



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DEI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

**MICROSTRUTTURA E RESISTENZA A CORROSIONE DI UN ACCIAIO
DUPLEX SAF2507 DEFORMATO A FREDDO**

Relatore: Prof. IRENE CALLIARI

Correlatore: Ing. VALENTINA ZIN, Ing. KATYA BRUNELLI

Laureanda: GIULIA NOVENTA

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

INDICE

Introduzione	1
CAPITOLO 1. Acciai inossidabili duplex	3
1.1 Classificazione acciai inossidabili.....	3
1.2 Acciai duplex.....	4
1.2.1 Classificazione.....	5
1.2.2 Caratteristiche e applicazioni	7
1.2.3 Trasformazioni microstrutturali.....	8
1.2.4 Fasi secondarie	10
1.2.5 Resistenza a corrosione	13
CAPITOLO 2. Tecniche sperimentali utilizzate	19
2.1 Strumentazione.....	19
2.1.1 Microscopio ottico metallografico	19
2.2.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	21
2.2.3 Potenzziostato	26
2.2 Procedura sperimentale	28
2.2.1 Caratteristiche acciai analizzati	28
2.2.2 Microscopia ottica	29
2.2.3 Microscopia elettronica a scansione.....	30
2.2.4 Prove di corrosione.....	30
CAPITOLO 3. Analisi dei risultati	33
3.1 Microscopio ottico.....	33
3.2 Microscopio elettronico a scansione	35
3.3 Corrosione	38
3.3.1 Confronto dei deformati del SAF2507	39
3.3.2 Confronto SAF2507, 2304, 2205, 2101	41
CAPITOLO 5. Conclusioni	43
BIBLIOGRAFIA	45

INTRODUZIONE

L'attività sperimentale trattata nel presente lavoro di tesi è stata svolta presso i laboratori del Dipartimento dei Processi Chimici dell'Ingegneria (DPCI) dell'Università degli studi di Padova.

L'elaborato descrive e sintetizza il comportamento a corrosione di un acciaio super-duplex SAF2507 lavorato a freddo. Per fare questo tipo di valutazione è stato prima necessario indagare i fattori che generalmente influenzano la resistenza a corrosione degli acciai inossidabili. Particolare attenzione è stata rivolta ai seguenti parametri: (i) modificazioni nella composizione delle fasi (austenite, ferrite), (ii) precipitazione di fasi secondarie, (iii) presenza di fasi metastabili (martensite), (iv) modifiche di composizione; tutto ciò è stato valutato per diversi gradi di deformazione. Per tali indagini si è reso fondamentale l'utilizzo del microscopio ottico metallografico e del microscopio elettronico a scansione (SEM), allo scopo di osservare la microstruttura del materiale in esame.

Mediante l'impiego di un potenziostato sono in seguito state realizzate prove di corrosione sull'acciaio in questione allo stato tal quale e deformato, in ambiente simile a quello marino (in presenza di cloruri) ma mantenendosi a pH neutro. Il comportamento del SAF2507 è stato infine confrontato con quello di altri acciai duplex nelle medesime condizioni.

CAPITOLO 1

ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 Classificazione acciai inossidabili

Per acciai inossidabili si intendono generalmente leghe ferro-cromo o ferro-cromo-nichel con contenuto di cromo non inferiore al 12% in peso, la cui caratteristica principale è la resistenza a corrosione. La norma EN 10088 li definisce leghe ferrose contenenti cromo in ragione di almeno il 10,5%.

In base alla loro struttura, gli acciai inossidabili sono normalmente suddivisi nelle seguenti classi:

- **Acciai martensitici:** aventi tenore di cromo tra 11,5% e 18% e carbonio oltre 1,2% in peso.
- **Acciai ferritici:** contenenti dal 10,5% al 30% di cromo e con tenori di carbonio molto bassi.
- **Acciai austenitici:** aventi un minimo di 7,5% di nichel e 18% di cromo.
- **Acciai austeno-ferritici (duplex):** con contenuto di cromo maggiore del 16% (circa da 18%-28%), nichel tra 4% e 6%, molibdeno tra 1,5% e 3%, e basso contenuto di carbonio (inferiore a 0,03%). [1]

Al fine di ottenere microstruttura e proprietà desiderate, vengono aggiunti alla lega di partenza alcuni elementi metallici; per valutarne l' influenza sulla struttura degli acciai inossidabili è importante ricordare la suddivisione:

- **Elementi α -geni** (aumentano il campo di stabilità della fase α) : cromo, molibdeno, silicio, titanio, niobio, tantalio, alluminio, ecc.
- **Elementi γ -geni** (aumentano il campo di stabilità della fase γ) : nichel, carbonio, azoto, manganese, rame, ecc.

Per meglio descrivere l' effetto della composizione sulla microstruttura dell' acciaio vengono introdotti i concetti di nichel e cromo equivalente, questi sono espressi rispettivamente dalle formule :

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \cdot \%C + 0,5 \cdot \%Mn$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb.$$

Riportando Cr_{eq} e Ni_{eq} sugli assi coordinati si ottiene un grafico conosciuto come diagramma di Schaeffler (Figura 1.1), una rappresentazione della relazione tra composizione e microstruttura per un acciaio inossidabile.[3]

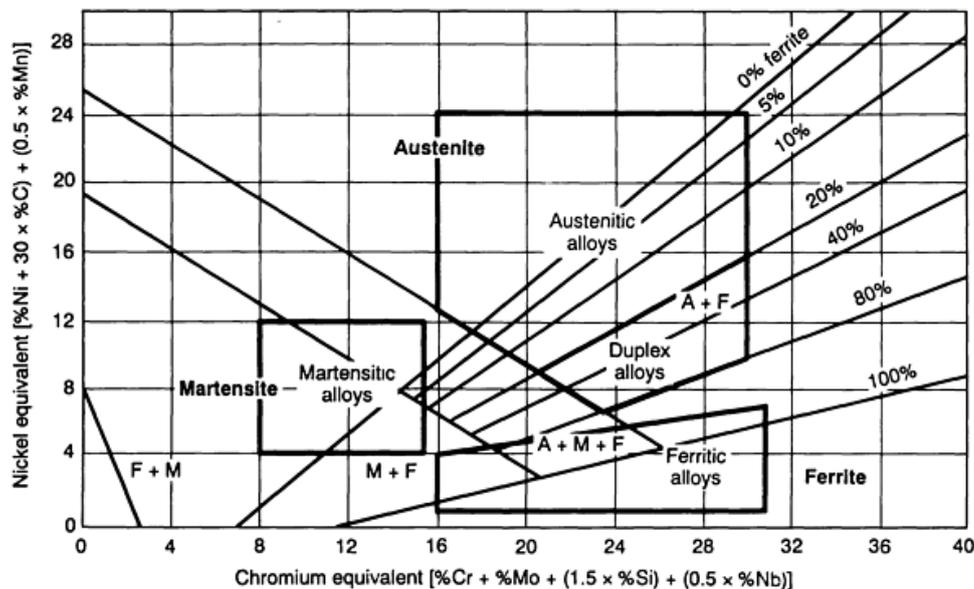


Figura 1.1:diagramma di Schaeffler

1.2 Acciai Duplex

Gli acciai inossidabili duplex (Duplex Stainless Steels, DSS) , detti anche austeno-ferritici, bifasici o dual-phase , hanno un contenuto minimo di cromo del 16% e sono caratterizzati dalla presenza di austenite e ferrite in rapporto variabile. I DSS sono stati realizzati con lo scopo di ottenere materiali di costo limitato da poter applicare in ambienti dove, a causa di condizioni ambientali particolarmente aggressive, non potevano essere utilizzati acciai inossidabili monofasici. Il principale punto di forza degli austeno-ferritici è infatti da associare alle loro elevate caratteristiche meccaniche (limite di snervamento circa doppio rispetto un acciaio austenitico) e al miglior comportamento in condizioni di corrosione sotto tensione e per vaiolatura, in Figura 1.2 è presentato schematicamente un confronto tra le principali categorie di acciai inox.[1,4]

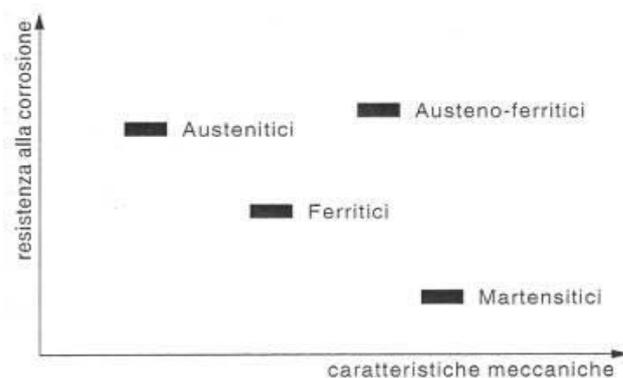


Figura 1.2: confronto tra categorie di acciai inox di caratteristiche meccaniche e resistenza a corrosione .

Le caratteristiche fisiche e meccaniche degli acciai duplex sono influenzate dal valore del rapporto tra ferrite e austenite che viene variato a seconda delle prestazioni richieste: aumentando il contenuto di ferrite si riduce la duttilità mentre aumentando il contenuto di austenite si riduce la resistenza alla tensocorrosione. Dosando opportunamente gli elementi in lega, in particolare austenitizzanti (γ -geni) e ferritizzanti (α -geni) si ottiene il rapporto ferrite/austenite desiderato: normalmente è dell'ordine del 50/50% ma può oscillare tra 30/70% e 60/40%. [1]

1.2.1 Classificazione

Sono attualmente disponibili in commercio diverse tipologie di acciai duplex, che vengono classificati in base alla composizione chimica, ma sono spesso affiancati dai corrispondenti valori dell'indice di resistenza a corrosione puntiforme, PREN (Pitting Resistance Equivalent Number). Tale parametro tiene conto del contributo di elementi in lega quali cromo, molibdeno e azoto alla resistenza a corrosione localizzata; può essere presentato nelle seguenti formulazioni, la seconda delle quali presenta un ulteriore contributo dato dal tungsteno:

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

$$\text{PREW} = \text{Cr}(\%) + 3,3[\text{Mo}(\%) + 0,5\text{W}(\%)] + k \cdot \text{N}(\%)$$

con k costante che varia tra 10 e 30, spesso utilizzata con il valore 16. [3]

Il PREN, unitamente alla composizione chimica, permette quindi una sommaria classificazione degli acciai inossidabili duplex, condotta in base alla loro resistenza in ambienti aggressivi:

- **Duplex “economici”** : a basso costo, senza molibdeno, del tipo 23%Cr-4%Ni-0.10N, con PREN=25, costituiscono un alternativa agli acciai austenitici AISI 304 e AISI 314
- **Duplex “comuni”** : standard di riferimento dei DDS, del tipo 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0.17%N, con PREN=35, hanno resistenza a corrosione intermedia tra l’ austenitico AISI 316 e i super austenitici al 5-6% di molibdeno.
- **Duplex “alto legati”** : al 25% di cromo con contenuti variabili di molibdeno e azoto, talvolta contenenti tungsteno e rame, con PREN compreso tra 35 e 39.
- **Super Duplex** : generalmente 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0.27%N , con PREN > 40, sono indicati per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche, a questa categoria appartiene il SAF 2507.[5,2]

La Tabella 1.1 presenta composizioni chimiche e valori di PREN degli acciai inossidabili bifasici maggiormente utilizzati, designati con i relativi standard normativi.[6]

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

<i>UNS S 32750</i> <i>WNR 1.4410</i>	<i>SAF 2507</i> <i>UR 47 N+</i>	25	7	3,8	0,28	–	41
<i>UNS S 32550</i> <i>X3CrNiMoCu 25</i> <i>6</i>	<i>UR 52N+</i>	25	6	3,8	0,26	1,5 Cu	41
<i>UNS S 32760</i>	<i>ZERON 100</i>	25	7	3,6	0,25	0,7 Cu W	41
<i>UNS S 32760</i> <i>WNR 1.4501</i>	<i>DTS 25.7 NW</i> <i>Cu</i>	25	7,5	4	0,27	1,7 Cu - 1 W	42
<i>UNS S 32760</i> <i>WNR 1.4501</i>	<i>DTS 25.7 NW</i>	27	7,5	3,8	0,27	0,7 Cu W	44

Tabella 1.1: principali tipologie e relative designazioni degli acciai inossidabili bifasici

1.2.2 Caratteristiche e applicazioni

Gli acciai inossidabili bifasici offrono una buona combinazione di caratteristiche fisiche, meccaniche e di resistenza a corrosione in un campo di temperatura abbastanza ampio, tra -50° e 250°C. In generale le principali caratteristiche che contraddistinguono gli acciai duplex sono:

- Buona resistenza alla corrosione sotto tensione (stress corrosion), superiore a quella degli acciai austenitici;
- Insensibilità quasi completa alla corrosione intercristallina;
- Ottima resistenza alla corrosione localizzata (pitting), superiore a quella degli acciai ferritici;
- Resistenza a corrosione anche in ambienti aggressivi come quelli fortemente acidi, e in acqua di mare;
- Elevata resistenza meccanica, in termini di limite di scostamento dalla proporzionalità, Rp0,2;
- Resistenza meccanica a caldo intermedia tra inossidabili ferritici e austenitici;
- Buona tenacità fino a circa -50°C;
- Saldabilità decisamente migliore degli acciai ferritici;
- Biocompatibilità;
- Basso coefficiente di dilatazione termica;
- Costo competitivo con gli acciai austenitici;

- Vantaggiosi aspetti economici nei riguardi del costo del ciclo di vita dell'intero manufatto.

