting resistance equivalent* - resistenza a corrosione puntiforme), che è un parametro che tiene conto del contributo di cromo, molibdeno e recentemente, azoto, alla resistenza a corrosione localizzata. Il PRE è solo un indice macroscopico, non in grado di valutare eventuali disomogeneità microstrutturali, come ad esempio una non uniforme distribuzione degli elementi in lega all'interno delle due fasi.

L' espressione più usata per calcolare del PRE è:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3 \cdot Mo(\%) + k \cdot N(\%)$$

dove k è una costante che varia tra 10 e 30; un valore largamente utilizzato è 16. Quando si tiene conto anche del contributo del tungsteno, si utilizza invece l' espressione:

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3[Mo(\%) + 0.5W(\%)] + k \cdot N(\%)$$

In base alla composizione ed ai corrispondenti valori del PRE, gli acciai inossidabili Duplex possono essere classificati in tre grossi gruppi:

1. Duplex "comuni", con composizione tipica 22%Cr / 5%Ni / 3%Mo / 0.17%N. È l'acciaio inossidabile bifasico per eccellenza, è sicuramente il più ampiamente utilizzato dei tre e riunisce in sé ottime doti di saldabilità, eccellente resistenza alla tenso corrosione, alla corrosione per vaiolatura ed in fessura. Il valore del PRE è di circa 35.
2. Super Duplex, tipicamente 25%Cr / 6.8%Ni / 3.7%Mo / 0.27%N. Sono indicati per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche. Il valore del PRE è compreso fra 35 e 39.
3. Duplex "economici", tipicamente 23%Cr / 4%Ni / 0.10N. Sono gli acciai Duplex di minor costo, senza molibdeno, con $PRE \approx 25$. Possono essere impiegati in sostituzione degli austenitici tipo AISI 304.

Tabella 1 - Composizione chimica e indice PRE_N dei più comuni acciai Duplex.

Standard		Nome Commerciale	Composizione Chimica %						PRE_N
UNS	EN 10088		Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	
S32304	1.4362	SAF 2304	23	4.0	0.2	0.10	-	-	25
S31803	1.4462	SAF 2205	22	5.3	3.0	0.16	-	-	35
S32750	1.4410	SAF 2507	25	7.0	3.6	0.27	1.5	-	42
S32760	1.4501	ZERON® 100	25	7.0	3.6	0.25	0.7	0.7	41

1.3 Caratteristiche Generali

Gli acciai inossidabili Duplex offrono un'interessante combinazione di proprietà meccaniche, fisiche e di resistenza alla corrosione in un intervallo di temperature abbastanza ampio, compreso tra -50 (al di sotto della quale si ha un notevole calo di tenacità) e 250°C (al di sopra della quale si ha l'instabilità della ferrite δ , con il rischio di precipitazioni di fasi intermetalliche). L'unione nella 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 Duplex sono:

- Ottima resistenza alla corrosione localizzata (pitting);
- Insensibilità quasi completa alla corrosione intercristallina;
- Buona resistenza alla corrosione sotto tensione (stress corrosion);

- Resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi (acqua di mare, acidi,...)
- Elevata resistenza meccanica, in termini di limite di scostamento dalla proporzionalità, $R_{p0,2}$;
- Buona tenacità fino a circa -50°C ;
- Basso coefficiente di dilatazione termica;
- Costo competitivo con gli acciai austenitici;
- Vantaggiosi aspetti economici nei riguardi del costo del ciclo di vita "LCC" (Life Cycle Cost) dell'intero manufatto;
- Biocompatibilità.

Questo insieme di caratteristiche ha esteso l'impiego di questi acciai in vari settori, naturalmente dove sono richieste una particolare resistenza ad ambienti aggressivi unita ad una buona resistenza meccanica: quindi nell'industria chimica e petrolchimica, negli impianti off-shore, nell'alimentare, nell'energetica, nei trasporti, ecc.

1.4 Microstruttura

Le caratteristiche tecnologiche dei Duplex dipendono direttamente dalla loro microstruttura, quindi il loro raggiungimento è subordinato all'ottenimento di una precisa composizione chimica ed al mantenimento di una ben bilanciata struttura austeno - ferritica tramite opportuni trattamenti termici.

La tipica microstruttura (figura 1) è dovuta alla presenza nella composizione chimica di questi acciai di un proporzionamento opportuno di elementi ferritizzanti (in particolare Cr e Mo) ed austenitizzanti (soprattutto Ni, C e N).

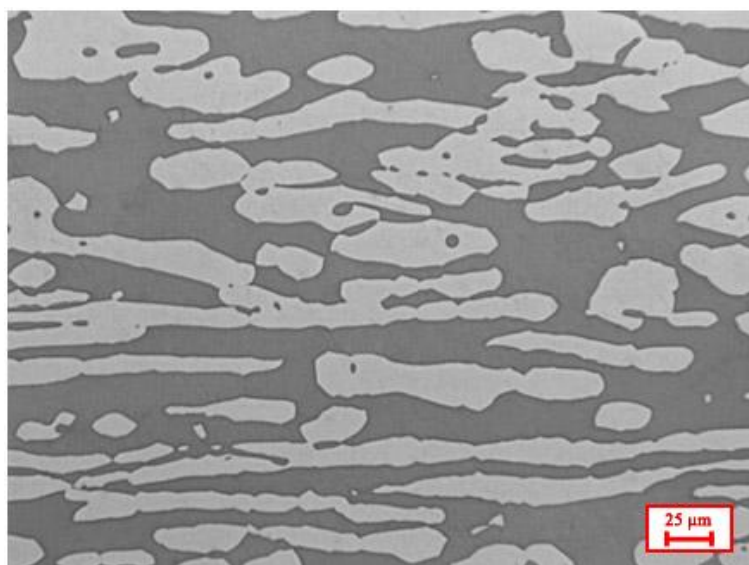


Figura 1

L'immagine è stata ottenuta al microscopio ottico, con ingrandimento pari a 400 X. 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 a caldo, siano essi di forgiatura che di laminazione, a cui l'acciaio è soggetto.

1.5 Metallurgia Fisica

La conoscenza della metallurgia fisica di tali leghe, delle cinetiche di precipitazione di fasi indesiderate e delle variabili che su esse intervengono è dunque fondamentale per il loro corretto utilizzo e per il raggiungimento delle caratteristiche ottimali. La struttura bifasica dei Duplex è da un lato la chiave del successo, ma al tempo stesso li rende sensibili alle trasformazioni di fase con formazione di fasi dannose che possono portare alla diminuzione della tenacità e/o della resistenza alla corrosione. È quindi fondamentale definire i parametri che condizionano ed influenzano tali trasformazioni al fine di evitare durante il ciclo produttivo, la lavorazione o ancor peggio in esercizio, la formazione di fasi infragilenti o comunque dannose che potrebbero compromettere irrimediabilmente le proprietà della lega.

Come già detto, gli acciai Duplex sono caratterizzati dalla struttura bifasica costituita da ferrite ed austenite, in uguali frazioni volumetriche. Le percentuali di ferrite ed austenite sono funzione della composizione chimica dell'acciaio e soprattutto dei trattamenti termici effettuati.

1.5.1 Composizione Chimica

La composizione dei Duplex comprende almeno sei o sette elementi importanti, ed è quindi troppo complessa per poter essere descritta con i diagrammi di stato usuali. Si deve perciò ricorrere a diagrammi semplificati.

In figura 2 è rappresentato il diagramma di Schaeffler che riporta la struttura degli acciai di produzione più comune in funzione del contenuto di cromo equivalente (Cr_{eq}) e di nickel equivalente (Ni_{eq}). Cr_{eq} e Ni_{eq} sono calcolati nel seguente modo:

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + 1.5 \cdot Si(\%) + Mo(\%) + 0.5 \cdot Nb(\%) + 2 \cdot Ti(\%) + 5 \cdot V(\%) + 3 \cdot Al(\%)$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 30 \cdot C(\%) + 0.87 \cdot Mn(\%) + \alpha \cdot [N(\%) - 0.045]$$

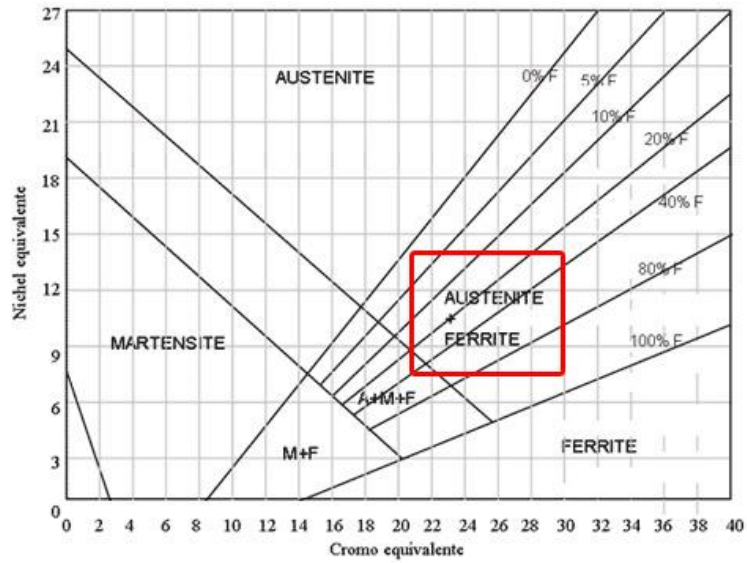


Figura 2 – Diagramma di Schaeffler

Altri tipi di diagrammi semplificati sono i diagrammi pseudobinari o a sezioni del ternario Fe-Cr-Ni, come indicato ad esempio nella figura 3.

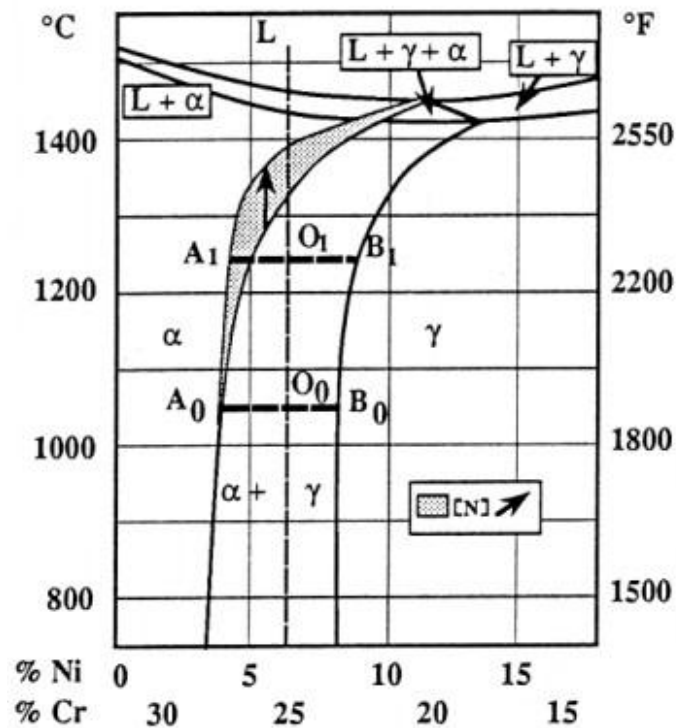


Figura 3

I diagrammi pseudobinari sono scarsamente affidabili sia perché si è costretti ad approssimare la composizione a pochi componenti, sia per la necessità di avere dati sperimentali molto numerosi. Per questi motivi recentemente si è fatto ricorso a diagrammi di stato, generalmente pseudobinari, ma ottenuti mediante programmi di calcolo, che

determinano tipo e quantità delle fasi presenti dai minimi dell'energia libera nelle varie condizioni. È quindi possibile tracciare rapidamente diagrammi per un esteso campo di composizioni. In figura 4 è riportato un esempio che si riferisce agli acciai Superduplex (realizzato con in software Thermocalc). Il grafico di figura 5 mette invece in evidenza la microstruttura degli acciai in funzione del rapporto $[Cr/Ni]_{eq}$, sempre al variare della temperatura. Nel caso degli acciai Duplex $[Cr/Ni]_{eq}$ assume valori compresi tra 2.0 e 3.3 circa.

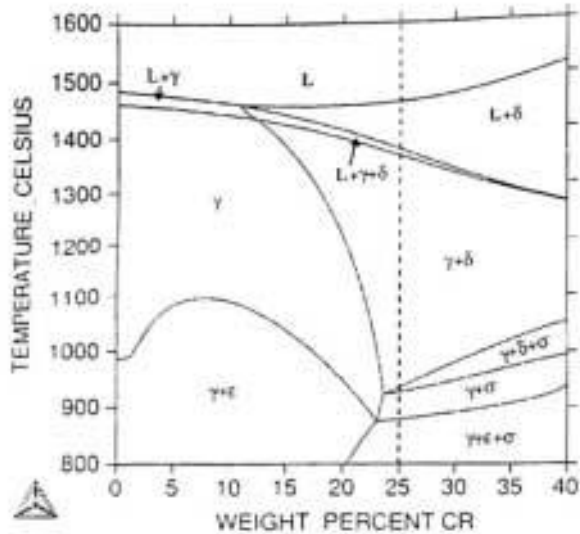


Figura 4

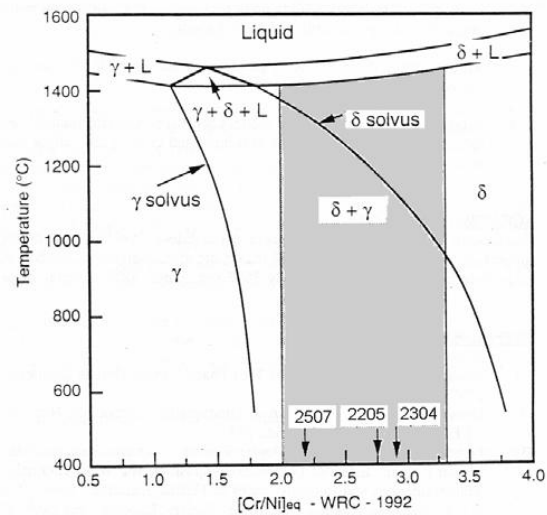


Figura 5

Pur con tutte le loro limitazioni, questi diagrammi offrono la possibilità di ottenere importanti informazioni sulle microstrutture dei Duplex e sulla loro evoluzione, al variare della temperatura. In particolare mettono in evidenza che nelle fasi iniziali della solidificazione del liquido, cioè alle alte temperature, la lega è costituita da sola ferrite. Questo è dovuto alla maggior concentrazione di elementi alfa generi (Cr, Mo, W) rispetto a quelli gamma generi (Ni, C, N, Cu). Successivamente, al diminuire della temperatura, si ha la formazione di austenite, ma solo dopo la solidificazione completa del liquido, al di sotto della curva di solubilità della ferrite. La struttura mista ferrite/austenite è stabile solo in un certo intervallo di temperatura e il rapporto fra le due fasi è funzione della temperatura. Come messo in evidenza in figura 4, a temperature più basse, si forma anche la fase sigma, che è una fase stabile, di equilibrio, e si forma sostituendo gradatamente la ferrite. È quindi evidente che, per i vari tipi di Duplex, la struttura mista con percentuali equivalenti di ferrite ed austenite, non corrisponde alla struttura di equilibrio a temperatura ambiente e può essere ottenuta solo con opportuni trattamenti termici. Le condizioni di trattamento possono essere individuate proprio da questi diagrammi di stato.

È utile definire, per ciascun elemento in lega, il *coefficiente di ripartizione*, inteso come il rapporto tra le quantità di quell'elemento presente nella ferrite e nell'austenite. 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.

Tabella 2 – Coefficienti di Ripartizione tra ferrite e austenite degli elementi in lega.

