



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÁ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali

Dipartimento dei Processi Chimici per l'ingegneria

Tesi di Laurea

STUDIO DELLE TRASFORMAZIONI DI FASE E DELLA
RESISTENZA A CORROSIONE DELL'ACCIAIO DUPLEX SAF 22005
DEFORMATO A FREDDO

Relatore: Dott.ssa Irene Calliari

Correlatore: Ing. Michela Zanellato

Laureando: Daniele Boaretto

Anno Accademico 2010/2011

INDICE:

Capitolo 1. Introduzione	3
1.1 Introduzione e cenni storici	3
1.2 Classificazione degli acciai inossidabili Duplex	4
1.3 Metallurgia	6
1.4 Trattamenti termici e fasi secondarie	10
1.4.1 Fase σ	12
1.4.2 Trasformazione Martensitica	13
1.5 Resistenza a corrosione	15
1.6 Proprietà meccaniche e settori di applicazione	17
Capitolo 2. Procedura Sperimentale	20
2.1 Materiale analizzato	20
2.2 Trattamenti	20
2.3 Preparazione dei campioni	20
2.4 Attacco chimico e osservazione al microscopio ottico	21
2.4.1 Analisi di immagine	23
2.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	23
2.6 Prove di corrosione	25

Capitolo 3. Analisi dei risultati	26
3.1 Microscopio ottico e analisi di immagine	26
3.1.1 Attacco chimico con acido ossalico	34
3.1.2 Composizione chimica	38
3.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	41
3.3 Prove di Corrosione	44
3.4 Conclusioni	46
Bibliografia	47

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Introduzione e cenni storici

Gli acciai inox o acciai inossidabili sono leghe che uniscono alle proprietà meccaniche tipiche degli acciai una buona resistenza alla corrosione. Questo tipo di acciai infatti è in grado di passivarsi grazie al contenuto di cromo, cioè di ricoprirsi di un film protettivo caratterizzato da uno spessore dell'ordine di grandezza di 1-10 nm, che protegge il metallo sottostante dagli attacchi corrosivi. Il valore minimo di cromo affinché si possa parlare di acciaio inossidabile è pari all'11-12%. Gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in quattro famiglie in base alla loro costituzione strutturale:

- acciai martensitici;
- acciai ferritici;
- acciai austenitici;
- acciai duplex;

L'origine degli acciai inossidabili bifasici risale all'inizio degli anni '30. Si riferiscono a quegli anni infatti le prime esperienze relative alla fabbricazione di acciai a matrice austeno-ferritica. Tra il 1930 ed il 1940 si hanno le prime applicazioni a livello industriale di componenti realizzati in acciaio inossidabile bifasico, sia sotto forma di getti sia come forgiati: si riconosce a questa tipologia di acciai, se confrontata con i tradizionali acciai inossidabili austenitici, un sensibile aumento della resistenza meccanica ed un miglioramento della resistenza ad usura. Soltanto negli anni '50-'60 ne inizia la commercializzazione sotto forma di semilavorati. Verso la fine degli anni '70 viene messa a punto la composizione chimica di un acciaio inossidabile bifasico al 22% di cromo e 5% di nichel con aggiunte di azoto: l'acciaio è ben saldabile, ha elevata resistenza meccanica e mostra insensibilità nei confronti della corrosione intergranulare permettendo così una notevole versatilità nelle applicazioni. L'acciaio inox Duplex conosciuto con la sigla 2205 è ormai diventato il “cavallo di battaglia” degli acciai inossidabili bifasici .

Dal 1980 in poi nascono ed hanno rapida diffusione gli acciai inossidabili bifasici alto legati, detti anche superduplex, per impieghi in ambienti particolarmente aggressivi: la tipica composizione chimica mostra un tenore di cromo del 25%, un tenore di nickel del 7% ed un tenore di molibdeno del 3%.

Un ulteriore sviluppo, relativo però ad anni più recenti, riguarda la messa a punto di specifiche composizioni chimiche di acciai inossidabili superduplex con aggiunte di rame e tungsteno.

Un'altra tendenza ha portato in questi stessi anni a mettere a punto una categoria di acciai inossidabili bifasici bassolegati, il cui capostipite è il 2304, con l'intento di competere da un punto di vista economico con i tradizionali acciai inossidabili austenitici AISI 304 e 316 in settori ove è fondamentale la resistenza meccanica e la resistenza alla corrosione sotto tensione. Non sembra tuttavia che questa scelta, ancorché tecnicamente assai valida, abbia avuto ampia diffusione tra gli utilizzatori.[1]

1.2 Classificazione degli acciai inossidabili Duplex

Gli acciai inossidabili duplex vengono classificati a seconda della composizione chimica in:

- Duplex a basso costo SAF 2304, quasi privi di Mo con composizione:
23% Cr, 4% Ni, 0.2% Mo, 0.10% N – PREN=25
- Duplex SAF 2205 di composizione:
22% Cr, 5.3% Ni, 3% Mo, 0.16% N – PREN=35
- Duplex UR 47 N, UR 52N, N.A.R. DP-3, presentano una composizione comune nel contenuto di Cr (25%) e variabile nel contenuto di Mo e N; alcuni di essi presentano anche Cu e W. PREN=35–39
- Super Duplex DP3W caratterizzati da una composizione:
25%Cr, 7% Ni, 3% Mo, 0.27% N, 2% W – PREN>40
- Duplex privi di Nickel e con alto contenuto di Azoto con composizioni ;
20-22% Cr, 10% Mn, 0.035-0.45% N – PREN=29-40 [2]

Ogni classe di acciaio è caratterizzata dal PREN “Pitting Resistance Equivalent Number”, che costituisce un indice indicativo della resistenza al pitting, ossia alla corrosione puntiforme.

Definito da:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 16\% \text{N}$$

Il PREN è solo un indice macroscopico, non è perciò in grado di valutare eventuali disomogeneità microstrutturali.

Nel caso il PREN presenti valori maggiori di 40 l'acciaio è un Super Duplex.

Tutt'altro che trascurabile, ai fini di un'ulteriore diffusione di questa classe di acciai, è da considerare, infine, il loro costo. In seguito al progressivo aumento del volume e delle tipologie di semilavorati prodotti con questo nuovo materiale, è prevedibile una sempre maggior concorrenza tra acciai inossidabili austenitici e bifasici, anche grazie al minore contenuto di nichel presente nella composizione chimica di questi ultimi. La tabella di seguito classifica vari tipi di acciai secondo il loro indice di costo [3]:

Materiale	Indice di costo
AISI 304	100
AISI 316	133
2304	114
2205	141
2507	180

1.3 Metallurgia

Gli acciai inossidabili bifasici (detti anche duplex) devono il loro nome alla particolare microstruttura formata da austenite e ferrite. Le caratteristiche di questi materiali, dipendono direttamente dalla struttura, quindi dalla composizione chimica e dal corretto rapporto tra le due fasi attraverso opportuni trattamenti termici. I grani di ferrite (di colore scuro) e quelli di austenite (più chiari) si presentano abitualmente allungati nella direzione di massima deformazione a causa dei processi di lavorazione plastica a caldo, siano essi di forgiatura che di laminazione, a cui l'acciaio è soggetto. Tale "fibrosità" microstrutturale provoca una certa anisotropia delle caratteristiche resistenziali dei semilavorati.[4]

La tipica microstruttura (Fig.1) è dovuta alla presenza nella composizione chimica di questi acciai di quantità diverse di elementi ferritizzanti (in particolare Cr e Mo) ed austenitizzanti (soprattutto Ni, C e N). Il diagramma di stato pseudo binario [5] di questi acciai (Fig.2) evidenzia infatti che, dopo una solidificazione primaria in fase completamente ferritica, la microstruttura si trasforma parzialmente in fase austenitica durante il successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

