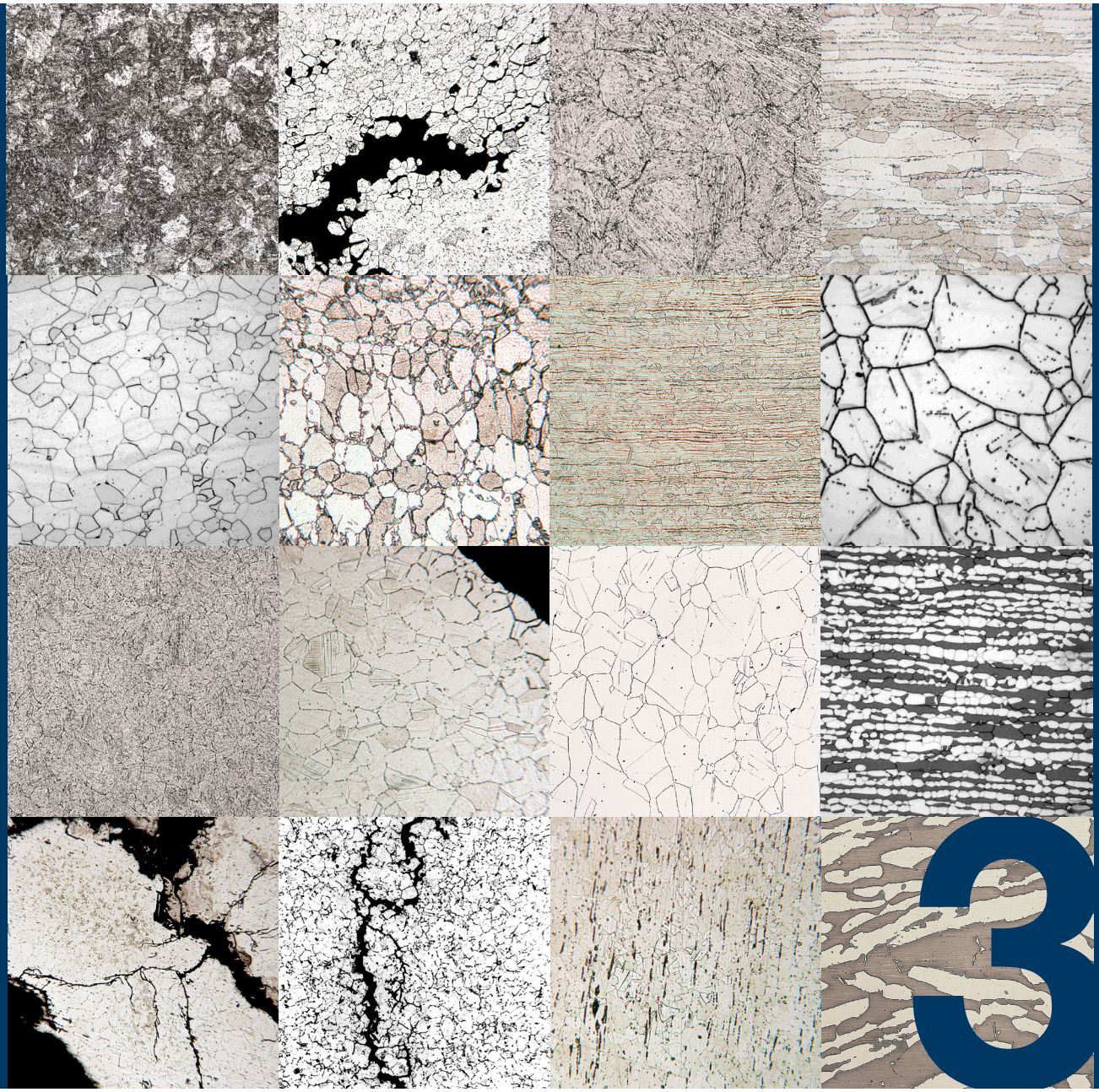
POLITECNICO
MILANO 1863

DIPARTIMENTO DI MECCANICA

Gli acciai inossidabili



3

Marco V. Boniardi e Andrea Casaroli

TRAFILIX
INDUSTRIES

Questo libro è dedicato ai nostri genitori
e a tutte le persone a noi più vicine
che ci hanno sostenuto
e che ci sostengono ogni giorno.

Il compito dell'educazione consisterebbe nel dire agli altri ciò che ci è stato detto. Io vorrei che ogni precettore correggesse questo metodo e che, sin dall'inizio, secondo le reali possibilità dell'allievo affidatogli, cominciasse a metterlo alla prova facendogli apprezzare da solo le cose, inducendolo a sceglierle e a discernerle autonomamente, ora aprendogli la via, ora lasciando che se la apra da solo. Non vorrei che il precettore parlasse soltanto lui ma che, a sua volta, ascoltasse il discepolo. Socrate, e dopo di lui Arcesilao, avevano l'abitudine di far parlare prima i discepoli e solo dopo parlare loro. L'autorità dei maestri - diceva Cicerone - nuoce spesso a coloro che vogliono imparare.

Michel de Montaigne, 1533-1592.

INDICE

Prefazione.....pag. 7

Ringraziamenti.....pag. 11

1. Cosa sono gli acciai inossidabili.....pag. 19

2. L'albero degli acciai inossidabili.....pag. 23

3. Metallurgia degli acciai inossidabili.....pag. 27
- **3.1** Ferro-Cromo
- **3.2** Ferro-Nichel
- **3.3** Ferro-Cromo-Nichel
- **3.4** Gli altri elementi di lega
- **3.5** Il diagramma di Schaeffler e il diagramma di De Long

4. La normativa degli acciai inossidabili.....pag. 39

5. Cenni al mercato degli acciai inossidabili.....pag. 41

6. Acciai inossidabili martensitici.....pag. 45
- **6.1** Metallurgia
- **6.2** Trattamenti termici
- **6.3** Proprietà fisiche e meccaniche
- **6.4** Tipi ed applicazioni

7. Acciai inossidabili ferritici.....pag. 61
- **7.1** Metallurgia
- **7.2** Trattamenti termici
- **7.3** Proprietà fisiche e meccaniche
- **7.4** Tipi ed applicazioni

8. Acciai inossidabili austenitici.....pag. 77
- **8.1** Metallurgia
- **8.2** Trattamenti termici
- **8.3** Proprietà fisiche e meccaniche
- **8.4** Tipi ed applicazioni

9. Acciai inossidabili austeno-ferritici.....pag. 95
9.1 Metallurgia
9.2 Trattamenti termici
9.3 Proprietà fisiche e meccaniche
9.4 Tipi ed applicazioni

10. Acciai inossidabili indurenti per precipitazione.....pag. 103
10.1 Metallurgia
10.2 Trattamenti termici, proprietà fisiche e meccaniche
10.3 Tipi ed applicazioni

11. La corrosione degli acciai inossidabili.....pag. 111
11.1 Introduzione
11.2 La corrosione a umido o corrosione elettrochimica
11.3 Le curve potenziodinamiche
11.4 La corrosione a umido degli acciai inossidabili
11.5 La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili

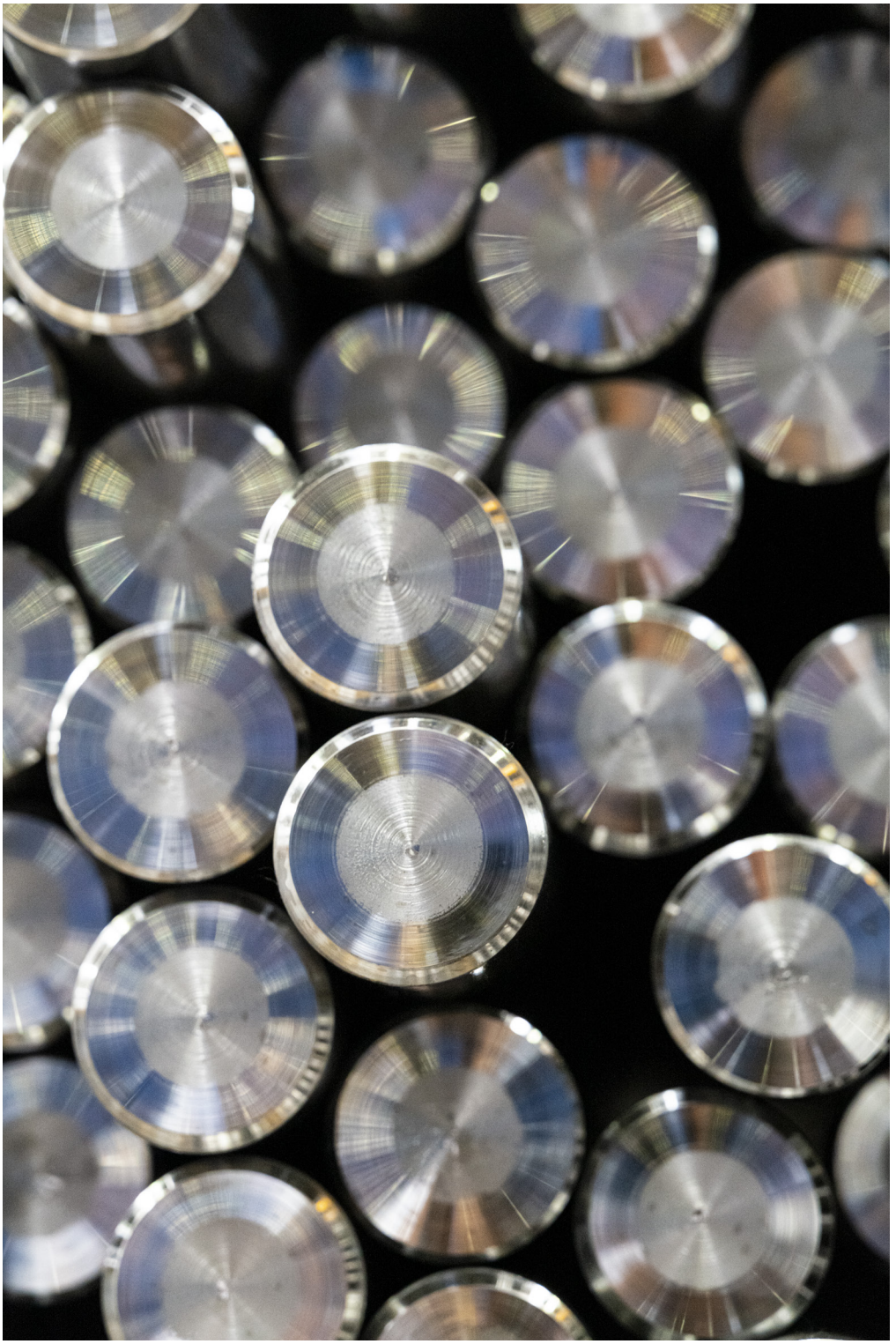
12. La morfologia della corrosione degli acciai inossidabili.....pag. 125
12.1 Introduzione
12.2 Corrosione uniforme o generalizzata
12.3 Corrosione galvanica
12.4 Corrosione per vaiolatura o *Pitting*
12.5 Corrosione in fessura o *Crevice*
12.6 Corrosione intergranulare
12.7 Corrosione sotto tensione o *Stress Corrosion Cracking* (*SCC*)

13. La corrosione a caldo degli acciai inossidabili.....pag. 149

Consigli bibliografici.....pag. 155

Bibliografia.....pag. 157

Appendice - Microstrutture e forme di corrosione degli acciai inossidabili.....pag. 161



PREFAZIONE

"Lovin' Steel": una semplice espressione che racchiude la storia, la passione e il futuro di un Gruppo industriale; una sintesi della ragione per cui, da sempre, il Gruppo Lucefin investe nella diffusone della cultura dell'acciaio attraverso opere come questa, in cui riversare e condensare le conoscenze acquisite in anni di esperienza e di lavoro.

Una passione per l'acciaio che la nostra famiglia si porta dentro, una passione che mio padre Luigi Buzzi mi ha trasmesso con tanta intensità e dedizione e che io ritengo doveroso perseguire con altrettanto entusiasmo. Il nostro Gruppo ha sempre creduto che le esperienze vadano raccontate, che il nostro conoscere possa essere uno strumento prezioso da trasmettere a tutti e, soprattutto, a tutte quelle persone che avranno e potranno nella loro vita avere la fortuna di cimentarsi in questo settore. Nasce così l'impegno di raccontare anche la nostra ultima scelta imprenditoriale: l'acciao inox. E allora quale modo migliore di farlo se non dedicando un'intera opera in cui svelarne i segreti, affidandoli alla sapienza di chi, da anni, per mestiere e per passione, ne studia e ne insegna l'intima natura, senza, però, mai dimenticare che, in fondo, ciò che importa non è l'acciaio, ma il mondo di persone e situazioni che attorno a esso gravitano.

Ringrazio gli autori Marco Boniardi e Andrea Casaroli e il Politecnico di Milano, per aver scelto noi per condividere questa iniziativa; ringrazio tutto il nostro staff *R&D* di Trafilix e Trafitec per il prezioso e indispensabile contributo; un grazie particolare lo rivolgo a Domenico Surpi, perché per primo, anni fa, mettendo a disposizione esperienza, conoscenze, capacità e perseveranza, ha dato l'idea per dar vita a tutta una serie di importanti pubblicazioni tecniche, uniche nel settore per utilità pratica, per capacità di sintesi e per dovizia tecnica, che hanno lasciato e lasceranno per sempre un segno indelebile del Gruppo Lucefin nel nostro settore. Grazie a tutti di cuore!

Non un volume per pochi, ma per tutti, proprio perché l'acciaio non è di nessuno, ma è e deve essere di chiunque... purché lo ami.

Giorgio Buzzi, Esine - BS - 7 Aprile 2014





RINGRAZIAMENTI

L'idea di un nuovo libro sugli acciai inossidabili me la suggerì alcuni anni fa il mio capo, il Prof. Walter Nicodemi. Chiacchierando davanti alla macchina del caffè, mi propose di riscrivere a quattro mani il suo testo "Gli acciai inossidabili", edito dall'Associazione Italiana di Metallurgia di Milano, uno dei pochi libri in lingua italiana su questo argomento.

La proposta mi piacque subito però, complici una serie di problemi personali, continuai a rinviare le sue sollecitazioni. Un brutto giorno il Prof. (io lo chiamavo così) mi disse che aveva un piccolo problema di salute e che avrebbe dovuto andare in ospedale per delle cure.

Fu l'ultima volta che lo vidi: seppi che non stava per niente bene e che aveva un male che non perdona. Ancora oggi mi rammarico di non essere più andato a trovarlo; ma lui, me lo aveva confidato varie volte, preferiva così. Avrebbe desiderato che noi tutti del Poli lo ricordassimo per quello che era, combattivo e in forze.

Perciò questo libro è stato scritto prima di tutto pensando a Walter Nicodemi, al suo lavoro ed alle cose che in tanti anni mi ha insegnato. Grazie quindi a Luigi e Giorgio Buzzi, Domenico Surpi, Massimo Sperto e Vittorio Boneschi del gruppo siderurgico Lucefin per avermi dato l'opportunità di pubblicare questo libro e a Chiara Pessognelli e Laura Bassi per il favoloso supporto editoriale alla realizzazione grafica del testo italiano, inglese e tedesco.

Questo libro è anche un'occasione d'oro per ringraziare tutti quelli che, nel corso degli anni, mi hanno insegnato la loro passione per la Metallurgia e per lo studio degli acciai inossidabili, filo conduttore della mia vita lavorativa.

Ho cominciato a conoscere il mondo "inossidabile" durante la mia tesi di laurea sotto la guida del Prof. Giuseppe Silva, occupandomi della deformabilità plastica a freddo degli acciai inossidabili ferritici. Giuseppe Silva mi ha anche trasmesso l'amore per l'insegnamento: un po' della sua passione spero di essere riuscito a trasferirla in questo libro.

Durante quei primi anni della mia carriera universitaria ho anche avuto la fortuna di conoscere il Prof. Gabriele Di Caprio, autore dell'altro famoso testo di riferimento in italiano sugli acciai inossidabili. Con lui ho lavorato sulla viteria in acciaio inossidabile e, soprattutto, ho potuto apprezzare la sua umanità e la sua grande serietà professionale. Serietà che in questi ultimi anni faccio sempre più fatica a ritrovare nel mondo del lavoro in cui opero.

Un grazie anche al Prof. Mario Balbi, prematuramente scomparso nel 1997: uomo mite e di buon senso, lui è riuscito a farmi capire quanto fossero importanti le tematiche della saldatura degli acciai inossidabili.

Sicuramente questo libro non avrebbe potuto essere scritto senza la preziosa collaborazione del Centro Inox di Milano: l'Ing. Fausto Capelli, l'amico di sempre Ing. Paolo Viganò e, fin tanto che ha lavorato lì, l'Ing. Vittorio Boneschi. Oltre agli acciai inossidabili ho con loro condiviso cose ben più importanti, come i piaceri della buona tavola e qualche bella passeggiata in montagna.

C'è poi tutto un mondo industriale legato all'acciaio inossidabile: senza di esso il mio lavoro sarebbe stato e sarebbe ancora oggi un semplice esperimento teorico. Grazie al Sig. Emilio Rocchi di Acciai Vender, al Sig. Fabio Bontempo di Ugitech, all'Ing. Mario Cusolito e all'Ing. Enrico Mariani di Rodacciai, al Sig. Antonio Vienna, all'Ing. Giovanni Pattarini e al Sig. Gabriele Rampinini di Forgiatura Vienna, all'Ing. Valentina Vicario, ex Cogne ora in Fomas, all'Ing. Guido Perricone di Brembo, all'Ing. Francesco Ratto ex Airliquide ora in Cryo Service.

Non si può poi dimenticare il sostegno che ho ricevuto in questi anni dai molti laboratori industriali che operano in stretta collaborazione con le aziende produttive. Confrontarsi apertamente con persone intelligenti attorno ai problemi tecnici aiuta tutti ad aumentare il proprio patrimonio di conoscenze: queste persone sono l'Ing. Luca Bonvini, l'Ing. Marco Feraboli e la Sig.ra Patrizia Maio di Hammer, l'Ing. Alessandra Marelli, l'Ing. Marco Casaril e l'Ing. *HC* Clemente Marelli di Omeco, il Sig. Giovanni Rivolta dell'Istituto Scientifico Breda, la Sig.ra Elena Bresciani di Exova.

Questo libro è anche frutto della collaborazione di tutti i colleghi universitari con cui ho lavorato nel mondo dell'inossidabile e che mi sono stati vicini in questi ultimi vent'anni. Un sentito ringraziamento ai tecnici del laboratorio di Metallurgia del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano, Sig. Piero Pellin, Sig. Maurizio Pardi e Ing. Luca Signorelli, alla mia segretaria Sig.ra Cinzia Farina, ai professori Roberto Roberti e Marina La Vecchia dell'Università di Brescia, alla Prof. Barbara Rivolta e agli ingegneri Silvia Barella e Fabrizio D'Errico del Politecnico di Milano, nonché alla Dott.ssa Barbara Colombo dell'Area Trasferimento Tecnologico; devo moltissimo anche agli ingegneri Gianmatteo Martinelli, Mattia Bellogini, Silvia Cincera, Alessia Sironi e Chiara Tagliabue che hanno ormai trasferito la loro sfera d'interesse al di fuori del mondo accademico.

Un affettuoso ringraziamento al Prof. Benedetto Bozzini dell'Università di Lecce: ci conosciamo dai tempi della tesi di laurea ed è un amico prima ancora che un collega. Senza i suoi consigli elettrochimici sarebbe mancata un parte significativa a questo lavoro.

L'aspetto più prezioso del Politecnico di Milano sono i miei studenti e i miei tesisti. Se faccio bene il mestiere di professore, credo di doverlo soprattutto a loro: come disse Ralph Waldo Emerson "uno degli equilibri più belli di questa vita è che nessun uomo può sinceramente aiutarne un altro senza aiutare se stesso".

Da ultimo un grazie di cuore ad Andrea Casaroli, il mio "implaccabile" coautore: se non ci fosse stato lui, con la sua caparbia, la sua tenacia e il suo "metodo" di lavoro, questo libro non avrebbe potuto vedere la luce. E non è così per dire!

Marco V. Boniardi, Cusano Milanino - MI - 15 marzo 2014

Dopo le parole lusinghiere di Marco Boniardi nei miei confronti, è quasi impossibile scrivere qualcosa che non sembri banale. Io non ho qualcuno in particolare da ringraziare. Marco Boniardi, invece, conosce tantissime persone ed ha maturato quella pluriennale esperienza che io, solo ora, sto iniziando a costruire.

L'unica cosa che valga forse la pena raccontare è la differenza che c'è tra me e Marco, differenza che ci ha permesso di portare a termine un lavoro così complesso. È una diversità di metodo, non di obiettivi... e, almeno un poco, dovrebbe trasparire dalle righe del libro. L'ultima parola, però, ai lettori!

Durante le numerose ore che abbiamo trascorso assieme per la stesura di questo volume, io e Marco abbiamo avuto modo di discutere, talvolta anche animatamente. Questo perché io e Marco, sotto sotto, siamo agli antipodi. Lui è il giorno e io la notte: al mare ci vai di giorno quando c'è il sole, se vuoi vedere le stelle devi andar fuori la notte.

Noi siamo proprio diversi o, per parafrasare una metafora sul rugby e sul calcio cara a Marco Paolini, "Io, Andrea, sto a Marco come la Prima sta alla Seconda Guerra Mondiale, come la trincea sta alla *Blitzkrieg*". Marco è l'estro, io il metodo. Fosse stato per Marco, lui un libro non l'avrebbe probabilmente mai scritto. Lui è talentuoso, le cose le sa e le ha in testa; io - purtroppo - le devo sistematizzare e costruire. E per me "fare un libro" è stato come realizzare qualcosa di particolare, come costruire un fortino.

Il mio ringraziamento va quindi a Marco Boniardi ed alle possibilità che mi ha offerto nel collaborare al buon esito di questo lavoro. Spero di essere riuscito a fare del mio meglio e di non aver deluso le sue aspettative.

Andrea Casaroli, Sarmato - PC - 21 febbraio 2014





Ogni libro - e questo non fa difetto - è vivo
e vuole continuare a vivere.

Perché ciò sia possibile è necessario il vostro aiuto.
Ogni suggerimento o consiglio desideriate segnalarci
e qualsiasi immagine o micrografia vogliate inviarci,
sarà ben accetta ed anzi molto gradita.
Ci aiuterete a migliorare la qualità della prossima edizione.

Vi esortiamo a scriverci agli indirizzi
marco.boniardi@polimi.it e andrea.casaroli@polimi.it

Grazie in anticipo a tutti... per tutto!



1. COSA SONO GLI ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili sono leghe base ferro contenenti un tenore rilevante di cromo; in molti casi, oltre ad esso, vengono volutamente aggiunti anche altri elementi chimici quali il nichel e il molibdeno. La principale caratteristica di questa famiglia di acciai è la resistenza alla corrosione a umido, o corrosione elettrochimica, in ambienti aggressivi quali acque dolci, acqua di mare, soluzione acquose contaminate, ambienti acidi e basici, atmosfere industriali, ecc.; un'ulteriore importante caratteristica è la resistenza all'ossidazione ad alta temperatura, o corrosione chimica, che si manifesta abitualmente nei gas caldi di processo.

I tipici àmbiti di impiego sono legati all'industria chimica, petrolchimica, alimentare e della fabbricazione della carta, al settore farmaceutico, biomedicale e dei trasporti, alle strutture *off-shore*, agli elettrodomestici, alle applicazione per l'edilizia e l'arredo urbano.

Ai sensi della normativa europea EN 10088, un acciaio è considerato inossidabile quando è presente nella sua composizione chimica un tenore minimo di cromo del 10,5%. Si noti, tuttavia, che nella quasi totalità degli acciai inossidabili presenti sul mercato, la quantità di cromo è ben maggiore della soglia sopraindicata, attestandosi, per i tipi più comuni, a valori compresi tra il 13% e il 18%: all'atto pratico, infatti, è necessario un tenore di almeno il 12% di cromo per avere una discreta resistenza alla corrosione in soluzioni acquose.

La presenza di cromo in lega garantisce la possibilità di formare sulla superficie dell'acciaio una pellicola molto sottile (chiamata anche film passivo), costituita prevalentemente da ossidi ed idrossidi di cromo di tipo Cr_2O_3 e $Cr(OH)_3$. Questo strato è insolubile, compatto e ben aderente al substrato e risulta protettivo per il materiale su cui si forma. Il film passivo non è costituito unicamente da ossidi e idrossidi di cromo: analisi effettuate con tecniche *XPS* [1] hanno messo in luce anche la presenza di ferro e molibdeno (sempre sotto forma di ossidi e idrossidi) ed hanno evidenziato come il nichel tenda, invece, ad accumularsi all'interfaccia tra il film passivo e il substrato d'acciaio (figura 1).

Il limitato spessore del film di ossido/idrossido di cromo (qualche nanometro) lo rende trasparente alla radiazione luminosa, conferendo all'acciaio inossidabile la tipica colorazione metallica grigio-argentea, ben visibile nel pentolame da cucina, nella posateria o nei cinturini metallici degli orologi da polso.

L'ossidazione dell'acciaio inossidabile, detta anche passivazione, si manifesta spontaneamente in ambienti neutri ossidanti, come ad esempio a contatto con l'aria, oppure, come è abituale nei processi di fabbricazione industriali, è indotta mediante l'immersione del semilavorato in una soluzione diluita di acido nitrico.

---

[1] *XPS è l'acronimo di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (X-ray Photoelectron Spettroscopy). Il campione viene investito da un flusso di fotoni, emessi dalla sorgente X: l'interazione dei fotoni con la materia da investigare porta all'emissione di elettroni, ognuno dei quali ha una particolare energia cinetica dipendente dall'energia di legame dell'elemento chimico da cui è stato generato. Misurando l'energia cinetica degli elettroni emessi è perciò possibile risalire alle specie chimiche presenti nel materiale analizzato. Questa tecnica è anche denominata ESCA ovvero spettroscopia elettronica per analisi chimiche (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).*

In virtù di quanto sopra descritto si desume come il termine "inossidabile" sia, in un certo senso, improprio: l'acciaio è, anzi, estremamente "ossidabile" e poiché si trova nello stato stabile di ossido/idrossido, è molto "resistente alla corrosione e all'aggressione dell'ambiente circostante".
Il film passivo di ossido/idrossido di cromo ha anche un'altra importante caratteristica: nel caso venga scalfito, abraso o danneggiato meccanicamente, si riformerà spontaneamente sulla superficie del componente, ostacolando nuovamente l'azione corrosiva (figura 2).
Il cromo permette di garantire ottima resistenza anche nei confronti dei meccanismi di degrado localizzati, quali *Pitting* e *Crevice*.

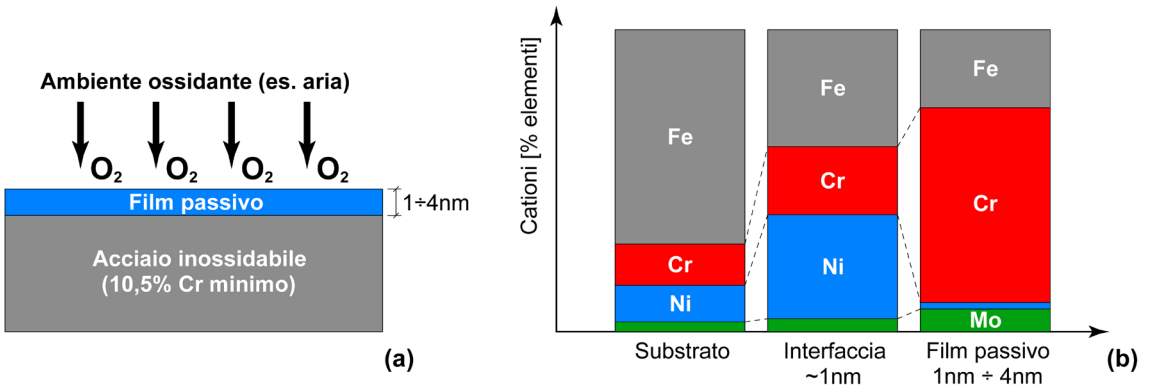


Figura 1 – (a) Meccanismo di passivazione degli acciai inossidabili a contatto con l'atmosfera e (b) andamento degli elementi presenti nel film passivo, nell'interfaccia e nel substrato di un acciaio inossidabile 18%Cr-14,3%Ni-2,5%Mo [tratto da Olefjord e Elfstrom 1982].

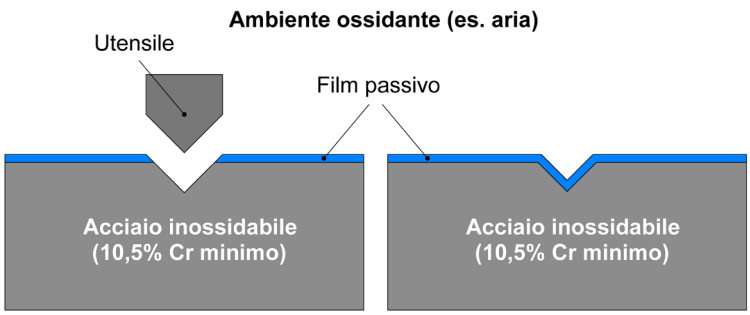


Figura 2 – Asportazione meccanica dello strato passivo e successiva ri-passivazione degli acciai inossidabili [tratto da Baddoo 1995].

Poiché gli ossidi di cromo che si formano sulla superficie degli acciai inossidabili risultano molto stabili a temperature maggiori di quella ambiente, il materiale manifesterà anche elevata resistenza all'ossidazione a caldo.

In termini del tutto generali si può quindi concludere che al crescere della quantità di cromo in lega, aumenta anche la resistenza dell'acciaio inossidabile sia alla corrosione a umido che all'ossidazione a caldo. A questo scopo, la figura 3 mostra la velocità di corrosione di leghe ferrose aventi vari tenori di cromo, in presenza di soluzioni acquose diluite di acido nitrico e acido solforico o in condizioni di ossidazione a caldo in aria alla temperatura di 1000°C.

Si noti come in presenza di acido nitrico, ossia di un acido ossidante che favorisce la passivazione del cromo, la resistenza alla corrosione dell'acciaio aumenti all'aumentare del tenore di cromo mentre, in presenza di un acido riducente come l'acido solforico, la velocità di corrosione segua un andamento del tutto opposto.

Un ulteriore effetto del cromo è quello di migliorare la resistenza allo scorrimento a caldo (o scorrimento viscoso) degli acciai inossidabili che vengono largamente impiegati a temperature maggiori di quella ambiente, in condizioni di cui è prevalente il degrado per fenomeni di *Creep*.

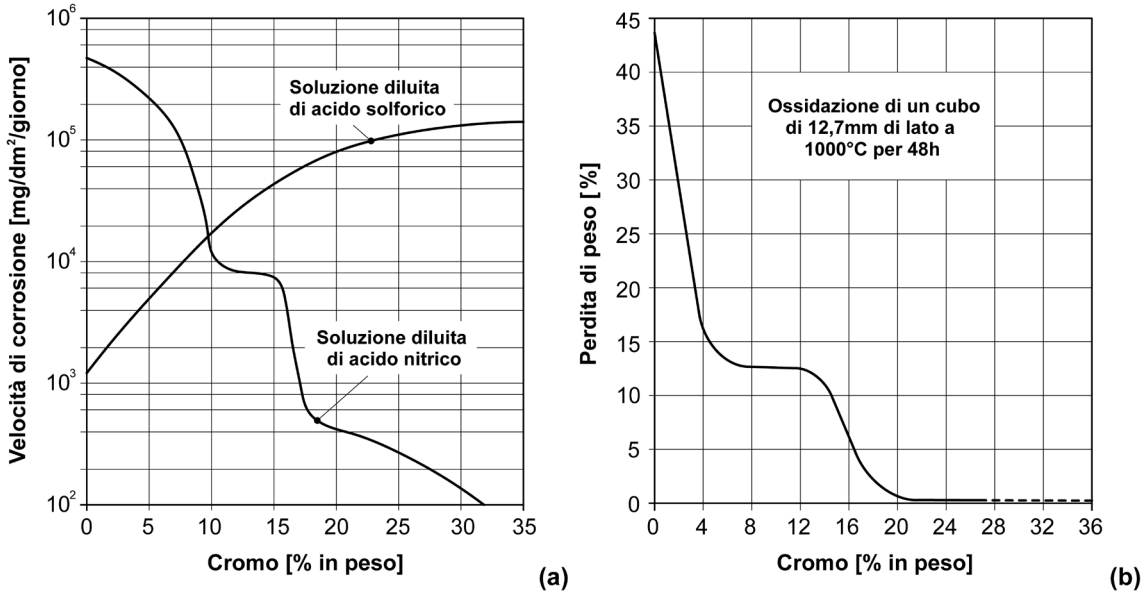
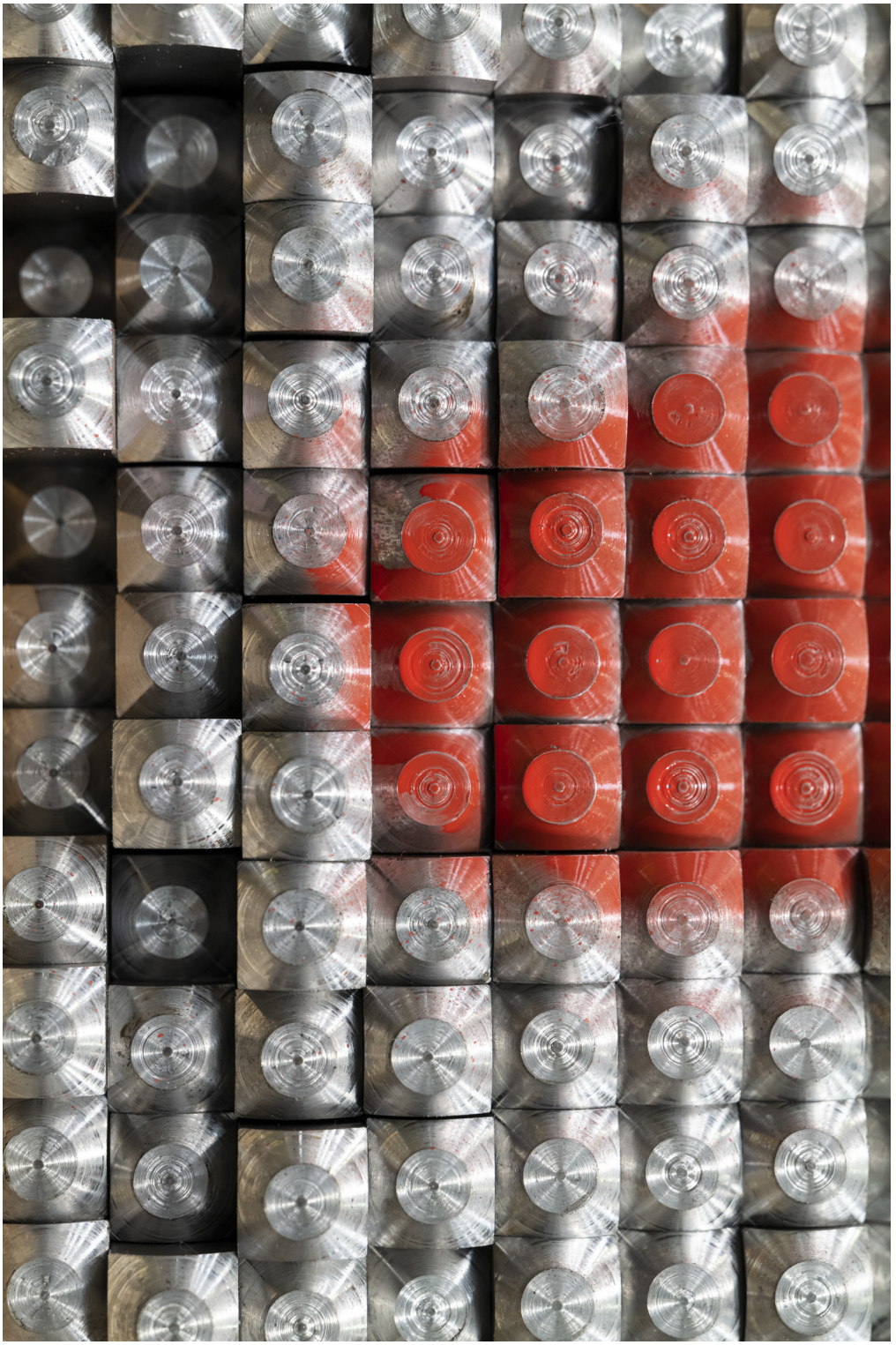


Figura 3 – Velocità di corrosione, in termini di perdita di peso, di leghe ferro-cromo (a) in soluzioni acquose diluite di acido nitrico e acido solforico e (b) in condizioni di ossidazione a caldo in aria alla temperatura di 1000°C [tratto da Verhoeven 2007].



2. L'ALBERO DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Le principali tipologie di acciai inossidabili esistenti sul mercato possono essere descritte ricorrendo ad una comoda esemplificazione: l'albero degli acciai inossidabili (figura 4).

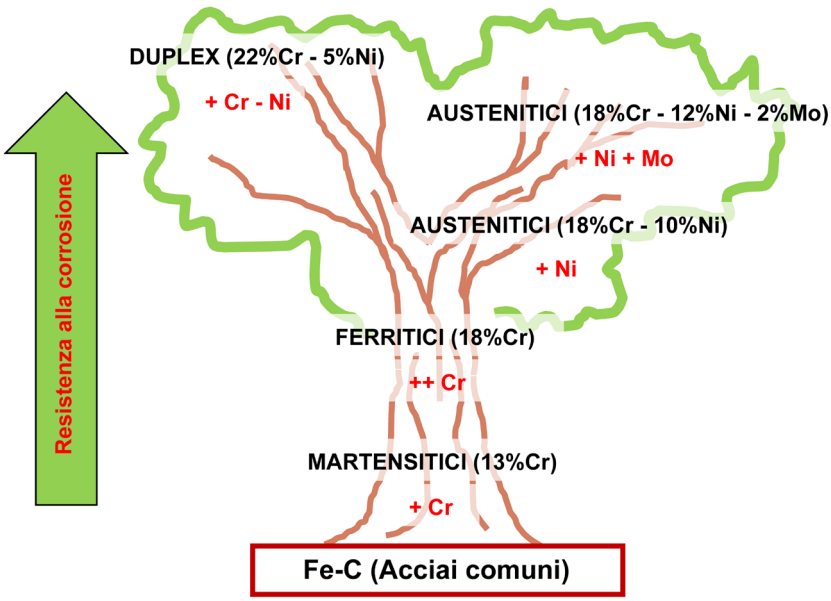


Figura 4 – Schematizzazione dell'evoluzione degli acciai inossidabili a partire dagli acciai al solo carbonio: l'albero degli acciai inossidabili [tratto da Di Caprio 2003].

Per cominciare si consideri un comune acciaio da bonifica al solo carbonio, ad esempio un acciaio tipo EN C30: per renderlo inossidabile basterà aggiungere un tenore rilevante di cromo (~13%) ottenendo una prima tipologia di acciaio inossidabile. Si tratta del tipo EN X30Cr13.
Un acciaio con questa composizione chimica potrà essere trattato termicamente e, dopo bonifica, la sua struttura a temperatura ambiente sarà costituita da martensite rinvenuta; esso avrà il pregio di offrire una discreta resistenza alla corrosione, unitamente ad una buona resistenza meccanica.
Volendo ulteriormente migliorare la resistenza alla corrosione, si dovrebbe aggiungere un maggiore quantitativo di cromo, diminuendo la presenza di carbonio. In questo caso l'acciaio è un EN X6Cr17 ed ha struttura ferritica a temperatura ambiente, a causa della presenza di un tenore rilevante di cromo, elemento fortemente ferritizzante. La resistenza alla corrosione del nuovo acciaio è superiore a quella dell'EN X30Cr13; per contro la resistenza meccanica dell'EN X6Cr17 è, invece, molto più limitata poiché non è possibile eseguire alcun trattamento termico di indurimento.

Per avere un acciaio con resistenza alla corrosione ancora maggiore si deve ricorrere all'aggiunta di nichel e di molibdeno, aumentando eventualmente anche il tenore di cromo.

Due sono le vie percorribili in questo caso:

a) partendo dall'EN X6Cr17, si può pensare di aggiungere nichel per ottenere un acciaio inossidabile tipo EN X5CrNi18-10 oppure aggiungere sia nichel che molibdeno per avere il tipo EN X5CrNiMo17-12-2: si avrà così struttura austenitica a temperatura ambiente, a causa dell'effetto austenitizzante del nichel prevalente su quello ferritizzante del cromo.

b) in alternativa, sempre partendo dall'EN X6Cr17, si potrebbe operare con aggiunte più contenute di nichel e maggiori di cromo, in presenza di una certa percentuale di molibdeno, per ottenere l'acciaio inossidabile tipo EN X2CrNiMoN22-5-3: questa soluzione darà origine ad una struttura mista (o bifasica) di ferrite ed austenite.

Gli acciai descritti sono rappresentativi delle quattro famiglie di acciai inossidabili di uso corrente definite in base alla loro microstruttura a temperatura ambiente:

- acciai inossidabili martensitici (come ad es. EN X30Cr13),
- acciai inossidabili ferritici (come ad es. EN X6Cr17),
- acciai inossidabili austenitici (come ad es. EN X5CrNi18-10 ed EN X5CrNiMo17-12-2),
- acciai inossidabili austeno-ferritici o bifasici o *Duplex* (come ad es. EN X2CrNiMoN22-5-3).

A queste quattro si deve aggiungere la famiglia degli acciai inossidabili indurenti per precipitazione definita dal meccanismo di rafforzamento che la contraddistingue (indurimento per precipitazione) e non dalla microstruttura a temperatura ambiente.





3. METALLURGIA DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Come si è detto nel capitolo precedente, le quattro maggiori famiglie di acciai inossidabili vengono classificate in base alla microstruttura che assumono a temperatura ambiente, ossia:

- acciai inossidabili martensitici (costituiti da microstruttura martensitica),
- acciai inossidabili ferritici (costituiti da microstruttura ferritica),
- acciai inossidabili austenitici (costituiti da microstruttura austenitica),
- acciai inossidabili austeno-ferritici (costituiti da microstruttura mista di austenite e ferrite).

Per comprendere come sia possibile ottenere microstrutture così differenti tra loro è necessario considerare l'effetto che gli elementi di lega hanno sul diagramma di stato degli acciai inossidabili: solo il loro esame permette di comprendere come sia possibile avere strutture e proprietà così diverse all'interno di una medesima famiglia di materiali.

Nell'analisi dei diagrammi di stato è però necessario ricordare come essi abbiano validità solo in condizioni di equilibrio, ossia soltanto quando una lega subisce un lentissimo raffreddamento per successivi stati d'equilibrio dalla temperatura di fusione a quella ambiente.

3.1 Ferro-Cromo

Il primo diagramma di stato da prendere in esame è quello *Fe-Cr*, poiché proprio il cromo è l'elemento che caratterizza gli acciai inossidabili e che impartisce loro eccellenti doti di resistenza alla corrosione (figura 5).

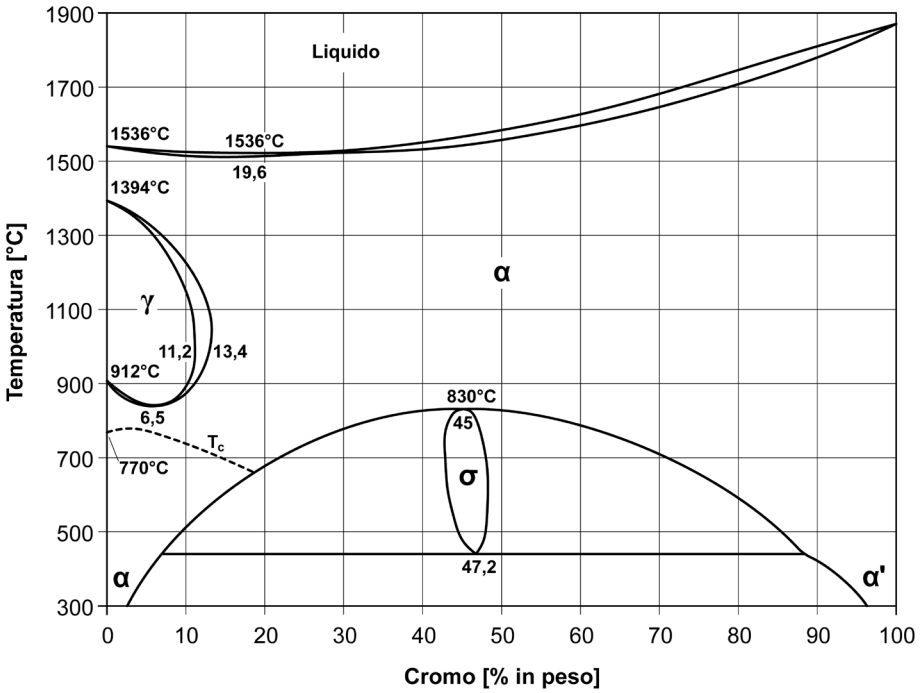


Figura 5 – Il diagramma di stato Fe-Cr [tratto da ASM-H.3 1992].

Poiché il cromo è un elemento ferritizzante, ossia favorisce l'allargamento del campo di esistenza della fase α, il diagramma di stato *Fe-Cr* evidenzia la presenza del campo γ chiuso, con limite inferiore e superiore in corrispondenza rispettivamente dell'11,2% e del 13,4%: ciò significa che se il tenore di cromo è superiore al 13,4% la lega ferro-cromo ha reticolo α con struttura ferritica[2] stabile a partire dalla temperatura di solidificazione fino a quella ambiente. Per contro se il tenore di cromo è inferiore al 13,4%, si osserva l'abituale trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$, come è tipico del diagramma di stato *Fe-C*.

Se da un lato la chiusura del campo γ è provocata dall'aggiunta di elementi di lega ferritizzanti come il cromo, l'alluminio, il vanadio, il silicio, il molibdeno, il titanio, il niobio o il tungsteno, dall'altro gli elementi di lega austenitizzanti come il nichel, il manganese, il carbonio o l'azoto, producono invece un allargamento del campo γ ed uno spostamento a destra della soglia limite.

Tutto ciò è molto importante perché aggiungendo carbonio, azoto o nichel alla lega ferro-cromo, il campo di esistenza della fase γ si allarga in modo significativo (figura 6): è così possibile avere fase γ stabile ad alta temperatura (900°-1000°C) pur con tenori di cromo maggiori del 13,4%.

Queste due caratteristiche peculiari del diagramma di stato *Fe-Cr* permettono di spiegare l'esistenza di due importanti famiglie di acciai inossidabili.

Da un lato, se il tenore di cromo è dell'ordine del 16-17% e il livello di carbonio è molto basso (inferiore a 0,1%), non si hanno trasformazioni strutturali e l'acciaio ha struttura ferritica (campo degli acciai inossidabili ferritici); dall'altro, quando il tenore di cromo è dell'ordine del 13% e il livello di carbonio si attesta attorno a 0,2-0,3%, la lega presenta la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ ed è possibile ottenere gli acciai inossidabili martensitici.

Altra caratteristica rilevante del diagramma *Fe-Cr* è la presenza della fase σ, ossia un composto intermetallico tra ferro e cromo a struttura tetragonale (il contenuto di cromo è variabile, all'incirca, tra il 40% e il 50%) che si deposita a bordo grano, conferendo elevata durezza e fragilità all'acciaio. Poiché la fase σ è molto ricca in cromo, tende a peggiorare la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili (impoverisce l'acciaio dell'elemento che garantisce la resistenza alla corrosione): la sua presenza deve quindi essere accuratamente evitata, facendo attenzione a non esporre il materiale a temperature nell'intervallo 550°-850°C per tempi dell'ordine di 100-1000 ore. Si tenga presente che le temperature indicate (550°-850°C) sono valide per leghe costituite unicamente da ferro e cromo: quando sono presenti altri elementi di lega, come il molibdeno, la fase σ può apparire anche a temperature fino a 980°C. Talvolta i fenomeni conseguenti alla formazione della fase σ vengono anche denominati "infragilimento ad 800°C".

---

[2] *Parlando degli acciai inossidabili spesso la fase α viene anche denominata fase δ. La distinzione tra le due denominazioniè del tutto convenzionale: di solito la fase cubica a corpo centrato viene denominata δ se si trova ad elevata temperatura, α se è a temperatura ambiente.*

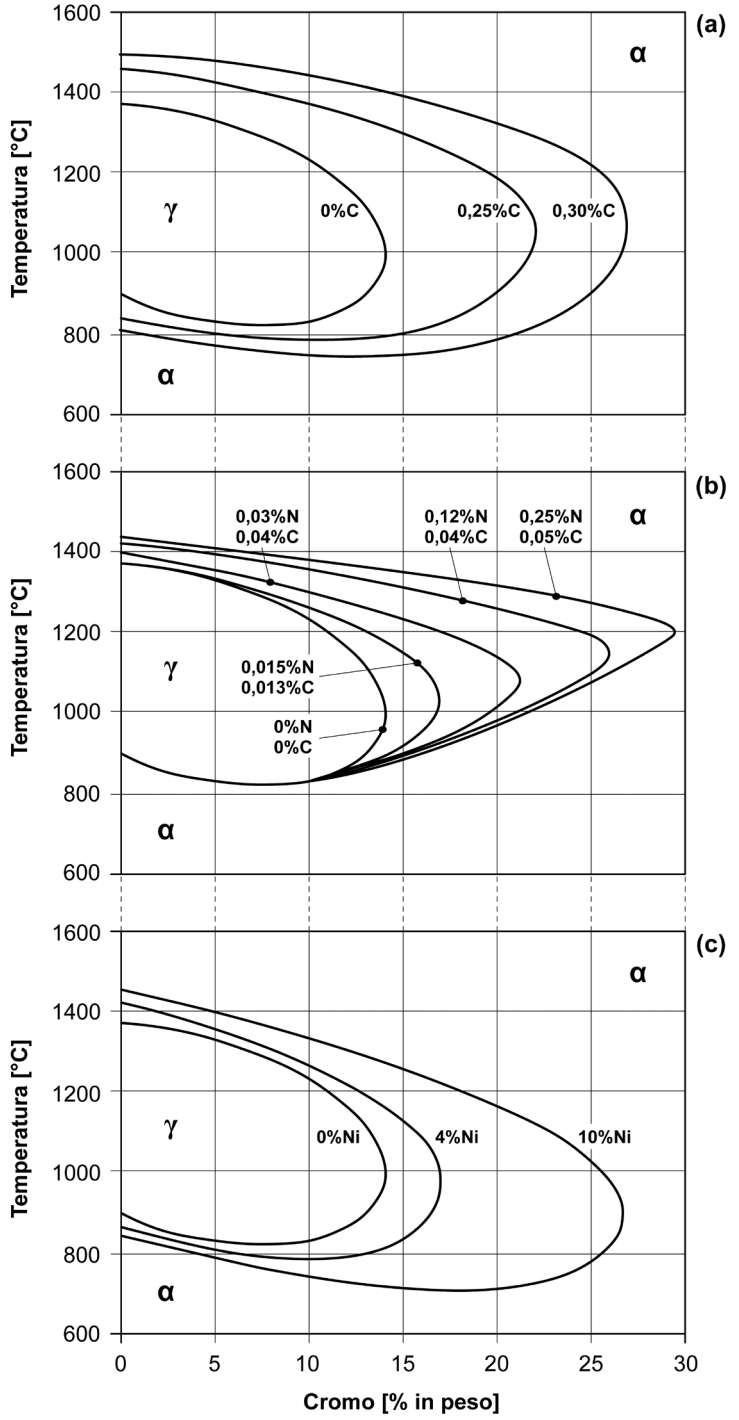


Figura 6 – Effetto dell'aggiunta di (a) carbonio, (b) azoto e (c) nichel sull'allargamento del campo di esistenza della fase γ nel diagramma di stato *Fe-Cr* [tratto da Lacombe et al. 1993].

Sempre sul diagramma di stato *Fe-Cr* si segnala l'esistenza della fase α' che si forma a temperature comprese tra i 350°C e i 550°C per tempi di mantenimento più o meno prolungati[3]. La condizione più critica si verifica in corrispondenza di 475°C, anche dopo una sola ora di esposizione, da cui il nome di "infragilimento a 475°C".

La fase α' si crea all'interno dei grani ferritici ed ha struttura cubica a corpo centrato: è una fase ricca di ferro e cromo, di dimensione submicroscopica coerente con la matrice α dell'acciaio. La fase α' deriva da una decomposizione/trasformazione della struttura ferritica, non individuabile attraverso comuni analisi metallografiche o mediante i raggi *X* a causa delle dimensioni submicroscopiche e di parametri reticolari del tutto simili a quelli della fase α[4].

La fase α' tende a produrre un progressivo infragilimento dell'acciaio all'aumentare del tempo di permanenza alle temperature critiche, oltre a manifestare un peggioramento della resistenza alla corrosione. Il fenomeno si verifica per leghe contenenti un tenore di cromo maggiore del 14%, con una cinetica che aumenta al crescere degli elementi di lega.

3.2 Ferro-Nichel

Passiamo ora ad esaminare l'effetto del nichel (diagramma di stato *Fe-Ni*), ossia l'altro elemento di lega sempre presente nella composizione chimica degli acciai inossidabili austenitici e di quelli austeno-ferritici.

Il nichel conferisce al materiale buona duttilità ed elevata tenacità, anche a temperature criogeniche; esso contribuisce all'incremento della resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili, non tanto perché induca un miglioramento della stabilità del film passivo (come è invece il caso del cromo), quanto piuttosto perché favorisce la ri-passivazione dell'acciaio[5] ed incrementa la resistenza alla corrosione in ambienti riducenti. Così come il cromo, anche il nichel conferisce all'acciaio inossidabile elevata resistenza all'ossidazione a caldo ed allo scorrimento viscoso.

Se l'effetto del cromo è quello di chiudere il campo della fase γ e aprire quello della fase α, l'azione del nichel è diametralmente opposta: apre il campo γ fino a temperatura ambiente e chiude quello di α (figura 7).

---

[3] La formazione della fase α' si ottiene, secondo la maggior parte degli autori, per decomposizione spinodale, ossia per decomposizione di una fase instabile (la fase α originaria) che dà luogo a due distinte soluzioni solide con uguale struttura cristallina ma differente composizione chimica (la fase α' e la nuova fase α modificata); una minoranza ritiene invece che la fase α' si formi per nucleazione ed accrescimento dalla fase α.

[4] Si noti che con la simbologia α' si designa correntemente anche la martensite ottenuta per deformazione plastica a freddo degli acciai inossidabili austenitici in seguito alla trasformazione dall'austenite. Poiché le due microstrutture (α'-martensite e α'-ferrite da decomposizione spinodale) non devono essere confuse tra loro si è sempre preferito utilizzare nel testo il termine "infragilimento a 475°C" anziché il termine α'-ferrite.

[5] Nel caso in cui il film passivo venga scalfito meccanicamente o, peggio, venga danneggiato chimicamente, la presenza di nichel favorisce la sua riformazione.

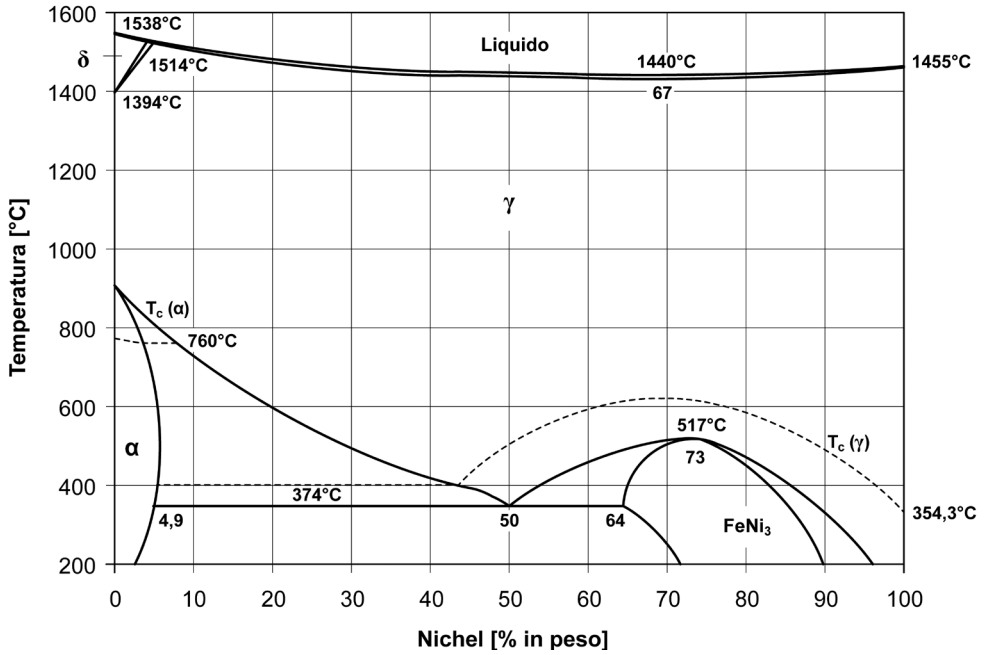


Figura 7 – Il diagramma di stato Fe-Ni [tratto da ASM-H.3 1992].

La possibilità di avere fase γ stabile dalla temperatura di solidificazione fino a quella ambiente, consente di ottenere un acciaio con struttura completamente austenitica. Il fenomeno è reso possibile dall'aggiunta di nichel che tende a spostare i punti critici della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ a temperature molto basse: al raffreddamento la struttura non subisce alcuna trasformazione rimanendo austenitica anche a temperatura ambiente. Il diagramma di stato *Fe-Ni* mostra anche l'esistenza della fase Ni_3Fe che ha scarso interesse pratico nell'ambito degli acciai inossidabili.

Mentre nelle leghe *Fe-Ni* è necessario circa il 30% di nichel per ottenere unicamente fase γ a temperatura ambiente, se si aggiunge all'incirca il 17% di cromo ne è sufficiente solo l'8%. È questa peculiarità che spiega l'esistenza degli acciai inossidabili austenitici aventi 17-18% di cromo e 10-12% di nichel (figura 8).

3.3 Ferro-Cromo-Nichel

Per meglio comprendere il fenomeno appena descritto è opportuno considerare il diagramma ternario *Fe-Cr-Ni*, certamente più significativo se si debbono descrivere leghe contenenti tre elementi di lega in tenori rilevanti. In considerazione della difficoltà di tracciare diagrammi ternari (che avrebbero cioè una struttura tridimensionale), si è soliti rappresentare sezioni binarie in cui viene fissata la percentuale di uno dei tre elementi.

Si veda al proposito la sezione binaria *Cr-Ni* del diagramma ternario *Fe-Cr-Ni*, con tenore di ferro pari al 70% (figura 9), molto utile quando siano presenti in lega sia cromo che nichel[6].

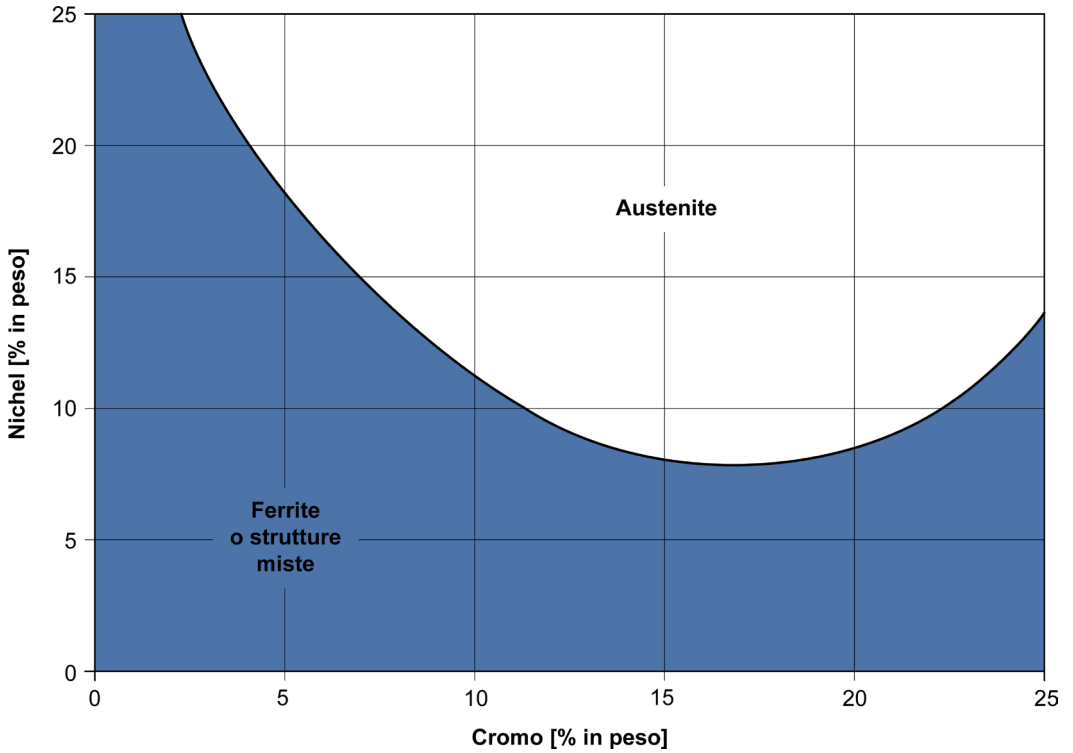


Figura 8 – Effetto del nichel sulla formazione di austenite in relazione al tenore di cromo in lega: acciai di varia composizione chimica con $C = 0{,}1\%$ solubilizzati in acqua da 1100°C [tratto da Peckner e Bernstein 1977].

La sezione binaria mostrata in figura 9 evidenzia nuovamente l'assenza dei punti critici di trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$. Essa inoltre permette di spiegare l'esistenza di strutture esclusivamente austenitiche (acciai inossidabili austenitici) o di strutture bifasiche di austenite e ferrite (acciai inossidabili austeno-ferritici o *Duplex*): in presenza di un tenore di cromo del 17-18% e di nichel del 10-12% si ha struttura austenitica, se la quantità di cromo è invece del 22-25% e quella di nichel del 4-8% la struttura è austeno-ferritica.