L'insieme delle citate caratteristiche ha esteso l'uso dei DSS in vari settori, dove sia richiesta una certa resistenza ad ambienti aggressivi unita a buone caratteristiche di resistenza meccanica; alcuni di questi sono riportati in seguito [5,6]:

- Industria chimica
- Industria petrolchimica
- Impianti off-shore
- Impianti per l'industria alimentare
- Impianti per l'industria cartaria
- Tubazioni e valvolame per il trasporto di fluidi o gas industriali;
- Scambiatori di calore;
- Serbatoi di stoccaggio;
- Recipienti in pressione;
- Elementi architettonici ed applicazioni nell'edilizia.

1.2.3 Trasformazioni microstrutturali

È importante ricordare che le caratteristiche tecnologiche che contraddistinguono gli acciai duplex sono strettamente legate alla loro microstruttura, la quale dipende essenzialmente dalla composizione e dai trattamenti termici cui viene sottoposto il materiale. Data la complessità, per descrivere la composizione dei DSS non è possibile ricorrere ai comuni diagrammi di stato, ma è necessario utilizzare diagrammi semplificati, sperimentali e spesso scarsamente affidabili. Una valida alternativa consiste nell'utilizzo di diagrammi di stato, generalmente pseudo binari, ottenuti con programmi di calcolo e simulazioni. Un programma molto comune è Thermo-Calc, il quale calcola il minimo dell'energia libera di Gibbs per le fasi maggiormente stabili, sulla base di funzioni termodinamiche interpolate da dati sperimentali. Con questo metodo è possibile stabilire tipo e quantità delle fasi presenti: un esempio di risultato è il diagramma di Figura 1.3, riferito ad un acciaio duplex con concentrazione di 7%Ni, 4%Mo, 0,3%N e tenori di ferro e cromo variabili; la linea tratteggiata identifica il super duplex SAF 2507. [5]

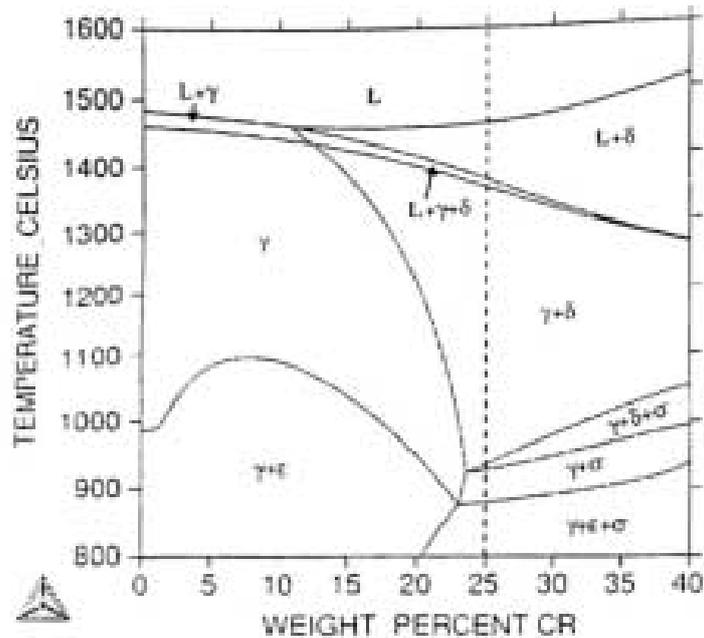


Figura 1.3: calcolo con programma Thermo-Calc del diagramma di stato a partire da 800°C

Dal diagramma si possono trarre le seguenti considerazioni:

- La solidificazione porta inizialmente alla formazione di ferrite (δ), mentre l'austenite (γ) compare solo con la completa scomparsa di fase liquida, che per il SAF 2507 avviene a circa 1350 °C;
- La struttura austeno-ferritica è termodinamicamente stabile solo in un certo intervallo di temperatura, per il 2507 fino a circa 950 °C;
- Il rapporto ferrite/austenite varia in funzione della temperatura;
- A temperature più basse (sotto i 950 °C per il super duplex considerato) diventano stabili le fasi σ e ϵ (Cr_2N).

Si nota inoltre che la struttura bifasica di equilibrio austenite-ferrite, caratterizzante gli acciai duplex, non è stabile a temperatura ambiente, e può essere ottenuta soltanto con appropriati trattamenti termici. A tal proposito gli acciai inossidabili bifasici sono posti in esercizio allo stato solubilizzato. Tale trattamento termico è eseguito generalmente mantenendo l'acciaio nell'intervallo di temperature 1050-1150 °C ed effettuando successivamente un rapido raffreddamento in acqua.

Si può in questo modo ottimizzare il rapporto ferrite/austenite (pari al 50/50%) favorendo la solubilizzazione delle eventuali fasi secondarie precipitate durante la solidificazione. Tale struttura consente di ottenere elevati valori sia di carico di snervamento ($R_{p0,2}$) sia di carico di rottura (R_m);

in Tabella 1.2 sono presentate alcune caratteristiche meccaniche di principali tipologie di DDS confrontate con quelle di acciai inox austenitici. [5, 11]

CARATTERISTICHE MECCANICHE			
ACCIAIO	$R_{p0,2}$ [MPa] min.	R_m [MPa]	A %
2304	400	600 ÷ 820	25
2205	450	680 ÷ 880	25
2507	550	800 ÷ 1000	25
AISI 304 *	210	515 ÷ 690	45
AISI 316 *	220	515 ÷ 690	40

*Acciai inossidabili austenitici (per confronto)

Tabella 1.2: proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici

1.2.4 Fasi secondarie

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

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

I carburi agiscono sensibilizzando l'acciaio alla corrosione localizzata; nei DSS però, la loro precipitazione è limitata e dovuta a diversi fattori: basso contenuto di carbonio, frequente formazione di fasi intermetalliche che coinvolgono i principali elementi formatori di carburi (es. Cr, Mo), presenza di azoto in lega. [5] Proprio grazie alla scarsa precipitazione di carburi gli acciai duplex risultano avere notevole resistenza a pitting, tuttavia sono soggetti alla formazione di fasi intrametalliche, in particolare la fase σ . Tale fase si ritrova molto spesso nei DSS ma in particolar modo nei super duplex, a causa del maggior contenuto di cromo e molibdeno. Come mostrato in Figura 1.4 , [3] cromo e molibdeno provocano uno spostamento delle curve di formazione di σ e

delle altre fasi secondarie, verso tempi di mantenimento più brevi, accelerandone così la formazione; contribuiscono inoltre all'aumento di frazione volumetrica di tali fasi.

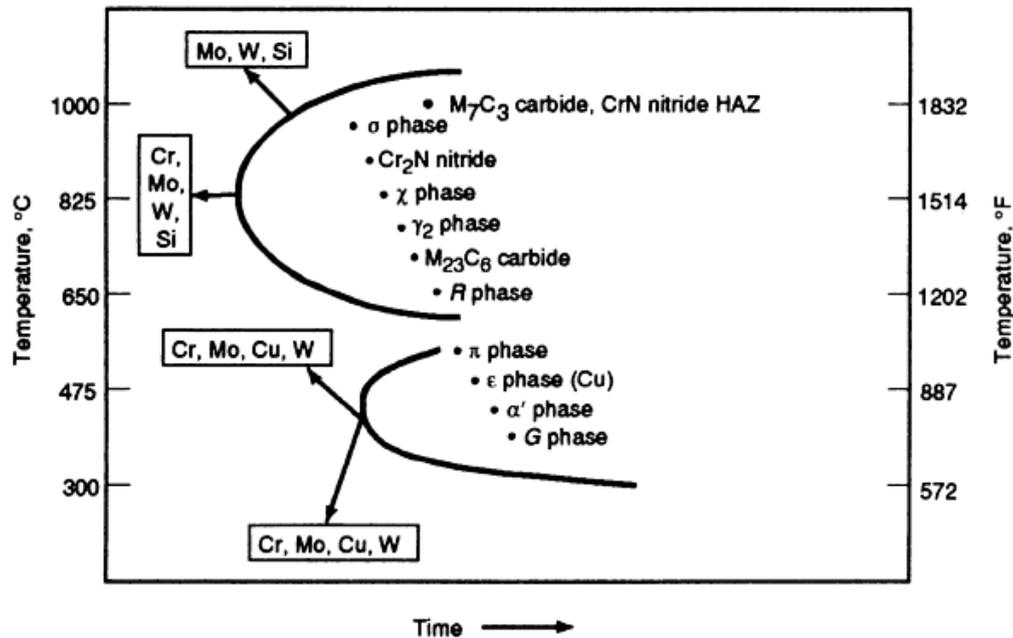


Figura 1.4: effetto degli elementi in lega sulla formazione dei precipitati nei DSS

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

Nelle lavorazioni a caldo (800-900 °C) la deformazione plastica riduce di circa un ordine di grandezza i tempi di formazione di fase σ . Per rallentare la precipitazione della fase in discussione è possibile agire con elevate temperature di solubilizzazione: ciò consente di aumentare il tempo di inizio trasformazione, anche di un fattore 5.

Altro modo di rallentare la precipitazione consiste nell'aumentare la velocità di raffreddamento: indagini effettuate sul SAF 2507 mostrano che, partendo da 1060 °C di temperatura di solubilizzazione, la velocità critica per la formazione del 1% di fase σ è di 0,4 °K/s.

In generale la formazione di tale fase causa alcuni aspetti dannosi ai DSS: provoca riduzioni delle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente, in particolare di allungamento e resilienza; provoca una riduzione di resistenza a corrosione localizzata.[6,2]

In tabella 1.3 sono riportate le principali fasi secondarie presenti nei DDS e i relativi intervalli di temperatura di precipitazione.

	FASI SECONDARIE	TEMPERATURE DI FORMAZIONE	NOTE
<i>Fasi intermetalliche</i>	σ (Fe-Cr-Mo)	600 ÷ 1000 °C	fase ricca di Cr e Mo; riduce tenacità e resistenza a corrosione; Cr, Mo, Si e Mn ne promuovono la formazione
	χ (Fe-Cr-Mo)	700 ÷ 900 °C	precursore fase σ ; riduce tenacità e resistenza a corrosione
	G	300 ÷ 400 °C	ha origine dopo lunga permanenza
	R	550 ÷ 650 °C	lenta cinetica di formazione; in DSS con alto contenuto di Mo
	π	600 °C	
<i>Austenite secondaria</i>	γ_2	600 ÷ 900 °C	impoverimento in cromo nell'austenite secondaria formata all' interfaccia α/γ ; riduce resistenza al pitting
<i>Nitruri</i>	Cr ₂ N e CrN	700 ÷ 950 °C	poco influenti
<i>Carburi</i>	M ₇ C ₃	950 ÷ 1050 °C	raro nei DSS; peggiora resistenza a corrosione localizzata
	M ₂₃ C ₆	650 ÷ 950 °C	
<i>Altre fasi</i>	ε	500 °C	fase ricca in Cu; dopo permanenza di circa 100 h
	τ	550 ÷ 650 °C	ha origine dopo una lunga permanenza
<i>Decomposizione a 475°C</i>	α^I	300 ÷ 525 °C	decomposizione spinodale della ferrite; diminuisce tenacità e aumenta durezza; si verifica per mantenimenti prolungati (sopra 1000h)

Tabella 1.3: principali fasi secondarie nei DSS

1.2.5 Resistenza a corrosione

Gli acciai duplex devono le loro ottime caratteristiche di resistenza a corrosione (come per gli altri inox) alla possibilità di formare uno strato passivo superficiale avente funzione di protezione dello strato metallico sottostante. L'efficacia e lo spessore di tale strato protettivo sono strettamente legati all'ambiente in cui l'acciaio sarà messo in esercizio.

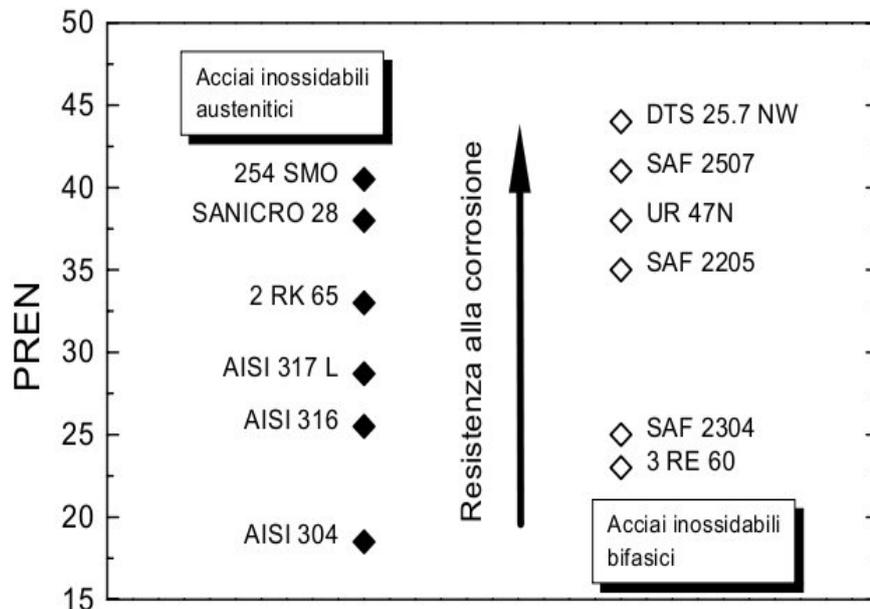


Figura 1.5: confronto tra resistenza a corrosione di duplex e inox austenitici

Come mostrato in Figura 1.5, i DSS evidenziano un uguale o migliore comportamento a corrosione (diminuisce la velocità del processo) rispetto agli inossidabili austenitici. Questi ultimi quindi vengono spesso sostituiti da inossidabili bifasici, che garantiscono migliori caratteristiche meccaniche; di seguito sono riportati alcuni ambienti dove tale sostituzione si pratica con successo:

- acido solforico puro (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 316/316L;
- acido solforico (varie concentrazioni) contaminato da cloruri: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 316/316L;
- acido nitrico concentrato: tipo 2304 in sostituzione dell'AISI 304L, da evitare i tipi contenenti molibdeno;
- idrossido di sodio (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- ambienti caustici in generale (concentrazioni <30%) anche contaminati da cloruri: tipi 2205 o

2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;

- acido fosforico concentrato: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido fosforico concentrato contaminato da cloruri o fluoruri: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido acetico (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido acetico (concentrazione 50%) con acido formico: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido formico (varie concentrazioni): 2507 in sostituzione dell'AISI 316 e del titanio. . [6]

Resistenza a corrosione generalizzata

Nei DSS la resistenza a corrosione è notevolmente influenzata dalla composizione chimica dell'acciaio, e dalla percentuale di austenite e ferrite presente. Il valore ottimale di ferrite per caratteristiche meccaniche e resistenza a corrosione è di circa 50%. Variando le concentrazioni di uno specifico elemento in lega è possibile agire su particolari aspetti del comportamento a corrosione che si desidera potenziare:

- **Cromo:** principale elemento per ottenere un'elevata resistenza alla corrosione; concentrazione massima del 25%, in contenuti superiori favorirebbe la formazione di fase σ con conseguente drastica diminuzione della resistenza a corrosione.
- **Azoto:** favorisce resistenza a corrosione per vaiolatura e sotto schermo; aumenta le caratteristiche meccaniche (forte gammageno).
- **Molibdeno:** limita la corrosione per vaiolatura e sotto schermo; quantità limitata al 3-4%, oltre aumenterebbe il rischio di precipitazione di fase σ , si tratta di un elemento alfa-geno.
- **Nickel:** migliora la resistenza a corrosione sotto schermo; valore ottimale tra 5% e 8%, il Ni ha infatti notevole influenza sulle frazioni volumetriche delle fasi presenti; tale concentrazione permette di ottimizzare il contenuto di ferrite e ridurre il rischio di precipitazione di fase σ .

