

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

**“TENACITA' DI UN ACCIAIO SUPERDUPLEX A TEMPERATURE
INFERIORI ALLO ZERO DOPO LA PRECIPITAZIONE DI FASI
INTERMETALLICHE”**

**“SUPERDUPLEX STEEL TOUGHNESS AT TEMPERATURES BELOW
ZERO AFTER THE INTERMETALLIC PHASES PRECIPITATION”**

RELATORE: CH.MA PROF.SSA CALLIARI IRENE

CORRELATORE: ING. BREDA MARCO

CORRELATORE: ING. PIZZO MARCO

LAUREANDO: ANDREA LOVATO

MATRICOLA N. 580725

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
Capitolo 1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX.....	3
1. L'acciaio inossidabile	3
1.1. Tipi di acciaio inossidabile	3
1.2. Duplex e proprietà.....	6
1.2.1. Classificazione dei duplex.....	7
1.2.2. Microstruttura	9
1.2.3. Proprietà fisiche e meccaniche.....	11
1.2.4. Applicazioni	11
2. Effetti degli elementi di lega	14
3. Effetto precipitazione fasi secondarie	17
3.1. Intervalli critici di temperatura.....	17
3.2. Fasi secondarie.....	19
3.2.1. Composti intermetallici.....	20
3.2.1.1. Fase sigma.....	20
3.2.1.2. Fase chi	21
3.2.2. Austenite secondaria	22
3.2.3. Nitruri.....	22
3.2.4. Carburi.....	22
3.3. Trattamento termico di solubilizzazione dei duplex.....	23
Capitolo 2. PROCEDURA E APPARATO SPERIMENTALE.....	25
1. Scopo della tesi.....	25
2. Materiale di fornitura.....	25
2.1. Proprietà.....	26
2.2. Campi di utilizzo.....	28
3. Trattamento termico.....	28
4. La prova di resilienza.....	29
4.1. Preparazione campione	29
4.2. Apparato strumentale.....	30

4.3. Modalità di esecuzione della prova.....	31
5. Microscopio elettronico a scansione	31
Capitolo 3. ANALISI E DISCUSSIONE.....	33
1. Analisi dei dati	33
1.1. Prove di resilienza	33
1.2. Espansione laterale.....	37
2. Osservazione allo stereomicroscopio	39
3. Osservazione al microscopio elettronico a scansione	41
4. Analisi d'immagine.....	43
Capitolo 4. VALUTAZIONI CONCLUSIVE.....	45
1. Valutazione precipitazioni fasi secondarie	45
2. Effetti delle precipitazioni sulla tenacità all'impatto	45
Conclusioni	46
BIBLIOGRAFIA.....	47

INTRODUZIONE

La richiesta di acciai di elevate caratteristiche meccaniche e di elevata resistenza alla corrosione ha reso in questi ultimi decenni gli acciai inossidabili duplex sempre più competitivi. Grazie al ridotto tenore di elementi pregiati, questi acciai uniscono alle eccellenti caratteristiche meccaniche un'economicità del costo di produzione, in particolare se comparati con acciai inossidabili austenitici con analoga resistenza alla corrosione. Il loro impiego spazia dalle più usuali applicazioni meccaniche a quelle marine, chimiche e petrolchimiche, in tutti quei casi in cui siano richiesti materiali contemporaneamente resistenti a sollecitazioni meccaniche e ad ambienti particolarmente corrosivi.

Con la presente tesi si è approfondito lo studio sul comportamento meccanico dell'acciaio superduplex commercialmente noto con il nome di Zeron 100®: in particolare si è analizzata la tenacità all'impatto per temperature inferiori a quella dell'ambiente (transizione duttile-fragile) e gli effetti su quest'ultima scaturenti dalla formazione di una piccola percentuale di fasi secondarie, mediante un opportuno trattamento termico.

I dati raccolti dai test effettuati in laboratorio hanno permesso un'analisi in merito alla resistenza del materiale, consentendo una valutazione riguardante gli effettivi riscontri applicativi che può avere il materiale in esame.

Nel primo capitolo vengono descritte le proprietà fisiche e meccaniche degli acciai inossidabili bifasici, comparandone le caratteristiche con acciai inox di diversa tipologia e con differenti composizioni chimiche. Sono inoltre presentate nel dettaglio le fasi intermetalliche che possono essere presenti nella microstruttura di questi materiali, gli effetti che ne conseguono e il trattamento termico necessario alla precipitazione della fase sigma in piccoli quantitativi (inferiori a 0.5 %).

Il secondo capitolo specifica il materiale sul quale sono state effettuate le diverse analisi e la strumentazione utilizzata per testare i provini, mentre nel terzo capitolo vengono presentate le informazioni raccolte dalle prove di resilienza. Si è quindi proceduto con l'esposizione delle osservazioni sui dati empirici raccolti attraverso un'analisi grafica della tenacità al variare della temperatura, per poter descrivere il comportamento dell'acciaio nella regione di transizione duttile-fragile.

Nel quarto capitolo sono riportate le valutazioni conclusive e i risultati ottenuti dall'analisi di laboratorio: la formazione di fasi secondarie, originata da particolari valori di tempo e

temperatura di esposizione, comporta un deterioramento della resistenza alla corrosione, e lo studio di questi effetti permette un più efficiente utilizzo del superduplex, fornendo indicazioni sul suo comportamento in ambienti che potrebbero comportare la modifica della microstruttura.

Capitolo 1

ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1. L'acciaio inossidabile

1.1. Tipi di acciaio inossidabile

Gli acciai inossidabili sono leghe a base di ferro e carbonio che uniscono le proprietà meccaniche degli acciai alle caratteristiche peculiari di resistenza alla corrosione. Quest'ultima caratteristica è dovuta alla presenza di altri elementi in lega come cromo (Cr), nichel (Ni), molibdeno (Mo), titanio (Ti) che consentono il processo di passivazione. La normativa in merito (EN 10088), classifica gli acciai inossidabili qualora presentino un tenore di Cr superiore al 10,5%.

A seconda della relativa microstruttura, gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in quattro classi:

- martensitici (Cr 12% - 18%), devono poter assumere a caldo una struttura austenitica, suscettibile di trasformarsi in martensite in seguito al successivo e necessario trattamento di tempra. Sono gli unici ai quali è applicabile questo trattamento termico per aumentare le loro proprietà meccaniche;
- ferritici (Cr 10% - 27%), sono magnetici e caratterizzati da una struttura ferritica a qualsiasi temperatura;
- austenitici (Cr 16% - 26%), i quali presentano una struttura austenitica indipendente dal trattamento termico e sono amagnetici;
- austenitici-ferriti o *duplex* (Cr 18% - 28%), specificati nel dettaglio nel capitolo seguente.

Nella tabella 1.1 sono riportati i più comuni acciai inossidabili con i relativi valori (%) di elementi in lega.

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

Tipologia struttura	AISI	C max %	Mn max %	P max %	S max %	Si max %	Cr %	Ni %	Mo %	Altri elementi	EN norme	EN N°WN	UNS
Austenitico	201	0,15	5-7,5	-	-	-	16-18	3,5-5,5	-	-	-	-	S 20100
Austenitico	202	0,15	7-10	-	-	-	17-19	4-6	-	-	-	-	S 20200
Austenitico	301	0,05-0,15	2	0,045	0,015	2	16-19	6-9,5	0,8 max	N≤0,11	X10CrNi18-8	1.4310	S 30100
Austenitico	302	0,15	2	0,045	0,030	1	17-19	8-10	-	-	-	-	S 30200
Austenitico	303	0,10	2	0,045	0,1-0,35	1	17-19	8-10	-	N≤0,11; Cu≤1	-	1.4305	S 30300
Austenitico	304	0,07	2	0,045	0,015	1	17-19,5	8-10,5	-	N≤0,11	X5CrNi18-10	1.4301	S 30400
Austenitico	305	0,06	2	0,045	0,015	1	17-19	11-13	-	N≤0,11	X4CrNi18-12	1.4303	S 30500
Austenitico	316L	0,03	2	0,045	0,015	1	16,5-18,5	10-13	2-2,5	N≤0,11	X2CrNiMo17-12-2	1.4404	S 31603
Austenitico	316L	0,03	2	0,045	0,015	1	17-19	12,5-15	2,5-3	N≤0,11	X2CrNiMo18-14-3	1.4435	S 31603
Austenitico	316L	0,03	2	0,045	0,015	1	17-19	12,5-15	2,5-3	N≤0,11	X2CrNiMo18-14-3	1.4435	S 31603
Austenitico	316L	0,03	2	0,045	0,015	1	16,5-18,5	10,5-13	2,5-3	N≤0,11	X2CrNiMo17-12-3	1.4432	S 31603
Austenitico	316LN	0,03	2	0,045	0,015	1	16,5-18,5	10-12	2-2,5	N=0,12 - 0,22	X2CrNiMoN17-11-2	1.4406	S 31653
Austenitico	316LN	0,03	2	0,045	0,015	1	16,5-18,5	11-14	2,5-3	N=0,12 - 0,22	X2CrNiMoN17-13-3	1.4429	S 31653
Austenitico	316Ti	0,08	2	0,045	0,015	1	16,5-18,5	10,5-13,5	2-2,5	T=5xC min-0,7 max	X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	S 31635
Austenitico	316Ti	0,08	2	0,045	0,030	1	16-18,5	11,5-14,5	2,5-3	T=5xC min-0,8 max	-	-	S 31635
Austenitico	904L	0,02	2	0,030	0,010	0,70	19-21	24-26	4-5	N≤0,15; Cu=1,2-2	X1NiCrMoCu25-20-5	1.4539	-
Ferritico	409	0,03	1	0,04	0,015	1	10,5-12,5	-	-	6x (C+N) ≤Ti≤0,65	X2CrTi12	1.4512	S 40900
Ferritico	430	0,08	1	0,04	0,015	1	16-18	-	-	-	X6Cr17	1.4016	S 43000
Ferritico	444	0,02	-	-	-	-	17,5-18	0,2-0,3	2-2,5	Ti+Nb 0,4-0,5	-	1.4521	-
Martensitico	410	0,08-0,15	1,5	0,04	0,025	2	11,5-13,5	0,75 max	-	-	X12Cr13	1.4006	S 41000
Martensitico	414	0,15	1	0,04	0,03	1	11,5-13,5	1,25-2,5	-	-	-	-	S 41400
Martensitico	416	0,08-0,15	1,5	0,04	0,1-0,35	1	12-14	-	0,6 max	-	X12CrS13	1.4005	S 41600
Martensitico	416	0,25-0,32	1,5	0,04	0,1-0,25	1	12-13,5	-	0,6 max	-	X29CrS13	1.4029	S 41600
Martensitico	420	0,16-0,25	1,5	0,04	0,015	1	12-14	-	-	-	X20Cr13	1.4021	S 42000
Martensitico	420	0,43-0,5	1	0,04	0,015	1	12,5-14,5	-	-	-	X46Cr13	1.4034	S 42000
Martensitico	420F	0,15 min	1,25	0,06	0,15	1	12-14	-	0,6 max	-	-	-	S 42020
Martensitico	422	0,2-0,25	1	0,025	0,025	0,75	11-13	0,5-1	0,75-1,25	V=1,5-30; W=0,7-1,25	-	-	S 42200
Martensitico	431	0,12-0,22	1,5	0,04	0,015	1	15-17	1,5-2,5	-	-	X17CrNi16-2	1.4057	S 43100
Martensitico	440A	0,65-0,75	1	0,04	0,015	0,7	14-16	-	0,4-0,8	-	X70CrMo15	1.4109	S 44002
Martensitico	440B	0,85-0,95	1	0,04	0,015	1	17-19	-	0,9-1,3	V=0,07-0,12	X90CrMoV18	1.4112	S 44003
Martensitico	440C	0,95-1,2	1	0,04	0,015	1	16-18	-	0,4-0,8	-	X105CrMo17	1.4125	S 44004
Duplex 22-05	329A	0,03	2	0,035	0,015	1	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,10 ≤N ≤0,22	X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	-

Tabella 1.1 – tenori degli elementi di lega per diverse tipologie di acciai inossidabili

Nel caso in cui siano note la composizione chimica e la velocità di raffreddamento di un acciaio inossidabile, questo può essere classificato in base alla sua struttura, ricorrendo al diagramma di Schaeffler riportato in figura 1.1: esso è valido per acciai che contengono principalmente cromo e nickel nonché altri elementi in minor quantità, in primo luogo carbonio e azoto, in questo modo è possibile determinare la microstruttura dominante.

La presenza di altri elementi non interviene direttamente nel diagramma strutturale in quanto è resa 'equivalente' a quella del cromo e del nickel. Gli elementi alfa generi sono ricondotti al parametro cromo equivalente Cr_{eq} , mentre gli elementi gamma generi al nickel equivalente Ni_{eq} , attraverso la moltiplicazione di opportuni coefficienti.

