



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria

TESI DI LAUREA

**EFFETTO DELLA DEFORMAZIONE A FREDDO
SULLE TRASFORMAZIONI DI FASE PER L'ACCIAIO
SAF2507 INDOTTE DA TRATTAMENTO TERMICO**

RELATORE: PROF. IRENE CALLIARI

CORRELATORE: ING. ARGELIA FABIOLA MIRANDA PÉREZ

LAUREANDO: EMILIO MANFRIN

MATRICOLA: 620407-IR

Anno Accademico 2010-2011

Indice

Introduzione	5
Capitolo 1. Acciai inossidabili duplex	7
1.1 Classificazione	7
1.2 Gli acciai duplex	8
1.3 La microstruttura	10
1.4 Trattamenti termici e trasformazioni strutturali	13
1.5 Effetti delle fasi secondarie	20
1.6 Influenza dei precipitati sulla tenacità	21
1.7 Influenza della composizione sulla precipitazione di fasi secondarie	22
Capitolo 2. Procedura sperimentale	25
2.1 La laminazione	25
2.2 Preparazione metallografia dei campioni	34
2.3 Analisi ottica	35
2.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	38
2.5 Prove di microdurezza Vickers	40
Capitolo 3. Analisi dei risultati	43
3.1 Microscopio ottico ed analisi d'immagine	43
3.2 Analisi SEM	54
3.3 Analisi quantitativa dei campioni deformati & trattati termicamente a 800, 850 e 900°C	65
3.4 Composizione chimica tramite EDS	73

3.5 Microdurezza	76
Capitolo 4. Conclusioni	79
Bibliografia	83

Introduzione

La scoperta dell'acciaio inossidabile si deve all'inglese Harry Brearly di Sheffield, il quale nel 1913, sperimentò acciai per canne di armi da fuoco, scoprì che un suo provino di acciaio con il 13-14% di cromo e con un tenore di carbonio relativamente alto (0,25%) non arrugginiva quando era esposto all'atmosfera. Successivamente questa proprietà venne spiegata con la passivazione del cromo, che forma sulla superficie una pellicola di ossido estremamente sottile, continua e stabile. I successivi progressi della metallurgia fra gli anni '40 e sessanta hanno ampliato il loro sviluppo e le loro applicazioni. Tuttora vengono perfezionati e adattati alle richieste dei vari settori industriali, come il petrolifero/petrochimico, minerario, energetico, nucleare ed alimentare.

Il nostro studio riguarda una famiglia di inossidabili, detti duplex, che presentano una struttura mista di austenite e di ferrite. Si tratta di un acciaio al cromo il cui tenore va dal 18 al 26% e quello di nichel dal 4,5 al 6,5%, quantità insufficienti per determinare una struttura microcristallina totalmente austenitica (che quindi rimane in parte ferritica). Quasi tutte le sue varianti contengono fra il 2,5 ed il 3% di molibdeno.

Dalla letteratura è noto che vi è una correlazione tra formazione di fasi secondarie e diminuzione delle proprietà meccaniche. E' noto inoltre che la precipitazione di fasi secondarie costituisce il maggior fattore di influenza sul comportamento a corrosione degli acciai bifasici.

Il dipartimento processi chimici per l'ingegneria dell'Università di Padova sta da anni affrontando un progetto di ricerca volto ad approfondire le conoscenze sull'intera classe degli acciai duplex, vista la loro sempre maggiore importanza e diffusione nonché il grado di sofisticazione di tale materiale.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di trovare la percentuale di fasi secondarie precipitate durante trattamenti termici nell'intervallo critico 800-950°C, che si verifica nell'acciaio SAF 2507 che precedentemente era stato sottoposto alla deformazione di laminazione a freddo. Una barra, di questo materiale è stato fornito da Acciaierie Valbruna S.p.A., che è stata poi laminata a freddo al 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% di spessore di riduzione.

Si farà particolare attenzione alle fasi σ e χ in quanto sono le fasi presenti in quantità maggiore nell'intervallo di studio considerato, e di conseguenza quelle che influenzano in modo più marcato le proprietà meccaniche; inoltre lo studio è finalizzato ad individuare una metodologia di analisi dei campioni, con utilizzo dell'OM (microscopio ottico), e con il SEM (Microscopio a scansione

elettronica). A tal fine si valuteranno i dati ottenuti con le due differenti metodologie analizzandone l'accuratezza e la validità.

Successivamente si porranno i campioni ad analisi EDS e alle prove di micro durezza per la conferma dell'analisi quantitativa delle foto al SEM.

La ricerca sperimentale è stata condotta presso i laboratori del DPCI (Dipartimento Processi Chimici per l'Ingegneria) mentre la laminazione della barra di acciaio è stata effettuata al DIMEG (Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale), sezione materiali, dell'Università di Padova.

Emilio Manfrin, Padova, 22 marzo 2011.

Capitolo 1

Acciai inossidabili duplex

1.1 Classificazione

Nella norma EN 10088 gli acciai inossidabili sono definiti come leghe ferrose con tenore di Cromo superiore al 10.5% in peso.

Gli elementi costituenti la lega e i trattamenti termici subiti ne determinano la microstruttura, suddividendoli in quattro famiglie:

- Martensitici
- Ferritici
- Austenitici
- DUPLEX (ferritico-austenitici)

Gli acciai inossidabili Duplex (DSS) devono il loro nome alla particolare microstruttura bifasica, costituita in quantità pressoché equivalenti di frazioni volumetriche di Ferrite (α) e Austenite (γ). Questa famiglia di acciai è solitamente composta da 22-25% di Cr, 0.2-0.4% di Mo, 4-7% di Ni e 0.1-0.27% di N e garantiscono un ottimo compromesso tra resistenza meccanica, tenacità e resistenza a corrosione (specialmente per *pitting* e in ambiente clorurato o fortemente ossidante).

Le particolari proprietà dei DSS, che li collocano in posizione intermedia tra gli acciai inossidabili ferritici e austenitici, possono essere così riassunte:

- resistenza meccanica tipica di circa due volte superiore a quella data dalla struttura austenitica ma minore a quella martensitica.
- tenacità migliore degli acciai ferritici, ma inferiore rispetto a quelli austenitici.
- resistenza alla corrosione superiore alla media, a causa dell'elevato contenuto di cromo rispetto ai valori tipici.

1.2 Gli acciai duplex

Gli acciai duplex sono caratterizzati da una favorevole combinazione di proprietà meccaniche e termiche, dovuta alla loro microstruttura bifasica austenite - ferrite.

Gli acciai in commercio sono numerosi e caratterizzati da diverse proprietà; pertanto possono essere raggruppati e classificati in base alla loro composizione chimica. Ogni acciaio è accompagnato di solito dal corrispondente valore di resistenza a corrosione puntiforme, PRE (*pitting* resistance equivalent), che è un parametro che tiene conto del contributo del Cromo, Molibdeno ed Azoto. È importante tener presente che il PRE è un indice macroscopico; infatti non considera eventuali disomogeneità microstrutturali, come ad esempio una distribuzione non uniforme degli elementi in lega all'interno delle due fasi.

Il **PRE** viene calcolato utilizzando l'espressione :

$$\mathbf{PRE_n = Cr (\%) + 3.3 Mo (\%) + k N (\%)}$$

dove “*k*” è una costante che varia tra 10 e 30. Un valore spesso utilizzato è 16.

Il contributo del Tungsteno viene preso in considerazione utilizzando invece l'espressione :

$$\mathbf{PRE_w = Cr (\%) + 3.3 [Mo (\%) + 0.5 W (\%)] + k N (\%)}$$

Un alto valore dell'indice di PRE corrisponde a migliori proprietà di resistenza all'attacco corrosivo.

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

Tabella 1.1: classificazione degli acciai inossidabili in funzione della composizione chimica.

Gli acciai inossidabili Duplex possono essere suddivisi in 5 categorie, in base alla composizione ed ai corrispondenti valori del PRE :

- i) *Duplex a basso costo, basso legati:* privi di Molibdeno, del tipo 23% Cr, 4% Ni, 0.1%N. Possono essere impiegati in sostituzione degli austenitici (AISI 304), con PRE di circa 25.
- ii) *Duplex comuni o mediamente legati:* del tipo 22% Cr, 5% Ni, 3% Mo, 0.17% N. Si possono considerare lo standard di riferimento degli acciai inox Duplex, con PRE di circa 35 (intermedia tra quella dell'acciaio austenitico AISI 306 ed i super-austenitici al 5 – 6% di Molibdeno).
- iii) *Duplex alto legati:* 25% Cr e percentuali variabili di Mo e N, con possibili aggiunte di Cu e W. PRE = 35 – 39.
- iv) *Super Duplex (SDSS):* tipicamente 25% Cr, 7% Ni, 3.7% Mo, 0.27% N (SAF 2507). Sono caratterizzati da PRE > 40, equivalente a quella dei super-austenitici. Sono indicati per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate

sollecitazioni meccaniche.

- v) *Duplex senza Nickel ed alto tenore di Azoto*: con composizioni variabili (20–22% Cr, 5% Mn, 0.35 – 0.45% N). PRE compreso tra 29 e 40.

1.3 La microstruttura

Il comportamento tecnologico di un acciaio duplex è garantito da una microstruttura ottimizzata, caratterizzata cioè dalla presenza di due sole fasi, austenite e ferrite, in un rapporto opportunamente bilanciato.

Per ottenere le caratteristiche ottimali di tali leghe e per un loro corretto utilizzo è fondamentale conoscerne a fondo la metallurgia fisica, le cinetiche di precipitazione di fasi indesiderate e le variabili che su di esse intervengono. La struttura bifasica di questa famiglia di acciai da un lato ne determina il successo commerciale ma, allo stesso tempo, porta con se alcune intrinseche caratteristiche pericolose; i Duplex sono interessati dalla precipitazione di fasi secondarie dannose che portano alla netta diminuzione della tenacità e/o resistenza alla corrosione. È pertanto di fondamentale importanza definire i parametri che condizionano ed influenzano tali trasformazioni al fine di evitare durante il ciclo produttivo la formazione di fasi infragilenti o comunque dannose che potrebbero compromettere irrimediabilmente le proprietà della lega.

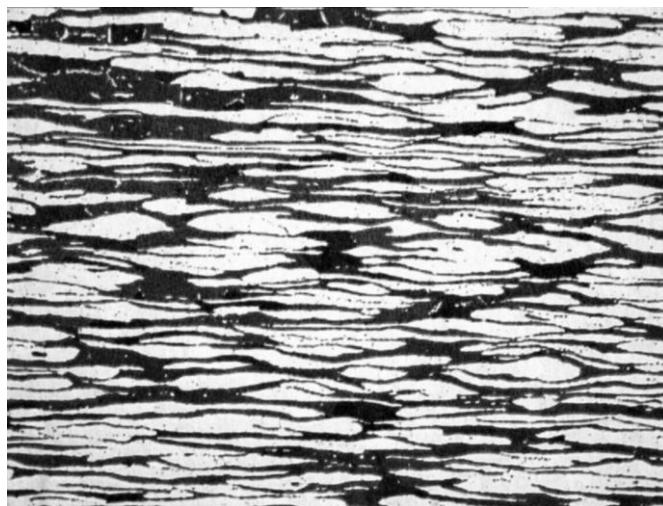


Figura 1.1: Microstruttura tipica di un acciaio superduplex (fase chiara: austenite; fase scura: ferrite).

Il termine "duplex" è stato introdotto proprio per evidenziare la microstruttura ottimale di questi acciai, costituita dalla presenza bilanciata di due fasi, ferrite e austenite. Ciascuna delle due fasi

assolve a compiti specifici: la ferrite provvede alla resistenza meccanica e alla resistenza a tenso-corrosione, mentre l'austenite garantisce una certa duttilità, cosicché insieme al 50/50 costituiscono una microstruttura che gode di elevate caratteristiche meccaniche e buona resistenza a corrosione. Quando l'equilibrio tra le due fasi viene modificato, ad esempio per eccesso di ferrite o per la presenza di fasi indesiderate, non è più lecito aspettarci dai DSS le caratteristiche da cui deriva il loro successo.

La microstruttura bifasica è dovuta alla presenza nella composizione chimica di questi acciai di un proporzionamento opportuno di elementi alfa-genici e gamma-genici. Gli elementi alfa-genici (*Cromo, Molibdeno, Titanio, Vanadio, Tungsteno, Silicio,...*) ampliano il campo di stabilità della ferrite α e δ ; mentre gli elementi gamma-genici (*Nickel, Carbonio, Manganese, Azoto,...*) ampliano il campo di stabilità dell'austenite. Questi elementi non sono ripartiti in maniera omogenea fra le due fasi. Fra i grani austenitici e ferritici si stabilisce una ripartizione degli elementi presenti in soluzione solida. Gli elementi detti alfa-genici si concentrano nella ferrite, mentre l'austenite si arricchisce in elementi gamma-genici secondo coefficienti di ripartizione che dipendono dalla temperatura di solubilizzazione e dalla composizione chimica dell'acciaio. In *tabella 1.2* sono riportati alcuni coefficienti di ripartizione in funzione della composizione chimica e della temperatura di solubilizzazione.

Acciaio	Cr	Ni	Mn	Mo	T solubilizzazione [°C]
23 Cr 4 Ni	1,19	0,61	0,89	1,65	980
22 Cr 5 Ni	1,19	0,61	0,56	1,66	1040
25 Cr 7 Ni	1,15	0,65	0,87	1,60	1080
21 Cr 8 Ni	1,18	0,67	0,83	1,30	1100
22 Cr 5 Ni	1,20	0,66	0,81	1,63	1050

Tabella 1.2: Coefficienti di ripartizione degli elementi tra le fasi α e γ (%El(α)/%El(γ)).

I diagrammi di stato costituiscono un riferimento essenziale per stabilire sia le condizioni di lavorazione come quelle di trattamento per ottenere la struttura ottimale sia quelle limite di impiego. Sfortunatamente la composizione dei duplex comprende 6 o 7 elementi importanti ed è quindi troppo complessa per poter essere descritta con i diagrammi di stato usuali. Bisogna perciò ricorrere a dei diagrammi semplificati come i diagrammi pseudo-binari o a sezioni del ternario Fe-Cr-Ni. Schaeffler introdusse il concetto di Ni e Cr equivalenti prevedendo gli equilibri di fase e i campi di

esistenza delle strutture ottenibili in funzione della composizione chimica della lega (figura 1.2). In seguito, grazie all'esperienza industriale acquisita, tali diagrammi sono stati modificati per tener conto dei diversi stati metallurgici: metallo forgiato, laminato, depositato per saldatura con o senza trattamento termico.

I valori di Ni e Cr equivalenti si possono calcolare con le formule:

$$N_{eq} = \%Ni + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N + 0.5 \cdot \%Mn + 0.25 \cdot \%Cu$$

$$C_{req} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \cdot \%Si + 0.7 \cdot \%Nb$$

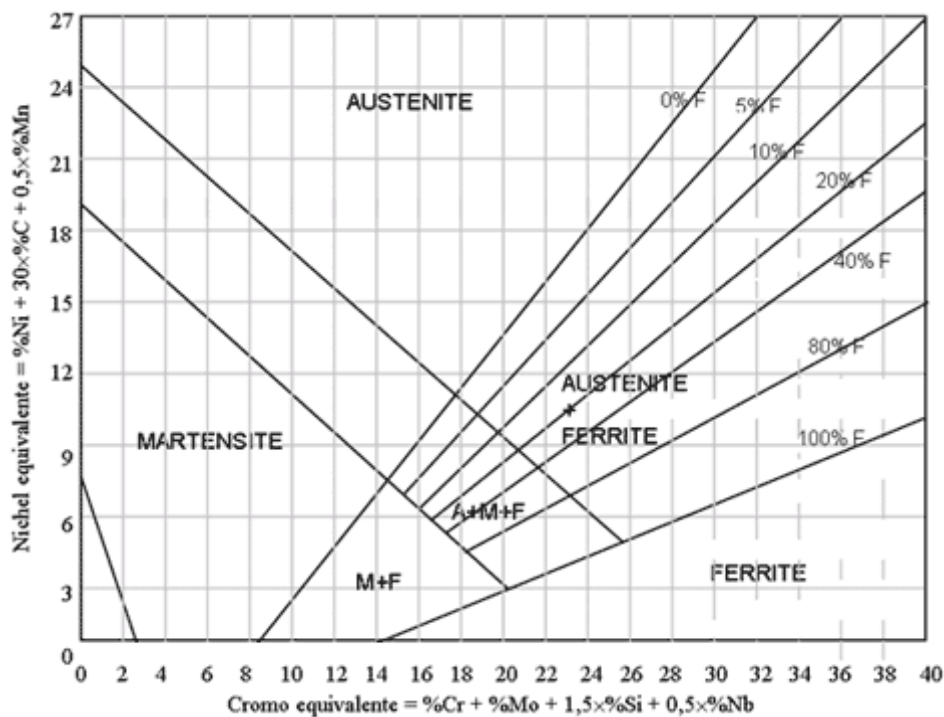


Figura 1.2: diagramma di Schaffler.

I diagrammi di stato pseudo-binari dei DSS sono molto più facili da usare rispetto a quelli ternari. Questi diagrammi forniscono importanti informazioni sulle microstrutture dei duplex e sulla loro evoluzione, al variare della temperatura. La figura 1.3 evidenzia che dopo una solidificazione primaria in fase ferritica, la microstruttura si trasforma parzialmente in fase austenitica durante il successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

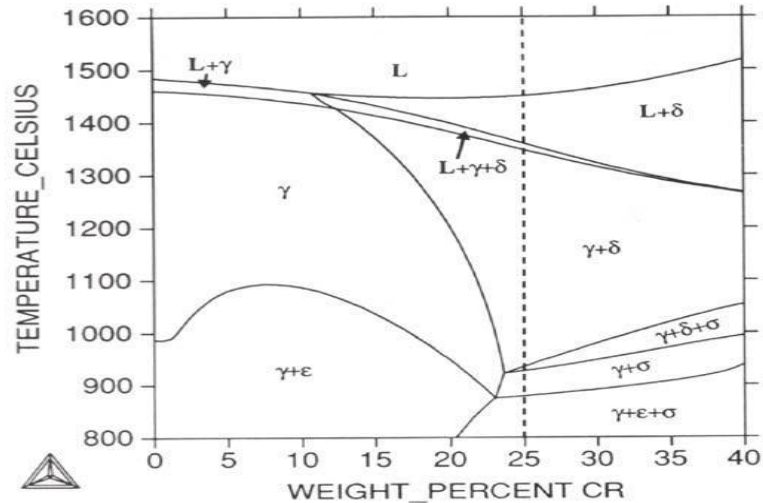


Figura 1.3: Diagramma di stato al di sopra degli 800°C. La linea tratteggiata si riferisce alla composizione del super duplex SAF 2507.

1.4 Trattamenti termici e trasformazioni strutturali

Negli acciai inossidabili Duplex, dai 300°C ai 1100°C circa, si può presentare la precipitazioni di fasi secondarie o fasi intermetalliche che ne modificano le proprietà.

Le fasi caratteristiche dei Duplex (δ e γ) in questo range di temperatura, possono perdere la loro stabilità, con conseguente rischio di precipitazioni dovute al fatto che alcuni elementi in lega, in particolare il cromo ed il molibdeno, tendono a migrare dalla soluzione solida della matrice per formare composti intermetallici, le cui cinetiche di precipitazione risultano il più delle volte molto lente. La maggior parte degli elementi in lega tende ad allargare il campo di temperature le cui precipitazioni di intermetallici sono probabili ed a aumentare la velocità di formazione come rappresentato in figura 1.4 dove sono riportati i diagrammi TTT per i principali tipi di acciai duplex; da essi risulta chiaro che ci sono due intervalli critici di temperature in cui avviene la formazione di fasi secondarie.

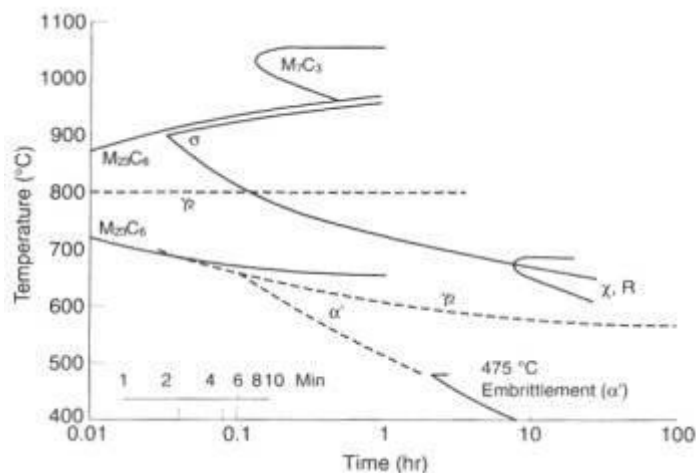


Figura 1.4: Diagramma TTT, con evidenziate le curve di inizio trasformazione di alcune fasi secondarie in un SAF 2507

Fanno parte delle fasi secondarie i carburi, i nitruri e l'austenite secondaria.

1.4.1 Fase σ

La fase σ è senz'altro il composto intermetallico più importante nei DSS. In condizioni di equilibrio è presente in frazione volumetrica di un certo rilievo e, anche in quantità molto ridotte, è già in grado di provocare drastiche riduzioni della tenacità. È ricca in Cromo, Molibdeno, Tungsteno e Silicio e povero in Nickel e Manganese. Infatti la sua composizione chimica tipica è Fe, 29÷34% Cr, 3÷5% Ni, 3÷9% Mo, 0÷7% W. Temperatura di precipitazione e composizione chimica dell'acciaio influiscono significativamente sulla composizione di σ .

La cella elementare della fase σ è tetragonale con parametri reticolari $a=0.88$ nm e $c=0.45$ nm. Si tratta di un reticolo relativamente complesso, composto da 32 atomi, più grande di quasi tre volte rispetto a quelle di austenite e ferrite. Per questo motivo la fase σ si forma abbastanza lentamente e questo permette di condurre all'occorrenza trattamenti termici sufficientemente rapidi da evitarne o quantomeno contenerne la precipitazione.

È ben noto che la fase σ si forma in un vasto numero di DSS. Tale situazione è accentuata in tutti i super DSS a causa del maggiore ammontare di cromo e molibdeno rispetto ai DSS convenzionali. È risaputo che il molibdeno incrementa il range di stabilità della fase sigma alle alte temperature. In aggiunta agli effetti di Cr e Mo è interessante investigare il ruolo di tungsteno e rame, usati talvolta come elementi alliganti nei DSS, nella precipitazione. Il tungsteno, come il molibdeno, incrementa

la velocità di precipitazione della fase sigma. Non sono stati osservati effetti analoghi per quanto riguarda il rame. Tutti gli effetti soprascritti devono essere presi in considerazione durante la produzione dal momento che la fase sigma influisce negativamente sulla duttilità sia ad alta che a bassa temperatura. La precipitazione di fase sigma avviene principalmente nelle giunzioni triple e all'interfaccia ferrite/austenite.

Analisi chimiche quantitative mostrano che la fase sigma è arricchita in cromo, molibdeno e silicio. È altresì d'interesse notare che Cr e Mo incrementano sia la velocità di precipitazione sia la frazione volumetrica di fase sigma. Dal momento che i super DSS sono ricchi di questi elementi richiedono un più rapido raffreddamento. Il nickel ha un effetto particolare: se da un lato accelera la cinetica di precipitazione della fase sigma, dall'altro ne riduce la frazione volumetrica.

Questo paradosso può essere spiegato in termini della associata riduzione della frazione di ferrite, il che comporta un suo arricchimento in Cr e Mo.

Un'osservazione importante è che la precipitazione di fase sigma può essere significativamente influenzata alterando il trattamento termico. Un trattamento di solubilizzazione ad alta temperatura tende ad incrementare la frazione volumetrica di ferrite che di conseguenza sarà diluita di elementi ferriticizzanti. Questo inibirà la formazione di fase sigma come verificato sperimentalmente in un super DSS. Il tempo di raffreddamento è altresì un fattore di vitale importanza. Indagini sia teoriche che sperimentali di un SAF 2507 hanno mostrato che una velocità di raffreddamento critica per formare l'1% di fase sigma è 0.4 K/s (1440 K/h) per una temperatura di solubilizzazione di 1060°C.

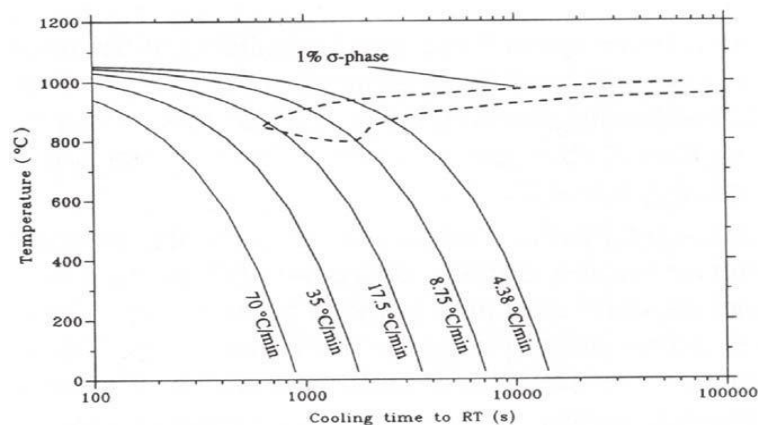


Figura 1.5: Diagramma CCT relativo al SAF 2507, calcolato a partire dal diagramma TTT ricavato sperimentalmente

Mentre la fase sigma è evitata raffreddando a partire da temperature di solubilizzazione elevate, viene favorita la condizione per la precipitazione di Cr₂N.

La formazione della σ può avvenire per decomposizione eutettoide semplice, che può essere schematizzata con la espressione: ferrite \rightarrow sigma + austenite (questa austenite viene spesso indicata con γ_3), oppure per decomposizione eutettoide lamellare a partire da carburi $M_{23}C_6$.

La trasformazione della ferrite si attua secondo il primo meccanismo perché l'accrescimento della fase σ provoca un impoverimento in Cr e Mo (figura 1.6), e un arricchimento in Ni della ferrite circostante che diventa quindi instabile e si trasforma in austenite. Contemporaneamente la formazione di questa austenite induce un arricchimento in Cr e Mo della ferrite adiacente, che quindi diventa sito più adatto alla trasformazione in sigma. Il meccanismo si ripete dando luogo alla formazione di zone alternate di austenite e sigma. Questo meccanismo giustifica anche la formazione preferenziale della sigma al bordo ferrite/austenite. Invece molto più raramente se ne osserva la precipitazione all'interno della ferrite, che pure è arricchita in elementi formatori di sigma, come il Cr e il Mo. Il secondo meccanismo, invece, porta in un primo momento alla decomposizione eutettoide $\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma$, in seguito alla crescita accoppiata delle lamelle che presto si arresta a causa del bassissimo contenuto di carbonio presente nei DSS ($\ll 1\%$ Vol), infine alla seconda ed ultima decomposizione eutettoide $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (figura 1.7).

