



**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÁ DI INGEGNERIA**

Corso di laurea in ingegneria dei materiali

Tesi di laurea

**CORROSIONE INTERGRANULARE IN UN ACCIAIO  
INOSSIDABILE SUPERDUPLEX “ZERON 100” TRATTATO  
ISOTERMICAMENTE**

Relatore: Dott.ssa Irene Calliari

Correlatore: Ing. Marco Pizzo

Laureando: Stefano Sartori

Anno Accademico 2011 - 2012



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 –Acciai inossidabili bifasici –</b> .....	3
1.1 INTRODUZIONE AGLI ACCIAI DUPLEX .....	3
1.2 METALLURGIA FISICA.....	5
1.3 FASI SECONDARIE .....	10
1.3.1 Fase sigma .....	12
1.3.2 Fase $\chi$ .....	12
1.3.3 Carburi .....	13
1.3.4 Nitruri .....	13
1.3.5 Austenite secondaria .....	13
1.3.6 Altre fasi.....	14
1.4 TRATTAMENTI TERMICI .....	14
1.5 PROPRIETÁ .....	15
<b>CAPITOLO 2 –Corrosione umida –</b> .....	18
2.1 ASPETTI GENERALI .....	18
2.2 TERMODINAMICA.....	20
2.3 CINETICA.....	24
2.4 FATTORI DI CORROSIONE.....	29
2.5 TIPI DI CORROSIONE UMIDA.....	30
2.5.1 Corrosione generalizzata.....	30
2.5.2 Corrosione galvanica o bimetallica .....	31
2.5.3 Corrosione selettiva.....	31
2.5.4 Corrosione intergranulare.....	32
2.5.5 Corrosione per vaiolatura (pitting corrosion).....	33
2.5.6 Corrosione interstiziale (crevice corrosion) .....	35
2.5.7 Corrosione sotto tensione o tensocorrosione.....	36
2.5.8 Corrosione per fatica .....	36
2.5.9 Corrosione per cavitazione.....	37
2.5.10 Corrosione per erosione .....	37
<b>CAPITOLO 3 –Procedura ed apparato sperimentale –</b> .....	38

3.1 CARATTERISTICHE DELL'ACCIAIO FORNITO .....	38
3.2 TRATTAMENTO TERMICO DEI CAMPIONI.....	39
3.3 NORMA DI RIFERIMENTO E MODALITÀ DI PROVA.....	40
3.4 RISULTATI ED ANALISI DELLA PROVA.....	43
3.5 CONSIDERAZIONI FINALI .....	49
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>51</b>

# Introduzione

Nel seguente lavoro si è studiato come varia la resistenza a corrosione intergranulare dell'acciaio UNS S32760 (inossidabile bifasico) in relazione alla presenza di precipitati intermetallici.

Si è voluto sviluppare un lavoro che cerchi di definire una corrispondenza dettagliata considerando contemporaneamente due singoli aspetti:

- quantificare, se è possibile, la concentrazione critica per tale proprietà;
- analizzare l'evoluzione temporale del fenomeno corrosivo per ogni singolo campione utilizzato (ognuno dei quali avrà un tenore diverso di fasi intermetalliche);

Il lavoro è articolato come segue :

- 1- descrizione della famiglia di appartenenza del materiale metallico oggetto di studio, in particolare nel capitolo 1 si parlerà della sua struttura, composizione e delle proprietà nello stato solubilizzato; inoltre si individueranno le principali fasi secondarie riscontrabili e i relativi effetti.
- 2- Descrizione del fenomeno corrosivo in ambiente umido, definendo le condizioni indispensabili per un suo sviluppo sia in termini termodinamici che cinetici, successivamente verranno descritte anche le principali forme con cui tale processo si manifesta nei materiali metallici.
- 3- Parte sperimentale



# Capitolo 1

## Acciai inossidabili bifasici

### 1.1 Introduzione agli acciai duplex

I duplex appartengono alla famiglia degli acciai inossidabili, convenzionalmente si fa risalire la loro nascita all'inizio degli anni '30, da allora tale tipologia di acciaio subì un continuo incremento e un utilizzo generalizzato. I motivi di tale successo vanno ricercati nelle particolari proprietà meccaniche e soprattutto di resistenza alla corrosione che possiedono, sono particolarmente indicati in tutti quei casi in cui le condizioni di esercizio sono critiche sia per la presenza di un ambiente aggressivo sia per l'intimo contatto con sostanze altamente corrosive (esempi di applicazioni: impianti off-shore, impianti dell'industria chimica)[1].

Per poter comprendere a pieno i duplex sono necessarie ulteriori precisazioni sul significato dell'aggettivo inossidabile e di conseguenza una prima e sommaria caratterizzazione di tale categoria. Gli inossidabili sono acciai alto legati (almeno un elemento in lega superiore al 5 %), però tale definizione non è esauriente, bisogna infatti introdurre la norma EN10088 che definisce inossidabile quella lega ferrosa che contiene una percentuale di Cromo non inferiore al 10,5 % valore che come dimostrato dagli studi di Tamann comporta un significativo abbassamento della velocità di corrosione.

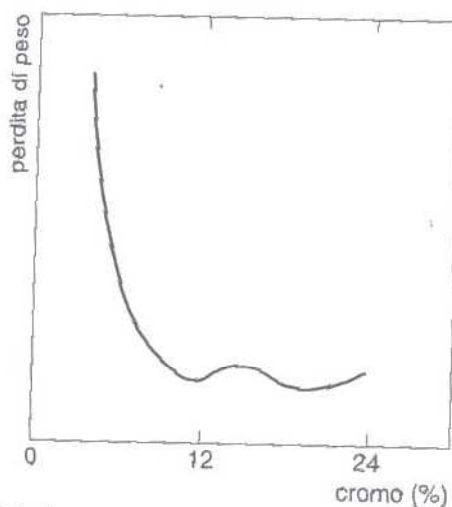


Figure 1.1- diagramma di Tamman-

Il cromo presente in lega ha la peculiarità di passivarsi facilmente (se l'ambiente è particolarmente ossidante) creando un rivestimento superficiale compatto che impedisce un'ulteriore degrado corrosivo degli strati sottostanti, questa pellicola protettiva se lacerata o fessurata si ricompone automaticamente senza nessun intervento esterno.

Naturalmente va detto che il tenore in cromo del 10,5 % è la soglia minima, generalmente il contenuto di tale elemento in lega è ben più alto.

Per correttezza si ricorda, senza entrare troppo nel merito che gli inox comprendono, a seconda del tipo di struttura presente, una serie di differenti acciai [2]:

- Austenitici, cromo compreso tra il 16-22 % , carbonio < 0,1 % e nickel tra il 6-22%.  
L'austenite stabile a temperatura ambiente si ottiene con l'aggiunta di elementi gammageni (Ni, Co, Mn), i quali dilatano il campo di esistenza della stessa.  
L'introduzione del Mo aumenta la resistenza alla corrosione, in particolare a quella localizzata per vaiolatura (pitting corrosion) e in fessura (crevice corrosion). Le proprietà meccaniche dipendono dal contenuto di C, aumentandone la percentuale migliorano, ma di contro si ha una riduzione della resistenza alla corrosione (precipitazione di carburi); inoltre va ricordato che tale acciaio ha proprietà amagnetiche.
- Ferritici, cromo tra 16-30%, carbonio < 0,1 % , utilizzo di elementi ferritizzanti (o alfa-genitori) quali Mo; gli acciai inox ferritici sono meno resistenti alla corrosione rispetto agli austenitici, tuttavia sono meno soggetti alla corrosione sotto sforzo.
- Martensitici, cromo tra 11-18%, carbonio tra 0.08 fino ad un massimo del 1,2 % , la martensite si ottiene in seguito a un trattamento di tempra dopo austenitizzazione, i martensitici sono più resistenti alle sollecitazioni meccaniche, ma suscettibili maggiormente alla corrosione.
- Bifasici (o duplex), cromo tra il 18-28%, nickel tra 4-6%, molibdeno tra 1,5-3%, presentano una struttura bifasica costituita da austenite e ferrite, tale rapporto (austenite/ferrite) generalmente è dell'ordine del 50/50%. Dalla figura 1.2 si nota che possiedono proprietà meccaniche solo inferiori ai martensitici e una resistenza alla corrosione superiore a tutti gli



altri.

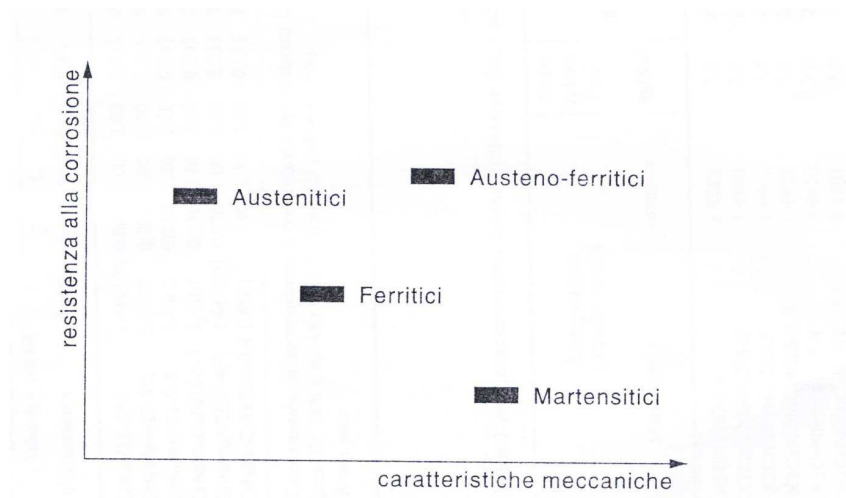


Figure 1.2 – proprietà degli acciai inossidabili –

## 1.2 Metallurgia fisica

Il termine duplex deriva appunto dal fatto che il materiale ha una microstruttura composta da grani austenitici su una matrice ferritica; tutte le proprietà fisiche/meccaniche variano a seconda del rapporto tra ferrite e austenite, si è osservato che il raggiungimento dell'ottimo si ha per percentuali del 50/50%, ma si ammette una forcella di composizione strutturale ben più ampia, dal 30/70% al 60/40% [3]. La microstruttura dipende fortemente dall'entità del trattamento termico e dagli elementi presenti in lega, i più importanti sono Cr (superiore al 16%), Ni (4-6%), Mo (1,5-3%) più altri che variano a seconda delle proprietà richieste dal committente (W, Si, Mn, N, etc.). Gli elementi in lega principalmente si distinguono in due categorie ferritizzanti e austenizzanti, i primi quali Mo, Cr, allargano il campo di esistenza della ferrite, mentre i secondi quello dell'austenite Ni, C, N. Un corretto proporzionamento tra le due classi permette di ottenere la microstruttura desiderata, determinare però l'effetto finale causato dagli elementi presenti risulta assai complesso per poter essere descritto tramite gli usuali diagrammi di stato, il problema fu risolto da Schaffler [4], il quale trattò gli elementi alfa generanti in termini di cromo equivalente, mentre quelli gamma generanti come in nickel equivalente figura 1.3.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (1.1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn \quad (1.2)$$

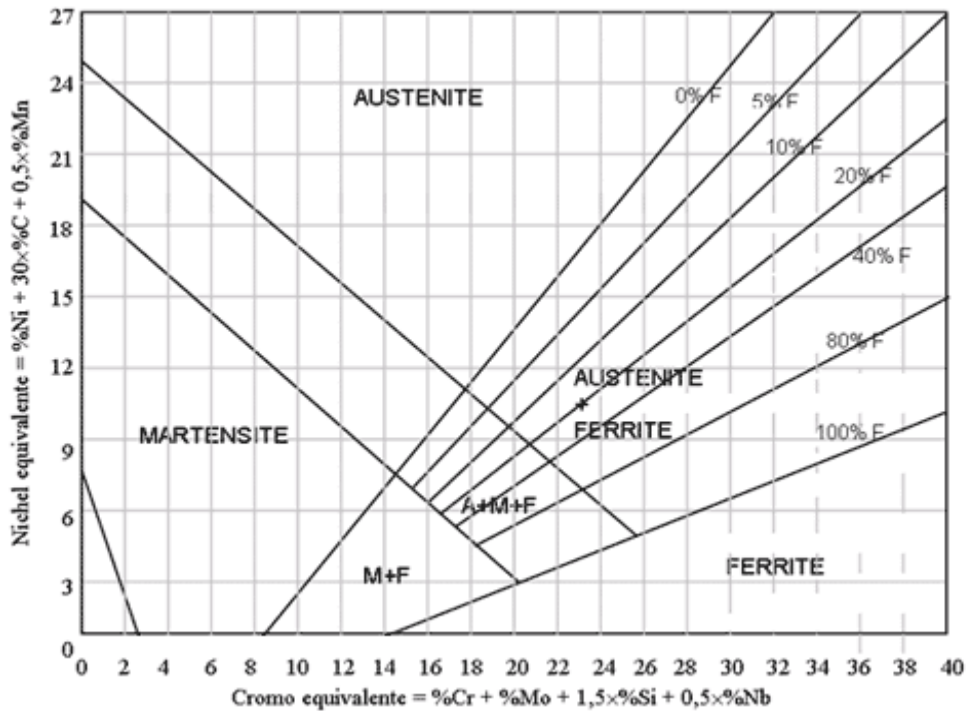


Figura 1.3 - Diagramma di Schaeffler –

Dal diagramma in figura 1.3 si può ricavare la microstruttura ottenibile in funzione delle percentuali di Cr equivalente e di Ni equivalente, questo per la verità è stato tracciato per indicare le strutture che possono essere presenti nei cordoni di saldatura, dunque generalizzabile a un bagno fuso che solidifica rapidamente.

Il suddetto diagramma però non fornisce informazioni utili sull'evoluzione della microstruttura al variare della temperatura, per questo è utile l'utilizzo del diagramma pseudo-binario Fe-Cr-Ni [5] (figura 1.4).

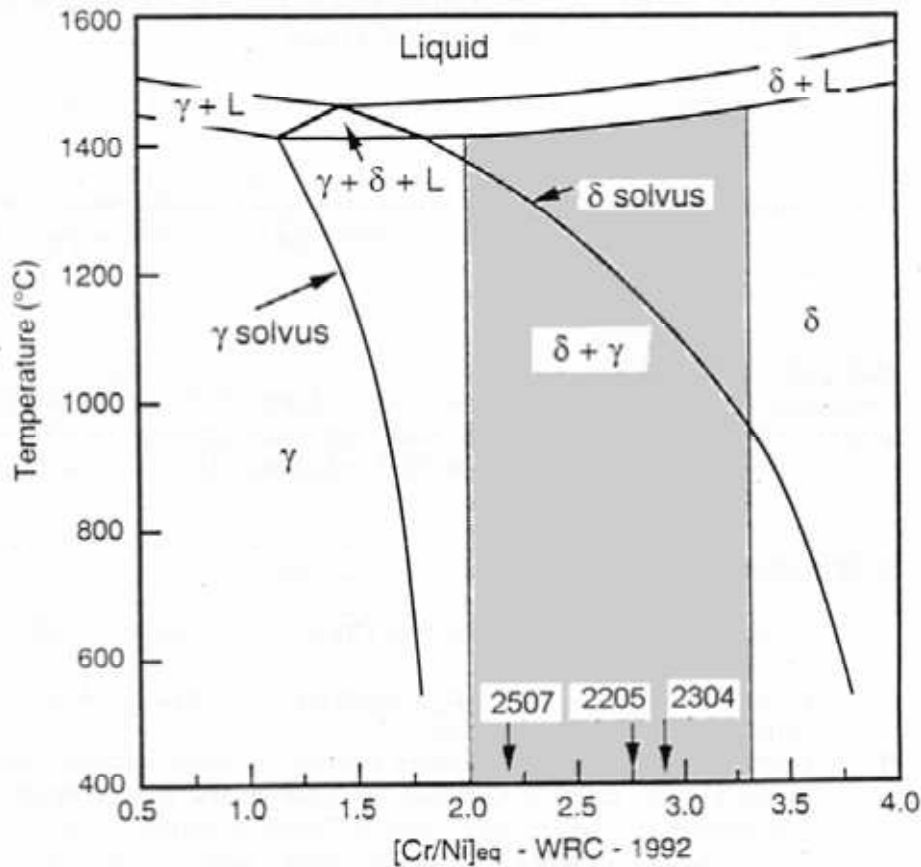


Figura 1.4 – diagramma pseudo binario Fe-Cr-Ni -

Partendo dal bagno liquido si nota che dopo una solidificazione primaria si ottiene una struttura completamente costituita da ferrite e solamente nel corso di un raffreddamento successivo, una volta superata la temperatura di  $\delta$ -solvus (tra i 1200-1300°C, variabili in funzione della composizione), si innesca una reazione che porta alla progressiva trasformazione della ferrite in austenite; il rapporto tra le due fasi dipenderà anch'esso dalla temperatura .