[6] *Gli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel o cromo-nichel-molibdeno non hanno struttura completamente austenitica. Dall'esame dei diagrammi ternari si rileva sempre la presenza di una piccola percentuale di ferrite (fino al 5%): ciò è generalmente un vantaggio in quanto riduce la suscettibilità dell'acciaio alla formazione di cricche a caldo durante la saldatura.*

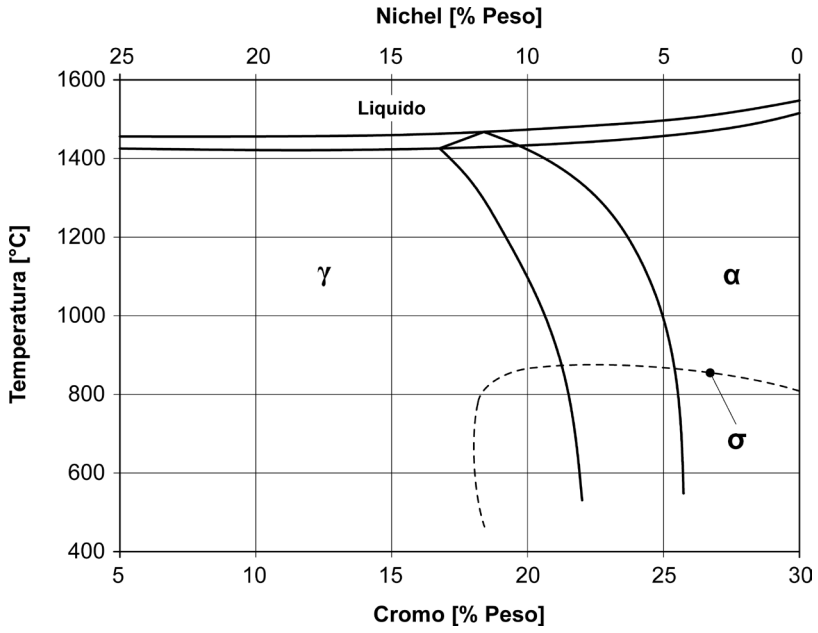


Figura 9 – Sezione binaria *Cr-Ni* del diagramma di stato ternario *Fe-Cr-Ni* (con *Fe* = 70%) [tratto da Lippold e Kotecki 2005].

3.4 Gli altri elementi di lega

Oltre al cromo e al nichel, negli acciai inossidabili sono presenti anche altri elementi di lega che modificano sia le caratteristiche metallurgiche che le proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione. In tutti gli acciai inossidabili è sempre presente il carbonio, elemento austenitizzante come il nichel, che conferisce durezza e resistenza meccanica all'acciaio. Poiché il carbonio è molto affine per il cromo, induce sempre la formazione di carburi, tipo $Cr_{23}C_6$, che impoveriscono l'acciaio inossidabile dell'elemento chimico in grado di conferire la resistenza alla corrosione. Il fenomeno della formazione dei carburi di cromo avviene tipicamente nell'intervallo di temperature compreso tra 450°C e 900°C. I carburi si depositano preferenzialmente a bordo grano generando un impoverimento di cromo nel suo inotrno: come conseguenza in queste zone la composizione chimica del metallo scende al di sotto della soglia di passivazione (10,5% di cromo) dando origine a fenomeni di corrosione intergranulare, anche in ambienti blandamente aggressivi[7]. L'entità della corrosione è condizionata, oltreché dalla quantità dei carburi precipitati, anche dalla minore o maggiore diffusività del cromo nel reticolo dell'acciaio: ciò provoca un impoverimento di cromo a corto o a lungo raggio con effetti differenti in termini di degrado del materiale[8] (figura 10).

[7] *Anche il meccanismo di degrado innescato dalla fase σ è del tutto simile a quello provocato dalla formazione di carburi di cromo, con impoverimento locale di cromo e corrosione intergranulare.*

[8] *Negli acciai inossidabili ferritici la diffusività del cromo è elevata e l'impoverimento di cromo provocato dalla formazione di carburi si sviluppa a lungo raggio a partire dal bordo grano. Negli acciai inossidabili austenitici (bassa diffusività del cromo) l'impoverimento di cromo si manifesta invece a corto raggio. Di conseguenza possibili fenomeni di corrosione intergranulare sono molto più pronunciati negli acciai inossidabili austenitici.*

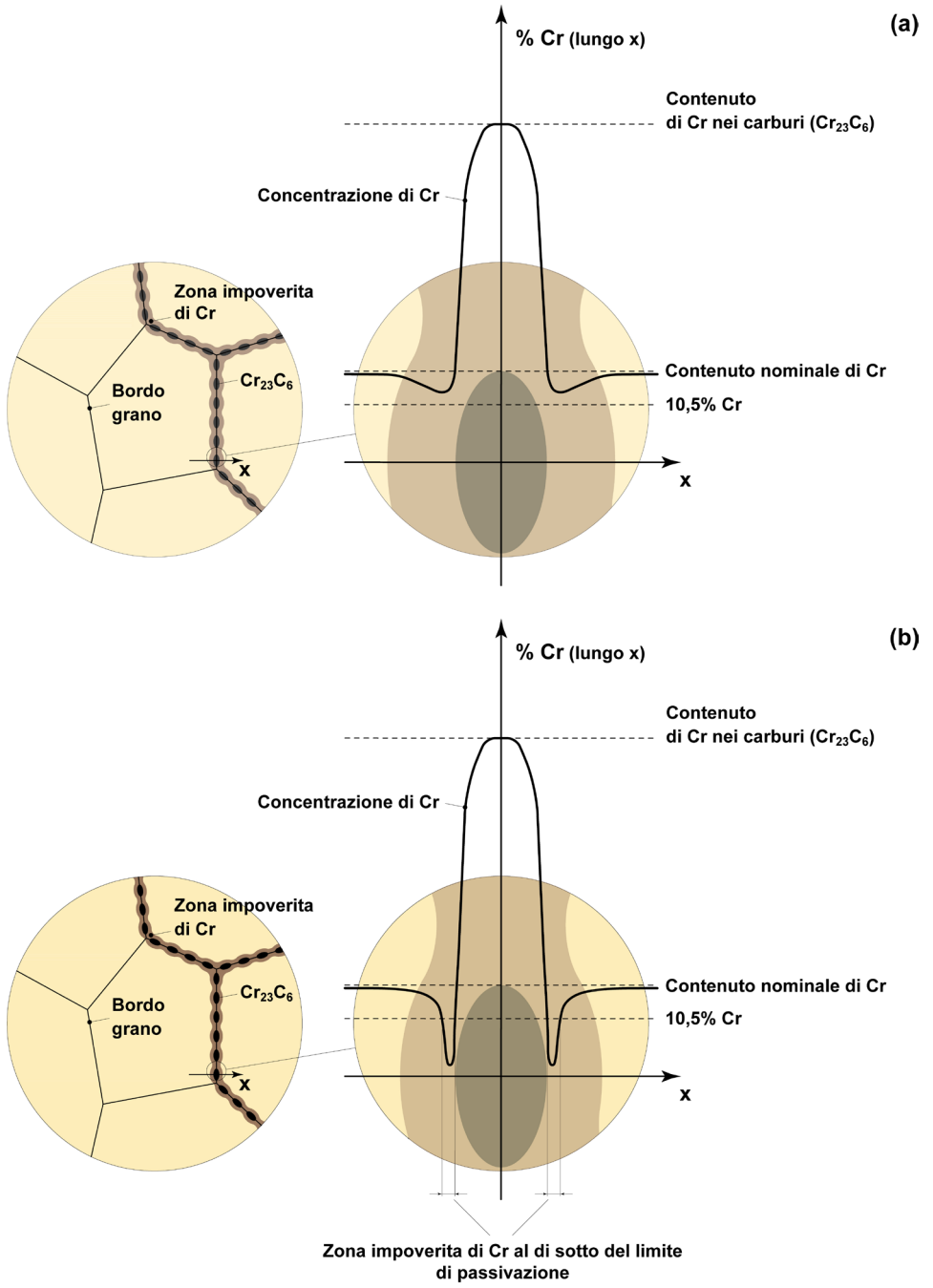


Figura 10 – Concentrazione di cromo in corrispondenza di un bordo grano soggetto a precipitazione di carburi tipo $Cr_{23}C_6$: (a) per un acciaio inossidabile ferritico (alta diffusività del cromo); (b) per un acciaio inossidabile austenitico (bassa diffusività del cromo).

Vista la grande importanza, il problema dei carburi di cromo verrà trattato approfonditamente nel prosieguo del testo; per ora basti ricordare che, per evitare il fenomeno si riduce il più possibile il tenore di carbonio o si cerca di neutralizzarne l'azione, combinandolo con altri elementi.

Dopo cromo, nichel e carbonio, anche il molibdeno, elemento di natura ferritizzante, assume grande importanza per gli acciai inossidabili. Aggiunto in lega migliora significativamente la resistenza alla corrosione, rispetto ai fenomeni di aggressione localizzata, quali *Pitting* e *Crevice*. Il molibdeno è anche favorevole nei confronti della resistenza all'ossidazione a caldo almeno fino a 800°C. Per temperature superiori tende invece a formare ossidi liquidi (MoO_3) dando origine a fenomeni di ossidazione selettiva di tipo catastrofico.

Negli acciai inossidabili sono spesso presenti anche altri elementi di lega che, però, hanno un'importanza minore rispetto ai precedenti. Si tratta del manganese, del titanio, del niobio, dello zolfo, dell'azoto e del rame.

Il manganese è normalmente presente negli acciai inossidabili in tenori inferiori al 2% poiché viene usato in fase di produzione dell'acciaio come forte disossidante[9]; in tenori maggiori al 2% viene impiegato come sostituto del nichel a causa del suo effetto austenitizzante.

La presenza di tenori rilevanti di manganese (> 2%) migliora la capacità di incrudimento dell'acciaio inossidabile ma peggiora la sua resistenza alla corrosione.

Titanio e niobio sono entrambi elementi ferritizzanti e, nel caso degli acciai inossidabili, vengono denominati elementi stabilizzanti. Tali elementi sono aggiunti poiché hanno grande affinità per il carbonio e possono formare carburi o carbonitruri di titanio o niobio tipo MC o $M_x(NC)_y$ (con $M = Ti$ o Nb).

Questo accorgimento consente di evitare la formazione di carburi di cromo che ridurrebbero la resistenza alla corrosione dell'acciaio[10]. Per migliorare la lavorabilità alle macchine utensili (truciolabilità) si può aggiungere zolfo che forma solfuri di manganese e/o di cromo favorendo la frammentazione del truciolo. La presenza di zolfo ha, però, una serie di effetti negativi: peggiora la resistenza alla corrosione, la resilienza, la deformabilità plastica a caldo e la saldabilità di qualsiasi acciaio inossidabile.

L'azoto, elemento fortemente austenitizzante, è aggiunto agli acciai inossidabili austenitici e austeno-ferritici per aumentare sia la resistenza meccanica che quella alla corrosione.

Da ultimo il rame, anch'esso elemento austenitizzante impiegato in piccole percentuali (al massimo l'1%) per migliorare la deformabilità plastica a freddo degli acciai inossidabili austenitici. La presenza di rame peggiora leggermente la resistenza alla corrosione, così come la saldabilità e la deformabilità plastica a caldo.

[9] In modo similare si utilizza anche il silicio, forte disossidante del bagno metallico.

[10] In alternativa al titanio e al niobio si può aggiungere il tantalio, anche detto columbio, con analoghi effetti stabilizzanti.

3.5 Il diagramma di Schaeffler e il diagramma di De Long

Vista la grande varietà di elementi di lega che è possibile trovare negli acciai inossidabili, è sempre necessario considerare complessivamente il loro effetto ferritizzante o austenitizzante, per definire la struttura dell'acciaio a temperatura ambiente.

Per risolvere questo problema è necessario l'impiego di un diagramma, dovuto originariamente a Schaeffler ma successivamente modificato da altri ricercatori, che consente di individuare la microstruttura degli acciai inossidabili a temperatura ambiente a partire dagli elementi di lega. Il diagramma di Schaeffler si rivela utile per moltissime applicazioni pratiche nonostante manchi di solide basi termodinamiche, dato che è ottenuto per leggi di raffreddamento estremamente rapide e non per successivi stati di equilibrio come per i diagrammi di stato (figura 11).

Sul diagramma di Schaeffler è riportata in ascissa la sommatoria degli elementi ferritizzanti (detta cromo equivalente, Cr_{eq}) mentre in ordinata è indicata quella degli elementi austenitizzanti (detta nichel equivalente, Ni_{eq}). In entrambi i casi ogni elemento è pesato con un proprio coefficiente, posto pari ad 1 l'effetto ferritizzante del cromo e quello austenitizzante del nichel.

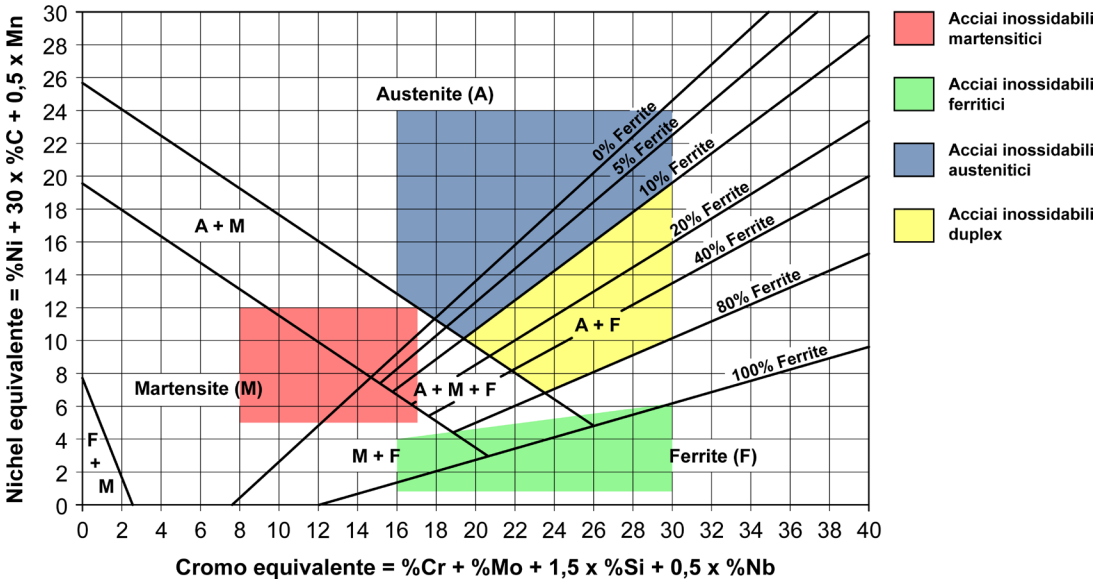


Figura 11 – Diagramma di Schaeffler; in evidenza i campi d'esistenza delle quattro principali famiglie di acciai inossidabili [tratto da Krauss 2005].

Il diagramma di Schaeffler è suddiviso in quattro zone che corrispondono alle microstrutture tipiche degli acciai inossidabili (martensite, ferrite, austenite e austenite-ferrite): nota la composizione chimica, sarà pertanto possibile individuare la microstruttura a temperatura ambiente e la famiglia di appartenenza del materiale.

Come si può osservare il diagramma di Schaeffler non considera l'azoto. Per ovviare a questo problema i campi austenitico ed austeno-ferritico del diagramma furono rielaborati da De Long, negli anni '70 del secolo scorso (figura 12). Questa esigenza nacque nel momento in cui fu possibile aggiungere in lega tenori controllati di azoto in fase di fabbricazione degli acciai inossidabili austenitici ed austeno-ferritici allo scopo di aumentarne durezza e resistenza meccanica.

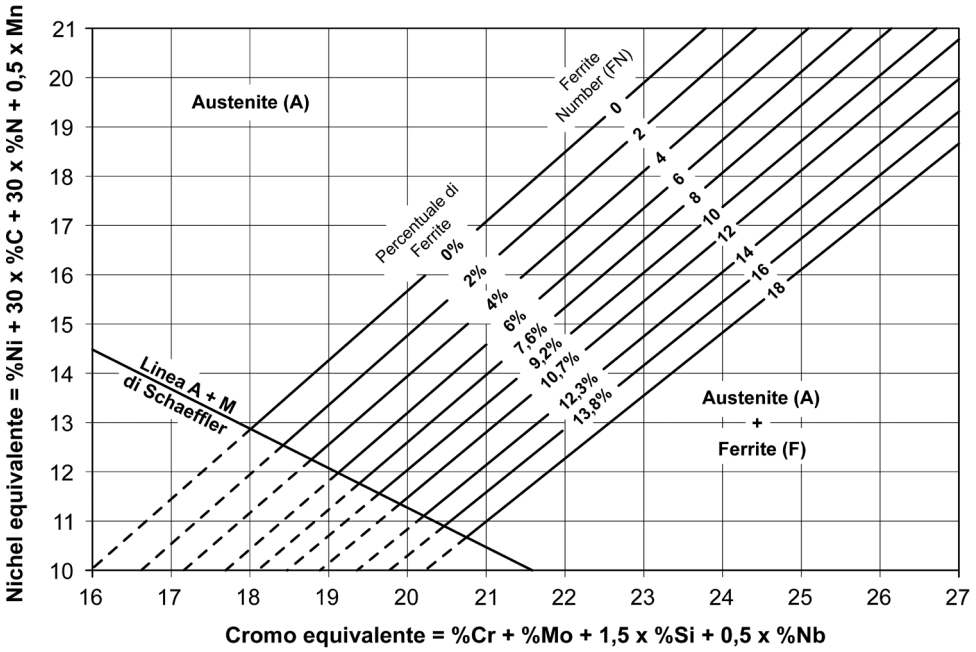


Figura 12 – Diagramma strutturale di De Long [tratto da Krauss 2005]. Il termine Ferrite Number (o *FN*) si riferisce ad un indice che consente di determinare il contenuto di ferrite attraverso tecniche di tipo magneto-induttivo.

Occorre ribadire infine che sia il diagramma di Schaeffler che quello di De Long sono stati determinati per cordoni di saldatura, cioè per leghe raffreddate velocemente a partire dalla temperatura di fusione: essi, quindi, possono dare risultati affidabili solo in queste condizioni.
In molti casi, comunque, i due diagrammi vengono utilizzati anche per valutare qualitativamente la microstruttura di semilavorati allo stato ricotto o solubilizzato (getti, laminati, forgiati, trafilati, ecc.)[11].

[11] *Il diagramma di Schaeffler non deve mai essere utilizzato per definire quantitativamente la microstruttura di semilavorati allo stato ricotto o solubilizzato, che dipende dal trattamento termico e dall'eventuale presenza di segregazioni locali, oltre che dal valore di* Cr_{eq} *e* Ni_{eq}.



4. LA NORMATIVA DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

In ambito europeo la normativa di riferimento per gli acciai inossidabili è la EN 10088, parti da 1 a 5 (in Italia è declinata con il prefisso UNI EN): essa elenca le tipologie, la composizione chimica, le caratteristiche fisiche, le proprietà meccaniche e i trattamenti termici, specificando anche le condizioni tecniche di fornitura per semilavorati piani e lunghi.

Oltre alla normativa europea è ancor oggi molto utilizzato l'ormai desueto - ma comodo - manuale AISI (*American Iron and Steel Institute*), la cui ultima edizione risale alla metà degli anni '80 del secolo scorso: questo documento, come del resto tutte le normative statunitensi, fa riferimento ad una designazione in cui ogni acciaio inossidabile ha un proprio numero d'ordine progressivo all'interno di una data classe (o serie). La codifica AISI è stata successivamente ripresa dall'ASTM (*American Society for Testing and Materials*) che la cita in alcune delle proprie norme[12].

Il manuale AISI suddivide gli acciai inossidabili in diverse classi fra cui le più usate sono:

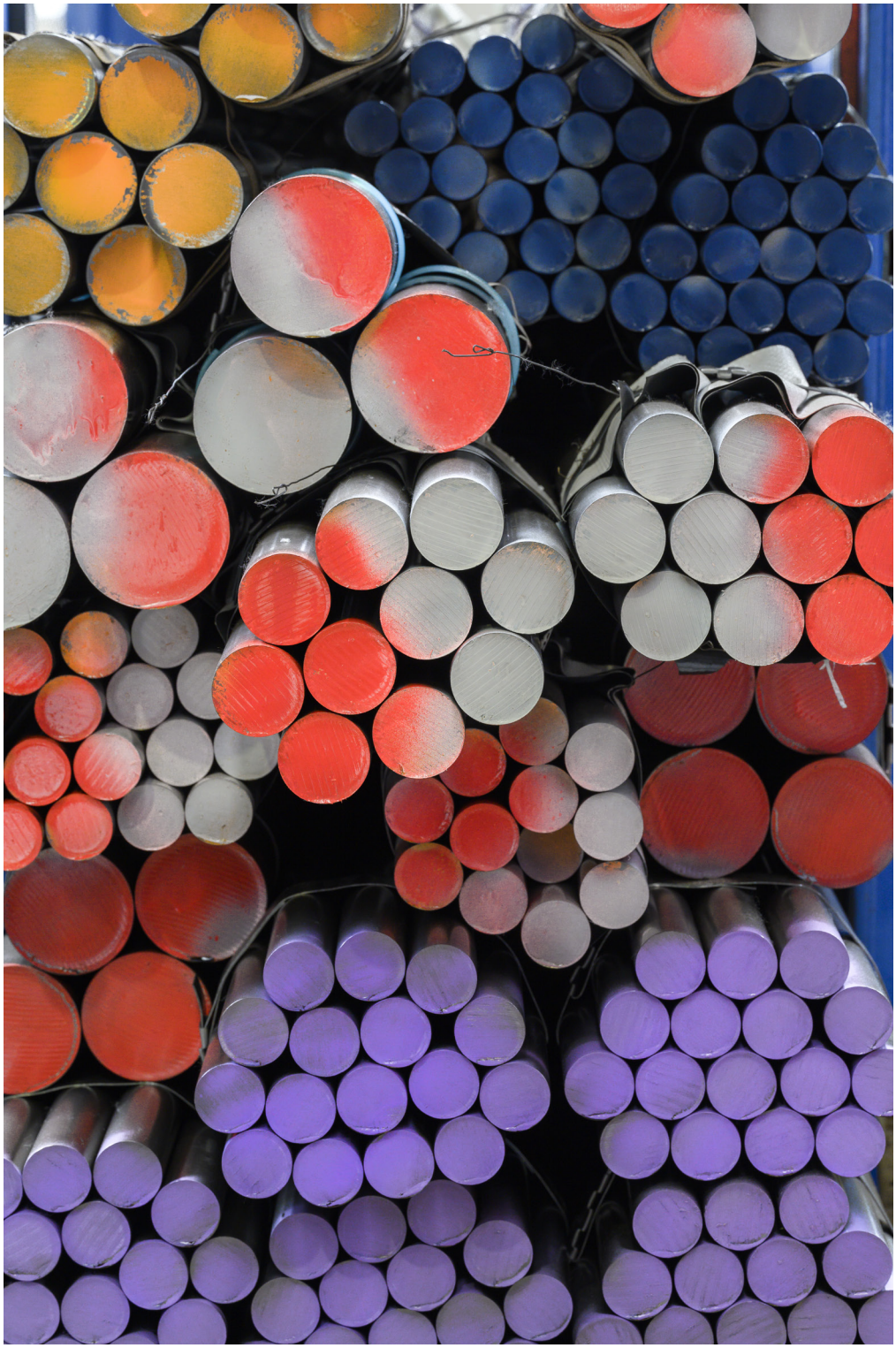
- serie 200: acciai inossidabili austenitici al cromo-manganese,
- serie 300: acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel,
- serie 400: acciai inossidabili martensitici e ferritici al cromo,
- serie 600: acciai inossidabili indurenti per precipitazione.

Pur con molte cautele, è possibile stabilire una corrispondenza approssimata per i principali tipi di acciaio inossidabile tra la normativa europea e il manuale AISI[13]:

- l'acciaio inossidabile martensitico EN X30Cr13 corrisponde in modo approssimato al tipo AISI 420,
- l'acciaio inossidabile ferritico EN X6Cr17 corrisponde in modo approssimato al tipo AISI 430,
- gli acciai inossidabili austenitici EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNiMo17-12-2 corrispondono in modo approssimato ai tipi AISI 304 ed AISI 316.

[12] È questo il caso della norma ASTM A240/A240M dal titolo "Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications" o della norma ASTM A473 dal titolo "Standard Specification for Stainless Steel Forgings" che riportano, insieme alla designazione UNS (Unified Numbering System), l'equivalente designazione AISI, se esistente.

[13] Si è deciso di usare le locuzioni "che corrisponde in modo approssimato a" o "simile a" per evitare di indurre nel lettore l'equivoco che le due designazioni siano identiche.



5. CENNI AL MERCATO DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Nonostante gli acciai inossidabili costituiscano solo una frazione del totale degli acciai fabbricati (circa il 2% in peso dei semilavorati), possiedono comunque grande importanza sia per l'alto valore del prodotto (con un *market share* di circa il 15%) sia per il fatto che il loro impiego è indispensabile per alcune applicazioni. All'incirca tre quarti della produzione mondiale di acciaio inossidabile è relativa a semilavorati piani (lamiere, fogli, nastri, ecc.); un solo quarto è invece appannaggio di quelli lunghi (barre, vergelle, fili, profilati, ecc.).
Come conseguenza la produzione dei semilavorati lunghi è molto più flessibile alle esigenze di mercato (con più tipologie e più formati disponibili) rispetto a quanto avviene per la fabbricazione dei semilavorati piani che risulta invece più standardizzata.
Uno schema indicativo del grado di utilizzo delle varie famiglie di acciai inossidabili è mostrato in figura 13, dove sono stati distinti i semilavorati piani da quelli lunghi.

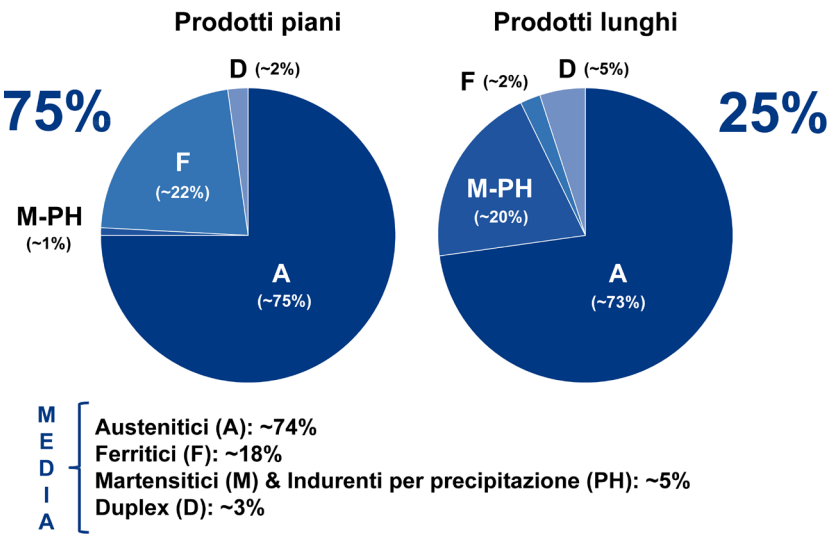


Figura 13 – Schema indicativo dell'utilizzo di acciai inossidabili a livello mondiale suddivisi per semilavorati piani e lunghi.

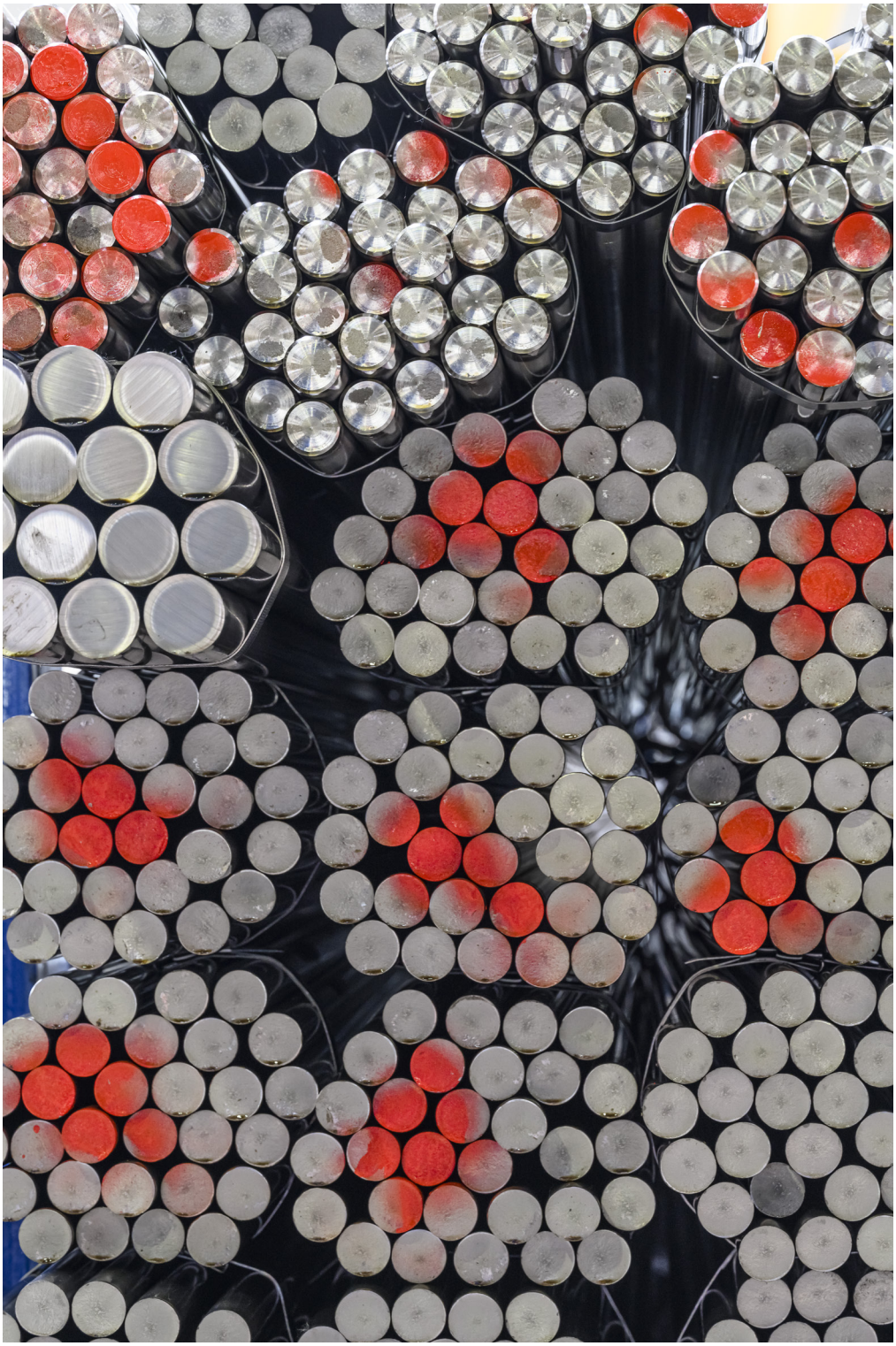
Gli acciai inossidabili austenitici coprono la quota più consistente degli impieghi e, rappresentano la fetta più rilevante della produzione mondiale. Meno utilizzati, ma non meno importanti, sono gli acciai inossidabili ferritici e martensitici. Applicazioni più di nicchia sono relative agli acciai inossidabili austeno-ferritici e a quelli indurenti per precipitazione. Le principali destinazioni d'uso sono sintetizzate in tabella 1.

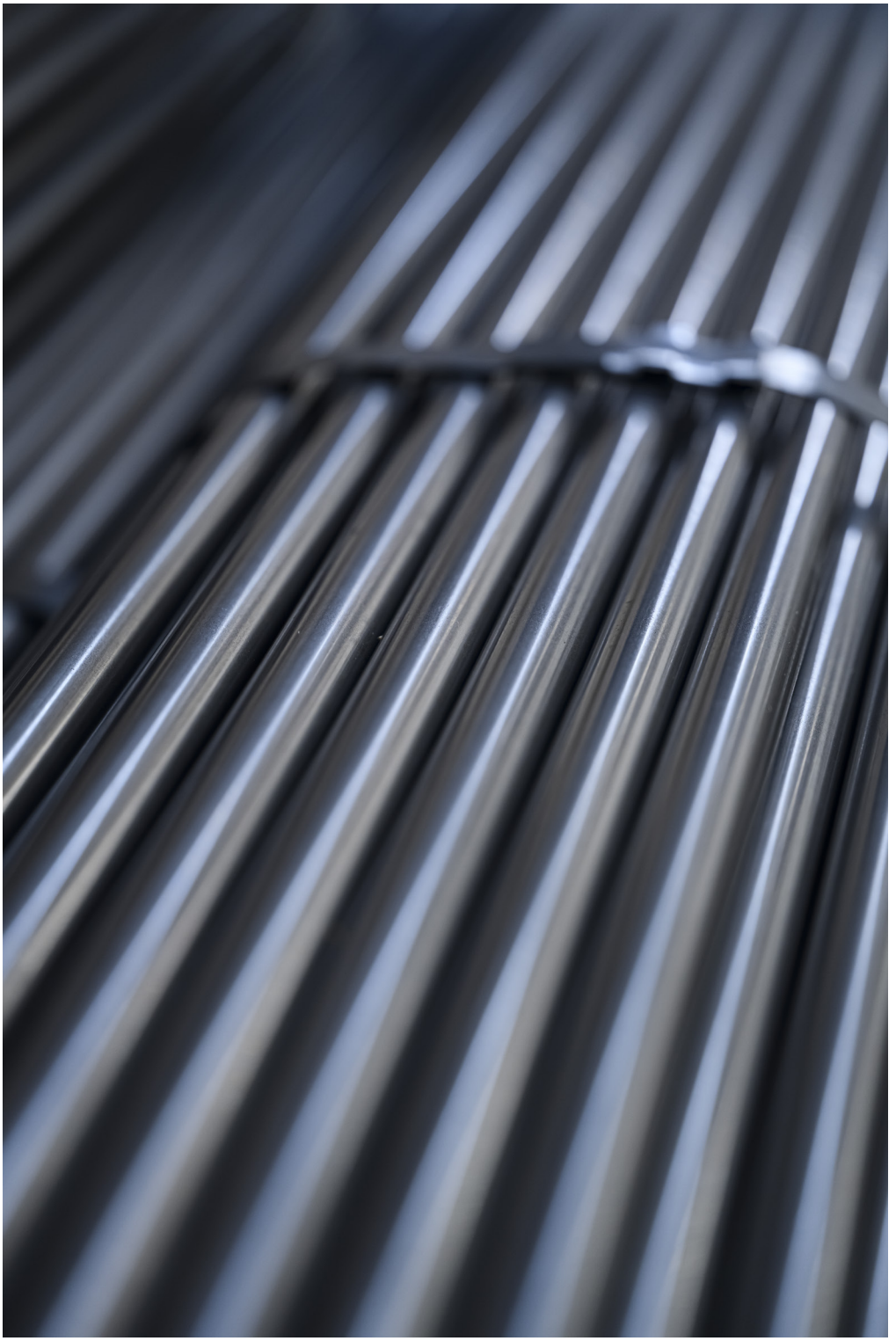
SETTORE E/O APPLICAZIONE	%
Petrolchimico ed energetico (impianti *on-shore* e *off-shore*, industrie di estrazione e produzione petrolifera, sistemi di trasporto del petrolio e del gas naturale, attrezzature sottomarine, impianti geotermici, solari, fotovoltaici, ecc.)	12-14
Industrie di processo (industrie chimiche, petrolchimiche e farmaceutiche, industrie di trasformazione e produzione di semilavorati e componenti, industrie alimentari, industrie della carta e della cellulosa, trattamento delle acque e impianti di dissalazione, ecc.)	18-20
Trasporti (automobili, cicli e motocicli, veicoli pesanti, treni, navi e imbarcazioni, ecc.)	12-14
Edilizia, architettura ed arredo urbano (monumenti e strutture architettoniche, facciate e coperture, canne fumarie e comignoli, corrimano e cancellate, scale mobili e ascensori, tubi di distribuzione dell'acqua, ecc.)	16-18
Elettrodomestici e casalinghi (pentole, posate, lavatrici, lavastoviglie, lavelli, rubinetteria, utensili da cucina in genere, ecc.)	34-36
Altro	~3

Tabella 1 – Principali ambiti di impiego degli acciai inossidabili.

Si tenga presente che all'incirca il 55% dell'acciaio inossidabile prodotto (semilavorati lunghi e piani) viene normalmente usato per fabbricare componenti durevoli - impianti industriali, edilizia e trasporti - mentre il 45% va nei beni di consumo, quali elettrodomestici e casalinghi.

Questi due mercati hanno significative differenze: mentre nel primo l'utilizzatore finale considera principalmente le caratteristiche metallurgiche dell'acciaio inossidabile, nel caso dei beni di consumo le specifiche tecniche passano in secondo piano rispetto al costo e alle condizioni del mercato.





6. ACCIAI INOSSIDABILI MARTENSITICI

6.1 Metallurgia

Gli acciai inossidabili martensitici sono sempre caratterizzati da un contenuto di cromo limitato (tipicamente tra l'11,5% e il 18%) e un tenore di carbonio tra i più elevati degli acciai inossidabili di comune impiego (generalmente tra lo 0,1% e l'1%). Il cromo, elemento ferritizzante, e il carbonio, elemento austenitizzante, sono bilanciati tra loro in modo che l'acciaio abbia una struttura austenitica ad alta temperatura e martensitica al termine del trattamento di tempra.

Si deve evidenziare che la presenza di un elevato tenore di carbonio, necessario per conferire buona durezza e resistenza meccanica, tende anche ad agevolare la formazione di carburi di cromo. Di conseguenza gli acciai inossidabili martensitici sono, tra tutti, i meno resistenti alla corrosione: il loro impiego è infatti legato ad ambienti blandamente aggressivi. La composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile martensitico e la relativa designazione secondo la normativa EN 10088 è riportata in tabella 2. In figura 14 è schematizzata la logica "metallurgica" che ha portato alla creazione delle principali tipologie di acciaio inossidabile martensitico a partire dall'EN X30Cr13 (simile all'AISI 420), capostipite di questa famiglia, ancor oggi molto usato nel settore della coltelleria.

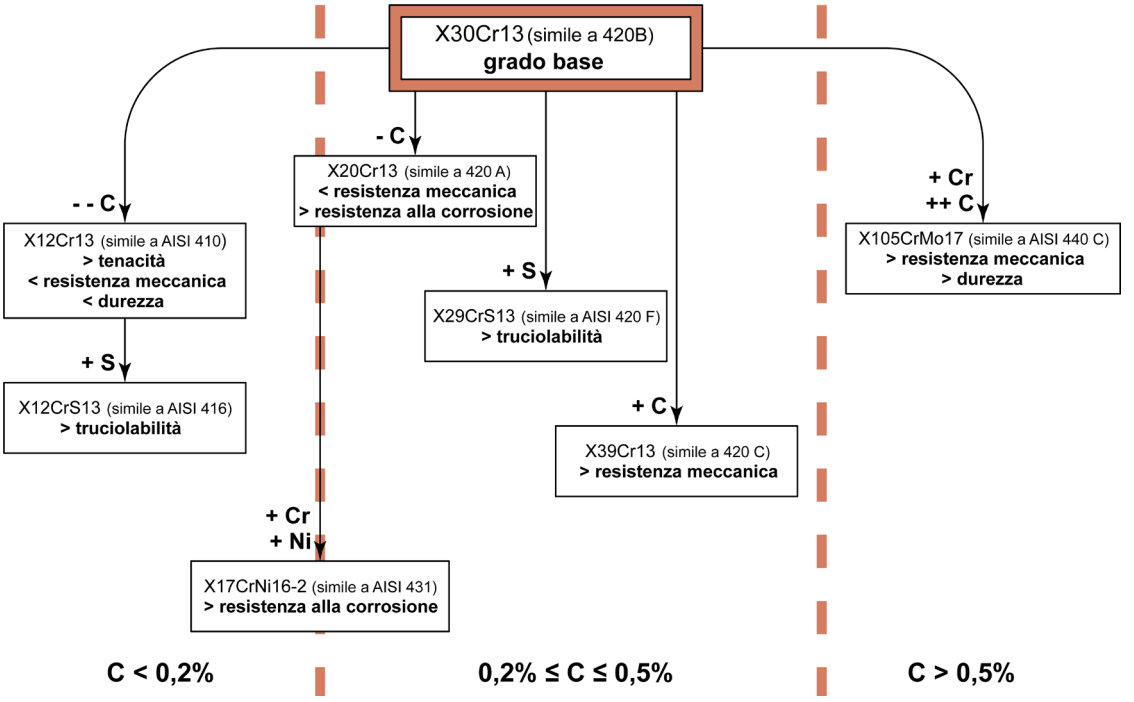


Figura 14 – Schema dei principali tipi di acciaio inossidabile martensitico derivati dall'EN X30Cr13 (simile all'AISI 420), capostipite di questa famiglia.

Designazione EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	Altri	Corrispondenza approssimata AISI
X12Cr13 (1.4006)	0,08-0,15	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	11,5-13,5	1	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	0,08-0,15	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,35	12,0-14,0	2	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	0,16-0,25	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	0,26-0,35	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	0,36-0,42	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	12,5-14,5	---	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	0,25-0,32	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,25	12,0-13,5	3	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	0,12-0,22	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	4	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	0,95-1,20	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	5	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	≤ 0,050	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	6	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.44185)	≤ 0,060	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	7	---

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 420B).
1: %Ni ≤ 0,75.
2: %Mo ≤ 0,60.
3: %Mo ≤ 0,60.
4: 1,50 ≤ %Ni ≤ 2,50.
5: 0,40 ≤ %Mo ≤ 0,80.
6: 3,50 ≤ %Ni ≤ 4,50; 0,30 ≤ %Mo ≤ 0,70; %N ≤ 0,020.
7: 4,00 ≤ %Ni ≤ 6,00; 0,80 ≤ %Mo ≤ 1,50; %N ≤ 0,020.

Tabella 2 – Composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile martensitico [tratto da EN 10088].

I diagrammi di stato a cui ci si può riferire per comprendere la metallurgia degli acciai inossidabili martensitici sono mostrati dalle figure 15 e 16: essi prevedono l'esistenza dei punti critici, ossia la possibilità di avere la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$, analogamente a quanto si verifica sul classico diagramma di stato *Fe-C*.

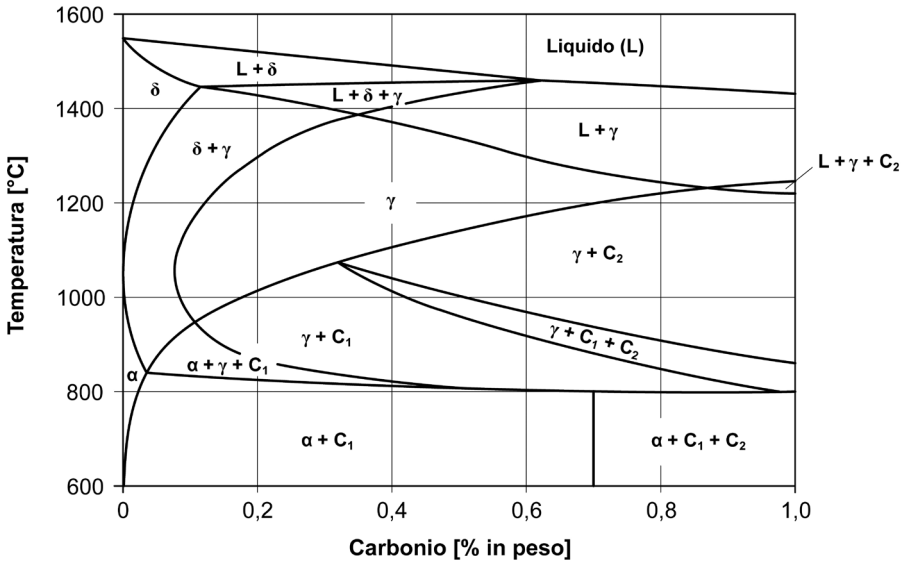


Figura 15 – Sezione binaria *Fe-C* del diagramma ternario *Fe-Cr-C* con *Cr* = 13%; C_1 carburi tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$, C_2 carburi tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ [tratto da Lippold e Kotecki 2005].

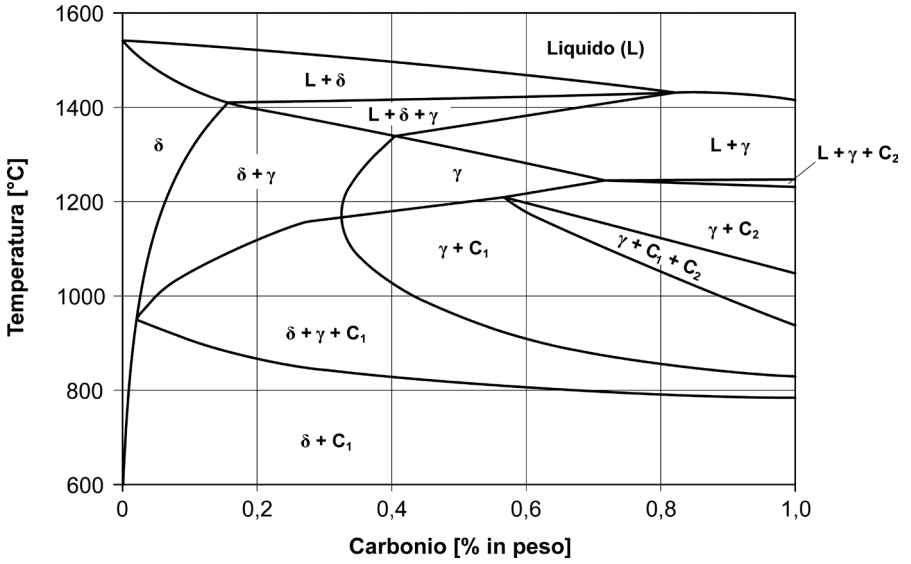


Figura 16 – Sezione binaria *Fe-C* del diagramma ternario *Fe-Cr-C* con *Cr* = 17%; C_1 carburi tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$, C_2 carburi tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ [tratto da Lippold e Kotecki 2005].

Questo è ciò che avviene ad esempio quando il tenore di carbonio è dell'ordine dello 0,3%, come nel caso dell'EN X30Cr13 (simile all'AISI 420) o quando è attorno all'1% come nel caso dell'EN X105CrMo17 (simile all'AISI 440C). Effettuando pertanto il riscaldamento dell'acciaio a temperature superiori ai punti critici, la microstruttura originaria si trasformerà completamente in austenite più carburi, divenendo martensite più carburi per effetto del raffreddamento in olio o in aria.
Si noti come l'aggiunta di carbonio (oppure anche di azoto o di nichel) favorisca l'allargamento del campo d'esistenza della fase γ e permetta di ottenere struttura martensitica dopo tempra, anche per tenori di cromo ben superiori al 13,4%, soglia prevista dal diagramma *Fe-Cr* (figura 5).
Data l'esistenza dei punti critici è quindi possibile tracciare le curve di trasformazione isoterma (T.T.T.) ed anisoterma (C.C.T.) dell'austenite: tali curve sono mostrate in figura 17 per un tipico acciaio inossidabile martensitico. Come già segnalato in precedenza la presenza di carburi stabili, sia ad alta che a bassa temperatura, è spiegabile a causa dell'elevato tenore di carbonio che ne agevola la formazione.
La grande quantità di elementi di lega sposta notevolmente le curve T.T.T. e C.C.T. verso destra e verso il basso favorendo la temprabilità dell'acciaio (gli acciai inossidabili martensitici sono, di fatto, degli acciai autotempranti). Questa caratteristica può indurre però anche la presenza di austenite residua (soprattutto per i tipi ad alto tenore di carbonio) e provocare la formazione di cricche da tempra.

6.2 Trattamenti termici

Prima dell'utilizzo i semilavorati in acciaio inossidabile martensitico devono essere sottoposti a trattamento termico per ottenere una struttura ben lavorabile alle macchine utensili. A questo proposito, come avviene per i tradizionali acciai speciali da costruzione, si potrebbe eseguire una ricottura (ricottura completa o isotermica). In pratica però sugli acciai inossidabili martensitici si effettua una ricottura subcritica, ossia un trattamento termico a temperature dell'ordine di 730°-830°C per alcune ore, seguita da un lento raffreddamento in forno o in aria: si ottiene una struttura perlitica globulare caratterizzata da bassa durezza e da una matrice di fase α con carburi globulari.
Durante l'esecuzione dei trattamenti termici degli acciai inossidabili martensitici si deve sempre porre particolare attenzione ai fenomeni di decarburazione superficiale e a quelli di ossidazione a caldo del cromo, a causa dell'ossigeno presente nell'atmosfera di trattamento. Per ovviare a questo problema si ricorre a trattamenti in forni ad atmosfera controllata di tipo neutro o riducente (atmosfere di azoto o azoto/idrogeno).
Il processo tecnologico che porta all'ottenimento di un componente in acciaio inossidabile martensitico (come ad esempio un albero di trasmissione di potenza per applicazioni nel settore marino), prevede di utilizzare un semilavorato allo stato ricotto su cui vengono eseguite le lavorazioni di sgrossatura alle macchine utensili.

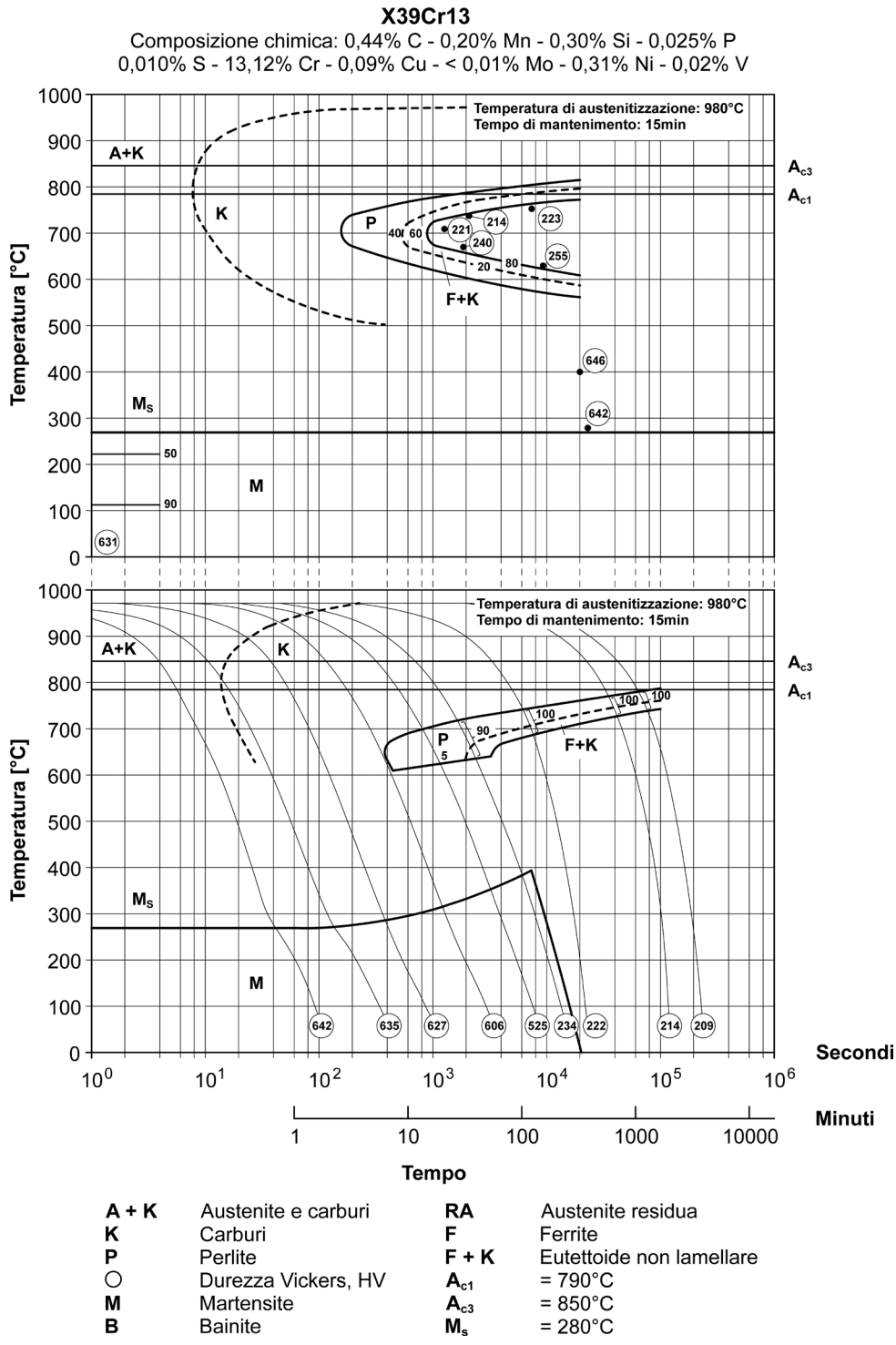


Figura 17 – Curve di trasformazione isoterma (curve T.T.T.) e curve di trasformazione anisoterma (curve C.C.T.) per l'acciaio inossidabile martensitico EN X39Cr13 (simile all'AISI 420) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

Il semilavorato viene poi sottoposto al trattamento di bonifica al fine di ottenere le proprietà meccaniche e le caratteristiche di resistenza alla corrosione, atte a garantire il buon comportamento in esercizio. Da ultimo verranno eseguite le lavorazioni di finitura alle macchine utensili, per assegnare le dimensioni e le tolleranze richieste sul pezzo finito. Uno schema del processo tecnologico di ottenimento di un componente in acciaio inossidabile martensitico è mostrato in figura 18.

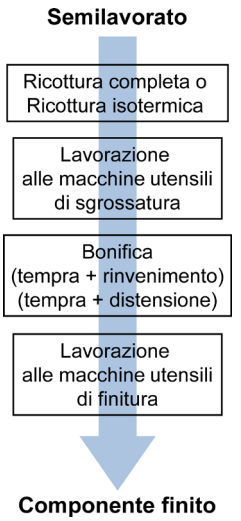


Figura 18 – Processo tecnologico di ottenimento di un componente in acciaio inossidabile martensitico.

In relazione al trattamento termico di bonifica degli acciai inossidabili martensitici sono però doverose alcune importanti precisazioni.

La fase di riscaldamento durante il trattamento di tempra deve essere gestita con cura. Gli acciai inossidabili martensitici, come del resto tutti gli acciai inossidabili, hanno una scarsa conduttività termica: per evitare deformazioni permanenti dei pezzi, o peggio rotture, è opportuno effettuare il riscaldamento in modo controllato (ad esempio un riscaldamento a gradini con un preriscaldamento tra i 550°C e gli 800°C), specialmente in semilavorati di grosse dimensioni e/o con geometrie complesse.

Per quanto riguarda la successiva fase di austenitizzazione si dovrà prevedere una temperatura più elevata di quelle abitualmente impiegate per i comuni acciai da bonifica: gli acciai inossidabili martensitici vengono infatti riscaldati e mantenuti a temperature dell'ordine di 950°-1100°C[14]. Oltre a consentire la formazione dell'austenite tali temperature sono necessarie per favorire la solubilizzazione dei carburi, rendendo disponibile il carbonio in soluzione solida per l'indurimento della

[14] *Al crescere del tenore di carbonio (e di cromo) cresce proporzionalmente la temperatura di austenitizzazione dell'acciaio.*

martensite durante la fase di tempra (figura 19). Esiste una temperatura ottimale di austenitizzazione oltre la quale i fenomeni di ingrossamento del grano divengono prevalenti con un conseguente peggioramento delle caratteristiche resistenziali dell'acciaio (figura 20).

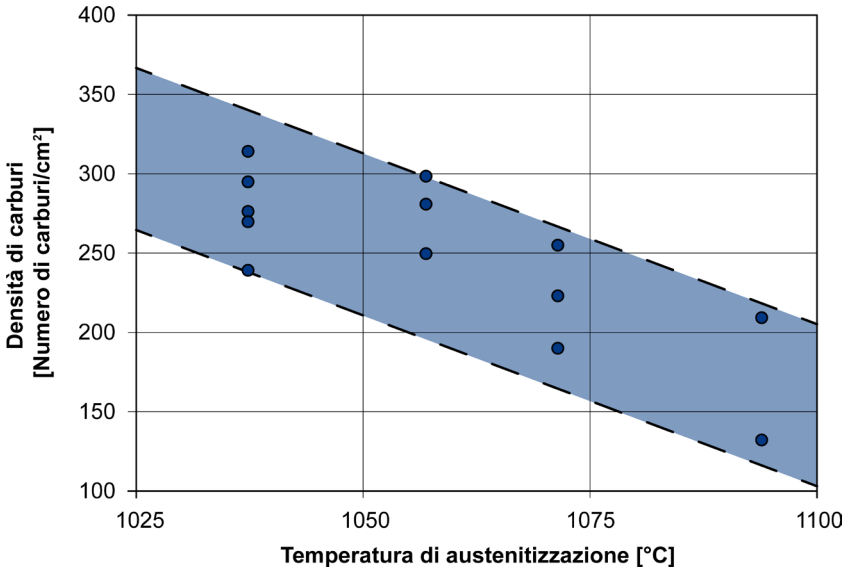


Figura 19 – Effetto della temperatura di austenitizzazione sulla densità di carburi di cromo presenti dopo tempra su un acciaio inossidabile martensitico con 0,65%C-12,8%Cr-0,4%Si-0,65%Mn [tratto da Verhoeven 2007].

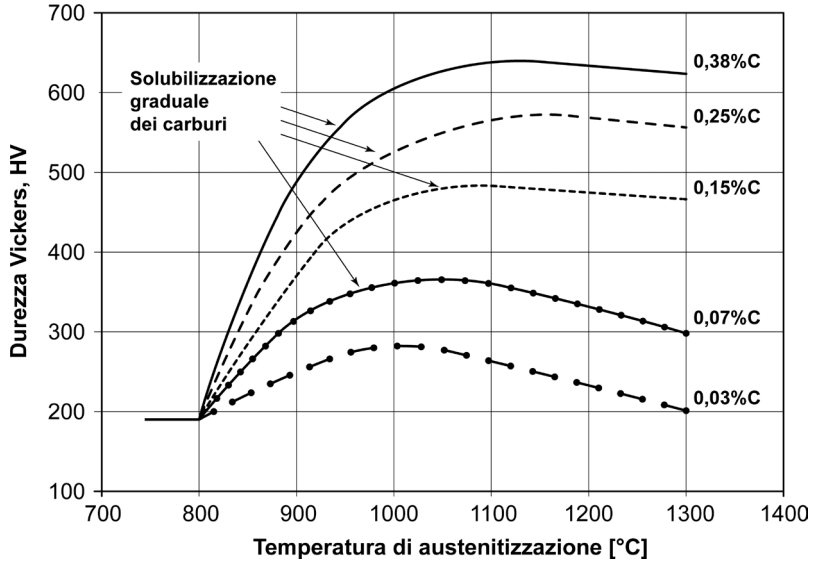


Figura 20 – Effetto della temperatura di austenitizzazione sulla durezza di un acciaio inossidabile martensitico al 13%Cr con tenori crescenti di carbonio (temprato in olio quindi disteso a 200°C) [tratto da Lacombe et al. 1993].

La temperatura di austenitizzazione non deve essere incrementata a piacimento dato che aumenterebbe sia il rischio di ingrossare il grano cristallino, sia la probabilità di ottenere austenite residua a temperatura ambiente, soprattutto in acciai ad alto tenore di carbonio (figura 21).

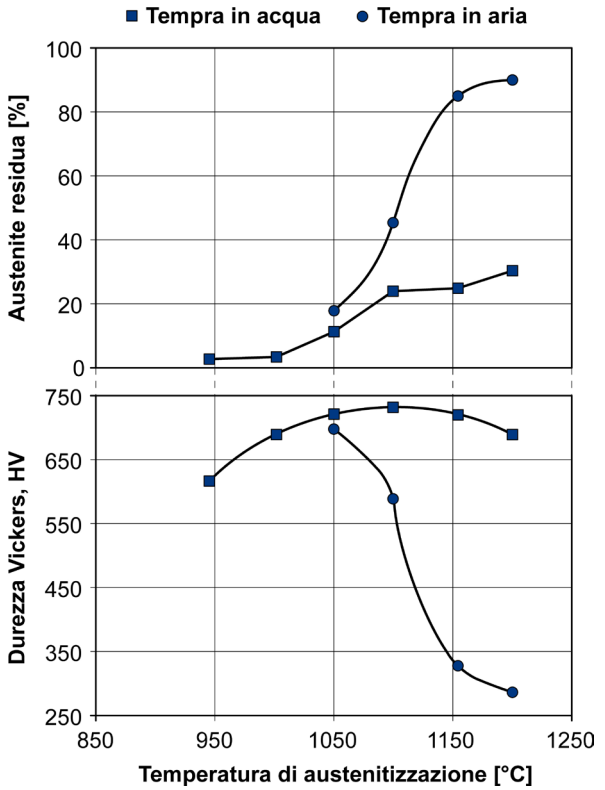


Figura 21 – Effetto della temperatura di austenitizzazione e della modalità di tempra sulla durezza e sulla quantità di austenite residua in un acciaio inossidabile martensitico con 0,4%C-16%Cr-0,9%Mo-0,5%Ni [tratto da Lacombe et al. 1993].

A causa della loro particolare composizione chimica gli acciai inossidabili martensitici si temprano anche per semplice raffreddamento in aria; molto spesso, tuttavia, può essere previsto il raffreddamento in olio (tempra in olio), specie su pezzi di medie-grosse dimensioni, per rendere più omogenea la microstruttura e più uniforme il comportamento meccanico lungo la sezione resistente del componente.
Anche la fase di rinvenimento, sempre necessaria dopo il trattamento di tempra, ha le sue peculiarità.
Il rinvenimento viene eseguito per attenuare la fragilità della martensite di piena tempra e per ridurre le tensioni residue indotte dal trattamento di tempra.
Nel caso degli acciai inossidabili martensitici il rinvenimento viene effettuato o a bassa temperatura (inferiore a 400°C) oppure ad alta temperatura (oltre i 640°C). Grande cura viene posta nell'evitare che il rinvenimento si collochi nell'intervallo critico tra 450°C e 600°C dove si manifestano fenomeni

di infragilimento (una sorta di fragilità da rinvenimento) ed un significativo peggioramento della resistenza alla corrosione (figura 22).