Fig 1

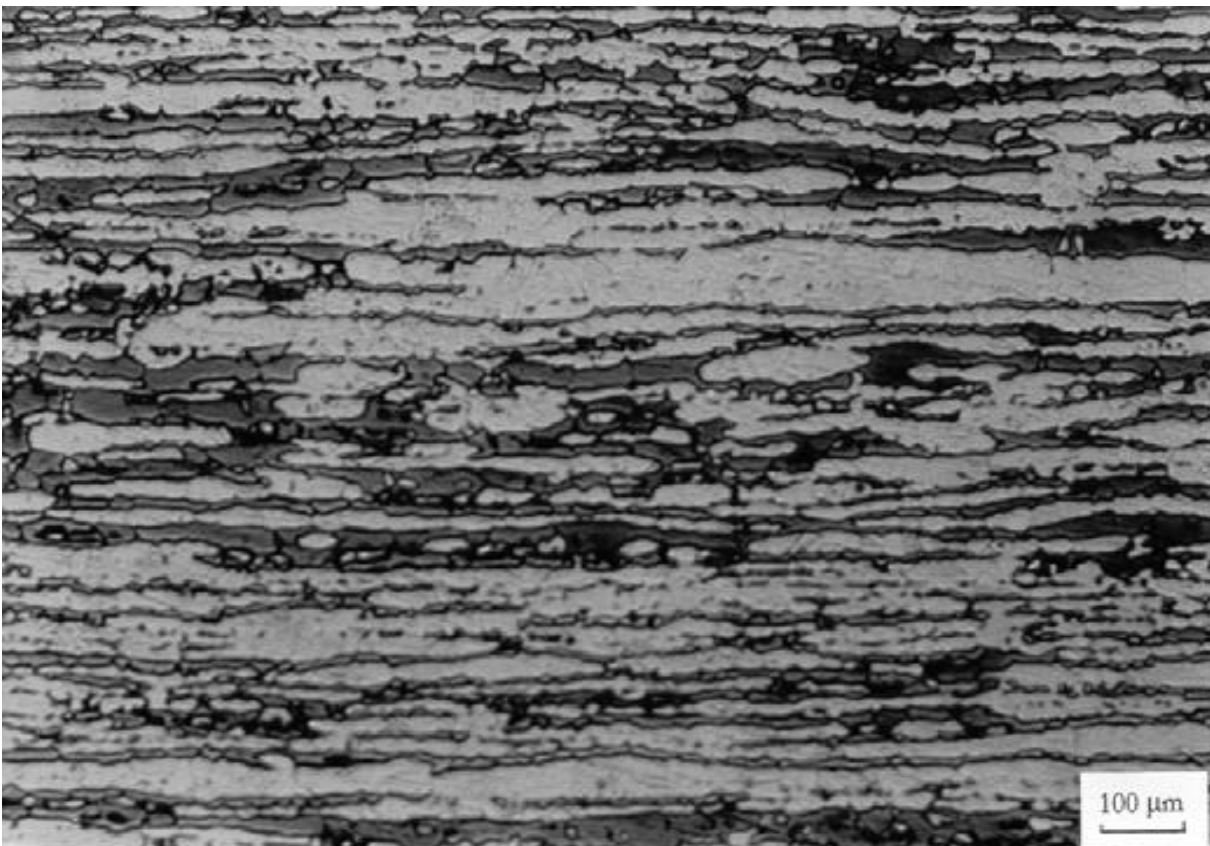
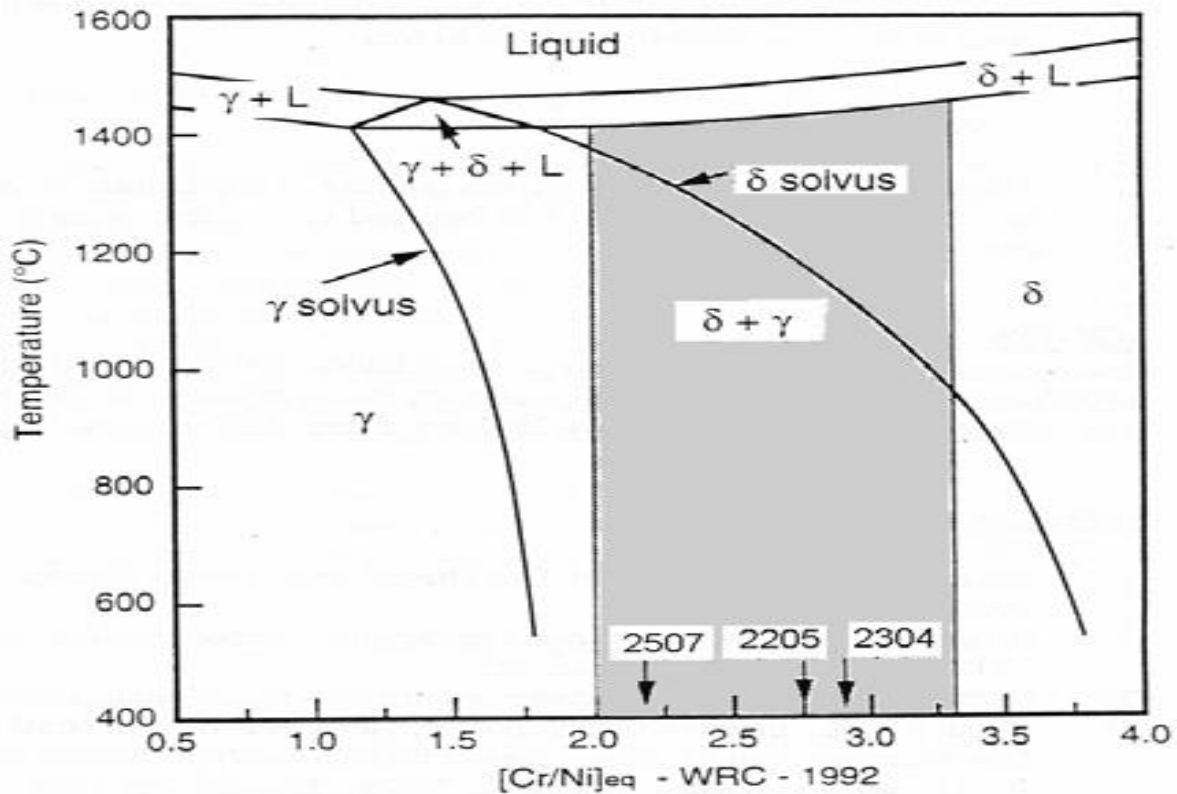
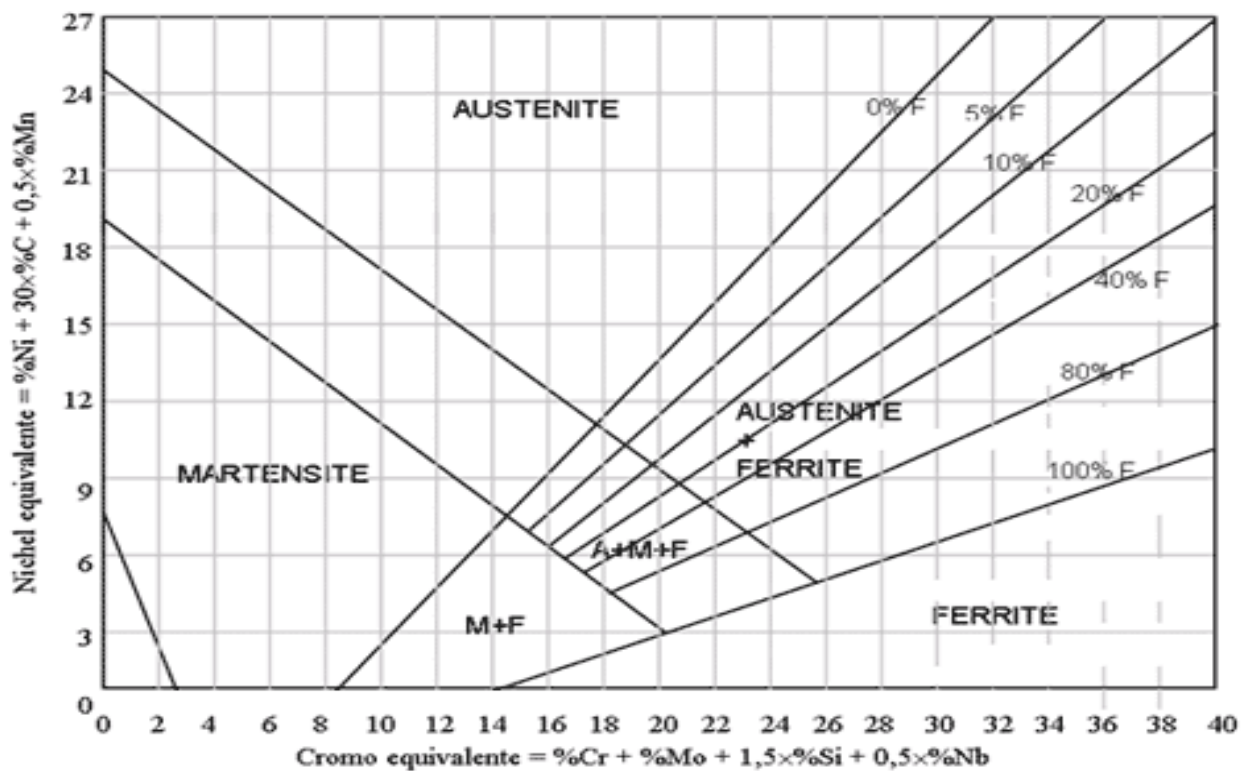


Fig. 2



Nel caso di raffreddamento rapido da 1050 °C si fa riferimento al diagramma di Schaeffler che riassume le microstrutture ottenute: [6]



Sia il grafico Pseudo-binario che quest'ultimo esprimono i dati secondo:

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

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

Che esplicitano numericamente gli effetti che gli elementi in lega operano sull'evoluzione microstrutturale degli acciai DSS.

Dall'esame del diagramma pseudo- binario di Fig. 2, in cui sono indicati alcuni dei più diffusi DSS, si osserva come tali acciai solidifichino completamente in campo ferritico (ferrite δ , struttura cubica a corpo centrato). Nel corso del raffreddamento successivo alla solidificazione, al di sotto della temperatura di δ -solvus (compresa tra 1200 e 1300°C e variabile con la composizione dell'acciaio), avviene la reazione in fase solida ferrite $\delta \rightarrow$ austenite γ , con conseguente ottenimento della struttura bifasica austeno- ferritica (Fig. 1).

La struttura mista Ferrite/Austenite è stabile solo in un determinato range di temperatura e anche il rapporto tra le due fasi dipende dalla temperatura.

A temperature più basse compare anche la fase σ che è stabile, di equilibrio, e nella sua formazione sostituisce gradatamente la Ferrite.

Ovviamente la struttura di equilibrio può essere ottenuta solo con opportuni trattamenti termici.

Ferrite e Austenite hanno composizioni diverse poiché gli elementi presenti in lega tendono a suddividersi tra le due fasi e a stabilizzarle. Tali elementi si dicono alfageni

se ampliano il campo di stabilità della Ferrite α e δ mentre sono detti gammageni se ampliano il campo di stabilità dell'austenite.

Nel dettaglio:

Alfageni:

Cromo: è un alfageno chiuso, quindi stabilizza la ferrite α . Per tenori di cromo intorno al 13% si ha presenza solo della ferrite δ . A tenori maggiori (48%) il cromo tende a formare la fase σ (FeCr). Poiché tale composto indurisce e infragilisce l'acciaio si riduce il contenuto di Cr al 25-30%. Inoltre tale elemento permette la passivazione attraverso la formazione di un sottile film protettivo (dell'ordine di grandezza di 1-10 nm) che protegge l'acciaio. Il suo contenuto caratterizza la lega poiché si può parlare di acciaio inox solo se il Cr è presente in quantità maggiore del 12%. Infatti a tenori minori la passivazione non sarebbe uniforme. [7]

Molibdeno: è un alfageno chiuso e stabilizza la fase σ . Aumenta le caratteristiche meccaniche ma ha la tendenza alla segregazione a bordo grano perciò se ne limita il contenuto all'1%. [8]

Silicio: la sua azione è più forte del cromo, perciò per tenori minori al 2% aumenta la resistenza sotto tensione ma a tenori maggiori causa la precipitazione di fasi intermetalliche che riducono la solubilità dell'azoto.[8]

Gammageni:

Azoto: porta ad un aumento della resistenza a corrosione e delle proprietà meccaniche.

Nichel: Ni agisce da elemento gammageno, in quanto favorisce la formazione di fase γ con reticolo cubico a facce centrate, tipico di γ -Fe e dell'austenite (soluzione solida di C in γ -Fe, limite di solubilità 4% di C).

Manganese: aumenta la solubilità dell'azoto ma tende a ridurre la resistenza a corrosione.

Questi elementi, a seconda che siano alfageni o gammageni, si ripartiscono tra ferrite e austenite secondo i coefficienti di ripartizione.[9]

Si deve mettere in evidenza che i coefficienti di ripartizione sono strettamente dipendenti dalla velocità di raffreddamento. La ripartizione degli elementi tra austenite e ferrite è un fenomeno di tipo diffusivo. Un raffreddamento lento consente di ripartire efficacemente gli elementi tra le due fasi, sulla base delle loro caratteristiche termodinamiche. Un raffreddamento rapido, inibendo la diffusione, tende a rendere omogenea la composizione di austenite e ferrite, dando così luogo a coefficienti di ripartizione molto prossimi all'unità.

Per il Duplex 2205 i coefficienti di ripartizione sono:

SAF	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	Mn	P
2205	1.10	0.61	1.66	1.16	0.67	0.86	2.31

Gli effetti dei vari elementi in lega sull'evoluzione microstrutturale degli acciai DSS vengono numericamente espressi dal parametro C_{req}/N_{ieq} , con:

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

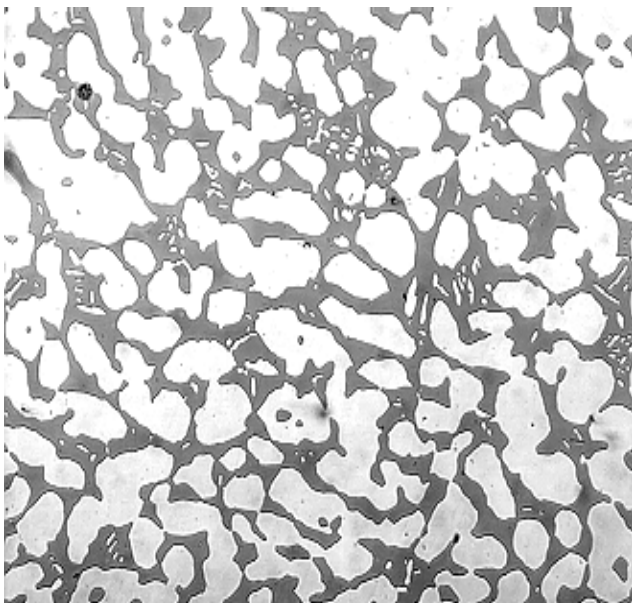
$$C_{req} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \cdot \%Si + 0.7 \cdot \%Nb$$

1.4 Trattamenti termici e fasi secondarie

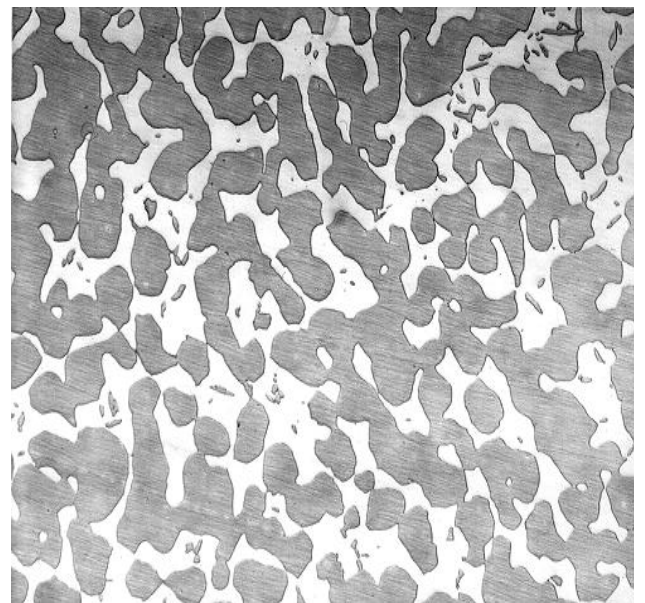
I trattamenti termici sono necessari per ottenere la caratteristica struttura di tale tipo di acciai:

- solubilizzazione, a 1050°C - 1150°C per un tempo sufficiente a omogeneizzare la composizione e mandare in soluzione fasi eventualmente precipitate durante le fasi precedenti di produzione e lavorazione;
- raffreddamento rapido a temperatura ambiente (tempra in acqua), volto a ‘congelare’ la struttura duplex prodotta nella fase precedente del trattamento.[10]

Particolare attenzione deve essere posta nell’esecuzione di questo trattamento termico: piccole variazioni della temperatura di trattamento possono infatti indurre modificazioni della quantità delle strutture presenti con sensibili variazioni sulle caratteristiche finali dell’acciaio. Un esempio di tale effetto è riportato in figura :



a)



b)

Figura : Influenza della temperatura di trattamento termico sulla percentuale dei costituenti:
a) solubilizzazione a 1050°C , 39% di ferrite (x200) b) solubilizzazione a 1200°C , 67% di ferrite (x200).