La formulazione cinetica di tale reazione è stata oggetto a più riprese di studi ed esperimenti, la più recente, formulata da Atamert e King [6] , è esprimibile come:

$$V_{\gamma} = C_1 + C_2 \cdot (Cr_{eq} - Ni_{eq}) + C_3 \cdot \Delta t_{1250-800} \quad (1.3)$$

Dove :

$V_{\gamma}$  = frazione volumetrica di austenite formatasi al tempo t

$Cr_{eq}$  = percentuale di Cr equivalente

$Ni_{eq}$  = percentuale di Ni equivalente

$C_1, C_2, C_3$  = costanti

$\Delta t_{1250-800}$  = intervallo di tempo trascorso, durante il raffreddamento per passare da 1250 a 800°C.

Formulazione analoga alla 1.3, ma più immediata e facile da ricordare, è stata introdotta da Hannerz [7] in cui:

$$V_{\gamma} = (\Delta t_{1250-800})^m \quad (1.4)$$

In cui l'unico parametro nuovo è  $m$  che dipende solamente dalla composizione

L'intervallo di temperatura 1200-800°C è di particolare interesse poiché solamente all'interno di esso si verifica principalmente la trasformazione da ferrite ad austenite.

Le formulazioni proposte evidenziano che la quantità di austenite è inversamente proporzionale alla velocità di raffreddamento nell'intervallo di temperatura sopra citato. Un'altra peculiarità della struttura così ottenuta riguarda la ripartizione non omogenea, all'interno delle due fasi, degli elementi presenti in lega: Cr, Mo, Si principalmente si concentrano nella ferrite, mentre Ni, N, Mn nell'austenite. È utile quindi definire per ogni elemento il coefficiente di ripartizione, esprimibile come il rapporto tra la quantità di quell'elemento presente nella ferrite e nell'austenite, esso varia in funzione della velocità di raffreddamento: un raffreddamento veloce inibisce o rallenta il processo diffusivo provocando una omogeneità composizionale, mentre uno lento consente una distribuzione che segue le caratteristiche termodinamiche delle fasi, per cui le differenze sono molto più accentuate [8].

Concetto quest'ultimo molto importante poiché sono proprio queste disomogeneità composizionali a promuovere, in determinate condizioni, lo sviluppo e la crescita di fasi secondarie stabili assai dannose per le proprietà della suddetta lega.

elemento		
C	-stabilizza l'austenite; - incrementa la durezza, la resistenza all'abrasione e alla fatica;	- forma carburi; - riduce la resistenza alla corrosione;
Cr	-Promuove e incrementa la resistenza alla corrosione (fenomeno della passivazione); -Aumenta la durezza, l'elasticità e la tenacità; -stabilizza la ferrite;	-favorisce la precipitazione di fasi secondarie;
Mo	- Incrementa la resistenza al pitting e al crevice; - estende il campo di passivazione della lega; - stabilizza la ferrite; - aumenta la lavorabilità e la resistenza a fatica;	- favorisce la precipitazione di fasi secondarie;
Si	- migliora la resistenza al pitting in presenza di sforzi; - aumenta la forgiabilità;	- Limite superiore dell'1% perché favorisce la precipitazione di fase $\sigma$ ;
Ni	- Stabilizza l'austenite; - migliora la resistenza alla corrosione; - aumenta la saldabilità, la durezza e la resistenza;	- se troppo presente induce fragilità al materiale; - favorisce la precipitazione di fasi secondarie;
N	-Stabilizza l'austenite; -Promuove il rafforzamento interstiziale della matrice metallica; -rallenta la precipitazione di fase $\sigma$ ; -Migliora la resistenza al pitting;	- favorisce la coalescenza in vuoti; -precipitazione di nitruri;
Mg	-Stabilizza l'austenite; -Promuove la solubilità dell'azoto; -Migliora la resistenza all'abrasione e all'usura;	-riduce le proprietà di resistenza alla corrosione;
W	-Ostacola la precipitazione di fase intermetalliche a bordo grano; -Migliora la resistenza alla corrosione	
Cu	-aumenta la resistenza alla corrosione; - aumenta la resistenza all'abrasione e alla fatica;	-riduce la lavorabilità a caldo; - promuove la precipitazione di fasi intermetalliche;

Tabella 1.1 - effetti elementi in lega -

### 1.3 Fasi secondarie

L'intervallo di temperatura compreso tra i 300 ed i 1000°C risulta esser assai critico, infatti si ha la possibilità di precipitazione di diverse fasi secondarie stabili che influiscono negativamente sulle proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione; per cui tutti i processi che comportano l'esercizio o il solo passaggio all'interno di questo range devono esser attentamente analizzati e condotti in maniera ottimale, in modo da evitare spiacevoli sorprese finali.

Le fasi secondarie riscontrabili in un acciaio duplex sono:

1. Fase sigma;
2. Fase  $\chi$ ;
3. Carburi;
4. Nitruri;
5. Austenite secondaria;
6. Fase G;
7. Fase R;
8. Fase di laves;

ognuna delle quali precipita in corrispondenza di particolari condizioni termiche e composizionali.

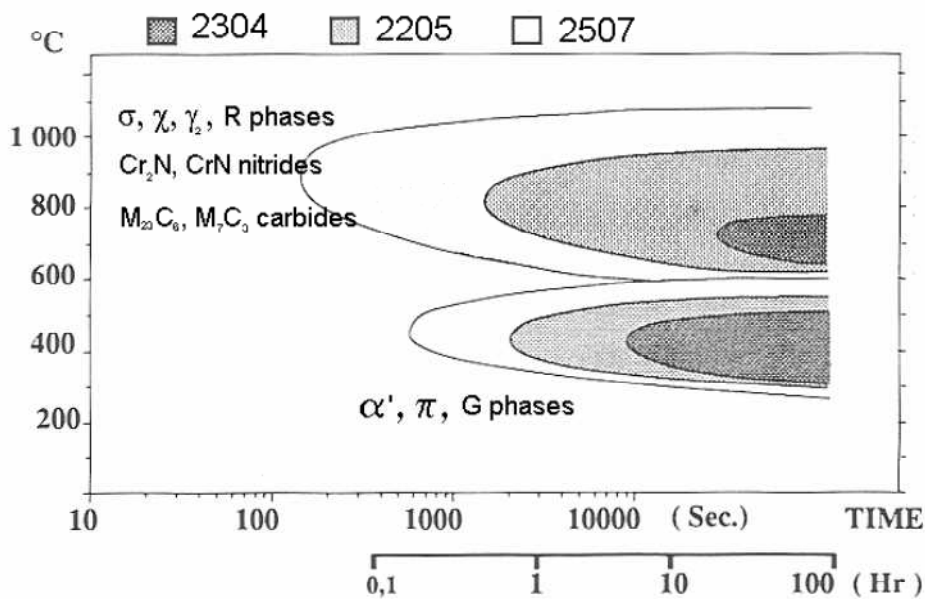


Figura 1.5 – curve di trasformazione tempo – temperatura di alcuni acciai inossidabili bifasici -

La temperatura fornisce indicazioni sulla condizione termodinamica che serve per attivare il processo di precipitazione, essa però non è sufficiente in quanto si deve considerare sia la cinetica (velocità) sia la presenza in lega degli elementi formatori della fase secondaria in esame, senza i quali non ha condizione di esistere a qualsiasi temperatura

Dalla figura 1.5 si possono individuare due intervalli critici:

1. tra 300 e 600 °C, intervallo anche chiamato infragilimento a 475°C (temperatura quest'ultima che corrisponde al naso della curva TTT), si ha la decomposizione spinoidale della ferrite [9], processo che consiste nella formazione di domini ferritici ricchi in cromo adiacenti a domini aventi basso tenore di tale elemento; inoltre si ha la precipitazione di fase G e di fase II.
2. Tra 600 e 1000°C (naso curva TTT a 800°C), si ha la precipitazione di carburi, nitruri, fase sigma, fase  $\chi$  e austenite secondaria; tra le fasi intermetalliche sicuramente la più importante, in percentuale la più presente, è la fase sigma.

Tipo di precipitato	Formula chimica	Intervallo di esistenza	Reticolo	Atomi per cella	Costanti reticolari
Fase $\sigma$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	600 - 1000	TCC	30	a = 0.87-0.92 c = 0.45-0.48
Fase $\chi$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	700 - 900	CCC	58	a = 0.881-0.895
Fase R	$Fe_{22}Mo_{18}Cr_{13}$	550 - 700	ESAGONALE	53	a = 0.3565-0.3601 c = 1.934
Fase G	$(Ni,Fe,Cr)_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$	300 - 400	CFC	116	a = 1.115-1.120
Fase di laves	$Fe_2Mo$ ; $Fe_2Nb$ ; $Fe_2Ta$ ; $Fe_2Ti$ ; $Fe_2W$ ;	550-600	ESAGONALE	12	a = 0.473-0.483 c = 0.772-0.786
Austenite secondaria	$(Ni,Co,Fe,Cr)_3(Al,Ti)$	500-600	CFC	4	a = 0.895 c = 0.4554
Carburo $M_{23}C_6$	$(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$	600 - 950	CFC	116	a = 1.057-1.068
Carburo $M_7C_6$	$(Cr,Fe)_7C_3$	950 - 1050	pseudo ESAGONALE	40	a = 1.398 c = 0.4523
Nitruro MN	CrN; ZrN	700 - 1000	CFC	8	a = 0.4097-0.4577
Nitruro $M_2N$	$Cr_2N$	700 - 1000	ESAGONALE	9	a = 0.478-0.480 c = 0.444-0.447

Tabella 1.2 - fasi osservate negli acciai duplex [10]–

### 1.3.1 Fase sigma

La fase sigma è un composto intermetallico di equilibrio quindi stabile, composta da Fe-Cr-Mo; presenta una struttura tetragonale composta da singole celle di 30 ioni stabilizzati da fattori elettronici e sterici, essa si genera dalla decomposizione, al di sotto di una certa temperatura, della ferrite secondo lo schema ferrite  $\rightarrow$  austenite + sigma; tale processo aumenta con l'aumentare del contenuto in Cr e Mo e di conseguenza i siti preferenziali saranno a rigor di logica quelle zone ricche dei suddetti elementi (domini ferritici appunto).

La nucleazione e l'accrescimento della sigma comportano una instabilità nella ferrite che quindi si trasforma in austenite, tale effetto è dovuto ad un arricchimento in Ni (elemento austenitizzante) della stessa in virtù del fatto che si ha un impoverimento di elementi ferritizzanti, la formazione di austenite comporta un aumento in Cr e Mo della ferrite adiacente che quindi diventa sito preferenziale per una ulteriore nucleazione. Il meccanismo prosegue finché non si raggiunge una struttura costituita prevalentemente da zone alternate di austenite e sigma, naturalmente tale eventualità limite è ottenibile solamente se si dà il tempo necessario al sistema per evolvere alla giusta temperatura, in pratica ciò che si ottiene è una struttura intermedia dove la fase sigma precipita a bordo grano tra ferrite e austenite [11].

Il reticolo assai complesso comporta una energia interfacciale elevata e l'assenza di piani di facile scorrimento, caratteristiche queste che causano una coalescenza in particelle grossolane (prive di proprietà meccaniche soddisfacenti) ed un effetto fragilizzante della lega stessa; anche la particolare composizione ricca in Cr ha effetti deleteri, infatti si ha un impoverimento della matrice circostante che scende sotto la soglia minima di passivazione (12% in Cr), zona che quindi risulta più esposta ai fenomeni corrosivi [12].

### 1.3.2 Fase $\chi$

Composto intermetallico avente struttura cubica a corpo centrato (CCC), costituita da Cr, Mo, Fe, precipita tra i 700 e i 900°C.

La sua importanza è di gran lunga inferiore a quella della fase  $\sigma$  si ipotizza addirittura che sia un suo precursore, affermazione avvalorata dal fatto che precipita a più basse temperature per tempi più brevi e che praticamente scompare per valori più alti. Questa sequenza di precipitazione può essere spiegata considerando la nucleazione di  $\chi$ , a bordo grano, energeticamente più favorevole in quanto avendo una orientazione preferenziale con la matrice (  $\langle 001 \rangle_{\chi}$  parallelo a  $\langle 001 \rangle_{\delta}$  ) induce su quest'ultima una minor deformazione [8]. Macroscopicamente provoca gli stessi effetti negativi sulle proprietà della fase sigma.



### 1.3.3 Carburi

Il basso tenore in C presente nell'acciaio duplex/superduplex limita la precipitazione dei carburi, tuttavia grazie all'elevata mobilità di tal elemento (soprattutto ad alte temperature) nella lega non si può escludere con certezza la loro presenza.

I carburi che più frequentemente precipitano sono del tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , i quali trovano nei bordi di grano i siti preferenziali per la nucleazione (zone a elevato disordine strutturale); quelli che destano maggiore interesse sono i carburi di cromo, sia perché sono estremamente dannosi per le proprietà sia perché, dato l'elevato tenore di Cr che caratterizza la lega, hanno una maggiore probabilità di formarsi rispetto ad altri. La loro precipitazione comporta un impoverimento della matrice circostante rendendola, come le fasi secondarie descritte precedentemente, sensibile ai fenomeni corrosivi; una tecnica abituale per ridurre la loro presenza è quella di inserire in lega degli elementi che abbiano una maggiore affinità con il C rispetto a quella del Cr [13].

### 1.3.4 Nitruri

L'azoto viene aggiunto per aumentare le proprietà meccaniche (carico unitario di snervamento), la resistenza alla corrosione e per stabilizzare ad alte temperature l'austenite (rallentando la precipitazione di fase sigma), di contro però aumentandone il tenore (che varia tra lo 0,08 – 0,35 %) aumenta la probabilità di formazione di nitruri, in particolare quelli di cromo del tipo  $Cr_2N$  i quali precipitano tra i 700 ed i 900°C. La motivazione della loro presenza va ricercata nella diversa solubilità dell'azoto tra le due fasi: se si parte da una temperatura più elevata e si conduce un rapido raffreddamento, una volta raggiunto il limite di solubilità relativo alla ferrite, l'azoto precipita in forma di nitruri in quanto la sua diffusione verso l'austenite (che può accettarne di più) viene inibita o rallentata; saranno di cromo poiché è l'alligante più presente [8].

### 1.3.5 Austenite secondaria

Inizialmente la lega è costituita da sola ferrite, solo successivamente con il superamento mediante raffreddamento della curva di  $\delta$  solvus essa inizia a trasformarsi in austenite, tutta l'austenite che non deriva da questo meccanismo si definisce secondaria.

La sua presenza altera significativamente la microstruttura e quindi le proprietà ad essa associate. Per spiegarne la presenza sono stati proposti due meccanismi: il primo prevede semplicemente un accrescimento dei grani austenitici presenti, il secondo invece è associato alla precipitazione di fasi secondarie (come la fase sigma, i carburi), le quali destabilizzando la ferrite avviano la trasformazione della stessa in austenite [14].