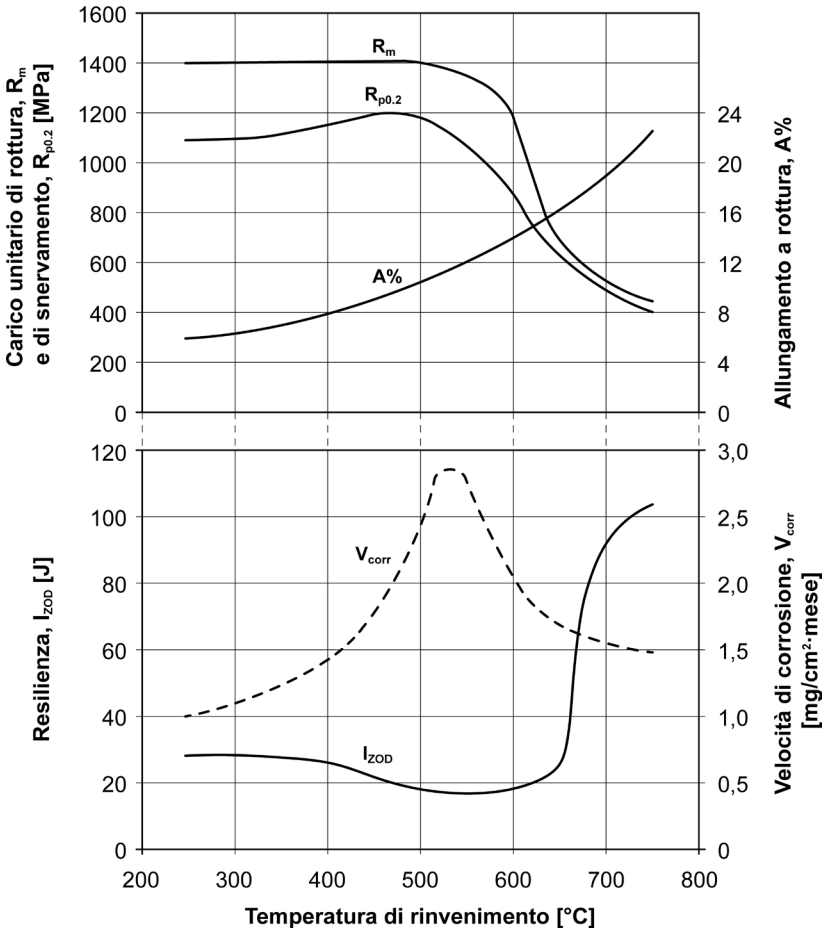


Figura 22 – Effetto della temperatura di rinvenimento sulle caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione di un acciaio inossidabile martensitico tipo EN X20Cr13 (simile all'AISI 420) [tratto da Sedriks 1996].

Rinvenendo gli acciai inossidabili martensitici a temperature inferiori ai 400°C (si parla, in questi casi, di distensione) si ottengono le massime durezze e le più elevate resistenze meccaniche ed alla corrosione. Anche se permane una certa fragilità della struttura martensitica non rinvenuta a fondo, la distensione è la modalità prescritta dalla normativa ed eseguita normalmente a livello industriale su componenti di piccola dimensione. In alternativa si può effettuare il rinvenimento ad una temperatura maggiore di 640°C (fino ad un massimo di 750°C): in questo secondo caso si avrà maggiore resilienza e tenacità a frattura dell'acciaio (rispetto al caso della distensione a temperature inferiori ai 400°C), unitamente però ad una più limitata durezza ed una minore resistenza alla corrosione. Una sintesi delle modalità di trattamento termico per alcuni tra i più comuni acciai inossidabili martensitici è mostrata in tabella 3.

Designazione EN	Ricottura Ricottura subcritica	Raffreddamento	Austenitizzazione	Tempra	Rinvenimento Distensione	Corrispondenza approssimata AISI
X12Cr13 (1.4006)	820°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	930°-1010°C	olio, aria	600°-750°C 150°-400°C	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	820°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	930°-1010°C	olio, aria	600°-750°C 150°-400°C	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	840°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	950°-1050°C	olio, aria	600°-750°C 150°-400°C	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	840°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	840°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	840°-900°C 730°-790°C	forno aria calma	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	840°-900°C 680°-790°C	forno aria calma	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C 150°-400°C	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	840°-900°C 730°-770°C	forno aria calma	1010°-1070°C	olio, aria	150°-400°C	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	formatura a caldo**	aria	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	formatura a caldo**	aria	950°-1050°C	olio, aria	600°-700°C	---

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 420B).
(**) Questi acciai vengono raffreddati in aria dopo deformazione plastica a caldo e possono essere usati tal quali o allo stato temprato e rinvenuto.

Tabella 3 – Caratteristiche indicative del trattamento termico di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile martensitico.

6.3 Proprietà fisiche e meccaniche

Gli acciai inossidabili martensitici hanno caratteristiche fisiche molto simili a quelle dei comuni acciai da bonifica, condividendo con questi ultimi la medesima microstruttura di martensite rinvenuta (tabella 4). Le loro proprietà meccaniche dipendono dal trattamento termico effettuato. Mentre allo stato ricotto si ottengono valori di durezza dell'ordine di 160-250HB, allo stato bonificato la maggior parte degli acciai inossidabili martensitici ha una resistenza unitaria a trazione, R_m , che oscilla tra i 700MPa e i 1700MPa a seconda della composizione chimica e delle condizioni di rinvenimento; il limite di fatica in aria si attesta a valori dell'ordine di $0{,}45 \cdot R_m$.

In tabella 5 sono indicate le caratteristiche meccaniche ottenibili per ciascuna tipologia di acciaio inossidabile martensitico in funzione del differente trattamento effettuato.

Anche la resistenza alla frattura fragile è fortemente dipendente dalla composizione chimica e dalle condizioni di trattamento termico dell'acciaio. Al crescere del tenore di carbonio, di fosforo e della dimensione media del grano cristallino (cioè al crescere della temperatura di austenitizzazione), la resilienza dell'acciaio peggiora, così come aumenta la temperatura di transizione tenace-fragile.

La figura 23 mostra l'andamento delle curve di transizione per alcuni acciai inossidabili martensitici di uso comune: si osserva un comportamento del tutto simile a quello degli acciai speciali da bonifica di normale impiego industriale.

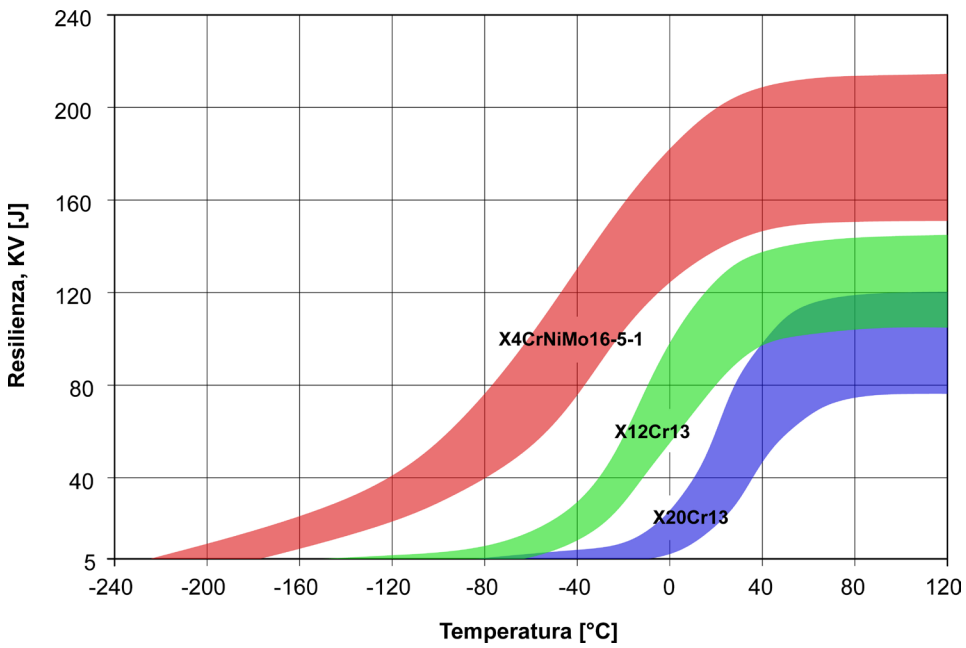


Figura 23 – Curve di transizione per alcuni dei più comuni acciai inossidabili martensitici dopo tempra e rinvenimento a 650°C.

Designazione EN	Massa volumica [kg/dm^3]	Calore specifico a 20°C [J·kg^{-1}·K^{-1}]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm^2·m^{-1}]	Conduttività termica [W·m^{-1}·K^{-1}]	Dilatazione termica lineare media [10^{-6}·K^{-1}]		Modulo elastico [GPa]		Corrispondenza approssimata AISI
					tra 20°C e 100°C	tra 20°C e 200°C	a 20°C	a 200°C	
X12Cr13 (1.4006)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	7,7	460	0,65	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	7,7	460	0,55	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	7,7	460	0,55	30	10,5	---	215	205	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	7,7	430	0,70	25	10,0	10,5	215	205	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	7,7	460	0,80	15	10,4	10,8	215	205	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	7,7	430	0,60	25	10,5	10,9	200	185	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	7,7	430	0,80	15	10,3	10,8	200	185	---

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 420B).

Tabella 4 – Caratteristiche fisiche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile martensitico [tratto da EN 10088].

Designazione EN	Stato metallurgico	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Durezza	Corrispondenza approssimata AISI
X12Cr13 (1.4006) X12CrS13 (1.4005) (#)	A	300-400	500-600	18-28	160-200HB	AISI 410 AISI 416
	A + CD (**)	450-900	650-1000	12-18	---	
	Q T 200°C	1000-1250	1350-1500	11-16	42-46HRC	
	Q T 350°C	950-1150	1250-1400	11-17	40-44HRC	
	Q T 650°C	550-700	650-850	18-24	16-24HRC	
X20Cr13 (1.4021) X17CrNi16-2 (1.4057)	A	350-450	550-700	16-26	220-260HB	AISI 420 (420A) (*) AISI 431
	A + CD (**)	500-900	700-1100	12-18	---	
	Q T 200°C	1050-1300	1350-1550	11-16	42-46HRC	
	Q T 350°C	1000-1200	1250-1450	11-17	40-44HRC	
	Q T 650°C	600-800	750-950	16-20	21-25HRC	
X30Cr13 (1.4028) X39Cr13 (1.4031) X29CrS13 (1.4029) (#)	A	350-450	550-700	14-24	180-220HB	AISI 420 (420B) (*) AISI 420 (420C) (*) AISI 420F
	A + CD (**)	600-1000	700-1200	10-16	---	
	Q T 200°C	1250-1400	1550-1750	10-15	48-52HRC	
	Q T 350°C	1200-1350	1450-1650	10-16	45-49HRC	
	Q T 650°C	650-900	800-1050	14-18	22-28HRC	
X105CrMo17 (1.4125)	A	400-550	650-800	12-20	230-270HB	AISI 440C
	A + CD (**)	600-900	750-1100	8-14	---	
	Q T 200°C	1650-1900	1900-2100	4-8	56-60HRC	
	Q T 350°C	1600-1750	1750-1900	4-8	54-58HRC	
X3CrNiMo13-4 (1.4313) X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	Formato a caldo Q T 650°C	550-750 650-850	650-900 750-1000	18-24 16-22	16-24HRC 24-32HRC	---

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 420B).
A: ricotto (Annealed).
A + CD: ricotto (Annealed) e trafilato (Cold Drawn).
Q T: temprato (Quenched) e rinvenuto (Tempered) alla temperatura indicata.
(**) I valori delle caratteristiche meccaniche nella condizione A + CD sono molto variabili poiché dipendono dalle condizioni di incrudimento.
(#) I tipi allo zolfo presentano un allungamento a rottura leggermente inferiore a quelli equivalenti senza zolfo.

Tabella 5 – Caratteristiche meccaniche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile martensitico.

6.4 Tipi ed applicazioni

I semilavorati in acciaio inossidabile martensitico presenti sul mercato sono allo stato ricotto o pre-bonificato, prevalentemente in forma di prodotti lunghi (barre e tondi); solo per alcune tipologie vengono realizzati semilavorati piani (nastri e lamiere), specialmente per il settore delle lame da taglio.

Gli acciai inossidabili martensitici più comunemente impiegati in ambito industriale sono l'EN X30Cr13 (simile all'AISI420[15]) e l'EN X12Cr13 (simile all'AISI 410): tra i due, il primo garantisce maggiore durezza avendo un tenore di carbonio più elevato mentre il secondo è invece caratterizzato da una maggiore tenacità. Questi due acciai vengono impiegati dove è richiesta elevata resistenza meccanica e all'usura. La resistenza alla corrosione è buona, specialmente in ambienti rurali, in acque dolci non contaminate da cloruri, a contatto con sostanze alimentari o con acidi deboli (come ad esempio gli acidi organici), con i prodotti petroliferi (grezzi ed intermedi) e con soluzioni ossidanti (cromati, permanganati, ecc.).

Vengono molto utilizzati per la produzione di coltelleria da tavola, lame da taglio industriali, strumenti chirurgici, rasoi, forbici, calibri, canne per mitragliatrici, dischi freno per motoveicoli; si segnalano anche impieghi nel settore degli stampi per materie plastiche e delle molle.

Un altro specifico impiego di questi acciai è legato alla fabbricazione di alberi di trasmissione di potenza in ambienti blandamente aggressivi, palette di turbina a vapore o palette di compressore, bielle, bussole di pompe e compressori, filtri, rubinetterie, viterie, manigliame, monete e medaglie.

Il tipo EN X29CrS13 (simile all'AISI420F) e il tipo EN X12CrS13 (simile all'AISI 416) sono analoghi ai due acciai precedentemente descritti (EN X30Cr13 ed EN X12Cr13) ma con lavorabilità migliorata a causa della presenza di tenori significativi di zolfo (attorno allo 0,2%). Di conseguenza la tenacità sarà limitata e, soprattutto la saldabilità risulterà difficoltosa. La resistenza alla corrosione, inoltre, è leggermente inferiore a quella dei medesimi acciai senza zolfo.

Il tipo EN X17CrNi16-2 (simile all'AISI 431[16]) è un acciaio molto più resistente alla corrosione rispetto a quelli descritti in precedenza a causa del maggiore tenore di cromo in lega; esso inoltre possiede anche una superiore tenacità a motivo della presenza di nichel (assente nei tipi EN X30Cr13 ed EN X12Cr13).

L'acciaio EN X17CrNi16-2 viene impiegato, in particolare, per alberi di motori marini, alberi portaelica, parti di pompe, alberi di macchine idrauliche, valvolame, palette di turbina e componenti resistenti all'usura in impianti petroliferi di reforming.

---

[15] È prassi distinguere l'acciaio AISI 420 in tre sottogruppi a basso, medio ed elevato tenore di carbonio. Il tipo 420A con tenore di carbonio medio pari a 0,2%, il tipo 420B con tenore di carbonio medio pari a 0,3% e il tipo 420C con tenore di carbonio medio pari a 0,4%: al crescere del tenore di carbonio aumenterà proporzionalmente la durezza e, nel contempo, la sensibilità alla formazione di carburi (si noti che 420A, 420B e 420C sono sigle usate abitualmente anche se non compaiono nel manuale AISI).

[16] Di fatto la normativa AISI prevede due acciai inossidabili martensitici contenenti tenori di nichel compresi tra 1,25% e 2,5%: l'AISI 414 e l'AISI 431. L'AISI 414 prevede un tenore di carbonio dell'ordine di 0,15% mentre per l'AISI 431 esso si aggira attorno a 0,20%. Nel caso della EN 10088 l'EN X17CrNi16-2 prevede un tenore di carbonio compreso tra 0,12% e 0,22%.

Segnaliamo poi il tipo EN X105CrMo17 (simile all'AISI 440C[17]) che grazie al tenore rilevante di cromo e carbonio, possiede buona resistenza alla corrosione (confrontabile a quella del tipo EN X12Cr13) ed ha, dopo bonifica, eccellente durezza e resistenza all'usura; la tenacità a frattura è invece piuttosto bassa.
Viene utilizzato per parti resistenti all'usura ed all'ossidazione o all'usura ed alla corrosione, come ad esempio per la realizzazione di catene operanti ad alta temperatura, cuscinetti a sfere speciali e strumenti chirurgici per particolari impieghi.
Da ultimo i tipi EN X3CrNiMo13-4 ed EN X4CrNiMo16-5-1, denominati anche "super-martensitici", che rappresentano due esempi di acciai inossidabili martensitici a basso tenore di carbonio con nichel e molibdeno: tali materiali, al termine del processo di fabbricazione (ad esempio a valle della laminazione a caldo), hanno buona resistenza meccanica ed elevata tenacità, anche senza effettuare il trattamento termico.
I prodotti tubolari realizzati con questi acciai vengono utilizzati nel settore chimico e petrolchimico come vettori di fluidi o come elementi strutturali o, anche, per la costruzione di scambiatori di calore: essi possiedono ottima resistenza in ambienti ricchi di H_2S e CO_2, dove possono essere utilizzati senza l'impiego di inibitori di corrosione.

[17] La normativa AISI prevede un tipo a basso carbonio (AISI 440A con C = 0,60-0,75%), a medio carbonio (AISI 440B con C = 0,75-0,95%) e ad alto tenore di carbonio (AISI 440C con C = 0,95-1,20%).



7. ACCIAI INOSSIDABILI FERRITICI

7.1 Metallurgia

Qualora la presenza di cromo in lega raggiunga livelli dell'ordine del 17% (o anche maggiori) e, contemporaneamente, venga ridotta al minimo la presenza di carbonio (tenori inferiori allo 0,1%), l'effetto ferritizzante del cromo non è più controbilanciato dall'azione austenitizzante del carbonio e, come prevede il diagramma di Schaeffler, l'acciaio inossidabile assume struttura ferritica a temperatura ambiente: questo è esattamente ciò che avviene nell'acciaio EN X6Cr17 (simile all'AISI 430), capostipite degli acciai inossidabili ferritici. Questa tipologia di acciai inossidabili può essere suddivisa in tre famiglie in funzione del tenore di cromo. In figura 24 è schematizzata la logica "metallurgica" che ha portato alla creazione dei principali acciai inossidabili ferritici presenti sul mercato a partire dall'EN X6Cr17. In tabella 6 è invece riportata la loro composizione chimica e la relativa designazione secondo la norma EN 10088.

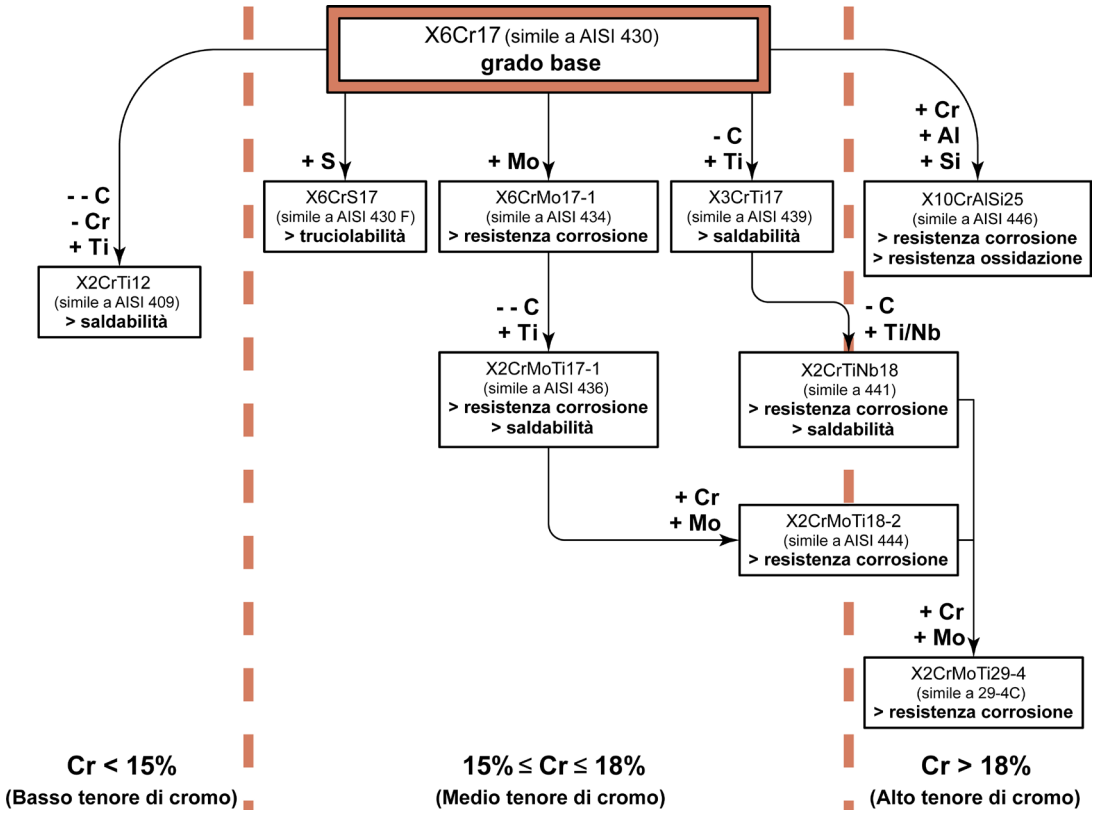


Figura 24 – Schema dei principali tipi di acciai inossidabili ferritici a partire dall'EN X6Cr17 (simile all'AISI 430), capostipite di questa famiglia.

Designazione EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	Altri	Corrispondenza approssimata AISI
X2CrTi12 (1.4512)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	10,5-12,5	---	1	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	---	---	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	≤ 0,08	≤ 1,50	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,35	16,0-18,0	0,20-0,60	---	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	≤ 0,05	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	---	2	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	0,90-1,40	---	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.44513)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	0,80-1,40	3	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	17,0-20,0	1,80-2,50	4	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	17,5-18,5	---	5	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	≤ 0,12	0,70-1,40	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	23,0-26,0	---	6	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,030	≤ 0,010	28,0-30,0	3,50-4,20	7	29-4C (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 441).
1: %Ti = [6 x (C + N)] - 0,65.
2: %Ti = [4 x (C + N)+0,15] - 0,80.
3: 0,30 ≤ %Ti ≤ 0,60; %N ≤ 0,020.
4: %Ti = [4 x (C + N)+0,15] - 0,80; %N ≤ 0,030.
5: 0,10 ≤ %Ti ≤ 0,60; [3 x C +0,30] ≤ %Nb ≤ 1,00.
6: 1,20 ≤ %Al ≤ 1,70; 1,20 ≤ %Si ≤ 1,70.
7: %Ti = [4 x (C + N)+0,15] - 0,80; %N ≤ 0,045.

Tabella 6 – Composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile ferritico [tratto da EN 10088].

La prima famiglia ha un tenore di cromo oscillante tra il 15,5% e il 18% ed è la più numerosa quanto a tipologie di leghe presenti sul mercato.
Esistono anche altre due famiglie, l'una caratterizzata da tenori di cromo compresi tra l'11,5% e il 14,5% (acciai inossidabili ferritici a basso tenore di cromo) e l'altra avente un contenuto maggiore del 18% (detti anche acciai inossidabili "super-ferritici").
In tutte le famiglie possono essere presenti anche altri elementi di lega: tra questi l'alluminio e il silicio che stabilizzano la struttura ferritica e migliorano la resistenza all'ossidazione a caldo, il molibdeno, che aumenta la resistenza alla corrosione, il titanio e il niobio, che impediscono la precipitazione dei carburi di cromo.
Per un'idea più completa della struttura di un generico acciaio inossidabile ferritico con alto tenore di cromo e bassissimo contenuto di carbonio è necessario considerare il diagramma di stato di riferimento. Si osservi, a questo proposito, come si modifica l'originario diagramma *Fe-Cr* (figura 5) a causa della presenza di un quantitativo di carbonio dell'ordine dello 0,05% (figura 25).

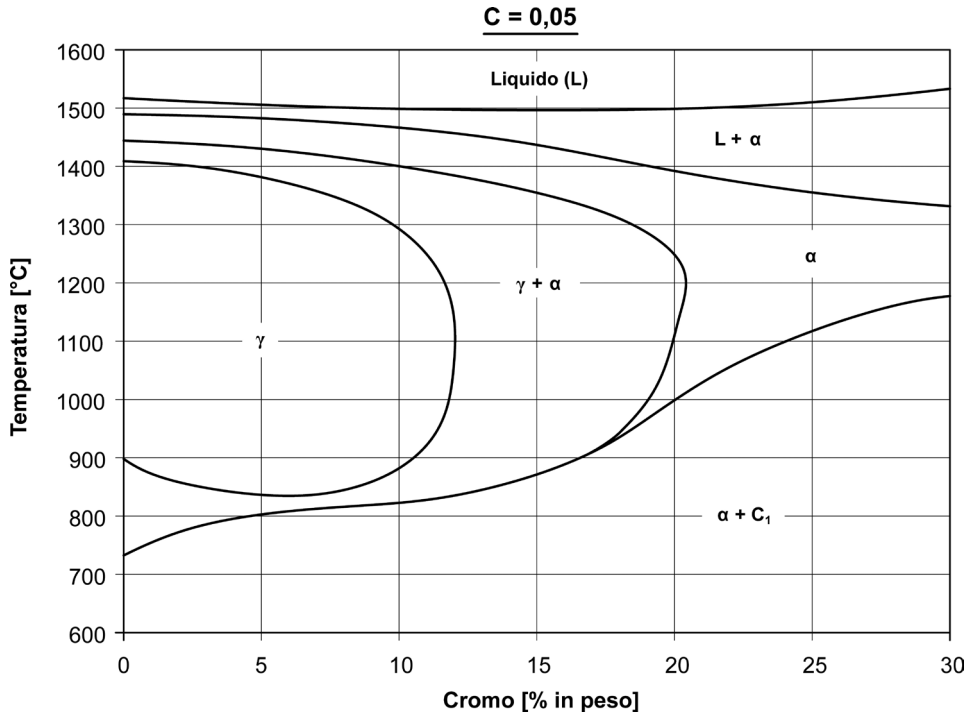


Figura 25 – Sezione binaria *Fe-Cr* del diagramma ternario *Fe-Cr-C* per un acciaio contenente lo 0,05% di carbonio; C_1 carburi tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [tratto da McGuire 2008].

Per l'acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 si osserva un'iniziale solidificazione in fase α seguita da una trasformazione di tipo bifasico $\gamma+\alpha$; successivamente, da 900°-950°C fino alla temperatura

ambiente[18], l'acciaio ritorna nuovamente ad essere monofasico α con struttura costituita da grani di ferrite. Se quindi si provasse a temprare l'acciaio, riscaldandolo attorno a 800°C e poi raffreddandolo in acqua, non si otterrebbe alcuna modificazione strutturale e non si avrebbe nessun incremento di resistenza. Nell'intervallo di temperatura 20°-900°C sono infatti assenti i punti critici che permettono la trasformazione austenite $\rightarrow$ martensite e, perciò, non sarà possibile effettuare il trattamento termico di tempra che permette di incrementare le caratteristiche tensili dell'acciaio (come invece avviene nel caso degli acciai inossidabili martensitici).

Al di sopra di 900°-950°C è presente un campo bifasico di ferrite e austenite[19]: questa è una caratteristica tipica degli acciai inossidabili ferritici non stabilizzati al 16-17% di cromo.

Da un lato la presenza di piccole percentuali di austenite ad alta temperatura è positiva poiché così si riesce ad evitare un eccessivo ingrossamento del grano cristallino durante i trattamenti termici di ricottura.

Per contro, però, l'esistenza di austenite ad alta temperatura va tenuta in debita considerazione a causa di un altro problema: se si effettuasse un rapido raffreddamento, come capita ad esempio in saldatura, l'austenite potrebbe trasformarsi in martensite causando problemi di fragilità di tipo intergranulare nell'acciaio.

Quando invece l'acciaio inossidabile contiene elementi stabilizzanti, quali titanio e niobio, e/o un elevato tenore di cromo (maggiore del 18%) o molibdeno (1-2%), la sua microstruttura risulta completamente ferritica dalla temperatura di fusione fino a quella ambiente. La saldabilità di questi acciai è perciò notevolmente migliorata rispetto a quelli non stabilizzati.

Un ulteriore problema metallurgico tipico degli acciai inossidabili, a cui anche i ferritici non fanno eccezione, è legato alla precipitazione di carburi di cromo tipo $Cr_{23}C_6$ che può provocare fenomeni di corrosione intergranulare. La precipitazione dei carburi negli acciai inossidabili ferritici è un fenomeno praticamente ineliminabile dato che la solubilità del carbonio nel reticolo cubico a corpo centrato è molto limitata.

D'altra parte, a causa dell'elevata diffusività del cromo nella fase α, i gradienti di cromo in prossimità del bordo grano ferritico sono molto meno pronunciati rispetto agli acciai inossidabili austenitici (si riconsideri a questo proposito la figura 10, in particolare il caso "a"). I problemi di corrosione intergranulare per effetto della precipitazione dei carburi a bordo grano, saranno perciò meno accentuati negli acciai inossidabili ferritici rispetto a quelli austenitici.

Per annullare il problema dei carburi di cromo è spesso necessario intervenire in fase di elaborazione dell'acciaio allo stato liquido: vengono perciò aggiunti elementi stabilizzanti, quali titanio e niobio, e si cerca di ridurre quanto più possibile il tenore di carbonio.

---

[18] La temperatura a cui avviene la transizione dalla struttura bifasica $\gamma+\alpha$ alla struttura monofasica α dipende dal contenuto di cromo della lega. Il valore indicato di 900°-950°C è rappresentativo per un acciaio con tenori di cromo dell'ordine del 17%, se fosse maggiore o minore anche la temperatura aumenterebbe o diminuirebbe proporzionalmente.

[19] L'austenite presente ad alta temperatura negli acciai inossidabili ferritici non stabilizzati si attesta al massimo attorno al 20%.

Inoltre è sempre opportuno effettuare sui semilavorati un trattamento termico di ricottura completa prima di porli sul mercato.
Gli acciai inossidabili ferritici presentano due ulteriori problemi legati ai fenomeni di degrado indotti dalla temperatura: la formazione della fase σ e l'infragilimento a 475°C.
La formazione di fase σ (fase *Fe-Cr*) causa effetti deleteri in termini di resistenza alla corrosione e tenacità ma è da tenere in considerazione esclusivamente per acciai molto ricchi in cromo e molibdeno (super-ferritici). In tali acciai la presenza di molibdeno favorisce anche la formazione di altre fasi dannose, quali la fase χ e la fase di *Laves* (in entrambi i casi si tratta di fasi *Fe-Cr-Mo*) .
Per eliminare le eventuali fasi secondarie presenti (σ, χ , *Laves*) è necessario riscaldare l'acciaio a temperature dell'ordine di 1050°C, effettuando un rapido raffreddamento in acqua. In questo modo è possibile solubilizzare i composti impedendo che si creino nuovamente durante il raffreddamento.
Un tipico esempio dei diagrammi che descrivono la formazione dei carburi e delle fasi secondarie al variare della temperatura e del tempo di esposizione della lega ferro-cromo è mostrato in figura 26.

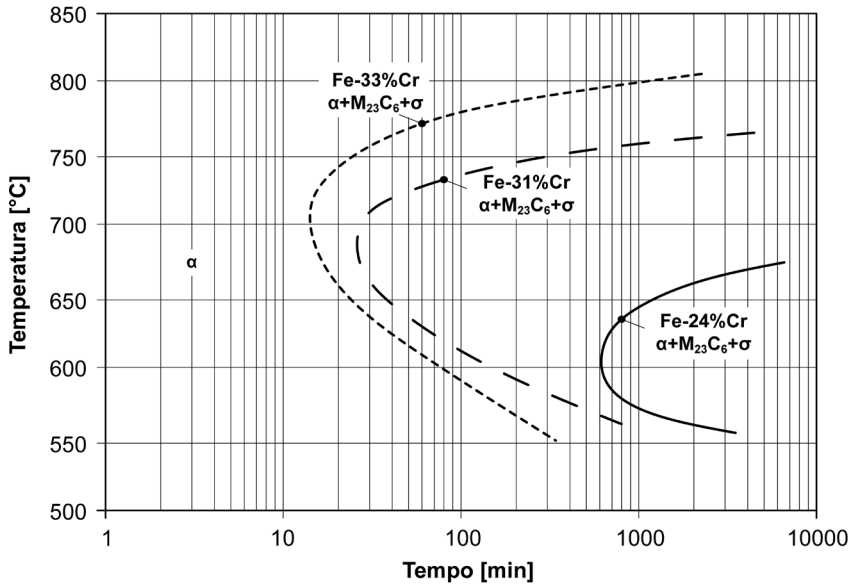


Figura 26 – Diagramma tempo-temperatura rappresentativo della formazione di carburi di cromo e fase σ in differenti leghe *Fe-Cr* [tratto da Vander Voort 1991].

L'infragilimento a 475°C è un problema più rilevante rispetto alla fase σ dato che interessa un gruppo più ampio di acciai inossidabili ferritici, rimanendo esclusi soltanto quelli con un tenore di cromo molto basso (*Cr* < 14%). Anche in questo caso, per descrivere il fenomeno, sono disponibili diagrammi tempo-temperatura come quello mostrato in figura 27 o grafici che mostrano la diminuzione della resilienza in funzione della temperatura di infragilimento al variare del tempo di esposizione (figura 28).

L'effetto deleterio dell'infragilimento a 475°C viene annullato eseguendo una ricottura a temperature di 550°-600°C per tempi tali da non indurre la formazione di carburi/fase σ; il successivo raffreddamento viene effettuato in aria o in acqua.

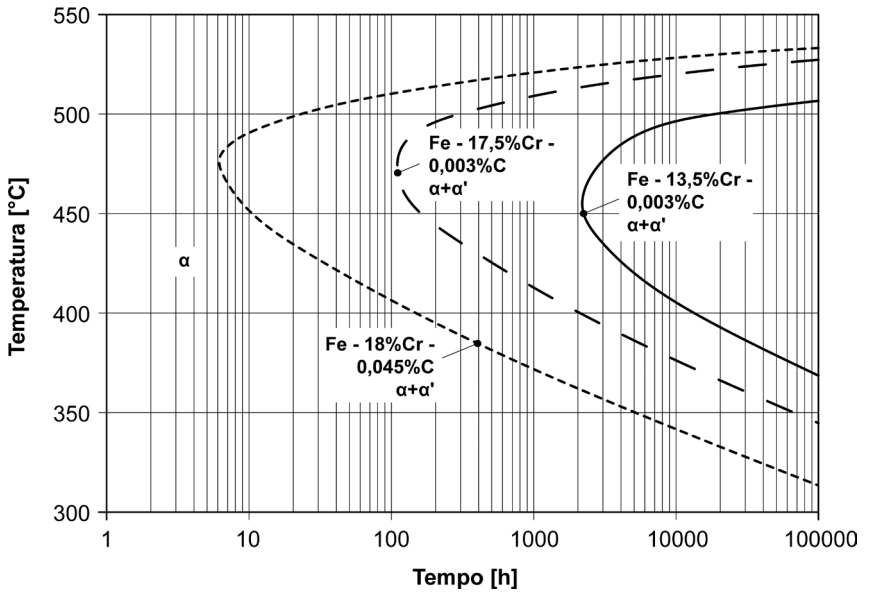


Figura 27 – Diagramma tempo-temperatura rappresentativo dell'infragilimento a 475°C (decomposizione spinodale della ferrite) per differenti leghe *Fe-Cr* [tratto da Grobner 1973].

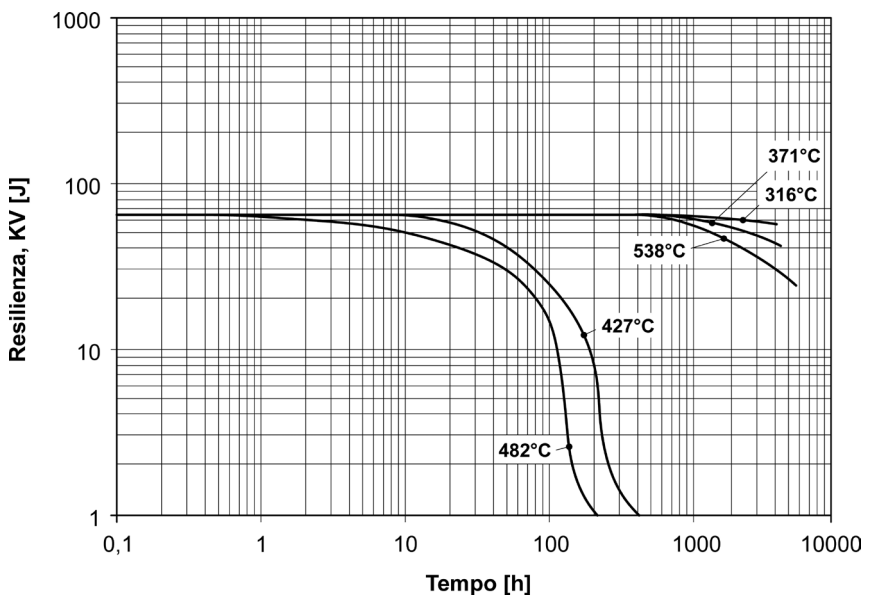


Figura 28 – Andamento della resilienza in acciai inossidabili ferritici al 18% di cromo invecchiati a 316°C, 371°C, 427°C, 482°C e 538°C per tempi via via crescenti [tratto da Grobner 1973].

7.2 Trattamenti termici

L'unico trattamento termico possibile per gli acciai inossidabili ferritici è la ricottura completa comunemente detta ricottura: la sua funzione è quella di ottimizzare la resistenza alla corrosione dell'acciaio, favorendo un'uniforme diffusione del cromo nella struttura cristallina[20].

La ricottura degli acciai inossidabili ferritici viene eseguita a differenti temperature in relazione alla composizione chimica dell'acciaio trattato. Grande cura deve essere posta nella scelta della temperatura e del tempo di mantenimento poiché questa famiglia di materiali è molto sensibile al fenomeno di ingrossamento del grano cristallino. In tabella 7 è indicata la modalità di trattamento termico da adottare per le più comuni tipologie di acciaio inossidabile ferritico.

Il raffreddamento dopo ricottura viene sempre eseguito in aria per i semilavorati piani di spessore sottile o per i semilavorati lunghi di piccolo diametro; in acqua per i componenti di sezione maggiore; il raffreddamento in acqua è invece sempre obbligatorio per le composizioni più ricche in cromo, onde evitare il fenomeno dell'infragilimento a 475°C.

La ricottura degli acciai inossidabili ferritici ha anche un'altra importante caratteristica. Qualora il materiale fosse allo stato incrudito, il trattamento termico consentirebbe di ricristallizzare la microstruttura, ossia di formare nuovi grani cristallini a partire da quelli originari allungati nel senso della deformazione plastica a freddo. I nuovi grani sono più fini rispetto a quelli del semilavorato deformato a caldo. Per quanto descritto si è soliti parlare anche di ricottura di ricristallizzazione (figura 29).

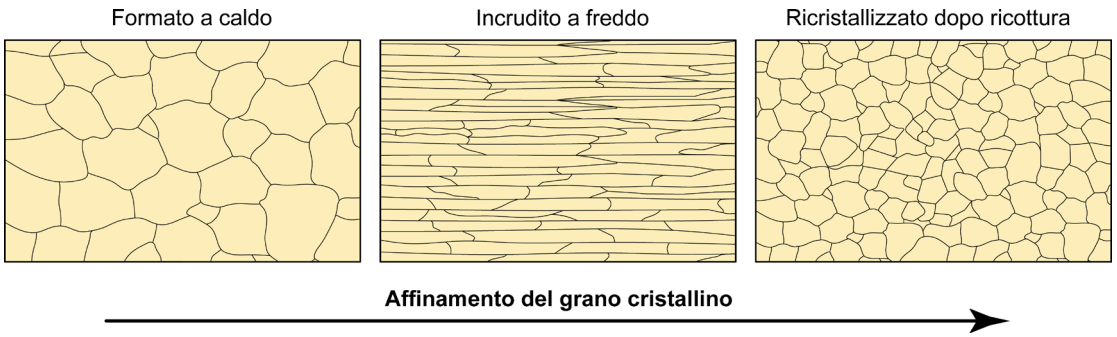


Figura 29 – Effetto della ricottura di ricristallizzazione sugli acciai inossidabili ferritici.

Da ultimo si segnala che i semilavorati da sottoporre a trattamento termico devono essere accuratamente puliti da oli, grassi o residui carboniosi: in caso contrario si potrebbero verificare fenomeni di carburazione superficiale, assai comuni in acciai tipicamente poveri di carbonio.

[20] Le temperature di ricottura degli acciai inossidabili ferritici non sono tali da permettere la solubilizzazione dei carburi di cromo eventualmente presenti. La ricottura è comunque eseguita poiché favorisce la diffusione del cromo nella matrice metallica: pertanto il tenore di cromo risulta ripristinato a livelli superiori alla soglia di passivazione, anche in prossimità dei carburi, evitando i problemi di corrosione intergranulare.

Designazione EN	Ricottura	Raffreddamento	Corrispondenza approssimata AISI
X2CrTi12 (1.4512)	770°-850°C	aria, acqua	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	770°-850°C	aria, acqua	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	770°-850°C	aria, acqua	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	770°-850°C	aria, acqua	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	770°-850°C	aria, acqua	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	800°-880°C	aria, acqua	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	800°-880°C	aria, acqua	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	850°-930°C	aria, acqua	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	800°-880°C	aria, acqua	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	900°-1000°C	aria, acqua	29-4C (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 441).

Tabella 7 – Caratteristiche indicative del trattamento termico di ricottura di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile ferritico.

7.3 Proprietà fisiche e meccaniche

Le caratteristiche fisiche di alcuni tra i più comuni acciai inossidabili ferritici sono mostrate in tabella 8. Una loro importante proprietà è il comportamento magneticamente dolce che può essere esaltato tramite il trattamento termico di ricottura effettuato per periodi di mantenimento prolungati (figura 30). Gli acciai inossidabili ferritici sono normalmente dotati di elevata permeabilità magnetica che gli consente di essere magnetizzati e smagnetizzati rapidamente tramite l'azione di campi elettrici.

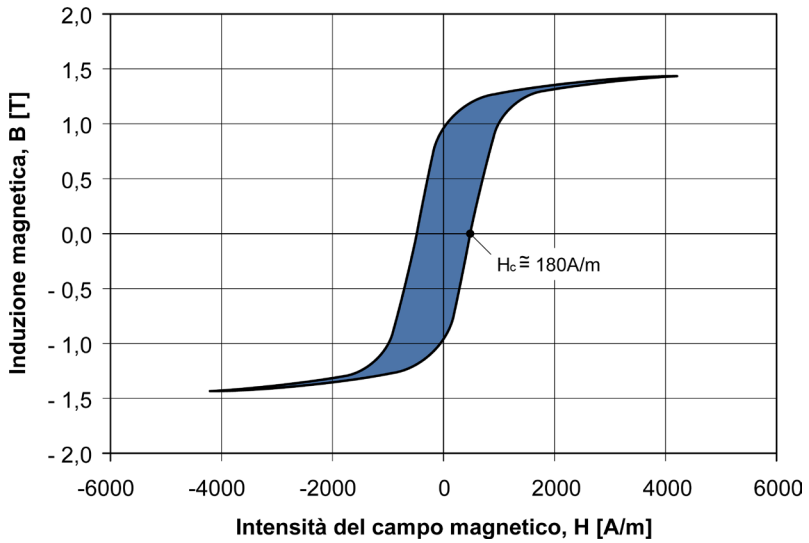


Figura 30 – Curva di isteresi fino a 4200A/m di un acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 (simile all'AISI 430) dopo ricottura completa [tratto da Oxley et al. 2009]

La resistenza meccanica degli acciai inossidabili ferritici non è particolarmente rilevante dato che sono costituiti da grani omogenei di ferrite e vengono posti in esercizio allo stato ricotto. Il valore del carico unitario di rottura, R_m , oscilla tra i 450MPa e i 600MPa, in funzione della composizione chimica, con una durezza dell'ordine di 150-220HB.

In tabella 9 sono indicate le caratteristiche meccaniche tipiche per alcune tipologie. Gli acciai inossidabili ferritici non possono essere induriti mediante trattamento termico di tempra: l'unico modo per incrementare la loro resistenza meccanica è attraverso processi di deformazione plastica a freddo, come la trafilatura o la laminazione a freddo, che provocano l'incrudimento dell'acciaio. In questi casi il valore del carico unitario di rottura può arrivare fino a 900-1000MPa (figura 31).

La resilienza degli acciai inossidabili ferritici è molto variabile e non è facile fornire un dato di riferimento: in generale si può affermare che la temperatura di transizione aumenti (e quindi il comportamento peggiori) al crescere del tenore di cromo (figura 32).

Designazione EN	Massa volumica [kg/dm^3]	Calore specifico a 20°C [J·kg^{-1}·K^{-1}]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm^2·m^{-1}]	Conduttività termica [W·m^{-1}·K^{-1}]	Dilatazione termica lineare media [10^{-6}·K^{-1}]		Modulo elastico [GPa]		Corrispondenza approssimata AISI
					tra 20°C e 100°C	tra 20°C e 200°C	a 20°C	a 200°C	
X2CrTi12 (1.4512)	7,7	460	0,60	25	10,5	11,0	220	210	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	7,7	430	0,80	23	10,4	10,8	220	210	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	7,7	460	0,60	26	10,0	10,0	220	210	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	7,7	500	1,10	17	---	10,5	220	210	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	7,7	440	0,67	17	11,5	---	220	210	29-4C (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 441).

Tabella 8 – Caratteristiche fisiche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile ferritico [tratto da EN 10088].

Designazione EN	Stato metallurgico	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Durezza [HB]	Corrispondenza approssimata AISI
X2CrTi12 (1.4512)	A	250-350	400-500	27-32	140-180	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	A A + CD (**)	300-400 550-850	450-550 650-950	25-30 5-18	150-200 ---	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	A A + CD (**)	250-350 400-700	450-550 600-850	20-25 5-15	150-200 ---	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	A A + CD (**)	250-350 500-800	450-550 600-900	25-30 5-20	150-200 ---	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	A	300-400	480-580	22-28	150-200	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	A	250-350	420-520	25-30	140-180	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	A	350-450	480-580	25-30	160-220	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	A	250-350	450-550	20-25	150-200	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	A	350-450	550-650	12-18	170-230	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	A	450-550	560-660	22-27	150-200	29-4C (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 441).
A: ricotto (Annealed).
A + CD: ricotto (Annealed) e trafilato (Cold Drawn).
(**) I valori delle caratteristiche meccaniche nella condizione A + CD sono molto variabili poiché dipendono dalle condizioni di incrudimento.

Tabella 9 – Caratteristiche meccaniche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile ferritico.

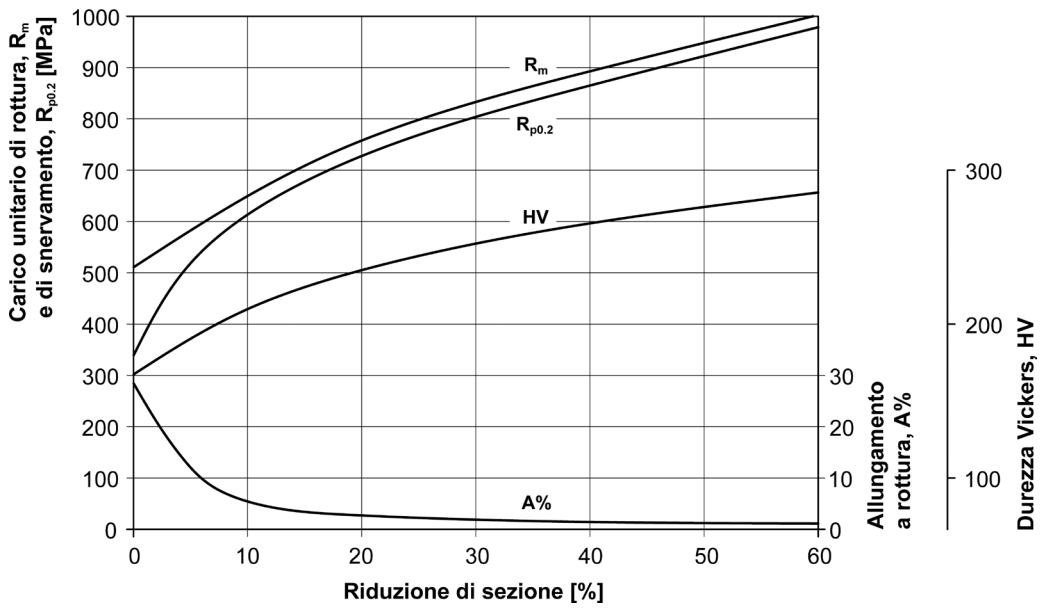


Figura 31 – Effetto dell'incrudimento sulle caratteristiche meccaniche di un acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 (simile all'AISI 430) [tratto da Lacombe et al. 1993].

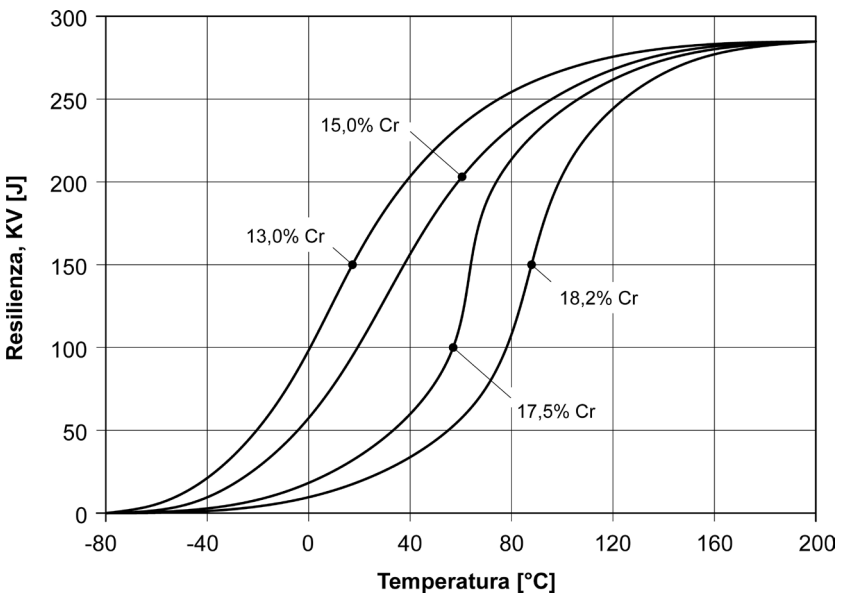


Figura 32 – Effetto del tenore di cromo sulle curve di transizione tenace-fragile di leghe ferro-cromo (il tenore di carbonio è all'incirca 0,01%) [tratto da Sedriks 1996].

In aggiunta al tenore di cromo, la resistenza alla frattura fragile dipende anche dall'effetto combinato di altri parametri metallurgici. La temperatura di transizione aumenta al crescere del contenuto di elementi interstiziali (carbonio e azoto) e diminuisce per effetto di una riduzione della dimensione media del grano cristallino. Anche lo spessore dei semilavorati gioca un ruolo importante, più aumenta e più l'acciaio tende a comportarsi in modo fragile (figura 33).

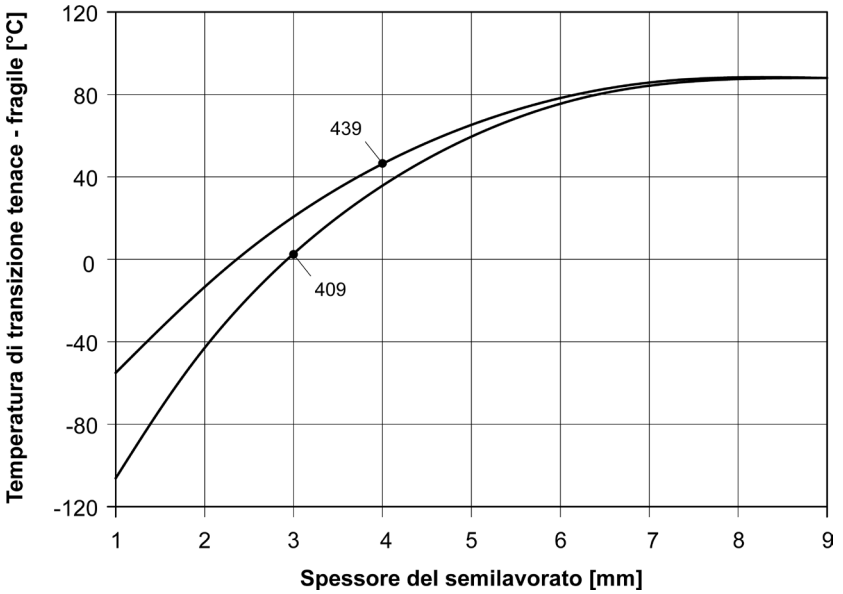


Figura 33 – Effetto dello spessore del semilavorato sulla temperatura di transizione di due acciai inossidabili ferritici [tratto da Sedriks 1996].

7.4 Tipi ed applicazioni

I semilavorati in acciaio inossidabile ferritico sono presenti sul mercato allo stato ricotto, prevalentemente in forma di lamiere, nastri o fogli; una percentuale più contenuta è invece sotto forma di prodotti lunghi, quali barre e vergelle.

Gli acciai inossidabili ferritici più comunemente utilizzati in ambito industriale sono l'EN X6Cr17 (simile all'AISI 430) e l'EN X2CrTi12 (simile all'AISI 409).

L'EN X6Cr17 è il tradizionale acciaio inossidabile ferritico, facilmente deformabile a freddo e lavorabile alle macchine utensili.

L'EN X6Cr17 è prodotto per lo più in lamiera o nastri da imbutire o stampare a freddo; ha una buona resistenza alla corrosione, sicuramente superiore ai tipi martensitici, specialmente in presenza di acido nitrico (fino al 90% in soluzioni acquose a freddo, fino al 10% a caldo).

L'acciaio EN X6Cr17 (simile all'AISI 430) viene impiegato per parti di macchina nell'industria di produzione e trasformazione dell'acido nitrico (serbatoi, condensatori, tubazioni, serpentine, ecc.); è molto usato

per impianti di *cracking* e *reforming* nel settore petrolifero, per la produzione di posateria a basso costo, per gli elettrodomestici, per elementi decorativi e complementi d'arredo per interni, per coperture di banchi e tavoli da bar, per cappe da cucina. Si segnalano alcune applicazioni anche nel settore lattiero-caseario e per la realizzazione di carrozzerie di autobus e treni. L'acciaio inossidabile ferritico EN X6Cr17 è anche utilizzato nei componenti che operano in temperatura fino a 750°-800°C grazie alla sua ottima resistenza all'ossidazione a caldo.

Il tipo EN X6CrMoS17 (simile all'AISI 430F) è l'omologo dell'EN X6Cr17 ma con lavorabilità migliorata a causa della presenza di zolfo. Questo acciaio viene usato per produrre barre e vergelle (semilavorati lunghi) che vengono impiegate principalmente nel settore delle elettrovalvole[21] e della minuteria metallica.

L'altro acciaio inossidabile ferritico di largo impiego è l'EN X2CrTi12 (simile all'AISI 409) che rispetto all'EN X6Cr17 presenta un costo inferiore, minore resistenza alla corrosione, maggiore deformabilità plastica a freddo e migliore saldabilità (grazie alla stabilizzazione con titanio). L'EN X2CrTi12 viene largamente usato nel settore *automotive* per la realizzazione di marmitte, convertitori catalitici e tubi di scarico di autovetture, camion e ciclomotori: tale ambito d'impiego rappresenta certamente il singolo mercato più importante per uno specifico tipo di acciaio inossidabile.

Per risolvere le problematiche legate alla saldabilità, conservando la resistenza alla corrosione tipica dell'EN X6Cr17, è stato messo a punto l'EN X3CrTi17 (simile all'AISI 439, anche chiamato 430Ti) stabilizzato al titanio e a basso tenore di carbonio (~0,025%) .

L'EN X3CrTi17 è usato in applicazioni analoghe a quelle dell'acciaio inossidabile ferritico EN X6Cr17 quando è necessario ricorrere ad operazioni di saldatura per la fabbricazione del componente. Una tipica applicazione è legata al settore degli elettrodomestici: i cestelli delle lavatrici vengono ottenuti a partire da un nastro in EN X6Cr17 se realizzati mediante giunzione meccanica (graffatura) o tramite un nastro in EN X3CrTi17 se prodotti mediante saldatura. Esistono anche altre leghe messe a punto allo scopo di aumentare la resistenza alla corrosione del tradizionale EN X6Cr17.

In ambienti aggressivi si può impiegare l'acciaio inossidabile ferritico EN X6CrMo17-1 (simile all'AISI 434) in cui la presenza di molibdeno migliora la resistenza alla corrosione per *Pitting*, o i tipi stabilizzati EN X2CrTiNb18 al 18% di cromo (denominato anche 441) e EN X2CrMoTi17-1 (simile all'AISI 436) con aggiunte di molibdeno.

Oltre che per i sistemi di scarico nel settore *automotive*, questi acciai vengono impiegati per pannelli ad uso interno negli edifici, per scale mobili, ascensori e nastri trasportatori, per tubi dell'acqua potabile o come supporto per la realizzazione di celle fotovoltaiche.

[21] Nel settore delle elettrovalvole sono stati messi a punto acciai inossidabili ferritici con tenori di silicio attorno all'1-1,5%, al fine di rendere il materiale magneticamente dolce ed assolvere meglio la funzione di nucleo mobile dell'elettrovalvola.

Gli acciai inossidabili ferritici EN X2CrMoTi18-2 (simile all'AISI 444) ed EN X2CrMoTi29-4 (anche chiamato 29-4C) rappresentano un ulteriore miglioramento in termini di resistenza alla corrosione grazie all'aggiunta di cromo e molibdeno in tenori elevati: sono molto usati per scambiatori di calore, caldaie e serbatoi di stoccaggio dell'acqua calda.

Da ultimo l'acciaio inossidabile ferritico EN X10CrAlSi25, ad alto tenore di cromo e con aggiunte di silicio e alluminio (più propriamente un acciaio resistente al calore, come lo definisce la norma EN 10088). Questa lega è molto resistente a caldo fino a 1100°C, sia in ambienti ossidanti che riducenti ed ha una ottima resistenza alla corrosione in ambienti solforosi (prodotti di combustione della nafta, ossidi di zolfo, ecc.) nei quali gli acciai inossidabili austenitici non hanno un buon comportamento. Viene largamente usato per la realizzazione di forni, caldaie, muffole, crogioli, parti di impianti di idrogenazione (anche con oli ricchi di zolfo), tubi di surriscaldatori.



8. ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI

8.1 Metallurgia

Se il tenore di cromo viene aumentato almeno fino al 17-18% e, contemporaneamente, si aggiunge un tenore di nichel compreso tra l'8% e il 9%, l'acciaio assume struttura austenitica a temperatura ambiente grazie al significativo effetto austenitizzante del nichel che prevale su quello ferritizzante del cromo (si vedano nuovamente il diagramma di figura 8 e il diagramma di Schaeffler di figura 11). Il tenore di carbonio è fissato a valori molto bassi (C = 0,02-0,06%) per limitare la formazione di carburi di cromo. La combinazione di cromo e nichel in lega permette di realizzare un acciaio inossidabile a struttura austenitica, cioè con reticolo cubico a facce centrate, molto resistente alla corrosione atmosferica ed alle soluzioni acquose[22]: si tratta dell'EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304) capostipite della famiglia degli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel.

Un ulteriore incremento di resistenza alla corrosione può essere ottenuto sia aumentando il tenore di nichel fino a valori dell'11-12% sia aggiungendo molibdeno in tenori dell'ordine del 2-3%: si ha così un altro acciaio inossidabile di largo impiego, l'EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316), capostipite della seconda famiglia di acciai inossidabili austenitici, quelli al cromo-nichel-molibdeno[23].

Esiste poi anche una terza possibilità che prevede di sostituire parte del nichel con il manganese[24], elemento che normalmente è presente in lega solo in funzione di disossidante. Questa soluzione è stata messa a punto a metà degli anni '50 del secolo scorso, con lo scopo di limitare i costi di produzione; il capostipite della famiglia di acciai inossidabili austenitici al cromo-manganese-nichel è l'EN X12CrMnNiN17-7-5 (simile all'AISI 201). Gli acciai inossidabili austenitici al manganese - che qui non verranno presi in considerazione - non hanno però avuto la diffusione sperata, forse a causa della loro limitata resistenza alla corrosione a contatto con soluzioni acquose, più simile a quella di un acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 che di un acciaio inossidabile austenitico al cromo-nichel tipo EN X5CrNi18-10.

In figura 34 è schematizzata la logica "metallurgica" che ha portato alla creazione delle due principali tipologie di acciai inossidabili austenitici presenti sul mercato: da un lato gli acciai inossidabili al cromo-nichel come

---

[22] In aria e in soluzioni acquose anche parzialmente contaminate da cloruri (generalmente fino a 500ppm di ioni Cl^-) la resistenza alla corrosione dell'acciaio inossidabile austenitico EN X5CrNi18-10 è superiore rispetto a quella dei tipi martensitici e ferritici quali l'EN X30Cr13 e l'EN X6Cr17.

[23] L'acciaio inossidabile austenitico al cromo-nichel-molibdeno EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316) è adeguato per applicazioni a contatto con soluzioni acquose fortemente contaminate da cloruri (Cl^- ≅ 2000ppm).

[24] L'alternativa del manganese rispetto al nichel è basata sull'effetto austenitizzante che entrambi gli elementi evidenziano se aggiunti alle leghe Fe-C: poiché l'effetto austenitizzante del manganese è pari alla metà di quello del nichel, è necessario aggiungere all'incirca il 2% di Mn per ogni 1% di Ni sostituito.

l'EN X5CrNi18-10 e dall'altro gli acciai inossidabili al cromo-nichel-molibdeno come l'EN X5CrNi17-12-2 con i loro rispettivi derivati. Un'ulteriore distinzione convenzionale suddivide queste due famiglie in "austenitici" se il tenore di nichel è minore o uguale al 20% e "super-austenitici" se maggiore.