Un limite alle possibilità di impiego degli acciai inossidabili bifasici è dato dall'esistenza di due intervalli di temperature che devono essere considerati critici: [11][12]

- Il primo intervallo critico è collocato nell'intorno degli 800°C (da 600°C a 950°C all'incirca):

due sono i fenomeni predominanti: da un lato la precipitazione di carburi e/o nitruri (tipo $Cr_{23}C_6$, M_7C_3 o Cr_2N) che avviene in corrispondenza dell'interfaccia dei grani cristallini α/γ o α/α' e, dall'altro, la formazione della fase σ ricca in cromo e con struttura tetragonale, prevalentemente all'interno dei grani cristallini ferritici.

Anche altre fasi intermetalliche ricche in cromo sono comunque osservabili: la fase χ , a struttura cubica a corpo centrato, che generalmente anticipa la formazione della fase σ , e le fasi R e di Laves (entrambe a struttura esagonale) che si formano per lunghi periodi di esposizione in temperatura (più di 100 ore).

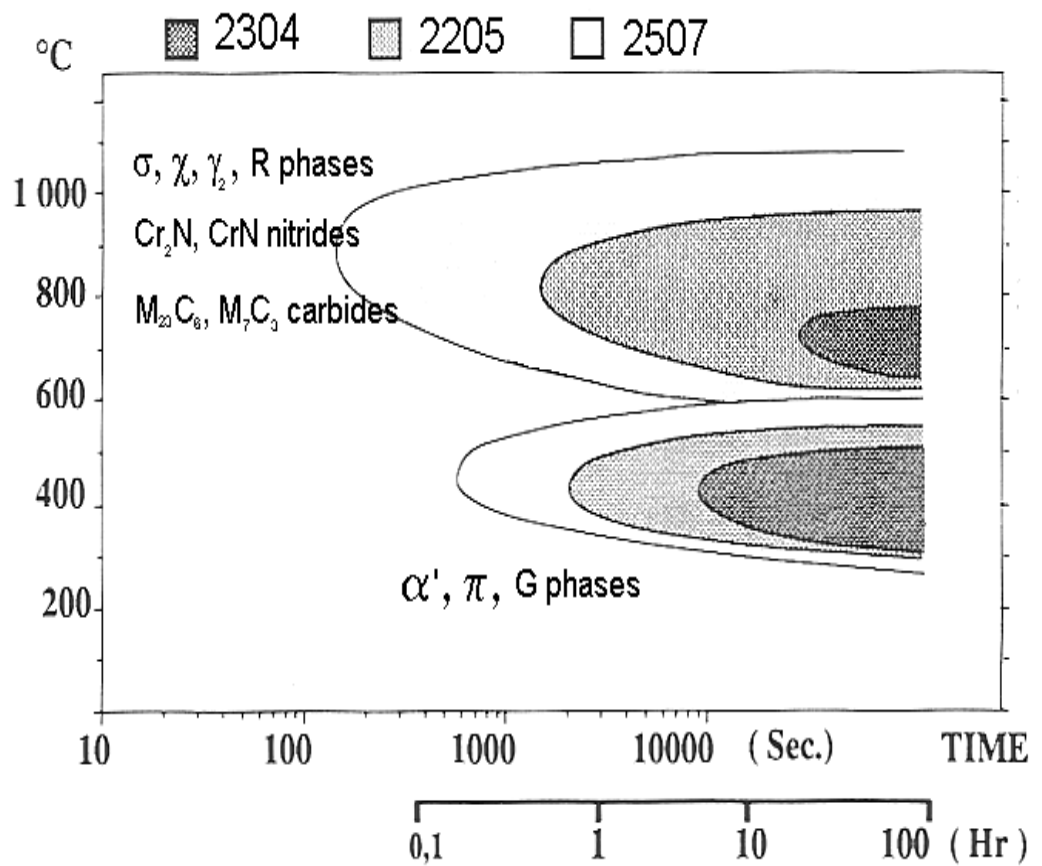
Da notare che i Carburi diminuiscono la resistenza a corrosione e la tenacità. Gli effetti negativi dei carburi sono notevolmente minori negli acciai duplex, rispetto agli altri acciai inox, poiché il basso contenuto di C (0,03%) ,la formazione di altre fasi intermetalliche che coinvolgono Cr e Mo (principali formatori di carburi) e la presenza dell'azoto limitano la precipitazione di tali fasi dannose. In definitiva gli acciai duplex, per questi motivi, sono maggiormente resistenti alla corrosione localizzata.

Un ulteriore problema legato a questo intervallo di temperatura è la possibile formazione di fase γ_2 . L'austenite γ_2 può formarsi per effetto di un rapido raffreddamento da elevate temperature (1100°-1200°C) seguito da una breve permanenza tra i 700°-900°C: la sua presenza è da considerarsi negativa in quanto favorisce l'eventuale precipitazione di nitruri/carburi di cromo o fasi intermetalliche.

- Il secondo intervallo critico è situato nell'intorno dei 475°C:
nel quale si manifesta, per tempi di permanenza opportuni, la decomposizione spinoidale della ferrite. Il fenomeno consiste in una trasformazione omogenea della fase α che porta alla formazione di una fase α' ricca in cromo (con struttura cubica a corpo centrato) dando origine ad ampie fluttuazioni della concentrazione di cromo e ferro nella ferrite; la trasformazione non può essere individuata mediante microscopia ottica anche se si manifesta sempre un sensibile aumento della durezza della ferrite. In concomitanza con la decomposizione spinoidale della ferrite, si osserva la presenza di fase G, sotto forma di particelle ricche di Ni-Si-Mo, e di fase π .

Fig.2

In figura è riportato il diagramma delle trasformazioni tempo temperatura (curve TTT) per le tre tipologie di acciai inossidabili più utilizzati (2205, 2507 e 2304): tale diagramma permette di avere una visione globale dei fenomeni descritti.



1.4.1 Fase σ

La fase σ è certamente la più importante tra le fasi intermetalliche.

La fase σ influenza negativamente la duttilità, sia a caldo che a temperatura ambiente. La precipitazione di fase σ si verifica spesso a bordo grano ferrite/austenite, all'interno della ferrite. Si forma in tutti gli acciai duplex in quanto non è un'anomalia strutturale, né il risultato di di errori. E' una fase di equilibrio che si forma per decomposizione della ferrite. La stabilità e la velocità di formazione di tal fase aumenta con l'aumentare del contenuto di Cromo e Molibdeno.

La formazione della fase σ può essere schematizzata : ferrite \rightarrow sigma + austenite γ . La trasformazione della ferrite avviene attraverso tale meccanismo perché l'accrescimento della fase σ provoca un impoverimento di Cromo e Molibdeno, e un arricchimento in Nichel della ferrite circostante che diventa quindi instabile e si trasforma in austenite.[13] La formazione di quest'ultima induce un arricchimento in Cromo e Molibdeno della ferrite adiacente, che quindi diventa sito più adatto alla trasformazione in σ . Tale meccanismo si ripete dando origine alla formazione di zone alternate di austenite e σ e di concentrazione preferenziale di σ al bordo ferrite-austenite. La precipitazione di fase σ può essere significativamente influenzata agendo sui parametri di trattamento termico. Temperature elevate di solubilizzazione tendono a far aumentare

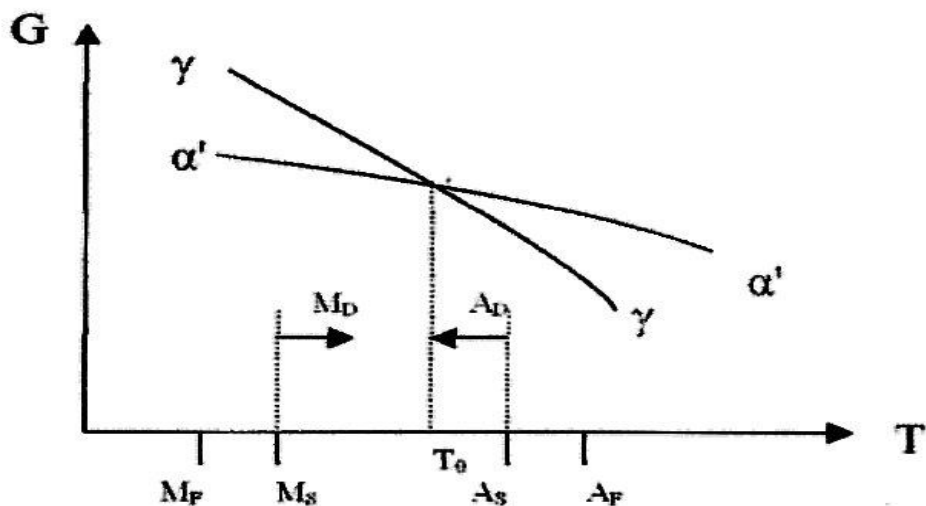
la frazione volumetrica di ferrite, che, di conseguenza, risulterà più diluita negli elementi ferritizzanti (e σ -promotori) facendo così rallentare la formazione di fase σ .

1.4.2 Trasformazione Martensitica

La martensite può essere classificata in base ai processi che la inducono. Infatti si possono ottenere due tipi di martensite a seconda che si sia effettuato un raffreddamento o una deformazione a freddo. Si ottengono così, rispettivamente, una martensite paramagnetica con struttura reticolare esagonale compatta detta martensite- ϵ ed una martensite a corpo cubico centrato detta martensite- α' che presenta gli stessi parametri cristallografici della ferrite.

La trasformazione martensitica si realizza attraverso un moto cooperativo degli atomi che producono un riarrangiamento all'interno del materiale formando una nuova fase cristallina più stabile, conservando tuttavia invariata la composizione chimica. Infatti, lo spostamento massimo di ciascun atomo è inferiore alla distanza interatomica e quindi non si ha rottura dei legami chimici. Dato che non intervengono fenomeni di natura diffusiva, la trasformazione progredisce indipendentemente dal tempo.

Una trasformazione diffusiva inizia dopo aver raggiunto una temperatura T_0 di equilibrio. Se $DT = (T_0 - T)$ di sottoraffreddamento è piccolo allora la cinetica della trasformazione diffusiva è lenta; ma essa comunque avviene. Per una trasformazione martensitica invece serve un certo sottoraffreddamento ben definito dalla temperatura M_s (Martensite start), dato che non è diffusiva. Anche per la trasformazione inversa cioè da martensite ad austenite serve un minimo di sovrariscaldamento ben definito dalla temperatura A_s (Austenite start).



Si può osservare che:

La Martensite inizia a formarsi per raffreddamento della fase madre al di sotto di una T critica, indicata con M_s (martensite start),e termina ad una temperatura M_f (martensite finish). Si può pensare quindi che la temperatura M_s misuri il sottoraffreddamento minimo per avere martensite. La microstruttura della martensite è a placche appuntite, dove gli apici sono dovuti allo strain della matrice che resiste alla trasformazione.

