

M. BALBI, W. NICODEMI
Dipartimento di Chimica Fisica Applicata
Politecnico di MILANO

1. INTRODUZIONE

La saldatura degli acciai inossidabili è un'operazione che richiede cure particolari, e va affrontata avendo ben presente il complesso di proprietà di questi materiali e le tipiche problematiche metallurgiche che ad essi sono correlate.

Dal processo di saldatura possono derivare molteplici tipi di difetti, alcuni immediatamente riscontrabili durante le normali operazioni di controllo e collaudo che seguono la saldatura altri che invece vengono messi in luce « a posteriori », dopo che la loro presenza è stata causa di inconvenienti o di disservizio.

È però opportuno precisare che il concetto di « difetto di saldatura », visto soprattutto in relazione alle conseguenze che esso può comportare, va considerato su basi più ampie di quelle strettamente attinenti all'operazione tecnologica che viene eseguita. Pertanto, l'eventuale cattiva riuscita (immediata o a lungo termine) del manufatto saldato può dipendere da uno o più fattori che dipendono, in via prioritaria:

- delle scelte operate nel processo di saldatura;
- delle scelte del tipo di materiale;
- delle scelte di disegno o progettazione.

Il problema della realizzazione di un manufatto deve cioè essere affrontato nella sua globalità, ricordando, come bene è stato messo in luce in un recente convegno [1], che « ... in ogni caso l'"idea" dell'oggetto o della parte, per tradursi in realtà concreta, deve passare necessariamente attraverso alla mediazione del materiale o dei materiali che lo "rendono reale" e alle tecnologie ad essi relative... ».

Completando la precedente citazione si può quindi affermare che, anche nel caso specifico delle costruzioni saldate (e indipendentemente dal fatto che si

Relazione presentata in occasione della Giornata di studio « La saldatura e gli acciai inossidabili » del 24 novembre 1982, organizzata da Asmeccanica e IIS, con il patrocinio del Centro INOX.

I difetti delle saldature e loro conseguenze

tratti di acciai inossidabili, come nel presente caso, o di altri tipi di materiali).

« ... è necessario correlare sempre tra loro almeno quattro aggregazioni di elementi:

- l'"idea" dell'oggetto in sé completo delle sue funzioni;
- la conoscenza delle caratteristiche intrinseche e dei limiti di applicabilità del materiale o dei materiali con i quali essa verrà attuata;
- la conoscenza delle caratteristiche tecnologiche e delle tecniche di trasformazione mediante le quali il materiale sarà trasformato per assumere l'identità dell'oggetto della parte;
- il costo globale dell'oggetto, che deve essere sempre il minimo possibile, fatte salve le reali prestazioni, la durata e la sicurezza d'uso per le quali esso è stato concepito... ».

I tipi di difetti di saldatura sono abbastanza numerosi: in questa nota non verranno presi in considerazione quelli che, potendosi presentare indifferentemente in diversi materiali, e quindi anche negli acciai inossidabili, non sono però tipici di questi ultimi. Così non si parlerà, ad esempio, di incisioni marginali o di soffiature, o di mancanza di penetrazione (se non, come si vedrà in un esempio a proposito di quest'ultima, quale possibile causa di fenomeni di corrosione) né si discuterà in generale della genesi delle cricche a caldo o di quelle a freddo, ma si metteranno in luce quegli aspetti particolari, caratteristici dei materiali che qui vengono considerati.

2. CONSIDERAZIONI METALLURGICHE

Se la struttura è di notevole importanza per comprendere in generale i vari aspetti applicativi dei materiali metallici, diventa essenziale quando, come nel caso degli acciai inossidabili, proprio in base alla struttura vengono contraddistinti e classificati; e questo perché a variazioni microstrutturali impercettibili possono corrispondere comportamenti sostanzialmente diversi nella resistenza alla corrosione nei più disparati ambienti.

E per sottolineare l'importanza dei mutamenti strutturali che avvengono durante l'operazione di saldatura nel campo degli acciai inossidabili, basta pensare a come l'evolversi di molti tipi, primo fra tutti il più diffuso AISI 304, sia stato condizionato dall'esigenza di eliminare la precipitazione di carburi nella zona termicamente alterata della saldatura.

Poiché dal punto di vista strutturale notevolmente diverse sono le problematiche che interessano le varie categorie è opportuno esaminare separatamente le principali cercando di sottolineare di volta in volta gli aspetti più caratteristici per i diversi acciai.

2.1. Trasformazioni martensitiche

È opportuno constatare subito che trasformazioni di tal genere sono tipiche delle saldature di acciai martensitici, unici tra gli acciai inossidabili che posseggono i punti di trasformazione A_1 ed A_3 (anche se formazioni parziali di martensite possono riscontrarsi saldando certi acciai ferritici); nella zona termicamente alterata è possibile raggiungere quelle temperature alle quali la struttura è prevalentemente austenitica e quindi nel successivo raffreddamento l'austenite si trasforma in martensite.

È interessante ricordare che, eseguendo su un acciaio che possiede i punti critici, una saldatura « per fusione » con metallo d'apporto, vi sono da considerare tre zone: la zona di completa fusione, la zona di fusione parziale (essendo la temperatura compresa tra le linee del liquidus - punto 1, e del solidus - punto 2 nell'esempio riportato in fig. 1), la zona termicamente alterata

(ove la temperatura è rimasta inferiore alla temperatura del solidus).

Per lo scopo che interessa, è essenzialmente la terza zona che deve essere presa in considerazione, poiché mentre le proprietà della rimanente parte della saldatura possono essere influenzate ricorrendo all'azione fisico-chimica derivante dalla composizione chimica del metallo di apporto e dei fondenti, oltre che alla particolarità del tipo di processo usato, le proprietà che, terminata la saldatura, si hanno nella terza zona (in fig. 1 è riportato un andamento schematico delle durezze) dipendono invece dalla composizione del metallo base (oltre che naturalmente dallo stato in cui si trovava prima della saldatura) e dalla legge del riscaldamento e del raffreddamento.

Le strutture che si riscontrano nella zona termicamente alterata sono infatti quelle prevedibili in base alle considerazioni di carattere generale sui trattamenti termici: ad esempio in un acciaio AISI 420 esiste un ampio intervallo di temperature comprese tra quelle dei punti 2 e 3 (fig. 1) per cui la struttura del materiale è austenitica; è evidente che in funzione della composizione chimica del materiale e quindi della posizione delle sue curve anisotermiche (fig. 2) nelle zone adiacenti la saldatura (dove la struttura diventa austenitica) ed a seconda delle diverse traiettorie di raffreddamento, si possono ottenere anche strutture bainitiche o martensitiche.

In quelle zone in cui il materiale viene riscaldato nell'intervallo di temperature comprese tra il punto A_3 e il punto A_1 come pure in quelle che hanno raggiunto temperature inferiori a quelle dell'eutettoide, si possono avere modificazioni di comportamento dovute a fenomeni quali l'ingrossamento del grano, la precipitazione dei carburi, ecc. che tra poco saranno esaminati.

L'indurimento in zona termicamente alterata provocato dal ciclo termico, con la formazione di martensite, dipende soprattutto dal tenore di carbonio del metallo base; quanto più aumenta la durezza, tanto meno tenace è il materiale, con le ben note conseguenze in termini di suscettibilità alla formazione di cricche, per cui si rendono necessari i trattamenti di preriscaldamento e di post-riscaldamento, e il controllo della temperatura tra le passate.

Come prima accennato, anche negli acciai inossidabili ferritici si possono avere formazioni di martensite. La maggior parte di essi ha una composizione che assicura una struttura completamente ferritica a temperatura ambiente, ma, a causa delle normali forcelle di composizione chimica ammesse nell'ambito di un determinato tipo, durante il riscaldamento ad alta temperatura ($> 870^\circ\text{C}$) si possono formare piccoli quantitativi di austenite che, nel successivo raffreddamen-

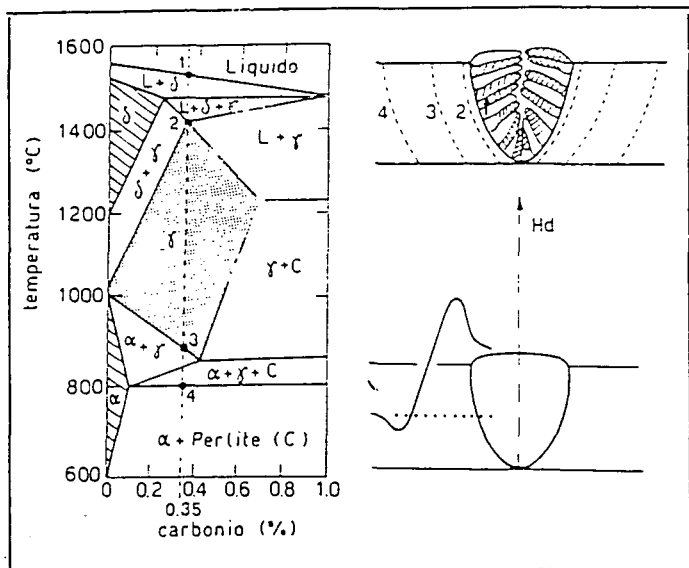


Fig. 1 - Andamenti schematici delle temperature massime raggiunte e delle durezze nella zona termicamente alterata in una saldatura di una lega ferro-cromo-carbonio, con C=0,35%.

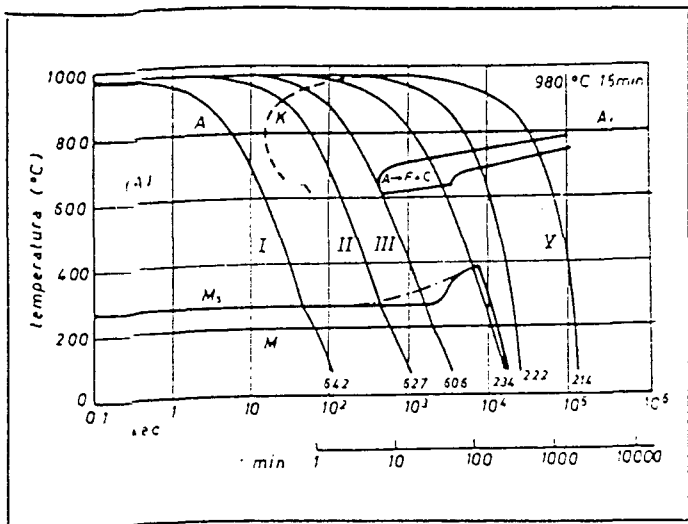


Fig. 2 - Trasformazioni anisotermiche di un acciaio tipo AISI 420.

to, si trasformano in martensite. Questo fatto provoca una diminuzione sia della duttilità che della tenacità dell'acciaio, per cui dopo la saldatura può essere opportuno un trattamento di ricottura (a temperatura di $780 \div 850^\circ\text{C}$), che trasforma la struttura mista completamente in ferrite, e restaura le proprietà meccaniche e la resistenza alla corrosione che possono essere state compromesse per effetto delle temperature raggiunte nel ciclo di saldatura.

Nei casi nei quali non è possibile un trattamento di post-riscaldamento le esigenze di duttilità possono suggerire la scelta di quei tipi di acciai ferritici che contengono elementi fortemente ferritizzanti (alluminio, niobio o titanio), che evitano la formazione dell'austenite al riscaldamento, e quindi della martensite al raffreddamento.

Pertanto, sia per la possibile formazione di martensite, sia per il fatto che hanno una temperatura di trasformazione che può trovarsi anche al di sopra della temperatura ambiente, gli acciai ferritici, essendo sensibili alla frattura fragile, richiedono frequentemente un preriscaldamento ($150 \div 230^\circ\text{C}$) che è utile nel prevenire criccate durante la saldatura.