### 1.3.6 Altre fasi

Oltre a quelle citate sono riscontrabili anche la fase G, la fase R, la fase  $\Pi$  e la fase di Laves, tutti composti intermetallici aventi una cinetica assai lenta.

La fase R ha una struttura romboedrica a forme irregolare composta da Fe, Cr, Mo e Si, probabilmente anch'essa è un precursore della sigma [15].

La fase G invece è ricca di Ni, Si e Mo, precipita in particelle di ridotte dimensioni anche all'interno dei grani ferritici con una uniformità che dipende dalla composizione chimica dell'acciaio [16].

La fase  $\Pi$ , un nitrato ricco di Mo, nuclea tra i 550°C e i 600°C a seguito di una lunga permanenza, è causa di fragilità e nonché di diminuzione di resistenza al pitting [15].

## 1.4 Trattamenti termici

L'eliminazione di eventuali fasi indesiderate e il bilanciamento tra ferrite ed austenite avvengono attraverso un specifico trattamento termico. La particolare struttura mista impone, per la mancanza di punti di trasformazione, di utilizzare solamente un trattamento di solubilizzazione; il quale consiste nel riscaldare il pezzo fino a una temperatura compresa tra i 1000 e i 1200°C e successivamente effettuare un rapido raffreddamento in acqua, in tal modo si va ad ottimizzare il rapporto austenite/ferrite e si favorisce la solubilizzazione delle eventuali fasi secondarie presenti.

Va ricordato che un aumento della temperatura di solubilizzazione produce un aumento della quantità di ferrite, indi per cui tale parametro va accuratamente calcolato e gestito. Infine, ma non per questo meno importante, risulta essere l'operazione di raffreddamento che deve condursi nel modo più veloce possibile in modo tale da congelare in condizioni termodinamiche di non equilibrio le strutture ottenute con la solubilizzazione, se così non fosse le fasi secondarie che abbiamo eliminato nucleano e precipitano nuovamente vanificando il lavoro svolto[16,2].

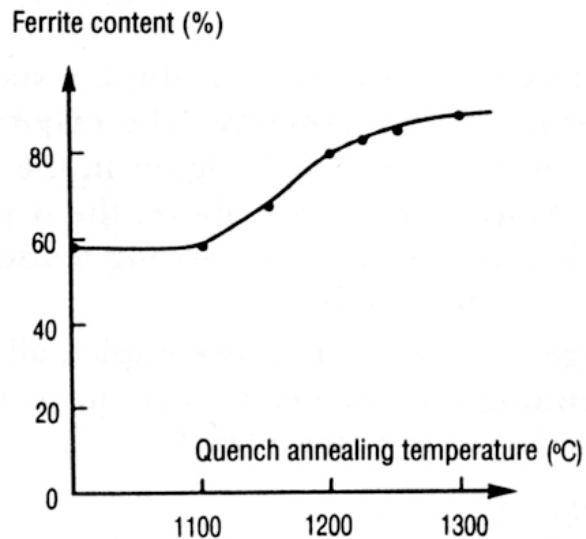


Figura 1.6 – variazione del contenuto di ferrite in funzione della temperatura di solubilizzazione in un acciaio UNS S32550 –

## 1.5 Proprietà

La particolare microstruttura bifasica permette di ottenere eccellenti proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione, tale mix prestazionale ha determinato un elevato impulso verso il loro crescente utilizzo.

La presenza di grani austenitici su una matrice ferritica determina un aumento sia del carico unitario di snervamento (che risulta essere circa il doppio rispetto agli acciai inossidabili austenitici della serie AISI 300) sia del carico unitario di rottura, conseguenze queste del fatto che le dislocazioni presenti, per esempio all'interno del grano ferritico, difficilmente potranno spostarsi in quello austenitico adiacente, in virtù del fatto che i diversi grani hanno una differenza strutturale e composizionale assai notevole [16].

Tipo di acciaio		$R_{p0,2}$ [ MPa]	$R_{p0,2}$ [ MPa]	A%
Ferritico	AISI 430	310	517	30
Austenitico	AISI 304	241	586	55
	AISI 316	276	620	50
Bifasico	UNS S32304	440	650	35
	UNS S32750	650	840	30

Tabella 1.3 – tipiche proprietà meccaniche di acciai inossidabili -

Si può ulteriormente incrementare tali valori attraverso processi tecnologici di deformazione plastica a freddo (incrudimento), in questo modo si va ad aumentare la concentrazione per unità di volume di dislocazioni, le quali ostacolandosi a vicenda rallentano il loro moto e quindi la propagazione della deformazione.

Esistono peraltro delle formule di calcolo per determinare, senza eseguire prove di trazione, le suddette proprietà partendo solamente dalla composizione chimica e dalle caratteristiche microstrutturali [17].

$$R_{P02} = 120 + 210 \cdot (N + 0,02)^{1/2} + 2 \cdot Mn + 2 \cdot Cr + 14 \cdot Mo + 10 \cdot Cu + (6,15 - 0,054 \cdot \delta) \cdot \delta + [7 + 35 \cdot (N + 0,02)] \cdot d^{-1/2} \quad (1.3)$$

$$R_m = 470 + 600 \cdot (N + 0,02) + 14 \cdot Mo + 1,5 \cdot \delta + 8 \cdot d^{-1/2} \quad (1.4)$$

Dove:

$\delta$  = frazione volumetrica della ferrite in lega;

$d$  = dimensione media del grano cristallino;

questo perché le dislocazioni vengono rallentate, oltre che dai bordi di grano, anche dalla presenza di atomi diversi dalla matrice in posizione interstiziale o sostituzionale (distorsioni del reticolo cristallino), nel nostro caso si ha sia soluzioni solide interstiziali che sostituzionali.

In termini di proprietà meccaniche inoltre presentano un ottimo comportamento in termini di resilienza, la temperatura di transizione duttile fragile si attesta attorno ai  $-50$  °C.

Non meno importanti sono le proprietà di resistenza alla corrosione, come si è già detto l'alto tenore di Cr, passivandosi, protegge gli strati sottostanti; in particolare si ha un'ottima resistenza alla corrosione localizzata per vaiolatura (pitting), intercristallina e sotto tensione (stress corrosion).

La resistenza alla corrosione localizzata per vaiolatura è esprimibile attraverso un specifico indice denominato  $PRE_N$  (pitting resistance equivalent number) calcolabile a partire dalla composizione secondo la formula:

$$PRE_N = Cr (\%) + 3.3 Mo (\%) + K Ni (\%) \quad (1.5)$$

$K$  = costante compresa tra 10 - 30, un valore tipico è rappresentato da 16;

Tale indice però non tiene conto di eventuali disomogeneità microstrutturali e composizionali.

Attraverso il  $PRE_N$  è possibile una sommaria classificazione degli acciai inossidabili bifasici :

1-Acciai duplex a basso costo con composizione tipica 23Cr -4Ni-0,1N , con  $PRE_N \approx 25$ ;

2-Acciai duplex comuni con 22Cr-5Ni-3Mo-0,17N, con  $PRE_N \approx 35$ ;

3-Acciai superduplex con 25Cr-7Ni-4Mo-0,17N, con  $PRE_N > 40$ ;

<b>normativa</b>	<b>Denominazione commerciale</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>N</b>	<b>Altri</b>	<b>PREN</b>
UNS S31500	3 RE 60	18.5	5	2,7	0.07	1.5 Si	23
UNS S32304	SAF 2304	23	4	0.2	0.10	-	25
UNS S32404	UR 50	21	7	2.5	0.07	1.5 Cu	31
UNS S31803	SAF 2205	22	5.3	3	1.16	-	35
UNS S32760	DP 3W	25	7	3	0.27	2W	39
UNS S32550	UR 52N+	25	6	3.8	0.26	1.5Cu	41
UNS S 32760	ZERON 100	25	7	3.6	0.25	0.7 Cu 0.7 W	41
UNS S32740	DP3W	25	6.7	3.1	0.26	2 W	43

Tabella 1.4 – principali tipologie e relative designazioni degli acciai inossidabili bifasici [16,8] -

# Capitolo 2

## Corrosione umida

In natura i metalli puri sono delle rarità, generalmente si possono trovare combinati con altri elementi sotto forma di minerali quali ossidi, silicati, solfuri, carbonati solo per citarne alcuni; la spiegazione va ricercata nel contenuto energetico, termodinamicamente i secondi sono più stabili. Di conseguenza tutte le leghe metalliche, per cui si è speso molta energia per produrle, risentono del degrado chimico che le portano verso una condizione energeticamente più favorevole, tale fenomeno prende appunto il nome di corrosione.

Economicamente ha un impatto devastante, si stima che nei paesi industrializzati il suo costo si aggira attorno al 3-4% del PIL annuo in tale conteggio si considerano sia i costi diretti quali manutenzione del manufatto, eventuale sostituzione e smaltimento, sia quelli indiretti tra cui perdita di produzione, inquinamento, inattività dell'impianto, danni a persone e cose. La riduzione dei costi è possibile solamente attraverso un attento studio del meccanismo corrosivo, dell'ambiente in cui si va ad operare e del manufatto stesso [2,18].

### 2.1 Aspetti generali

Quando un solido viene immerso in un elettrolita, spontaneamente si innesca una reazione di dissoluzione dello stesso, processo che comporta il passaggio in soluzione di alcune molecole o di gruppi atomici; la tendenza a disciogliersi viene definita come tensione elettrolitica di dissoluzione. Tale fenomeno se lo si osserva macroscopicamente dopo un certo periodo di tempo si stabilizza, questo perché le particelle disciolte esercitano una pressione, detta appunto pressione osmotica, che si oppone ad una ulteriore dissoluzione.

L'equilibrio si raggiunge quando queste due forze antagoniste si equivalgono, va detto che i due processi, quello di dissoluzione e quello di deposizione, non si arrestano mai solo quantitativamente si equivalgono.

Queste considerazioni preliminari esistono a prescindere dalla natura del corpo solido, ma nel caso in cui si tratti di un metallo non sono esaurienti, bisogna infatti analizzare il processo considerando anche le azioni elettrostatiche che si vengono ad instaurare. Un metallo infatti si scioglie liberando ioni metallici (cationi) mentre i rispettivi elettroni rimangono nella struttura caricandola negativamente. Un'ulteriore dissoluzione quindi viene ostacolata sia dalla pressione osmotica sia dalle repulsioni elettrostatiche che si vengono a creare all'interno dell'elettrolita, inoltre gli ioni

positivi dispersi in soluzione si disporranno attorno al metallo a una distanza approssimativa di 1 Å, formando così un condensatore.

La differenza di potenziale tra le due armature del condensatore, in condizioni di stazionarietà, si definisce come potenziale di equilibrio del metallo nella soluzione elettrolitica, valore questo dipendente dalla tensione di dissoluzione, dalla concentrazione di ioni  $\text{Me}^{n+}$  della soluzione e dalla temperatura; va detto che tanto è maggiore la tendenza del metallo a passare in soluzione tanto maggiore è la quantità di elettroni che si accumulano sulla sua superficie, cioè tanto più è negativo il suo potenziale di equilibrio.

Il sistema così creato, se non perturbato, rimane in equilibrio equazione (2.1) non arrecando nessun danno, se invece però si interviene sottraendo dei prodotti (nel nostro caso elettroni) il sistema si sposta verso destra inducendo una nuova dissoluzione del materiale metallico, evento quest'ultimo che sta alla base dei fenomeni corrosivi.



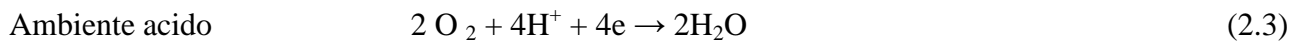
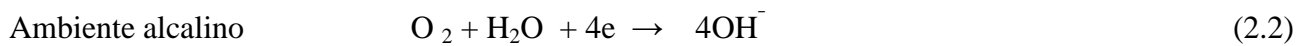
La corrosione avviene solamente con la creazione di una serie elettrochimica (pila) alla base della quale vige la regola che gli elettroni prodotti devono essere consumati.

Il meccanismo di produzione degli elettroni fin qui analizzato prende il nome di processo di ossidazione, il corpo metallico in cui esso avviene si definisce elettrodo negativo o anodo;

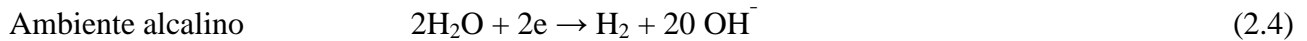
il loro consumo invece viene operato solamente da un secondo corpo (o zona) chiamata elettrodo positivo o catodo in grado di richiamarli e utilizzarli, avviene quindi un processo di riduzione, gli elettroni andranno a ridurre le specie ioniche presenti in soluzione. Naturalmente per far sì che questo avvenga bisogna che i due elettrodi siano collegati elettricamente tramite un conduttore di prima specie [19].

Mentre la reazione di ossidazione è sempre rappresentabile dall'equazione (2.1), poiché trattiamo elettrodi di I specie, quella di riduzione varia in base alla natura dell'elettrodo (che può essere anche un metallo), dell'elettrolita e della concentrazione di ioni in soluzione; generalmente quelle di maggior interesse pratico sono in numero limitato ed sostanzialmente sono due: la semireazione di riduzione dell'ossigeno (2.2),(2.3) e la semireazione di riduzione degli ioni  $\text{H}^+$  (2.4), (2.5); entrambe scrivibili in due versioni a seconda dell'ambiente in cui si opera, alcalino od acido [20].

Semireazione di riduzione dell'ossigeno



Semireazione di riduzione dell'idrogeno



La schematizzazione con due elettrodi separati è ottimale per descrivere complessivamente il fenomeno corrosivo, nella realtà però la situazione può essere assai più complessa e varia; gli elettrodi infatti possono appartenere ad uno stesso corpo metallico fisicamente anche non separabili (teoria della cella locale).

## 2.2 Termodinamica

La determinazione diretta del potenziale di equilibrio di un metallo è fisicamente impossibile, per cui si deve operare attraverso una semplificazione, che consiste nel calcolarlo tramite confronto con un elettrodo di riferimento; ma poiché il potenziale varia sia in funzione della temperatura dell'elettrolita che della concentrazione di ioni in soluzione si devono necessariamente fissare delle condizioni di riferimento accettate universalmente, a tale scopo si è introdotto il potenziale di elettrodo normale standard definibile come il potenziale di una semipila, formata dal metallo immerso in una soluzione di un suo sale con attività catodica unitaria alla temperatura di 25°C, mentre l'altra semipila è costituita dall'elettrodo campione (ad idrogeno) [19].