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + 1.5 Si(\%) + Mo(\%) + 0.5 Nb(\%) + 2 Ti(\%) + 5 V(\%) + 3 Al(\%)$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 30 C(\%) + 0.87 Mn(\%) + a [N(\%) - 0.045]$$

Dove i simboli degli elementi chimici ne indicano le rispettive percentuali in peso e a vale:
 30 se $N \leq 0,2$, 22 se $N = 0,21 \div 0,25$ e 20 se $N = 0,26 \div 0,35$

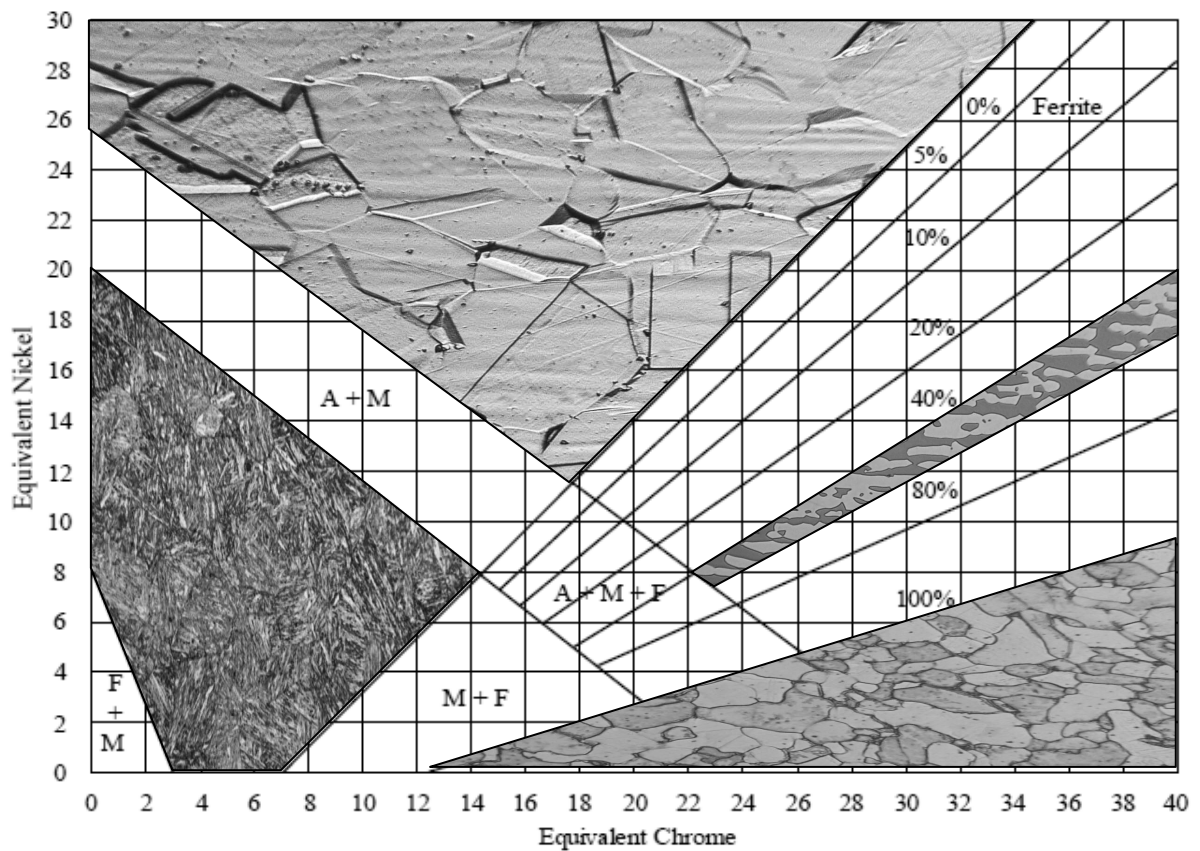


Figura 1.1 – Diagramma di Schaeffler

Nel diagramma sono distinguibili le quattro classi di acciai sopra citati, sulla base della loro microstruttura (ciascuna messa in evidenza dalle foto).

Solitamente si ricorre a questa rappresentazione per l'analisi di riporti di saldatura (o placcatura) di acciai inossidabili aventi cospicui tenori di elementi leganti, ossia alfangeni e gammageni, e ottenuti con raffreddamenti rapidi.

Purtroppo la composizione dei duplex comprende almeno sei o sette elementi importanti, ed è quindi troppo complessa per poter essere descritta con i diagrammi di stato usuali.

1.2. Duplex e proprietà

Gli acciai duplex (DDS, Duplex Stainless Steel) sono caratterizzati da una microstruttura costituita da austenite γ e ferrite α in percentuali volumetriche simili, detti perciò bifasici, consentendo di migliorare alcune proprietà meccaniche e la resistenza alla corrosione. Le frazioni volumetriche dipendono in larga parte dal tenore degli elementi di lega con una particolare attenzione agli elementi alfa-genici (Cr, Mo, Si) e gamma-genici (Ni, N, C). Nel caso di percentuali elevate di ferrite si riscontrano problemi di corrosione generalizzata e tendenza all'infragilimento, nel caso contrario l'eccesso di austenite comporta una scarsa resistenza alla tensocorrosione. Queste leghe contengono sia elementi interstiziali come carbonio e azoto sia elementi di lega sostituzionali avendo così una composizione molto varia. Il cromo è presente in quantità che variano dal 18% al 28%, nickel 4% - 6%, molibdeno 1,5% - 3% e azoto 0,1% - 0,25%, mentre la percentuale di carbonio viene mantenuta attorno allo 0,03.

Questi acciai rivestono un ruolo di ampio interesse per la sinergia derivante dalle precedenti proprietà e per essere caratterizzati da una buona saldabilità, dovuta a un basso contenuto di carbonio e a un significativo tenore di azoto e nickel.

Le principali caratteristiche che contraddistinguono i duplex sono:

- la resistenza alla corrosione localizzata (pitting) è una tra le migliori disponibili;
- elevata imperturbabilità alla corrosione intercrystallina;
- significativa resistenza alla corrosione sotto tensione (stress corrosion);
- resistenza alla corrosione in ambienti particolarmente aggressivi quali acqua di mare, acidi e cloruri;
- elevata resistenza meccanica;
- buona tenacità fino a circa -50°C (nell'elaborato si svilupperà in particolare questo punto);
- basso coefficiente di dilatazione termica;
- costo competitivo con gli acciai austenitici.

Queste proprietà possono raggiungere il livello ottimale mediante adeguati trattamenti termici per ottenere un opportuno bilanciamento tra le microstrutture austenitiche e ferritiche.

Il punto di forza di questa categoria di acciai inossidabili è la struttura bifasica, ma al tempo stesso li rende fortemente sensibili alle trasformazioni di fase con nucleazioni di fasi dannose, e questo può condurre alla netta diminuzione sia della tenacità che della resistenza alla corrosione. E' pertanto di fondamentale importanza definire i parametri che influenzano

tali trasformazioni al fine di evitare, durante il ciclo produttivo, la formazione di fasi infragilenti che potrebbero compromettere le proprietà della lega nella lavorazione o ancor peggio in esercizio.

1.2.1. Classificazione dei duplex

Gli acciai duplex sono classificati in base alla diversa composizione chimica che possono presentare, mediante l'utilizzo del PRE (Pitting Resistance Equivalent Number)¹, un indice idoneo a valutare la resistenza alla corrosione localizzata: questo parametro considera il contributo di cromo, molibdeno e azoto.

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3 Mo(\%) + k N(\%)$$

Qualora si debba valutare anche la presenza del tungsteno, si ricorre alla seguente espressione:

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3 [Mo(\%) + 0.5 W(\%)] + k N(\%)$$

Il valore generalmente utilizzato per il parametro k è 16; altri valori consueti rientrano tra 10 e 30.

La tabella riportata di seguito fornisce i valori del PRE di alcuni acciai inossidabili.

¹ Il PRE (o PREN) è un indice che non è in grado di valutare eventuali disomogeneità strutturali poiché è soltanto un indice macroscopico.

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

Standard EN 10088	Trademark	Cr	Mo	N	PRE
Ferritics					
14003	K03	10.5-12.5	n.a.	0.030 max	10.5-13.0
1.4016	430	16.0-18.0	n.a.	n.a.	16.00
1.4113	434	16.0-18.0	0.9-1.4	n.a.	19.0-22.6
1.4509	441	17.5-18.5	n.a.	n.a.	17.5-18.5
1.4521	444	17.0-20.0	1.8-2.5	0.030max	23.0-28.7
Austenitics					
1.4301	304	17.0-19.5	n.a.	0.11max	17.0-20.8
1.4311	304LN	17.0-19.5	n.a.	0.12-0.22	18.9-23.0
1.4401/4	316/316L	16.5-18.5	2.0-2.5	0.11max	23.1-28.5
1.4435	316L(2.5% min Mo)	17.0-19.0	2.5-3.0	0.11max	25.3-30.7
1.4406	316LN	16.5-18.5	2.0-2.5	0.12-0.22	25.0-30.3
1.4539	904L	19.0-21.0	4.0-5.0	0.15max	32.2-39.9
1.4563	Sanicro 28	24.0-26.0	3.0-4.0	0.11max	35.9-43.0
Superaustenitics					
1.4547	254SMO	19.5-20.5	6.0-7.0	0.18-0.25	42.2-47.6
1.4529	1925hMo	19.0-21.0	6.0-7.0	0.15-0.25	41.2-48.1
Duplex					
1.4062	2202	22.00	0.04	0.20	26.5
1.4162	2101LDX	21.0-22.0	0.1-0.8	0.20-0.25	24.5-28.6
1.4362	SAF 2304	22.0-24.0	0.1-0.6	0.05-0.20	23.1-29.2
1.4462	SAF 2205	21.0-23.0	2.5-3.5	0.10-0.22	30.8-38.1
Superduplex					
1.4410	SAF 2507	24.0-26.0	3.0-4.0	0.24-0.35	> 40
1.4501	ZERON 100®	24.0-26.0	3.0-4.0	0.20-0.30	> 40
1.4507	Ferrinox 255	24.0-26.0	3.0-4.0	0.20-0.30	> 40

Tabella 1.2 – Valori PRE di alcuni acciai

È stato posto in evidenza l'acciaio 1.4501, commercialmente definito come ZERON 100®, poiché è oggetto dell'analisi di questo elaborato.

In base alla composizione e ai corrispondenti valori del PRE, gli acciai inossidabili duplex possono essere classificati in tre gruppi:

1) *Duplex comuni*, con composizione tipica: 22% Cr, 5% Ni, 3% Mo, 0.17% N; la loro resistenza alla corrosione è intermedia tra quella dell'austenitico AISI 316 e i super austenitici al 5-6% di molibdeno. Il valore del PRE è di circa 35.

2) *Superduplex (SDSS)*, tipicamente: 25% Cr, 6.8% Ni, 3.7% Mo, 0.27% N; la loro resistenza alla corrosione, è equivalente a quella dei superaustenitici al 5-6% di Mo. Sono indicati per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche. Possiedono un PRE minimo di 35.

3) *Duplex economici*, usualmente: 23% Cr, 4% Ni, 0.10% N; sono gli acciai duplex di minor costo, senza molibdeno, con ~~PRE~~. Possono essere impiegati in sostituzione degli austenitici tipo AISI 304.

1.2.2. Microstruttura

Come accennato in precedenza, gli acciai duplex sono bifasici e quindi caratterizzati da austenite e ferrite.

Queste fasi differiscono tra loro perché presentano diversa microstruttura: la ferrite è costituita da un reticolo cubico a corpo centrato (CCC) mentre l'austenite è caratterizzata da una cella reticolare cubica a facce centrate (CFC), come rappresentato nella figura seguente, relativa alla microstruttura di un acciaio superduplex (ingrandimento 500 x).

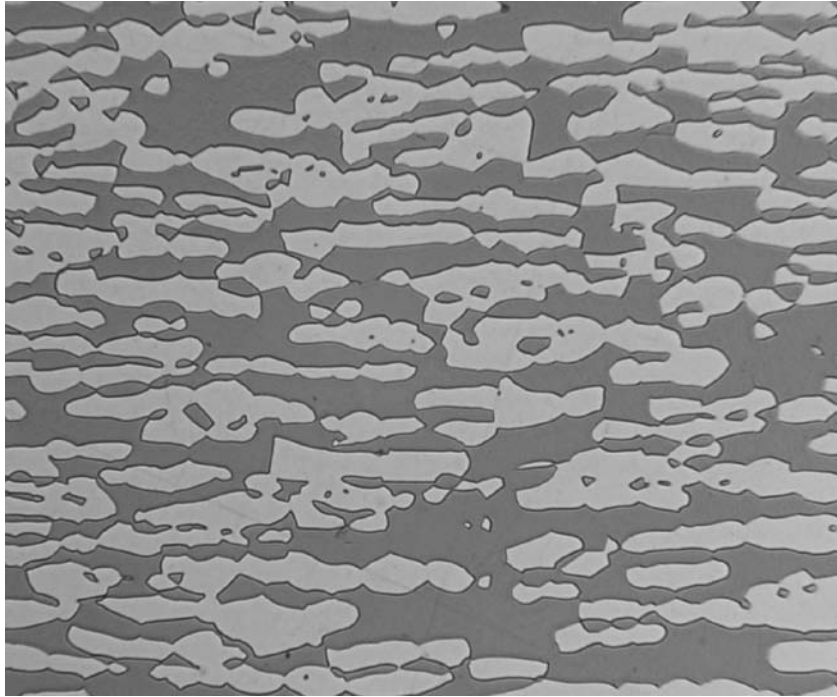


Figura 1.2 – Microstruttura acciaio duplex.

Le parti più chiare identificano l'austenite, mentre le zone più scure evidenziano la fase ferritica.

Da una rapida osservazione della foto si può percepire come le due fasi si presentino in percentuali simili.