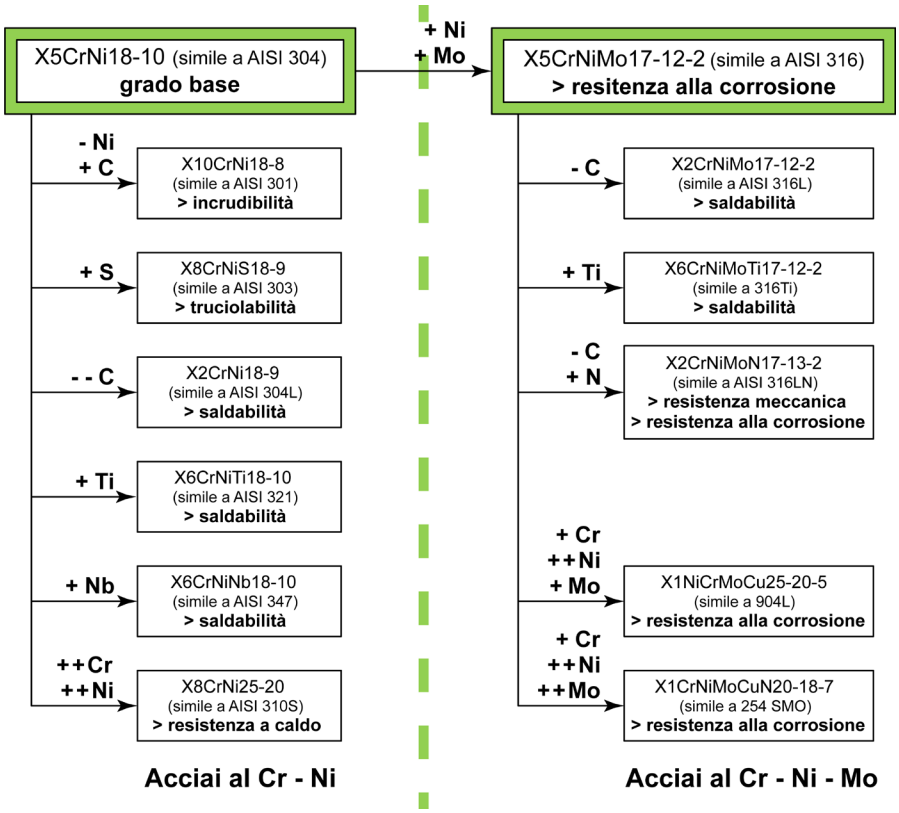


Figura 34 – Schema dei principali tipi di acciaio inossidabile austenitico al cromo-nichel e al cromo-nichel-molibdeno a partire dall'EN X5CrNi18-10 e dall'EN X5CrNiMo17-12-2.

In tabella 10 è mostrata la composizione chimica di alcuni tra gli acciai inossidabili austenitici più utilizzati e la relativa designazione secondo la norma EN 10088.

Come nei casi precedenti, anche per gli acciai inossidabili austenitici è opportuno riferirsi ai diagrammi di stato per comprendere appieno le problematiche metallurgiche di queste leghe: in figura 35 è rappresentato il diagramma di stato di un acciaio al 18% di cromo e 8% di nichel al variare del tenore di carbonio.

Un aspetto sicuramente rilevante è l'assenza dei punti critici, ossia la mancanza della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$, come si nota chiaramente seguendo sulla figura 35 il raffreddamento di una lega con bassissimo tenore di carbonio ($C = 0{,}05\%$). Dopo un'iniziale solidificazione ad altissima temperatura in fase $\gamma+\delta$, l'acciaio inossidabile diviene completamente austenitico (fase γ) e rimane tale fino a temperatura ambiente, a meno della formazione dei carburi di cromo.

Designazione simbolica EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Altri	Corrispondenza approssimata AISI
X10CrNi18-8 (1.4310)	0,05-0,15	≤ 2,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,0-19,0	6,0-9,5	≤ 0,80	1	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	≤ 0,10	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	0,15-0,35	17,0-19,0	8,0-10,0	---	1, 2	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	3	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	4	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	≤ 0,10	≤ 1,50	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	24,0-26,0	19,0-22,0	---	1	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	11,0-14,0	2,50-3,00	5	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,5-13,5	2,00-2,50	3	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	≤ 0,02	≤ 0,70	≤ 2,00	≤ 0,030	≤ 0,010	19,0-21,0	24,0-26,0	4,00-5,00	6	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	≤ 0,02	≤ 0,70	≤ 1,00	≤ 0,030	≤ 0,010	19,5-20,5	17,5-18,5	6,00-7,00	7	254 SMO (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 904 L).
1: %N ≤ 0,11.
2: %Cu ≤ 1,0.
3: %Ti = 5 x C - 0,70.
4: %Nb = 10 x C - 1,00.
5: %N = 0,12 - 0,22.
6: %N ≤ 0,15; %Cu = 1,20 - 2,00.
7: %N = 0,18 - 0,25; %Cu = 0,50 - 1,00.

Tabella 10 – Composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austenitico [tratto da EN 10088].

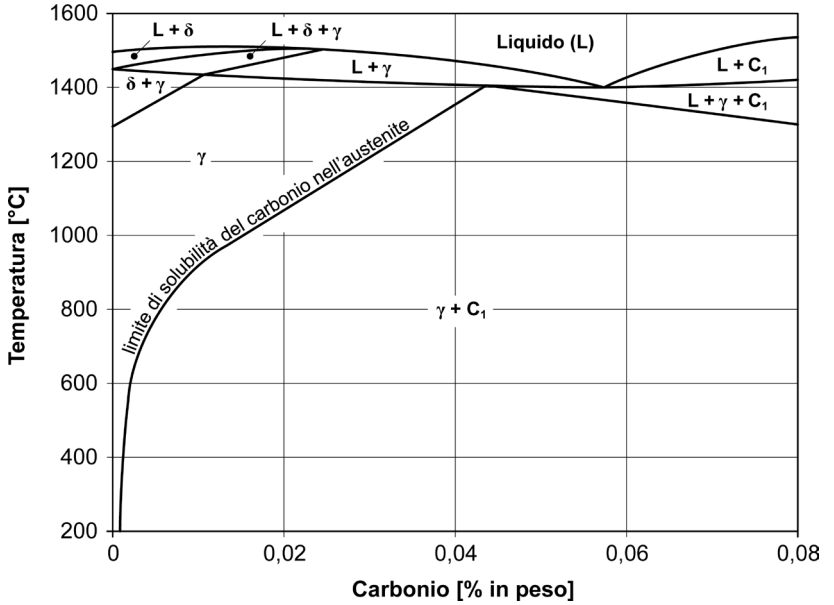


Figura 35 – Sezione binaria *Fe-C* del diagramma quaternario *Fe-Cr-Ni-C* con *Cr* = 18% e *Ni* = 8%; C_1 carburi tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [tratto da Sedriks 1996].

La presenza di vari elementi austenitizzanti, quali carbonio, azoto, nichel e manganese, ha spostato la temperatura di trasformazione dell'austenite in martensite ben al di sotto della temperatura ambiente: ciò spiega l'impossibilità pratica di eseguire trattamenti termici, coma la tempra, che possano incrementare la resistenza meccanica degli acciai inossidabili austenitici.

Un altro aspetto molto importante è la limitatissima solubilità del carbonio nella fase γ[25]: anche se il suo tenore è mantenuto a valori molto bassi (tipicamente in questi acciai si ha *C* = 0,04-0,06%), è praticamente certa l'esistenza di carburi di cromo di tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ a temperatura ambiente.

Il fenomeno della precipitazione dei carburi, denominato anche "sensibilizzazione", è piuttosto complesso. Esso avviene a temperature comprese tra i 450°C e i 900°C per tempi di esposizione molto variabili: le condizioni più critiche si hanno attorno ai 700°C per tempi dell'ordine di pochi minuti.

La sensibilizzazione degli acciai inossidabili austenitici provoca l'abbassamento del tenore di cromo al di sotto del limite di passivazione dell'acciaio nelle immediate vicinanze delle zone dove i carburi si formano, ossia al bordo dei grani cristallini. Questo meccanismo dà origine a fenomeni di corrosione intergranulare anche in ambienti blandamente aggressivi (figura 10 - caso "b").

[25] Per un acciaio inossidabile austenitico con 18% di cromo e 8% di nichel, il limite di solubilità del carbonio nella fase γ è pari a circa 0,03%.

Per ovviare al problema dei carburi di cromo sono state messe a punto differenti soluzioni basate sia sulla modifica della composizione chimica dell'acciaio che su opportuni trattamenti termici.
Un primo modo per risolvere il problema è quello di aggiungere titanio o niobio durante la fabbricazione al fine di formare carburi molto stabili, impedendo così che il carbonio crei carburi di cromo (il meccanismo è analogo a quello descritto per gli acciai inossidabili ferritici).
Sulla scia di queste considerazioni sono stati messi a punto acciai inossidabili austenitici "stabilizzati" come l'EN X6CrNiTi18-10 (simile all'AISI 321), come l'EN X6CrNiNb18-10 (simile all'AISI 347) o come l'EN X6CrNiMoTi17-12-2 (simile al tipo 316Ti): si tratta, in sintesi, di acciai analoghi all'EN X5CrNi18-10 e all'EN X5CrNiMo17-12-2 ma con aggiunte di titanio o di niobio[26]. Prima di poter entrare in esercizio, questi acciai devono essere sottoposti ad un trattamento termico di "stabilizzazione", al fine di formare i carburi degli elementi stabilizzanti (*Ti* e *Nb*).
Una seconda modalità di intervento, più semplice della precedente, consiste nel ridurre il tenore di carbonio fino a valori dell'ordine di 0,02-0,03%. Come conseguenza il tempo necessario per la formazione dei carburi di cromo passa da pochi minuti ad alcune ore, impedendo la sensibilizzazione del materiale per la maggior parte delle normali applicazioni.
Per avere un'idea più chiara di quanto descritto, è utile l'esame del diagramma mostrato in figura 36, specificamente messo a punto per stabilire, nota la temperatura, il tempo minimo di precipitazione dei carburi: le curve indicate sul diagramma sono anche chiamate "*curve a C*".
Il tempo necessario a sensibilizzare l'acciaio è funzione, oltre che della temperatura di esposizione, anche del tenore di carbonio in lega: se, ad esempio, il carbonio è pari a 0,08%, il tempo di precipitazione dei carburi è dell'ordine di un minuto mentre diviene di alcune decine di ore se il carbonio si riduce a 0,02%.
Grazie alle "*curve a C*" sono stati sviluppati acciai inossidabili austenitici a basso tenore di carbonio come l'EN X2CrNi18-9 (simile all'AISI 304L[27]) o come l'EN X2CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316L) che risultano quasi completamente insensibili alla precipitazione dei carburi di cromo.

[26] L'analogia tra acciai inossidabili tradizionali e acciai inossidabili stabilizzati non è solo formale: anche dal punto di vista della resistenza alla corrosione non si osservano sostanziali differenze. L'unica diversità è la presenza degli elementi stabilizzanti che inibisce, di fatto, la formazione dei carburi di cromo.

[27] La serie "L" del manuale AISI indica un tenore di carbonio molto ridotto, tipicamente C = 0,03%. "L" sta per low carbon, cioè "basso carbonio".

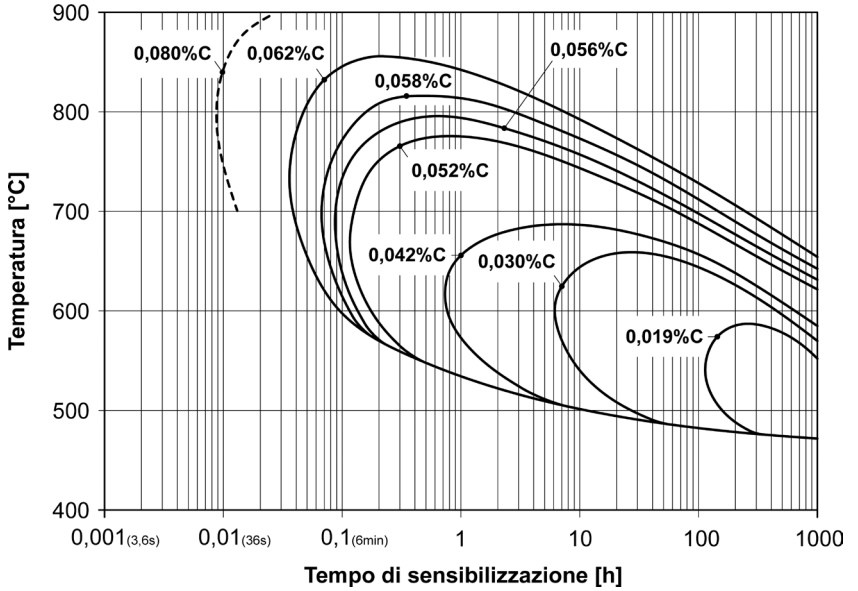


Figura 36 – Diagramma tempo-temperatura ("*curve a C*") che mostra la precipitazione dei carburi di cromo al variare del tenore di carbonio per un acciaio inossidabile austenitico al 18% di cromo e 9% di nichel [tratto da McGuire 2008].

Infine si deve ricordare che vi è un'ulteriore possibilità per evitare i fenomeni di corrosione intergranulare. Se esistono motivi per ritenere che sia avvenuta la precipitazione di carburi di cromo in un componente, è possibile effettuare un trattamento termico di solubilizzazione a 1040°-1050°C[28]: in tal modo si riescono a "sciogliere", ovvero solubilizzare, gli eventuali carburi presenti.

Esistono anche altre problematiche metallurgiche legate alla permanenza degli acciai inossidabili austenitici ad alte temperature.

Poiché in queste leghe il tenore di cromo o di cromo-molibdeno è rilevante, è necessario considerare la possibile formazione di fasi σ, χ o di *Laves* per un mantenimento prolungato (maggiore di 100 ore) a temperature comprese tra i 550°C e i 900°C (figura 37).

Si deve però osservare che il problema della precipitazione di fasi ricche in cromo o cromo-molibdeno passa spesso in secondo piano rispetto alla precipitazione dei carburi di cromo che si manifesta alle medesime temperature ma per tempi molto più brevi.

[28] *La possibilità di eseguire la solubilizzazione è anche legata alle dimensioni del semilavorato o del componente da trattare. Pezzi piccoli saranno facilmente gestibili mentre nel caso di parti di impianto o grosse strutture saldate sarà quasi impossibile prevedere un trattamento termico finale a valle di tutte le lavorazioni. In questi casi è obbligatorio ricorrere alla serie stabilizzata o a quella a basso carbonio.*

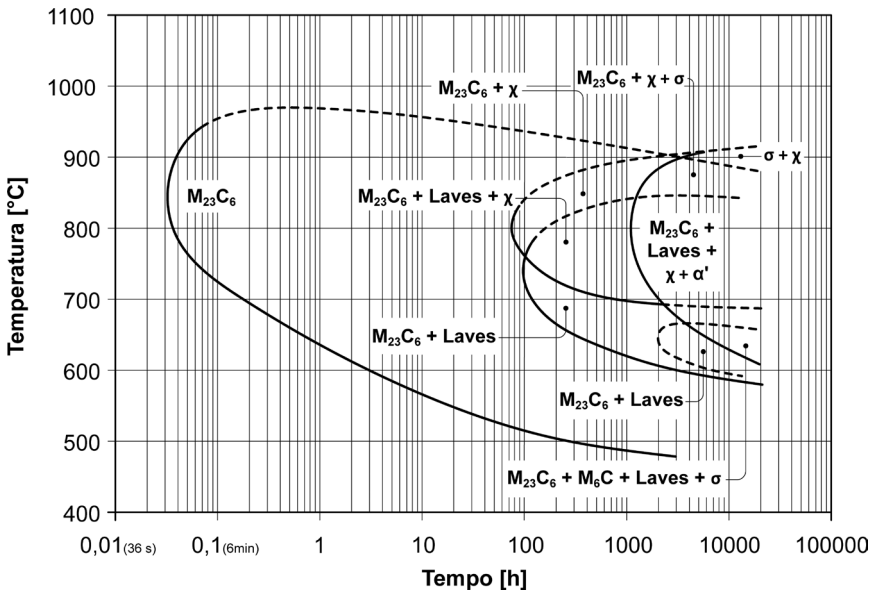


Figura 37 – Diagramma tempo-temperatura che mostra la precipitazione delle fasi σ, χ e di *Laves* e dei carburi di cromo in un acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNiMo17-12-2 [tratto da Khatak e Baldev 2002].

Negli acciai inossidabili austenitici vengono talvolta aggiunti anche altri elementi di lega, fra cui i più usati sono lo zolfo, l'azoto e il rame.

Lo zolfo ha la funzione di migliorare la truciolabilità del materiale per effetto della formazione di solfuri di ferro e solfuri di ferro-cromo (come avviene per gli acciai inossidabili martensitici e ferritici).

L'azoto è aggiunto per favorire il miglioramento della resistenza alla corrosione e della resistenza meccanica, grazie al forte effetto austenitizzante; il rame tende invece a migliorare la deformabilità plastica a freddo.

Da ultimo segnaliamo che se si osserva con attenzione il diagramma di Schaeffler[29] si nota come nei comuni acciai inossidabili austenitici (EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNiMo17-12-2) la microstruttura a temperatura ambiente potrebbe mostrare una piccola percentuale di ferrite (di solito tra l'1% e il 5%). Questo fenomeno si verifica durante le operazioni di saldatura[30] quando il materiale viene raffreddato velocemente a partire dalla temperatura di fusione. Solo aumentando il tenore di nichel (dal 12% in su) e/o aggiungendo azoto (0,10-0,25%) è possibile ottenere una struttura completamente austenitica: ciò è necessario qualora l'applicazione finale lo richieda, come ad esempio, specifici ambienti corrosivi (soluzioni acide fortemente riducenti) o applicazioni nucleari (circuiti di contenimento magnetico operanti a 0-5K) o per particolari problemi di lavorabilità a caldo.

[29] Qualcosa di analogo è osservabile anche sul diagramma di stato in figura 35 dove è evidente l'iniziale solidificazione con struttura bifasica γ+δ che può rimanere tale se la lega viene raffreddata rapidamente fino a temperatura ambiente.

[30] La presenza di piccole percentuali di ferrite è, in alcuni casi, anche un fatto positivo, come ad esempio nei confronti della saldabilità, poiché riduce il rischio di formazione delle cricche a caldo in zona fusa e limita l'ingrossamento del grano cristallino durante i trattamenti termici.

8.2 Trattamenti termici

Gli acciai inossidabili austenitici non possono essere induriti per trattamento termico poiché la loro microstruttura rimane, all'atto pratico, inalterata dalla temperatura di fusione fino a temperatura ambiente. L'unico trattamento termico normalmente svolto sia sui semilavorati che sui prodotti finiti è la solubilizzazione, anche chiamata tempra negativa o tempra austenitica.

Il trattamento viene eseguito ad elevata temperatura (indicativamente tra i 1000°C e i 1100°C), per un tempo adeguato a garantire l'omogeneizzazione della composizione chimica dell'acciaio. Il trattamento consente anche di eliminare eventuali eterogeneità microstrutturali e, soprattutto, di solubilizzare i carburi di cromo. Si veda la tabella 11 per un'indicazione più precisa delle temperature di trattamento degli acciai inossidabili austenitici più usati.

Prima del trattamento termico i pezzi devono essere ripuliti da ogni residuo di precedenti lavorazioni (oli, grassi, ecc.); in molti casi la solubilizzazione viene eseguita in atmosfera controllata (azoto o azoto e idrogeno) in modo che l'acciaio possa mantenere il tipico colore grigio metallico brillante, evitando l'ossidazione all'aria o fenomeni indesiderati di carburazione.

Per assicurare la buona riuscita del trattamento di solubilizzazione, gli acciai inossidabili austenitici devono essere raffreddati velocemente in acqua, soprattutto se si tratta di componenti di grosso spessore. Il raffreddamento deve essere rapido per evitare che nel passaggio fra i 450°C e i 900°C si verifichi la precipitazione di carburi a bordo grano, con impoverimento locale di cromo[31]. Nel caso di spessori sottili è anche possibile impiegare un flusso di azoto ad alta pressione, benché il raffreddamento in acqua resti comunque preferibile[32].

Un trattamento particolare viene invece effettuato sugli acciai inossidabili austenitici stabilizzati. Per i tipi EN X6CrNiTi18-10, EN X6CrNiNb18-10 ed EN X6CrNiMoTi17-12-2 è infatti necessario eseguire sempre la stabilizzazione dopo aver effettuato la solubilizzazione.

Il trattamento di stabilizzazione consiste nel mantenere l'acciaio a temperature comprese tra gli 850°C e i 950°C per tempi che vanno da 1 a 4 ore in relazione alle dimensioni dei semilavorati. Durante il trattamento si ha la precipitazione di carburi di titanio o di niobio i quali, fissando il carbonio, impediscono che ne rimanga per formare i carburi di cromo; il successivo raffreddamento è eseguito in aria.

---

[31] Si tenga presente che il raffreddamento in acqua non produce né alcuna trasformazione strutturale, né alcun indurimento del materiale, dato che gli acciai inossidabili austenitici sono privi di punti critici. Questo trattamento viene anche chiamato tempra negativa, poiché la durezza a fine processo è di solito minore di quella iniziale.

[32] Anche se meno drastico dell'acqua, il raffreddamento in azoto (in coppia col trattamento in atmosfera controllata) ha l'indubbio vantaggio di non provocare l'ossidazione della superfice dei componenti che conservano un piacevole aspetto brillante: il trattamento è chiamato, secondo la letteratura anglosassone, bright annealing.

Designazione EN	Solubilizzazione	Raffreddamento	Stabilizzazione	Corrispondenza approssimata AISI
X10CrNi18-8 (1.4310) X8CrNiS18-9 (1.4305) X5CrNi18-10 (1.4301) X2CrNi18-9 (1.4307)	1010°-1120°C	acqua, aria	No	AISI 301 AISI 303 AISI 304 AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	955°-1065°C	acqua, aria	850°-950°C	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	980°-1065°C			AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)		acqua	No	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404) X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	1020°-1120°C	acqua, aria	No	AISI 316 AISI 316L AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	1020°-1120°C	acqua, aria	850°-950°C	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	1050°-1150°C	acqua, aria	No	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	1140°-1200°C	acqua, aria	No	254 SMO (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine “tipo” (ad es. tipo 904 L).

Tabella 11 – Caratteristiche indicative del trattamento termico di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austenitico.

8.3 Proprietà fisiche e meccaniche

Le caratteristiche fisiche di alcuni tra i più comuni acciai inossidabili austenitici sono mostrate in tabella 12. Molte di queste proprietà sono riconducibili alla loro composizione chimica ed al reticolo cubico a facce centrate dell'austenite, molto diverso da quello degli acciai inossidabili ferritici e martensitici. La dilatazione termica lineare degli acciai inossidabili austenitici, ad esempio, è maggiore del 50-60% rispetto a quella degli acciai inossidabili ferritici o martensitici così come la conduttività termica che, al contrario, è inferiore del 40-50%. Queste differenze devono essere tenute in considerazione in ambito industriale: durante il trattamento termico le variazioni dimensionali dei pezzi in acciaio inossidabile austenitico saranno molto maggiori rispetto a quanto avviene negli acciai comuni; al contrario per quanto riguarda lo scambio termico che sarà assai più limitato[33].

Sempre dal punto di vista delle caratteristiche fisiche si deve segnalare come gli acciai inossidabili austenitici abbiano comportamento amagnetico, anche se per effetto delle operazioni di deformazione plastica a freddo i semilavorati tendono a divenire leggermente ferromagnetici.

Le caratteristiche meccaniche degli acciai inossidabili austenitici sono piuttosto limitate, a causa dell'elevata deformabilità del reticolo dell'austenite (tabella 13). Allo stato solubilizzato questi acciai garantiscono carichi unitari di rottura, R_m , e di snervamento, $R_{p0.2}$, rispettivamente dell'ordine di 550-650MPa e di 220-280MPa; per converso i valori di allungamento a rottura, A%, sono estremamente elevati e si attestano intorno al 40-50%. L'unico modo per incrementare la resistenza a trazione degli acciai inossidabili austenitici è attraverso l'incrudimento: mediante deformazione plastica a freddo (laminazione, trafilatura, ecc.) è possibile ottenere una resistenza unitaria a rottura, R_m , dell'ordine di 1500-1800MPa ed allo snervamento, $R_{p0.2}$, di 1300-1600MPa, valori molto maggiori di quanto si otterrebbe con un comune acciaio a basso carbonio (figura 38).

Questo notevole incremento delle caratteristiche tensili (R_m può arrivare a triplicare ed $R_{p0.2}$ può crescere fino a sei volte rispetto allo stato solubilizzato!) è dovuto alla grande capacità di incrudimento dell'austenite e all'effetto della trasformazione strutturale dell'austenite in martensite, innescata dall'energia meccanica trasferita all'acciaio durante i processi di deformazione a freddo.

Gli acciai inossidabili austenitici che più facilmente possono essere incruditi sono perciò quelli con una struttura austenitica instabile, ovvero che tende a trasformarsi più facilmente in martensite per effetto delle deformazioni indotte meccanicamente. Questo è tipico degli acciai inossidabili a basso tenore di nichel, come l'EN X10CrNi18-8 (simile all'AISI 301); più stabili e perciò più difficili da incrudire sono invece gli acciai ad alto tenore di nichel e azoto, come ad esempio l'EN X8CrNi25-21 (simile all'AISI 310S) o l'EN X2CrNiMoN17-13-3 (simile all'AISI 316LN). Si veda a questo proposito la figura 39.

[33] Nel settore del pentolame di qualità il problema della scarsa conduttività degli acciai inossidabili austenitici comporta la necessità di applicare dei fondelli termodiffusori (di solito in alluminio) per consentire un'uniforme distribuzione del calore durante la cottura dei cibi.

Designazione EN	Massa volumica [kg/dm^3]	Calore specifico a 20°C [J·kg^{-1}·K^{-1}]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm^2·m^{-1}]	Conduttività termica [W·m^{-1}·K^{-1}]	Dilatazione termica lineare media [10^{-6}·K^{-1}]		Modulo elastico [GPa]		Corrispondenza approssimata AISI
					tra 20°C e 100°C	tra 20°C e 200°C	a 20°C	a 200°C	
X10CrNi18-8 (1.4310)	7,9	500	0,73	15	16,0	17,0	200	186	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	7,9	500	0,85	15	---	15,5	---	---	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	8,0	500	0,75	15	16,5	17,5	200	186	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	8,0	450	1,00	12	15,8	16,1	195	182	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	8,0	500	0,85	14	16,5	17,0	195	182	254 SMO (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 904 L).

Tabella 12 – Caratteristiche fisiche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austenitico [tratto da EN 10088].

Designazione EN	Stato metallurgico	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Durezza [HB]	Corrispondenza approssimata AISI
X10CrNi18-8 (1.4310)	solubilizzato	250-300	600-750	40-50	170-220	AISI 301
X5CrNi18-10 (1.4301)	solubilizzato	220-270	550-650	45-55	160-210	AISI 304
X8CrNiS18-9 (1.4305)	solubilizzato	200-250	520-630	35-45	170-220	AISI 303
X2CrNi18-9 (1.4307)	solubilizzato	200-250	520-630	45-55	160-210	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541) X6CrNiNb18-10 (1.4550)	solubilizzato + stabilizzato	230-280	550-650	40-50	170-220	AISI 321 AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	solubilizzato	250-300	550-650	40-50	150-200	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	solubilizzato	250-300	550-650	40-50	160-210	AISI 316 AISI 316L
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	solubilizzato + stabilizzato	250-300	550-650	40-50	160-210	316Ti (*)
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	solubilizzato	290-340	600-700	40-50	190-240	AISI 316LN
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	solubilizzato	230-280	550-650	35-45	170-220	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	solubilizzato	300-350	700-800	35-45	200-250	254 SMO (*)

(*) La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa con il termine "tipo" (ad es. tipo 904 L).

Tabella 13 – Caratteristiche meccaniche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austenitico.

Figura 38 – Effetto della riduzione di sezione in trafilatura sull'incremento della resistenza a trazione di due acciai inossidabili austenitici rispetto ad un comune acciaio al solo carbonio [tratto da Atlas Speciality Metals 2003].

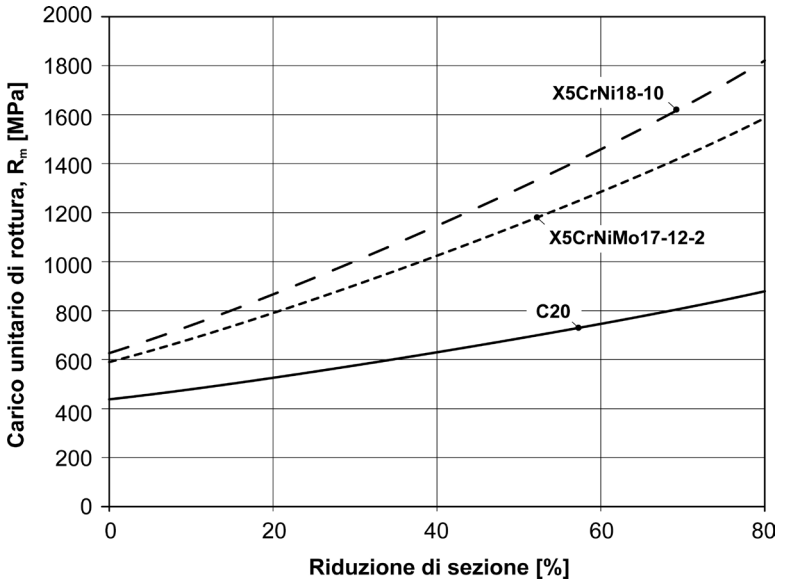
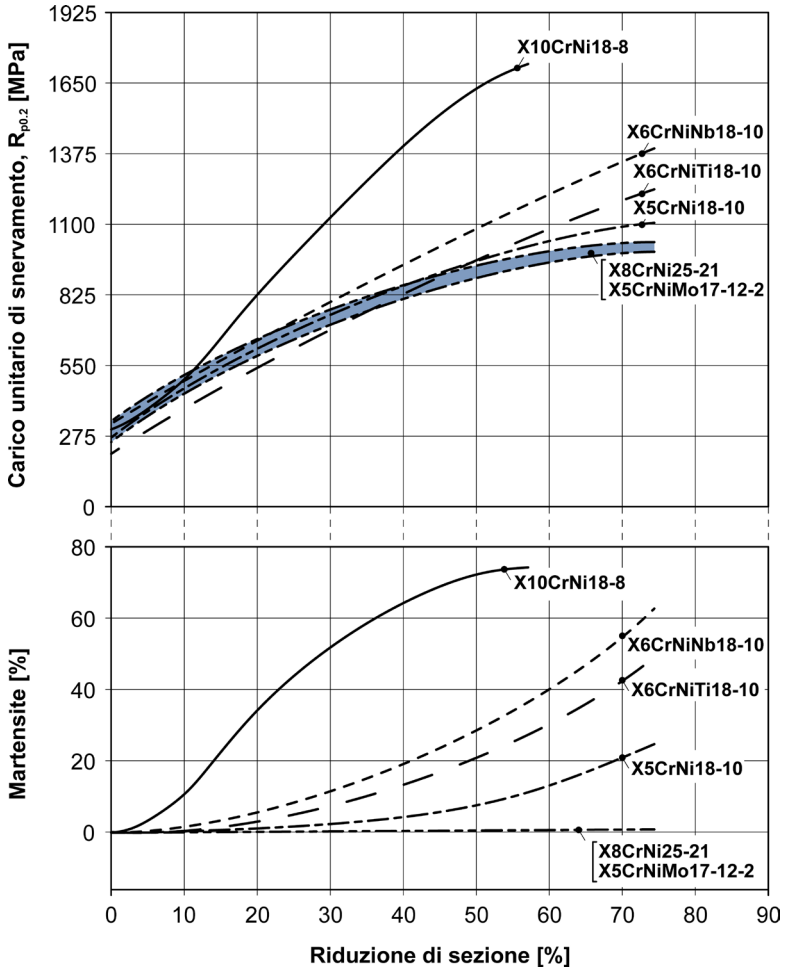


Figura 39 – Effetto della riduzione di sezione in laminazione a freddo sull'incremento della resistenza unitaria a snervamento $R_{p0.2}$ e sulla trasformazione dell'austenite in martensite per vari acciai inossidabili austenitici [tratto da Llewellyn e Hudd 2003].



Una caratteristica meccanica molto interessante di questa famiglia di materiali è l'elevata resistenza alla frattura fragile. Grazie al particolare reticolo cristallino, la curva di resilienza degli acciai inossidabili austenitici non evidenzia mai la transizione verso il comportamento fragile, rimanendo invece tenace fino a temperature prossime allo zero assoluto (figura 40): per tali motivi gli acciai inossidabili austenitici vengono largamente impiegati nelle applicazioni criogeniche.

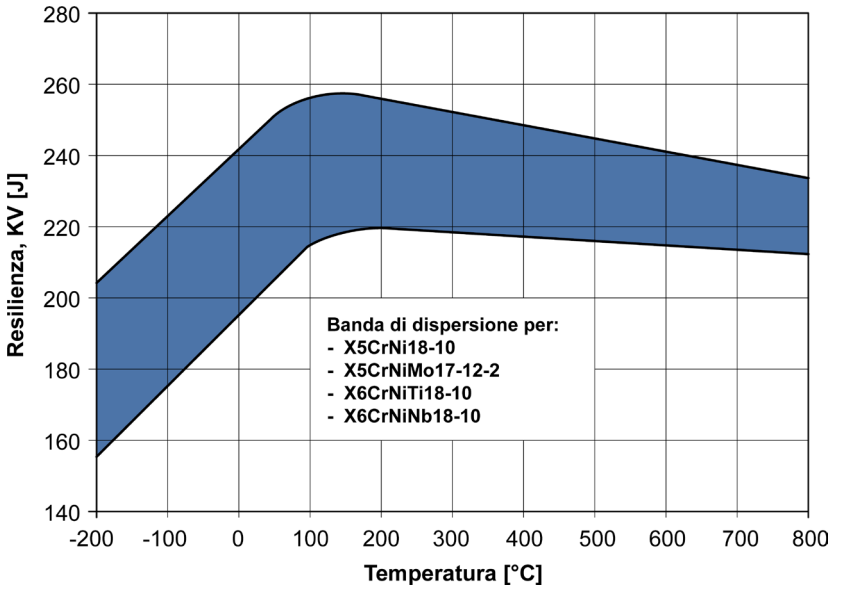


Figura 40 – Andamento della resilienza tipo Charpy V eseguita a varie temperature per differenti acciai inossidabili austenitici [tratto da Llewellyn e Hudd 2003].

8.4 Tipi ed applicazioni

L'acciaio EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304) è il capostipite degli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel: esso rappresenta il singolo materiale maggiormente prodotto ed utilizzato tra tutti gli acciai inossidabili. Si tratta di un acciaio di larghissimo impiego in moltissimi ambiti (industriale, civile, militare, ecc.) con caratteristiche meccaniche non particolarmente elevate ma con una resistenza alla corrosione notevolmente superiore rispetto a quella dei tipi martensitici e ferritici al solo cromo. L'EN X5CrNi18-10 è facilmente deformabile a freddo ed è saldabile impiegando appositi elettrodi.

Viene ampiamente utilizzato in svariate applicazioni: caldaie, autoclavi, recipienti, scambiatori di calore, tubi per il trasporto di fluidi, rubinetterie, ascensori, insegne. È di largo impiego nell'edilizia e nell'arredo urbano, nell'utensileria domestica (pentolame, posateria, elettrodomestici), nei lavelli e nelle cappe, nonché nell'industria chimica, petrolchimica, nucleare, farmaceutica, di produzione del latte, della birra, delle conserve alimentari, della carta e della cellulosa, dei coloranti e degli esplosivi.

Per la sua elevata tenacità alle bassissime temperature è anche molto utilizzato nel settore della criogenia per lo stoccaggio e il trasporto dei gas liquefatti.
In strettissimo rapporto di parentela con l'acciaio EN X5CrNi18-10, i tipi EN X6CrNiTi18-10 (simile all'AISI 321) ed EN X6CrNiNb18-10 (simile all'AISI 347) sono le versioni stabilizzate al titanio e al niobio. Poiché tali materiali hanno una resistenza alla corrosione confrontabile con quella dell'EN X5CrNi18-10, vengono impiegati nelle medesime applicazioni, soprattutto per la realizzazione di manufatti di grosse dimensioni e/o di elevato spessore che devono essere sottoposti ad operazioni di saldatura. Val la pena sottolineare come i tipi stabilizzati siano inadatti per le applicazioni decorative poiché la presenza di carburi di titanio o niobio affioranti in superficie non permette di garantire un'ottima finitura superficiale.
Per contro l'EN X6CrNiTi18-10 e l'EN X6CrNiNb18-10 mostrano una resistenza meccanica a caldo superiore al tradizionale EN X5CrNi18-10: oltre che nelle applicazioni tradizionali, essi vengono impiegati anche per la realizzazione di collettori di scarico, corpi caldaia, reattori chimici, apparecchi a pressione e tubi per resistenze corazzate.
L'EN X2CrNi18-9 (simile all'AISI 304L) è invece la versione a basso carbonio dell'EN X5CrNi18-10: anche questa composizione è stata messa a punto per risolvere le problematiche di precipitazione dei carburi di cromo durante la saldatura. La resistenza meccanica, sia a temperatura ambiente che a caldo, è però inferiore a quella degli acciai inossidabili stabilizzati; eccellente è invece la finitura superficiale. L'EN X2CrNi18-9 viene molto usato per eseguire riporti di saldatura, per la costruzione di serbatoi di grosse dimensioni, per reattori di elevato spessore, nonché per tutte le applicazioni in cui l'aspetto estetico è di grande importanza.
L'acciaio EN X10CrNi18-8 (simile all'AISI 301) è l'inossidabile austenitico più utilizzato allo stato incrudito ed è stato messo a punto allo scopo di ottenere elevata resistenza meccanica dopo deformazione plastica a freddo. Viene molto usato per la realizzazione di catene per nastri trasportatori, molle, componenti meccanici per il settore *automotive* e, talvolta, anche per produrre coltelli. Non è adatto alle operazioni di imbutitura e di profondo stampaggio.
Il tipo EN X8CrNiS18-9 (simile all'AISI 303) è la versione a lavorabilità migliorata dell'EN X5CrNi18-10: la presenza di zolfo favorisce la lavorabilità alle macchine utensili; si nota per contro un peggioramento della resistenza alla corrosione, in particolare per quanto riguarda i fenomeni di attacco localizzato.
L'EN X8CrNiS18-9 è molto usato nella minuteria metallica e per la produzione di viti, dadi, perni e boccole.
Infine il tipo EN X8CrNi25-21 (simile all'AISI 310S) è un acciaio inossidabile austenitico resistente all'ossidazione a caldo. Viene impiegato per componenti o parti di impianto che devono resistere ad atmosfere ossidanti non solforose a temperature fino a 1100°C. Nel caso di atmosfere ossidanti solforose o carburanti le massime temperature d'esercizio sono dell'ordine di 1000°C; nelle atmosfere riducenti la temperatura d'impiego è limitata a 750°C. Con questo acciaio si realizzano crogioli per bagni di sali, cassette per cementazione, tubi di protezione per termocoppie, forni di patentamento, e tubazioni per impianti di *cracking* e di *reforming*.

La famiglia degli acciai inossidabili al cromo-nichel-molibdeno ha come capostipite il tipo EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316) contenente 2-2,5% di molibdeno. Si tratta del materiale di riferimento per la fabbricazione di componenti o parti di impianto operanti in atmosfere marine o soggette a significativi problemi di corrosione: solitamente viene impiegato quando gli acciai inossidabili al cromo-nichel (come l'EN X5CrNi18-10) non riescono a soddisfare le condizioni d'esercizio. Prodotto in grandi quantitativi, è un acciaio facilmente deformabile e saldabile e con caratteristiche meccaniche confrontabili a quelle del tipo EN X5CrNi18-10.

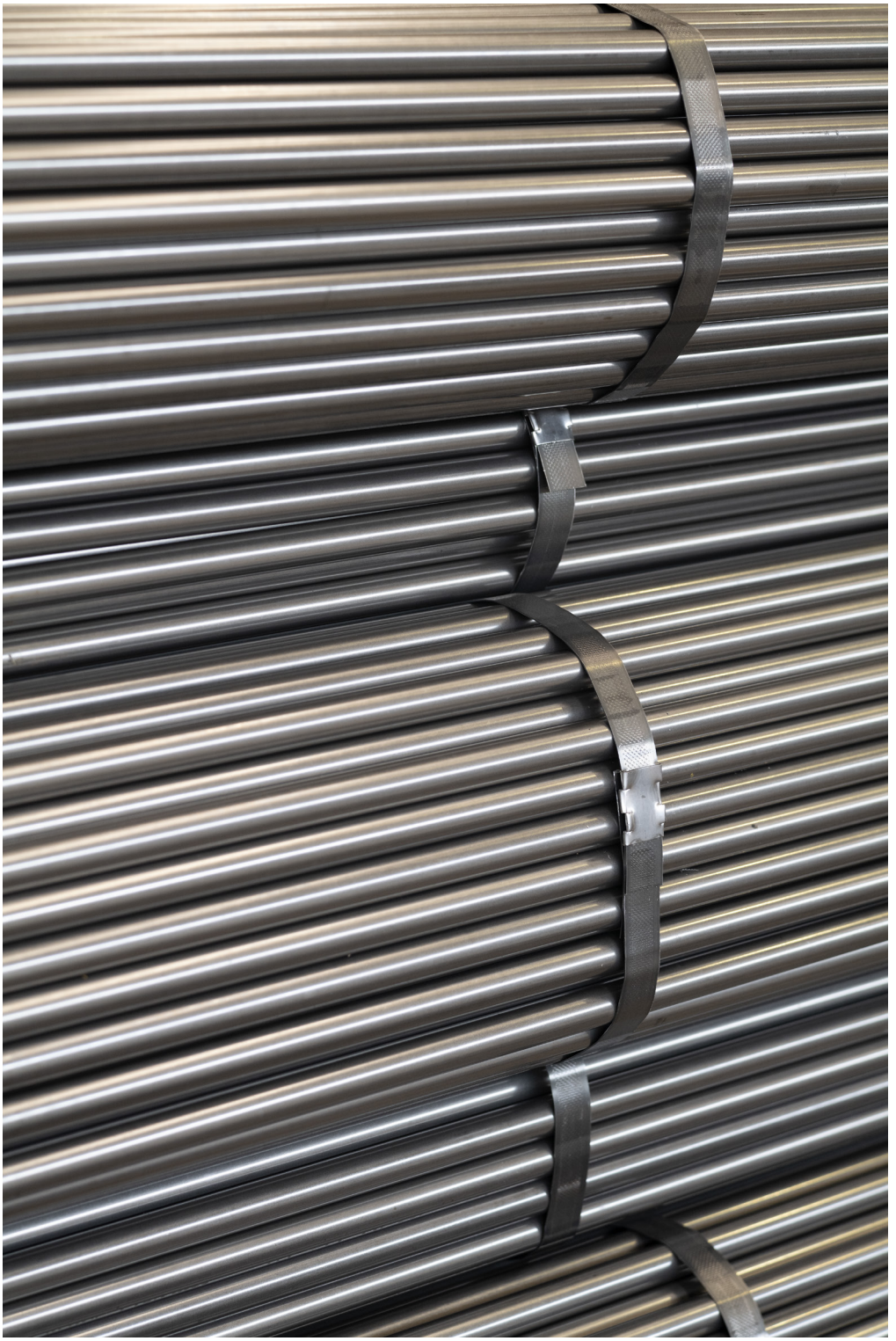
L'acciaio inossidabile EN X5CrNiMo17-12-2 ha elevata resistenza alla corrosione, a contatto con acque di processo contaminate da alogenuri (Cl^-, I^-, F^-), con condense acide e con acque di scarico; ha eccellente comportamento in presenza di acidi organici o di soluzioni alcaline, evidenziando anche una discreta resistenza nelle soluzioni diluite di acido solforico, cloridrico o fosforico.

Questo acciaio è molto usato negli impianti chimici, petrolchimici e nelle strutture *off-shore* così come nell'industria alimentare, farmaceutica e nel settore della tintoria. A causa del comportamento amagnetico è impiegato in alcune applicazioni militari.

Per quanto riguarda il tipo stabilizzato al titanio, EN X6CrNiMoTi17-12-2 (simile al tipo 316Ti), e quello a basso carbonio, EN X2CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316L), valgono considerazioni analoghe ai tipi stabilizzati e a basso carbonio dell'EN X5CrNi18-10: entrambi gli acciai sono ideali per le operazioni di saldatura.

Per incrementare ulteriormente la resistenza alla corrosione sono stati messi a punto gli acciai inossidabili EN X1NiCrMoCu25-20-5 (simile al 904L) ed EN X1CrNiMoCuN20-18-7 (simile al 254 SMO). Il primo, grazie all'elevato contenuto di nichel è molto resistente alle soluzioni di acido solforico e fosforico (sia diluite che concentrate) e viene utilizzato negli impianti di stoccaggio e di trasporto. Il secondo ha invece elevatissima resistenza all'attacco da cloruri a motivo dell'elevato tenore di cromo e di molibdeno. È usato negli impianti di dissalazione, nel settore chimico e nei sistemi di sbiancatura della cellulosa.





9. ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENO-FERRITICI

9.1 Metallurgia

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici (anche chiamati *Duplex* o bifasici) devono la loro denominazione alla presenza di una struttura mista di austenite e ferrite a temperatura ambiente. Questo è il risultato della combinazione di cromo e di nichel opportunamente bilanciati nella composizione chimica della lega: tipicamente gli acciai inossidabili *Duplex* hanno tenori di cromo compresi tra 22% e 25% e di nichel tra 4% e 7% con aggiunte in molti casi di molibdeno (3-4%) e di azoto (0,1-0,25%).

In tabella 14 è mostrata la composizione chimica di alcuni tra gli acciai inossidabili austeno-ferritici più utilizzati e la relativa designazione secondo la norma EN 10088. Si tenga presente che più comunemente viene usata la denominazione commerciale originariamente sviluppata da Sandvik: essa prevede una doppia coppia di numeri in cui il primo indica il tenore di cromo e il secondo di nichel (ad esempio 2205 sta per un acciaio inossidabile bifasico con 22% di cromo e 5% di nichel).

Il diagramma di stato degli acciai inossidabili *Duplex* (figura 9) mostra un'iniziale solidificazione in fase ferritica e solo successivamente la struttura diviene bifasica per rimanere pressoché inalterata fino a temperatura ambiente. A temperature dell'ordine di 1050°-1150°C si riesce ad ottenere un rapporto ottimale tra l'austenite e la ferrite (le due fasi oscillano tra il 40% e il 60%), in modo tale da avere elevate caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione; in particolare gli acciai inossidabili bifasici eccellono per la loro notevole resistenza nei confronti del fenomeno della *Stress Corrosion Cracking* in soluzioni ricche di cloruri.

Gli acciai inossidabili *Duplex* permettono di combinare le peculiari proprietà di resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili austenitici e ferritici; tuttavia condividono anche alcune specifiche problematiche, tipiche degli uni e degli altri, come la precipitazione dei carburi di cromo, la presenza di fasi nocive che si formano attorno ad 800°C ed il problema dell'infragilimento a 475°C.

La formazione di carburi/nitruri e di fasi intermetalliche (σ, χ e *Laves*) , anche per brevi periodi di esposizione tra i 550°C e i 900°C, può provocare sensibili riduzioni della tenacità del materiale, oltre che peggiorare notevolmente la resistenza alla corrosione. Grande attenzione deve quindi essere posta a tutti quei processi tecnologici che vedono coinvolte alterazione termiche a danno dell'acciaio: questo è il caso, ad esempio, delle operazioni di saldatura oppure durante il raffreddamento dopo forgiatura di semilavorati di medie-grosse dimensioni.

Analoghe alterazioni della tenacità e della resistenza alla corrosione si manifestano in corrispondenza di temperature attorno a 475°C a causa della decomposizione spinodale della ferrite. L'esistenza di questi fenomeni di degrado vincola l'impiego in esercizio degli acciai inossidabili bifasici a temperature non superiori a 300°C.

Per una valutazione complessiva delle due problematiche sopradescritte si veda la figura 41 che permette di valutare la formazione delle fasi nocive al variare della temperatura e del tempo di mantenimento per alcune tipologie di acciai inossidabili bifasici.

Designazione EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N	Denominazione Sandvik
X2CrNiN23-4 (1.4362)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	22,0-24,0	3,50-5,50	0,10-0,60	0,05-0,20	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	21,0-23,0	4,50-6,50	2,50-3,50	0,10-0,22	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	24,0-26,0	6,00-8,00	3,00-4,50	0,24-0,35	2507

Tabella 14 – Composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austeno-ferritico (o *Duplex*) [tratto da EN 10088].

Designazione EN	Solubilizzazione	Raffreddamento	Denominazione Sandvik
X2CrNiN23-4 (1.4362)	950°-1050°C	acqua, aria	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	1020°-1100°C	acqua	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	1040°-1120°C	acqua	2507

Tabella 15 – Caratteristiche indicative del trattamento termico di solubilizzazione di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austeno-ferritico (o *Duplex*).

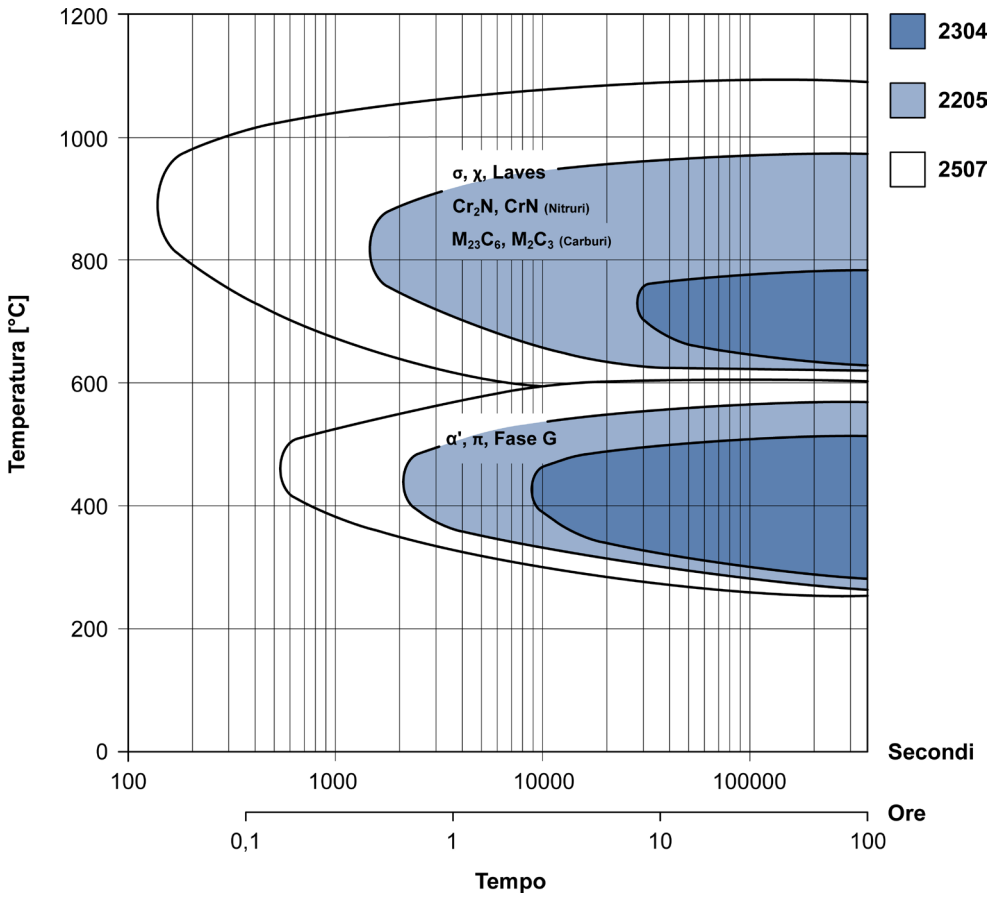


Figura 41 – Diagramma tempo-temperatura relativo agli intervalli di infragilimento attorno a 800°C e a 475°C per tre acciai inossidabili *Duplex* di largo impiego.

9.2 Trattamenti termici

I semilavorati in acciaio inossidabile bifasico devono essere sempre sottoposti ad un trattamento di solubilizzazione prima di essere messi in esercizio. Il trattamento è eseguito abitualmente mantenendo l'acciaio nell'intervallo di temperature 1050°-1150°C; successivamente viene effettuato un rapido raffreddamento in acqua[34] per ottimizzare il rapporto austenite-ferrite (prossimo all'unità) e per favorire la solubilizzazione delle eventuali fasi indesiderate. In tabella 15 sono indicate le modalità di trattamento termico da adottare per le più comuni tipologie di acciaio inossidabile bifasico.

Anche per questi materiali sia il trattamento di solubilizzazione che la successiva fase di raffreddamento vengono spesso effettuate in atmosfera controllata per evitare l'ossidazione superficiale del semilavorato.

[34] *Solo nel caso di pezzi di piccole dimensioni si può pensare di operare un raffreddamento in aria.*

Designazione EN	Massa volumica [kg/dm^3]	Calore specifico a 20°C [J·kg^{-1}·K^{-1}]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm^2·m^{-1}]	Conduttività termica [W·m^{-1}·K^{-1}]	Dilatazione termica lineare media [10^{-6}·K^{-1}]		Modulo elastico [GPa]		Denominazione Sandvik
					tra 20°C e 100°C	tra 20°C e 200°C	a 20°C	a 200°C	
X2CrNiN23-4 (1.4362)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2507

Tabella 16 - Caratteristiche fisiche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austeno-ferritico (o *Duplex*) [tratto da EN 10088].

Designazione EN	Stato metallurgico	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Durezza [HB]	Corrispondenza Sandvik
X2CrNiN23-4 (1.4362)	Solubilizzato	420-480	650-750	25-35	200-250	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	Solubilizzato	460-520	700-800	25-35	200-250	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	Solubilizzato	520-580	750-850	25-35	230-280	2507

Tabella 17 - Caratteristiche meccaniche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile austeno-ferritico (o *Duplex*).

9.3 Proprietà fisiche e meccaniche

In tabella 16 sono mostrate le caratteristiche fisiche di alcuni tra i più comuni acciai inossidabili bifasici. Si osservi come la maggior parte delle proprietà fisiche siano del tutto confrontabili con quelle degli acciai inossidabili austenitici (calore specifico, conduttività, resistività e modulo elastico); l'unica eccezione è data dalla dilatazione termica che è intermedia tra quella degli acciai inossidabili austenitici e quella dei ferritici. Quando viene esposto ai campi magnetici, il comportamento dei *Duplex* è ferromagnetico, in analogia a quanto avviene per gli acciai inossidabili ferritici.

La particolare microstruttura degli acciai inossidabili bifasici consente di ottenere elevati valori sia del carico unitario di snervamento $R_{p0.2}$ (che risulta essere all'incirca doppio rispetto agli acciai inossidabili austenitici) sia del carico unitario di rottura R_m. In tabella 17 sono riportate le proprietà meccaniche indicative per le principali tipologie di acciai inossidabili bifasici.

Gli acciai inossidabili bifasici hanno inoltre un'ottima resistenza alla frattura fragile: la loro temperatura di transizione si attesta attorno a -80°C. Un confronto qualitativo della resilienza degli acciai inossidabili *Duplex* rispetto a quelli austenitici o ai ferritici è presentato in figura 42.

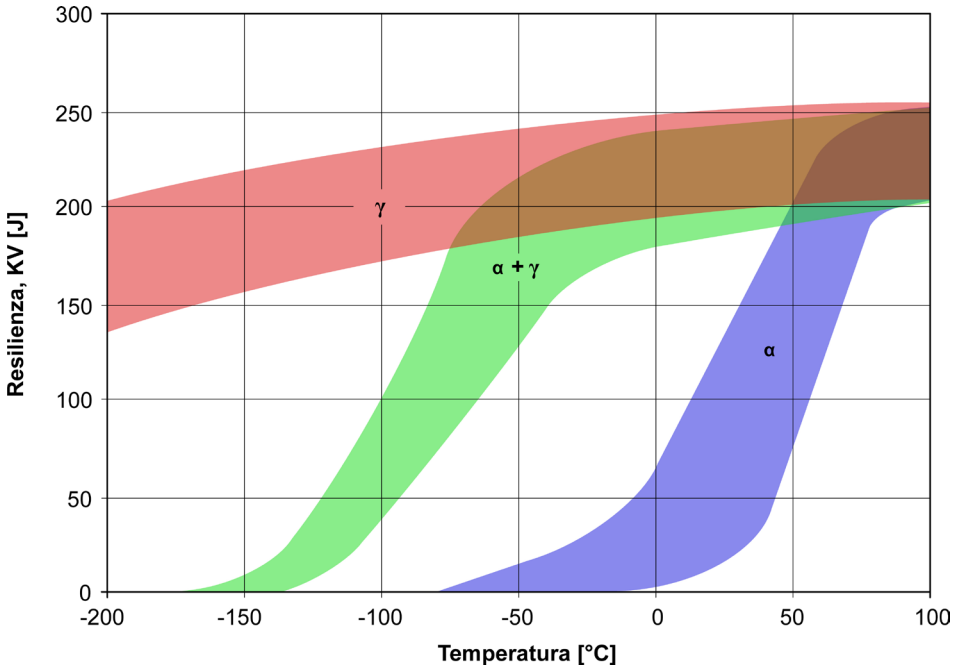


Figura 42 – Effetto della microstruttura sulla resilienza di alcune famiglie di acciai inossidabili (γ = austenite; $\alpha+\gamma$ = ferrite e austenite; α = ferrite) [tratto da Nicodemi 2002].

9.4 Tipi ed applicazioni

L'EN X2CrNiN23-4 (tipo 2304) è il capostipite degli acciai inossidabili bifasici: questo acciaio è stato messo a punto per competere economicamente con i tradizionali acciai inossidabili austenitici EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNiMo17-12-2 in quei settori ove è fondamentale la resistenza meccanica e la resistenza alla corrosione in ambienti clorurati. Viene usato negli impianti di produzione di acido nitrico e a contatto con sostanze caustiche (concentrazioni < 30%), con acidi organici o con soluzioni acquose ricche di cloruri.
L'EN X2CrNiMoN22-5-3 (tipo 2205) è sicuramente il più diffuso tra gli acciai inossidabili bifasici: ha elevata resistenza meccanica ed alla corrosione, specialmente in ambienti marini dove il suo comportamento è nettamente superiore rispetto a quello dell'EN X5CrNiMo17-12-2. Largamente impiegato in campo chimico e petrolchimico, in ambienti contaminati da cloruri e in presenza di anidride carbonica (CO_2) o di acido solfidrico (H_2S)[35]; è molto usato negli impianti di dissalazione e a contatto con soluzioni diluite e concentrate di acido solforico, fosforico, acetico e formico.
Da ultimo l'acciaio EN X2CrNiMoN25-7-4 (tipo 2507): costituisce l'evoluzione del tipo 2205 ed è stato messo a punto per garantire un ulteriore incremento delle proprietà tensili e della resistenza alla corrosione. Ha un impiego più di nicchia rispetto al tipo precedente, rappresentando però una possibile alternativa ai "super-austenitici" ed alle leghe di titanio; viene usato nei pozzi petroliferi e nelle condotte sottomarine dove è richiesta notevole resistenza ai fenomeni di corrosione-fatica e all'usura erosiva, oltre che al tradizionale degrado indotto dall'ambiente marino.

[35] *L'acido solfidrico è anche noto con il nome di idrogeno solforato.*





10. ACCIAI INOSSIDABILI INDURENTI PER PRECIPITAZIONE

10.1 Metallurgia

Gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione (o *PH - Precipitation Hardening*) sono nati allo scopo di migliorare il comportamento meccanico degli acciai inossidabili martensitici (in particolare la tenacità a frattura), incrementando anche la resistenza alla corrosione.

Sono classificati in base alla microstruttura che hanno al termine del trattamento termico di solubilizzazione: si suddividono in martensitici, semi-austenitici e austenitici[36]. La fase di indurimento (successiva alla solubilizzazione) consiste in un rafforzamento del materiale attraverso la precipitazione di composti intermetallici e interstiziali finemente dispersi nel reticolo cristallino dell'acciaio. A questo scopo vengono aggiunti elementi di lega quali l'alluminio, il rame, il titanio e il niobio che danno origine a composti del tipo $Ni_3(Al,Ti)$, Ni_3Ti e $NiAl$ o $Fe_2(Mo,Nb)$ o anche carbonitruri tipo $M(C,N)$ con $M = Nb, Ti, Cr$; il rame invece non forma composti ma precipita sotto forma di particelle metalliche di piccolissime dimensioni che rinforzano la matrice del materiale.

Negli acciai inossidabili indurenti per precipitazione è sempre presente il nichel, sia per migliorare la resistenza alla corrosione che per rendere tenace la massa metallica; il carbonio è in tenori abitualmente molto bassi ($C \leq 0{,}1\%$) e spesso viene aggiunto anche il molibdeno in funzione anticorrosiva.

In tabella 18 è riportata la composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile indurente per precipitazione.

10.2 Trattamenti termici, proprietà fisiche e meccaniche

I semilavorati in acciaio inossidabile indurente per precipitazione possiedono dopo trattamento di solubilizzazione, una microstruttura caratterizzata da discreta deformabilità plastica a freddo e buona lavorabilità alle macchine utensili: successivamente il pezzo viene sottoposto al trattamento di invecchiamento per ottenere le proprietà meccaniche previste a progetto.

Gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione di tipo martensitico, come ad esempio l'EN X5CrNiCuNb16-4 (anche chiamato 17-4 PH), vengono di norma solubilizzati a 1030°-1060°C e quindi raffreddati in aria: si ottiene una struttura martensitica a basso carbonio avente bassa durezza e discreta deformabilità.

Alla fine delle operazioni di formatura e di asportazione di truciolo, il semilavorato viene sottoposto a trattamento di invecchiamento, eseguito tra i 480°C e i 630°C per tempi variabili da 1 a 4 ore[37].

---

[36] Gli acciai inossidabili PH martensitici e PH austenitici mantengono la loro microstruttura fino alla fine del processo termico di indurimento, mentre i PH semiaustenitici subiscono un ulteriore trattamento termico che induce la trasformazione della microstruttura iniziale in martensite.

[37] Il trattamento di solubilizzazione viene indicato con la lettera A (Annealing) mentre il trattamento di indurimento è indicato dalla lettera H (Hardening) seguita dalla temperatura di invecchiamento in gradi Fahrenheit. Ad esempio A + H925 indica che l'acciaio è stato solubilizzato e invecchiato a 495°C (925°F).