Sistema	$E^0$ [V]	Sistema	$E^0$ [V]
Li / Li <sup>+</sup>	-3.045	V / V <sup>3+</sup>	-0.876
Rb / Rb <sup>+</sup>	-2.925	Zn / Zn <sup>2+</sup>	-0.762
K / K <sup>+</sup>	-2.925	Cr / Cr <sup>3+</sup>	-0.74
Cs / Cs <sup>+</sup>	-2.923	Ga / Ga <sup>2+</sup>	-0.53
Ra / Ra <sup>2+</sup>	-2.92	Fe / Fe <sup>2+</sup>	-0.440
Ba / Ba <sup>2+</sup>	-2.90	Cd / Cd <sup>2+</sup>	-0.402
Sr / Sr <sup>2+</sup>	-2.89	In / In <sup>3+</sup>	-0.342
Ca / Ca <sup>2+</sup>	-2.87	Ti / Ti <sup>+</sup>	-0.336
Na / Na <sup>+</sup>	-2.714	Mn / Mn <sup>3+</sup>	-0.283
La / La <sup>3+</sup>	-2.52	Co / Co <sup>2+</sup>	-0.277
Mg / Mg <sup>2+</sup>	-2.37	Ni / Ni <sup>2+</sup>	-0.250
Am / Am <sup>3+</sup>	-2.32	Mo / Mo <sup>3+</sup>	-0.20
Pu / Pu <sup>3+</sup>	-2.07	Ge / Ge <sup>4+</sup>	-0.15
Th / Th <sup>4+</sup>	-1.90	Sn / Sn <sup>2+</sup>	-0.136
Np / Np <sup>3+</sup>	-1.86	Pb / Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Be / Be <sup>2+</sup>	-1.85	Fe / Fe <sup>3+</sup>	-0.036
U / U <sup>3+</sup>	-1.80	D <sub>2</sub> / D <sup>+</sup>	-0.0034
Hf / Hf <sup>4+</sup>	-1.70	H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	0.000
Al / Al <sup>3+</sup>	-1.66	Cu / Cu <sup>2+</sup>	+0.337
Ti / Ti <sup>2+</sup>	-1.63	Cu / Cu <sup>+</sup>	+0.521
Zr / Zr <sup>4+</sup>	-1.53	Hg / Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0.789
U / U <sup>4+</sup>	-1.50	Ag / Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0.799
Np / Np <sup>4+</sup>	-1.354	Rh / Rh <sup>3+</sup>	+0.80
Pu / Pu <sup>4+</sup>	-1.28	Hg / Hg <sup>2+</sup>	+0.857
Ti / Ti <sup>3+</sup>	-1.21	Pd / Pd <sup>2+</sup>	+0.987
V / V <sup>2+</sup>	-1.18	Ir / Ir <sup>3+</sup>	+1.000
Mn / Mn <sup>2+</sup>	-1.18	Pt / Pt <sup>2+</sup>	+1.19
Nb / Nb <sup>3+</sup>	-1.1	Au / Au <sup>3+</sup>	+1.50
Cr / Cr <sup>2+</sup>	-0.913	Au / Au <sup>+</sup>	+1.68

Tabella 2.1 - serie dei potenziali normali standard di vari elementi -

Nella quasi totalità dei casi però ci si trova ad operare in condizioni diverse da quelle di riferimento, il valore di potenziale di elettrodo normale standard va corretto con la relazione di Nernst, che può essere espressa in generale come:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (a_{i,ox}^{v_{ox}})}{\prod (a_{i,red}^{v_{red}})} \quad (2.6)$$

Dove:

$E^0$  = potenziale normale standard dell'elettrodo considerato;

T = temperatura assoluta in Kelvin;

R = costante universale dei gas pari a 8.31 J / moleK;

F = costante di Faraday pari a 96500 coulombs;

n = numero di elettroni trasferiti nella semi reazione;

$a_{i,red}$  = attività chimica della specie i-esima in forma ridotta;

$a_{i,Ox}$  = attività chimica della specie i-esima in forma ossidata;

$v_{red}$  ;  $v_{ox}$  = coefficienti stechiometrici delle relative specie;

Per soluzioni non troppo concentrate l'attività di ogni singola specie può essere sostituita con la relativa concentrazione.

Concetto applicabile indifferentemente sia per le reazioni di ossidazione sia per quelle di riduzione.

Ad esempio per una semireazione del tipo  $aA + bB + ne \rightarrow cC + dD$  si ha rispettivamente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

L'equazione di Nerst si fonda su basi termodinamiche, infatti in un generico processo la variazione di energia libera di Gibbs è pari a:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod (a_{i_{ox}}^{v_{ox}})}{\prod (a_{i_{red}}^{v_{red}})} \quad (2.7)$$

L'energia libera  $G$  è legata al lavoro utile e in particolare al lavoro elettrico attraverso la relazione:

$$\Delta G = -nF \Delta E = -nF (E_{cat} - E_{an}) \quad (2.8)$$

Essendo però il fenomeno corrosivo spontaneo  $\Delta G$  dev'essere negativo, da cui segue che il potenziale di equilibrio del catodo dovrà essere superiore a quello dell'anodo.

Termodinamicamente ciò significa che il materiale dell'anodo deve avere un contenuto energetico più elevato di quello del catodo e tende a raggiungere la parità energetica degradandosi chimicamente.

Si può valutare la spontaneità del processo corrosivo attraverso il diagramma di Pourbaix [21] figura (2.1), nel quale i valori dei potenziali elettrodi sono espressi in funzione del pH, questo perché il potenziale del processo catodico dipende da esso.

Per la reazioni di riduzione  $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$  il potenziale è esprimibile come:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{2.303RT}{4F} \ln p_{O_2} + \frac{2.303RT}{F} pOH = K_1 - 0.059pH \quad (2.9)$$

Mentre per  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$  vale:

$$E_{H_2O/OH^-} = E_{H_2O/OH^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{H_2}[OH^-]^2} = E_{H_2O/OH^-}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \ln p_{H_2} + \frac{2.303RT}{F} pOH = K_2 - 0.059pH \quad (2.10)$$

In entrambi i casi si nota la dipendenza dal pH ;

per la reazione anodica  $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$ , invece il potenziale elettrodoico ne è indipendente:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (2.11)$$

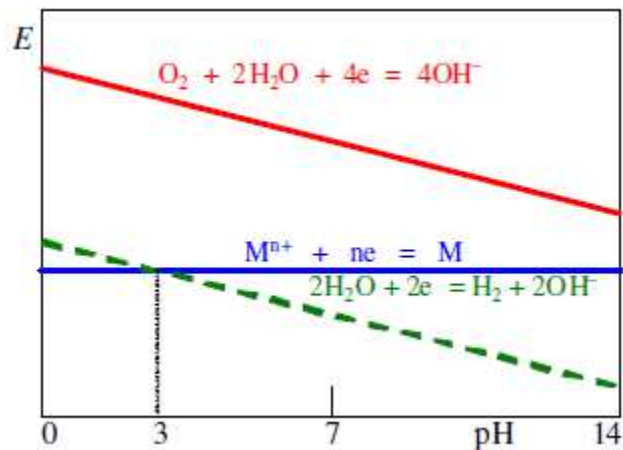


Figura 2.1 – diagramma di Pourbaix-

Dalla figura si può concludere che in presenza di  $O_2$  si ha sempre corrosione in quanto il potenziale di  $E_{O_2/OH^-}$  è sempre superiore di  $E_{M^{n+}/M}$ , viceversa in assenza di  $O_2$  non si ha corrosione per pH maggiori di 3.

È possibile che i cationi liberati dalla dissoluzione di  $M$  reagiscono con la soluzione formando ossidi o idrossidi, quest'ultimi precipitando sulla superficie del metallo stesso ne alterano le caratteristiche creando anche qui una dipendenza col pH che in alcuni casi genera un'immunità al processo corrosivo o ne mitigano l'effetto. La reazione di deposizione degli ossidi o idrossidi dipende dal pH, cioè si attiva con il superamento di un certo valore critico ed è indipendente dal potenziale elettrodoico [20].

Si propone di seguito il calcolo del potenziale nella suddetta condizione:



Il processo globale risulta:



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

L'attività degli ioni  $Me^{n+}$  non è indipendente, cioè non può essere fissata arbitrariamente ma dipende dall'attività degli ioni  $OH^-$  attraverso il prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ ) di  $M(OH)_n$  ricavabile dalla (2.13)

$K_{ps} = a_{Me^{n+}} \cdot [a_{OH^-}]^n$  sostituendo opportunamente nell'equazione di Nerst si ottiene:

$$E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{ps}}{[OH^-]^n} \quad (2.15)$$

Ricordando che le concentrazioni di ioni  $H^+$  e  $OH^-$  nelle soluzioni acquose sono tra loro vincolate dalla costante di autodissociazione  $K_w$ , dove  $K_w = H^+ \cdot OH^- = 10^{-14}$  alla temperatura di  $25^\circ C$ ; da cui segue:

$$E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^n K_{ps}}{K_w^n} = A - 0.059 pH \quad (2.16)$$

## 2.3 Cinetica

Le sole conoscenze termodinamiche non sono sufficienti a caratterizzare il processo corrosivo, in particolare non si è in grado di dire se davvero esso avviene e tantomeno con che tempi; è quindi indispensabile possedere delle informazioni anche sulla cinetica del fenomeno.

Con la termodinamica si è analizzato il sistema in condizioni di vuoto, cioè senza ipotizzare il reale passaggio di corrente tra i due elettrodi e i relativi effetti dissipativi che vengono ad instaurarsi.

La corrosione può essere vista come una sequenza di processi elementari quali reazioni chimiche, diffusioni, trasferimenti elettronici e spostamenti di carica, ognuno dei quali intrinsecamente degrada irreversibilmente una parte del lavoro motore.

La differenza di potenziale reale  $V$ , in condizioni di esercizio sarà:

$$V(I) = \Delta E_{rev} - \sum RI - \sum |\eta(I)| \quad (2.17)$$

In cui  $\sum RI$  rappresenta la caduta di potenziale dovuta alla resistenza elettrica globale del circuito, mentre  $\sum |\eta(I)|$  sono le sovratensioni che vengono ad instaurarsi nei singoli elettrodi.

Un primo approccio per l'analisi cinetica deve essere effettuato sul bilancio di carica, tutti gli elettroni prodotti nell'anodo devono essere consumati nel catodo, altrimenti il metallo si caricherebbe elettricamente. Questo comporta una eguaglianza delle correnti nei singoli processi parziali, siano essi di produzione di cariche (anodo, corrente anodica  $I_a$ ), di consumo (catodo,

corrente catodica  $I_c$ ) e di trasporto (nel materiale si avrà  $I_m$ , mentre nella soluzione elettrolitica sarà  $I_{amb}$ ).

$$I_a = I_c = I_{amb} = I_m = I_{corr} \quad (2.18)$$

La velocità del processo globale di corrosione è determinata dal più lento dei quattro meccanismi. Nel caso in cui gli elettrodi sono due porzioni della stessa superficie metallica, caso tipico della corrosione, la resistenza elettrica del circuito è approssimabile a zero e la velocità di trasporto delle cariche dall'anodo al catodo all'interno del materiale non influisce poiché generalmente molto elevata, siamo appunto nella condizione di cella cortocircuitata [19].

Elettricamente cortocircuitare un sistema significa avere in qualsiasi punto di esso lo stesso potenziale, è il nostro caso e tale parametro viene definito come potenziale di corrosione  $E_{corr}$ .

Negli elettrodi di conseguenza si dovranno sviluppare delle sovratensioni  $\eta$  che ne modificano il potenziale standard di equilibrio iniziale raggiungendo il valore comune di  $E_{corr}$ , tali sovratensioni sono di natura e valore diverso a seconda se si considera l'anodo o il catodo, una loro valutazione può essere condotta dall'analisi del diagramma di Evans figura (2.4).

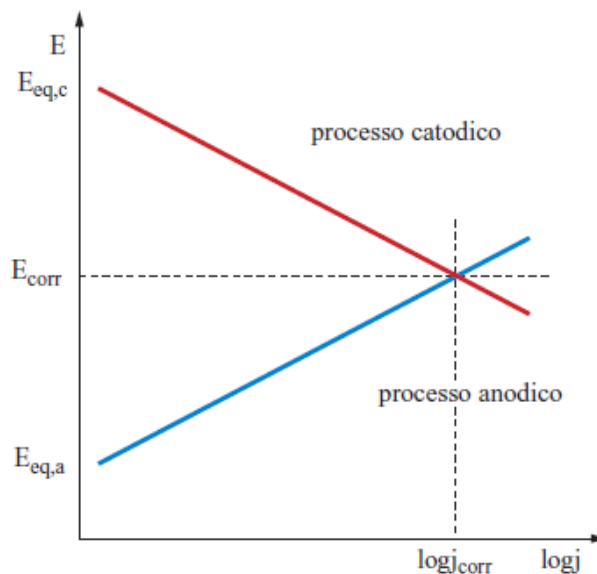


Figura 2.2 – diagramma di Evans -

Al potenziale di corrosione  $E_{corr}$  si avrà:

per il catodo  $\eta_c = E_{corr} - E_{e,c} \quad (2.19)$

per l'anodo  $\eta_a = E_{corr} - E_{e,a} \quad (2.20)$

con  $\eta_c < 0$  e  $\eta_a > 0$ , per cui il potenziale di corrosione accelera sia il verso catodico del processo di riduzione sia quello anodico di ossidazione.

Le sovratensioni possono essere divise in due classi: le sovratensioni di attivazione o di trasferimento di carica e le sovratensioni di concentrazione [22].

Le prime sono associate a tutti quei processi elettrodici in cui ci sia un trasferimento di carica e assume il significato di energia di attivazione della reazione.

Il valore della densità di corrente prodotta nell'elettrodo, in funzione della relativa sovratensione, è fornita dall'equazione di Butler – Volmer (2.21), nella quale si nota che avviene solamente con il superamento di una energia (o sovratensione) di attivazione  $\eta$ , cioè dissipando una parte del lavoro motore.

$$i = i_0 \cdot \left[ e^{\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}} - e^{\frac{\beta zF\eta}{RT}} \right] \quad (2.21)$$

$\eta$  = sovratensione di attivazione;

$i_0$  = densità di corrente di scambio;

$z$  = numero di elettroni trasferiti da anodo al catodo;

$F$  = costante di Faraday;

$\beta$  = fattore di simmetria tra ramo anodico e catodico, valore usuale 0,5;

nel caso in cui la sovratensione di attivazione sia relativamente grande (caso appunto delle reazioni elettrodiche) la Butler – Volmer si riduce all'equazione di Tafel :

$$\eta = a \pm b \log i \quad (2.22)$$

In cui  $a$  è una costante positiva che dipende dall'intensità di corrente scambiata,  $b$  è una costante che identifica la pendenza della retta di Tafel; il segno  $\pm$  dipende dal processo che stiamo analizzando: + per le reazioni anodiche, - per quelle cadodiche.

In alcuni casi il trasferimento elettronico, attraverso la superficie del corpo metallico, può essere inibita a seguito del fenomeno della passivazione. Gli ioni metallici reagiscono con la soluzione elettrolitica formando precipitati (ossidi o idrossidi) che ricoprono la superficie del metallo stesso creando uno strato compatto, impermeabile e con bassa conducibilità elettrica, in questo modo alla superficie dell'elettrodo vengono a mancare i reagenti indispensabili per il decorso della reazione anodica.

Tale fenomeno dipende fortemente dal valore del potenziale in cui è sottoposto il metallo e quindi dall'entità della sovratensione, si possono distinguere tre zone:

- Zona di attività, per sovratensioni basse il materiale è suscettibile a corrosione e l'intensità di corrente è legata al potenziale attraverso l'equazione di Tafel.
- Zona di passività, con la Tafel si raggiunge un massimo dopodichè l'intensità cala e si stabilizza, fisicamente si ha la formazione di uno strato ossidato stabile.
- Zona di trans passività, aumentando ancora il potenziale riprende il fenomeno corrosivo, questo perché lo strato protettivo viene distrutto e la corrente riprende ad aumentare.

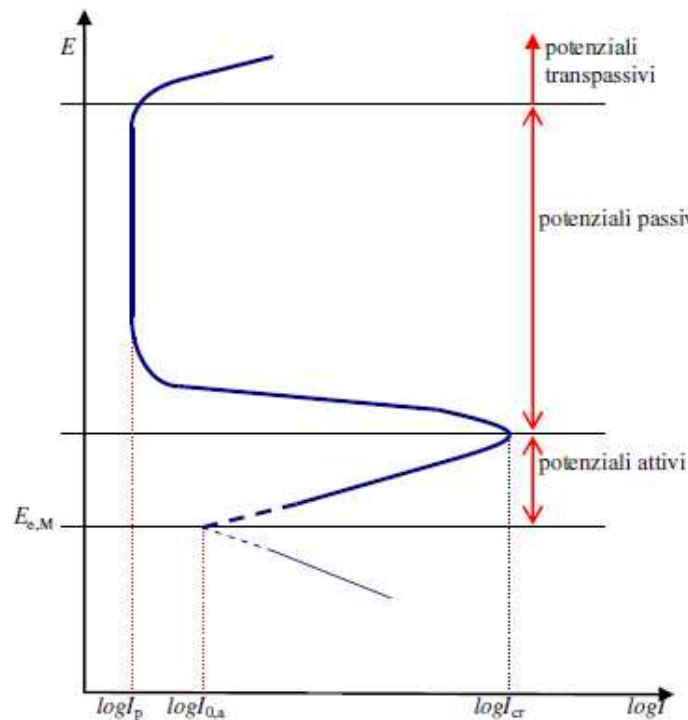


Figura 2.3 – diagramma potenziale-logaritmo della densità di corrente di un metallo a comportamento attivo- passivo -

Si è osservato che solo i metalli di transizione subiscono il fenomeno della passivazione; la spiegazione è data dalla loro particolare struttura atomica, essi infatti presentano un orbitale interno 3d non saturo che tende a formare legami forti di tipo covalente con gli elettroni spaiati dell'ossigeno.

