



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

**TRASFORMAZIONE DI FASE E TENACITÀ A
FRATTURA DI UN ACCIAIO INOSSIDABILE DUPLEX
2507 TRATTATO TERMICAMENTE**

RELATORE: Dott.ssa IRENE CALLIARI

LAUREANDO: MATTIA MARCENTA

MATRICOLA: 607555-IR

Anno Accademico 2010-2011

INDICE

SCOPO DELLA TESI	1
Capitolo 1- GLI ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX	
1.1 Introduzione	3
1.2 Caratteristiche e applicazioni	4
1.3 Cenni di metallurgia fisica	8
1.4 Effetto degli elementi in lega negli acciai duplex	11
1.5 Precipitazione di fasi secondarie	12
1.5.1 Fase σ	14
1.5.2 Fase χ	16
1.5.3 Carburi	17
1.5.4 Nitruri	17
1.5.5 Austenite secondaria (γ_2)	18
1.5.6 Fase α'	19
1.5.7 Altre fasi	19
Capitolo 2- PROCEDURA SPERIMENTALE	
2.1 Materiale di fornitura	21
2.2 Trattamenti termici	22
2.3 Preparazione metallografica dei campioni	24
2.4 Osservazione al microscopio ottico	24
2.5 Analisi al microscopio elettronico a scansione	25

2.6	Analisi d'immagine	29
2.7	Prova di resilienza	29
2.7.1	Variabili di influenza della prova	31
2.7.2	Preparazione dei campioni	31
2.7.3	Macchina di prova	33
2.7.4	Esecuzione della prova	35
2.7.5	Analisi dei risultati	35
2.8	Analisi della superficie di frattura	36
2.8.1	Analisi visiva e allo stereo microscopio	37
2.8.2	Analisi al microscopio elettronico	38

Capitolo 3- ANALISI E DISCUSSIONE DE RISULTATI

3.1	Materiale di fornitura	41
3.1.1	Esame micrografico	41
3.2	Esecuzione dei trattamenti termici	42
3.3	Prove di resilienza strumentate	43
3.4	Materiale trattato a 950°C	45
3.4.1	Analisi al SEM	46
3.4.1.1	Analisi d'immagine	49
3.4.1.2	Analisi EDS	49
3.4.2	Risultati della prova di resilienza strumentata e analisi della superficie di frattura	50
3.4.2.1	Provino A12	50
3.4.2.2	Provino A22	52
3.4.3	Analisi frattografica	55
3.5	Materiale trattato a 900°C	57

3.5.1	Analisi SEM	58
3.5.1.1	Analisi d'immagine	60
3.5.1.2	Analisi EDS	62
3.5.2	Risultati della prova di resistenza strumentata e analisi della superficie di frattura	62
3.5.2.1	Campione B11	62
3.5.2.2	Campione B13	64
3.5.2.3	Campione B22	66
3.5.3	Analisi frattografica	68
3.6	Materiale trattato a 850°	71
3.6.1	Analisi SEM	72
3.6.1.1	Analisi d'immagine	75
3.6.1.2	Analisi EDS	76
3.6.2	Risultati della prova di resistenza strumentata e analisi della superficie di frattura	77
3.6.2.1	Campione C12	77
3.6.2.2	Campione C23	79
3.6.3	Analisi frattografica	81

Capitolo 4 – CONCLUSIONI

4.1	Generalità	83
4.2	Precipitazione di fasi secondarie	84
4.3	Effetto delle fasi secondarie sulla resilienza del materiale	85
4.4	Conclusioni	88

BIBLIOGRAFIA	91
RINGRAZIAMENTI	93

SCOPO DELLA TESI

Lo scopo dello studio è quello di osservare l'influenza della precipitazione di fasi secondarie sulle proprietà meccaniche.

Lo studio di questi fenomeni è fondamentale per conoscere il comportamento che il materiale avrà nel caso si trovi ad operare a elevata temperatura o nel caso in cui esso venga sottoposto a flussi termici, come ad esempio durante operazioni di saldatura e nel caso in cui non sia possibile eseguire un successivo trattamento di solubilizzazione.

La presente tesi si propone di studiare l'effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla tenacità a frattura di un acciaio inossidabile super duplex SAF 2507 commercialmente noto come ZERON®100 in presenza di elevate quantità di fase σ e di fase χ precipitate dopo l'esposizione del materiale a temperature elevate, attraverso una prova di resilienza *Charpy* con provino intagliato a V.

I campioni analizzati sono stati trattati ad elevata temperatura prendendo come punto di riferimento quanto effettuato in un precedente lavoro [25], modificando i tempi di permanenza alle temperature di trattamento, in modo tale da consentire un sensibile aumento della quantità di fasi secondarie precipitate. Successivamente, è stata determinata la composizione chimica delle fasi secondarie precipitate, si è studiata la tenacità a impatto ed, infine, la superficie di frattura.

Il materiale è stato fornito dalla divisione italiana della fonderia *Outokumpu Stainless AB* di Degerfors (Svezia), avente 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, 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 ottico e a scansione e, infine presso i laboratori del *Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali (DIMTI)* dell'Università di Trento dove sono state eseguite e prove di resilienza strumentate.

Capitolo 1

GLI ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili sono una particolare classe di acciai che la norma EN 10088 descrive come leghe ferrose aventi un tenore di cromo superiore al 10.5%.

Gli acciai Duplex (DSS) sono quindi un particolare tipo di acciai inossidabili caratterizzati da una microstruttura bifasica costituita da austenite e ferrite in percentuali pressoché equivalenti.

La presenza delle due fasi all'interno del materiale porta alla formazione di leghe che combinano alcune caratteristiche delle maggiori classi di acciai inossidabili (austenitici e ferritici) andando a migliorarne la resistenza a corrosione e alcune proprietà meccaniche.

La scoperta di questa tipologia di acciai risale attorno agli anni trenta quando, a seguito di un errore di composizione, è stato ottenuto un acciaio con un contenuto di cromo maggiore di quello desiderato e un contenuto di nichel inferiore, dall'analisi del materiale si accorsero poi della presenza all'interno della matrice austenitica di una seconda fase ferritica finemente dispersa [1]. Solo a partire dagli anni settanta, però, si è potuto notare un forte sviluppo di questi materiali che ha portato all'attuale e caratteristica microstruttura grazie anche all'introduzione di processi di conversione quali VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) e AOD (Argon Oxygen Decarburization) e del processo di produzione in colata continua. I primi hanno consentito di ottenere un miglioramento della qualità dell'acciaio riducendo la presenza di inclusioni non metalliche e diminuendo la percentuale di carbonio consentendo inoltre un miglior controllo della composizione della lega, mentre la colata continua ha consentito un sensibile calo del costo di produzione [2].

Gli elementi alliganti utilizzati nella produzione di questa particolare classe di acciai inossidabili vengono accuratamente bilanciati allo scopo di ottenere una microstruttura composta dal 50% circa di austenite e dal 50% di ferrite che consente di ottenere le caratteristiche desiderate. Gli elementi principalmente utilizzati nella fabbricazione di

queste leghe sono il cromo, il nichel, e il molibdeno, mentre il tenore di carbonio viene mantenuto attorno allo 0.03%.

Questi acciai sono molto apprezzati per l'utilizzo in ambienti estremamente aggressivi dove la possibilità di incorrere in fenomeni di corrosione sotto tensione non consentiva l'utilizzo di acciai inossidabili austenitici, e il contemporaneo pericolo di corrosione generalizzata impediva, invece, l'utilizzo di un acciaio inossidabile ferritico. Il basso contenuto di carbonio e l'elevato tenore di nichel e azoto ne consentono poi una buona saldabilità [3].

1.2 CARATTERISTICHE E APPLICAZIONI

Oltre all'ottima resistenza a corrosione gli acciai Duplex presentano eccellenti proprietà meccaniche, come visibile in tabella 1.1, il carico di snervamento risulta essere circa il doppio di quello di un acciaio inossidabile austenitico [4].

Tabella 1.1 - Proprietà meccaniche tipiche di acciai di comune produzione.

ACCIAIO		0.2% YS [MPa]	U.T.S [MPa]	Allungamento [%]	Durezza [HV 5]
α (Ferritico)	UNS S44700	500	630	18	210
γ (Austenitico)	UNS S 08904	280	600	50	250
$\alpha+\gamma$ (Duplex)	UNS S32304	450	650	35	240
$\alpha+\gamma$ (Duplex)	UNS S31803	510	730	32	255
$\alpha+\gamma$ (Duplex)	UNS S32750	650	840	30	270

Le principali proprietà che caratterizzano gli acciai Duplex sono: ottima resistenza alla corrosione localizzata per vaiolatura (*pitting corrosion*), un'ottima resistenza alla corrosione intergranulare, una buona resistenza alla corrosione sotto tensione (*Stress Corrosion Cracking*), un elevato valore del carico di snervamento, una buona resistenza all'usura e alla cavitazione, un basso coefficiente di dilatazione termica, una buona tenacità fino a -50°C , un costo paragonabile a quello degli acciai inossidabili Austenitico, un'alta conducibilità termica rispetto agli inox Austenitico e comportamento ferromagnetico; sono Biocompatibili e, come già detto, presentano una buona saldabilità. Questi acciai sono inoltre, vantaggiosi nei confronti degli aspetti economici che riguardano il costo del ciclo di vita "LCC" (Life Cycle Cost) dell'intero manufatto [5].

Le ottime proprietà meccaniche sono imputabili alla dispersione dei grani austenitici all'interno della matrice ferritica e alla formazione sia di soluzioni solide interstiziali di carbonio e azoto sia di soluzioni solide sostituzionali di elementi come, ad esempio, il cromo, il molibdeno e il nichel.

I Duplex vengono solitamente classificati in funzione dell'indice di resistenza a vaiolatura PRE_N ottenuto dalla formula:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3Mo(\%) + kN(\%)$$

oppure se viene preso in considerazione anche l'effetto del tungsteno, dall'indice PRE_W :

$$PRE_W = C(\%) + 3.3Mo(\%) + 0.5W(\%) + kN(\%)$$

In entrambi i casi k è una costante che varia tra 10 e 30 e che generalmente viene considerata pari a 16. Sulla base degli indici di resistenza alla vaiolatura possiamo quindi dividere gli acciai duplex nelle seguenti classi:

- *Duplex economici*, tipicamente 23%Cr- 4%Ni-0.10%N: sono gli acciai duplex di minor costo, senza molibdeno con $PRE \approx 25$; possono essere impiegati in sostituzione degli austenitici tipo AISI 304.
- *Duplex Comuni*, con composizione tipica 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0.17%N: si possono considerare lo standard di riferimento degli acciai inossidabili Duplex e la loro resistenza a corrosione è intermedia tra quella dell'austenitico AISI 316 e i super austenitici al 5-6% di molibdeno; il PRE è circa 35.
- *Super Duplex (SDSS)*, tipicamente 25%Cr-6.8%Ni-3.7%Mo-0.27%N: la loro resistenza a corrosione, con un PRE compreso tra 35 e 39, è equivalente a quella dei super austenitici. Sono indicati per impieghi in ambienti molto aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni. Alcuni SDSS sono ad esempio il SAF 2507 e lo ZERON®100.

Non bisogna però dimenticare che l'indice PRE è solo un indice macroscopico che non è in grado di valutare eventuali disomogeneità microstrutturali come, ad esempio, una non uniforme distribuzione degli elementi in lega all'interno delle due fasi [6].

Questi acciai possono essere utilizzati in un intervallo di temperatura compreso tra -50°C e 250°C poiché a temperature inferiori si verifica un marcato calo della tenacità a frattura, (vedi fig. 1.2) mentre a temperature superiori, a causa dell'elevata quantità di elementi presenti nella lega, si può incorrere nella precipitazione di fasi intermetalliche indesiderate che verranno trattate in seguito.

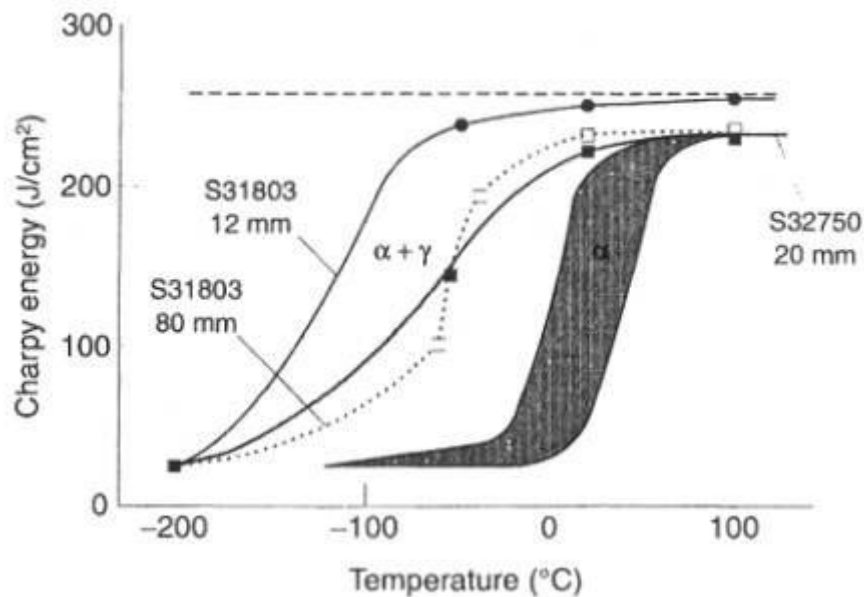


Figura 1.2 - Andamento della tenacità in funzione della temperatura.

La precipitazione di tali fasi può avvenire durante la produzione a seguito del processo di solidificazione, o di trattamenti termici eseguiti in modo non adeguato oppure a seguito di un'operazione di saldatura. Per ottimizzare la struttura dei duplex è quindi necessario eseguire un trattamento termico finale che deve portare alla formazione di una struttura ben diversa da quella di equilibrio e che consiste in un raffreddamento rapido dopo mantenimento a temperature superiori a 1000°C , che non è semplicemente una tempra di soluzione, ma ha un duplice scopo. Il mantenimento a temperatura elevata per tempi adeguati consente di riportare il rapporto fra le quantità di austenite e ferrite al rapporto ottimale del 50/50, perché, con l'aumentare della temperatura aumenta l'aliquota di ferrite. Inoltre, durante questo periodo di mantenimento ad alta temperatura, devono essere eliminate per solubilizzazione le eventuali fasi dannose che si possono essere formate durante le lavorazioni precedenti. Infine il raffreddamento dalla temperatura di solubilizzazione deve essere eseguito con velocità sufficientemente elevata, per evitare che

le fasi dannose si possano nuovamente formare durante il passaggio alle temperature intermedie, dove la loro formazione è più rapida [7].

Gli acciai inossidabili duplex sono ormai applicati nei più svariati settori ed il loro utilizzo sta diventando sempre più strategico.

Esteso è l'impiego dei duplex nei vari settori dove sono richieste le precedenti caratteristiche; in particolare per il superduplex ZERON 100 sono previsti gli ambienti più aggressivi.

Tabella 1.3 - Principali applicazioni del superduplex ZERON 100.

TIPICHE APPLICAZIONI DELLO ZERON 100	
Industria off-shore del petrolio e del gas	Componenti d'impianto per l'estrazione ed il trasporto, di petrolio e gas, specialmente in ambienti clorurati e in pressione come quello sottomarino.
Scambiatori di calore, valvole	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 sali	Tubi in impianti per la produzione per evaporazione di sali corrosivi, in presenza di cloruri, solfati e carbonati.
Impianti di desalinizzazione	Serbatoi in pressione per l'osmosi inversa, tubi e condutture per il trasporto di acqua di mare, tubi per scambiatori di calore.
Pozzi geotermici e ambienti salini	Scambiatori di calore per lo sfruttamento geotermico, intelaiature e tubazioni per ambienti ad alta salinità.
Reffinerie ed impianti petrolchimici	Tubi e condutture a contatto con cloruri o con acido cloridrico
Industria della carta e inquinamento	Materiali per ambienti contenenti cloruri e 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 e per saldare	Alberi di eliche ed altri prodotti utilizzati in ambienti marini e clorurati, soggetti a sforzo meccanico; fili ed elettrodi per saldare
Unità desolforanti	Tubi riscaldati per sistemi di desolforazione a flusso gassoso.

1.3 CENNI DI METALLURGIA FISICA

Come già detto in precedenza gli acciai duplex sono caratterizzati da una struttura bifasica composta da ferrite (fase scura) e da austenite (fase chiara) come visibile in figura 1.4. La ferrite, che si presenta con una struttura cubica a corpo centrato, è il prodotto di solidificazione primario che si trasforma parzialmente in austenite, con struttura cubica a facce centrate, durante il proseguo del raffreddamento a partire da circa 1270°C [8].

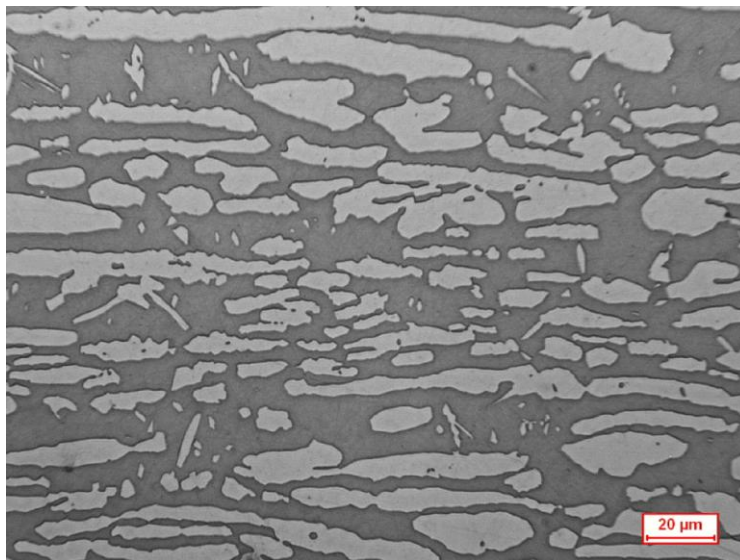


Figura 1.4 – Struttura bifasica di un acciaio Duplex.

Come visto in precedenza le caratteristiche migliori vengono raggiunte quando il contenuto di austenite e ferrite è pressoché uguale: la frazione volumetrica delle vari fasi è funzione oltre che della composizione chimica dell'acciaio anche delle lavorazioni meccaniche eseguite e soprattutto dai trattamenti termici effettuati su di esso.

Gli elementi in lega possono essere suddivisi in due categorie: alfa-genitori e gamma-genitori. Gli elementi alfa-genitori, quali ad esempio Cromo, Molibdeno, Titanio, Vanadio, Tungsteno, Silicio, ampliano il campo di stabilità della ferrite α e δ . Mentre gli elementi gamma-genitori, ad esempio Nickel, Carbonio, Manganese, Azoto, ampliano il campo di stabilità dell'austenite (γ).

In fig.1.5 è riportato il diagramma di *Schaeffler* nel quale viene riportata la struttura dell'acciaio in funzione del quantitativo di Cromo e Nichel equivalenti calcolati mediante seguenti relazioni:

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

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

Dove i simboli dei vari elementi chimici ne indicano le rispettive % in peso ed a vale 0.30 se $N \leq 0.20$, 22 se $N = 0.21 \div 0.25$ e 20 se $N = 0.26 \div 0.35$ [9].

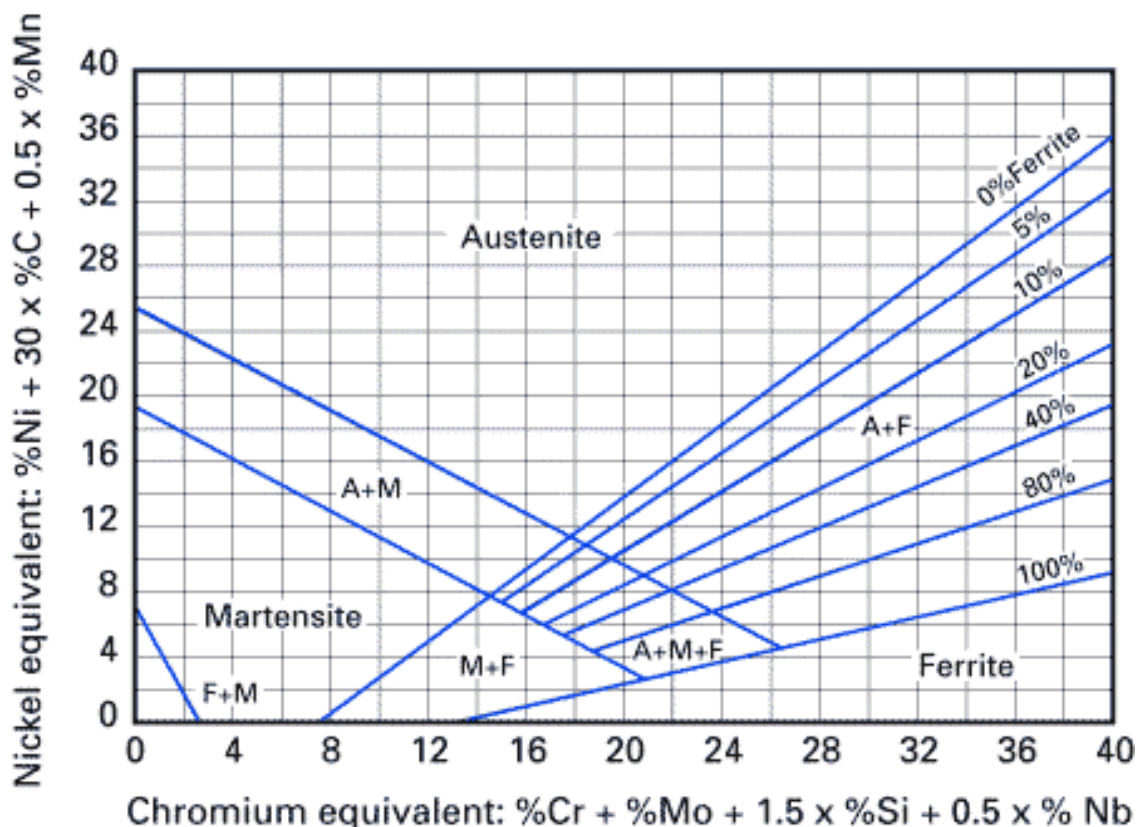


Figura 1.5 - Diagramma di Schaeffler.

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. Bisogna perciò ricorrere a dei diagrammi semplificati, come i diagrammi pseudobinari o a sezioni del ternario Fe-Cr-Ni, come indicato ad esempio nella fig.1.6.

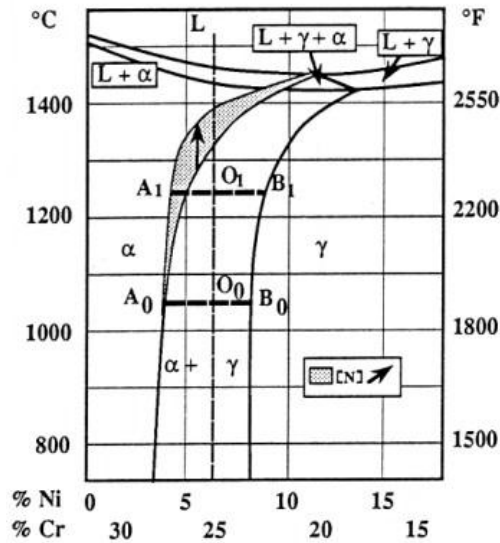


Figura 1.6 - Diagramma di stato pseudobinario Fe-Cr-Ni.

Gli inconvenienti che si riscontrano nell'utilizzo di questi diagrammi risiedono sia nella loro limitata affidabilità, perché si è costretti ad approssimare la composizione a pochi componenti, sia nella necessità di avere dati sperimentali molto numerosi. Per questi motivi più recentemente si è fatto ricorso a diagrammi di stato, generalmente sempre pseudobinari, ma ottenuti mediante programmi di calcolo, che riescono a determinare tipo e quantità delle fasi presenti attraverso la determinazione dei minimi dell'energia libera nelle varie condizioni. È così possibile tracciare rapidamente diagrammi per un esteso campo di composizioni: un esempio che si riferisce agli acciai superduplex, è riportato nella fig. 1.7.

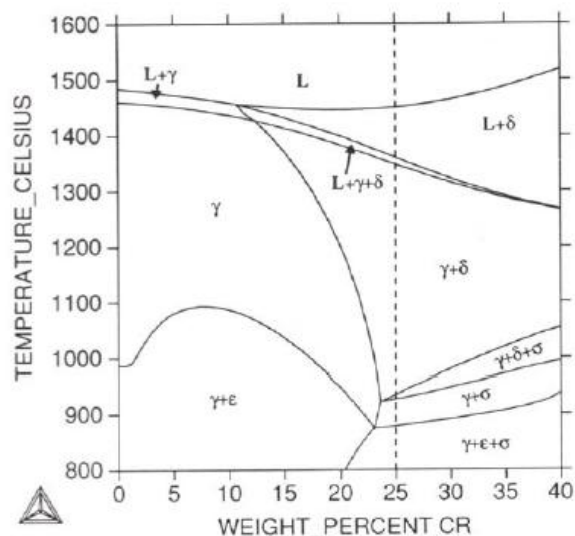


Figura 1.7 - Diagramma di stato calcolato col software Thermocalc per un intervallo di composizione tipico degli acciai superduplex. La linea tratteggiata è riferita alla composizione di un SAF2507.

Pur con tutte le loro limitazioni, questi diagrammi forniscono importanti informazioni sulle microstrutture dei duplex e sulla loro evoluzione, al variare della temperatura. Ad esempio, dalle fig. 1.6 e 1.7, si ricava tra l'altro che negli acciai duplex:

- la solidificazione porta inizialmente alla formazione di ferrite, e solo successivamente, con la scomparsa del liquido si ha la formazione di aliquote di austenite;
- la struttura mista ferrite/austenite è stabile solo in un certo intervallo di temperatura, e il rapporto fra le due fasi è anch'esso funzione della temperatura;
- a temperature più basse, compare anche la fase sigma, che è una fase stabile, di equilibrio, e si forma sostituendo gradatamente la ferrite.

La composizione delle due fasi varia al variare della temperatura e del loro rapporto: gli elementi alfa-geni si concentrano maggiormente nella ferrite mentre quelli gamma-geni si concentrano maggiormente nell'austenite.

Mediante un'analisi microstrutturale è possibile definire, per ogni elemento in lega, il coefficiente di ripartizione α/γ inteso come il rapporto tra le quantità in peso di quell'elemento nelle due fasi principali. I coefficienti di ripartizione variano da elemento ad elemento e lievemente da acciaio ad acciaio.

La ripartizione degli elementi tra austenite e ferrite è un fenomeno di tipo diffusivo e i coefficienti di ripartizione sono strettamente dipendenti dalla velocità di raffreddamento. 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, dando così luogo a coefficienti di ripartizione molto prossimi all'unità .

1.4 EFFETTO DEGLI ELEMENTI IN LEGA NEGLI ACCIAI DUPLEX

La concentrazione dei vari elementi in lega influisce sulle caratteristiche finali del materiale. Bisogna però precisare che lo studio dell'influenza dei singoli elementi diventa sempre più complicato al crescere del numero elementi inseriti nella lega ed è comunque

molto importante lo studio preliminare dell'influenza dei singoli elementi nella lega in modo tale da riuscire a inquadrare le proprietà finali.

La tabella 1.8 riporta gli effetti sugli acciai inossidabili duplex dei principali elementi utilizzati per la loro fabbricazione.

Tabella 1.8 - Effetti dei principali elementi sugli acciai inossidabili duplex.

Elemento	Effetti positivi	Effetti negativi
Cromo	Aumenta la resistenza a corrosione in particolare alla cervice corrosione. Aumenta la solubilità dell'azoto.	Promuove la precipitazione di fasi intermetalliche, in particolare la fase σ .
Molibdeno	Aumenta sensibilmente la resistenza alla corrosione. Aumenta la solubilità dell'azoto.	Promuove la precipitazione di fasi intermetalliche.
Nickel	Stabilizza l'austenite. Aumenta la saldabilità del materiale. Ritarda la precipitazione della fase σ .	Ha costi elevati. Se presente in quantità eccessive promuove la precipitazione di fase σ . Se presente in quantità elevate può causare fragilità.
Manganese	Aumenta la solubilità dell'azoto.	-
Azoto	Aumenta il valore del carico di snervamento e la saldabilità dell'acciaio. Aumenta la resistenza alla corrosione localizzata. Stabilizza la fase austenitica. Riduce la precipitazione di fase σ .	Se presente in quantità eccessive può causare la formazione di porosità.
Rame	Aumenta la resistenza a corrosione. Aumenta la resistenza all'abrasione. Sembra avere un effetto affinante sulla struttura e sembra favorire la nucleazione dell'austenite.	-
Silicio	Aumenta la forgiabilità.	Riduce la resistenza a corrosione.
Titanio, Niobio, Vanadio	-	Formano composti tipo nitrucci
Tungsteno	Migliora la resistenza al pitting. Tende a far precipitare la fase χ in luogo della σ .	Rende stabile la fase σ in campi di temperatura più elevati

1.5 PRECIPITAZIONE DI FASI SECONDANDARIE

Gli elementi in lega presenti negli acciai inossidabili Duplex, oltre a variare le proprietà di resistenza alla corrosione e ampliare il campo di stabilità della ferrite o dell'austenite, hanno una notevole influenza sulla cinetica di precipitazione delle fasi secondarie, tendono, infatti, ad allargare il campo di temperature in cui si manifesta la precipitazione di fasi secondarie e ad aumentarne la velocità di formazione come si può vedere in figura 1.9.

Dal grafico possiamo notare che le zone critiche per la formazione di fasi secondarie sono comprese negli intervalli 300-600°C e 600-1050°C. Nel primo intervallo si ha la precipitazione della fase G ricca di nickel, silicio e molibdeno; inoltre, questo intervallo è caratterizzato dalla decomposizione spiroidale della ferrite in due domini α' ricco in cromo e α caratterizzato da un contenuto di cromo inferiore.[23-24].