Designazione EN	Denominazione comune	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Altri	Denominazione approssimata AISI
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	≤ 0,07	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	3,50-5,00	≤ 0,60	1	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	≤ 0,09	≤ 0,70	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	6,50-7,80	---	2	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	≤ 0,08	≤ 1,00	1,00-2,00	≤ 0,025	≤ 0,015	13,0-16,0	24,00-27,00	1,00-1,50	3	AISI 600

1: %Cu = 3,00-5,00; %Nb = 5 x C-0,45.
2: %Al = 0,70-1,50.
3: %B = 0,001-0,010; %Ti = 1,90-2,30; %V = 0,10-0,50; %Al ≤ 0,35.

Tabella 18 – Composizione chimica di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile indurente per precipitazione [tratto da EN 10088].

In questo modo è possibile ottenere un carico unitario a trazione R_m tra 850MPa e 1400MPa con un allungamento A% variabile dal 25% al 12% (figura 43); la resilienza a temperatura ambiente oscilla tra 40J (se R_m = 1400MPa) e 100J (se R_m = 850MPa).

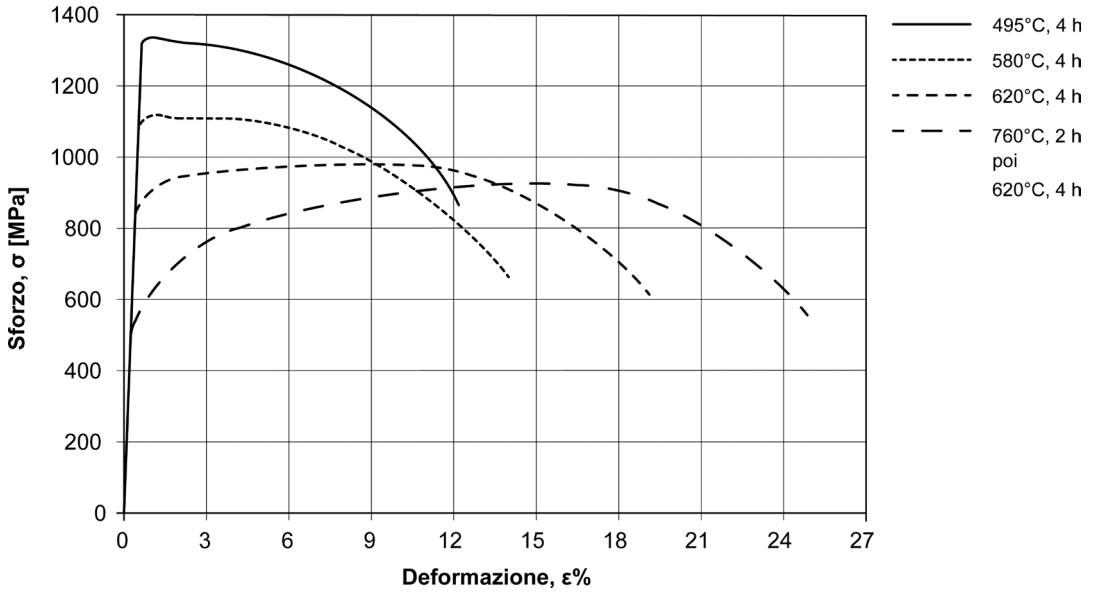


Figura 43 – Curve sforzi-deformazioni di un acciaio EN X5CrNiCuNb16-4 (anche chiamato 17-4 PH) solubilizzato a 1050°C in aria, quindi invecchiato secondo differenti modalità [Laboratori del Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano – MI].

Gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione di tipo semiaustenitico, come l'EN X7CrNiAl17-7 (anche chiamato 17-7 PH), hanno struttura prevalentemente austenitica dopo solubilizzazione[38]. Questa proprietà agevola l'esecuzione di operazioni di deformazione plastica a freddo anche molto severe quali la laminazione in lamiere e nastri sottili. La struttura austenitica dopo solubilizzazione è però instabile e, per effetto sia delle operazioni di deformazione plastica a freddo che per l'azione di opportuni trattamenti termici, viene trasformata in martensite[39] su cui viene infine eseguito il trattamento termico di invecchiamento.
La schematizzazione dei processi tecnologici che possono essere effettuati su un acciaio inossidabile indurente per precipitazione semiaustenitico tipo EN X7CrNiAl17-7 è mostrata in figura 44. La resistenza meccanica oscilla tra 1300MPa e 1700MPa per il carico unitario di rottura R_m e tra 1100MPa e 1500MPa per il carico unitario di snervamento $R_{p0.2}$; la durezza si attesta sui 42-48HRC.

[38] Negli acciai inossidabili indurenti per precipitazione di tipo semiaustenitico la struttura dopo solubilizzazione contiene sempre anche un certo quantitativo di ferrite.

[39] La denominazione di acciaia inossidabili "semiaustenitici" deriva proprio dall'instabilità a temperatura ambiente dell'austenite presente in questi acciai.

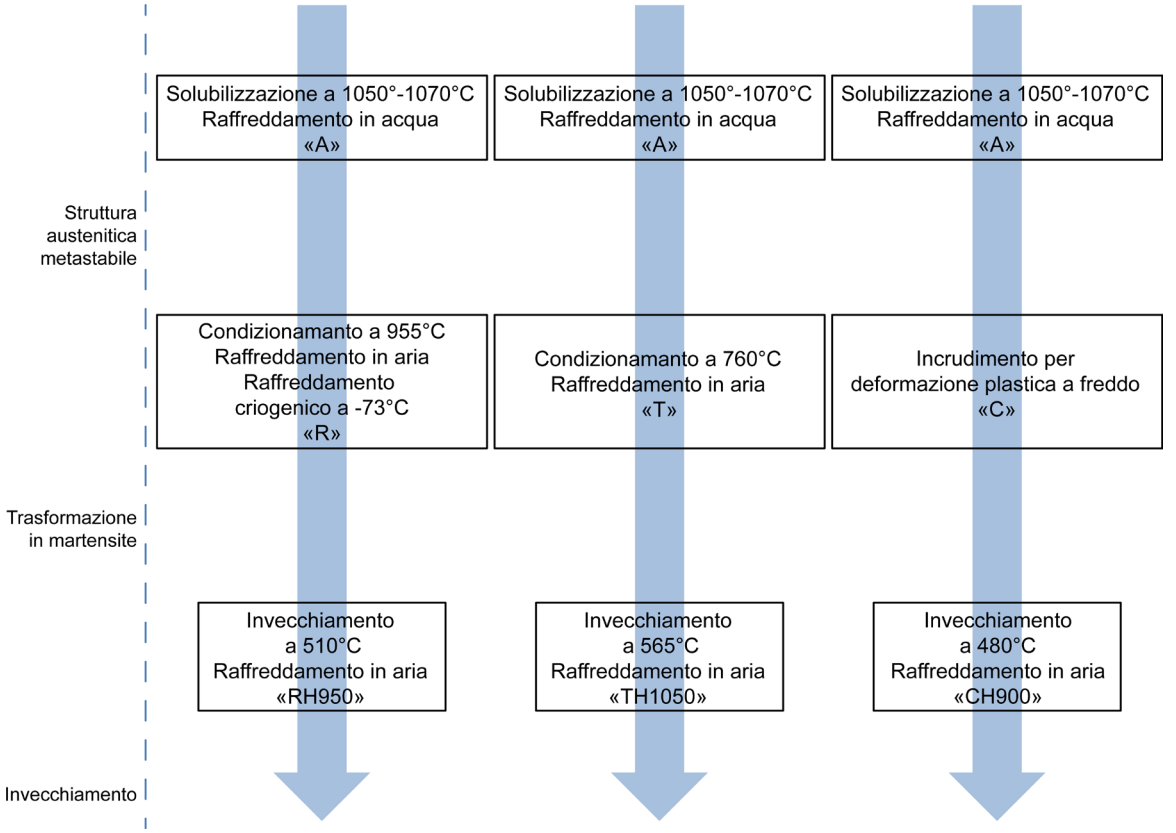


Figura 44 – Schematizzazione dei possibili trattamenti termici e termomeccanici necessari per provocare l'indurimento per precipitazione di un acciaio EN X7CrNiAl17-7 (anche chiamato 17-7PH).

Da ultimo gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione di tipo austenitico, come l'EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 (anche chiamato A-286[40]).

A causa del tenore rilevante di nichel, la struttura di questo acciaio è completamente austenitica ed è molto stabile anche dopo deformazione plastica a freddo. Il trattamento di solubilizzazione è eseguito tra 970°C e 1050°C con raffreddamento in acqua o in olio; l'invecchiamento avviene tra i 650°C e i 750°C.

In figura 45 è mostrato l'andamento della durezza per l'acciaio EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 dopo solubilizzazione, incrudimento a freddo per laminazione e successivo invecchiamento a temperature variabili.

Le proprietà fisiche di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile indurente per precipitazione sono mostrate in tabella 19.

[40] *Si noti che questo acciaio è anche denominato Incoloy A-286: Incoloy è la denominazione commerciale che la statunitense Special Metal Corporation assegna alle superleghe Fe-Ni-Cr di propria produzione.*

10.3 Tipi ed applicazioni

Gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione sono generalmente presenti sul mercato sotto forma di prodotti lunghi in barre tonde o esagonali, meno diffusi i piatti e le lamiere.

Vengono impiegati in ambito aeronautico ed aerospaziale, in campo navale, nell'industria chimica e petrolchimica e nel settore energetico per la realizzazione di componenti caratterizzati da elevata resistenza meccanica ed alla corrosione quali valvole, alberi, cuscinetti, palette di turbina e compressore. Si segnalano applicazioni anche per celle di carico, ruote dentate, armi da fuoco, utensili, molle e strumenti chirurgici.

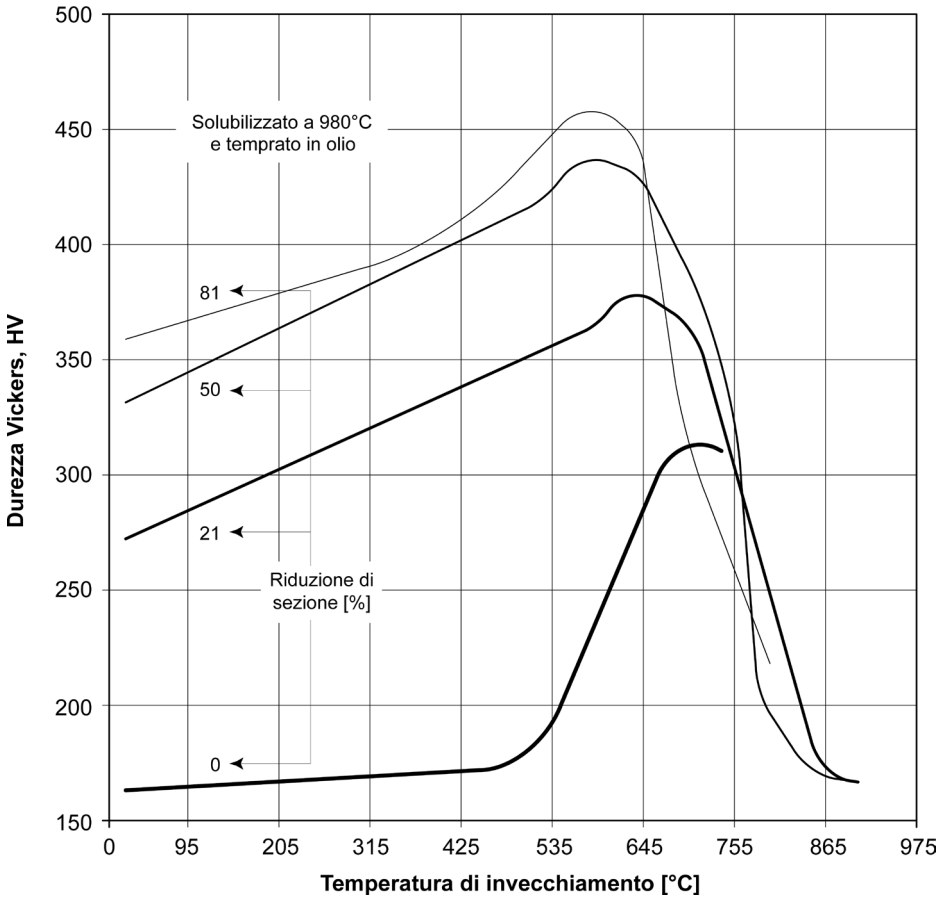
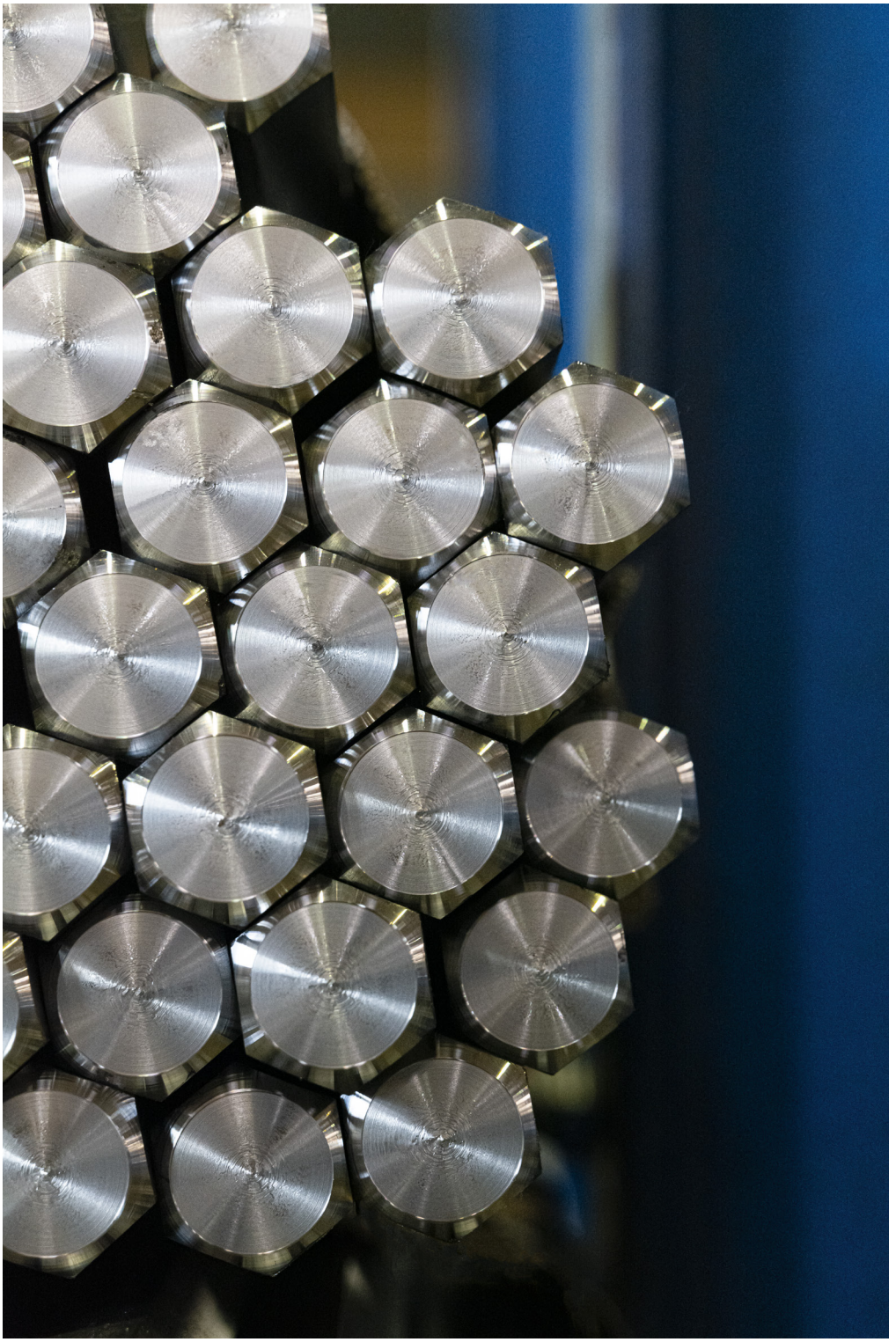


Figura 45 – Andamento della durezza in funzione della temperatura di invecchiamento per l'acciaio EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 (anche chiamato A-286) dopo solubilizzazione, raffreddamento in olio e laminazione a freddo a vari livelli di incrudimento [tratto da McGuire 2008].

Designazione EN	Denominazione comune	Massa volumica [kg/dm^3]	Calore specifico a 20°C [J·kg^{-1}·K^{-1}]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm^2·m^{-1}]	Conduttività termica [W·m^{-1}·K^{-1}]	Dilatazione termica lineare media [10^{-6}·K^{-1}]		Modulo elastico [GPa]		Denominazione approssimata AISI
						tra 20°C e 100°C	tra 20°C e 200°C	a 20°C	a 200°C	
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	7,8	500	0,71	16	10,9	---	200	185	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	7,8	500	0,80	16	13,0	13,5	200	185	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	7,9	460	0,91	14	16,5	16,8	211	200	AISI 600

Tabella 19 – Caratteristiche fisiche indicative di alcuni tra i principali tipi di acciaio inossidabile indurente per precipitazione [tratto da EN 10088].





11. LA CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

11.1 Introduzione[41]

Gli acciai inossidabili vengono impiegati principalmente per l'eccellente resistenza alla corrosione e forse è per questo motivo che la corrosione rappresenta la loro tipica forma di degrado in esercizio: di conseguenza è necessario approfondire il problema perché solo attraverso la conoscenza dei meccanismi di danneggiamento è possibile indicare i corretti criteri di scelta e di impiego di questa tipologia di materiali.

La corrosione è una forma di degrado dovuta a reazioni chimiche ed elettrochimiche che hanno luogo all'interfaccia fra la superficie di un materiale e l'ambiente con cui è in contatto: il risultato è un progressivo decadimento delle caratteristiche funzionali degli acciai inossidabili che avviene quando i costituenti principali della lega (*Fe, Cr, Ni, Mo,* ecc.) si combinano con gli agenti aggressivi, formando prodotti di corrosione.

Questo fenomeno può provocare svariati problemi. Nel caso di tubazioni e serbatoi il degrado può dare origine a forature che comportano il rilascio dei fluidi contenuti; negli elementi strutturali invece la corrosione può causare la diminuzione della sezione resistente con conseguente perdita della capacità di carico del componente. Altri problemi sono legati alla formazione dei prodotti di corrosione che può comportare l'alterazione delle caratteristiche estetiche delle superfici o la contaminazione delle sostanze processate (si pensi agli alimenti ed alla possibile alterazione delle loro proprietà organolettiche)[42].

Le modalità di corrosione degli acciai inossidabili possono essere ricondotte a due forme fondamentali:

- corrosione elettrochimica - anche chiamata corrosione ad umido - in cui la lega metallica subisce una reazione di ossidazione in presenza di un elettrolita (di solito acqua) a cui è accoppiata una reazione di riduzione delle sostanze presenti nell'ambiente (di solito l'ossigeno). Il complesso delle due reazioni, anodica (ossidazione) e catodica (riduzione), coinvolge sia specie chimiche (ioni e molecole) che elettroni;
- corrosione chimica (anche chiamata ossidazione a caldo o corrosione a secco) in cui la lega metallica subisce una reazione di ossidazione a contatto con un'atmosfera gassosa (di solito l'aria); il fenomeno si manifesta abitualmente a temperature ben superiori alla temperatura ambiente (> 300°C) e i prodotti di corrosione sono ossidi o sali basso fondenti.

---

[41] I capitoli 11, 12 e 13 riprendono parzialmente l'articolo Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis), in AA.VV., Le Prove non Distruttive, Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013.

[42] Il lettore tenga ben presente che i problemi di corrosione non sono limitati alle sole leghe base ferro (acciai comuni, acciai speciali, acciai inossidabili, ghise, ecc.) ma riguarda svariate tipologie di materiali metallici (alluminio, magnesio, rame, titanio, nichel e loro leghe). La mancata risoluzione di questo fenomeno di degrado ha notevoli ricadute economiche: è stato stimato che, nei paesi più industrializzati, i danni dovuti alla corrosione siano pari al 4-5% del PIL, sia nella forma di danni diretti dovuti al ripristino delle strutture corrose che in termini di danni indiretti da mancata produzione.

La maggior parte delle forme di degrado degli acciai inossidabili (~95%) sono riconducibili alla corrosione elettrochimica o per via umida, mentre solo una percentuale contenuta (~5%) è legata a problemi di ossidazione a caldo.

11.2 La corrosione a umido o corrosione elettrochimica

La corrosione a umido degli acciai inossidabili può essere descritta utilizzando il modello elettrochimico: il meccanismo che governa il fenomeno dipende dalla presenza di un processo anodico, ossia l'ossidazione del metallo/lega metallica soggetta a corrosione, e di un processo catodico di riduzione di una specie chimica presente nell'ambiente aggressivo (in molti casi si tratta di riduzione di ossigeno o di sviluppo di idrogeno). Affinché la corrosione possa avvenire, la reazione anodica (ossidazione) e quella catodica (riduzione) devono avvenire contemporaneamente e con la stessa velocità sulla superficie della massa metallica. Per garantire che le reazioni di ossido-riduzione abbiano luogo, è necessario che sia presente un conduttore ionico allo stato liquido, detto elettrolita, che permetta il passaggio di corrente tra la zona anodica e quella catodica: nella maggior parte dei processi corrosivi l'elettrolita è l'acqua (acqua dolce, acqua di mare, condense di vapore acqueo, umidità atmosferica).

Per meglio comprendere il problema consideriamo lo schema mostrato in figura 46: una lastrina di ferro è posta a contatto con una lastrina di rame e la goccia d'acqua è l'elettrolita.

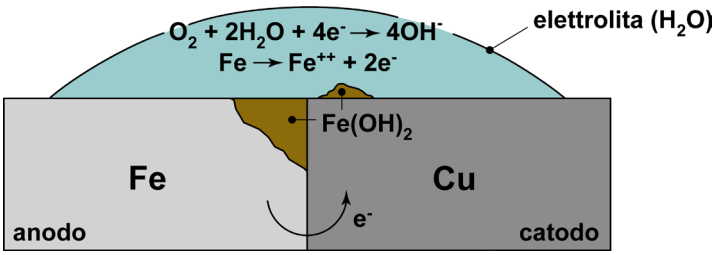


Figura 46 – Schema elettrochimico del fenomeno corrosivo di una lastrina di ferro in contatto con una lastrina di rame.

Poiché il rame è un metallo più nobile del ferro (il rame ha un potenziale elettrochimico maggiore di quello del ferro), si instaura una differenza di potenziale tra i due, ossia una forza elettromotrice che permette la circolazione di corrente. L'analogia con la pila galvanica è evidente[43]: il ferro si comporta da anodo, il rame da catodo e la differenza di potenziale tra i due metalli permette la circolazione di corrente. All'anodo (ferro) avviene la reazione di ossidazione e al catodo (rame) avviene contemporaneamente la reazione di riduzione dell'ossigeno.

[43] *Per questo motivo i fenomeni di degrado dovuti al contatto tra metalli o leghe metalliche dissimili prendono il nome di corrosione da contatto galvanico.*

Le due reazioni sono:

$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$ (reazione anodica di ossidazione)

$½\ O_2 + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow 2OH^{-}$ (reazione catodica di riduzione)

ottenendo globalmente:

$$½\ O_2 + H_2O + Fe \longrightarrow Fe(OH)_2$$

In sintesi: il ferro va progressivamente in soluzione sotto forma di ioni Fe^{+2}, corrodendosi per effetto della presenza del catodo di rame dove si ha la riduzione dell'ossigeno.

Nell'esempio mostrato in precedenza la zona anodica e quella catodica sono nettamente distinte: il fenomeno corrosivo si manifesta a motivo di un accoppiamento galvanico[44] che rende disponibile una differenza di potenziale E dovuta alla differente natura dei due metalli coinvolti.

Non si deve però credere che la corrosione si verifichi soltanto in queste condizioni: molto più comune è il caso di fenomeni di degrado su leghe metalliche che non sono a contatto con metalli diversi.

Per meglio comprendere il problema è opportuno considerare l'esperienza di Evans[45], mostrata in figura 47, che consente di spiegare la corrosione di materiali metallici omogenei.

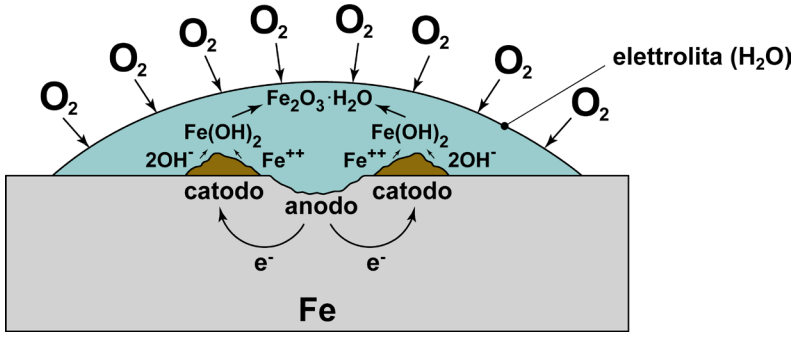


Figura 47 – Meccanismo con cui si manifesta la corrosione elettrochimica in un materiale metallico omogeneo (Esperienza di Evans) [tratto da Pedeferri 2010].

Se si versa una goccia d'acqua deaerata su una lastrina di ferro, si iniziano a notare dopo poco tempo fenomeni di corrosione solo in prossimità della zona centrale della goccia. Questo fenomeno è spiegato dal processo di diffusione dell'ossigeno anche chiamato aerazione differenziale.

Inizialmente l'ossigeno è totalmente assente nell'acqua: col tempo, però, a causa del contatto con l'aria, si manifestano fenomeni diffusivi in prossimità della superficie esterna della goccia e si osserva una variazione della concentrazione di ossigeno.

---

[44] Una particolare forma di corrosione, denominata corrosione da contatto galvanico, si manifesta quando l'acciaio inossidabile è posto a contatto con un materiale più nobile (come la grafite) o con uno meno nobile (come l'alluminio).

[45] Ulick Richardson Evans (1889-1980) è stato uno dei padri fondatori della moderna scienza che studia la corrosione e la protezione dei materiali metallici.

La differente concentrazione di O_2 dà origine ad una zona anodica povera di ossigeno al centro della goccia, e ad una zona catodica ricca di ossigeno al suo esterno[46]. Si viene quindi a creare una microcoppia locale anodo-catodo in grado di innescare il processo corrosivo.

Il potenziale *E* esistente tra anodo e catodo costituisce la forza elettromotrice che permette al processo corrosivo di avere luogo: esso è denominato *potenziale di libera corrosione*.

La reazione anodica e quella catodica sono del tutto analoghe a quelle osservate nel caso della corrosione per contatto galvanico:

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^- \qquad \text{(reazione anodica di ossidazione)}$$

$$\tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \qquad \text{(reazione catodica di riduzione)}$$

globalmente ottenendo:

$$\tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2O + Fe \longrightarrow Fe(OH)_2$$

con formazione di prodotti di corrosione (ossidi/idrossidi di ferro).

Qualora la reazione di ossidazione del ferro avvenisse in ambiente acido (come quando si immerge una lastrina di ferro in acido cloridrico) o povero di ossigeno, il processo catodico sarà la riduzione dello ione idrogeno a idrogeno gassoso (sviluppo di idrogeno), ossia:

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^- \qquad \text{(reazione anodica di ossidazione)}$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad \text{(reazione catodica di riduzione)}$$

ottenendo globalmente:

$$2H^+ + Fe \longrightarrow Fe^{+2} + H_2$$

Per avere corrosione le due reazioni, anodica e catodica, devono avvenire contemporaneamente: durante la reazione di ossidazione del ferro si generano all'anodo un certo numero di elettroni che, per effetto della reazione di riduzione, vengono consumati al catodo.

Quanto descritto è molto comune in tutti i materiali metallici soggetti a corrosione in cui la presenza di una microcoppia anodica-catodica mette a disposizione la forza elettromotrice necessaria ad innescare il processo di degrado.

Il fenomeno dell'aerazione differenziale non è l'unico a dar origine a microcoppie anodiche-catodiche capaci di innescare il degrado: spesso nella combinazione materiale-ambiente corrosivo esistono già particolari condizioni locali in grado di generare zone a diverso potenziale.

Il problema nasce per vari motivi: eterogeneità di composizione chimica della massa metallica, fasi disomogenee rispetto alla microstruttura della matrice (inclusioni, carburi, ecc.), stati tensionali residui di trazione di entità elevata, difettosità locali del pezzo (microcavità, soffiature, accentuata rugosità, ecc.). Tutte queste zone agiscono da anodo rispetto alla massa metallica circostante che funge da catodo, provocando microcoppie locali con inneschi preferenziali di corrosione.

---

[46] *L'anodo e il catodo sono aree localizzate nella massa metallica a contatto con il liquido: dove vi è stato arricchimento di ossigeno si sviluppa l'area catodica, dove invece vi è assenza si ha l'area anodica.*

Situazioni analoghe nascono anche per effetto della variabilità delle caratteristiche elettrochimiche dell'ambiente corrosivo, come si verifica, ad esempio, in soluzioni con differente concentrazione delle specie nocive, in elettroliti caratterizzati da zone di ristagno o con temperature non uniformi.

11.3 Le curve potenziodinamiche

Durante un processo corrosivo si ha sempre un certo numero di ioni metallici che vanno in soluzione nell'elettrolita ed una concomitante circolazione di elettroni nel metallo ossia, come avviene in una pila, una circolazione di corrente elettrica.

Il meccanismo descritto è concatenato: quanto maggiore è il quantitativo di ioni metallici che si sciolgono nella soluzione, tanto più grande è il numero di elettroni circolanti per unità di superficie esposta all'ambiente corrosivo. Questo fa sì che al crescere della densità di corrente[47] circolante i_c , aumenta anche la velocità di corrosione V_{corr} di quel materiale in quel dato ambiente, ossia:

velocità di corrosione, $V_{corr} \propto i_c = i_{anodica} = i_{catodica}$ [48]

Il fenomeno corrosivo, giova ripeterlo, è un processo di degrado che si manifesta quando esiste una zona anodica e una zona catodica[49]: tra queste due aree si instaura una differenza di potenziale E (detto potenziale di libera corrosione nel caso di corto circuito fra anodo e catodo) che garantisce la circolazione di una densità di corrente i proporzionale alla velocità di corrosione V_{corr}.

La correlazione tra potenziale E e densità di corrente i della coppia anodo-catodo dipende dalle caratteristiche elettrochimiche del processo anodico (cioè "quanto velocemente" si dissolve il metallo) e di quello catodico (cioè "quanto velocemente" si riduce l'ossigeno o si sviluppa l'idrogeno).

Se si dividono i due contributi, cioè se si studia la correlazione E-i separatamente per la reazione anodica e quella catodica, è possibile stimare qual'è l'andamento della densità di corrente circolante i al variare della forza elettromotrice applicata E [50].

---

[47] Il parametro che meglio descrive i fenomeni elettrochimici di corrosione è la densità di corrente, cioè la corrente circolante per unità di superficie. Questa caratteristica dipende dal fatto che la corrosione avviene su una data superficie rispetto alla quale si sviluppa una corrente con una certa intensità.

[48] Semplici calcoli basati sulla legge di Faraday permettono di correlare numericamente la densità di corrente circolante con la velocità di corrosione: per ogni 1μA/cm^2 si ha una penetrazione del degrado pari a 10-12μm/anno. Il dato indicato è valido per la maggior parte delle leghe ferrose, delle leghe del rame, dell'alluminio e del nichel.

[49] Vale la pena di ribadire che la zona anodica e la zona catodica possono "risiedere" in due materiali dissimili (figura 46) o essere presenti in aree differenti del medesimo materiale (caso di figura 47).

[50] La correlazione potenziale E - densità di corrente i che viene misurata sperimentalmente in elettrochimica è simile a quella che si cerca quando si vuole stabilire la resistenza elettrica di un conduttore: si fa variare con continuità il potenziale V e si misurano le variazioni di corrente I, ottenendo la ben nota relazione di Ohm $V = R \cdot I$.

Questo è ciò che fece Evans e che ancor'oggi è possibile riprodurre in laboratorio: tracciare curve che descrivano la relazione esistente tra la tensione imposta *E* e la densità di corrente circolante *i* sia nell'area anodica che in quella catodica.

Le curve ottenute sperimentalmente prendono il nome di curve potenziodinamiche, o diagrammi di Evans (figura 48), l'una per il processo anodico (metallo/lega che si corrode) e l'altra per il processo catodico (riduzione di ossigeno o sviluppo di idrogeno).

Nel caso di un comune acciaio al carbonio in soluzione acquosa aerata le due curve si presentano come in figura 48a, mentre per un acciaio inossidabile, sempre nel medesimo ambiente, si verifica la situazione in figura 48b[51].

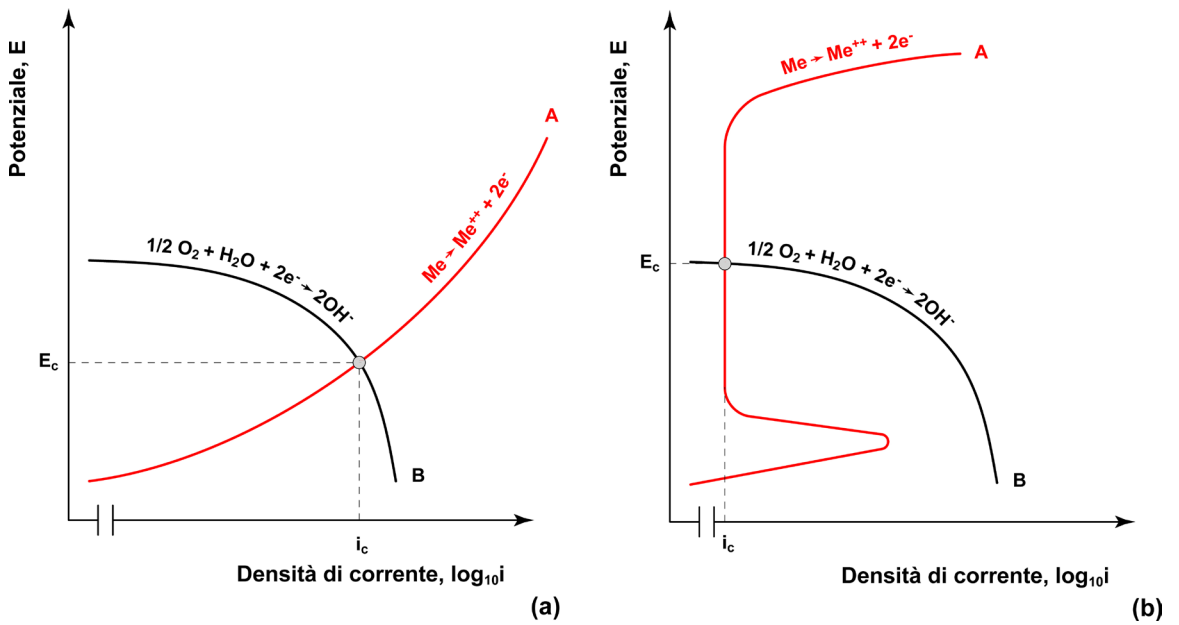


Figura 48 – Curve potenziodinamiche indicative di materiali a comportamento attivo (a) e attivo-passivo (b) in soluzione acquosa 0,05 M di H_2SO_4 (caratteristica anodica, *A*: materiale-caratteristica catodica, *B*: ambiente).

Il punto d'intersezione delle curve rappresenta la condizione di equivalenza tra le densità delle correnti circolanti (la velocità delle due reazioni, anodica e catodica, è uguale) e stabilisce la condizione di funzionamento del sistema materiale-ambiente. Le coordinate di questo punto corrispondono al potenziale di libera corrosione E_c e alla densità di corrente circolante i_c, e consentono di stimare la velocità di corrosione del materiale in quel particolare ambiente ($V_{corr} \propto i_c$).

Nel caso degli acciai al solo carbonio la curva anodica (curva *A* - figura 48a) è monotòna crescente: la corrente aumenta al crescere della tensione applicata e con essa sale la velocità di corrosione.

[51] *Per poter osservare il tipico andamento attivo passivo degli acciai inossidabili è necessario aggiungere una piccola quantità di una specie acida (in questo caso ~4,9 g/l di acido solforico per ottenere una soluzione acquosa 0,05 molare = 0,05M di H_2SO_4).*

Per quanto riguarda invece gli acciai inossidabili (curva *A* - figura 48b) è osservabile il tipico comportamento attivo-passivo. Si ricordi che le curve catodiche indicate con *B* in figura 48 hanno invece lo stesso andamento poiché rappresentano il medesimo ambiente.
Il confronto tra queste due condizioni (figure 48a e 48b) esprime il comportamento in esercizio dei due differenti materiali: poiché la corrente circolante i_c del caso (a) è molto maggiore di quella del caso (b), la velocità di corrosione di un acciaio al carbonio, in quel determinato ambiente, è molto maggiore rispetto a quella di un generico acciaio inossidabile[52].

11.4 La corrosione a umido degli acciai inossidabili

Cerchiamo ora di descrivere in modo più approfondito la curva caratteristica degli acciai inossidabili (curva anodica), indicando i parametri significativi che identificano il comportamento del materiale: si osservi al proposito la figura 49.

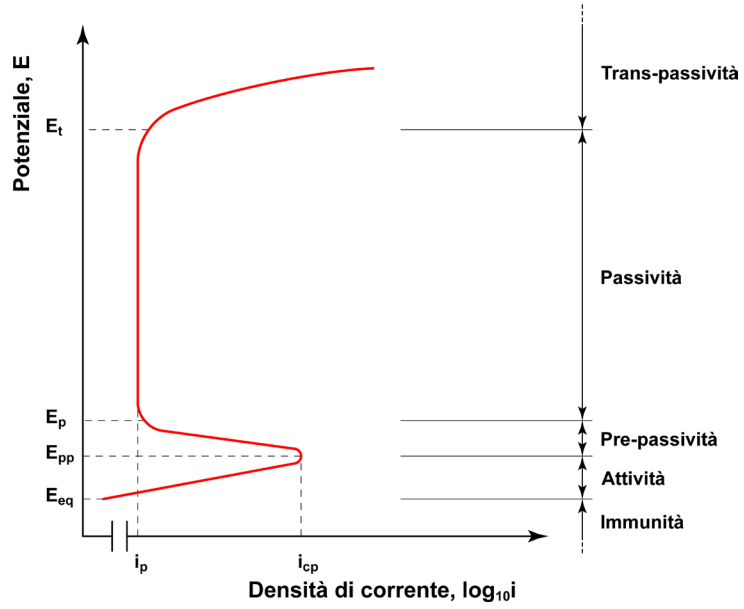


Figura 49 – Schematizzazione della caratteristica anodica di un generico acciaio inossidabile.

Al di sotto del potenziale di equilibrio E_{eq} la reazione di ossidazione non può avvenire e l'acciaio inossidabile risulta immune da qualsiasi fenomeno corrosivo.
Successivamente la curva anodica mostra un comportamento attivo (da E_{eq} , potenziale d'equilibrio, fino al punto E_{pp} - i_{cp} , potenziale di passivazione primaria e densità di corrente critica di passivazione).

[52] *Si noti che l'asse delle ascisse riporta la densità di corrente in scala logaritmica con base 10 (non in scala lineare!). Una variazione lineare sull'asse comporterà perciò una variazione di ordini di grandezza della corrente circolante, ossia di ordini di grandezza della velocità di corrosione del materiale.*

In questa zona l'acciaio inossidabile si comporta come un comune acciaio al carbonio con valori via via crescenti della velocità di corrosione al crescere del potenziale imposto.
A partire dal punto E_{pp}- i_{cp} si manifesta il fenomeno della passivazione con la formazione del film protettivo di ossido di cromo descritto nel capitolo 1: la caratteristica elettrochimica dell'acciaio inossidabile si modifica radicalmente e, al crescere del potenziale applicato *E*, si osserva una progressiva diminuzione della densità di corrente *i* che si stabilizza attorno al valore i_p (densità di corrente di passivazione).
In corrispondenza di i_p la velocità di corrosione è molto ridotta e può essere considerata pressoché nulla[53]: questo è il campo in cui si forma e si mantiene stabile la pellicola di ossidi/idrossidi di cromo che risulta protettiva per l'acciaio inossidabile.
Il valore di densità di corrente di passivazione i_p è costante per un ampio intervallo di potenziale (da E_p , potenziale di passivazione, fino ad E_t , potenziale di transpassivazione): oltre questo valore l'acciaio inossidabile torna a comportarsi in modo attivo a causa della dissoluzione del film di ossido di cromo.
Al superamento di E_t si manifestano forme di corrosione di tipo localizzato, nei punti dove lo strato passivo è stato aggredito chimicamente dall'ambiente.
L'elevata resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili va dunque collegata ai bassi valori di i_p nel campo di passivazione, cioè nell'intervallo E_p- E_t .
La formazione del film protettivo (passivazione) si manifesta quando l'ambiente ha caratteristiche ossidanti, come ad esempio in aria o in soluzioni acquose aerate, ma come si comporta un acciaio inossidabile quando, entra in contatto con ambienti aventi caratteristiche particolari?
Per rispondere a questa domanda è necessario considerare la figura 50 che mostra l'effetto di quattro distinti processi catodici (*B1, B2, B3 e B4*) accoppiati al comportamento anodico di un generico acciaio inossidabile (*A*).
Le curve *B1, B2, B3* e *B4* rappresentano quattro differenti ambienti, caratterizzati da potere ossidante crescente.
La curva *B1* è tipica di un ambiente acido in cui l'ossigeno (o altra specie ossidante) è del tutto assente: l'unico processo che può avvenire al catodo è lo sviluppo di idrogeno. Tale situazione si manifesta ad esempio immergendo un acciaio inossidabile in una soluzione al 50% di acido solforico. In questo caso il materiale non può passivarsi dato che "lavora" nel punto X_1 e il degrado per corrosione risulta generalizzato su tutta la superficie.

[53] La densità di corrente di passivazione i_p degli acciai inossidabili è generalmente molto bassa (10^{-5}-10^{-7}A/cm^2): è per questo motivo che, una volta stabilizzata la densità di corrente attorno al valore di passivazione (i_p), la velocità di corrosione è praticamente nulla.

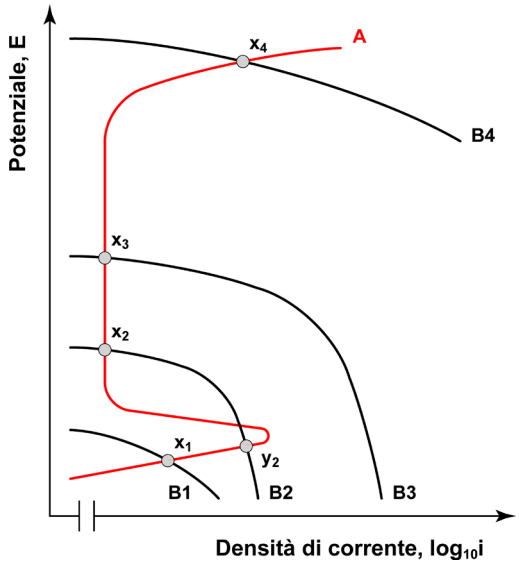


Figura 50 – Caratteristiche catodiche di quattro ambienti a potere ossidante crescente (*B1, B2, B3* e *B4*) e relativi "punti di funzionamento" sulla caratteristica anodica di un generico acciaio inossidabile.

Le curve *B2* e *B3* rappresentano invece due processi catodici dove si ha riduzione di ossigeno. L'unica differenza è legata alla concentrazione di ossigeno in soluzione: minore nel caso *B2* (soluzione acquosa stagnante) e maggiore nel caso *B3* (soluzione acquosa agitata).

Queste due situazioni sono molto differenti tra loro. Per la curva *B2*, i punti di funzionamento del sistema anodo-catodo sono due: X_2 e Y_2. Se l'acciaio inossidabile viene immerso nella soluzione acquosa in condizioni di passività[54], rimane in tale stato e conserva la sua tipica resistenza alla corrosione (punto di funzionamento X_2). Se però il film passivo viene danneggiato, ad esempio per azione meccanica, l'acciaio inossidabile si comporta in modo attivo (punto Y_2), dando origine a fenomeni corrosivi localizzati.

Se si aumenta l'agitazione della soluzione acquosa o, alternativamente, se cresce la concentrazione di ossigeno, la curva catodica si sposta verso potenziali più elevati (curva *B3*), dando origine ad un unico punto di funzionamento del sistema anodo-catodo (X_3): in questo caso il film passivo è stabile e si riforma se viene danneggiato meccanicamente.

Da ultimo la curva *B4* che rappresenta il comportamento catodico di un elettrolita fortemente ossidante, come una soluzione acquosa contenente cromati. In questo ambiente il film passivo dell'acciaio inossidabile sarebbe instabile e si osserverebbe il degrado dello strato protettivo di ossido di cromo con attacchi localizzati nella massa metallica.

[54] *Durante la produzione di componenti in acciaio inossidabile è abituale eseguire un trattamento di decapaggio e passivazione chimica (con soluzioni a base di acido nitrico). Tale trattamento ha lo scopo di generare un film passivo stabile ed aderente sulla superficie del materiale.*

11.5 La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili

La resistenza alla corrosione di un generico acciaio inossidabile non è una caratteristica assoluta del materiale ma è dipendente dall'ambiente in cui è inserito[55].

Allo scopo di valutare separatamente questi due aspetti (materiale e ambiente) verranno esaminati i cambiamenti del comportamento anodico degli acciai inossidabili al variare sia della loro composizione chimica che delle soluzioni aggressive con cui sono posti a contatto.

Per migliorare la resistenza alla corrosione di un acciaio inossidabile (a parità di ambiente) si deve cercare di:

- estendere il campo passivo, ovvero ampliare l'intervallo E_p- E_t (in particolare aumentare il valore del potenziale di transpassivazione E_t);
- diminuire il valore di i_{cp} , densità di corrente critica di passivazione, che rappresenta il livello di densità di corrente da superare per passivare l'acciaio;
- ridurre il valore di i_p , densità di corrente di passivazione, che indica la velocità di corrosione dell'acciaio inossidabile in condizioni di passività.

A questo proposito è utile osservare la figura 51 che chiarisce il motivo per cui l'acciaio inossidabile sia la scelta migliore per ostacolare la corrosione in ambienti molto aggressivi.

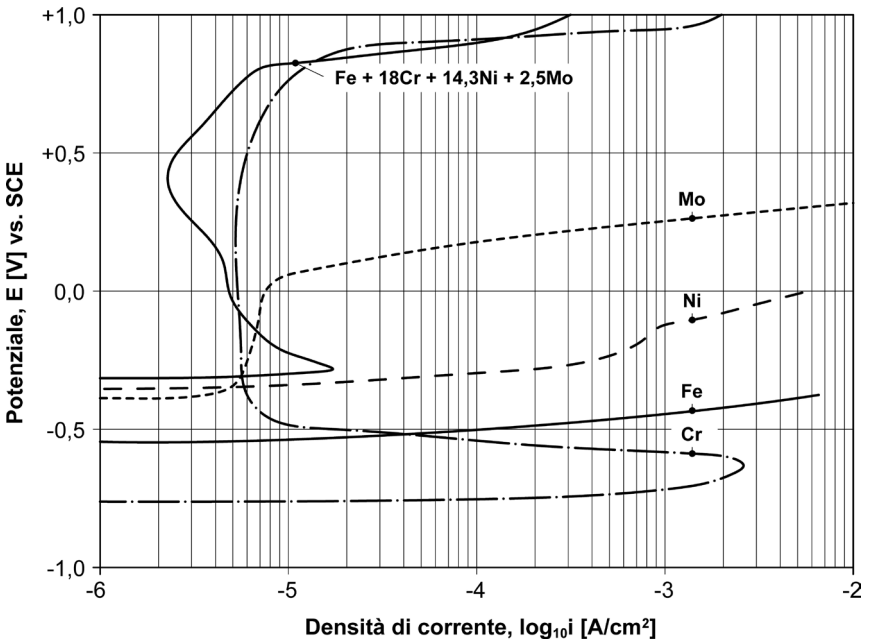


Figura 51 – Curve potenziodinamiche per il cromo, il ferro, il nichel, il molibdeno e un acciaio inossidabile contenente 18% di cromo, 14,3% di nichel e 2,5% di molibdeno, in soluzione acquosa 0,1M di *HCl* + 0,4M di *NaCl* a 25°C [tratto da Olefjord et al. 1985].

[55] *Questa affermazione è valida per la totalità dei materiali metallici che subiscono fenomeni corrosivi. Per comprendere appieno la corrosione non è mai possibile separare il materiale dall'ambiente in cui si manifesta il degrado.*

Se si limita l'osservazione alle leghe ferro-cromo-nichel si rileva che il fenomeno della passivazione diviene evidente solo all'aumentare del tenore di cromo (figura 52). Quando il cromo è dell'ordine del 11,7% si nota un ampio campo di passivazione (E_p - E_t) con valori della densità di corrente circolante di circa di 10μA/cm^2 (penetrazione della corrosione: 100-120μm/anno); al crescere del tenore di cromo il film passivo diviene più stabile, come si rileva sia dalla diminuzione della densità di corrente di passivazione, pari a circa 0,1μA/cm^2 (1-1,2μm/anno), che dall'ulteriore allargamento dell'intervallo E_p - E_t.

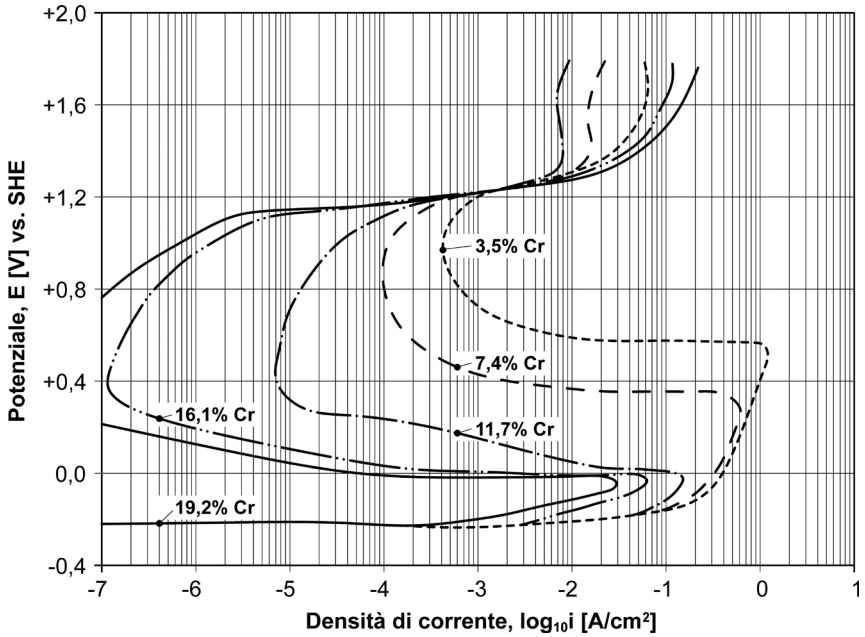


Figura 52 – Effetto del cromo sulle caratteristiche anodiche (curve potenziodinamiche) di leghe ferro-cromo contenenti 8,3-9,6% di nichel; soluzione acquosa 1M H_2SO_4 a 90°C [tratto Osozawa e Engell 1966].

Attraverso l'esame della curva attivo-passiva degli acciai inossidabili è possibile comprendere anche come i vari elementi di lega influenzino la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili (figura 53). L'aggiunta di nichel e di molibdeno migliora sensibilmente la capacità dell'acciaio di passivarsi dopo l'iniziale fase attiva (diminuzione della densità di corrente critica di passivazione i_{cp}), estendendo anche l'intervallo dei potenziali in cui il materiale è in condizioni di passività (aumento del potenziale di transpassivazione E_t). Per contro è meno evidente l'effetto degli elementi di lega sulla riduzione della densità di corrente di passivazione i_p : quando l'acciaio è in condizioni di passività la sua velocità di corrosione, cioè la densità di corrente circolante, è talmente bassa da essere poco influenzata dalla composizione chimica (figura 54). In modo del tutto analogo si può valutare quale sia l'effetto dell'ambiente a parità di materiale: si osservi a questo proposito la figura 55 che mostra il comportamento anodico di un acciaio inossidabile tipo EN X5CrNi18-10 in soluzione acquosa al variare della concentrazione di cloruri. Effetti analoghi si possono osservare all'aumentare della temperatura e/o al diminuire del *pH* della soluzione (figura 56).

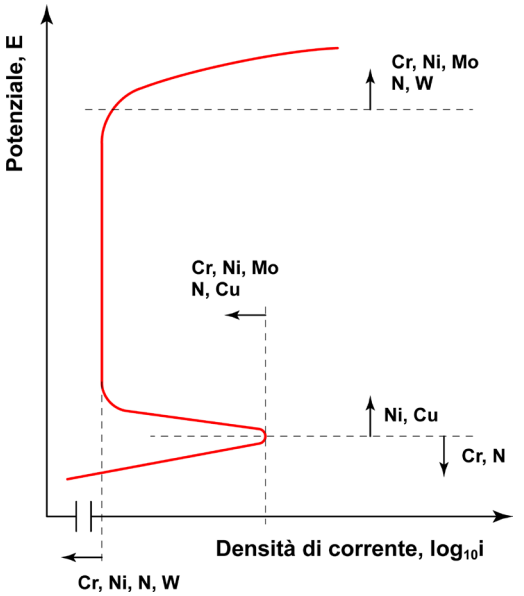


Figura 53 – Andamento schematico della caratteristica attivo-passiva degli acciai inossidabili in funzione dell'aggiunta di diversi elementi di lega [tratto da Sedriks 1986].

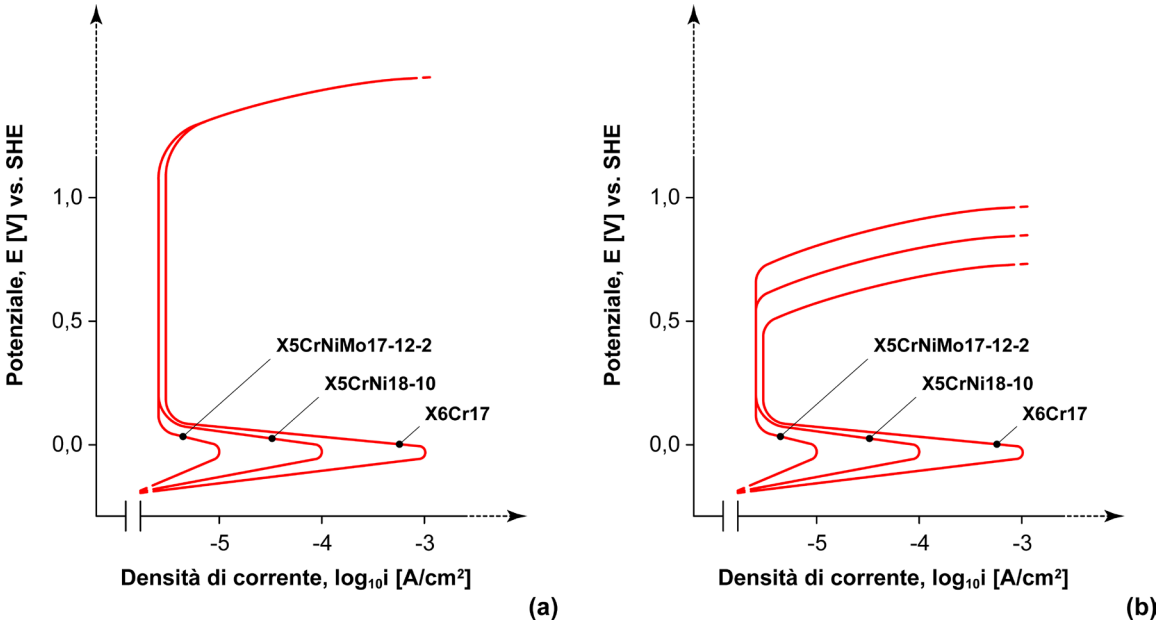


Figura 54 – Schematizzazione delle curve potenziodinamiche di tre acciai inossidabili in soluzioni acide additivate con cloruri: (a) soluzione 0,05M di acido solforico, (b) soluzione 0,05M di acido solforico e 0,1M di cloruro di sodio [tratto da Talbot e Talbot 1998].

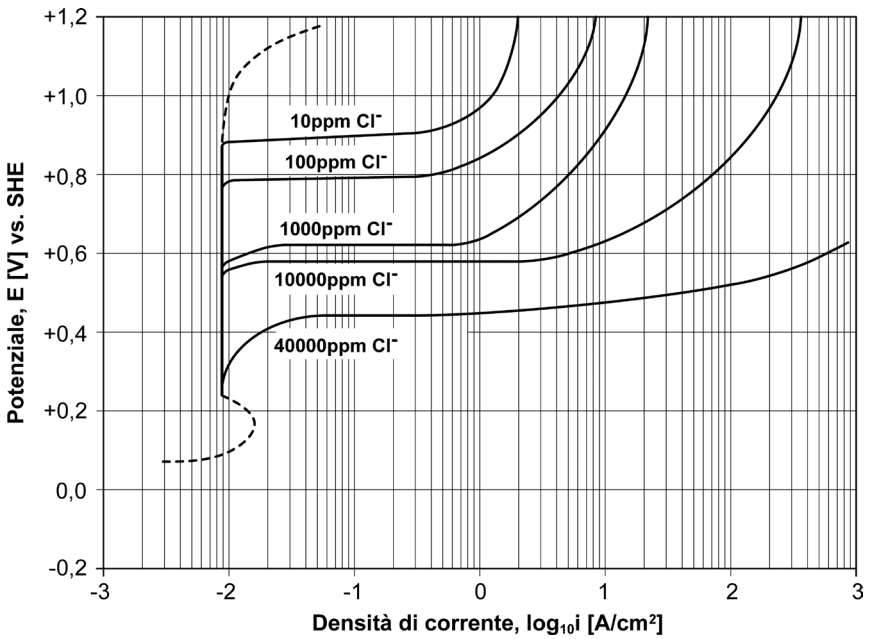


Figura 55 – Curve potenziodinamiche per un acciaio inossidabile tipo EN X5CrNi18-10 in acqua a 25°C con tenori crescenti di cloruri *Cl*⁻ [tratto da Stansbury e Buchanan 2000].

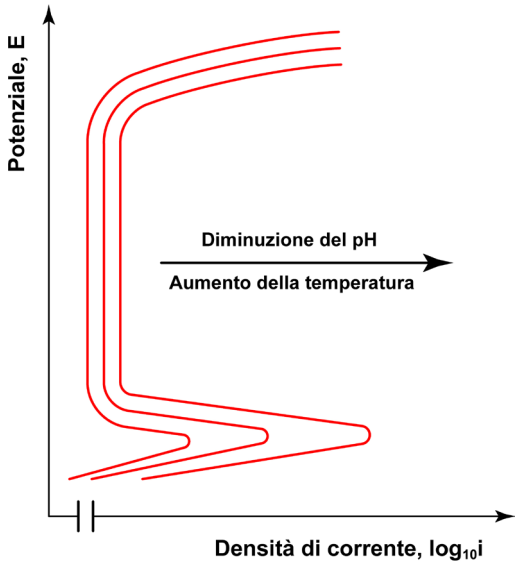


Figura 56 – Schematizzazione della curva attivo-passiva di un generico acciaio inossidabile soggetto ad un aumento della temperatura o all'acidificazione della soluzione [tratto da Peckner e Bernstein 1977].



12. LA MORFOLOGIA DELLA CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

12.1 Introduzione[56]

I fenomeni corrosivi possono essere classificati anche in base alla morfologia con cui il degrado si manifesta nei componenti, ossia per come appare ad una osservazione visiva o con microscopia a bassi ingrandimenti. Una prima distinzione può essere fatta tra "corrosione generalizzata o uniforme" e "corrosione localizzata":

- nel primo caso tutta la superficie del materiale risulta soggetta all'attacco corrosivo (generalizzata), con penetrazione più o meno costante lungo tutta la sezione del componente (uniforme);
- nel secondo caso l'azione aggressiva si esplica solo in alcune zone della superficie (localizzata), con attacchi penetranti, crateri o cricche.

A questa seconda categoria appartengono molte tipologie di corrosione fra cui verranno considerate unicamente quelle più significative nell'ambito degli acciai inossidabili, ossia la corrosione per contatto galvanico, la corrosione per *Pitting* o vaiolatura, la corrosione in fessura o sotto deposito (*Crevice*), la corrosione intergranulare, la corrosione sotto tensione (*Stress Corrosion Cracking*).

12.2 Corrosione uniforme o generalizzata

Questa forma di corrosione interessa tutta la superficie del materiale metallico esposto all'ambiente aggressivo, con limitate variazioni del grado di penetrazione del danneggiamento. Un tipico esempio di corrosione generalizzata è rappresentato dagli acciai inossidabili a contatto con soluzioni acide (soluzioni acquose di acido cloridrico, solforico, fosforico, ossalico, formico, citrico, ecc.).

Dal punto vista elettrochimico la corrosione generalizzata degli acciai inossidabili si manifesta quando il sistema opera nel tratto attivo della curva anodica, ovvero nell'intervallo tra il potenziale d'equilibrio E_{eq} e quello di passivazione primaria E_{pp} (caso *B1* di figura 50).

Nei casi di corrosione generalizzata la velocità di corrosione V_{corr} può essere espressa in termini di perdita di massa (Δm) per unità di superficie (A) nel tempo (t), ossia:

$$V_{corr} = \Delta m/A \cdot t$$

misurata abitualmente in mg al giorno (*day*) al dm^2 ovvero mdd.

[56] *I capitoli 11, 12 e 13 riprendono parzialmente l'articolo Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis), in AA.VV., Le Prove non Distruttive, Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013.*

Nelle applicazioni industriali è spesso più interessante la velocità di penetrazione o velocità di assottigliamento V_{ass} indotta dal fenomeno corrosivo. Per passare dalla velocità di corrosione all'assottigliamento è sufficiente introdurre la densità del materiale (ρ), secondo la relazione:

$$V_{ass} = V_{corr}/\rho = \Delta m/\rho \cdot A \cdot t$$

L'unità di misura dell'assottigliamento è μm/anno. Per l'acciaio inossidabile e per altri metalli e leghe di impiego comune (acciai da costruzione di uso generale, acciai speciali, rame, ottoni, zinco, ecc…) l'equivalenza tra assottigliamento e velocità di corrosione è all'incirca:

$$1 \text{ mdd} \approx 5\mu\text{m/anno}$$

Le modalità di intervento che permettono di preservare il componente dalla corrosione generalizzata sono molteplici. Comunemente si è soliti prevedere il cosiddetto "sovraspessore di corrosione", ossia uno spessore "in eccesso" sul componente che viene progressivamente asportato in modo uniforme per effetto dell'azione corrosiva dell'ambiente.