L'ossigeno così fissato (chemi-adsorbito) forma sulla superficie metallica un film protettivo, la passivazione dipende ovviamente dalla presenza di un'ambiente ossidante, dalla temperatura ( che ricopre un ruolo antagonista) e dalla presenza di eventuali sostanze (tipicamente ioni cloruri) i quali agiscono da antiossidanti.

Le sovratensioni di concentrazione invece riguardano il trasporto di materia (diffusione), in generale il rifornimento dei reagenti e lo smaltimento dei prodotti in una reazione di

ossidoriduzione è assai lento, in alcuni casi può risultare l'effetto dominante per la determinazione della velocità del processo corrosivo. Tali resistenze dette di polarizzazione dipendono da fattori quali la temperatura, l'agitazione e la concentrazione degli ioni nella soluzione e dalla presenza di inibitori o di depolarizzanti.

Una valutazione pratica dell'effetto del processo corrosivo si basa sulla misura della perdita in peso  $\Delta m$  del metallo [19], il quale è legato alla carica formatasi sull'anodo attraverso la legge di Faraday:

$$\Delta m = e_{cl} \cdot Q = e_{cl} \cdot I \cdot t \quad (2.23)$$

Dove:

$e_{cl}$  = equivalente elettrochimico del materiali metallico che si comporta da anodo (è la quantità di massa che viene disciolta o depositata dal passaggio di 96500 coulombs) espressa in grammi;

$I$  = intensità di corrente in ampere;

$t$  = tempo di durata del fenomeno corrosivo in giorni;

dividendo entrambi i membri dell'equazione (2.23) per la superficie dell'anodo  $A$  e per il tempo  $t$  si ottiene:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} = e_{cl} \cdot \frac{I}{A} = e_{cl} \cdot i \quad \left[ \frac{g}{giorno \cdot dm^2} \right] \quad (2.24)$$

$i$  = densità di corrente (intensità di corrente per unità di area);

$v_{corr}$  = velocità di corrosione teorica (massa/giorno superficie);

spesso però la velocità teorica di corrosione viene espressa in mm/anno, la relazione precedente diventa:

$$v_{corr} = \frac{8760 \cdot 10 \cdot \Delta m}{A \cdot \delta \cdot t} \quad \left[ \frac{mm}{anno} \right] \quad (2.25)$$

In cui

$\Delta m$  = perdita in peso in grammi;

$A$  = area anodica in  $dm^2$ ;

$\delta$  = densità del materiali in  $g/dm^3$ ;

$t$  = durata del processo corrosivo in secondi;

La valutazione della resistenza alla corrosione di un generico sistema è possibile grazie alla conoscenza della velocità di corrosione del materiale in esame, la tabella 2.2 si riferisce alla consuetudine europea.



Valutazione della resistenza alla corrosione	Velocità di corrosione, perdita in peso in	
	mm/anno	g/m <sup>2</sup> ·h
Ottima	< 0,10	< 0,11
L'impiego deve essere valutato caso per caso	≥ 0,10 ≤ 1,00	≥ 0,11 ≤ 1,10
Pessima	≥ 1,00	≥ 1,10

Tabella 3.2 – valori indicativi della velocità di corrosione annua e corrispondenti gradi di accettabilità seconda la consuetudine europea [2]-

## 2.4 Fattori di corrosione

Qualsiasi fenomeno corrosivo dipende principalmente dal corpo metallico e dall'ambiente in cui va in esercizio. Termodinamicamente abbiamo già affermato che una qualsiasi variazione, anche a livello microscopico, di energia rende spontaneo tale processo e di conseguenza sono critici tutti quei fenomeni che inducono una disomogeneità sia essa composizionale, strutturale o tensionale.

I principali fattori intrinseci riguardanti il corpo metallico sono:

- Natura e composizione, ogni materiale ha delle caratteristiche proprie quali potenziale standard, sovratensione anodica e catodica e passività;
- Presenza di impurezze, l'effetto varia a seconda del tipo, del tenore e della ripartizione;
- Stato superficiale, il processo corrosivo è favorito dalla presenza di superfici ruvide con avvallamenti e dall'accumulo di depositi o sporcizia;
- Microstruttura, con riferimento alla dimensione dei grani, ai difetti cristallini e alla presenza di più fasi;
- Stato tensionale del materiale, le tensioni portano ad un incremento dell'energia totale e di conseguenza una denobilizzazione della zona tensionata che si comporterà rispettivamente da anodo;

I fattori estrinseci invece, sono dovuti all'elettrolita e all'ambiente di esercizio del materiale.

Nell'elettrolita l'acidità, il moto relativo, la natura e il tenore dei sali disciolti in esso e la concentrazione di ossigeno sono i parametri critici da controllare.

L'ambiente invece influisce in funzione della temperatura, della pressione, della presenza di sforzi meccanici e di microrganismi.

## 2.5 Tipi di corrosione umida

La corrosione si origina e si manifesta nel materiale in maniera diversa a seconda del fattore critico predominante di quel sistema.

### 2.5.1 Corrosione generalizzata

La corrosione generalizzata interessa tutta la superficie del corpo metallico esposta ad un ambiente aggressivo, essa può essere uniforme o disuniforme a seconda di come si presenta il fronte d'attacco: nel primo caso gli effetti corrosivi sono i medesimi lungo tutta la superficie interessata, nel secondo invece si segue un profilo più o meno regolare.

Tale uniformità è data da una sovrapposizione tra le aree anodiche e le aree catodiche, è il meccanismo tipico che si riscontra negli acciai interrati o esposti all'ambiente esterno privi di qualsiasi protezione. Quando la reazione catodica è quella di riduzione dell'ossigeno la corrente di corrosione (che è misura della velocità con cui avviene tale processo) coincide con quella di diffusione di tale elemento nell'ambiente, per cui aumentando la concentrazione dell'ossigeno aumenta l'intensità del fenomeno corrosivo; in prima approssimazione la natura del metallo è ininfluyente[19,23].

<b>ambiente</b>	<b>densità di corrente limite di diffusione dell'ossigeno (mA/m<sup>2</sup>)</b>
strutture interrate	5 – 100
strutture in mare	50 – 200
acque: regime turbolento	200 – 1000
armature calcestruzzo: strutture in aria	5 – 15
armature calcestruzzo: strutture immerse	0,2 – 2

Tabella 2.2 – valori indicativi della corrente limite di diffusione dell'ossigeno in mezzi aerati [24]-

La relazione tra densità di corrente e velocità di corrosione vale 1,16 micron/anno per 1mA/m<sup>2</sup>.

In ambienti acidi, dove si ha la riduzione degli ioni idrogeno, il parametro fondamentale è il pH. Per le leghe ferrose il valore discriminante è 4 (vedi diagramma di Pourbaix), per pH inferiori si ha corrosione mentre per valori superiori bisogna valutare attentamente il tipo di ossido/idrossido che si forma: se esso è compatto e impermeabile crea un film passivante, se invece è poroso non oppone una gran resistenza.

La pericolosità di tale corrosione non è elevata in quanto l'uniformità d'attacco non crea grosse disomogeneità nelle proprietà ed conoscendo a priori la velocità di corrosione (attraverso un'analisi

sia dell'ambiente sia del materiale utilizzato) si può approssimativamente calcolare la durata del manufatto.

### 2.5.2 Corrosione galvanica o bimetallica

Si ha corrosione galvanica quando due metalli di natura diversa sono posti in continuità elettrica in un ambiente corrosivo, si ha la formazione di una vera e propria pila.

Il metallo meno nobile, quello con il potenziale più negativo, funge da zona anodica, mentre l'altro da zona catodica.

La velocità di corrosione è fortemente dipendente dal rapporto tra l'area della superficie del catodo e quella dell'anodo, nel caso in cui l'area anodica risulta essere piccola rispetto a quella catodica per l'elevata densità di corrente anodica in gioco il fenomeno corrosivo si intensifica, viceversa invece si attenua in quanto la corrosione si distribuisce su un'area più ampia [23].

Anche la conducibilità elettrica della soluzione gioca un ruolo attivo, un aumento di tale parametro estende il raggio d'azione dell'intero processo ampliando la superficie utile degli elettrodi.

Perciò è sconsigliabile, in presenza di un elettrolita, congiungere meccanicamente o attraverso saldature o contaminare materiali metallici con elementi meno nobili dei precedenti.

In definitiva si può affermare che la corrosione galvanica è abbastanza pericolosa negli effetti in quanto assume un aspetto localizzato, ma è facilmente individuabile proprio per la netta separazione spesso macroscopica degli elettrodi.

### 2.5.3 Corrosione selettiva

Coinvolge quelle leghe metalliche in cui gli elementi o fasi presenti hanno potenziali elettrodi molto distanti tra di loro, può essere immaginata come una corrosione galvanica a livello microscopico. Si definisce selettiva perché corrode quei componenti meno nobili.

È estremamente pericolosa in quanto altera completamente la struttura iniziale della lega, e quindi le risposte alle sollecitazioni per cui è stata progettata vengono disattese.

I casi più importanti sono la dezincificazione degli ottoni e la degrafitizzazione delle ghise grigie.

## 2.5.4 Corrosione intergranulare o intercristallina

Il bordo di grano è una zona ad elevato contenuto energetico e rappresenta il sito preferenziale per la nucleazione e l'accrescimento di fasi secondarie quali carburi, nitruri, composti intermetallici.

La precipitazione di tali composti riduce la matrice degli elementi loro formatori creando così dei gradienti di concentrazione tra l'interno del grano e il bordo stesso.

Problema questo assai rilevante soprattutto per gli acciai alto legati, in quanto l'elevato tenore di elementi alliganti ne facilita la comparsa; in particolare ciò avviene negli acciai inossidabili a seguito di un mal eseguito raffreddamento o mancato trattamento termico di solubilizzazione [8].

A bordo grano si ha la precipitazione sia di carburi di cromo sia di fasi intermetalliche quali la sigma (entrambi ricchi in cromo), questi ne abbassano il tenore nella zona loro adiacente sotto la soglia di passivazione (12%), si vengono così a creare delle micropile fra i carburi o l'interno dei grani (entrambi zone ad comportamento catodico) e la matrice circostante (comportamento anodico).

Come si è detto più volte la zona anodica, quindi in questo caso il bordo grano, si corrode provocando un distaccamento dei grani e di conseguenza il relativo calo prestazionale [19,2].

In questo tipo di corrosione la presenza di una grana fine comporta una maggiore probabilità di precipitazione e quindi un fenomeno corrosivo più intenso.

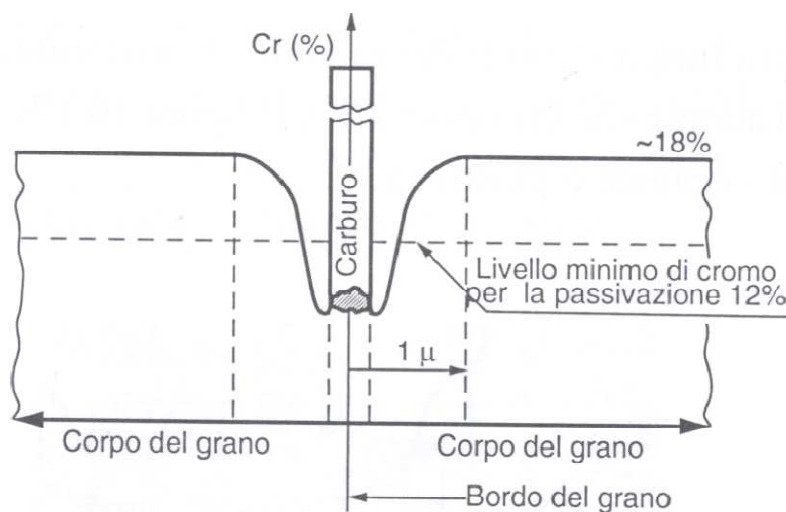


Figura 3.4 – distribuzione del cromo negli acciai inossidabili sensibilizzati -

## 2.5.5 Corrosione per vaiolatura (pitting corrosion)

Il pit è il punto in cui si localizza la corrosione, morfologicamente può assumere diverse forme ma principalmente parte dalla superficie e si propaga penetrando all'interno del materiale corrodendo zone non visibili esternamente.

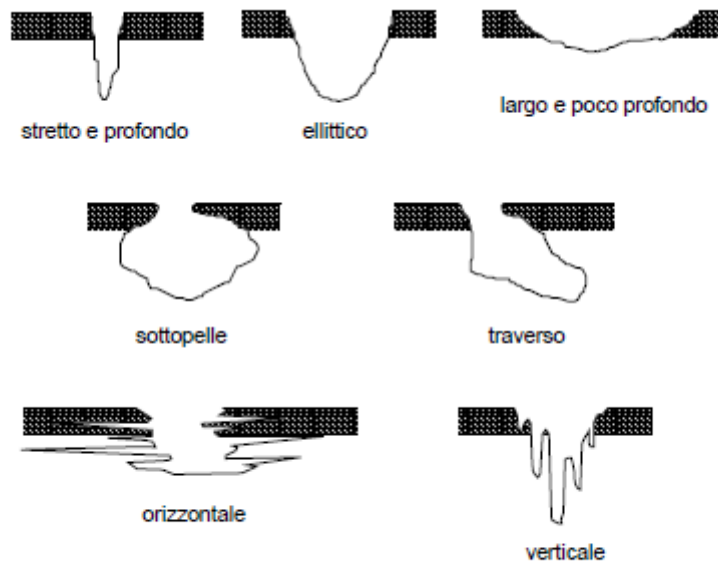


Figura 3.5 – morfologia dei pit più comuni –

Nel meccanismo con cui si manifesta si possono individuare due stadi: l'innescò e la propagazione. Nella fase di innescò si ha la rottura locale del film protettivo ad opera delle specie chimiche presenti nell'ambiente, estremamente aggressivi risultano essere gli ioni cloro. I siti preferenziali sono quelle zone in cui lo strato di ossido risulta danneggiato o difettoso ad esempio in corrispondenza di inclusioni affioranti, piani di scorrimento o graffiature.

La durata di tale fase è definita come tempo di induzione e dipende oltre che dallo stato metallurgico del materiale, dalle condizioni dell'ambiente (in particolare dalla concentrazione degli ioni), dall'agitazione della soluzione e dalla temperatura.

Gli ioni cloruro in particolare agiscono restringendo il campo di passività del materiale, superato un certo valore del potenziale, detto appunto potenziale di pitting, si ha l'innescò. Tale parametro insieme al PREN è un dato sperimentale che viene utilizzato per determinare la resistenza relativa a tale tipo di fenomeno corrosivo.

La fase di propagazione risulta essere assai veloce in quanto si ha la formazione di una micropila avente un notevole gradiente di potenziale con un'elevata densità di corrente data dal rapporto

superficiale sfavorevole tra la zona anodica (molto piccola in quanto comprende solamente il pit) e quella catodica (estesa in quanto la superficie del catodo comprende tutte le zone passive adiacenti ad esso).