La trasformazione martensitica può essere favorita da una sollecitazione applicata che porti ad una deformazione plastica (Stress induced transformation): infatti applicando una certa sollecitazione la trasformazione martensitica avviene ad una temperatura $M_D > M_s$. Si formano sempre, a partire dall'austenite, i due tipi di martensite sopracitati ma in momenti diversi, a seconda della deformazione provocata. Infatti la martensite- ϵ si forma all'inizio del processo e raggiunge il picco quando la deformazione è circa del 5% per poi diminuire considerevolmente quando si è raggiunge il 20%. Mentre la martensite- α' aumenta continuamente e alle deformazioni più elevate è l'unica fase martensitica presente. [14]

La microstruttura della martensite è a placche appuntite, dove gli apici sono dovuti allo strain della matrice che resiste alla trasformazione.

La martensite α' viene quantificata dalla diffrazione ai raggi X e con misure di magnetizzazione. Scopo di questa tesi è determinare come le diverse deformazioni, che provocano una diversa concentrazione di martensite, possano influire sulla resistenza alla corrosione dell'acciaio SAF 2205.

1.5 Resistenza a corrosione

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili austeno-ferritici è dovuta, alla formazione di uno strato passivo superficiale le cui proprietà protettive sono soprattutto determinate dalla composizione del metallo sottostante. La composizione di questo strato è tuttavia assai differente dalla composizione della lega per i diversi processi di arricchimento, per esempio in cromo, nickel, molibdeno, oppure di dissoluzione preferenziale, per esempio del ferro, che può avere luogo nel caso di contatto con i differenti mezzi aggressivi. Quindi la natura e le proprietà dello strato passivo possono variare anche notevolmente in funzione dell'ambiente. Nel caso degli acciai duplex è possibile avere un comportamento distinto di ciascuna delle fasi. Lo spessore dello strato passivo può essere anche notevolmente differente e si può ottenere una dissoluzione preferenziale di una delle fasi. Questo può spiegarsi nel fatto che le reazioni anodiche e catodiche si svolgono sulle due fasi simultaneamente, ma con cinetiche differenti. Ne consegue che una delle fasi avrà, rispetto all'altra, un comportamento anodico, in funzione delle condizioni elettrochimiche imposte dall'ambiente e delle differenti reazioni possibili sul metallo. Nell'analisi della resistenza alla corrosione di questi acciai, si deve tenere conto della composizione chimica di ciascuna delle fasi, che a sua volta dipenderà dalla composizione chimica globale, e secondo i coefficienti di ripartizione e dal trattamento termico, con le conseguenti modifiche microstrutturali, i cui effetti sono stati riportati nel paragrafo 1.4. [15]

Il Cromo è certamente l'elemento fondamentale per ottenere una elevata resistenza alla corrosione, ma risulta difficoltoso superare il 25%, soprattutto nel caso di presenza di Mo, in quanto la rapida formazione della fase σ implica una inaccettabile diminuzione della resistenza meccanica e alla corrosione.

Per quanto riguarda la microstruttura, si è visto che le trasformazioni microstrutturali riguardano i grani di ferrite, oppure i bordi grano α/α oppure α/γ . Le differenti fasi che possono precipitare sono ricche in Cr e Mo, elementi la cui importanza per la resistenza alla corrosione abbiamo visto essere elevata. Ne consegue che, qualora queste precipitazioni avvengano, la resistenza alla corrosione è localmente diminuita. In generale, si deve osservare che i Duplex possono essere utilizzati in quasi tutte le condizioni nelle quali vengono usualmente utilizzati gli acciai inossidabili austenitici al Cr-Ni-Mo, offrendo spesso una resistenza alla corrosione anche migliore soprattutto nel caso di corrosione localizzata come la corrosione puntiforme (Pitting) e la corrosione in fessura, a motivo dei tenori elevati di cromo, molibdeno ed azoto presenti nella composizione chimica.

A questo proposito si ricorda che un parametro correlato con questi due meccanismi di corrosione è il già citato PREN che, per la famiglia degli acciai inossidabili bifasici, è normalmente compreso tra 35 e 45 e, pertanto, nettamente superiore al minimo richiesto (pari a 30) per una buona resistenza alla vaiolatura in acqua di mare.

Di seguito vengono indicati alcuni ambienti ove gli acciai inossidabili bifasici sono stati utilizzati con successo: [16]

- acido solforico puro (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 316/316L;
- acido solforico (varie concentrazioni) contaminato da cloruri: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 316/316L;
- acido nitrico concentrato: tipo 2304 in sostituzione dell'AISI 304L, da evitare i tipi contenenti molibdeno;
- idrossido di sodio (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- ambienti caustici in generale (concentrazioni <30%) anche contaminati da cloruri: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido fosforico concentrato: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido fosforico concentrato contaminato da cloruri o fluoruri: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido acetico (varie concentrazioni): tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido acetico (concentrazione 50%) con acido formico: tipi 2205 o 2507 in sostituzione dell'AISI 304/316;
- acido formico (varie concentrazioni): 2507 in sostituzione dell'AISI 316 e del titanio

1.6 Proprietà meccaniche e settori di applicazione

La particolare microstruttura degli acciai inossidabili bifasici consente di ottenere elevati valori sia del carico unitario di snervamento sia del carico unitario di rottura. In tabella sono riportate alcune caratteristiche meccaniche indicative per le principali tipologie di acciai inossidabili bifasici .[17]

CARATTERISTICHE MECCANICHE			
ACCIAIO	$R_{p0,2}$ [MPa] min.	R_m [MPa]	A %
2304	400	600÷820	25
2205	450	680÷880	25
2507	550	800÷1000	25
AISI304*	210	515÷690	45
AISI 316*	220	515÷690	40

Alcuni autori hanno messo a punto le seguenti formule di calcolo per determinare la resistenza degli acciai inossidabili bifasici in funzione della loro composizione chimica e delle caratteristiche microstrutturali: [17]

$$R_{p0,2} = 120 + 210 \cdot (N + 0,02)^{1/2} + 2 \cdot Mn + 2 \cdot Cr + 14 \cdot Mo + 10 \cdot Cu + (6,15 - 0,054 \cdot \delta) \cdot \delta + [7 + 35 \cdot (N + 0,02)] \cdot d^{-1/2}$$

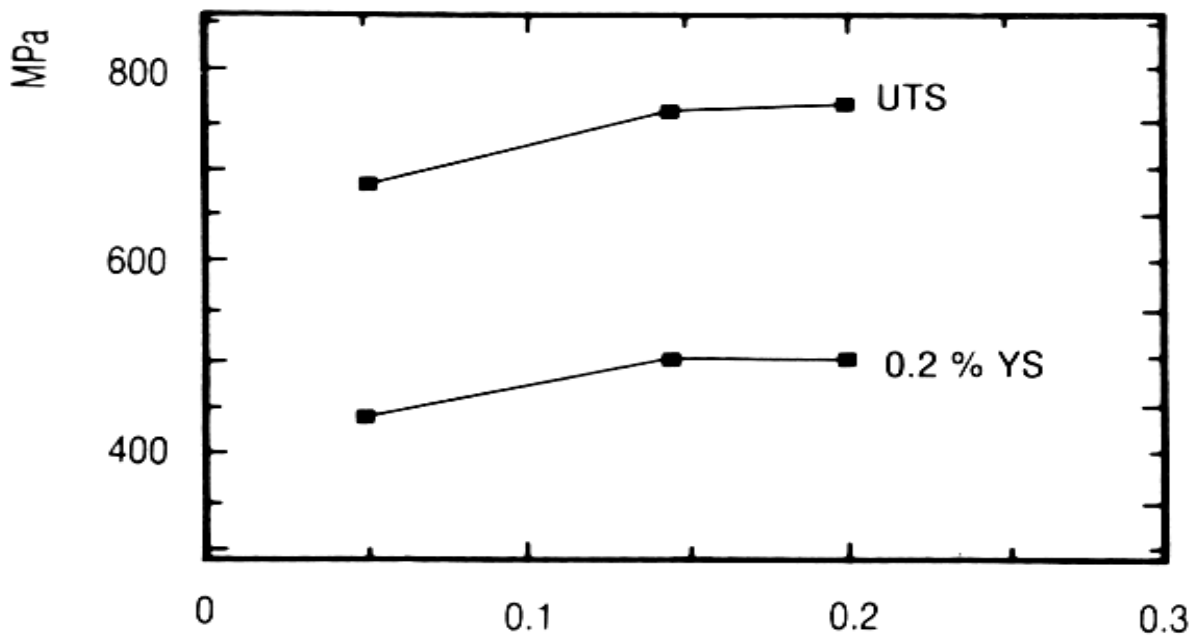
$$R_m = 470 + 600 \cdot (N + 0,02) + 14 \cdot Mo + 1,5 \cdot \delta + 8 \cdot d^{-1/2}$$

dove d è la dimensione media del grano cristallino e δ la frazione in volume della ferrite.

Sull'incremento delle caratteristiche tensili ha grande influenza la presenza dell'azoto. Tale elemento, presente in tenori dell'ordine dello 0,1-0,2%, prevalentemente nella struttura austenitica sotto forma di soluzione solida interstiziale, migliora notevolmente la resistenza meccanica.

La figura riportata evidenzia tale comportamento in un acciaio acciaio inossidabile bifasico tipo 22% Cr,5% Ni, 3% Mo.

Dove UTS = carico unitario di rottura e YS = carico unitario di snervamento.



Gli acciai inossidabili bifasici mostrano un ottimo comportamento in termini di resilienza: la loro temperatura di transizione si attesta attorno ai $-80^{\circ}\text{C}/-100^{\circ}\text{C}$

Una notevole influenza sulle caratteristiche meccaniche è legata alle trasformazioni strutturali che si manifestano attorno agli 800°C ed attorno ai 475°C (intervalli critici). Nel primo caso la formazione di fasi intermetalliche e di carburi e/o nitruri, anche per brevi periodi di esposizione alla temperatura citata, può provocare sensibili riduzioni della tenacità del materiale, oltre che peggiorare notevolmente la resistenza alla corrosione. Grande attenzione deve quindi essere posta a tutti quei processi tecnologici che vedono coinvolte alterazione termiche a danno dell'acciaio:

questo è il caso, ad esempio, delle operazioni di saldatura dove i fenomeni indicati possono manifestarsi in corrispondenza della zona termicamente alterata.

A causa della loro peculiare struttura bifasica e quindi con tutte le conseguenze, già elencate, che ne derivano, e del basso contenuto di Nichel che li rende economicamente competitivi gli acciai duplex hanno trovato impiego in un ampio campo di applicazioni che vengono elencate brevemente di seguito:

- impianti chimici;
- impianti petrolchimici;
- impianti per l'industria cartaria;
- impianti per l'industria alimentare;
- strutture off-shore;
- tubazioni e valvolame per il trasporto di fluidi o gas industriali;
- scambiatori di calore;
- serbatoi di stoccaggio;
- recipienti in pressione;
- elementi architettonici ed applicazioni nell'edilizia.

Inoltre in un'ottica di scelta dei materiali impostata con i criteri di "Life Cycle Cost", ovvero un'analisi dei costi di realizzazione di un sistema complesso basata sull'intero ciclo utile di vita del sistema, gli acciai inossidabili bifasici possono risultare vincenti rispetto ai materiali metallici tradizionali nella realizzazione di sistemi economicamente competitivi.

CAPITOLO 2

Procedura sperimentale :

2.1 Materiale Analizzato

Il materiale analizzato è un acciaio inossidabile Duplex 2205 prodotto e fornito dalle acciaierie Valbruna S.P.A. sotto forma di barre a sezione rettangolare.