Tra 600-1050°C si ha la precipitazione di numerose fasi intermetalliche, carburi e nitruri, con cinetiche di formazione fortemente influenzate dalla composizione chimica dell'acciaio.

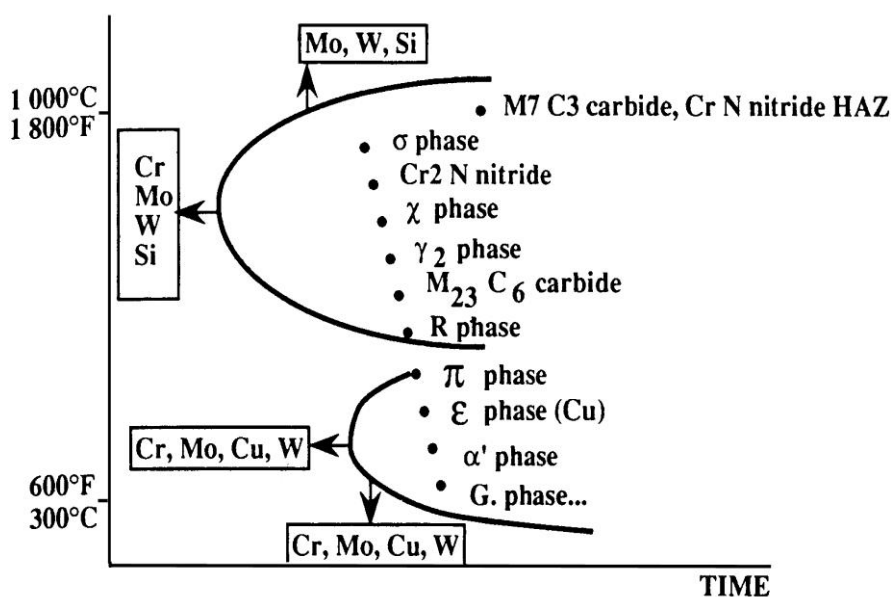


Figura 1.9 - Effetto di alcuni elementi sulle curve TTP negli acciai inossidabili Duplex [10].

Nella tabella 1.10 sono riportate le principali fasi secondarie presenti sugli acciai duplex e superduplex:

Tabella 1.10 - Principali fasi secondarie osservate negli acciai duplex e superduplex.

Tipo di precipitato	σ	Nitruro di cromo	χ	R	π	τ	M_7C_3	$M_{23}C_6$
Formula chimica	Fe-Cr-Mo	Cr_2N	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	Fe-Cr-Mo	$Fe_7Mo_{13}N_4$	-	-	-
Intervallo di esistenza [°C]	600-1000	700-1000	700-1000	550-700	550-600	550-650	950-1050	600-950

È importante quindi definire i fattori che condizionano e influenzano la formazioni di fasi infragilenti in modo tale da evitarne la formazione nel corso del processo produttivo o addirittura in esercizio in quanto potrebbero compromettere in maniera irrimediabile le proprietà della lega.

Nei paragrafi seguenti andremo quindi ad analizzare le caratteristiche delle principali fasi secondarie.

1.5.1 Fase σ

Questa fase è il composto intermetallico che suscita il maggior interesse a causa sia dell'elevata quantità che se ne forma sia per gli effetti negativi che la sua formazione comporta anche quando è presente in modeste quantità soprattutto nei confronti della resistenza a corrosione e della resistenza meccanica.

Negli acciai duplex la fase σ è termodinamicamente stabile tra i 600 e i 1000°C con la massima velocità di precipitazione collocata tra 820 e 850°C in funzione della composizione chimica della lega.

Dunque questa fase non rappresenta un'anomalia strutturale come pure non è conseguenza di errori o imperfezioni del ciclo produttivo ma è una fase di equilibrio che, al di sotto di una certa temperatura, si forma dalla decomposizione della ferrite secondo la sequenza ferrite $\alpha \rightarrow$ fase σ + austenite. Nella realtà il processo coinvolge una sequenza di trasformazioni che porta alla formazione di altre fasi come ad esempio la fase χ , carburi ecc.. Questo processo è molto simile ad un processo di decomposizione eutettoide e l'austenite che viene a formarsi viene spesso indicata con γ_3 [6].

Dal punto di vista chimico questa fase si presenta come un composto intermetallico ricco in cromo, ferro e molibdeno e povero in nickel e tungsteno; un intervallo di composizione chimica tipico è: 29-34%Cr, 3-5%Ni, 3-9%Mo, 0.7%W. La composizione chimica risulta essere dipendente dalla composizione della lega, infatti, la sua formazione è favorita da W, Si e Mo mentre C e N presentano effetti opposti, infine la temperatura di precipitazione non induce effetti significativi nella composizione della fase.

Dall'analisi sperimentale si è osservato come la fase σ si formi prevalentemente ai bordi grano tra austenite e ferrite e nei punti tripli, mentre la precipitazione all'interno della fase ferritica si è riscontrata solo per invecchiamenti molto spinti. I carburi, che hanno tempi di precipitazione più brevi, tendono a promuoverne la formazione svolgendo un'azione

nucleante. L'accrescimento, infine, avviene in direzione del grano ferritico [11] più ricco di elementi stabilizzatori della fase quali Cr e Mo.

Tabella 1.11 - Composizione chimica (wt%) del materiale base un *Duplex* SAF2205 a temperatura ambiente e delle fasi α e σ a 930°C [11].

	Elementi				
	Cr	Ni	Mo	Mn	N
Materiale base	21.46	5.50	2.98	1.46	0.166
Ferrite (930°C)	25.22	3.13	3.25	1.06	0.011
Fase σ (930°C)	32.71	1.72	9.31	0.97	–

Se la temperatura non influenza apprezzabilmente la composizione chimica della fase σ , ne influenza invece la dimensione e la trasformazione eutettoide. A temperature minori la fase σ ha una minore dimensione dei grani, raggruppati in piccoli grappoli ed il rapporto γ_3/σ è elevato. All'aumentare della temperatura si verifica un maggiore accrescimento, dovuto a una maggiore velocità di diffusione degli elementi, e una diminuzione di austenite terziaria.

La dimensione del reticolo della fase σ rispetto a quello delle due fasi principali è causa di inerzia nella formazione e questo è un vantaggio poiché consente, tramite opportuni trattamenti termici, di contenerne la precipitazione. La struttura tetragonale della cella elementare è composta da 32 atomi, mentre i parametri reticolari del cristallo sono: $a=0.88\text{nm}$, $c=0.45\text{nm}$.

La cella elementare non possiede piani di facile scorrimento provocando, anche a causa della grossolanità delle particelle, notevoli effetti fragilizzanti. Un altro problema deriva dalla sua composizione: negli acciai inossidabili questa impoverisce la matrice circostante portando il tenore di Cromo scende al di sotto della soglia di passivazione ($\text{Cr}=12\%$) provocando la corrosione dell'acciai nella zona adiacente alle particelle precipitate.

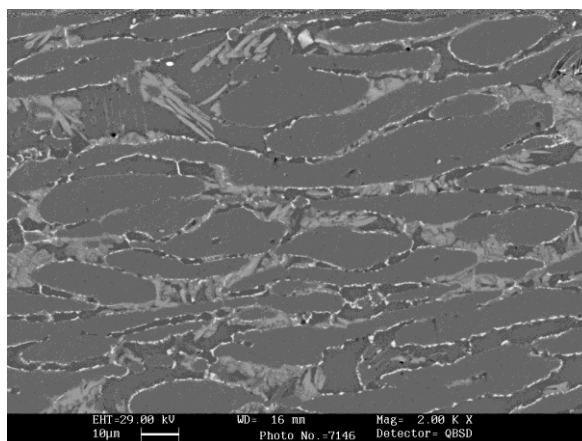


Figura 1.12 - fase σ (grigio chiaro) e fase χ (fase più chiara) precipitate in un acciaio *Super Duplex*.

1.5.2 Fase χ

La Fase χ è un composto intermetallico che precipita tra 700°C e 900°C con una velocità massima attorno agli 850°C; un intervallo di composizione tipico è 20-28%Cr, 3-5.5%Ni, 9-22%Mo, 0-2%Si, 0-16%W. A causa della coincidenza dell'intervallo di temperatura alla quale questa fase precipita con quello della fase σ i suoi effetti sono difficilmente separabili da quelli prodotti dalla fase σ [3].

Le due fasi sono però facilmente distinguibili sia con un'analisi SEM utilizzando la tecnica degli elettroni retrodiffusi, dove si presenta di colore più chiaro rispetto a alla fase σ a causa del maggior contenuto di molibdeno, al TEM (diffrazione di elettroni), sia con la diffrazione ai raggi x mentre all'analisi al microscopio ottico, anche a seguito di un adeguato attacco chimico le due fasi non risultano distinguibili.

La fase χ precipita in frazioni volumetriche molto minori rispetto alla fase σ e in precipitati dall'aspetto allungato tra i bordi grano. I precipitati nucleano e si accrescono all'interfaccia γ - α e α - α ed hanno forma allungata o globulare [4].

La sua formazione impoverisce la ferrite circostante di Molibdeno (elemento alfa-geno), destabilizzando la Ferrite, la quale tende ad essere sostituita da Austenite. Alcuni autori asseriscono che la fase χ è uno dei possibili precursori della fase σ [12].

1.5.3 Carburi

I carburi sono composti che si formano dalla reazione del carbonio con alcuni metalli soprattutto di transizione: negli acciai Super Duplex la loro precipitazione è sfavorita dal basso tenore di carbonio, mentre è favorita negli acciai con tenori discreti di carbonio.

I carburi precipitano all'interfaccia ferrite-austenite o all'interfaccia tra due grani di ferrite, negli acciai Duplex i carburi che appaiono più frequentemente sono quelli del tipo $M_{23}C_6$, con struttura cubica complessa e M_7C_3 con struttura esagonale.

I carburi del tipo $M_{23}C_6$, a causa dell'elevata mobilità del carbonio alle alte temperature, sono i primi a precipitare e sembrano essere il sito preferenziale per la successiva nucleazione di austenite e della fase σ [13].

In ogni caso quelli che destano il maggior interesse sono i carburi di cromo, $Cr_{23}C_6$, che precipitano tra i 600 e i 900°C: la loro formazione, infatti, provoca un impoverimento di cromo nella matrice circostante con il conseguente rischio di corrosione intergranulare. È comunque possibile ridurre questo problema inserendo nella lega elementi più affini del cromo al carbonio quali ad esempio il niobio e il titanio.

1.5.4 Nitruri

Il ruolo dell'azoto negli acciai inossidabili duplex è fonte di interesse in quanto, come visto in precedenza, questo elemento stabilizza la struttura alle alte temperature rallentando la precipitazione delle fasi secondarie, consentendo di conseguenza un aumento della resistenza a corrosione.

L'aumento del tenore d'azoto incrementa la probabilità di formazione dei nitruri di cromo in particolare CrN e Cr_2N , quest'ultimo noto anche come fase ϵ ; questa fase si presenta con struttura esagonale e precipita velocemente tra i 700 e 900°C.

La fase ϵ precipita nella frazione ferritica della matrice poiché la diffusione degli elementi interstiziali avviene molto più velocemente in questa fase piuttosto che nella fase austenitica.

La formazione di nitruri di cromo provoca un abbassamento locale del tenore di cromo nella matrice circostante compromettendo la resistenza alla corrosione localizzata dell'acciaio. Queste fasi si formano generalmente lungo il bordo dei grani e, soprattutto nel caso di strutture saldate, all'interno della fase ferritica [14].

Gli effetti che queste fasi hanno sulle proprietà meccaniche del materiale, a causa della coesistenza con la fase σ , sono difficilmente studiabili anche se sembra tendano a provocare un aumento della durezza della ferrite [4].

1.5.5 Austenite secondaria (γ_2)

La formazione di austenite secondaria, in un acciaio inossidabile duplex, può avvenire durante la fase di raffreddamento di un trattamento di invecchiamento, a seconda del tempo di permanenza, della temperatura e se il tenore di nickel è sufficientemente alto.

A causa del rapido raffreddamento, il bilanciamento della fase austenitica e della fase ferritica tende a non essere più equilibrato, un successivo riscaldamento permette una diffusione addizionale che provoca una ulteriore crescita dei grani di austenite e alla nucleazione di nuova austenite. La nuova austenite formata prende il nome di austenite secondaria (γ_2). La sua precipitazione provoca un calo della resistenza a corrosione per vaiolatura in quanto sembra che l'interfaccia tra i grani di austenite primaria e austenite secondaria sia un sito preferenziale per l'attivazione di questo tipo di corrosione.

Sono stati individuati due meccanismi diversi per la formazione dell'austenite secondaria: il primo meccanismo considera la nucleazione di questa fase all'interno della fase ferritica a seguito di una precedente precipitazione di nitruri di cromo. Come visto in precedenza la precipitazione di nitruri di cromo provoca un impoverimento locale di elementi alfa-geni quali molibdeno e cromo consentendo in tal modo la nucleazione e il successivo accrescimento dei grani di austenite secondaria [15]. Il secondo meccanismo riguarda, invece, il semplice accrescimento dei grani preesistenti.

1.5.6 Fase α'

La fase α' precipita nell'intervallo di temperatura compreso tra i 300 e i 600°C portando ad un calo della tenacità a frattura e a un aumento della durezza della fase ferritica. La sua formazione avviene mediante il meccanismo di decomposizione spinoidale che porta alla decomposizione della ferrite in due fasi una ricca in ferro, detta fase α , e una ricca in cromo detta, invece, α' .

La precipitazione di questa fase provoca un calo della resistenza a corrosione in particolare al *pitting*.

Il processo di decomposizione può avvenire anche a temperature inferiori ai 300°C per tempi di permanenza molto lunghi o molto velocemente a temperature prossime a 600°C. la velocità massima di precipitazione la si ha a 475°C [16].

1.5.7 Altre fasi

Oltre alle varie fasi citate ne esistono molte altre che possono precipitare negli acciai duplex fra queste possiamo ricordare la fase G, la fase R, la fase π , le fasi di Laves (η).

La fase G precipita nell'intervallo di temperatura compreso tra i 300 e i 600°C ed è caratterizzata da elevati tenori di silicio, molibdeno e nickel nonché dalle dimensioni ridotte delle particelle formate (tra 1 e 10 nm). Le particelle precipitano all'interno della fase ferritica in corrispondenza delle dislocazioni e all'interfaccia tra la fase austenitica e la fase ferritica con composizione chimica e dimensioni variabili in funzione della composizione chimica dell'acciaio e delle condizioni di invecchiamento[18].

La fase R precipita nell'intervallo di temperatura tra 550 e i 700°C sia all'interno sia tra i grani dopo lunghi tempi di permanenza. Questa fase provoca un calo della tenacità del materiale e della resistenza a corrosione localizzata[14].

Nella tabella seguente (Tab 1.13) viene riportato un quadro riassuntivo delle caratteristiche e degli effetti delle principali fasi secondarie presenti negli acciai inossidabili.

Tabella 1.13 - Quadro sinottico delle fasi secondarie tipiche degli acciai inossidabili [17].

FASE	FURMULA CHIMICA (ELEMENTI)	STRUTTURA	TEMPERATURE DI FORMAZIONE	NOTE
σ	Fe-Cr-Mo	Tetragonale, complessa	600÷1000°C	Infragilente, causa pitting. Spesso inevitabile
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₆	Cubica	700÷900°C	Forse precursore di σ . Piccole quantità
γ_2	-	CFC	<900°C	Basso PRE
Carburo di Cromo	Cr ₇ C ₃	CFC	950÷1050°C	-
Carburo di Cromo	Cr ₂₃ C ₆	Esagonale compatta	600÷950°C	È il più pericoloso dei carburi
Nitruro di Cromo (ϵ)	Cr ₂ N	Esagonale compatta	700÷900°C	Abbassa PRE
Nitruro di Cromo	CrN	Cubica	?÷1100°C	Poco influente
R	Fe-Cr-Mo	Trigonale	550÷700°C	Forse precursore di σ
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cubica	550÷600°C	Varie composizioni
τ	-	Ortorombica	550÷650°C	Raro nei Duplex
G	A ₆ B ₁₆ Si ₇	-	550÷650°C	Per tempi lunghi
Laves (η)	Fe ₂ Mo/Fe ₂ Ti/ Ti ₂ Mo/Fe ₅₀ Cr ₅ Si ₅	Esagonale compatta	650÷950°C	Per tempi lunghi
Altre (Z, particelle di Rame,...)	-	-	Varia	Presenti in quantità minime

Capitolo 2

PROCEDURA SPERIMENTALE

2.1 Materiale di fornitura

Il materiale studiato è un acciaio inossidabile bifasico Super Duplex, appartenente cioè a quella classe di acciai Duplex che presenta un indice di resistenza alla corrosione localizzata (PRE_N) maggiore di 40, e che secondo la normativa ASTM A276 possiedono la composizione chimica riportata nella tabella in tabella 2.1.

Tabella 2.1 – Composizione chimica UNS S32760 secondo ASTM A276.

Composizione chimica ASTM A276 [%]										
C*	Cr	Ni	Mo	Cu	W	Mn*	P*	S*	Si*	N*
0.03	24÷26	6÷8	3÷4	0.5÷1.0	0.5÷1.0	1.00	0.03	0.01	1.00	0.3
(*) Valore massimo ammissibile										

Questo tipo di acciaio denominato come UNS S32760 (EN 1.4501 e SAF 2507), viene commercialmente chiamato ZERON®100.

Il materiale è stato fornito in piatti di dimensioni 14.5x1350x6000 mm. Il fornitore ha dichiarato che l'acciaio pervenutoci è stato solubilizzato alla temperatura di 1100°C con successivo spegnimento in acqua e che, inoltre, presenta la composizione indicata nella tabella riportata in tabella 2.2.

Tabella 2.2 – Composizione chimica UNS S32760 colata 492242 dichiarata dal fornitore.

Composizione chimica dichiarata dal fornitore [%]										
C	Cr	Ni	Mo	Cu	W	Mn	P	S	Si	N
0.014	25.23	6.89	3.67	0.72	0.62	0.88	0.023	0.001	0.25	0.28

Conoscendo quindi la composizione chimica della colata è possibile calcolare l'indice di resistenza alla corrosione localizzata (PRE_N) utilizzando la formula introdotta precedentemente 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 un valore della costante k pari a 16.

Il valore dell'indice risulta essere superiore a 40 per cui possiamo affermare che il materiale in oggetto fa effettivamente parte della famiglia dei Super Duplex

Le caratteristiche meccaniche dell'acciaio ZERON®100 a temperatura ambiente, secondo la norma ASTM A276, sono riportate in tabella 2.3, mentre le proprietà dichiarate dal fornitore nei riguardi del materiale di fornitura vengono elencate in tabella 2.4.

Tabella 2.3 – Caratteristiche meccaniche UNS S32760 secondo ASTM A276.

Carico di rottura [MPa]	Carico di snervamento [MPa]	Allungamento [%]	Durezza HB
860*	720*	16*	335**
(*) Valore minimo (**) Valore massimo			

Tabella 2.4 – Caratteristiche meccaniche UNS S32760 dichiarate dal fornitore.

Carico di rottura [MPa]	Rp 0.2 [MPa]	Allungamento A5 [%]	Durezza HB (max)
863	641	36	260

2.2 Trattamenti termici

I trattamenti termici sono stati eseguiti presso il laboratorio di prove sui materiali *Exova C.T.R. srl* di Padova mediante l'utilizzo di un forno a muffola. Il materiale da trattare è stato preventivamente tagliato in fette delle dimensioni sufficienti a consentire il taglio di tre provini da utilizzare per effettuare le prove di resilienza.

Le modalità di trattamento sono state decise in modo tale da concludere il ciclo di studi iniziato in un precedente lavoro di tesi [25], nel quale sono stati studiati gli effetti della

precipitazione di piccoli quantitativi di fasi secondarie sulla tenacità a frattura. I tempi e le temperature di trattamento utilizzate nel precedente lavoro sono riportate in tabella 2.5.

Tabella 2.5 – Temperature e tempi dei trattamenti termici di precipitazione utilizzate in un precedente lavoro di tesi [25].

Temperatura di trattamento [°C]	Tempo di permanenza [minuti]
850	5
	8
	10
900	3
	5
	8
950	3
	5
	8

Si è quindi deciso di utilizzare le medesime modalità di trattamento, solo modificando il tempo di permanenza, in modo tale da avere una più abbondante precipitazione di fasi secondarie. I parametri di prova utilizzati sono riportati nella tabella in tabella 2.6.

Tabella 2.6 – Temperature e tempi dei trattamenti termici di precipitazione.

Temperatura di trattamento [°C]	Tempo di permanenza [minuti]
950	15
	25
900	10
	15
850	15
	25

Il trattamento è stato eseguito secondo le seguenti modalità: per prima cosa si è provveduto a portare il forno ad una temperatura di circa 50° superiore alla temperatura di prova, questo per ovviare all'importante del calo di temperatura che si ha durante la fase di inserimento del materiale, problema che invece non si presenta durante la fase di estrazione dei provini, molto più veloce e agevole. Una volta portato il forno alla temperatura desiderata si è provveduto a inserire contemporaneamente tutti i campioni da trattare a

quella data temperatura. Raggiunti i tempi di permanenza indicati, i provini sono stati rapidamente raffreddati in acqua in modo tale da bloccare i fenomeni diffusivi e congelare la situazione cristallografica formata. Ultimato il trattamento termico i campioni sono stati marchiati in modo tale da consentire la successiva identificazione.

2.3 Preparazione metallografica dei campioni

Dal materiale trattato termicamente, mediante l'utilizzo di una troncatrice metallografica, sono stati ricavati i vari campioni che sono stati successivamente inglobati con una resina conduttiva a base di rame alla temperatura di 180°C, ad eccezione del "tal quale" che è stato inglobato in resina termoindurente alla temperatura di 160°C.

In seguito i campioni sono stati lucidati mediante l'utilizzo di carte abrasive di carburo di silicio con granulometria decrescente (80, 120, 320, 500, 800, 1200) e mediante panni con sospensione di diamante in alcool da 6 e 1 µm.

Sui provini si è poi effettuato dapprima l'attacco chimico utilizzando il reagente *Beraha* e, a causa dello scarso risultato, un attacco elettrolitico utilizzando una soluzione acquosa di NaOH per permettere l'osservazione dei campioni al microscopio ottico. I campioni non ancora attaccati sono stati analizzati mediante osservazione al microscopio elettronico a scansione.

2.4 Osservazione al microscopio ottico

Mediante l'utilizzo del microscopio ottico il campione in esame viene analizzato per riflessione: l'obiettivo del microscopio raccoglie la luce che viene riflessa dalla superficie del provino, la quale può essere inviata al campione sia perpendicolarmente che obliquamente, andando così a creare diverse condizioni di osservazione.

Per consentire l'osservazione delle varie componenti della lega in esame è necessaria una accurata preparazione della superficie mediante lucidatura ed applicazione di un opportuno attacco metallografico.

Nel caso in esame, per evidenziare le varie fasi presenti, si è inizialmente tentato di effettuare un attacco di tipo chimico mediante l'utilizzo del reagente *Beraha* – la cui composizione è indicata in tabella 2.7 – il quale, aggredendo la ferrite, la evidenzia rispetto alle altre fasi.

Tabella 2.7 - Composizione del reagente *Beraha*.

Composizione chimica	Quantità peso o vol
Acqua deionizzata	100ml
HCl	20ml
K metalbisolfito	1g

Alternativamente può essere utilizzato un attacco di tipo elettrolitico, utilizzando una soluzione acquosa contenente il 20% di idrossido di sodio – la cui composizione è indicata in Tabella 2.8 – ed applicando al campione una differenza di potenziale di 6V per alcuni secondi.

Tabella 2.8 - Composizione del reagente utilizzato per l'attacco elettrolitico.

Composizione chimica	Quantità peso o vol
Acqua deionizzata	100ml
NaOH	20g

L'analisi al microscopio ottico è stata utilizzata solo per avere un'idea di massima sul contenuto di fasi secondarie in quanto, pur mettendole in evidenza, non ne consente una precisa identificazione (per la quale è invece necessaria un'analisi al SEM).

2.5 Analisi al microscopio elettronico a scansione

Per acquisire le immagini da poter utilizzare per ottenere una stima quantitativa della percentuale di fasi secondarie precipitate a seguito dei trattamenti termici e per (un'analisi microstrutturale più dettagliata della radice dell'intaglio e della superficie di frattura creata a seguito delle prove di resilienza si è fatto ricorso all'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione, utilizzato in modalità "*back scatter*", e provvisto di microsonda elettronica (EDS).

La differenza tra i microscopi elettronici e quelli ottici è sostanziale e consiste nella sostituzione del fascio di luce (fotoni) con un fascio di elettroni: così facendo si riesce a migliorare notevolmente il potere risolutivo dello strumento grazie alla diminuzione della lunghezza d'onda del fascio. L'alta risoluzione spaziale è in funzione del diametro del fascio elettronico (fascio primario), che viene focalizzato in un punto di dimensioni inferiori ai 10 nm, mentre l'ingrandimento, legato alla risoluzione, può raggiungere valori molto elevati (>100000 volte).

Il principio di funzionamento di questo strumento si basa sull'utilizzo di un fascio di elettroni molto fine che scandaglia a linee parallele tutta la superficie da analizzare. Gli elettroni del fascio, colpendo la superficie, scanzano gli elettroni del materiale (elettroni secondari) secondo angoli particolari: l'immagine (in scala di grigi) della superficie viene quindi ricostruita misurando l'intensità degli elettroni secondari, in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione. Attraverso l'utilizzo di questi microscopi è possibile inoltre determinare gli elementi chimici presenti ed il loro numero atomico [19].

In figura 2.9 è riportata una schematizzazione dell'interazione tra il fascio elettronico ed il campione.

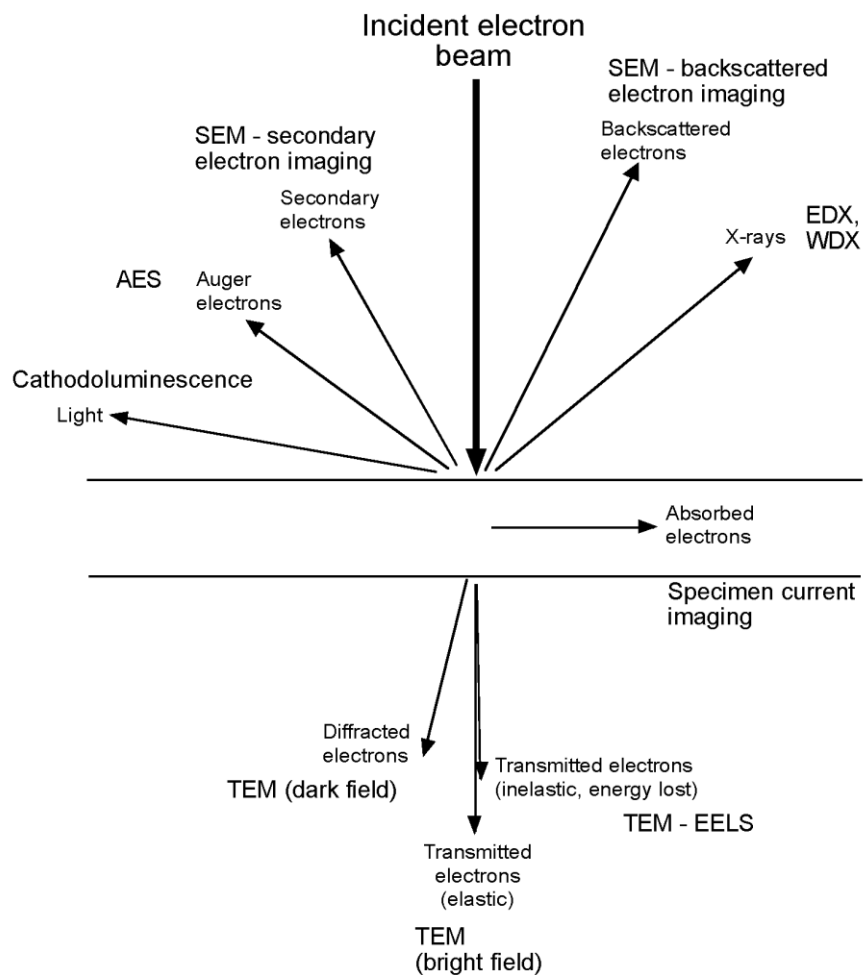


Figura 2.9 - Schematizzazione dell'interazione tra il fascio elettronico ed il campione.

Gli elettroni secondari (SE) vengono quindi generati dal trasferimento di energia operato dal fascio primario sugli elettroni del campione che diffondono dalla superficie con energia

molto inferiore a quella del fascio primario. Oltre a questo tipo di elettroni ne vengono generati anche degli altri detti “*elettroni retrodiffusi*”(BSE), la cui intensità è correlata al numero atomico medio degli elementi presenti nel volume di campione che ha interagito con gli elettroni primari. Le variazioni di contrasto dei grigi presenti nelle immagini ottenute sono pertanto indicative della variazione di composizione.

Non tutto il fascio di elettroni primario viene riflesso, una parte degli elettroni attraversa il campione e può essere suddivisa in elettroni trasmessi (se lo spessore del campione è sufficientemente piccolo) che mantengono la direzione del fascio primario di elettroni, e in elettroni deviati per effetto diffrattometrico. In aggiunta agli elettroni secondari e a quelli retrodiffusi si ha la formazione di luce, calore, raggi-X e raggi *Auger*: che vengono utilizzati per definire la composizione chimica del campione, in quanto le lunghezze d'onda dei fotoni emessi sono caratteristiche dell'elemento eccitato.