2.2. Ingrossamento del grano

Tale fenomeno come pure la ricristallizzazione, può manifestarsi in maniera differente nei diversi tipi di acciai inossidabili, secondo le modalità di riscaldamento. Tali fenomeni, negli acciai inossidabili a struttura monofasica, come gli austenitici e i ferritici, possono provocare sia variazioni di caratteristiche meccaniche che di resistenza alla corrosione in tutti quegli ambienti in cui tale proprietà è collegata anche alle di-

mensioni del grano. Si osserva la ricristallizzazione quando si riscaldano zone che, in seguito a deformazioni meccaniche o termiche, presentano distorsioni o forti tensioni interne; in quei punti infatti dove esistono tensioni particolarmente elevate, in genere ai bordi dei grani, allorché si permane per un tempo sufficiente in un certo intervallo di temperature, cominciano a formarsi ed a crescere nuovi grani col risultato di una diversa organizzazione di grani cristallini.

A temperature più elevate, poiché i grani più grossi possiedono un'energia libera minore rispetto a quelli più piccoli, questi ultimi tendono a coalescere; il livello di temperatura e la durata di permanenza sono fattori determinanti sull'ingrossamento del grano.

Questo fenomeno è particolarmente sensibile negli acciai inossidabili ferritici che, a causa dell'ingrossamento del grano che avviene in zona termicamente alterata superando temperature dell'ordine dei 950°C , e per il dendritismo grossolano in zona fusa, danno luogo a giunti caratterizzati da minore tenacità, rispetto agli acciai austenitici.

Poiché la formazione di austenite (che, come prima detto, si trasforma successivamente in martensite durante il raffreddamento) frena la crescita del grano ferritico, la formazione di martensite può essere considerata, da questo punto di vista, come fattore positivo, sempre che possa poi essere eseguito il trattamento di ricottura per eliminarla. In ogni caso i trattamenti di post-riscaldamento devono evitare, per gli acciai ferritici, raffreddamenti lenti tra i 565 o i 400°C perché tale intervallo di temperatura causa fragilità; normalmente la suscettibilità a questo tipo di infragilimento, conosciuto come « fragilità a 475°C », è più rilevante per i tipi ad alto tenore di cromo, ed aumenta all'aumentare di esso.

2.3. Precipitazione dei carburi

Questo fenomeno, che come è noto ha caratterizzato l'evolversi di tutti gli acciai inossidabili della serie 300, essendo la causa della suscettibilità alla corrosione intergranulare (o intercristallina) di questi acciai, interessa sia gli acciai inossidabili austenitici che ferritici.

La corrosione intergranulare (o intercristallina) è una corrosione con demolizione selettiva del contorno dei grani cristallini, in quanto si verifica in corrispondenza ai bordi dei grani e nelle loro immediate adiacenze senza che la matrice venga attaccata. È una forma assai insidiosa di attacco che provoca una diminuzione della resistenza meccanica e della plasticità della lega metallica, con possibilità di formazione di fessurazioni nei punti sottoposti alle maggiori sollecitazioni.

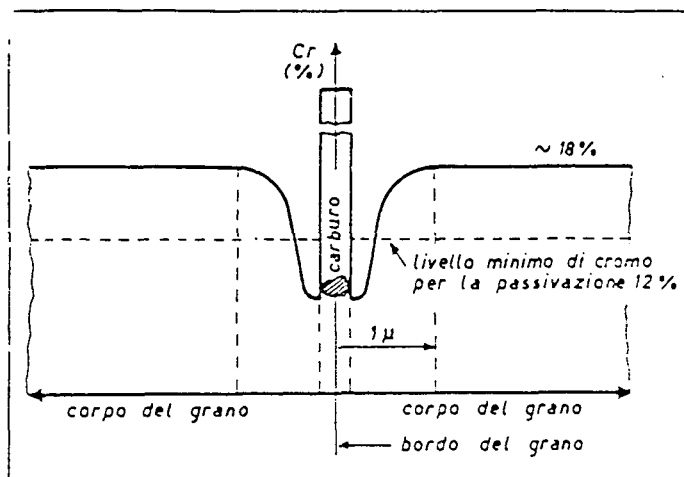


Fig. 3 - Andamento del tenore di cromo al bordo di un grano di acciaio inossidabile austenitico dopo precipitazione del carburo.

Quando un acciaio inossidabile austenitico viene raffreddato lentamente oppure è mantenuto per tempi opportuni soprattutto nell'intervallo di temperatura compreso tra 450 °C e 700 °C, avviene la precipitazione (fig. 3) dei carburi di cromo (Cr, Fe, Ni)₂₃C₆ ai bordi dei grani, precipitazione che è tanto maggiore quanto più elevato è il tenore di carbonio dell'acciaio.

Poiché nel carburo il tenore di cromo è in assoluta prevalenza su quello degli altri elementi di lega, si crea una disomogeneizzazione di cromo nella composizione chimica del grano, nel senso che le zone adiacenti ai carburi ne sono notevolmente impoverite, mentre la matrice rimane praticamente invariata come mostra, in fig. 3, la distribuzione schematica della concentrazione del cromo a partire dal bordo del grano verso l'interno; poiché le zone adiacenti ai bordi dei grani vengono ad avere un tenore di cromo minore di quel 12%, che è il limite al di sotto del quale l'acciaio si passiva difficilmente, in ambienti opportuni l'acciaio andrà soggetto a corrosione intergranulare.

È difficile che un acciaio inossidabile esca dal ciclo di lavorazione in acciaieria sensibilizzato, per cui si può ritenere che la sensibilizzazione sia dovuta ad operazioni successive durante l'assemblaggio o la messa in opera, ed in realtà i casi di corrosione intergranulare riscontrati più di frequente riguardano acciai che si sono sensibilizzati per procedimenti di saldatura o di taglio termico, per operazioni di deformazione plastica a caldo (fucinatura, curvatura, ecc.) e per trattamenti termici di distensione alle alte temperature seguiti da lento raffreddamento.

Senza entrare in altri particolari, è opportuno esaminare le curve tempo-temperatura-corrosione, le più idonee per spiegare l'insieme di questi fenomeni, e mettere in evidenza i tre fattori che agiscono sul gra-

do di sensibilizzazione: temperatura, tempo di permanenza e contenuto di carbonio.

A titolo d'esempio sono riportati in fig. 4 i risultati di una serie di prove di corrosione in acido solforico + solfato di rame, condotte su acciai inossidabili 18-8 con differente contenuto di carbonio. Queste curve (costituite da due rami che si raccordano formando un « naso » ben pronunciato rivolto verso l'asse delle temperature) delimitano la zona all'interno della quale si osserva corrosione intercristallina; si può notare che esse si spostano a destra al diminuire del tenore di carbonio conservando grosso modo la forma.

Dei due rami, entrambi discendenti, il superiore rivolge la concavità all'asse delle durate di permanenza in temperatura e l'inferiore la convessità; pertanto dal loro esame risulta che per un dato tenore di carbonio e una data permanenza, esiste un campo critico di temperature nel quale l'acciaio è suscettibile alla corrosione.

Si osserva inoltre che, a una data temperatura, esiste anche per la durata della permanenza un campo critico di suscettibilità alla corrosione intercristallina; per durate inferiori al limite minimo, i carburi non hanno il tempo necessario per precipitare, mentre per durate superiori al limite massimo, non si osserva più corrosione intergranulare; ciò è dovuto al fatto che per temperature sufficientemente alte il cromo diffonde verso le zone inizialmente impoverite (v. fig. 3), fino a ripristinare il tenore minimo necessario per resistere alla corrosione.

Le condizioni più critiche si hanno in corrispondenza del « naso » della curva, ove la precipitazione inizia velocemente; la conoscenza della sua posizione rappresenta la miglior guida per poter stimare la suscettibilità dell'acciaio alla corrosione intercristallina. Se la posizione del « naso » si trova molto a sinistra, sono sufficienti brevi periodi di riscaldamento per causare la precipitazione di carburi, mentre, ovviamente, l'acciaio sarà sempre meno suscettibile alla corrosione

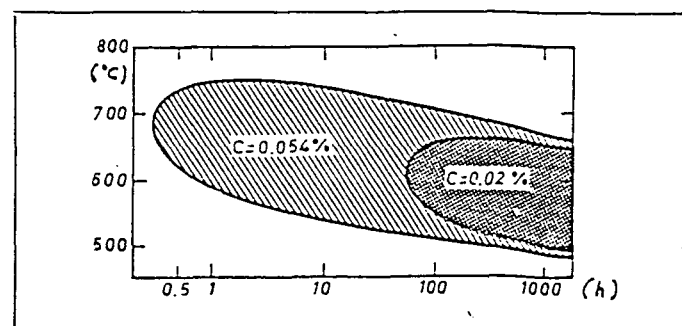


Fig. 4 - Influenza del tenore di carbonio in un acciaio 18-8, della temperatura e della durata del rinvenimento nella prova di corrosione standard in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$.

intercristallina quanto più la posizione di tale « naso » è spostata a destra.

Affinché si manifesti l'attacco lungo i bordi dei grani, è necessario però che non solo la lega sia sensibilizzata ma vi sia anche un ambiente aggressivo specifico; da ricordare tra gli ambienti a carattere più aggressivo:

- le soluzioni solforiche (soprattutto in presenza di sali rameici e ferrici);
- le soluzioni nitriche calde (contenenti dal 50 al 100% di acido nitrico);
- le miscele solfo-nitriche o fluoro-nitriche.

Oltre che in questi ambienti, la corrosione intergranulare è stata osservata anche in acqua di mare, a contatto con petroli o solventi e perfino in presenza di salse e condimenti commestibili.

I mezzi più sicuri e diffusamente usati su scala industriale per evitare la corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici sono i tre seguenti.

Il primo metodo consiste nel diminuire il tenore di carbonio; si è trovato infatti (fig. 5) che portando il contenuto di carbonio ad un valore inferiore allo 0,03% per gli acciai inossidabili austenitici si realizza l'immunità alla sensibilizzazione per periodi di riscaldamento relativamente brevi, quali si hanno in operazioni di saldatura o di stampaggio a caldo; mentre per periodi di riscaldamento prolungato, il contenuto di carbonio deve essere alquanto inferiore; per gli acciai inossidabili ferritici la completa immunità si ottiene per quantità di carbonio ancora più basse.

Il secondo metodo consiste nell'aggiungere, durante la fabbricazione piccole quantità di titanio o niobio o tantalio, elementi che, a causa della loro elevata affinità col carbonio, portano alla formazione dei rispettivi carburi che si distribuiscono uniformemente nella matrice austenitica; non si ha pertanto carbonio disponibile per promuovere rilevanti precipitazioni di carburi di cromo e causare perciò la pericolosa decromizzazione del bordo del grano.

L'ultimo metodo di prevenzione della corrosione intergranulare si basa sul trattamento termico di solubilizzazione.

Molto importante per le conseguenze in esercizio è anche il fenomeno noto col nome di « corrosione a lama di coltello » (« knife corrosion ») che si può manifestare negli acciai inossidabili stabilizzati e di cui si dirà più avanti.

2.4. Formazione di fase sigma

Tra le fasi intermetalliche che possono precipitare negli acciai inossidabili, la fase sigma senza dubbio è la più importante dal punto di vista tecnologico in

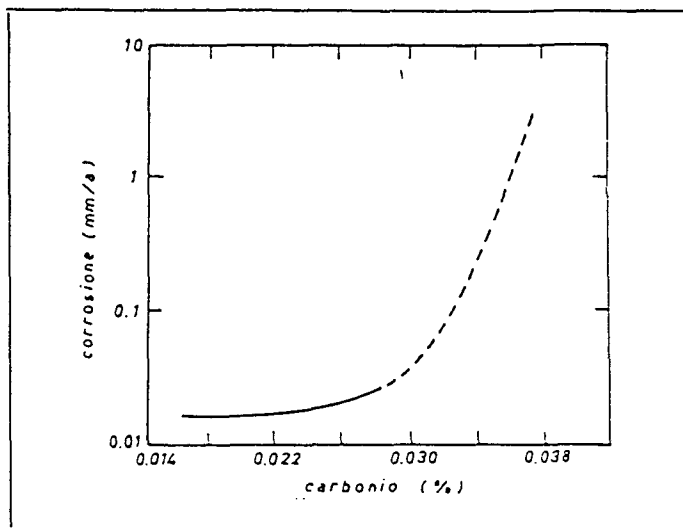


Fig. 5 - Effetto del contenuto di carbonio sulla corrosione intergranulare di un acciaio 18-8 (sensibilizzato per 2h alla temperatura di 650 °C) in HNO₃ bollente al 65%.

quanto, come è noto, ha una notevole influenza sulla degradazione delle caratteristiche di tenacità, di resistenza alla corrosione e di resistenza alla rottura in condizioni di scorrimento viscoso.