Di seguito le caratteristiche fisico-meccaniche riportate dal produttore:

- resistenza a rottura : 795 MPa
- allungamento : 38%
- strizione : 80%
- durezza Brinell : 232

Si riporta la composizione dell'acciaio :

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
0.025	0.44	0.9	22.85	5.18	3.2	0.025	0.002	0.173

2.2 Trattamenti

I campioni utilizzati provengono da barre di lunghezza pari a 300 mm e spessore di 10.3 mm che sono state laminate a freddo ottenendo riduzioni dello spessore pari a :

10%, 25%, 35%, 50%, 85%.

2.3 Preparazione dei campioni

Attraverso l'uso di una troncitrice meccanica è stato ricavato un singolo campione per ogni barra laminata alle già citate deformazioni. In seguito, per facilitarne la manipolazione, ogni campione è stato inglobato in resina termoindurente ad una temperatura di 160°.

Si è dunque passati alla lucidatura meccanica con carte abrasive al SiC di granulometria decrescente (220, 320, 500, 800, 1200). Dopo ciò i campioni sono stati lucidati con paste diamantate (6 μ e 1 μ).

2.4 Attacco chimico e osservazione al microscopio ottico

Per l'osservazione del campione al microscopio ottico è necessario un previo attacco chimico che agisca preferenzialmente su una delle due fasi presenti, evidenziando così i bordi grani e conferendo il contrasto utile all'osservazione.

E' stato utilizzato il reagente Beraha che ha agito preferenzialmente sulla ferrite.

Di seguito la composizione del composto di attacco:

Acqua deionizzata	100 ml
HCl	20 ml
Kmetabisolfito	1 g

Il reagente è stato applicato al campione ,attraverso l'uso di un contagocce, a temperatura ambiente e per una tempo necessario all'osservazione all'ottico. Si è notato come le diverse deformazioni a cui sono stati posti i campioni influissero sui tempi dell'attacco. Infatti nel provino Tal Quale erano necessari pochi secondi per ottenere una superficie idonea allo scopo, mentre più si saliva con i gradi di deformazione i tempi si allungavano fino ad arrivare a circa 2 minuti per il campione deformato a 85%. Quindi, dopo aver lavato i campioni, si è passati all'osservazione al microscopio ottico da cui sono state ricavate foto delle superfici a ingrandimenti di 500X e 1000X.

Successivamente i campioni sono stati lucidati e puliti e hanno subito un attacco con acido ossalico con l'intento di verificare se si potesse rilevare la presenza di martensite.

2.4.1 Analisi d'immagine

L'analisi d'immagine è una fase delicata data la soggettività di scelta dell'operatore e i diversi parametri strumentali che possono influire sul risultato finale.

Le fasi dell'analisi sono:

- **Acquisizione dell'immagine:** grazie all'uso di una telecamera l'immagine analogica viene convertita in digitale;
- **Conversione in una scala di grigi:** l'immagine viene convertita in modo che sia formata da numerosi livelli di grigio (tipicamente 256). Per la rilevazione delle zone di interesse sono quindi necessari degli algoritmi per la trasformazione dell'immagine a livelli di grigio in immagine binaria (*binarizzazione*);
- **Binarizzazione:** i pixel vengono trasformati in bianchi e neri a seconda dell'intensità del grigio iniziale;
- **Segmentazione:** è lo step più delicato perchè fortemente dipendente dalla scelta dell'operatore. La difficoltà in questo caso è data dall'individuazione del valore della soglia di grigio che renda efficace l'operazione di binarizzazione e quindi di individuazione della zona di interesse. Esistono diversi metodi per valutare la soglia automaticamente a partire dall'istogramma dei livelli di grigio dell'immagine originale;
- **Elaborazione dei risultati.**

Come si può intuire l'analisi di immagine è un processo delicato e notevolmente soggetto ad errore poichè fattori come luminosità, contrasto, pulizia dei filtri e soprattutto soggettività dell'operatore possono variare considerevolmente il risultato. A ciò si aggiunge il fatto che l'attacco chimico può presentare una efficacia diversa a seconda del campione. Inoltre gioca un ruolo importante l'illuminazione che non è mai perfettamente omogenea e influisce notevolmente sulla tonalità di grigio compromettendo a volte il processo di binarizzazione.

2.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il SEM sfrutta l'interazione tra gli elettroni emessi da una sorgente e il campione colpito per fornire una immagine ingrandita del materiale e ci permette di ottenere informazioni su:

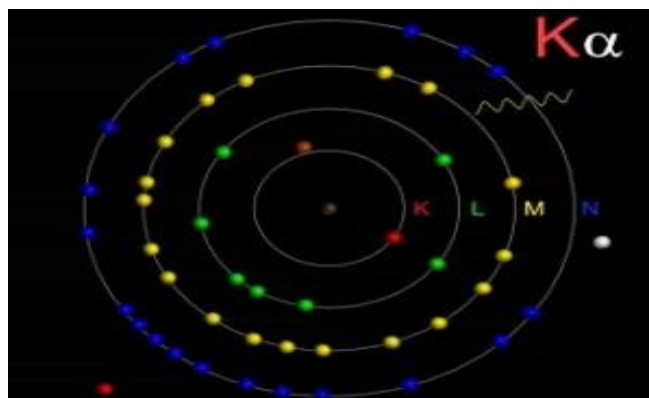
- morfologia della superficie del campione
- composizione chimico fisica
- Difettosità elettriche
- Contaminazione delle superfici
- Misura dei potenziali superficiali

La sorgente emettitrice è costituita da un filamento di tungsteno o di esaboruro di Lantanio che viene riscaldato a temperature tali che gli elettroni guadagnano energia sufficiente a superare l'energia di estrazione del materiale (emissione termoionica).

Gli elettroni vengono poi attratti verso l'anodo polarizzato con alte tensioni e il fascio passa così attraverso lenti elettromagnetiche e bobine di deflessione che generano la scansione.

Quando il fascio colpisce il campione vi sono diversi tipi di emissioni:

- elettroni Auger: presentano una bassa profondità di penetrazione e come tali possono fornire informazioni solo sul primissimo strato di superficie;
- elettroni trasmessi: una parte degli elettroni del fascio penetra e attraversa il materiale;
- elettroni assorbiti;
- fotoni;
- raggi x: quando elettroni veloci bombardano un campione, entrano nello stesso e possono interagire con gli atomi contenuti in tutta una regione, detta volume di interazione. L'urto può provocare la ionizzazione dell'atomo colpito che diventa energeticamente instabile e si diseccita tramite il decadimento di un elettrone appartenente a un orbitale superiore, il quale va a occupare la lacuna formatasi: il salto energetico, sperimentato da questo elettrone nella transizione, si traduce nell'emissione di un fotone X di energia uguale al salto stesso.

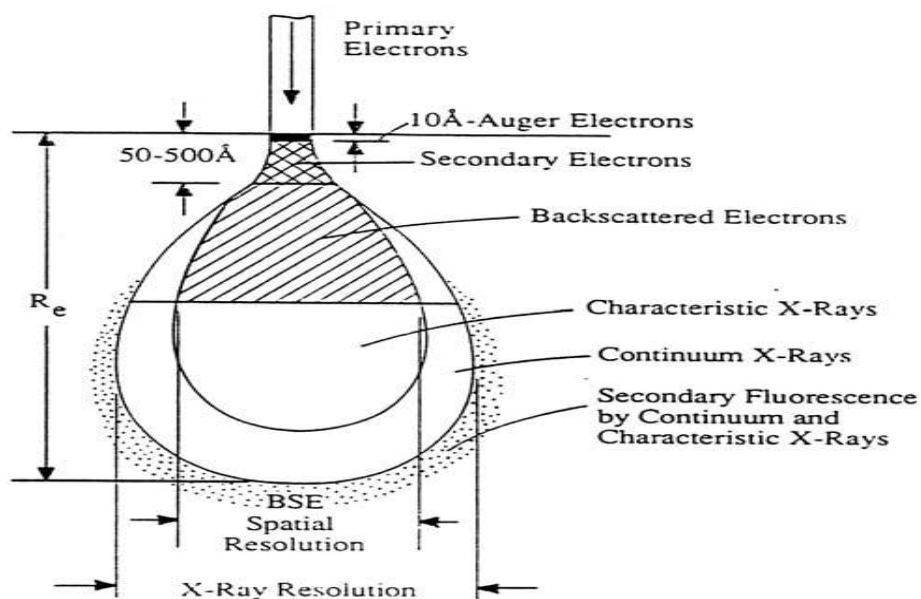


Questo processo determina una lacuna in un orbitale ancora superiore, per cui si ha un'ulteriore transizione di un elettrone a questo livello lasciato libero, con emissione di un nuovo fotone X di energia diversa dal precedente e uguale a questo nuovo salto e così via;

- elettroni secondari: elettroni emessi in seguito all'urto anelastico tra gli elettroni del fascio ed il campione;
- elettroni retrodiffusi: elettroni emessi in seguito all'urto elastico tra gli elettroni del fascio ed il campione;

Sono questi ultimi due tipi di elettroni che, a seconda dell'analisi da condurre, vengono catturati da un rivelatore e che, grazie ad un amplificatore video, ci forniranno l'immagine.

Questi due diversi tipi di particelle differiscono per profondità di penetrazione e tipo di informazioni fornite. Gli elettroni backscattered (retrodiffusi) forniscono informazioni su topografia, composizione chimica, campi magnetici e struttura cristallina degli strati più profondi. Mentre gli elettroni secondari permettono di conoscere topografia, distribuzione superficiale del potenziale elettrico, sui campi magnetici e sulla struttura cristallina.



Il fascio primario esegue la scansione passando riga per riga su una zona rettangolare del campione. Gli elettroni emessi dall'urto con il campione vengono poi catturati da un rivelatore costituito da una gabbia di Faraday, su cui è imposto un differente potenziale a seconda degli elettroni che voglio catturare, seguita da un scintillatore che assorbe le particelle, da una guida di luce che evita la

dispersione del fotone e da un fotomoltiplicatore che fornisce il segnale elettrico per dare il contrasto sullo schermo.

I pregi del SEM sono l'elevata risoluzione (limite 2nm), gli elevati ingrandimenti possibili (100000x) e l'elevata profondità di campo. Per garantire l'analisi il campione deve essere conduttivo, inoltre è necessario il vuoto (10^{-5} torr) per evitare la formazione di cariche elettrostatiche che disturbino la rilevazione degli elettroni.

2.6 Prove di Corrosione

Come già accennato l'elevata resistenza a corrosione degli acciai duplex è dovuta alla presenza di elementi alliganti come Cr, Mo e N ma dipende anche dalla caratteristica composizione bifasica. Infatti le migliori proprietà sono ottenibili grazie ad un ammontare quasi uguale di ferrite e austenite e dall'assenza di fasi terze come α e χ .

La presenza di quest'ultime tuttavia non affligge il materiale trattato in questa tesi visto che si formano solo in acciai saldati o lavorati a caldo.

Un altro elemento che può condizionare negativamente la resistenza a corrosione è il Cr₂N poiché costituisce un sito di nucleazione per il pitting.

Obiettivo di questa tesi è valutare come la diversa quantità di martensite formatasi a causa delle deformazioni plastiche possa influire sulle capacità anticorrosive.

Per far ciò si sono quindi condotte delle prove di corrosione.

Si è provveduto innanzitutto a preparare i campioni in modo da funzionare come elettrodi, ossia è stato necessario perforare la resina epossidica del rivestimento fino a raggiungere il metallo per poi rendere possibile il collegamento elettrico tramite filo di rame. Una volta fatto ciò il collegamento è stato sigillato con normale colla e il corretto funzionamento è stato testato tramite un voltmetro .

Quindi per valutare la resistenza a corrosione dei campioni è stato condotto un test di polarizzazione ciclica in una soluzione di 35g/l di NaCl su acqua deionizzata a temperatura ambiente condotta in una cella a 3 elettrodi in cui:

- elettrodo di riferimento: elettrodo di Calomelano;
- elettrodo ausiliario: elettrodo di Platino;
- elettrodo di studio: costituito dal campione;

Dopo uno stadio di stabilizzazione del potenziale di cella della durata di circa 15 minuti è stato applicato una crescita di potenziale in direzione anodica di 1 mV/s fino al raggiungimento di una densità di corrente di 1 mA/cm^2 . Si è potuto così ricavare il relativo grafico che permette di valutare il comportamento corrosivo tramite la valutazione del potenziale di pitting Epit.