Per una corretta scelta dell'acciaio inossidabile si fa normalmente riferimento ai diagrammi di isocorrosione. Si tratta di grafici che indicano, al variare dei diversi ambienti, la condizione con velocità di corrosione costante (0,1mm/anno) per vari tipi di acciaio inossidabile. Alcuni esempi sono mostrati in figura 57 e 58.

12.3 Corrosione galvanica

Una prima forma di corrosione localizzata è la corrosione galvanica o corrosione per accoppiamento galvanico[57]. Essa si verifica quando un metallo o una lega metallica è in contatto elettrico con un altro metallo/lega metallica avente maggiore o minore nobiltà termodinamica[58]: se esiste una significativa differenza di potenziale si può sviluppare una reazione di ossidoriduzione con conseguenti fenomeni di corrosione, anche in presenza di un ambiente blandamente aggressivo. Il meccanismo è del tutto simile a quello mostrato in figura 46.

Ogni metallo o lega metallica ha, infatti, un proprio potenziale che dipende dalla sua composizione chimica e dall'ambiente in cui viene posto (temperatura, *pH*, agitazione, presenza di ossidanti o di altre specie nocive, ecc.).

Qualora la differenza tra i potenziali superi una certa soglia, si crea un significativo passaggio di elettroni (di fatto una corrente elettrica) tra il donatore (anodo-metallo meno nobile) e il ricettore (catodo-metallo più nobile) la cui intensità cresce all'aumentare della differenza di potenziale. Come conseguenza la velocità di corrosione è tanto più elevata quanto più distanti sono i due materiali nella scala di nobiltà.

---

[57] Questa forma di corrosione è anche chiamata corrosione bimetallica.

[58] La scala di nobiltà termodinamica (o scala dei potenziali standard) è la scala dei potenziali elettrodici misurata rispetto all'elettrodo di riferimento di idrogeno (E_0= 0,00V) a 298K e 100kPa di pressione, quando tutte le specie che prendono parte al processo elettrochimico hanno attività unitaria.

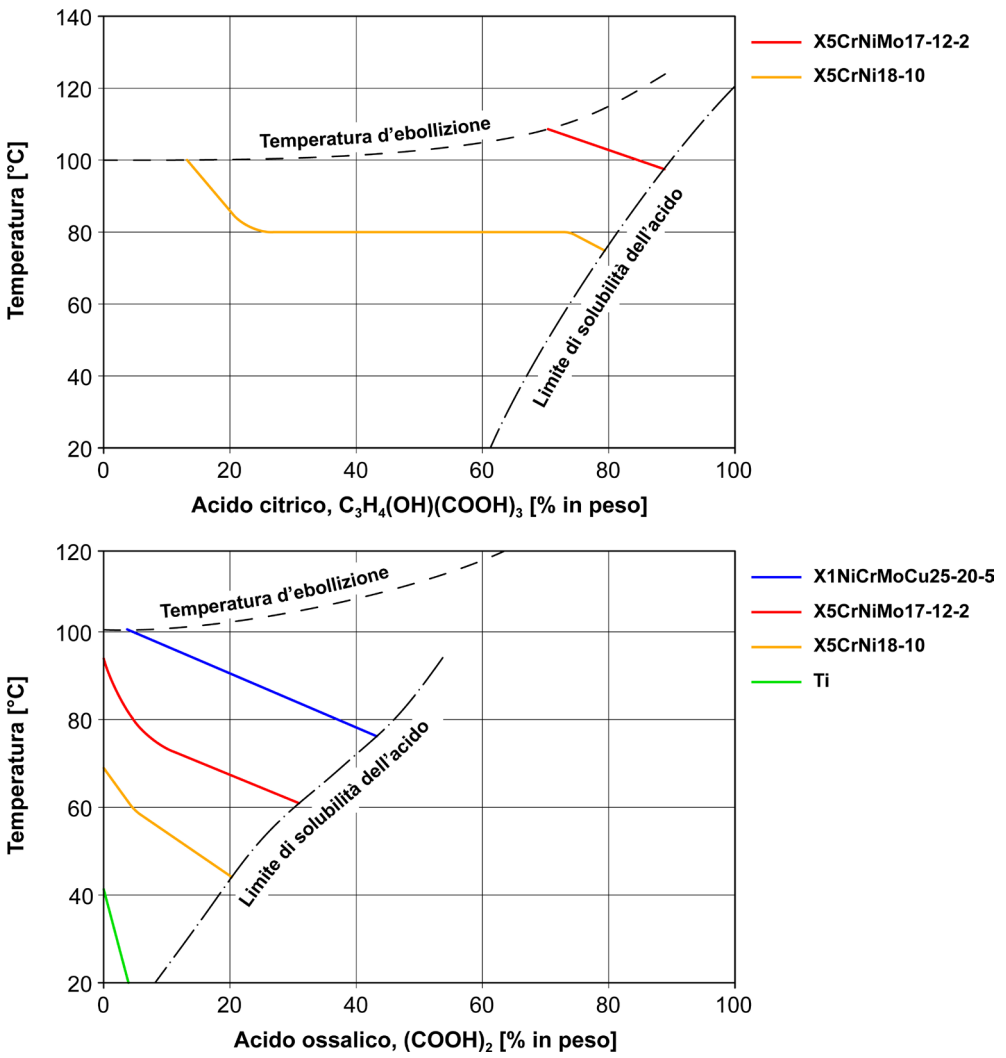


Figura 57 – Curve di isocorrosione (velocità di penetrazione di 0,1mm/anno) per alcuni acciai inossidabili in acido citrico e acido ossalico; la curva tratteggiata indica la temperatura di ebollizione [tratto da Outokumpu 2009].

Altro aspetto rilevante che governa il fenomeno della corrosione galvanica è il rapporto tra le aree dei due materiali a contatto: la velocità del degrado cresce all'aumentare del rapporto tra l'area della zona catodica (più nobile) e quella della zona anodica (meno nobile) esposte all'ambiente.

Per valutare se le condizioni di contatto galvanico tra due metalli/leghe metalliche possano dar origine a problemi, è meglio non riferirsi alle scale dei potenziali elettrici standard dato che vi è una grande variabilità nel comportamento del medesimo materiale tra diversi ambienti corrosivi. Si utilizza invece abitualmente la scala di nobiltà pratica in acqua di mare (figura 59) misurata in condizioni prossime al reale esercizio.

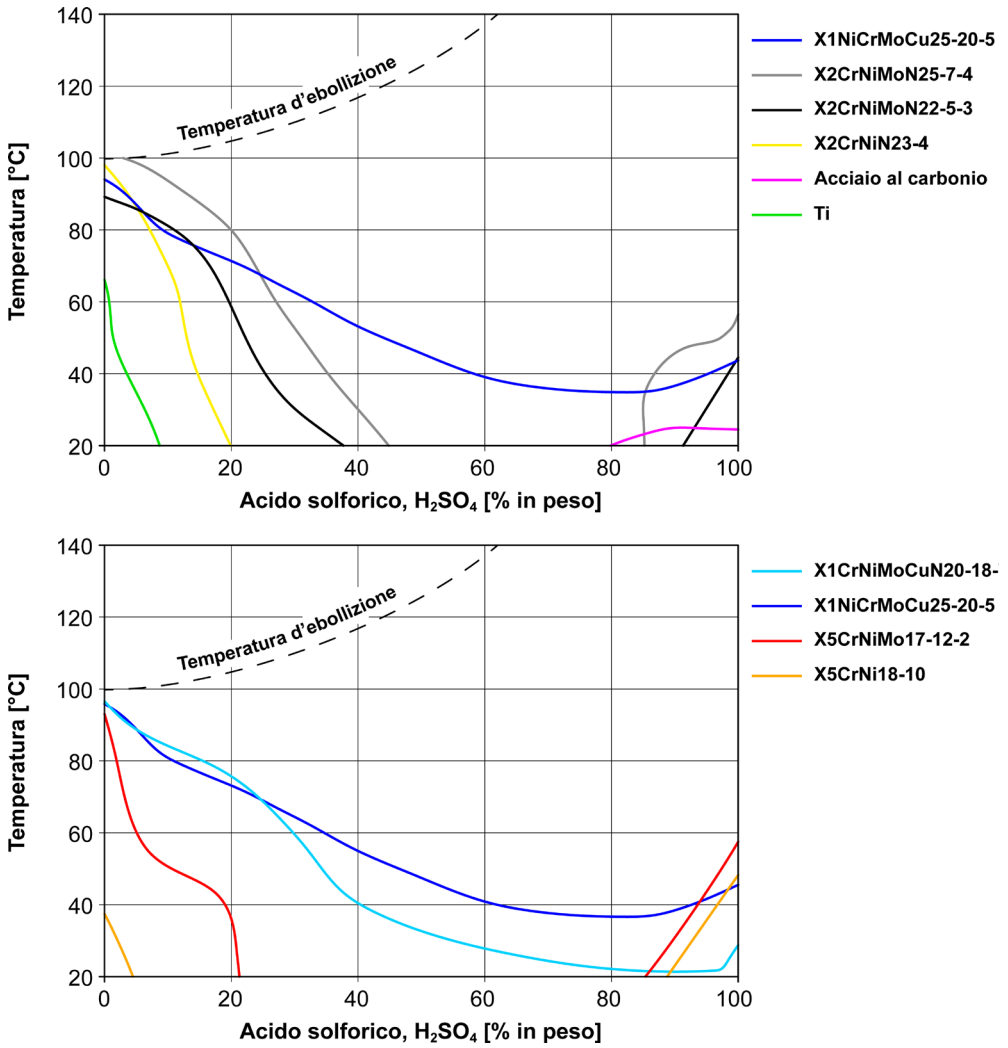


Figura 58 – Curve di isocorrosione (velocità di penetrazione di 0,1mm/anno) per alcuni acciai inossidabili in acido solforico; la curva tratteggiata indica la temperatura di ebollizione [tratto da Outokumpu 2009].

Un esempio tipico di corrosione galvanica si può manifestare su lamiere in acciaio al solo carbonio (anche zincate) o su lamiere in lega d'alluminio a contatto con elementi di fissaggio in acciaio inossidabile, posti in ambiente marino, in soluzioni acquose aerate o in ambienti blandamente aggressivi (figura 60).
Molto più grave sarebbe la situazione opposta ossia quella di lamiere in acciaio inossidabile fissate con rivetti in acciaio al carbonio o in acciaio zincato: in questo secondo caso, assume un ruolo molto negativo anche il rapporto tra le aree, totalmente a favore dell'acciaio inossidabile.

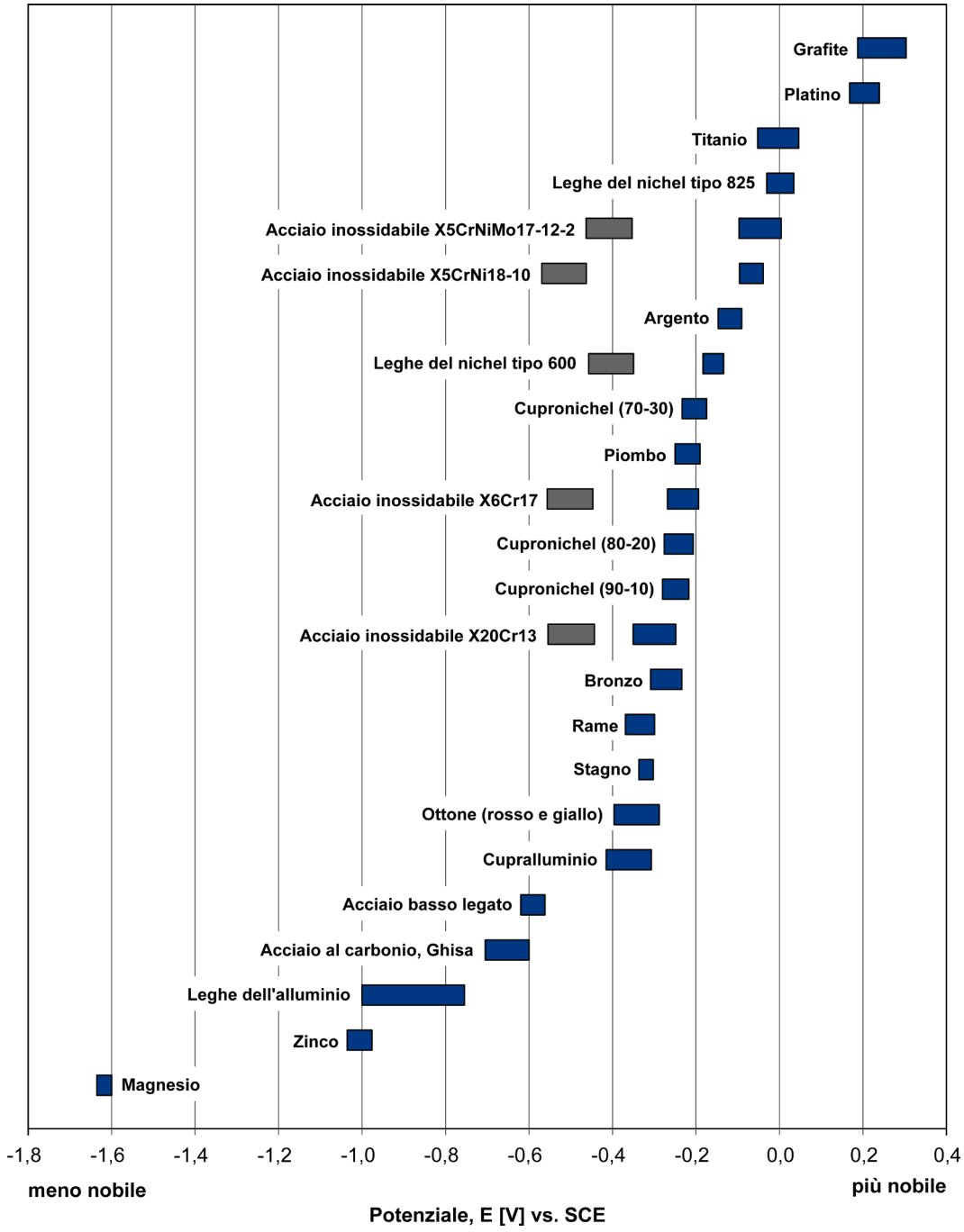


Figura 59 – Scala di nobiltà pratica in acqua di mare. I rettangoli grigi indicano il potenziale degli acciai inossidabili quando sono privi del film passivo, ossia allo stato attivo [tratto da ASM-H.13 1992].

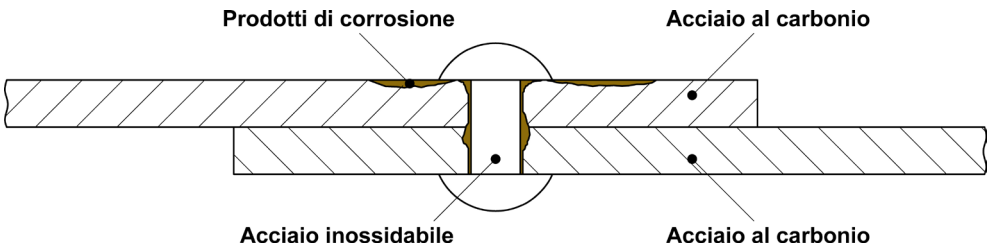


Figura 60 – Corrosione galvanica di una lamiera in acciaio al carbonio con elementi di fissaggio in acciaio inossidabile.

Per eliminare la corrosione da contatto galvanico è necessario evitare di mettere in "contatto elettrico" (ovvero a contatto diretto, con continuità elettronica) materiali metallici di diversa nobiltà o, qualora impossibile, provvedere all'isolamento elettrico delle parti (figura 61).

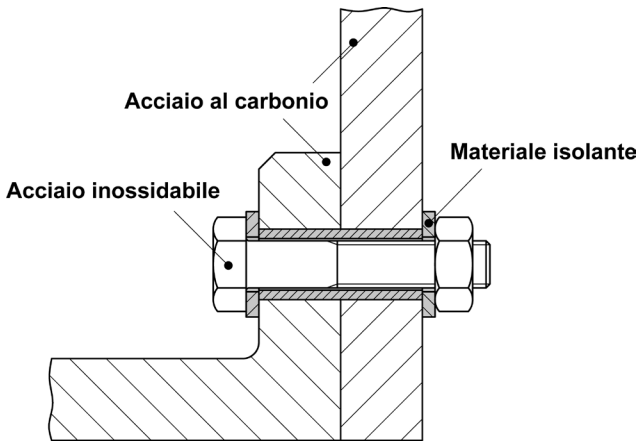


Figura 61 – Isolamento elettrico con un materiale non conduttore tra due componenti in acciaio al carbonio e il relativo bullone di collegamento in acciaio inossidabile.

Una particolare forma di corrosione galvanica è la corrosione da contaminazione superficiale.
Il degrado si manifesta quando sulla superficie dell'acciaio inossidabile si depositano particelle estranee, come, ad esempio, polveri di materiale ferroso generate dalla smerigliatura di acciai al carbonio, che possono favorire attacchi localizzati, anche in ambienti poco aggressivi. Tipicamente si osservano macchie di color ruggine, nel caso di contaminazione ferrosa, o biancastre, nel caso di particelle di alluminio o di zinco. Questo fenomeno è generato dalla rapida ossidazione del contaminante (acciaio, alluminio o zinco) e non, come erroneamente si crede, dell'acciaio inossidabile. Nei casi più gravi la sostanza estranea può causare danni anche all'acciaio inossidabile, ostacolando localmente la passivazione e generando una zona preferenziale di innesco per altre forme di corrosione.

Per ovviare al problema si deve porre grande attenzione durante le operazioni di lavorazione, taglio e manipolazione dei componenti in acciaio inossidabile. Gli strumenti di lavoro e i metodi di imballaggio (avvolgitori, svolgitori, sistemi di taglio, cesoie, piegatrici, catene, funi, ecc.) devono essere dedicati al contatto esclusivo con l'acciaio inossidabile; é assolutamente da evitare l'uso di utensili impiegati nelle lavorazioni di altri materiali.
Qualora vi fosse il sospetto di una contaminazione superficiale è necessario rimuovere le particelle estranee mediante soluzioni diluite a base di acido nitrico, che effettuano anche una forte azione di passivazione chimica.

12.4 Corrosione per vaiolatura o *Pitting*

Il *Pitting* è un fenomeno di corrosione localizzata tipico degli acciai inossidabili che può causare pericolose forature nei componenti in esercizio.
Elementi caratteristici del *Pitting* sono la presenza sulla superficie del pezzo di cavità multiple con area limitata ma grande profondità. La dimensione superficiale delle forature è piccola, compresa tra 0,1-2mm e l'entità dei prodotti di corrosione è molto limitata.
Il maggior problema legato a questa forma di corrosione non è la perdita di massa indotta dal fenomeno di degrado, ma la sua elevata penetrazione, che può attraversare l'intera seazione del componente.
Si pensi, ad esempio, al caso di una cisterna in acciaio inossidabile interessata da fenomeni di *Pitting*: al limite si potrebbe arrivare alla foratura del recipiente, allo sversamento del fluido ed al disservizio dell'impianto.
Il degrado per vaiolatura si manifesta in modi differenti: in figura 62 sono mostrate, ad esempio, alcune morfologie tipiche classificate secondo la norma ASTM G46.

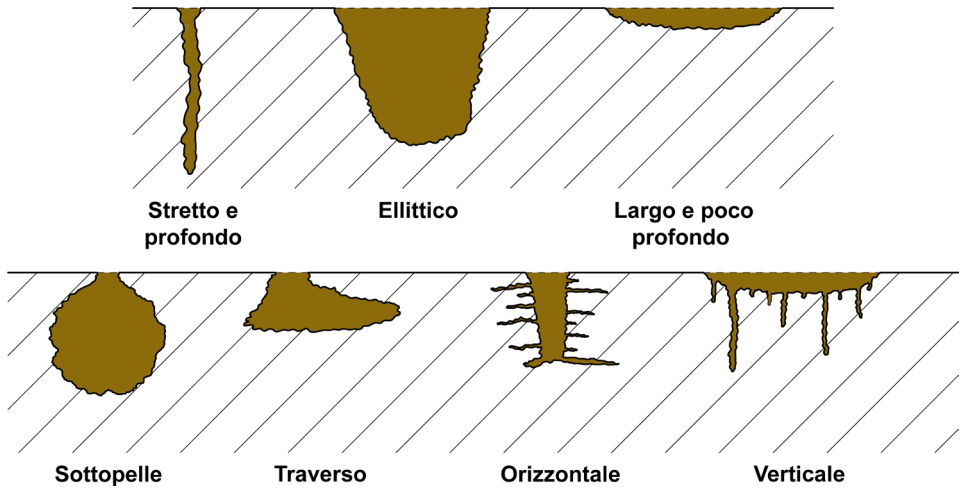


Figura 62 – Tipiche morfologie di degrado per vaiolatura o *Pitting* [tratto da ASTM G46].

Il *Pitting* si manifesta soprattutto su materiali che si passivano come gli acciai inossidabili[59]. La corrosione è causata da ambienti neutri o ossidanti in grado di aggredire chimicamente il film protettivo presente sulla superficie del materiale. Il tipico degrado per *Pitting* degli acciai inossidabili avviene in soluzioni acquose contenenti cloruri, come ad esempio in ambiente marino (zone del bagna-asciuga o esposte allo spray marino). Oltre alla concentrazione dei cloruri[60], i parametri che influenzano il *Pitting* sono l'incremento della temperatura, l'acidificazione dell'elettrolita e l'eventuale presenza di altre sostanze aggressive (come nelle atmosfere industriali o nei fluidi di processo contaminati).
La corrosione per vaiolatura è un fenomeno che, una volta innescato, tende ad autoalimentarsi: la cavità del pit richiama progressivamente ioni cloruro per effetto elettroforetico[61] e subisce un aumento del *pH* a causa dell'idrolisi acida dell'acqua[62] (figura 63).

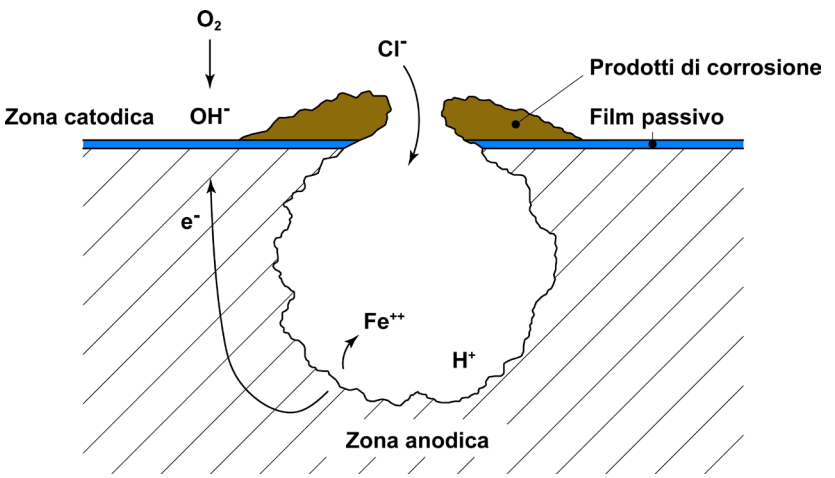


Figura 63 – Schematizzazione del meccanismo di danneggiamento per *Pitting*.

Dal punto di vista elettrochimico il *Pitting* si verifica quando si oltrepassano le condizioni di passivazione nella curva potenziodinamica dell'acciaio inossidabile, cioè quando il potenziale della reazione catodica è maggiore di quello di transpassivazione E_t della reazione anodica (caso *B4* di figura 50). E_t, anche chiamato potenziale di *Pitting*, è perciò un ottimo parametro per classificare, a parità di ambiente, la resistenza alla

[59] La corrosione per Pitting è comune anche ad altri materiali che si passivano, come l'alluminio e le sue leghe o il titanio e le sue leghe.

[60] Nel caso degli acciai inossidabili il Pitting si verifica non solo a contatto con soluzioni acquose contaminate da cloruri, ma anche per effetto della presenza di altri alogenuri, come fluoruri (F^-) e ioduri (I^-).

[61] L'effetto elettroforetico è un fenomeno di moto di particelle elettricamente cariche (ioni), immerse in un fluido, per effetto di un campo elettrico indotto dalla microcoppia anodo-catodo. Gli ioni si spostano verso il catodo se hanno carica positiva e verso l'anodo se hanno carica negativa. Nel caso del degrado per Pitting ciò provoca un richiamo di ioni Cl^- verso la zona anodica del cratere di corrosione.

[62] In presenza di ioni metallici e acqua si può avere idrolisi acida con variazione del pH della soluzione, secondo la reazione: $Fe^{+2} + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$.

corrosione per vaiolatura degli acciai inossidabili, oppure per valutare gli effetti di differenti condizioni ambientali a parità di acciaio inossidabile. In entrambi i casi risulta evidente come la resistenza del materiale aumenti al crescere di E_t.

Si vedano ad esempio le figure 64, 65 e 66 che mostrano l'andamento del potenziale di *Pitting*, per due acciai inossidabili di comune impiego al variare della temperatura, della concentrazione di cloruri e del *pH*.

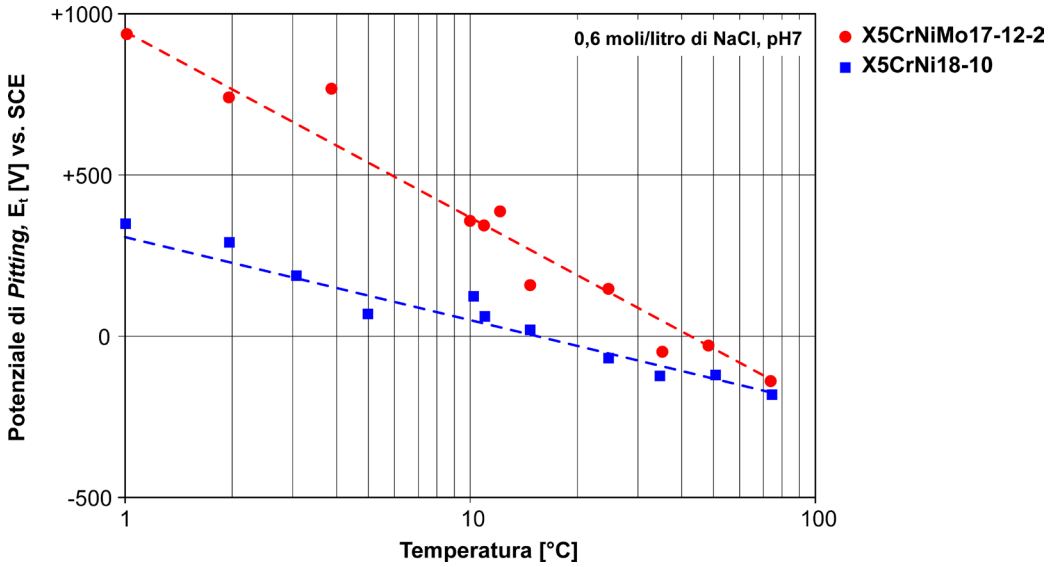


Figura 64 – Potenziale di *Pitting* di acciai inossidabili austenitici EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNi17-12-2 in funzione della temperatura di una soluzione acquosa 0,6M di *NaCl* a *pH* 7 [tratto da Shirer 1994].

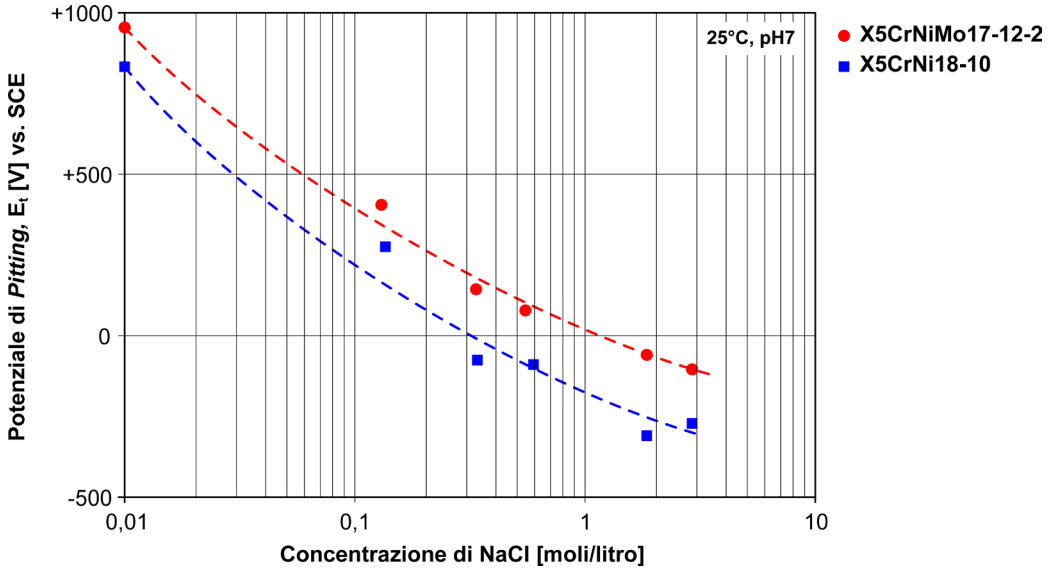


Figura 65 – Potenziale di *Pitting* di acciai inossidabili austenitici EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNi17-12-2 in funzione della concentrazione di cloruri in una soluzione acquosa di *NaCl* con *pH* 7 a 25°C [tratto da Shirer 1994].

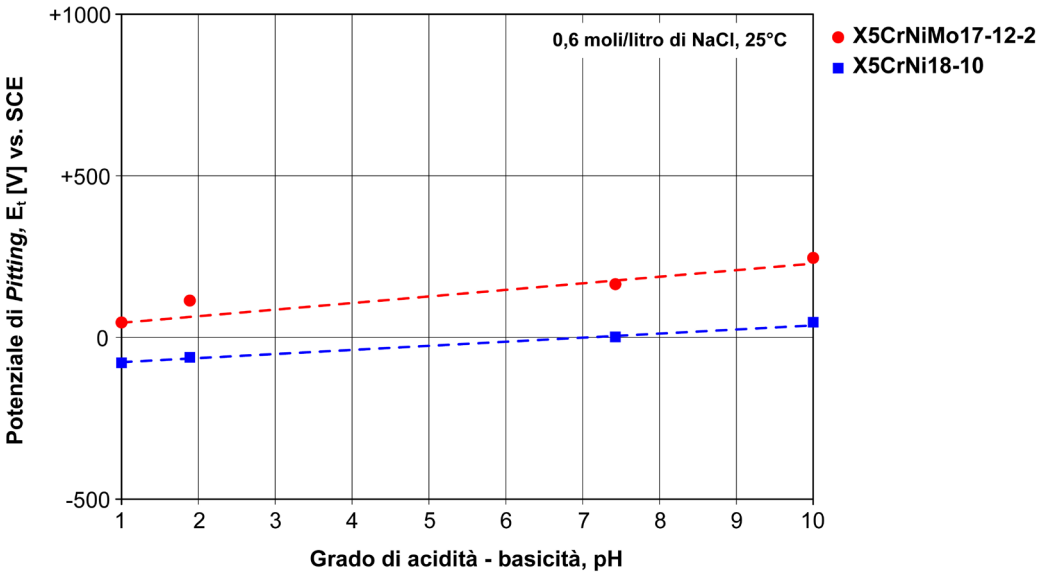


Figura 66 – Potenziale di *Pitting* di acciai inossidabili austenitici EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNi17-12-2 in funzione del *pH* in una soluzione acquosa 0,6M di *NaCl* a 25°C [tratto da Shirer 1994].

Per determinare la resistenza al *Pitting* senza dover ricorrere a prove sperimentali è possibile fare delle valutazioni in base alla composizione chimica degli acciai: è noto infatti che elementi quali il cromo, il molibdeno e l'azoto favoriscono l'ampliamento del campo passivo (innalzano il potenziale di transpassivazione E_t).
A questo proposito è stato messo a punto sperimentalmente un parametro che ben si adatta a descrivere il fenomeno corrosivo: esso è denominato *PREN* (*Pitting Resistance Equivalent Number*) ed è correlato all'analisi chimica del materiale dalla formula[63]:

$$PREN = \%Cr + 3{,}3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$$

Questo indice dà la possibilità di classificare i vari tipi di acciaio inossidabile nei confronti della resistenza alla corrosione per vaiolatura (figura 67): più elevato è il *PREN*, maggiore è la resistenza dell'acciaio al *Pitting*. Oltre al diagramma di figura 67 vale però la pena di osservare anche il grafico di figura 68 che evidenzia la grande variabilità esistente nella correlazione tra *PREN* e potenziale di *Pitting*, soprattutto per valori del *PREN* > 30. L'indice *PREN* consente perciò solo una classificazione qualitativa degli acciai inossidabili e può essere utilizzato limitatamente alla corrosione per *Pitting*.

[63] *La formula del PREN non è univoca: sono stati proposti diversi coefficienti moltiplicativi, in particolare per il molibdeno e per l'azoto. Nel caso del molibdeno è utilizzabile sia 3 che 3,3; nel caso dell'azoto può essere impiegato un coefficiente pari a 13, 16, 27 o 30. L'equazione qui proposta è la più comune.*

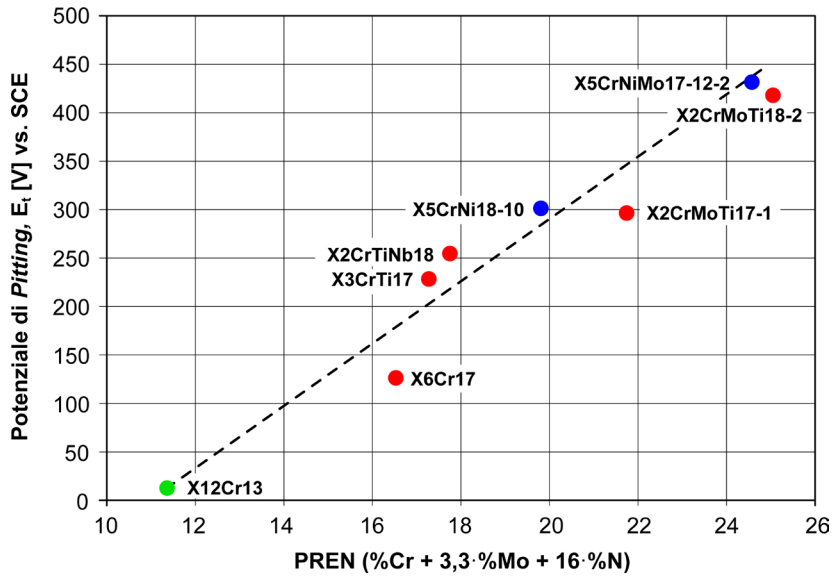


Figura 67 – Potenziale di *Pitting* in funzione del *PREN* per alcuni acciai inossidabili in soluzione acquosa 0,5M di *NaCl* a 50°C con *pH* 6,6 [tratto da ArcelorMittal 2010].

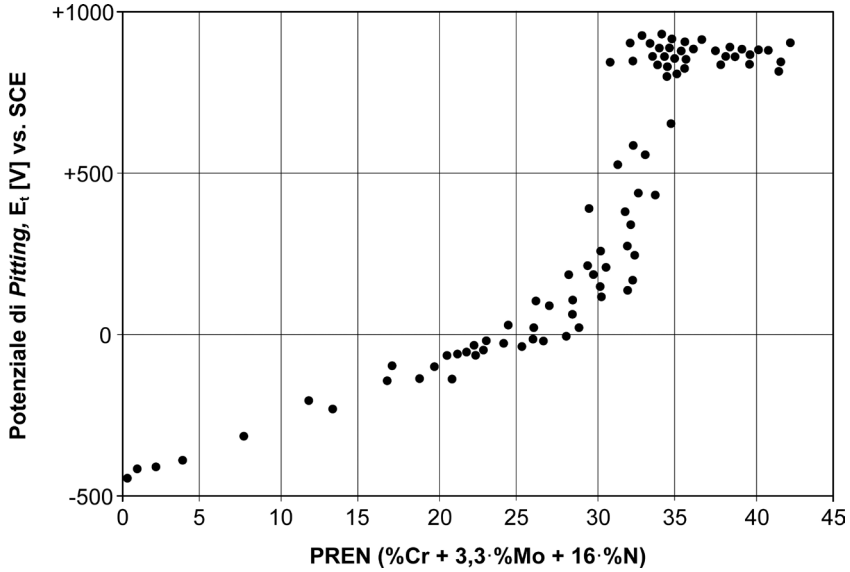


Figura 68 – Potenziale di *Pitting* in funzione del *PREN* in soluzione acquosa 0,6M di *NaCl* a 25°C; leghe base ferro con Cr = 0,021-28%, Ni = 0,22-20,39%, Mo = 0,01-4,23%, N = 0,01-0,45%, Mn = 0,22-4,53%, Si = 0,13-0,71% [tratto da Shirer 1994].

La capacità di un acciaio inossidabile di resistere al *Pitting* può essere valutata anche mediante prove di laboratorio. Un tipico esempio è dato dalla norma ASTM G48 - 2003 (*Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*) che permette di classificare i materiali in funzione della temperatura a cui si manifesta la corrosione per vaiolatura.

La prova prevede di immergere il campione in una soluzione acquosa di cloruro ferrico[64] e di innalzare progressivamente la temperatura fino a raggiungere la soglia a cui si manifesta il *Pitting*. Questo livello chiamato *Critical Pitting Temperature (CPT)*, può essere usato come indice della resistenza alla corrosione del materiale (figura 69).

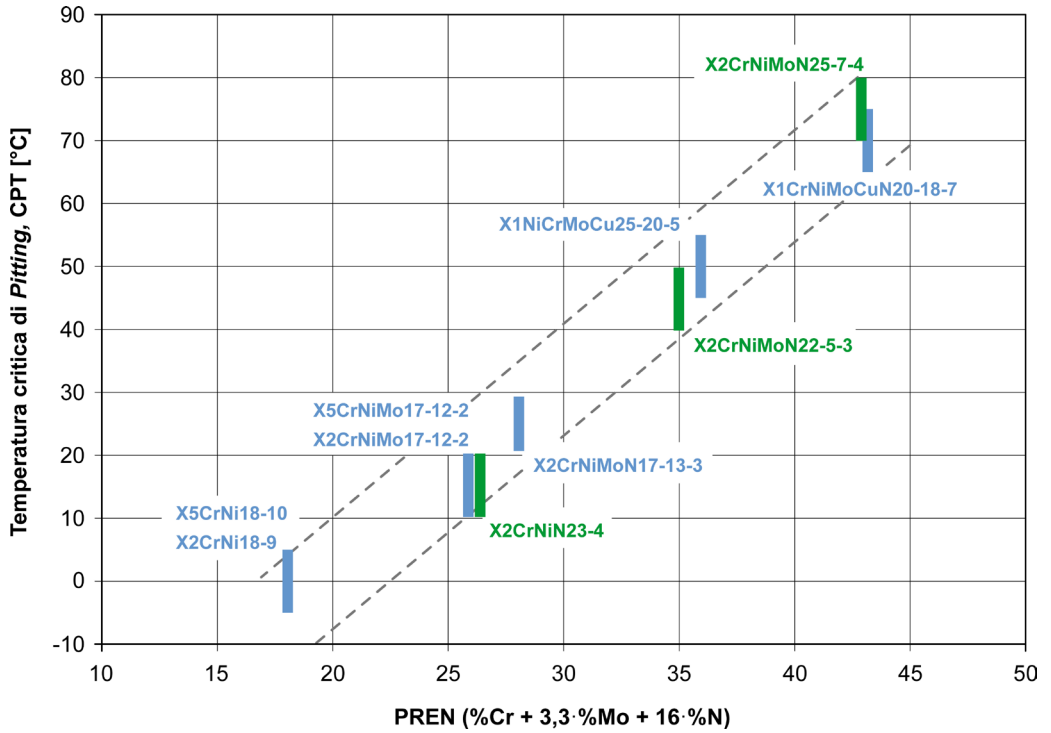


Figura 69 – Temperatura critica di *Pitting* secondo ASTM G48 in funzione del *PREN* per alcuni acciai inossidabili austenitici e austeno-ferritici.

Come è tipico per tutte le morfologie di attacco localizzato, anche il *Pitting* deve essere prevenuto piuttosto che ostacolato: a questo proposito è opportuno scegliere con attenzione il materiale da utilizzare in relazione all'ambiente ed alle sue condizioni al contorno (temperatura, *pH*, agenti nocivi, concentrazione di cloruri, grado di agitazione, ecc.).

[64] Il cloruro ferrico, $FeCl_3$, è il sale di ferro (III) dell'acido cloridrico: è un composto solubile in acqua (con solubilità pari a 920g/l a 20°C), molto corrosivo per acciai comuni e speciali.

12.5 Corrosione in fessura o *Crevice*

La corrosione per *Crevice* (o corrosione in fessura) è un'altra forma di aggressione localizzata molto comune negli acciai inossidabili che si manifesta in presenza di interstizi, fessure, incrostazioni, depositi e discontinuità geometriche in cui l'elettrolita (generalmente l'acqua) è in condizioni di ristagno rispetto all'ambiente circostante.

Un tipico caso di degrado per *Crevice* ha origine in corrispondenza delle guarnizioni di tubazioni flangiate o nelle zone di contatto tra lamiere imbullonate o rivettate (figura 70). Situazioni analoghe si possono manifestare nelle lamiere saldate per punti sulle carrozzerie delle auto, nelle giunzioni saldate ad arco dove non vi è completa penetrazione, tra i trefoli delle funi metalliche, al di sotto di film lubrificanti quali grafite o bisolfuro di molibdeno, su superfici ricoperte con nastro di teflon o polietilene.

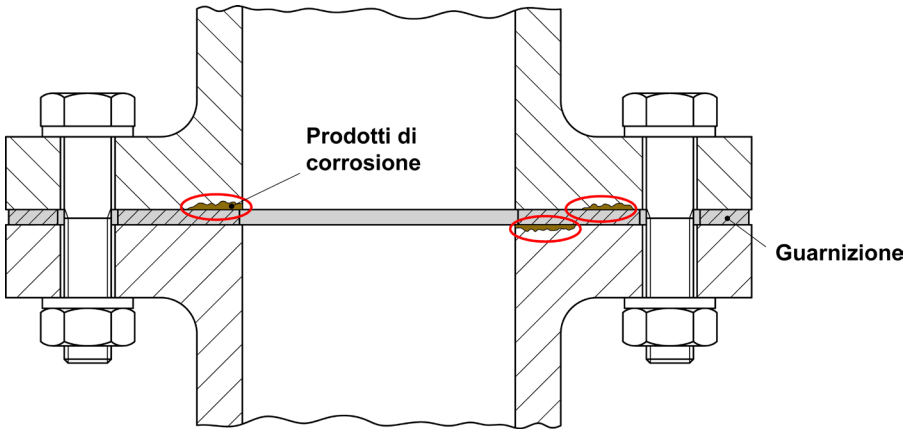


Figura 70 – Schematizzazione di una soluzione costruttiva che potrebbe dar origine a *Crevice*.

La presenza della discontinuità geometrica crea una macrocoppia per aerazione differenziale tra l'interstizio, ossia la zona anodica in cui la diffusione d'ossigeno è limitata, e la massa metallica circostante che rappresenta la zona catodica in cui è assicurata la saturazione di ossigeno (figura 71). È opportuno notare che negli interstizi si verificano le medesime criticità che si hanno all'interno di una vaiolatura: progressivo consumo di ossigeno, accumulo di ioni metallici positivi, richiamo di ioni cloruro per effetto elettroforetico e idrolisi acida con diminuzione del *pH* (si confronti la figura 71 con la 63).

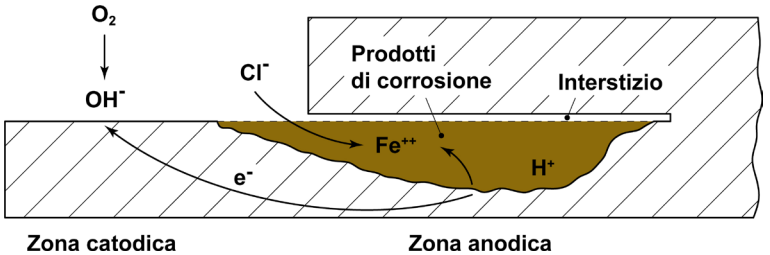


Figura 71 – Schematizzazione del fenomeno di corrosione per *Crevice*.

L'analogia tra i due meccanismi di degrado comporta un'identica classificazione degli acciai inossidabili nei confronti del *Pitting* e del *Crevice*. Al crescere della resistenza alla corrosione per vaiolatura, migliora anche la risposta nei confronti della corrosione in fessura: pertanto il *PREN* può essere un valido aiuto per la scelta dell'acciaio inossidabile anche per problemi di *Crevice*. È comunque opportuno segnalare come, a parità di materiali impiegati e di condizioni ambientali imposte, sia più agevole l'innesco di fenomeni corrosivi per *Crevice* piuttosto che per *Pitting*. Se nel *Pitting* la cavità si deve formare per effetto dell'aggressione chimica dell'ambiente, nel *Crevice* la "cavità" è già presente a causa di una discontinuità geometrica del componente: il *Crevice* è dunque ben più critico del *Pitting*!
Un altro importante parametro che governa il degrado è la dimensione dell'interstizio: al di sopra di una certa soglia l'elettrolita può fluire liberamente senza creare problemi, mentre al di sotto è favorita la stagnazione e l'innesco del *Crevice* (figura 72).

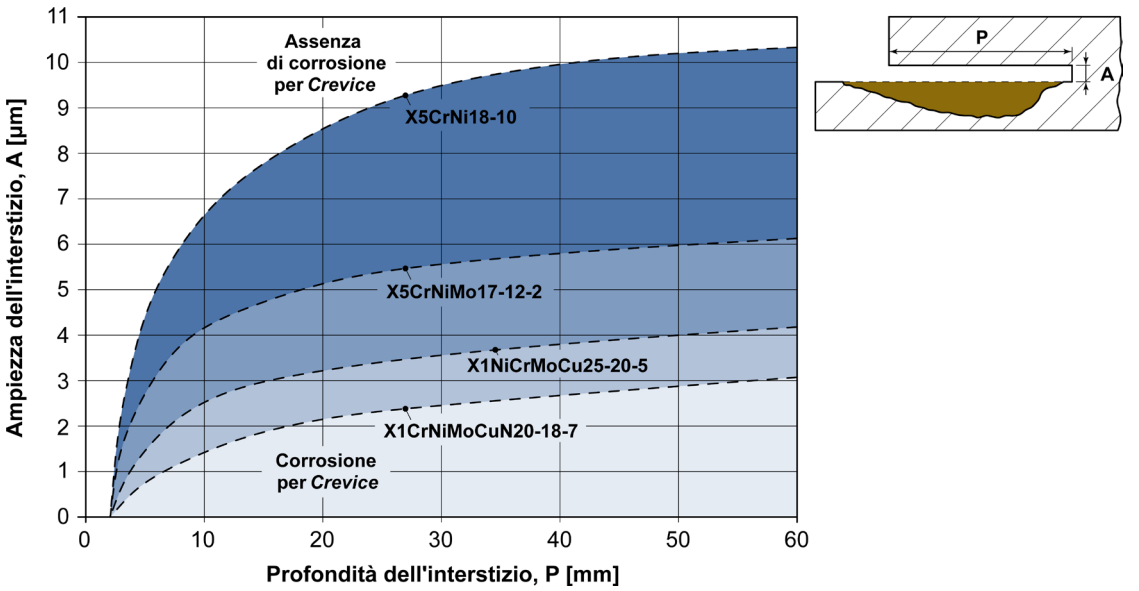


Figura 72 – Caratteristiche geometriche degli interstizi che possono provocare *Crevice* in differenti tipologie di acciaio inossidabile [tratto da Sedriks 1996].

Come si può cogliere dall'insieme delle precedenti osservazioni, deve essere posta sempre grande attenzione alla progettazione di un macchinario che deve operare in ambienti aggressivi al fine di evitare interstizi, fessure, incrostazioni o, più in generale, la presenza di possibili punti di aggressione preferenziale dell'acciaio inossidabile. Si segnala infine la corrosione sotto deposito in cui il fenomeno di degrado si manifesta in presenza di accumuli di calcare al di sotto dei quali si instaurano "celle occluse" con formazione di meccanismi analoghi a quelli della corrosione interstiziale (figura 73). Questo fenomeno è tipico nelle tubazioni domestiche attraversate da acqua ricca di calcare.

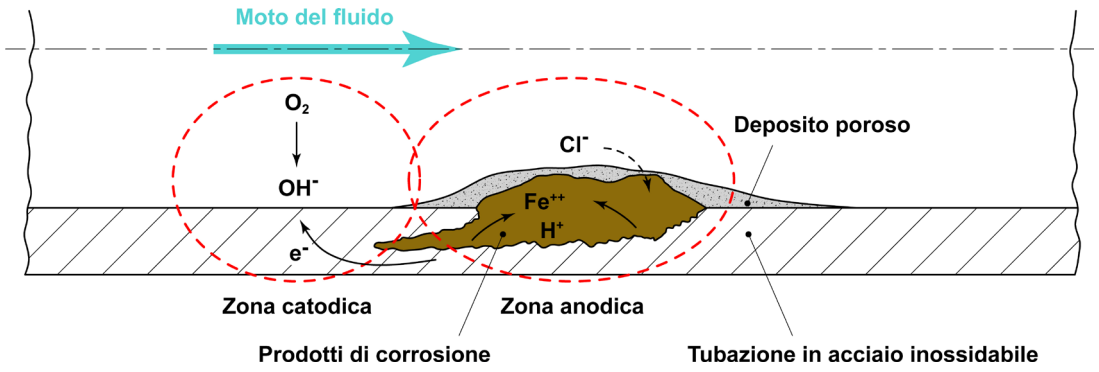


Figura 73 – Schematizzazione di un fenomeno di corrosione sotto deposito in una tubazione in acciaio inossidabile.

12.6 Corrosione intergranulare

La corrosione intergranulare è una forma di degrado ambientale associata ad una discontinuità di composizione chimica della microstruttura del materiale. Questo fenomeno è sintomo della formazione di un reticolo continuo di carburi o di fasi intermetalliche, ricche in cromo o cromo/molibdeno, in prossimità del bordo grano dell'acciaio inossidabile (figura 10).

Si tratta di un meccanismo di corrosione localizzata, indicato come "sensibilizzazione", che si manifesta su molte famiglie di acciai inossidabili anche in ambienti blandamente aggressivi; alcuni autori preferiscono classificarlo come corrosione selettiva poiché l'aggressione avviene preferenzialmente lungo i bordi grano. La causa del degrado è l'impoverimento locale di cromo o cromo/molibdeno in corrispondenza dei bordi grano lungo cui si sviluppa la corrosione sotto forma di cricche singole o ramificate.

Si è già parlato diffusamente di questo problema sia nel paragrafo 3.4 sia nei capitoli riguardanti le singole famiglie degli acciai inossidabili a cui si rimanda per ulteriori approfondimenti. Nel seguito vengono riprese unicamente le considerazioni più significative elencate in base alle famiglie di acciai inossidabili maggiormente utilizzate a livello industriale.

Nel caso degli acciai inossidabili austenitici la precipitazione dei carburi, si verifica per un'esposizione prolungata del materiale nell'intervallo critico compreso tra 450°C e 900°C. L'impoverimento di cromo interessa il bordo grano in modo così severo a causa di tre fattori:

- il carbonio può "vincolare" una quantità di cromo, sotto forma di carburi, pari a circa 16 volte il suo peso (carburi di tipo $Cr_{23}C_6$);
- il carbonio diffonde nell'austenite molto velocemente "catturando" una grande quantità di cromo la cui bassa diffusività fa si che l'impoverimento rimanga concentrato in prossimità del bordo grano;
- i carburi precipitano preferenzialmente a bordo grano, zona a minor densità atomica in cui è agevolata la nucleazione di seconde fasi.

Come già specificato gli acciai inossidabili austenitici sono a rischio di corrosione intergranulare se esposti nell'intervallo critico 450°-900°C come, ad esempio, durante il trattamento termico del semilavorato, per effetto di inappropriate temperature d'esercizio, o a motivo delle operazioni di saldatura. In quest'ultimo caso il fenomeno si manifesta tipicamente nelle zone adiacenti al cordone saldato (zona termicamente alterata), dove il tempo di permanenza alle temperature critiche è maggiore (figura 74).

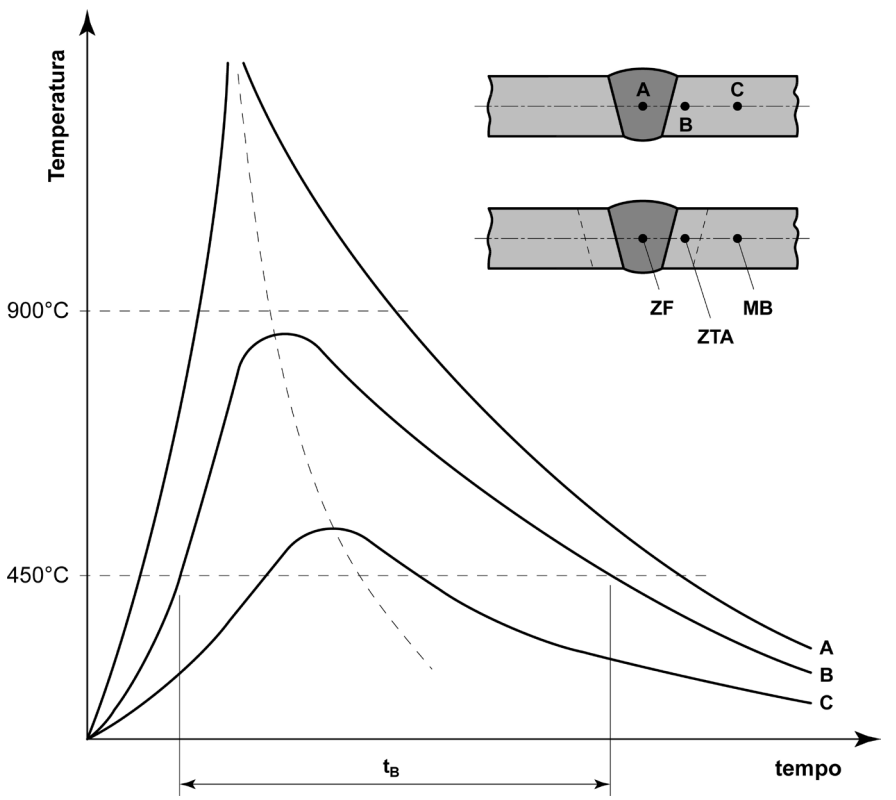


Figura 74 – Temperatura di una giunzione saldata durante un generico processo di saldatura: *ZF*, zona fusa (*A*); *ZTA*, zona termicamente alterata (*B*); *MB*, metallo base (*C*). La zona dove può avvenire la corrosione intergranulare è la *B* perché esposta per più tempo all'intervallo critico rispetto alla *A* ed alla *C*.

Dal punto di vista elettrochimico l'effetto della precipitazione dei carburi si manifesta come un aumento delle densità di corrente circolante a parità di potenziale applicato (figura 75): conseguentemente, in relazione all'ambiente e al grado di sensibilizzazione dell'acciaio, si potranno avere differenti criticità.
Per ovviare al problema si può ridurre il tenore di carbonio a valori inferiori allo 0,03% (acciai inossidabili austenitici a basso carbonio o *Low Carbon*) o si possono aggiungere elementi stabilizzanti, quali il titanio o il niobio (acciai inossidabili austenitici stabilizzati). Quando possibile si può prevedere in alternativa anche un trattamento di solubilizzazione a 1050°C, seguito da un rapido raffreddamento in acqua.

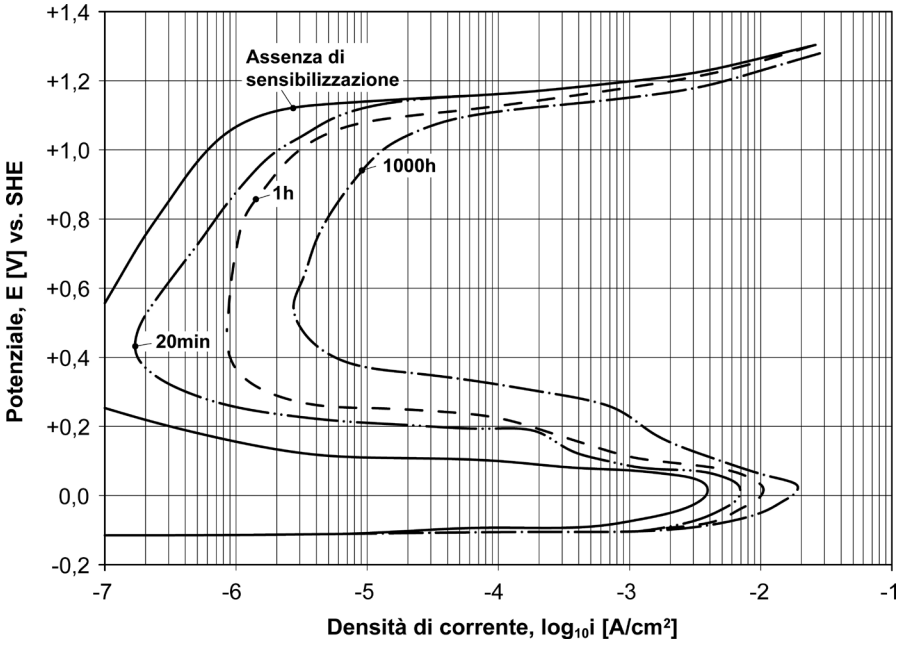


Figura 75 – Curve potenziodinamiche di un acciaio inossidabile tipo EN X5CrNi18-10 allo stato solubilizzato e dopo sensibilizzazione a 650°C per tempi differenti; soluzione acquosa 1M di H_2SO_4 a 90°C [tratto da Osozawa et al. 1966].

Anche nel caso degli acciai inossidabili ferritici si possono avere problemi di sensibilizzazione dovuti alla formazione di carburi: le temperature critiche sono più basse di quelle degli acciai inossidabili austenitici e la precipitazione avviene in tempi molto brevi (figura 76). Per alleviare il fenomeno è necessaria una ricottura a temperature dell'ordine di 800°C durante le quali il cromo diffonde nuovamente verso le zone impoverite; in alternativa si può stabilizzare il materiale con titanio o niobio in fase di colata. Non è invece possibile ridurre il tenore di carbonio a livelli molto bassi dato che la sua solubilità nel reticolo cubico a corpo centrato della ferrite è limitata.

Da ultimi gli acciai inossidabili bifasici che hanno maggiore resistenza alla corrosione intergranulare rispetto sia agli acciai inossidabili austenitici sia ai ferritici.

La minore sensibilità dipende dalla formazione dei carburi all'interfaccia tra l'austenite e la ferrite. Poiché la velocità di diffusione del cromo nella fase α è 100-150 volte maggiore rispetto alla fase γ, i carburi si arricchiscono di cromo preferenzialmente a spese della ferrite. In questo modo l'impoverimento avviene a lungo raggio senza provocare una sensibile riduzione di cromo in prossimità dell'interfaccia γ/α (caso analogo a quanto mostrato in figura 10a).

Il problema maggiore degli acciai inossidabili bifasici è invece legato alla formazione delle fasi ricche in cromo o cromo e molibdeno (fasi σ, χ e *Laves*) o alla presenza dell'infragilimento a 475°C (figura 41). Per questa famiglia di acciai inossidabili non è prevista la stabilizzazione per cui, in caso di formazione di fasi indesiderate (come durante la saldatura di grosse sezioni), è sempre opportuno effettuare la solubilizzazione seguita da raffreddamento in acqua.

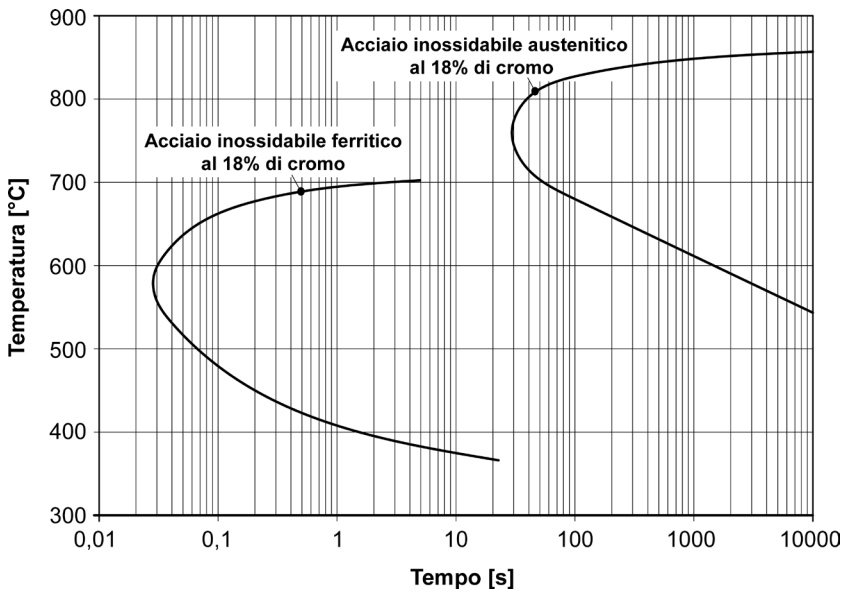


Figura 76 – Andamento schematico delle curve di sensibilizzazione per acciai inossidabili ferritici e per acciai inossidabili austenitici aventi il medesimo tenore di cromo [tratto da Cowan e Tedmon 1973].

12.7 Corrosione sotto tensione o *Stress Corrosion Cracking* (*SCC*)

La corrosione sotto tensione è una forma di danneggiamento localizzato, molto pericolosa perché si verifica in ambienti non particolarmente aggressivi per gli acciai inossidabili: ha generalmente tempi di incubazione e propagazione molto brevi (da 3 a 12 mesi) e spesso comporta il disservizio del componente o dell'impianto poiché il problema diventa evidente solo quando il fenomeno è conclamato[65].