L'effetto dei fattori metallurgici che possono influenzare la precipitazione della fase sigma è stato oggetto di studio da parte di numerosi ricercatori e molte delle indicazioni ottenute sono generalmente condivise da tutti; è noto infatti che alcuni elementi di lega, quali ad esempio Si, Mo, W possono favorire la formazione di fase sigma, in quanto ne allargano il campo di esistenza; al contrario, C ed N hanno, al riguardo, un effetto opposto; la deformazione plastica a freddo ed il conseguente incrudimento favoriscono la reazione di precipitazione della fase sigma, ed un effetto simile ha anche l'applicazione di una sollecitazione durante l'esposizione in temperatura; la temperatura di solubilizzazione influisce anch'essa sulla velocità di formazione della fase sigma, in quanto alle più elevate temperature, corrispondentemente ad un aumento delle dimensioni del grano, si hanno cammini di diffusione più lunghi con conseguente ritardo nella precipitazione; inoltre la dissoluzione di costituenti quali carburi e nitruri può influenzarne la formazione. Un aspetto controverso nella compensazione del fenomeno della precipitazione della fase sigma è quello relativo al meccanismo della formazione.

Infatti, se da un lato è generalmente accettato che la nucleazione può avvenire anche nel caso di strutture completamente austenitiche, non è ancora stato completamente chiarito se è possibile che la nucleazione avvenga direttamente dalla matrice austenitica o se si debba verificare una prima precipitazione di carburi

del tipo $M_{23}C_6$ o di ferrite. Dal punto di vista sperimentale tutti i tipi di nucleazione sopracitati sono stati osservati e da alcuni autori è stata avanzata l'ipotesi che tali sequenze di precipitazione sono tutte possibili e che siano le condizioni sperimentali, vale a dire la composizione chimica della matrice e la temperatura, a favorire l'uno piuttosto che l'altro meccanismo di formazione.

Comunque, senza addentrarci nelle questioni riguardanti la genesi della fase sigma nelle leghe ternarie Fe-Cr-Ni, è importante sottolineare che essa può originarsi sia da una struttura esclusivamente austenitica, per tenori sufficientemente elevati di Cr ed in presenza di elementi che ne favoriscono la separazione, sia soprattutto da una struttura bifasica di austenite + ferrite.

Se si esaminano i diagrammi di stato ternari Fe-Cr-Ni si osserva chiaramente come la fase sigma possa formarsi sia dalla fase alfa che dalla fase gamma.

La velocità di formazione del costituente sigma, può variare in un intervallo assai esteso, dipendente da vari fattori, sopra richiamati (quali la composizione, la temperatura e i precedenti trattamenti termici e meccanici) cui il materiale è stato sottoposto.

La formazione della fase sigma è estremamente lenta a temperatura inferiore ai 600 °C, tuttavia aumenta rapidamente col crescere della temperatura. La velocità di formazione e l'entità della fase sigma che viene successivamente formandosi, ovviamente diminuiscono man mano che ci si avvicina alla temperatura limite superiore di esistenza della fase stessa, fino ad annullarsi. In linea di massima, comunque, si può dire che la fase sigma precipita in un tempo relativamente breve — dell'ordine di poche ore — da strutture bifasiche di austenite e ferrite, mentre possono essere necessari tempi molto lunghi, dell'ordine delle migliaia di ore, per provocarne la separazione e raggiungere le condizioni di equilibrio in leghe completamente austenitiche.

Per gli acciai inossidabili austenitici al Cr-Ni, sembra inoltre che la massima formazione di tale fase si abbia nell'intervallo di temperatura compreso tra 750 e 900 °C.

Anche se i cicli di saldatura comportano permanenze troppo brevi nei campi di formazione della fase sigma per poterne causare la precipitazione, la saldatura favorisce la sua successiva comparsa nel caso che in esercizio si raggiungano le temperature di precipitazione, con i conseguenti pericoli di caduta della tenacità del giunto saldato.

La fig. 6 illustra una struttura, riscontrata su un campione prelevato nella zona di saldatura eseguita con elettrodo in AISI 309, dopo permanenza per 10.000 ore

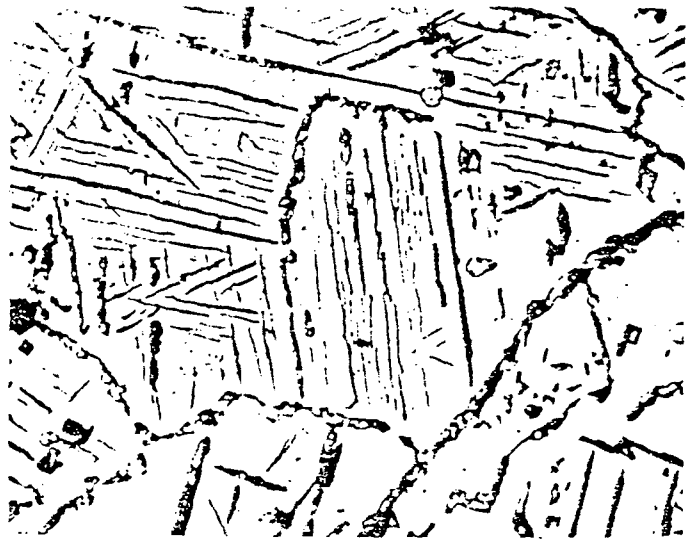


Fig. 6 - Fase sigma presente in una saldatura (eseguita con elettrodo in AISI 309) dopo 10.000h a 820-840 °C (x 500).

a 820-840 °C; la fase sigma è prevalentemente aghiforme.

3. CAUSE DI DISSERVIZIO

I disservizi causati da difetti di saldatura sono attribuibili essenzialmente a due cause: le une di tipo meccanico, che portano alla formazione di cricche, le altre di tipo elettrochimico, che portano a fenomeni di corrosione. Pur non dimenticando l'importanza e l'incidenza delle prime, a cui verrà dedicato un breve cenno, è soprattutto sul secondo aspetto che è opportuno soffermare l'attenzione, dato che una delle caratteristiche principali sulle quali si basa l'impiego degli acciai inossidabili è la loro resistenza alla corrosione, ed è proprio in relazione ad essa che si riscontrano i maggiori problemi.

3.1. Criccabilità

La possibile formazione di cricche durante la saldatura degli acciai inossidabili o in tempi successivi rispetto alla sua esecuzione dipende da diversi fattori metallurgici prima visti: nei ferritici è legata soprattutto alla caduta di tenacità e di duttilità a causa dell'ingrossamento del grano (oltre che alla eventuale presenza di martensite) oppure all'infragilimento per fase sigma; nei martensitici si tratta sostanzialmente del problema della formazione di « cricche a freddo », comune anche agli acciai da costruzione; per gli austenitici, si tratta soprattutto di « cricche a caldo », problema comune, anch'esso, agli acciai da costruzione, ma assai più grave, per le particolari caratteristiche

fisiche (conduttività termica, dilatazione termica), microstrutturali (dimensioni delle dendriti) e di sensibilità alle segregazioni. Proprio quindi in relazione alla criccabilità a caldo, i cordoni di saldatura degli acciai austenitici contengono certe percentuali di ferrite, dato che le strutture bifasiche sono assai meno sensibili alle condizioni che provocano il fenomeno. Oltre a ciò sono da segnalare anche per gli austenitici (e soprattutto in quelli a struttura mista) possibili problemi da fase sigma.

3.2. Fenomeni di corrosione

I tipi di corrosione che si possono riscontrare negli acciai inossidabili sono abbastanza numerosi ed i principali sono:

- corrosione sotto sforzo (« stress corrosion »);
- corrosione puntiforme (per vaiolatura, o « pitting »);
- corrosione uniforme;
- corrosione intergranulare;
- corrosione interstiziale (« crevice corrosion »);
- corrosione galvanica.

Oltre a questi se ne hanno altri, quali la corrosione filiforme, quella per fatica, per sfregamento, ecc.

Statistiche sulla frequenza del tipo di corrosione non sono disponibili, e d'altra parte è assai difficile fare delle valutazioni data la vastità e l'estensione delle condizioni esistenti nei diversi settori applicativi. È però possibile trovare in letteratura alcune indicazioni: a titolo di esempio si riportano in fig. 9 i risultati di un'indagine svolta su un campione abbastanza numeroso di casi di disservizio per corrosione svolta in un'industria chimica giapponese [2], [3].

Rimanendo nello stretto ambito della saldatura ci si limiterà a ricordare, quali più caratteristici problemi (oltre a quelli, ovvii, di corrosione galvanica per accoppiamento di materiali con differente potenziale elettrochimico, e conseguente sviluppo di aree catodiche e di aree anodiche):

3.2.1. Corrosione intergranulare

Di questo tipo di corrosione già si è detto al paragrafo 2.3; in aggiunta, si può ricordare che durante un'operazione di saldatura, sia la zona fusa, sia la zona termicamente alterata, sono interessate dalla temperatura di precipitazione dei carburi di cromo (fig. 7): la zona fusa non è però di norma sede di precipitazione di carburi perché supera l'intervallo critico durante la fase di riscaldamento, e lo riattraversa rapidamente durante il raffreddamento. Nella zona termicamente alterata invece, a una certa distanza dal cordone, il massimo valore della temperatura che viene raggiunto

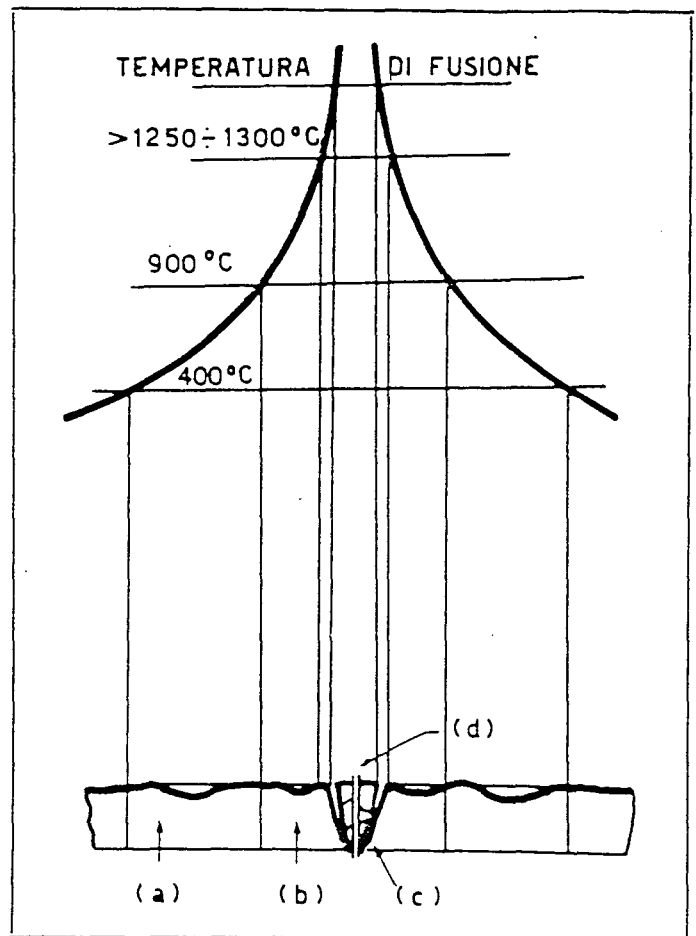


Fig. 7 - Gradiente termico nella zona della saldatura e localizzazione delle zone di sensibilizzazione: a) per gli acciai austenitici; b) per gli acciai ferritici; c) per quelli stabilizzati (corrosione a lama di coltello); d) rappresenta il cordone di saldatura.

non supera l'intervallo critico: pertanto una porzione di materiale rimane per tempi relativamente lunghi a temperature tali per cui la precipitazione ha luogo (fig. 8). Il risultato finale di una saldatura eseguita su un acciaio inossidabile austenitico comporta pertanto la presenza di due strisce, parallele al cordone e ad una certa distanza da esso in cui è avvenuta precipitazione di carburi di cromo, e che sono quindi possibili sedi di corrosione intergranulare.