Acciaio	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	P
SAF 2304	1.19	0.61	1.65	-	1.16	0.68	0.89	2.38
SAF 2205	1.20	0.58	1.72	0.20	-	-	-	-
SAF 2507	1.13	0.70	1.30	0.125	-	-	-	-

1.5.2 Effetti degli elementi in lega

Gli elementi in lega possono essere suddivisi in due categorie: alfageni e gammageni. I primi hanno l'attitudine ad ampliare il campo di stabilità della ferrite (sia α che δ), i secondi ad ampliare il campo di stabilità dell'austenite (γ). Come già accennato in precedenza, gli elementi alfageni presenti nei Duplex sono Cromo, Molibdeno, Wolframio, mentre gli elementi gammageni sono Nickel, Carbonio, Azoto, Rame.

Lo studio delle influenze dei singoli elementi in lega si complica al crescere degli elementi presenti in lega, ma anche se le leghe contengono molti elementi, come nel caso dei Duplex, lo studio delle singole influenze è molto importante per individuare e ottenere le proprietà desiderate dal punto di vista applicativo.

Cromo

È l'elemento fondamentale per ottenere una elevata resistenza alla corrosione, in particolare alla corrosione intercristallina, ma risulta difficoltoso superare il 25%, soprattutto nel caso di presenza di Mo, in quanto la rapida formazione di fasi intermetalliche (in particolare σ) implica una inaccettabile diminuzione della resistenza meccanica e alla corrosione. Aumenta inoltre la solubilità dell'azoto.

Nickel

Stabilizza l'austenite e il suo tenore influenza quindi notevolmente la frazione volumetrica delle fasi. La percentuale di nickel per ottenere il valore ottimale di ferrite, che per quanto riguarda sia la resistenza alla corrosione che le proprietà meccaniche si aggira intorno al 50%, oscilla fra il 5 e l'8%. Per valori più elevati aumenta in maniera eccessiva il rischio della formazione di fase σ . Aumenta la saldabilità ed è inoltre un elemento interessante per migliorare la resistenza alla corrosione sotto schermo. Il costo è però elevato.

Molibdeno

Aumenta sensibilmente la resistenza alla corrosione. L'aggiunta di questo elemento è efficace per limitare la corrosione per vaiolatura e sotto schermo. In virtù del suo notevole potere alfageno e dei rischi di precipitazione di fase σ , il suo tenore deve essere limitato al 3-4%. Aumenta inoltre la solubilità dell'azoto.

Azoto

Forte gammageno, ha un effetto favorevole sia sulle proprietà meccaniche, che sulla resistenza alla corrosione per vaiolatura e sotto schermo. Riduce inoltre la precipitazione di fase σ ma se presente in quantità eccessive può favorire la coalescenza dei vuoti (porosità).

Rame

Questo elemento incrementa la resistenza alla corrosione, con un favorevole effetto sulla vaiolatura e la corrosione sotto schermo, e all'abrasione.

Tungsteno

Migliora la resistenza alla corrosione per vaiolatura e tende a far precipitare la fase χ a spese della σ . Rende però stabile la fase σ in campi di temperatura più elevati.

Altri

Il manganese aumenta la solubilità dell'azoto, il silicio aumenta la forgiabilità ma riduce la resistenza alla corrosione, mentre titanio, niobio e vanadio hanno lo svantaggio di formare composti tipo nitruri.

1.6 Proprietà Meccaniche

La particolare microstruttura dei Duplex consente di ottenere elevati valori sia del carico di snervamento sia del carico di rottura, ben superiori rispetto agli inossidabili austenitici. Ad esempio il SAF 2304 ha un valore del carico di snervamento pari a circa 400 MPa e carico di rottura compreso tra 600 e 820 MPa, il SAF 2205 rispettivamente 550 MPa e 680 ÷ 880 MPa, mentre il SAF 2507 rispettivamente 550 MPa e 800 ÷ 1000 MPa. Mostrano inoltre un ottimo comportamento in termini di resilienza, con la temperatura di transizione che si attesta attorno ai $-80^{\circ}\text{C}/-100^{\circ}\text{C}$. Anche dal punto di vista della tenacità alla frattura evidenziano elevata resistenza all'innesco ed alla propagazione di cricca. Gli unici problemi di fragilimento di questi acciai sono collegati, come sarà evidenziato in seguito, a fenomeni di precipitazione di fasi intermetalliche o decomposizione spinodale della ferrite.

1.7 Resistenza alla Corrosione

Il successo dei Duplex è dovuto in particolar modo alla resistenza alla corrosione, dovuta appunto alle caratteristiche descritte finora. Trattati quindi gli argomenti preliminari, viene ora descritto come questi acciai rispondono ai vari tipi di corrosione nel loro ambiente di utilizzo.

1.7.1 Resistenza alla Corrosione Generalizzata

La resistenza alla corrosione degli acciai Duplex è dovuta alla formazione di uno strato passivo superficiale le cui proprietà protettive dipendono dalla composizione del metallo sottostante. La composizione di questo strato differisce dalla composizione della lega per i diversi processi di arricchimento, per esempio in cromo, nickel, molibdeno, oppure di dissoluzione preferenziale, per esempio del ferro, che può avere luogo nel caso di contatto con i differenti mezzi aggressivi. Quindi la natura e le proprietà dello strato passivo possono variare anche notevolmente in funzione dell'ambiente.

Nel caso degli acciai 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.

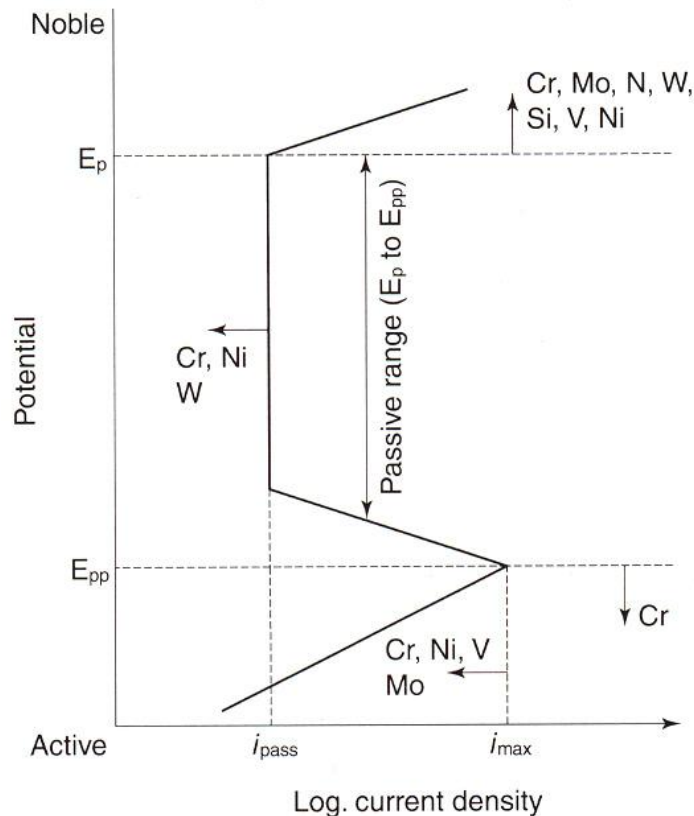


Figura 6 - Sommario degli effetti degli elementi di lega sulla curva di polarizzazione anodica

I Duplex hanno una buona resistenza alla corrosione generalizzata nei confronti di acido solforico, acido cloridrico e acidi organici. Possono essere usati con successo anche con idrossido di sodio, ma in concentrazioni inferiori al 30 %. Invece, nel caso di acidi fortemente riducenti, come ad esempio l'acido cloridrico hanno una resistenza limitata, potendo comunque essere utilizzati nel caso di soluzioni contenenti basse concentrazioni. Per condizioni fortemente ossidanti, come nel caso di acido nitrico concentrato, i Duplex mostrano un comportamento fortemente differente. In questi ambienti infatti il molibdeno ha una influenza fortemente negativa, mentre il cromo continua ad avere una influenza benefica. Per questo motivo non si deve superare il tenore del 2% di molibdeno.

1.7.2 Resistenza alla Corrosione Localizzata: Vaiolatura e Corrosione sotto Schermo

Nei Duplex, vaiolatura (pitting) e corrosione sotto schermo sono due tipologie di attacco localizzato correlate e quindi sono spesso analizzate contemporaneamente.

Il PRE (trattato nel cap. 1.2) riassume in un singolo parametro l'influenza dei principali elementi di lega, tentando così di caratterizzare la resistenza alla vaiolatura di un acciaio inossidabile. La resistenza a questi tipi di attacchi è dovuta alla presenza di cromo, silicio, molibdeno, rame, tungsteno, che possiedono la caratteristica di stabilizzare il film

passivo. Hanno invece effetti negativi il carbonio (causa precipitazione di carburi di cromo), il manganese (favorisce la formazione di solfuri ricchi di manganese e può destabilizzare il film passivo), lo zolfo (forma solfuri).

L'effetto dei vari elementi di lega è legato alla ripartizione di questi elementi nelle due fasi. Nei Duplex, 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. L'azoto infatti aumenta il valore del PRE nell'austenite, aumentando inoltre il tenore di cromo e molibdeno. 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).

1.8 La Precipitazione di Fasi Secondarie

Negli acciai Duplex, oltre a ferrite e austenite, si possono formare fasi secondarie indesiderate per temperature comprese tra 300 e 1000°C. Queste fasi hanno effetti negativi sulla resistenza alla corrosione e sulle caratteristiche meccaniche. Possono essere dovute a trattamenti termici non opportuni, a condizioni di processo non controllate, raffreddamenti poco efficienti o trattamenti di saldatura non appropriati e sono una diretta conseguenza dell'instabilità della ferrite in tale intervallo di temperatura.

La formazione di fasi intermetalliche avviene principalmente allo stato solido presso siti di nucleazione caratterizzati da più bassa energia interfacciale, in particolare in prossimità dei bordi di grano ferrite – austenite. Elementi quali Cromo e Molibdeno tendono ad uscire dalla soluzione solida e a formare composti intermetallici con strutture caratteristiche e con diverse cinetiche di formazione. La nucleazione delle fasi secondarie e il loro successivo accrescimento determinano un aumento di durezza ed una significativa diminuzione della tenacità del materiale. È stato inoltre dimostrato che Cromo, Molibdeno, Rame ed Azoto favoriscono la formazione di tali fasi.

In figura 7 è riportato il diagramma TTT per un generico Duplex, sul quale sono messe in evidenza le possibili precipitazioni.

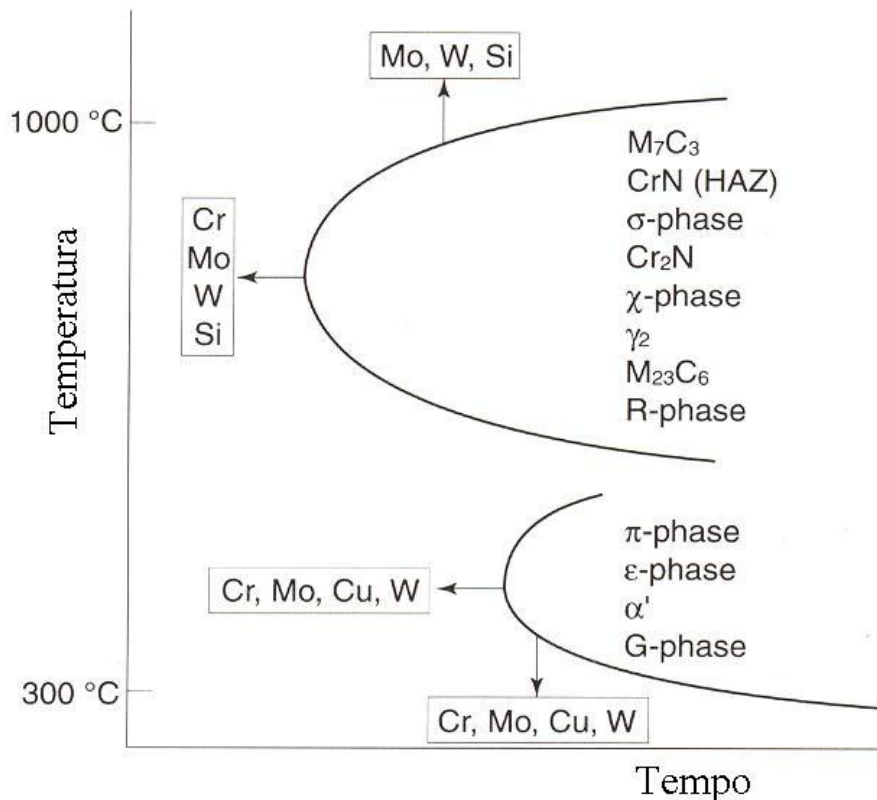


Figura 7

Possono essere identificati tre principali intervalli di temperatura ai quali si può avere precipitazione di fasi secondarie:

1. tra 300°C e 600°C: intervallo di temperatura definito anche come “infragilimento a 475°C”, nome che deriva dalla temperatura alla quale corrisponde il minor tempo di incubazione della fase principale che precipita. È caratterizzato dalla decomposizione spinodale della ferrite in domini α' ricchi di cromo e domini α con un tenore ridotto di questo elemento. Avvengono poi altri processi di precipitazione, come quello relativo alla fase G, contenente elevati valori di nickel silicio e molibdeno, π e ϵ .
2. tra 600°C e 1050°C: intervallo di temperatura in cui si ha la precipitazione di numerose fasi intermetalliche, carburi e nitruri. La composizione chimica dell'acciaio influenza notevolmente la loro composizione chimica, la cinetica di precipitazione e i tempi di incubazione. Le fasi che precipitano sono: fase sigma σ , fase chi χ , nitruri (Cr_2N , CrN), austenite secondaria γ_2 , fase R, carburi (M_7C_3 , M_{23}C_6).
3. sopra i 1050°C: come descritto in precedenza, i Duplex solidificano formando ferrite e successivamente, durante il raffreddamento, parte della ferrite si trasforma in austenite. Questa trasformazione è reversibile e quindi il mantenimento della

temperatura al di sopra dei 1050°C comporta un aumento della frazione volumetrica di ferrite e una ripartizione più uniforme degli elementi in lega nelle due fasi, δ e γ .

1.8.1 Fase σ

La fase σ è un composto intermetallico ricco in Cromo (29 – 34%), Ferro (50 – 60%), Molibdeno (3 – 9%), e povero in Nickel (3 – 5%) e Tungsteno (0 – 7%) con struttura tetragonale molto complessa, i cui parametri reticolari dipendono fortemente dalla presenza di atomi interstiziali e sostituzionali di varie dimensioni ($a \cong 8.79 \text{ \AA}$, $c \cong 4.54 \text{ \AA}$). La precipitazione di σ avviene in prevalenza ai punti tripli e al bordo grano tra ferrite e austenite, con crescita dalla parte della ferrite, nell'intervallo di temperature 600 – 1000°C e con il massimo di velocità intorno a 800 – 850°C.

Come già descritto in precedenza, questa fase non rappresenta un'anomalia strutturale e non è nemmeno la conseguenza di errori o imperfezioni nel ciclo di lavorazione, ma è una fase "di equilibrio", che si forma al di sotto di una certa temperatura. La formazione della σ è molto simile ad una decomposizione eutettoide, e può essere schematizzata secondo *ferrite* \rightarrow *sigma* + *austenite*; questa austenite viene spesso indicata come γ_3 . La trasformazione della ferrite si attua secondo questo meccanismo perché l'accrescimento della fase σ provoca un impoverimento in cromo e molibdeno e un arricchimento in nickel della ferrite circostante che diventa quindi instabile e si trasforma in austenite. Contemporaneamente la formazione di austenite induce un arricchimento in cromo e molibdeno della ferrite adiacente, che quindi diventa sito più adatto alla trasformazione in sigma: il meccanismo si ripete dando luogo alla formazione di zone alternate di austenite e sigma, che precipita quindi sotto forma aciculare (placchette). Questo meccanismo giustifica anche la formazione preferenziale della sigma al bordo ferrite/austenite. Invece molto più raramente se ne osserva la precipitazione all'interno della ferrite, che pure è arricchita in elementi formatori di sigma, come il cromo e il molibdeno. La formazione è favorita dalla presenza di W, Si e Mo, mentre è sfavorita dalla presenza di C e N.