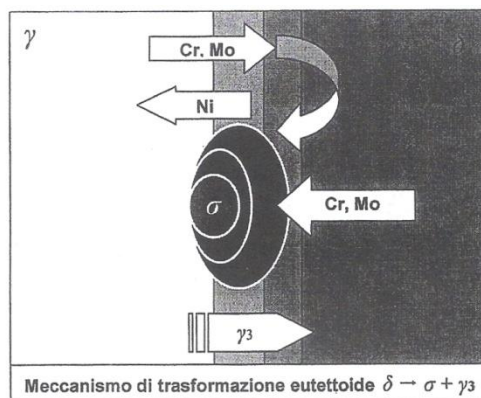


Figura 1.6: Formazione di fase σ con meccanismo di trasformazione eutettoide semplice

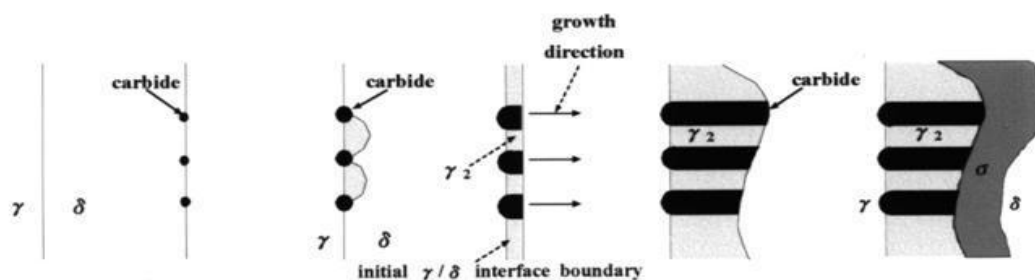


Figura 1.7: Formazione di fase σ per decomposizione eutettoide lamellare a partire da carburi $M_{23}C_6$.

1.4.2 Fase χ

È un composto intermetallico con reticolo cubico ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$) che negli acciai Duplex precipita generalmente tra i 700 e i 900°C.

Si forma solitamente in frazioni volumetriche molto minori della fase σ e le conseguenti variazioni delle proprietà dell'acciaio nel quale precipita risultano pertanto di difficile stima. Essa è caratterizzata da una notevole quantità in peso di molibdeno e comporta un impoverimento della matrice circostante di questo elemento rendendo così il materiale sensibile alla corrosione.

La fase χ precipita in un range di temperatura minore della σ e precede la nucleazione di questa nel tempo (si osserva già dopo un minuto a 850°C in acciai molto legati); è probabile trovare una coesistenza delle due fasi. La precipitazione avviene all'interfaccia dei grani γ/δ . Caratteristica tipica di questa fase è, come per la σ , la durezza e la fragilità. Al microscopio ottico, dopo attacco chimico, essa non è distinguibile dalla fase σ , si ricorre pertanto ad una analisi al SEM per evidenziarla; così facendo appare molto chiara e presenta bordi regolari.

1.4.3 Austenite secondaria (γ_2)

È una fase secondaria e si distingue da quella di prima decomposizione della ferrite per le differenti modalità di formazione.

È povera in cromo, molibdeno e azoto e presenta un contenuto di nickel maggiore dell'austenite propriamente detta e presenta una conformazione lamellare.

Il basso tenore di azoto, cromo e molibdeno può essere causa di corrosione di tipo localizzato.

Il meccanismo più generale mediante il quale si forma è la reazione di eutettoide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ che sembra favorita dalla presenza di nitruri o comunque discontinuità strutturali.

Il processo di formazione prevede la diffusione degli atomi di Nickel contrariamente a quello dell'austenite γ che si forma mediante processo costituzionale.

L'austenite tende a formarsi nel campo di temperatura che va tra i 700 e i 900°C e nuclea all'interfaccia δ/δ .

Questa fase si presenta generalmente in concomitanza con la σ ed è spesso accompagnata dalla precipitazione di Cr_2N .

1.4.4 Carburi

Sono composti del carbonio con atomi metallici. La precipitazione di carburi è pertanto favorita negli acciai con un discreto tenore di carbonio; nei Super Duplex il fenomeno si riscontra raramente. I carburi che più frequentemente compaiono nei Duplex sono quelli del tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 ; essi precipitano soprattutto all'interfaccia dei grani γ/δ e δ/δ .

I carburi del tipo $M_{23}C_6$ sono i primi a precipitare a causa dell'alta mobilità del carbonio nella ferrite ad alte temperature e sembrano essere di tipo preferenziale per la nucleazione successiva di austenite γ e fase σ .

Quelli che destano maggior interesse sono i carburi di cromo $Cr_{23}C_6$ che precipitano tra i 600 e i 950°C ed hanno una tipica struttura esagonale compatta; impoveriscono la matrice circostante di cromo con rischio conseguente di corrosione intergranulare.

Di minore interesse tecnologico sono invece i carburi M_7C_3 che si formano solamente sopra i 950°C e presentano un reticolo CFC.

Ad ogni modo è possibile inserire nella lega elementi che più del cromo abbiano affinità con il carbonio per ridurre la precipitazione di carburi di cromo (acciai stabilizzati al niobio ed al titanio).

1.4.5 Nitruri di Cromo

Il ruolo dell'azoto negli acciai inossidabili Duplex è fonte di interesse in quanto questo elemento aumenta l'indice di resistenza al pitting (PREN) e stabilizza la microstruttura ad alte temperature rallentando le cinetiche di precipitazione dei composti intermetallici spesso indesiderati ricchi di cromo molibdeno, elementi questi che tendono così a rimanere in soluzione solida nella matrice.

D'altro canto l'azoto aumenta la probabilità di formazione di fase ϵ (Cr_2N) e di CrN .

La fase ϵ che ha una struttura esagonale e precipita velocemente tra i 700 e i 900°C può formarsi in concomitanza con i carburi $M_{23}C_6$.

Il composto intermetallico Cr_2N (fase ϵ) precipita nella ferrite poiché gli elementi interstiziali diffondono molto più velocemente in essa che nell'austenite.

I nitruri di cromo abbassano la resistenza a corrosione di tipo localizzato dell'acciaio e precipitano generalmente a bordo grano ma anche all'interno della ferrite soprattutto nella zona termicamente alterata nel caso delle saldature; gli effetti che essi sono sulle proprietà meccaniche del materiale sono di difficile stima data dalla loro coesistenza con la fase σ anche se sembra ad elevare la durezza della ferrite.

La norma ASTM A262 prevede un trattamento di sensibilizzazione a 680°C per un'ora che ha lo scopo di far precipitare i nitruri di cromo ed un eccessivo attacco in un opportuno ambiente aggressivo per testare la resistenza a corrosione intergranulare.

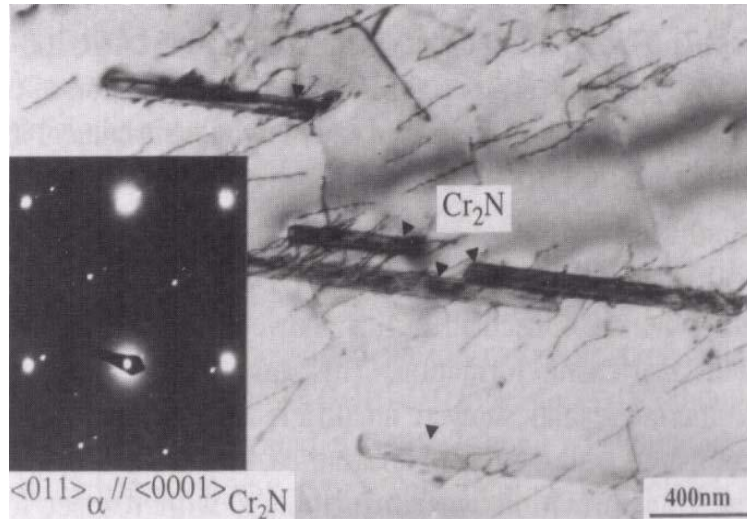


Figura 1.8: Cr_2N intragranulare formatosi nel SAF 2507 dopo 10 min a 850°C; la relazione di orientazione con la matrice è $\langle 0001 \rangle_{Cr_2N} // \langle 011 \rangle_{\delta}$.

1.4.6 Fase R

È una fase intermetallica di struttura romboedrica e forma irregolare la cui composizione approssivamente è la seguente: 31% Ferro, 25% Cromo, 34% Molibdeno, 6% Nickel e 4% Silicio. Questo composto, nei Duplex, precipita sia all'interno dei grani che tra essi, solitamente tra i 550°C e i 700°C dopo i tempi di permanenza molto lunghi. Esso sensibilizza l'acciaio ad un attacco corrosivo di tipo localizzato a causa dell'altissimo tenore di molibdeno (superiore anche alla χ) ed è causa di un calo di tenacità. Questo precipitato spesso coesiste con la fase σ di cui sembra essere, come la fase χ , un precursore. In funzione del tempo in cui il materiale rimane in temperatura, la fase R precipita con dimensioni variabili e studi effettuati hanno dimostrato differenti concentrazioni degli elementi di lega in essa (in particolar modo cromo e molibdeno) in relazione alle dimensioni stesse dei precipitati.

1.4.7 Fase α e fase α'

Negli acciai Duplex non è raro riscontrare un fenomeno di infragilimento, dopo permanenza del materiale a temperature intorno ai 475°C per un lungo periodo di tempo, dovuto alla decomposizione della ferrite δ in ferrite α di due tipi. La prima (α) è una fase ricca di ferro e la seconda (α') è invece è ricca di cromo.

Entrambe queste fasi presentano un reticolo CCC e sono distinguibili esclusivamente mediante un'analisi al TEM.

La loro formazione è accompagnata da un aumento della durezza del materiale. Gli elementi che favoriscono la nucleazione delle fasi e sembrano essere il cromo ed in maniera minore il titanio, l'alluminio, ed il rame.

1.4.8 Altre fasi

Altre fasi possono precipitare nei duplex, tra queste rivestono una discreta importanza la fase π che è un nitrato ricco di molibdeno che nuclea tra i 550°C e i 600°C ed è causa di fragilità nonché diminuzione di resistenza al pitting; la fase G che è un silicato che precipita nello stesso campo di temperatura della fase π e le fasi di Laves, comunemente chiamate fasi μ , di composizioni molto variabili e di struttura esagonale compatta che si formano per tempi molto lunghi ad alte temperature.

1.5 Effetti delle fasi secondarie

L'utilizzo degli acciai duplex in certe condizioni lavorative e per certi impieghi comporta la rapida perdita delle loro funzionalità meccaniche. Ciò è dovuto alla possibilità della formazione di fasi intermetalliche dannose. Devono essere evitati in particolare:

- la decomposizione spinodale $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ per mantenimenti prolungati in temperatura, di fatto ne determina la temperatura massima di esercizio;
- La formazione delle fasi σ e χ , a causa degli effetti infragilenti sia ad alta che a bassa temperatura, condiziona invece la temperatura minima per le lavorazioni per deformazione plastica a caldo e naturalmente per i trattamenti di solubilizzazione (980 – 1050°C);
- σ e χ provocano sensibili riduzioni delle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente: non tanto del carico massimo e dello snervamento, ma dell'allungamento e della resilienza, cioè

della tenacità;

- inoltre la presenza della σ fa diminuire la resistenza alla corrosione localizzata, per l'impovertimento in cromo delle zone circostanti i precipitati di σ .

Questi ultimi effetti, anche se non lo giustificano pienamente, inducono spesso a formulare per questi acciai specifiche di accettazione molto drastiche, espresse da richieste come “esente da sigma” o “free from intermetallic phases”. Su questo è quasi ovvio rilevare che sarebbe forse più corretto fissare un sia pur bassissimo limite di presenza, invece di richiedere l' assoluta assenza, cosa che può diventare troppo facilmente oggetto di discussione. E' però vero e ripetutamente verificato che è sufficiente la presenza di bassissime aliquote, anche l' 1%, di fasi intermetalliche, che non sempre sono fase σ , per far diminuire sensibilmente la resilienza. Ed è anche vero che l' assenza di fase σ non garantisce che questa non si possa formare se poi il componente dovrà essere impiegato a temperature troppo elevate, o se il materiale non verrà saldato in modo non del tutto corretto. E viceversa, la presenza di piccole aliquote di σ , non sono inevitabilmente destinate ad aumentare pericolosamente, se il componente verrà usato a temperatura ambiente o a temperature non troppo elevate. E' indubbio che le fasi infragilenti possono costituire un pericolo e pongono dei limiti per le condizioni di esercizio, però è anche certo che le conoscenze su meccanismi, tempi e temperature di formazione sono ben adeguate per mantenere il fenomeno sotto controllo e consentono il corretto impiego anche questi acciai.

1.6 Influenza dei precipitati sulla tenacità

Nel diagramma di figura 1.9 è tracciata la curva corrispondente ad un valore critico di tenacità di 27J, caratterizzata da un aspetto molto simile a quello del diagramma TTT. Questo indica una “velocità di infragilimento” dipendente dalla temperatura e riconducibile ai fenomeni di precipitazione. Il “naso” superiore corrisponde essenzialmente alla formazione di fase σ (anche se non si può trascurare, alle temperature considerate, la formazione delle fasi intermetalliche χ e R, dei nitruri di cromo, della fase π , che pure hanno azione infragilente). Poiché molto spesso le fasi citate tendono a coesistere, è difficile individuare singolarmente i loro contributi all'infragilimento. Indagini sperimentali condotte su di un SDSS, invecchiato a 800°C per 10 min (con formazione intergranulare di fase χ e di Cr₂N e virtuale assenza di fase σ), hanno consentito di verificare una resilienza di circa 80J, a testimonianza dell'effetto negativo di Cr₂N e della fase χ sulle caratteristiche di tenacità.

La tenacità critica di 27J si raggiunge per tenori di fase σ intorno al 4%; in pratica, però, la quantità “tollerata” di fase σ dipende dalla resistenza alla corrosione che si desidera ottenere. Infatti, gli elementi con maggior capacità di prevenire il pitting sono anche quelli che tendono a promuovere la formazione di precipitati, per cui un locale impoverimento di tali elementi può dar luogo ad una perdita di passività.

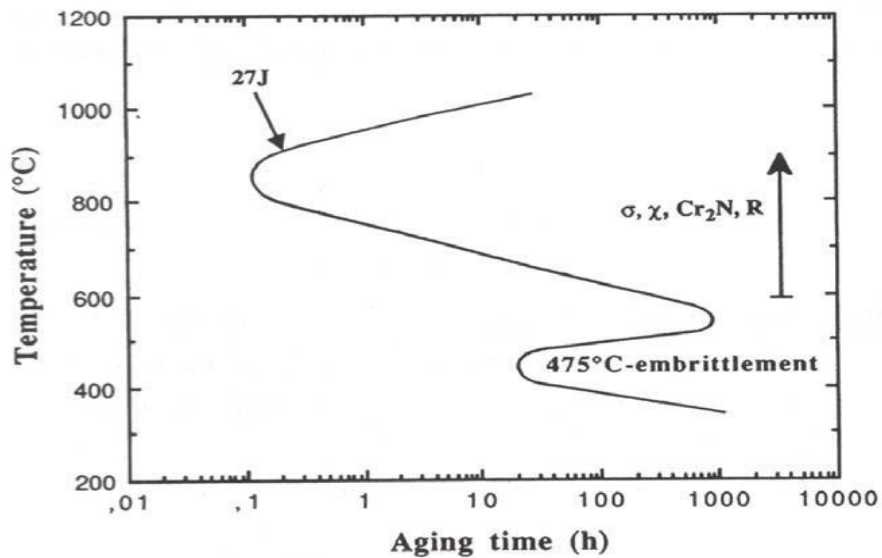


Figura 1.9: Diagramma TTT relativo al SAF 2507, con indicata la curva di isoresilienza a 27J, che rappresenta la velocità di infragilimento alle varie temperature.

1.7 Influenza della composizione sulla precipitazione di fasi secondarie

Come già detto il controllo della composizione chimica nei DSS è essenziale per garantire l'equilibrio microstrutturale tra fase ferritica e fase austenitica e per garantire le appropriate proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione. Tuttavia non bisogna dimenticare che gli elementi in lega hanno una notevole influenza sulla cinetica di precipitazione delle fasi secondarie. La figura 1.10 infine fa capire come i grafici TTT relativi alle varie fasi secondarie siano influenzati dalla composizione chimica.

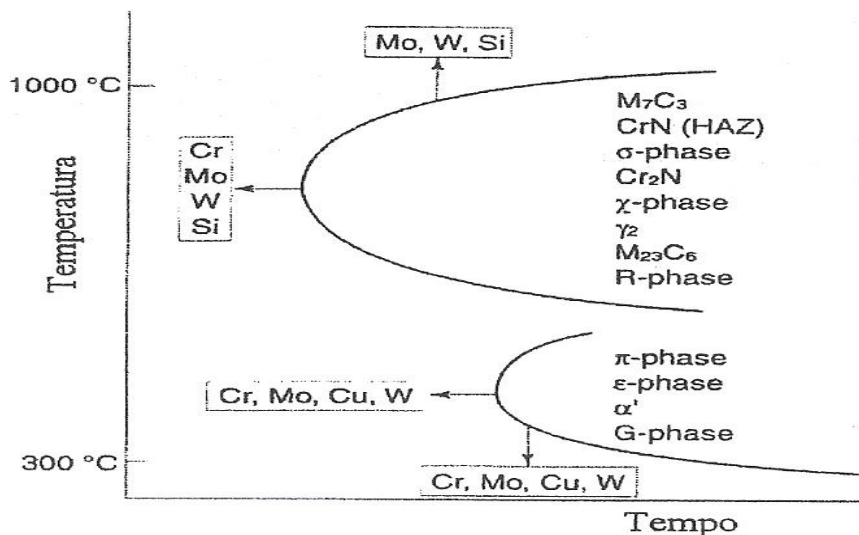


Figura 1.10: Effetto di alcuni elementi sulle curve TTT negli acciai inossidabili duplex

1.7.1 Proprietà meccaniche e settori di applicazione

La microstruttura bifasica degli acciai duplex, come già detto, ne influenza molte proprietà fondamentali. Di seguito sono elencate le principali caratteristiche che contraddistinguono i DSS:

- i) Ottima resistenza alla corrosione localizzata (pitting);
- ii) Insensibilità quasi completa alla corrosione intercristallina;
- iii) Buona resistenza alla corrosione sotto tensione (stress corrosion);
- iv) Resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi (acqua di mare, acidi...)
- v) Elevata resistenza meccanica, in termini di limite di scostamento dalla proporzionalità, Rp0,2;
- vi) Buona tenacità fino a circa -50°C;
- vii) Basso coefficiente di dilatazione termica;
- viii) Costo competitivo con gli acciai austenitici;
- ix) Vantaggiosi aspetti economici nei riguardi del costo del ciclo di vita "LCC" (Life Cycle Cost);
- x) Biocompatibilità.

Queste proprietà hanno incrementato l'impiego degli acciai inossidabili bifasici per la realizzazione di numerosi componenti meccanici. Inoltre risultano avere anche una buona resistenza al fuoco.

Per tutti questi motivi, oltre a trovare largo impiego nei settori chimici, dove è richiesta una buona resistenza alla corrosione, diventa sempre più pronunciata la loro applicazione nel settore delle costruzioni e nel settore dei trasporti.

Riportiamo in tab. 1.3 alcune caratteristiche meccaniche per le principali tipologie di acciai inossidabili bifasici, misurate a 20°C.

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

Tab.1.3- Proprietà meccaniche dei principali acciai bifasici.

Nell'utilizzo dei DSS, bisogna tener conto del loro comportamento meccanico a caldo.

Essi, infatti, trovano impiego solitamente fino ai 300°C, per evitare le problematiche di resilienza dovute alla decomposizione spinodale. La resilienza va calando abbastanza omogeneamente fino ai 300°C, dopo di che si attesta su un valore costante, che varia a seconda del tipo di duplex: 310MPa per il SAF 2205, 400Mpa per il SAF 2507. La tensione di snervamento peggiora per temperature che superano i 600-700°C, ma in modo poco pronunciato. Ciò può essere dovuto all'alta percentuale di azoto in lega.

Capitolo 2

Procedura sperimentale

Il materiale analizzato è l'acciaio inossidabile duplex SAF2507 (Inoxtech) , di composizione riportata in tabella 3.1 è:

Materiale	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
2507	0.015	0.24	0.83	0.023	0.001	24.80	6.89	3.83	0.23	0.27

Tabella 3.1: composizione chimica del Super Duplex 2507 in percentuale ponderale (colata 830383)

Di seguito sono elencate alcune caratteristiche meccaniche e fisiche dichiarate dal fornitore:

1. Carico di snervamento a trazione 550 MPa
2. Resistenza a trazione 856 MPa
3. Allungamento 35%
4. Strizione 42%
5. Durezza Brinell 260 HB
6. Test di impatto Charpy EN 10045-1 235 Joule

Questo acciaio ci viene fornito sottoforma di barre a sezione rettangolare e sottoposto a laminazione a freddo con le seguenti riduzioni di spessore: 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sempre in confronto poi con il campione allo stato tal quale.

2.1 La laminazione

La laminazione è il processo di deformazione plastica mediante il quale il materiale è fatto passare tra due cilindri in rotazione (*rulli*), come si vede nella figura 2.1, lisci o sagomati,

esercitanti un azione di schiacciamento, ciò produce una riduzione della sezione trasversale accompagnata da un allungamento del pezzo.



Figura 2.1: Rulli del laminatoio per la deformazione plastica dei provini

I cilindri laminatori sono di norma attivati da motori a meno che non è presente una forza di trazione sul materiale in uscita dalla zona di laminazione. Quasi tutti gli oggetti con cui abbiamo a che fare sono stati ottenuti da metalli che nel loro ciclo di produzione hanno subito un processo di laminazione. Il principale vantaggio della laminazione risiede nella capacità di permettere la produzione di laminati in metallo di forma desiderata e di dimensioni relativamente grandi, con un'elevata velocità di produzione e in modo continuo. La laminazione può essere eseguita a caldo o a freddo. La laminazione a caldo sfrutta la gran plasticità dei materiali ad alta temperatura e consente grandi deformazioni con carichi contenuti sui cilindri di laminazione.

La laminazione a freddo consente una buona rifinitura superficiale, soprattutto perché non si verificano i fenomeni d'ossidazione, anche se le deformazioni in gioco sono limitate e se sui cilindri sono provocati carichi considerevoli.

La parte più importante di un impianto di laminazione è il treno di laminazione, che si compone di una o più gabbie di laminazione, degli organi di trasmissione e dell'equipaggiamento elettrico. Il laminatoio che è stato utilizzato è costituito da due soli cilindri. Può essere reversibile, quando il senso di rotazione dei cilindri può essere invertito ad ogni passaggio, oppure non reversibile. Il diametro nominale dei cilindri corrisponde al diametro medio ed è pari al doppio della distanza fra l'asse dei cilindri e la linea mediana della sezione laminata.

L'indicazione del diametro è della massima importanza perché caratterizza il laminatoio. La regolazione in altezza dei cilindri avviene per mezzo di viti di pressione che provocano un abbassamento del cilindro superiore, o anche uno spostamento nel senso desiderato d'entrambi i cilindri.

Per quanto riguarda gli organi di trasmissione dal motore ai cilindri di laminazione essi comprendono i seguenti elementi:

- i) Il volano: ha lo scopo di accumulare energia cinetica, che compensa le temporanee insufficienze del motore nelle punte di sforzo che si verificano frequentemente durante la laminazione, in modo da garantire ai cilindri una velocità di rotazione costante.
- ii) La gabbia a pignoni: ha la funzione di trasmettere il movimento del motore alle allunghe ed è composta da una serie d'ingranaggi a dentatura elicoidale, uno dei quali è collegato direttamente al motore.
- iii) Gli ingranaggi: sono in numero uguale alle allunghe.
- iv) Le allunghe: sono alberi d'acciaio che collegano gli ingranaggi a cilindri di laminazione o anche i cilindri fra loro, quando quelli di più gabbie si trovano sullo stesso asse.

Per quanto riguarda l'equipaggiamento elettrico, le apparecchiature principali comprendono:

- i) Motori di comando delle gabbie
- ii) Gruppi raddrizzatori della corrente
- iii) Trasformatori

I motori sono sempre del tipo a corrente continua perchè consentono il vantaggio di una più ampia regolazione del numero di giri, di una forte coppia allo spunto e di permettere l'inversione del movimento. I gruppi raddrizzatori si rendono necessari per fornire la corrente continua ai motori.



Figura 2.2: Particolare dell'equipaggiamento elettrico del laminatoio

2.1.2 Laminazione a freddo

Nel laminatoio a freddo il nastro è sottoposto all'azione simultanea di trazione e di compressione: i rulli di laminazione provocano uno schiacciamento ed un parziale stiramento ma soprattutto (fatto che non si verifica nella laminazione a caldo) mantengono il nastro in tiro cioè, mentre il nastro passa in una gabbia, è sottoposto al tiro della gabbia successiva e, quando passa nell'ultima gabbia, al tiro della bobina di riavvolgimento.

Nel nastro laminato i grani cristallini sono fortemente deformati ed allungati ed il materiale è incrudito, in quanto nella lavorazione a freddo si ha un aumento di resistenza meccanica e una diminuzione di duttilità. L'effetto della deformazione plastica è connesso alla stabilità dell'austenite ed alla formazione di martensite (TRIP). Due tipi di martensite si possono formare: martensite-ε paramagnetica con struttura esagonale compatta e martensite-α' ferromagnetica con struttura cubica corpo centrato. L'entità della trasformazione dipende dall'energia del difetto d'impilamento, temperatura, tasso di deformazione e dalla composizione chimica dell'acciaio.

2.1.3 Forze e relazioni geometriche nella laminazione

I cilindri laminatori possono configurarsi come due piastre ricurve che deformano il materiale per compressione facendolo fluire verso destra, nella zona d'uscita del laminatoio, e verso sinistra, all'ingresso. Un lingotto metallico nel passare attraverso la zona di deformazione tra i due cilindri riduce il suo spessore da h_o a h_f con un rapporto di riduzione pari a:

$$\frac{\Delta h}{h_o} = \frac{h_o - h_f}{h_o}$$

In prima approssimazione si può assumere che la larghezza della lastra non varia, così che alla compressione del metallo corrisponde il solo allungamento nella direzione di laminazione. Per la costanza della portata di materiale in ogni sezione della zona di compressione si ha:

$$bh_o v_o = bh v = bh_f v_f$$

Dove b è la larghezza della lastra e v la velocità del materiale nella sezione che si considera figura 2.3.