D'altra parte anche l'impiego di acciai stabilizzati non elimina completamente i problemi, perché i carburi stabilizzanti si formano, in tempi abbastanza lunghi, nell'intervallo compreso fra 900 e 1200 °C, e vanno rapidamente in soluzione oltre i 1200 °C. Durante la saldatura una sottile striscia di materiale adiacente il cordone supera i 1200 °C, e pertanto i carburi stabilizzanti passano in soluzione; durante il raffreddamento l'intervallo di precipitazione (900 ÷ 1200 °C) è attraversato velocemente, e i carburi stabilizzanti non

si riformano. Pertanto l'impiego ad alta temperatura di acciai stabilizzati saldati, o comunque un riscaldamento in campo critico dopo saldatura, possono essere pericolosi nei confronti della corrosione intergranulare, perché lungo il cordone esiste una zona che, avendo perso la stabilizzazione, può essere sede di precipitazioni di carburi di cromo, e quindi sensibile ad ambienti aggressivi. La particolare morfologia dell'attacco fa sì che esso venga denominato « corrosione a lama di coltello » o « knife corrosion » (fig. 7).

3.2.2. Corrosione per vaiolatura o puntiforme (pitting corrosion)

Questo fenomeno corrosivo, che è caratterizzato dalla localizzazione su una piccola area e da una velocità di penetrazione molto elevata, è assai insidioso perché può portare, in tempi relativamente brevi, alla foratura di spessori anche notevoli. Esso si innesca per la rottura locale del film protettivo o conseguente formazione di una cella attivo-passivo, di cui la vaiolatura costituisce l'anodo e l'area circostante il catodo.

Dal punto di vista del meccanismo si possono distinguere due stadi differenti: lo stadio di innesco e quello di accrescimento.

L'innesco si verifica in corrispondenza dei punti più deboli della passività come per es. i bordi dei grani, le bande di scorrimento, le inclusioni ecc.

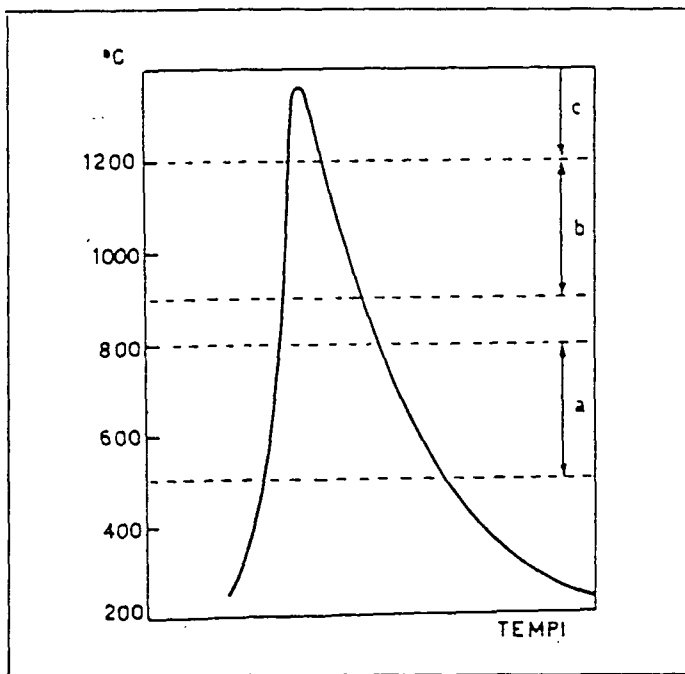


Fig. 8 - Ciclo termico di saldatura in un punto della zona termicamente alterata: a) intervallo di temperature di precipitazione dei carburi di cromo; b) intervallo di precipitazione dei carburi stabilizzanti, e di solubilizzazione dei carburi di cromo; c) intervallo di solubilizzazione dei carburi stabilizzanti.

All'innesco succede un secondo stadio di sviluppo con effetto autocatalitico nel senso che la velocità di corrosione aumenta nel tempo.

Gli ambienti più favorevoli all'attacco puntiforme sono soluzioni a carattere ossidante e contenenti anioni ad azione specifica (ad esempio ioni Cl^-).

Il fenomeno è favorito da fattori geometrici, quali la presenza di interstizi in cui l'ossigeno può più difficilmente arrivare e in cui gli ioni aggressivi si possono più facilmente accumulare, con apporto non uniforme di ossigeno sull'intera superficie, e ristagno di liquidi potenzialmente aggressivi. È favorito altresì dall'aumento della temperatura, con un massimo a circa 90 °C.

Gli acciai inossidabili austenitici resistono alla vaiolatura meglio di quelli ferritici, e la presenza di molibdeno ne aumenta ulteriormente la resistenza.

Per ridurre al minimo il rischio di corrosione per vaiolatura, l'acciaio deve essere posto in servizio dopo trattamento termico di solubilizzazione e successivo trattamento di passivazione superficiale ottenuto mediante immersione in apposite soluzioni.

Inoltre, si deve evitare per quanto possibile la presenza di ioni Cl^- , abolire i fattori esterni, che causano una localizzazione del processo anodico e catodico (per es. evitare gli interstizi, evitare aerazioni differenziali della lega in soluzioni contenenti anioni aggressivi) e curare la finitura superficiale.

3.2.3. Corrosione in fessura (cervice corrosion)

Il meccanismo che presiede a questo tipo di corrosione è assai simile a quello relativo alla corrosione per vaiolatura. Perché abbia luogo è necessario che si abbia penetrazione di un ambiente aggressivo (liquido) in una fessura o in uno stretto interstizio.

In tal modo si ha inizialmente dissoluzione del metallo e riduzione di ossigeno in modo uniforme su tutta la superficie della fessura: ma per la lentezza dei moti diffusivi, ostacolati dalle anguste dimensioni del meato, l'ossigeno che viene consumato man mano nella fessura non viene ricambiato, e la superficie schermata del metallo funge da area anodica, mentre quella esposta da area catodica, con formazione di una macrocoppia. Contemporaneamente si ha trasferimento di anioni, e in special modo di ioni cloro, per trasporto elettroforetico, verso l'interno della fessura, idrolisi degli ioni del metallo, formazione di idrossidi insolubili e di acido libero con diminuzione del pH.

Come per la vaiolatura, anche per la corrosione in fessura il processo è autocatalitico. Le fessure responsabili di tale tipo di corrosione possono essere determinate da incompleta penetrazione di saldatura, da particolari configurazioni nell'assemblaggio di parti di

apparecchiature, oltre che da collegamenti flangiati o filettati, da incrostazioni, scaglie o depositi, ecc.

Pertanto i rimedi ad essa sono da trovarsi soprattutto nella prevenzione, con la corretta esecuzione delle saldature, e con scelte corrette in fase di disegno e progetto.

3.2.4. Corrosione sotto tensione (*stress corrosion*)

La corrosione sotto tensione è un tipo particolarmente insidioso di corrosione localizzata che si manifesta sotto l'azione combinata di una sollecitazione meccanica di trazione (di entità inferiore a quella necessaria per portare di per sé ad una frattura puramente meccanica) e di uno specifico agente corrosivo che, in assenza della componente meccanica, potrebbe o non dar luogo ad alcun tipo di attacco o causare una corrosione di diversa morfologia e di ridotta pericolosità.

Tale tipo di corrosione si manifesta con la comparsa di cricche, giacenti in piani perpendicolari alla direzione della sollecitazione, ad andamento intergranulare o, più frequentemente, transgranulare, spesso con configurazione caratteristica a delta di fiume. Nei casi pratici la presenza di cricche transgranulari ramificate è un elemento di notevole importanza per imputare la causa della rottura di un pezzo alla corrosione sotto tensione.

La grande maggioranza dei casi di corrosione sotto tensione degli acciai inossidabili si verifica in presenza di ioni Cl^- , anche se altri ambienti sono in grado di

provocarla, quali soluzioni contenenti idrogeno solforato e solfuri, soda e potassa caustica, acido solforico, nitrati, ecc.

L'innesco delle cricche si verifica dopo un periodo di incubazione, più o meno lungo secondo le condizioni ambientali, dopo di che la propagazione all'interno del materiale avviene a velocità notevole (anche 1-2 mm/ora) con andamento discontinuo: si hanno cioè periodi di penetrazione rapida alternati a periodi di penetrazione praticamente nulla.

Il processo di innesco, a cui si correla il tempo di incubazione, in generale viene attribuito alla distruzione dello stato passivo dell'acciaio nei punti del film intrinsecamente più deboli ed alla corrosione localizzata delle zone divenute attive da cui le cricche successivamente prenderanno origine.

Allo stato attuale delle conoscenze, esistono diverse teorie che cercano di spiegare la propagazione della cricca, ma due sono quelle maggiormente accreditate: secondo l'una (teoria elettrochimica) essa è dovuta esclusivamente ad una dissoluzione preferenziale della zona anodica costituita dall'apice, mentre secondo l'altra (teoria elettrochimica-meccanica) esiste un meccanismo misto per cui a una dissoluzione elettrochimica, a penetrazione lenta, segue una rottura meccanica a penetrazione rapida.

I fattori principali dai quali dipende la corrosione sotto tensione sono: la composizione chimica e strutturale della lega, le lavorazioni a freddo ed i trattamenti termici subiti, il livello dello sforzo, la composizione chimica dell'ambiente aggressivo.

Dal punto di vista della struttura dell'acciaio inossidabile, le rotture per corrosione sotto tensione si possono manifestare sia in quelle puramente austenitiche che nelle bifasiche austenitiche ferritiche od austenitiche-martensitiche.

In particolare nell'ambito delle strutture puramente austenitiche si può dire che la suscettibilità cresce all'aumentare della loro stabilità, mentre, nell'ambito delle strutture austenitiche-ferritiche decresce all'aumentare del contenuto di ferrite.

Gli acciai ferritici resistono alla corrosione sotto tensione più degli austenitici e questi a loro volta resistono più dei martensitici; tra gli acciai austenitici poi quelli più ricchi in elementi di lega, come cromo, nichel, molibdeno, titanio, sono tra i più resistenti.

Nel caso di strutture saldate, l'azione che si può svolgere nei confronti della corrosione sotto tensione è soprattutto preventiva, cercando di evitare o di attenuare le condizioni (operative, di disegno e di progetto) che possono creare stati di tensione, oltre che di scelta del materiale più adatto in relazione all'ambiente.