Questo rapporto è verificabile mediante l'utilizzo del software di analisi d'immagine, che quantifica percentualmente le aree di diversa tonalità.

Questo tipo di acciaio solidifica virtualmente come se fosse costituito totalmente da ferrite e il bilanciamento della struttura si ottiene dalla parziale trasformazione solida in austenite.

Per ottimizzare questo tipo di struttura è necessario eseguire un trattamento termico di solubilizzazione allo stadio finale, specificato nel dettaglio in seguito.

La ripartizione degli elementi tra austenite e ferrite è un fenomeno di tipo diffusivo. Un raffreddamento lento consente di ripartire efficacemente gli elementi tra le due fasi, sulla base delle loro caratteristiche termodinamiche. Un raffreddamento rapido, inibendo la diffusione, tende a rendere omogenea la composizione di austenite e ferrite ottimizzando la bifasicità dell'acciaio duplex.

1.2.3. Proprietà fisiche e meccaniche

Gli acciai duplex presentano diverse proprietà peculiari che li distinguono dagli altri tipi: le principali proprietà fisiche sono l'elevata resistenza alla corrosione localizzata per vaiolatura e la resistenza alla corrosione intergranulare. Permettono inoltre un alleggerimento delle strutture con il conseguente risparmio in termini di materie prime e costi di lavorazione.

Grades	UNS	Temperature		Young's modulus GPa	Thermal expansion coefficient $10^{-6}K^{-1}$	Specific heat capacity $J\ kg^{-1}K^{-1}$	Thermal conductivity $Wm^{-1}K^{-1}$
		°C	°F				
Ferritic	K02700*	20	68	205	12.5	450	60
	S43000	20	68	205	10	480	22
	S44700	20	68	205	10	480	21
Austenitic	S30400	20	68	205	16	520	16
	N08904	20	68	205	16	544	15
Duplex	S31803	20	68	200	-	470	14
	S32304	20	68	200	13	470	16
Superduplex	S32750	20	68	200	13	470	14
	S32760	20	68	190	12.8	482	12.9
	S32520	20	68	205	13.5	450	17

* = carbon steel. For ASTM is A516

Tabella 1.3 – Proprietà fisiche acciai inossidabili

Presentano, inoltre, ottime proprietà meccaniche quali elevato limite elastico unito ad una buona duttilità, buona resistenza alla corrosione sotto tensione (*stress corrosion cracking*), resistenza alla cavitazione e all'usura. Una proprietà particolare è la superplasticità, la quale consente deformazioni plastiche anche a temperature non troppo elevate e sotto l'effetto di modeste sollecitazioni.

Se sottoposti ad elevate temperature, grazie alla loro parziale struttura austenitica, sono esenti da problemi di fragilità al rinvenimento tipici degli acciai inossidabili ferritici. In queste circostanze, si riscontrano inoltre miglioramenti nella formabilità a caldo poiché si sfruttano le peculiari proprietà elastiche; si osserva anche un aumento della saldabilità e della formabilità a freddo.

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

I duplex sono caratterizzati anche da una maggiore conducibilità termica rispetto agli acciai austenitici e da un comportamento ferromagnetico. Infine è da sottolineare come il carico di snervamento sia comparabile con quello presentato dai ferritici e circa il doppio se messo a confronto con gli acciai austenitici.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori di alcune proprietà meccaniche per diversi acciai inossidabili.

Grades	UNS	$R_{p0,2}$	R_m	E_0	Hardness	
		MPa	MPa	%	HB	HRC
Ferritic	S40900	205	380	20	179	-
	S44700	415	550	20	223	20
Austenitic	S31603	170	485	40	217	-
	S31254	300	650	35	223	-
Duplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	-
	S31803	450	620	25	293	31
Superduplex	S32760	550	750	25	270	28

Tabella 1.4 – Proprietà meccaniche acciai inossidabili

Le proprietà meccaniche sopra elencate sono attribuibili alla dispersione dei grani austenitici nella matrice ferritica e alla sinergia derivante dalla compresenza delle due fasi nella microstruttura; queste proprietà derivano inoltre dall'indurimento per soluzione solida interstiziale.

Queste proprietà fisiche e meccaniche sono efficaci in un range di temperature compreso tra -50°C e 250°C: l'elevata esposizione a temperature maggiori porta ad un parziale infragilimento del materiale dovuto alla precipitazione di fasi intermetalliche per la presenza di elementi in lega, mentre a temperature inferiori all'intervallo si ha un drastico calo della tenacità, come si osserva dal grafico:

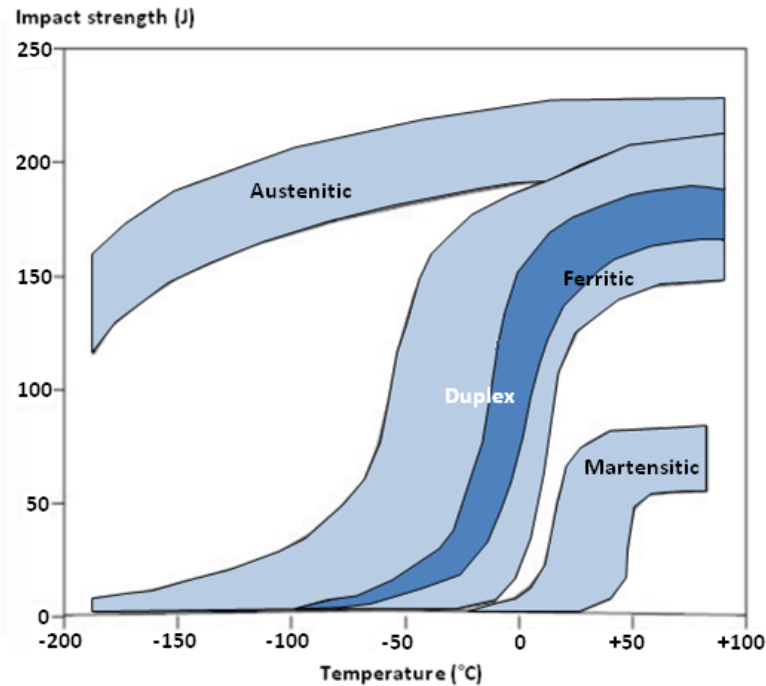


Figura 1.3 - Curva transizione duttile fragile

Da questo si evince che attraverso un corretto trattamento termico è possibile evitare tali problematiche che si possono comunque verificare in seguito al processo di saldatura in pezzi ad elevato spessore, nella zona termicamente alterata.

1.2.4. Applicazioni

Tra i materiali per applicazioni estreme gli acciai inossidabili sono certamente tra i più conosciuti e utilizzati. La necessità di fornire prestazioni sempre migliori, dal punto di vista della resistenza meccanica e alla corrosione, ha stimolato la messa a punto di nuove tipologie di acciaio inossidabili, in particolare i duplex/superduplex e i superaustenitici. I campi di utilizzo di queste classi di acciai si sono progressivamente ampliati anche grazie all'incessante attività di ricerca, volta sia all'ottimizzazione della composizione chimica e dei trattamenti termici, sia alla messa a punto dei processi di saldatura. Uno dei mercati più importanti per queste leghe è la realizzazione di serbatoi per il trasporto di sostanze chimiche, finalizzata alla diminuzione dei costi globali, legati principalmente alla riduzione di peso (anche del 10%). Anche l'industria chimica ne fa largo uso non solo per ridurre la corrosione dei componenti,

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

ma anche per evitare eventuali contaminazioni delle soluzioni industriali da parte del materiale della condotta.

I settori di maggior impiego sono:

- impianti chimici;
- impianti petrolchimici;
- recipienti in pressione;
- impianti per l'industria della carta;
- impianti per l'industria alimentare;
- strutture offshore;
- tubazioni per il trasporto di fluidi o gas industriali;
- scambiatori di calore;
- serbatoi di stoccaggio;
- edilizia.

In particolare per il superduplex ZERON 100® sono previsti gli ambienti più aggressivi.

2. Effetti degli elementi di lega

Gli effetti dei principali elementi di lega negli acciai inossidabili duplex possono essere riassunti come segue.

ELEMENTI ALFAGENI :

CROMO : è un elemento fortemente alfageno e aumenta notevolmente la resistenza alla corrosione localizzata grazie alla formazione di uno strato superficiale di passivazione costituita da ossidi di Cr. Aumenta la solubilità dell'azoto. Per elevati tenori promuove la formazione di fasi intermetalliche, in particolare la fase σ .

MOLIBDENO : incrementa notevolmente la resistenza alla vaiolatura e alla corrosione interstiziale estendendo l'intervallo di passivazione. Aumenta la solubilità dell'azoto. Promuove la precipitazione di fasi intermetalliche.

SILICIO : aumenta la forgiabilità ma il suo tenore deve rimanere inferiore all'1% poiché agevola la precipitazione di fase χ .

TUNGSTENO : aggiunto fino a tenori del 2%, migliora la resistenza al pitting ma tende a far precipitare la fase χ al posto di fase σ .

TITANIO, NIOBIO, VANADIO : formano composti simili ai carburi.

ELEMENTI GAMMAGENI :

NICKEL : permette di stabilizzare l'austenite. Aumenta la saldabilità del materiale e riesce a ritardare la precipitazione della fase σ .

Nel caso in cui sia presente in quantità eccessive e se mantenuto ad elevate temperature può comportare un arricchimento di Cr e Mo nei grani ferritici con l'aumento di rischio di precipitazioni di fasi intermetalliche.

AZOTO : è un elemento fortemente gammageno che incrementa sia la resistenza alla vaiolatura sia alla corrosione interstiziale, sia la resistenza meccanica, aumentando il carico di snervamento e la saldabilità.

Se presente in quantità eccessive può causare la formazione di porosità.

CARBONIO : limitato allo 0.03% in modo da limitare la precipitazione di carburi ricchi in Cr, che possono agire da inneschi per attacchi localizzati di corrosione puntiforme.

ALTRI ELEMENTI :

RAME : è limitato a tenori del 2% in quanto al di sopra si ottiene una riduzione della deformabilità a caldo e un aumento dell'indurimento per precipitazione. La sua presenza aumenta la resistenza all'abrasione e ha un effetto affinante della grana cristallina.

Favorisce la nucleazione dell'austenite e contribuisce a rendere difficoltosa la lavorazione se in eccesso.

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

MANGANESE : aumenta la solubilità dell'azoto, forma carburi misti $(Fe,Mn)_3C$ con il ferro con un effetto di rafforzamento traducibile in un aumento delle proprietà meccaniche ma i solfuri di Mn agiscono come siti di innesco per la vaiolatura destabilizzando il film di passivazione.

ZOLFO : porta alla formazione di solfuri che agiscono da innesco per la vaiolatura.

Il suo tenore è da mantenere basso (0.003%) per non alterare lo strato passivato ed allo stesso tempo permettere una buona lavorabilità. La quasi totale insolubilità dei solfuri li portano a solidificare ai giunti di grano provocandone lo scollamento dei grani durante il riscaldamento che precede le lavorazioni plastiche dando origine all'inconveniente noto come fragilità al rosso.

FOSFORO : agisce da fondente per il ferro e promuove la formazione di strutture a bande.

Provoca l'ingrossamento della grana cristallina in misura tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione del carbonio. Dà origine alla fragilità al rosso durante le lavorazioni plastiche a caldo.

Nella tabella sottostante sono riportate le caratteristiche della classe di acciai superduplex di cui il materiale in esame fa parte, con i relativi tenori (in valori percentuali) degli elementi di lega:

Elements	C	Cr	Cu	Mo	Mn	N	Ni	P	S	Si	W	Fe
Minimum	-	24.00	0.05	3.00	-	0.20	6.00	-	-	-	0.50	Bal.
Maximum	0.030	26.00	1.00	4.00	1.00	0.30	8.00	0.030	0.010	1.00	1.00	-

Tabella 1.5 – Range dei tenori dei diversi elementi di lega all'interno dell'acciaio

3. Effetto precipitazione fasi secondarie

L'austenite e la ferrite, in virtù delle differenti composizioni chimiche e fisiche dei relativi reticoli, sono caratterizzate da una notevole diversità nella suscettibilità alle trasformazioni microstrutturali (precipitazioni di fasi intermetalliche, carburi e nitruri) con effetti negativi sulla resistenza alla corrosione e sulla tenacità.

Una volta verificatasi la formazione delle fasi secondarie, la principale conseguenza che si osserva è un infragilimento, a livello globale, riscontrabile a qualsiasi temperatura.

3.1. Intervalli critici di temperatura

Negli acciai duplex, gli intervalli di temperatura che possono essere considerati come critici, in quanto comportano numerose trasformazioni nella microstruttura, risultano essere i seguenti tre :

- TRA 300 °C E 600 °C : questo intervallo è anche denominato come *infragilimento a 475 °C*, poiché deriva dalla temperatura alla quale corrisponde il minor tempo di incubazione della fase principale che precipita. Questo intervallo è caratterizzato dalla decomposizione spiroidale della ferrite in domini α' con un elevato tenore di Cr e domini α contenenti ridotte quantità di questo elemento. A tali temperature è stata identificata una fase denominata G, ricca di nickel, silicio e molibdeno.
- TRA 600 °C E 1050 °C : si ha la formazione di numerose precipitazioni di fasi intermetalliche, in particolare carburi e nitruri, nelle quali la composizione chimica dell'acciaio influenza notevolmente sia la cinetica di precipitazione e i relativi tempi di incubazione, sia la composizione chimica delle fasi stesse. Come si osserva nella figura 1.4, in questo intervallo si riscontra la precipitazione di molte più fasi rispetto alla forcella di temperature precedenti, con minori tempi di incubazione ai quali consegue un peggioramento delle proprietà meccaniche e della resistenza alla corrosione.

1. ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

- SUPERIORE A 1050 °C : sottoponendo i duplex a queste temperature elevate, è possibile ottenere un incremento della frazione volumetrica di ferrite rispetto all'austenite; il successivo raffreddamento comporta la solidificazione e la formazione di ferrite, che si può parzialmente trasformare in austenite, poiché questa trasformazione è reversibile.

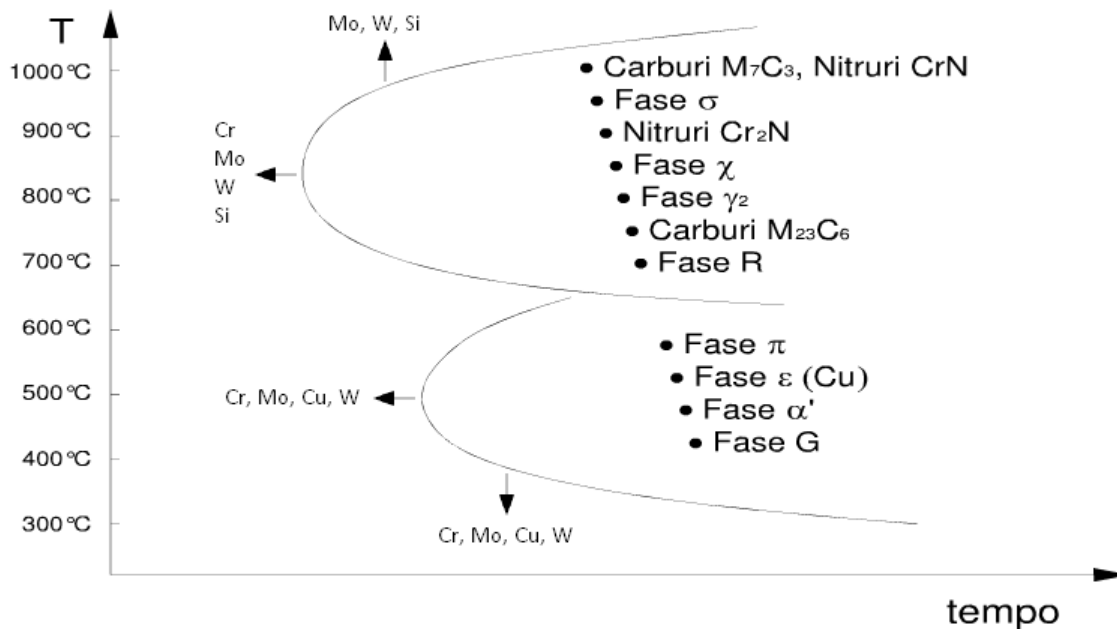


Figura 1.4 – Diagramma TTT per acciai inossidabili austeno-ferritici

Nella seguente tabella sono riportate le caratteristiche delle fasi presenti nell'acciaio duplex:

Particella	Formula chimica	Cr	Ni	Mo	Intervallo di formazione [°C]	Sito preferenziale
Ferrite (δ)	-	27.4	8.7	4.0	-	Matrice
α'	-	65	2.5	13	300 - 525	Intra - δ
G	$\geq 14\%$ Si	25	25	4	300 - 400	Inter α/α'
Austenite primaria (γ)	-	26.6	9.6	3.3	<1250	Intra - δ
Austenite secondaria (γ_2)	Tipo 1	come δ	come δ	come δ	< 650	Intra - δ
	Tipo 2	24.3	11	3.4	700 - 900	δ / γ e δ
	Tipo 3					con σ
σ	$(\text{Fe,Ni})_x(\text{Cr,Mo})_y$	30	4	7	600 - 1000	Inter δ / γ
χ	$\text{Fe}_{36} - \text{Cr}_{12} - \text{Mo}_{10}$	25	3	14	700 - 900	Inter δ / γ
R o Laves	Fe_2Mo	25	6	35	550 - 650	δ / γ e δ
Nitruri di Cromo	Cr_2N	72	6	15	700 - 950	Intra - δ
	CrN					
π	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	35	3	34	550 - 600	Intra - δ
ε	Ricca di Cr				Non definito	Intra - δ
τ					550 - 650	
Carburi	M_7C_3				950 - 1050	Inter δ / γ
	M_{23}C_6	58	2.5	12	650 - 950	Inter δ / γ

Tabella 1.6 – Caratteristiche chimico-fisiche delle fasi intermetalliche

3.2. Fasi secondarie

Vengono ora riportate le principali fasi secondarie, e la loro descrizione, riscontrabili negli acciai duplex dopo l'esecuzione di trattamenti termici.

L'individuazione e la quantificazione dei diversi precipitati è essenziale per poter capire l'effettiva applicabilità del materiale poiché la presenza di queste fasi mina le caratteristiche meccaniche.

Un'analisi dettagliata è comunque importante per comprendere i meccanismi di precipitazione e le cinetiche di formazione.

3.2.1. Composti intermetallici

Questi composti presentano un reticolo cristallino tale per cui è resa difficile la nucleazione dalla ferrite o dall'austenite. L'energia di interfaccia è inoltre piuttosto elevata favorendo la coalescenza dei composti stessi in particelle grossolane deteriorando l'acciaio. Per quanto riguarda i duplex, sono maggiormente frequenti le precipitazioni di fasi intermetalliche, in particolare le fasi σ e χ specificate nel dettaglio qui di seguito.

3.2.1.1. Fase sigma

È stata individuata per la prima volta con l'ausilio del diagramma Fe-Cr; con una successiva analisi si è delineata la sua composizione, equiatomica con una struttura costituita da 32 ioni per cella; è perciò complessa e costituita da metalli di transizione come Ni, Cr e Mo in quantità significative, mentre risulta povera di W come qui riportato:

Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	W (%)
29 - 34	3 - 9	3 - 5	0 - 7

Tabella 1.7 – Percentuale dei diversi elementi presenti nella fase sigma

Considerando la cella elementare, questa non possiede piani di facile scorrimento e permette a questa fase di provocare ingenti effetti fragilizzanti proprio per la grossolanità delle particelle. È il composto intermetallico che suscita il maggior interesse, poiché dagli studi è emerso che solitamente produce un'elevata frazione volumetrica all'interno della lega, riducendo considerevolmente la resistenza meccanica e alla corrosione.

Questa fase non è imputabile ad un difetto dovuto al ciclo di lavorazione bensì è una fase di "equilibrio" che si forma al di sopra di una certa temperatura, attraverso la decomposizione

della ferrite $\longrightarrow \sigma + \text{austenite}^2$. Quest'ultima che viene a formarsi è indicata solitamente con γ_3 .

Le problematiche scaturenti dalla presenza della fase σ sono attribuibili alla sua composizione: negli acciai inossidabili comporta un impoverimento della matrice circostante, e il relativo tenore di Cr scende al di sotto del 12%, soglia di passivazione di questo elemento. La precipitazione avviene ai bordi di grano tra α e γ , con crescita dalla parte della ferrite, nel range di temperature compreso tra 600 e 1000 °C, riscontrando una maggiore velocità a temperature nell'intorno di 800 °C e comportando di conseguenza la corrosione intercristallina nelle zone adiacenti alle particelle precipitate.

Assume una forma aciculare causando nella matrice punti di innesco per le cricche. La sua formazione è favorita dalla presenza di W, Si e Mo mentre l'effetto opposto è causato dagli elementi C e N.

3.2.1.2. Fase chi

Una fase che coesiste con la precedente è la cosiddetta fase χ , poiché precipita alle temperature dell'intervallo 700 – 900 °C con velocità massima comparabile a quella della fase σ ; per queste ragioni gli effetti derivanti dalle due fasi sono difficili da distinguere.

È una fase intermetallica caratterizzata dalla considerevole presenza di Mo e Cr :

Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Si (%)	W (%)
20 - 28	9 – 22	3 – 5.5	0 - 2	0 - 16

Tabella 1.8 - Percentuale dei diversi elementi presenti nella fase chi

La nucleazione della fase χ comporta un impoverimento della microstruttura ferritica circostante di Mo, la quale viene sostituita dall'austenite. Presenta una forma allungata che si deposita nei bordi di grano tra l'interfaccia α/α e α/γ .

Le frazioni volumetriche che corrispondono alla χ risultano considerevolmente minori rispetto alla fase σ .

² Si osserva, in realtà, che la trasformazione può risultare più complessa, comportando la formazione di fasi ulteriori quali la fase χ , carburi e altri.

3.2.2. Austenite secondaria

Attraverso un rapido raffreddamento, si ottiene un congelamento della struttura che compete a una temperatura maggiore. Con un successivo riscaldamento si perviene ad una diffusione addizionale che favorisce la crescita dei grani austenitici e la nucleazione di nuova austenite: quest'ultima viene appunto definita austenite secondaria (γ_2) e può alterare significativamente il bilanciamento della microstruttura.

È stato riscontrato un secondo meccanismo di nucleazione dell'austenite secondaria all'interno dei grani di ferrite, ed è associato alla precedente precipitazione del nitruro di cromo (Cr_2N) a causa di un impoverimento locale di Cr e Mo.

3.2.3. Nitruri

Al diminuire della temperatura vi è un aumento della solubilità dell'azoto, comportando la precipitazione intergranulare dei Cr_2N in forma aciculare. La cinetica di precipitazione dei nitruri dipende molto dalle condizioni di solubilizzazione: ad una temperatura superiore ai 1000 °C si ha una rapida dissoluzione di elementi come C e N nella ferrite, mentre la solubilità nell'austenite non viene compromessa e possono avvenire questi precipitati.

Durante il raffreddamento l'azoto non ha il tempo sufficiente per distribuirsi nell'austenite, formando nitruri che sono principalmente costituiti da Cr_2N caratterizzando la fase ϵ .

3.2.4. Carburi

Qualora nel materiale ci sia un elevato tenore di C (> 0.03%) si formano fasi intermetalliche all'interfaccia dei grani, formate da questo elemento unito ad un metallo di transizione rendendo l'acciaio sensibile alla corrosione intergranulare; tra i carburi, il più dannoso risulta essere il carburo di cromo ($Cr_{23}C_6$) poiché causa impoverimento della matrice. Per impedire questo legame si inseriscono elementi come il niobio e titanio poiché hanno maggiore affinità con il carbonio rispetto al cromo.

3.3. Trattamento termico di solubilizzazione dei duplex

Per ripristinare un rapporto ottimale del 50% tra austenite e ferrite, e l'eliminazione delle fasi indesiderate, con un conseguente miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche, è necessario un trattamento termico finale di solubilizzazione.

Questo procedimento consiste in un iniziale riscaldamento del materiale a temperature comprese tra i 1050 °C e i 1100 °C producendo due principali effetti: in primis il mantenimento a temperatura elevate consente di pervenire al bilanciamento tra le due fasi α e γ . Inoltre, durante il mantenimento ad alte temperature è possibile eliminare le eventuali fasi dannose, originate da precedenti riscaldamenti, mediante solubilizzazione.

Nell'operazione finale del trattamento si attua un raffreddamento rapido tale da inibire lo sviluppo di germi di fasi indesiderate durante il passaggio lento alle temperature intermedie.

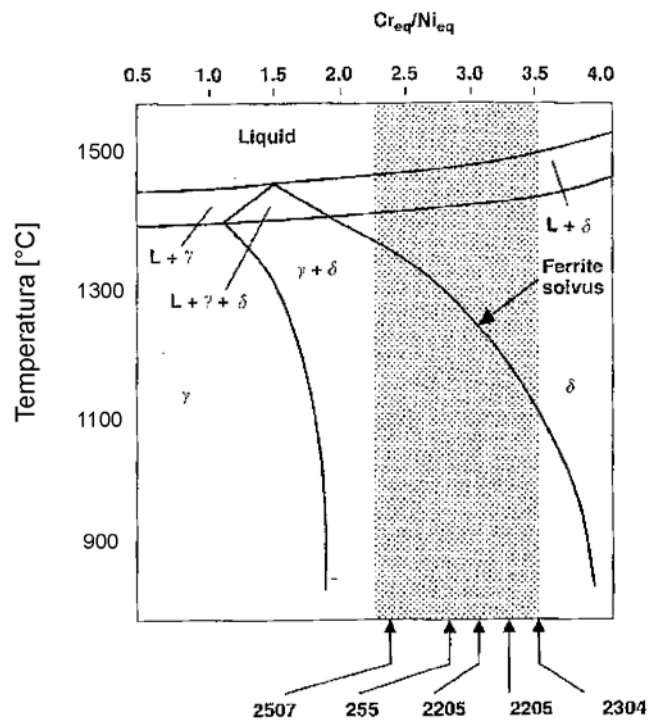


Figura 1.5 – Sezione diagramma ternario Fe – Cr – Ni.