CAPITOLO 3

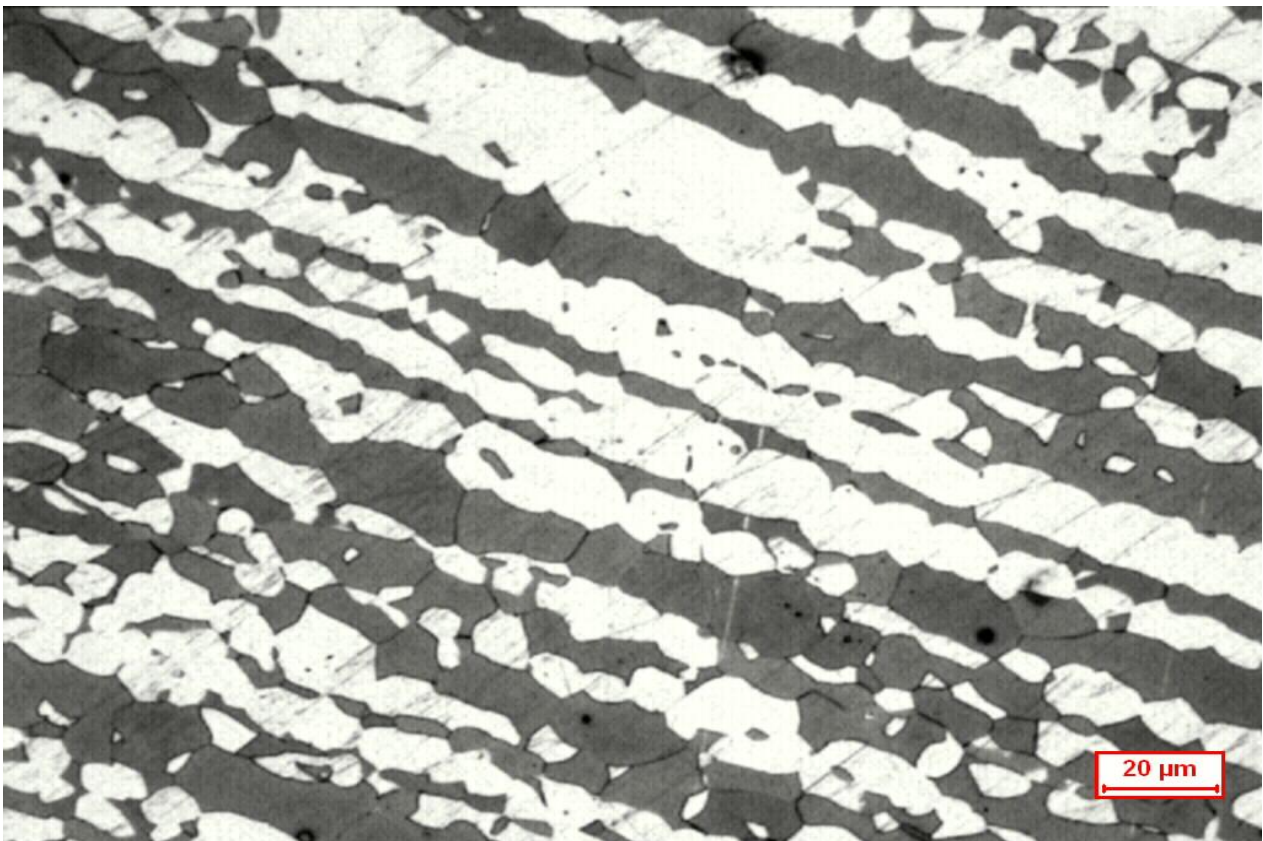
Analisi dei risultati

3.1 Microscopio ottico e analisi di immagine.

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

Campione Tal Quale:

Il provino del campione non deformato misura uno spessore di 10.2 mm.



Nella tabella seguente si riportano i risultati ottenuti per la sezione longitudinale:

Q.ta% austenite	51.4
Dev. Std.	3

tabella 3.1a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino Tal quale.

E di seguito quelli relativi alla sezione trasversale:

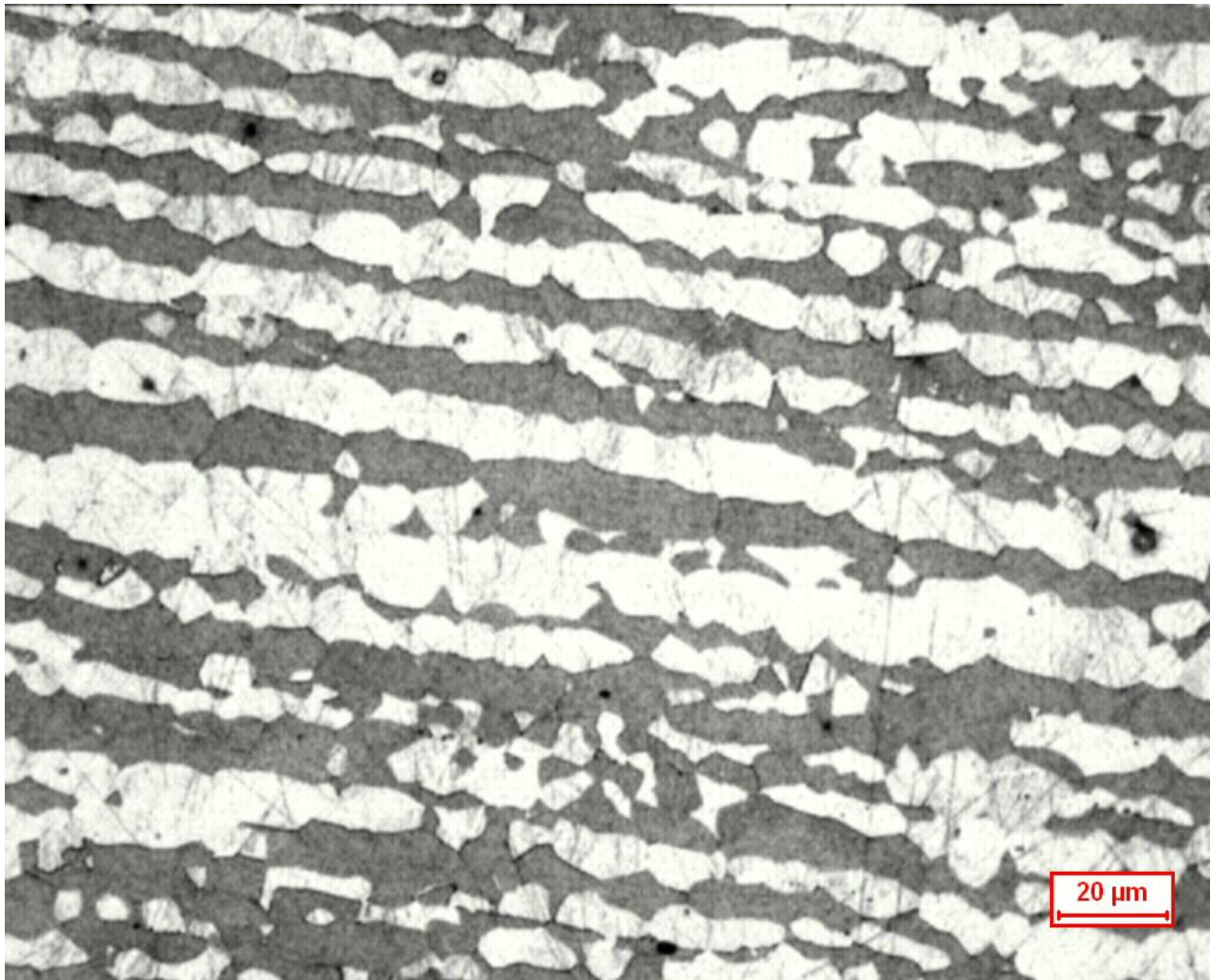
Q.ta% austenite	46.7
Dev. Std.	1

tabella 3.1b: dati relativi alla sezione trasversale del provino Tal quale

Da come si può notare dai risultati la percentuale di austenite e ferrite sono quasi le medesime in quanto la leggera differenza nei risultati è giustificabile dalla differenza nella deviazione standard.

Campione deformato al 10%

Il campione in esame ha subito una riduzione dello spessore del 10% e il provino misura uno spessore di 9.2mm.



Nella tabella 3.2a e 3.2b sono riportati rispettivamente i risultati della sezione longitudinale e trasversale:

Q.ta% austenite	47.5
Dev. Std.	4

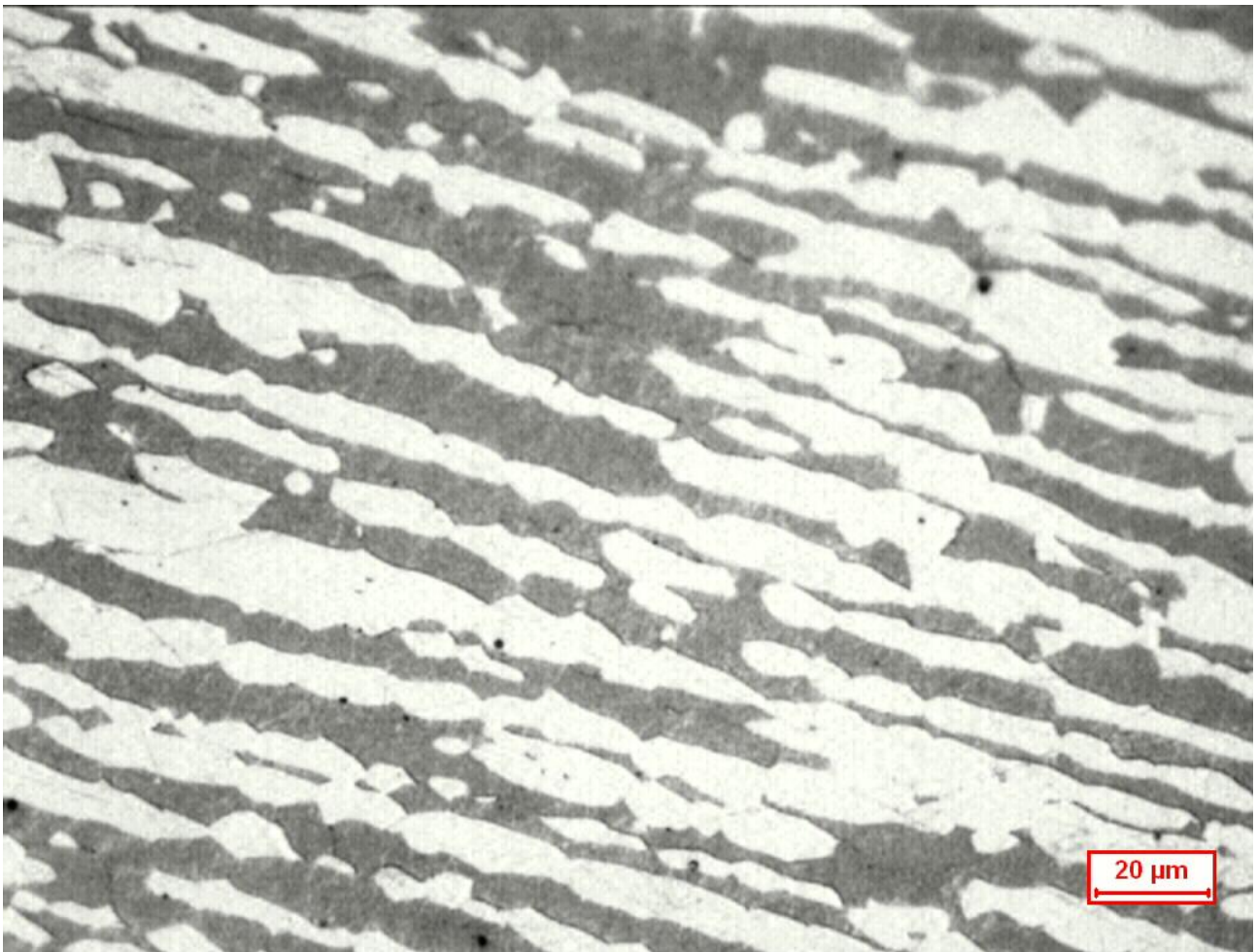
tabella 3.2a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino deformato al 10%.