Mediante analisi chimiche, si è verificato come cromo, molibdeno e silicio siano presenti in tenori elevati nella fase σ . Si è osservato inoltre che cromo e molibdeno aumentano sia la velocità di precipitazione che la frazione volumetrica di fase σ in moltissimi acciai Duplex. Poiché i Superduplex sono particolarmente arricchiti in tali elementi, essi sono quindi più sensibili dei Duplex convenzionali alla precipitazione di fase σ .

La fase σ possiede un reticolo complesso che rende difficile la sua nucleazione dalla ferrite o dall'austenite, i cui parametri reticolari dipendono fortemente dalla presenza di atomi

interstiziali e costituzionali di varie dimensioni. L'elevata energia interfacciale favorisce la coalescenza in particelle grossolane che non permettono di raggiungere caratteristiche meccaniche soddisfacenti. La cella elementare non possiede piani di facile scorrimento, per cui questa fase causa effetti fragilizzanti. Altri inconvenienti sono dovuti alla composizione: la matrice circostante è impoverita di cromo, che scendendo al di sotto della zona di passivazione (Cr = 12%) rende l'acciaio più facilmente corrodibile nella zona adiacente alle particelle precipitate, causando corrosione localizzata.

1.8.2 Fase χ

È un composto intermetallico ricco in molibdeno e cromo, con struttura cubica che precipita principalmente a temperature comprese tra i 700 e i 900°C, con velocità massima attorno agli 850°C. Per questo motivo gli effetti dannosi della fase χ sono difficilmente separabili da quelli prodotti dalla fase σ . La sua presenza è molto inferiore rispetto alla fase σ e i precipitati hanno forma allungata o globulare ai bordi di grano. I precipitati nucleano e si accrescono alle interfacce α/α e α/γ . La fase χ è stata spesso individuata come una fase metastabile, che agisce da precursore della fase σ . Questa sequenza di precipitazione può essere spiegata considerando la nucleazione di fase χ più favorevole dal punto di vista energetico, inducendo deformazioni di entità minore e avendo una ben definita relazione di orientazione con la matrice. Il ruolo della fase χ sulle proprietà è per questo molto spesso sovrapposto a quello della fase σ , visto la loro coesistenza. A causa della sua frazione volumetrica inferiore è ritenuta meno pericolosa, ma non si può ignorarne l'effetto di velocizzazione nella precipitazione della fase σ .

1.8.3 Austenite Secondaria γ_2

Nei Duplex, a seguito di un trattamento di invecchiamento, si può avere formazione di austenite secondaria durante la fase di raffreddamento, a seconda della temperatura e del tempo di permanenza e se il tenore di nickel nella lega è sufficientemente alto. Attraverso un raffreddamento rapido, il bilanciamento di fase ferrite – austenite tende a non essere più equilibrato e un successivo riscaldamento permette una diffusione addizionale che porta ad una ulteriore crescita dei grani di austenite e alla nucleazione di nuova austenite. Questa nuova nucleazione prende il nome di austenite secondaria γ_2 e può significativamente alterare il bilanciamento della microstruttura. In aggiunta alla trasformazione diretta dalla ferrite all'austenite alle alte temperature, sono stati proposti altri meccanismi mediante i quali l'austenite può precipitare all'interno della ferrite:

- una reazione eutettoide ferrite $\rightarrow \sigma +$ austenite, facilitata dalle elevate velocità di diffusione al bordo grano ferrite / austenite, e dà spesso luogo ad una tipica struttura eutettoide di fase σ e austenite all'interno dei grani di ferrite preesistenti. Questo si verifica in genere all'intervallo di temperatura 700 – 900 °C, in cui la ferrite viene resa instabile dalla perdita di cromo e molibdeno dovuta alla precipitazione di fase σ .
- una nucleazione all'interno dei grani di ferrite associata alla precedente precipitazione dei nitruri di cromo. Il nitruro Cr_2N nuclea in posizione intergranulare (α/γ) e causa un impoverimento locale di elementi come cromo e molibdeno. Questo comporta la nucleazione della fase γ_2 ai bordi dei grani ed il successivo accrescimento.

La precipitazione dell'austenite secondaria riduce la resistenza alla corrosione, in particolare al pitting, poiché le interfacce austenite secondaria – ferrite sembrano essere dei siti preferenziali per la nucleazione delle cavità.

1.8.4 Carburi

Sono fasi intermetalliche interstiziali formate da carbonio e da un metallo (in genere di transizione), con carattere parzialmente metallico, che uniscono sia alcune proprietà dei metalli, che altre tipiche delle strutture covalenti. Nei Duplex si formano in presenza di un elevato tenore di carbonio (> 0,03 %) e diminuiscono la resistenza del materiale alla corrosione intergranulare. Particolarmente dannosi sono i carburi di cromo, che causano impoverimento di della matrice. I carburi che precipitano più frequentemente sono del tipo M_{23}C_6 e M_7C_3 e si manifestano soprattutto all'interfaccia dei grani α/α e α/γ . I carburi del tipo M_{23}C_6 sono i primi a precipitare a causa dell'alta mobilità del carbonio nella ferrite ad alte temperature e sembrano essere inoltre sito preferenziale per la nucleazione successiva di austenite e fase σ .

I carburi Cr_{23}C_6 sono quelli che destano maggior interesse. Precipitano tra i 600 e i 900°C, con struttura esagonale compatta, e causano un impoverimento di cromo della matrice circostante, con conseguente rischio di corrosione localizzata. Per ridurre la formazione di carburi di cromo vengono inseriti in lega elementi con maggiore affinità con il carbonio rispetto al cromo, come ad esempio niobio e titanio.

1.8.5 Nitruri di Cromo

A causa dell'incrementato utilizzo dell'azoto come alligante nei Duplex, la precipitazione del Cr_2N nell'intervallo 700-900°C ha acquisito crescente importanza. La

formazione di Cr_2N tende ad avvenire per effetto di rapidi raffreddamenti da elevate temperature di solubilizzazione. Questo è dovuto alla differente solubilità dell'azoto nella ferrite e nell'austenite. Il limite di solubilità della ferrite è inferiore a quello dell'austenite, quindi quando la ferrite è sovrassatura di azoto, questo diffonde verso l'austenite. Se però il raffreddamento è troppo rapido l'azoto rimane intrappolato nella ferrite e precipita come nitrato di cromo. Particelle allungate di Cr_2N precipitano così in maniera intragranulare.

Il Cr_2N formato in queste condizioni influenza la resistenza al pitting dell'acciaio, impoverendo di cromo e azoto la matrice circostante.

Il Cr_2N a struttura esagonale è il nitrato presente con maggior frequenza, tuttavia è stato osservato anche il nitrato cubico CrN .

1.8.6 Fase α'

Questa fase precipita nell'intervallo di temperatura compreso tra 300-600°C con decomposizione spinodale della ferrite in due fasi, una ricca di cromo (α') e una ricca di ferro (α). Dal momento che questa reazione avviene più rapidamente a 475°C, viene chiamata appunto "*Infragilimento a 475°C*". La separazione di fase può avvenire anche a 300°C, mantenuti per tempi lunghi (migliaia di ore), o a 600°C in pochi minuti, in relazione alla composizione dell'acciaio. La fase α' provoca una diminuzione della tenacità del materiale e un aumento della durezza; causa inoltre una diminuzione della resistenza alla corrosione, in particolare al pitting.

1.8.7 Altre Fasi

La fase G precipita nell'intervallo tra i 300°C e i 600°C e contiene elevati tenori di nickel, cromo e molibdeno. Si presenta in forma di particelle di dimensioni ridotte (1-10 nm, a volte fino a 50 nm) che precipitano in corrispondenza delle dislocazioni e all'interfaccia α/γ , con composizione chimica e dimensioni variabili in funzione della composizione e dei trattamenti termici.

La fase R precipita tra i 550°C e i 700°C dopo tempi di permanenza molto lunghi, sia all'interno dei grani che tra di essi. Ha struttura romboedrica e forma irregolare e contiene indicativamente ferro per il 31%, cromo per il 25%, molibdeno per il 34%, nickel per il 6% e silicio per il 4%. Causa diminuzione della resistenza alla corrosione localizzata e della tenacità. Sembra essere inoltre un precursore della fase σ .

Tra le altre fasi che possono precipitare vengono infine citate la fase π , nitrato ricco di molibdeno che nuclea a seguito di una lunga permanenza tra i 550°C e i 600°C che causa

fragilità e diminuzione della resistenza al pitting, e la fase μ , con composizione variabile e struttura esagonale compatta, che si forma su tempi lunghi ad alte temperature.

1.8.8 Effetti delle Fasi Secondarie

La possibilità della formazione di fasi intermetalliche dannose, che è forse il principale difetto degli acciai Duplex, pone una serie di limitazioni agli impieghi e alle condizioni di lavorazione. In particolare, la decomposizione spinodale $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$, per mantenimenti prolungati in temperatura, ne determina la temperatura massima di esercizio. La formazione delle fasi σ e χ , a causa degli effetti infragilenti sia ad alta che a bassa temperatura, condiziona invece la temperatura minima per le lavorazioni per deformazione plastica a caldo e naturalmente per i trattamenti di solubilizzazione (980-1050°C). Le Fasi σ e χ provocano inoltre sensibili variazioni delle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente: non tanto del carico massimo e dello snervamento, ma della resilienza e, seppur in modo minore, della durezza.

Per quanto riguarda la resilienza, il materiale allo stato solubilizzato (con bassi tenori di fasi intermetalliche, quasi assenti, vedi cap. 1.9) presenta un valore medio di resilienza pari a 250 J. L'effetto delle fasi secondarie inizia ad evidenziarsi già con percentuali intorno allo 0,5%: in corrispondenza di questi valori infatti la resilienza scende a circa 100 J. Questi valori sono tuttavia superiori a quanto richiesto dalle specifiche per gli acciai Duplex, dove si richiedono valori di tenacità superiori a 50 J. Nel caso del SAF 2205 si raggiungono tali valori limite di resilienza per percentuali di fase secondaria intorno a 1,5-2%.

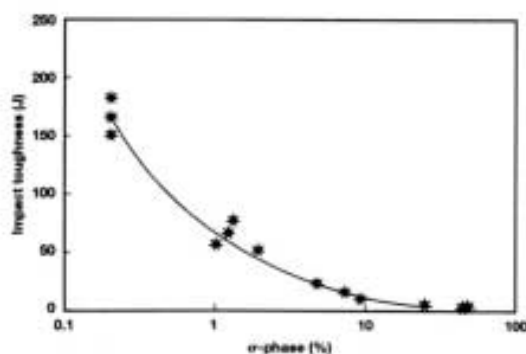


Figura 8 – Diminuzione dei valori della resilienza provocata dalla precipitazione della fase σ

La durezza è invece influenzata in modo minore. Osservando la figura 9 si osserva che lo scostamento dal valore di durezza per l'acciaio privo di fasi secondarie (HV0.3=250) si ha solo per frazioni volumetriche di fasi secondarie superiori al 5-8%, in corrispondenza delle quali si ha un aumento della durezza.

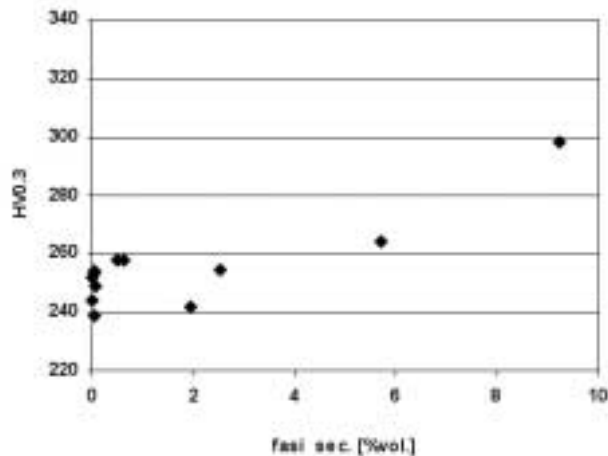


Figura 9 – Durezza Vickers su % vol. delle fasi secondarie (SAF 2205).

La precipitazione di fasi intermetalliche causa inoltre la diminuzione della resistenza alla corrosione. In particolare le fasi σ , χ , α' , R, π , nitruri di cromo e carburi di cromo causano l'impoverimento di cromo nelle zone circostanti i precipitati con conseguente diminuzione della resistenza alla corrosione localizzata. Anche l'austenite secondaria riduce la resistenza alla corrosione localizzata, poiché, come già detto, le interfacce α/γ_2 sembrano essere dei siti preferenziali per la nucleazione delle cavità. Pure i solfuri sembrano favorire l'innescio di fenomeni di corrosione per vaiolatura.

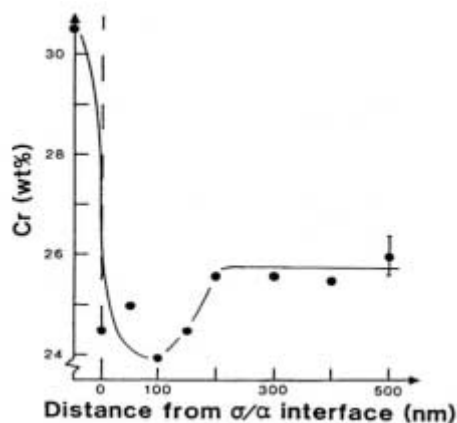


Figura 10 – Impoverimento in cromo della ferrite al bordo ferrite/sigma.

1.8.9 Considerazioni finali

Gli effetti sopraelencati inducono spesso a formulare per questi acciai delle specifiche di accettazione molto drastiche, espresse da richieste come “esente da sigma” o “free from intermetallic phases”, anche se sarebbe forse più corretto fissare un sia pur bassissimo limite di presenza, invece di richiedere l' assoluta assenza. È però verificato che è sufficiente la presenza di bassissime aliquote, anche l'1%, di fasi intermetalliche, che non sempre sono fase

σ , per far diminuire sensibilmente la resilienza. Inoltre l'assenza di fase σ non garantisce che questa non si possa formare se poi il componente dovrà essere impiegato a temperature troppo elevate, o se il materiale non verrà saldato in modo non del tutto corretto. Viceversa, piccole aliquote di σ , non sono inevitabilmente destinate ad aumentare, se il componente verrà usato a temperatura ambiente o a temperature non troppo elevate. Le fasi infragilienti possono costituire un pericolo e pongono dei limiti per le condizioni di esercizio, ma le conoscenze su meccanismi, tempi e temperature di formazione sono ben adeguate per mantenere il fenomeno sotto controllo e consentono il corretto impiego anche questi acciai.

1.9 Trattamenti Termici: la Solubilizzazione

Per ottenere le caratteristiche tecnologiche desiderate e proprie degli acciai Duplex, è essenziale l'accurato controllo della microstruttura. Queste caratteristiche sono legate prima di tutto ad un rapporto ottimale fra i contenuti di austenite e ferrite, generalmente del 50%. La struttura di equilibrio a temperatura ambiente presenta un contenuto in austenite ben maggiore. Inoltre il mantenimento a temperature comprese fra 700 e 900 °C può provocare la formazione di fasi intermetalliche dannose, che ne compromettono sia la resistenza alla corrosione che la tenacità. Per ottimizzare la struttura è quindi necessario eseguire un trattamento termico finale che deve portare alla formazione di una struttura ben diversa da quella di equilibrio.

Il trattamento termico di solubilizzazione consiste essenzialmente nel portare il materiale ad una temperatura, superiore ai 1000°C, che deve essere mantenuta per un tempo opportuno, e infine in un rapido raffreddamento. Il mantenimento a temperatura elevata per tempi adeguati deve riportare il rapporto fra le quantità di austenite e ferrite al rapporto ottimale del 50/50, perché, come evidenziato dai diagrammi di equilibrio, con l'aumentare della temperatura aumenta l'aliquota di ferrite. Inoltre, durante questo periodo di mantenimento ad alta temperatura, devono essere eliminate per solubilizzazione le eventuali fasi dannose che si possono essere formate durante le lavorazioni precedenti.