- **Rame:** incrementa la resistenza alla corrosione, con particolare effetto sulla vaiolatura e corrosione sotto schermo.

L' influenza degli elementi in lega è rappresentato in Figura 1.6

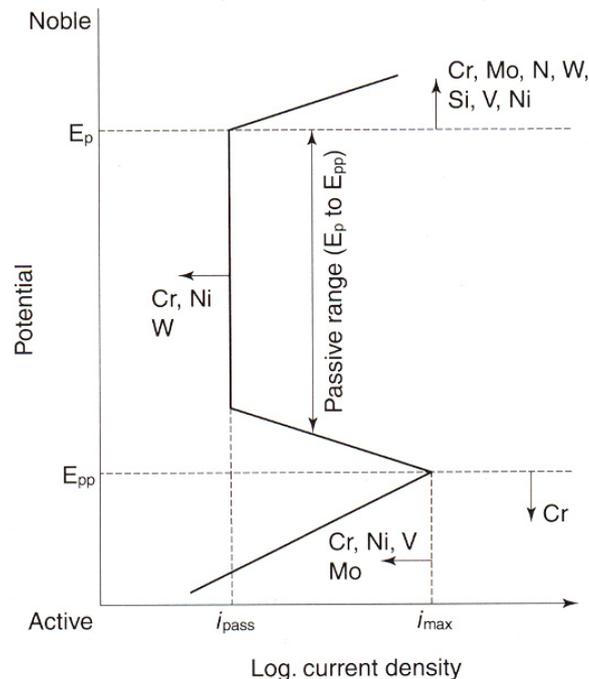


Figura 1.6: effetto degli elementi in lega sulla curva di polarizzazione anodica

Un altro fattore che influenza la resistenza a corrosione è la presenza di fasi secondarie. In genere tali fasi sono ricche in cromo e molibdeno, elementi fondamentali per una miglior resistenza dell'acciaio ad ambienti critici; ne consegue che queste abbiano un effetto nettamente negativo e concorrano a sensibilizzare il materiale a corrosione. Il loro effetto è ancora maggiore in ambienti sufficientemente acidi e aggressivi, come ad esempio in presenza di zolfo o cloro. [7]

Resistenza a corrosione localizzata

Anche sulla resistenza a corrosione localizzata ha notevole influenza la presenza degli elementi in lega. L'effetto è legato alla loro ripartizione nelle due fasi: l'austenite è infatti meno resistente a vaiolatura rispetto alla ferrite (a causa del minor contenuto di cromo e molibdeno). Per aumentare la resistenza a pitting dell'austenite e raggiungere il livello della ferrite, è necessario aumentare il contenuto di azoto. L'effetto di microstruttura e dei vari elementi in lega è riportato in tabella 1.4.

MICROSTRUTTURA	EFFETTO	MOTIVAZIONE	LIMITI PRATICI
Ferrite	Positivo	All'aumentare della frazione di ferrite aumenta il tenore di N, Cr e Mo nell'austenite	Frazioni troppo elevate aumentano il rischio di precipitazione di carburi e nitruri.
Fasi intermetalliche	Negativo	La loro precipitazione implica la diminuzione locale di elementi di lega quali, ad esempio, Cr e Mo.	La precipitazione di intermetallici non deve avere luogo né durante il trattamento termico, né durante la saldatura.
Carburi e nitruri di Cr	Negativo	La loro precipitazione implica la formazione di zone povere di Cr che possono essere selettivamente attaccate in alcuni ambienti.	Nei primi tipi di DSS i nitruri erano spesso presenti nei giunti saldati.
ELEMENTO DI LEGA	EFFETTO	MOTIVAZIONE	LIMITI PRATICI
C	Negativo	Causa la precipitazione dei carburi di Cr, con la formazione di zone povere in Cr	Inferiore a circa lo 0,03%
Si	Positivo	Stabilizza il film passivo	Al massimo il 2%
Mn	Negativo	Solfuri ricchi di Mn agiscono come siti di innesco per la vaiolatura. Inoltre il Mn può destabilizzare il film passivo.	Al massimo il 2%. Valori più elevati implicano anche il rischio di precipitazione di intermetallici
S	Negativo	Forma solfuri che agiscono da innesco per la vaiolatura.	Circa lo 0,003%, se si richiede la massima resistenza alla vaiolatura, fino allo 0,02 se si richiede solo una buona lavorabilità.
Cr	Positivo	Stabilizza il film passivo	Il valore massimo oscilla fra il 25 ed il 28% , in funzione del tenore di Mo. Valori più elevati aumentano eccessivamente il rischio di precipitazione di intermetallici.
Ni	Negativo	L'aumento del tenore di Ni, con gli altri elementi tenuti costanti, implica una diminuzione della concentrazione di N nell'austenite, con una conseguente diminuzione del PRE di tale fase. Nel caso in cui l'acciaio sia molto sensibile alla precipitazione di nitruri di Cr, il	Il Ni deve essere utilizzato esclusivamente per controllare il tenore di austenite.

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

Tabella 1.4: influenza di microstruttura ed elementi in lega sulla resistenza a vaiolatura e sotto schermo degli acciai duplex

La resistenza dei DSS alla corrosione localizzata in ambienti contenenti cloruri dipenderà dalla loro composizione e dalla presenza di punti deboli nello strato passivo, in genere corrispondenti ad inclusioni (in particolare solfuri).

I DSS e in particolar modo i super-duplex, presentano una resistenza alla vaiolatura decisamente più elevata rispetto agli acciai inossidabili austenitici.[7]

CAPITOLO 2

TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE

2.1 Strumentazione

2.1.1 Microscopio ottico metallografico

Il microscopio ottico fornisce un ingrandimento massimo di 1000X, può essere utilizzato per esaminare provini attaccati o semplicemente lucidati. Le fasi principali della preparazione del campione previa osservazione sono:

- **Inglobamento:** per agevolare la manipolazione il campione viene inglobato tramite una pressa in blocchetto di resina termoplastica o termoindurente.
- **Levigatura:** tramite carte abrasive di grossa granulometria, serve per eliminare le irregolarità più grossolane della superficie.
- **Lucidatura:** può essere meccanica, chimica, elettrolitica o mista a seconda del materiale.
- **Attacco:** chimico o elettrolitico, a seconda del contrasto che si vuole evidenziare.

Nella maggior parte dei casi l'attacco chimico è indispensabile per l'analisi della microstruttura del campione. In questo modo la superficie attaccata non apparirà più completamente uniforme, ma presenterà alcune discontinuità; il fascio incidente ne sarà quindi deviato mostrando così alcune zone in ombra rispetto ad altre, come evidenziato in Figura 2.1.

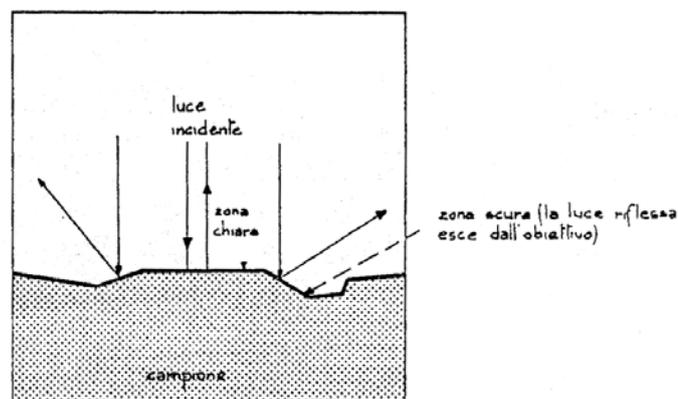
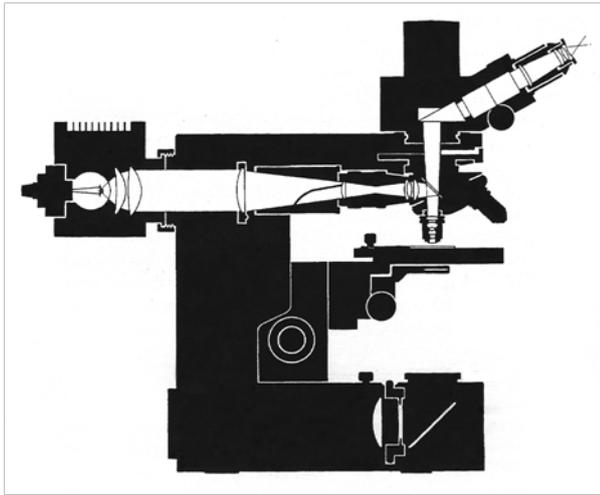
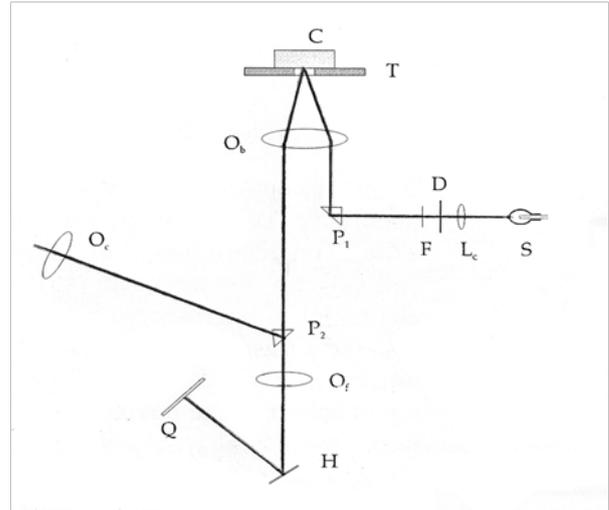


Figura 2.1: luminosità dell'immagine al variare dell'orientamento della superficie del campione



b)



b)

Figura 2.2: *microscopio ottico a) schema generale in sezione b) rappresentazione del percorso ottico*

Nella Figura 2.2b è rappresentato schematicamente il percorso della luce all' interno del microscopio: la lente condensatrice L_c concentra il fascio luminoso proveniente dalla sorgente S , questo viene poi diaframmato in D e reso monocromatico dal filtro F ; da qui il fascio viene poi deviato dal prisma P_1 e indirizzato, attraverso il sistema obiettivo O_b , alla superficie del campione; quest'ultima ne opera un'ulteriore deviazione, e passando nuovamente per O_b l'immagine risulta ingrandita e risolta. Il prisma P_2 dirige l'immagine verso l'oculare O_c dove subisce un ulteriore ingrandimento (osservazione diretta), oppure la indirizza verso l'obiettivo fotografico O_f , dove incontra uno specchio regolabile H che la dirige a Q , quadro di proiezione oppure lastra fotografica.. [8,9]

Le principali parti costituenti un microscopio ottico sono:

- **Sorgente di illuminazione:** le più utilizzate sono le lampade a filamento a bassa tensione, a vapori di mercurio, allo xeno ad alta intensità o ad arco con elettrodi di carbone.
- **Condensatore:** focalizza e regola la luce proveniente dalla sorgente S in direzione del campione.
- **Diaframmi:** sono due, di campo e di apertura, l' ultimo consente di variare intensità e angolo del cono di luce che arriva all' obiettivo.
- **Filtri:** assorbono alcune radiazioni dello spettro luminoso per aumentare il potere risolutivo lineare e ridurre le aberrazioni.
- **Obiettivi:** sistemi costituiti da lenti convergenti al fine di formare immagini reali.

- **Oculari:** sistema di lenti necessario per compiere un'osservazione diretta, rende all'incirca paralleli i raggi provenienti dall'obiettivo (per garantirne la visione da parte dell'osservatore), ingrandisce ulteriormente l'immagine e compensa alcune aberrazioni residue.