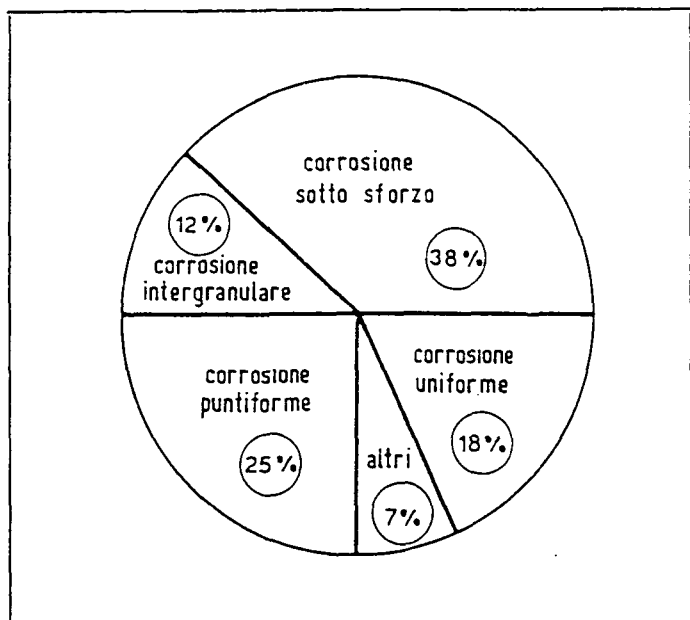


Fig. 9 - Incidenza dei diversi tipi di corrosione secondo un'indagine svolta in un'industria chimica giapponese (2) (3).



Fig. 10 - Sezione della saldatura: la corrosione è localizzata al bordo del sottile cordone di ripresa al rovescio (x 25).

Fenomeno simile nelle sue conseguenze (anche se di natura del tutto differente) a quello della corrosione sotto tensione, è l'infragilimento per contatto con metalli liquidi a punto di fusione più basso, quali zinco o rame. Esso si manifesta con la formazione di cricche anche per valori di sollecitazioni assai limitati, secondo un meccanismo ancora non ben chiarito, ma che può essere spiegato con la diminuzione dell'energia superficiale del solido ad opera del liquido (è necessario che il liquido « bagni » la superficie solida), e accesso di atomi del liquido (anche per trasporto in fase di vapore) all'apice della cricca. Lo sviluppo del fenomeno non è dipendente dal tempo (come nel caso della corrosione sotto tensione) ma si può sviluppare immediatamente con l'applicazione dello sforzo se si è avuta la « bagnatura ».

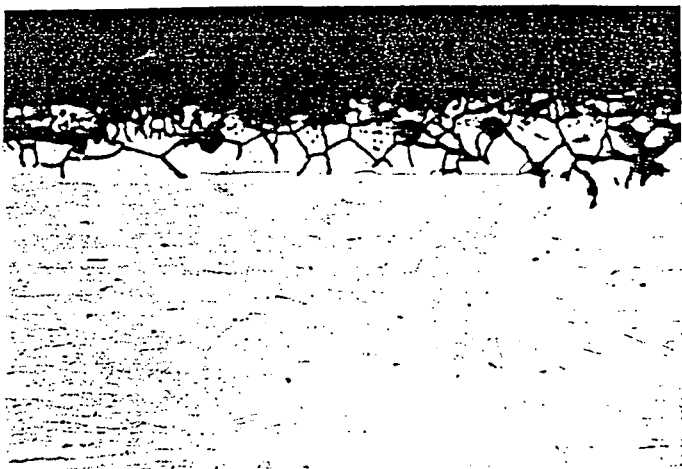


Fig. 11 - Arricchimento in carbonio, attacchi di corrosione intergranulare ed incipienti attacchi da corrosione sotto tensione (x 100).

4. ESAME DI CASI DI DISSERVIZIO

Per poter accedere con maggiore immediatezza ai problemi ai quali si è prima fatto cenno, vengono riportati alcuni casi di disservizio verificatisi in manufatti di acciaio inossidabile realizzati mediante saldatura.

4.1. Caso A

Un serbatoio cilindrico a doppia parete, della capacità di 2000 litri, destinato a contenere soluzioni sterili (soluzioni fisiologiche saline, soluzioni di acido boricco, acqua ossigenata, acqua distillata, soluzioni fisiologiche oftalmiche, ecc.) ha manifestato gravi attacchi corrosivi con fuoriuscita del liquido, dopo poco più di tre mesi di esercizio, lungo la saldatura circonferenziale tra il corpo e il fondo [4]. Il materiale con cui è

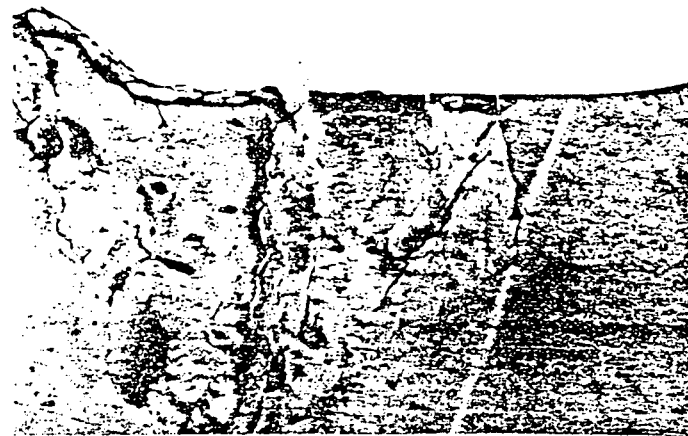


Fig. 12 - Zona del frangiflutti interessata a fenomeni di corrosione sotto tensione.

stato fabbricato il serbatoio è acciaio inossidabile tipo AISI 316; la lamiera costituente il corpo ha uno spessore di 2 mm, mentre i fondi hanno spessore di 3 mm. La saldatura è stata eseguita con processo TIG, operando sulla parte esterna del serbatoio, con l'uso di un nastro come materiale di sostegno al rovescio e una successiva passata di ripresa al rovescio previa molatura.

Lungo il cordone circonferenziale, e in particolare nelle zone interessate al disservizio, sono presenti attacchi localizzati, in forma di piccole cricche e di crateri, in corrispondenza alla zona di transizione tra metallo fuso e metallo base. Gli esami compiuti hanno permesso di rilevare come non ci fossero anomalie né di composizione chimica né di struttura nel metallo base, del tutto normali per un acciaio AISI 316.



Fig. 13 - Cricca di corrosione sotto tensione rilevata nella zona illustrata in fig. 12 (x 500).

L'esame della zona fusa mostra anch'essa una situazione del tutto normale, tranne che per una forte carburazione sul rovescio della saldatura in una ristretta zona superficiale (fig. 10 e 11). Gli attacchi corrosivi hanno il tipico aspetto della corrosione sotto tensione (cricche), e hanno origine in zone interessate da corrosione intergranulare (crateri) nelle zone carurate superficialmente. L'origine di questa situazione può essere spiegata nel modo seguente:

1) il nastro usato come sostegno al rovescio della saldatura ha provocato un elevato assorbimento superficiale di carbonio, probabilmente anche a causa di una non completa rimozione prima della passata di ripresa.

2) nella zona carburata si è verificata una forte precipitazione di carburi per effetto del ciclo termico di saldatura;

3) in corrispondenza ad essi si è originata corrosione intergranulare (corrosione che di norma richiede soluzioni saline acide o ossidanti, ma che può aver luogo anche in presenza di soluzioni saline neutre se la precipitazione di carburi è rilevante);

4) il serbatoio è stato usato per contenere successivamente diversi tipi di soluzione; in tali condizioni è possibile che siano rimasti al contorno dei grani interessati all'attacco intergranulare, dei cloruri (contenuti nelle soluzioni fisiologiche), i quali, a contatto con le soluzioni con perossidi successivamente immesse nel serbatoio, hanno dato luogo ad un energico attacco corrosivo.

Nel caso qui esaminato l'origine del difetto di saldatura può quindi essere ascritto alle scelte operative effettuate per l'esecuzione della saldatura.

4.2. Caso B

Una cisterna adibita al trasporto su strada di prodotti chimici diversi è stata notevolmente danneggiata da fenomeni corrosivi di gravità tale da sconsigliarne il recupero mediante interventi di riparazione [5]. Il materiale impiegato per la costruzione del fasciame

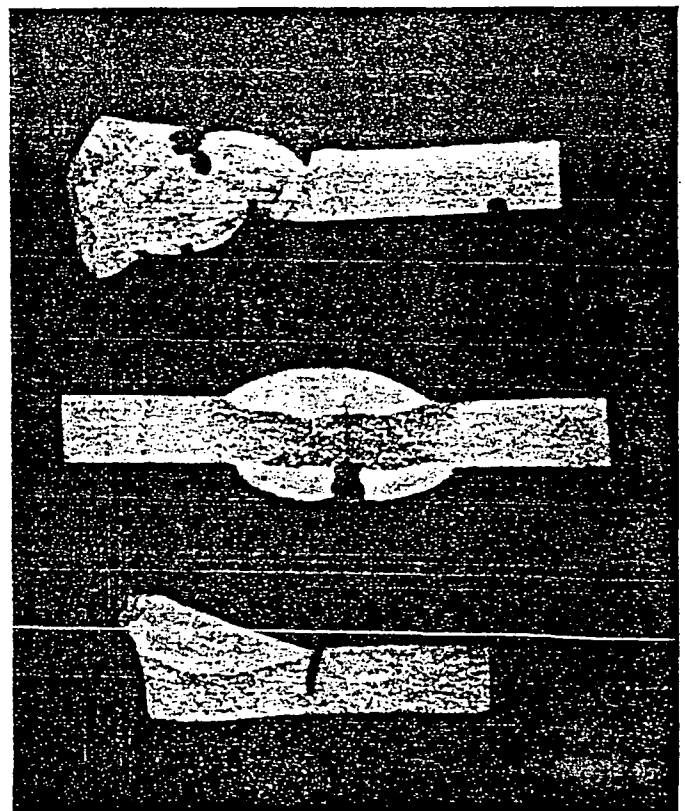


Fig. 14 - Sezioni in corrispondenza a cordoni di saldatura della camicia interessati a fenomeni di corrosione (x 2).

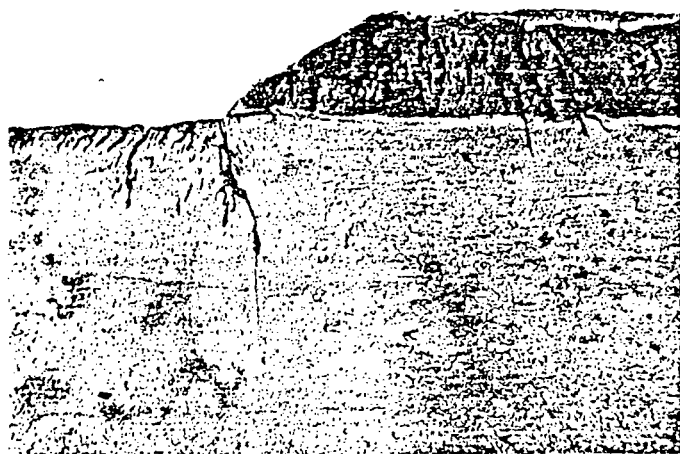


Fig. 15 - Corrosione presente nella zona del cordone di saldatura della camicia.

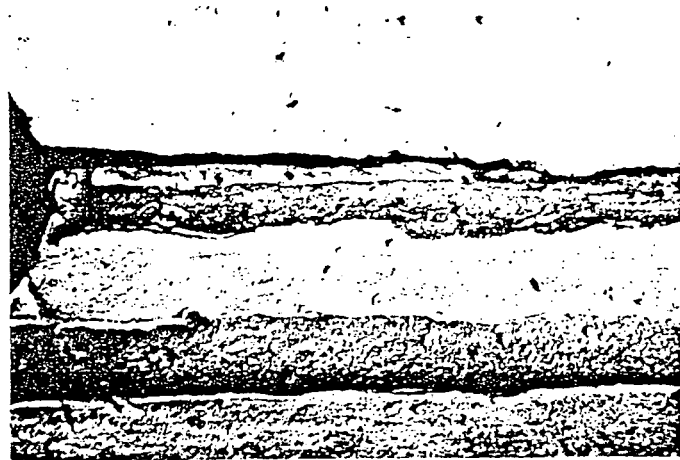


Fig. 16 - Corrosione a lama di coltello in zona termicamente alterata della camicia.

della cisterna è acciaio inossidabile austenitico tipo AISI 321; il frangiflutto è in acciaio tipo AISI 316.