Nei duplex il valore del rapporto Cr_{eq}/Ni_{eq} assume valori che vanno da 2.25 a 3.5: facendo riferimento alla figura 1.5 si vede come all'aumentare della temperatura si ha un incremento dell'aliquota di ferrite fino a raggiungere il 100%, mentre l'austenite si forma solamente dopo la solidificazione, al di sotto della curva di solubilità della ferrite. Pertanto s'impone una

temperatura massima generalmente di 1100 °C, condizionata dalla necessità di limitare l'aumento del contenuto di ferrite ripristinando il corretto rapporto fra aliquote di ferrite e austenite.

È necessario perciò che i trattamenti termici di ricottura e le lavorazioni a caldo di questi acciai siano eseguiti a temperature inferiori rispetto la curva di solubilità, dove austenite e ferrite coesistono in equilibrio. Agendo sulla temperatura e la velocità di raffreddamento è possibile controllare la proporzione e la distribuzione delle due fasi. Nella pratica, la temperatura di ricottura è la più bassa possibile, ma deve essere sufficientemente alta da poter permettere la solubilizzazione di eventuali fasi precipitate. Un elevato contenuto di nickel o di azoto riduce quindi il valore del rapporto Cr_{eq}/Ni_{eq} permettendo la formazione di austenite sia a temperature più elevate sia durante il raffreddamento. La velocità di questo raffreddamento è condizionata dalla cinetica di precipitazione delle fasi secondarie nell'intervallo critico di temperatura, 750-900 °C.

Capitolo 2

PROCEDURA E APPARATO SPERIMENTALE

1. Scopo della tesi

Lo scopo dello studio è di osservare l'influenza della precipitazione di fasi secondarie sulle proprietà meccaniche, in particolare l'effetto sulla tenacità del materiale.

Lo studio di questi fenomeni è indispensabile per conoscere quale comportamento presenterà il materiale nel caso in cui si trovi ad operare ad elevata temperatura o qualora sia soggetto all'esposizione di flussi termici, come ad esempio durante operazioni di saldatura o nella circostanza in cui non sia possibile eseguire un successivo trattamento di solubilizzazione.

In questo elaborato si analizzano gli effetti della precipitazione di fasi secondarie, sulla tenacità a frattura di un acciaio inossidabile superduplex UNS S32760, commercialmente noto come ZERON 100®, nel particolare della formazione di particelle di tipo σ dopo l'esposizione del materiale ad elevate temperature, mediante una prova di resilienza Charpy applicata ad un provino con intaglio a V.

I campioni analizzati sono stati trattati a elevata temperatura prendendo come punto di riferimento quanto effettuato in precedenti lavori, modificando il tempo di permanenza alla temperatura di trattamento (850 °C), in modo tale da consentire la formazione di fasi secondarie. Successivamente, si è studiata la tenacità all'impatto ed infine l'espansione laterale dei provini dopo la rottura.

2. Materiale di fornitura

Il materiale oggetto dell'analisi è stato fornito dalla divisione italiana della fonderia *Outokumpu Stainless AB* di Degerfors (Svezia), con sede a Schio (Vicenza), mentre la ricerca sperimentale è stata eseguita sia presso il laboratorio di prove sui materiali *Exova C.T.R. srl* di Padova durante il periodo di stage, dove sono stati eseguiti i trattamenti termici e la preparazione dei campioni per le prove di resilienza, sia presso i laboratori del *Dipartimento*

di *Processi Chimici dell'Ingegneria* (DPCI) dell'Università di Padova, dove sono state eseguite le analisi al microscopio a scansione.

Alloy	Common Name	Related specification		
		British	European	United States
Superduplex S32760	ZERON 100®	EN 1.4501	UNS S32760	F55

Tabella 2.1 – Denominazione materiale

2.1. Proprietà

Il materiale studiato è un acciaio inossidabile bifasico superduplex, appartenente quindi a quella classe di acciai duplex che presenta un indice di resistenza alla corrosione localizzata PRE_W maggiore di 40, e che secondo la normativa ASTM A276 possiedono la composizione chimica riportata nella tabella in tabella 2.2.

Elements	C	Cr	Cu	Mo	Mn	N	Ni	P	S	Si	W
%	0.14	25.23	0.72	3.67	0.88	0.28	6.89	0.023	0.001	0.25	0.62

Tabella 2.2 – Tenori degli elementi di lega nel materiale in esame

Conoscendo quindi la composizione chimica della colata (492242 dichiarata dal fornitore) è possibile calcolare l'indice PRE_W utilizzando la formula introdotta in precedenza e prendendo in considerazione anche l'effetto del tungsteno.

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3 \cdot Mo(\%) + 0.5 \cdot W(\%) + k \cdot N(\%) = 42.131 > 40$$

dove si è assunto il valore della costante k pari a 16.

Possiamo quindi confermare che il materiale utilizzato rientra nella classe dei superduplex poiché presenta un PRE_W maggiore di 40.

Vengono di seguito riportate nella tabella le caratteristiche meccaniche dell'acciaio ZERON 100® analizzato:

Grades	UNS	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	E_0 [%]	Hardness [HB]
Superduplex	S32760	641	863	36	260

Tabella 2.3 – Caratteristiche meccaniche dichiarate dal fornitore

E' un acciaio altolegato utilizzato in ambienti aggressivi: esso presenta infatti un'elevata resistenza alla corrosione per una vasta gamma di acidi, sia organici sia inorganici (vedi Figura 2.1), la presenza del rame garantisce un'eccellente resistenza agli acidi non ossidanti e inoltre resistente agli alcaloidi.

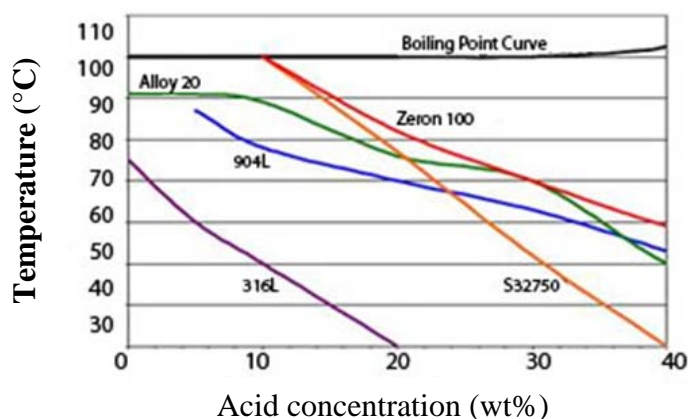


Figura 2.1 – Curve di isocorrosione a 0.1 mm/anno di alcuni acciai inossidabili in H_2SO_4 concentrato

In definitiva, le principali caratteristiche di questo tipo di acciaio possono essere riassunte in questo modo:

- elevata resistenza alla corrosione per vaiolatura e alla corrosione interstiziale;
- eccellente resistenza alla tensocorrosione in ambiente acido;
- eccellenti proprietà meccaniche;
- peso ridotto rispetto agli acciai austenitici;
- buona saldabilità.

2.2. Campi di utilizzo

Le tipiche applicazioni dell'acciaio ZERON 100® sono:

- Industria off-shore del petrolio e del gas, come componenti d'impianto per l'estrazione e il trasporto, di petrolio e gas, specialmente in ambienti clorurati e in pressione come quello sottomarino;
- Raffinerie e impianti petrolchimici per tubi e condutture;
- Scambiatori di calore, quindi tubi per scambiatori di calore utilizzati da raffinerie, da industrie chimiche e di processo e da altre industrie che usano l'acqua di mare come fluido termovettore;
- Produzione di tubazioni per impianti per l'evaporazione di sali corrosivi, in presenza di cloruri, solfati e carbonati;
- Pozzi geotermici e ambienti salini, scambiatori di calore per lo sfruttamento geotermico, intelaiature e tubazioni per ambienti ad alta salinità;
- Industria della carta e materiali per ambienti contenenti sbiancanti; serbatoi per il controllo dell'inquinamento ambientale;
- Industria chimica e farmaceutica in impianti per acidi organici, anche in presenza di cloruri;
- Prodotti ad alta resistenza meccanica ovvero alberi di eliche ed altri prodotti utilizzati in ambienti marini e clorurati, soggetti a sforzo meccanico; fili ed elettrodi per saldare;
- Unità desolforanti per tubi riscaldati per sistemi di desolforazione a flusso gassoso.

3. Trattamento termico

Prima di procedere all'esecuzione del trattamento termico vero e proprio, necessario alla precipitazione delle fasi, su dei campioni aggiuntivi chiamati "spia" è stato eseguito un trattamento di valutazione per calibrare la temperatura del forno a muffola. Si è valutato perciò il bisogno di portare inizialmente il forno ad una temperatura di circa 50 °C superiore a quella prefissata, poiché durante il caricamento il forno deve rimanere aperto con una conseguente perdita di calore.

Successivamente, seguendo la stessa procedura di carico e scarico dei campioni "spia", è stato introdotto il materiale da testare sotto forma di parallelepipedi, ed è stato mantenuto ad una

temperatura di 850 °C per 10 minuti: sono stati scelti questi valori per tempo e temperatura, sulla base di precedenti lavori³, poiché permettono una precipitazione inferiore al 0.5% di fasi secondarie. Lo scopo dell'elaborato, infatti, è quello di eseguire un trattamento termico idoneo a far precipitare circa lo 0.5% di fasi intermetalliche per analizzarne le conseguenze.

Al termine del tempo prefissato i campioni sono stati prelevati e immediatamente raffreddati in acqua fino alla temperatura ambiente per “congelare” la microstruttura e la quantità di fasi indesiderate che si erano formate.

4. La prova di resilienza

4.1. Preparazione campione

Inizialmente il materiale di fornitura era una lamiera (14.5 x 1350 x 6000 mm). Successivamente sono state tagliate 6 fettine da cui si sarebbero ottenute 36 resilienze mentre le 3 fettine di materiale per il campione “spia” erano già state ottenute durante prove sperimentali precedenti.

Dopo il trattamento termico, mediante l'utilizzo di una fresa sono stati ricavati per ogni fettina 3 parallelepipedi da 10 x 10 x 55 mm e mediante una brocciatrice si è effettuato un intaglio a V di profondità 2 mm a mezz'ora del lato più lungo secondo la normativa in vigore: ASTM E23 - 07 (Type A) – ASTM A 370 – 11 come riportato in figura 2.2.

³ Dalla tesi di laurea “Effetto delle precipitazioni di fasi secondarie sulla tenacità a impatto di un acciaio inossidabile ZERON 100®” di Breda Marco (2010).

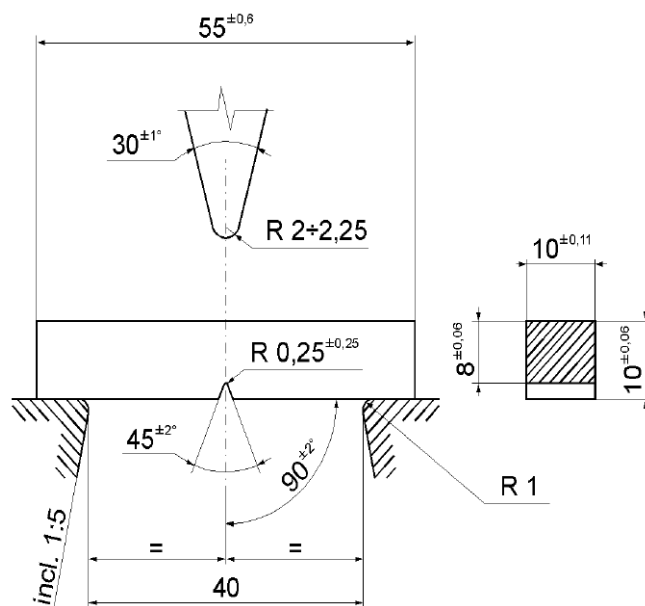


Figura 2.2 - Dimensioni unificate per la prova di resilienza con intaglio a V.

4.2. Apparato strumentale

Per l'esecuzione della prova di resilienza è stato utilizzato un apposito strumento denominato *pendolo di Charpy*. È costituito da un'asta libera di ruotare alla cui estremità è fissata una mazza in grado di produrre un'energia di 450 J, munita di un coltello intercambiabile dal profilo standardizzato il cui sollevamento è eseguito da un sistema motorizzato che riarma automaticamente lo strumento ad ogni prova.

Il caricamento delle provette avviene manualmente dall'esterno appoggiandole ad un dispositivo che ne consente la centratura sui supporti.

L'unità di controllo invece permette di selezionare il tipo di prova, la norma di riferimento e i risultati da visualizzare in sequenza cronologica.

4.3. Modalità di esecuzione della prova

Come prima cosa si è misurata la dimensione effettiva di tutti i provini mediante un micrometro. Questo dato servirà poi per il calcolo dell'espansione laterale.

Prima di iniziare le misure di resilienza è stato necessario azzerare lo strumento affinché non venga considerato l'attrito degli organi in movimento. A tal fine si è proceduto con un colpo a vuoto e l'azzeramento dello strumento.

L'esecuzione della prova consiste nel collocare il provino nell'apposito supporto del macchinario con l'intaglio sul lato opposto che sarà colpito, ed avviare la caduta della mazza che provvederà a spezzarlo, registrando l'energia potenziale finale che verrà sottratta a quella iniziale, fornendo il risultato in joule.

Per i provini rotti a temperature inferiori allo zero, si è fatto riferimento alla normativa ASTM A 370 - 11. È stato perciò necessario, a ogni prova, mantenere i provini immersi nel bagno termostato per 15 minuti affinché le temperature potessero stabilizzarsi.