È possibile inoltre, utilizzando la microsonda di cui il microscopio elettronico è fornito, acquisire informazioni sulla composizione di piccoli volumi di campione e quindi ottenere l'analisi delle singole fasi presenti all'interno del campione determinandone quantitativamente la composizione. Le concentrazioni dei vari elementi sono ottenute mediante iterazioni successive applicando una serie di fattori di correzione legati al numero atomico, all'assorbimento e alla fluorescenza secondaria (correzione ZAF).

Il microscopio elettronico è costituito di una sorgente che emette elettroni (cannone di elettroni, o *gun*) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emessi, sottoponendoli ad un'elevata tensione. Il fascio viene focalizzato sull'oggetto in osservazione tramite un sistema di lenti elettromagnetiche guidato da una coppia di bobine di scansione in modo da esplorare il campione per punti in una successione di linee orizzontali. Tutto ciò avviene in una condizione di vuoto assicurato da un sistema di pompe (per il presente lavoro si sono osservati i campioni utilizzando il microscopio ad un valore di vuoto pari a $8.55 \cdot 10^{-5}$ bar).

In figura 2.10 è riportata una schematizzazione di un microscopio a scansione.

- *sorgente di emissione*: consiste in un filamento di tungsteno, collocato nella testa del cannone elettronico; gli elettroni vengono trasmessi per effetto termoionico e accelerati dalla differenza di potenziale tra filamento e base della testa;
- *sistema ottico-elettronico*: è composto da una serie di lenti elettromagnetiche e diaframmi che permettono la focalizzazione del fascio sul campione e consentono di controllarne l'intensità;

- *Piatto porta-campioni*: costruito in modo tale da permettere la traslazione nelle direzioni planari X e Y, mantenendo la sua superficie perpendicolare alla direzione del fascio incidente; il movimento lungo la verticale Z viene invece utilizzato per la messa a fuoco;
- *sistema di rilevazione*: è costituito da uno spettrometro a dispersione di energia (microsonda EDS) per l'analisi quantitativa e qualitativa, composto da una piastrina al silicio che, in risposta ad un fotone incidente, produce un segnale elettrico proporzionale all'energia del fotone;
- *pompa a vuoto*: provvede a mantenere tutta la colonna ad un vuoto di circa $1.33 \mu\text{Pa}$ per evitare che la presenza di un elevato numero di molecole di gas dia luogo alla collisione degli elettroni e alla deviazione del fascio primario, con conseguente origine di un'immagine sfuocata.

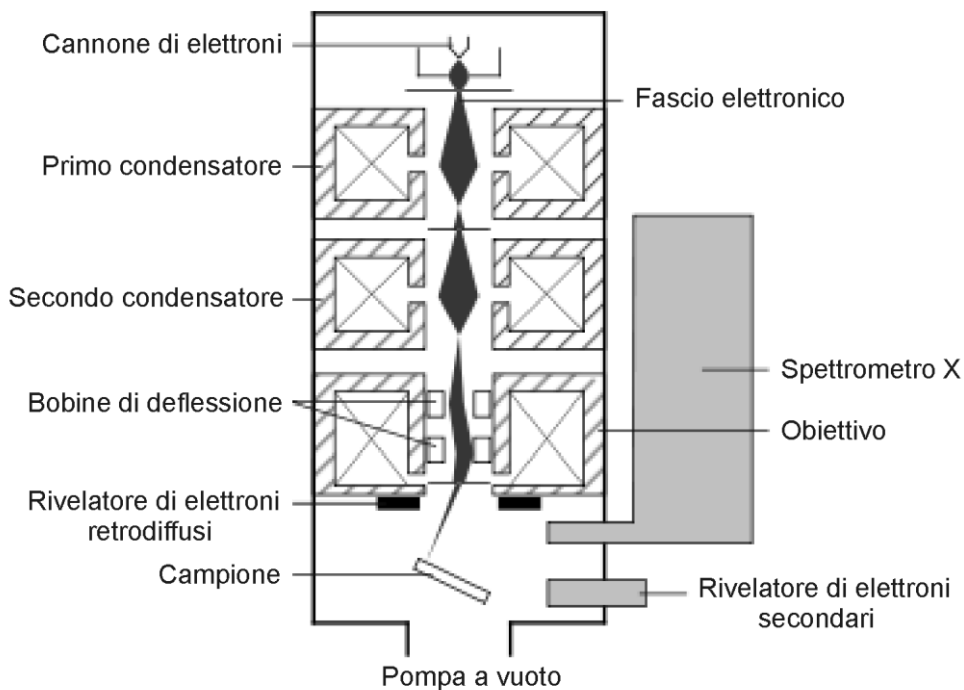


Figura 2.10 - Schematizzazione di un generico microscopio a scansione.

Per il presente lavoro è stato utilizzato un SEM *Cambridge Leica Stereoscan 440*, dotato di microsonda per analisi EDS installato presso il *Dipartimento di Processi Chimici per l'Ingegneria* dell'Università di Padova.

2.6 Analisi d'immagine

Per quantificare la quantità di fasi secondarie presenti nei campioni studiati è stato effettuato un processo di analisi d'immagine sulle micrografie ottenute al microscopio elettronico. Il processo si avvale delle seguenti operazioni:

- *acquisizione dell'immagine* ottenuta dal SEM;
- *elaborazione dell'immagine* agendo sui parametri quali la luminosità, il contrasto ed il bilanciamento, in modo da rendere maggiormente evidenti le differenti fasi presenti;
- *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 alle fasi secondarie ed il numero totale di pixel;
- *analisi dei risultati ottenuti*: l'analisi d'immagine risente di una forte soggettività dovuta all'abilità dell'operatore e risente inoltre delle condizioni di osservazione, di acquisizione e di elaborazione dell'immagine.

2.7 Prova di resilienza

Attraverso questa prova si valuta l'energia necessaria per rompere un provino di forma standardizzata a cui viene applicato un carico istantaneo; questa condizione accentua il comportamento fragile del materiale.

La prova di resilienza utilizzata per determinare la tenacità dinamica del materiale in esame è la prova *Charpy* che prevede di sottoporre a rottura, mediante flessione per urto centrale, una barretta intagliata e di calcolare l'energia assorbita dalla rottura. L'intaglio nel provino è a forma di V e situato in mezz'aria del lato più lungo, mentre la rottura viene provocata utilizzando una macchina a pendolo, fig. 2.11, capace di sviluppare un'energia sufficiente a rompere il provino con un solo urto [20]. Fra le varie tipologie di intagli

utilizzabili la scelta è ricaduta inevitabilmente sull'intaglio a V in quanto questa tipologia di intaglio è utilizzata per l'analisi dei materiali più tenaci.

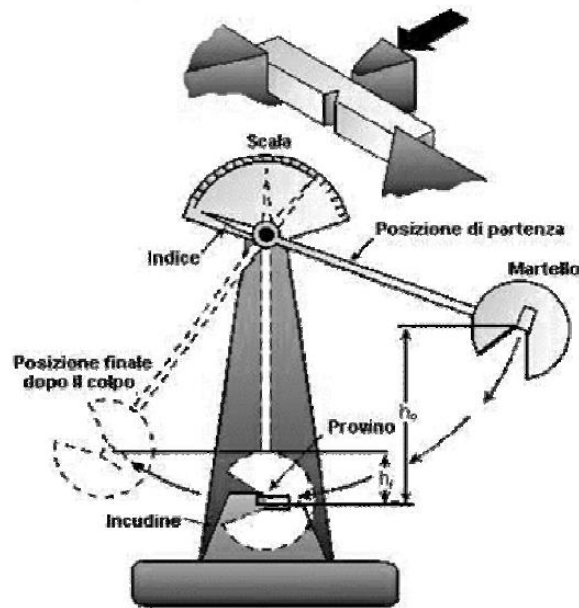


Figura 2.11 - schema di un pendolo per prove di resilienza.

La resilienza misurata, che per provini con intaglio a V viene indicata con il simbolo KV, rappresenta il lavoro, in Joule, necessario per rompere in un colpo solo la provetta, avente dimensioni unificate [19].

Solitamente, nel caso di materiali fragili, il campione si rompe di schianto senza mostrare deformazioni a livello macroscopico, mentre per i materiali tenaci la frattura è accompagnata da una più o meno evidente deformazione; può capitare poi, nel caso di materiali molto tenaci, che il campione non giunga completamente a rottura dopo l'urto.

La rottura fragile avviene per distacco netto ed improvviso dei piani cristallografici, cioè per decoesione, e la frattura risulterà grossolanamente cristallina (granulare): in questo caso la rottura assorbe pochissimo lavoro di deformazione. Nel caso di fratture tenaci si ha invece una rottura per scorrimento plastico di aspetto fibroso con lucentezza setacea, rottura che avviene con la stessa velocità della mazza, per effetto di un modesto stato triassiale di tensioni. In dipendenza della posizione della transizione rispetto alle condizioni di prova, entrambi i fenomeni possono essere contemporaneamente presenti in uno stesso provino in misura più o meno grande, oppure può prevalere una delle due [20].

Nelle immagini riportate di seguito sono visibili degli esempi delle varie tipologie di frattura: nel caso (a) il campione non è giunto a rottura a seguito dell'impatto con il

pendolo, nel caso (b) viene riportata una frattura di tipo duttile e infine il caso (c) si riporta un esempio di frattura di tipo fragile.

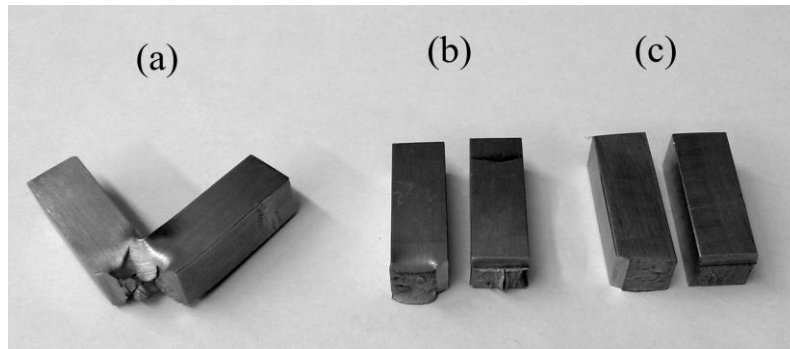


Figura 2.12 - Esempi di tipi di frattura (a) provino non giunto a frattura, (b) frattura duttile, (c) frattura fragile.

2.7.1 Variabili di influenza della prova

La prova di resilienza è influenzata da varie variabili di seguito descritte:

- a) variabili relative alla macchina (massa del pendolo, velocità d'urto, ecc.);
- b) variabili relative al provino (raggio di curvatura e profondità dell'intaglio, ecc.);
- c) variabili relative al materiale (grado di purezza, incrudimento, ecc.);
- d) variabili relative all'ambiente (temperatura di prova).

I risultati ottenuti risentono in maniera molto importante anche di piccole variazioni delle condizioni sperimentali. In particolare, la temperatura gioca un ruolo molto importante: infatti è la posizione della transizione rispetto alla temperatura che viene considerata come transizione duttile-fragile.

Nel caso in esame la prova è stata eseguita a temperatura ambiente in accordo con le normative vigenti che ne regolano la conduzione e la validità.

2.7.2 Preparazione dei campioni

Le provette (vedi fig.2.13) sono state preparate secondo quanto stabilito dalla normativa UNI EN 10045/1; la stessa norma descrive anche le dimensioni unificate della mazza e dei supporti.

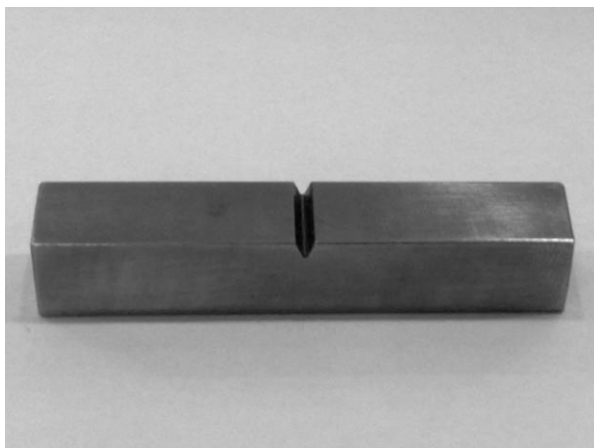


Figura 2.13 - Foto di un campione per la prova di resilienza.

Le prova prevede che i provini vengano lavorati in modo tale da ottenere saggi di misura unificata e aventi scanalatura a forma di V sulla superficie opposta a quella che verrà impattata dalla mazza del pendolo.

Le provette ottenute sono a forma di parallelepipedo delle dimensioni di 10x10x55 mm con l'intaglio a forma di V posizionato nella mezzeria del lato più lungo e avente la profondità di 2 mm. Nella figura seguente (fig 2.14) sono riportate le misure del campione unificate secondo la normativa UNI EN 10045/1.

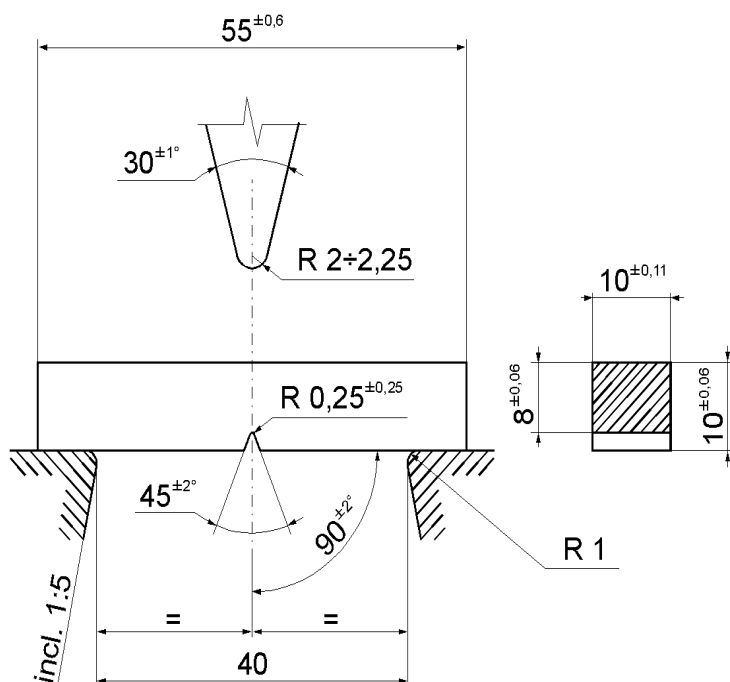


Figura 2.14 – Dimensioni unificate per la prova di resilienza su provetta normale Charpy con intaglio a V.

I campioni, per evitare problemi di ossidazione, sono stati realizzati partendo dal materiale già trattato termicamente, attraverso lavorazioni di sgrossatura e di finitura alla fresa, mentre l'intaglio è stato realizzato attraverso l'utilizzo di una brocciatrice.

2.7.3 Macchina di prova

La macchina utilizzata per eseguire le prove è un pendolo *Wolpert* in grado di eseguire prove di resilienza strumentate, consentendo in tal modo di ricavare, oltre al semplice calcolo del lavoro necessario per rompere il provino, la relazione tra il carico istantaneo applicato ed il tempo in cui avviene la frattura o con la deflessione del provino, fornendo il grafico della prova e altri parametri specifici.

I grafici ottenuti visibili in figura 2.15 riportano sull'asse delle ascisse il tempo istantaneo in millisecondi (ms) in cui il carico viene applicato o, in alternativa, la deflessione (in mm) del provino, mentre sull'asse delle ordinate viene riportato il carico istantaneo applicato sul provino espresso in kN.

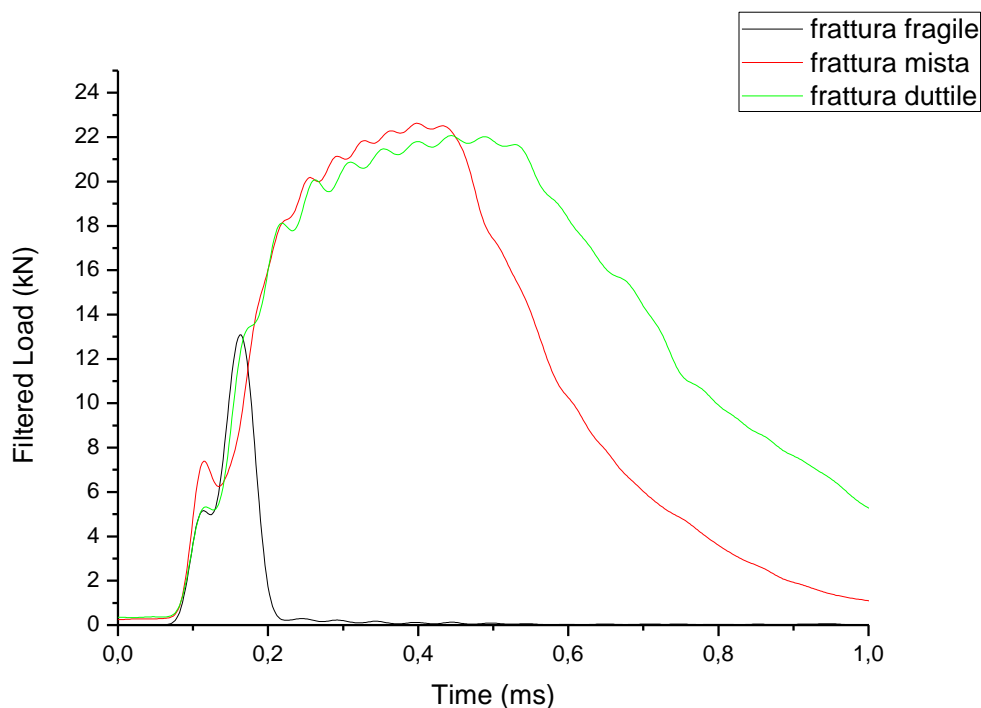


Figura 2.15 - Esempi di grafici ottenibili dalla prova di resilienza strumentata.

Come visibile dalla figura 2.16 il grafico ottenuto può essere suddiviso in 3 zone: la zona 1 descrive una deformazione di tipo elastico che si conclude quando, nel caso preso in considerazione a circa 20 kN, comincia lo snervamento del materiale. Da questo punto in poi il materiale continua a incrudire fino al raggiungimento del carico massimo. Da questo punto in poi si entra nell'ultima zona del grafico dove viene descritta la propagazione delle fratture che può avvenire con un maggiore o minore assorbimento di energia in funzione del tipo di prova, e del tipo di frattura che viene innescata.

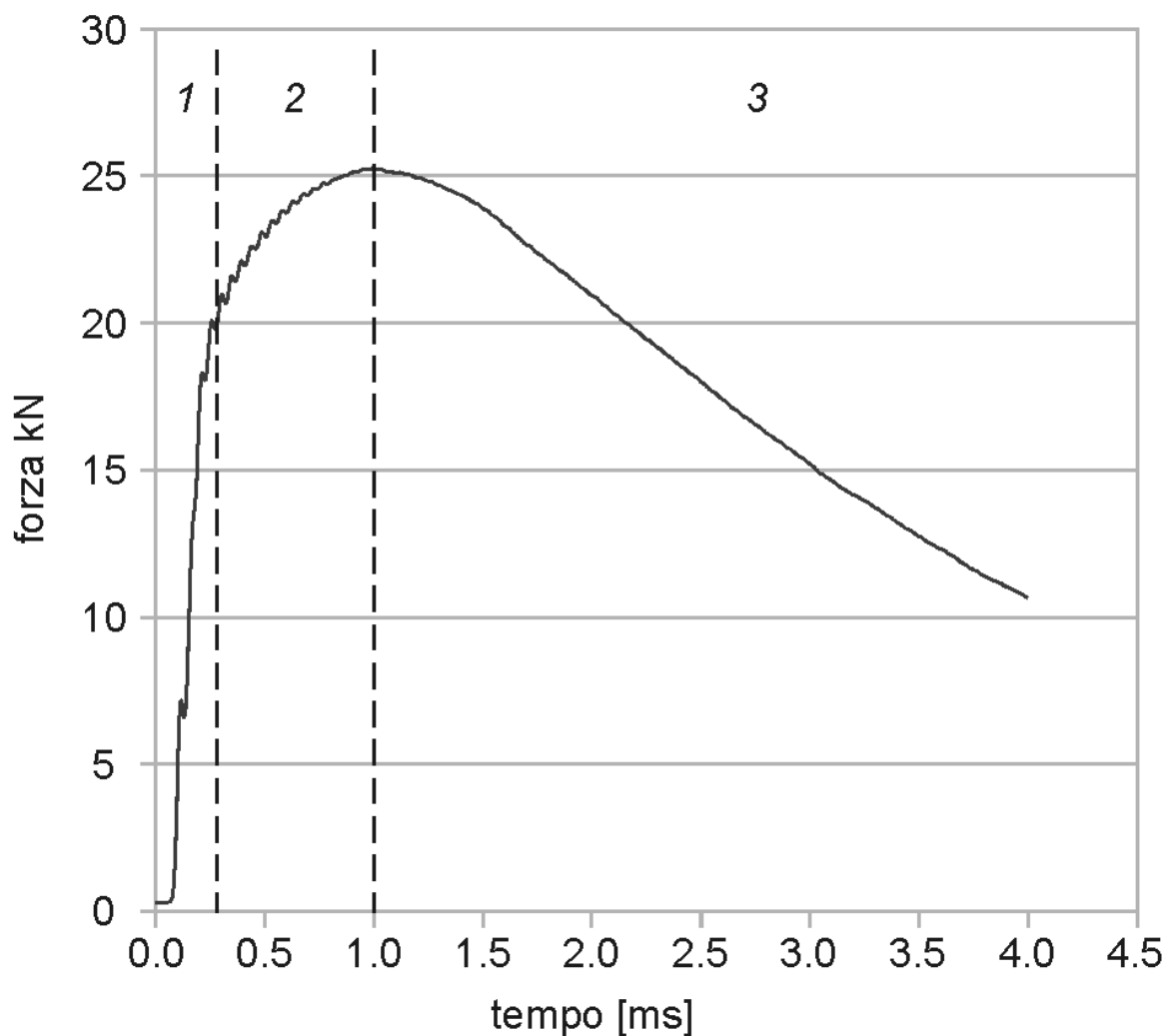


Figura 2.16 - Suddivisione del grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata.

Il grafico analizzato è risultante da un provino rotto con frattura di tipo duttile; nel caso di campioni che si rompono in modo fragile la curva viene sensibilmente modificata come visibile in figura 2.17 dove la frattura si manifesta subito dopo il raggiungimento del carico di snervamento.

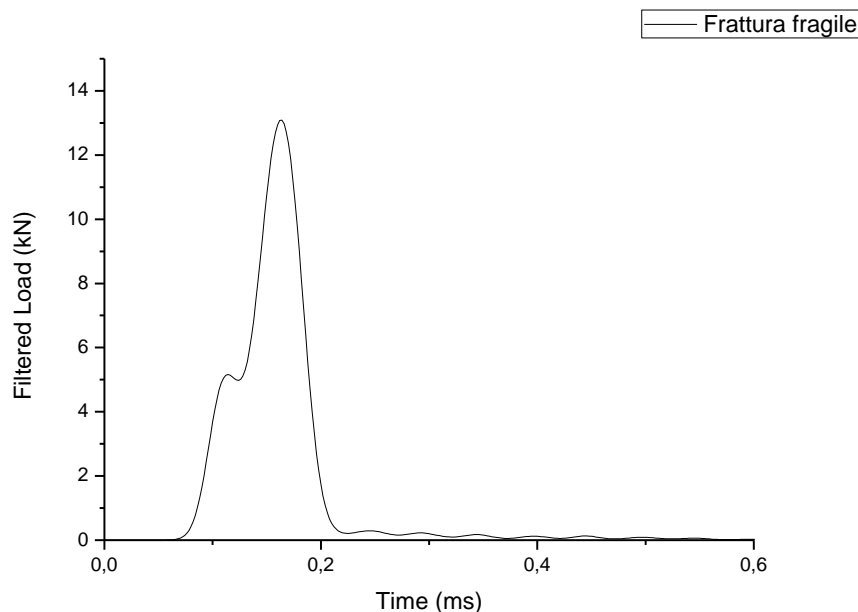


Figura 2.17 – Grafico di una frattura di tipo fragile.

2.7.4 Esecuzione della prova

La prova prevede, per consentire la registrazione dell'attrito da parte dei vari sensori, che come operazione preliminare venga effettuato un primo colpo a vuoto. Il coefficiente d'attrito viene quindi memorizzato dal sistema che lo utilizzerà nella successiva fase di elaborazione dei dati ottenuti dalla prova.

A seguito di questa prima operazione può essere effettuata la prova vera e propria che consiste nel posizionare in provino nell'apposita sede e nell'azionare la macchina. I dati relativi alla deflessione del provino, al carico istantaneo applicato, alla velocità di impatto ecc. cominceranno a essere raccolti dal momento in cui la mazza impatta sul campione fino al termine della prova. I dati raccolti vengono quindi stampati su di un foglio di testo in modo tale da consentire una successiva elaborazione dei dati.

2.7.5 Analisi dei risultati

Per i campioni ritenuti di maggior interesse è stata eseguita, oltre all'analisi della curva ottenuta dalla prova, un'analisi più accurata della superficie nei pressi del piede dell'intaglio per verificarne le condizioni e un'ulteriore analisi della quantità di fasi

secondarie presenti così da consentire l'analisi della correlazione tra l'energia assorbita durante la prova e la quantità di fasi secondarie presenti.

2.8 Analisi della superficie di frattura

La frattura consiste nella separazione o frammentazione di un corpo solido in due o più parti a causa dell'azione di una forza. Il processo di frattura può essere considerato come composto di due fasi distinte: la prima consiste nella nucleazione della cricca mentre la seconda nella propagazione della stessa.

La frattura viene generalmente classificata in due categorie: frattura duttile e frattura fragile. La prima è caratterizzata da un'apprezzabile deformazione plastica sia prima sia durante la fase di propagazione della cricca, mentre la seconda è caratterizzata da una rapida propagazione della cricca caratterizzata da una limitatissima deformazione. La frattura fragile viene favorita da alcune condizioni quali le basse temperature, elevate velocità di applicazione del carico e da condizioni di carico di triassiali provocate generalmente da intagli. Quest'ultimo tipo di frattura deve essere evitato ad ogni costo in quanto avviene senza avviso generando conseguenze disastrose.

L'analisi frattografica può essere eseguita attraverso l'utilizzo di uno stereo microscopio per ottenere un'analisi su macroscale o mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione.

In generale il processo di analisi frattografica si sviluppa nelle seguenti fasi [22]:

- Indagine visiva dell'intero componente per ottenerne un'analisi globale.
- Classificare la frattura dal punto di vista macroscopico come duttile, fragile, a fatica, a torsione ecc..
- Determinare l'origine della frattura seguendola fino al punto di origine.
- Sulla base delle caratteristiche osservate della frattura, ipotizzare il tipo di sollecitazione (trazione, taglio, flessione, ecc.), la sua intensità e orientazione.
- Esaminare le aree selezionate mediante l'esame macroscopico tramite l'utilizzo dello stereo microscopio, del SEM o del TEM, per individuare le caratteristiche dell'origine della frattura.

- Controllare la sezione metallografica contenente l'origine, cercando di rilevare eventuali caratteristiche microstrutturali che possono aver promosso o causato l'insacco della frattura, e determinare se la propagazione della cricca è stata favorita da qualche difetto microstrutturale.

2.8.1 Analisi visiva e allo stereo microscopio

Come detto in precedenza le metodologie di frattura possono essere suddivise in quattro categorie: duttili, fragili, a fatica o a creep. Dopo questa prima suddivisione le tipologie di frattura possono essere ulteriormente suddivise in funzione delle condizioni ambientali, delle condizioni di carico ("*stress situation*") e dei meccanismi di infragilimento [22].

Di seguito saranno descritte le principali caratteristiche delle fratture fragili e duttili osservabili con questo tipo di analisi.

La *frattura duttile* sembra essere causata da un meccanismo noto come coalescenza dei microvuoti che si formano solitamente in presenza di discontinuità della matrice come ad esempio bordi grano, fasi secondarie o inclusioni.

Le principali caratteristiche di questo tipo di frattura sono [22]:

- Elevata deformazione plastica precedente alla frattura.
- Superficie di frattura di aspetto fibroso, opaco o setaceo, a seconda del tipo di materiale e costituita prevalentemente da una serie di avallamenti di forma più o meno emisferica.
- Riduzione della sezione trasversale a causa della strizione.
- Presenza delle cosiddette "*shear lips*", osservabili ai bordi della superficie di frattura.
- Lenta propagazione della cricca.

Per quanto riguarda la *frattura fragile* possiamo dire che è favorita da basse temperature di esercizio, da elevate velocità di deformazione, dalla presenza di fenomeni di concentrazione di tensione, dovuti ad esempio alla presenza di intagli o da determinate condizioni ambientali. Essa, inoltre, avviene in materiali che cristallizzano con strutture cristallografiche cubiche a corpo centrato e esagonale compatta mentre non avviene, se non in determinate condizioni, sui materiali che cristallizzano in celle cubiche a corpo centrato.

Questo tipo di frattura è caratterizzato da una deformazione plastica molto modesta e non rilevabile a livello macroscopico: un minimo di deformazione plastica è comunque sempre presente sia nella fase precedente la formazione della cricca, sia durante la fase di propagazione.

Lo stereo microscopio è utilizzato per lo studiare le cause che hanno provocato l'inizio della frattura. Ad esempio, i bordi grano possono bloccare i movimenti di “*slip*” o il “*twinning*” e questo può provocare un aumento delle tensioni che può portare alla formazione di una cricca; se poi la deformazione plastica non riesce a far rilassare le tensioni queste vanno a rendere instabile la cricca promuovendone la propagazione, lo stesso effetto è provocato dalla presenza di fase secondarie, inclusioni ecc. più fragili della matrice.