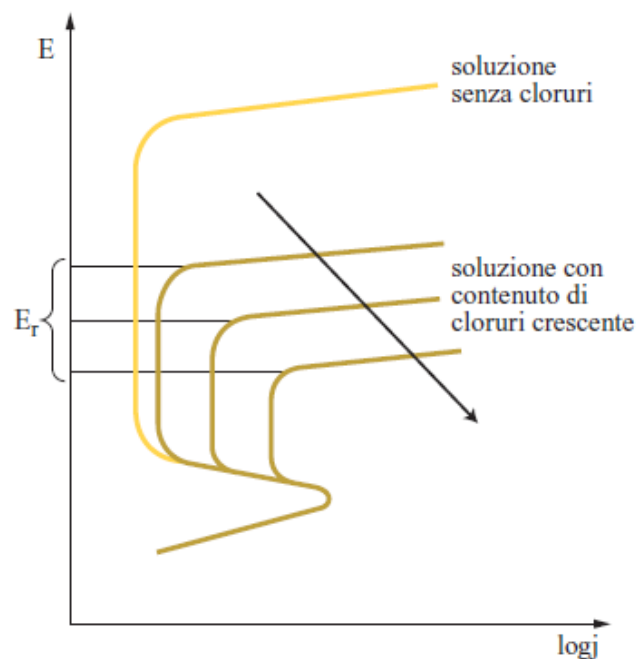


Figura 3.6 – comportamento attivo – passivo di un acciaio inossidabile in soluzione acquosa con e senza ioni cloruri -

Attraverso la relazione (2.27) si può calcolare la massima profondità  $h_{pit}$  raggiunta dal pit dopo un tempo  $t$  [19].

$$h_{pit} = k_{pit} \cdot t^n \quad (2.27)$$

In cui  $k_{pit}$  ed  $n$  sono costanti dipendenti soprattutto dalle condizioni ambientali di esercizio del materiale.

## 2.5.6 Corrosione interstiziale (crevice corrosion)

La presenza di interstizi facilita la formazione di pile a concentrazione, nelle quali la forza motrice del processo non risiede più nella diversità strutturale e composizionale del materiale, ma bensì nella disomogeneità della soluzione elettrolitica a intimo contatto con il metallo.

L'elemento più pericoloso risulta essere l'ossigeno, poiché presente ovunque. La superficie metallica in cui esso vi è maggiormente concentrato avrà un potenziale elettrolitico superiore rispetto a quelle zone in cui esso scarseggia. La differenza di potenziale così creatosi è tale da permettere l'insorgere di fenomeni corrosivi.

Nei metalli attivi la sola carenza di ossigeno, dovuta alle correnti passivanti che lo consumano, all'interno dell'interstizio rispetto all'esterno è sufficiente per innescare il processo. Negli inossidabili invece tale condizione non risulta esser sufficiente in quanto è necessario che il film protettivo venga localmente distrutto, anche in questo caso come nel pitting, si ha una fase di innesco e una di propagazione.

La rottura del film generalmente avviene per opera di ioni aggressivi quali cloruri, essi sono richiamati nell'interstizio tramite interazioni elettrostatiche con gli ioni metallici liberati dal metallo stesso per dissoluzione. Il pH progressivamente si riduce finché non raggiunge una soglia critica, che dipende dalle caratteristiche intrinseche di resistenza alla corrosione del materiale metallico, alla quale il film si rompe e inizia la fase di propagazione [2].

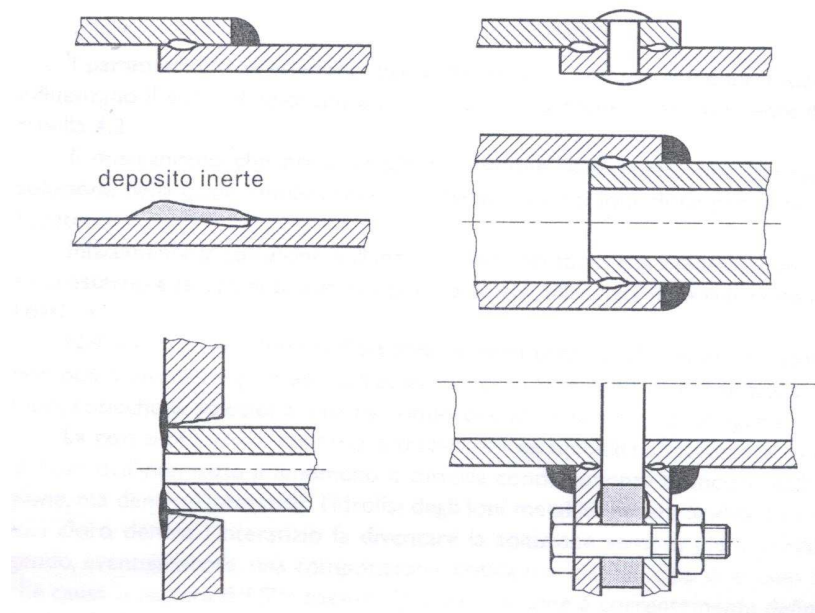


Figura 3.7 –possibilità di corrosione interstiziale originata da giunzioni o montaggi non corretti, oppure da depositi di materiali, anche inerti, su superfici di acciai inossidabili –

### 2.5.7 Corrosione sotto tensione o tensocorrosione

Tale tipo di corrosione localizzata si manifesta a seguito della contemporanea presenza di uno stato tensionale nel materiale e di un ambiente aggressivo. Sforzi di trazione risultano dannosi in quanto generano e propagano le cricche, mentre la compressione tende a chiuderle rallentandone il processo.

Nell'apice della cricca si ha una concentrazione tensionale che in presenza di un opportuno elettrolita funge da anodo mentre le pareti della stessa da catodo. La corrosione quindi si concentra nel punto più critico della cricca favorendo una sua crescita, aumentandone la lunghezza però si avrà un'ulteriore intensificazione degli sforzi e di conseguenza un aumento della forza motrice del sistema; ad un certo punto la propagazione della cricca sarà tale da ridurre la sezione resistente del materiale a un valore limite per cui si avrà la rottura fragile del pezzo [23,24].

Lo sviluppo delle cricche ha andamento perpendicolare alla direzione della sollecitazione di trazione, quest'ultime imputabili alla presenza di carichi esterni o da stati tensionali interni.

La cricca a seconda del percorso nel materiale può essere transgranulare quando attraversa la struttura interna del grano, intergranulare se si propaga attraverso i bordi o mista.

In definitiva tale tipo di corrosione è assai pericolosa in quanto porta al cedimento fragile senza preavvisi del materiale.

### 2.5.8 Corrosione per fatica

A differenza della corrosione sotto tensione, il carico non è statico ma varia ciclicamente nel tempo con una frequenza apprezzabile.

In assenza di un ambiente corrosivo gli acciai come le leghe ferrose ammettono un limite di fatica esprimibile come la massima sollecitazione ciclica che può essere applicata al materiale tale per cui non si ha rottura, o meglio essa avviene per un numero di cicli estremamente elevato. Limite che in presenza di ambiente aggressivo cala drasticamente o addirittura in alcuni casi scompare.

La genesi delle cricche è facilitata dall'applicazione di un carico variabile, mentre la loro propagazione dall'azione sinergica tra sollecitazione meccanica e attacco corrosivo, fenomeno speculare alla corrosione sotto tensione.



## 2.5.9 Corrosione per cavitazione

La cavitazione avviene per l'effetto meccanico del mezzo corrosivo sulla superficie metallica.

Il movimento di un organo o una sua vibrazione (ad esempio la rotazione di una pala) all'interno di un fluido provoca la formazione, a causa di zone aventi pressioni differenti, di bolle adese al materiale stesso; esse si formano e scoppiano con estrema rapidità generando onde d'urto le quali propagandosi nel materiale danneggiano il film protettivo.

## 2.5.10 Corrosione erosione

L'erosione è un'usura meccanica della superficie a seguito dello scorrere di un fluido contenente in sospensione particelle solide, tale tipo di corrosione si manifesta in quanto lo strato di film superficiale passivante viene danneggiato o parzialmente distrutto dall'azione erosiva del fluido rendendo le zone sottostanti vulnerabili.

Naturalmente l'entità del fenomeno dipende sia dalla concentrazione di particelle sia dalla turbolenza dell'elettrolita.

# Capitolo 3

## Procedura e apparato sperimentale

La prova si prefigge l'obiettivo di valutare la resistenza alla corrosione intergranulare, in un acciaio appartenente alla classe dei superduplex, in funzione del tenore di fase sigma presente a bordo grano. L'ideale sarebbe l'individuazione della concentrazione critica per la suddetta proprietà. La preparazione dei campioni e la ricerca sperimentale è stata eseguita presso il laboratorio Exova C.T.R srl di Padova, reparto di metallografia, mentre l'analisi al SEM presso i laboratori del DPCI sezione materiali dell'Università di Padova.

### 3.1 Caratteristiche dell'acciaio fornito

Il materiale oggetto di studio è un acciaio inossidabile bifasico UNS S32760, commercialmente conosciuto come Zeron 100, fornito dalla divisione italiana delle acciaierie Outokumpu stainless AB di Degerfors (Svezia), avente sede a Schio (Vicenza).

Il produttore dichiara che l'acciaio si trova allo stato solubilizzato con la seguente composizione chimica:

C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mg	W	P	S	Si	N
0,014	25,23	6,89	3,67	0,72	0,88	0,62	0,023	0,001	0,25	0,28

Tabella 3.1 – composizione dichiarata dal produttore per l'acciaio UNS S32760 -

E le seguenti proprietà meccaniche:

carico di rottura [MPa]	Rp 02 [MPa]	Allungamento [%]	Durezza Brinell (max)
863	641	36	260

Tabella 3.2 – caratteristiche meccaniche dichiarate dal produttore per l'acciaio UNS S32760-

Con tale composizione l'acciaio presenta un indice di PREN (formula 1.5) pari a  $41,821 > 40$ , si conferma quindi la bontà del prodotto in quanto il valore è conforme a quelli ottenibili per tale categoria (superduplex).

## 3.2 Trattamento termico dei campioni

La velocità di corrosione intergranulare dipende, come si è già detto, dal tenore di fasi secondarie presenti nella struttura; il materiale oggetto d'analisi poiché si trova allo stato solubilizzato non ne presenta, si è reso per cui necessario un trattamento isothermico di sensibilizzazione.

Il materiale è stato fornito sotto forma di piatti della dimensione di 15x1350x6000mm, tramite apposite troncatrici si sono preparati dei saggi di dimensione 20x22x15 mm.

I singoli campioni così prodotti sono stati introdotti in un forno a muffola avente una temperatura poco superiore dei 900°C, la permanenza in tale condizione isothermica varia per ogni saggio, rispettivamente 3,5,8 minuti, in tal modo in ognuno ha precipitato un tenore diverso di fasi secondarie.

La temperatura non è causale, intorno ai 900 °C negli acciai superduplex si ha il naso della seconda zona di infragilimento, valore a cui la precipitazione avviene in tempi più rapidi figura 1.5.

Tolti i campioni dalla muffola si è optato per un rapido raffreddamento in acqua, in tal modo le strutture precedentemente ottenute sono state congelate.

La percentuale di fase sigma, presente all'interno di ogni singolo campione, è stata quantificata attraverso un'analisi d'immagine (i singoli pixel vengono convertiti rispettivamente in bianco o nero a seconda del livello iniziale di grigio e poi successivamente "contati").

	Densità [ kg / dcm <sup>3</sup> ]	Area superficiale [cm <sup>2</sup> ]	Massa iniziale [g]	Durata trattamento a 900°C [min]	% fasi secondarie
<b>Campione A</b>	7,8	22.53	56.054	3	non presenti
<b>Campione B</b>	7,8	21.63	53.025	5	0,5
<b>Campione C</b>	7,8	22.08	54.131	8	2

Tabella 3.3 – caratteristiche iniziali dei campioni utilizzati -

### 3.3 Norma di riferimento e modalità di prova

Per la determinazione della resistenza a corrosione intergranulare degli acciai inossidabili (austenitici ed austenitici-ferritici) si deve fare riferimento alla norma UNI EN ISO 3651-1, nella quale la velocità di corrosione viene calcolata attraverso la perdita di massa del campione immerso, per un tempo fissato, in una soluzione di acido nitrico concentrato (prova di Huey).

Tale prova risulta idonea nei casi in cui si manifestano uno o più dei seguenti fattori:

- precipitazione di carburi di cromo;
- precipitazione di fasi intermetalliche quali la fase sigma;
- segregazione di elementi di impurità ai bordi di grano;

in definitiva lo scopo risiede nel verificare la resistenza intrinseca della lega alla corrosione intergranulare e il controllo del trattamento di solubilizzazione.

La norma prevede:

#### 1. Preparazione dei campioni

La dimensione della provetta deve risultare idonea alle apparecchiature di pesatura e al volume di soluzione, in genera la lunghezza deve essere almeno uguale a due volte la sua larghezza. Le provette così ottenute devono essere smerigliate lungo tutte le superfici compresi i bordi e gli spigoli, utilizzando carta o tela esente da ferro di grana 120 o più fine, evitando il surriscaldamento. In sostituzione a tale preparazione meccanica si può operare chimicamente inserendo la provetta, per non più di un'ora ad una temperatura compresa tra i 50 e i 60°C, in una soluzione composta da 50 volumi di acido cloridrico, 5 volumi di acido nitrico e 50 volumi di acqua; nel caso in cui si operi per via chimica bisogna accertarsi che non si siano verificati in anticipo fenomeni corrosivi (verifica tramite esame micrografico).

#### 2. Soluzione da utilizzare

Si deve utilizzare una soluzione acquosa di acido nitrico al 65%  $\pm$  0,2% in percentuale di massa; gli elementi residui devono avere il seguente tenore:

residuo solido	$\leq 50$ mg/kg
Pb	$\leq 5$ mg/kg
Fe	$\leq 4$ mg/kg
Mn	prova negativa
As	$\leq 1$ mg/kg

$Cl^-$	$\leq 3 \text{ mg/kg}$
$SO_4^{2-}$	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
$PO_4^{3-}$	$\leq 10 \text{ mg/kg}$
$F^-$	$\leq 3 \text{ mg/kg}$

### 3. Apparecchiature da utilizzare

Per la prova si necessita di un erlenmeyer (matraccio) avente capacità di almeno 1 litro dotato di un condensatore ad immersione “a pera”, di un dispositivo per il riscaldamento per mantenere la soluzione in ebollizione ed una bilancia elettronica con accuratezza di 0,001g.