Si ha corrosione sotto tensione quando si verificano contemporaneamente tre condizioni:

- un acciaio inossidabile con una certa composizione chimica,
- uno specifico ambiente corrosivo,
- una sollecitazione meccanica di trazione maggiore di una soglia limite[66].

[65] *Questo problema è comune a molte famiglie di materiali: si pensi ad esempio che le leghe del rame subiscono SCC in ambienti ammoniacali, le leghe dell'alluminio in presenza di soluzioni acquose con cloruri, gli acciai ad alta resistenza in acqua distillata.*

[66] *Gli sforzi di trazione possono derivare sia dall'azione di forze esterne agenti sul componente, sia dalla presenza di tensioni residue indotte da precedenti lavorazione del materiale (stampaggio a freddo, trafilatura, imbutitura, piega, saldatura, ecc.).*

È questa combinazione ad essere critica: se considerate singolarmente la sollecitazione meccanica e l'ambiente corrosivo, non darebbero origine né a problemi di natura meccanica, né a corrosione. Affinché si possa sviluppare il degrado, è necessaria anche una temperatura maggiore di quella ambiente: le più comuni forme di corrosione sotto tensione degli acciai inossidabili si hanno unicamente per temperature superiori a 45°-50°C. Una possibile schematizzazione è mostrata in Figura 77.

La tensocorrosione provoca la formazione di cricche semplici o ramificate la cui propagazione può essere intergranulare (segue cioè il bordo dei grani), transgranulare (attraversa indistintamente i grani) o mista. Abitualmente non si osservano prodotti di corrosione tant'è che in alcuni casi le cricche vengono erroneamente ricondotte a problematiche di natura esclusivamente meccanica.

Normalmente la prevenzione dalla corrosione sotto tensione viene effettuata cambiando il materiale a contatto con l'ambiente critico. Un'ulteriore soluzione, valida solo in particolari condizioni, è quella di ridurre le tensioni meccaniche applicate al componente, sia aumentando la sezione resistente (con conseguente riduzione dello sforzo nominale), sia eliminando le auto tensioni mediante opportuni trattamenti termici (distensione)[67].

Non tutti gli acciai inossidabili manifestano *Stress Corrosion Cracking* in qualsiasi ambiente corrosivo: in pratica esistono solo alcune coppie "materiale-ambiente" che sono critiche per questa forma di degrado. Il caso più comune di *SCC* è quello degli acciai inossidabili austenitici in acqua di mare o in soluzione clorurate (anche con concentrazioni di Cl^- molto basse[68]). Tipici componenti soggetti a questa forma di degrado sono gli scambiatori di calore acqua-mare.

In ambienti ricchi di cloruri le cricche da tensocorrosione degli acciai inossidabili austenitici sono normalmente di tipo transgranulare e l'innesco è spesso associato alla presenza di piccoli crateri superficiali. Il fenomeno è favorito al crescere della temperatura, della concentrazione di cloruri e dell'ossigeno disciolto in soluzione. La soglia critica della sollecitazione è dell'ordine di 70-90MPa, ossia un terzo della sollecitazione unitaria di snervamento nello stato solubilizzato; oltre questo valore la situazione peggiora e il tempo a rottura si riduce progressivamente al crescere del carico applicato.

La corrosione sotto tensione degli acciai inossidabili austenitici in ambienti clorurati è dipendente dalla presenza del nichel in lega: si è osservato come le condizioni più critiche si verificano per tenori di nichel del 8-10%, ossia le tipiche percentuali presenti negli acciai inossidabili più usati (figura 78).

---

[67] *Nell'ottica di agire sulle sollecitazioni meccaniche applicate al componente è anche possibile effettuare lavorazioni meccaniche come la pallinatura che, inducendo sforzi residui di compressione, hanno un effetto benefico nei confronti della tensocorrosione.*

[68] *Alcuni autori indicano in 10ppm di Cl^- la concentrazione critica da non superare per evitare problemi di tensocorrosione.*

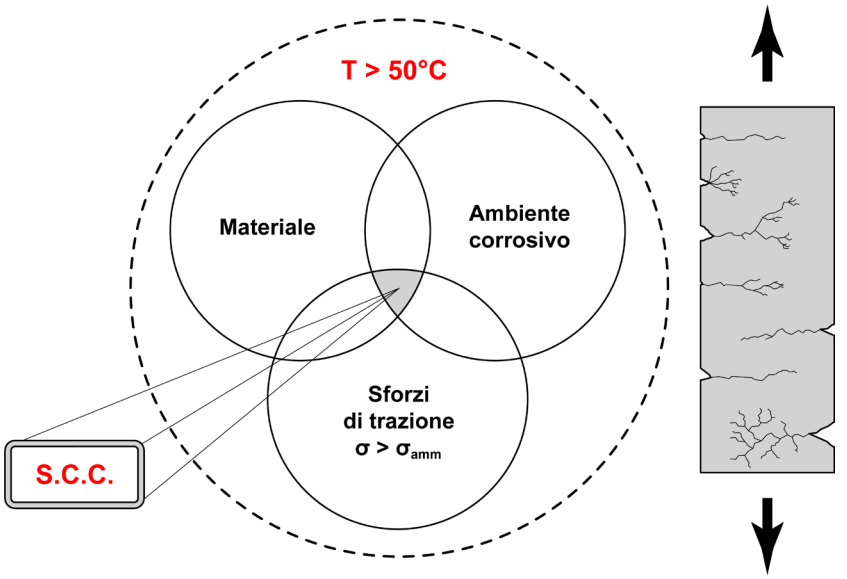


Figura 77 – Schematizzazione del fenomeno di corrosione sotto tensione o *Stress Corrosion Cracking* (*SCC*).

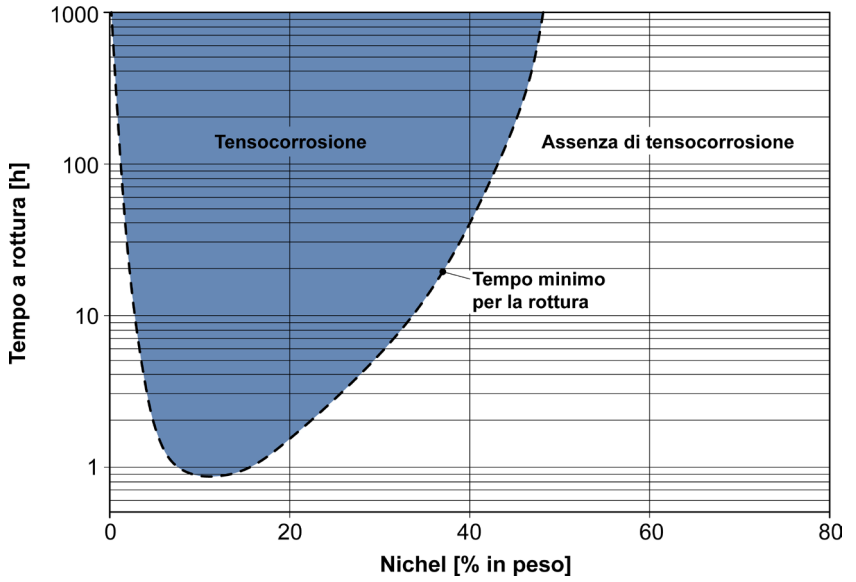


Figura 78 – Corrosione sotto tensione di fili in acciaio inossidabile al 18-20% di cromo, con tenori variabili di nichel, in soluzione acquosa al 42% di cloruro di magnesio a 154°C [tratto da Copson 1956].

Se il nichel è maggiore del 40% o del tutto assente, l'acciaio risulta molto meno sensibile alla tensocorrosione: questo è il motivo per cui le super-leghe base nichel o i comuni acciai inossidabili ferritici, sono pressoché insensibili al problema[69].

[69] *La SCC in ambienti clorurati può comparire anche sugli acciai inossidabili ferritici qualora nel materiale vi sia stata precipitazione di carburi e/o di fasi infragilenti, come ad esempio nelle giunzioni saldate.*

Gli acciai inossidabili bifasici hanno un ottimo comportamento in acqua di mare, nettamente migliore rispetto agli acciai inossidabili austenitici; in confronto ai quali presentano anche una maggiore resistenza alla tenso corrosione conferita dall'elevato contenuto di ferrite (figura 79).
In alcuni casi la *SCC* si può verificare anche a temperature più basse rispetto a quelle di soglia. Il problema si è manifestato a partire dalla metà degli anni '80 del secolo scorso all'interno di piscine coperte; i cedimenti hanno interessato tiranti per controsoffitature o elementi di sostegno che si trovavano alla temperatura di circa 30°C. In questo ambiente l'elevata umidità e l'alta concentrazione di cloruri e di altre specie nocive hanno aggravato il degrado favorendo la formazione dell'*SCC*.

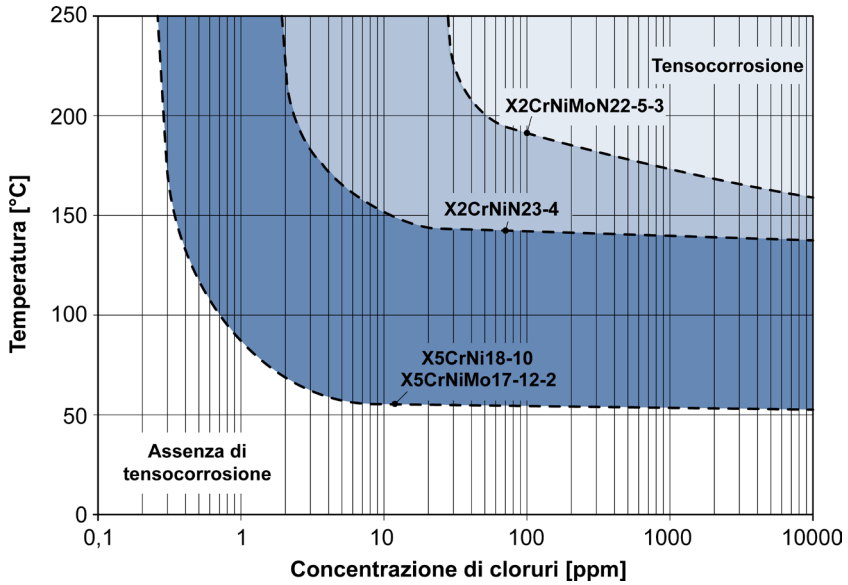


Figura 79 – Effetto della temperatura e della concentrazione di cloruri sulla resistenza alla corrosione sotto tensione di alcuni acciai inossidabili austenitici ed austeno-ferritici [tratto da Sedriks 1996].

Per gli acciai inossidabili sono critiche anche le soluzioni caustiche (soluzioni ricche di idrossido di sodio o di potassio): in questi ambienti può manifestarsi *Stress Corrosion Cracking* ma anche *Pitting* o corrosione generalizzata.
Il fenomeno è tipico degli acciai inossidabili austenitici e si verifica a temperature dell'ordine di 80°-100°C, sia in soluzioni aerate che deaerate per varie concentrazioni di *NaOH* (figura 80). Nella tensocorrosione caustica la frattura può essere transgranulare, intergranulare o mista.
Il comportamento in esercizio subisce un discreto miglioramento all'aumentare del tenore di nichel o impiegando acciai inossidabili austeno-ferritici: in entrambi i casi, comunque, non è possibile garantire la completa immunità dal fenomeno.

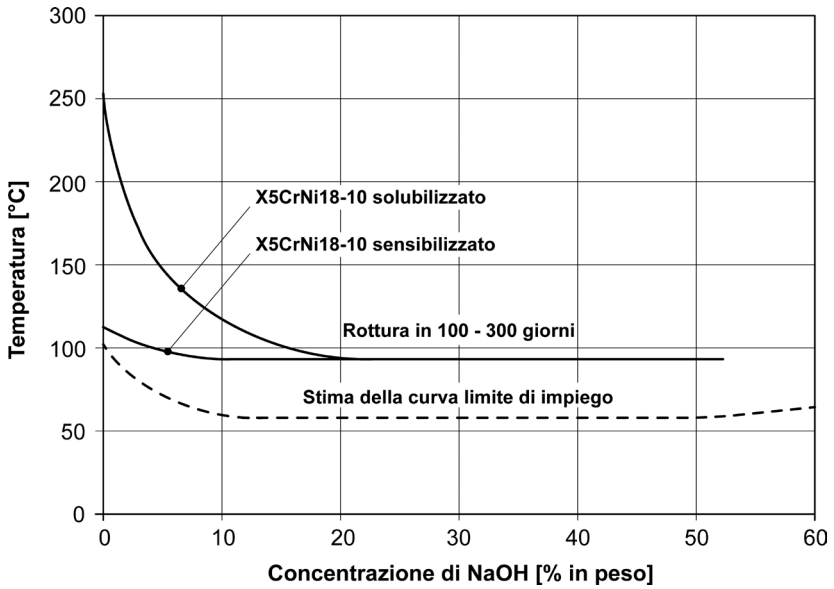


Figura 80 – Effetto della temperatura e della concentrazione di idrossido di sodio (*NaOH*) sulla resistenza alla corrosione sotto tensione dell'acciaio inossidabile austenitico EN X5CrNi18-10 [tratto da Lacombe 1993].

Un'altra condizione tipica che dà origine a corrosione sotto tensione è relativa ad acciai inossidabili a struttura austenitica, austenitico-ferritica (*Duplex*) o martensitica, a contatto con acido solfidrico (H_2S). Questa forma di corrosione è nota con il nome di *SSCC* (*Sulphide Stress Corrosion Cracking*) ma è, a tutti gli effetti, un fenomeno di infragilimento da idrogeno[70]: la sua conoscenza è di grande importanza nel settore dell'estrazione e della raffinazione dei prodotti petroliferi e del gas naturale.

L'infragilimento da idrogeno si produce a causa della reazione tra l'acido solfidrico e il ferro: si formano solfuri e idrogeno atomico (H^+) che può penetrare nel reticolo dell'acciaio, inducendo fenomeni di fragilità intergranulare. Le specie chimiche che favoriscono la *SSCC* sono, oltre all'acido solfidrico, gli ioni cloruro e la presenza di ioni H^+ in soluzione (come avviene negli ambienti acidi); le temperature più critiche sono comprese nell'intervallo 60°-100°C.

Nel caso degli acciai inossidabili austenitici, martensitici o *PH*-martensitici il degrado è anche dipendente dalla resistenza meccanica del materiale: secondo le normative NACE MR0175 / ISO 15156[71], affinché l'acciaio sia adeguato per questi impieghi, è necessario prescrivere una soglia di durezza massima di 22HRC. Per ovviare al problema è spesso preferibile utilizzare acciai inossidabili bifasici, acciai inossidabili super-austenitici o leghe base nichel.

[70] L'idrogeno allo stato atomico (come ione H^+) è un atomo di dimensioni molto piccole che, sotto opportune condizioni di temperatura e pressione, diffonde nel reticolo cristallino rendendo l'acciaio particolarmente fragile.

[71] Si tratta delle normative internazionali NACE MR0175 / ISO15156 dal titolo Petroleum and Natural Gas Industries - Materials for use in H_2S - containing Environments in Oil and Gas Production.





13. LA CORROSIONE A CALDO DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI[72]

La corrosione a caldo è un fenomeno di degrado che si verifica quando gli acciai inossidabili sono soggetti ad aggressione chimica da parte di gas caldi, come nel caso di componenti operanti ad elevata temperatura a contatto con aria, ossigeno, anidride carbonica, vapore surriscaldato. Forme di degrado con morfologie similari si manifestano in presenza di atmosfere riducenti, carburanti, nitruranti o solforose, con bagni di sali o metalli fusi (*NaCl, KCl, Na_2SO_4, KCN*, zinco, alluminio, metalli bassofondenti, ecc.). Poiché le temperature a cui avvengono questi fenomeni sono molto superiori alla temperatura ambiente (T > 300°C), si parla di corrosione a secco o corrosione a caldo.

I tipici componenti interessati a queste forme di danneggiamento sono le palette di turbina o di compressore, le camere di combustione, i reattori chimici e nucleari, le caldaie, i tubi di scarico degli auto/motoveicoli, le colonne di distillazione dei prodotti petroliferi, le attrezzature per forni industriali o per impianti siderurgici. Il degrado che si manifesta ad alta temperatura deriva dall'interazione tra il gas e la lega metallica e può essere spiegato come somma di una reazione di ossidazione abbinata ad una reazione di riduzione, in perfetta analogia con quanto avviene per la corrosione a umido.

Consideriamo per semplicità il fenomeno dell'ossidazione a caldo di un generico componente in acciaio inossidabile come, ad esempio, all'interno di una camera di un forno industriale da trattamento termico operante in aria ad alta temperatura.

Le specie chimiche che si ossidano sono il ferro e il cromo mentre l'ossigeno si riduce. Si ha in questo caso specifico:

$$2Fe \longrightarrow 2Fe^{+2} + 4e^- \qquad 4Cr \longrightarrow 4Cr^{+3} + 12e^-$$

$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{-2} \qquad 3O_2 + 12e^- \longrightarrow 6O^{-2}$$

da cui:

$$2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO \qquad 4Cr + 3O_2 \longrightarrow 2Cr_2O_3$$

Le reazioni indicate rappresentano un processo di ossido-riduzione in cui il degrado avviene prevalentemente all'interfaccia tra metallo ed ossido, essendo gli ossidi di ferro e gli ossidi di cromo permeabili alla penetrazione dell'ossigeno. Una possibile schematizzazione del fenomeno è descritta in figura 81.

Per comprendere il comportamento di un generico materiale metallico a contatto con un'atmosfera ossidante è necessario sapere se l'ossido che si forma in superficie è fragile, poroso e scarsamente protettivo oppure aderente e compatto.

[72] *I capitoli 11, 12 e 13 riprendono parzialmente l'articolo Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis), in AA.VV., Le Prove non Distruttive, Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013.*

Nel primo caso il degrado procede velocemente poiché la massa metallica è continuamente esposta all'attacco. Nel secondo, invece, si crea una barriera che impedisce all'ossigeno di entrare in contatto con il substrato riducendo drasticamente il danneggiamento.

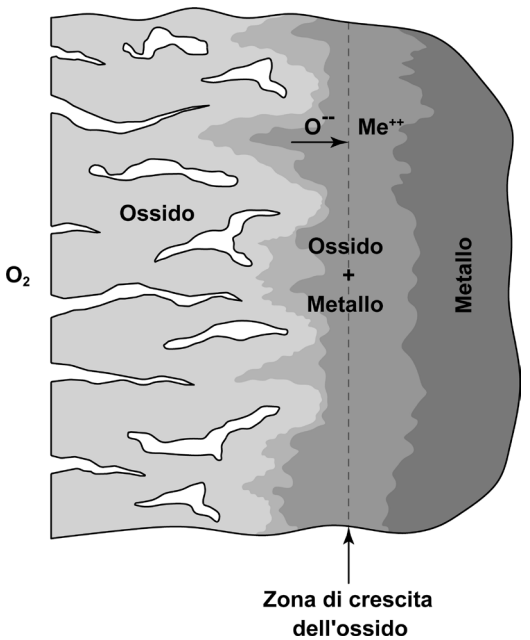


Figura 81 – Schematizzazione del fenomeno di ossidazione sulla superficie di un acciaio inossidabile in contatto con un gas caldo di natura ossidante.

Questo è esattamente quanto avviene nelle leghe di impiego industriale.
Negli acciai al carbonio, tipicamente privi di elementi di lega, si forma esclusivamente ossido di ferro (*FeO*) che a temperature maggiori di 570°C, tende a frammentarsi, staccandosi dalla superficie del componente. In queste condizioni l'ossidazione a caldo non è ostacolata ed il fenomeno di degrado continua in modo pressoché indisturbato.
Negli acciai inossidabili, invece, la presenza di elevate percentuali di cromo garantisce la formazione di un ossido ben aderente alla superficie fino a 900°C. La stabilità dell'ossido e la resistenza alla corrosione a caldo aumentano al crescere del tenore di cromo in lega; inoltre esistono anche altri elementi chimici che possono essere aggiunti per migliorare il comportamento a caldo di un acciaio inossidabile: si tratta del silicio, e dell'alluminio che generano ossidi protettivi stabili rispettivamente fino a 1200°C (SiO_2) e 1300°C (Al_2O_3). Oltre a questi vale la pena evidenziare ciò che accade quando in lega sono presenti molibdeno e nichel.

Il molibdeno migliora la resistenza all'ossidazione a caldo dell'acciaio inossidabile poiché forma un ossido stabile e aderente alla superficie (MoO_3) che, tuttavia, diviene liquido a 795°C favorendo fenomeni di corrosione catastrofica per temperature molto superiori a 790°C.

Il nichel è invece un elemento sempre benefico nei confronti della corrosione a caldo per due motivi:

- ha scarsa attitudine a formare ossidi, dato che è poco affine per l'ossigeno;
- favorisce l'adesione degli ossidi di cromo alla superficie dell'aciaio.

La resistenza alla corrosione a caldo degli acciai inossidabili non dipende soltanto dalla loro composizione chimica, ma è influenzata in modo significativo anche da altri fattori: la temperatura dei gas caldi, la composizione chimica dell'atmosfera, la presenza di vapore acqueo, nonché il "regime di funzionamento" del componente, ossia se esso "lavora" in condizioni stabili di temperatura (regime stazionario) o di oscillazione termica (regime ciclico)[73]. Un'indicazione delle massime temperature d'esercizio per i più comuni acciai inossidabili è riportata in tabella 20.

		Temperatura massima d'esercizio [°C]	
Designazione EN	**Tipologia di acciaio inossidabile**	**Regime ciclico**	**Regime stazionario**
X5CrNi18-10 (1.4301)	austenitico	870	925
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	austenitico	870	925
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	austenitico	870	925
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	austenitico	870	925
X8CrNi25-21 (1.4845)	austenitico	1035	1150
X12Cr13 (1.4006)	ferritico	815	705
X2CrTi12 (1.4512)	ferritico	815	705
X6Cr17 (1.4016)	ferritico	870	815
X10CrAlSi25 (1.4762)	ferritico	1175	1095
X12Cr13 (1.4006)	martensitico	815	705
X12CrS13 (1.4005)	martensitico	760	675
X30Cr13 (1.4028)	martensitico	735	620
X105CrMo17 (1.4125)	martensitico	815	760

Tabella 20 – Temperature massime d'impiego in regime ciclico e stazionario di alcuni tra i più comuni acciai inossidabili [tratto da Schweitzer 2007].

[73] *I regimi ciclici sono più critici di quelli stazionari poiché, le ripetute dilatazioni e contrazioni termiche agevolano la frammentazione e il distacco dello strato di ossido superficiale.*

Gli acciai inossidabili martensitici, ferritici e austenitici sono le tre famiglie più utilizzate per contrastare il degrado per ossidazione a caldo.

In linea generale, la resistenza a questo fenomeno aumenta al crescere del contenuto di cromo. In regime stazionario, leghe con il 13% di cromo sono adeguate fino a 660°-680°C, con il 17% fino a 800°-820°C e con il 18-20% fino a 960°-980°C. Per poter raggiungere il limite superiore d'impiego è necessario ricorrere a leghe contenenti il 25% di cromo: in questo caso le temperature massime sono dell'ordine di 1050°-1100°C.

Quando invece il regime termico diviene ciclico si deve considerare l'alligazione con nichel: pertanto, a parità di tenore di cromo, un acciaio inossidabile austenitico evidenzia normalmente una durata in esercizio superiore rispetto ad un martensitico o ferritico[74].

Benché gli acciai inossidabili tipo EN X6Cr17, EN X5CrNi18-10 e EN X5CrNiMo17-12-2 siano di largo impiego ad elevate temperature, esistono anche specifiche composizioni chimiche messe a punto per applicazioni estreme. Esempi in tal senso sono l'acciaio inossidabile ferritico EN X10CrAlSi25 (simile all'AISI 446), ad elevato tenore di cromo con aggiunte di alluminio e silicio, o l'acciaio inossidabile austenitico EN X8CrNi25-21, ad alto cromo e nichel: in entrambi i casi si tratta di materiali in grado di conservare un ottimo comportamento fino a 1000°-1100°C.

Quando è richiesta anche la resistenza allo scorrimento viscoso (*Creep*) gli acciai inossidabili maggiormente adatti sono quelli austenitici, che grazie al loro reticolo cubico a facce centrate sono utilizzabili fino a circa 850°-870°C. In alternativa è possibile impiegare anche gli acciai inossidabili martensitici ma solo fino a 500°-550°C. Gli acciai inossidabili ferritici si rivelano invece inadeguati allo scopo dato che oltre i 400°C intervengono fenomeni di infragilimento che riducono drasticamente le loro proprietà meccaniche.

[74] *Nel caso degli acciai inossidabili ferritici e martensitici le temperature d'esercizio più elevate sono in regime ciclico, mentre per gli acciai inossidabili austenitici sono invece in regime stazionario (tabella 20). Questo risultato, all'apparenza strano, è legato alla maggiore dilatazione termica lineare dell'austenite rispetto alla ferrite o alla martensite: caratteristica che induce maggiori tensioni meccaniche tra il substrato e il film d'ossido, influenzando negativamente la compattezza della barriera protettiva.*





CONSIGLI BIBLIOGRAFICI

Sugli acciai inossidabili esiste una bibliografia molto vasta; se oltre ai libri si considerano le riviste scientifiche e gli atti dei congressi, il numero dei contributi diviene sterminato.

A nostro avviso i testi di riferimento sono sostanzialmente tre.

Innanzitutto l'ormai introvabile Peckner D., Bernstein I. M., Handbook of Stainless Steels, McGraw Hill, New York, USA, 1977. Si tratta di un'opera collettiva con contributi di vari autori. Nonostante sia un po' datato, dà un quadro completo su tutte le più importanti questioni relative agli acciai inossidabili; al suo interno si trovano anche interessanti informazioni assolutamente attuali.

Il secondo testo che consigliamo è un'altra opera collettiva: Lacombe P., Baroux B., Beranger G., Stainless Steels, Les Edition de Physique, Les Ulis, France, 1993. Inizialmente pubblicato in francese, è stato successivamente tradotto in inglese per renderlo più fruibile da parte del pubblico internazionale. Vengono trattate approfonditamente sia le tematiche scientifiche che quelle tecnologiche.

Da ultimo non può mancare un volume sulla corrosione degli acciai inossidabili. Si tratta di Sedriks A. J., Corrosion of Stainless Steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1996: è un testo specificamente realizzato per trattare i problemi della corrosione degli acciai inossidabili e non, come avviene abitualmente, un testo di corrosione in cui gli acciai inossidabili sono uno dei tanti temi descritti.

In italiano il quadro è molto più scarno: solo due sono i testi di riferimento sugli acciai inossidabili.

Da un lato c'è Di Caprio G., Gli Acciai inossidabili, 4ª ed., Hoepli, Milano, Italia, 2003. Il testo del Prof. Di Caprio è molto valido, soprattutto se non siete degli addetti ai lavori: si tratta di un'interessante introduzione (e il termine "introduzione" non deve trarre in inganno) sugli acciai inossidabili e sulle loro problematiche; il volume è stato tradotto anche in altre lingue. Contiene una moltitudine di informazioni sulle principali applicazioni degli acciai inossidabili che l'autore ha raccolto a partire dagli anni '60 fino alla sua scomparsa nel 2010.

L'altro libro in italiano è Nicodemi W., Introduzione agli acciai inossidabili, 2ª ed., Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italia, 2002. Inizialmente pubblicato tra gli anni '80 e '90 del secolo scorso come serie di articoli sulla rivista - ormai defunta - l'Acciaio Inossidabile, è stato successivamente raccolto in un unico volume; soffre un po' del fatto di non essere mai stato rieditato in modo organico. È un libro molto interessante che riporta anche alcuni casi pratici di Failure per corrosione; esso rappresenta la controparte metallurgica del testo del Prof. Di Caprio.

Sul tema corrosione degli acciai inossidabili non vi è purtroppo nulla di specifico in italiano. Rimandiamo il lettore desideroso di approfondire al volume Pedeferri P., Corrosione e protezione dei materiali metallici, Polipress, Milano, Italia 2010 che contiene molti riferimenti agli acciai inossidabili.



BIBLIOGRAFIA

[ArcelorMittal 2010] AA.VV., Stainless Steel and Corrosion (in www.aperam.com), ArcelorMittal, Paris, France, 2010.

[ASM-H.3 1992] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, 10th ed., Vol. 3 - Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1992.

[ASM-H.13 1992] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, 10th ed., Vol. 13 - Corrosion, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1992.

[ASTM G46] ASTM International G46-94 (reapproved 2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2013.

[Atlas Speciality Metals 2003] AA.VV., Technical Handbook of Stainless Steels (www.atlasmetals.com.au), Atlas Speciality Metals, Melbourne, Australia, 2003.

[Baddoo 1997] Baddoo N., Burgan R., Ogden R., Architects' Guide to Stainless Steel, SCI Publication 179, Steel Construction Institute, Silwood Park, Ascot, UK, 1997.

[Bianchi e Mazza 1989] Bianchi G., Mazza F., Corrosione e protezione dei metalli, 3ª ed., Masson, Milano, Italia, 1989.

[Copson 1959] Copson H.R., Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Rhodin T. ed., Interscience Publishers, Inc., New York, USA, 1959.

[Cowan e Tedmon 1973] Cowan R.L. e Tedmon C.S., Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 3, Plenum Press, New York, USA, 1973.

[Di Caprio 2003] Di Caprio G., Gli acciai inossidabili, 4ª ed., Hoepli, Milano, Italia, 2003.

[EN 10088] EN 10088, Parts 1 to 5, Stainless Steels, European committee for standardization, Brussels, Belgium, 2005-2009.

- Part 1 - List of stainless steels, 2005.
- Part 2 - Technical delivery conditions for sheet/plate and strip of corrosion resisting steels for general purposes, 2005.
- Part 3 - Technical delivery conditions for semi-finished products, bars, rods, wire, sections and bright products of corrosion resisting steels for general purposes, 2005.
- Part 4 - Technical delivery conditions for sheet/plate and strip of corrosion resisting steels for construction purposes, 2009.
- Part 5 - Technical delivery conditions for bars, rods, wire, sections and bright products of corrosion resisting steels for construction purposes, 2009.

[Grobner 1973] Grobner P. J., The 885°F (475°C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, Metallurgical Transactions, Vol. 4, Springer, Berlin, West Germany, 1973.

[Khatak e Baldev 2002] Khatak H. S. e Baldev Ray eds., Corrosion of Austenitic Stainless Steels - Mechanism, Mitigation and Monitoring, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2002.

[Krauss 2005] Krauss G., Steel: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2005.

[Lacombe et al. 1993] Lacombe P., Baroux B., Beranger G., Stainless Steels, Les Edition de Physique, Les Ulis, France, 1993.

[Lippold e Kotecki 2005] Lippold, J. C., Kotecki, D. J., Welding metallurgy and weldability of stainless steels, JohnWiley & Sons, New Jersey, USA, 2005.

[Llewellyn e Hudd 1998] Llewellyn D. T. e Hudd R.C., Steels: Metallurgy and Applications, 3rd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1998.

[McGuire 2008] McGuire M., Stainless Steels for Design Engineers, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2008.

[Nicodemi 2002] Nicodemi W., Introduzione agli acciai inossidabili, 2ª ed., Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italia, 2002.

[Olefjord et al. 1985] Olefjord I., Brox B., Jelvestam U., Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 132, ECS, Pennington, New Jersey, USA, 1985.

[Olsson e Landot 2003] Olsson C.O.A., Landolt D., Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth, Electrochimica Acta, Vol. 48, Elsevier, Amsterdam, Holland, 2003.

[Osozawa e Engell 1966] Osozawa K., Engell H. J., The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys, Corrosion Science, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1966.

[Osozawa et al. 1966] Osozawa K., Bohnenkamp K., Engell H. J., Potentiostatic study on the intergranular corrosion of an austenitic chromium-nickel stainless steel, Corrosion Science, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1966.

[Outokumpu 2009] AA.VV., Outokumpu Corrosion Handbook, 10th ed., Outokumpu Oyj, Espoo, Finland, 2009.

[Oxley et al. 2009] Oxley P., Goodell J., Molt R., Magnetic properties of stainless steels at room and cryogenic temperatures, Journal of Magnetism and Magnetic Properties, Vol. 321, Elsevier, Amsterdam, Holland, 2009.

[Peckner e Bernstein 1977] Peckner D., Bernstein I. M., Handbook of Stainless Steels, McGraw Hill, New York, USA, 1977.

[Pedeferri 2010] Pedeferri P., Corrosione e protezione dei materiali metallici, Polipress, Milano, Italia 2010.

[Schweitzer 2007] Schweitzer P.A., Fundamentals of Metallic Corrosion, 2nd ed., CRCnet base, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 2007.

[Sedriks 1986] Sedriks A. J., Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, Corrosion, Vol. 42, NACE, Houston, Texas, USA, 1986.

[Sedriks 1996] Sedriks A. J., Corrosion of Stainless Steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1996.

[Talbot e Talbot 1998] Talbot D., Talbot J., Corrosion Science and Technology, CRCnet base, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 1998.

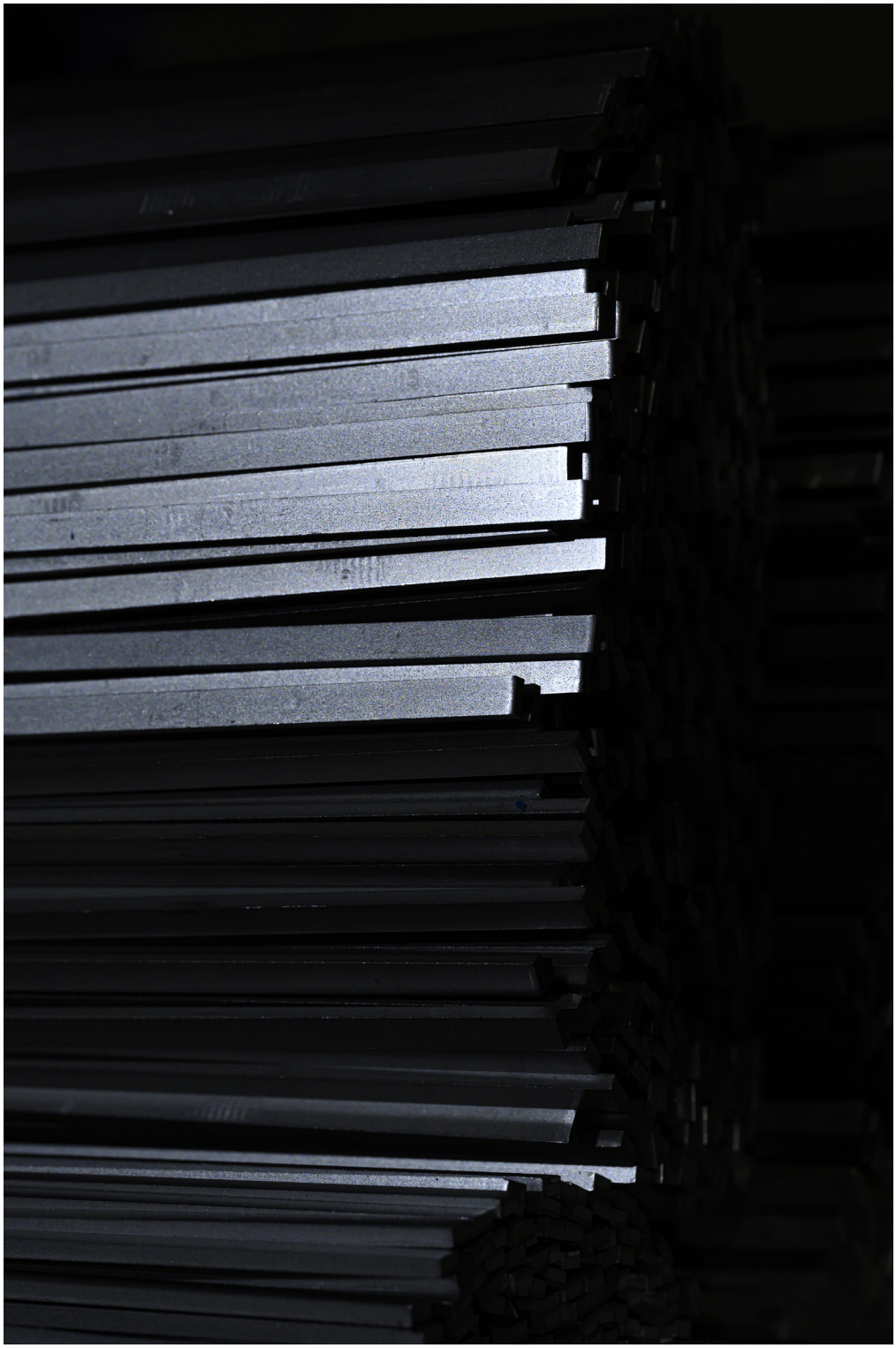
[Shirer et al. 1994] Shreir L. L., Jarman R. A., Burstein G. T., Corrosion, 2 voll., 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1994.

[Stansbury e Buchanan 2000] Stansbury E. E., Buchanan R. A., Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2000.

[Vander Voort 1991] Vander Voort G. F., Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1991.

[Verhoeven 2007] Verhoeven J. D., Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2007.

[Wever et al. 1954/56/58] Wever F. et al, Atlas zur Warmebehandlung der Stahle, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, West Germany, 1954/56/58, Wever F., Rose A., Vol. 1; Rose A., Peter W., Strassburg W., Rademacher L., Vol. 2.



APPENDICE

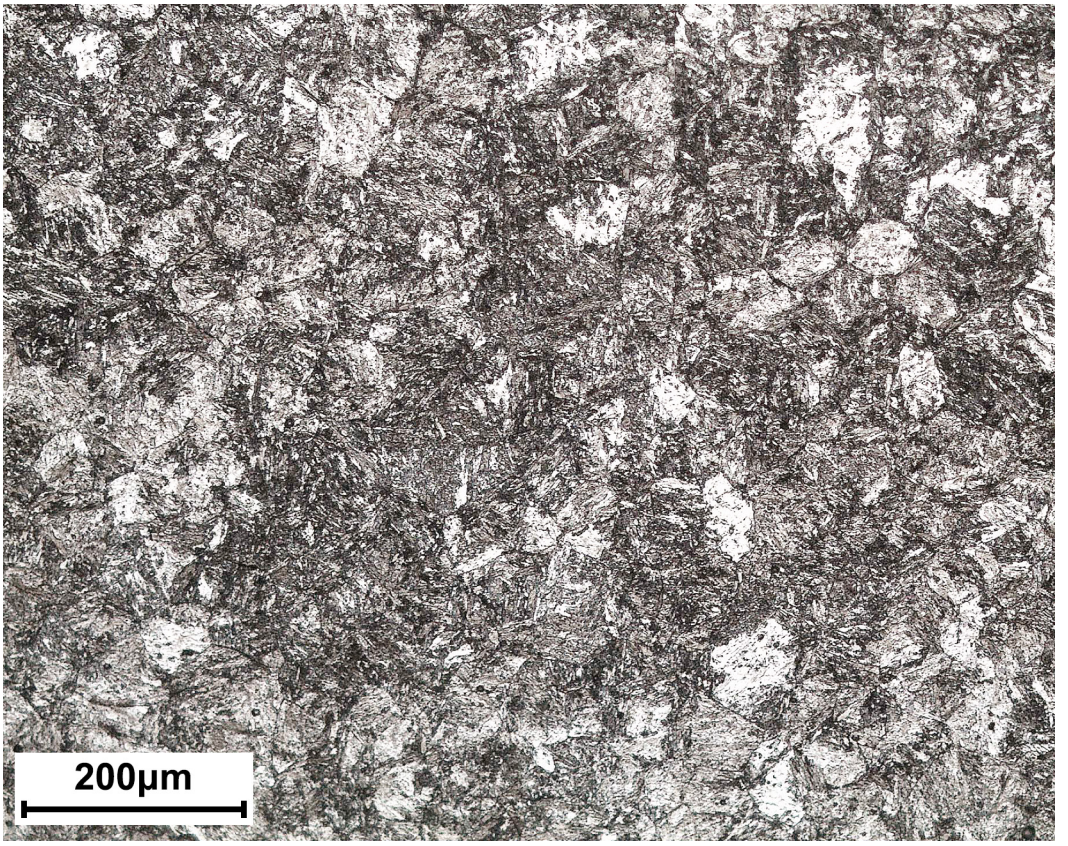
MICROSTRUTTURE E FORME DI CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Per le micrografie che seguono desideriamo porre un sentito ringraziamento ai seguenti laboratori:

- Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano,
  I-20156 Milano, Via La Masa, 1
  Sig. Piero Pellin, Sig. Maurizio Pardi, Ing. Silvia Barella, Ing. Silvia Cincera, Ing. Mattia Bellogini,
  Ing. Fabrizio D'Errico, Ing. Andrea Casaroli, Prof. Marco Boniardi

- Laboratori Hammer S.r.l.,
  I-20017 Rho - MI - Via Risorgimento, 69/22
  Sig.ra Patrizia Maio, Ing. Marco Feraboli, Ing. Luca Bonvini

- Laboratori Omeco S.r.l.,
  I-20900 Monza - MB - Via Monviso, 56
  Ing. Alessandra Marelli, Ing. Marco Casaril, Ing. *HC* Clemente Marelli



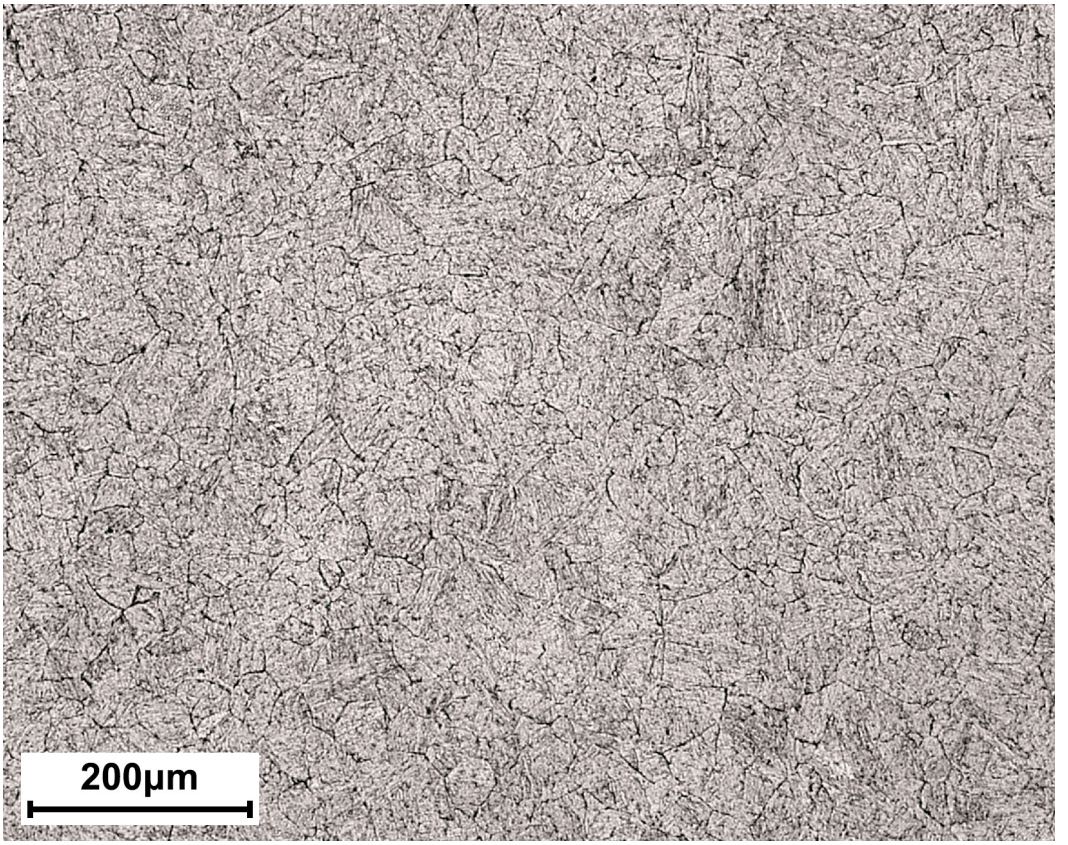
Barra tonda temprata e rinvenuta a 650°C

Acciaio inossidabile martensitico tipo EN X20C13 (simile all'AISI 420)

Reagente: Vilella

Struttura martensitica omogenea

Fonte: Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI



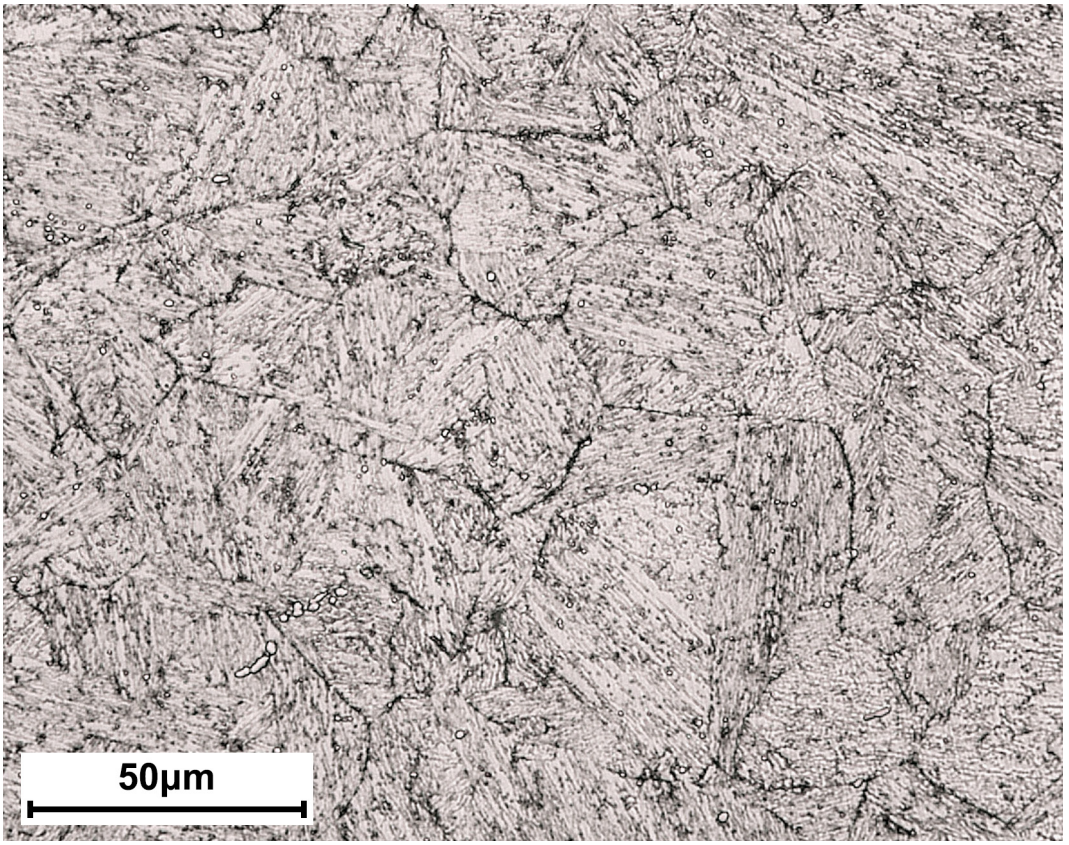
Semilavorato forgiato, solubilizzato e invecchiato a 620°C

Acciaio inossidabile *PH*-martensitico tipo EN X5CrNiCuNb16-4 (simile al 17-4PH)

Reagente: Vilella

Struttura martensitica omogenea con carburi al bordo dell'originario grano austenitico

Fonte: Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI



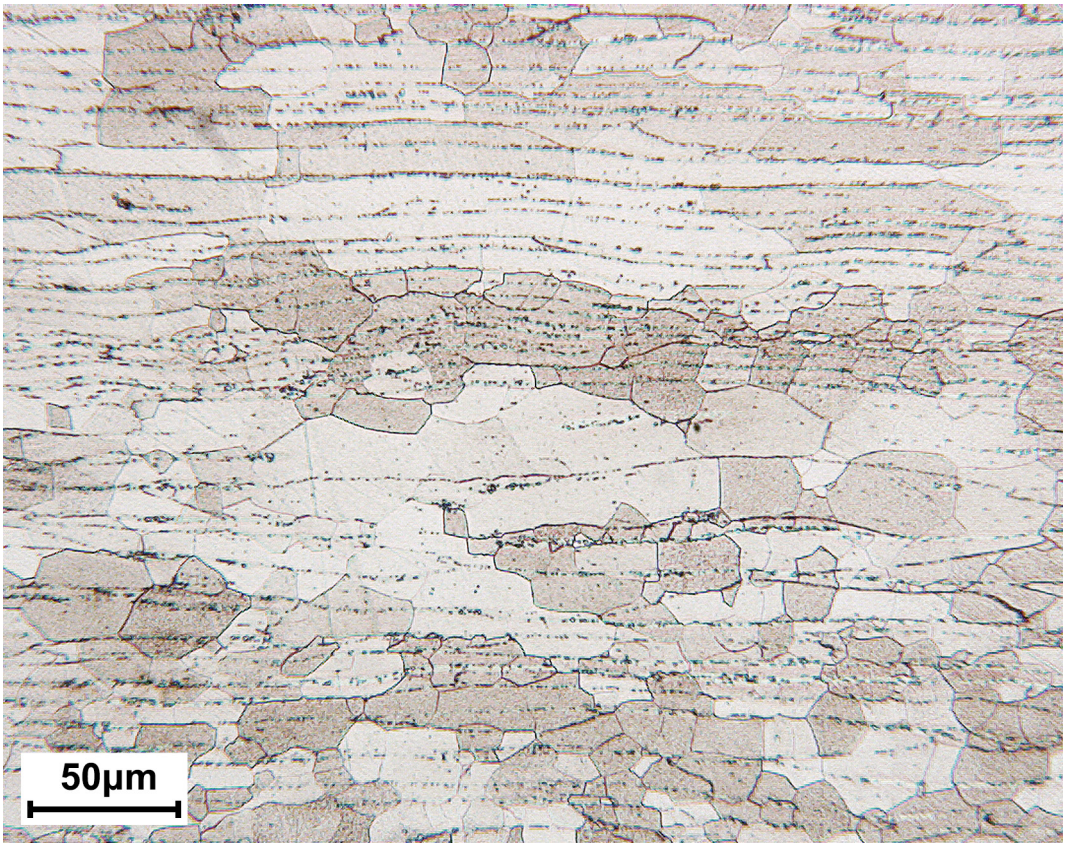
Particolare dell'immagine precedente a maggiori ingrandimenti

Acciaio inossidabile *PH*-martensitico tipo EN X5CrNiCuNb16-4 (simile al 17-4PH)

Reagente: Vilella

Struttura martensitica omogenea con carburi al bordo dell'originario grano austenitico

Fonte: Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI



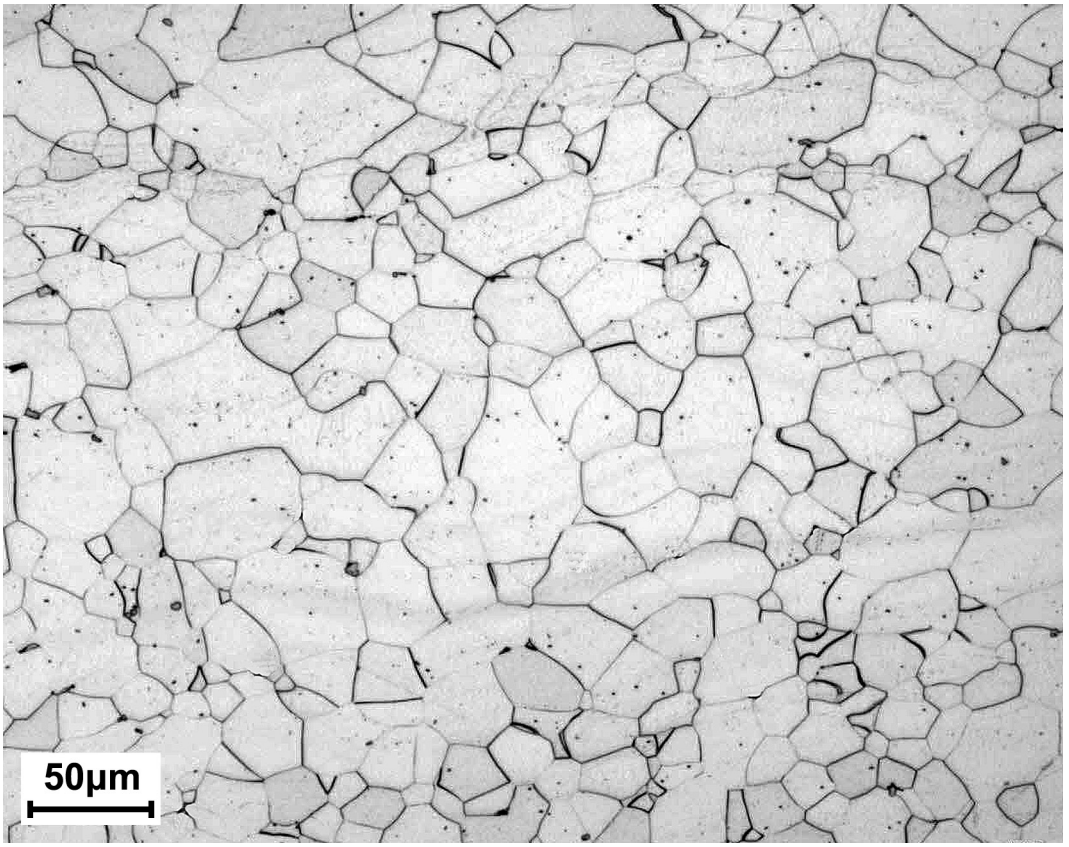
Nastro laminato a freddo e ricotto

Acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 (simile all'AISI 430)

Reagente: Vilella

Grani ferritici omogenei con carburi disposti nel senso della direzione di laminazione

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



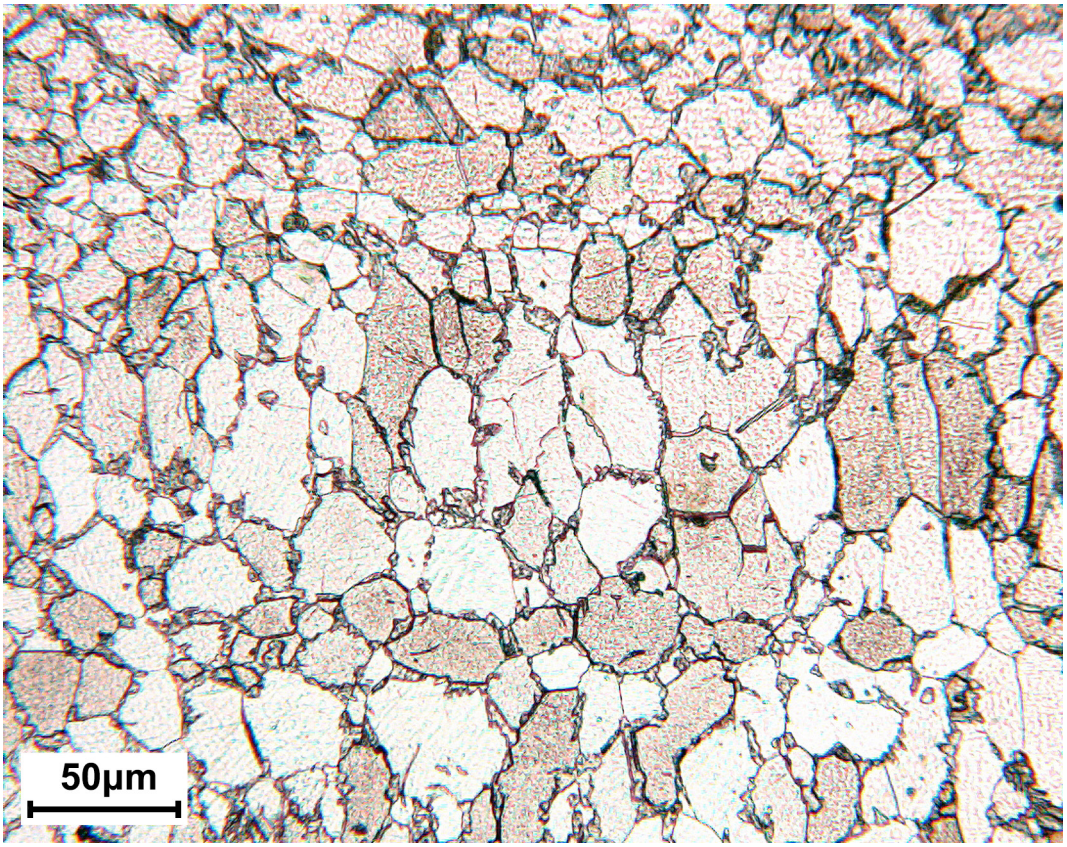
Nastro laminato a freddo e ricotto

Acciaio inossidabile ferritico tipo EN X2CrTiNb18 (simile all'AISI 441)

Reagente: Vilella

Grani ferritici omogenei

Fonte: Laboratori OMECO S.r.l., Monza – MB



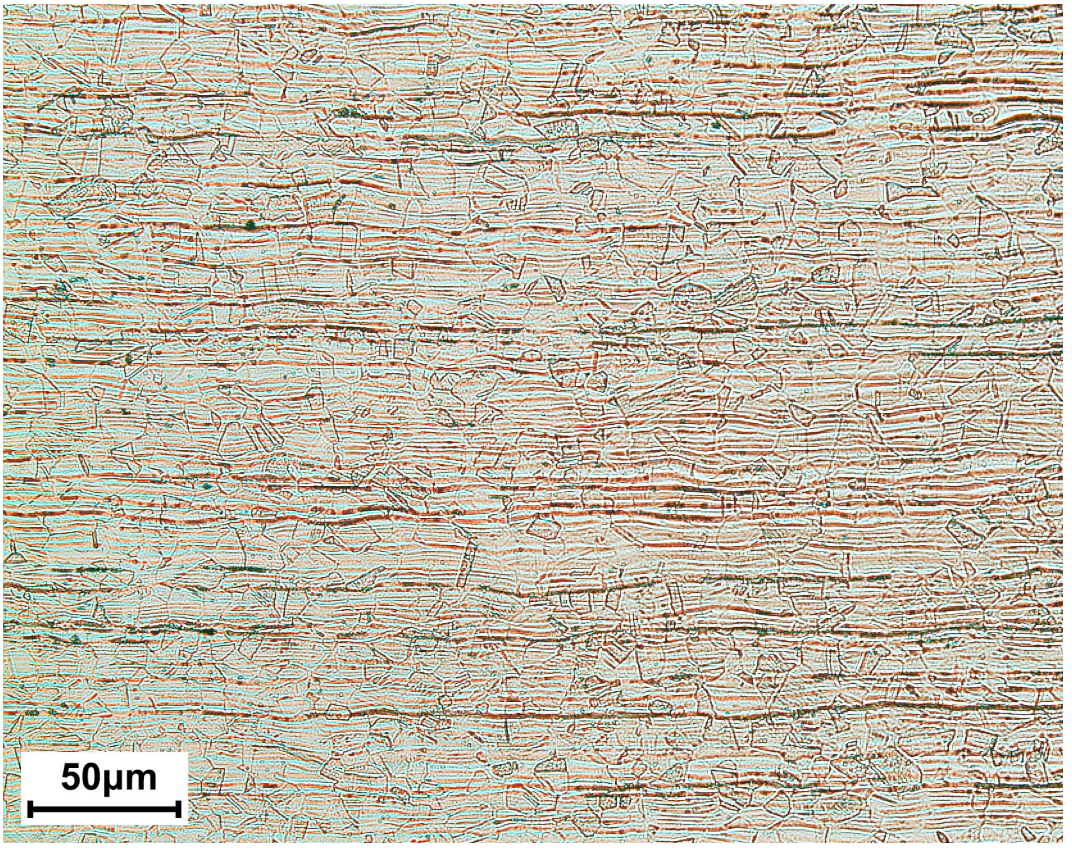
Nastro laminato a freddo e ricotto; zona termicamente alterata dopo saldatura a resistenza

Acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 (simile all'AISI 430)

Reagente: Vilella

Grani ferritici omogenei circondati da placchette di martensite

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



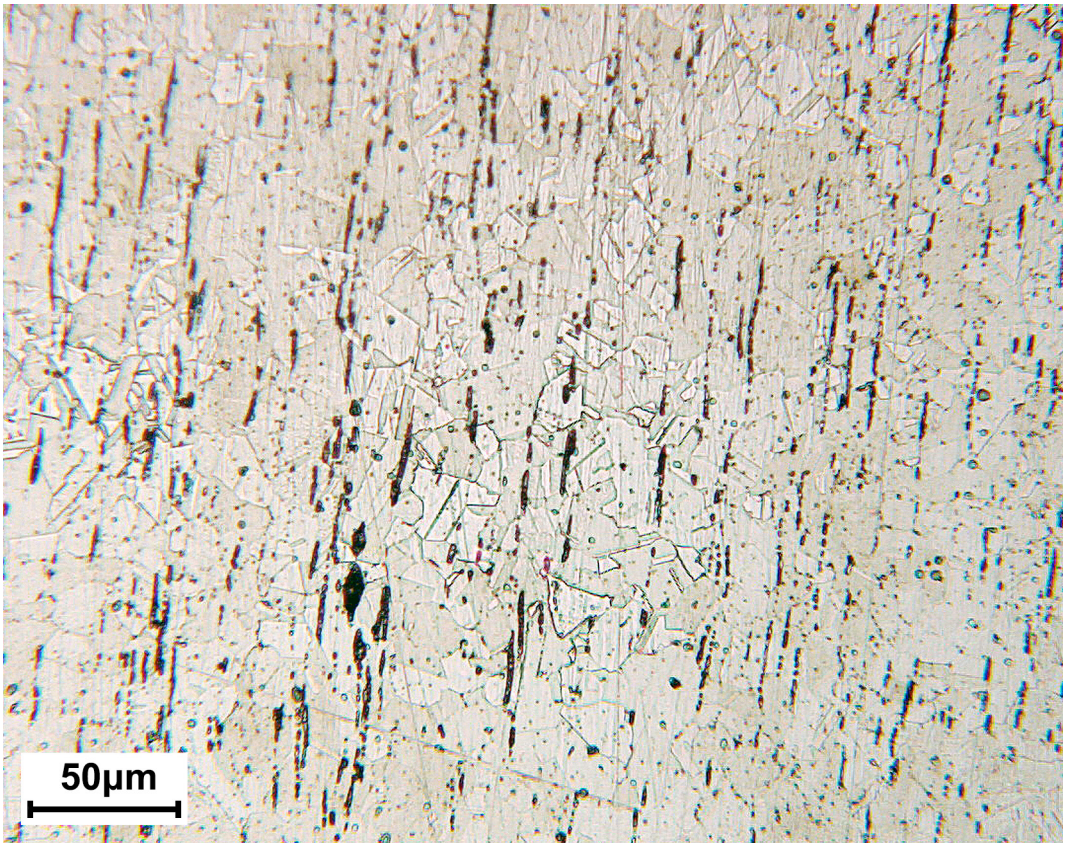
Barra tonda trafilata e solubilizzata in linea