La frattura fragile è macroscopicamente caratterizzata dai seguenti fattori:

- Piccola o non visibile deformazione plastica.
- La frattura si presenta generalmente piatta e perpendicolare alla superficie del campione.
- La frattura può avere un aspetto granulare o cristallino e molto spesso risulta essere molto riflettente; in particolare, negli acciai a grana grossa, sono visibili delle sfaccettature.
- Le Cricche crescono rapidamente e spesso sono accompagnate da un forte rumore.

A livello microscopico le fratture fragili sono invece caratterizzate da:

- Clivaggio o semi-clivaggio transgranulare
- Separazione intergranulare
- Particolari caratteristiche morfologiche sulle sfaccettature transgranulari tipo “*river marks*” (rilievi con andamento che ricordano quello fluviale), “*herringbone patterns*” (motivi geometrici particolari), or “*tongues*” (alture a forma di lingua)

2.8.2 Analisi al microscopio elettronico

Per analizzare più nel dettaglio la superficie di frattura si ricorre all'utilizzo del microscopio elettronico.

L'esame delle fratture duttili mediante l'utilizzo del microscopio elettronico fornisce informazioni sul tipo di carico applicato durante la frattura, ricavabili osservando la forma degli avallamenti generati nel corso della frattura, e sulla direzione di propagazione della cricca, ricavabile dall'orientamento degli avallamenti.

Ad esempio, avallamenti equiassici o emisferici a forma di coppetta (*"dimple"*) sono generati da una deformazione uniforme in direzione del carico applicato, mentre avallamenti di forma parabolica sono generati da una deformazione plastica non uniforme e causata da tensioni di flessione o taglio; la direzione verso cui gli avallamenti risultano allungati danno l'informazione sulla direzione di propagazione della frattura. Anche la dimensione delle "coppette" dà un'idea della duttilità del materiale.

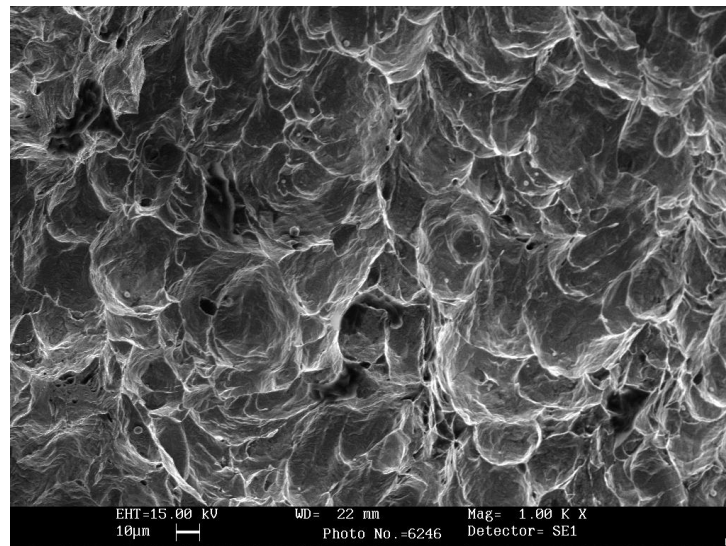


Figura 2.18 – Micrografia ottenuta al microscopio elettronico di una frattura duttile.

Le fratture fragili intergranulari sono caratterizzate da un caratteristico aspetto sfaccettato: questo tipo di frattura è di facile identificazione, risulta però difficile risalire alle cause della frattura.

Un altro tipo di frattura è quello di transgranulare che comprende i meccanismi di frattura per clivaggio o a fatica. In particolare la frattura per clivaggio all'esame visivo si presenta composta da una serie di sfaccettature che riflettono la luce: queste sfaccettature all'osservazione al SEM si presentano come superfici piatte. Studiando più approfonditamente queste sfaccettature possiamo infine ricavare utili informazioni sulla direzione di propagazione della frattura. A causa delle variazioni della direzione di propagazione della frattura, dovuta alla diversa struttura cristallografica, per quest'ultima analisi è necessario osservare diversi campi.

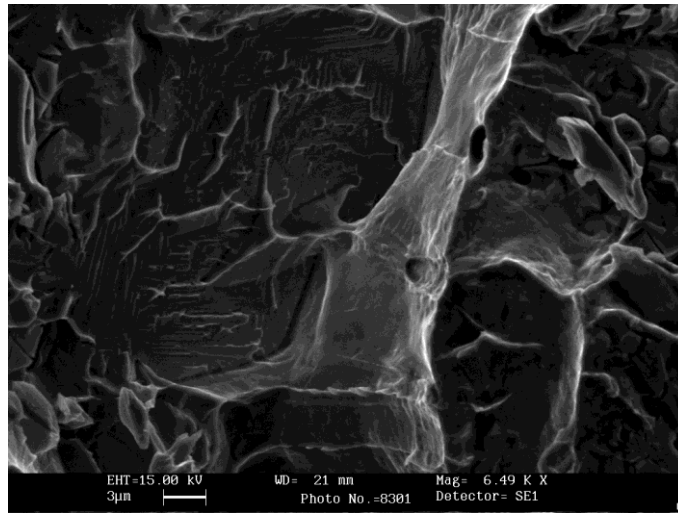


Figura 2.19 – Particolare di una frattura di tipo fragile.

Capitolo 3

ANALISI E DISCUSSIONE DE RISULTATI

3.1 MATERIALE DI FORNITURA

Il materiale di fornitura si presenta sotto forma di piatti laminati a caldo delle dimensioni di 14.5x1350x6000 mm. L'acciaio, inoltre, ha subito un processo di solubilizzazione alla temperatura di 1100°C in modo tale da favorire la dissoluzione di eventuali fasi secondarie non desiderate formatesi durante la fase di solidificazione.

3.1.1 Esame micrografico

Dal materiale di fornitura sono state ricavate due sezioni metallografiche: una longitudinale ed una trasversale.

I campioni, dopo essere stati inglobati in resina epossidica e lucidati a specchio, sono stati attaccati per via elettrica per qualche secondo mediante l'utilizzo di una soluzione acquosa al 20% di NaOH e utilizzando una differenza di potenziale di 6V. Questo attacco "aggrede" la fase ferritica colorandola di un colore scuro, mentre lascia inalterata la fase austenitica che apparirà di colore chiaro: la struttura risultante, come visibile in figura 3.1 e in figura 3.2, è bifasica costituita da ferrite e da austenite.

L'analisi del materiale tal quale è necessaria per verificare l'effettiva assenza di fasi secondarie nel materiale prima di eseguire i trattamenti termici: le micrografie ottenute sia mediante l'utilizzo del microscopio ottico sia del SEM (figure 3.1 e 3.2) non hanno messo in evidenza la presenza di fasi secondarie.

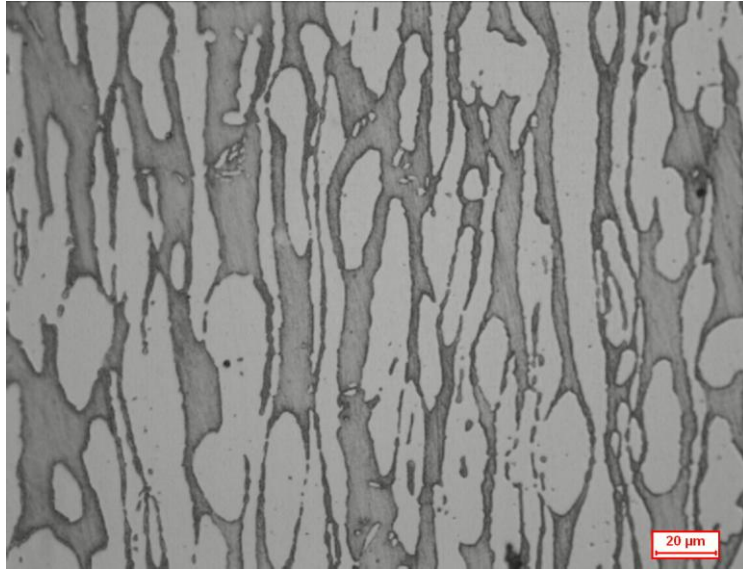


Figura 3.1 – Micrografia ottenuta al microscopio ottico della sezione longitudinale.

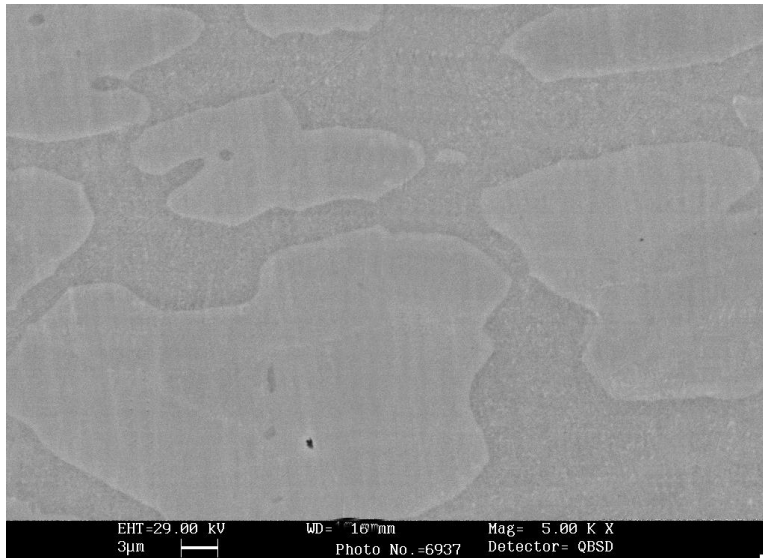


Figura 3.2 – Micrografia effettuata al microscopio elettronico della sezione trasversale.

3.2 ESECUZIONE DEI TRATTAMENTI TERMICI

Le temperature e i tempi delle prove sono stati scelti in modo tale da ultimare il ciclo di trattamenti svolto in un precedente lavoro di tesi [25]: i trattamenti sono quindi stati eseguiti alle medesime temperature aumentando i tempi di permanenza in modo tale da ottenere un maggiore precipitazione di fasi secondarie.

I trattamenti sono stati eseguiti su fette del materiale di fornitura, attraverso l'utilizzo di un forno a muffola e adottando la procedura descritta nel precedente capitolo. Gli spezzoni

sono stati successivamente marchiati in modo tale da poter essere successivamente identificati come riportato in tabella 3.3.

Tabella 3.3 – Temperature e tempi dei trattamenti termici di precipitazione

Temperatura di trattamento [°C]	Tempo di permanenza [minuti]	Sigla identificativa del campione
950	15	A1
	25	A2
900	10	B1
	15	B2
850	15	C1
	25	C2

3.3 PROVE DI RESILIENZA STRUMENTATE

Dalle fette di materiale trattate termicamente sono stati ricavati, secondo normativa, i vari provini sui quali sono state eseguite le prove grazie alle quali, dall'analisi del grafico ottenuto, si è potuto ricavare la correlazione tra il carico istantaneo applicato e il tempo di applicazione, oltre che l'energia assorbita per la rottura del campione.

Tutti i campioni esaminati sono stati sottoposti alla prova nelle medesime condizioni seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.7.4. Per eseguire la prova la mazza è stata posizionata in modo tale da possedere un'energia iniziale disponibile di circa 150J alla quali corrisponde una velocità di impatto di circa 3,9 m/s; dalla prova preliminare a vuoto si è ricavato che l'energia persa a causa dell'attrito è stimabile in 0,6 J circa.

Tutti i provini esaminati sono giunti a rottura nel corso della prova ed i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.4.

Si è quindi deciso di analizzare più approfonditamente alcuni provini mediante osservazione al SEM, in modo tale da poter mettere in relazione la quantità di fase secondaria presente nel campione con l'energia assorbita ed analizzare sia la struttura alla radice dell'intaglio, sia la superficie di frattura. I campioni più rappresentativi che si è deciso di analizzare sono riportati nella tabella 3.5.

In generale si è scelto di analizzare un provino per serie prendendo in considerazione quello che offriva il valore di energia assorbita più prossimo al valore medio, l'unica eccezione è data dai provini della serie B1 cioè quelli trattati per 10 minuti a 900°C per i quali si vuole analizzare più nel dettaglio le cause della differenza di energia assorbita.

Tabella 3.4 – Risultati della prova di resilienza strumentata.

Temperatura [°C]	Tempo di trattamento [min]	Denominazione serie provini	Provino	Carico massimo [kN]	Energia assorbita [J]	Energia media di rottura [J]
950	15	A1	1	13.75	10.27	10.81
			2	13.61	10.27	
			3	15.04	11.90	
	25	A2	1	12.40	3.59	4.14
			2	12.86	5.43	
			3	12.12	4.27	
900	10	B1	1	22.08	56.66	51.99
			2	22.07	52.71	
			3	21.5	46.61	
	15	B2	1	14.77	10.37	10.91
			2	16.04	11.23	
			3	16.26	11.14	
850	15	C1	1	19.99	24.30	27.19
			2	20.23	26.59	
			3	20.51	30.67	
	25	C2	1	13.09	3.69	4.46
			2	11.71	5.43	
			3	13.24	4.27	

Tabella 3.5 – Lista dei campioni analizzati.

Denominazione serie provini	Denominazione provino	Temperatura di trattamento [°C]	Tempo di trattamento [min]	Energia assorbita [J]
A1	2	950	15	10.27
A2	2	950	25	4.17
B1	1	900	10	56.66
B1	3	900	10	46.61
B2	2	900	15	11.23
C1	2	850	15	26.59
C2	3	850	25	4.27

3.4 MATERIALE TRATTATO A 950°

I campioni che hanno subito questo trattamento sono quelli appartenenti alla serie A. I campioni sono stati identificati come riportato nella tabella riportata in tabella 3.6.

Tabella 3.6 – Identificazione dei campioni a seguito del trattamento a 950°.

Tempo di permanenza [min]	Identificazione del campione
15	A1
25	A2

A seguito del trattamento termico, dopo un'adeguata preparazione metallografica, ogni campione è stato sottoposto ad un'analisi al SEM in modalità “*back scatter*”, in modo da valutare la precipitazione di fasi secondarie e per poter analizzare sia la zona in corrispondenza della radice dell'intaglio, sia la superficie di frattura dei provini; inoltre, mediante analisi EDS, si è potuto risalire alla composizione delle fasi secondarie presenti.

Per quantificare il contenuto di fasi secondarie (σ e χ) nel materiale si è proceduto con l'acquisizione di alcune immagini dell'acciaio a seguito di ogni trattamento.

I campioni sono stati preparati per essere analizzati al microscopio ottico si è tentato di eseguire un attacco chimico mediante l'utilizzo del reagente *Beraha*: questo attacco non ha però dato esito positivo e dopo alcuni tentativi si è deciso di cambiare attacco, optando per uno di tipo elettrolitico mediante una soluzione acquosa di NaOH al 20% applicando per alcuni secondi un potenziale di 6V.

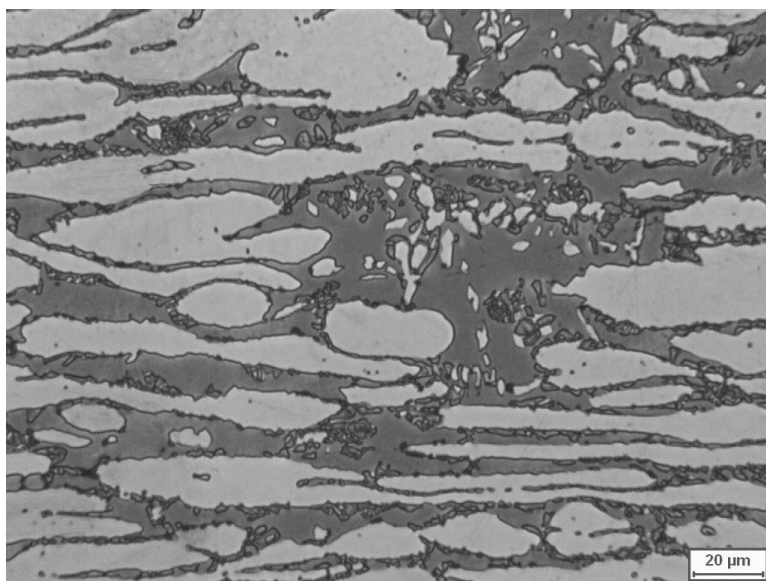


Figura 3.7 - Immagine campione A1 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

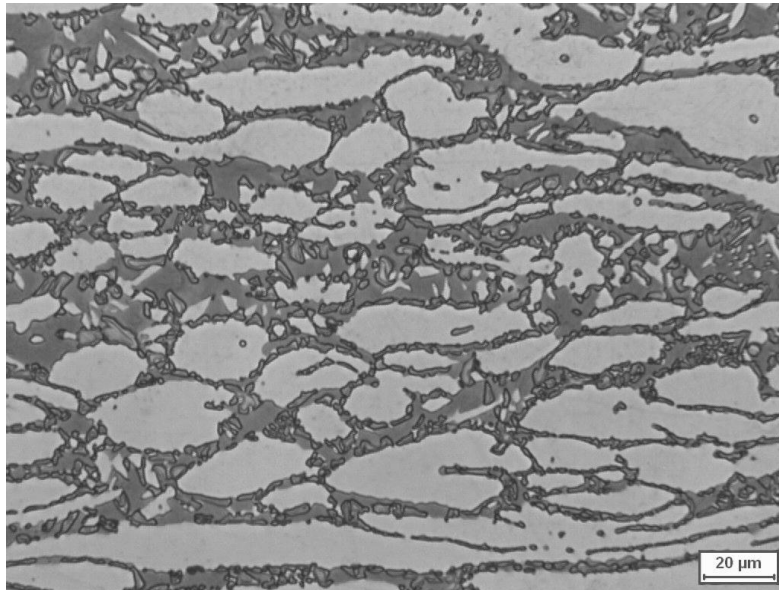


Figura 3.8 - Immagine campione A2 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

Le micrografie ottenute, visibili in figura 3.7 e figura 3.8, forniscono però solamente un'idea quantitativa sul contenuto di fasi secondarie precipitate senza però consentire la loro identificazione. Come si può notare dalle due micrografie, è presente una notevole quantità di fasi secondarie, soprattutto nel campione denominato A2, che verrà analizzato in maniera più approfondita mediante osservazione al SEM.

3.4.1 Analisi al SEM

Al fine di questa analisi sono state acquisite le immagini relative alle diverse condizioni di prova. Le due fasi principali, austenite e ferrite, all'analisi al SEM sono riconoscibili per la diversa colorazione: la prima, infatti, si presenta con un colore più chiaro. Come visibile dalle immagini riportate di seguito è presente una notevole quantità di fasi secondarie; in particolare sono ben visibili la fase σ e la fase χ distinguibili l'una dall'altra a causa della diversa colorazione: la prima si presenta di colore grigio mentre la seconda è caratterizzata da un colore molto chiaro a causa del maggior contenuto di molibdeno. In figura 3.10 e 3.12 sono messe in evidenza le varie fasi presenti nel campione analizzato.

Le macchie nere visibili nelle foto possono essere identificate come microporosità o inclusioni.

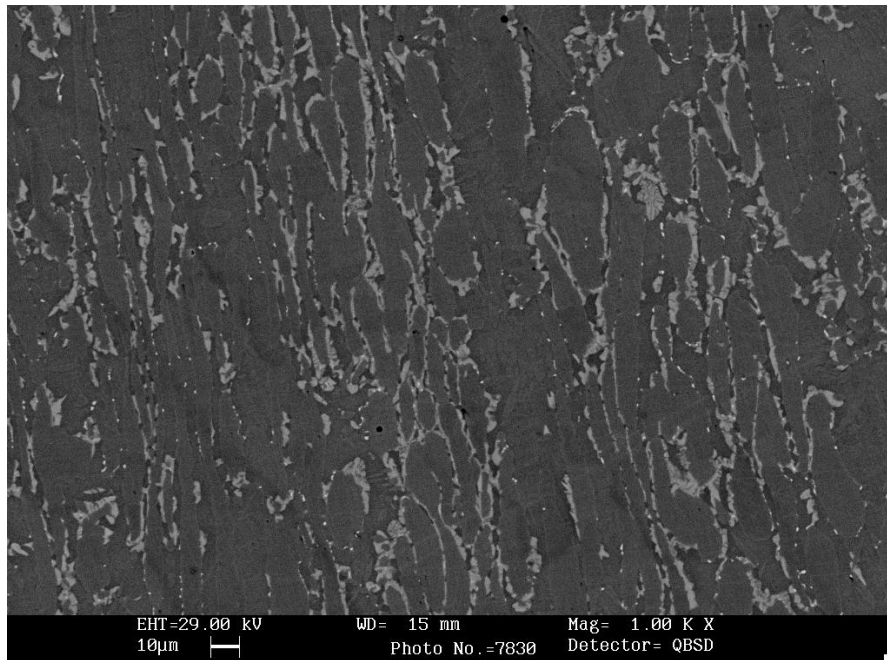


Figura 3.9 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione A1.

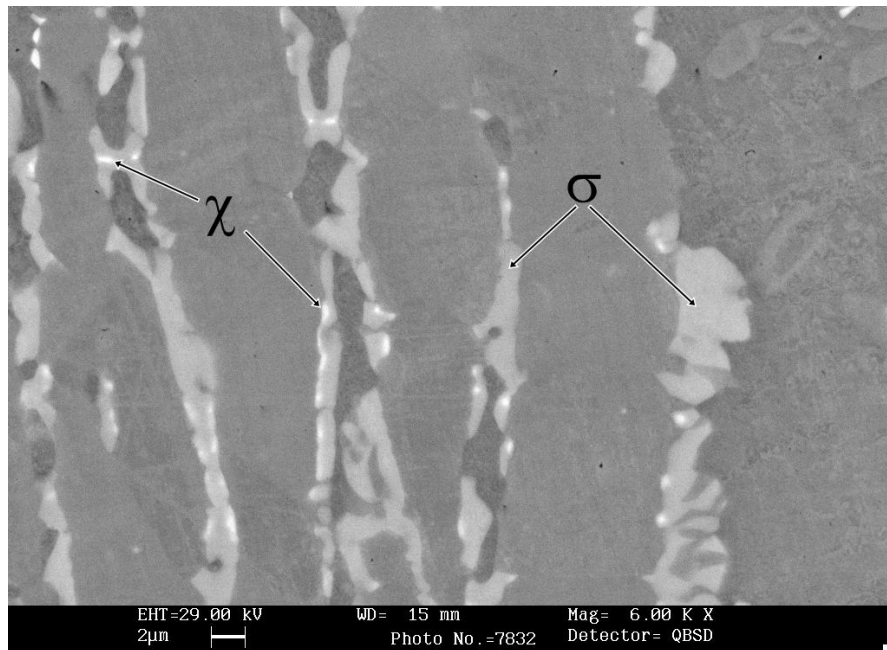


Figura 3.10 – Particolare del campione A1.

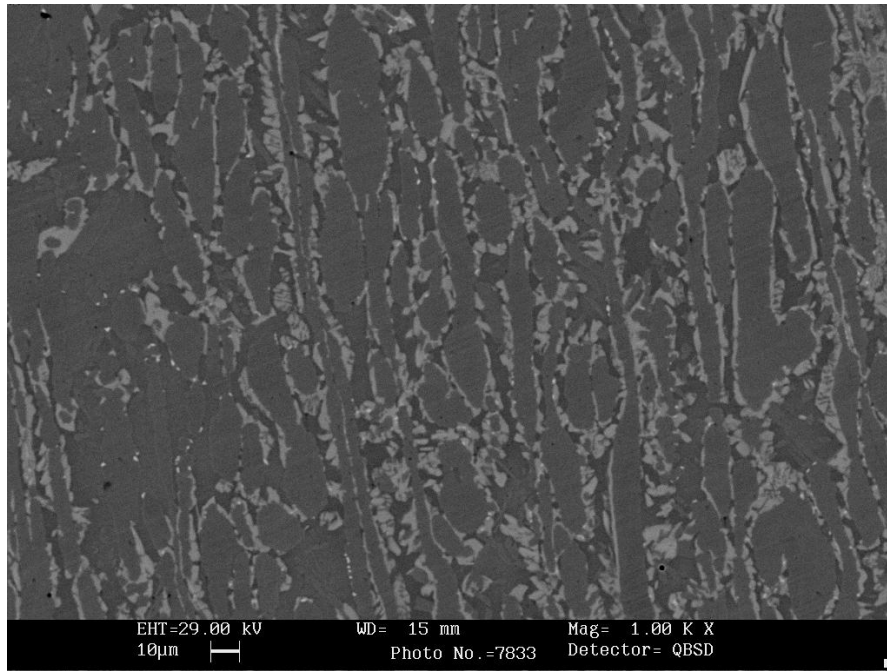


Figura 3.11 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione A2.

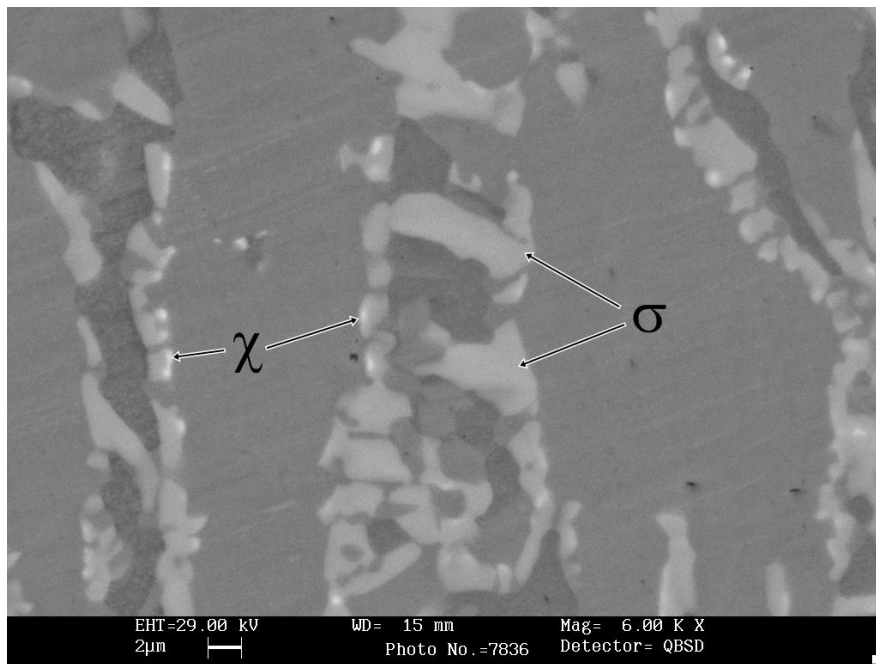


Figura 3.12 – Particolare del campione A2.

Dalle micrografia risulta visibile come a seguito del trattamento denominato A2 quasi tutta la fase ferritica si sia trasformata.

3.4.1.1 Analisi d'immagine

È stata quindi eseguita sulle micrografie un'analisi d'immagine al fine di quantificare la quantità di fasi secondarie formatasi a seguito di questo trattamento i risultati sono riportati nella tabella 3.13 ed in figura 3.14.

Tabella 3.13 – Risultati ottenuti dall'analisi d'immagine.

	Fase σ [%]	Fase χ [%]	$\sigma + \chi$ [%]
A1	11,35	0,52	11,87
A2	18,74	0,64	19,38

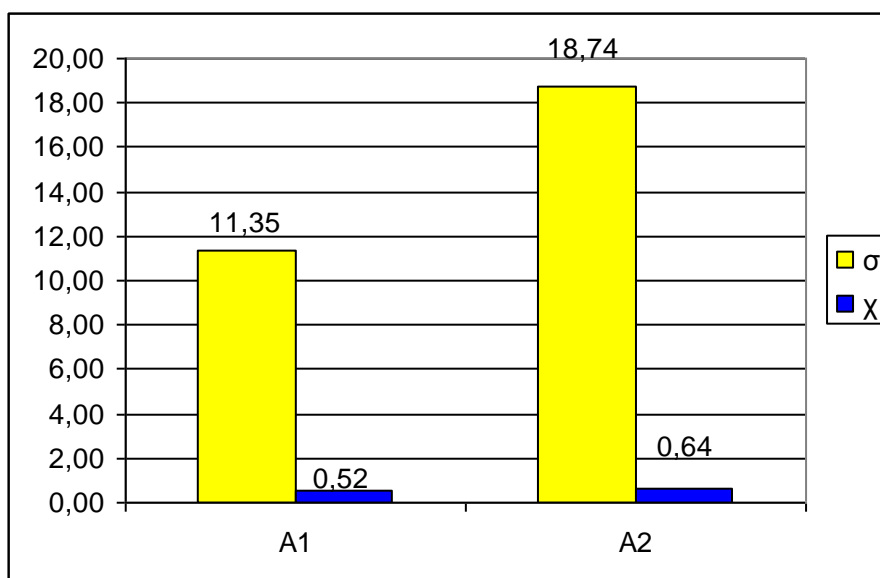


Figura 3.14 – Risultati dell'analisi d'immagine.

Possiamo notare come in entrambi i casi il contenuto di fase χ risulti essere pressoché uguale, mentre si evidenzia un notevole aumento di fase σ nel campione denominato A2 cioè quello trattato per un tempo maggiore (25 minuti).

3.4.1.2 Analisi EDS

Sui campioni è stata effettuata l'analisi EDS, grazie all'utilizzo della microsonda in dotazione al microscopio elettronico, mediante la quale è stato possibile ricavare un'analisi quantitativa della composizione delle due principali fasi secondarie.

Nelle tabelle 3.15 e 3.16 riportate di seguito è possibile osservare i risultati dell'analisi per i campioni appartenenti alla serie A1 e A2: i risultati ottenuti per questi campioni sono in linea con la composizione teorica riportate nei paragrafi 1.5.1 e 1.5.2; solo la fase χ del campione A2 risulta essere leggermente più ricca in Nickel.

Tabella 3.15 - Risultati analisi EDS per il campione A1.

Campione A1								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,65	2,64	8,88	29,79	0,54	53,25	4,05	0,23
Fase χ	0,58	3,53	10,27	26,11	0,73	53,72	4,82	0,27

Tabella 3.16 - Risultati analisi EDS per il campione A2.