Per ciascuna sestina di campioni (3 trattati termicamente e 3 di materiale base non trattato), si è preparato un bagno termostato alle temperature prefissate, passando da quelle più alte ($T_a=20^{\circ}\text{C}$) a quelle più basse (-100°C).

Una volta terminata la prova, si è proceduto con la misurazione dell'espansione laterale di ogni provino.

5. Microscopio elettronico a scansione

Per ottenere una stima quantitativa delle fasi secondarie precipitate nei campioni nella lega in esame, si è fatto ricorso al microscopio elettronico a scansione (SEM), utilizzato in modalità "back scattered" e provvisto di microsonda elettronica (EDS) mentre per analizzare la superficie di frattura sono stati studiati gli elettroni secondari.

Il SEM è costituito da un cannone elettronico al cui interno vi è posto un filamento di W incandescente, che genera, per effetto termoionico, degli elettroni. Il sistema ottico è costituito da due "lenti magnetiche": l'obiettivo, costituito da bobine di deflessione che determinano le dimensioni del fascio incidente sul campione dell'ordine dei *nm*; il condensatore, preposto al controllo della direzione del fascio verso l'obiettivo. In questo modo è possibile dirigere il fascio di elettroni su tutta la superficie del campione.

Il SEM è basato sulla possibilità di rilevare gli effetti prodotti dall'interazione degli elettroni con la materia. Il fascio possiede energie cinetiche comprese tra 10 e 30 keV e viene chiamato fascio di elettroni primari. Parte degli elettroni incidenti vengono riflessi mantenendo energie prossime a quelle iniziali del fascio, perciò possono riemergere da strati più profondi (back scattered). I rimanenti penetrano nella struttura interagendo in questo modo con altri atomi, rendendo liberi gli elettroni del guscio più esterno (elettroni secondari) con energie inferiori a 50 eV. Data la poca energia, solo quelli prossimi alla superficie del campione (5-50 nm) hanno la possibilità di emergere; in questo modo si raccolgono informazioni riguardanti solo la morfologia superficiale.

L'elettrone primario può interagire con la struttura atomica, scalzando un elettrone dagli orbitali più interni, generando un fotone X di energia caratteristica.

La profondità raggiungibile è di un paio di μm che dipende dall'energia iniziale e dal numero atomico medio. Più è elevato il numero atomico, minore è il volume d'interazione a parità di energia iniziale.

La tecnica di analisi Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) utilizza i raggi X per ricavare informazioni sulla composizione chimica, poiché le energie dei fotoni emessi risultano caratteristici dell'elemento. Questa tecnica è basata sulla capacità del rivelatore allo stato solido Si(Li) di discriminare fra fotoni incidenti di diverse energie. L'intero sistema viene mantenuto a vuoto spinto mentre le sonde sono soggette costantemente alla temperatura dell'azoto liquido per ridurre il rumore elettronico di fondo.

Grazie al microscopio elettronico a scansione, le immagini della microstruttura dei provini si presentano con la ferrite leggermente più scura rispetto all'austenite, mentre le fasi secondarie risultano visibili come piccole regioni luminose poiché presentano un numero atomico medio maggiore rispetto la matrice per il fatto che sono presenti elementi come Cr e Mo, quindi gli elettroni provenienti possiedono maggiore energia.

Per il presente lavoro è stato utilizzato un SEM *Cambridge Leica Stereoscan 440*, con microanalisi EDS, installato presso il DPCI dell'Università di Padova. Per l'analisi, il microscopio è stato fatto funzionare con una tensione di accelerazione pari a 29 kV.

Capitolo 3

ANALISI E DISCUSSIONE

1. Analisi dei dati

Vengono di seguito riportati i dati riguardanti le prove di resilienza applicate a dei campioni di acciaio superduplex ZERON 100®, dopo aver proceduto alla preparazione degli stessi e dell'opportuna strumentazione.

1.1. Prove di resilienza

Osservando la curva di un grafico sforzo-deformazione, ottenuta mediante una prova di trazione su un acciaio, è possibile individuare due aree: il modulo di resilienza e la tenacità.

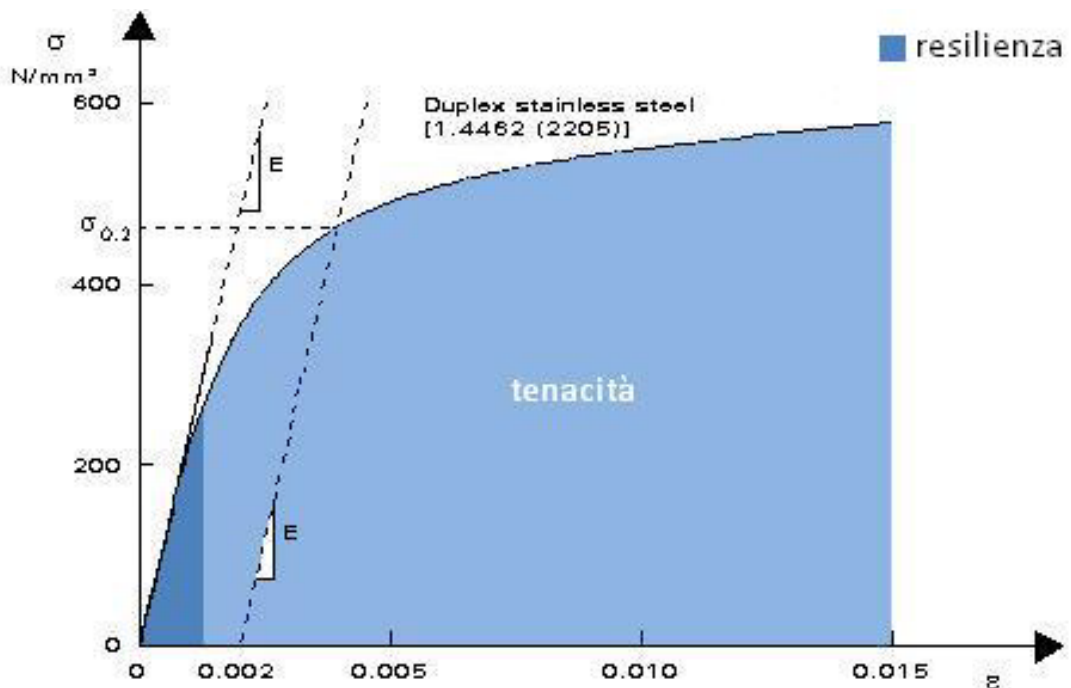


Figura 3.1 – Curva sforzo deformazione di un acciaio duplex

Il modulo di resilienza è l'energia assorbita dal materiale durante la sola deformazione elastica e in questo tratto di curva esiste una relazione simile alla legge di Hooke $\sigma = E \cdot \varepsilon$, ma non lineare. La proprietà fondamentale si riscontra togliendo il carico: in tale caso non si ottiene deformazione residua; questa proprietà è nota come elasticità. Convenzionalmente si assume terminata la fase elastica quando la deformazione residua è 0.001 – 0.005 %.

La tenacità, invece, può essere definita come la capacità di assorbire energia sotto forma di deformazione plastica fino a giungere alla frattura; è rappresentata da tutta l'area sottesa dalla curva sforzo-deformazione. Si tratta dunque di un parametro che associa la resistenza meccanica di un materiale alla sua duttilità. Questa proprietà è di notevole importanza tecnologica, in relazione all'attitudine di un materiale a resistere ad una sollecitazione d'urto senza rompersi. Un metodo per misurare la tenacità è la prova di resilienza (capitolo 2 §4).

La frattura di un metallo inizia nella zona in cui la concentrazione degli sforzi è massima, come avviene all'apice di una cricca acuta, oppure qualora fosse presente un'impurità all'interno della matrice, ad esempio le fasi intermetalliche. La frattura, inoltre, può essere innescata in condizioni tali da aumentare le probabilità che essa avvenga in modo fragile, mediante un abbassamento della temperatura di prova.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori di temperature alle quali sono state eseguite le prove e i rispettivi valori dell'energia necessaria a provocare la rottura dei tre provini per ciascuna temperatura; è riportato il valore medio, la relativa semidispersione massima e infine la deviazione standard.

Materiale senza trattamento termico								
Test reference 850...	Temperatura [°C]	Tipo intaglio	Valore energia [J]			Valore medio di energia [J]	semidispersione massima	Deviazione standard
			Provino A	Provino B	Provino C			
RE 1_01	20	KV	326	325	352	334,3	± 13,5	15,3
RE 2_01	0	KV	302	322	318	314,0	± 10,0	10,6
RE 2_02	-25	KV	335	247	289	290,3	± 44,0	44,0
RE 2_03	-50	KV	222	198	241	220,3	± 21,5	21,5
RE 3_01	-75	KV	184	159	180	174,3	± 12,5	13,4
RE 3_02	-100	KV	138	145	139	140,7	± 3,5	3,8

Tabella 3.1 – Valori di tenacità a diverse temperature per un acciaio S32760 non trattato termicamente

All'abbassarsi della temperatura il materiale non trattato termicamente non ha riscontrato elevati gap nei valori di tenacità, soprattutto per temperature superiori a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$; questo risultato è coerente con le aspettative, date le eccellenti caratteristiche meccaniche presentate dal materiale sottoposto alla prova.

Sotto i $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ il materiale inizia a perdere tenacità in modo rilevante, mantenendo comunque un'energia media di 140 J a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Osservando ora i dati raccolti sull'acciaio trattato termicamente si nota che già a temperatura ambiente avviene un calo della tenacità di circa 80 J rispetto il materiale non trattato.

Materiale con trattamento termico (10 min. @ 850°C)								
Test reference 850...	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Tipo intaglio	Valore energia [J]			Valore medio di energia [J]	semidispersione massima	Deviazione standard
			Provino A	Provino B	Provino C			
RE 1_01	20	KV	251	253	265	256,3	$\pm 7,0$	7,6
RE 2_01	0	KV	237	221	252	236,7	$\pm 15,5$	15,5
RE 2_02	-25	KV	216	217	186	206,3	$\pm 15,5$	17,6
RE 2_03	-50	KV	113	113	110	112,0	$\pm 1,5$	1,7
RE 3_01	-75	KV	126	99	98	107,7	$\pm 14,0$	15,9
RE 3_02	-100	KV	57	70	56	61,0	$\pm 7,0$	7,8

Tabella 3.2 - Valori di tenacità a diverse temperature per un acciaio S32760 trattato termicamente.

Questo valore indica che le precipitazioni di fasi intermetalliche, sebbene in piccole quantità, provocano seri danni alle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente.

Nonostante il materiale presenti questo svantaggio, il calo della tenacità non risulta brusco al diminuire della temperatura: passando da una temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ai $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ avviene un calo di soli 50 J e questo è spiegabile con il fatto che il materiale comunque a queste temperature non è influenzato in maniera significativa dalle fasi secondarie (se quest'ultime fossero presenti in quantità maggiori, si noterebbe un drastico abbassamento della tenacità al diminuire della temperatura).

Confrontando i risultanti delle prove meccaniche sul materiale con trattamento e senza, è evidente una differenza dei valori di tenacità tra le rispettive temperature di analisi: il seguente grafico mostra la relazione tra la temperatura e la tenacità, raffigurata da una curva polinomiale cubica creata mediante fitting dei valori medi di tenacità. Le barre verticali indicano la deviazione standard dell'errore di ciascun dato: un'elevata deviazione standard significa che i risultati delle singole prove sono maggiormente dispersi rispetto al dato medio, mentre se la deviazione standard è piccola, porta a dire che i dati ottenuti delle singole prove si concentrano maggiormente attorno al valore medio.

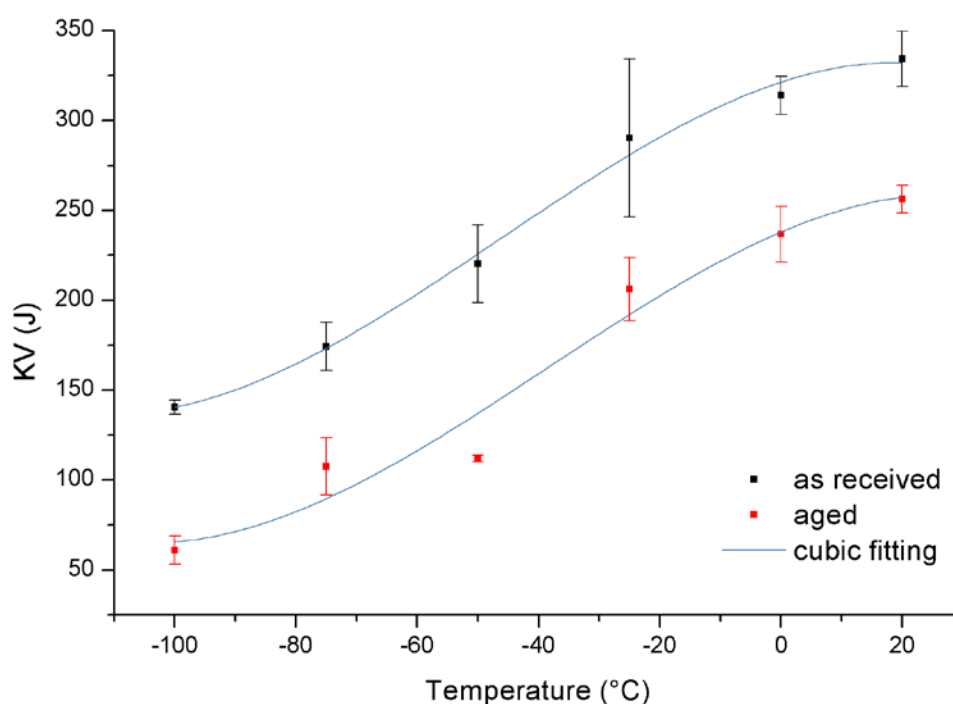


Figura 3.2 – Andamento della tenacità al variare della temperatura per il materiale non trattato e quello trattato

Le curve polinomiali ben rappresentano la relazione, in quanto gli andamenti di tenacità ricadono entro le bande di errore definite dallo scarto quadratico medio per tutti i valori tranne quello corrispondente la temperatura di $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il materiale trattato termicamente. Questo dato presenta uno scostamento dal valore medio che risulta essere il più piccolo di tutti, ma non ricadendo entro le tolleranze di approssimazione della curva polinomiale definite dalla deviazione standard, può essere considerato un "outlier".