Q.ta% austenite	48
Dev. Std.	1.5

tabella 3.2b: dati relativi alla sezione trasversale del provino deformato al 10%.

Campione deformato al 25%

Si riporta la foto del provino che misura uno spessore di 7.65 mm.



Dalla foto in esame si può notare come al progredire della deformazione il grano si allunghi nella direzione di laminazione. Conferendo così anche una certa anisotropia alle proprietà del materiale. Si riportano le tabelle 3.3a e 3.3b con i risultati dell'analisi di immagine.

Q.ta% austenite	50
Dev. Std.	3.5

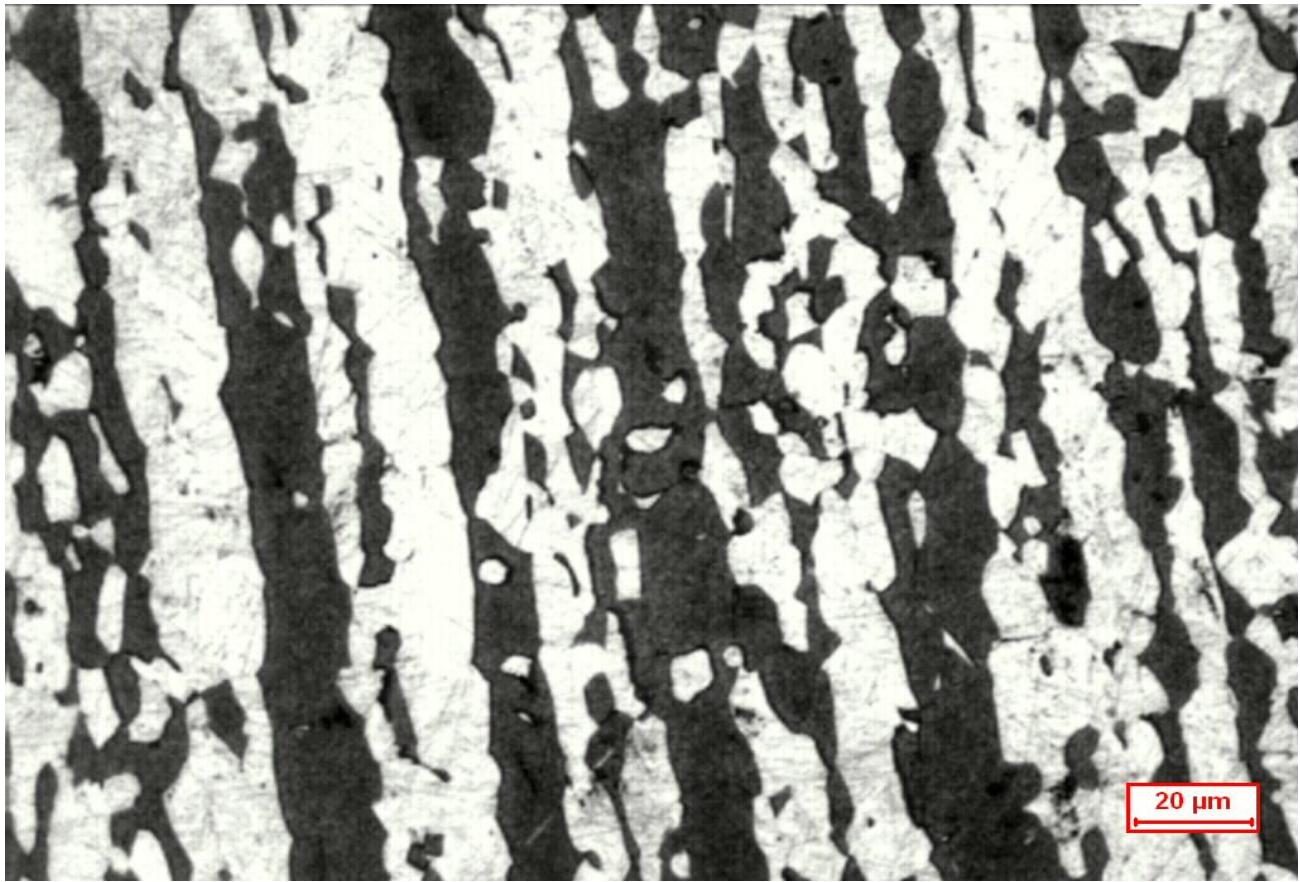
tabella 3.3a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino deformato al 25%.

Q.ta% austenite	50
Dev. Std.	1

tabella 3.3b: dati relativi alla sezione trasversale del provino deformato al 25%.

Campione deformato al 50%

Si riporta la foto del provino con spessore pari a 5.1 mm.



Di seguito le tabelle con i risultati dell'analisi di immagine:

Q.ta% austenite	51
Dev. Std.	1

tabella 3.4a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino deformato al 50%.

Q.ta% austenite	51
Dev. Std.	1

tabella 3.4b: dati relativi alla sezione trasversale del provino deformato al 50%.

Campione deformato al 65%

Di seguito si riporta la foto del provino che presenta uno spessore di 3.6mm.



Da come si può facilmente osservare dalla foto una riduzione dello spessore del 65% ha portato ad una forte deformazione della grana. In particolare quella ferritica non appare più omogenea.

Le tabelle 3.5a e 3.5b riportano i relativi risultati:

Q.ta% austenite	51
Dev. Std.	3

tabella 3.5a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino deformato al 65%.

Q.ta% austenite	50
Dev. Std.	2

tabella 3.5a: dati relativi alla sezione trasversale del provino deformato al 65%.

Campione deformato all'85%

Di seguito si riporta la foto del provino che presenta uno spessore di 1.5mm.



L'effetto di rottura del grano è palese a deformazioni così elevate e coinvolge anche il grano austenitico per il quale è anche molto evidente l'allungamento nella direzione di tensione.

Le tabelle 3.6a e 3.6b riportano i relativi risultati:

Q.ta% austenite	52
Dev. Std.	1

tabella 3.6a: dati relativi alla sezione longitudinale del provino deformato all' 85%.

Q.ta% austenite	52
Dev. Std.	1

tabella 3.6b: dati relativi alla sezione trasversale del provino deformato all' 85%.

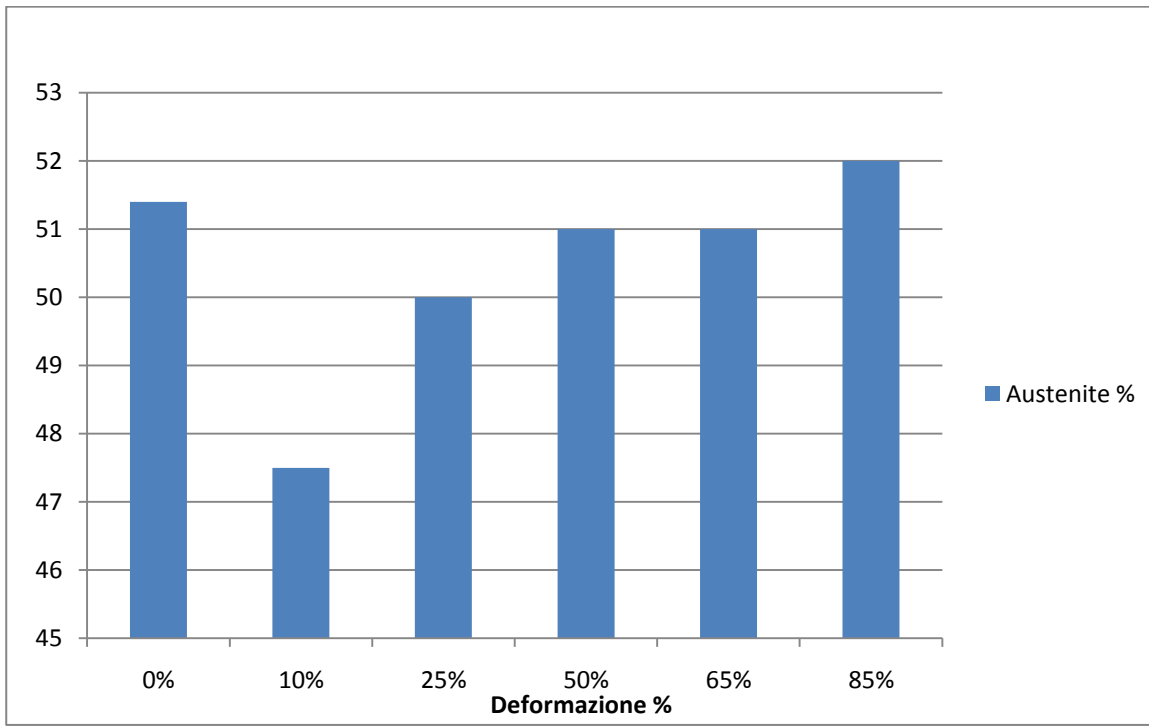
Analisi complessiva dei risultati:

La tabella seguente riporta tutti i dati ottenuti sui provini analizzati:

<i>Deformazione %</i>	Frazione di fase austenitica nella sezione longitudinale	Deviazione standard	Frazione di fase austenitica nella sezione trasversale	Deviazione standard
0	51.4	3	46.7	1
10	47.5	4	48	1.5
25	50	3.5	50	1
50	51	1	51	1
65	51	2	50	3
85	52	1	52	1

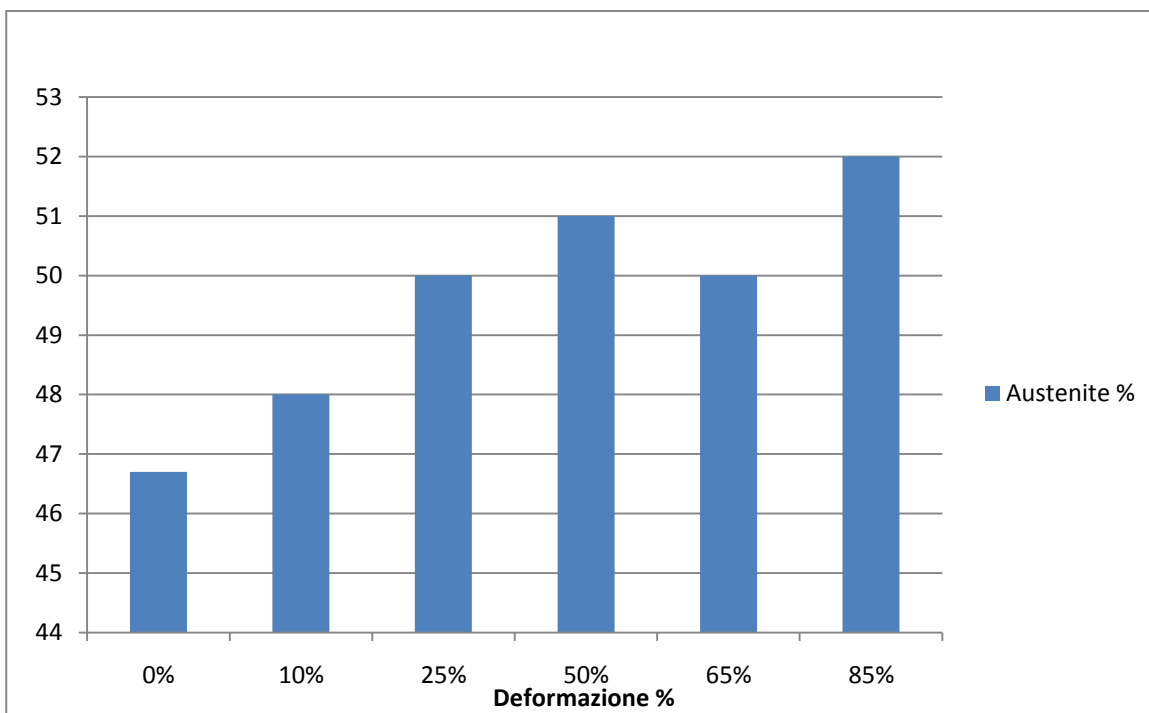
Con l'aiuto del seguente grafico si può notare la variazione di quantità dell'austenite.