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei con bande di deformazione disposte nel senso della trafilatura

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



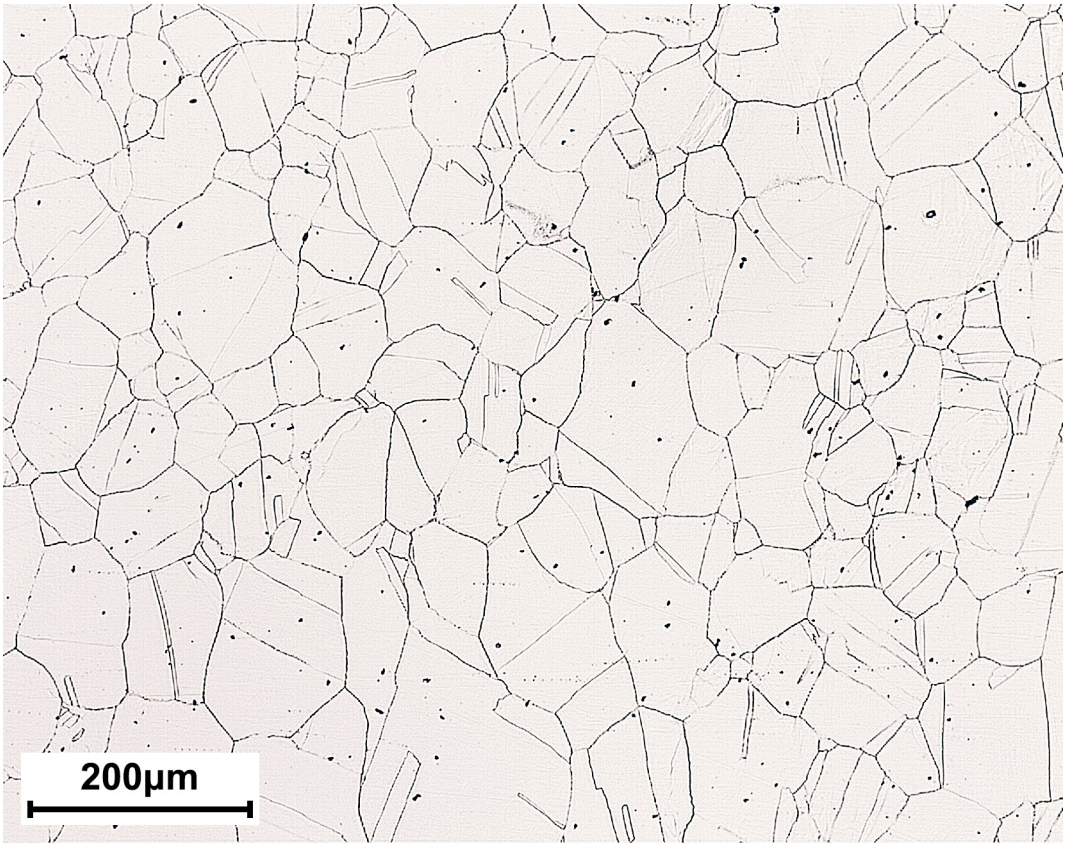
Barra tonda trafilata e solubilizzata

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X8CrNiS18-9 (simile all'AISI 303)

Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei con solfuri di manganese disposti nel senso della trafilatura

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



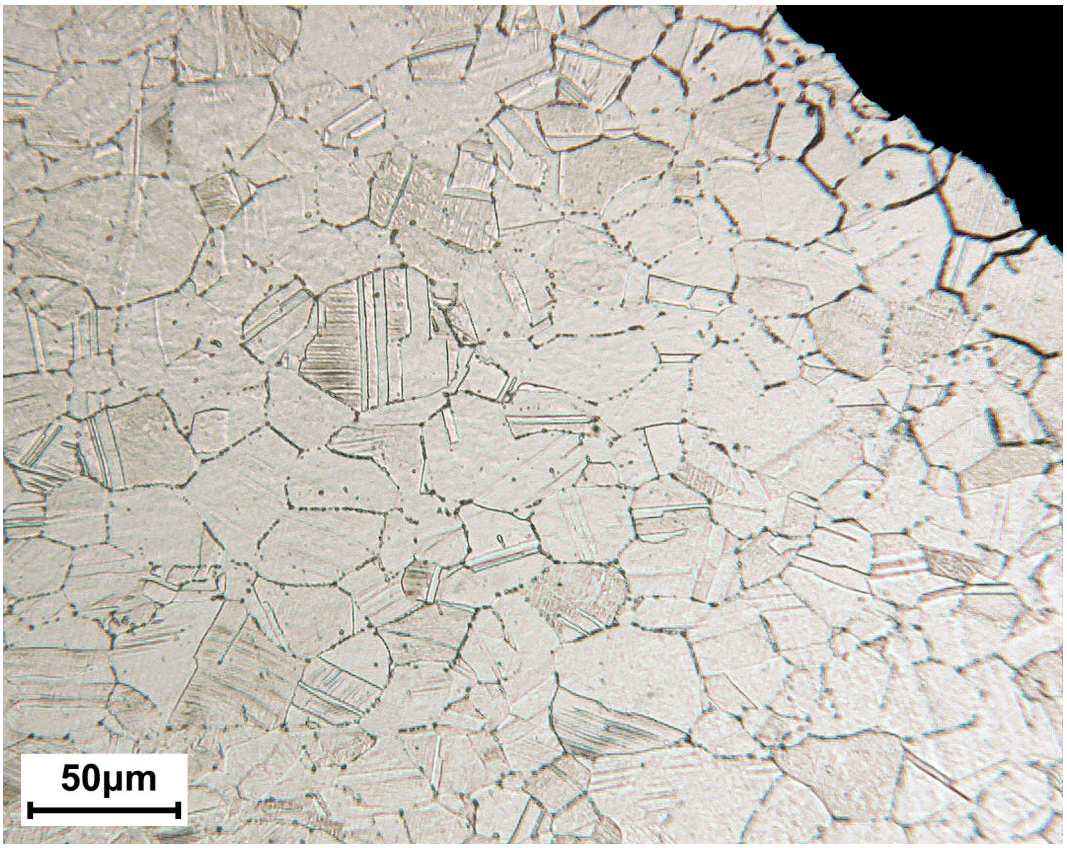
Semilavorato forgiato e solubilizzato

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X2CrNiMoN17-13-3 (simile all'AISI 316LN)

Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei

Fonte: Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI



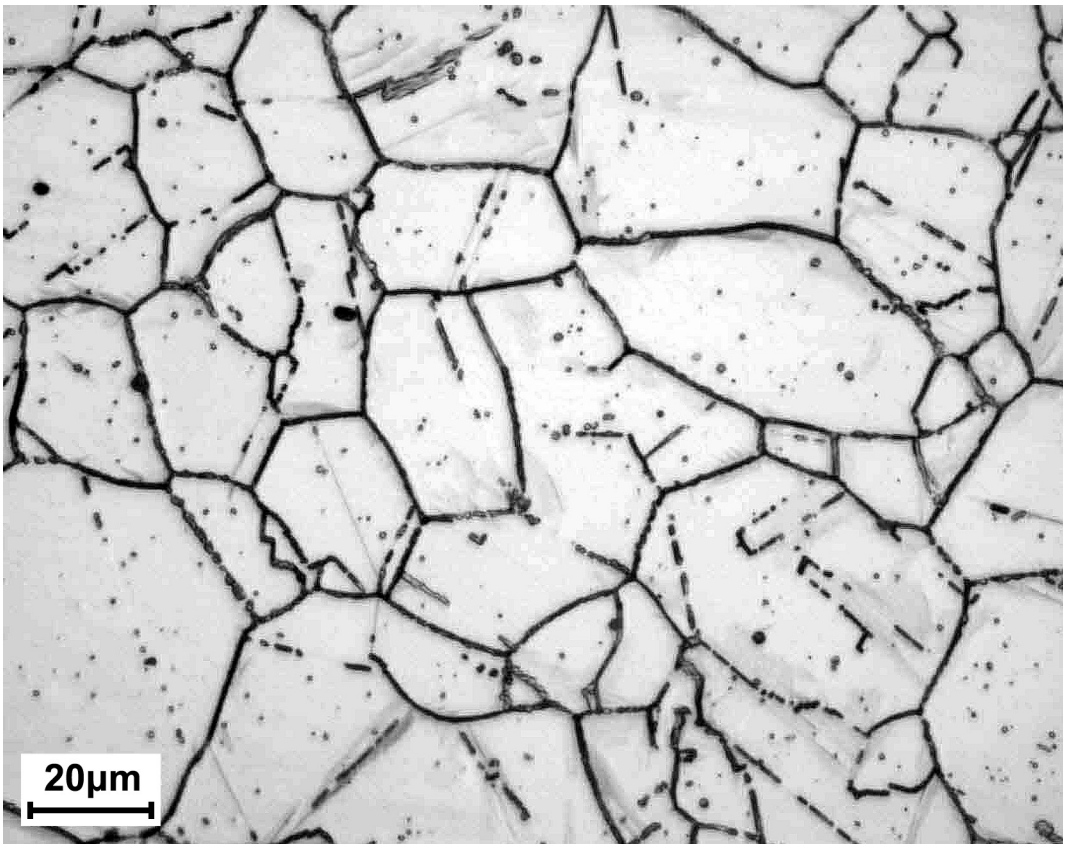
Nastro laminato a freddo, solubilizzato e sensibilizzato

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316)

Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei con precipitazione di carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



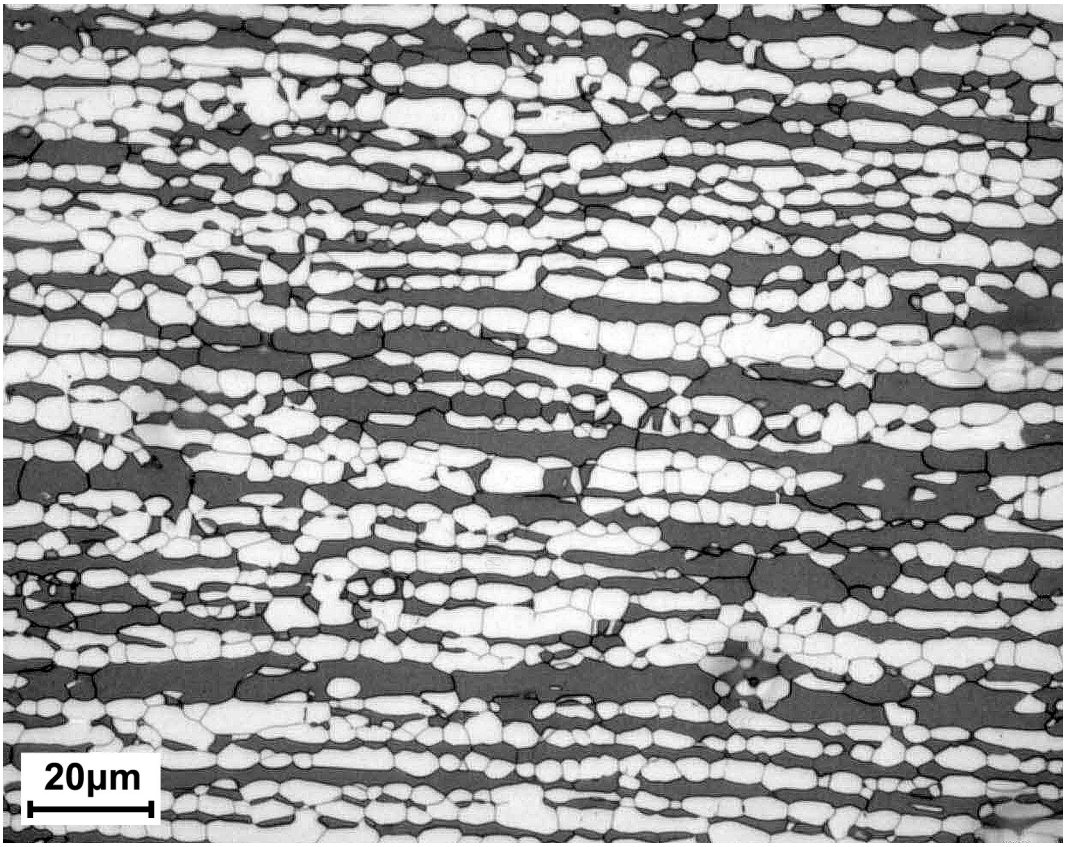
Lamiera laminata a caldo, solubilizzata e sensibilizzata

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316)

Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei con abbondante precipitazione di carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori OMECO S.r.l., Monza – MB



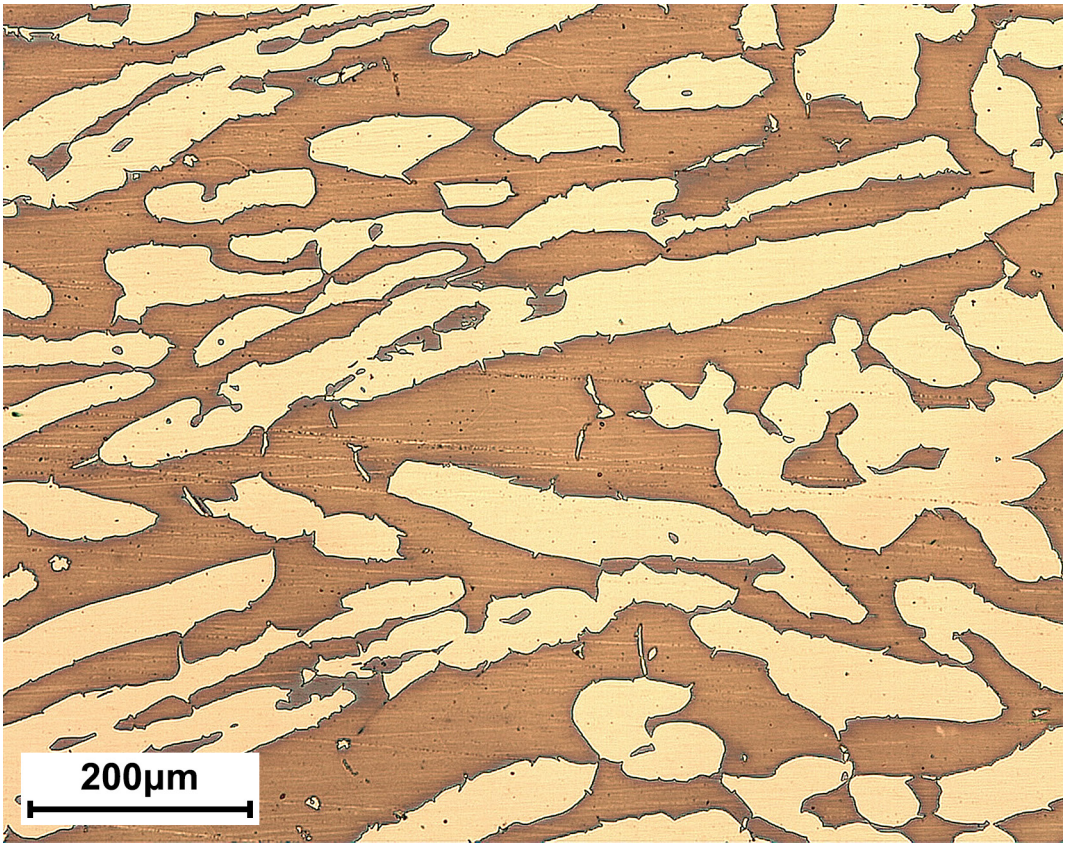
Lamiera laminata a caldo e solubilizzata

Acciaio inossidabile bifasico tipo EN X2CrNiMoN22-5-3 (simile al 2205)

Reagente: Acido ossalico poi soda caustica (elettrolitico)

Grani austenitici omogenei e grani ferritici omogenei allungati lungo l'asse di laminazione

Fonte: Laboratori OMECO S.r.l., Monza – MB



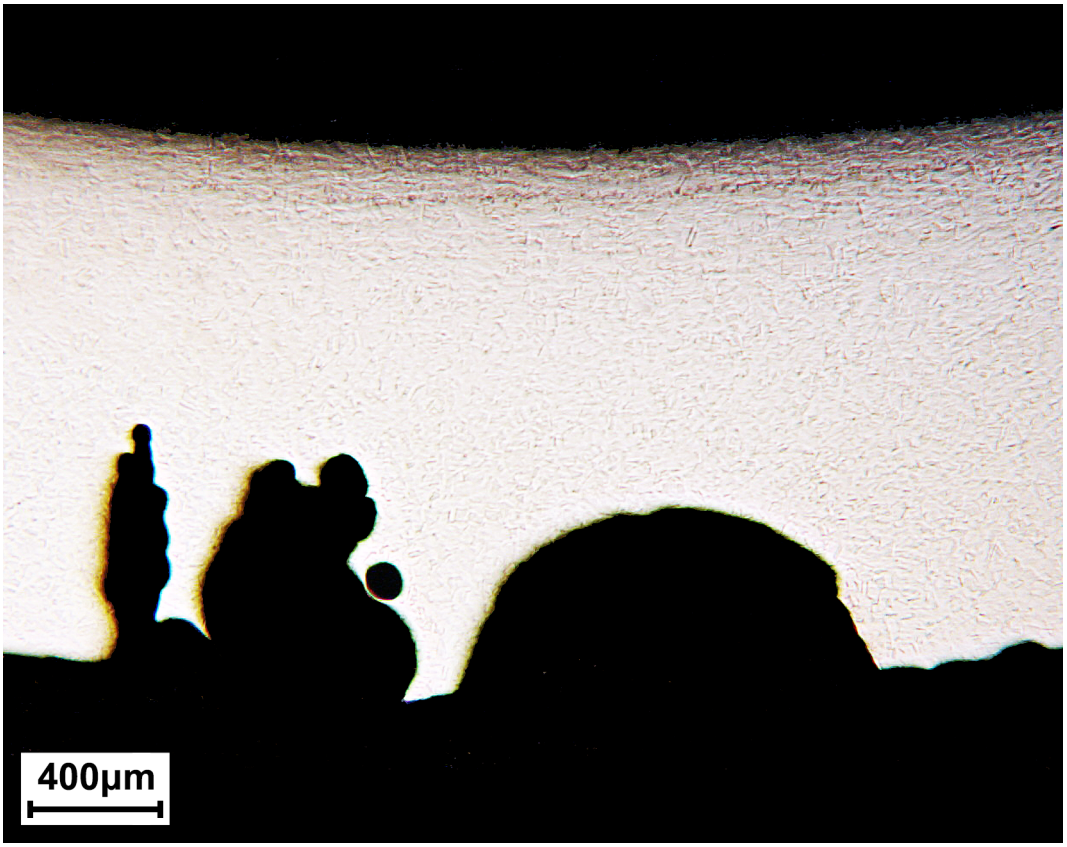
Semilavorato forgiato e solubilizzato

Acciaio inossidabile bifasico tipo EN X2CrNiMoN22-5-3 (simile al 2205)

Reagente: Soda caustica (elettrolitico)

Grani austenitici (chiari) in una matrice di ferrite (scura)

Fonte: Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI



Tubazione

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

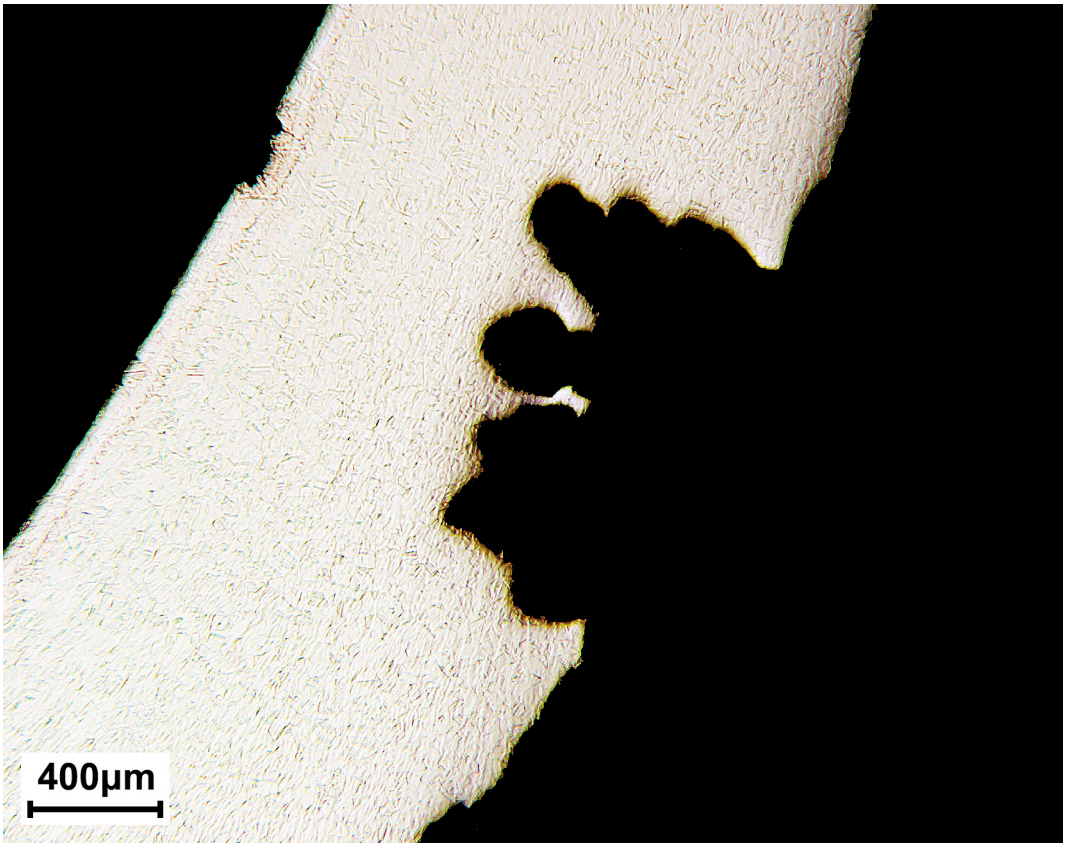
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione localizzata per *Pitting* in acqua dolce stagnante; temperatura ~60°C

Vaiolature multiple con uniforme penetrazione

Grani austenitici omogenei

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Tubazione

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

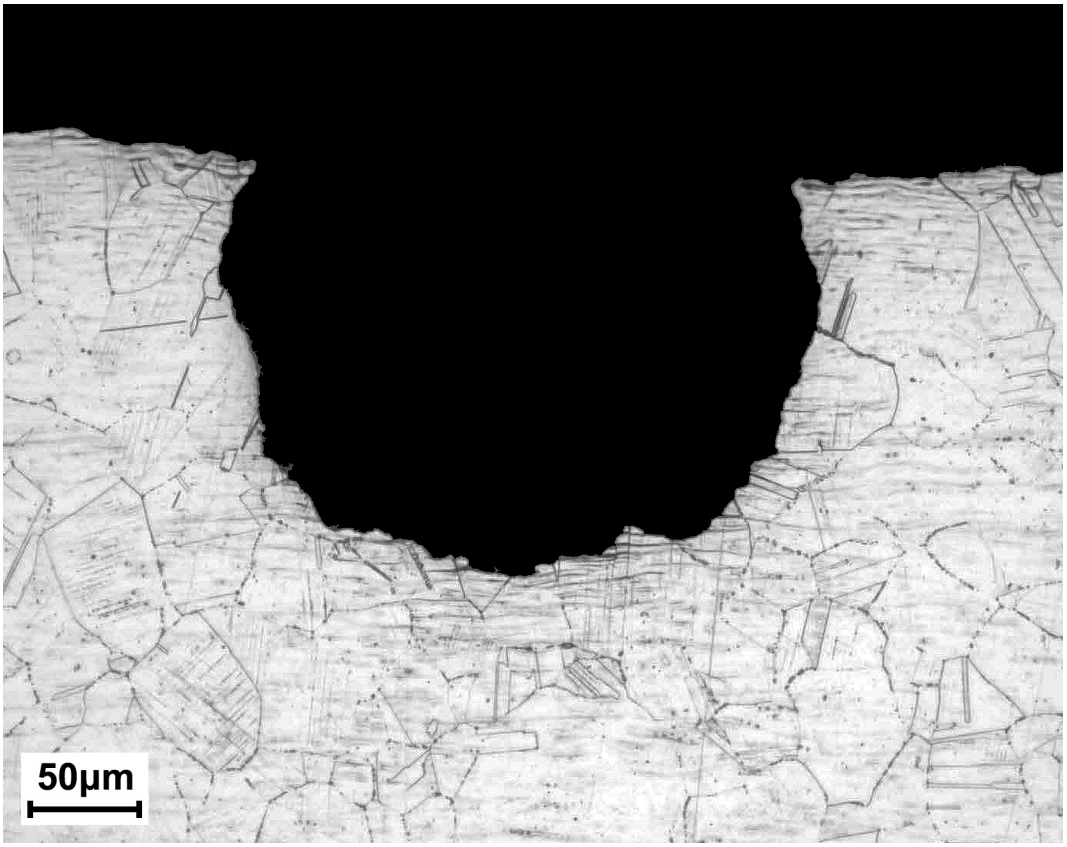
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione localizzata per *Pitting* in acqua dolce stagnante; temperatura ~60°C

Singola vaiolatura con cavità multiple

Grani austenitici omogenei

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Tubazione per scambiatore di calore

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNiMo17-12-2 (simile all'AISI 316)

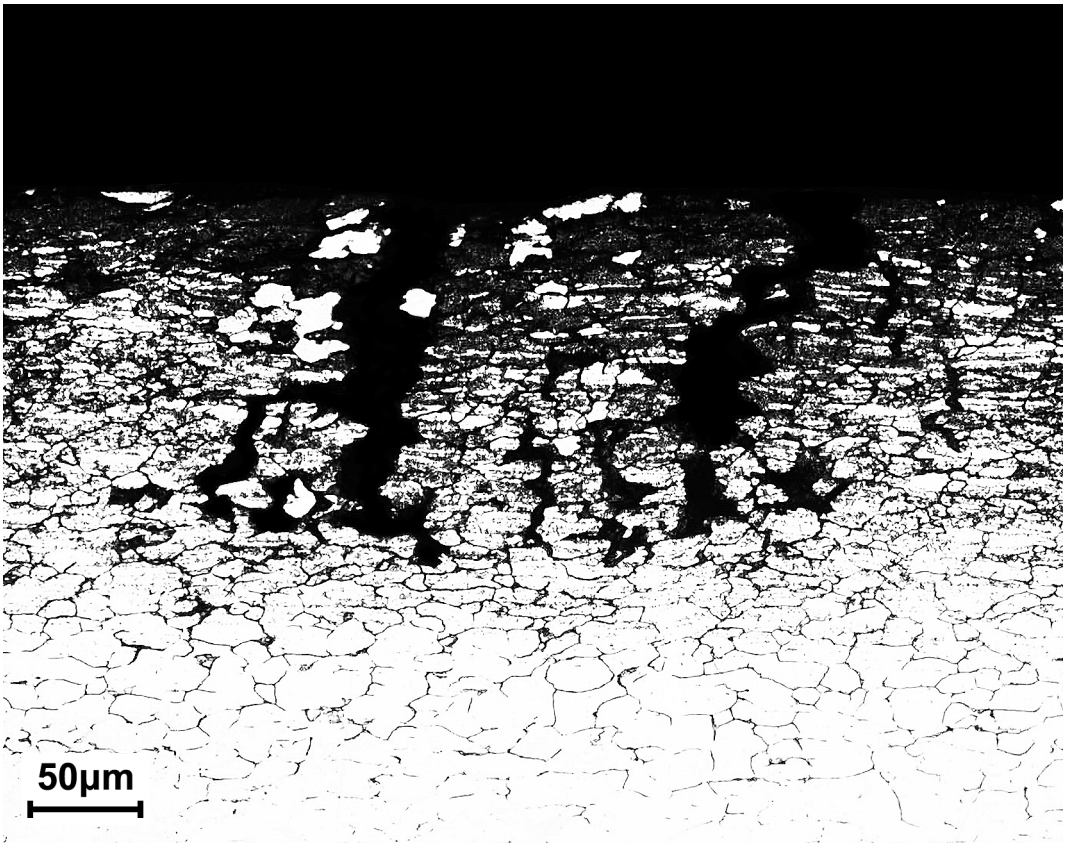
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione localizzata per *Pitting* in acqua di mare; temperatura ~50°C

Particolare di una cavità tondeggiante

Grani austenitici omogenei

Fonte: Laboratori OMECO S.r.l., Monza – MB



Giunzione saldata su una tubazione

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

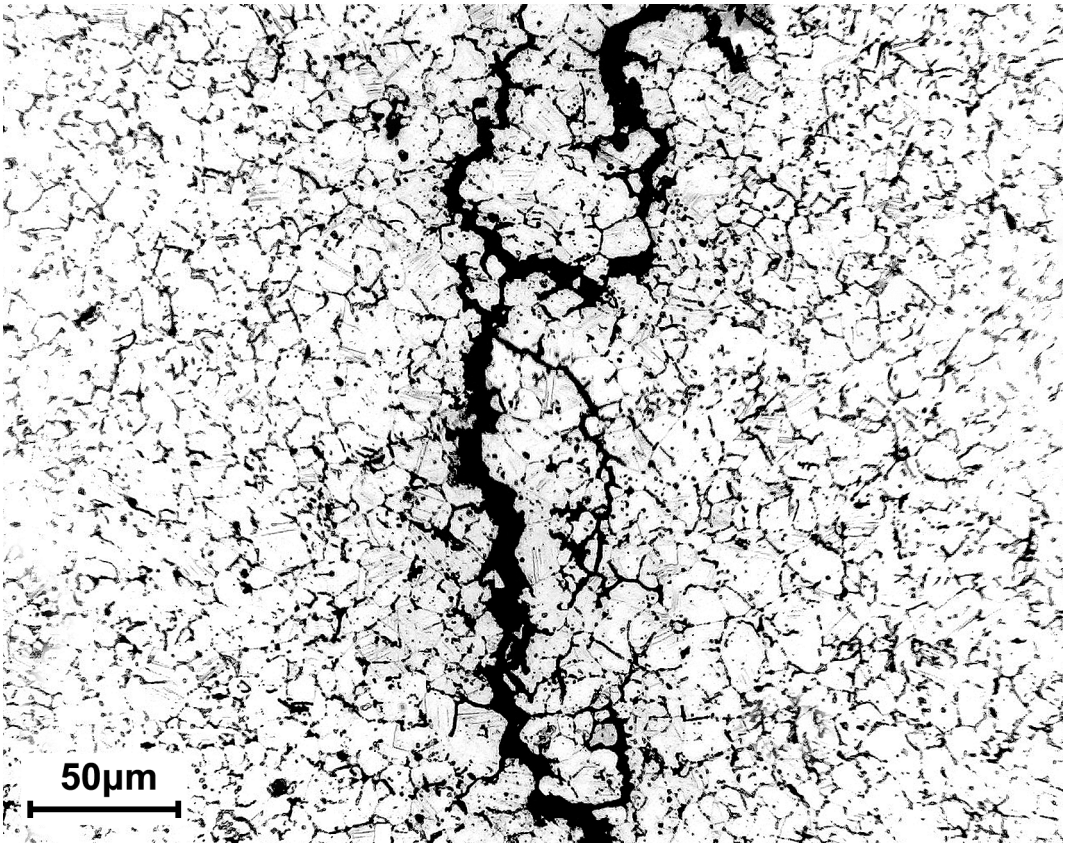
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione intergranulare in soluzione acquosa (*pH* 5,5) temperatura ~20°C

Cricche intergranulari ramificate

Grani austenitici omogenei con carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori OMECO S.r.l., Monza – MB



Valvola di ritegno gas

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

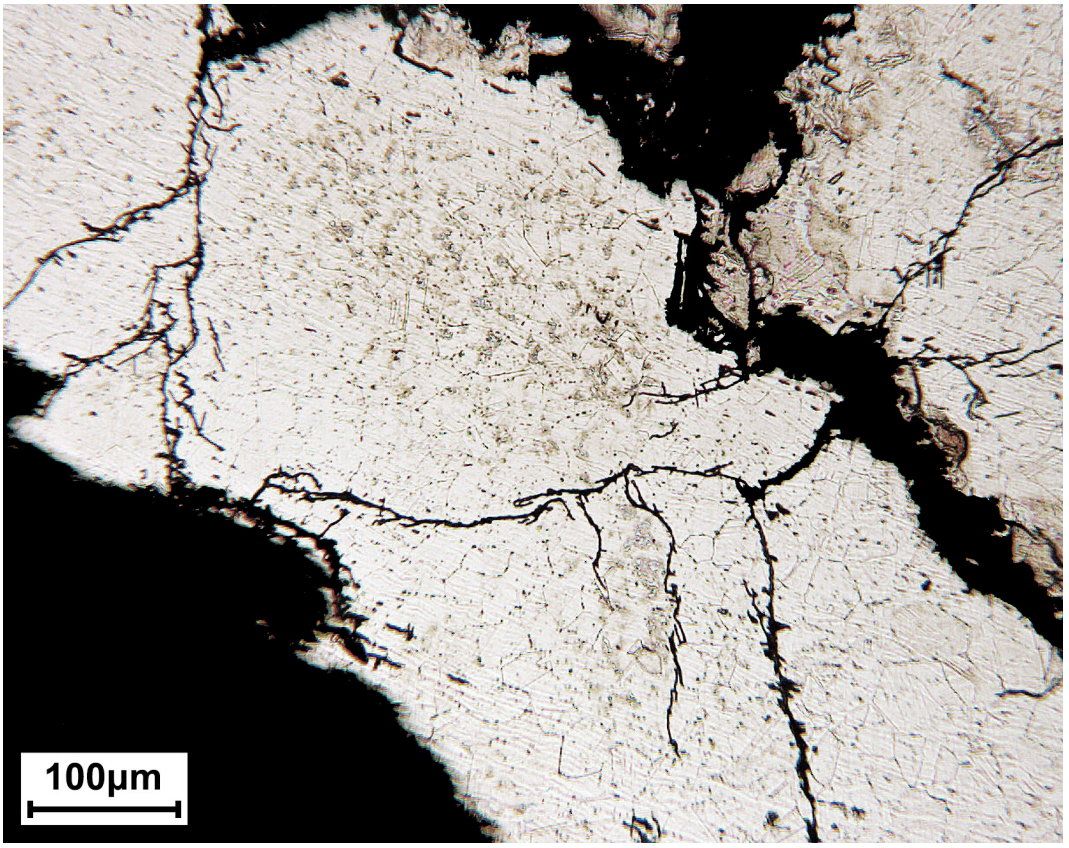
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione intergranulare in presenza di umidità atmosferica; temperatura ~20°C

Cricche intergranulari ramificate

Grani austenitici omogenei con carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Tubazione

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

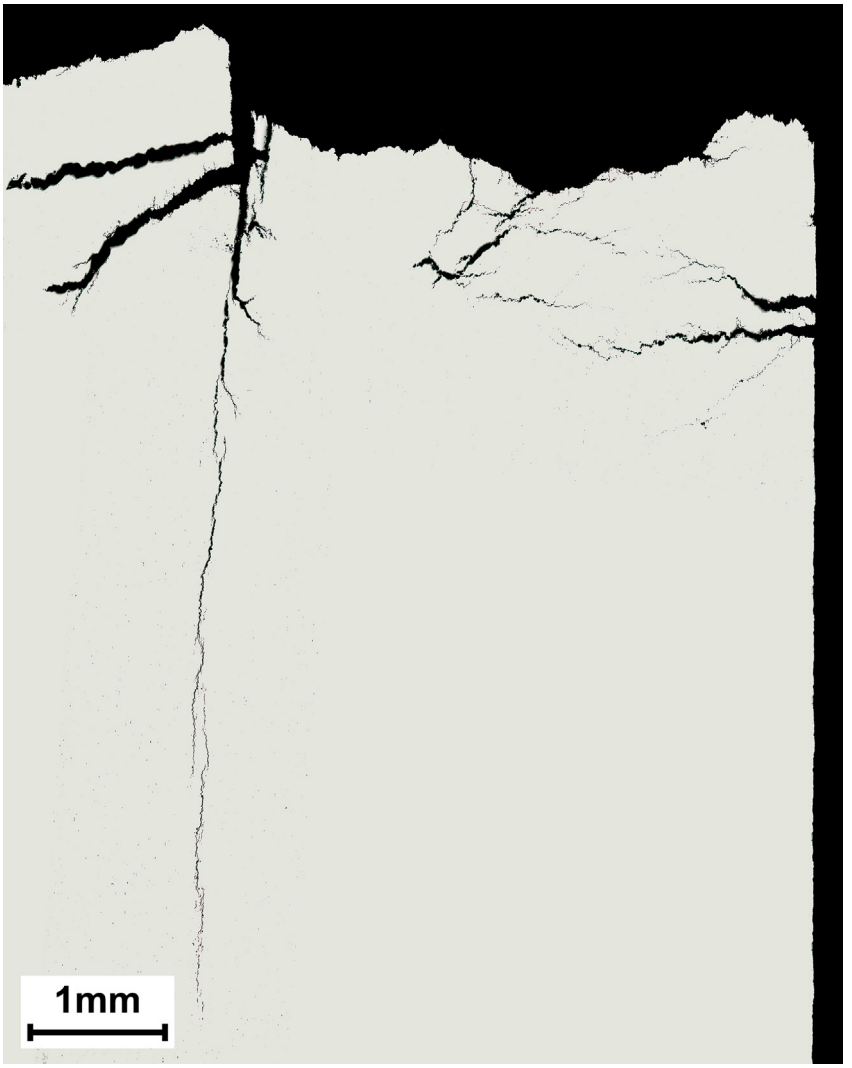
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione sotto tensione in soluzione acquosa contenente cloruri; temperatura ~80°C

Cricche transgranulari ramificate

Grani austenitici omogenei con carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Perno per morsa di amarro

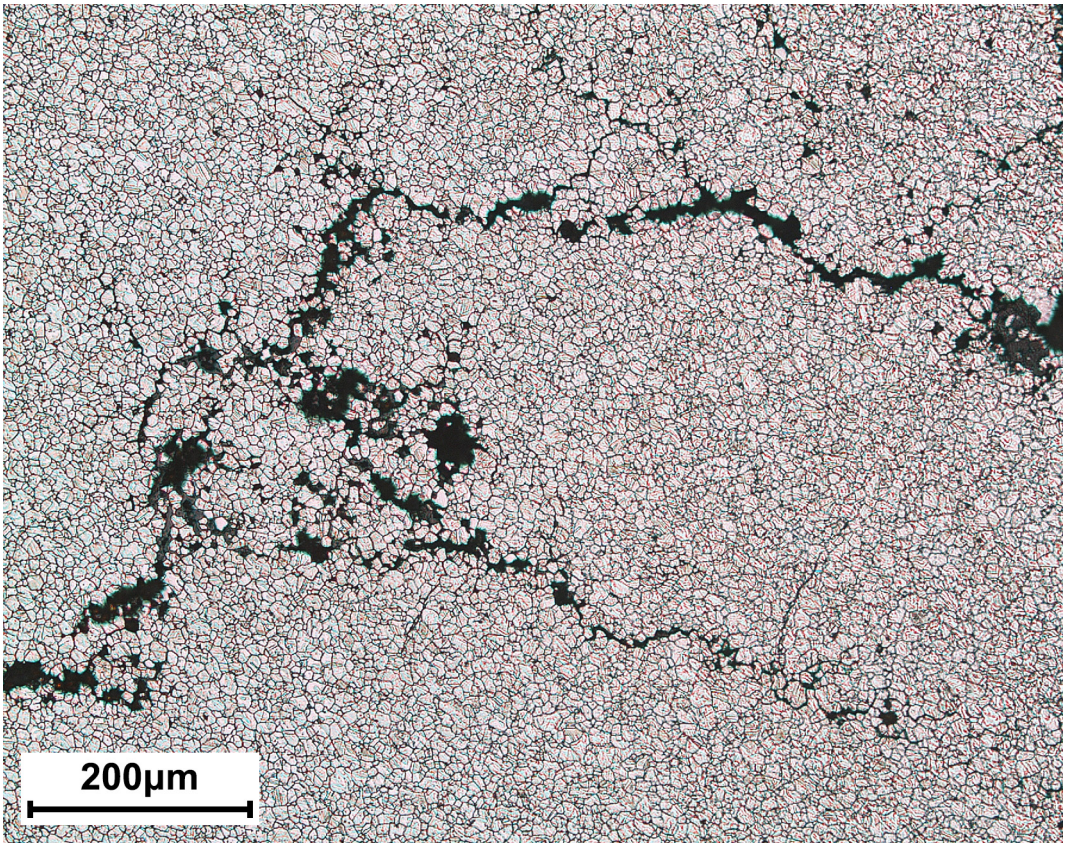
Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X10CrNi18-8 (simile all'AISI 301)

Campione dopo lucidatura (senza attacco)

Corrosione sotto tensione in presenza di umidità atmosferica contenente cloruri; temperatura ~40°C

Cricche intergranulari ramificate

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Particolare del campione precedente sottoposto ad attacco chimico ed osservato a maggiori ingrandimenti

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X10CrNi18-8 (simile all'AISI 301)

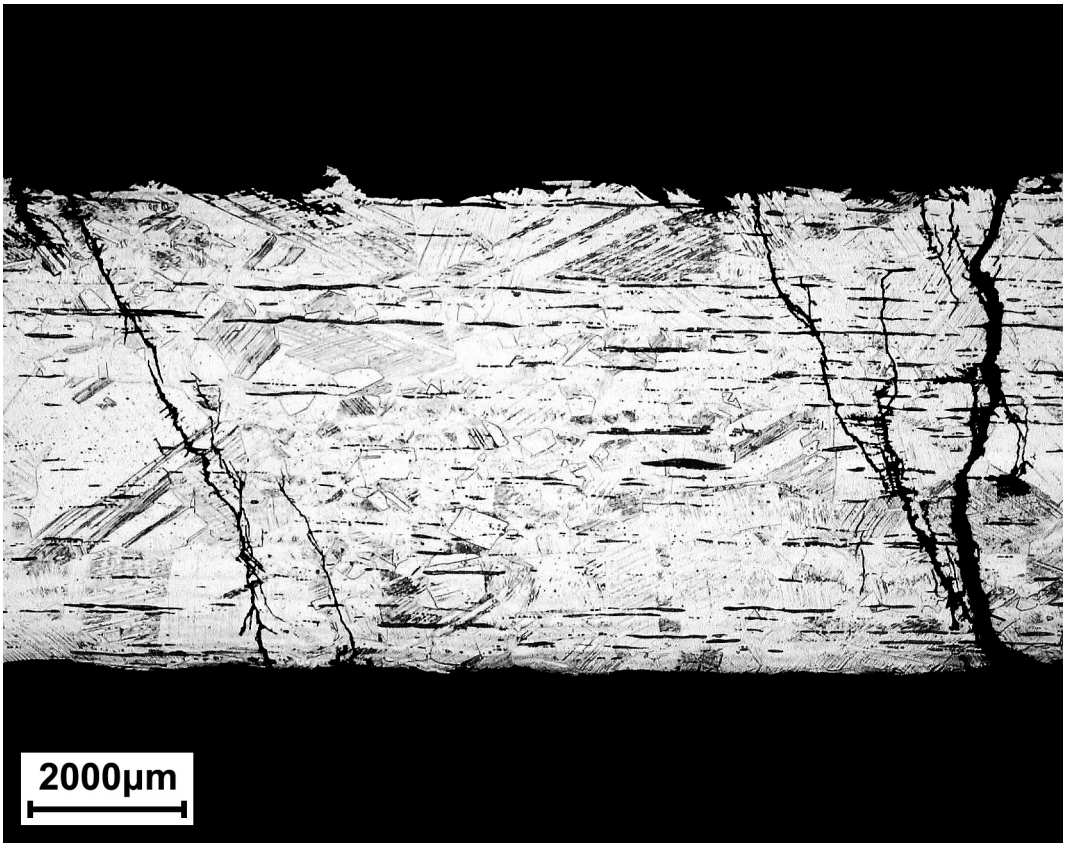
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione sotto tensione in presenza di umidità atmosferica contenente cloruri; temperatura ~40°C

Cricche intergranulari ramificate

Grani austenitici omogenei con carburi a bordo grano

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Tubazione

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X8CrNiS18-9 (simile all'AISI 303)

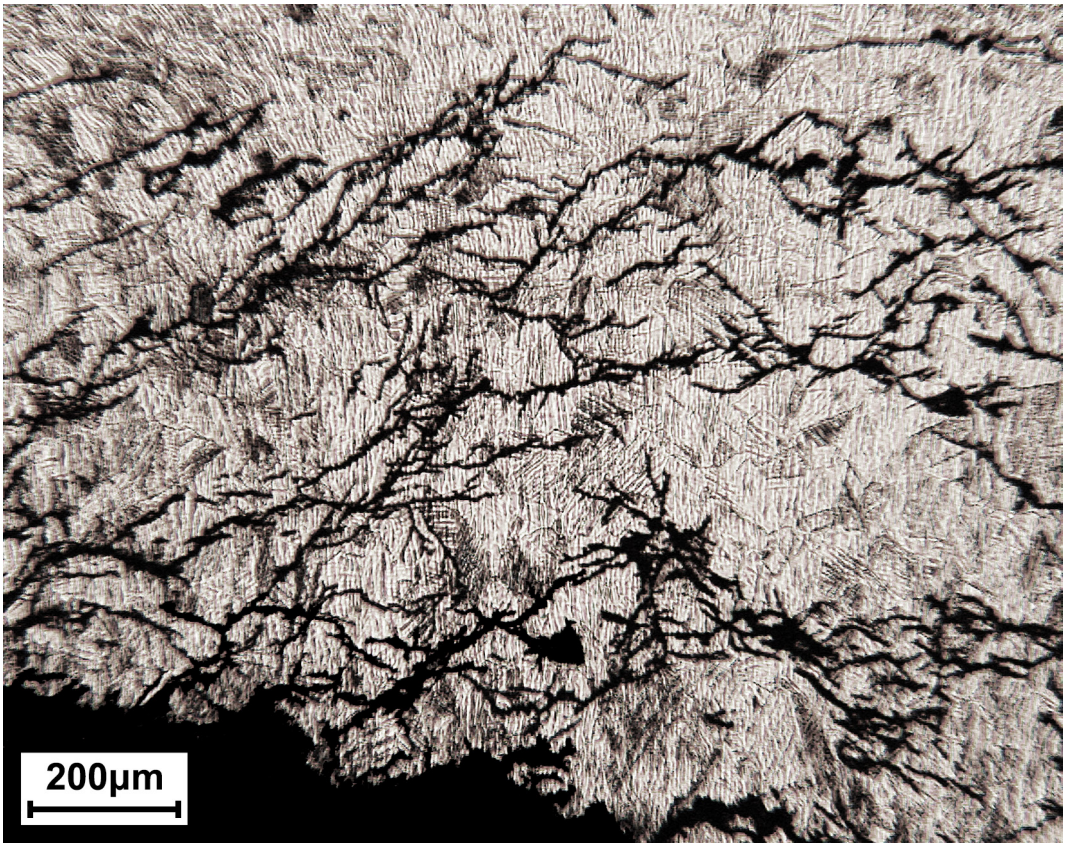
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione sotto tensione in soluzione acquosa contenente cloruri; temperatura 80°-100°C

Cricche transgranulari ramificate

Grani austenitici omogenei

Fonte: Laboratori Omeco S.r.l., Monza – MB



Vite di fissaggio

Acciaio inossidabile austenitico tipo EN X5CrNi18-10 (simile all'AISI 304)

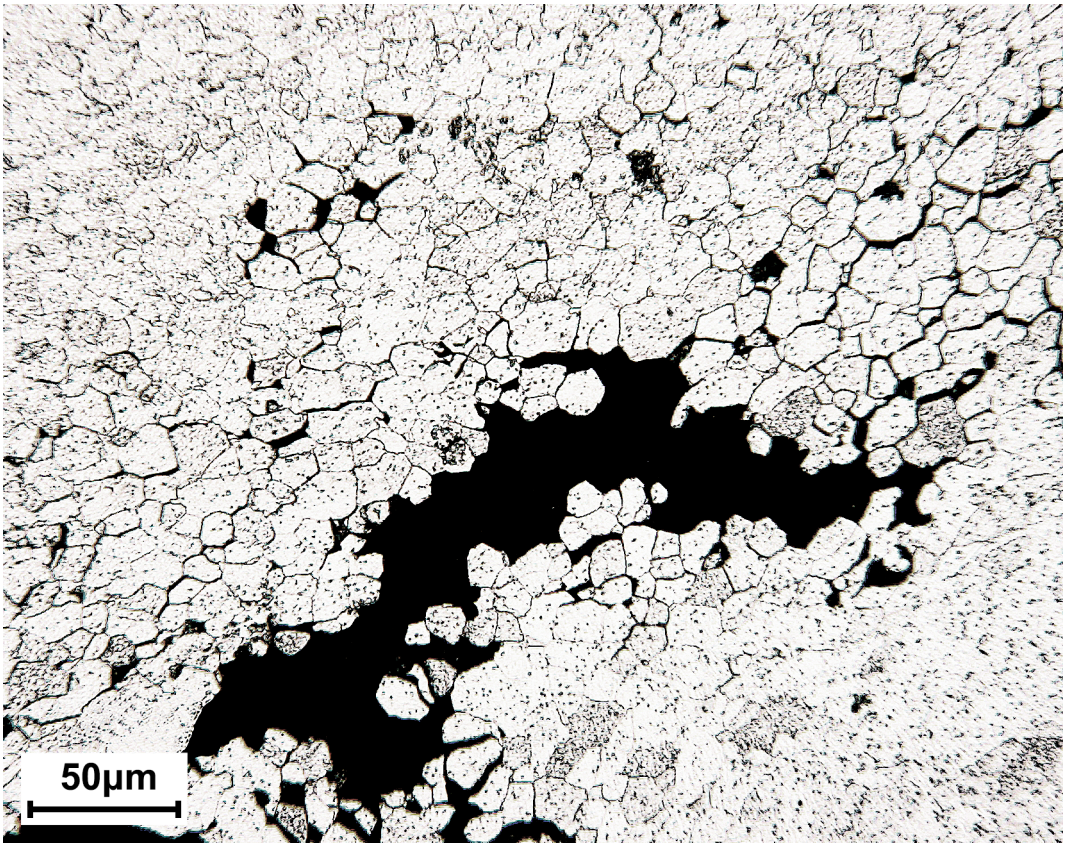
Reagente: Acido ossalico (elettrolitico)

Corrosione sotto tensione in soluzione acquosa contenente cloruri; temperatura 50°-90°C

Cricche transgranulari ramificate

Grani austenitici incruditi

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI



Cestello per lavatrice

Acciaio inossidabile ferritico tipo EN X6Cr17 (simile all'AISI 430)

Reagente: Vilella

Corrosione sotto tensione in soluzione acquosa contenente cloruri; temperatura 90°C

Cricche multiple intergranulari

Grani ferritici omogenei

Fonte: Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI

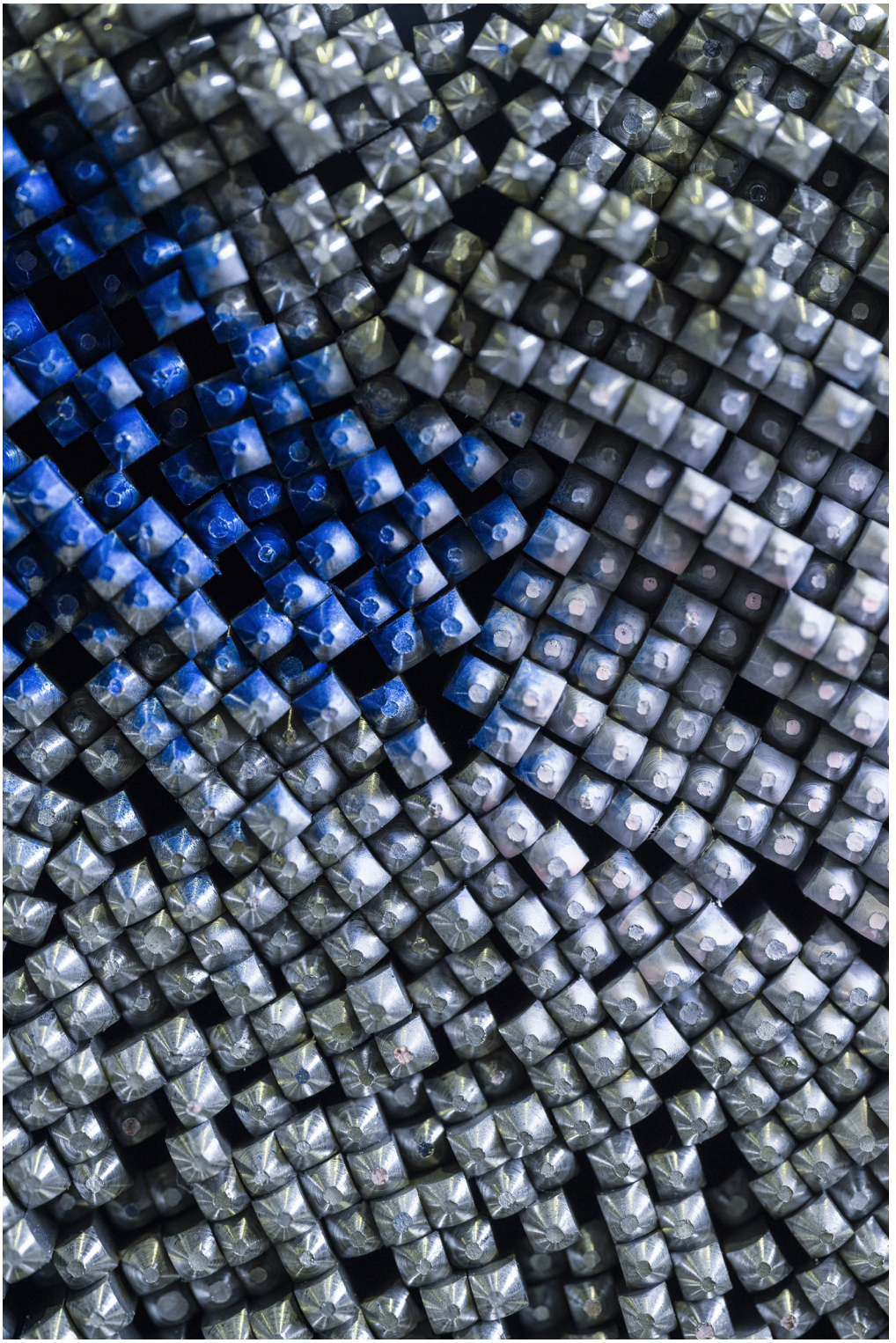


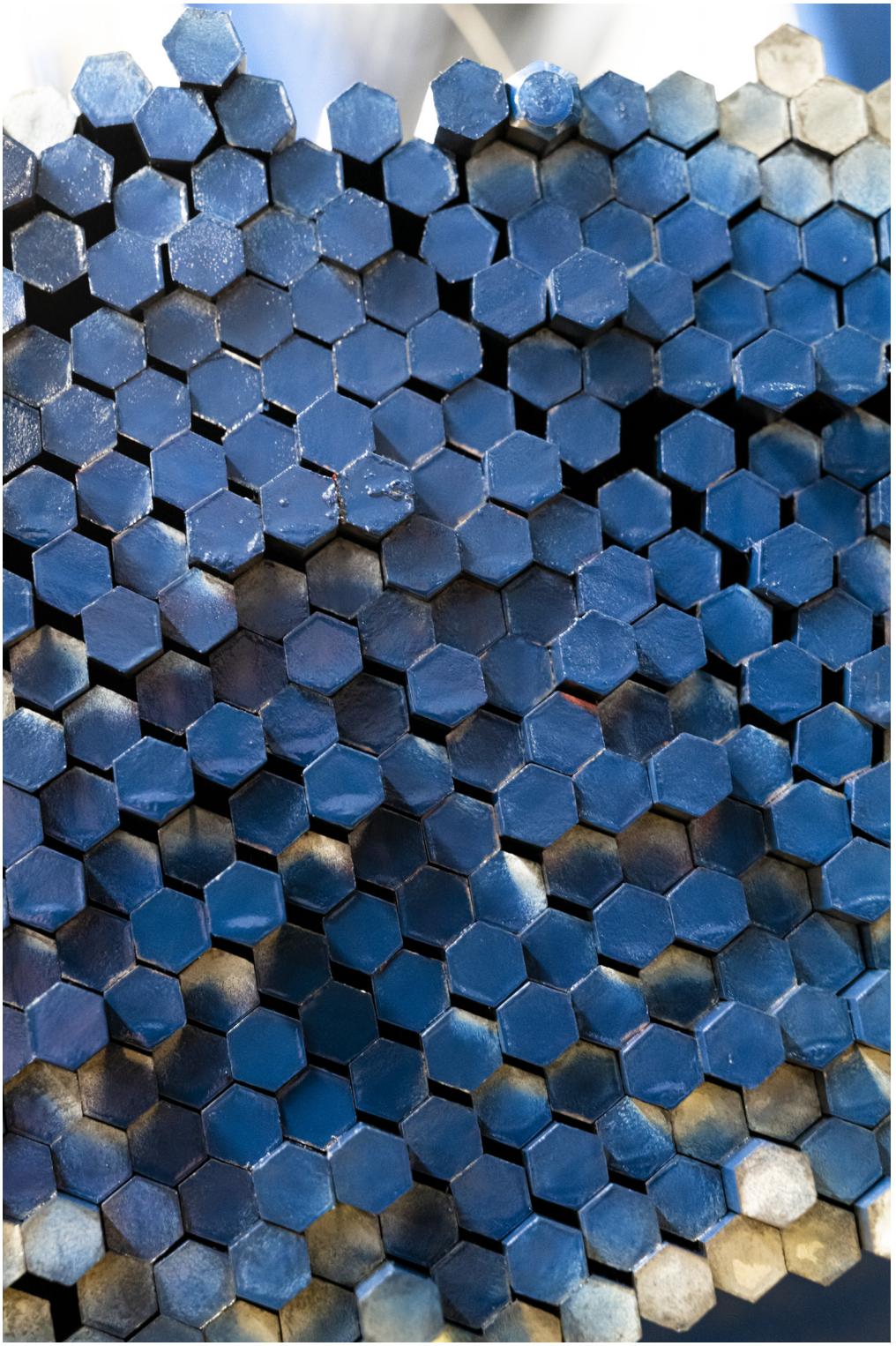
Eremo di Santa Caterina del Sasso, Leggiuno - VA - intervento di recupero

Tirante in acciaio inossidabile austenitico e ancora in acciaio al carbonio zincato

Corrosione da contatto galvanico; escursione termica 0°-30°C

Fonte: Marco Boniardi











Copyright © 2014, 2022
2ª edizione riveduta e corretta
Lucefin S.p.A.
I-25040 Esine - BS - Italia
www.lucefin.com

Progetto grafico: Lucefin
Foto: Mino Martignano - Massimo Sperto
Stampa: Graphicscalve - Vilminore di Scalve - BG - Italia

È vietata la riproduzione, la traduzione e l'adattamento anche parziale se non espressamente autorizzato dagli autori e dall'editore.

Le informazioni contenute in questo libro sono state verificate e documentate con la massima cura possibile, ma nessuna responsabilità derivante dal loro utilizzo potrà venire imputata agli autori, all'editore o a ogni persona e società coinvolta nella creazione, produzione e distribuzione di questo libro.



Photo by Fredi Marcarini

Marco V. Boniardi (Milano, 1964)

Professore ordinario di Metallurgia presso il Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano. Da più di trent'anni svolge attività di ricerca e di trasferimento tecnologico nel settore della Metallurgia e della Scienza dei Materiali. I principali ambiti di interesse riguardano gli acciai comuni, speciali ed inossidabili, i trattamenti termici e termochimici, la fatica, la meccanica della frattura, la corrosione, i processi di fabbricazione e di trasformazione degli acciai. Oltre ai temi tradizionali del settore Metallurgia, si occupa anche di incedi, esplosioni e balistica forense. Autore di più di 130 pubblicazioni scientifiche, c ollabora c on v arie s ocietà n azionali e internazionali nel campo dell'ingegneria forense e dell'analisi di cedimenti e disservizi in esercizio. Ha anche svolto perizie giudiziarie per alcuni sinistri di notevole rilevanza mediatica (strage ferroviaria di Viareggio e naufragio della Costa Concordia). È coordinatore del corso in Failure Analysis & Forensic Engineering, a cadenza biennale. Insieme con Andrea Casaroli è fondatore del sito **www.fa-fe.com**.

Andrea Casaroli (Piacenza, 1984)

Professore incaricato degli insegnamenti di Metallurgia e Disegno di Macchine presso il Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano e dell'insegnamento di Metallurgia presso l'Università degli Studi di Pavia. Da più di dieci anni svolge attività di ricerca in campo metallurgico relativamente agli acciai inossidabili, agli acciai comuni e speciali, ai rivestimenti funzionali e al comportamento meccanico dei materiali. Si occupa anche di Failure Analysis e di sinistri industriali, dove ha maturato una particolare competenza nei casi di incendio e di resistenza al fuoco dei materiali. Autore di più di 50 pubblicazioni scientifiche, collabora con imprese nazionali ed internazionali alla risoluzione di problemi di cedimento meccanico, corrosione, fatica e malfunzionamento di componenti ed impianti industriali.
Insieme con Marco V. Boniardi è fondatore del sito **www.fa-fe.com**.

Distribuzione gratuita.
Vietata la vendita.

ISBN 978-88-909837-0-2

TRAFILIX
INDUSTRIES

Trafilix S.p.A.
I-25040 Esine - Brescia - Italia
www.trafilix.com