Per ripristinare il rapporto ottimale tra le aliquote di ferrite ed austenite è quindi necessario limitare la temperatura di mantenimento a valori compresi fra 1050 e 1100 °C. Il limite inferiore è condizionato dalla necessità di solubilizzare in tempi non troppo lunghi le eventuali fasi secondarie. Dai diagrammi di equilibrio si rileva che, con contenuti di cromo del 25% o superiori, la fase σ è stabile anche a temperature di circa 950°C. Il trattamento di solubilizzazione è quindi eseguito ad una temperatura minima di 1050 °C, ed eventualmente più elevata per i tipi a maggior contenuto di cromo. La temperatura massima è invece

condizionata dalla necessità di limitare l'aumento del contenuto di ferrite con l'aumentare della temperatura e di ripristinare il corretto rapporto fra aliquote di ferrite ed austenite.

Infine il raffreddamento dalla temperatura di solubilizzazione deve essere eseguito con velocità sufficientemente elevata, per evitare che le fasi dannose si possano formare nuovamente durante il passaggio alle temperature intermedie, dove la loro formazione è più rapida.

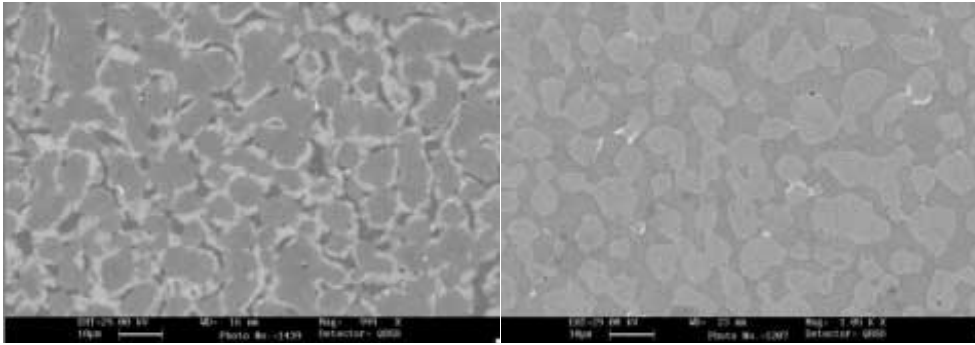


Figura 11/a e Figura 11/b - Micrografie SEM di due campioni raffreddati rispettivamente a 0,03°C/min e a 0,35°C/min. La prima immagine evidenzia la formazione di fase σ .

La velocità del raffreddamento è condizionata dalla cinetica di precipitazione delle fasi secondarie nell'intervallo critico di temperatura, 750 – 900°C. Per i tipi a minor contenuto di cromo sono sufficienti velocità anche non eccessivamente elevate, dell'ordine di 0,3 °C/s, ma per i tipi a maggior contenuto di cromo e molibdeno la velocità limite passa a circa 1 °C/s, che può diventare non troppo facilmente raggiungibile al cuore in pezzi di spessore elevato.

1.10 Saldatura Dei Duplex

1.10.1 Aspetti Metallurgici e Saldabilità

L'impiego industriale degli acciai inossidabili Duplex e Superduplex è imprescindibilmente legato alla realizzazione di giunti saldati. In qualunque giunto, realizzato mediante un processo di saldatura per fusione, è sempre possibile individuare due zone in cui si sono verificati particolari fenomeni metallurgici che possono alterare le normali caratteristiche microstrutturali della lega. Queste due zone vengono denominate zona fusa (ZF) e zona termicamente alterata (ZTA). La ZF è la porzione del giunto che è stata portata a fusione durante l'operazione di saldatura mentre la ZTA è la zona adiacente alla ZF in cui il metallo base, pur non avendo raggiunto la temperatura di fusione, ha subito alterazioni

permanenti sia di carattere microstrutturale che meccanico e/o di resistenza alla corrosione, per effetto delle elevate temperature del processo di saldatura.

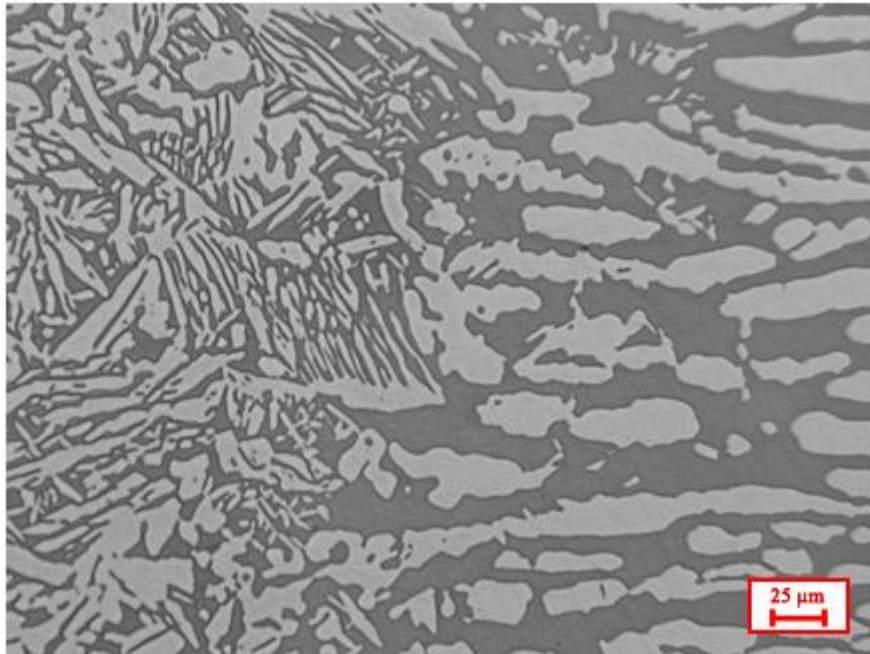


Figura 12 – L'immagine mette in evidenza, da sinistra verso destra, ZF (con struttura dendritica), ZTA e MB.

Durante i processi di giunzione dei Duplex, quindi, anche a causa dei numerosi elementi presenti in lega, nel metallo saldato e nella zona termicamente alterata (ZTA) avvengono importanti trasformazioni di fase che hanno una significativa (e spesso negativa) influenza sulle proprietà finali del materiale. La microstruttura del cordone di saldatura e della ZTA può risultare molto diversa da quella del materiale base, in funzione sia della composizione chimica dell'acciaio che della storia termica impostagli.

La ZF, per effetto dei fenomeni collegati al rapido raffreddamento dopo saldatura (sottoraffreddamento costituzionale), presenta una microstruttura dendritica colonnare ramificata al termine della solidificazione completa del giunto. Poiché il diagramma di stato pseudobinario dei Duplex presenta una solidificazione del liquido in fase completamente ferritica, la ZF tende ad evidenziare una microstruttura completamente (o quasi completamente) ferritica: questo è ciò che, praticamente, si verifica in presenza di giunti saldati senza metallo d'apporto. Tale situazione è inaccettabile sia da un punto di vista meccanico (riferito in particolare alla resilienza) che, soprattutto, in termini di resistenza alla corrosione: la ferrite ha, infatti, una resistenza alla corrosione generalizzata inferiore rispetto all'austenite. È quindi opportuno provvedere all'utilizzo di un metallo d'apporto ricco di elementi di lega austenitizzanti (nickel e azoto) che, per effetto della diluizione con il metallo base, induca la formazione di strutture miste austeno-ferritiche anche nella ZF del giunto

saldato. Un valido ausilio è dato anche dall'uso di gas di protezione ricchi di azoto. Una certa analogia con quanto appena citato si verifica anche nella ZTA. Qui, pur non giungendo a fusione, si osserva un'alterazione termica che riscalda il metallo in campo completamente ferritico. Come conseguenza del successivo rapido raffreddamento, compare in ZTA una microstruttura prevalentemente ferritica a grano ingrossato dannosa per la resistenza del giunto saldato. In tal caso, non essendo possibile utilizzare opportuni metalli d'apporto, si può operare in due direzioni distinte: da un lato si aggiunge azoto durante la fabbricazione dell'acciaio (in tenori variabili dallo 0,1% allo 0,3%) come elemento di lega per innalzare la curva del solidus $\delta \rightarrow \gamma$ (stabilizzando così la microstruttura austenitica) e dall'altro si limita il più possibile l'estensione della ZTA attraverso la riduzione dell'apporto termico specifico del processo di saldatura. La riduzione dell'apporto termico specifico permette inoltre di evitare la formazione di fasi intermetalliche. I seguenti problemi metallurgici evidenziati in ZF e ZTA hanno indotto ad impiegare l'azoto in livelli sempre più elevati nella composizione chimica e metodi di saldatura automatizzati a basso apporto termico specifico, con metallo d'apporto.

1.10.2 Tecnologie di Saldatura

A tali acciai sono in generale applicabili i principali processi di saldatura:

- Saldatura TIG (Gas tungsten arc welding, GTAW)
- Saldatura MIG (Gas metal arc welding, GMAW)
- Shielded metal arc welding (SMAW)
- Saldatura ad arco con filo animato (Flux-cored arc welding, FCW)
- Saldatura al plasma (Plasma arc welding, PAW)
- Saldatura ad arco sommerso (Submerged arc welding, SAW)
- Saldatura a fascio elettronico (Electron Beam Welding, EBW)
- Saldatura al laser (Laser Welding, LW)

L'evoluzione microstrutturale dell'acciaio, tanto nel cordone che nella ZTA, è funzione dei campi termici indotti nel corso del processo. Tali campi termici dipendono evidentemente dal tipo di sorgente adottata. I processi di saldatura convenzionali ad arco, sono caratterizzati da un apporto termico piuttosto elevato ma distribuito su di una superficie abbastanza ampia, mentre i processi di saldatura innovativi al plasma, al laser e al fascio elettronico sono caratterizzati dalla capacità di fornire al materiale una potenza molto localizzata.

La prima categoria di processi è caratterizzata da velocità di raffreddamento non particolarmente elevate e da scarsa direzionalità: è cioè necessario lavorare in multi-passata

per saldare spessori significativi. Le velocità di raffreddamento, nell'intervallo critico per il bilanciamento ferrite – austenite (1200-800°C), sono piuttosto contenute e questo consente di mantenere nel cordone e nella zona adiacente un rapporto austenite/ferrite prossimo a quello ottimale. Nel cordone, inoltre, il rapporto austenite/ferrite può essere ulteriormente controllato impiegando opportuni fili d'apporto e, laddove possibile, utilizzando l'azoto come gas di copertura, in modo da stabilizzare l'austenite. Il raffreddamento relativamente lento (nel cordone e nella zona adiacente) con conseguenti tempi di permanenza eccessivamente lunghi nell'intervallo 950-700°C, e la scarsa direzionalità, che richiede il ricorso alla multi-passata, possono favorire la precipitazione di fasi intermetalliche.

Per questo motivo, nella saldatura ad arco dei Duplex si devono prendere le seguenti precauzioni:

- evitare, prima della saldatura, trattamenti di pre-riscaldamento,
- in caso di saldature a più passate, lasciar raffreddare l'acciaio, tra una passata e l'altra, al di sotto dei 150°C.

Nella seconda categoria di processi di saldatura, la focalizzazione dell'input termico in una zona di ridotte dimensioni (i diametri tipici del fascio laser e del fascio elettronico usati in saldatura sono inferiori al millimetro) ha come primo risultato l'ottenimento di cordoni molto allungati, con profondità di saldatura (in passata singola) anche superiori ai 10 mm. La suddetta focalizzazione della sorgente termica determina velocità di raffreddamento elevatissime. Per questo motivo la formazione di austenite a partire dalla ferrite δ è piuttosto problematica e sono inoltre inibiti i fenomeni diffusivi: la ripartizione dei vari elementi tra austenite e ferrite risulta meno efficace. Si ottiene, in definitiva, un maggior quantitativo di ferrite, che risulta però più "diluita" (in particolare con un contenuto di Cr e Mo inferiore a quello ottimale) e quindi molto più sensibile, rispetto all'austenite, a fenomeni di corrosione localizzata e di tenso-corrosione. Per evitare l'insorgere di queste problematiche si devono quindi prendere le seguenti precauzioni:

- controllare e ottimizzare i parametri di processo, in particolare l'apporto termico;
- effettuare, laddove possibile, passate di cosmesi che, oltre a ottimizzare la geometria superficiale del cordone, possono facilitare il bilanciamento austenite/ferrite;
- utilizzare fili d'apporto arricchiti in elementi austenitizzanti e, se possibile, l'azoto come gas di copertura;

- effettuare, nei casi in cui le caratteristiche geometriche della giunzione realizzata lo consentano, un trattamento di solubilizzazione post-saldatura, per ripristinare il corretto rapporto austenite/ferrite nel cordone.

L'elevata velocità di raffreddamento dei processi ad alta densità di potenza ha però ulteriori effetti, come la ridottissima entità della ZTA prodotta, il minor rischio di formazione di fasi intermetalliche e la possibile formazione di nitruri di cromo in presenza di ferrite sovrassatura di azoto.

La scelta del processo dipende da considerazioni sia di natura tecnica che economica, senza dimenticare le peculiarità metallurgiche legate ad ogni singolo procedimento. Ad esempio, la tecnica TIG con metallo d'apporto è impiegata per saldatura di tubi, eventualmente associata a tecniche MIG o ad elettrodi rivestiti per il completamento dei giunti. Per i giunti di testa su lamiere sono più diffuse le tecniche a elettrodo rivestito, ad arco sommerso o ad elettrodo animato. Per sezioni sottili è indicato l'arco plasma, mentre per le riparazioni ben si presta il processo ad elettrodo rivestito.

1.10.3 Il metallo d'apporto

La scelta del corretto metallo d'apporto e quindi dell'elettrodo più opportuno in relazione al processo di saldatura è, come per tutti gli acciai inossidabili, un elemento molto importante per la garanzia della qualità del giunto saldato, sia dal punto di vista della resistenza meccanica che della resistenza alla corrosione. Esistono, a tal proposito, specifiche normative di riferimento sia nazionali che internazionali, quali ad esempio la EN 1600-97, la PrEN 12072-XX, la AWS A 5.4-92 e la AWS A 5.9-93. Inoltre, tutti i produttori di acciai inossidabili Duplex e Superduplex forniscono anche i relativi materiali per saldatura: è quindi buona norma fare riferimento a questi per la scelta del tipo di elettrodo più indicato. In generale la composizione chimica del metallo d'apporto deve garantire la formazione, dopo solidificazione, di una zona fusa formata da strutture miste austeno-ferritiche. A titolo puramente indicativo per i Duplex 2205 si consigliano elettrodi con tenori del 22% di Cr, 9% di Ni e 3% di Mo, mentre per il tipo 2507 sono preferibili elettrodi con tenori del 25% di Cr, 9% di Ni e 3% di Mo. In entrambi i casi gli elettrodi sono arricchiti con azoto in tenori dell'ordine dello 0,2-0,25%.

1.10.4 Preparazione dei lembi

La preparazione dei lembi è importante per assicurare una piena penetrazione, nonché per evitare disuniformità di composizione chimica nella zona saldata. La preparazione va effettuata in funzione del procedimento di saldatura impiegato, facendo anche attenzione alla pulizia delle superfici allestite, che devono essere prive di residui di ogni genere (olio, grasso, sporco in genere, ecc.).

Nella tabella 3 sono riportate alcune tipiche soluzioni applicative per la preparazione dei lembi in giunzioni saldate di acciaio Duplex.