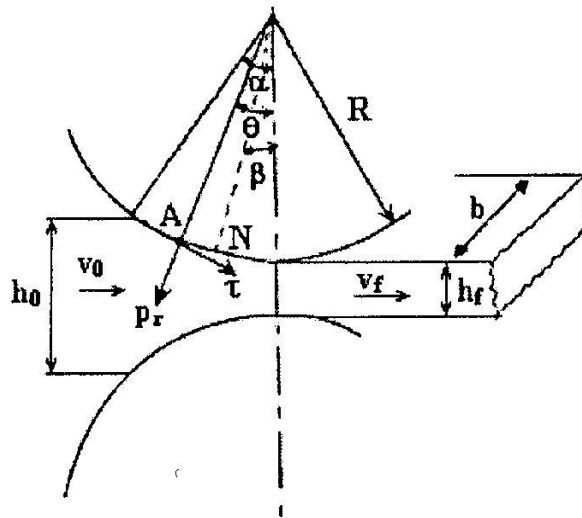


Figura 2.3: Laminazione della lamiera

Dalla precedente relazione deriva che affinché un elemento verticale della lamiera rimanga non distorto, la velocità v_f all'uscita deve essere maggiore della velocità v_0 all'ingresso dei cilindri laminatori essendo $h_f < h_0$. La velocità del materiale, quindi, deve aumentare dall'ingresso all'uscita, per cui, essendo la velocità periferica del cilindro costante, ci dovrà essere uno scorrimento relativo tra materiale e cilindri. Solo in un punto N dell'arco di contatto la velocità del materiale sarà uguale a quella del cilindro (punto neutro o di non scorrimento relativo). In un qualsiasi punto dell'arco di contatto le forze agenti sono essenzialmente due: una radiale P_r ed una tangenziale di attrito. Tra l'ingresso e il punto neutro, essendo la velocità del laminato minore della velocità periferica del cilindro, si ha che le forze di attrito tendono a trascinare il pezzo nella direzione di laminazione mentre tra il punto neutro e l'uscita le forze di attrito tendono ad opporsi al moto del materiale essendo la velocità di questo superiore a quella dei cilindri. La componente verticale di P_r è la forza di laminazione P chiamata anche forza separante perché è la forza esercitata dal materiale per allontanare i cilindri. La pressione di laminazione p si ottiene dividendo la forza di laminazione P per l'area di contatto:

$$p = \frac{P}{A} = \frac{P}{bL_p}$$

Ove la lunghezza dell'arco di contatto sarà data da:

$$L_p = \sqrt{\left[R \left(\frac{h_o - h_f}{4} \right) \right]} \times \sqrt{R \left(\frac{h_o - h_f}{4} \right)}$$

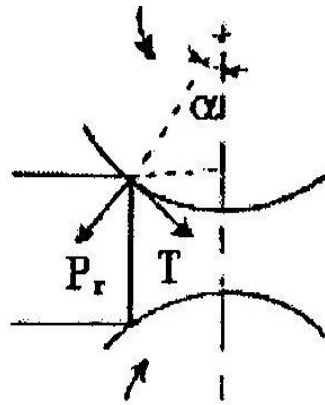
La distribuzione della pressione lungo l'arco di contatto è quella di figura 2.4.



Figura 2.4: Distribuzione della pressione lungo l'arco di contatto

La pressione raggiunge un massimo in corrispondenza dell'asse neutro e poi decresce. Il fatto che il massimo della pressione non sia un picco mostra che il punto neutro non è localizzato, ma il non scorrimento interessa un arco di cilindro. L'area sottesa dalla curva è proporzionale alla forza di laminazione che, ai fini dei calcoli, si considera agente nel centro di gravità delle distribuzioni delle pressioni di laminazione.

Quindi la forma di questa curva è molto importante perchè il punto di applicazione della risultante rispetto alla linea tra i centri dei cilindri determina il momento motore e la potenza di laminazione. L'area tratteggiata nella figura 2.2, rappresenta la forza per vincere le forze di attrito tra cilindro e pezzo e l'area nella parte inferiore rappresenta la forza per deformare il metallo in compressione omogenea piana. L'angolo α (figura 2.5), formato dalla congiungente dei centri dei cilindri con l'estremità all'ingresso della zona di deformazione, è l'angolo di contatto (o di afferraggio). I cilindri trascinano nella gola il materiale da laminare, quando le componenti lungo la direzione di laminazione delle forze di attrito superano le componenti nella stessa direzione ma con senso opposto della forza radiale P_r , cioè quando



$$P_r = p_r A_c$$

$$T = \tau A_c$$

Figura 2.5: Le forze che la lamiera è soggetta durante la laminazione

In altre parole quando: $\tau/P_r \geq \operatorname{tg} \alpha$. Supponiamo inoltre l'attrito definito dal coefficiente di Coulomb $\mu = \tau/P_r$, il pezzo potrà essere afferrato dai cilindri stessi allorché:

$$\mu \geq \operatorname{tg} \alpha$$

Cioè quando il coefficiente d'attrito supera la tangente dell'angolo di contatto. Se $\mu = 0$ la laminazione non può aver luogo. Per aumentare il valore di μ si effettuano sui cilindri delle scanalature nella direzione di laminazione specialmente, quando si desiderano forti riduzioni di spessore in breve tempo.

Essendo per l'acciaio $\mu = 0,45$ dovrà essere $\operatorname{tg} \alpha \leq 0,45$ in altre parole $\alpha = 24^\circ$: si assume $\alpha = 21^\circ$ in quanto valori inferiori di α renderebbero la laminazione antieconomica, poiché la riduzione di spessore del massello sarebbe minima. Nelle stesse condizioni d'attrito, cilindri di raggio maggiore permettono l'afferraggio spontaneo di lastre con spessori maggiori, in quanto pur essendo lo stesso angolo di afferraggio α , l'arco di contatto sarà maggiore vedi figura 2.6.

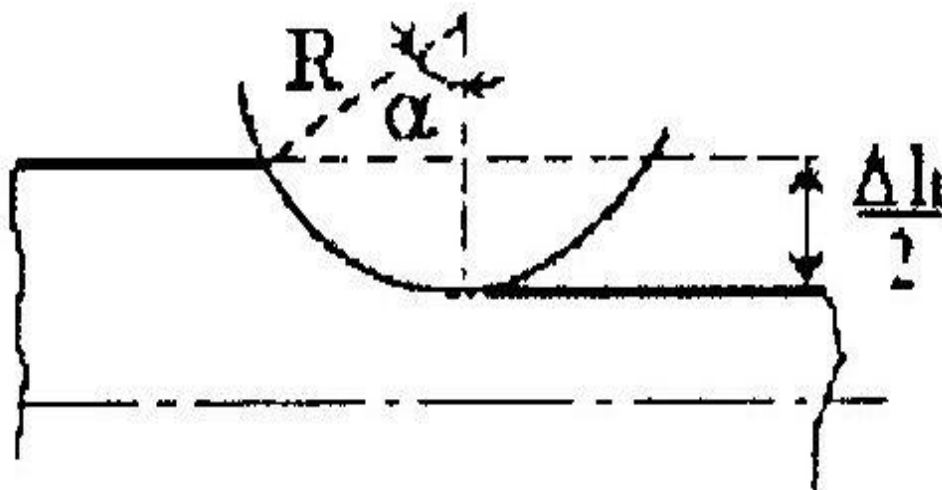


Figura 2.6: Afferraggio spontaneo della lastra con spessore maggiore

$$\frac{\Delta h}{2} = R(1 - \cos \alpha)$$

L'allungamento del materiale durante la laminazione è definito dal coefficiente di stiramento s :

$$s = L_f - L_o$$

In generale nei vari stadi della laminazione s non è costante. E' elevato nei primi passaggi e si riduce nei successivi. Nella finitura si ha $s=1$ e cioè $L=costante$.

La velocità di laminazione si esprime in m/s e dipende dal tipo di laminatoio e dalle condizioni di laminazione: in particolare, nella laminazione continua, la velocità di laminazione dipende dalla riduzione di spessore. Fissata la velocità di laminazione v , restano fissate le velocità angolari n (giri/minuto) dei cilindri di diametro D :

$$N = \frac{6000v}{\pi D}$$

Dove v è in m/s e $D=2R$ in mm.

Le elevate forze di compressione nel processo di laminazione producono due tipi prevalenti di distorsione elastica:

- 1) I cilindri tendono a curvarsi longitudinalmente per effetto del pezzo che tende a separarli. Essendo i cilindri vincolati all'estremità, è prodotto uno spessore non uniforme del laminato.

2) I cilindri a contatto con il materiale si appiattiscono. Il raggio di curvatura quindi aumenta da R a R' che è valutabile tramite la formula di Hitchcock:

$$R' = R \left[\frac{1 + cP}{b \left(\frac{b}{2} - h_f \right)} \right]$$

Ove $c=16[(1-\nu)/\pi P]$ e P è la forza di laminazione basata sul cilindro deformato. Poiché però P dipende da R' , per una più esatta soluzione dell'equazione precedente, si ricorre ad un procedimento iterativo.

Nella laminazione i parametri principali sono:

- i) Diametro dei cilindri
- ii) La resistenza allo scorrimento del materiale che è funzione della temperatura, della velocità di deformazione e dei fattori metallurgici.
- iii) Attrito tra cilindro e pezzo
- iv) La presenza eventuale di una forza di trazione all'ingresso o all'uscita e la sua entità.

Nella laminazione le ipotesi di base sono: deformazione piana e uniforme, tensioni lungo gli assi principali ed utensile indeformabile.

Il materiale è stato sottoposto a trattamento termico a temperature ritenute critiche per la precipitazione di fasi secondarie χ e σ per campioni deformati a freddo e campioni tal quali.

L'operazione di trattamento isotermico viene svolta in un forno a muffola a temperature di 800°C, 850°C e 900°C. Il trattamento termico a 800°C è stato condotto per 10 minuti e ha coinvolto il campione tal quale e i campioni deformati a 10%, 25% e 35%, mentre il trattamento a 850°C ha interessato due tempi di permanenza: un tempo di permanenza di 10 minuti per il campione tal quale ed i campioni deformati a 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85%; ed un secondo tempo di permanenza di 30 minuti per i campioni deformati a 55%, 65% e 85%. Infine il trattamento termico a 900°C ha sempre interessato due tempi di permanenza: un tempo di 10 minuti per il campione tal quale e per i campioni deformati a 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85%, e il secondo tempo di 30 minuti per il campione tal quale e per i campioni deformati a 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% come riassunto nella tabella sottostante.

Temperatura (°C)	tempo di permanenza(minuti)	
	10	30
800	TQ,10%,25%,35%	
850	TQ,10%,25%,35%,55%,65%,85%	TQ ,55%,65%,85%
900	TQ,10%,25%,35%,55%,65%,85%	TQ,10%,25%,35%,55%,65%,85%

Tabella 2.1: Riassunto dello svolgimento del trattamento isoteramico

2.2 Preparazione metallografia dei campioni

Tramite troncatrice meccanica, abbiamo ricavato un provino per ogni campione laminato per un totale di ventotto. Per favorire la manipolazione dei provini si è provveduto all'inglobamento in resina termoindurente alla temperatura di 160°. In seguito si sono preparati i provini lucidandoli con carte abrasive in SiC a granulometria decrescente (60,180,220,320,500,800,1200) e alla fine abbiamo utilizzato dei panni con paste diamantate (6 μ e 1 μ); come illustrato in figura 2.7



Figura 2.7: Provino metallico inglobato nella resina termoindurente

2.3 Analisi ottica

Il microscopio ottico è stato utilizzato per l'osservazione micrografica dei campioni. Di fondamentale importanza è stata la ricerca di un'eventuale presenza di composti di precipitazione sul bordo dei grani. Inoltre sono state cercate cricche, porosità e lesioni soprattutto nei campioni che avevano subito una laminazione più spinta, e si è assistito alla modifica dimensionale e direzionale dei grani di ferrite ed austenite.

L'osservazione micrografica viene effettuata illuminando i provini per riflessione. I limiti sono:

- i) Uno scarso potere risolutivo, inferiore a 0,2 micron.
- ii) Impossibilità di mettere a fuoco dettagli posti su piani differenti (profondità di campo).

2.3.1 L'attacco chimico

Dopo la lucidatura, la superficie piana di un provino, osservato al microscopio, si presenta speculare e senza apprezzabili contrasti. Per questo motivo si procede ad un attacco chimico appropriato. Scopo dell'attacco chimico è quello di evidenziare la struttura, ossia di permettere, attraverso un'azione selettiva, la differenziazione dei vari componenti cristallini della lega sia per la diversa intensità di corrosione degli stessi che per la diversa colorazione dei prodotti delle reazioni. Ponendo a contatto della superficie lucidata il reattivo chimico, la velocità di reazione (*dissoluzione*) e il prodotto della stessa dipendono dalla natura dei componenti, i quali, a parità di tempo, verranno attaccati più o meno. Si vengono così a creare, rispetto alla superficie originariamente piana, differenze di livello e di colorazione oltre che di orientamento delle microsuperfici. La superficie non è più completamente speculare. Solo alcuni cristalli (passivi rispetto al reagente di attacco) riflettono i raggi provenienti dalla sorgente luminosa nella stessa direzione in cui li rifletteva la superficie non attaccata. Gli altri cristalli invece li rifletteranno in varie direzioni con diversa dispersione e diverso assorbimento e quindi si osserveranno al microscopio zone caratterizzate da diversa luminosità e colorazione.

Il reagente chimico scelto per l'acciaio duplex 2507 è il Beraha (di composizione riportata in *tabella 2.2*).

	Reagente	Composizione chimica	Commento
Metodo chimico	<i>Beraha</i>	<i>100ml acqua deionizzata</i> <i>20ml di HCl concentrato</i> <i>1 g di metabisofito di K</i>	<i>Ferrite in contrasto nero</i> <i>Austenite e fasi σ e χ in</i> <i>contrato bianco</i>

Tabella 2.2: caratteristiche dell'attacco chimico di un acciaio duplex 2507

Il reagente Beraha attacca selettivamente la ferrite, che risulterà quindi di colore più scuro, mentre l'austenite apparirà bianca. I reattivi chimici tendono ad esaurirsi perdendo la loro efficacia con l'uso e, anche se non utilizzati, con il tempo.

2.3.2 L'analisi d'immagine

Le immagini sia ottiche che elettroniche devono essere ovviamente interpretate per poter fornire una diagnosi. Quando si ottiene al microscopio l'immagine ingrandita della struttura di una lega metallica si deve valutare diversi parametri morfometrici di questa struttura: per esempio la percentuale di presenza delle varie fasi costituenti il materiale, oppure la distribuzione dimensionale delle fasi secondarie. Analizzare un'immagine significa sostanzialmente abilitare il computer a descrivere quell'immagine matematicamente per mezzo di parametri quantitativi oggettivi.

Un processo di analisi d'immagine è costituito dai seguenti stadi:

- i) Acquisizione dell'immagine
- ii) Conversione dell'immagine in scala di grigi
- iii) Elaborazione dell'immagine
- iv) Binarizzazione e segmentazione
- v) Misura dei pixel discriminati
- vi) Analisi dei risultati

La tecnica si basa sulla ripresa per mezzo di una telecamera dell'oggetto da analizzare; tale immagine viene successivamente digitalizzata e convertita in scala di grigi, ovvero viene costruita una matrice di punti-immagine aventi ciascuno un assegnato valore di grigio. I moderni strumenti software offrono la possibilità di migliorare la qualità dell'immagine digitalizzata. Vengono opportunamente modificati il livello contrasto, la luminosità, il bilanciamento dell'immagine in

modo da rendere più netta possibile la differenza tra le fasi presenti nell'immagine. Misure su più sezioni orientate diversamente permettono di ottenere un valore medio rappresentativo dell'intera struttura. Anche alla reazione del reagente con le fasi microstrutturali può originare prodotti di corrosione che inficiano l'analisi qualitativa soprattutto per precipitati di piccola dimensione. Per questo motivo si è eseguito la quantificazione di fasi precipitate su micrografie SEM, mentre la microscopia ottica è stata impiegata per l'analisi della microstruttura del materiale. L'attacco chimico ha fornito migliore micrografie in virtù di un migliore contrasto tra fase austenitica e ferritica e per questo ha reso l'analisi di micrografie ottiche idonea alla caratterizzazione del materiale allo stato di fornitura tal quale per l'analisi quantitativa della fasi microstrutturali Tale quantificazione ha riguardato la fase austenitica rilevata per la sezione trasversale e longitudinale con 5 immagini della superficie del campione per ogni sezione (trasversale e longitudinale) e per ogni livello di deformazione (tal quale, 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85%) all'ingrandimento di 100x e 500x. Sulle micrografie ottenute a 100x è stata quindi eseguita l'analisi d'immagine per determinare quantitativamente le frazioni volumetriche delle diverse fasi. Un problema riscontrato durante l'analisi d'immagine è stato quello dell'illuminazione non uniforme dei campioni, i quali risultavano più luminosi nella parte centrale. Il livello di grigio ottimale per discriminare le fasi in un punto poteva essere differente da quello necessario in un altro. L'operazione di impostazione delle soglie nella binarizzazione è influenzata da una certa variabilità dei risultati ottenuti. È fondamentale considerare la soggettività dell'operatore nella metodologia di acquisizione dell'immagine e nell'elaborazione quantitativa. L'ingrandimento al quale effettuare l'analisi è anch'esso un parametro critico. L'accuratezza nella discriminazione dei pixel appartenenti a diverse fasi, specialmente in prossimità dei bordi grano, aumenta con l'aumentare dell'ingrandimento. Tuttavia al decrescere della dimensione del campo visualizzato aumenta la dispersione delle misure a causa dell'inevitabile disomogeneità della microstruttura. La scelta dell'ingrandimento è quindi un compromesso tra risoluzione e variabilità. In fase di analisi dei risultati non si può fare a meno di considerare l'errore di misura. Se si vuole dare un'espressione analitica alle bande di errore nei risultati delle misure effettuate, si possono valutare mediante deviazione standard, indicata con s e definita dalla relazione:

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

Con:

- n = numero di misure effettuate;
- x_i = i -esimo valore dell'analisi;
- \bar{x} = media dei valori ottenuti, definita come:

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

2.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il SEM (Scanning Electron Microscope) sfrutta gli elettroni prodotti dall'interazione del campione in analisi con un fascio primario prodotto da una sorgente per effetto termoionico per generare delle immagini ingrandite della superficie del materiale.

L'interazione tra il fascio primario e il campione genera molti tipi di segnali, distinguibili per energia e profondità alla quale si generano.

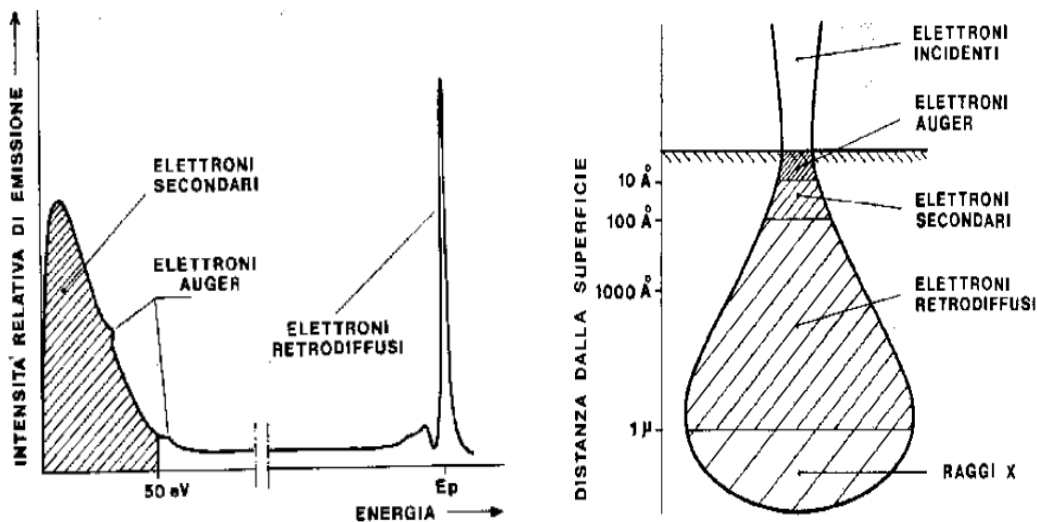


Figura 2.8-L'interazione tra il fascio primario e il campione dove si generano diversi tipi di elettroni.

Oltre ai diversi tipi di elettroni l'interazione tra il fascio primario e il campione genera una conducibilità indotta di quest'ultimo, oltre che fotoni e raggi x. Tutte queste radiazioni possono essere utilizzate per produrre un'immagine della superficie del campione. Tali immagini avranno

caratteristiche diverse in relazione a risoluzione, contrasto e profondità di campo.

Le principali modalità utilizzate nell'osservazione al SEM sono: con elettroni retrodiffusi o con elettroni secondari.

Gli elettroni secondari vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio esegue un movimento di scansione: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 5 nm. L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10⁻⁵ Torr) e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione dei secondari. Questo tipo di elettroni fornisce un'immagine che permette di avere una maggiore percezione della profondità, come se fosse in rilievo. Il SEM in modalità di analisi con elettroni retrodiffusi permette di analizzare il campione allo stato lucidato, senza la necessità di attacco chimico, poiché il contrasto di immagine deriva dalla diversa composizione chimica delle fasi. In aggiunta l'attacco chimico pur garantendo un contrasto d'immagine talvolta indispensabile per analisi al microscopio ottico può comportare difficoltà di distinzioni delle fasi, specie di precipitati di piccola dimensione soprattutto per la microscopia ottica. Ciò lo si deve alla reazione chimica del reagente con le fasi microstrutturali che può originare prodotti di corrosione che inficiano l'analisi qualitativa soprattutto per precipitati di piccola dimensione. L'evoluzione delle fasi secondarie χ e σ è stata valutata in maniera preliminare col microscopio ottico, mentre la quantificazione è stata fatta con il SEM su campioni non attaccati. Un altro vantaggio della microscopia elettronica è l'analisi chimica delle fasi microstrutturali. Questo fa del SEM uno strumento molto attendibile.

2.4.2 L'analisi d' immagine

L'analisi di immagine per la determinazione delle frazioni volumetriche di fasi secondarie χ e σ coinvolge l'acquisizione di micrografie SEM per i suddetti campioni. Questa analisi è un'operazione delicata nelle sue diverse fasi ed è affetta da fattore soggettivo. Le fasi dell'analisi di immagine, dopo acquisizione al SEM, implicano l'elaborazione dell'immagine in termini di contrasto, illuminazione e bilanciamento in modo da rendere la differenza tra le due fasi

microstrutturali più marcata possibile. Segue la fase di segmentazione che implica la scelta del livello di grigio della fase microstrutturale da quantificare; ciò è possibile per merito della binarizzazione della scala dei grigi per i pixel della immagine. Infine i pixel relativi alla fase selezionata vengono conteggiati e il software fornisce il loro valore assoluto e relativo; questo ultimo come rapporto tra l'area della superficie selezionata e quella della superficie della immagine. La fase dell'elaborazione dell'immagine assieme alla segmentazione sono le più delicate e vincolate alla soggettività dell'operatore. La frazione volumetrica di fasi χ e σ è soggetta ad errore specie per i precipitati di più piccola dimensione. L'analisi di immagine è stata eseguita su tre micrografie SEM a 2000x per ogni campione. Inoltre la quantificazione della fasi precipitate non prevede la loro discriminazione per i campioni nei quali sono presenti le fasi χ e σ . Questa scelta è dedotta dal limitare del margine di errore delle misure effettuate che sarebbero rilevanti soprattutto per precipitati di ridotte dimensioni. L'analisi ha coinvolto tutti i campioni.

2.4.3 Analisi SEM-EDS

L'analisi SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrometry) fornisce l'analisi chimica puntuale delle diverse fasi presenti.

Il fascio di elettroni che arriva alla superficie del campione induce l'emissione di raggi X, ad energia variabile in funzione del numero atomico degli elementi interessati. Lo spettro ottenuto viene visualizzato ed elaborato attraverso un apposito software che permette di individuare i picchi degli elementi contenuti in uno specifico punto all'interno di una fase, a patto che non sia troppo piccola. Dal momento che lo spot di elettroni utilizzato ha un diametro medio di $1\mu\text{m}$, particelle di dimensioni troppo ridotte causerebbero un'emissione di raggi X anche da parte del materiale circostante, discostando la composizione misurata da quella effettiva.

Basandosi sulle composizioni date in letteratura, le fasi presenti vengono identificate con sicurezza.

2.5 Prove di microdurezza Vickers

Sul campione trasversale sono state eseguite delle misure di microdurezza Vickers, in particolare 5 per ogni trattamento.

Tali misure sono state effettuate con un microdurimetro DURIMET.

La prova consiste nel misurare la diagonale dell'impronta lasciata sul campione da un penetratore in diamante a forma di piramide a base quadrata.

Si misura la diagonale d in mm di quest'impronta lasciata dal penetratore.

Conoscendo il valore del carico applicato (Kg), si ricava il valore della durezza Vickers dalla seguente relazione:

$$HV = 1.854 \frac{P}{D} \left[\frac{Kg}{mm^2} \right]$$

Il carico utilizzato nelle prove è di 200 g, applicato per un tempo di 30 sec.

Capitolo 3

Analisi dei risultati

3.1 Microscopio ottico analisi d'immagine

3.1.1 Microstruttura e composizione del metallo non trattato

Il materiale è fornito sottoforma di barre ottenute mediante estrusione e di conseguenza la microstruttura presenta grani austenitici e ferritici allungati lungo la direzione di lavorazione realizzando la tipica microstruttura a bande. Le sottostanti micrografie ottiche relative al materiale allo stato di fornitura, campione tal quale, riportano la sezione trasversale e longitudinale rispetto la direzione di estrusione (Figura 3.1-3.2).

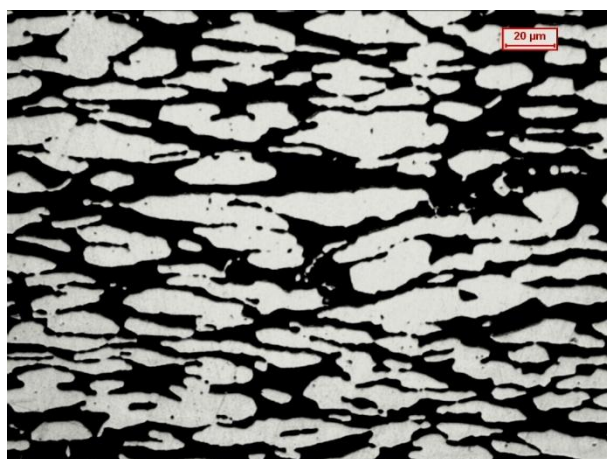


Figura 3.1 Micrografia ottica a 500x del materiale allo stato di fornitura dopo attacco Beraha: sezione longitudinale.



Figura 3.2 Micrografia ottica a 500x del materiale allo stato di fornitura dopo attacco Beraha: sezione trasversale.

L'analisi quantitativa ha interessato la fase austenitica, i cui valori in termini di frazione volumetrica e deviazione standard per la sezione trasversale e longitudinale sono riportati nella sottostante tabella 3.1.

	Fraz. Volumetrica Austenite [%]	Dev.St.
Sezione trasversale	51,8	1,43
Sezione longitudinale	49,8	0,95

Tabella 3.1 - Percentuali della fase austenitica nello SAF2507 "tal quale".

L'analisi d'immagine della Figura 3.1-3.2 ha dato i risultati riportati in Tabella 3.1. Le frazioni volumetriche di austenite rientrano nelle forcelle che la normativa fissa per gli acciai bifasici. Gli acciai duplex hanno una percentuale pressoché equivalente di ferrite ed austenite.

3.1.2 Campioni laminati a freddo e trattati termicamente

Il materiale allo stato di fornitura è stato deformato a freddo mediante laminatoio manuale presso il dipartimento di ingegneria meccanica e gestionale. Le riduzioni di spessore della barra sono state modeste sino a deformazione ingegneristica del 10% e 25% e hanno richiesto poche passate. Invece, nel caso di riduzioni di spessore del 35%, 55%, 65% e 85% le deformazioni plastiche sono state considerevoli e hanno richiesto diverse passate per ottenere lo spessore desiderato e non indurre ingenti stress meccanici nel materiale.