Questo dato non è conseguenza di un errato svolgimento della prova ma rappresenta la caratteristica intrinseca del tipo di sperimentazione eseguita.

Osservando le due curve è possibile notare un parallelismo: questo comporta lo stesso trend, ma nel caso di trattamento termico si assiste ad una traslazione verso il basso di circa 80 J.

È importante sottolineare che il parallelismo deriva dalla scarsa presenza di fasi intermetalliche dovute al breve tempo di esposizione: per tempi maggiori il grafico del materiale trattato probabilmente evidenzierebbe una maggiore variazione di tenacità anche dinanzi a piccole differenze di valori di temperature.

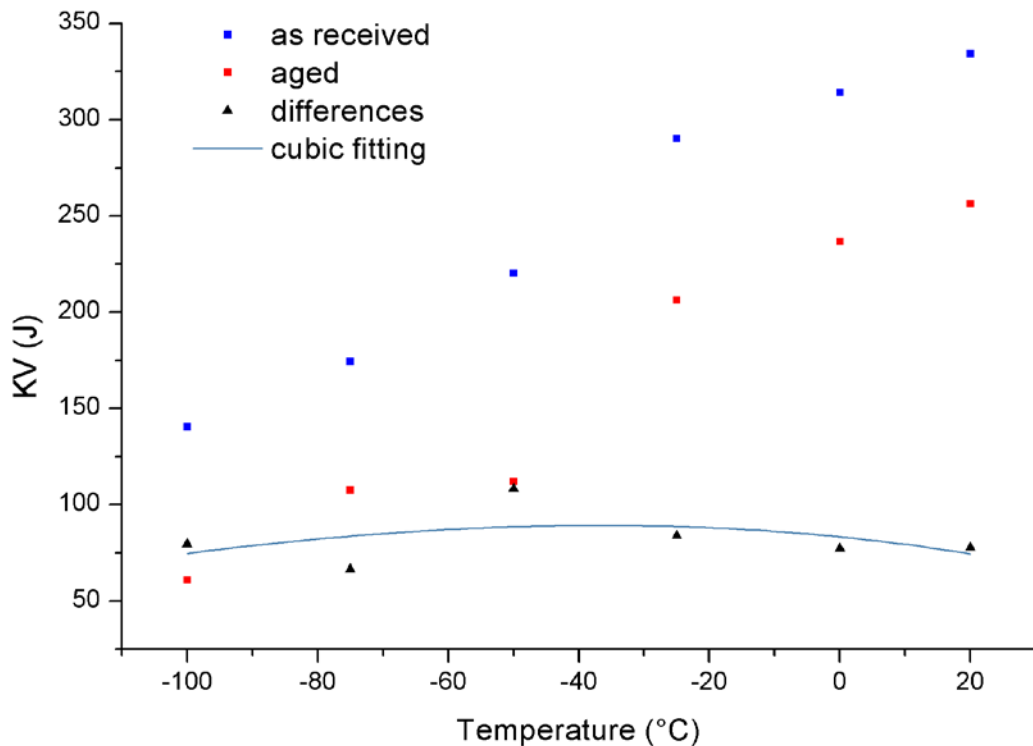


Figura 3.3 – Differenza di tenacità tra materiale non trattato e trattato

1.2. Espansione laterale

L'espansione laterale è l'aumento della larghezza del provino, misurata in millimetri, sul lato soggetto a compressione, dopo che il provino è stato colpito sul lato opposto all'intaglio a V.

3. ANALISI E DISCUSSIONE

Per ogni campione sono state rilevate le dimensioni iniziali e finali rispetto alla deformazione. La differenza tra queste misure rappresenta il valore dell'espansione: nella tabella è stato indicato il valore medio dei tre provini.

Materiale senza trattamento termico									
Test reference 850...	Temperatura [°C]	Espansione laterale [mm]						espansione laterale media [mm]	Deviazione standard
		Provino A		Provino B		Provino C			
		iniziale	finale	iniziale	finale	iniziale	finale		
RE 1_01	20	10,02	12,69	10,02	12,71	9,96	12,51	2,64	0,08
RE 2_01	0	10,01	12,48	10,03	12,63	9,99	12,35	2,48	0,12
RE 2_02	-25	10,04	12,26	10,07	12	10	12,43	2,19	0,25
RE 2_03	-50	10,04	12,23	10,05	11,92	10,02	12,07	2,04	0,16
RE 3_01	-75	10,03	11,75	10,02	11,35	9,97	11,78	1,62	0,26
RE 3_02	-100	10,01	11,26	10,04	11,28	10,01	11,27	1,25	0,01

Tabella 3.3 – Espansione laterale del materiale non trattato

Materiale con trattamento termico (10 min. @ 850°C)									
Test reference 850...	Temperatura [°C]	Espansione laterale [mm]						espansione laterale media [mm]	Deviazione standard
		Provino A		Provino B		Provino C			
		iniziale	finale	iniziale	finale	iniziale	finale		
RE 1_01	20	10,01	12,86	10,02	12,37	9,99	12,52	2,58	0,25
RE 2_01	0	10,02	12,46	10,02	12,60	9,98	12,30	2,45	0,13
RE 2_02	-25	10,02	12,18	10,01	11,98	9,95	12,02	2,07	0,10
RE 2_03	-50	10,01	11,28	9,99	11,28	9,93	11,00	1,21	0,12
RE 3_01	-75	11,02	11,26	10,00	11,03	9,99	11,00	0,76	0,45
RE 3_02	-100	10,04	10,54	10,00	10,75	9,97	10,53	0,60	0,13

Tabella 3.4 – Espansione laterale del materiale trattato termicamente

I valori concernenti le espansioni alle temperature comprese tra i 20°C e i -25°C sono pressoché simili confrontando il materiale con trattamento e senza. Al contrario, con riferimento alle temperature inferiori i -50 °C inizia a manifestarsi una divergenza nei valori: in presenza del trattamento termico è riscontrata una minore espansione laterale dovuta alla precoce manifestazione della fragilità.

In questo grafico le curve polinomiali quadratiche rientrano all'interno degli scarti quadratici medi di tutti i dati raccolti perciò si può concludere che sono una buona approssimazione.

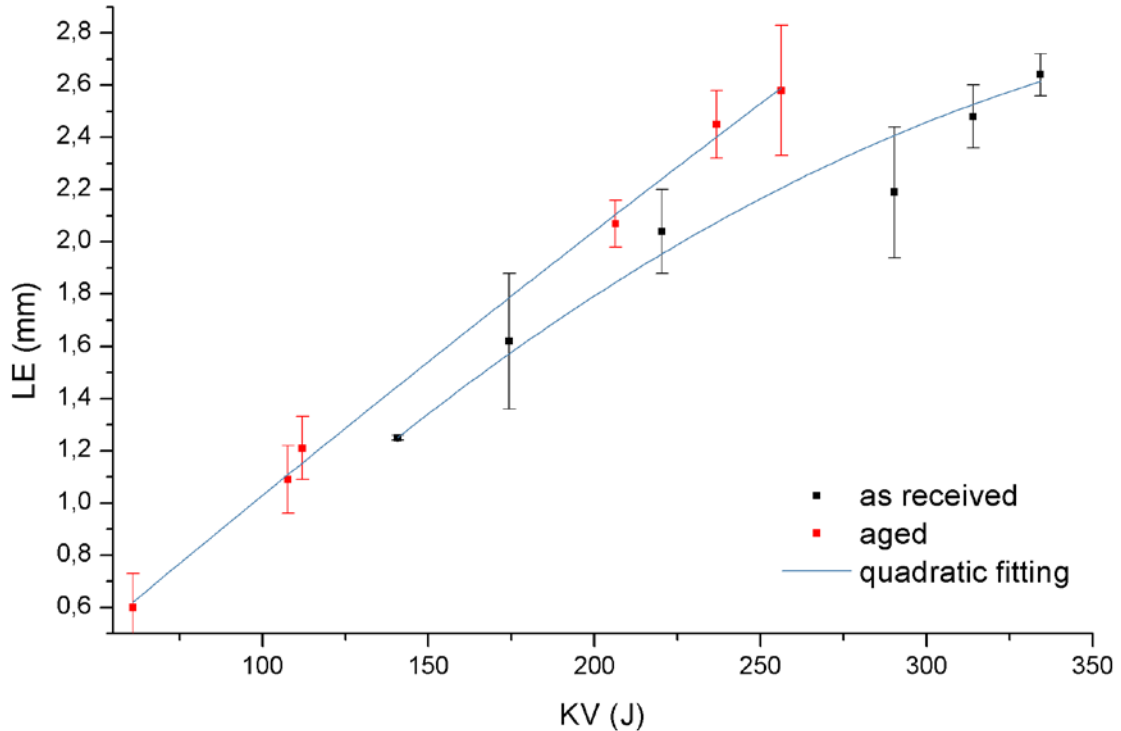
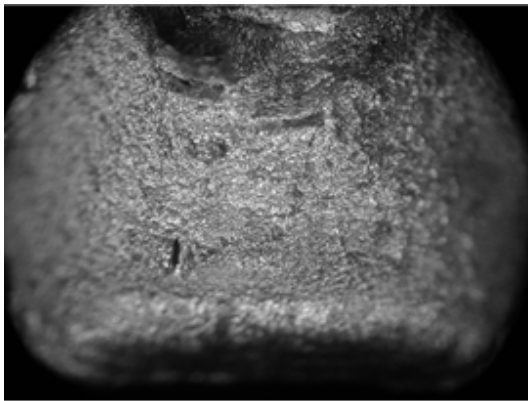


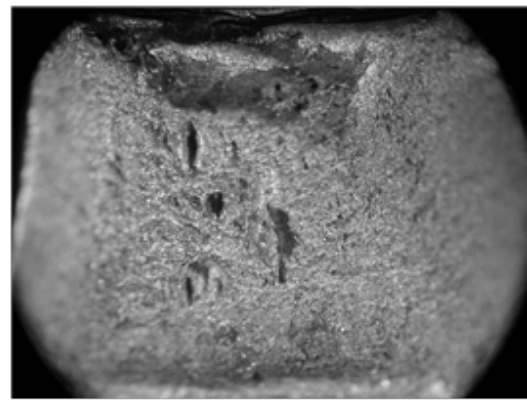
Figura 3.4 – Grafico dell'espansione laterale del materiale non trattato e quello sottoposto al trattamento termico.

2. Osservazione allo stereomicroscopio

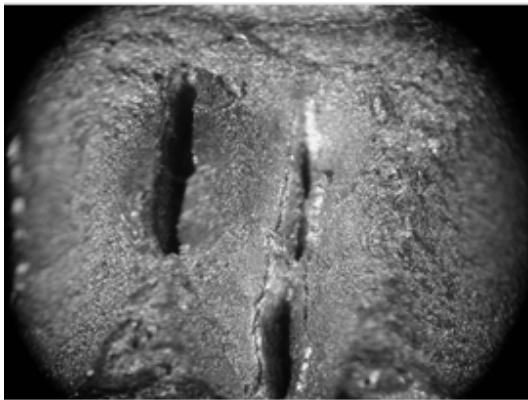
Il microscopio stereoscopico è stato usato per studiare le superfici dei campioni a basso ingrandimento. Per l'analisi sono state considerate tre temperature rappresentative della prova: 20°C, -50 °C e -100 °C. Per questi valori sono stati presi i campioni più significativi che meglio rappresentano il materiale alle temperature di analisi.



a) Materiale non trattato a 20°C



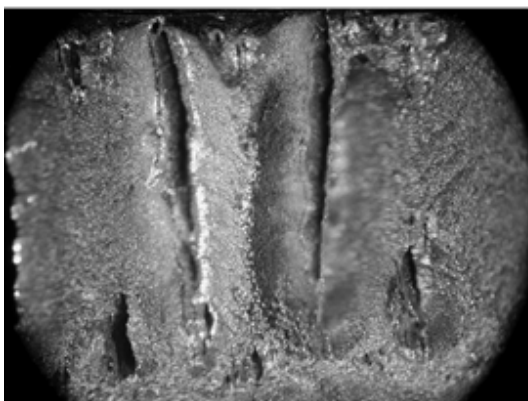
b) Materiale trattato a 20°C



c) Materiale non trattato a -50°C



d) Materiale trattato a -50°C



e) Materiale non trattato a -100°C



f) Materiale trattato a -100°C

Figura 3.4 – superfici di frattura dei campioni di resilienza

Anche dall'osservazione delle foto è possibile concludere che per temperature superiori ai -50°C il materiale non trattato si rompe in buona parte in modo duttile e si manifesta con un assorbimento di elevate quantità di energia, mentre a temperature inferiori la frattura avviene in modo fragile mediante clivaggio ed è associata a bassi valori di energia assorbita. Nella regione intermedia, detta di "transizione" la frattura è di tipo misto. Confrontandolo con il materiale trattato termicamente, si nota in quest'ultimo lo stesso tipo di rottura, ma la fragilità si manifesta già a temperature prossime a -50°C . In particolare, in relazione a -100°C nel provino sottoposto a trattamento la frattura è pressoché completamente fragile.