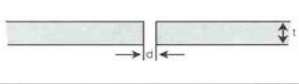
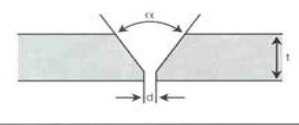
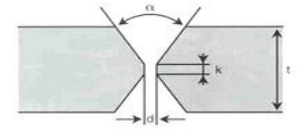
GROOVE	Process	Thickn. th(mm)	GAP d (mm)	ROOT K (mm)	BEVEL α (mm)
	GTAW	3 - 5	1 - 3	-	-
	GMAW	3 - 6	1 - 3	-	-
	SMAW	3 - 4	1 - 3	-	-
	SMAW	4 - 15	1 - 3	1 - 2	55 - 65
	GTAW	3 - 8	1 - 3	1 - 2	60 - 70
	GMAW	5 - 12	1 - 3	1 - 2	60 - 70
	SAW	9 - 12	0	5	80
	SAW	> 10	1.5 - 3	1 - 3	55 - 65
	GMAW	> 10	1.5 - 3	1 - 3	60 - 70
	SAW	> 10	0	3 - 5	90

Tabella 3

1.10.5 Trattamenti Pre- e Post-saldatura

In genere non sono necessari riscaldamenti prima delle operazioni di saldatura; questi addirittura potrebbero essere deleteri inducendo fenomeni di precipitazione di fasi intermetalliche. Solo se esiste una prescrizione specifica, giustificata ad esempio dalla necessità di limitare l'eccessiva formazione di ferrite in conseguenza di un rapido raffreddamento, il preriscaldamento sarà parte determinante per il processo di saldatura. In generale, la temperatura di preriscaldamento sarà dell'ordine dei 150 °C.

Anche i trattamenti post-saldatura sono generalmente superflui. Solo nel caso di giunti fortemente sollecitati o per i quali siano state possibili trasformazioni strutturali che ne abbiano diminuito la resistenza alla corrosione, il trattamento di solubilizzazione (vedi cap. 1.9) ripristinerà le condizioni ottimali del materiale.

La pulizia successiva della saldatura è necessaria per non vanificare le proprietà dei Duplex: le zone ossidate per effetto della saldatura costituiscono sempre sedi preferenziali per l'innescare di fenomeni corrosivi, anche in condizioni che per il materiale base sono del tutto innocue.

Capitolo 2

STUDIO METALLOGRAFICO DI SALDATURE IN DUPLEX: REALIZZAZIONE DI UN SOFTWARE PER L'ANALISI D'IMMAGINE

2.1 Scopo della tesi

Come già descritto nel primo capitolo, le problematiche che si possono riscontrare in seguito a operazioni di saldatura sono di vario genere, tuttavia, nell'analisi metallografica dei Duplex, gli aspetti posti sotto esame per la certificazione del materiale sono:

- la percentuale di ferrite;
- la presenza di fasi intermetalliche.

La tesi si propone quindi di descrivere modalità e procedure applicate nell'ambito della certificazione di tubi saldati in acciaio Duplex, in riferimento a quanto svolto durante il tirocinio presso il laboratorio di prove sui materiali Exova C.T.R. S.r.l. di Limena (PD). Il laboratorio era però sprovvisto di un software di analisi di immagine per la determinazione del contenuto di ferrite, che era effettuata con metodi manuali (vedi cap. 2.4.1); ho provveduto quindi a realizzare un software d'analisi automatica di immagini, che sarà descritto dettagliatamente nel capitolo 2.4.2.

2.2 Preparazione del Campione

Le analisi sono svolte nelle tre zone che caratterizzano un giunto saldato, ovvero Materiale Base, Zona Termicamente Alterata e Zona Fusa.

Dal tubo viene prelevata una sezione trasversale dello spessore di circa 1 cm, come schematizzato in figura 13.

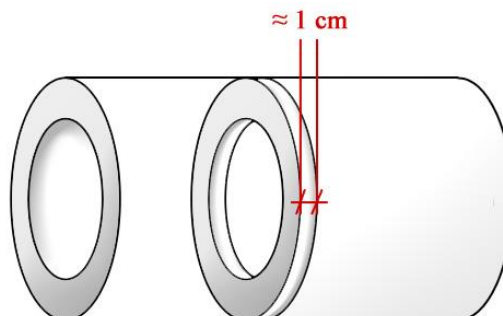


Figura 13

Viene quindi prelevato un tratto della sezione come indicato dalla parte riquadrata nella figura 14. Nel campione così prelevato è presente una parte di materiale base e una parte di zona fusa; tra di esse si rileva la zona termicamente alterata.

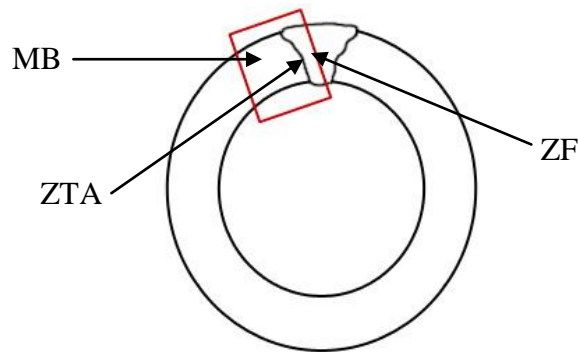


Figura 14

Il tratto prelevato viene inglobato, lucidato prima con carte e poi con panni e infine pulito. Successivamente si procede con l'attacco, utilizzando NaOH. In questo caso l'attacco è di tipo elettrolitico a temperatura ambiente, con una tensione di 4 V e durata di qualche secondo. Per questo motivo l'inglobamento viene effettuato utilizzando una resina conduttiva contenente rame.

2.3 Osservazione al Microscopio Ottico

Il microscopio ottico è uno strumento atto a produrre ingrandimenti notevoli, con campo visivo ridotto, e richiede un'illuminazione tanto maggiore quanto maggiore è l'ingrandimento, con distanza ridotta dall'oggetto. Con questo strumento il campione viene osservato per riflessione: l'obiettivo del microscopio raccoglie la luce riflessa dal campione in esame. La luce può essere fatta cadere sul campione sia perpendicolarmente che obliquamente, realizzando diverse condizioni di osservazione.

Il microscopio permette di osservare i costituenti di una lega quando, dopo pulitura e lucidatura del campione e successivo attacco metallografico, i costituenti stessi si differenziano per il colore, oppure quando la superficie del campione risulta costituita piani orientati diversamente, che riflettono quindi la luce in misura diversa.

L'attacco elettrolitico consente quindi di visualizzare attraverso il microscopio ottico le fasi presenti nel materiale: nel caso in esame viene colorata di scuro la ferrite e al microscopio l'austenite appare quindi più chiara. Le fasi intermetalliche, qualora presenti, appaiono di una tonalità intermedia e sono indistinguibili l'una dall'altra.

2.4 Determinazione del Contenuto di Ferrite

Come già descritto in precedenza, per gli acciai Duplex, attraverso un adeguato bilanciamento degli elementi in lega e opportuni trattamenti termici, si cerca di ottenere una microstruttura composta da circa il 50% di austenite e dal 50% di ferrite, con lo scopo di

ottimizzare le caratteristiche meccaniche e la resistenza alla corrosione. Per questo motivo, vengono condotte analisi metallografiche per determinare il contenuto di ferrite.

Modalità e procedure sono descritte dalle normative ASTM E562 – 08 (*Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count*) e ASTM E 1245 – 03 Reapproved 2008 (*Standard Practice for Determining the Inclusion or Second Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*).

2.4.1 Determinazione del contenuto di Ferrite secondo Norma ASTM E562 - 08

Questa norma descrive la procedura per ottenere una stima statistica della percentuale di ferrite attraverso il conteggio manuale di punti.

Un foglio trasparente con una griglia regolare di punti viene sovrapposto all'immagine prodotta al microscopio ottico. Possono essere utilizzati vari tipi di griglie, tuttavia la griglia usata nei casi studio di questa tesi è costituita da 25 punti (5 righe x 5 colonne).

Prendiamo come esempio quest'immagine (figura 15), che mostra la microstruttura di un Duplex SAF 2205:

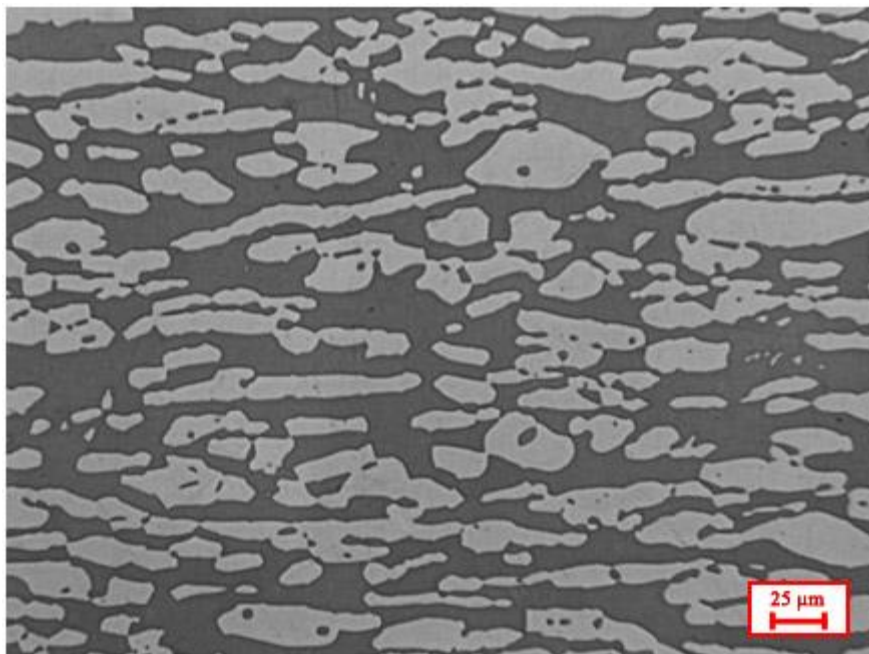


Figura 15

Sovrapponiamo quindi una griglia 5 x 5:

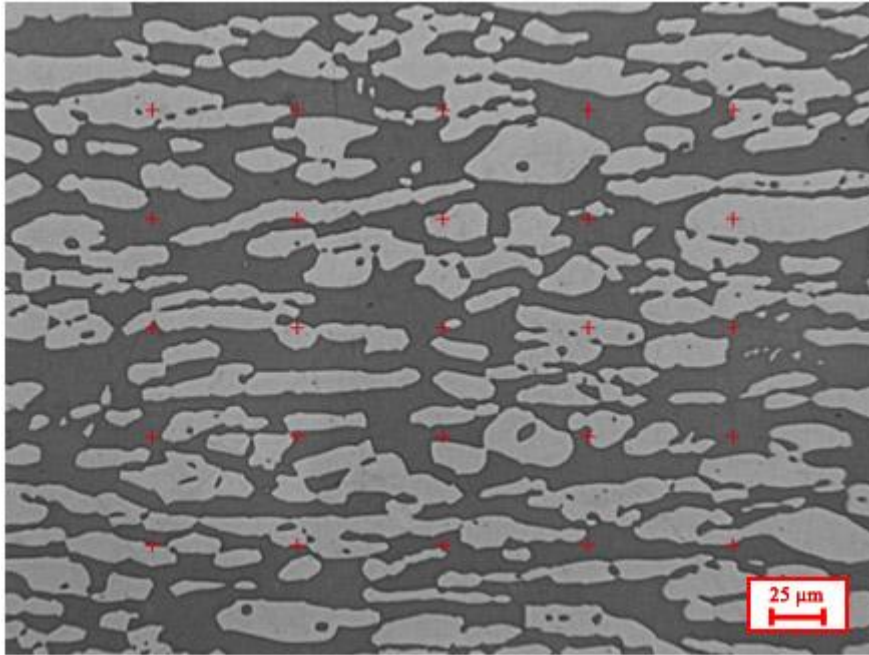


Figura 16

Vengono conteggiati i punti che cadono sui grani di ferrite. Se un punto cade all'interfaccia tra ferrite e austenite viene considerato come bordo, che equivale a mezzo punto di ferrite. Si ottiene quindi una stima della percentuale di ferrite nella singola immagine nel seguente modo:

$$\% \alpha = \frac{P_{\alpha} + \frac{P_{\alpha/\gamma}}{2}}{P_T}$$

dove P_{α} è il numero di punti che cadono sulla ferrite, $P_{\alpha/\gamma}$ il numero di punti che cadono sul bordo e P_T il numero di punti totali.

Nell'immagine di esempio utilizzata nella spiegazione sono stati rilevati 12 punti che cadevano sulla ferrite e 3 punti sul bordo, su un totale di 25 punti (griglia 5 x 5); la percentuale di ferrite $\% \alpha$ ottenuta è quindi del 54,0 %.

2.4.2 Analisi d'immagine automatica secondo Norma ASTM E1245 – 03 Reappr. 2008

L'analisi d'immagine per la determinazione del contenuto di ferrite può essere effettuata in modo automatico mediante software informatici. Essenzialmente, un software di analisi d'immagine agisce secondo la seguente procedura:

- acquisizione dell'immagine ottenuta mediante il microscopio ottico;
- elaborazione dell'immagine, agendo su parametri come luminosità, contrasto e bilanciamento, in modo da evidenziare maggiormente le fasi presenti;

- binarizzazione dell'immagine: i pixel che costituiscono l'immagine vengono discriminati a seconda del livello di grigio;
- conteggio dei pixel per determinare poi il rapporto tra il numero di pixel corrispondenti alla ferrite e il numero totale di pixel, e le varie incertezze.

2.4.2.1 Realizzazione del Software di Analisi d'immagine

A supporto delle attività di laboratorio, ho realizzato un software che, seguendo la procedura sopra descritta, analizza automaticamente le immagini ottenute attraverso il microscopio ottico e fornisce una stima della percentuale di ferrite.

Il linguaggio utilizzato per la programmazione è il PHP (supportato dall'HTML) con licenza open source e libera. Il software si presenta quindi in forma di pagina web. La scelta di questo linguaggio è dovuta in particolare alla versatilità del linguaggio e alla possibilità di renderlo disponibile su un server on-line. Il programma funzionante è disponibile all'indirizzo <http://www.robymarch.altervista.org/image>, mentre di seguito viene riportato il principio di funzionamento seguito per la sua realizzazione, senza entrare nella descrizione dettagliata del codice e delle funzioni informatiche utilizzate.

2.4.2.2 Acquisizione dell'immagine e prima analisi

L'immagine ottenuta attraverso il microscopio ottico è un'immagine in scala di grigi, ovvero 256 tonalità di grigio che vanno dal nero (tonalità 0) al bianco (tonalità 255).



Acquisita l'immagine, il programma la scorre pixel per pixel ed effettua un conteggio preliminare dei pixel in base alla tonalità di grigio riscontrata.

Prendiamo nuovamente come esempio la figura 15. La distribuzione dei colori è la seguente:

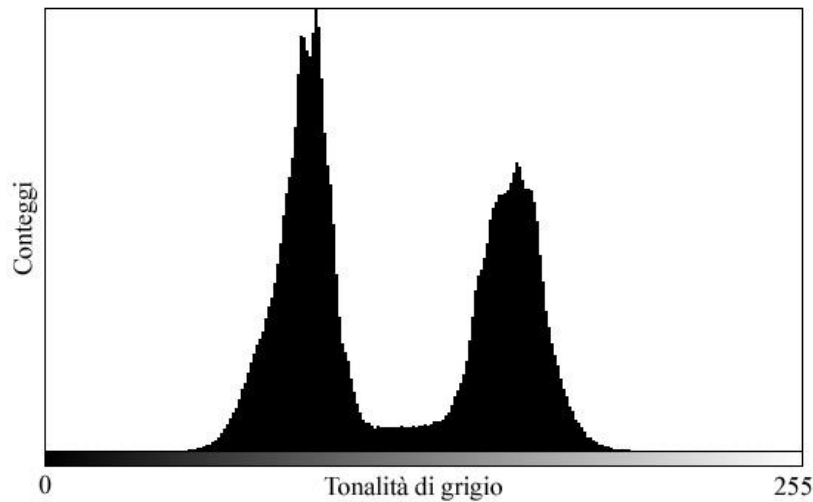


Figura 17

Il grafico, generato automaticamente, fornisce un'indicazione qualitativa sui conteggi dei pixel in funzione della tonalità di colore, con una indicazione particolare nei confronti del tipo di distribuzione dei dati ottenuti. Il grafico si presenta come due picchi distribuiti approssimativamente come gaussiane. Il picco a sinistra (tonalità più scura) è relativo alla ferrite, che nell'attacco si colora e nell'immagine si presenta come macchie scure, mentre quello a destra (tonalità più chiara) è relativo all'austenite.