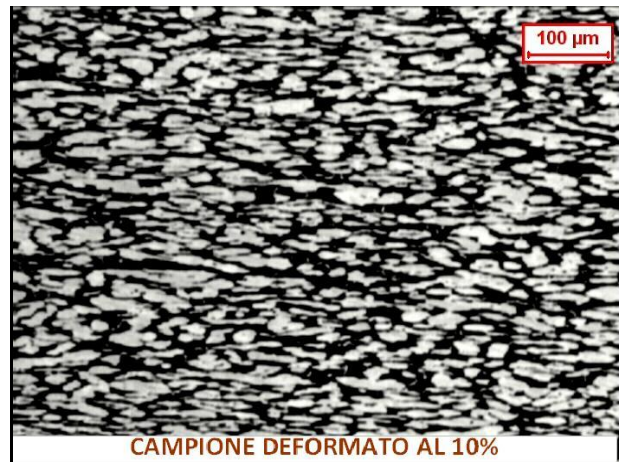
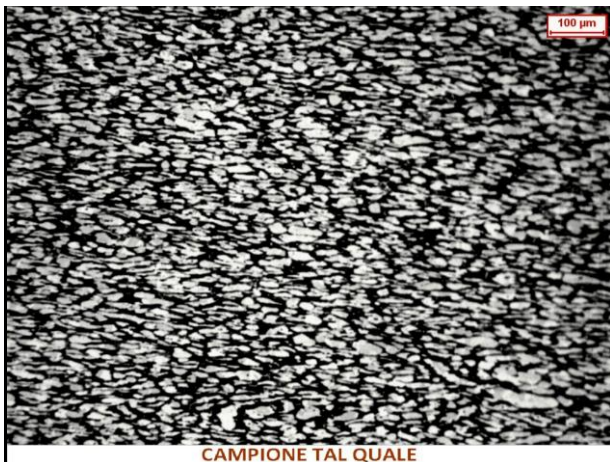
I campioni laminati sono stati poi sottoposti a trattamento isothermico assieme al campione tal quale in modo da osservare l'influenza della deformazione a freddo sulla precipitazione di fasi secondarie. Le temperature e i tempi di trattamento sono stati scelti in conformità a lavori precedenti e risultano essere critici per la comparsa di fasi precipitate.

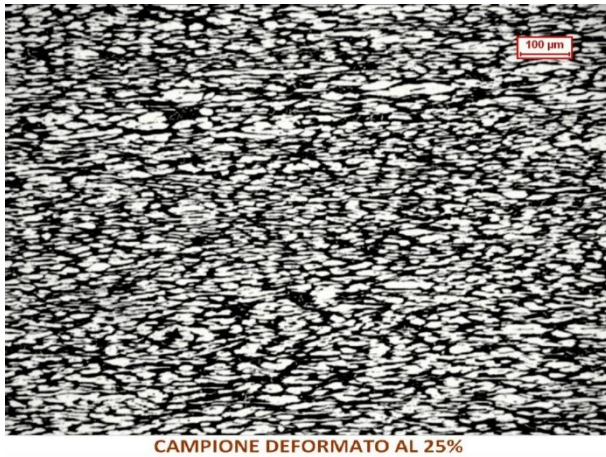
Per poter condurre tale test è stato necessario un attacco chimico sul campione lucidato con il reagente Beraha che permetta di evidenziare la fase ferritica producendo un contrasto utile tra le fasi in cui l'austenite appare chiara mentre la ferrite presenta un colore scuro.

3.1.3 Campioni deformati e trattati termicamente a 800°C

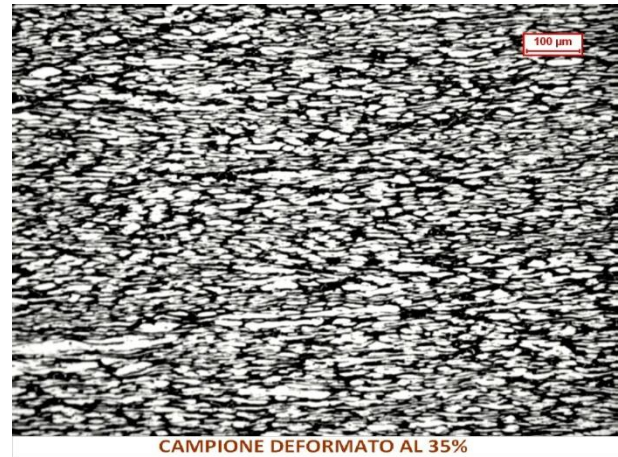
Le seguenti micrografie a 100x rappresentano la microstruttura del materiale sottoposto ai diversi gradi di riduzione. I campioni successivamente vengono trattati termicamente alla temperatura di 800°C per un tempo pari a 10 minuti.

Proprio per tale trattamento termico si sono scelti i deformati al 10%, 25%, 35% in confronto con il materiale allo stato tal quale.





CAMPIONE DEFORMATO AL 25%



CAMPIONE DEFORMATO AL 35%

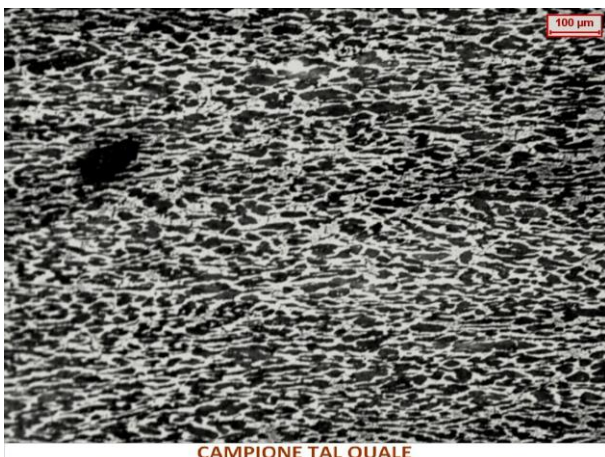
Figura 3.3 Micrografie ottiche a 100x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 10%, 25% e 35% in confronto con il campione tal quale, TQ e successivamente trattato termicamente a 800°C per 10minuti.

Le micrografie di figura 3.3 riproducono la sezione longitudinale, poiché in questo caso la microstruttura a bande risulta più evidente e rappresentativa rispetto a quella trasversale. Infatti, si può asserire che le bande austenitiche (*in contrasto bianco*) e ferritiche (*in contrasto scuro*) si assottigliano col grado di riduzione; tale fenomeno interessa maggiormente le bande ferritiche. La maggiore riduzione della ferrite può essere giustificato dal maggior incrudimento dell'austenite causato dall'azoto che essendo un elemento gammageno solubilizza prevalentemente in questa fase e comporterebbe un suo rafforzamento.

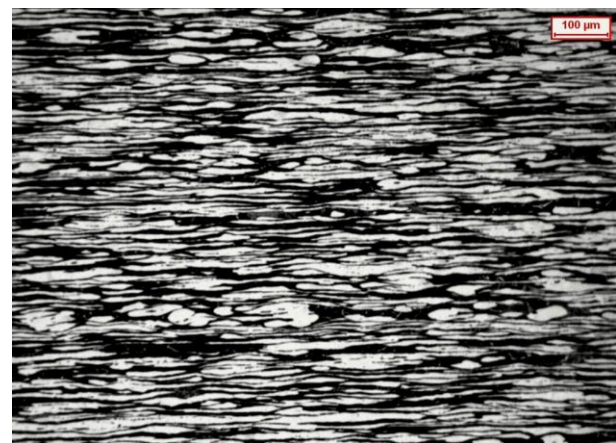
3.1.4 Campioni deformati e trattati termicamente a 850°C

In questo paragrafo sono riportate i campioni deformati e trattati termicamente a 850°C per 10 minuti in modo da apportare ulteriori informazioni all'analisi quantitativa degli stessi campioni.

Le riduzioni di spessore della barra per questo intervallo di tempo e di temperatura sono state di deformazione del 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sempre in confronto con il tal quale.



CAMPIONE TAL QUALE



CAMPIONE DEFORMATO AL 10%

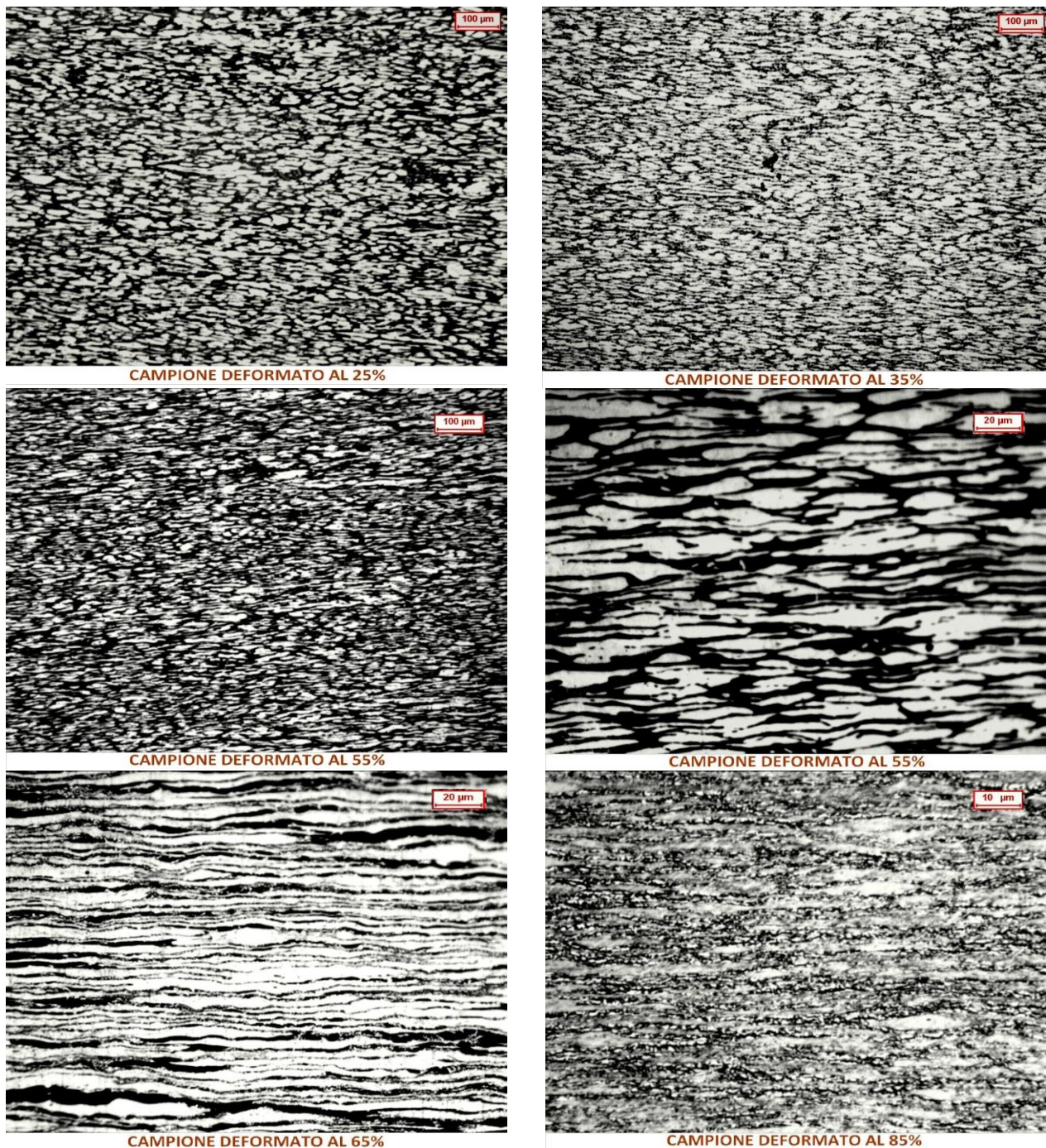


Figura 3.4 Micrografie ottiche a 100x,500x e 1000x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 10%, 25% ,35%,55%,65% e 85% in confronto con il campione tal quale, TQ e successivamente trattato termicamente a 850°C per 10minuti.

Il campione corrispondente alla deformazione dell'85%, presenta bande ferritiche maggiormente frammentate che interrompono con dei ponti trasversali la banda austenitica. Inoltre l'austenite del campione deformato all'85% risulta più attaccata che non la stessa dei campioni meno deformati ciò viene evidenziato con la micrografia ottica a 1000x.

Sempre a 850°C sono stati trattati termicamente campioni deformati a 55%, 65% e 85% in confronto con il tal quale per un tempo pari a 30minuti.

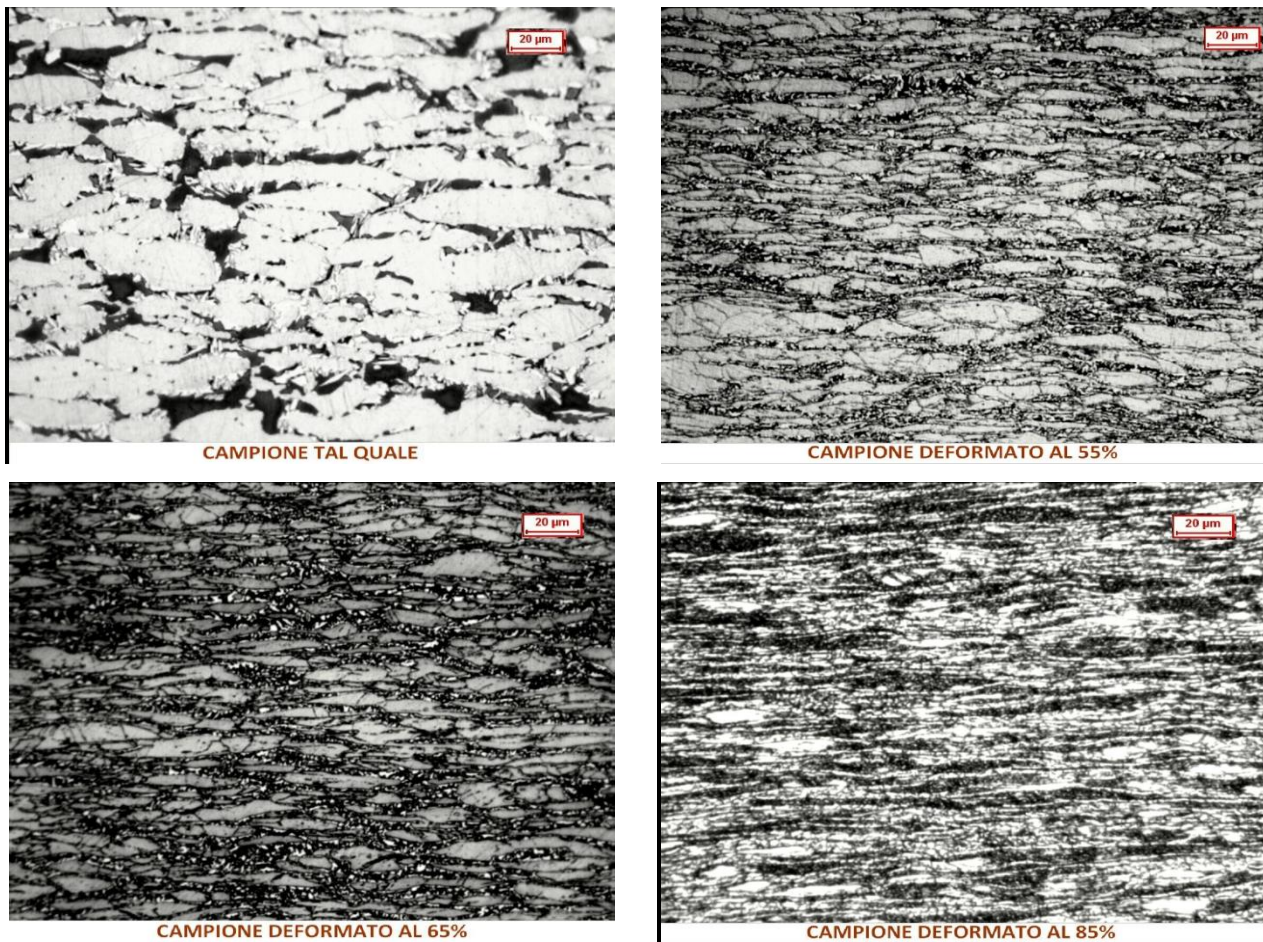


Figura 3.5 Micrografie ottiche a 500x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 55%, 65% e 85% in confronto con il campione tal quale, TQ e successivamente trattato termicamente a 850°C per 30minuti.

La frammentazione della ferrite risulta evidente in figura 3.5 si riportano i campioni deformati a 55, 65 e 85% a 500x in confronto con il campione tal quale sempre a 500x. La frammentazione delle bande ferritiche come pure l'interconnessione delle stesse risultino più numerose e diffuse col grado di deformazione passando da riduzioni del 55% all'85%.

3.1.5 Campioni deformati e trattati termicamente a 900°C

Si sono riportate le micrografie dei campioni deformati e trattati termicamente a 900°C per 10 minuti in modo da apportare ulteriori informazioni all'analisi quantitativa degli stessi campioni.

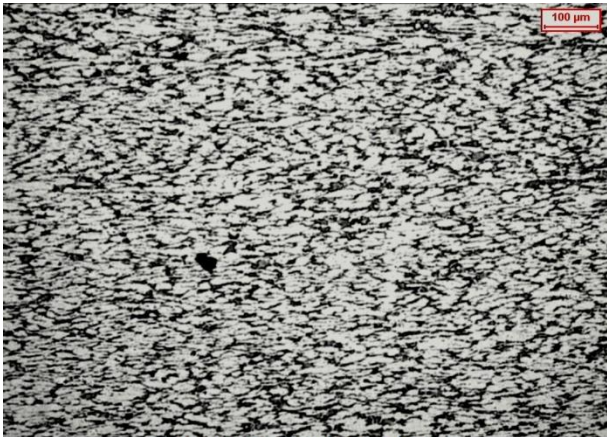
Le riduzioni di spessore della barra per questo intervallo di tempo e di temperatura sono state di deformazione del 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% in confronto con il tal quale.



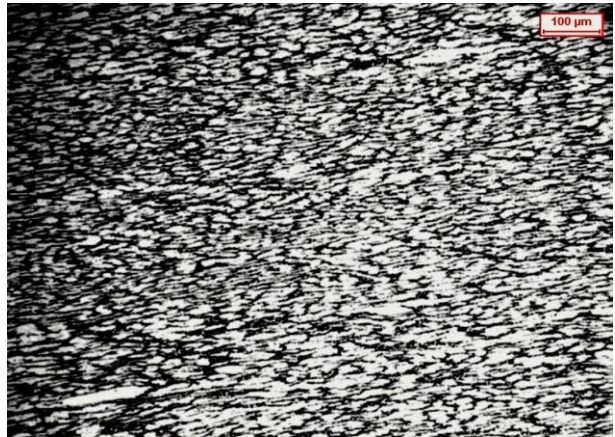
CAMPIONE TAL QUALE



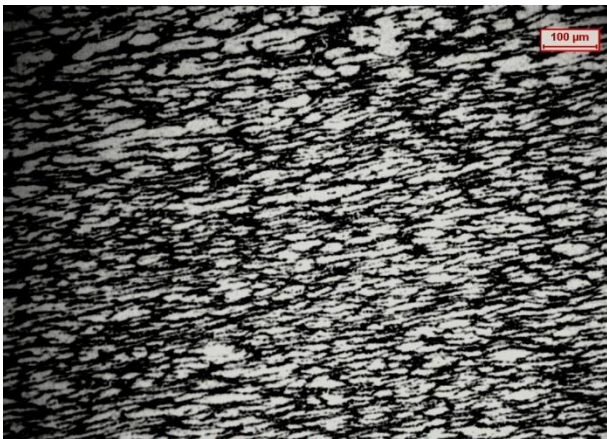
CAMPIONE DEFORMATO AL 10%



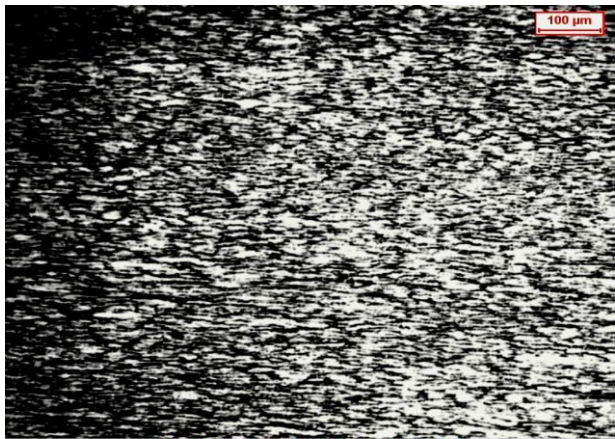
CAMPIONE DEFORMATO AL 25%



CAMPIONE DEFORMATO AL 35%



CAMPIONE DEFORMATO AL 55%

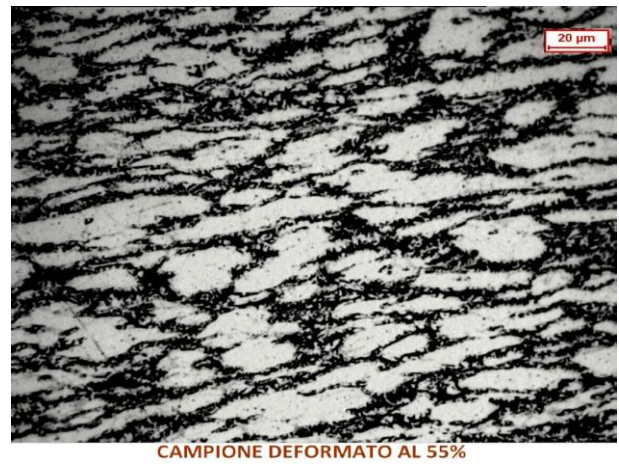
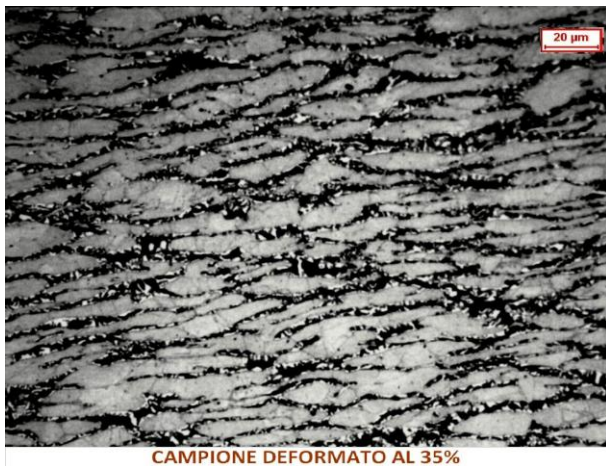


CAMPIONE DEFORMATO AL 65%



Figura 3.6 Micrografie ottiche a 100x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% in confronto con il campione tal quale, TQ e successivamente trattato termicamente a 900°C per 10minuti.

Anche in queste micrografie si evidenzia la frammentazione delle bande ferritiche come pure l'interconnessione delle stesse e sono sempre più numerose e diffuse col grado di deformazione passando a riduzioni sostanziali come il 55%, 65% e 85%. Infatti si sono evidenziate sotto le micrografie di figura 3.7 ad ingrandimenti maggiori a 500x per i campioni deformati a 35%, 55% e 65% mentre si ha posto l'ingrandimento a 1000x per il deformato a 85% per evincere meglio la frammentazione delle bande ferritiche.



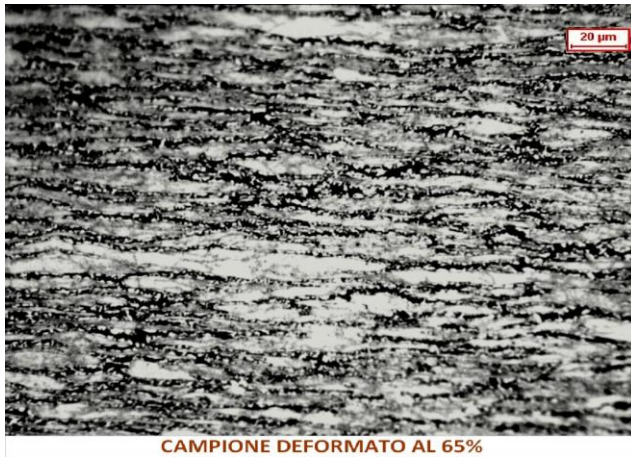
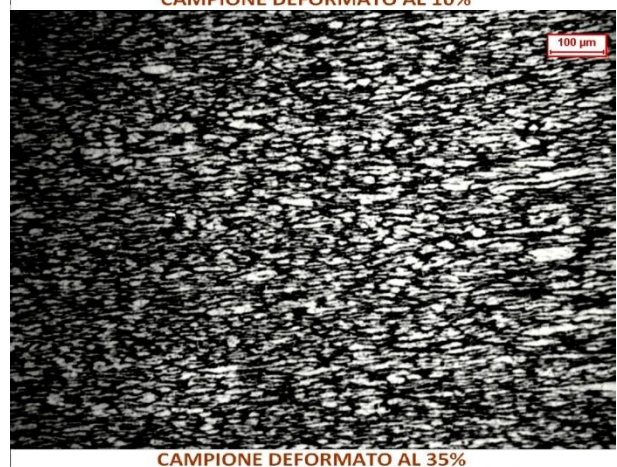
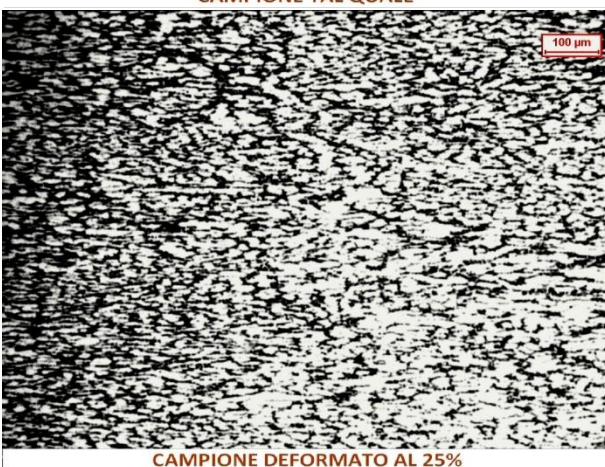
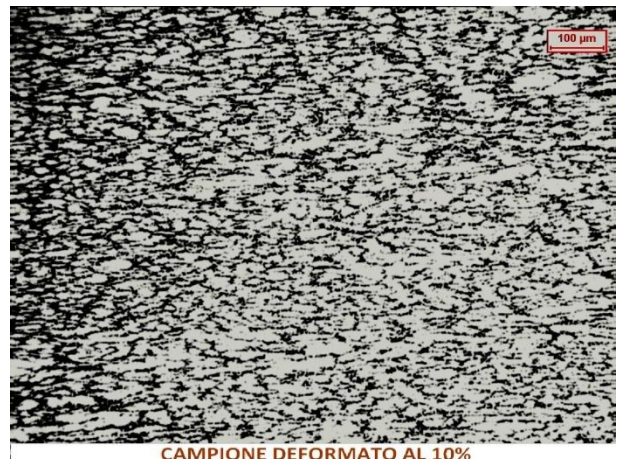
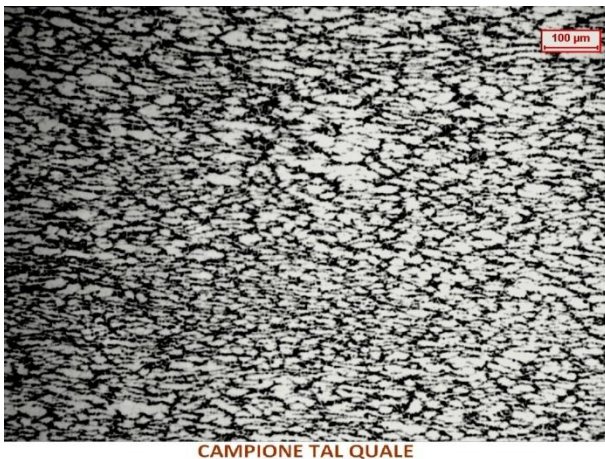


Figura 3.7 Micrografie ottiche a 500x e 1000x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 35%, 55%, 65% e 85% e successivamente trattato termicamente a 900°C per 10minuti.