I cordoni di saldatura hanno la composizione chimica di un acciaio tipo AISI 304; alcune saldature di riparazione eseguite dopo un periodo di esercizio denunciano invece la composizione tipica di un AISI 316.

I prodotti chimici trasportati sono stati, in periodi successivi: monoclorobenzolo, acido solforico, soda caustica. Le zone della cisterna interessate dagli attacchi corrosivi più gravi sono:

— frangiflutto: dal cordone di una saldatura eseguita per riparare una precedente manifestazione corrosiva si diparte un nuovo attacco notevolmente esteso, il cui aspetto macroscopico (fig. 12) e microscopico (fig. 13), con le tipiche cricche ad andamento ramificato, lo fa classificare come corrosione sotto tensione;

l'ambiente che l'ha generata può essere sia il monocloro benzolo che la soda caustica. Alcune cricche appaiono arrotondate, e si può ritenere che al fenomeno di corrosione sotto tensione si sia sovrapposto un attacco corrosivo acido dovuto all'acido solforico.

— Fasciame: le saldature della camicia della cisterna presentano diversi tipi di corrosione, come si può rilevare dalle sezioni riportate in fig. 14. In particolare si hanno fenomeni di corrosione sotto tensione (fig. 15) analoghi a quelli riscontrati sul frangiflutto, e di corrosione a lama di coltello (fig. 16).

I difetti, assai gravi, rilevabili dall'analisi di questo caso, mettono in luce una serie rilevante di errori. In primo luogo una scelta non appropriata del materiale: infatti per il trasporto di prodotti di elevata aggressività quali quelli qui considerati, sarebbe stato più opportuno fare ricorso ad un acciaio tipo AISI 316 L, meglio se nei tipi modificati al rame; in secondo luogo la disuniformità degli stessi, fatto, questo, che è sempre da evitare tassativamente quando si temono fenomeni corrosivi; in terzo luogo interventi di manutenzione eseguiti con scarsa cura, con riparazioni portate a termine probabilmente senza conoscere il tipo di materiale base della cisterna, con il rischio di ricorrere a materiali scarsamente compatibili.

Tutti questi aspetti negativi risultano poi esaltati, nel caso specifico, dalla possibilità che le operazioni di pulizia e di bonifica dopo i singoli trasporti e in occasione di trasporti successivi di sostanze diverse siano carenti o non vengano eseguite al meglio.

4.3. Caso C

In un impianto per un processo chimico si sono avuti casi di corrosione su alcuni componenti a contatto

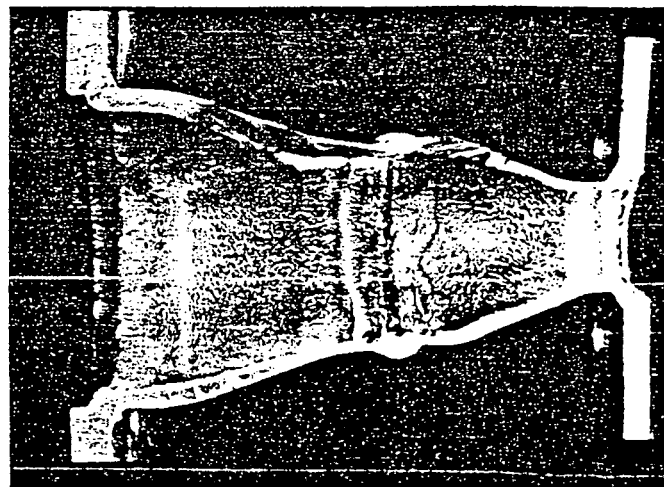


Fig. 17 - Sezione del pezzo danneggiato dall'attacco corrosivo: la saldatura circonferenziale mostra scarsa penetrazione.

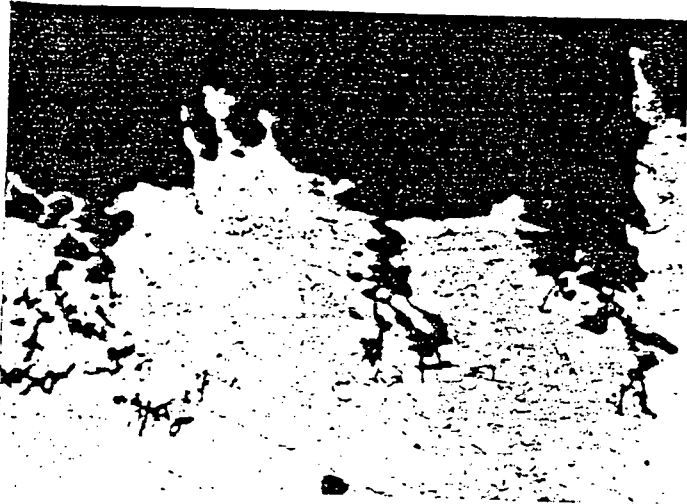


Fig. 18 - Struttura in corrispondenza della ZTA: presenza di fessura dovuta a corrosione sotto tensione e successiva corrosione generalizzata.

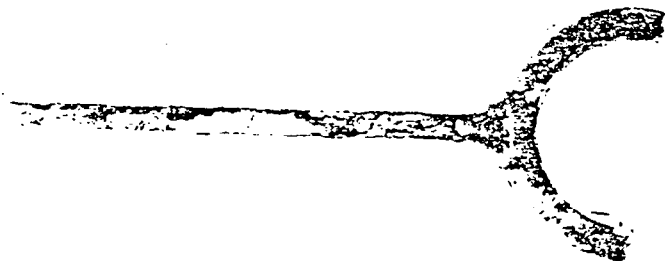


Fig. 19 - Aspetto del pezzo interessato al disservizio (le due parti sono state riaccostate).

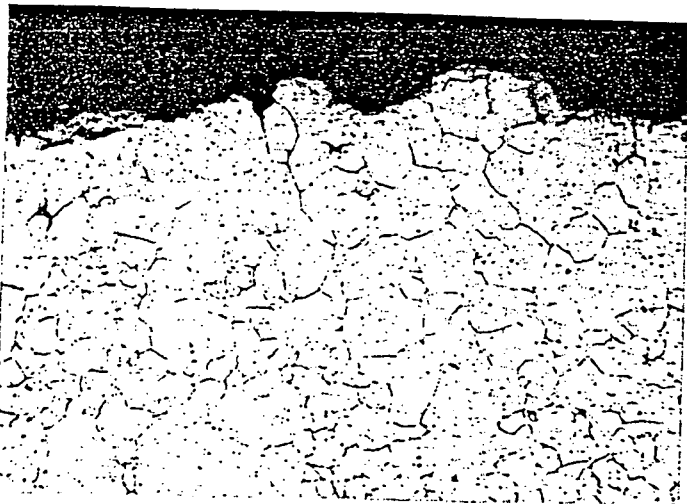


Fig. 21 - Bordo concavo, in corrispondenza al punto B di fig. 20 (x 100).

con una soluzione contenente acido citrico (35 ÷ 40%), acido solforico (3,5%), ioni cloro (450 ppm) alla temperatura di 60 °C [6]. In particolare sono stati sede di attacchi corrosivi completamente passanti lungo i cordoni di saldatura alcuni raccordi e boccagli (fig. 17) in acciaio AISI 316 e AISI 316 L. L'esame dei pezzi danneggiati mostra un attacco generalizzato sulla maggior parte della superficie interna; nella zona alterata termicamente dalle saldature vi sono alcune piccole cricche che hanno l'aspetto caratteristico delle fessurazioni dovute a corrosione sotto tensione, che sono poi state successivamente allargate dalla corrosione generalizzata (fig. 18). La composizione chimica e la struttura metallografica dei materiali impiegati sono del tutto normali; le saldature sono state ese-

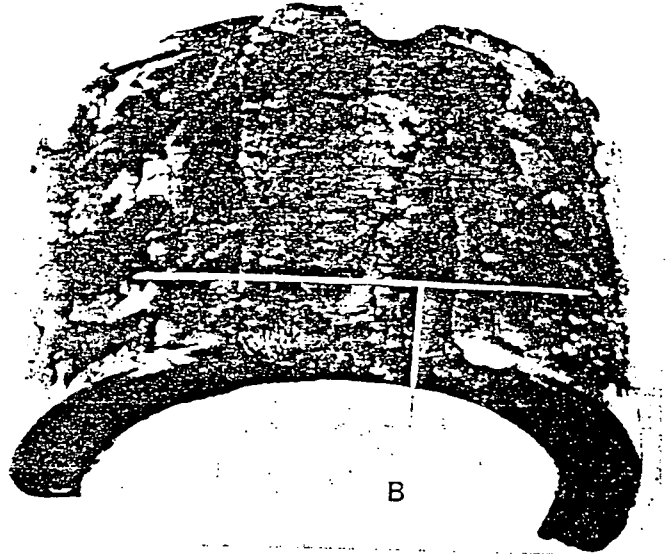


Fig. 20 - Aspetto del semianello dopo il distacco del piatto.

gite con metallo d'apporto con tenore di elementi di lega più elevato che non l'AISI 316, ad es. l'AISI 317. L'esecuzione delle saldature appare un po' carente, caratterizzata soprattutto da mancanza di penetrazione. A questo fatto è stata attribuita la responsabilità del disservizio, assieme al fatto che il materiale impiegato appare in condizioni limite per quanto riguarda la resistenza alla corrosione per le condizioni che si verificavano in esercizio (l'acciaio AISI 316 resiste bene in acido solforico al 2,5% fino ad una temperatura di circa 70 °C; in realtà talvolta la sua concentrazione arrivava al 4% a ciò si aggiunge l'acido citrico in forma di cristalli solidi e la presenza dei cloruri che aumentano l'aggressività della soluzione).

4.4. Caso D

In una imbarcazione da diporto si è verificata un'avaria per rottura di un particolare del timone, lungo la saldatura, che unisce di testa un piatto a un semianello (le due parti riaccostate appaiono in fig. 19).

Il materiale utilizzato è acciaio inossidabile austenitico tipo AISI 304; il cordone di saldatura risulta invece, all'analisi chimica, un acciaio tipo AISI 316 L.

Come è visibile in fig. 20, si è avuto il distacco dei due pezzi lungo i cordoni di saldatura mediante totale scollamento degli stessi dalla superficie dell'anello. Un cordone di saldatura risulta integro, mentre l'altro appare interessato da corrosione diffusa (fig. 21).

La causa principale del disservizio è da ricercarsi nella cattiva esecuzione della saldatura di giunzione tra piatto ed anello, e in particolare dalla mancata penetrazione della saldatura stessa sull'anello.

Pertanto si può ipotizzare che si sia verificata una sequenza di fenomeni così schematizzabile:

- a) distacco parziale lungo il cordone di saldatura per effetto delle sollecitazioni imposte;
- b) penetrazione di acqua nell'interstizio che si è venuto così a creare tra piatto ed anello, con innesco di fenomeni corrosivi aggravati dalla differente composizione chimica tra anello e cordone;
- c) distacco definitivo del cordone dell'anello per il fenomeno corrosivo;
- d) distacco di schianto del secondo cordone di saldatura.