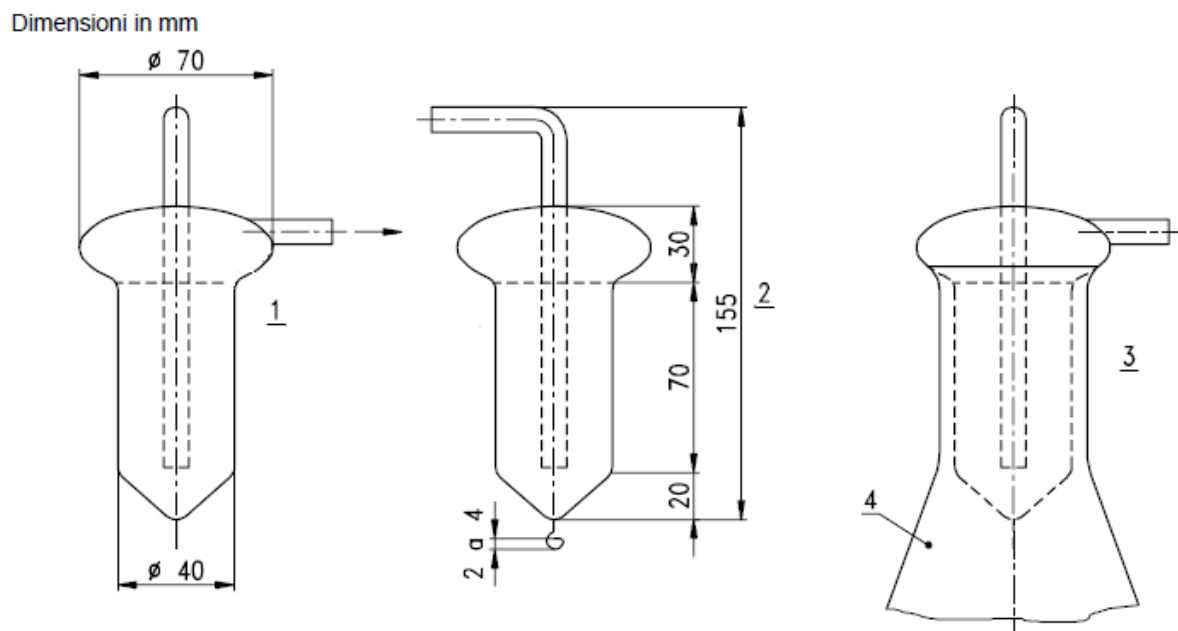


Figura 3.1 – schema apparecchiatura utilizzata per la prova di Huey -

Legenda:

1 condensatore a pera (diametri);

2 condensatore a pera (altre grandezze);

3 schema di montaggio del condensatore nel matraccio (4)

#### 4. Procedura

Si inserisce nel matraccio un volume di soluzione pari ad almeno 20ml·cl<sup>-2</sup> l'area della superficie della provetta, l'ideale sarebbe effettuare la prova con un sola provetta per volta, ma è ammesso trattarne contemporaneamente diverse a condizione che siano state ricavate tutte dallo stesso tipo di acciaio e distanziate l'una dall'altre di almeno 5 mm.

Inserire quindi la provetta e portare ad ebollizione la soluzione, far bollire per un periodo di tempo di 48 h ± 1h, utilizzando una nuova soluzione per ogni saggio di prova.

Infine estrarla, lavarla in acqua, asciugarla e quindi pesarla.

#### 5. Calcoli finali

La velocità di corrosione del saggio è determinabile attraverso le seguenti formule:

$$v_{corr} = \frac{87600 \cdot m}{S \cdot \rho \cdot t} \quad [\text{mm} \cdot \text{anno}^{-1}] \quad (3.1)$$

$$v_{corr} = \frac{10000 \cdot m}{S \cdot t} \quad [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (3.2)$$

Dove:

S è l'area della superficie originaria della provetta, in centimetri quadrati ;

t è la durata effettiva dell'ebollizione, in ore;

m è la perdita in massa per ogni periodo di tempo, in grammi;

ρ è la densità della provetta, in g/cm<sup>3</sup>;

La prova è stata condotta seguendo la metodologia e le apparecchiature disposte dalla suddetta norma, l'unica variazione si è avuta nell'acquisizione dei dati sperimentali: non si è operato in intervalli singoli di 48 h ma bensì di 24 e per un tempo totale assai più elevato in modo tale da esaminare l'evoluzione temporale della corrosione.

Ogni 24 h i campioni vengono tolti dalla soluzione, lavati, pesati e poi successivamente immersi nuovamente nel matraccio di prova.

### 3.4 Risultati ed analisi della prova

Il risultato sperimentale (perdita in massa) non è direttamente utilizzabile in quanto è strettamente dipendente dalla densità e dall'area superficiale del materiale, per svincolarlo da tali restrizioni e permettere quindi confronti ed analisi si deve necessariamente passare attraverso le formulazioni (3.1) o (3.2) ed esprimerlo come velocità di corrosione.

<b>CAMPIONE A</b>			
<b>Tempo [ h ]</b>	<b>massa misurata [ g ]</b>	<b>massa persa [ g ]</b>	<b>velocità corrosione [ mm/a ]</b>
24	56,050	0,004	0,08308
48	56,046	0,008	0,08308
72	56,040	0,014	0,09693
96	56,034	0,020	0,10385
120	56,030	0,024	0,09970
144	56,02	0,034	0,11770
168	56,007	0,047	0,13946
192	55,99	0,064	0,16616
216	55,971	0,083	0,19155
240	55,947	0,107	0,22224

Tabella 3.4 – risultati sperimentali relativi al campione A –

<b>CAMPIONE B</b>			
<b>tempo [ h ]</b>	<b>massa misurata [ g ]</b>	<b>massa persa [ g ]</b>	<b>velocità corrosione [ mm/a ]</b>
24	54,127	0,004	0,0848
48	54,122	0,009	0,0954
72	54,116	0,015	0,1060
96	54,110	0,021	0,1113
120	54,106	0,025	0,1060
144	54,099	0,032	0,1131
168	54,089	0,042	0,1272
192	54,075	0,056	0,1484
216	54,061	0,07	0,1649
240	54,043	0,088	0,1866

Tabella 3.5 – risultati sperimentali relativi al campione B –

CAMPIONE C			
tempo [ h ]	massa misurata [ g ]	massa persa [ g ]	velocità corrosione [ mm/a ]
24	53,021	0,004	0,0930
48	53,015	0,010	0,1082
72	53,005	0,020	0,1442
96	52,990	0,035	0,1893
120	52,982	0,043	0,1861
144	52,958	0,070	0,2524
168	52,928	0,097	0,2998
192	52,889	0,136	0,3678
216	52,844	0,181	0,4351
240	52,784	0,241	0,5214

Tabella 3.6 – risultati sperimentali relativi al campione C –

Dai valori così ottenuti per ogni campione si costruisce il relativo andamento temporale della velocità di corrosione.

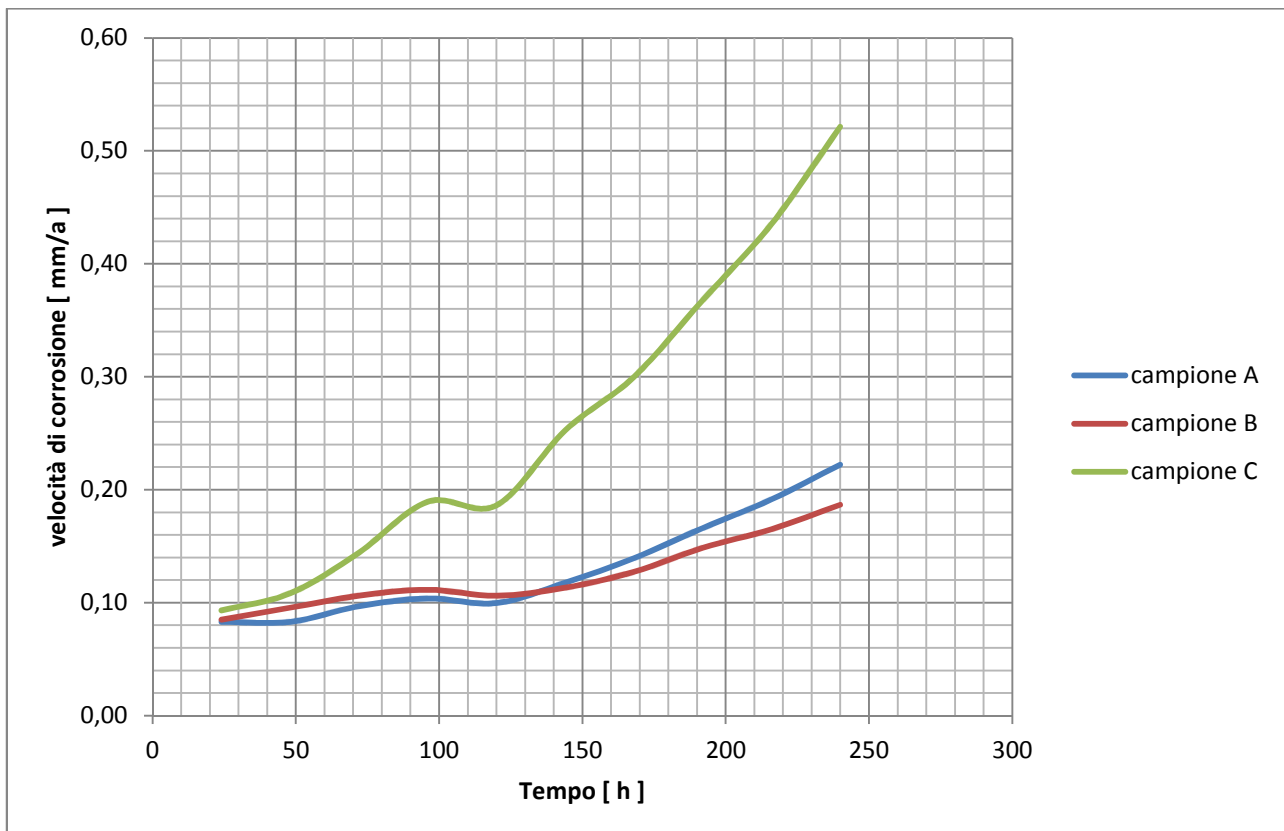


Figure 3.2 – andamento temporale della velocità di corrosione nei 3 campioni –

A completamento dell'indagine sul processo corrosivo si procede con un'analisi microscopica al SEM; i campioni per tale analisi vengono rispettivamente inglobati in una resina epossidica e poi



lucidati meccanicamente prima con carte abrasive di granulometria decrescente e poi con paste diamantate, il risultato finale risulta essere una superficie lucidata a specchio.

### Micrografie campione A

Poiché visivamente più interessante si propongono 2 differenti zone di osservazione