Campione A2								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,46	2,32	8,74	29,72	0,56	53,91	4,15	0,14
Fase χ	0,41	3,76	9,31	24,94	0,67	54,94	5,62	0,37

3.4.2 Risultati della prova di resilienza strumentata e analisi della superficie di frattura

3.4.2.1 Provino A12

Il provino A12 fa parte della serie di provini trattati termicamente alla temperatura di 950°C per un tempo di 15 minuti. Di seguito, in figura 3.17, viene riportato il grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata che per questo provino ha fatto registrare un'energia di rottura pari a 10,27 J. La resistenza ad impatto risulta quindi seriamente compromessa a causa dell'elevata quantità di fasi secondarie precipitate osservata precedentemente e stimata attorno al 12%.

Come possiamo osservare dal grafico, il materiale raggiunge il carico massimo di 13,61 kN dopo di che il valore cala rapidamente: questo andamento è chiaramente sintomo di una frattura avvenuta in modo fragile.

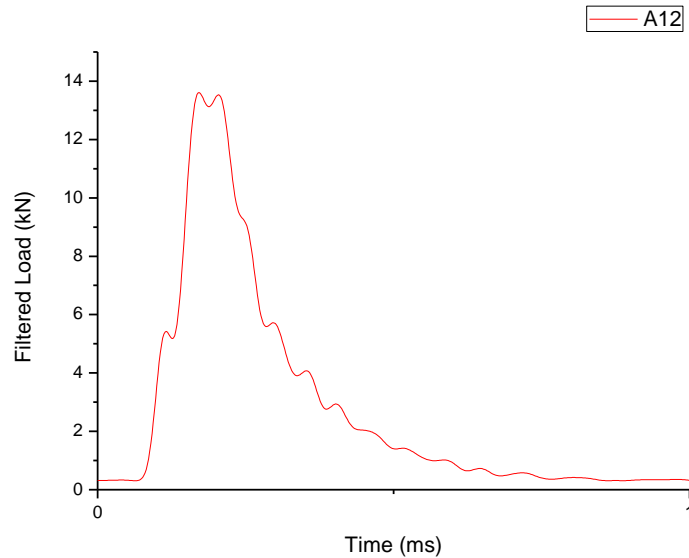


Figura 3.17 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione A12.

Del provino in esame si sono effettuate delle micrografie dopo rottura, sia al microscopio ottico sia al microscopio elettronico: in figura 3.18 è riportata una micrografia della radice dell'intaglio ottenuta al microscopio ottico con un ingrandimento di 50x.

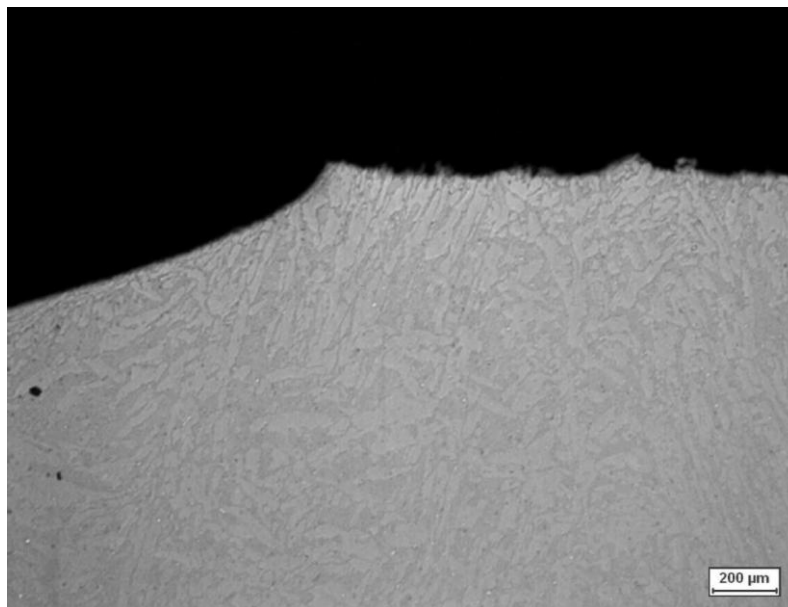


Figura 3.18 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione A12 vista al microscopio ottico a 50x.

L'andamento della frattura conferma quanto intuito dall'osservazione del grafico: la frattura, infatti, si è propagata in modo rettilineo senza un'evidente deformazione plastica. Di seguito sono riportate delle micrografie ottenute al microscopio elettronico nelle quali sono visibili in figura 3.19 un dettaglio della radice dell'intaglio nel punto in cui è iniziata

la frattura e in figura 3.20 un particolare della superficie di frattura dove sono visibili i microvuoti formatisi in corrispondenza delle fasi secondarie.

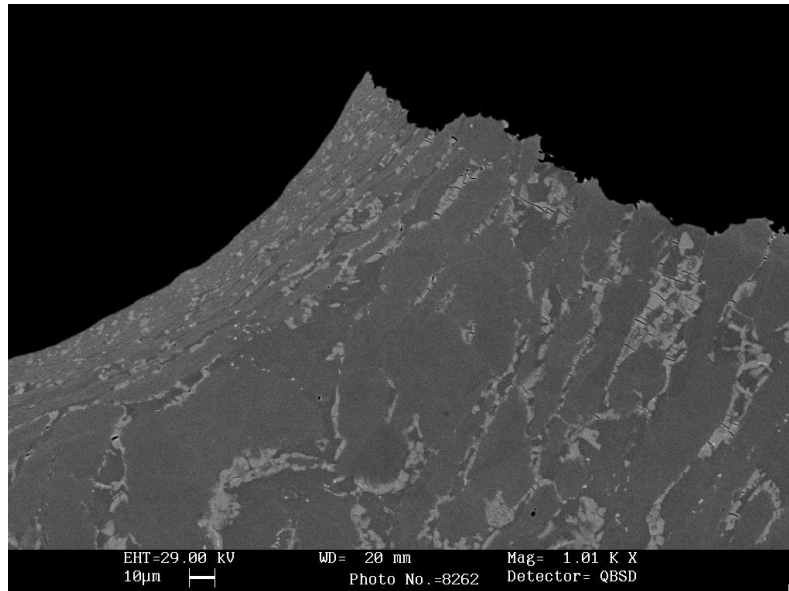


Figura 3.19 - Particolare della radice dell'intaglio del campione A12 a 1000x.

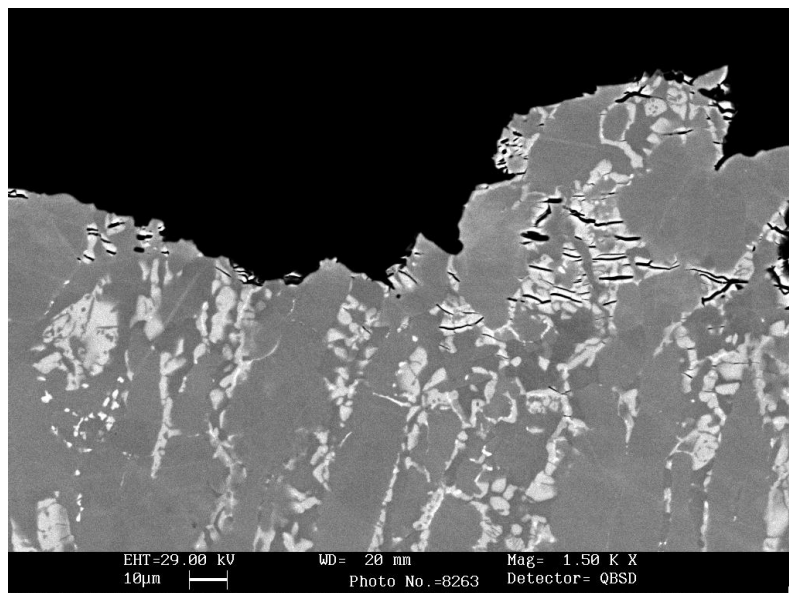


Figura 3.20 - Particolare del profilo di frattura del campione A12 a 1500x.

3.4.2.2 Provino A22

Come nel caso precedente anche questo campione fa parte di quelli trattati alla temperatura di 950°C; in questo caso però il campione è stato mantenuto a elevata temperatura per un

tempo di 25 minuti e questo ha fatto sì che la precipitazione di fasi secondarie sia stata molto più abbondante rispetto al caso precedente (attorno al 20%), andando a influire in maniera molto rilevante sulla tenacità a frattura di questo campione. La macchina ha, infatti registrato un valore di tenacità a frattura di 4,14 J, valore irrisorio se confrontato con quello ottenuto dal materiale non trattato che arriva a superare i 300 J.

Il grafico riportato in figura 3.21 mostra i risultati della prova di resilienza: come possiamo osservare il carico aumenta fino a raggiungere il valore di 12,86 kN per poi annullarsi in modo quasi istantaneo, questo andamento, come visto nel capitolo precedente, è tipico di una frattura di tipo fragile.

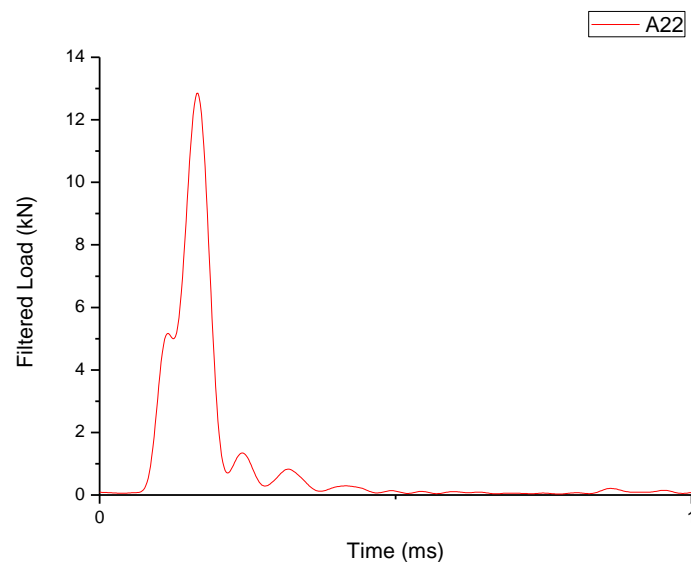


Figura 3.21 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione A22.

Come in precedenza è stata effettuata l'analisi della superficie di frattura al microscopio ottico e al microscopio elettronico. La micrografia riportata in figura 3.22 mostra la superficie di frattura nei pressi della radice dell'intaglio: la frattura presenta un andamento rettilineo classico della frattura di tipo fragile.

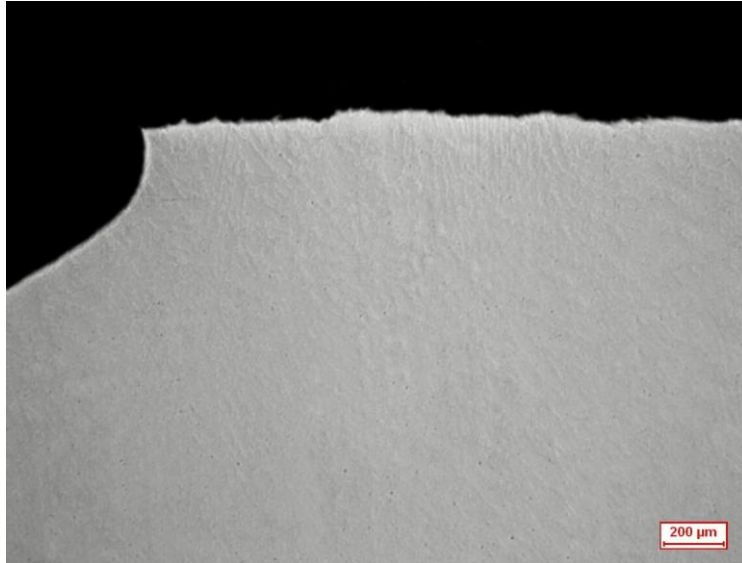


Figura 3.22 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione A22 vista al microscopio ottico a 50x.

Le micrografie seguenti sono state ottenute mediante l'utilizzo del SEM: in figura 3.23 è riportato un particolare della frattura in prossimità della radice dell'intaglio nella quale, al contrari di quanto visto nel caso del campione A12, già ad un ingrandimento di 1000x sono ben visibili i microvuoti in corrispondenza delle fasi secondarie.

La figura 3.24 mostra invece un particolare del profilo di frattura dove sono messi ben in evidenza i microvuoti che tagliano le fasi secondarie.

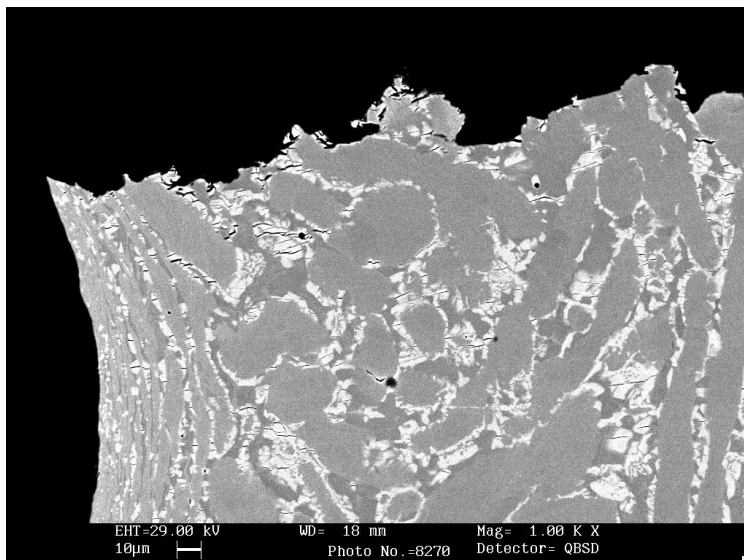


Figura 3.23 - Particolare della radice dell'intaglio del campione A22.

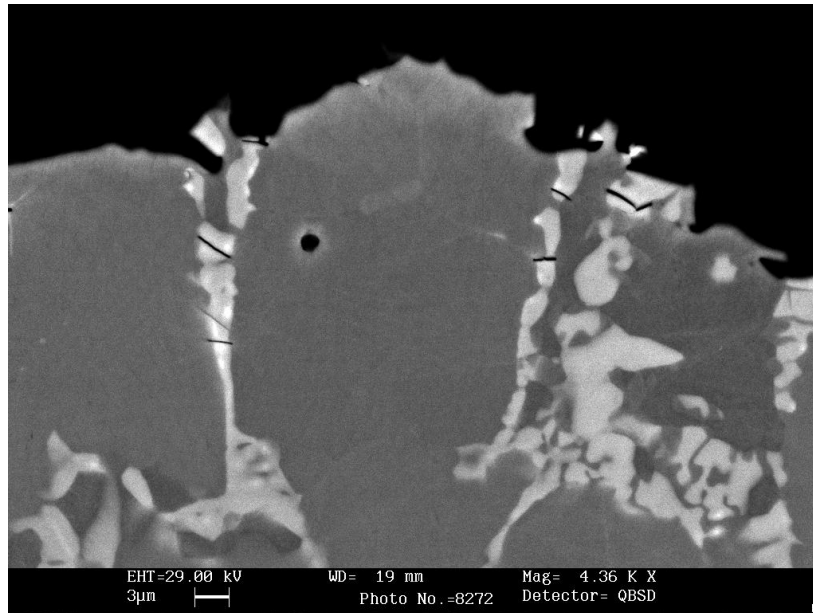


Figura 3.24 - Particolare del profilo di frattura del campione A22.

3.4.3 Analisi frattografica

Sul campione A22 oltre all'analisi del profilo della frattura è stato effettuato anche un esame frattografico per mettere in evidenza le caratteristiche morfologiche della superficie fratturata. Per prima cosa è stata effettuata un'analisi preliminare della superficie allo stereo microscopio: le micrografie ottenute mostrano una superficie caratterizzata da una deformazione plastica praticamente assente e dalla presenza di sfaccettature che la rendono estremamente riflettente, caratteristiche delle fratture di tipo fragile.

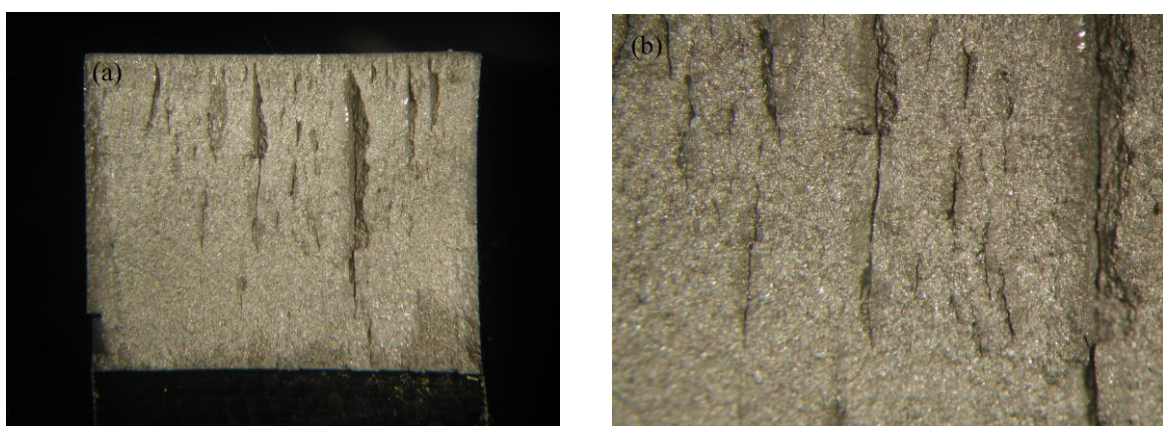


Figura 3.25 - micrografie del campione A22 effettuate allo stereo microscopio a: (a) 6.4x e (b) 16x.

Successivamente è stata eseguita un'analisi mediante l'utilizzo del microscopio elettronico con la quale si è andati ad osservare più da vicino la morfologia della superficie: per far ciò

vengono utilizzati gli elettroni secondari in quanto l'utilizzo degli elettroni retrodiffusi non consente di effettuare un'indagine sulla morfologia.

I risultati sono visibili nelle figure 3.26, nelle quali viene messa in evidenza la presenza dei numerosi piani di clivaggio che contraddistinguono questo tipo di frattura; in particolare, nell'ingrandimento in figura 3.27, viene messa in risalto la caratteristica morfologia di questi piani.

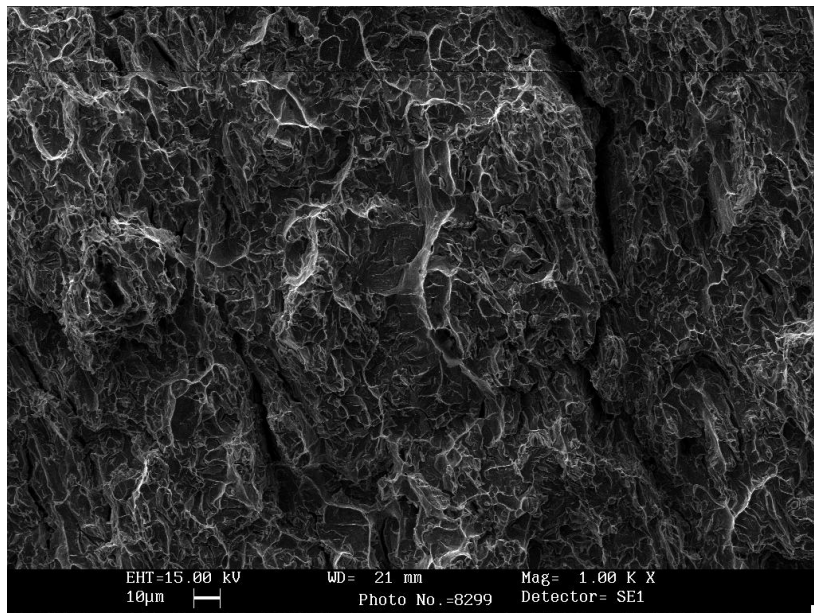


Figura 3.26 – Morfologia della superficie di frattura del campione A22 vista al microscopio elettronico utilizzando gli elettroni secondari.

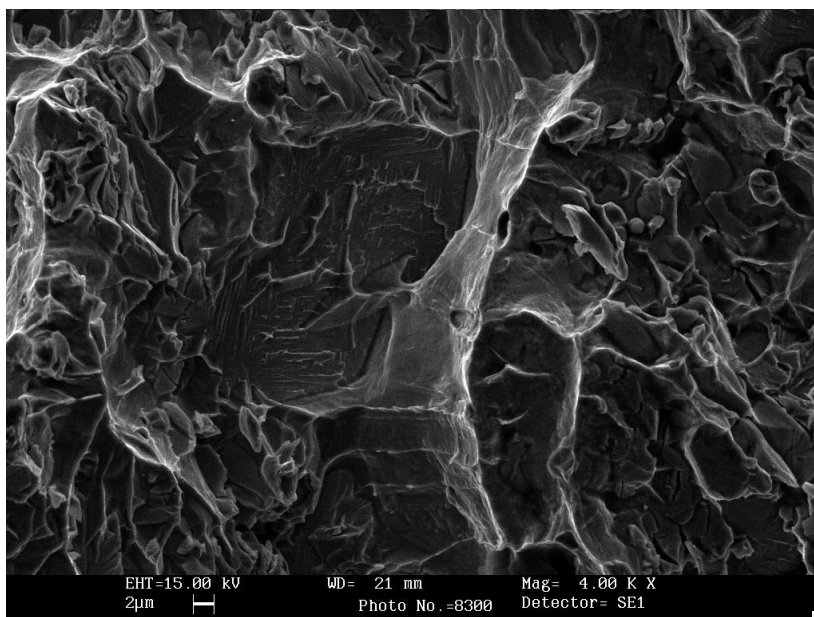


Figura 3.27 – Particolare dalla superficie in cui visibile un piano di clivaggio.

3.5 MATERIALE TRATTATO A 900°

I campioni trattati a questa temperatura sono quelli identificati dalla sigla B ed i provini sono stati identificati come riportati nella tabella 3.28.

Tabella 3.28 – Identificazione dei campioni a seguito del trattamento a 900°.

Tempo di permanenza [min]	Identificazione del campione
10	B1
15	B2

Anche in questo caso è stata svolta un'analisi preliminare al microscopio ottico mediante l'utilizzo dell'attacco elettrolitico con la soluzione di NaOH.

Dalle immagini si nota a prima vista la presenza di una minore quantità di fasi secondarie rispetto ai casi trattati precedentemente: nel caso del campione denominato B1, visibile in figura 3.29, risultano essere presenti piccole quantità, mentre nel caso del campione B2 visibile in figura 3.30 viene messa in evidenza una più alta quantità di fasi secondarie.

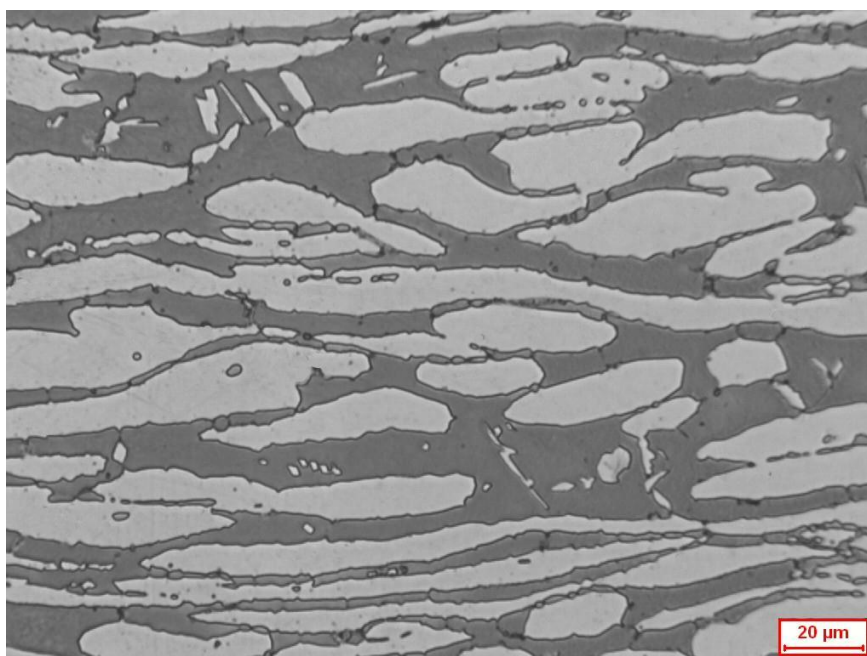


Figura 3.29 - Immagine campione B1 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

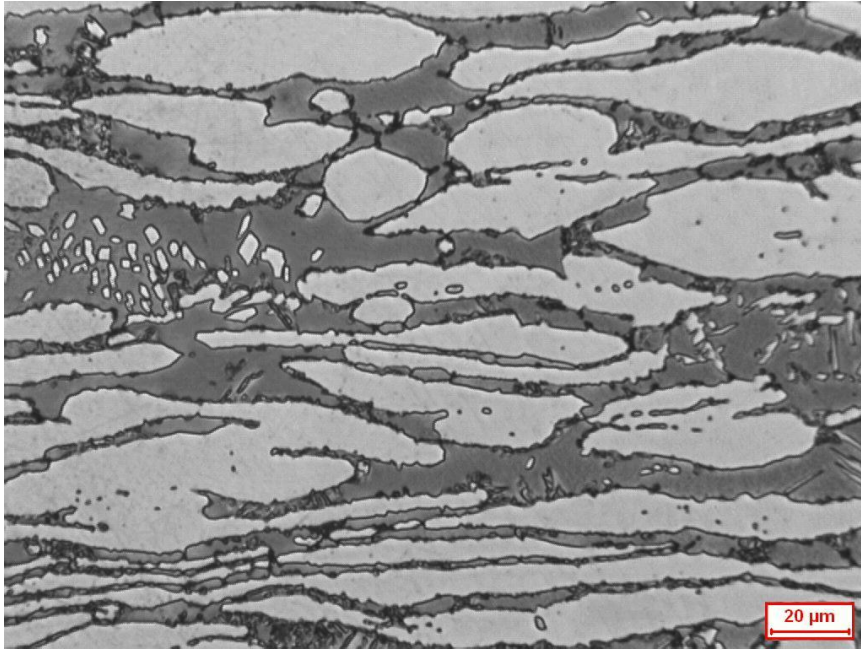


Figura 3.30 - Immagine campione B2 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

Come in precedenza, per ottenere una quantificazione precisa del contenuto di fasi secondaria è necessario operare attraverso un'analisi d'immagine sulle foto ottenute dall'osservazione al SEM.

3.5.1 Analisi SEM

Le immagini ottenute al SEM rispecchiano quanto osservato al microscopio ottico: nel campione denominato B1 (trattato per 10 minuti e visibile nelle figura 3.31) si osserva una modesta precipitazione di fasi secondarie, anche se non è sempre stato possibile distinguere la fase σ dalla fase χ , e in alcuni casi ci si è limitati a identificare il totale delle fasi precipitate. Il campione B2 (trattato per 15 minuti visibile nelle figure 3.33 e 3.34) risulta invece essere molto più danneggiato rispetto al precedente e le due fasi secondarie risultano essere sempre ben distinguibili.

Anche per questi due campioni, la presenza di alcune macchie nere nelle micrografie è imputabile alla presenza di micro vuoti o a piccole inclusioni.

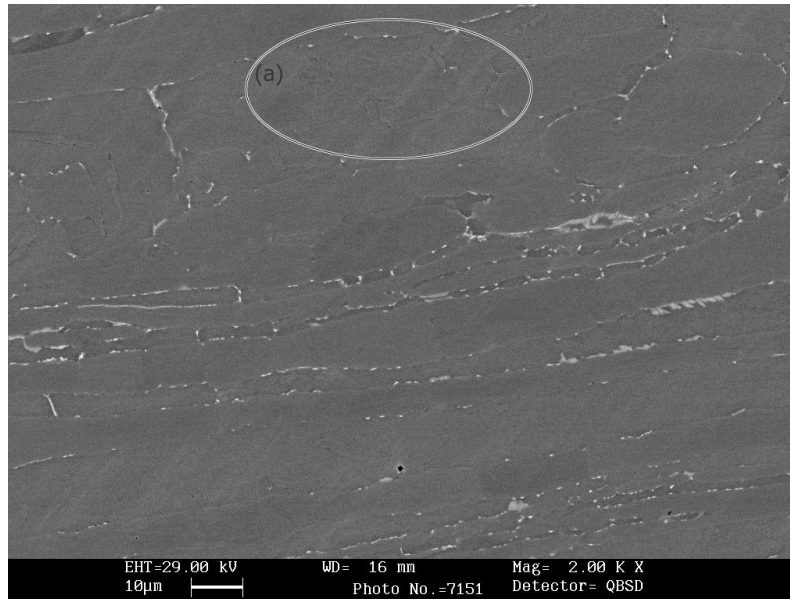


Figura 3.31 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione B1.

È interessante notare nel campione B1 la presenza sia di nitruri di cromo, facilmente riconoscibili a causa della caratteristica modalità di precipitazione ai bordi di grano e dalla morfologia tondeggiante di colorazione scura, sia di austenite secondaria, la quale si presenta in forma di “lingue” di colorazione più chiara che partono dal bordo grano – spesso in corrispondenza dei nitruri – e si addentrano nella ferrite: le due fasi sono messe in evidenza in figura 3.32 dove viene evidenziato un dettaglio della figura precedente (figura 3.31). La presenza di entrambi (nitruri e austenite secondaria) è deleteria per il materiale in quanto provoca un calo della resistenza alla corrosione localizzata del materiale.