2.4.2.3 Binarizzazione dell'immagine

Il programma a questo punto deve binarizzare l'immagine. La binarizzazione viene eseguita secondo il seguente criterio: viene individuata una tonalità di grigio "limite" secondo la quale i pixel saranno discriminati. In particolare:

- se un pixel ha tonalità più scura della tonalità limite viene considerato come ferrite;
- se un pixel ha tonalità più chiara della tonalità limite viene considerato come austenite.

Tuttavia il valore limite è sempre funzione della luminosità dell'immagine prodotta al microscopio, che può variare in base all'operatore, allo strumento, alla buona riuscita o meno dell'attacco, alle condizioni di osservazione, ecc.

Osservando il grafico nella figura precedente, è facile notare che il suddetto valore va ricercato nell'intervallo di tonalità che separa i due picchi, in particolare nella zona dove si hanno i conteggi più bassi.

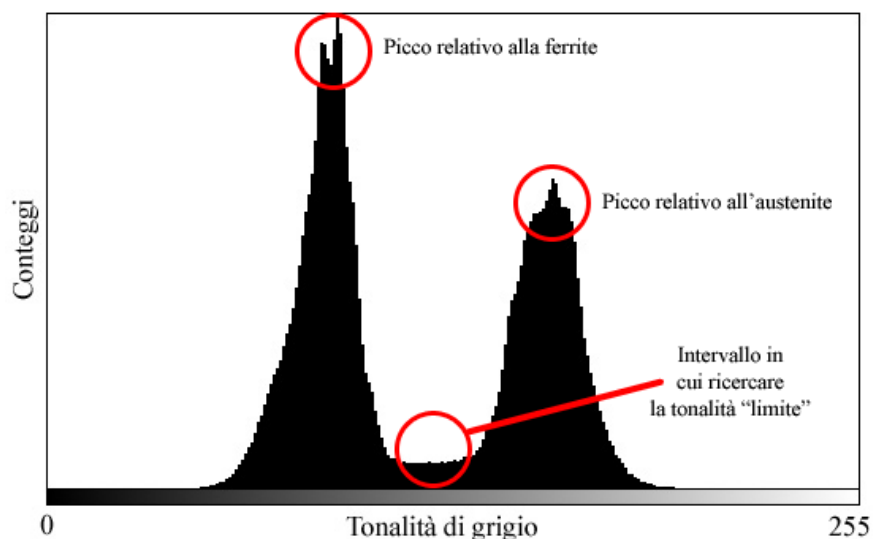


Figura 18

La tonalità limite può quindi essere individuata anche solo osservando il grafico generato dal conteggio iniziale, tuttavia il software deve essere in grado di individuarlo automaticamente. La rilevazione del valore limite non può essere esente da errore, nonostante questo però, considerando che la scelta avviene in un campo ristretto di tonalità, piccoli errori non comportano comunque grosse conseguenze sulla stima finale.

Il programma calcola il valore limite procedendo nelle seguenti modalità:

- vengono eliminate le tonalità più scure e le tonalità più chiare con un basso numero di conteggi, considerandole quindi come disturbo. Si avrà quindi un grafico focalizzato sui due picchi, limitando l'intervallo alle tonalità effettivamente presenti nell'immagine (fig. 19).

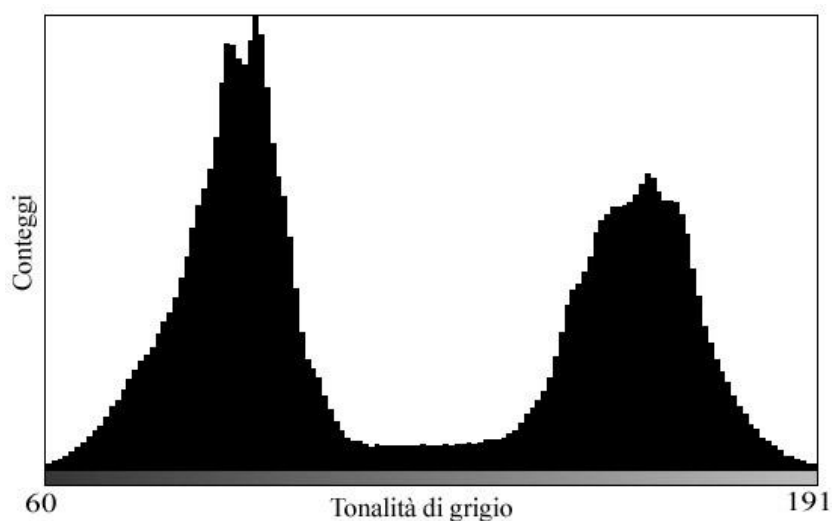


Figura 19

- attraverso una regressione polinomiale viene individuato un polinomio che approssima il set di dati nel campo di tonalità considerato. È stato scelto un grado del polinomio pari a 9, miglior compromesso tra fedeltà della funzione di regressione e precisione di calcolo. Infatti con l'aumentare del grado vengono generati valori sempre più elevati che l'elaboratore potrebbe non essere in grado di gestire (overflow) o rappresentare con la sufficiente precisione. Nelle operazioni si è dovuto ricorrere anche a metodi di calcolo numerico per velocizzare gli algoritmi.
- generato il polinomio si calcolano le posizioni e i valori dei massimi e minimi relativi nell'intervallo considerato; le posizioni dei due massimi con valore maggiore corrispondono a quelle dei due picchi. Il valore limite viene individuato invece come la posizione del punto di minimo tra i due picchi, con valore più basso (ci possono essere più punti di minimo tra i due picchi).

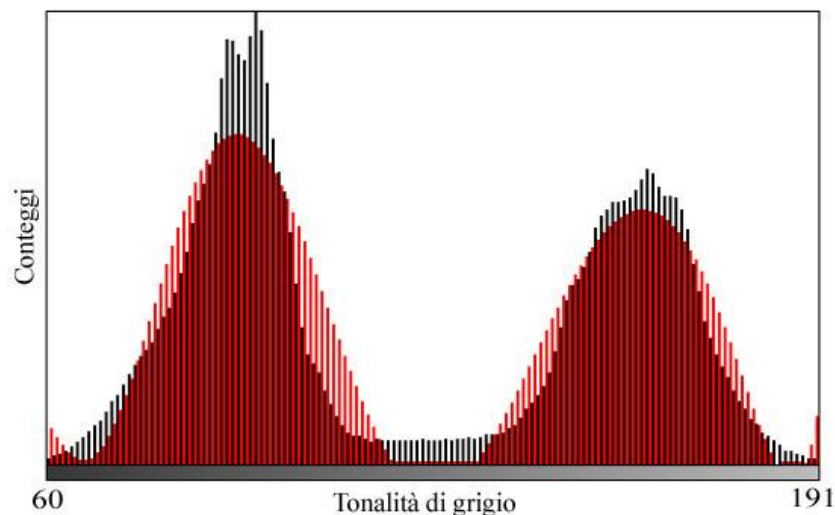


Figura 20 - Grafico dei conteggi con la relativa regressione polinomiale.

- Ricavato il valore limite, l'immagine viene binarizzata. La binarizzazione dell'immagine viene effettuata nel seguente modo: il software scorre nuovamente l'immagine un pixel alla volta, se il valore della tonalità del pixel è inferiore al valore limite, questo viene colorato con una tonalità scura (ferrite), altrimenti viene ricolorato con una tonalità chiara (austenite).
- L'immagine binarizzata però non tiene conto del bordo grano. Nelle immagini ottenute al microscopio ottico, il bordo grano si presenta come un contorno molto scuro nella zona intergranulare ed essendo di tonalità scura, viene conteggiato come ferrite. L'immagine binarizzata viene quindi ricolorata aggiungendo a bordo grano 3 pixel (larghezza media del bordo nell'immagine iniziale) di una tonalità molto scura, ovviamente dalla parte della ferrite; viene così generata una nuova immagine a 3 colori (fig. 21).

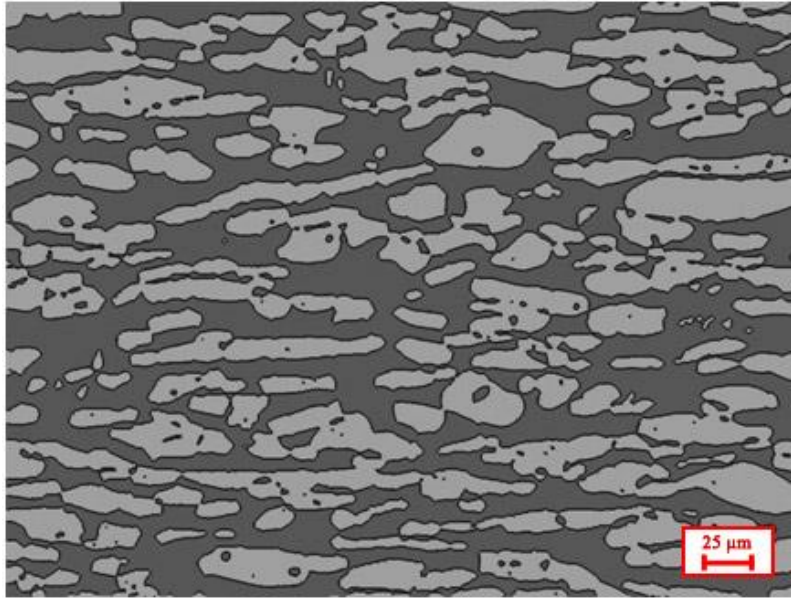


Figura 21

2.4.2.4 Conteggio dei pixel e determinazione della Percentuale di Ferrite

A questo punto viene effettuato il conteggio dei pixel dell'immagine in base ai 3 colori presenti. Si otterranno così i conteggi per ferrite, austenite e bordo. Considerando che il bordo sta appunto all'interfaccia α/γ , i conteggi relativi saranno per metà assegnati alla ferrite e per metà all'austenite.

La percentuale di ferrite $\% \alpha$ viene quindi calcolata con la seguente formula:

$$\% \alpha = \frac{N_{\alpha} + \frac{N_{\alpha/\gamma}}{2}}{N_{\alpha} + N_{\gamma} + N_{\alpha/\gamma}}$$

dove N_{α} sono i conteggi di ferrite, N_{γ} i conteggi di austenite e $N_{\alpha/\gamma}$ i conteggi relativi al bordo.

Nell'immagine di esempio la percentuale di ferrite $\% \alpha$ ottenuta è del 48,0 %.

2.4.3 Breve confronto tra i due metodi

Ovviamente, il metodo più rapido, preciso e affidabile è quello che sfrutta il software per l'analisi automatica delle immagini. Tuttavia, le immagini prodotte al microscopio ottico non sono sempre a fuoco e ben contrastate, con il risultato che il software non riesce ad individuare e distinguere nel modo migliore le due fasi presenti. Il metodo manuale è meno preciso, molto più laborioso e richiede un tempo notevolmente maggiore per le operazioni, ma consente di effettuare l'analisi di immagini anche di minore qualità poiché è l'operatore stesso a individuare a vista le due fasi presenti e a capire in quale fase cadono i punti della griglia.

I risultati ottenuti sulla singola immagine possono differire anche di diversi punti in percentuale, come dimostra il caso appena esaminato (54,0% contro 48,0%). Per questo motivo i test devono essere effettuati su un numero significativo di immagini, in modo che la stima converga al valore reale, tenendo inoltre in considerazione i limiti delle incertezze e gli intervalli di confidenza.

2.5 Rilevazione delle Fasi Intermetalliche secondo Norma ASTM A 924 – 08 (Test A)

Gli effetti dannosi che comporta la presenza nei Duplex di fasi intermetalliche inducono a formulare per questi acciai specifiche di accettazione molto drastiche, come, ad esempio, “esente da sigma” o “free from intermetallic phases”. La norma che descrive metodi e procedure relative alla rilevazione di fasi intermetalliche è la ASTM A924 – 08 (*Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*). La norma si basa essenzialmente sul confronto con immagini di casi studio “modello”. In base a queste immagini, la struttura del campione in esame può essere classificata come:

- *Unaffected Structure*: priva di fasi intermetalliche;
- *Possibly Affected Structure*: mostra isolate indicazioni sulla presenza di fasi intermetalliche;
- *Affected Structure*: affetta da fasi intermetalliche;
- *Centerline Structure*: presenta fasi intermetalliche osservate come una fase continua o semi-continua nella regione centrale, con o senza struttura affetta nelle zone fuori dalla regione centrale; indica segregazione.

Tuttavia la norma, essendo protetta da diritti d'autore, non consente di riportare nella seguente tesi le immagini per il confronto. In seguito (cap. 2.7.1) saranno però riportati alcuni casi studio relativi alla rilevazione di fasi intermetalliche, che possono essere comunque di aiuto per comprendere come avviene la classificazione della struttura.

2.6 Certificazione di Saldature in Duplex secondo Normativa

Descritte le modalità e procedure definite dalle normative, riporto ora alcuni casi pratici riscontrati in laboratorio. Oggetto di studio sono tubi saldati in acciaio Duplex SAF 2205, forniti da Inox Tech S.p.A. di Lendinara (RO), mentre, come già detto in precedenza, l'analisi metallografica è stata svolta presso il laboratorio Exova C.T.R. S.r.l. di Limena (PD).

Il materiale è stato sottoposto a solubilizzazione prima e dopo la saldatura, il metodo di saldatura è tuttavia incognito. I tubi da analizzare sono destinati al trasporto di liquidi organici nelle industrie petrolifere. Il fornitore dei campioni richiede che il materiale sia certificato secondo i seguenti criteri:

- % Ferrite in MB compresa tra 35 e 55%;
- % Ferrite in ZTA compresa tra 35 e 65%;
- % Ferrite in ZF compresa tra 35 e 65%;
- Esente da fasi intermetalliche.

Il fornitore richiede che la quantificazione della percentuale di ferrite sia effettuata su 30 campi per zona del giunto saldato. Attraverso il microscopio ottico vengono quindi prelevate 30 foto del materiale con ingrandimento a 400X in MB, ZTA E ZF.

Riporto ora a titolo esemplificativo una foto per ogni zona del giunto saldato per fornire un'indicazione di massima su come si presenta la struttura del campione sotto esame.