Se l'immagine ricavata dal microscopio ottico viene inviata ad un computer si possono ottenere fotografie del campione all'ingrandimento desiderato. [8]

Da queste, grazie a tecniche di "analisi di immagine", è possibile discriminare i pixel appartenenti alle diverse fasi, e ripetendo l'analisi per diverse fotografie è quindi possibile determinare la percentuale media delle fasi presenti nel provino esaminato. Tale tecnica è però soggetta ad errori di misura, che possono essere quantificati tramite la deviazione standard s definita come:

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

Dove n indica il numero di misure effettuate che corrisponde al numero di immagini raccolte ed elaborate, x_i è l' i -esimo valore analizzato, in questo caso la quantità (espressa in percentuale) di fase presente, mentre \bar{x} è la media dei valori delle diverse percentuali di fase ottenute

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)}{n}$$

2.1.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

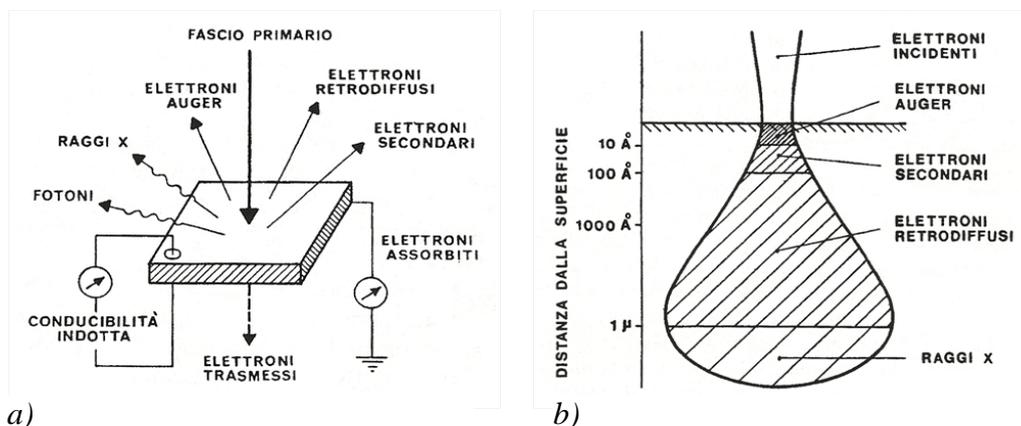


Figura 2.3: a) interazione di un fascio di elettroni con un solido e conseguenti emissioni b) volumi di emissione delle varie radiazioni

Quando un fascio di elettroni con energia di alcune decine di keV colpisce la superficie di un materiale si ha un'eccitazione degli elettroni del materiale stesso che, come mostrato in fig. 2.3a, può dar luogo ad emissioni di vario tipo:

- **Elettroni retrodiffusi:** quando parte degli elettroni incidenti viene riflessa, subisce delle deviazioni a causa degli urti elastici con il campo coulombiano degli atomi del campione, ma mantiene la stessa energia del fascio iniziale; il segnale arriva più intenso all'aumentare del numero atomico Z ; l'emissione proviene da circa 0,1-1 μm di profondità dalla superficie (Figura 2.3b) e dà informazioni principalmente di composizione, oltre che morfologiche.
- **Elettroni secondari:** quando gli elettroni del fascio primario non riflessi perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del solido, parte di questi ultimi sfuggirà verso l'esterno; il segnale non dipende da Z ; l'emissione proviene da 1-10 nm e dà esclusivamente informazioni morfologiche.
- **Elettroni auger:** quando gli elettroni incidenti hanno energia sufficiente per ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale, questi possono emettere un elettrone.
- **Elettroni trasmessi:** è possibile solo se il campione è molto sottile, per rilevarli si utilizza il microscopio elettronico in trasmissione (TEM).
- **Raggi X:** un elettrone del fascio primario può interagire con la struttura atomica del campione ionizzandola e scalzando un elettrone dagli orbitali più interni, la struttura così eccitata si rilassa tornando al suo stato fondamentale tramite l'emissione di un fotone X; il segnale proviene da profondità molto elevate (1-10 μm) e dà informazioni riguardanti la composizione del campione.

Il microscopio elettronico a scansione consente un ingrandimento massimo di 100'000X, ha la particolarità di lavorare in vuoto (circa 10^{-5} torr) ed è in grado di determinare la composizione chimica della zona esaminata. Si utilizza in questo caso una sorgente termoionica di elettroni con energia del fascio variabile tra 5-30 kV. A seconda dei rivelatori affiancati alla colonna vengono captati principalmente i segnali di: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e radiazioni X.

I campioni da osservare al SEM possono essere sia attaccati che non, ma devono necessariamente essere conduttivi, in modo da evitare un eventuale accumulo di carica elettrica sul campione stesso; i materiali che non presentano tale caratteristica vengono resi conduttivi mediante evaporazione di un sottile strato metallico sulla superficie o deposito PVD di carbonio. [10]

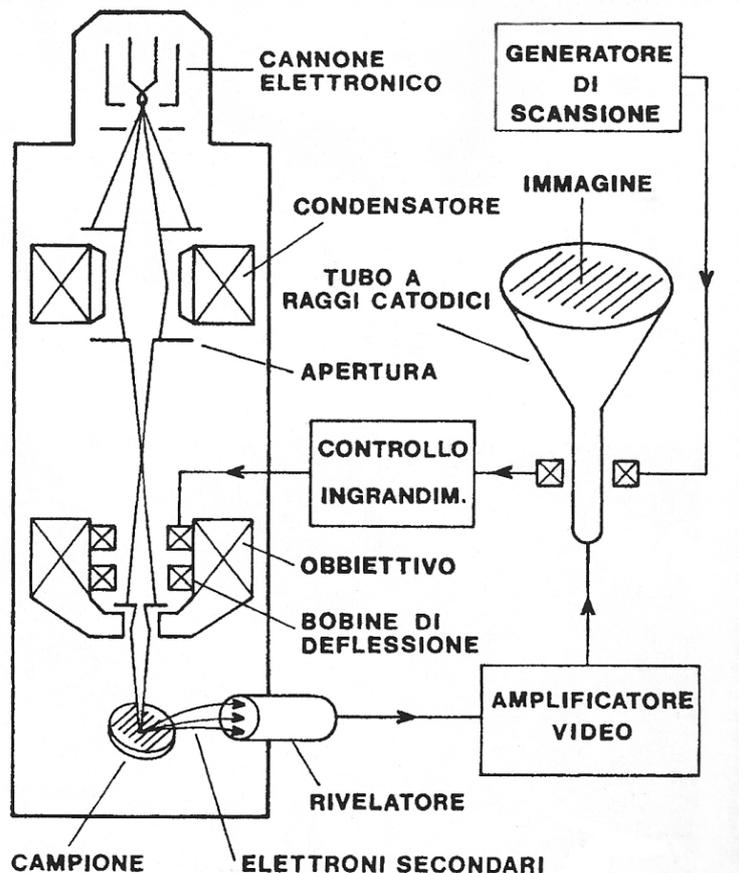
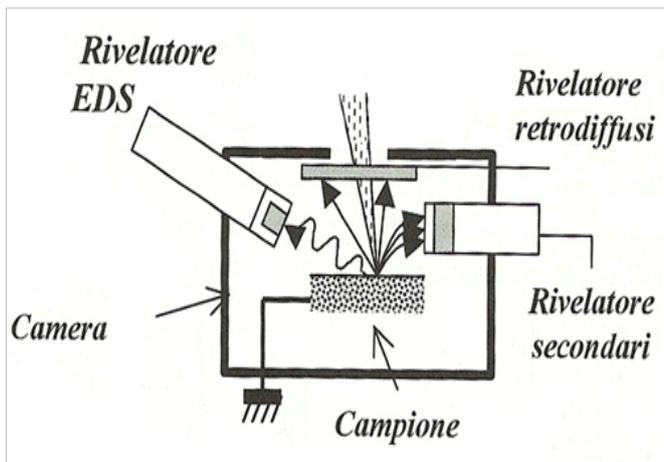
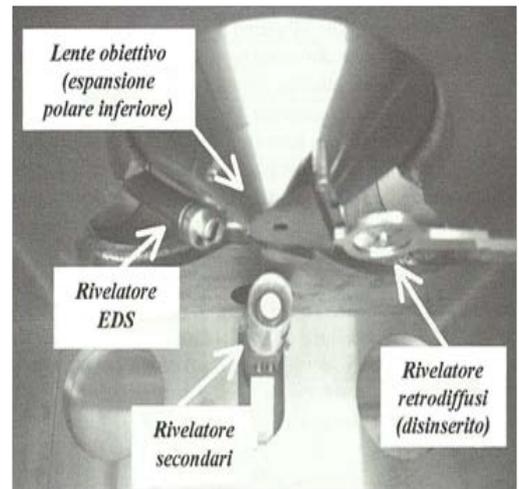


Figura 2.4: schema di un tipico microscopio elettronico a scansione

Il funzionamento del SEM è mostrato schematicamente in Figura 2.4. All'interno del cannone elettronico un fascio di elettroni viene emesso per effetto termoionico da un filamento (generalmente di tungsteno) e accelerato dal campo elettrico esistente tra catodo (filamento stesso, mantenuto ad elevato potenziale negativo) e anodo, collegato a massa. Uscendo dal cannone elettronico il fascio ha un diametro di circa $50\ \mu\text{m}$, subisce poi una prima riduzione ad opera dei condensatori; l'obiettivo effettua la riduzione finale del fascio (circa $50\text{-}100\ \text{\AA}$) e lo focalizza sul campione. Le due coppie di bobine di deflessione presenti nell'obiettivo fanno muovere il fascio secondo linee parallele successive, facendogli così esplorare una determinata zona del campione, proprio per questo motivo il fascio a questo punto può essere definito 'pennello elettronico'. I segnali emessi dal campione vengono quindi captati da un rivelatore, amplificati e rappresentati sullo schermo di un tubo a raggi catodici che mostrerà, ad esempio, l'intensità dell'emissione in funzione della posizione del pennello sul campione.[8]



a)



b)

Figura 2.5: *posizionamento dei sistemi di rivelazione all' interno di una camera SEM a) rappresentazione schematica con rivelatore di elettroni retrodiffusi inserito b) foto all' interno della camera con rivelatore di retrodiffusi disinserito*

A seconda del sistema di rilevazione associato al SEM si possono captare i diversi segnali emessi dal campione.

Il metodo più comune per analizzare le emissioni di elettroni secondari consiste nell' utilizzo della gabbia di Faraday, posizionata lateralmente al campione (Figura 2.5) e schematizzata in Figura 2.6. Tale rivelatore è polarizzato a 200 V rispetto al campione, e proprio grazie a questa differenza di potenziale gli elettroni sono attratti e successivamente accelerati da uno scintillatore, che trasforma il flusso elettronico in radiazione luminosa. Questi ultimi, attraverso una guida di luce, vengono indirizzati ad un fotocatodo presente all'ingresso di un fotomoltiplicatore, alla cui uscita il segnale elettrico prodotto viene modulato in segnale televisivo. Il rivelatore per elettroni secondari è posto lateralmente rispetto alla superficie del campione, e questa posizione conferisce alle immagini risultanti il tipico aspetto tridimensionale.

La gabbia di Faraday può rilevare anche una parte degli elettroni retrodiffusi, eliminando la tensione di polarizzazione dalla gabbia e dallo scintillatore così da rendere il rivelatore insensibile agli elettroni secondari; è inoltre necessario operare con correnti molto più elevate per aumentare il numero di elettroni emessi e di conseguenza raccolti.

Il rivelatore per elettroni retrodiffusi è forato e in posizione coassiale con il foro della lente obiettivo (se inserito), al di sopra della regione di osservazione, dove il numero di elettroni retrodiffusi emessi per ogni elettrone incidente è massimo (Figura 2.4).

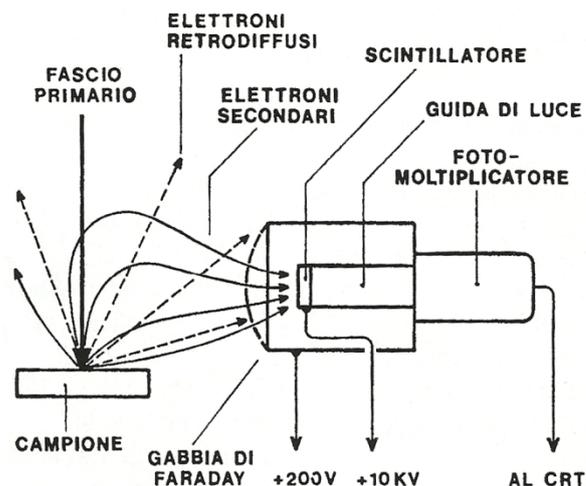


Figura 2.6: rappresentazione schematica di una gabbia di Faraday

Le emissioni di raggi X possono essere analizzate in due modi : tramite analisi dispersiva per lunghezza d' onda (WDS) o analisi dispersiva per energia (EDS o EDAX).

Il rivelatore EDS , come si può osservare in Figura 2.5, è posto a lato, inclinato e in prossimità del campione, per ottimizzare l' acquisizione dei raggi X emessi. Il funzionamento dell' EDAX è schematizzato in Figura 2.6 : i fotoni X emessi dal campione passano attraverso la finestra di protezione di un rivelatore a stato solido Si[Li] (diodo di Si drogato con Li) , il quale genera impulsi di ampiezza proporzionale all' energia dei fotoni incidenti, ogni impulso in uscita dall' analizzatore multicanale MCA viene utilizzato per caricare un condensatore che si scarica successivamente, il tempo di scarica è proporzionale all' ampiezza dell' impulso quindi all' energia del fotone, l' insieme di tali impulsi può esser rappresentato in un display come istogramma di intensità di conteggio in funzione dell' energia. L' intero sistema di rilevazione deve essere mantenuto sotto vuoto alla temperatura dell' azoto liquido per ridurre il rumore elettronico di fondo.

Utilizzando un sistema SEM+EDS è quindi possibile effettuare l'analisi morfologica e chimica di un campione. Lo studio può riferirsi sia ad un area ingrandita sia ad un intorno di pochi micron di un punto preciso; ciò si può ottenere fermando la scansione del fascio elettronico nel punto di interesse, tale tecnica è definita microanalisi.