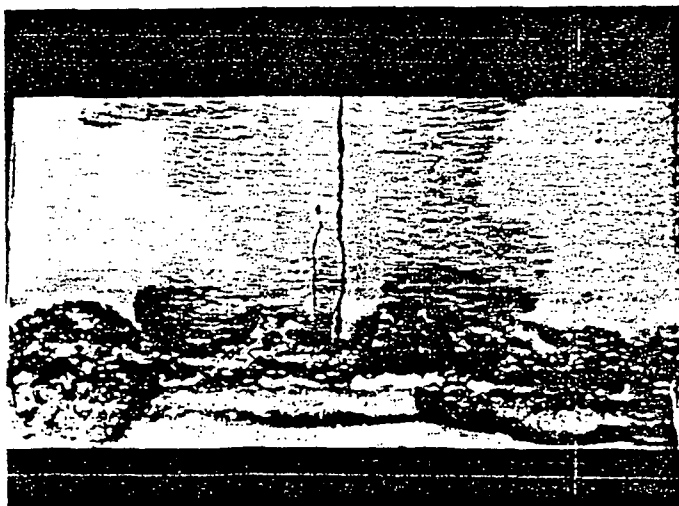


Fig. 22 - Zona interessata al fenomeno corrosivo lungo il cordone di saldatura circonferenziale, vista dall'interno.

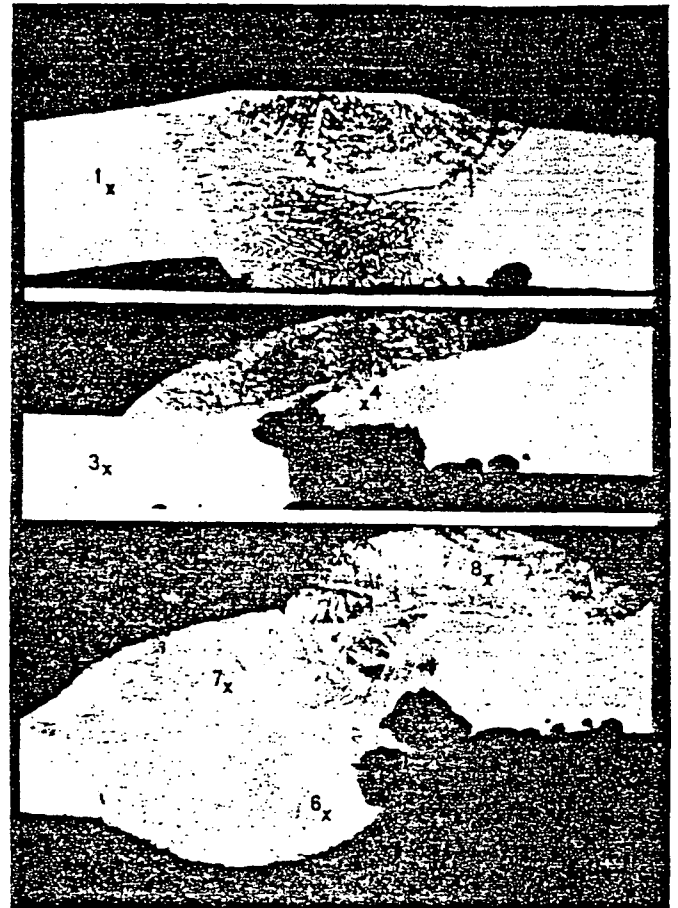


Fig. 23 - Sezioni trasversali di un giunto longitudinale (in alto) e di uno circonferenziale con riparazione (posizione centrale) e senza riparazione (in basso). I numeri indicano le posizioni ove sono state eseguite le microanalisi.

4.5. Caso E

In corrispondenza alle saldature circonferenziali nelle tubazioni di una linea di filtrazione di un impianto di imbianchimento della cellulosa nello stadio a ClO_2 , si sono verificate delle fessurazioni provocate da attacchi corrosivi passanti [7].

I tubi (diametro 206 mm; spessore 3 mm) sono in acciaio 20 Cr - 25 Ni - 4,5 Mo - 1,50 Cu.

L'ambiente ha un pH di 2,5 ÷ 3,5, temperatura 60 °C, e il contenuto di cloro supera 1 g/l.

Le indagini compiute in laboratorio per analizzare le cause del disservizio hanno consentito di rilevare che gli attacchi corrosivi sono iniziati in forma di vaiolatura sia in prossimità delle saldature circonferenziali, ove sono presenti ossidi di saldatura, sia nella zona fusa (fig. 22 e 23). A differenza di quelle eseguite nel montaggio dell'impianto (saldatura circonferenziale), le saldature eseguite in fabbrica (saldature longitudi-

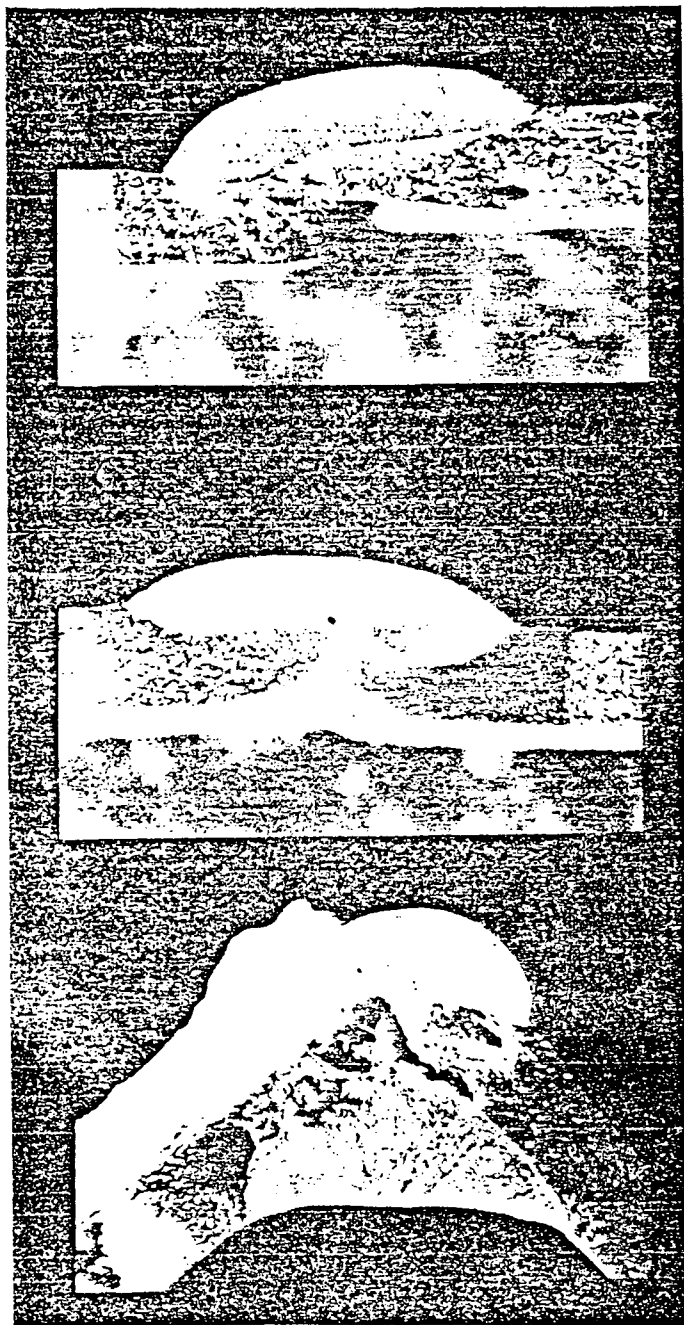


Fig. 24 - Sezione delle saldature circolari tra il corpo del bollitore e la calotta terminale, e della saldatura d'angolo tra collo e calotta, mostrante slivellamento tra i lembi, scarsa penetrazione e incompleta fusione (~10x).

nali) sono state decapate, e sono esenti da attacchi corrosivi, tranne che in alcune zone ove l'ossido non era stato ben asportato e ne rimanevano tracce. Alcune fessurazioni erano state riparate in esercizio, ma si sono successivamente riaperte con analogo fenomeno di corrosione. Un controllo della composizione chimica, eseguito mediante microanalisi, ha rilevato che le saldature longitudinali hanno composizione omogenea con quella del tubo, mentre le prime

passate delle saldature circolari e le riparazioni sono state eseguite con materiale diverso, probabilmente AISI 316.

Pertanto il disservizio è da attribuire sia all'incompleta rimozione dell'ossido prodotto dall'operazione di saldatura, sia all'impiego di un metallo d'apporto caratterizzato da una minore resistenza alla corrosione nei confronti dell'ambiente specifico, rispetto alla lamiera che costituisce il corpo del tubo.

4.6. Caso F

Un bollitore per acqua calda è costituito da un corpo cilindrico in lamiera di acciaio tipo AISI 304, con spessore di 1,8 mm al quale sono saldate due calotte in acciaio tipo AISI 316 L. Il metallo d'apporto per la saldatura è anch'esso AISI 316 L.

Lungo le saldature circolari che uniscono al corpo le calotte, si sono manifestati attacchi corrosivi puntiformi, alcuni dei quali passanti, la cui morfologia è tipica della corrosione per vaiolatura, e formazione di prodotti di corrosione [8].

La struttura metallografica della zona fusa e del metallo base sono soddisfacenti, e così pure la composizione chimica non presenta anomalie; non è stata riscontrata traccia di cloruri.

L'esecuzione delle saldature lascia invece molto a desiderare: si notano slivellamenti dei lembi, scarsa penetrazione, incompleta fusione (fig. 24). Gli attacchi corrosivi hanno avuto origine da tali difetti di saldatura e si sono poi propagati nel materiale base; in concomitanza con gli attacchi puntiformi si sono avute cricche dovute a corrosione sotto tensione.

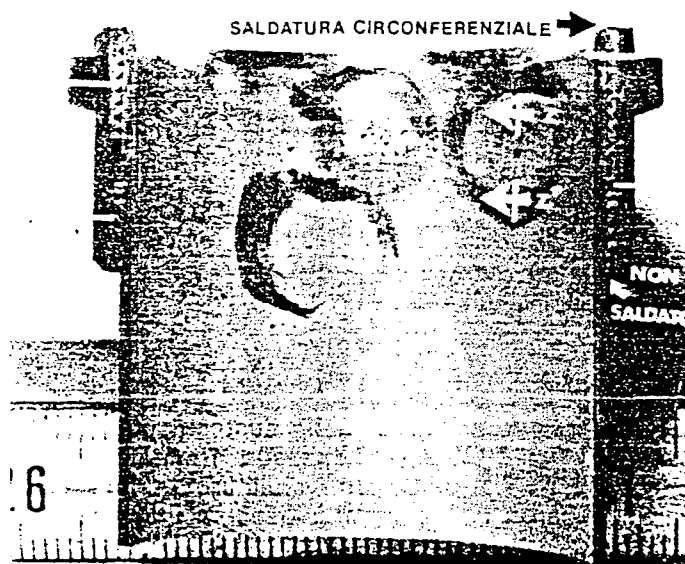


Fig. 25 - Sezioni dell'estremità del tubo: è visibile la soluzione costruttiva adottata per calzare il manicotto, e le vaiolature degli attacchi corrosivi puntiformi.

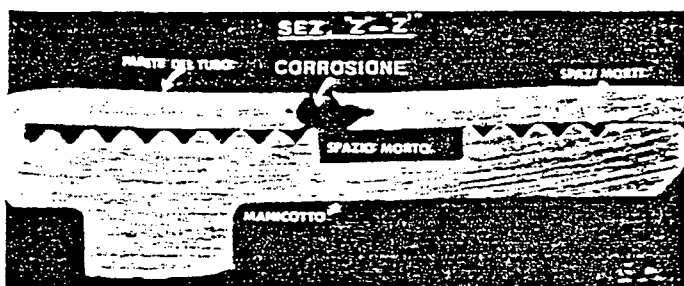


Fig. 26 - Sezione in corrispondenza di una vaiolatura perforante.

Non si sono avuti effetti galvanici tra il metallo del cordone di saldatura e il metallo base a causa della differenza di analisi esistente; effetti che invece si verificano, per la formazione di una cella attivo-passivo, nei « pits » delle vaiolature tra la zona attiva e le adiacenti superfici passive. La differenza di potenziale è più elevata tra materiali attivi e passivi che tra diversi tipi di acciaio.

Il disservizio è quindi da attribuirsi alla cattiva esecuzione della saldatura.