Sempre a 900°C sono stati trattati termicamente tutti i campioni deformati in confronto con il tal quale per un tempo pari a 30minuti.



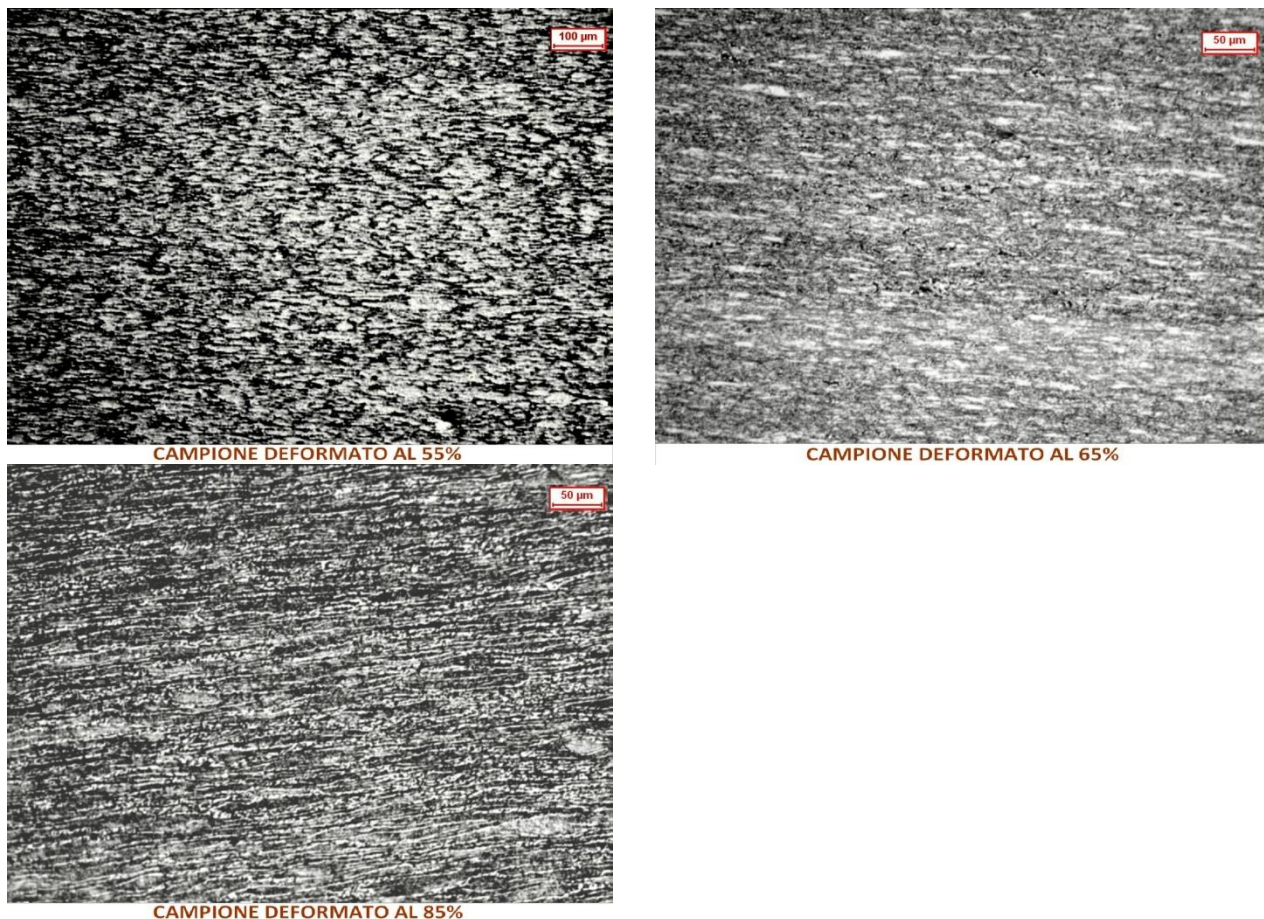


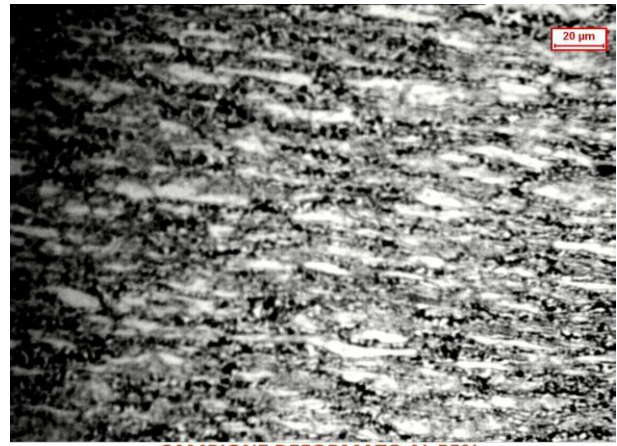
Figura 3.8 Micrografie ottiche a 100x e 500x del materiale sottoposto a laminazione per riduzioni di spessore del 10%, 25% e 35% in confronto con il campione tal quale, TQ e successivamente trattato termicamente a 900°C per 30minuti.

Particolarmente interessante è l'ultimo campione in cui compare una banda (di deformazione) costituita da diversi grani austenitici e ferritici di ridotte dimensioni. Inoltre dalla micrografia del 35%,55% a 100x ed 85% a 500x si nota che l'austenite compare talvolta in forma di rigonfiamenti lenticolari causati dalla deformazione attribuibile alla trasformazione martensitica..

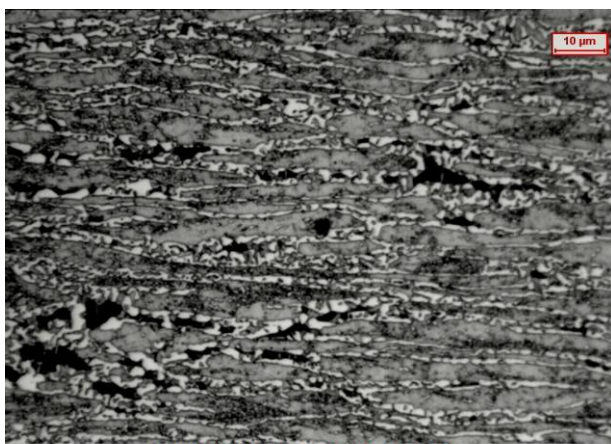
Anche in queste micrografie si evidenzia la frammentazione delle bande ferritiche e la presenza di austenite in forma di rigonfiamenti lenticolari e ciò è più evidente e diffuso col grado di deformazione passando a riduzioni sostanziali come il 55%, 65% e 85%. Infatti si sono evidenziate sotto le micrografie di figura 3.9 ad ingrandimenti maggiori a 500x per i campioni deformati a 35% e 55% mentre si ha posto l'ingrandimento a 1000x per il deformato a 65% e 85% per evincere meglio la frammentazione delle bande ferritiche.



CAMPIONE DEFORMATO AL 35%



CAMPIONE DEFORMATO AL 55%



CAMPIONE DEFORMATO AL 65%



CAMPIONE DEFORMATO AL 85%

Figura 3.9 Micrografie ottiche a 500x per campioni deformati rispettivamente al 35%, 55%, mentre è rappresentato un particolare dei deformati a 65% e 85% a 1000x.

Tale confronto è riportato per porre in evidenza la differenza tra le due analisi di microscopia e si limiterà a questo solo paragrafo. Dalla preliminare analisi ottica si nota precipitazione di fasi secondarie nei campioni analizzati. Tali precipitati in contrasto bianco sono di forma prettamente aciculare e sono situati lungo i bordi grani austenite/ferrite anche se una cospicua frazione si trova all'interno della grana ferritica; in questo caso assumono forma lineare che talvolta attraversa trasversalmente il grano ferritico nel campione tal quale. Sia per campione tal quale e per i deformati 10%, 25% e 35% vi sono dei precipitati di piccola dimensione e di forma tondeggianti sia all'interno della ferrite che al bordo grano della stessa.

3.2 Analisi SEM

3.2.1 Campioni deformati & trattati termicamente a 800°C

I campioni laminati sono stati sottoposti a trattamento isothermico assieme al campione tal quale in modo da osservare l'influenza della deformazione a freddo sulla precipitazione di fasi secondarie. Le temperature e i tempi di trattamento sono stati scelti in conformità a lavori precedenti e risultano essere critici per la comparsa di fasi precipitate. In figura 3.10 si riportano le micrografie SEM del campione tal quale (TQ) e campioni deformati al 10%, 25% e 35% trattati termicamente a 800°C per 10 minuti. Le micrografie fatte dal SEM rispetto alle microscopie dell'analisi ottica aggiungono ulteriori informazioni.

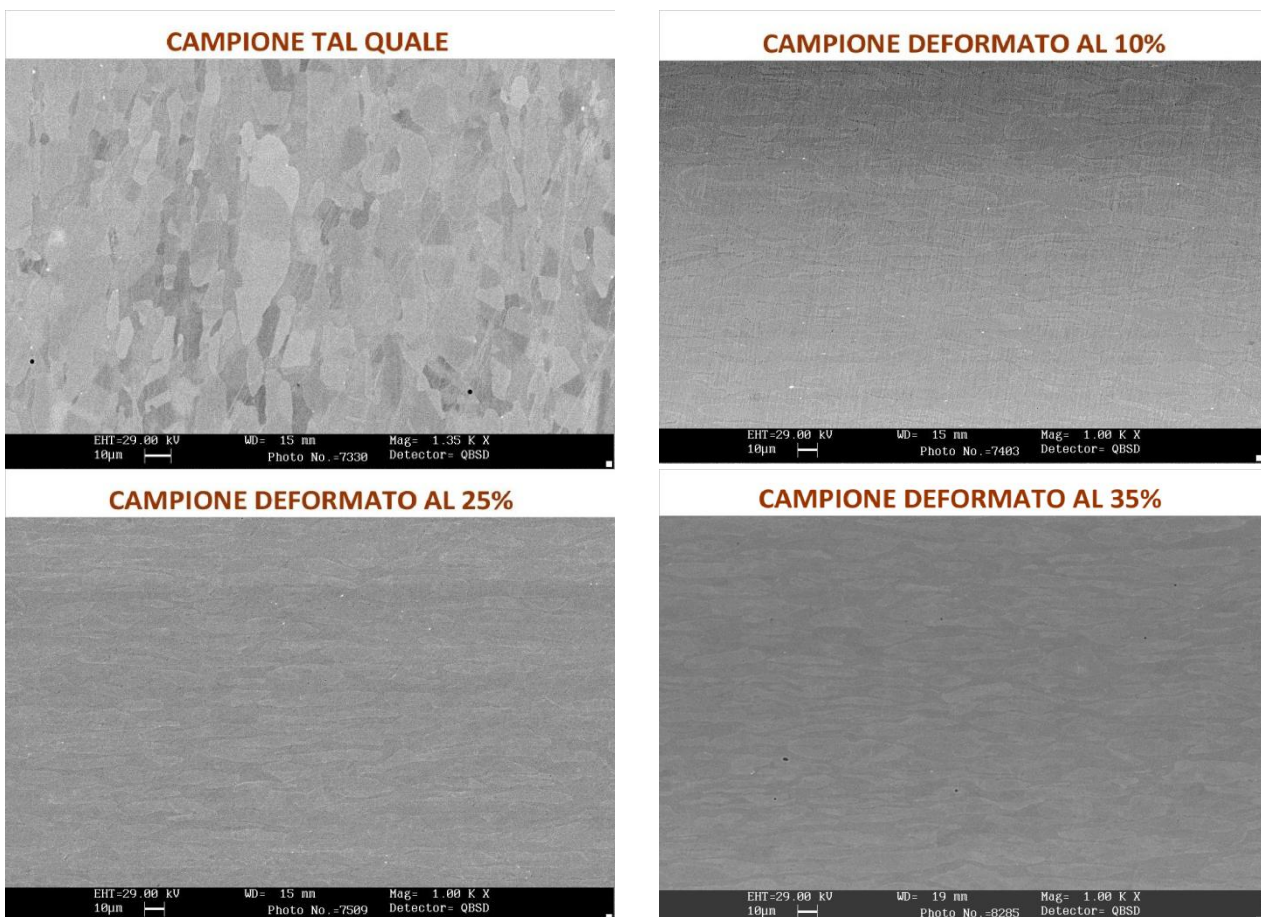
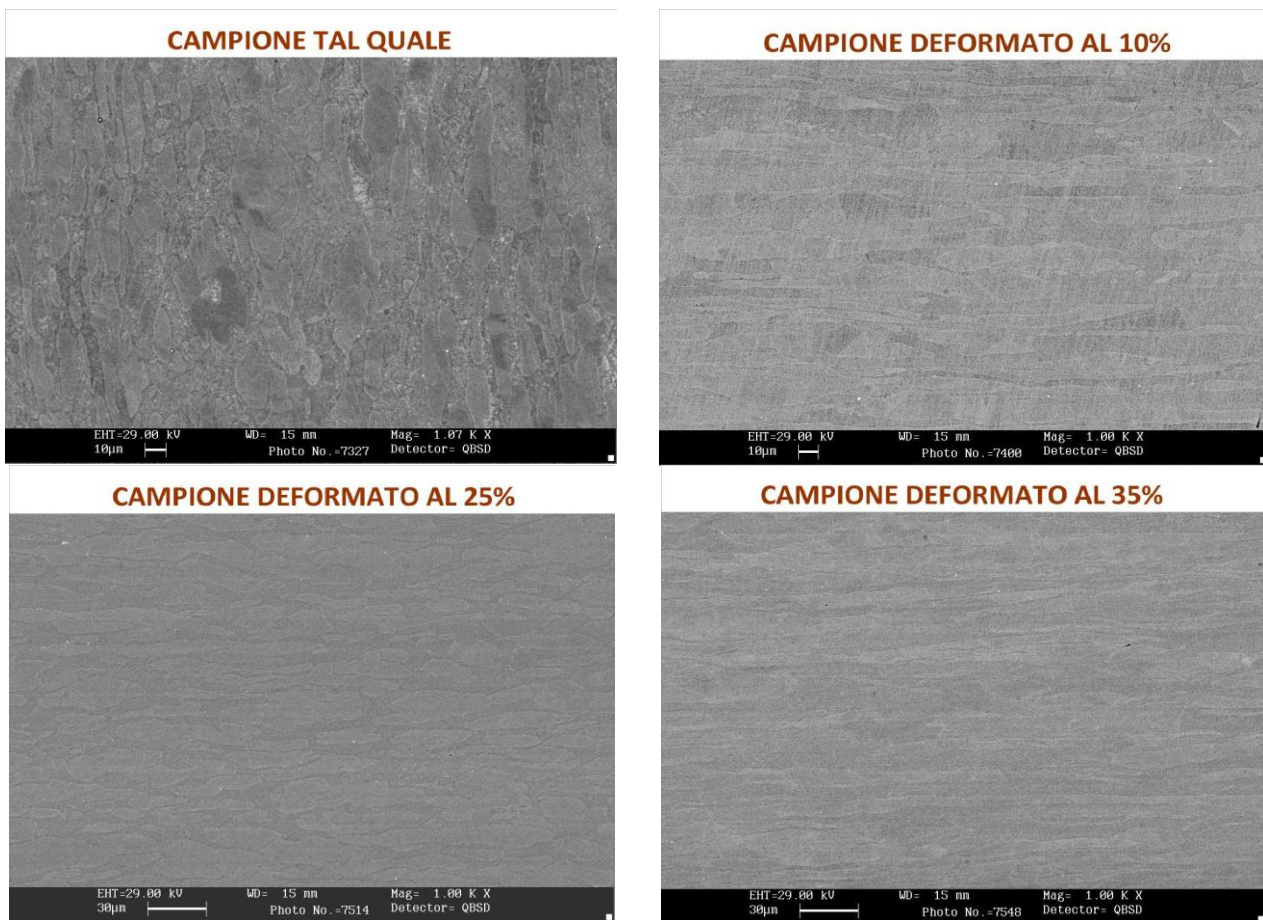


Figura 3.10 Micrografie SEM a 1000x per campione TQ e campioni deformati al 10%, 25% e 35% trattati termicamente a 800°C per 10 minuti.

I precipitati all'interno della grana ferritica, quest'ultima in contrasto scuro, sono principalmente di forma lineare e sembrano delineare una substruttura all'interno della banda ferritica soprattutto per il campione deformato al 35%. Precipitati di forma sferica e piccola dimensione si trovano prettamente a bordo grano tra austenite e ferrite e in minor quantità rispetto quelli aciculari.

3.2.2 Campioni deformati e trattati termicamente a 850°C

In questo paragrafo sono riportate i campioni deformati e trattati termicamente a 850°C per 10 minuti e 30 minuti in modo da apportare ulteriori informazioni all'analisi quantitativa degli stessi campioni. Per questo motivo le successive micrografie di figura 3.11 si concentrano sui campioni deformati al 10, 25, 35, 55, 65 e 85% in confronto con il tal quale e trattati termicamente per 10 minuti. In figura 3.13 sono riportate le micrografie dei campioni deformati al 55, 65 e 85% in confronto con il tal quale e trattati termicamente per 30 minuti.



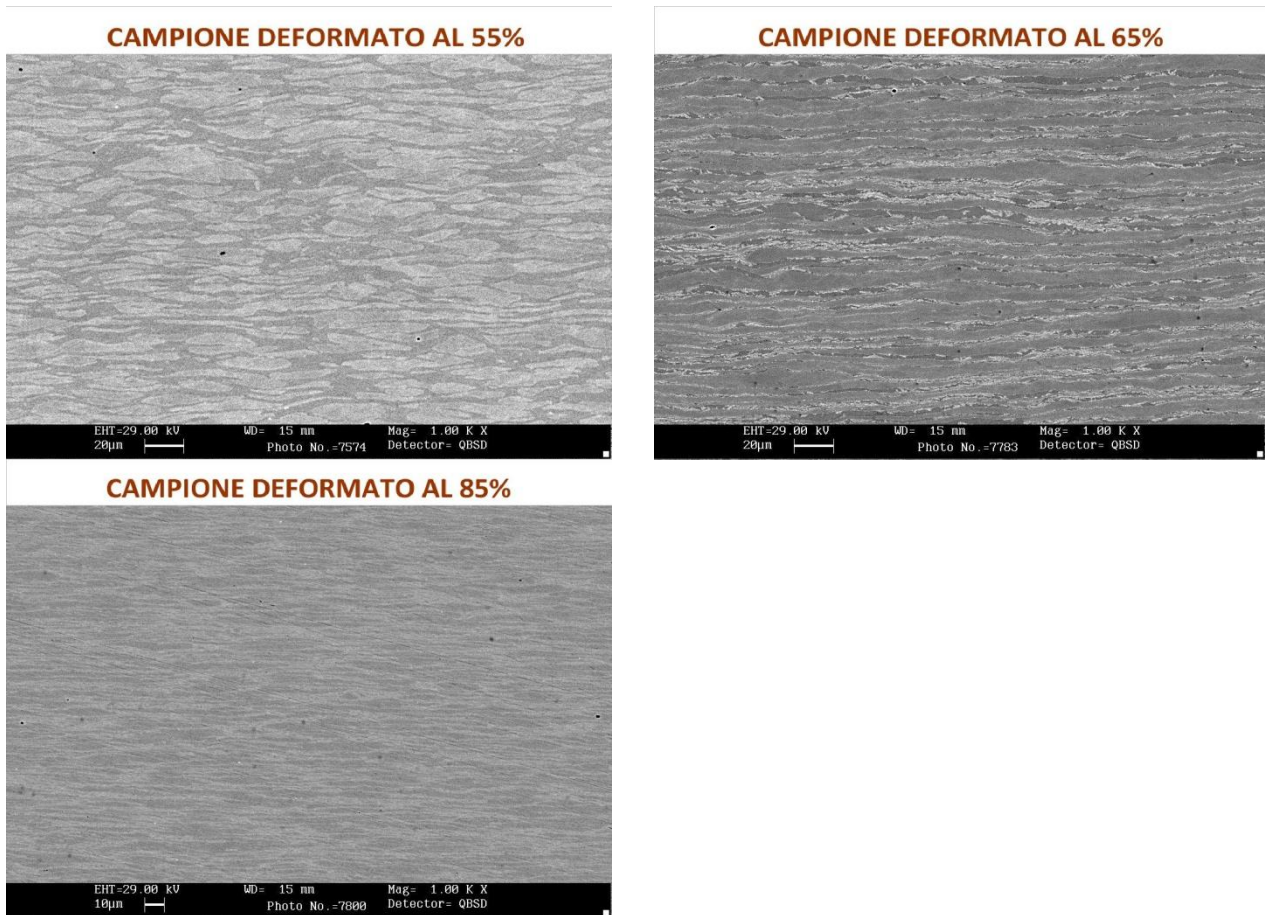


Figura 3.11 Micrografie SEM a 1000x relative ai campioni tal quali e deformati al 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sottoposti a trattamento termico a 850°C per 10 minuti.

Infatti, la precipitazione di fasi secondarie, in termini di morfologia e frazione volumetrica, per il materiale trattato a 850°C per 10 minuti sembra maggiore rispetto ai campioni sottoposti al trattamento termico precedente ma non risente dell'effetto della deformazione per i campioni deformati al 10%, 25% e 35%. Tuttavia si osserva che i campioni deformati al 55, 65 e 85% a 850°C presentano precipitazione maggiore già per 10 minuti.

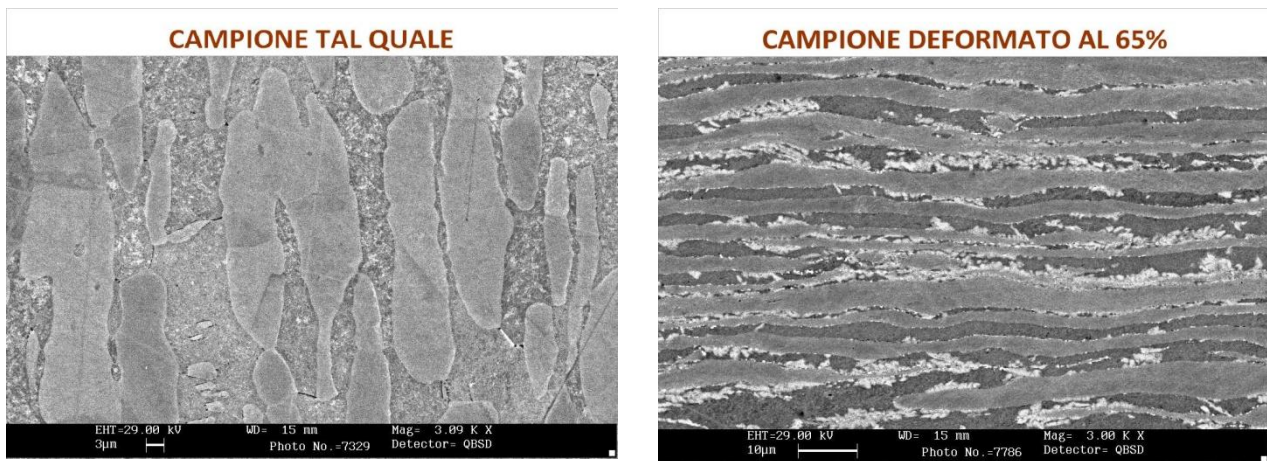


Figura 3.12 Micrografie SEM in cui compare fasi precipitate aciculari bianche e nere per i campioni TQ e deformato al 65%; la ferrite è in contrasto scuro, mentre l'austenite è in contrasto chiaro.

I precipitati di forma aciculare e presenti lungo bordi grano ferrite/austenite e ferrite/ferrite come pure alle triple giunzioni tra le due fasi sono da considerare fase χ . Questa fase è predominante per i campioni trattati a 850°C per 10 minuti, mentre i precipitati di estesa dimensione sono associabili alla fase σ che risulta in minime percentuali. Per quanto riguarda la fase nera attraversante il grano ferritico, dato che l'analisi chimica EDS non è attendibile per precipitati di così ridotta dimensione, si ritiene possa trattarsi di carburi di cromo o nitruri di cromo. Date le modeste quantità di carbonio e il cospicuo numero di linee presenti nel campione TQ, come pure nei deformati, si può ritenere che si tratti di nitruri od eventualmente carbonitruri di cromo. Inoltre si è osservato che in acciai inossidabili austenitici la cinetica e la tipologia di precipitazione di nitruri di cromo è influenzata dalla deformazione a freddo [42]. In questo caso la deformazione a freddo potrebbe aver causato l'instabilità dell'azoto nella fase ferritica provocando una precipitazione di nitruri all'interno della stessa presso siti caratterizzati da minore energia superficiale o presso difetti che promuovono la diffusione come le dislocazioni. Inoltre data la non irrilevante presenza di questi precipitati si può supporre che l'eventuale azoto presente in questa fase provenga anche dalla fase austenitica che analogamente alla fase ferritica può essere caratterizzata da tensioni reticolari che provocano il rilascio dell'azoto. Nel seguito tali precipitati saranno indicati come nitruri, anche se ulteriori analisi, come quella TEM, sono necessarie a chiarire l'effettiva e corretta natura di questi precipitati. In figura 3.13 sono riportate le micrografie dei campioni deformati al 55, 65 e 85% e trattati termicamente a 850°C per 30 minuti.