Rispetto al WDS, l'EDAX è più efficiente: ha minor necessità di ricorrere a correnti di fascio elevate ed è rapido nell' acquisizione; ha però lo svantaggio di avere un basso limite di rivelabilità, per questo motivo non è adatto per l'analisi di elementi in tracce e a basso peso atomico (l'elemento limite è C).[8,10]

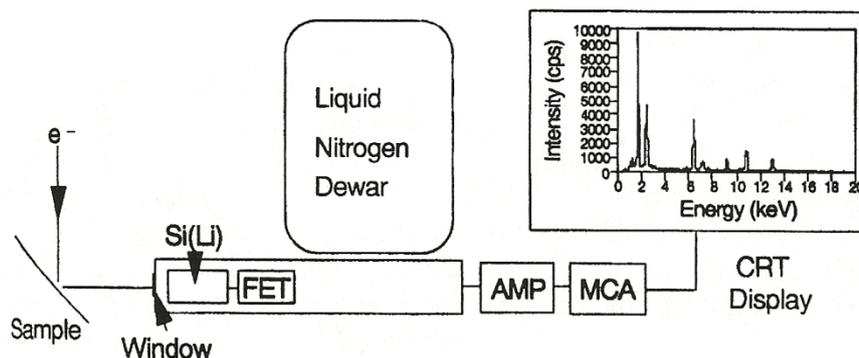


Figura 2.6: schema di un sistema EDS (EDXA)

2.1.3 Potenziostrato

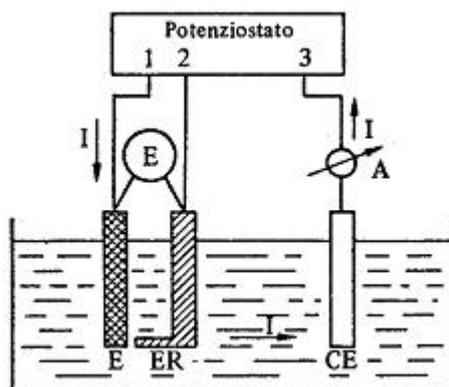


Figura 2.7: schema del rilevamento delle curve di polarizzazione con il metodo potenziostatico

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

Il potenziostato è un generatore di corrente a 3 morsetti a cui sono collegati tre elettrodi immersi in soluzione. Come schematizzato in Figura 2.7 sono presenti: l'elettrodo sotto esame (Working Electrode) indicato in figura con E, un contro-elettrodo (Counter Electrode) CE, ed un elettrodo di riferimento (Reference Electrode) ER. Quest'ultimo ha la funzione di creare nella cella un riferimento fisso per il potenziale, deve quindi essere impolarizzabile; per questo attraverso esso non scorre corrente; il contro-elettrodo ha esclusivamente il compito di chiudere il circuito. Tale costruzione permette di studiare solamente il processo elettrochimico, e relativa sovratensione, che si verificano all'elettrodo lavorante.

Per rilevare curve di polarizzazione potenziostatiche il potenziostato applica un valore prefissato di tensione tra E ed CE: a seguito dell'applicazione di ΔV il sistema elettrochimico varia rispetto alle condizioni iniziali, ma la d.d.p. viene mantenuta costante dall'elettronica dell'apparecchiatura (schematizzata in Figura 2.8); dopo aver atteso che il sistema giunga in condizioni stazionarie si rileva il valore della corrente che scorre tra E e CE .[11]

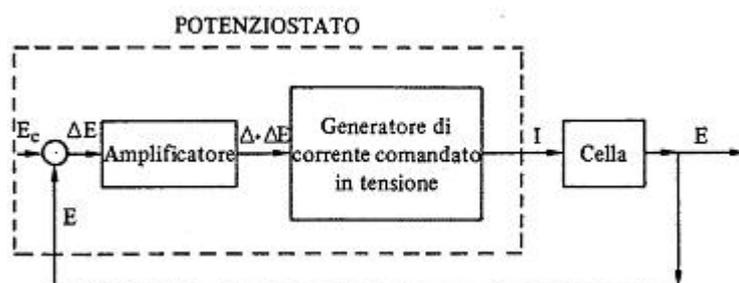


Figura 2.8: schema a blocchi di un potenziostato

Il meccanismo di funzionamento è presentato in Figura 2.8. Il potenziale V dell'elettrodo è confrontato con una tensione campione V_c grazie ad un apparato che fornisce un segnale proporzionale alla differenza $(V - V_c) = \Delta V$. Tale segnale, amplificato, è trasmesso ad un generatore di corrente comandato in tensione, il quale agisce sulla corrente I in modo da far variare V fino ad annullare il ΔV . Un amperometro in serie alla cella permette di leggere il valore di I per ogni valore imposto $V = V_c$ del potenziale dell'elettrodo.[11,12]

Grazie al potenziostato si possono ricavare le caratteristiche curve di polarizzazione del campione considerato, presentate schematicamente in Figura 2.9. Considerando un metallo in ambiente corrosivo (in questo caso la soluzione elettrolitica in cui è immerso), per potenziali applicati abbastanza negativi, inferiori a $E_{c,M}$ (potenziale di libera corrosione) il materiale non subisce alcun processo di corrosione. Aumentando tale potenziale inizia un processo di ossidazione del pezzo fino al raggiungimento di un valore massimo di corrente; tale zona è definita dei “potenziali attivi”. A seguito di un ulteriore aumento del potenziale è possibile riscontrare, in alcuni casi, una progressiva diminuzione della corrente di corrosione fino al raggiungimento di un valore costante. Ciò è dovuto all'azione dei cationi metallici M^{n+} che danno luogo alla formazione di precipitati che ricoprono la superficie del campione; se lo strato di precipitato formatosi è molto compatto impedisce l'ulteriore corrosione del metallo, mantenendo così valori di corrente costanti all'aumentare del potenziale applicato. Questo fenomeno è noto in campo corrosionistico come “passivazione”, l'intervallo dei potenziali coinvolto rappresenta la “zona dei potenziali passivi” (o “zona di passivazione”).

Il valore di tensione all'apice della curva di passivazione è il potenziale di transpassivazione (E_T) oltre il quale si ha la “zona dei potenziali transpassivi”; questa è caratterizzata da un rapido aumento

della corrente di corrosione a causa della rottura dello strato passivo; il pezzo quindi ricomincia a corrodersi con velocità crescente.[12]

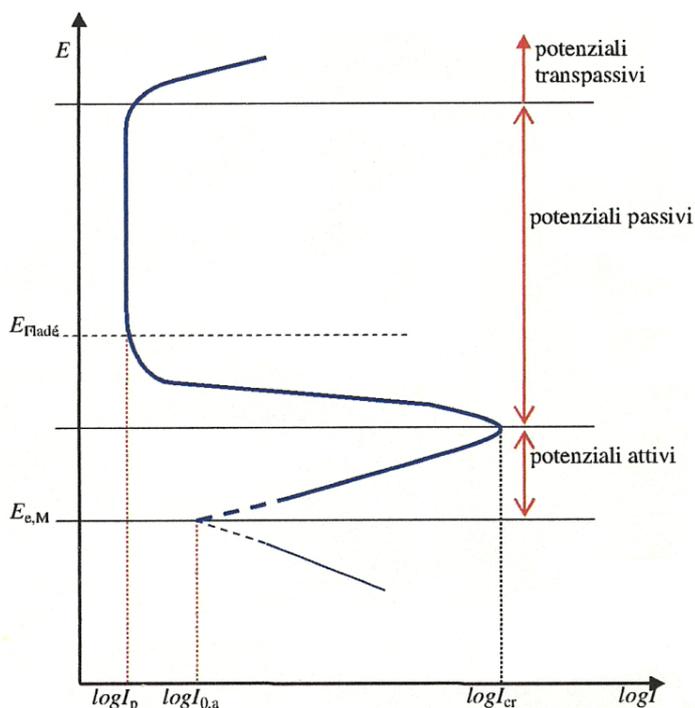


Figura 2.9: curva di polarizzazione anodica di un metallo generico

2.2 Procedura sperimentale

2.2.1 Caratteristiche acciai analizzati

Il materiale analizzato nel corso della trattazione è un acciaio inossidabile superduplex 2507 prodotto da Outokumpu Stainless AB. In tabella 2.1 è riportata la composizione chimica di tale acciaio dichiarata dall'azienda produttrice. In tabella 2.2 sono invece riportate le composizioni chimiche di altri tre acciai duplex (2101, 2205, 2304) deformati al 50% ; questi sono stati utilizzati in seguito per confronto con il materiale oggetto della presente trattazione, e ne è qui presentata la composizione osservata all' EDAX, suddivisa per le due fasi ferrite e austenite.

Materiale	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W
2507	0,014	0,25	0,88	0,023	0,001	25,23	6,89	3,67	0,72	0,28	0,62

Tabella 2.1: composizione chimica del superduplex 2507 in percentuale ponderale

Materiale	Fase	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
2101	ferrite	1,37	4,32	22,94	1,25	0,65	69,48
	austenite	1,29	4,64	21,74	1,29	0,74	70,30
2205	ferrite	0,65	0,90	24,72	3,80	4,70	65,23
	austenite	0,81	1,15	21,59	6,09	2,75	67,62
2304	ferrite	1,42	4,10	25,96	0,79	0,19	67,54
	austenite	1,32	4,51	24,42	1,01	0,32	68,42

Tabella 2.2: composizione chimica degli acciai duplex 2101, 2205, 2304 deformati al 50% , in percentuale ponderale

I campioni di acciaio saf2507 oggetto di discussione sono stati ricavati da una lastra di materiale laminata a caldo, solubilizzata alla temperatura di 1100°C e temprata in acqua. In questa trattazione sono stati analizzati campioni di tal quale e deformato a freddo con riduzione di spessore del 10%, 25%, 35%, 50%, 65%, 85%.

In seguito sono riportate le caratteristiche meccaniche e fisiche del saf2507 dichiarate dal fornitore:

- Carico di snervamento a trazione 641 MPa
- Resistenza a trazione 863 MPa
- Allungamento 36%
- Strizione 44%
- Durezza Brinell 260 HB
- Test di impatto Charpy EN 10045-1 266 Joule
- Percentuale ferrite 36.7%
- PRE 41,8

2.2.2 Microscopia ottica

Per l'osservazione al microscopio ottico si sono utilizzati campioni precedentemente tagliati e opportunamente inglobati in resina termoindurente. Per ottenere una superficie a specchio, i provini sono stati lucidati con l'utilizzo di macchine utensili dotate di carte abrasive in SiC e panni morbidi intrisi di una sospensione di diamante sintetico in liquido lubrificante. Le carte utilizzate hanno granulometria decrescente (80, 120, 320, 500, 800, 1000, 1200 mesh), per le buone condizioni dei pezzi è stato sufficiente utilizzare 500, 800 e 1000 mesh. Ai panni si è passati da una sospensione di 3 ad 1 micron di diametro e dopo aver lavato il provino si è subito proceduto con l'attacco chimico. Quest'ultimo è stato effettuato con reagente Beraha, costituito da: 100ml di acqua

deionizzata, 20ml di HCl concentrato e 1g di metabisolfito di K; tale soluzione ha la particolarità di corrodere la ferrite facendola quindi apparire di colore più scuro, mentre austenite e fasi δ appaiono più chiare. L'attacco è stato eseguito ponendo qualche goccia di reagente sulla superficie del campione per un periodo compreso tra 5 e 10 secondi; permanenze troppo prolungate possono causare un'eccessiva corrosione della superficie, causando problematiche di messa a fuoco, mentre con un attacco troppo breve non si osserva un sufficiente contrasto tra le due fasi. Ogni singolo campione così preparato è stato osservato al microscopio ottico (Leica DMRE), e di ognuno sono state acquisite cinque foto a 500x, sulle quali si è poi eseguita l'analisi d'immagine.

2.2.3 Microscopia elettronica a scansione

L'osservazione al SEM è stata effettuata successivamente a quella eseguita al microscopio ottico. I campioni sono stati nuovamente lucidati, in modo da eliminare ogni traccia dell'attacco chimico precedente e ottenere così una superficie a specchio esente da disuniformità morfologiche. Sono state raccolte immagini agli elettroni retrodiffusi per alcuni campioni, mentre per i deformati al 10%, 25% e 65% è stata eseguita la microanalisi, con utilizzo dell'EDAX.

2.2.4 Prove di corrosione

I campioni utilizzati nelle prove di corrosione sono stati preparati singolarmente. In ogni pezzo inglobato è stato creato un foro per permettere un contatto tra superficie del campione e cavo conduttivo (in rame); è stata utilizzata della colla a caldo per permettere una buona adesione tra campione e cavo e garantire che la zona di contatto fosse opportunamente isolata dall'esterno. I campioni sono stati lucidati a specchio il giorno precedente la prova, il giorno stesso sono stati sottoposti ad un'ultima lucidatura ai panni circa un'ora prima del test; tutto ciò al fine di asportare l'eventuale strato passivo formatosi in superficie.

Per la prova potenziostatica anodica si sono volute simulare le condizioni di utilizzo dell'acciaio in acqua marina. A tal proposito è stata utilizzata una soluzione di 35g/l di NaCl su acqua deionizzata, avente pH neutro (pari a 7); al sistema (completo di elettrodi) è stata poi applicata una scansione di potenziale di 1mV/s.

Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un Calomelano, mentre come contro-elettrodo si è ricorsi al Platino, infine l'elettrodo lavorante era costituito dal campione da analizzare. I dati ottenuti da tali prove sono stati poi rielaborati; tenendo in considerazione l'area della superficie del campione a contatto con la soluzione, si sono costruiti i grafici relativi all'andamento del potenziale in funzione della densità di corrente (su scala logaritmica).