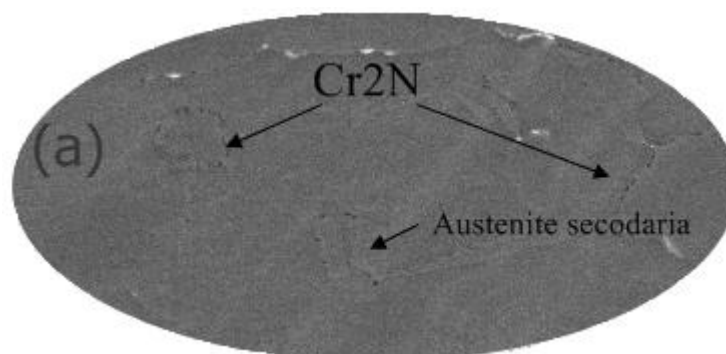


Figura 3.32 - Particolare della figura 3.32 in cui si mette in evidenza la presenza di nitruri di cromo e di austenite secondaria.

La presenza dei nitruri è stata riscontrata anche in alcune immagini ricavate dall'analisi del campione B2 con l'unica differenza rappresentata da un maggior contenuto di fase σ e di fase χ .

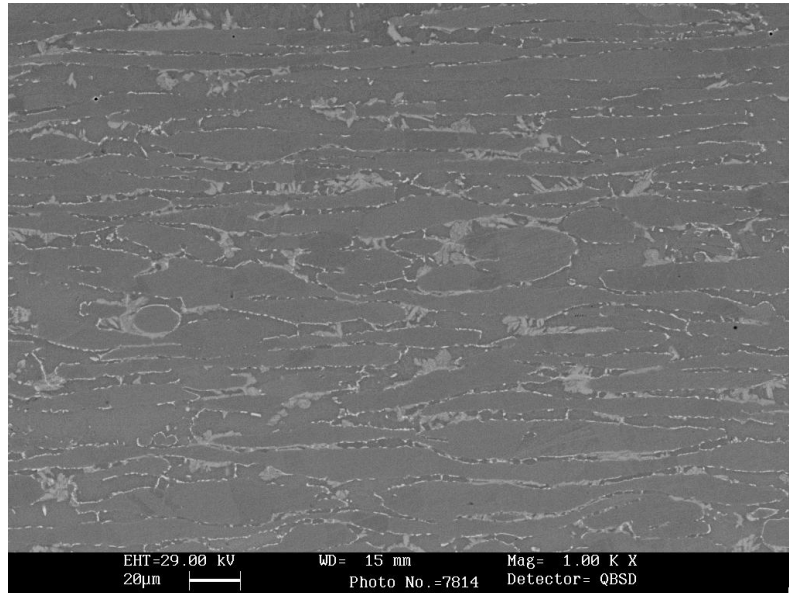


Figura 3.33 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione B2.

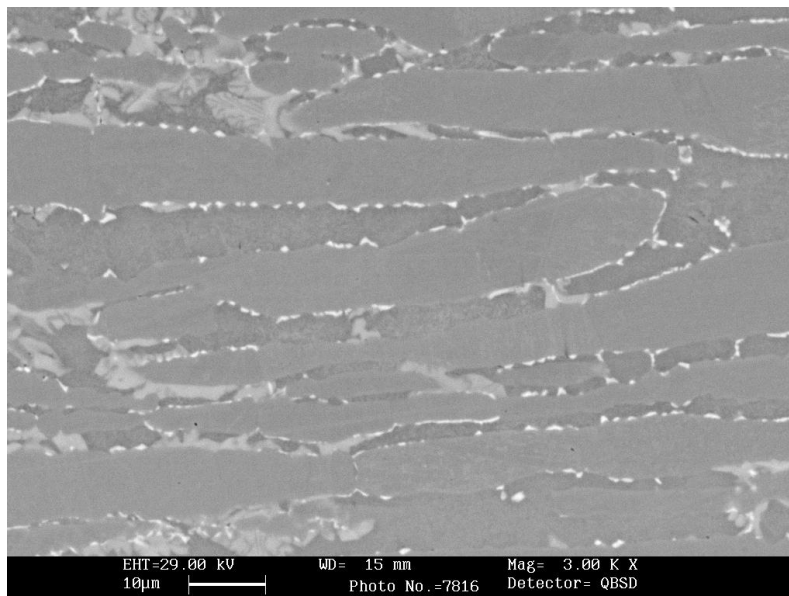


Figura 3.34 – Particolare del campione B2.

3.5.1.1 Analisi d'immagine

Come in precedenza è stata eseguita l'analisi d'immagine sulle micrografie dei campioni esaminati: nel caso del campione denominato B1, a causa dell'esigua presenza di fasi

secondarie, solamente su quattro dei sette campi esaminati è stato possibile rilevare separatamente la percentuale di fase σ e di fase χ , ottenendo le percentuali osservabili nella tabella 3.35 il valore totale riportato in tabella è invece riferito all'analisi d'immagine effettuata sul totale dei campi esaminati senza differenziare le due fasi.

Nel campione B2 al contrario le due fasi sono sempre ben distinguibili e presenti in quantità molto più elevata.

La differenza più rilevante risiede nel contenuto di fase χ , presente in quantità modesta nel campione B1 ed in quantità elevata nel campione B2.

Tabella 3.35 – Risultati dell'analisi d'immagine

	Fase σ [%]	Fase χ [%]	$\sigma + \chi$ [%]
B1	1,61*	0,36*	2,47**
B2	7,93	1,62	9,55

*valori ottenuti mediante analisi su quattro differenti campi a 1000x.
** valore ottenuto mediante analisi su sette differenti campi a 1000x.

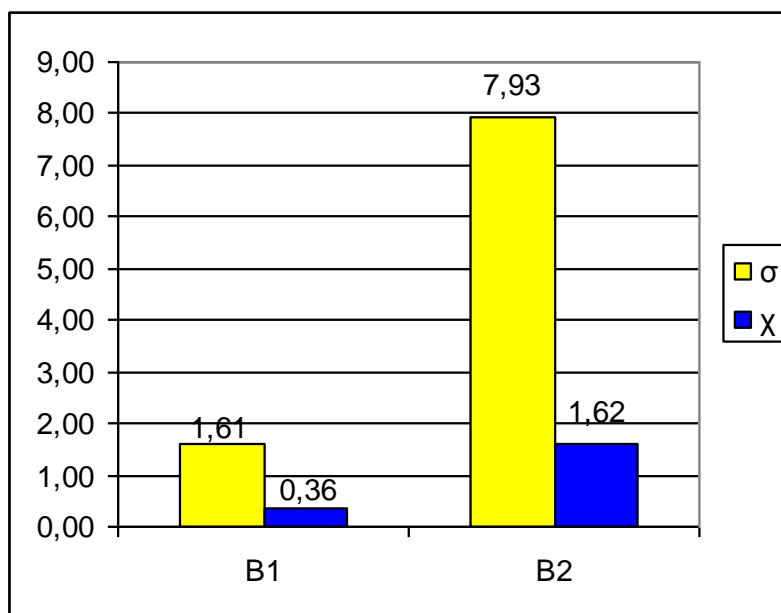


Figura 3.36 – Risultati dell'analisi d'immagine.

3.5.1.2 Analisi EDS

Anche in questo caso come nel precedente è stata effettuata l'analisi EDS su entrambi i campioni ma, a causa della scarsa quantità di fasi secondarie presenti sul campione B1, in quest'ultimo non è stato possibile effettuare l'analisi sulla fase χ .

I risultati sono visibili nelle tabelle 3.37 e 3.38: per quanto riguarda il campione B2 la composizione chimica risulta in linea con quella riportate nei paragrafi 1.5.1 e 1.5.2, mentre la fase σ del campione B1 risulta essere leggermente povera di Cromo.

Tabella 3.37 - Risultati analisi EDS per il campione B1.

Campione B1								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,61	2,02	6,34	27,52	0,67	57,14	5,22	0,5

Tabella 3.38 - Risultati analisi EDS per il campione B2.

Campione B2								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,43	2,92	8,7	29,49	0,77	51,97	4,48	0,26
Fase χ	0,51	3,96	10,49	26,06	0,75	53,23	4,53	0,5

3.5.2 Risultati della prova di resistenza strumentata e analisi della superficie di frattura

3.5.2.1 Campione B11

Il campione B11 fa parte della serie di provini che hanno subito il trattamento a 900°C per 10 minuti. Il basso contenuto di fasi secondarie ha consentito a questo provino di ottenere un valore di tenacità a frattura di 56,66 J. Nel grafico visibile in figura 3.39 possiamo osservare dopo aver raggiunto il valore massimo di circa 22 kN il carico non cali bruscamente come nel avviene negli altri casi ma scenda più dolcemente, comportamento che può indurre a pensare ad una frattura di tipo misto.

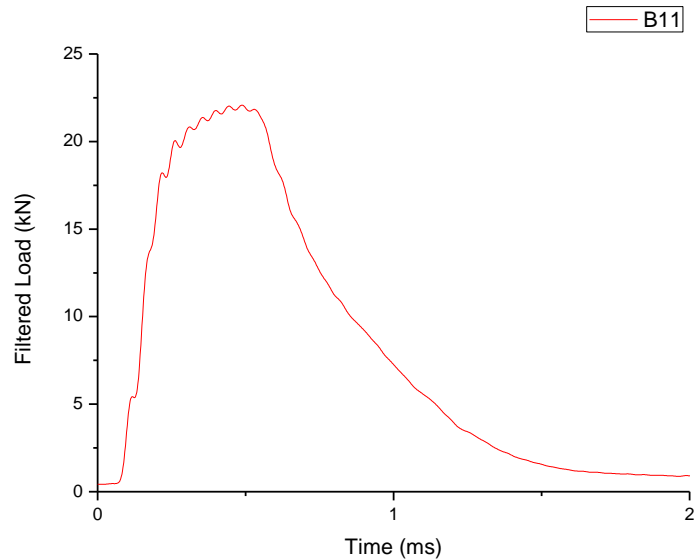


Figura 3.39 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione B11.

Dalla micrografia ottenuta con il microscopio elettronico visibile in figura 3.40 risulta subito evidente come l'andamento della "linea di frattura" sia totalmente diverso da quello visibile nei campioni discussi nel paragrafo precedente, nei quali la frattura si propagava in modo rettilineo a partire dall'apice dell'intaglio, evidenziando invece un parziale grado di plasticità del materiale.

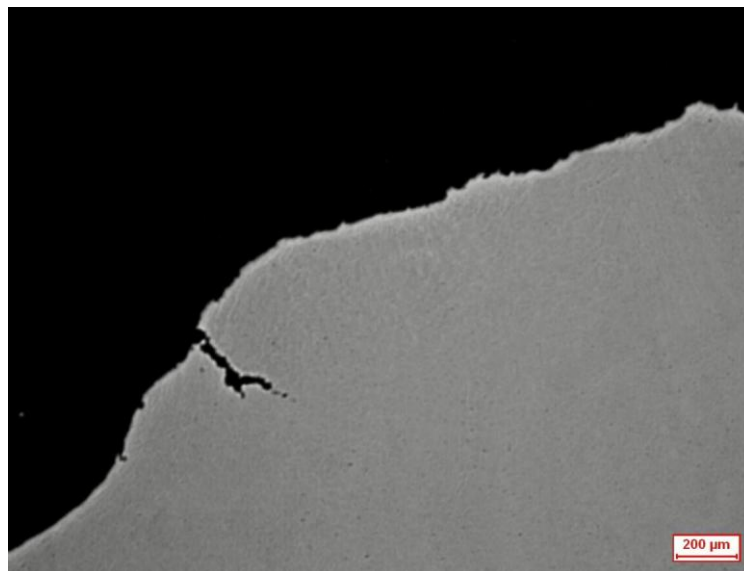


Figura 3.40 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione B13 vista al microscopio ottico a 50x.

Dalle micrografie ottenute al SEM risulta evidente la componente plastica della deformazione e la presenza di microvuoti i quali, nel caso di questo campione, sono posizionati più lontani dalla superficie rispetto a quanto osservato nei precedenti casi; i

microvuoti sono comunque sempre localizzati in corrispondenza delle fasi secondarie e presenti in maggior quantità (fatto, quest'ultimo, che denota un comportamento parzialmente duttile della frattura).

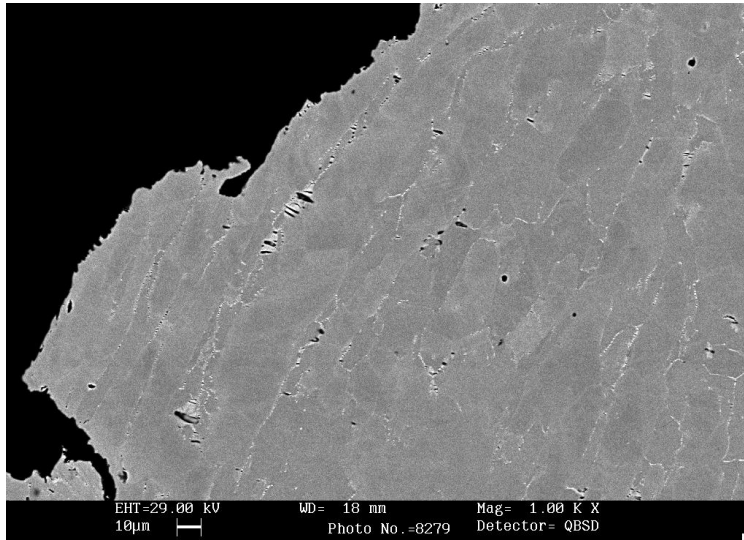


Figura 3.41 - Particolare della radice dell'intaglio del campione B11.

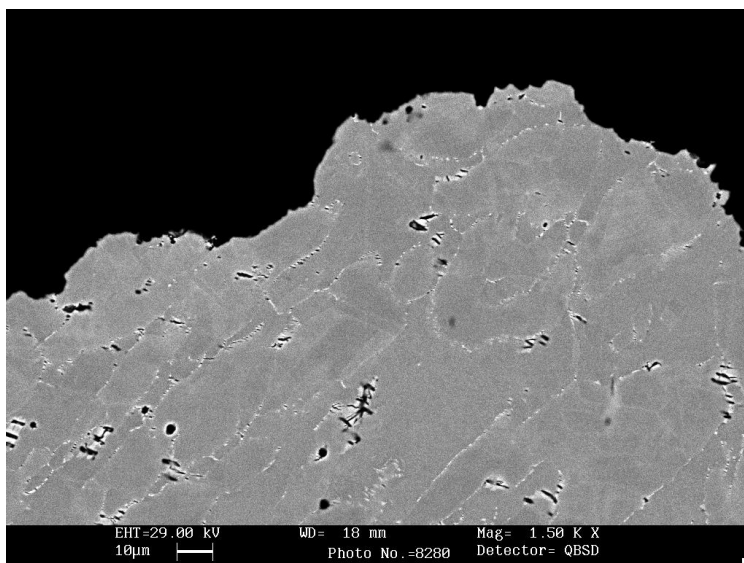


Figura 3.42 - Particolare del profilo di frattura del campione B11.

3.5.2.2 Campione B13

Il campione B13 fa parte, come il precedente, di quei campioni trattati 900°C per 10 minuti. Si è deciso di analizzare anche questo campione in quanto presenta un valore di tenacità a frattura rilevato durante la prova di 46,61 J, che è di circa 10 J inferiore a quello

ottenuto dal campione precedentemente analizzato. Per quanto riguarda l'analisi del grafico (figura 3.43) ottenuto dalla prova di resilienza strumentata, questo non presenta sostanziali differenze con quello ottenuto dal precedente campione: il carico aumenta fino al valore massimo di 21,50 kN per poi scendere "dolcemente".

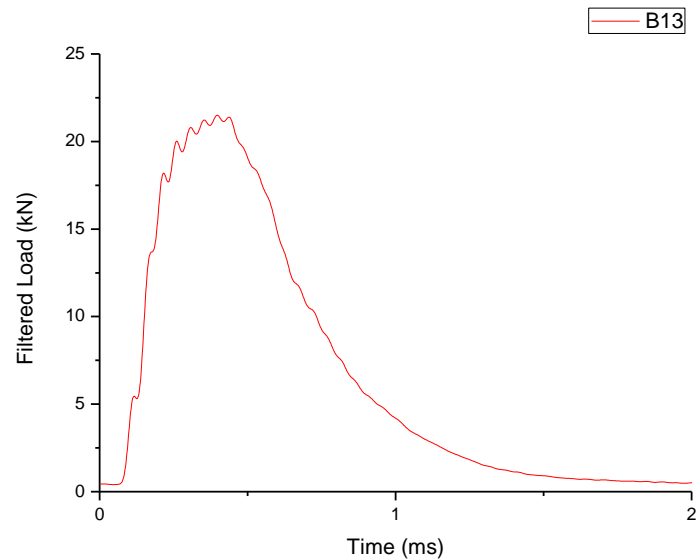


Figura 3.43 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione B13.

La morfologia della frattura, visibile nella micrografia riportata in figura 3.44, presenta un andamento simile a quello presentato dal campione B11 facendoci intuire che anche in questo caso si è in presenza di una frattura di tipo misto .



Figura 3.44 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione B13 vista al microscopio ottico a 50x.

Dall'analisi al microscopio elettronico possiamo osservare come i microvuoti formati in corrispondenza delle fasi secondarie si presentino in quantità superiori rispetto a quelli visti nel caso precedente. La differenza nel valore della tenacità a frattura rilevata può essere imputato ad un leggero aumento della quantità di fasi secondarie presenti in questo campione rispetto al precedente.

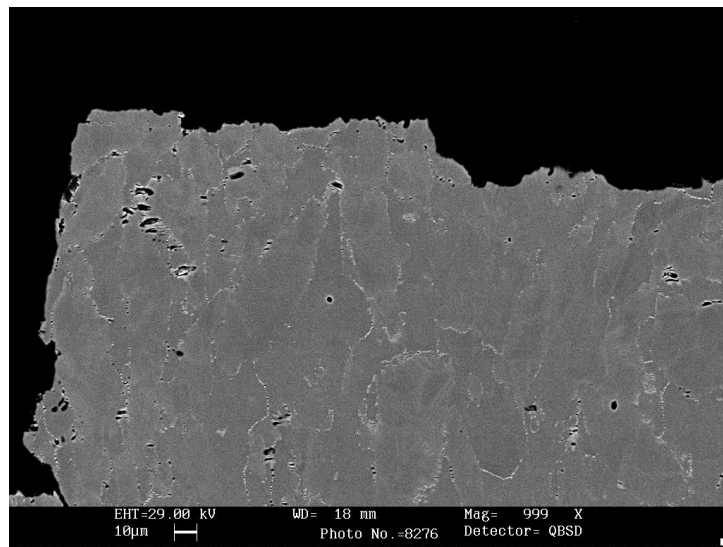


Figura 3.45 - Particolare del profilo di frattura del campione B13.

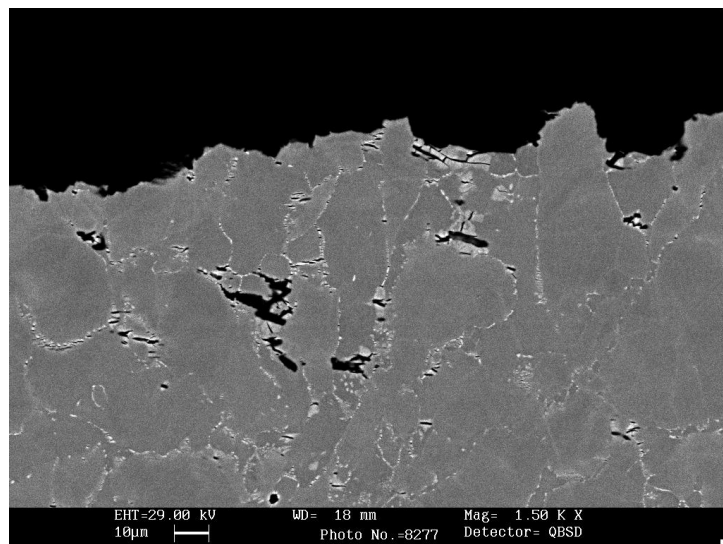


Figura 3.46 - Particolare della radice dell'intaglio del campione B13.

3.5.2.3 Campione B22

Il campione B22 fa parte della serie di provini trattati termicamente a 900°C per un tempo di 15 minuti. Come visibile dal grafico riportato in figura 3.47 il comportamento di questo

campione è risultato di tipo fragile: il carico infatti arriva fino al valore massimo di circa 16 kN per poi scendere rapidamente ed il valore della tenacità a frattura rilevato per questo provino è di 11,23 J.

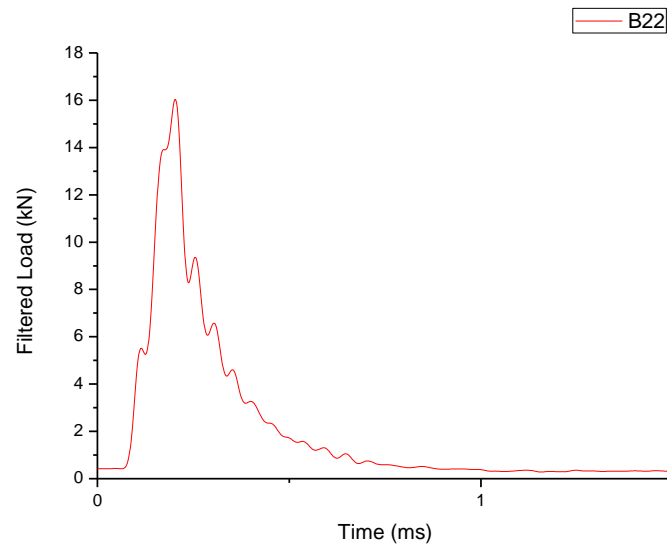


Figura 3.47 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione B22.

Come visibile dalla micrografia ottenuta al microscopio ottico riportata in figura 3.48 la frattura si presenta di tipo fragile (andamento rettilineo della linea di frattura).

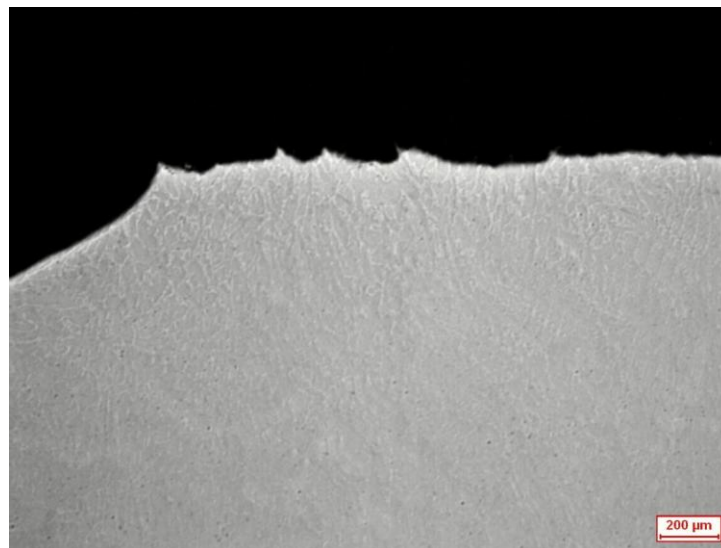


Figura 3.48 - micrografia della radice dell'intaglio del campione B22 vista al microscopio ottico a 50x.

Dalle micrografie ottenute al SEM si può notare una leggera deformazione plastica nei pressi dell'apice dell'intaglio; anche in questo caso sono presenti microvuoti (anche se in

numero decisamente inferiore ai due casi precedenti), localizzati in corrispondenza delle fasi secondarie.

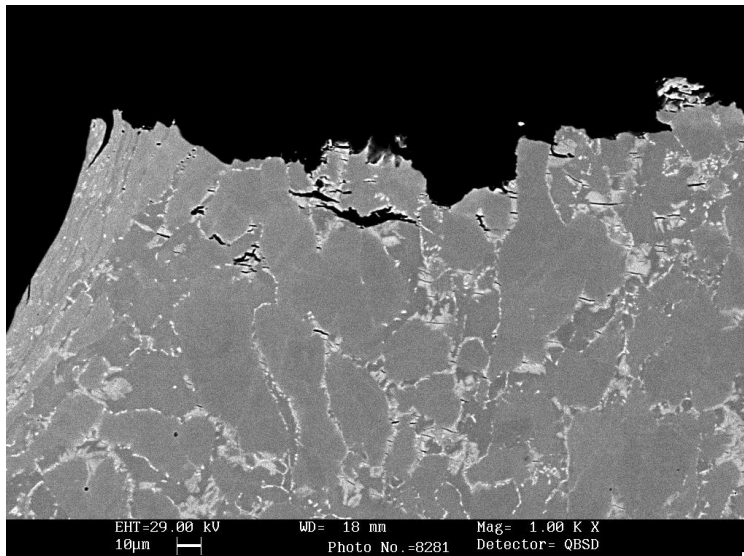


Figura 3.49 - Particolare della radice dell'intaglio del campione B22.

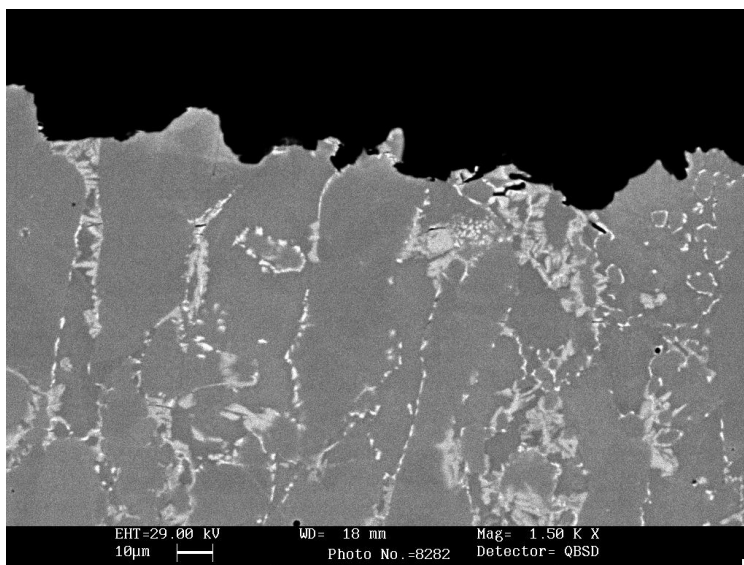


Figura 3.50 - Particolare del profilo di frattura del campione B22.

3.5.3 Analisi frattografica

È stata effettuata l'analisi sul campione B11 in quanto il campione B22 ha presentato un comportamento di tipo fragile analogo al campione A22, già studiato in precedenza. Si è inizialmente eseguita un'analisi preliminare attraverso lo stereo microscopio, i cui risultati sono visibili nelle micrografie riportate in figura 3.51: le immagini mostrano

un'apprezzabile deformazione plastica, sintomo di una frattura avvenuta in modo almeno parzialmente duttile.

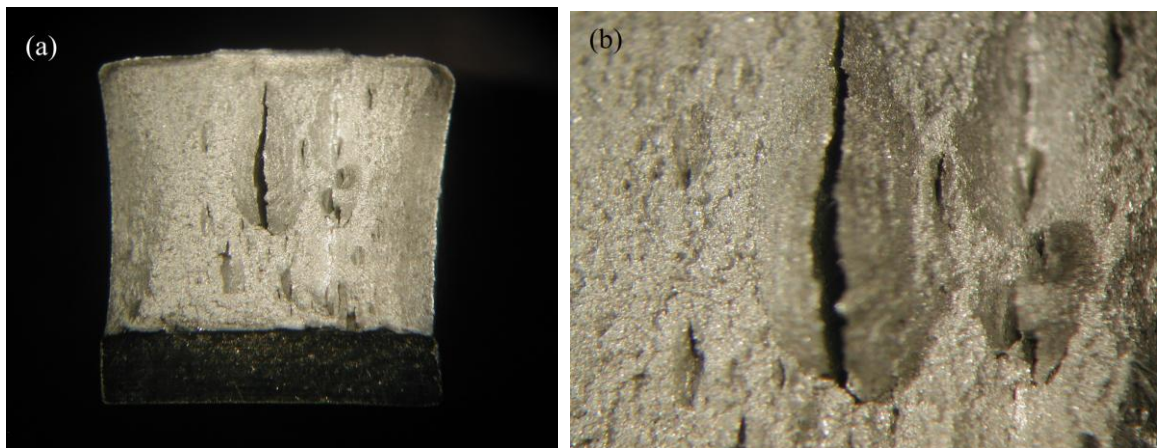


Figura 3.51 - Micrografie del campione B11 effettuate allo stereo microscopio a: (a) 6.4x e (b) 16x.

È stata quindi eseguita l'analisi al microscopio elettronico della superficie di frattura, anche in questo caso mediante l'utilizzo degli elettroni secondari, la quale ne ha messo in evidenza la morfologia. Come si può notare dalle micrografie, la superficie di frattura esibisce caratteristiche che denotano un certo grado di duttilità; infatti, la superficie si presenta con il caratteristico aspetto a “coppette”, ma si può rilevare anche la formazione di un certo numero di piani di semi clivaggio, ben visibili in figura 3.52, sintomo di una componente fragile. La frattura analizzata in questo campione può essere quindi classificata come una frattura di tipo misto.

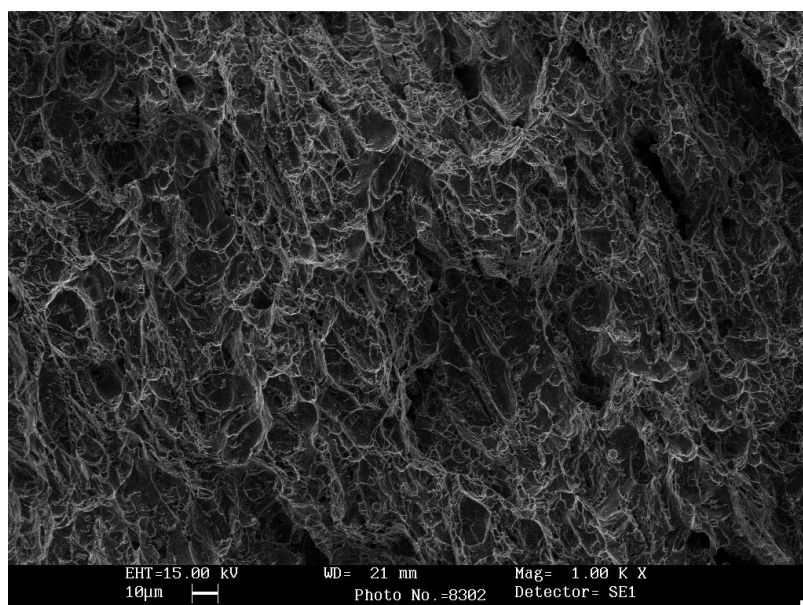


Figura 3.52 – Morfologia della superficie di frattura del campione B11 vista al microscopio elettronico utilizzando gli elettroni secondari.