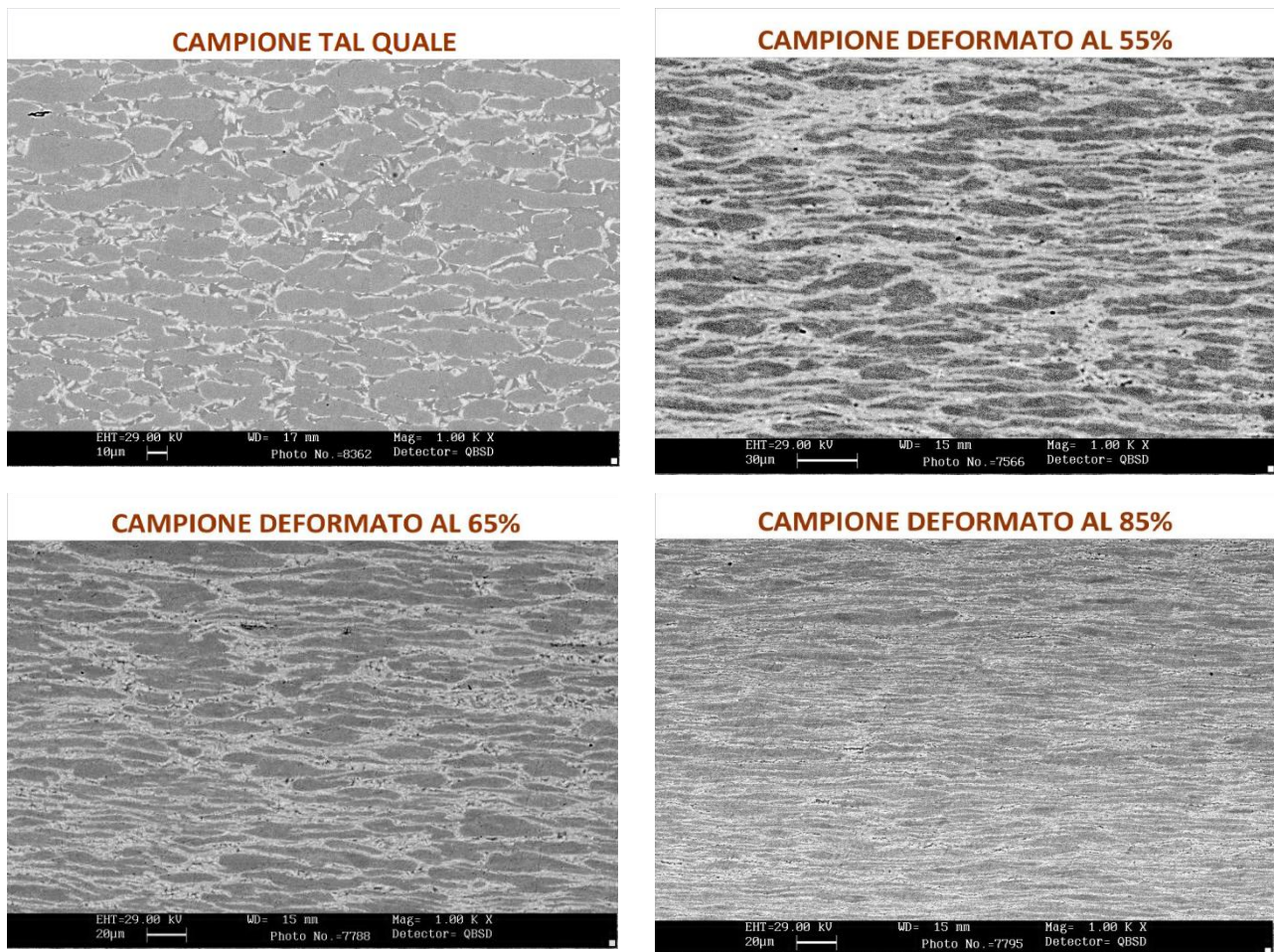


Figura 3.13 Micrografie SEM a 1000x relative ai campioni deformati al 55%, 65% e 85% in confronto con il tal quale sottoposti a trattamento termico a 850°C per 30 minuti

Dalla figura 3.13 si osserva che i campioni, deformati e poi trattati a 850°C per 30 minuti, presentano precipitati χ lungo bordi ferrite/ferrite e ferrite/austenite ed hanno forma più estesa e protesa verso l'interno del grano ferritico e sono associabili alla fase σ . All'interno di alcuni precipitati σ presenti nei campioni vi sono dei punti più brillanti. Molto probabilmente sono particelle χ che durante la crescita di fase σ rimangono incastonate al loro interno. Infatti, compare fase χ tra bordi ferrite/ferrite e ferrite/austenite come pure nitruri attraversante i bordi ferritici. I campioni deformati a 65% e 85% presentano precipitazione di fase aciculare e situata prevalentemente tra i bordi ferrite/ferrite. Il campione con maggiore precipitazione di fasi precipitate, χ e σ , è il campione deformato al 85% tra i campioni di figura 3.13. Anche in queste micrografie si evidenzia il grado di deformazione passando a riduzioni sostanziali e la presenza di fasi secondarie. Infatti si sono evidenziate sotto le micrografie di figura 3.14 ad ingrandimenti maggiori a 3000x per i campioni deformati a 65% e 85% sempre in confronto con il campione tal quale.

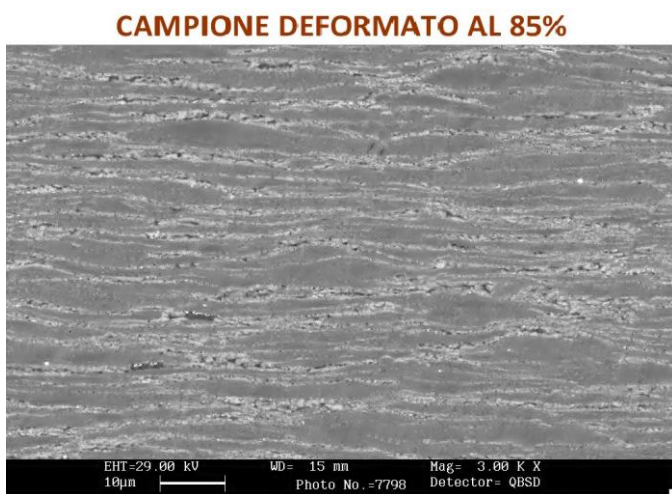
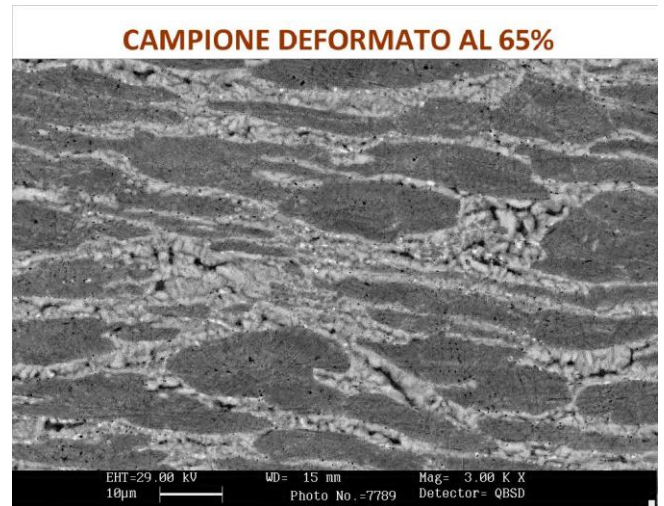
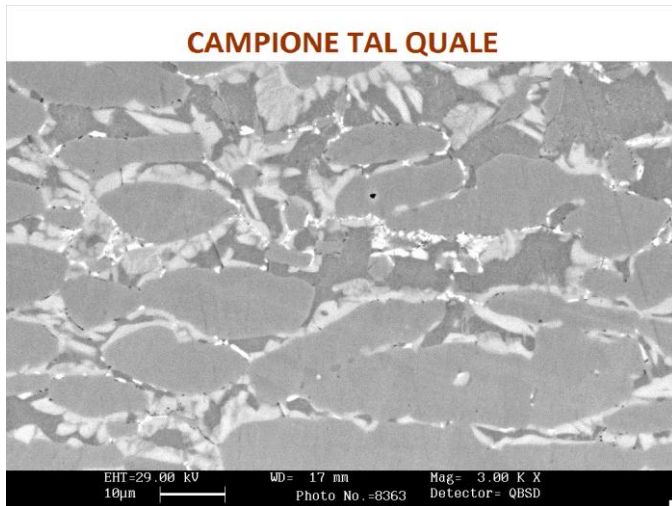
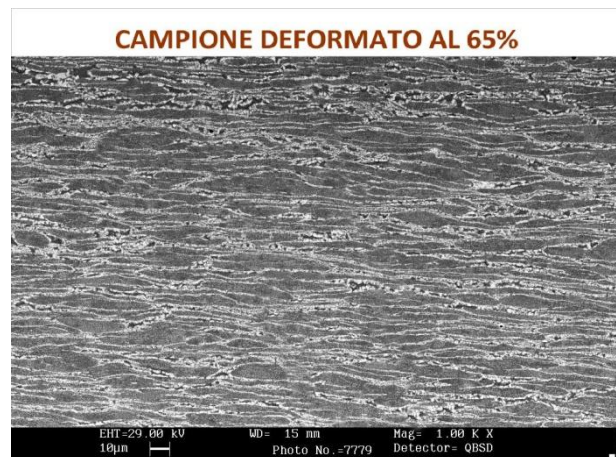
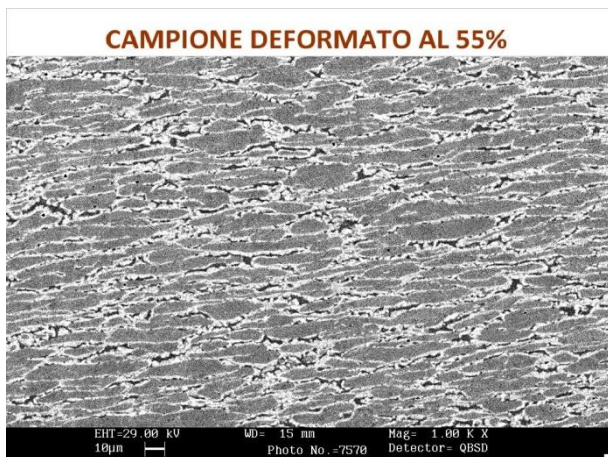
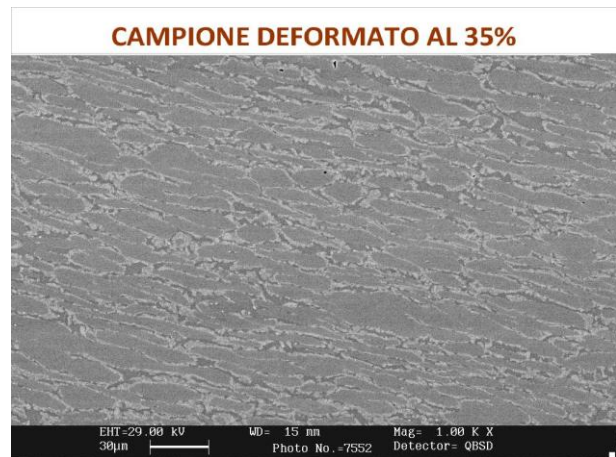
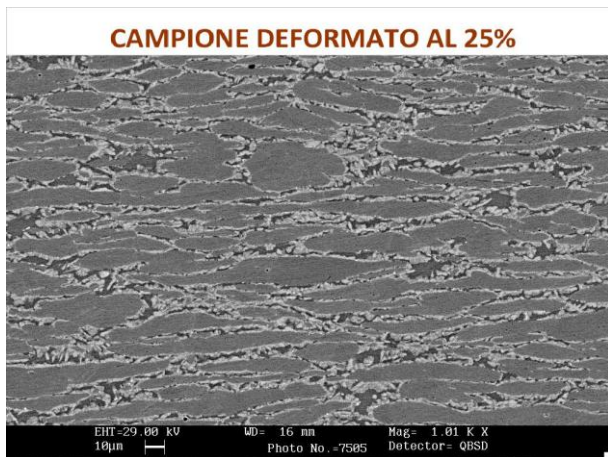
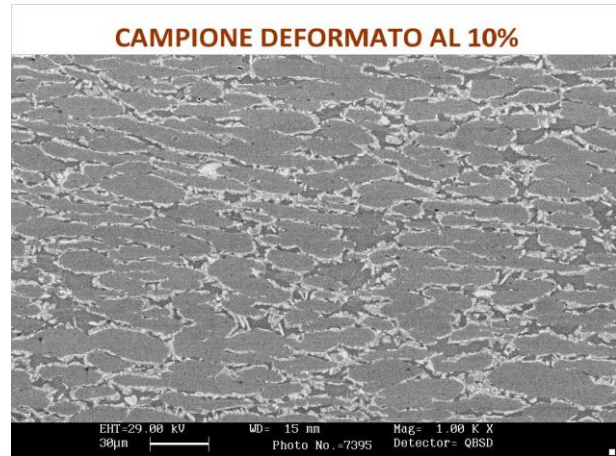
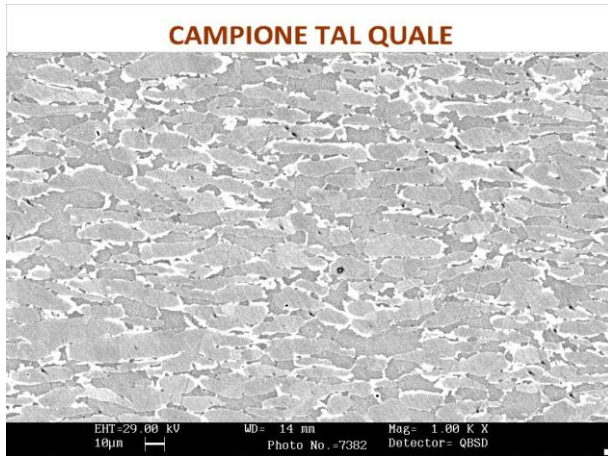


Figura 3.14 Micrografie SEM a 3000x relative ai campioni deformati al, 65 e 85% e trattati termicamente a 850°C per 30 minuti.

A causa delle piccole dimensioni non è possibile discriminare la natura di tali precipitati. Inoltre a ingrandimenti superiori tali precipitati sono circondati da una fase caratterizzata dal contrasto simile a quello della fase austenitica. In questo caso si potrebbe trattare di una precipitazione concomitante di fase σ e/o austenite secondaria a scapito di ferrite primaria. Per i campioni deformati al 65% ed 85%, oltre agli innumerevoli precipitati di piccola dimensione, si può distinguere fase χ tra i grani ferritici e fase σ che si sviluppa verso l'interno della fase ferritica. Per quanto riguarda il deformato al 85%, la fase ferritica è notevolmente assottigliata ed esaurita a scapito di fase χ e σ e/o fase σ ed austenite secondaria. Inoltre nella deformazione al 85% anche l'austenite primaria presenta delle zone di diversa tonalità che potrebbero essere associate alla fase martensitica che si può essere sviluppata a temperatura ambiente a seguito della laminazione a freddo.

3.2.2 Campioni deformati e trattati termicamente a 900°C

In questo paragrafo sono riportate i campioni deformati e trattati termicamente a 900°C per 10 minuti e 30 minuti in modo da apportare ulteriori informazioni all'analisi quantitativa degli stessi campioni. Per questo motivo le successive micrografie di figura 3.6 si concentrano sui campioni Tal quale e per i deformati al 10, 25, 35, 55, 65 e 85% e trattati termicamente per 10 minuti.



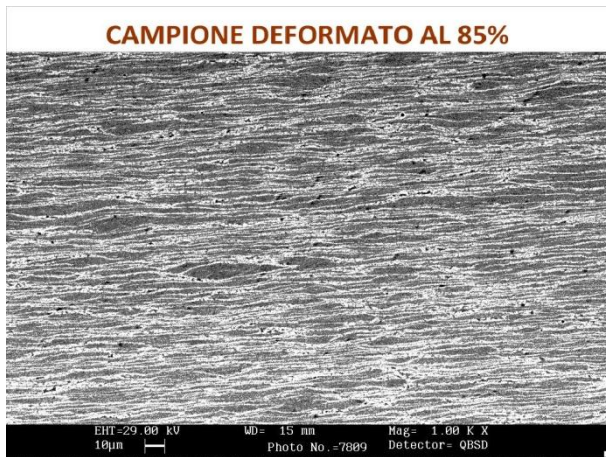
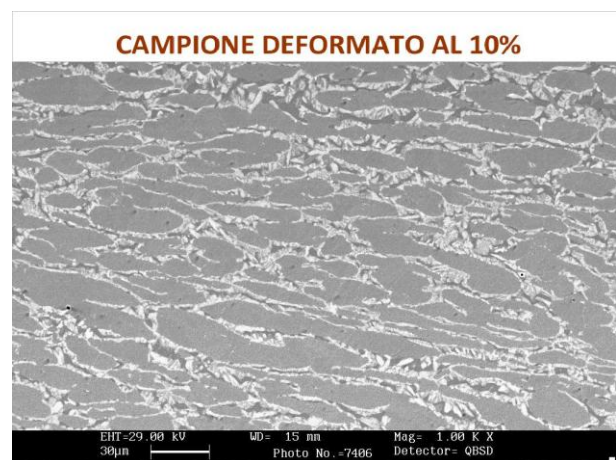
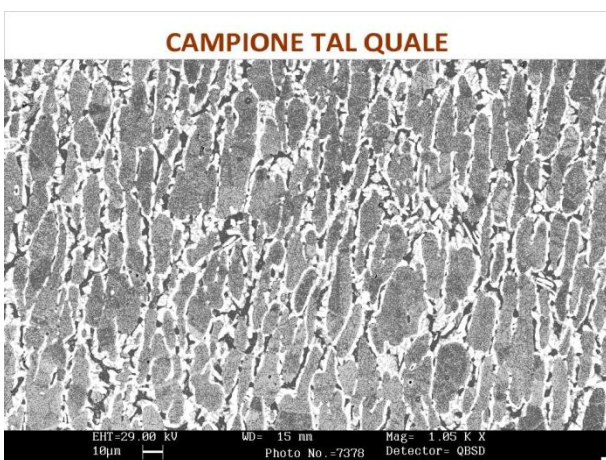


Figura 3.15 Micrografie SEM a 1000x relative ai campioni tal quale e deformati al 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sottoposti a trattamento termico a 900°C per 10 minuti.

Dalla figura 3.15 si osserva che il campione il campione tal quale trattato a 900°C, tal quale presenta una maggiore quantità di fasi precipitate rispetto il campione trattato a 850°C, sempre tal quale. Quest'ultimo presenta precipitati χ lungo bordi ferrite/ferrite e ferrite/austenite. Il TQ a 900°C presenta sia precipitati χ che precipitati di più estesa dimensione. Quest'ultimi hanno forma più estesa e protesa verso l'interno del grano ferritico e sono associabili alla fase σ . All'interno di alcuni precipitati σ presenti in TQ a 900°C vi sono dei punti più brillanti.

Una breve digressione riguarda i campioni trattati a 900°C per 10 minuti in cui l'aumento della deformazione oltre al 35% induce a credere che l'aumento di densità dislocativa e affinamento della grana cristallina possa promuovere la precipitazione. In figura 3.16 sono riportate le micrografie dei campioni tal quale e per i deformati al 10, 25, 35, 55, 65 e 85% e trattati termicamente per 30 minuti.



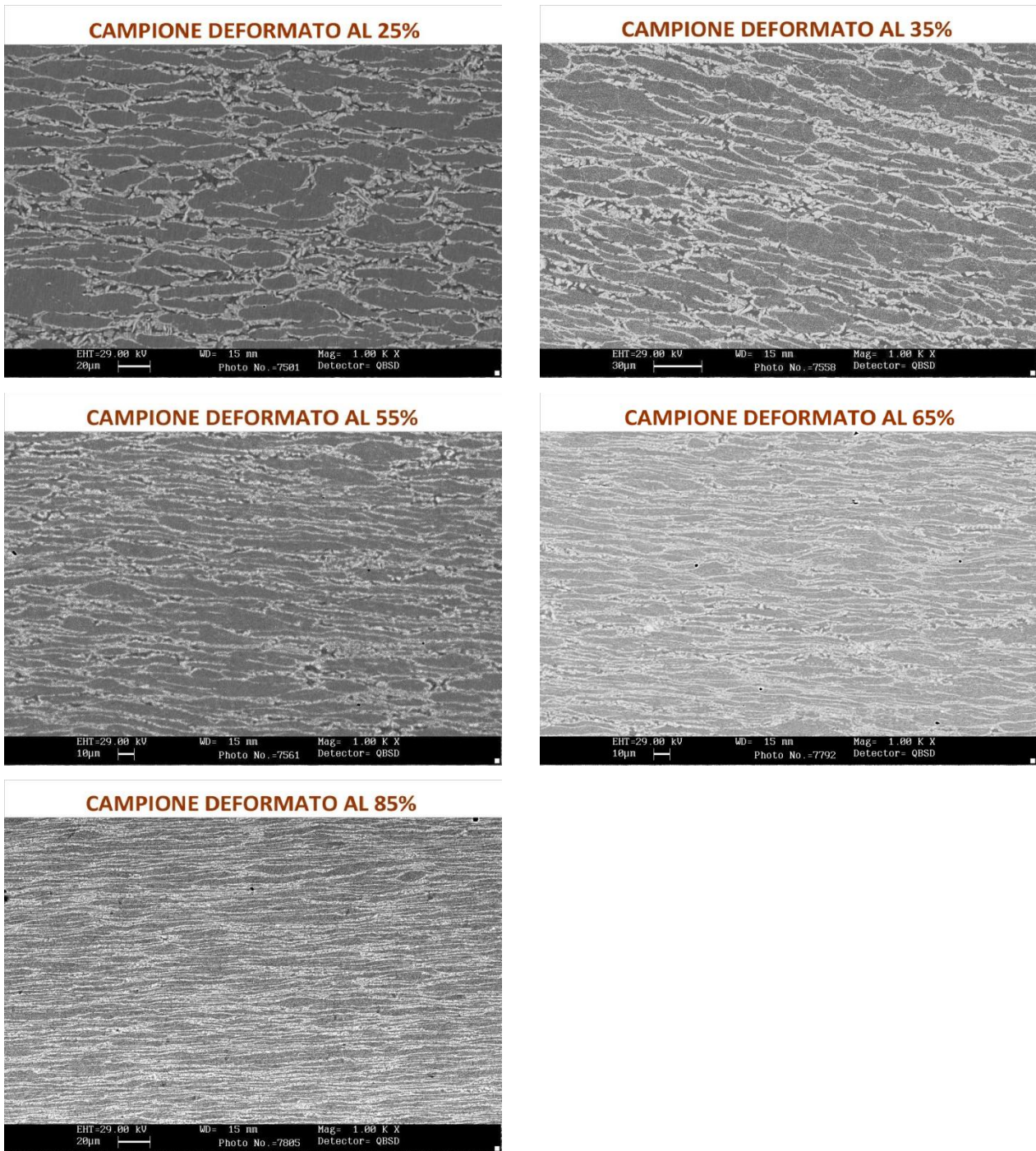


Figura 3.16 Micrografie SEM a 1000x relative ai campioni tal quali e deformati al 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sottoposti a trattamento termico a 900°C per 30 minuti.

Prima di passare al paragrafo inerente alla quantificazione delle fasi χ e σ per i campioni trattati a 800, 850 e 900°C si riportano le micrografie inerenti ai campioni sottoposti alle deformazioni più spinte sempre in confronto con i campioni tal quali. L'influenza del tempo di trattamento interessa i campioni deformati e trattati a 900°C per 10 e 30 minuti. . In figura 3.17 le micrografie SEM indicano che il campione tal quale trattato per 10 minuti, TQ10', non presenta precipitati χ e σ bensì precipitati quali nitruri che attraversano alcuni grani ferritici.

Nel campione tal quale trattato per 30 minuti, TQ30', tali precipitati non compaiono se non limitatamente e in loro vece si trovano precipitati χ e σ che ricoprono i medesimi siti. Si può supporre che tali nitruri fungano da precursori per le fasi χ e σ . Infatti, essendo ricchi di cromo soprattutto nel caso di Cr_2N , destabilizzano la ferrite e promuovono la precipitazione di fase σ , analogamente ai carburi Cr_{23}C_6 ; la precipitazione di fase χ e σ aumenta notevolmente dal campione TQ10 a TQ30 soprattutto per la fase σ che è caratterizzata da precipitati di maggiore volume rispetto quelli χ .

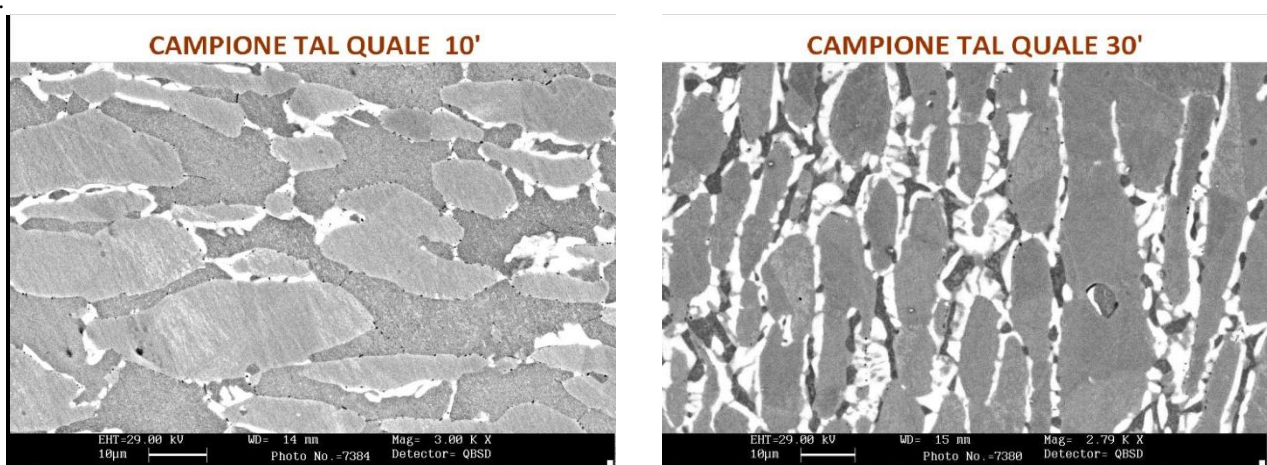


Figura 3.17 Micrografie SEM a 3000x dei campioni tal quali trattati a 900°C per 10 e 30 minuti

Entrambi questi precipitati si trovano ai bordi grano ferrite/ ferrite, ferrite/austenite oppure all'interno della ferrite. In aggiunta si notano piccoli precipitati χ incorporati in alcuni precipitati σ nel TQ10 e maggiormente in TQ30. In figura 3.18 si riportano i campioni deformati al 35% per 10 e 30 minuti.

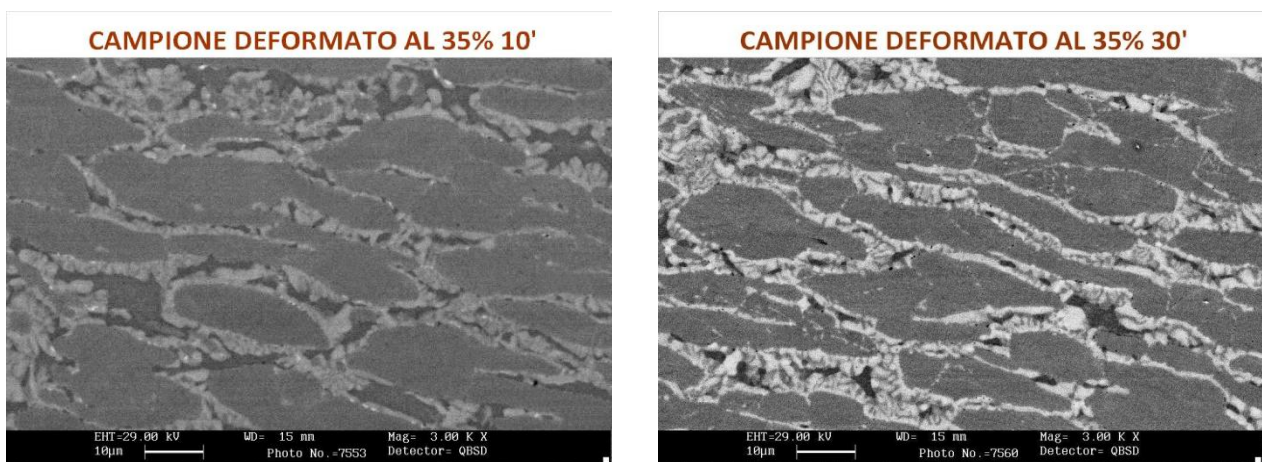


Figura 3.18 Micrografie SEM a 3000x dei campioni deformati al 35% e trattati a 900°C per 10 e 30 minuti.