In Tabella 2.3 sono riportati i valori di PREN relativi ai duplex con cui si è confrontato il comportamento a corrosione del SAF 2507.

Materiale	PREN
2507	41.8
2205	35
2101	28
2304	25

Tabella 2.3: PREN degli acciai duplex trattati

CAPITOLO 3.

ANALISI DEI RISULTATI

3.1 Microscopio ottico

I campioni in questione sono stati prima lucidati e poi attaccati con il reagente Beraha per ottenere un soddisfacente contrasto tra le due fasi oggetto di studio. Il reagente utilizzato attacca preferenzialmente la ferrite, facendola quindi apparire più scura rispetto all'austenite.

I provini analizzati hanno subito un processo di laminazione a freddo, pertanto è necessario fare una distinzione in base alla sezione osservata: si definisce sezione longitudinale quella orientata secondo la direzione della deformazione, avente morfologia di grana allungata; sezione trasversale quella posta perpendicolarmente alla direzione di laminazione, che presenta morfologia più equiassica.

La differenza tra le due sezioni è evidente già nel deformato al 10% (fig.3.1).

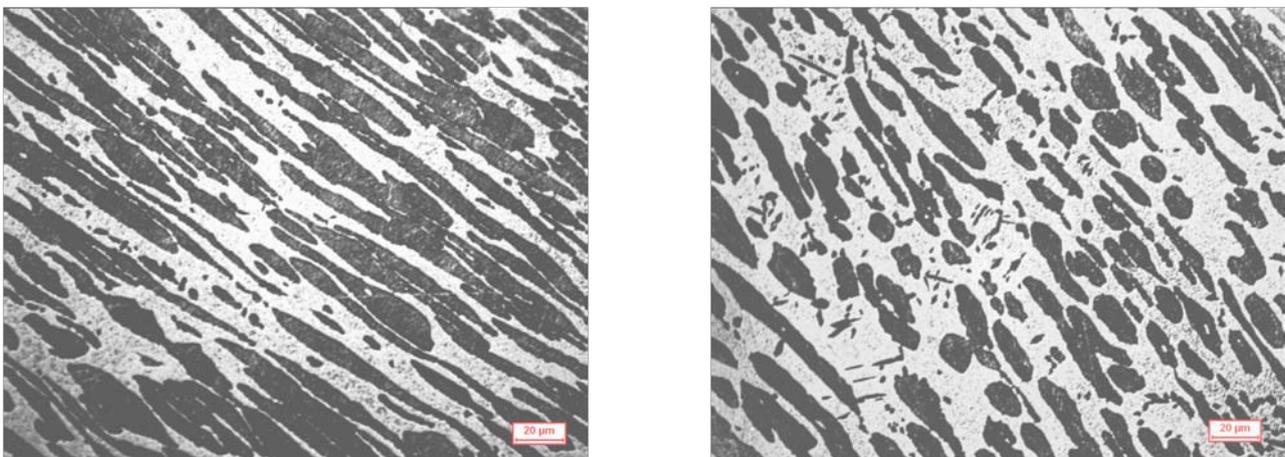
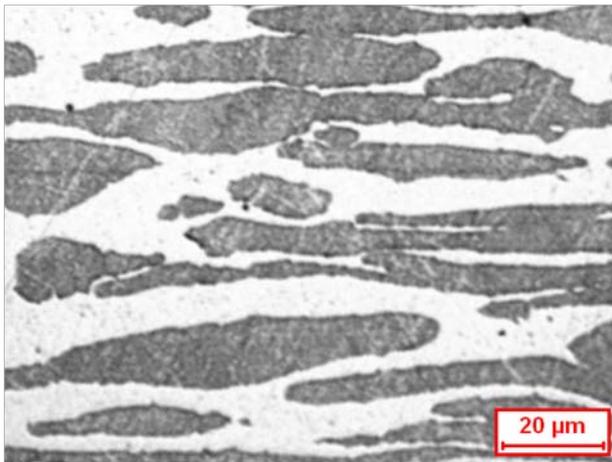
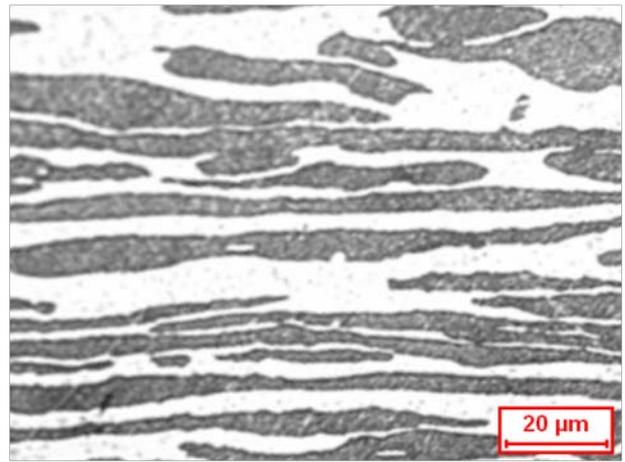


Figura 3.1 : micrografie al microscopio ottico a 500X del provino deformato al 10%; sezione longitudinale (sinistra) e trasversale (destra)

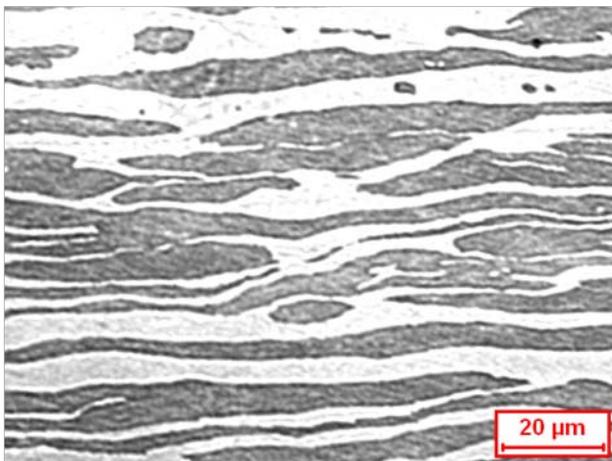
Il grano cristallino nei provini analizzati appare più allungato all'aumentare dell'entità della deformazione. L'allungamento del grano si osserva lungo la direzione di laminazione del campione ed è visibile in particolar modo per le sezioni longitudinali (Figura 3.2); ciò fa supporre una possibile anisotropia nelle caratteristiche meccaniche nelle due direzioni considerate.



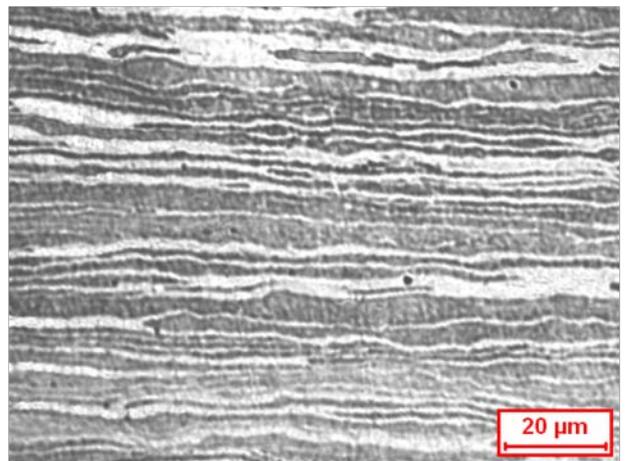
a)



b)



c)



d)

Figura 3.2 :micrografie al microscopio ottico a 500X del provino a) tal quale b) deformato al 25% c) deformato al 50% d) deformato al 85%, in sezione longitudinale.

Dall'osservazione al microscopio ottico ad ingrandimenti di 200x e 500x non si nota, nei provini analizzati, la presenza di fasi secondarie precipitate in seguito all'applicazione della deformazione, anche consistente.

Dopo aver raccolto micrografie dei vari provini a 500x è stata condotta l'analisi d'immagine su un campione di cinque foto per ogni provino. Tale tecnica permette di calcolare la percentuale di "zona scura" all'interno dell'immagine, selezionandola sulla base di una scala di grigi, identificando così con buona approssimazione la percentuale di ferrite presente. A tal proposito diventa fondamentale ottenere un buon contrasto attraverso l'esecuzione di un buon attacco, in grado di evidenziare univocamente una fase rispetto all'altra. I risultati ottenuti per il provino tal quale e i deformati sono riassunti nella Tabella 3.1.

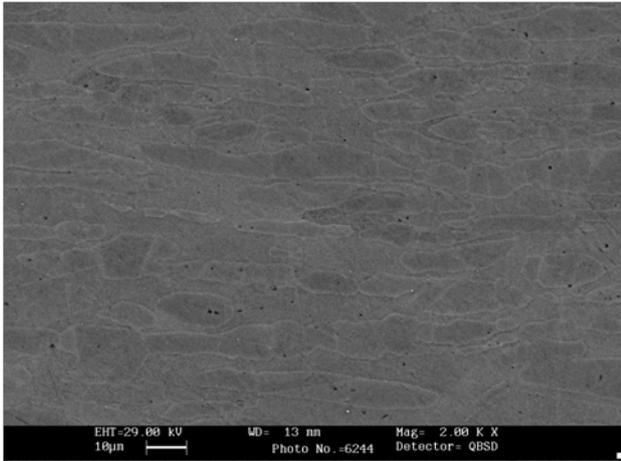
	Sezione longitudinale		Sezione trasversale	
provino	% ferrite	Dev. Standard	% ferrite	Dev. Standard
Tal quale	54%	2	56%	1
Def. 10%	53%	3	51%	3
Def. 25%	55%	2	53%	2
Def. 35%	56%	1	54%	2
Def. 50%	52%	2	56%	2
Def. 65%	51%	1	53%	1
Def. 85%	52%	3	52%	2

Tabella 3.1 :analisi d' immagine per diversi stadi di deformazione del provino

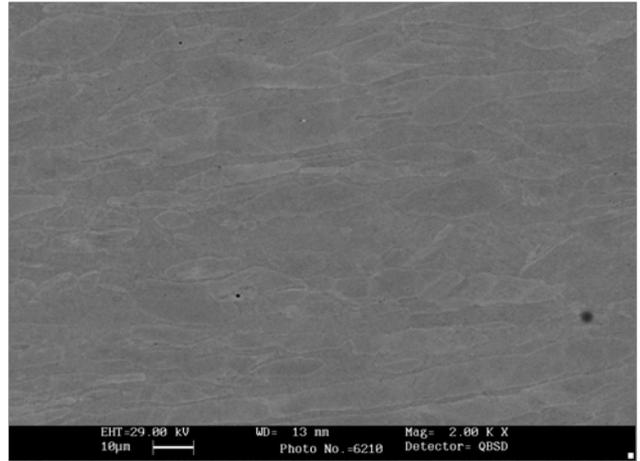
Dai risultati ottenuti non si nota una significativa variazione di concentrazione di ferrite in funzione del grado di deformazione del campione.. L' errore commesso nell' analisi è accettabile ma è importante ricordare la presenza di molti fattori che possono concorrere ad alterare l' oggettività dei dati ottenuti, tra questi: la soggettività dell' osservatore, le diverse condizioni di attacco con diversi tempi di esposizione al reagente, le condizioni di esposizione e contrasto nelle immagini acquisite. Si può nonostante tutto affermare che l' entità della deformazione del pezzo sembra non influenzare la concentrazione di ferrite presente, anche se si può riscontrare una lieve diminuzione della fase per elevati valori di deformazione. Tuttavia le variazioni in oggetto potrebbero essere ricondotte all' errore sperimentale, perché non rappresentano valori e andamento significativi. Dall' analisi al microscopio ottico non è riscontrabile la presenza di martensite.

4.2 Microscopio elettronico a scansione

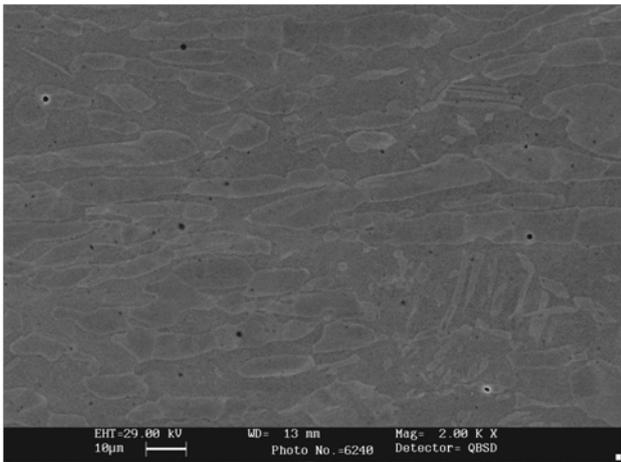
L'osservazione al SEM permette un' analisi più accurata rispetto al microscopio ottico, lo strumento presenta infatti notevoli vantaggi: può raggiungere ingrandimenti nettamente superiori a quelli ottenibili con il microscopio ottico, evidenzia un contrasto di composizione unitamente al tipico contrasto morfologico del microscopio ottico, e pertanto non è necessario attaccare il campione per analizzarlo. Tale analisi conferma l' assenza di fasi secondarie precipitate sia sul provino tal quale che sui deformati ed esclude la presenza di martensite nel pezzo analizzato. Sono state raccolte alcune immagini a 2'000x dei campioni in sezione trasversale, presenti in Figura 3.3.