3. Osservazione al microscopio elettronico a scansione

L'utilizzo del microscopio elettronico a scansione permette di ottenere una stima quantitativa delle fasi secondarie precipitate nei campioni utilizzando gli elettroni "back scattered". Per analizzare la superficie, invece, sono stati studiati gli elettroni secondari: data la poca energia, solo quelli prossimi alla superficie del campione hanno la possibilità di emergere.

Durante il periodo della tesi, il SEM presso il DPCI dell'Università di Padova non era agibile per analizzare la superficie e la composizione chimica delle fasi precipitate poiché era in manutenzione. Non è stato possibile perciò determinare l'esatta frazione volumetrica di fasi precipitate, ma è assodata la loro presenza per una percentuale inferiore allo 0.5%, data la durata di 10 minuti del trattamento termico (capitolo 2 §3).

Qui di seguito è riportata, a titolo di esempio, una foto della microstruttura di un acciaio superduplex della stessa colata del materiale preso in esame per la stesura di questo elaborato, ma il materiale è stato sottoposto a un trattamento termico di 10 min a 950°C ; è evidente la presenza significativa delle fasi sigma e chi, formate in direzione della microstruttura ferritica, con un conseguente impoverimento della matrice di Cr e Mo.

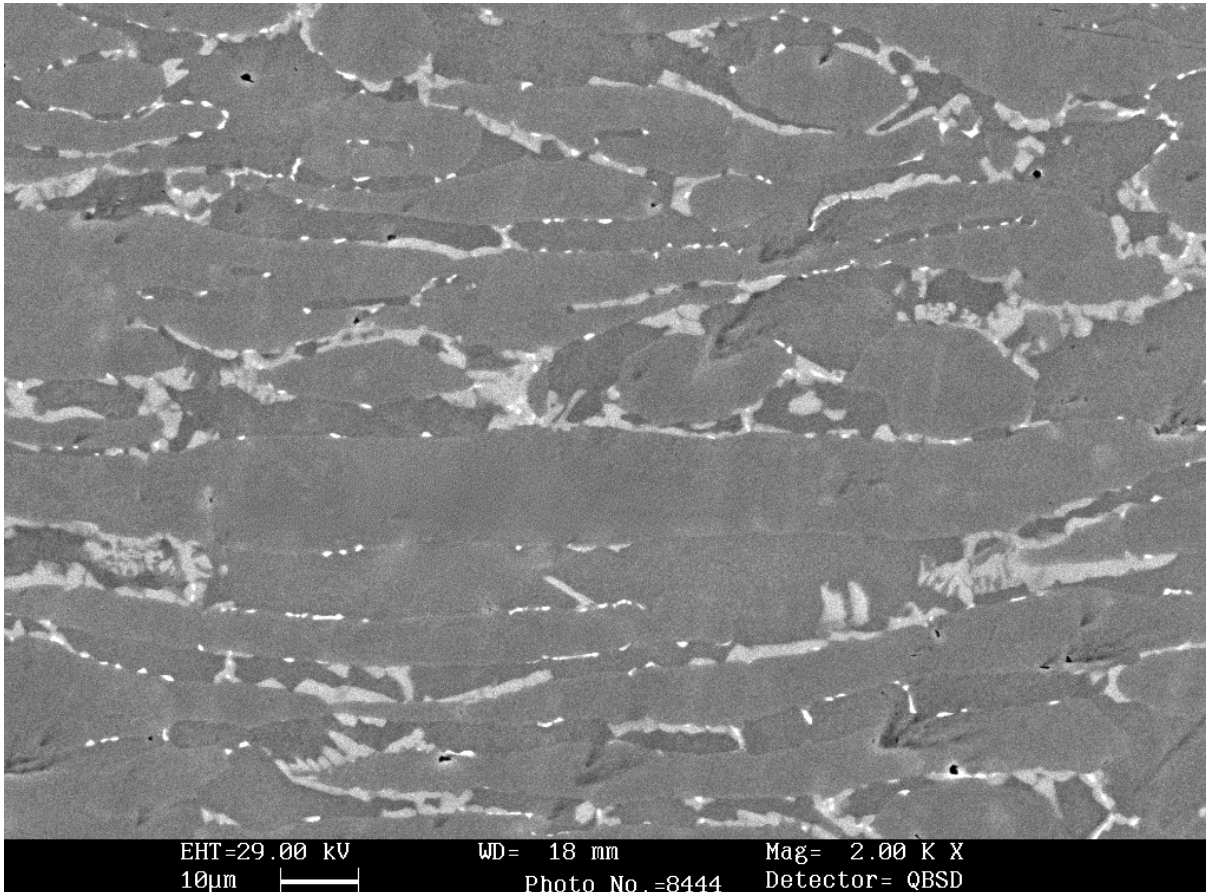


Figura 3.5 – Microstruttura di un acciaio duplex con elevata presenza di fasi secondarie

La microstruttura si presenta con la ferrite leggermente più scura rispetto all'austenite, mentre le fasi secondarie sono visibili come piccole regioni luminose, poiché gli elettroni retrodiffusi rilevati possiedono maggiore energia e di conseguenza il rilevatore associa un segnale più intenso, proporzionale al numero atomico (Z-contrast). In particolare il colore chiaro della fase chi è dovuto a un numero atomico medio maggiore rispetto alla matrice bifasica e alla fase sigma, per il fatto che è costituita principalmente da elementi “pesanti”, come Cr, Mo e W.

È possibile notare inoltre, come le fasi intermetalliche siano precipitate a bordo grano α/γ .

4. Analisi d'immagine

La quantificazione della percentuale di fasi secondarie precipitate, quando presenti, va eseguita attraverso il procedimento di analisi d'immagine sulle foto ottenute dal microscopio elettronico a scansione mediante l'utilizzo di elettroni back scattered.

L'analisi si svolge secondo la procedura che viene riportata qui di seguito:

- acquisizione dell'immagine ottenuta dal SEM;
- elaborazione dell'immagine agendo sui parametri quali la luminosità, il contrasto e il bilanciamento, in modo da rendere evidente la fase presente;
- binarizzazione dell'immagine: i pixel che costituiscono l'immagine vengono convertiti in bianco o nero a seconda del livello iniziale di grigio;
- misurazione dei pixel attraverso il software di analisi per determinare il rapporto tra il numero di pixel corrispondenti ad una determinata tonalità di grigio (relativi ad una fase) ed il numero totale di pixel;
- analisi dei risultati ottenuti.

Capitolo 4

VALUTAZIONI CONCLUSIVE

1. Valutazione precipitazioni fasi secondarie

Lo scopo di tutta l'analisi è stato la valutazione degli effetti sulla tenacità provocati dalla presenza di fasi secondarie in percentuali prossime allo 0.5 %. L'esecuzione di un trattamento termico a 850 °C per 10 minuti, come descritto nel capitolo 2 §3, ha permesso la precipitazione delle fasi secondarie. In particolare la fase sigma, ma a causa di diverse condizioni sperimentali come: il range di tolleranza della termocoppia del forno e quindi la temperatura del forno; la quantità di materiale introdotto e le modalità di esecuzione della prova stessa; hanno avuto come conseguenza che il quantitativo di fase secondaria precipitato è risultato essere inferiore al valore atteso di 0.5%. Questo valore era stato ottenuto in un lavoro precedente sullo stesso tipo di acciaio superduplex proveniente dalla medesima colata⁴. La tipologia di fasi precipitate invece, è in linea con le aspettative, poiché la composizione chimica dell'acciaio superduplex testato e il tempo di permanenza al trattamento termico non permettono la formazione di ulteriori fasi che si formerebbero per tempi di esposizione maggiori.

2. Effetti delle precipitazioni sulla tenacità all'impatto

L'effetto delle fasi secondarie sulla tenacità a frattura si manifesta in modo considerevole anche in presenza di piccoli quantitativi, ai quali corrisponde un'energia assorbita di circa 250 J.

Dall'elaborazione dei risultati ottenuti, è evidente come la precipitazione di fasi secondarie, risulti essere estremamente deleteria nei confronti delle proprietà meccaniche del materiale analizzato e determinante sulla tipologia di frattura osservata.

⁴ I. Calliari, M. Breda, E. Ramous, K. Brunelli, M. Pizzo, C. Menapace. "Impact of toughness of an isothermally treated Zeron 100® SDSS." *Journal of materials engineering and performance*, 2012.

Le prove di resilienza sono state eseguite su tre distinti campioni per disporre di un valore medio maggiormente affidabile. Inoltre, ogni terna di provini di materiale, sia trattato, sia in condizione “tal quale”, è stata rotta a sei distinte temperature (vedi capitolo 3 tabella 3.1 – 3.2). Questi risultati hanno permesso di rappresentare due curve: la prima per il materiale non trattato e la seconda per quello sottoposto a trattamento. Dal grafico in figura 3.2 è visibile come le due curve siano quasi parallele e ciò comporta che la variazione della tenacità rispetto alla variazione della temperatura in riferimento al materiale trattato è comparabile con quella del materiale non trattato. Inoltre è stata illustrata nel grafico in figura 3.4 l’espansione laterale, un indice della fragilità del materiale che permette d’identificare a quale stadio avviene la rottura, tra il campo duttile e quello fragile.

Si deve però tenere presente che, oltre alla quantità di fase secondaria precipitata, è molto importante anche la sua distribuzione all’interno della matrice del materiale: si deve considerare che la quantità di fase secondaria e la sua distribuzione all’interno del materiale è in grande misura influenzata dalle dimensioni e dalla forma del campione trattato.

3. Conclusioni

In conclusione si può affermare che l’obiettivo della tesi è stato pienamente raggiunto, riuscendo a concludere il ciclo di studi precedentemente iniziato. I risultati ottenuti empiricamente rispecchiano le teorie alla base del lavoro.

I parametri più importanti che innescano la transizione da frattura duttile a frattura fragile possono essere identificati nel volume e nelle dimensioni delle fasi secondarie.

È possibile trarre spunto dai dati qui presentati per comprendere il comportamento del materiale in specifiche applicazioni e prevenire rotture indesiderate del materiale.

BIBLIOGRAFIA

ASTM A370-03a. "Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products."

F. Bonollo and A. Tiziani. *Seminario di informazione sugli acciai inossidabili innovativi*. <http://static.gest.unipd.it/metallurgia/convegni/inox.pdf> (accessed 12 13, 2011).

BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. www.bssa.org.uk (accessed 11 27, 2011).

BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. *Comparison of structural design in stainless steel and carbon steel*. <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=125> (accessed 01 26, 2012).

In *Gli acciai inossidabili*, by G. Di Caprio. Hoepli, 2003.

J. Charles, "Duplex stainless steel." *5th World Conference*. 1997.

E. Franzese, "Resistenza alla propagazione della cricca di fatica negli acciai inossidabili austeno-ferritici." Roma: Sapienza Università di Roma, 2009.

I. Calliari, G. Melotti, R. Bertelli and M. Zanesco. "Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex." *30° Convegno Nazionale AIM*. 2004.

I. Calliari, M. Breda, E. Ramous, K. Brunelli, M. Pizzo and C. Menapace. "Impact of toughness of an isothermally treated Zeron 100® SDSS." *Journal of materials engineering and performance*, 2012.

I. Calliari, M. Zanesco and E. Ramous. "Precipitazione di fasi secondarie in un acciaio duplex 2205 trattato isotermicamente." *La metallurgia italiana*, 2004.

ASM International. *Fractography*. ASM Metals Handbook volume 12, 1987.

In *Meccanica strutturale*, by S. Lenci. Bologna: Pitagora Editrice, 2004.

M. Breda. "Effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla tenacità ad impatto in un acciaio inossidabile duplex ZERON®100." Tesi di Laurea, Università degli studi di Padova, 2010.

In *Tecnologia dei materiali metallici*, by G. M. Paolucci. Padova: Libreria Progetto, 2001.

In *Struttura, proprietà e comportamento dei materiali metallici*, by G. M. Paolucci. Padova: Libreria Progetto, 2001.

Polymaxacciai s.r.l. *L'acciaio inossidabile*.

http://www.polymaxacciai.it/pubpdf/acciaio_inox.pdf (accessed 12 5, 2011).

E. Ramous. "Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex." *La metallurgia italiana*, 2004.

P.R. Sreenivasan. "Charpy energy–lateral expansion relations for a wide range of steels." *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2006.

H. Sieurin and R. Sandström. "*Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205.*" *Materials Science and Engineering*, 2007.

TWI. *Developments in fusion welding of stainless steels.*

<http://www.twi.co.uk/services/technical-information/published-papers/developments-in-fusion-welding-of-stainless-steels-january-1994/> (accessed 11 20, 2011).