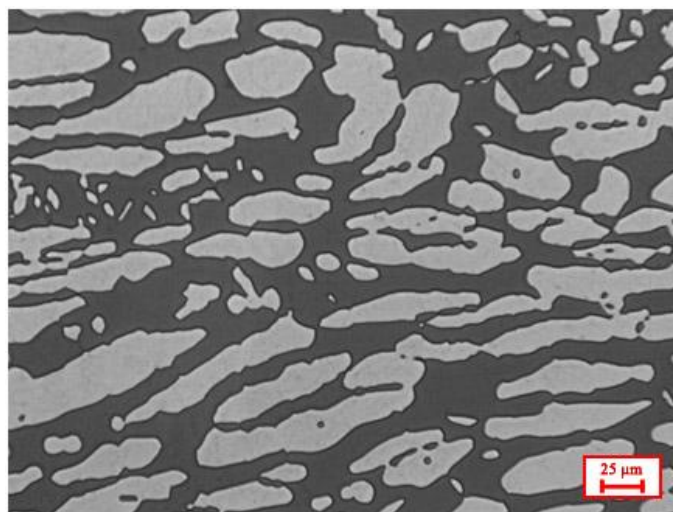


Figura 22 - Materiale Base

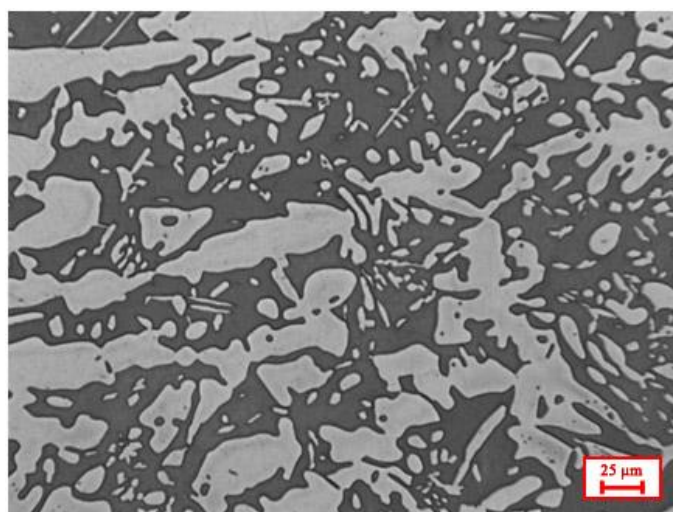


Figura 23 - Zona Termicamente Alterata

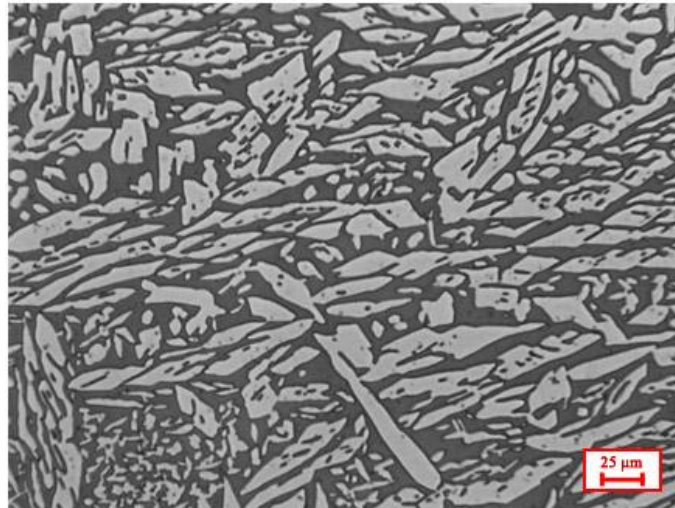


Figura 24 - Zona Fusa

A questo punto per ogni immagine viene effettuata la procedura di analisi secondo norma ASTM E562 – 08. Ad ogni immagine (30 immagini per ogni zona del giunto saldato) viene sovrapposto un foglio trasparente con una griglia di 25 punti, viene effettuato il conteggio e calcolata la % di ferrite. Per ogni zona si calcolano infine la media di tutte le percentuali di ferrite rilevate ($\% \alpha_m$), la deviazione standard s e l'intervallo di confidenza al 95 % (95 % CI), nel seguente modo:

$$95\% CI = t \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

dove n è il numero di campi (30 in questo caso) e t il fattore di moltiplicazione che per analisi a 30 campi vale 2,045.

La normativa richiede infatti che il risultato sia espresso nella forma:

$$\% \alpha = \% \alpha_m \pm 95 \% CI.$$

Nel seguente caso si sono ottenuti i seguenti risultati, distinti in base alla zona del giunto.

MATERIALE BASE					
n. campo	% α	n. campo	% α	n. campo	% α
1	54	11	52	21	54
2	48	12	54	22	40
3	44	13	54	23	54
4	48	14	54	24	52
5	54	15	48	25	44
6	54	16	54	26	54
7	44	17	54	27	44
8	54	18	36	28	48
9	44	19	44	29	54
10	54	20	50	30	52
Risultati					
% α_m		s		95 % CI	
49,8		5,13		1,9	

ZONA TERMICAMENTE ALTERATA					
n. campo	%α	n. campo	%α	n. campo	%α
1	50	11	60	21	44
2	36	12	46	22	56
3	40	13	42	23	42
4	52	14	48	24	46
5	44	15	46	25	58
6	50	16	48	26	62
7	36	17	40	27	60
8	46	18	58	28	42
9	56	19	52	29	46
10	36	20	54	30	62
Risultati					
%α_m		s		95 % CI	
48,6		7,86		2,9	

ZONA FUSA					
n. campo	%α	n. campo	%α	n. campo	%α
1	54	11	36	21	48
2	42	12	46	22	56
3	56	13	52	23	36
4	52	14	36	24	58
5	58	15	46	25	36
6	40	16	36	26	36
7	52	17	36	27	46
8	50	18	36	28	36
9	58	19	38	29	38
10	40	20	36	30	36
Risultati					
%α_m		s		95 % CI	
44,2		8,39		3,1	

Bilancio finale:

- MB: $\% \alpha = 49.8 \pm 1.9$
- ZTA: $\% \alpha = 48.6 \pm 2.9$
- ZF: $\% \alpha = 44.2 \pm 3.1$

Per confronto, l'analisi è stata ripetuta utilizzando il software da me realizzato, con i seguenti risultati.

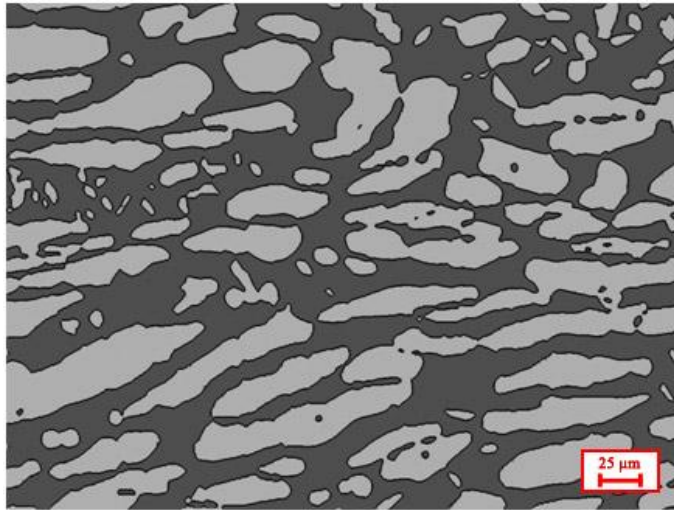


Figura 25 – Materiale Base, binarizzazione della figura 22; $\% \alpha = 49,4 \%$

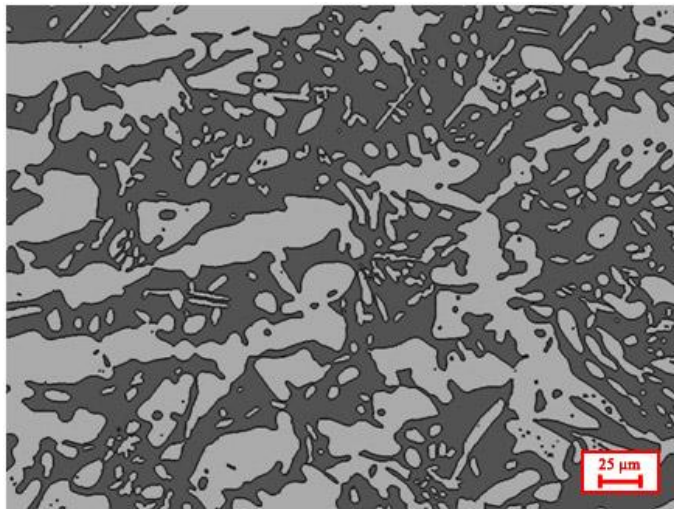


Figura 26 – Zona Termicamente Alterata, binarizzazione della figura 23; $\% \alpha = 49,2 \%$

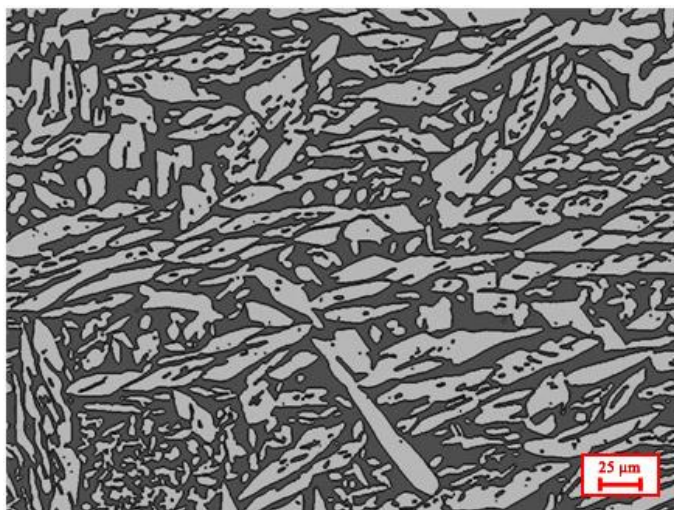


Figura 27 - Zona Fusa, binarizzazione della figura 24; $\% \alpha = 41,9 \%$

MATERIALE BASE					
n. campo	%α	n. campo	%α	n. campo	%α
1	49,4	11	45,1	21	51,2
2	53,0	12	53,1	22	44,4
3	50,4	13	48,5	23	45,7
4	45,2	14	46,3	24	50,9
5	54,7	15	53,7	25	52,3
6	43,9	16	41,5	26	49,1
7	46,4	17	45,3	27	49,4
8	45,1	18	43,8	28	41,7
9	52,8	19	54,5	29	53,8
10	45,5	20	53,6	30	53,7
Risultati					
%α_m		s		95 % CI	
48,8		4,15		1,5	

ZONA TERMICAMENTE ALTERATA					
n. campo	%α	n. campo	%α	n. campo	%α
1	49,2	11	44,3	21	47,5
2	50,5	12	62,9	22	35,0
3	39,2	13	42,0	23	45,1
4	40,5	14	62,9	24	39,6
5	44,0	15	61,5	25	61,3
6	36,8	16	61,3	26	39,0
7	36,7	17	52,0	27	54,8
8	41,0	18	61,9	28	40,3
9	36,5	19	57,6	29	57,7
10	56,3	20	44,5	30	43,6
Risultati					
%α_m		s		95 % CI	
48,2		9,38		3,5	

ZONA FUSA					
n. campo	%α	n. campo	%α	n. campo	%α
1	41,9	11	52,6	21	39,3
2	38,9	12	38,3	22	55,1
3	39,3	13	40,9	23	38,1
4	43,1	14	46,4	24	44,2
5	48,8	15	40,3	25	43,0
6	39,1	16	44,1	26	38,3
7	36,1	17	59,0	27	55,6
8	59,6	18	44,5	28	38,1
9	57,4	19	52,1	29	37,3
10	36,9	20	60,1	30	54,8
Risultati					
%α_m		s		95 % CI	
45,5		7,89		2,9	

Bilancio finale:

- MB: $\% \alpha = 48.8 \pm 1.5$
- ZTA: $\% \alpha = 48.2 \pm 3.5$
- ZF: $\% \alpha = 45.5 \pm 2.9$

Il confronto tra le stime ottenute con i due differenti metodi mette in evidenza una certa similitudine tra i risultati ed è quindi evidente come entrambi i metodi forniscano stime attendibili sulla percentuale di ferrite, considerando anche gli intervalli di confidenza. Dai risultati ottenuti si rileva inoltre che la zona fusa ha una percentuale di ferrite inferiore rispetto al materiale base. Gli intervalli di confidenza forniscono invece un'indicazione di come si discostano le singole percentuali dalla media. Per il materiale base si ha un 95 % CI basso e questo è indice di una distribuzione uniforme dell'austenite e della ferrite tra i vari campi, a differenza di zona fusa e zona termicamente alterata, che hanno un 95 % CI più elevato, dimostrando differenze nella distribuzione di ferrite e austenite tra i vari campi.

A questo punto, si procede verificando che le stime ottenute rientrino nelle specifiche richieste dal fornitore. Poiché in ogni zona del giunto la condizione è verificata, si può quindi affermare che, per quanto riguarda la percentuale di ferrite, il materiale rientra nelle specifiche richieste e può essere certificato come idoneo.

Il passo successivo è la verifica della presenza di fasi intermetalliche. In questo caso si deve procedere per confronto con le immagini presenti nella normativa. Poiché, come già detto in precedenza, la norma è protetta da diritti d'autore, sarà a cura del lettore fornirsi di essa per verificare effettivamente la base su cui sono stati effettuati i confronti. I casi studio riportati nel capitolo successivo possono essere comunque di aiuto per comprendere la procedura.

In ogni caso, se non si può disporre della norma, si può procedere osservando se nella struttura si presentano macchie di una tonalità intermedia, che si accrescono verso i grani di ferrite; queste anomalie sono indice della presenza di fasi intermetalliche.

Sia seguendo quest'ultimo criterio che procedendo con il confronto, emerge chiaramente che le tre immagini riportate in precedenza (così pure su tutte le altre immagini non riportate) appartengono alla categoria *Unaffected Structure*, poiché emerge l'assenza di fasi intermetalliche. Il materiale può essere quindi considerato idoneo anche sotto questo aspetto.

2.7 Altri Casi Studio

2.7.1 Classificazione della struttura in base alla presenza di Fasi Intermetalliche

Riporto quindi alcune immagini prodotte nel laboratorio Exova che sono state classificate in base alla presenza di fasi intermetalliche, secondo Norma ASTM A 924 – 08. Possono essere una buona alternativa per il confronto nel caso in cui non si possa disporre della norma.

Caso 1: *Possibly Affected Structure*

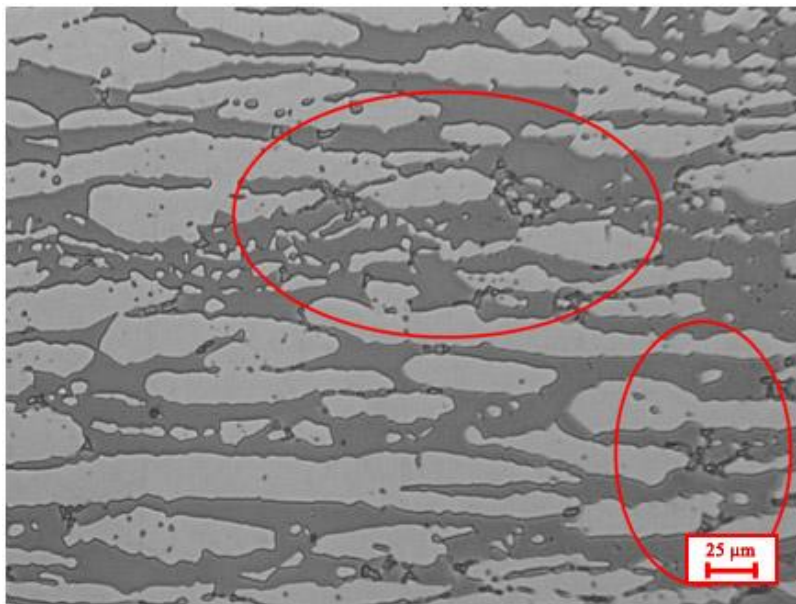


Figura 28

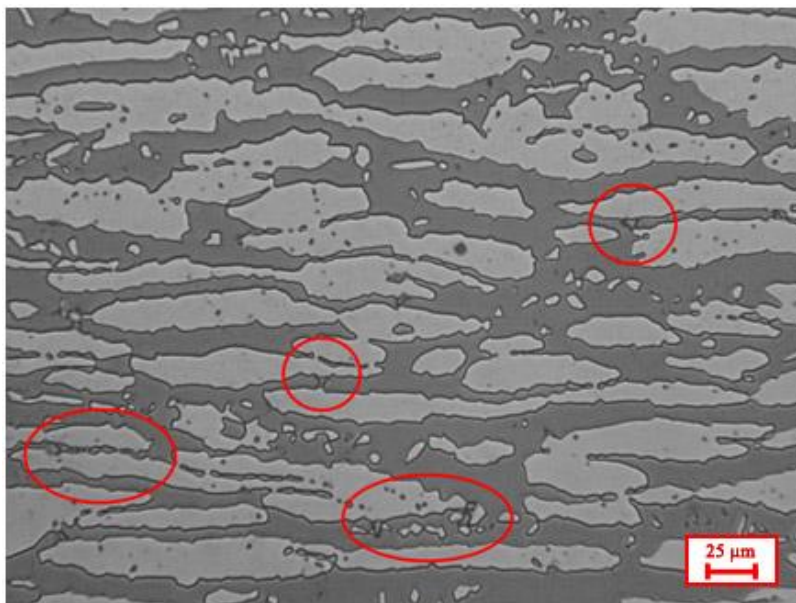


Figura 29

Osservando le figure 28 e 29, nelle zone evidenziate si presentano delle macchie di tonalità intermedia, che possono essere classificate come fasi intermetalliche. Tuttavia la loro presenza è piuttosto limitata e l'immagine rientra quindi nel caso "Possibly Affected Structure".