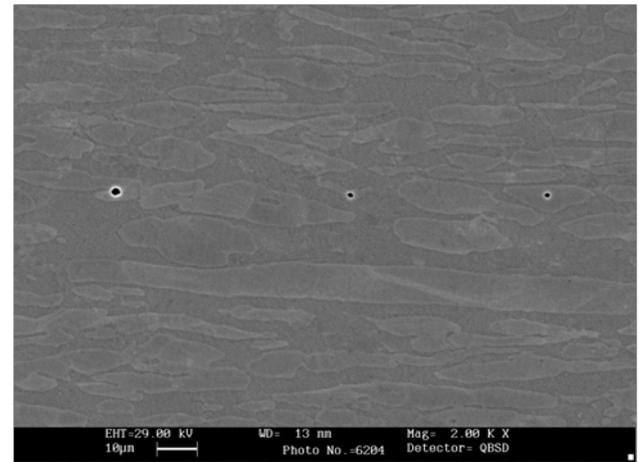
a)



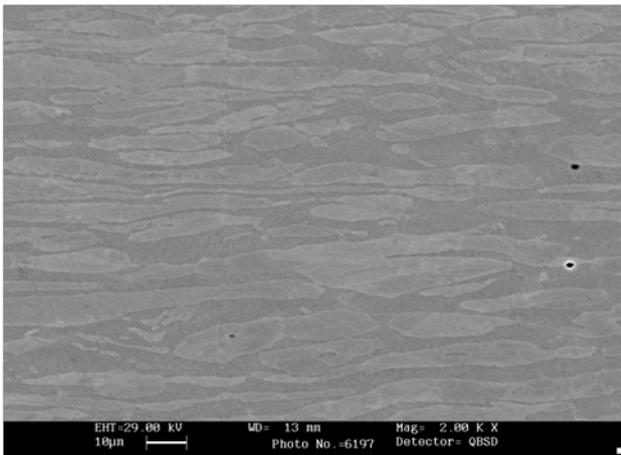
b)



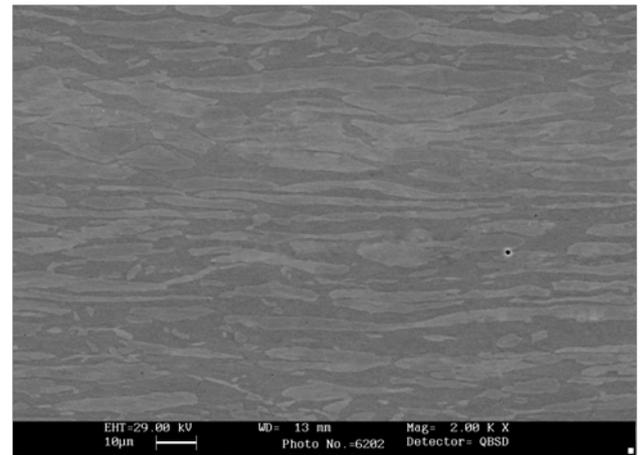
c)



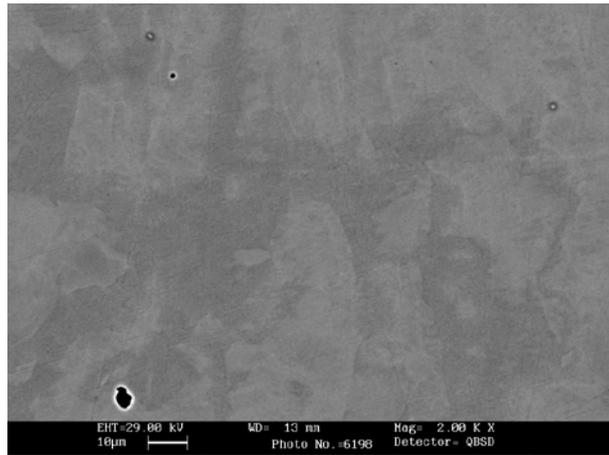
d)



e)



f)



g)

Figura 3.3: immagini SEM a 2000X del provino a) tal quale b) def. 10% c) def. 25% d) def. 35% e) def. 50% f) def. 65% g) def. 85%.

Il microscopio elettronico a scansione è stato poi utilizzato per effettuare la microanalisi di alcuni campioni tramite la tecnica di spettroscopia in dispersione di energia (X-EDS). L'utilizzo del rilevatore EDAX ha permesso l'acquisizione degli spettri di emissione dei vari provini analizzati; la prova è stata effettuata su alcuni deformati per osservare la variazione di composizione delle fasi costituenti l'acciaio al variare dell'entità della deformazione. Per ognuno dei tre laminati analizzati (def. 10%, 35%, 65% in sezione trasversale) sono stati acquisiti 10 spettri: 5 corrispondenti all'austenite (zona chiara) e 5 corrispondenti alla ferrite (zona scura).

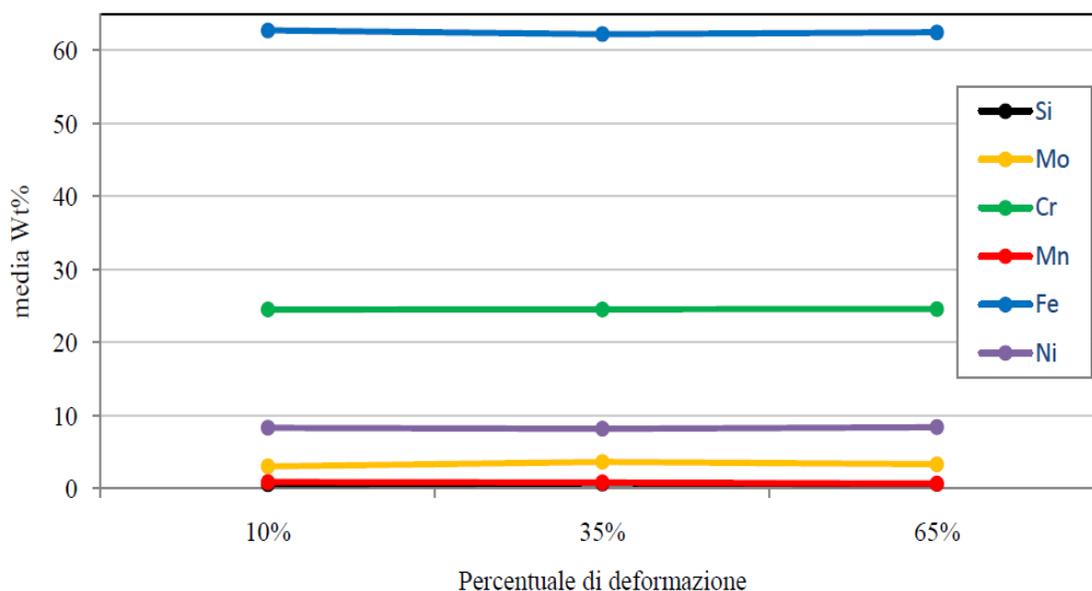


Grafico 3.1: media percentuale in peso dei vari elementi in funzione della variazione di deformazione; sezioni trasversali, fase austenitica (chiara).

Dalla Figura 3.1 non si nota un'apprezzabile variazione di composizione nella fase austenitica all'aumentare della deformazione del campione. Lo stesso andamento si ripete sui deformati a 0%, 25%, 50%, 85% e per la variazione di composizione della fase ferritica. Si può quindi far riferimento ad una composizione media dei vari elementi per “zona chiara” e “zona scura”; tali risultati sono riportati in Tabella 3.2.

elementi	Wt%		At%	
	chiaro	scuro	chiaro	scuro
Si	0,6	0,7	1,2	1,3
Mo	3,3	5,0	2,0	3,0
Cr	24,5	27,3	26,2	29,1
Mn	0,8	0,7	0,8	0,7
Fe	62,5	60,9	62,0	60,7
Ni	8,3	5,4	7,8	5,2

Tabella 3.2: percentuale in peso e percentuale atomica dei vari elementi per fase chiara e fase scura

Come prevedibile gli elementi alfa-geni (Cr, Mo, Si) sono presenti in maggior quantità nella fase ferritica mentre gli elementi gamma-geni (Ni, Mn) sono maggiormente presenti nella fase austenitica.

4.3 Corrosione

Le prove potenziostatiche sono state effettuate su provini ricavati da sezioni longitudinali, con modalità precedentemente descritte al paragrafo 2.2.4.

Da alcuni parametri ricavabili graficamente (richiamati al paragrafo 2.1.3) è possibile valutare le proprietà di resistenza a corrosione del materiale considerato: in particolare la resistenza risulta aumentare al crescere del potenziale di libera corrosione, del potenziale di transpassività e dell'ampiezza della zona di passivazione, mentre diminuisce all'aumentare del valore di corrente di libera corrosione.

4.3.1 Confronto dei deformati del SAF2507

Si è valutato il comportamento dell'acciaio a corrosione al variare della severità della laminazione subita. Sono state quindi raccolte diverse curve di polarizzazione per diversi gradi di deformazione : 0%, 25%, 35%, 50%, 85%, i risultati ottenuti sono osservabili dai grafici seguenti.

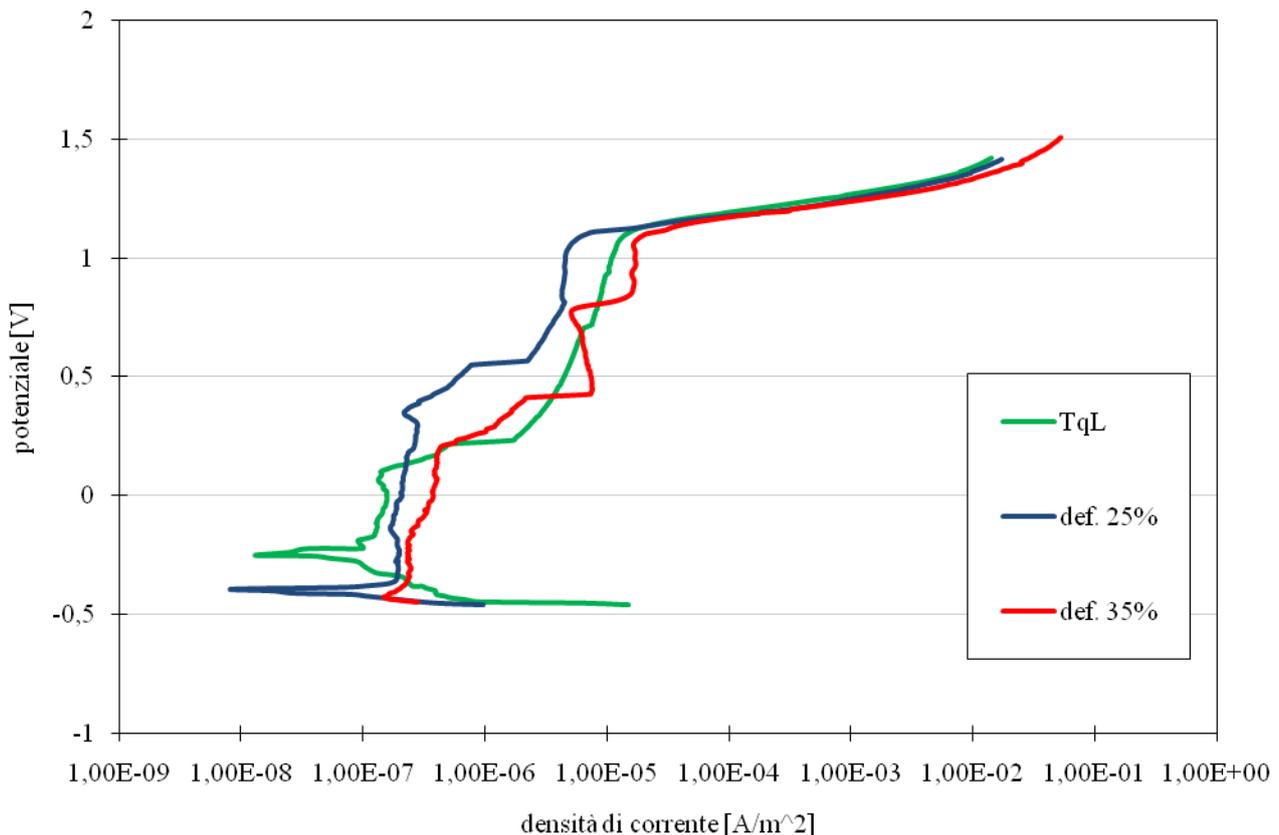


Grafico 3.2: curve di polarizzazione per tal quale e campioni a bassa deformazione di SAF2507

Dalla Figura 3.2 si possono ricavare alcuni importanti informazioni che descrivono il comportamento a corrosione del campione considerato.

Il potenziale di libera corrosione per il tal quale è di -0,25 V, più elevato rispetto ai due deformati; per questi ultimi il valore è molto vicino: -0,39 V per il 25% e -0,43V per il deformato al 35%. Le correnti di libera corrosione sono simili nel caso del tal quale e deformato al 25%, $1,32 \cdot 10^{-8}$ A/m² per il primo e $8,33 \cdot 10^{-9}$ A/m² per il secondo, mentre per il deformato al 35% assume un valore molto più elevato pari a $1,58 \cdot 10^{-7}$ A/m²

Il tal quale ha potenziale di transpassività di 0,09V e zona di passivazione di circa 25mV. Per i deformati la zona di passività è molto più ampia, in particolare per il 25% per il quale vale circa 70mV (E_T è 0,35V), il 35% ha invece potenziale di transpassività di 0,2 V e zona di passivazione

di 50mV. Per alti valori di corrente e per potenziali oltre 1 V si ha un rapido avanzamento della corrosione, le curve si sovrappongono presentando simile andamento.

Il tal quale sembra avere inizialmente un comportamento più nobile rispetto ai deformati, poiché i fenomeni corrosivi si attivano a potenziali più alti. D'altra parte i deformati, pur partendo da potenziali più negativi, manifestano comunque buona resistenza a corrosione poiché tendono a formare uno strato di passivazione altrettanto stabile.