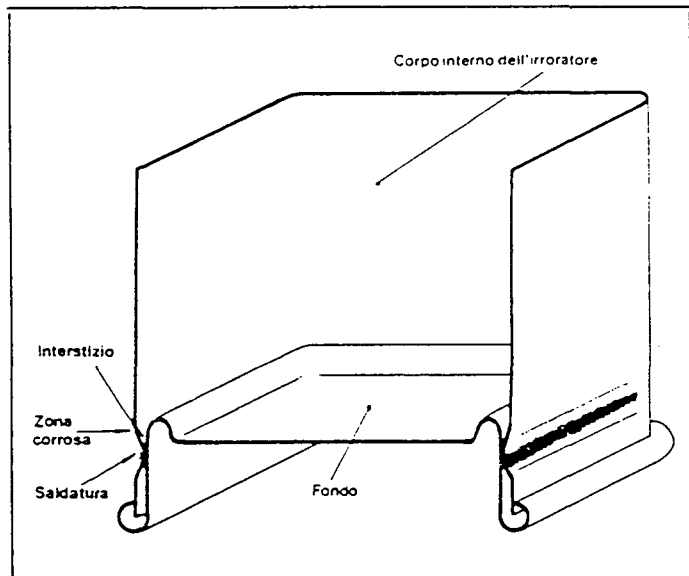


Fig. 27 - Conformazione del contenitore.

4.7. Caso G

Un tubo di acciaio inossidabile austenitico tipo AISI 304, con diametro 38 mm e spessore 1 mm ha presentato attacchi corrosivi con vaiolature perforanti in corrispondenza alle estremità ove era stato saldato di testa un manicotto in di esso infilato, come visibile in fig. 25 [9]. L'attacco corrosivo si è manifestato dopo decapaggio con acido nitrico e con soda a temperatura ambiente, a lavaggio prolungato in acqua.

La particolare configurazione dovuta alla soluzione costruttiva adottata, ha determinato la creazione di un interstizio. Le vaiolature si sono originate sulla superficie esterna del tubo, nelle zone coperte dal manicotto, cioè in corrispondenza a tale interstizio (fig. 26). Ciò è dovuto al fatto che le soluzioni usate per il decapaggio sono rimaste intrappolate nel meato che si è venuto a creare, determinando le condizioni tipiche per la corrosione in fessura per aerazione differenziale.

Il difetto è quindi dovuto ad errore concettuale di disegno. Per evitare il disservizio, sarebbe stato sufficiente chiudere con un cordone di saldatura anche l'altra estremità del manicotto, evitando così la formazione dell'interstizio.

4.8. Caso H

Un contenitore per prodotti anticrittogamici realizzato con acciaio AISI 304 è stato interessato da fenomeni corrosivi lungo il cordone di saldatura (in una zona ad esso limitrofa) [9].

La soluzione costruttiva adottata per la realizzazione del particolare è riportata nello schizzo di fig. 27.

La morfologia dell'attacco corrosivo, visibile nella macrografia di fig. 28, mostra che esso si è iniziato dall'interno, con formazione di vaiolature, alcune delle quali passanti. La micrografia di fig. 29, ove è visibile un cratere che non è ancora progredito al punto di forare la parete, rivela come la sua origine si sia avuta nell'interstizio tra la parete del mantello e il fondo del contenitore.

La configurazione geometrica del contenitore, determinando la presenza di interstizi sul fondo, provoca il ristagno della soluzione aggressiva impedendone il ricambio e quindi, per mancata aerazione, la ripassivazione delle zone attaccate. Pertanto la responsabilità di questo caratteristico caso di corrosione interstiziale, avvenuto per aerazione differenziale, va essen-



Fig. 28 - Zone interessata all'attacco corrosivo.

zialmente attribuita al disegno e alla realizzazione tecnologica.

4.9. Caso I

In un serbatoio di stoccaggio di un impianto di produzione della cellulosa sono state scoperte internamente delle cricche in alcune zone in cui erano stati saldati, esternamente, degli elementi di irrigidimento in acciaio non legato, costituiti da piatti di 12 mm di spessore [10]. Il serbatoio è fabbricato con lamiera di acciaio tipo AISI 316, di 2,5 mm di spessore. I piatti di acciaio al carbonio sono ricoperti da vernice protettiva, la cui analisi ha rilevato alto contenuto di zinco. Le cricche (fig. 30) sono localizzate nella zona termicamente alterata dell'acciaio inossidabile, hanno lunghezza di alcuni mm e sono perpendicolari al cordone; la loro origine è dall'esterno cioè dalla zona di unione tra l'acciaio inossidabile e quello non legato; il loro andamento è di tipo intercristallino. L'analisi e la struttura del materiale non presentano anomalie; anche le saldature sono state eseguite correttamente.

Esami microanalitici condotti sulle cricche hanno rilevato la presenza di zinco: ciò ha consentito di attribuire il disservizio al contatto con zinco allo stato liquido: è ben noto infatti che taluni metalli, caratterizzati da punto di fusione abbastanza basso, quali zinco e rame, provocano cricche intercristalline in acciai austenitici quando siano presenti sollecitazioni di trazione, quali quelle create dal ritiro termico o dalle differenze nelle dilatazioni termiche tra due materiali dissimili.

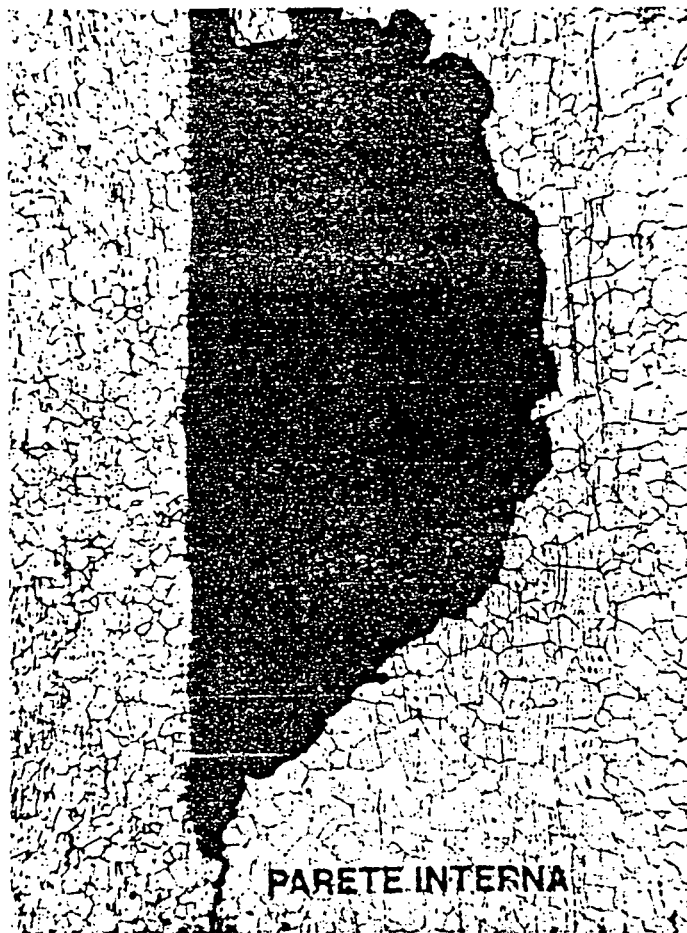


Fig. 29 - Cratere di corrosione formatosi nell'interstizio tra la parete del mantello e il fondo del contenitore (x100).

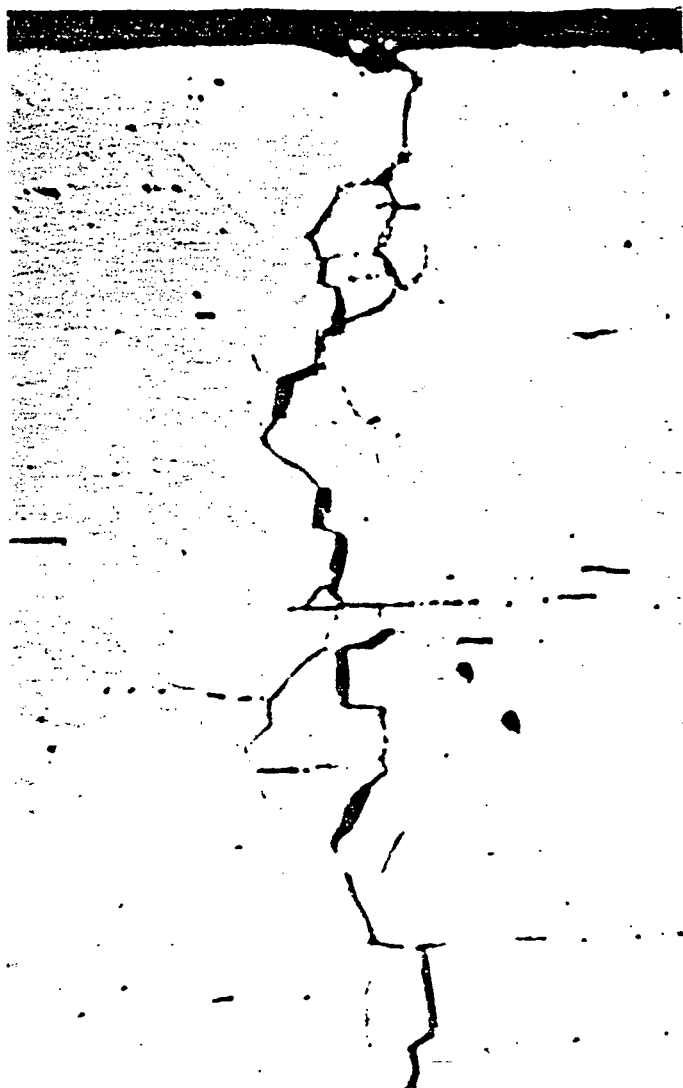


Fig. 30 - Andamento intercristallino della cricca (x200).

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Di Caprio: « Criteri di progettazione di particolari stampati a freddo di lamiere e nastri di acciaio inossidabile » - *Progettare*, n. 24, maggio (1982), 41-49.
- [2] K. Harada, T. Suzuki, K. Ishii: « Applications of 18 Cr-2 Mo Ferritic and high chromium ferritic/austenitic stainless steels in Japan » - *Stainless Steel '77*, London, September 26-27 (1977).
- [3] * * *: « Gli acciai inossidabili e il fenomeno corrosione » - *Inossidabile*, n. 64, giugno (1981), 6-7.
- [4] K. Myhrman: « Corrosione in un serbatoio per soluzioni sterili. Acciaio tipo AISI 316 » - *L'Acciaio Inossidabile*, 45, n. 1 (1978), 16-19.
- [5] M. Balbi, W. Nicodemi: « Corrosione di una cisterna per trasporto di prodotti chimici » - *L'Acciaio Inossidabile*, 47, n. 3 (1980), 14-17.
- [6] K. Myhrman: « Attacchi corrosivi su tubazioni per acido citrico e acido solforico » - *L'Acciaio Inossidabile*, 44, n. 2 (1977), 16-18.
- [7] B. Wallén, M. Lilyas: « Corrosione di una tubazione in acciaio 20 Cr - 25 Ni - 4,5 Mo - 1,5 Cu di un impianto di imbiancamento » - *L'Acciaio Inossidabile*, 46, n. 1 (1979), 20-23.
- [8] K. Myhrman: « Problemi di saldatura in un bollitore ad acqua calda » - *L'Acciaio Inossidabile*, 44, n. 3 (1977), 17-18.
- [9] * * *: « Casi di corrosione interstiziale » - *Inossidabile*, n. 60, giugno (1980), 6-8.
- [10] K. Myhrman: « Formazione di cricche in serbatoio di acciaio inossidabile in corrispondenza ad elementi di irrigidimento saldati in acciaio non legato » - *L'Acciaio Inossidabile*, 46, n. 4 (1979), 22-23.