Dal confronto tra il campione TQ10 di figura 3.13 e quello 35%10' di figura 3.14 in questo caso è evidente l'incremento di precipitazione di fase χ e σ per il campione 35%30' rispetto quello 35%10'; quest'ultimo presenta nitruri all'interno della ferrite che invece non ci sono nel 35%30'. Non si nota un'apprezzabile differenza tra TQ 30' e 35%30' in termini di precipitazione di fase χ e σ . In figura 3.19 sono riportati i campioni deformati al 85% per 10 e 30 minuti_ rispettivamente 85%10' e 85%30'.

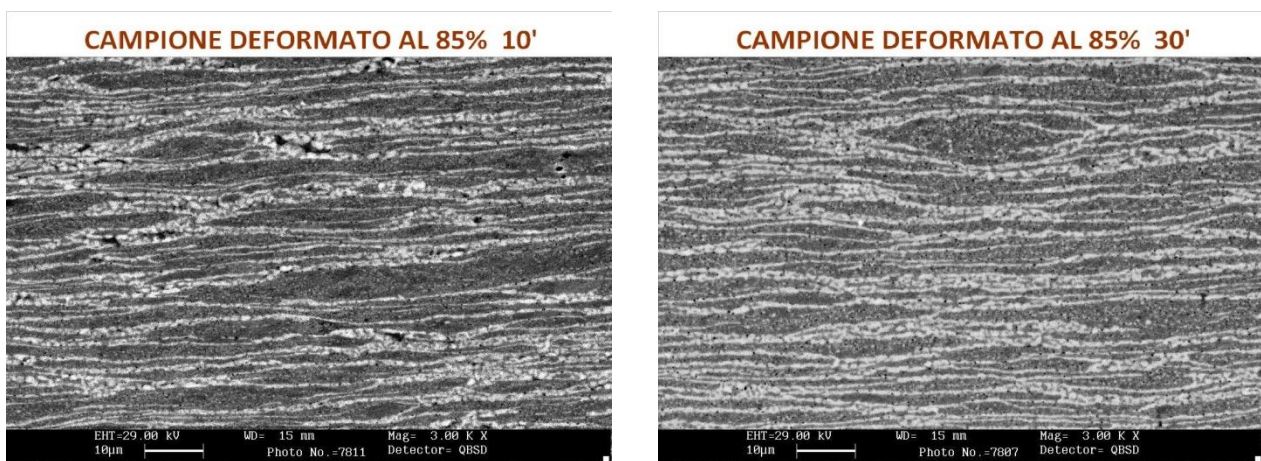


Figura 3.19 Micrografie SEM a 3000x dei campioni deformati al 85% e trattati a 900°C per 10 e 30 minuti.

Si nota che 85%10' presenta un aumento di precipitazione di fase χ e σ rispetto 35%10' ma anche rispetto il tal quale TQ10'; inoltre rispetto TQ10' la precipitazione coinvolge tutti i grani ferritici. Il campione 85%30' rispetto 35%30' presenta precipitati σ di maggiore estensione soprattutto quelli presenti all'interno dei grani ferritici. In conclusione i campioni trattati per 30 minuti presentano una cospicua precipitazione di fase χ e σ sia nel TQ che nei deformati 35% e 85%. In questo caso si osserva un incremento della frazione volumetrica di fase χ e σ con l'aumento della deformazione, dovuto al prevalere della diffusione sul riassetto. Per i campioni trattati per 10 minuti vale quanto detto precedentemente, ossia il riassetto inibisce la precipitazione sino ad un certo grado di deformazione diminuendo la densità dislocativa ed i difetti puntuali. In particolare il campione deformato al 85%, 85%10', presenta una maggiore precipitazione rispetto TQ10' ed inoltre sembra coinvolgere tutti i grani ferritici. Invece per i campioni deformati al 35 % si ha una graduale precipitazione di fase χ e σ rispetto TQ10' e 85%10'. Nonostante il fenomeno del riassetto che sembra inibire la precipitazione dei campioni deformati in certe condizioni di tempo e temperatura di trattamento, si ribadisce che la precipitazione aumenta col grado di deformazione almeno dopo un certo grado di deformazione a cui corrisponde una struttura cristallina atta a favorire fenomeni

diffusivi come può essere la creazione di subgrani a seguito dell'affinamento indotto dalla deformazione a freddo.

3.3 Analisi quantitativa dei campioni deformati & trattati termicamente a 800, 850 e 900°C

L'analisi quantitativa di fasi deleterie è stata svolta per i campioni che presentano modeste frazioni volumetriche di fasi χ e σ . Infatti si è osservato che per l'acciaio 2507 si ha una notevole diminuzione del valore di resilienza. Per questo motivo sono stati presi in considerazione tutti i campioni deformati ed i tal quali TQ trattati a 800, 850 e 900°C per 10 minuti e 30 minuti in modo tale da evidenziare in modo tale da evidenziare il ruolo della deformazione plastica sui meccanismi di precipitazione (figura 3.20 e 3.21). Inoltre l'analisi quantitativa riguarda anche i campioni deformati ed i tal quali TQ trattati a 850 e 900°C per diversi tempi di trattamento: 10 e 30 minuti. In questo caso si osserva in figura 3.22 e 3.23 l'evoluzione della precipitazione in funzione del tempo di trattamento.

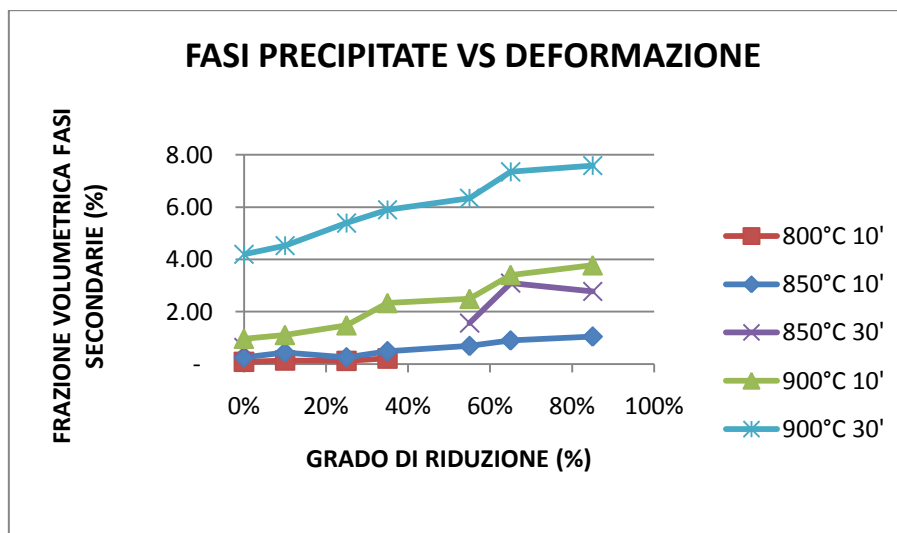


Figura 3.20 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del grado di riduzione parametrizzato secondo la temperatura e tempo di trattamento termico.

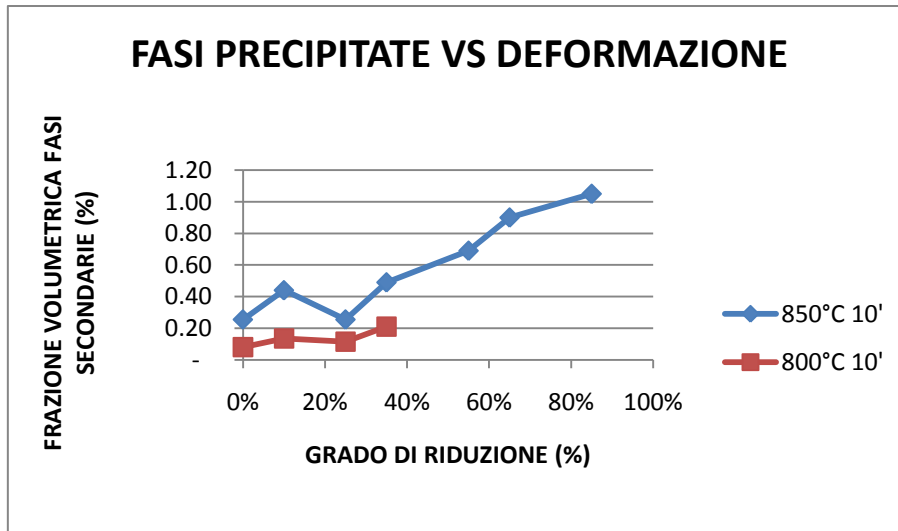


Figura 3.21 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del grado di riduzione per i campioni trattati a 850 e 900°C per 10 minuti.

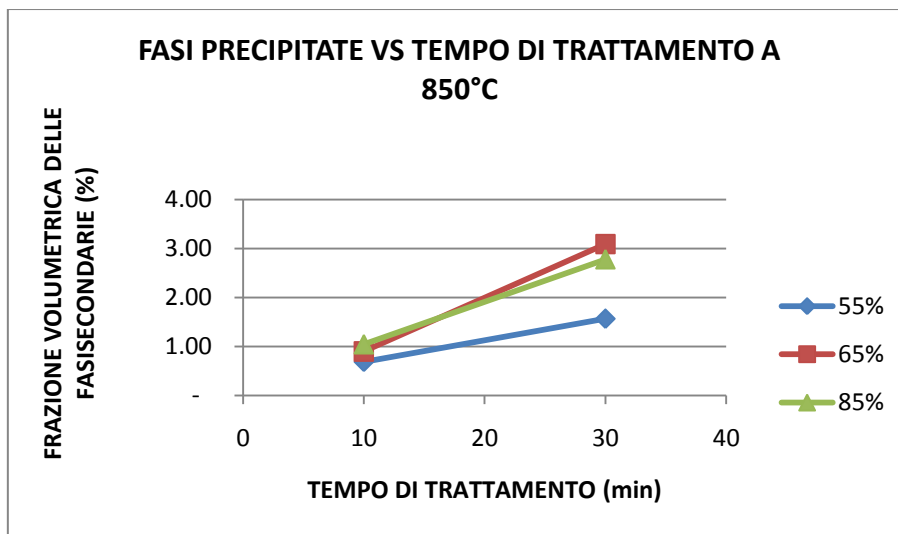


Figura 3.22 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del tempo di trattamento termico e parametrizzato secondo il grado di riduzione per la temperatura di trattamento di 900°C.

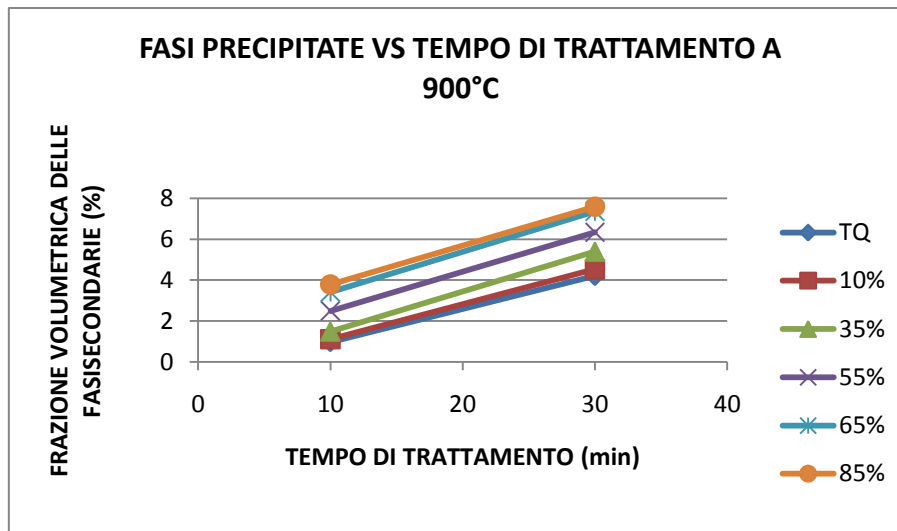


Figura 3.23 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del tempo di trattamento termico e parametrizzato secondo il grado di riduzione per la temperatura di trattamento di 900°C.

Dalla figura 3.20 si nota che la frazione volumetrica di fasi χ e σ si mantiene inferiore all'1% per tutti i campioni TQ ad eccezione di quello trattato a 900°C per 30 minuti. Per questo trattamento l'evoluzione della precipitazione è crescente col grado di deformazione e appare assumere un andamento asintotico. Per i campioni trattati a 800°C per 10 minuti, la precipitazione non appare influenzata dal grado di deformazione; infatti i valori della frazione volumetrica di fasi χ e σ per i campioni deformati sono simile a quelli del TQ come riportato in figura 3.20 e 3.21. Invece, i campioni trattati a 850°C per 10 minuti presentano una curva di precipitazione crescente con il grado di deformazione. Nel TQ trattato termicamente a 850°C la frazione volumetrica risulta circa doppia, 0.26 %, rispetto 0.08% di TQ trattato termicamente a 800°C come si nota dalla figura 3.20. Questa differenza è imputabile alla presenza di fase σ nei campioni TQ trattato termicamente a 850°C mentre in TQ trattato termicamente a 800°C vi è la sola fase χ . Il campione deformato al 10% presenta una precipitazione aumentata rispetto TQ trattato termicamente a 850°C, ovvero 0.14 contro 0.44%. In conclusione i campioni trattati a 900°C per 30 minuti presentano precipitazione crescente con il grado di deformazione, mentre quelli trattati a 900°C per 10 minuti presentano fasi precipitate minori, con un andamento pressoché costante ed un andamento parabolico con concavità verso l'alto per i campioni trattati a 850°C per 30 minuti. Dai grafici di figura 3.22 e 3.23 si osserva che per trattamenti di 30 minuti a 850 e 900°C la precipitazione aumenta col grado di deformazione. Per tempi di trattamento di 10 minuti si nota che il TQ a 900°C presenta precipitazione inferiore all'1%, mentre 55% ha tenori di fasi χ e σ dell'2.48%. Alle stesse condizioni di trattamento i campioni deformati al 10 e 25% hanno tenori di fase χ e σ inferiore allo 1.50%.

I campioni TQ presentano un andamento crescente della precipitazione col tempo di trattamento ed inoltre a parità di tempo di trattamento (10 minuti) si osserva un aumento della precipitazione con

la temperatura, passando dal campione trattato a 850°C a quello trattato a 900°C come si osserva dal grafico di figura 3.20. Questa evidenza sperimentale conferma che la precipitazione di fasi secondarie osservata per i TQ è regolata da fenomeni diffusivi. Analoga osservazione vale per i campioni deformati al 25% di figura 3.20; infatti anche in questo caso a parità di temperatura, 900°C, si ha un incremento di precipitazione che vale per i campioni trattati per 10 minuti passando da 850 a 900°C. Di conseguenza anche per i campioni deformati la precipitazione di fasi secondarie è regolata dalla diffusione, anche se modulata da alcuni fenomeni indotti dalla deformazione, come il riassetto. Questo fenomeno consiste nel graduale recupero delle proprietà da parte dei materiali incruditi. Tale processo opera con diversi meccanismi, talvolta in concomitanza tra loro, tuttavia la caratteristica che li accumuna è il recupero delle proprietà iniziali del materiale. In particolare la velocità di recupero delle proprietà iniziali è inversamente proporzionale al tempo e quindi gli effetti del riassetto sono marcati agli istanti iniziali e diminuiscono col passare del tempo. Inoltre l'entità del riassetto ottenibile in un certo intervallo di tempo aumenta col crescere della temperatura. Inoltre la deformazione a freddo provoca un affinamento della grana che favorisce i processi diffusivi. Ne consegue che per i campioni deformati e trattati a 900°C per 10 minuti il riassetto sia sufficiente ad inibire la precipitazione sino ad un certo grado di deformazione, ovvero sino al 10%. A tutti gli effetti si può ipotizzare che il riassetto sia in grado di inibire la precipitazione di fasi secondarie attraverso la diminuzione della densità dislocativa e di difetti puntuali indotti dalla deformazione a freddo; quest'ultimi ritenuti siti preferenziali di precipitazione assieme ai bordi grano o siti catalizzatori. Per deformazioni maggiori i fenomeni diffusivi che regolano la precipitazione sembrano avere il sopravvento sul riassetto, così per deformazioni superiori al 10% la precipitazione tende a crescere probabilmente grazie all'affinamento della grana che favorisce i processi diffusivi.

In generale la deformazione a freddo induce modifiche strutturali come la creazione di dislocazioni e difetti puntuali come pure l'affinamento della grana cristallina che assieme contribuiscono e favoriscono i processi diffusivi della precipitazione. Di conseguenza la precipitazione sembra aumentare per i campioni deformati a parità di tempo e temperatura come si osserva per i campioni trattati a 900°C per 30 minuti in figura 3.23. Questo porta a ritenere che l'eventuale curva TTT di precipitazione per campioni deformati a freddo assuma una forma diversa rispetto la stessa relativa ai campioni non deformati e sotto certe condizioni possa traslare verso tempi di precipitazione minori a parità di quantità di fasi secondarie precipitate; l'eventuale conferma di questa ipotesi potrebbe derivare dall'analisi quantitativa per campioni deformati al 35%, trattati a 900°C per 10 minuti. A questa regola generale va aggiunta la considerazione del fenomeno del riassetto che sembra intervenire negli istanti iniziali della precipitazione inibendo la stessa attraverso la

diminuzione di dislocazioni e difetti puntuali. All'aumentare del tempo di trattamento termico il riassetto ha un ruolo marginale mentre i processi diffusivi relativi alla precipitazione di fasi secondarie ricoprono invece un ruolo predominante; questo risulta evidente dai campioni trattati a 900°C per 30 minuti in figura 3.20. Questo può essere giustificato con l'effetto che ha il riassetto negli istanti iniziali e che interessa la riorganizzazione e diminuzione del numero di dislocazioni e di difetti puntuali, ma non coinvolge la microstruttura che rimane affinata a seguito dell'incrudimento occorso e favorisce i processi diffusivi della precipitazione di fasi secondarie durante tutto l'arco del trattamento isothermico.

In conclusione la deformazione a freddo precedente il trattamento isothermico favorisce la precipitazione di fasi secondarie durante tutto l'arco temporale del trattamento, ma negli istanti iniziali dello stesso si realizza il riassetto che inibisce la precipitazione come verificato per i campioni deformati e trattati termicamente a 900°C per 10 minuti. Per tempi di trattamento maggiori sembra che l'affinamento della grana cristallina e magari le dislocazioni residue non annichilite dal riassetto, comportino un aumento della precipitazione con andamento che presuppone una probabile asintoticità del valore della percentuale di fasi secondarie verso un valore limite che è determinato dalla quantità di ferrite primaria; questo è il caso dei campioni deformati e trattati a 900°C per 30 minuti. Nel caso dei campioni deformati e trattati a 850°C si può ritenere che l'effetto del riassetto sia bilanciato dai processi diffusivi della precipitazione, come evidente dall'andamento pressoché costante della relativa curva in figura 3.20. Si evince che a parità di deformazione e tempo di trattamento l'incremento della temperatura da 850°C a 900°C inibisce la precipitazione dei campioni deformati al 5 e 10% per il trattamento a 900°C, confermando l'effetto non trascurabile del riassetto in questo intervallo di temperatura. Per i campioni TQ va sottolineato che la quantificazione di precipitazione rilevata risulta superiore a quella riportata soprattutto per i campioni trattati a 900°C. Questo può essere giustificato dalla presenza di nitruri. Infatti, si è osservato che per diverse leghe l'aumento azoto in soluzione comporterebbe un diminuzione dell'attività del cromo e di conseguenza la precipitazione di fase σ inibita. Nel caso di un'ingente precipitazione di nitruri, promossi dalla deformazione a freddo, si realizza una diminuzione di azoto in soluzione favorendo così la precipitazione di fase σ . I valori ricavati dall'analisi di immagine rappresentati nei grafici di figura 3.20, 3.21 e 3.22 3.23 sono riassunti nelle sottostanti tabelle in termini di frazione volumetrica di fasi χ e σ e deviazione standard.

800°C 10MINUTI				
	TQ	10%	25%	35%
χ, σ (%)	0,08	0,14	0,12	0,21
DEV. ST.	0,01	0,09	0,02	0,1

850°C 10MINUTI							
	TQ	10%	25%	35%	55%	65%	85%
χ, σ (%)	0,26	0,44	0,26	0,49	0,69	0,90	1,05
DEV. ST.	0,04	0,1	0,03	0,06	0,2	0,01	0,3

850°C 30MINUTI				
	TQ	55%	65%	85%
χ, σ (%)	0,63	1,57	3,09	2,78
DEV. ST.	0,05	0,3	0,7	0,1

900°C 10MINUTI							
	TQ	10%	25%	35%	55%	65%	85%
χ, σ (%)	0,97	1,11	1,48	2,33	2,48	3,41	3,78
DEV. ST.	0,01	0	0,64	0,38	0,99	0,02	0,26

900°C 30MINUTI							
	TQ	10%	25%	35%	55%	65%	85%
χ, σ (%)	4,20	4,53	5,39	5,90	6,34	7,35	7,59
DEV. ST.	1,68	0,40	0,42	0,04	0,52	0,89	0,11

3.3.1 Confronto analisi quantitativa lavoro precedente

Per completezza dello svolgimento della tesi cito i dati della tesi di Michele Casarin riguardante lo studio dell'acciaio SAF2205 i cui valori ricavati dall'analisi di immagine sono riassunti nella sottostante tabella in termini di frazione volumetrica e di deviazioni standard.

850°C 10MINUTI				
	TQ	5%	10%	15%
χ, σ (%)	0,32	0,40	0,45	0,27
DEV. ST.	0,05	0,04	0,23	0,1

850°C 5 MINUTI				
	TQ	5%	10%	15%
χ, σ (%)	-	-	0,02	-
DEV. ST.	-	-	-	-

850°C 10MINUTI				
	TQ	5%	10%	15%
χ, σ (%)	0,72	0,19	0,17	1,41
DEV. ST.	0,15	0,06	0,11	0,20

850°C 30MINUTI				
	TQ	5%	10%	15%
χ, σ (%)	4,44	5,42	6,35	6,82
DEV. ST.	0,20	0,29	0,33	0,90

Di seguito vengono riportati i grafici del precedente lavoro che mostra l'evoluzione della precipitazione in funzione del tempo di trattamento.

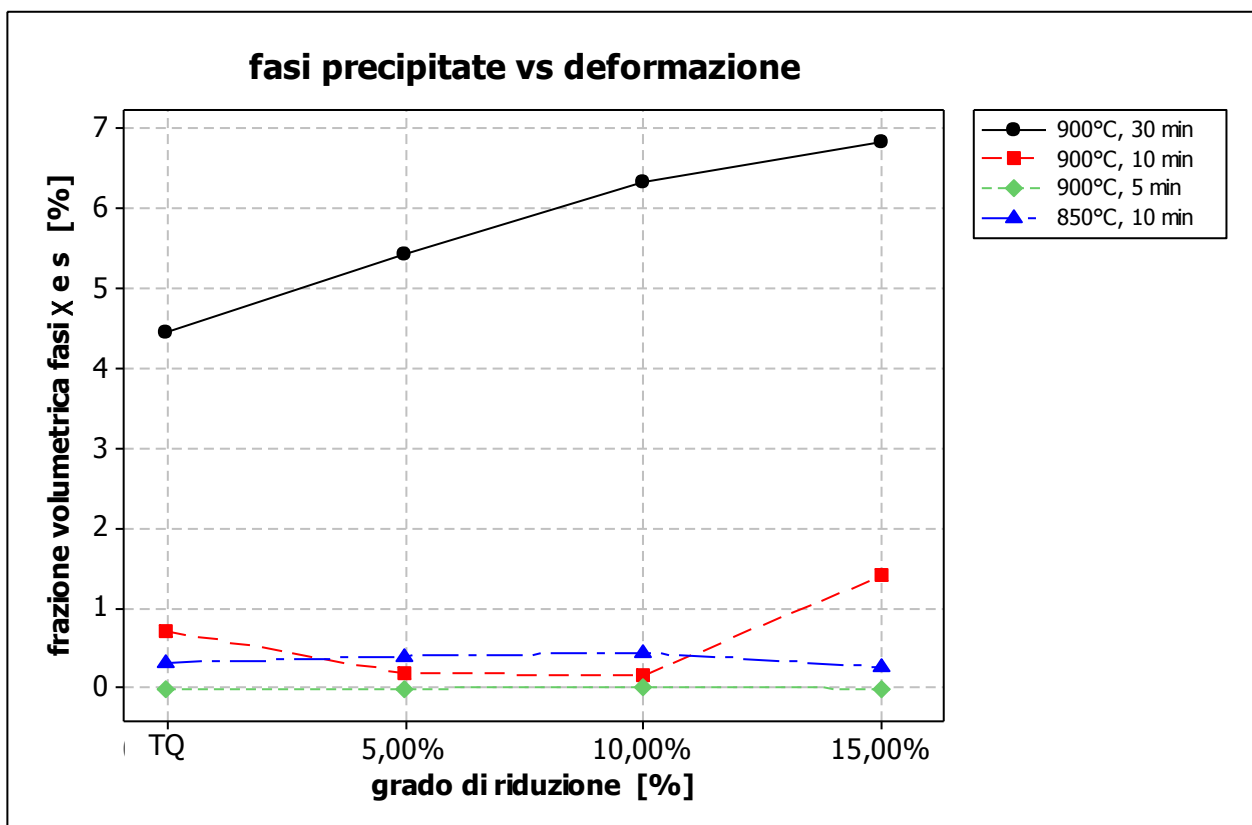


Figura 3.24 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del grado di riduzione parametrizzato secondo la temperatura e tempo di trattamento termico

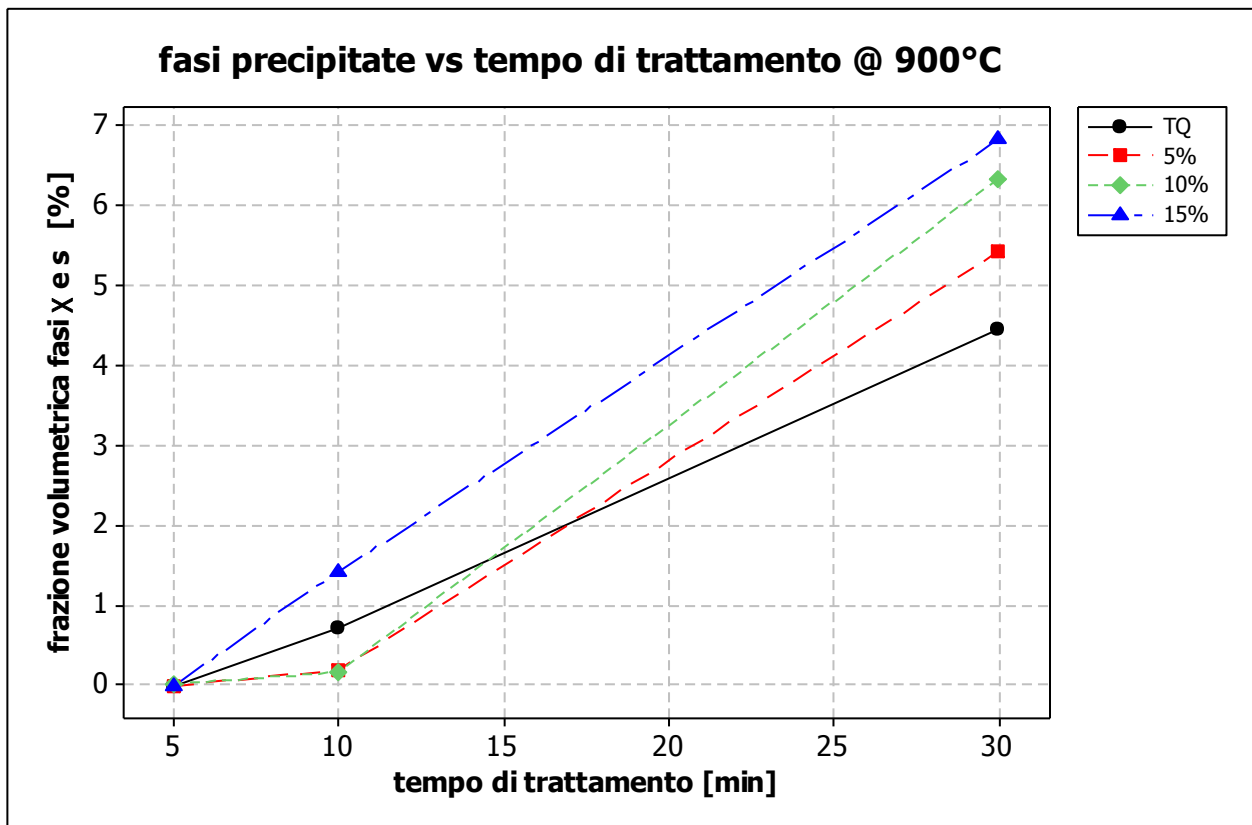


Figura 3.25 Grafico per la precipitazione di fasi χ e σ in funzione del tempo di trattamento termico e parametrizzato secondo il grado di riduzione per la temperatura di trattamento di 900°C.