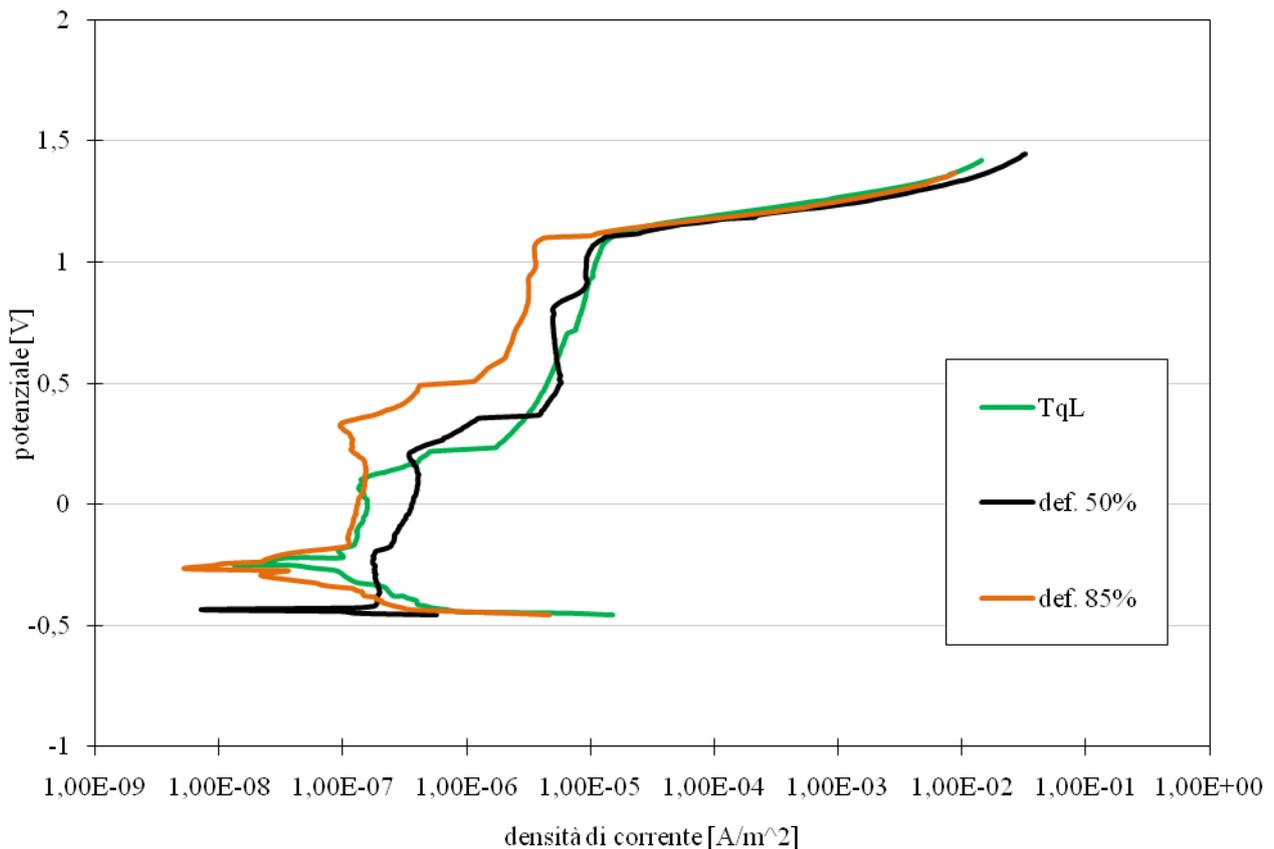


Grafico 3.3: curve di polarizzazione per tal quale e campioni ad alta deformazione di SAF2507

In Figura 3.3 sono riportati gli andamenti delle curve di polarizzazione del tal quale confrontato con i deformati al 50% e 85%.

Le curve di tal quale e 85% si sovrappongono per valori prossimi al potenziale di libera corrosione, che per il deformato vale -0,27 V (-0,25 V per tal quale). Per il deformato al 50% tale potenziale assume un valore inferiore, pari a 0,43 V, mentre la corrente di libera corrosione è molto simile e più bassa rispetto al tal quale: $5,4 \cdot 10^{-9}$ A/m² per 85% e $7,14 \cdot 10^{-9}$ A/m² per 50%.

I potenziali di transpassività e zona di passivazione sono più elevati nei deformati, con la maggior ampiezza della zona di passività manifestata dal deformato al 50% (circa 60 mV, E_T pari a 0,19 mV), e valori maggiori del potenziale di transpassività per il deformato al 85% (0,32 V, zona di passività di 50 mV).

Anche in questo caso il tal quale ha comportamento inizialmente più nobile ma i deformati presentano un più ampio intervallo di passivazione e maggior potenziale di transpassività.

Si può quindi concludere che la deformazione applicata a questo tipo di acciaio induce un aumento dell'ampiezza della zona di passività rispetto ai valori riscontrati per il tal quale, accompagnato da un più alto potenziale di transpassività per tutti i valori di deformazione. Tuttavia le variazioni riscontrate e lo scostamento osservato nei deformati rispetto al materiale non deformato non rappresentano differenze significative, tali da precludere la messa in opera dell'acciaio deformato a causa del crollo delle sue proprietà anti-corrosione. Il materiale si mantiene prestante anche se soggetto a severe deformazioni.

4.3.2 Confronto SAF2507, 2304, 2205, 2101.

Si è confrontato il comportamento dell'acciaio SAF2507 con quello di altri tre diversi acciai duplex, mantenendo costanti le condizioni operative utilizzate nelle prove precedentemente descritte. Si è fatto riferimento, per ogni acciaio, al deformato al 50% ricavato dalla sezione longitudinale; i risultati sono presentati in Figura 3.4.

Dalle curve di polarizzazione si osserva che i duplex 2507 e 2101 hanno approssimativamente lo stesso valore di potenziale di libera corrosione: -0,43 V per il primo e -0,44 V per il secondo. Si ha invece una significativa differenza per quanto riguarda la corrente di libera corrosione (differisce di $9 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$), molto più bassa per il 2507 rispetto al 2101, per il quale vale $9,71 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$.

Dal confronto emerge che il potenziale di libera corrosione più basso appartiene al 2101 (al pari del 2507), a seguire ci sono il 2205 (-0,28 V) e il 2304 (-0,17 V). Per quanto riguarda la corrente di libera corrosione, il valore minore in assoluto appartiene nuovamente al 2507, poi seguono con valori più elevati il 2205 ($2,14 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$), il 2304 ($4,21 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$) e per ultimo il 2101. La tensione di transpassività è maggiore nel 2507 e va via via decrescendo nel 2205 (0,09V), 2101 (0,05 V), 2304 (-0,07 V). La zona di passività è più ampia nel 2507, più ristretta nel 2101 (46 mV) e nel 2205 (31 mV), mentre è quasi inesistente nel 2304.

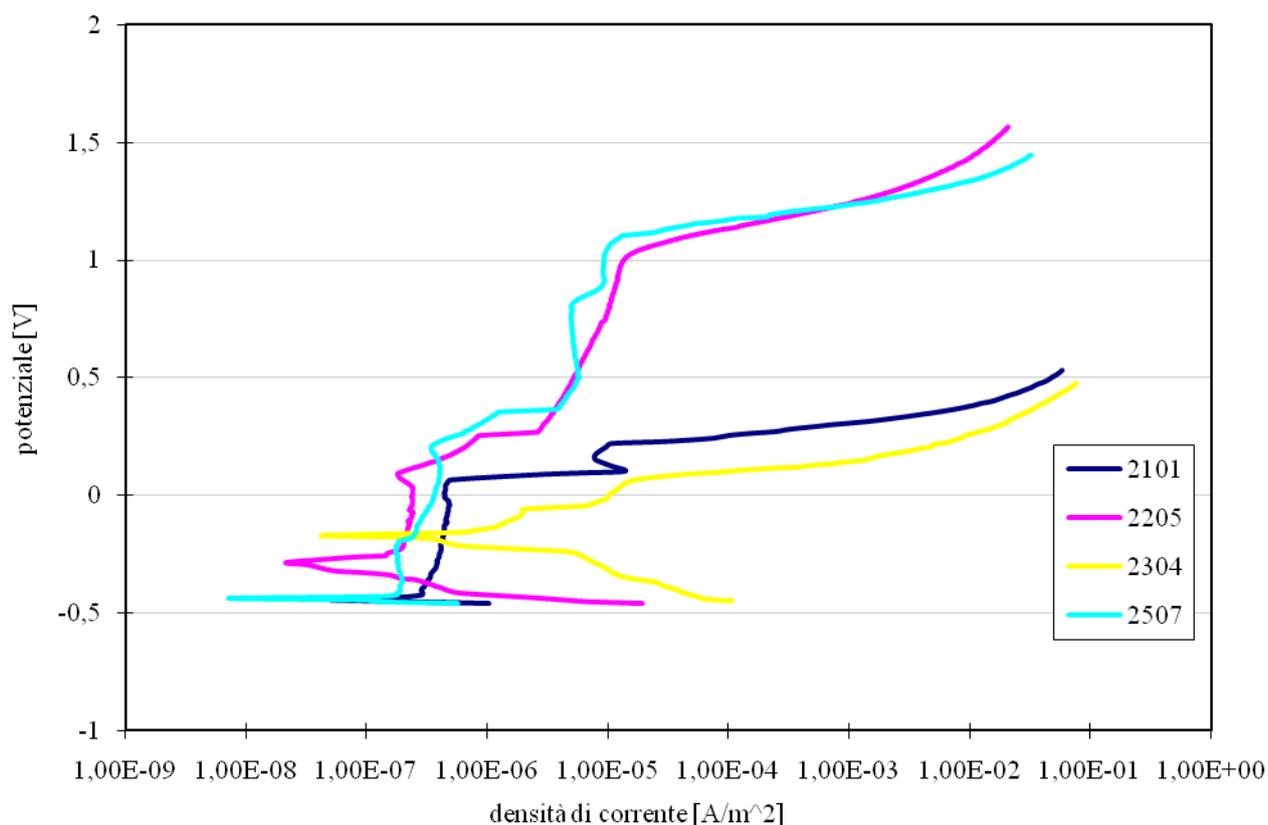


Grafico 3.4: curve di polarizzazione per duplex deformati al 50% in sezione longitudinale

Da tali osservazioni è evidente che, tra i quattro acciai esaminati, quello avente peggior comportamento a corrosione è il 2304, mentre il più prestante in assoluto risulta essere proprio il 2507. Il 2304 mostra infatti un potenziale di libera corrosione più nobile, tuttavia il 2507 si passiva e resiste in un più ampio intervallo di tensione applicata. I risultati ottenuti sono confermati dai rispettivi valori di PREN dei diversi acciai, ad un valore maggiore di tale indice corrisponde un migliore comportamento a corrosione (Tabella 3.3).

Materiale	PREN
2507	41.8
2205	35
2101	28
2304	25

Tabella 3.3: PREN degli acciai duplex trattati

CONCLUSIONI

Dalle micrografie ottenute al microscopio ottico non si è riscontrata presenza di martensite e fasi secondarie nei campioni di SAF 2507. Tramite tecniche di analisi d'immagine si è calcolata, per i diversi provini deformati e non, la percentuale di ferrite presente, non rilevandone significative variazioni in funzione della deformazione applicata; la fase infatti sembra non essere influenzata dal grado di deformazione del campione.

L'analisi più accurata effettuata al SEM ha permesso di escludere definitivamente la presenza di martensite e di fasi secondarie nei campioni oggetto di questa trattazione. Dall'acquisizione degli spettri di emissione dei vari provini analizzati non si nota, all'aumentare del grado di riduzione di spessore del materiale, una significativa variazione di composizione delle due fasi.

I campioni non presentano pertanto variazioni microstrutturali e di composizione indotte dalla deformazione.

Per quanto riguarda la resistenza a corrosione (soluzione di NaCl in ambiente a pH7), non sono state riscontrate significative variazioni di comportamento nei diversi campioni di SAF 2507. La deformazione applicata a tale acciaio induce un aumento dell'ampiezza della zona di passivazione rispetto ai valori riscontrati per il tal quale, unitamente ad un più alto potenziale di transpassività per tutti i deformati. In generale il materiale si mantiene resistente al fenomeno corrosivo anche in presenza di severe deformazioni. Tale comportamento è giustificato dall'assenza di modificazioni microstrutturali e di composizione.

Il comportamento del SAF 2507 è stato poi confrontato con quello di altri acciai duplex aventi indice PREN decrescente: 2205, 2101, 2304. In linea con il proprio valore di PREN, il 2304 presenta tra tutti la minor resistenza a corrosione, mostrando una quasi totale assenza di zona di passivazione. Il super duplex oggetto del presente lavoro ha manifestato invece un miglior comportamento, dovuto all'estesa zona di passivazione e giustificato dall'elevato valore di PREN.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*, Zanichelli, 2004, pag. 106-111, 152-154
- [2] A. Tiziani, F. Bonollo, *Acciai Inossidabili Innovativi*, seminario di informazione e aggiornamento, Vicenza 22 ottobre 1998, pag. 19-31
- [3] ASM Metals Handbook vol. 6, *Welding Brazing and Soldering*, 1993
- [4] Dispensa del corso “*Tecnologia dei materiali metallici*”, 2010-2011
- [5] E. Ramous, *Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*, DIMEG-Università di Padova, 2003
- [6] M. Boniardi, F. D’Errico, C. Mapelli, *Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici*, Dipartimento di Meccanica Politecnico di Milano
- [7] F. Iacovello , *La resistenza a corrosione degli acciai duplex*, AIM, Milano 19 marzo 2003
- [8] Slide del corso “*Caratterizzazione dei materiali*”, 2009-2010
- [9] W. Nicodemi, *Metallurgia principi generali*, Zanichelli, 2004, pag. 219-226
- [10] R. Montanari, *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali*, AIM, 2005, pag. 63-84
- [11] <http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnici§ion=Corrosione&objCode=25265&template=>
- [12] Dispensa del corso “*Principi di corrosione elettrochimica*”, 2008-2009