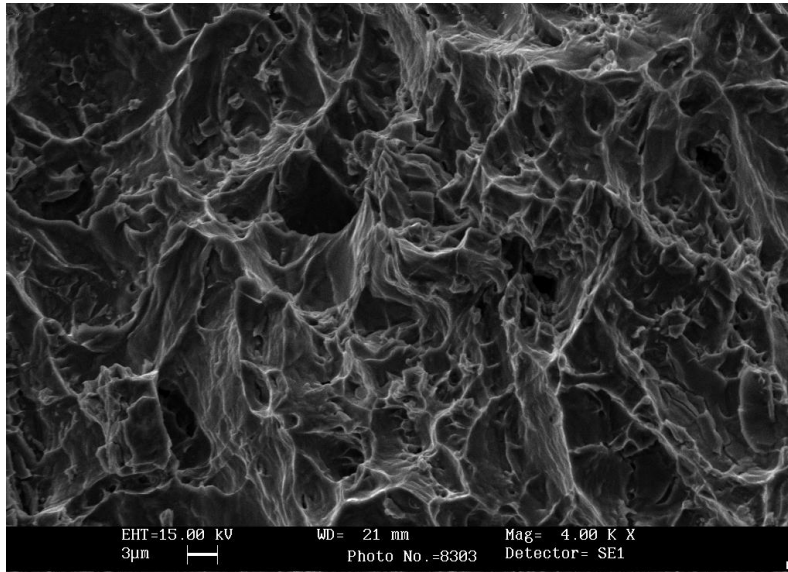


Figura 3.53 – Particolare della superficie del campione B11.

3.6 MATERIALE TRATTATO A 850°

Il materiale trattato a questa temperatura è quello identificato dalla lettera C la suddivisione dei campioni è quella riportata nella tabella 3.54.

Tabella 3.54 – Identificazione dei campioni a seguito del trattamento a 850°.

Tempo di permanenza [min]	Identificazione del campione
15	C1
25	C2

Anche in questo caso, come nei precedenti, si è partiti dall'analisi preliminare al microscopio ottico previo attacco metallografico con la soluzione di NaOH.

Dalle immagini ottenute si denota la presenza di una discreta quantità di fasi secondarie nei due campioni in particolare, come ci si poteva aspettare, il campione denominato C2 risulta essere quello più danneggiato.

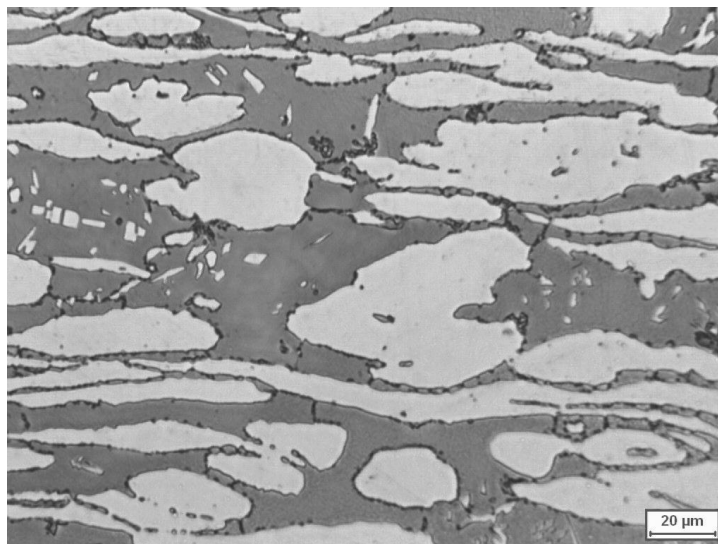


Figura 3.55 - Immagine campione C1 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

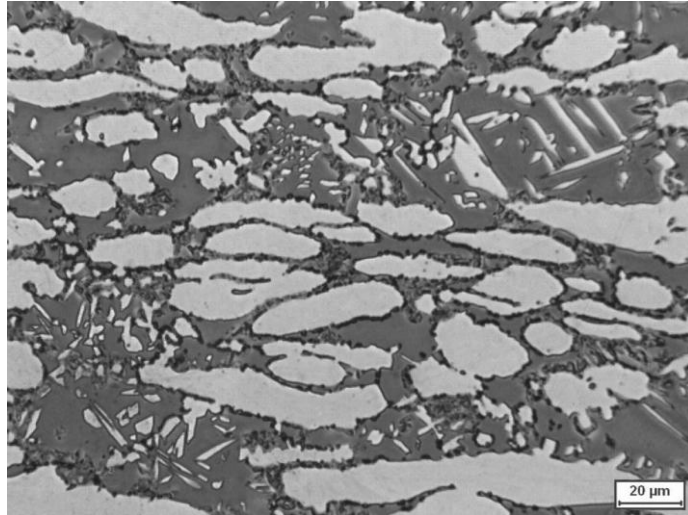


Figura 3.56 - Immagine campione C2 ottenuta al microscopio ottico a seguito dell'attacco elettrolitico a 500X.

Come nei precedenti casi, i campioni sono stati sottoposti all'analisi con il microscopio elettronico per verificare il quantitativo di fasi secondarie effettivamente presente.

3.6.1 Analisi SEM

Dall'analisi delle immagini del campione C1, la struttura del materiale risulta essere molto danneggiata, con una discreta presenza di fase σ e fase χ ; viene inoltre osservata una elevata presenza di nitruri di cromo che, come visibile nel dettaglio (a) della figura 3.57 visibile nella pagina seguente, tendono precipitare lungo i bordi grano e a favorire la formazione di austenite secondaria entro la fase ferritica.

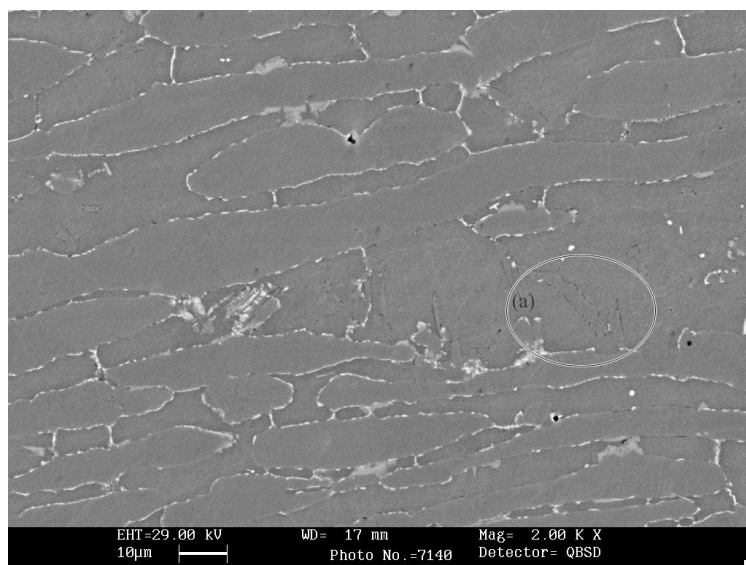


Figura 3.57 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione C1.

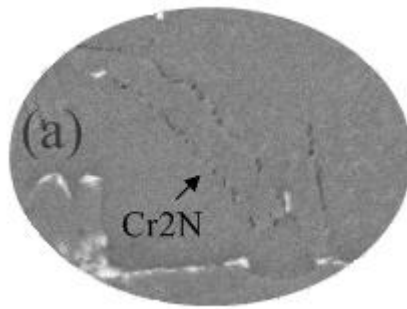


Figura 3.58 – Dettaglio della figura 3.57 in cui si mette in evidenza la presenza di nitruri di cromo.

I nitruri di cromo sono osservabili anche nelle immagini che seguono: in questo caso la loro nucleazione è avvenuta lungo il bordo grano tra la fase austenitica e la fase ferritica

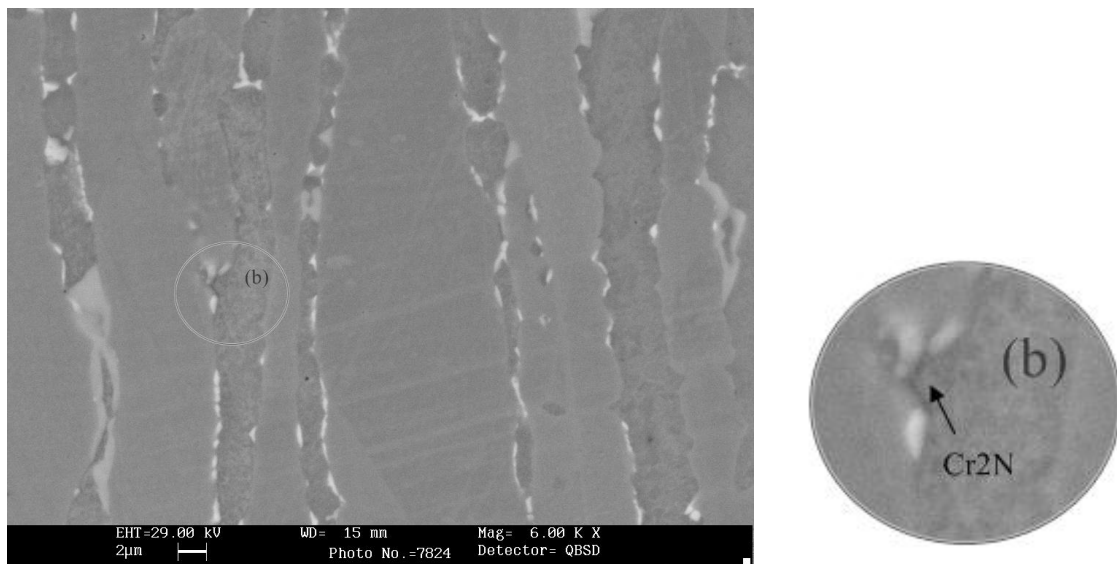


Figura 3.59 – Dettaglio del campione C1 in cui è visibile la precipitazione di nitruri di cromo.

Le figure 3.60, 3.61 e 3.62 riguardano invece il campione C2: dalle immagini si nota subito come il campione sia seriamente danneggiato e la matrice ferritica quasi totalmente trasformata in fase σ e in fase χ ; inoltre è ben visibile la presenza di nitruri di Cromo e di austenite secondaria.

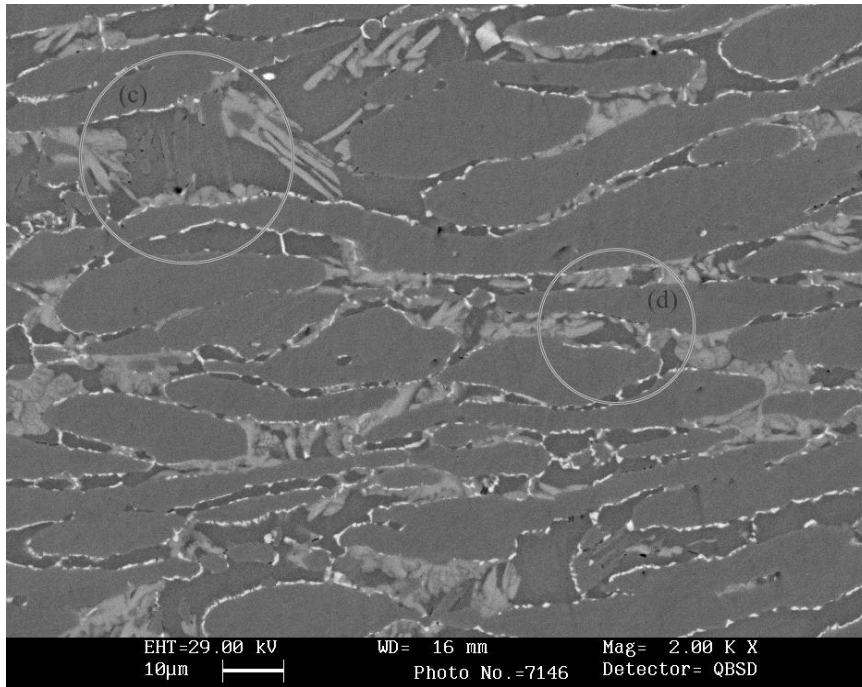


Figura 3.60 - Precipitazione di fasi secondarie sul campione C2.

Nelle immagini che seguono sono riportati dei dettagli della micrografia riprodotta in figura 3.60 nei quali vengono messi in evidenza i vari difetti precedentemente citati: nel particolare (c) sono presenti, oltre alle fasi σ e χ , sia i nitruri di cromo che l'austenite secondaria, mentre nel particolare (b) si è voluto mettere in evidenza la presenza dei nitruri.

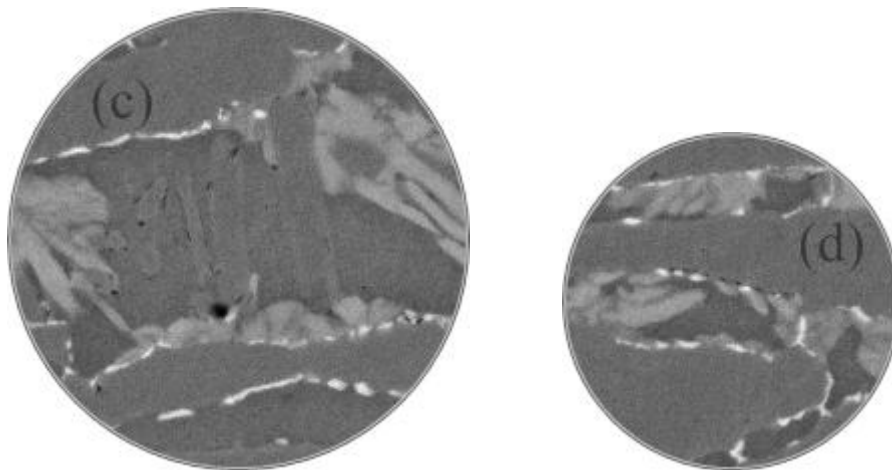


Figura 3.61 – Dettagli della figura 3.60.

La figura 3.62 mostra il campione C2 ad un ingrandimento maggiore, grazie al quale viene messa in evidenza in modo più marcato la presenza delle varie fasi sopra citate.

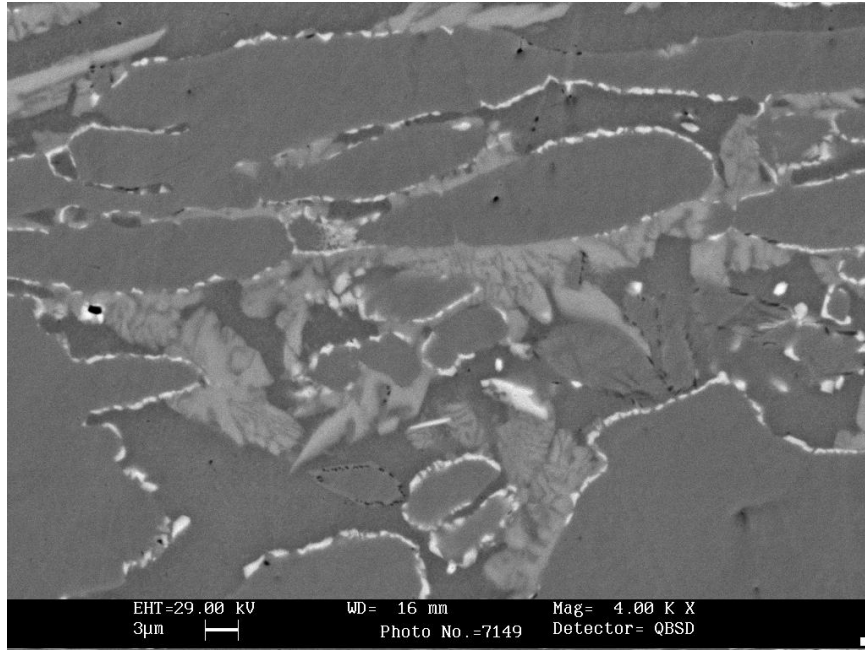


Figura 3.62 – Ingrandimento del campione C2.

3.6.1.1 Analisi d'immagine

Mediante il software per l'analisi d'immagine è stata eseguita la quantificazione delle varie fasi presenti. Nei due casi esaminati si nota come il quantitativo di fase σ sia molto diverso: nel campione trattato per 25 minuti infatti è stato riscontrato una percentuale di fase σ quasi tre volte superiore a quella calcolata nel provino trattato per 15 minuti.

Lo stesso fenomeno si verifica nel caso della fase χ che nella serie C2 risulta essere presente in quantità circa doppia rispetto a quella presente nel provino.

Tabella 3.63 – Risultati dell'analisi d'immagine

	Fase σ [%]	Fase χ [%]	$\sigma + \chi$ [%]
C1	5.17	1,03	6,20
C2	13.35	1,90	15,25

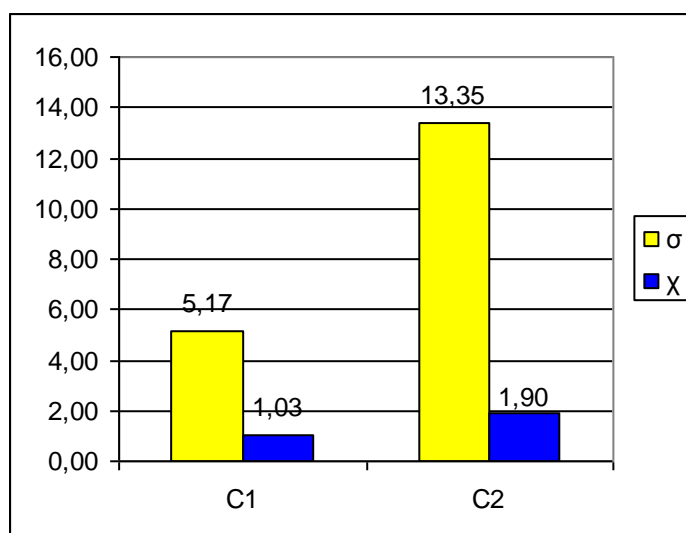


Figura 3.64 – Risultati dell’analisi d’immagine.

3.6.1.2 Analisi EDS

L’analisi EDS effettuata sui campioni che hanno subito questi trattamenti presentano una composizione coerente con quanto scritto nei paragrafi 1.5.1 e 1.5.2: l’unica differenza sta in una fase σ leggermente povera in cromo nel caso del campione C1

Tabella 3.65 - Risultati analisi EDS per il campione C1.

Campione C1								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,62	2,21	6,76	27,26	0,78	56,86	5,06	0,48
Fase χ	0,49	3,05	9,88	26,56	0,72	54,16	4,8	0,36

Tabella 3.66 - Risultati analisi EDS per il campione C2.

Campione C2								
Elemento	%Si	%W	%Mo	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu
Fase σ	0,53	2,07	7,27	29,27	0,6	55,69	4,54	0,05
Fase χ	0,47	2,98	10,30	25,55	0,71	54,83	4,78	0,38

3.6.2 Risultati della prova di resistenza strumentata e analisi della superficie di frattura

3.6.2.1 Campione C12

Il campione C12 fa parte della serie di provini trattati termicamente a 850 per un tempo di 15 minuti. Il campione ha fatto registrare un valore di tenacità a frattura di circa 27 J: come visibile in figura 3.67 il valore del carico ha raggiunto il valore massimo di circa 20 kN per poi calare gradualmente. L'andamento del grafico suggerisce che il comportamento del materiale trattato in questo modo non sia totalmente di tipo fragile.

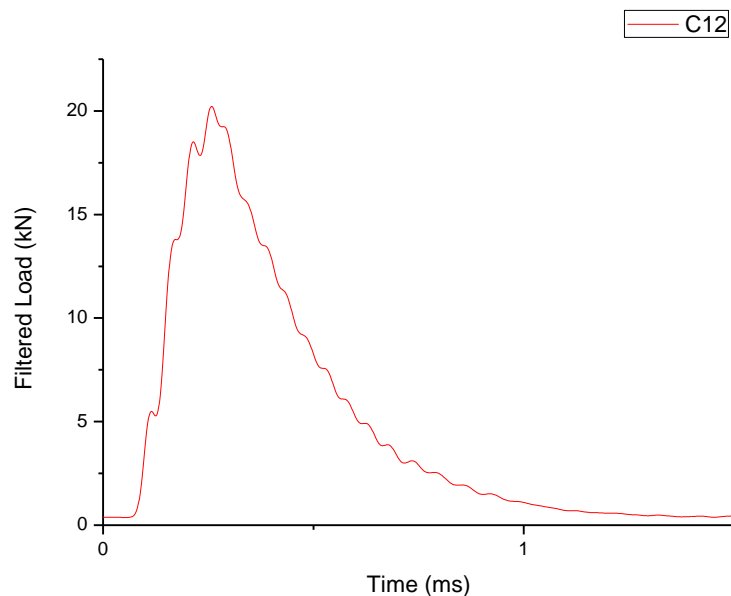


Figura 3.67 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione C12.

Le micrografie ottenute al microscopio ottico riportata in figura 3.68 mostra come la frattura si sia propagata in modo prevalentemente fragile, tagliando il campione trasversalmente.

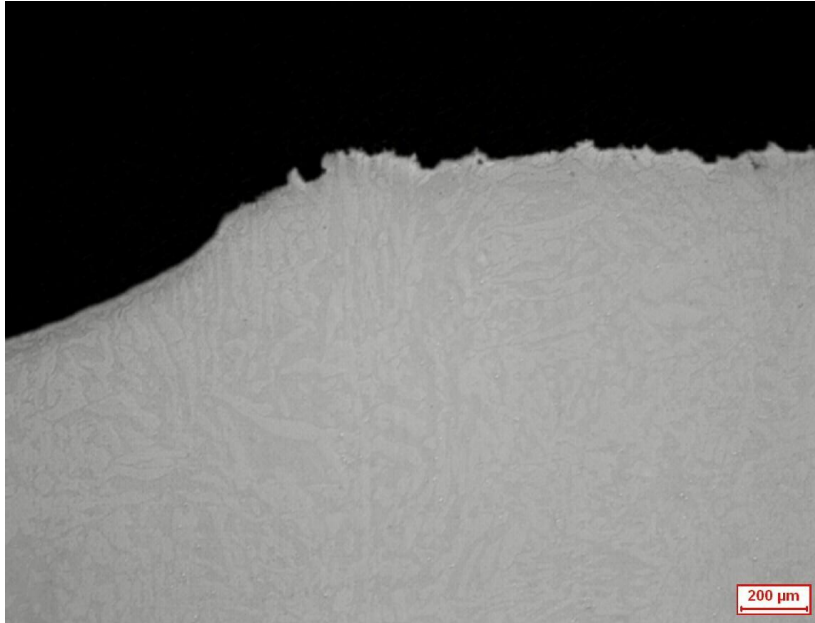


Figura 3.68 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione C12 vista al microscopio ottico a 50x.

Dalle micrografie ottenute al SEM si può notare una certa componente di deformazione plastica, soprattutto in figura 3.70, dove questo effetto risulta essere ben visibile; inoltre, in corrispondenza della fase secondaria, sono visibili i microvuoti.

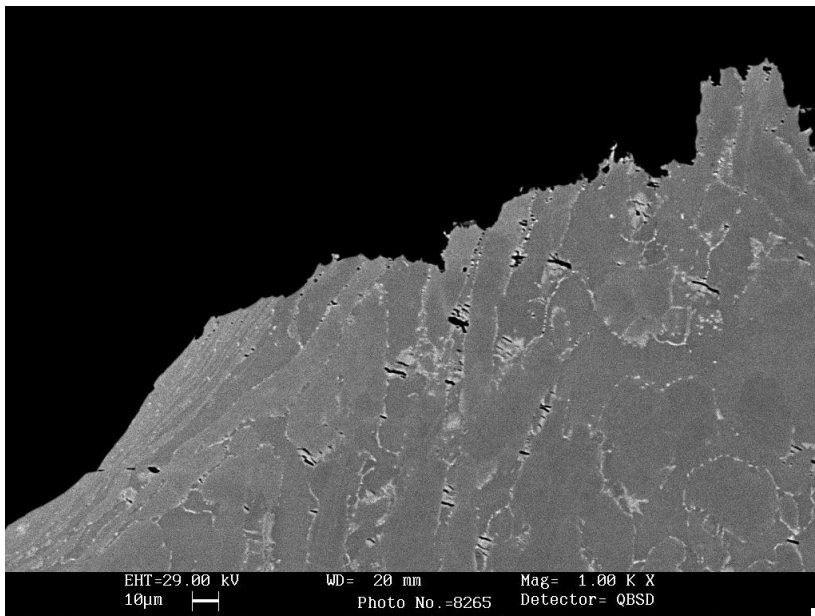


Figura 3.69 - Particolare della radice dell'intaglio del campione C12.

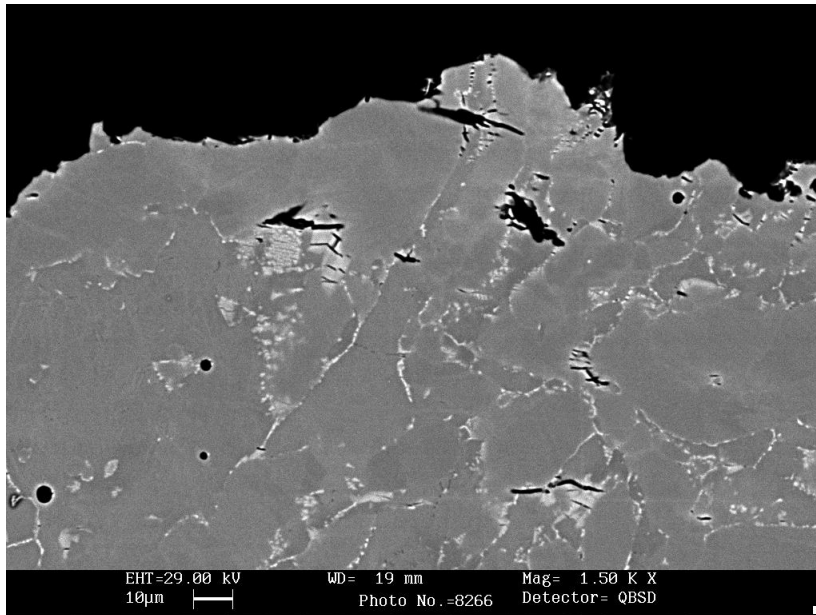


Figura 3.70 - Particolare del profilo di frattura del campione C12.

3.6.2.2 Campione C23

Il campione C23 appartiene alla serie di provini che ha subito il trattamento alla temperatura di 850°C per 25 minuti: questo trattamento ha provocato notevoli danni al materiale causando una notevole precipitazione di fasi secondaria. Questo fatto si è ripercosso sulla tenacità a frattura del campione che ha fatto registrare un valore di poco superiore ai 4 J: la frattura è avvenuta di fatto istantaneamente come visibile dal grafico riportato in figura 3.71.

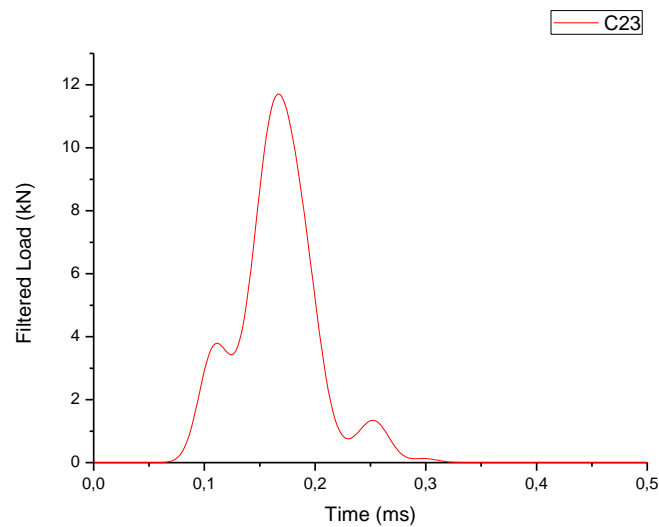


Figura 3.71 - Grafico ottenuto dalla prova di resilienza strumentata effettuata sul campione C23.

La frattura è stata quindi osservata al microscopio ottico e al SEM: le micrografie ottenute mostrano le caratteristiche tipiche della frattura fragile.

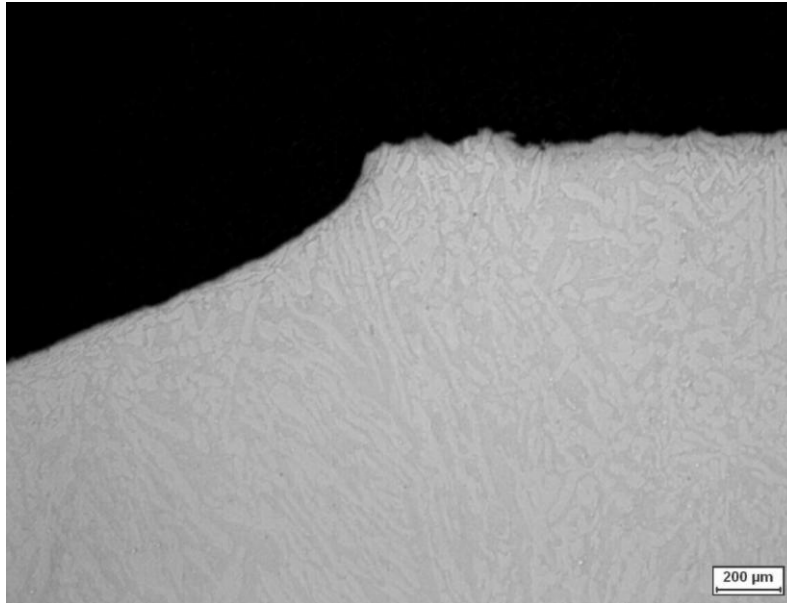


Figura 3.72 - Micrografia della radice dell'intaglio del campione C23 vista al microscopio ottico a 50x.