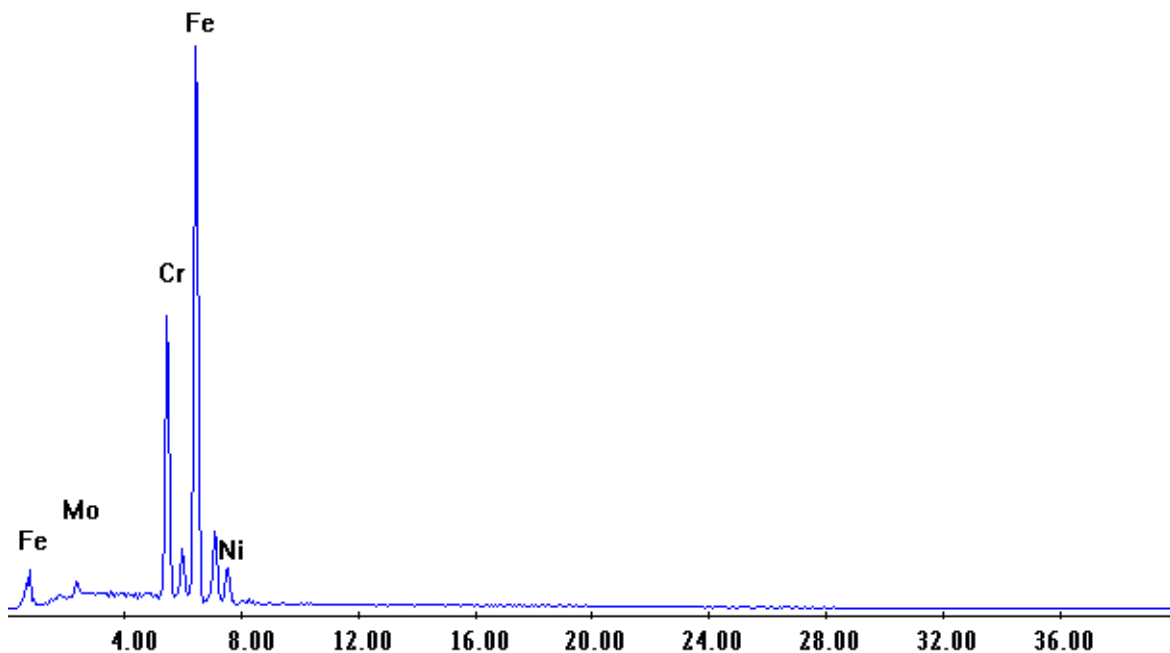
Dall'osservazione di grafici della tesi riguardante lo studio dell'acciaio 2205 e i grafici del lavoro di questa tesi si evince che c'è una analogia tra i due tipi di acciaio.

Infatti all'aumentare della deformazione a freddo, della temperatura e del tempo di trattamento termico aumenta la precipitazione delle fasi secondarie.

3.4 Composizione chimica tramite EDS

Sono state effettuate le analisi con la tecnica EDS sui deformati 10% trattato termicamente a 800°C per 10 minuti, 10% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 55% trattato termicamente a 850°C per 30 minuti, 55% trattato termicamente a 900°C per 30 minuti, 65% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 65% trattato termicamente a 900°C per 30 minuti, in confronto con il tal quale trattato termicamente a 800°C per 10 minuti e tal quale trattato termicamente a 900°C per 10 minuti.

Per i campioni tal quali e per i campioni deformati è stato oggetto di studio le zone più chiare presenti all'interno della fase austenitica in particolar modo la fase χ . Nella figura sottostante è riportato il tipico spettro EDS ottenuto per ogni misurazione:



In questo spettro nell'asse delle ascisse è riportata l'energia mentre nell'asse delle ordinate l'intensità. Di seguito sono riportati i risultati delle composizione chimica in confronto degli EDS sui deformati 10% trattato termicamente a 800°C per 10 minuti, 10% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 55% trattato termicamente a 850°C per 30 minuti, 55% trattato termicamente a 900°C per 30 minuti, 65% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 65% trattato termicamente

a 900°C per 30 minuti, in confronto con il tal quale trattato termicamente a 800°C per 10 minuti e tal quale trattato termicamente a 900°C per 10 minuti.

Fase γ dei campioni tal quali trattati termicamente per 10 minuti rispettivamente a 800°C e 900°C

Elem	Wt %	At%
MoL	26,46	12,05
CrK	29,23	20,95
MnK	0,76	1,17
FeK	40,06	60,73
NiK	3,51	5,12
Total	100	100

Elem	Wt %	At%
MoL	11,42	4,51
CrK	30,15	18,85
MnK	0,82	1,08
FeK	48,04	70,77
NiK	28,58	4,86
Total	100	100

Fase γ dei campioni deformati al 10% trattati termicamente per 10 minuti rispettivamente a 800°C e 900°C

Elem	Wt %	At%
MoL	5,75	2,17
CrK	30,55	18,14
MnK	0,66	0,84
FeK	58	72,79
NiK	5,05	6,08
Total	100	100

Elem	Wt %	At%
MoL	11,31	6,8
CrK	25,25	27,99
MnK	0,8	0,84
FeK	56,7	58,54
NiK	5,95	5,84
Total	100	100

Fase γ dei campioni deformati al 55% trattati termicamente per 30 minuti rispettivamente a 850°C e 900°C

Elem	Wt %	At%
MoL	12,86	7,98
CrK	25,62	28,68
MnK	0,8	0,84
FeK	54,72	56,62
NiK	6,01	5,88
Total	100	100

Elem	Wt %	At%
MoL	9,38	3,63
CrK	29,92	18,25
MnK	0,67	0,87
FeK	56,02	72,28
NiK	4,02	4,99
Total	100	100

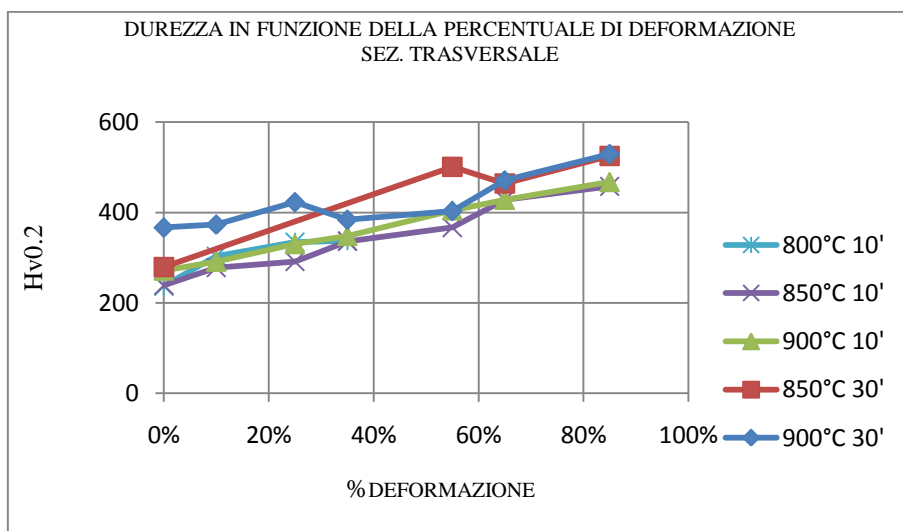
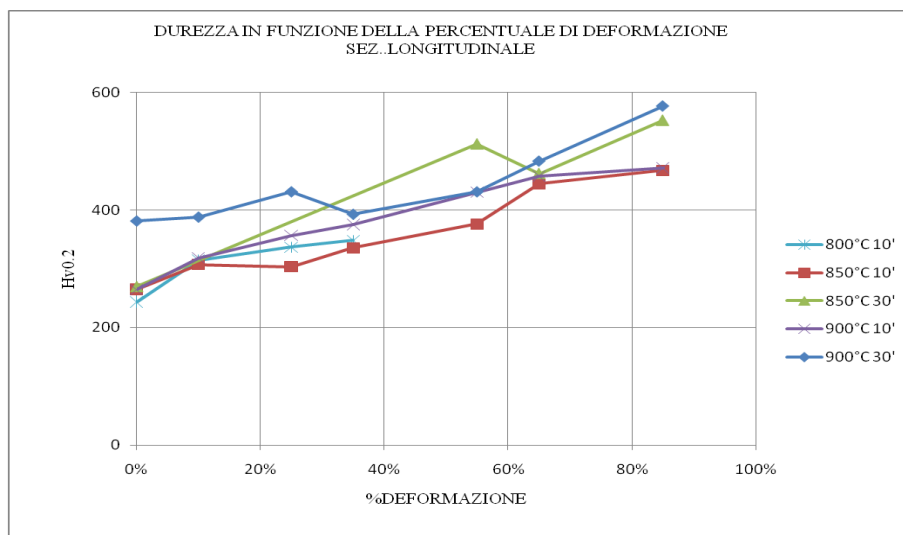
Fase γ dei campioni deformati al 65% trattati termicamente per 900°C rispettivamente a 10 minuti e 30minuti

Elem	Wt %	At%
MoL	11,04	4,4
CrK	30,72	19,11
MnK	0,94	1,25
FeK	52,78	69,49
NiK	4,54	5,76
Total	100	100

Elem	Wt %	At%
MoL	6,68	2,56
CrK	32,04	19,35
MnK	0,91	1,18
FeK	55,98	71,52
NiK	4,39	5,4
Total	100	100

3.5 Microdurezza

Per ogni deformato sono state fatte 5 misurazioni sia sulla sezione dall'alto, sia su quella trasversale. I dati raccolti dove ogni valore di durezza è inteso come la media aritmetica delle relative misurazioni vengono rappresentati nei successivi grafici:



Si nota che la durezza cresce leggermente con l'aumentare del grado di deformazione. Questo però non è attribuibile alla fase martensitica la quale non è quella tipica degli acciai al carbonio, che è fragile e dura. L'aumento di durezza è dovuto al fatto che il materiale incrudisce e quindi viene aumentata la densità di dislocazioni e le dimensioni delle fasi secondarie. Al crescere delle loro densità aumenta proporzionalmente il numero delle loro reciproche interazioni per unità di volume. Poiché lo scorrimento si arresta anche in presenza di altre dislocazioni, per continuare a deformare

plasticamente il metallo bisogna interessare altri piani di scorrimento, che richiedono maggiori sollecitazioni in quanto sono orientati meno favorevolmente. L'aumento delle dislocazioni, cioè l'incrudimento, comporta sempre una crescita dello stato tensionale, a cui sono associati un innalzamento delle caratteristiche tensionali e una diminuzione di quelle di duttilità e tenacità.

Si deve tener presente anche che c'è un considerevole aumento delle fasi secondarie all'aumentare della deformazione e del tempo del trattamento termico. All'aumentare delle dimensioni cresce progressivamente la durezza.

Capitolo 4

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è la valutazione degli effetti della deformazione a freddo sulla precipitazione di fasi secondarie indotte da trattamento termico nell'acciaio duplex 250.

Da precedenti lavori si è a conoscenza che trattamenti termici e meccanici variano il diverso ammontare di ferrite, austenite e di fasi secondarie come la σ , χ , e Cr₂N.

Per valutare questi aspetti sono state condotte osservazioni al microscopio ottico ed elettronico per valutare, come i diversi gradi di deformazione e i tempi di trattamento termico agissero sulla grana microcristallina.

L'osservazione con microscopio ottico è stata effettuata allo scopo di caratterizzare la microstruttura del materiale allo stato di fornitura, del materiale sottoposto a laminazione a freddo per gradi di riduzione del 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% e trattato isotermicamente.

Da questa analisi si nota che:

- Il materiale allo stato di fornitura possiede microstruttura bifasica con austenite e ferrite in quantità equamente ripartite. Inoltre la microstruttura è caratterizzata da anisotropia, in particolar modo per la sezione longitudinale, caratterizzata dalla tipica microstruttura a bande.
- Il materiale sottoposto a laminazione a freddo presenta una progressiva riduzione di spessore della banda austenitica e ferritica con l'aumentare del grado di deformazione, incrementando così l'anisotropia del materiale. Le bande ferritiche presentano maggiore riduzione di spessore soprattutto alle elevate deformazioni, ciò è dovuto al maggior incrudimento dell'austenite.
- Nei campioni deformati a freddo al 55%, 65% e 85% si possono trovare quantità di martensite indotta da deformazione. Per la deformazione all'85% le bande ferritiche appaiono frammentate e collegate attraverso ponti trasversali.

La microscopia SEM ha interessato i campioni tal quali e deformati sottoposti a trattamento isothermico. La caratterizzazione microstrutturale come la quantificazione di fasi secondarie precipitate durante trattamento termico riguarda i campioni sottoposti a deformazioni del 10%, 25%, 35%, 55%, 65% e 85% sempre in confronto tal quale a qualsiasi tempo di trattamento termico. Per i campioni deformati 10% trattato termicamente a 800°C per 10 minuti, 10% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 55% trattato termicamente a 850°C per 30 minuti, 55% trattato termicamente a 900°C per 30 minuti, 65% trattato termicamente a 900°C per 10 minuti, 65% trattato termicamente a 900°C per 30 minuti, in confronto con il tal quale trattato termicamente a 800°C per 10 minuti e tal quale trattato termicamente a 900°C per 10 minuti è stata eseguita un'analisi chimica EDS. Si è osservato che:

- Presenza di precipitati di piccola dimensione che si attribuiscono a nitruri di cromo e compaiono in concomitanza alle fasi χ e σ . Sono presenti nei campioni tal quali, e tutti i deformati trattati termicamente, per 10 minuti a 800, 850 e 900°C e 30 minuti a 850 e 900°C. Si ritiene che tali nitruri fungano da precursori alle fasi χ e σ dalle quali vengano sostituiti o incorporati; ad esempio per trattamenti termici condotti per 30 minuti in cui la precipitazione di fasi χ e σ è cospicua.
- Per campioni deformati al 35%, 55%, 65% e 85% e TT la precipitazione di fasi secondarie risulta incrementata anche se la ridotta dimensione dei precipitati nel campione 55% e 65% rende complicata l'analisi quantitativa. Per il campione deformato all'85% si ritiene intervengano trasformazioni di fase anche per l'austenite. La distinzione delle diverse fasi microstrutturali con micrografie SEM risulta complicata anche se accompagnata da analisi chimica EDS. Si può asserire che la fase ferritica nel campione 85% è assai ridotta e consumata a scapito di fasi χ e σ ed austenite secondaria.

L'analisi quantitativa di fasi χ e σ riguarda i campioni TQ e tutti i campioni deformati e TT a 800, 850 e 900°C per tempi di 10 e 30 minuti. Si è osservato che:

- La precipitazione di fase χ e σ per campioni TQ è regolata da fenomeni diffusivi in cui un incremento di tempo e temperatura di TT comportano un aumento di fasi precipitate.
- La deformazione provoca nel materiale un aumento della densità di dislocazioni e di difetti puntuali già a deformazioni del 35%, oltre un affinamento della grana cristallina. Questi effetti favoriscono i fenomeni diffusivi della precipitazione.

- Il riassetto inibisce la precipitazione di fasi secondarie durante il TT attraverso la diminuzione della densità di dislocazioni e di difetti puntuali indotti dalla deformazione a freddo precedente il TT. Gli effetti di questo fenomeno sono accentuati nei periodi iniziali del TT e diminuiscono con l'aumentare del tempo.
- La deformazione a freddo favorisce la precipitazione di fasi secondarie durante tutto l'arco temporale del trattamento, ma negli istanti iniziali dello stesso si realizza il riassetto che inibisce la precipitazione.
- All'aumentare del tempo di TT il riassetto ha un ruolo marginale mentre i processi diffusivi relativi alla precipitazione di fasi secondarie ricoprono un ruolo predominante; questo risulta evidente dai campioni trattati a 900°C per 30 minuti.
- Per tempi di trattamento maggiori sembra che l'affinamento della grana cristallina e le dislocazioni residue non annichilite dal riassetto, comportino un aumento della precipitazione con andamento asintotico verso un valore limite che è determinato dalla quantità di ferrite primaria; questo è il caso dei campioni deformati e trattati a 900°C per 30 minuti.

La durezza è un parametro sensibile alla variazione dell'entità della precipitazione di fasi secondarie, quindi può essere utilizzato per fare una prima rapida valutazione qualitativa dei risultati di un trattamento termico.

Per frazioni volumetriche di fasi secondarie inferiori al 2% la durezza non varia sensibilmente, mentre subisce un aumento consistente per percentuali più alte.

La prova non può essere comunque considerata perfettamente attendibile, soprattutto quando la precipitazione è di entità modesta, perché la presenza di campi di tensioni residue, di origine termica o meccanica possono fornire valori di durezza notevolmente superiori a quelli reali. Tali tensioni possono instaurarsi grazie alla forma e alle dimensioni del campione analizzato e alla sua storia termomeccanica.

Bibliografia

- [1] S. Dengo, “Influenza delle fasi secondarie sulla resilienza dell’acciaio inossidabile duplex SAF 2205”, A.A. 2002-03, DIMEG.
- [2] M. Casarin, “Effetto della deformazione a freddo sulle trasformazioni di fase per acciai duplex SAF 2205 trattati termicamente”, A.A. 2008-09, DPCI.
- [3] I. Calliari, E. Ramous, G. Rebuffi, G. Straffelini, “Investigation of Secondary Phase Effect on 2205 DSS Fracture Toughness”, La Metallurgia Italiana, luglio-agosto 2006, 5-8.
- [4] A.F. Padilha, R.L. Plaut, P.R. Rios, “Stainless Steel Heat Treatment”, Steel Heat Treatment Handbook, Second Ed. 2006, George E. Totten.
- [5] G. Zilli, F. Fattorini, E. Maiorana, “Application of Duplex Stainless Steel for Welded Bridge Construction in Aggressive Environment”, La Metallurgia Italiana, ottobre 2008, 3-10.
- [6] “Euro Inox, The European Stainless Steel Development Association, www.euro-inox.org.
- [7] “International Stainless Steel Forum”, www.worldstainless.org > About stainless > Recycled for lasting value.
- [8] “Eurofer_ European Confederation of Iron & Steel Industries”, www.eurofer.org > News & Publications > Annual Report > 2008 Annual Report.
- [9] “Understanding Stainless Steel”, www.bssa.org.uk/cms/File/BSSA_Guide_sample.pdf
- [10] “The Stainless Steel Information Center”, <http://www.ssina.com> > overview.
- [11] G.M. Paolucci, “Lezioni di Metallurgia_ Struttura, Proprietà e Comportamento dei Materiali Metallici”, 2a edizione, 2002.
- [12] “Manuale dei Materiali per l’Ingegneria”, AIMAT McGraw-Hill, 1996.
- [13] “Nickel Institute”, www.nickelinstitute.org > Technical Support > Technical Guides > Stainless Steel Selection Guide.

- [14] “Australian Stainless Steel Development Association”, www.assda.asn.au > Properties of Stainless Steel.
- [15] “Sandmeyer Steel company”, www.sandmeyersteel.com > Products > Stainless Steel Plate.
- [16] “Proceedings of the Materials Engineering Workshop”, Nickel Institute.
- [17] E. Ramous, “Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex”, *La Metallurgia Italiana*, aprile 2004, 37-42.
- [18] “Duplex Stainless Steels”, Avesta Polarit Stainless.
- [19] J.O. Nilsson, “Super Duplex Stainless Steels”, *Materials Science & Technology*, august 1992, 8, 685-700.
- [20] “Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel”, *Materials Science & Engineering*, 2001, A311, 28-41.
- [21] F. Bonollo, A. Tiziani e P. Ferro, “Evoluzione microstrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi di saldatura”, *La Metallurgia Italiana*, febbraio 2005, 27-38.
- [22] H. Sieurin, R. Sandström, “Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205”, *Materials Science and Engineering*, 2007, A 444, 271-76.
- [23] F. Iacoviello, “Acciai Inossidabili Duplex”, *Giornata di Studio AIM*, marzo 2003, 1-19.
- [24] G. Melotti, R. Bertelli, M. Zanesco, I. Calliari, E. Ramous, “Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex”, *La Metallurgia Italiana*, aprile 2005, 39-42.
- [25] J.O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson e A. Wilson, “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel”, *Metallurgical & Materials Transactions A*, gennaio 2000, 31A, 35-45.
- [26] ”, M.B. Cortie e E.M.L.E.M. Jackson, “Simulation of the Precipitation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels”, *Metallurgical & Materials Transactions A*, dicembre 1997, 28A, 2477-84.
- [27] M. Boniardi, F. D’Errico e C. Mapelli, “Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici”.
- [28] “Welding, Brazing & Soldering”, *ASM Handbook*, vol. 6, 1993.

- [29] M.R. da Silva, J.M. Pardal, H.F.G. Abreu e A.M. Gomes, “Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel”, S.S.M. Tavares, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 180, 318-22.
- [30] “Modern Physical Metallurgy”, R.E. Smallman, Butterworths ed., 1970.
- [31] A. W., M. Brummer, B. Hadler, B. Wolbank e E.A. Werner, “Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a N alloyed duplex stainless steel”, *Materials Science & Engineering*, 2006, A416, 1-10.
- [32] K.M. Lee, H.S. Cho e D.C. Choi, “Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite”, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 285, 156-61.
- [33] M. Hättestrand, P. Larsson, G. Chai, J.O. Nilsson e J. Odqvist, “Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450-500°C”, *Materials Science & Engineering*, 2009, A499, 489-92.
- [34] K.H. Lo, C.H. Shek e J.K.L. Lai, “Recent developments in stainless steels”, *Materials Science & Engineering R*, 2009, Article in Press.
- [35] J. Kichel, J. Foct e G. Gottstein, “Deformation and Annealing Behavior of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steels. Part I *ISIJ International*, 2003, 43, 1781-87.
- [36] “Antonio Zompì , Raffaello Levi *Tecnologia meccanica Lavorazioni per deformazione plastica UTET Milano*”
- [37] “Filippo Gabrielli *Appunti di Tecnologia Meccanica Pitagora Editrice Bologna*”
- [38] “E. Nagy, V. Mertinger, F. Tranta, J. Sòlymon *Deformation induced martensitic transformation in stainless steels* Department of Physical Metallurgy, University of Miskolc Hungary”.

[39] “M. Magrini, I. Calliari, E. Ramous, G. Barba Work hardening and microstructure modifications in some austenitic stainless steel”.

Dep. Of Mechanical and management Innovation, University of Padua, Italy.

[40] K.H. Lo, C.H. Shek e J.K.L. Lai, “Recent developments in stainless steels”, *Materials Science & Engineering R*, 2009, Article in Press.

[41] S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J.M. Pardal, H.F.G. Abreu e A.M. Gomes, “Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 180, 318-22.

[42] J. Simmons, B.S. Covino Jr, J.A. Hawk and J.S. Dunning, “Effect of Nitride (Cr₂N) Precipitation on the Mechanical, Corrosion and Wear Properties of Austenitic Stainless Steel”, *ISIJ International*, 1996, 36, p 846-54.

[43] I. Calliari, M. Zanesco e E. Ramous, “Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation & toughness of a duplex stainless steel SAF 2205”, *Journal of Materials Science*, 2006, 41,7643-49.

[44] I. Calliari, E. Ramous, G. Rebuffi, G. Straffelini, “Investigation of Secondary Phase Effect on 2205 DSS Fracture Toughness”, *La Metallurgia Italiana*, luglio-agosto 2008, 5-8.

[45] M.B. Cortie e E.M.L.E.M. Jackson, “Simulation of the Precipitation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels”, *Metallurgical & Materials Transactions A*, dicembre 1997, 28A, 2477-84.

[46] M. Hättstrand, P. Larsson, G. Chai, J.O. Nilsson e J. Odqvist, “Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450-500°C”, *Materials Science & Engineering*, 2009, A499, 489-92.

[47] J. Michalska e M. Sozańska, “Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, 2006, 56, 355–62.

[48] A. W., M. Brummer, B. Hadler, B. Wolbank e E.A. Werner, “Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a N alloyed duplex stainless steel”, *Materials Science & Engineering*, 2006, A416, 1-10.

[49] J.O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson e A. Wilson, “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel”, Metallurgical & Materials Transactions A, gennaio 2000, 31A, 35-45.

Ringraziamenti

Un profondo ringraziamento va alle persone che mi hanno aiutato e sostenuto:

Alla relatrice, Dott.ssa Irene Calliari, perché con i suoi suggerimenti pratici mi ha indirizzato verso la risoluzione delle problematiche relative all'attività di ricerca.

Alla correlatrice, Ing. Argelia Fabiola Miranda Pérez, perché mi ha seguito nel lavoro di sperimentazione, lasciandomi libertà d'azione e proponendomi le strade giuste per la soluzione dei problemi. Un grosso ringraziamento anche per la fiducia accordatami.

Ai miei genitori, perché mi hanno dato la possibilità di seguire la mia strada, spingendomi a continuare quando volevo darmi per vinto dopo le prime difficoltà. A mamma perché mi ha elogiato per i successi, a papà perché mi ha detto “bravo” al momento giusto.

A mia sorella, perché mi ha lasciato lavorare in pace.

Alla persona più importante della mia vita perché mi ha fatto capire che nella vita non ha senso portare addosso i pesi delle sofferenze passate.