Caso 2: *Affected Structure*

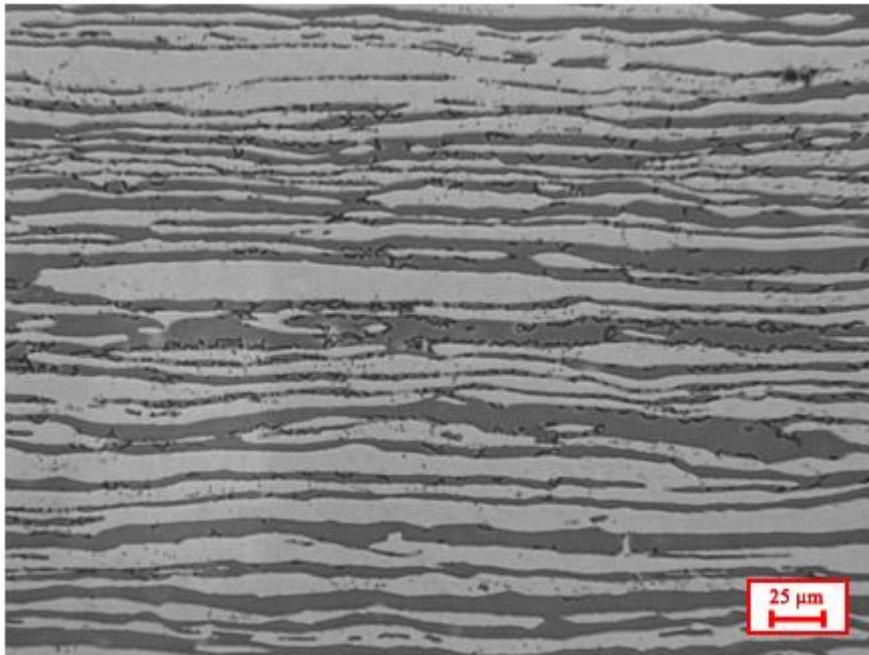


Figura 30

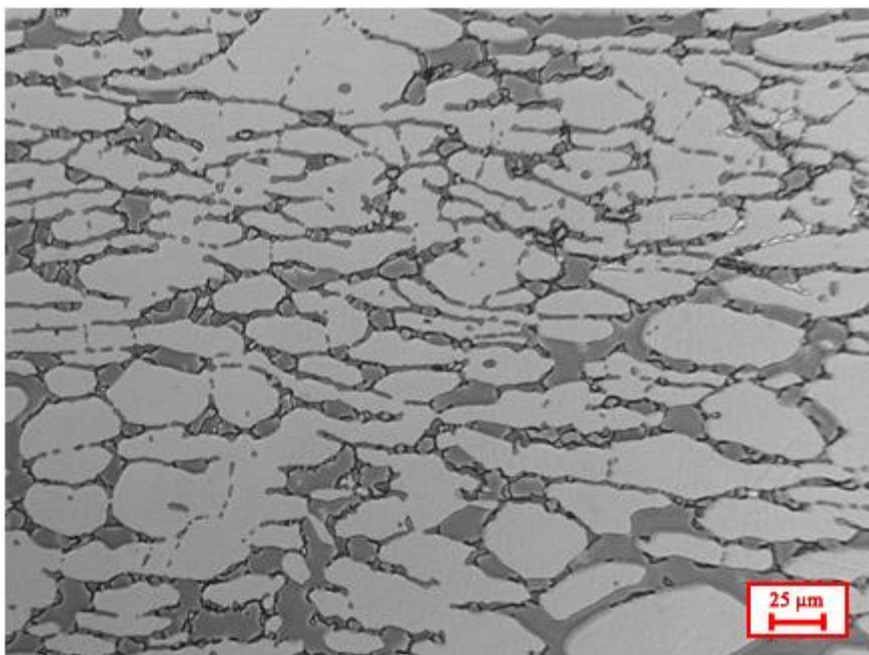


Figura 31

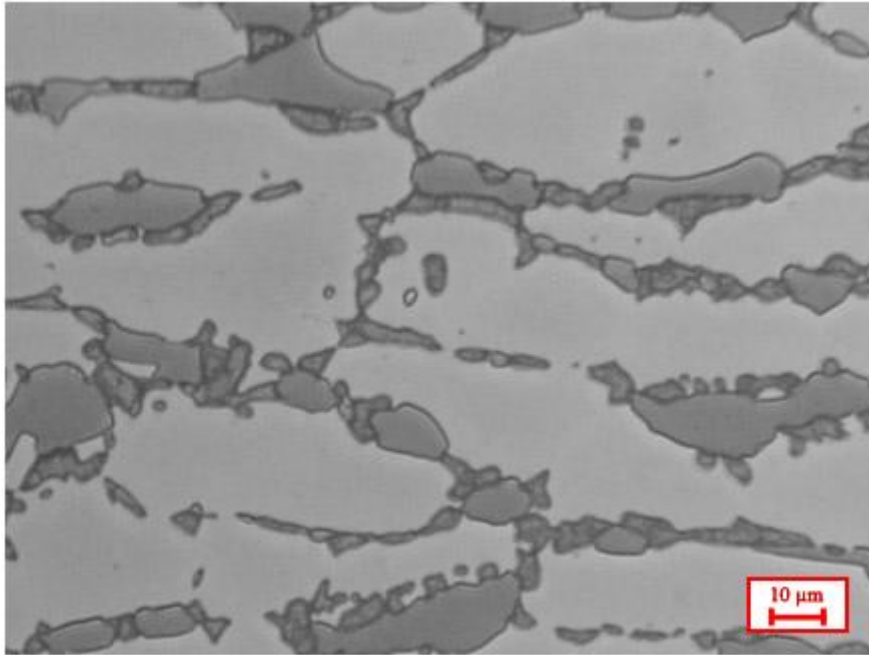


Figura 32 – Ingrandimento a 1000 X

Queste immagini presentano invece una massiccia presenza di fasi secondarie, la struttura può essere quindi classificata come affetta da fasi intermetalliche.

Caso 3: *Centerline Structure*

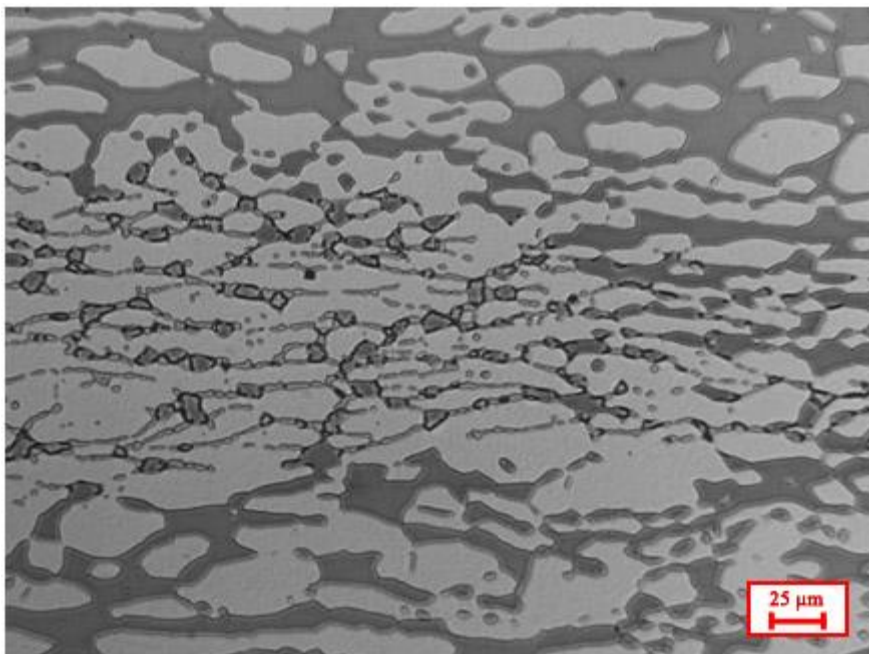


Figura 33

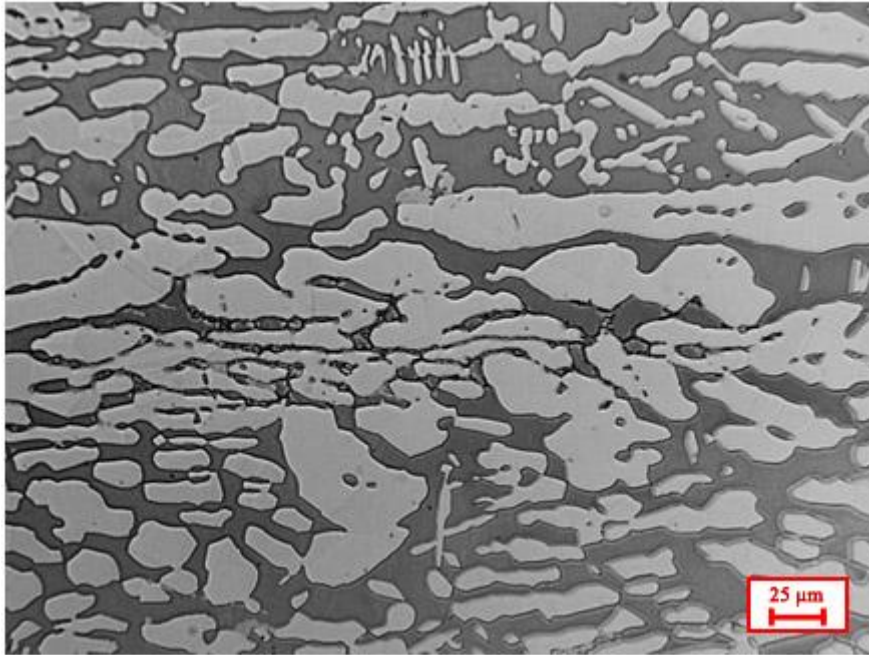


Figura 34

Le due immagini mostrano la presenza fasi intermetalliche nella regione centrale, senza che la struttura sia affetta nelle zone fuori dalla regione centrale. Questa è la tipica *centerline structure*.

2.7.2 Materiale non Solubilizzato dopo la Saldatura

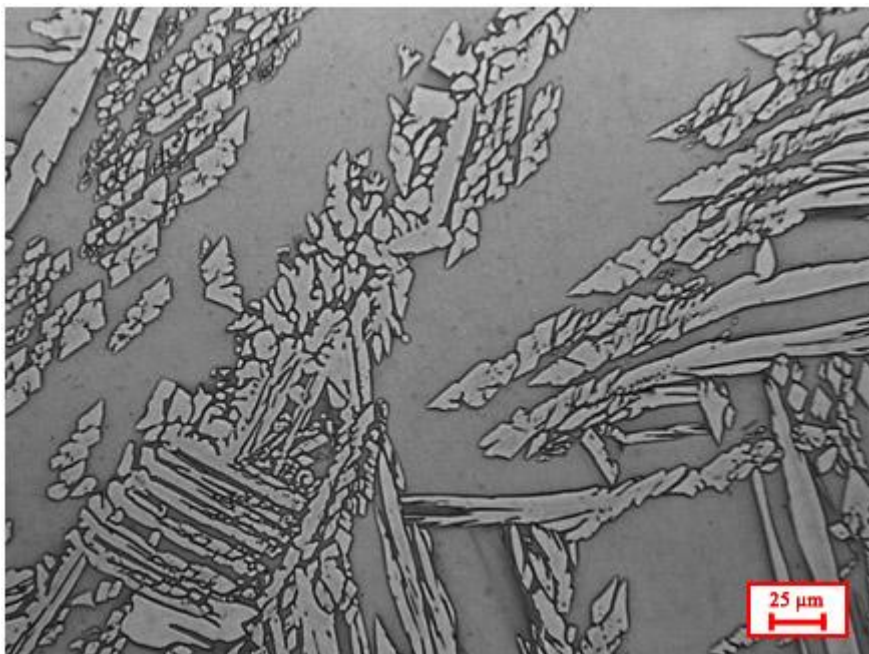


Figura 35

L'immagine riporta la struttura in ZF di un tubo che non è stato sottoposto a solubilizzazione. Senza analizzare dettagliatamente l'immagine e limitando la discussione alla

sola osservazione qualitativa, si può affermare che il materiale mostra un contenuto di ferrite piuttosto elevato, probabilmente oltre il 65% e l'austenite si presenta con una distribuzione a "placche", nettamente distinguibile da quella che si presenta nelle ZF di giunti sottoposti a solubilizzazione. Una struttura di questo tipo, rispetto ad una struttura sottoposta a solubilizzazione, ha influenze negative sia sulle proprietà meccaniche, che sulla resistenza alla corrosione.

2.8 Conclusioni

La microstruttura dei Duplex dipende tanto dalla composizione, quanto dai trattamenti termici imposti. Conseguenza di questa particolare microstruttura sono le eccellenti proprietà che questo materiale riesce a coniugare, sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche che per quanto concerne la resistenza alla corrosione: il successo di questo materiale è riconosciuto, così pure la sua diffusione in molti settori è in continuo aumento. Su questo acciaio pesano però in modo considerevole le anomalie che si possono generare sia in fase di produzione, che in seguito, a causa di trattamenti termici non conformi alle specifiche, oppure per metodi di saldatura non corretti. È il caso della formazione di fasi intermetalliche; oltre a questo, anche se la corretta distribuzione di ferrite e austenite è un parametro da non sottovalutare. Le suddette anomalie compromettono in modo drastico le caratteristiche di questo acciaio.

L'analisi metallografica è quindi fondamentale per lo studio della microstruttura dei Duplex e, come già visto in questa tesi, permette di rilevare in modo efficace anomalie del materiale, procedendo sia con la quantificazione della percentuale di ferrite che con la verifica della presenza di fasi intermetalliche. In genere l'analisi metallografica è il primo passo per verificare l'idoneità di un acciaio Duplex e le industrie che producono o lavorano questi acciai devono necessariamente ricondursi a laboratori di test per la certificazione. È importante sottolineare però che non è sufficiente che la struttura del materiale sia idonea in fase di test per garantire che il materiale non soffrirà durante l'utilizzo dei problemi appena citati: ad esempio l'assenza di fasi intermetalliche non garantisce che queste non si possano formare se poi il componente dovrà essere impiegato in particolari condizioni, come ad esempio in un ambiente ad elevate temperature. Tuttavia l'ottimo livello di conoscenze raggiunto per quanto riguarda meccanismi, tempi e temperature di formazione delle fasi intermetalliche consente di mantenere il fenomeno sotto controllo e determina il corretto impiego di questi acciai nei vari ambienti di utilizzo.

Bibliografia

M. Boniardi, V. Boneschi, *Generalità sugli acciai inossidabili bifasici ed aspetti metallurgici della loro saldatura*, 1999

Alberto Tiziani, Franco Bonollo, *1° Seminario di informazione e aggiornamento sugli acciai inossidabili innovativi*, 1998

E. Ramous , *Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*, 2004

M. Boniardi, F. D'Errico, C. Mapelli, *Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici*

F. Bonollo, A. Tiziani, P. Ferro, *Evoluzione microstrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi di saldatura*, 2005

I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous, *Precipitazione di fasi secondarie in un acciaio duplex 2205 trattato isotermicamente*, 2004

Francesco Iacoviello, *La resistenza alla corrosione degli acciai duplex*, 2003

G. Melotti, R. Bertelli, M. Zanesco, I. Calliari, E. Ramous, *Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex*, 2005