Le immagini al SEM mostrano una deformazione plastica praticamente assente ed i microvuoti sono presenti in quantità notevolmente superiore rispetto ai casi precedenti.

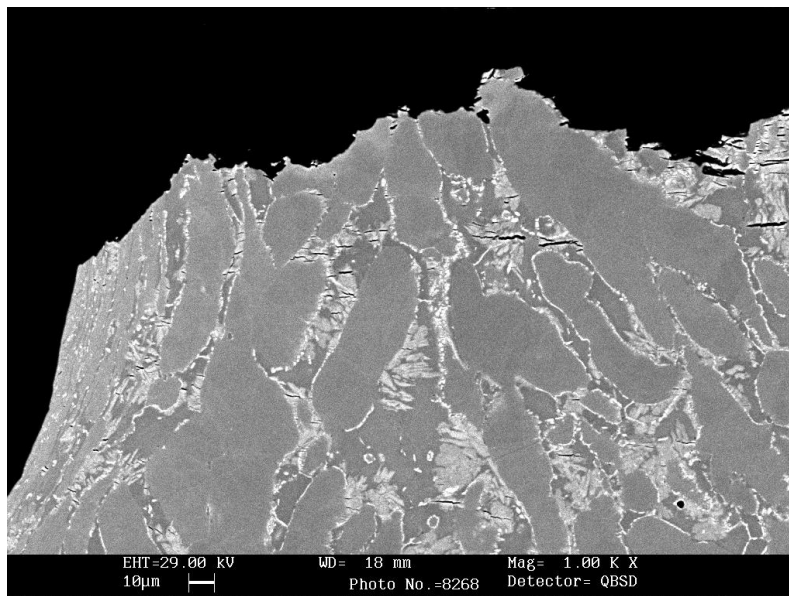


Figura 3.73 - Particolare della radice dell'intaglio del campione C23.

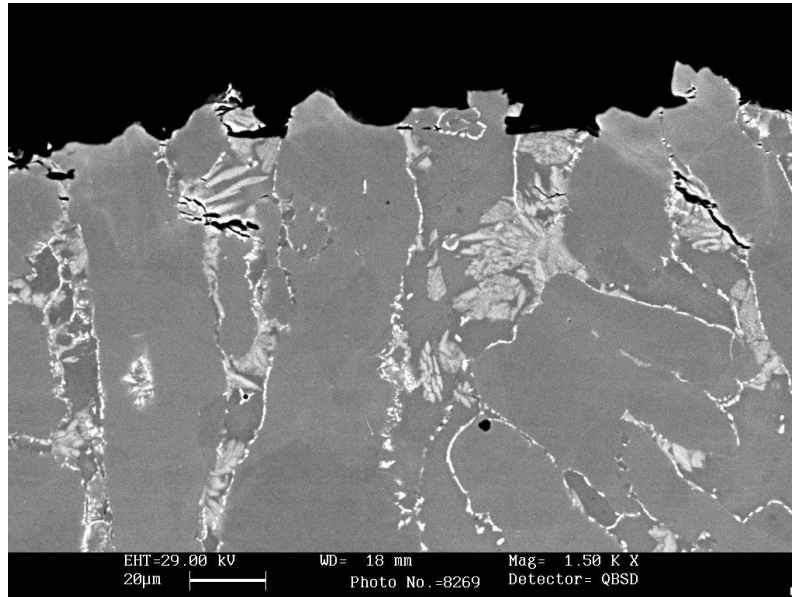


Figura 3.74 - Particolare del profilo di frattura del campione C23.

3.6.3 Analisi frattografica

L'analisi frattografica è stata eseguita, per questa serie di campioni, sul provino C12, il quale si è rotto dopo aver assorbito un'energia prossima ai 30J.

Dall'analisi visiva e da quella effettuata in precedenza al microscopio elettronico sul profilo della frattura, sembrerebbe che essa sia sopraggiunta in modo totalmente fragile, mentre l'analisi allo stereo microscopio ha messo in evidenza la presenza di una piccola deformazione plastica.

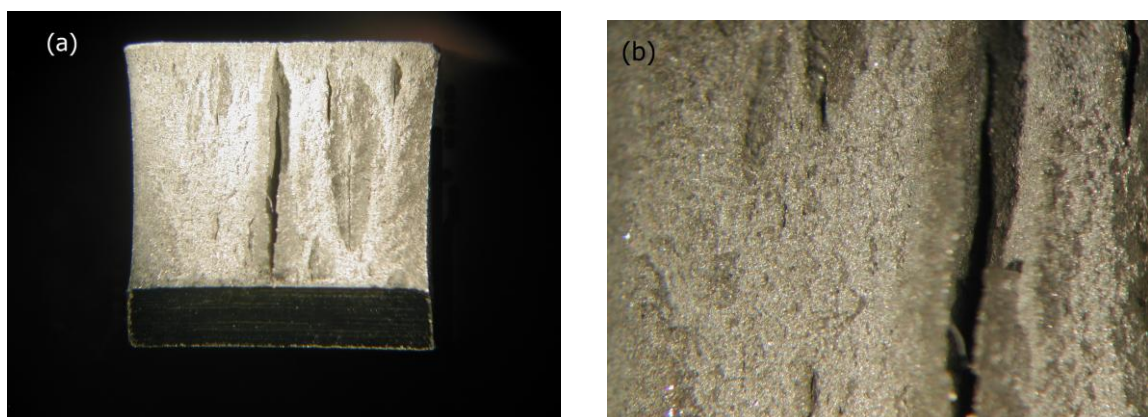


Figura 3.75 - Micrografie del campione C12 effettuate allo stereo microscopio a: (a) 6.4x e (b) 16x.

L'analisi al microscopio elettronico effettuata tramite l'utilizzo degli elettroni secondari ha permesso di rilevare la presenza di una struttura simile a quella presentata da una frattura

di tipo duttile, molto simile a quella già vista nel caso del campione B11. In questo caso però, al contrario di quanto visto in precedenza, la componente dominante non risulta più essere quella duttile ma quella fragile: dalle immagini risulta infatti evidente una maggior formazione di piani di clivaggio e semi-clivaggio.

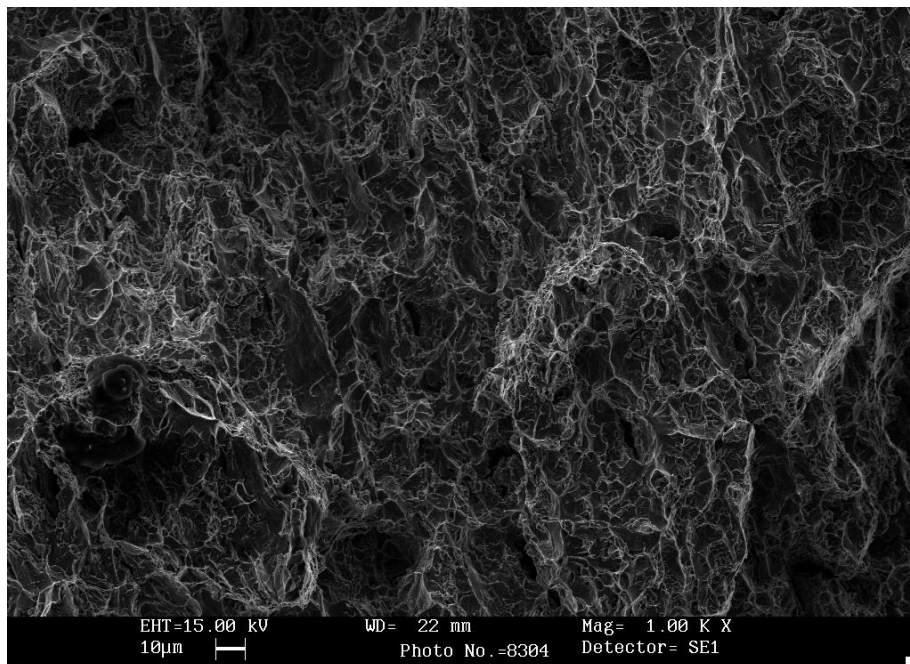


Figura 3.76 – Morfologia della superficie di frattura del campione C12 vista al microscopio elettronico utilizzando gli elettroni secondari.

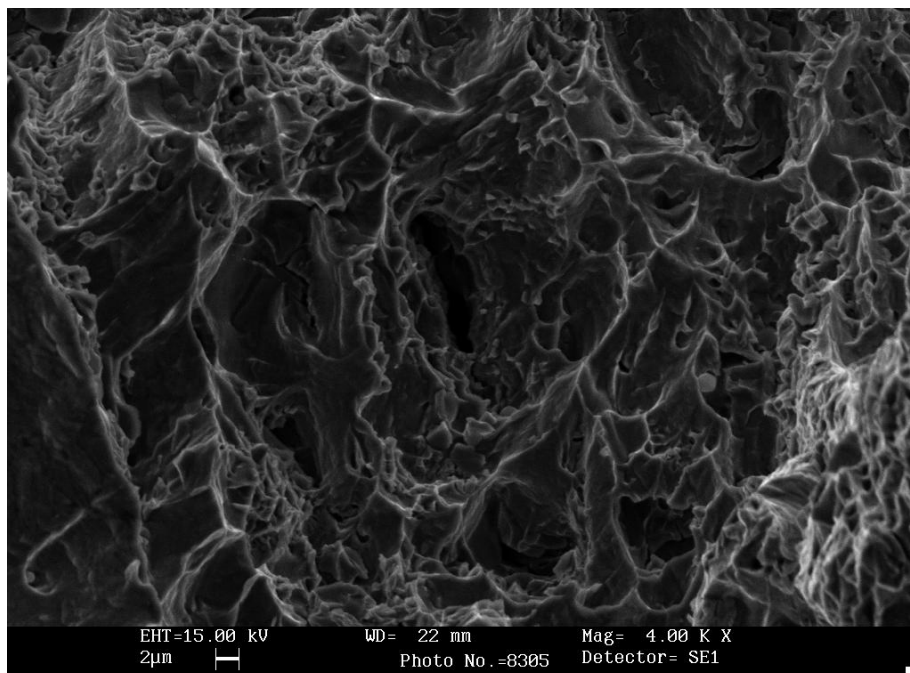


Figura 3.53 – Particolare della superficie del campione C12.

Capitolo 4

CONCLUSIONI

4.1 GENERALITÀ

Il materiale oggetto dello studio svolto nel presente lavoro è un acciaio inossidabile bifasico (Duplex) designato come UNS S32760 e commercialmente noto come ZERON®100; in particolare questo tipo di acciaio appartiene alla categoria dei Super Duplex in quanto presenta un indice di resistenza al pitting $PRE_w > 40$.

Lo ZERON®100 può essere considerato come un'evoluzione del SAF 2507 (UNS S32750) dal quale differisce per l'aggiunta di elementi in lega quali il tungsteno ed il rame. La concentrazione dei vari elementi presenti nella lega è studiata in modo tale da ottenere una microstruttura che si presenta con circa il 50% di ferrite ed il 50% di austenite.

La scelta di inserire nella composizione della lega i due elementi sopracitati è stata dettata dagli effetti benefici che essi portano all'acciaio; il tungsteno, infatti, tende a far migliorare la resistenza al *pitting* del materiale, mentre l'aggiunta di rame provoca un aumento della resistenza a corrosione in ambiente solforico e della resistenza all'erosione e all'abrasione.

Sia il tungsteno che il rame tendono però ad interferire in maniera negativa con alcune proprietà meccaniche e tecnologiche del materiale, riducendone duttilità, resilienza e saldabilità e rendendo in ogni caso più critico il bilanciamento di fase.

Il materiale, al termine del processo produttivo, è stato sottoposto ad un trattamento di solubilizzazione alla temperatura di 1100°C per consentire la solubilizzazione di eventuali aliquote di fasi secondarie precipitate durante la fase di solidificazione e nelle successive lavorazioni.

4.2 PRECIPITAZIONE DI FASI SECONDARIE

Il materiale è stato sottoposto ad una serie di trattamenti termici che hanno causato la precipitazione di fasi secondarie: le temperature e i tempi di trattamento sono stati scelti in modo tale da ultimare il ciclo di studi iniziato in un precedente lavoro di tesi [25], nel quale è stato studiato l'effetto della precipitazione di piccole quantità di fasi secondarie sulla tenacità a frattura. Nel presente lavoro si è invece voluto analizzare l'effetto che la precipitazione di elevate quantità di fasi secondarie provoca sulla medesima proprietà.

Sono stati quindi effettuati dei trattamenti termici a temperature di 850, 900 e 950°C, secondo le modalità descritte nel Capitolo 2.

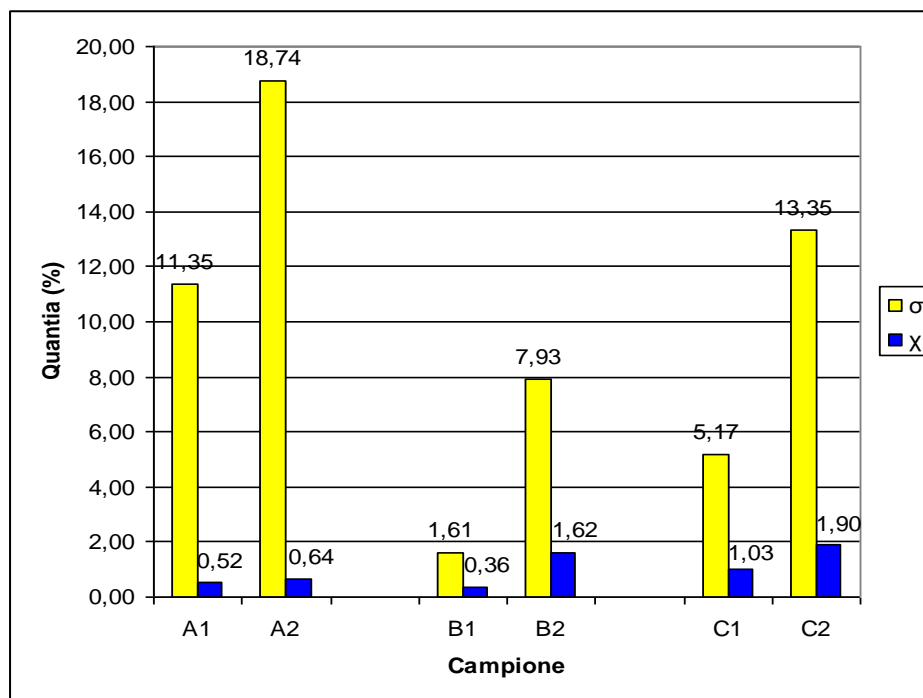


Figura 4.1 – Percentuale di fasi secondarie rilevata a seguito dei trattamenti termici.

Come visibile nella figura 4.1, nella maggior parte dei campioni trattati è precipitata una notevole quantità di fasi secondarie: in particolare questo lo si è riscontrato nelle serie di campioni denominate A2 e C2, a causa del maggior tempo di permanenza ad elevata temperatura. Dalle micrografie dei casi sopra citati si nota come quasi tutta la ferrite si sia trasformata in fase σ o χ ed inoltre si è riscontrata la presenza di austenite secondaria. In tutti i casi esaminati la microstruttura del materiale risulta essere seriamente danneggiata.

4.3 EFFETTO DELLE FASI SECONDARIE SULLA RESILIENZA DEL MATERIALE

La prova di resilienza è stata eseguita mediante l'utilizzo di un pendolo *Charpy* in grado di eseguire prove di resilienza strumentate. La prova è stata eseguita a temperatura ambiente su provini preparati secondo quanto previsto dalla normativa come riportato nel paragrafo 2.7.2. Per l'esecuzione della prova il pendolo è stato posizionato in modo tale da possedere un'energia iniziale disponibile di circa 150 J alla quale corrisponde una velocità di impatto di 3,9 m/s.

Le temperature di 850, 900 e 950°C e i tempi di permanenza, come precedentemente accennato, sono stati scelti in modo tale da ultimare l'analisi iniziata in un precedente lavoro.

I risultati ottenuti dalle prove di resilienza, riportati in tabella 4.2, sono stati associati ai risultati ottenuti dall'analisi d'immagine. Dall'analisi di questi dati possiamo vedere come il materiale così trattato risulti seriamente danneggiato, presentando valori di tenacità a frattura ben lontani da quelli normalmente accettati per gli acciai inossidabili *Duplex*, i quali dovrebbero garantire un valore minimo di tenacità tra i 40 e i 50 J in presenza di un quantitativo di fase intermetallica inferiore a 1% (valore avvicinato solamente nel caso del trattamento B1).

Tabella 4.2 – Risultati della prova di resilienza.

Temperatura di trattamento [°C]	Denominazione serie provini	Tempo di trattamento [min]	Percentuale di fase secondaria [%]	Energia media di rottura [J]
950	A1	15	11.87	11
	A2	25	19.38	4
900	B1	10	2.47	52
	B2	15	9.55	11
850	C1	15	6.20	27
	C2	25	15.25	4

Grazie ai dati riportati in tabella 4.2 e a quelli ottenuti nel precedente lavoro (riportati in tabella 4.3) è possibile costruire il grafico riportato in figura 4.4 nel quale viene evidenziato l'andamento della tenacità a frattura in funzione della percentuale di fase secondaria precipitata nel campione

Tabella 4.3 – Risultati ottenuti nel precedente lavoro [24].

Temperatura di trattamento [°C]	Denominazione del campione	Tempo di permanenza [min]	Energia assorbita [J]	Percentuale di fase secondaria [%]
850	R1	8	281	non presente
	R2	10	138	0.49
900	R3	8	55	2.28
950	R4	5	237	non presente
	R5	8	124	0.78
	R6	8	99	1.18

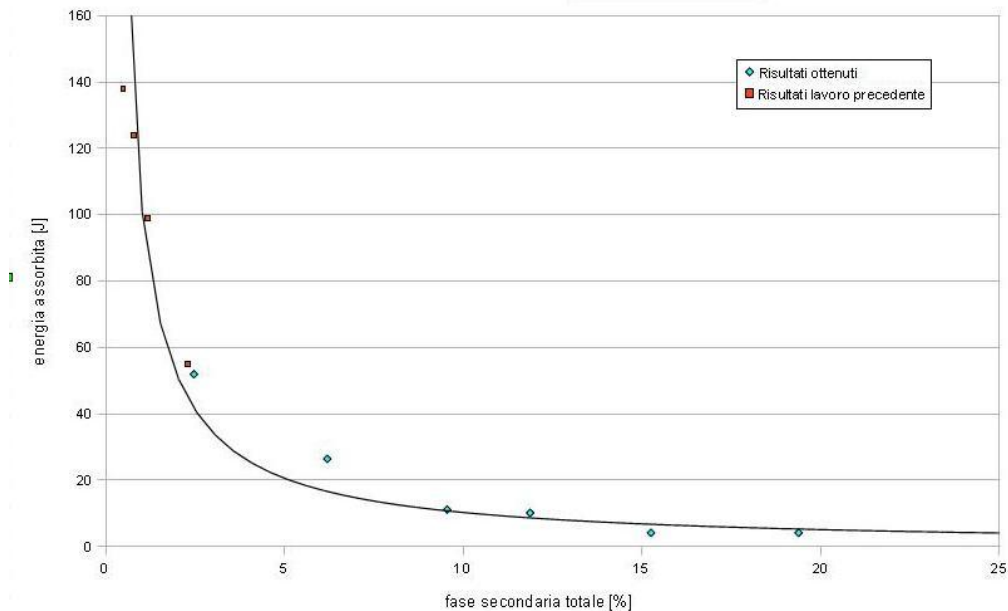


Figura 4.4 – Andamento della tenacità a frattura in funzione della frazione volumetrica di fasi secondarie.

Come si può notare dal grafico riportato in figura 4.4 il materiale ha reagito all'aumento della percentuale di fase secondaria precipitata nel modo atteso, in particolare per frazioni volumetriche di fasi secondarie precipitate superiori al 2% la tenacità a frattura del materiale cala a valori che non consentono più l'utilizzo del materiale.

Dall'analisi dei risultati della prova di resilienza possiamo notare che il comportamento del materiale analizzato può essere suddiviso in due gruppi: il primo, a cui appartengono i campioni dalle serie B1 e C1, nel quale il materiale presenta una, se pur molto limitata, componente di deformazione plastica e le cui curve di frattura sono visibili nelle figure

3.39, 3.43 e 3.67. Per i provini appartenenti a questo gruppo la frattura sopraggiunge dopo il raggiungimento del carico di snervamento posto a circa 20 kN e, dopo un minimo incrudimento, la frattura si propaga in modo fragile.

L'altro gruppo, al quale appartengono i campioni appartenenti alle serie A1, A2, B2 e C2, presenta una frattura di tipo completamente fragile: in questi campioni, come visibile nei grafici riportati nelle figure 3.17, 3.21, 3.47 e 3.71 la frattura sopraggiunge subito dopo il raggiungimento del carico di snervamento, posto a circa a 12 kN, e con la rapida propagazione della cricca.

Possiamo osservare che l'aumento della percentuale di fase secondaria presente nei campioni ha provocato una variazione del carico a cui avviene lo snervamento dei campioni, in particolare al di sopra del 6% di fasi secondarie si ha il passaggio da un carico di snervamento di circa 20kN, valore riscontrato anche nel precedente lavoro, ad un valore di circa 12 kN. Possiamo quindi affermare che la presenza di elevate quantità di precipitati influenza in modo negativo le proprietà meccaniche, il comportamento a deformazione e comportamento a frattura dei vari campioni analizzati.

Dall'analisi del profilo della frattura e dall'osservazione della microstruttura alla radice dell'intaglio, si è potuto osservare il comportamento del materiale nelle fasi di innesco e propagazione della frattura: per i campioni appartenenti alla serie B1 la frattura presenta un certo grado di deformazione plastica e lo stesso è stato riscontrato sui provini appartenenti alla serie C1, seppure in minore entità. Negli altri campioni, invece, la frattura è avvenuta in modo totalmente (o quasi) fragile: i provini, infatti, si sono rotti senza presentare un'evidente deformazione plastica ed anche la morfologia della superficie di frattura conferma quando appena detto.

Il campione appartenente alla serie B1, che si è rotto dopo aver assorbito un'energia di circa 50J presenta una morfologia a "coppette" tipica della frattura duttile, anche se nel complesso la frattura non può essere definita del tutto duttile in quanto l'analisi frattografica ha evidenziato anche la presenza di alcuni piani di semi-clivaggio, sintomo invece di una componente fragile. Lo stesso fenomeno è messo ancor più in evidenza dall'analisi frattografica eseguita sul campione C12 nel quale la struttura a "coppette" risulta essere ancor meno accentuata e diventano invece ben visibili i piani di clivaggio. Gli altri campioni presentano una frattura di tipo totalmente fragile, nella quale sono ben evidenti i piani di clivaggio.

4.4 CONCLUSIONI

Possiamo quindi riassumere nei seguenti punti l'effetto della precipitazione dei fasi secondarie a seguito dei trattamenti termici sul materiale analizzato, prendendo in considerazione sia i risultati ottenuti nel lavoro precedente sia quelli ottenuti nel presente lavoro:

- La prima fase a precipitare è la χ che si va a formare in corrispondenza dell'interfaccia α/γ e in corrispondenza dei punti tripli la fase σ precipita successivamente e gradualmente va a sostituire la fase χ .
- L'effetto delle fasi secondarie sulla tenacità a frattura comincia ad essere evidente a partire da un contenuto di circa lo 0.5% al quale corrisponde un'energia assorbita di 140J.
- Tra lo 0.8 e il 2% circa di fasi precipitate la frattura si presenta di tipo misto la tenacità a frattura crolla rapidamente passando da 125J misurati sul limite superiore a circa 50J di quello inferiore.
- Per quantità superiori al 2% la frattura avviene in modo prevalentemente fragile: il calo della tenacità a frattura comincia a rallentare ma il materiale risulta essere ormai compromesso e non più utilizzabile. Sui campioni si è inoltre riscontrata una più o meno evidente presenza di microvuoti in prossimità dell'apice dell'intaglio e della superficie di frattura.
- Dall'analisi dei risultati e dalla comparazione con quelli precedentemente ottenuti, risulta chiaro come la precipitazione di fasi secondarie, in particolare le fasi σ e χ , risulti essere estremamente deleteria nei confronti delle proprietà meccaniche del materiale analizzato e determinante sulla tipologia di frattura osservata. 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.
- L'esposizione del materiale alle temperature e per i tempi considerati provoca un grave danno alla struttura del materiale rendendolo del tutto inutilizzabile. Lo stesso non si può dire per alcuni dei trattamenti effettuati per tempi inferiori, a seguito dei quali il materiale presenta ancora, seppur limitate, accettabili proprietà resistenziali.

- 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 completano in modo più che accettabile la precedente analisi e, come visibile dal grafico riportato in figura 4.4, evidenziano come l'andamento della tenacità a frattura sia fortemente influenzato anche da piccoli quantitativi di precipitati.

Bibliografia

- [1] G.di Caprio, *Gli acciai inossidabili* Terza edizione, Hoepli.
- [2] J.Charles, *Duplex Stainless Steel '91*, Les Editions de Physique, Beune,1991, pp.3.
- [3] J.O.Nilsson, *Super Duplex Stainless Steel*, Materials Science and Tecnology, 8, pp.685-699, august 1992.
- [4] J.Charles, *Super Duplex Stainless Steel: structure and proprieties*, Duplex Stainless Steel volume 1, October 1991, pp3-48.
- [5] L.Fassina, Analisi LCC e applicazioni provano che: I Duplex sono competitivi negli impieghi strutturali, anche in ambienti non aggressivi. *Giornata di studio AIM: acciai inossidabili Duplex*, Milano 19 marzo 2003.
- [6] E.Ramous, *Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*, La metallurgia Italiana, 4/2004, pp.37-40.
- [7] G.Melotti, R.Bertelli, M.Zanescio, I.Calliari, E.Ramous, *Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex*, La metallurgia Italiana, 4/2005, pp.39-42.
- [8] T.H.Chen, J.R.Yang, *Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel*, Material Science and Engineering, A311:28-41, Elsevier Science B. V., 2001.
- [9] G.M.Paolucci, *Lezioni di metallurgia* ,Vol.2, Ed. Libreria Progetto,2001, pp. 241-242.
- [10] L.Karlsson. Duplex stainless steel weld metals; effect of secondary phases. *Duplex stainless steel 97- 5th World Conference*, 43-57, 1997.
- [11] Henrik Sieurin, Rolf Sandström, *Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205*, Materials Science and Engineering A 444 (2007) 271–276.
- [12] L.Karlsson, L.Bengtsson, U.Rolander, S.Pak, *The kinetics of intermetallic phase formation in Duplex stainless weld metals and their influence on mecheanical properties*. Conference Proc. Application stainless steel 92, the institute of Metals, Stockholm, Sweden. 335-344. 1992.

- [13] A.Redjaimia, G.Metauer, M.Gantois, *Decomposition of delta ferrite in a Fe - 22Cr - 5Ni - 3Mo - 0.03C duplex stainless steel ; a morphological and structural study*. Duplex Stainless Steel Vol.1, October 1991, pp.119-126.
- [14] B.Josefsson, J.O.Nilsson, A.Wilson, *Phase transformation in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment*. Duplex stainless steel Vol.1, October 1991, pp.67-78.
- [15] J.C.Limmold and D.J.Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, 2005.
- [16] S.S.M.Tavares, R.F.deNoronha, M.RdaSilva, J.M.Neto, S.Pairis, *475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803*, September 2001.
- [17] S. Dengo. Tesi di Laurea: *Precipitazione di fasi secondarie durante raffreddamenti controllati nell'acciaio duplex SAF 2205*. Università degli studi di Padova, A.A. 2002/2003.
- [18] C.J.Parks, H.S.kwon, *Corrosion Science*, 44, 2002, pp.2817.
- [19] A.Secciani, G.Villani, *Produzione Metallmeccanica*, vol. 2, Ed. Cappelli, 1995.
- [20] G.M.Paolucci, *Lezioni di Metallurgia*, vol. 3, Ed. Libreria Progetto, 2002.
- [21] George E.Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company pp. 241-272.
- [22] ASM Metals HandBook Volume 12 – *Fractography*.
- [23] M.Guttman, *Duplex Stainless Steel '91*, Les Editions de Physique, Beune, France, 1991, p. 79.
- [24] C.J.Parks, H.S.Kwon, *Corrosion Science*, 44, 2002, p. 2817.
- [25] M. Breda. Tesi di Laurea: *Effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla tenacità ad impatto in un acciaio inossidabile duplex ZERON®100*, Università degli studi di Padova, A.A. 2009/2010.

Ringraziamenti

Ringrazio sinceramente i miei genitori, mio fratello, i nonni e tutto il resto della mia famiglia per avermi aiutato e sostenuto in questi anni consentendomi di raggiungere questo traguardo.

Ringrazio Jimmy, Dario, Mauro, Cristian, Milio e tutti gli coloro con i quali ho vissuto questa esperienza e senza dei quali sarebbe stato tutto più difficile.

Ringrazio ovviamente anche la prof.ssa Calliari e il prof. Ramous per l'opportunità accordatami.

Grazie a Rodrigo, Argelia, e Marco per il tempo dedicatomi.

Grazie anche a tutto lo staff dei laboratori che si è sempre dimostrato disponibile nei miei confronti.

Un ringraziamento va anche a Marco Pizzo e Michele Badan del *C.T.R* per la loro disponibilità.

Mattia Marcenta