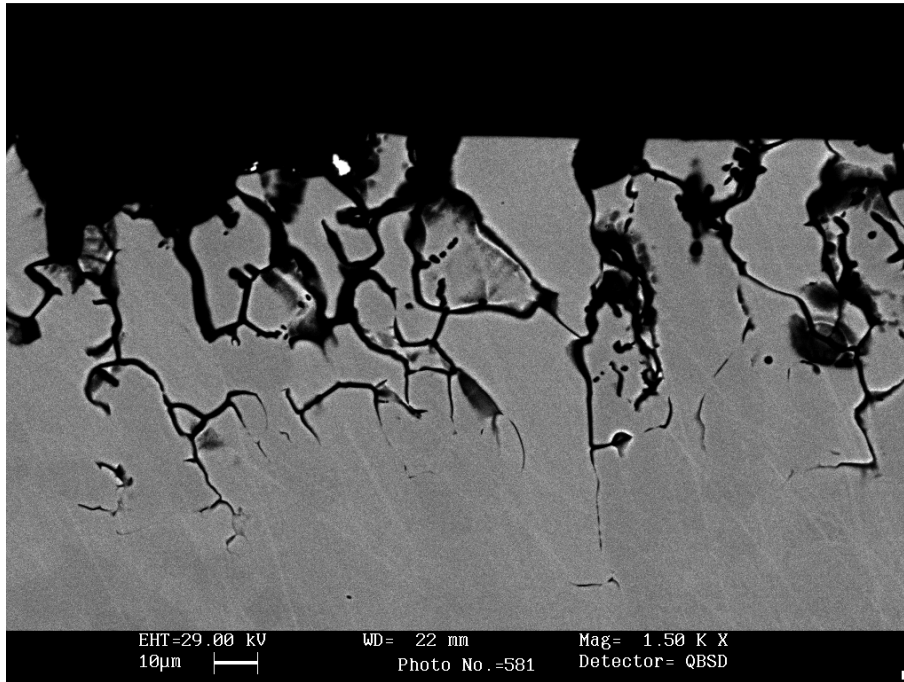


Figura 3.3 – micrografia al SEM del campione A tramite elettroni retrodiffusi –

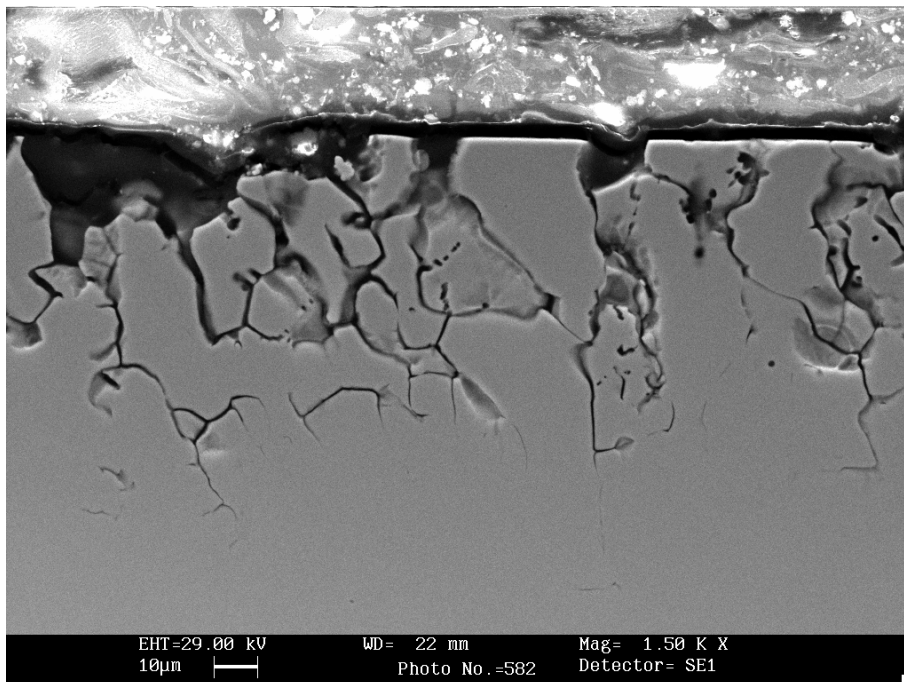


Figura 3.4 – micrografia al SEM del campione A tramite elettroni secondari –

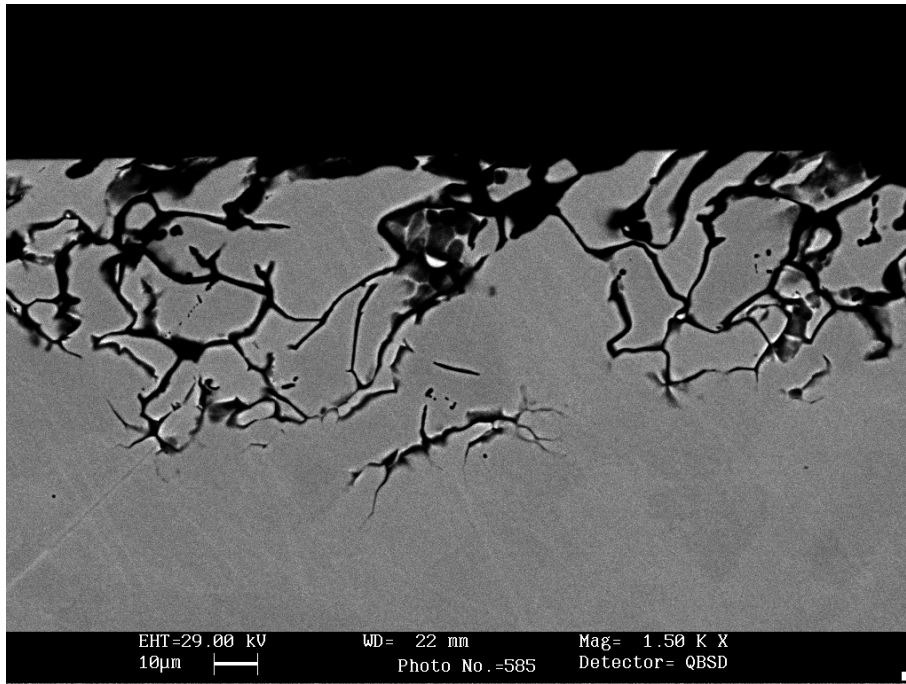


Figura 3.5 – micrografia al SEM del campione A tramite elettroni retrodiffusi -

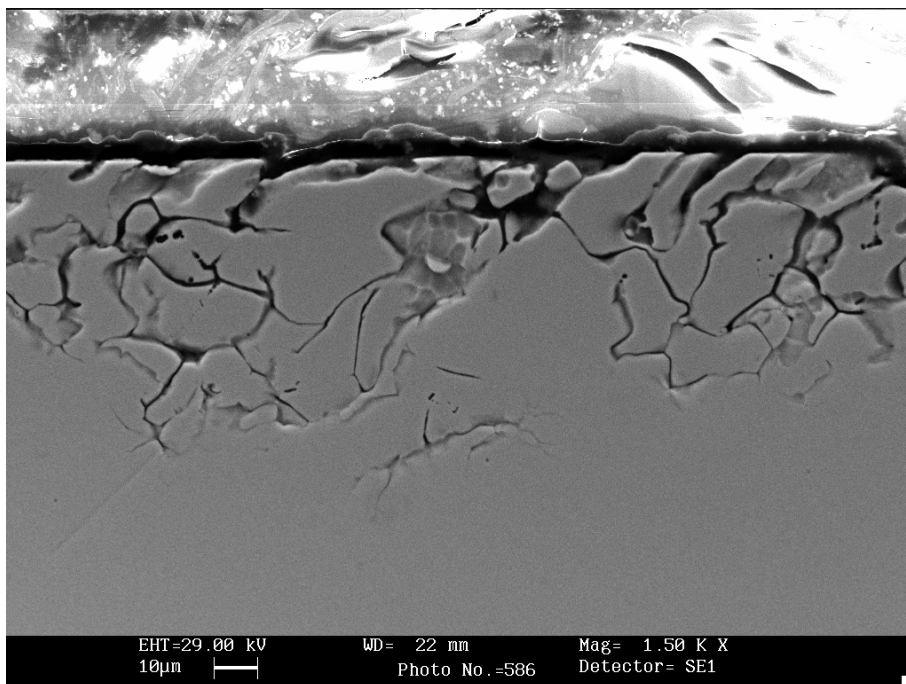


Figura 3.6 – micrografia al SEM del campione A tramite elettroni secondari -

### Micrografie campione B

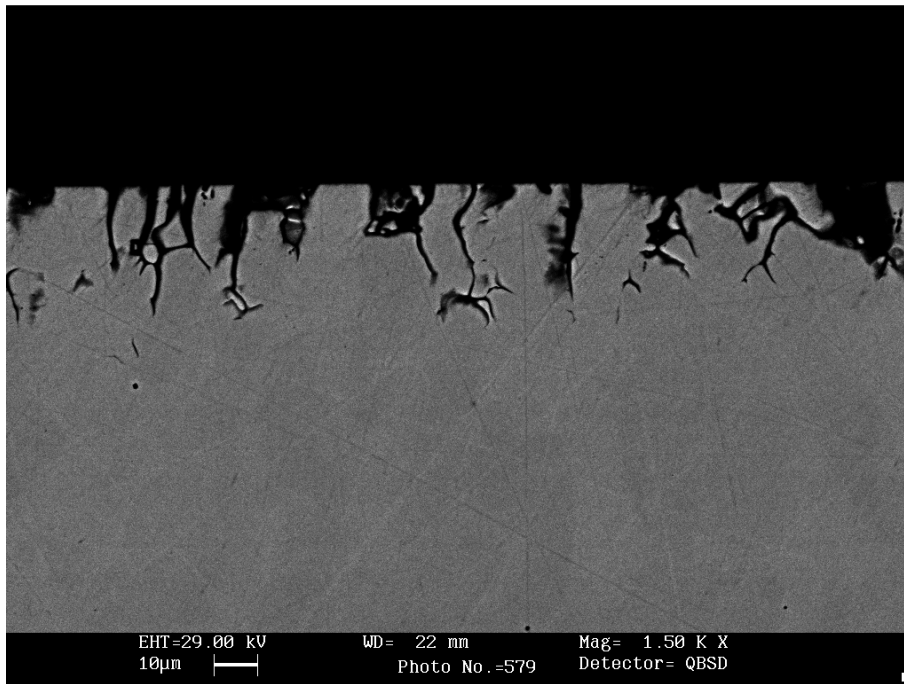


Figura 3.7 – micrografia al SEM del campione B tramite elettroni retrodiffusi –

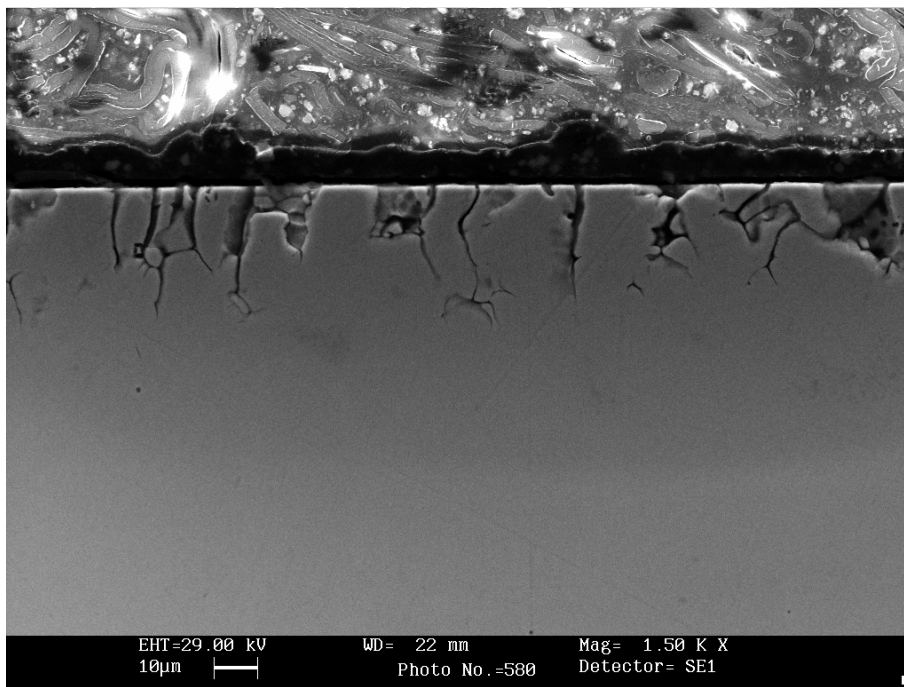


Figura 3.8 – micrografia al SEM del campione B tramite elettroni secondari –

## Micrografie campione C

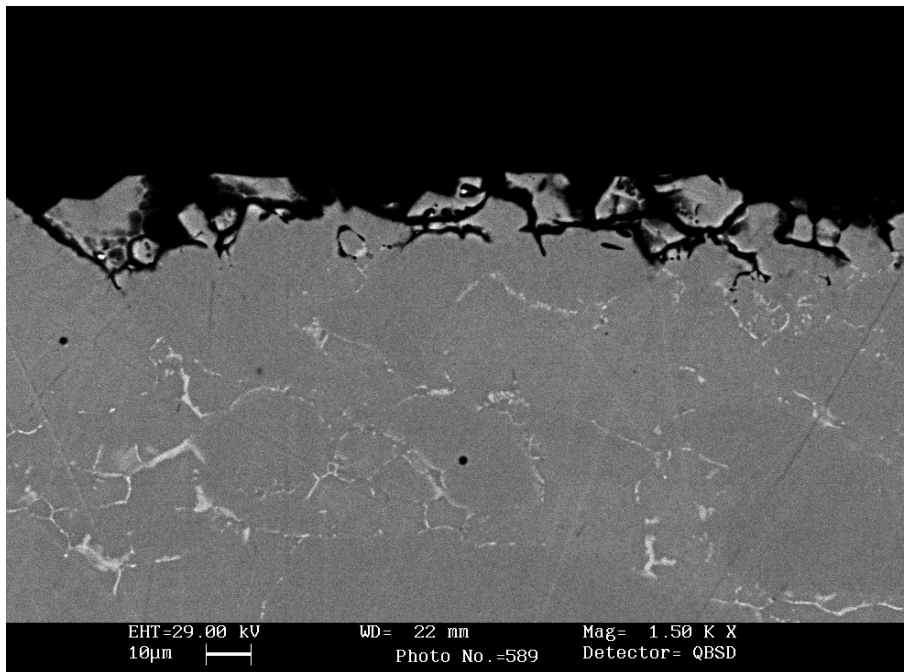


Figura 3.9 – micrografia al SEM del campione C tramite elettroni retrodiffusi -

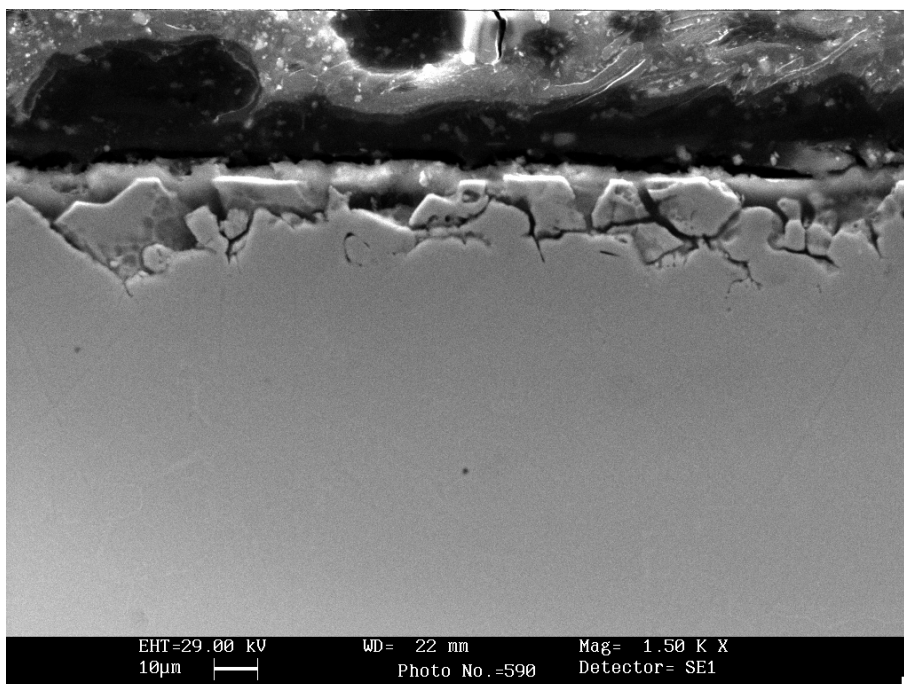


Figura 3.10 – micrografia al SEM del campione C tramite elettroni secondari -

### 3.5 Considerazioni finali

- La norma di riferimento fissa a 48 h la durata della prova, dopo tale periodo i tre campioni analizzati presentano un valore di velocità di corrosione che si cresce in funzione del tenore di fase sigma ma con un incremento molto ridotto rispetto alle aspettative. Questo dato può essere interpretato con due differenti visioni: la prima che non si è ancora raggiunto la concentrazione critica di fasi intermetalliche per tale proprietà, ovvero che il 2% di fase sigma (tenore corrispondente al campione c) non provoca un calo drastico nella resistenza a corrosione; la seconda invece che l'effetto corrosivo necessita di un periodo di incubazione maggiore.

Con riferimento alla tabella 2.2 si può dire che la resistenza alla corrosione in tutti e tre i casi risulta ancora ottima a 48h;

- La velocità di corrosione nel campione C subisce un notevole incremento, aumento che diventa apprezzabile già dopo un periodo di prova di 72h; si può concludere dicendo che il tenore del 2 % di fase non comporta sostanziali variazioni se la valutazione avviene dopo 48h ma per tempi poco superiori l'effetto è già più marcato per cui tale concentrazione può rappresentare un limite.
- Si nota che in tutti i campioni la velocità di corrosione non è costante nel tempo, si instaurano quindi meccanismi autoalimentati, comportamento questo strano soprattutto per il materiale allo stato solubilizzato (A) in quanto dovrebbe rispondere sempre allo stesso modo.
- Osservando l'andamento delle curve A e B si può ipotizzare che in un primo periodo il fattore dominante per la corrosione sia la presenza della fase sigma, infatti la velocità di corrosione di B è superiore, anche se di poco, a quella di A, a un certo punto però la situazione si ribalta, ciò è spiegabile affermando che il fattore dominante cambia e diventa per esempio una disomogeneità strutturale intrinseca nel materiale base e che serve un periodo di tempo per innescarla.

In definitiva si può affermare che i campioni A e B hanno un comportamento del tutto simile, la differenza, riscontrabile a tempi elevati, è dovuta alla presenza di una soluzione aggressiva che amplifica gli effetti corrosivi generati da forze motrici molto vicine come valori.

- Dalle foto al SEM si potrebbe pensare che il campione A abbia subito una corrosione più profonda rispetto al C, tale discrepanza è spiegabile in quanto in quest'ultimo la corrosione ha già provocato l'asportazione completa dei grani superficiali (con notevole perdita in peso), nell'A invece essi sono ancora parzialmente ancorati alla matrice e si riesce a distinguere chiaramente l'attacco intergranulare.

# Riferimenti bibliografici

- [1] J.Charles, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, Vol.1.
- [2] G. Di Caprio, Gli acciai inossidabili, ed. Hoepli Milano, cap. 5 1979.
- [3] J.-O. Nilsson, "Overview-Super Duplex Stainless Steels", Mater. Sci. Techn., 8, 1992, 685-700.
- [4] J.C. Lippold, I. Varol, W. A. Baeslack III, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless Stainless '91, Beaune,
- [5] D. Peckner, I.M Berstein, Handbook of stainless steel, ed. McGraw-Hill book company.
- [6] S. Atamert, J.E. King, Mat. Sci. Tech. 1992, 8, 896-911.
- [7] B.E.S. Lindblom, N. Hannerz, Proc. 3rd World Conf. Duplex Stainless Steels '91, Beaune (1991), Les Editions de Physique, Courtaboeuf (1991), p 951.
- [8] F. Bonollo, A. Tiziani, P. Ferro, evoluzione microstrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi di saldatura, Memoria pubblicata in febbraio 2005 su La Metallurgia Italiana
- [9] B. Josefsson, J. O. Nilsson, A. Wilson, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, 1991, Vol.1, p.67
- [10] J.-O. Nilsson, "The physical metallurgy of duplex stainless steels", Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '96, 1996
- [11] E.Ramous, Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex. Memoria presentata alla giornata di studio "Acciai inossidabili Duplex", Milano 19 marzo 2003. La Metallurgia Italiana
- [12] O. Smuk, P. Nenonen - 2000 - Study of the mechanism of the secondary phase in super duplex stainless steel. 6th world duplex 2000. 395-404. AIM. Milano.
- [13] Herbsleb G, Schawaab P., Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 Duplex Stainless Steel and their influence on corrosion behaviour in acids. Lula R.A. editor. Duplex Stainless steel. Metal Park, OH: ASM.
- [14] J.O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, A. Wilson - 2000 - Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of s-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel. Metal. Trans. 31A, 35-45 (2000)

- [15] J.-O. Nilsson, P. Liu, "Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure", Mater. Sci. Techn., 7, 1991, 853-862
- [16] C.Mapelli, F.D'Errico, M.Boinardi. Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici. Giornata di studio AIM: Acciai inossidabili Duplex, Milano 19 Marzo 2003.
- [17] H.NordBerg, Proc. Int.Conf.Innovation Stainless Steel, Florence,Italy, AIM, 1993.
- [18] Hoar T.P. (1971) Report of the committee on corrosion and protection. A survey of corrosion and protection in the United Kingdom, London, HMSO.
- [19] G.M. Paolucci, Lezioni di metallurgia per la laurea in ingegneria meccanica vol.1, edizione libreria progetto padova, cap.10.
- [20] A. Gennaro, appunti di principi di corrosione elettrochimica per il corso di ingegneria dei materiali
- [21] Pourbaix M. (1973) Lectures on electrochemical corrosion, New York, Plenum Press
- [22] Piontelli R. (1961) Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici, Milano, Longanesi.
- [23] P. Pedferri, "Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici", 2a edizione, CLUP, Milano, 1978.
- [24] G. Bianchi, F. Mazza, "Corrosione e Protezione dei Metalli", 3a edizione, Masson Italia Editori, Milano, 1989