Grafico 1: sezione longitudinale



Per quanto riguarda la sezione longitudinale il balzo che si rileva nel campione deformato al 10% è giustificato da una elevata deviazione standard. Per gli altri campioni non si sono registrate elevati cambiamenti per quanto riguarda la frazione d'area austenitica.

Grafico 2: sezione trasversale



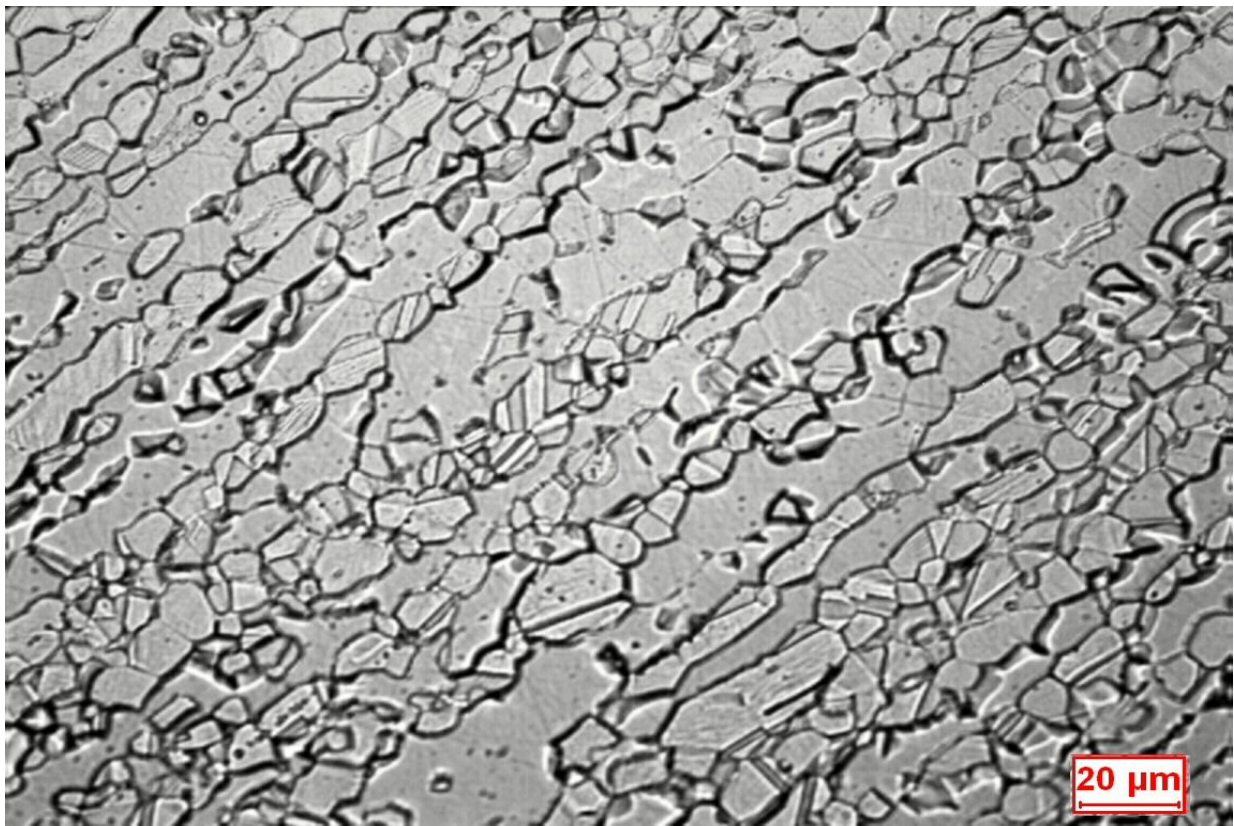
Per quanto riguarda la sezione trasversale si nota una leggera crescita nel quantitativo di austenite. Il leggero calo nel campione deformato al 65% può essere giustificato dalla elevata deviazione standard.

Tuttavia il processo di analisi d'immagine si è rilevato soggettivo (a causa dell'operatore) e dipendente da molte variabili (chiarezza della foto, attacco chimico, luminosità, strumentazione) ma non per questo meno valido. Come prevedibile si è rilevata inefficace la rilevazione della martensite attraverso l'uso del microscopio ottico in quanto si possono sì notare delle zone più scure all'interno del grano austenitico ma che, dato lo "sconvolgimento" della microstruttura a causa della elevata deformazione, non sono completamente associabili alla formazione di martensite.

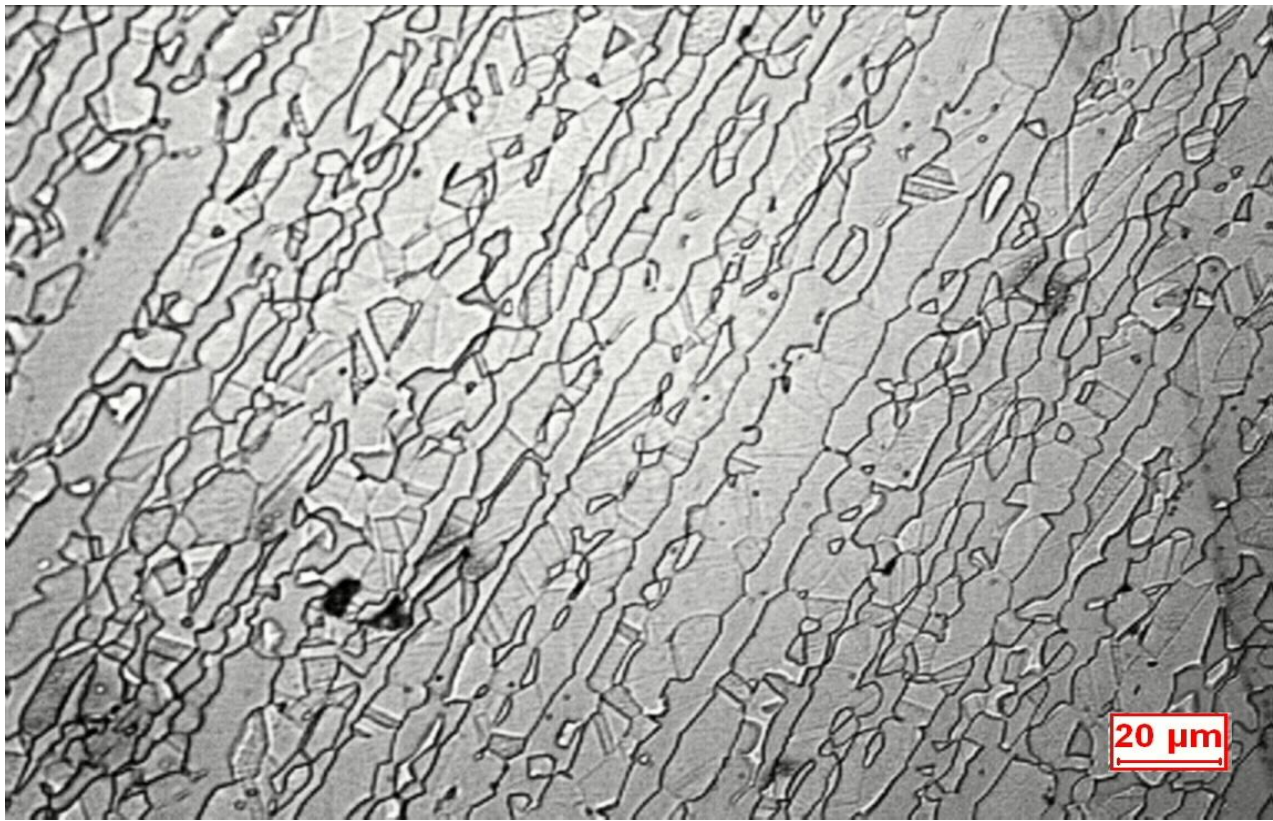
3.1.1 Attacco chimico con acido ossalico

. Di seguito le foto scattate a 1000x dei campioni attaccati:

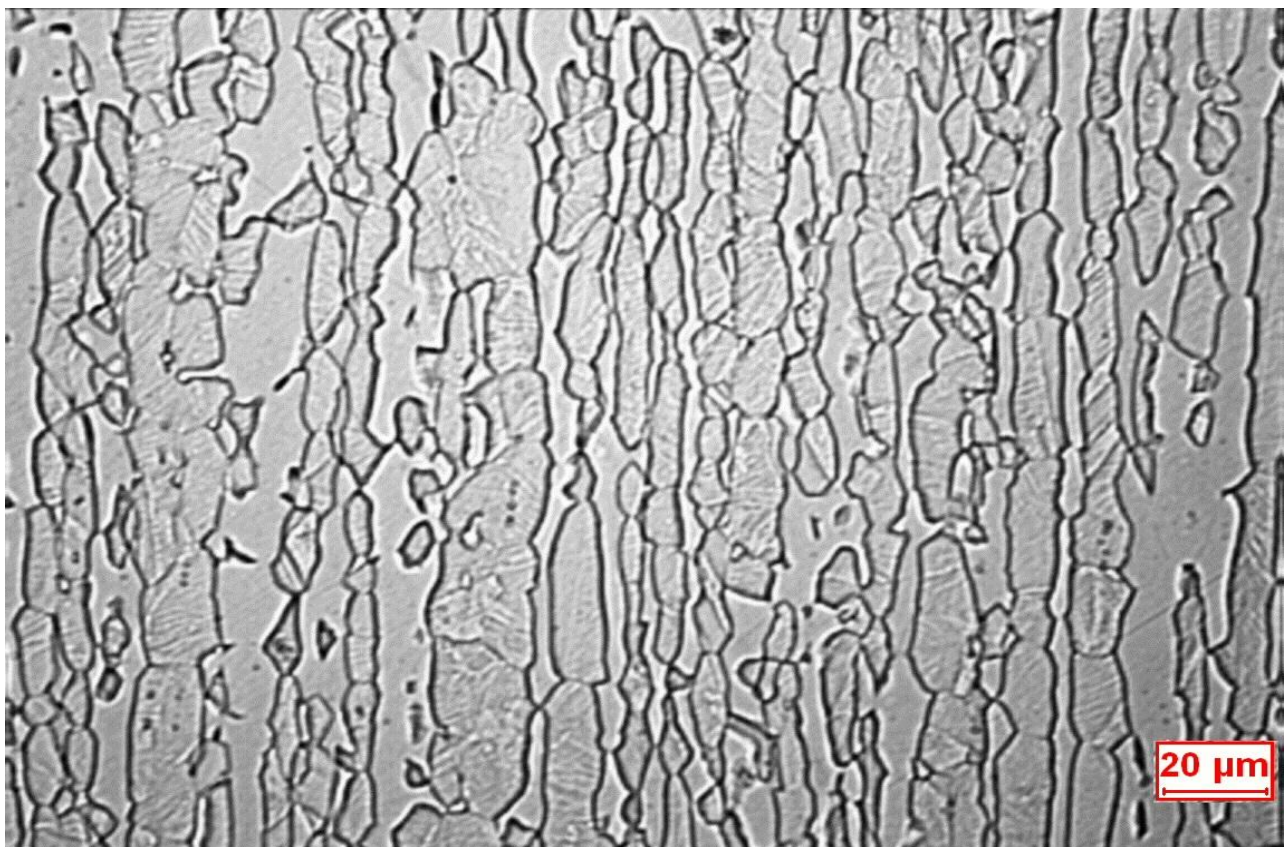
Campione tal quale



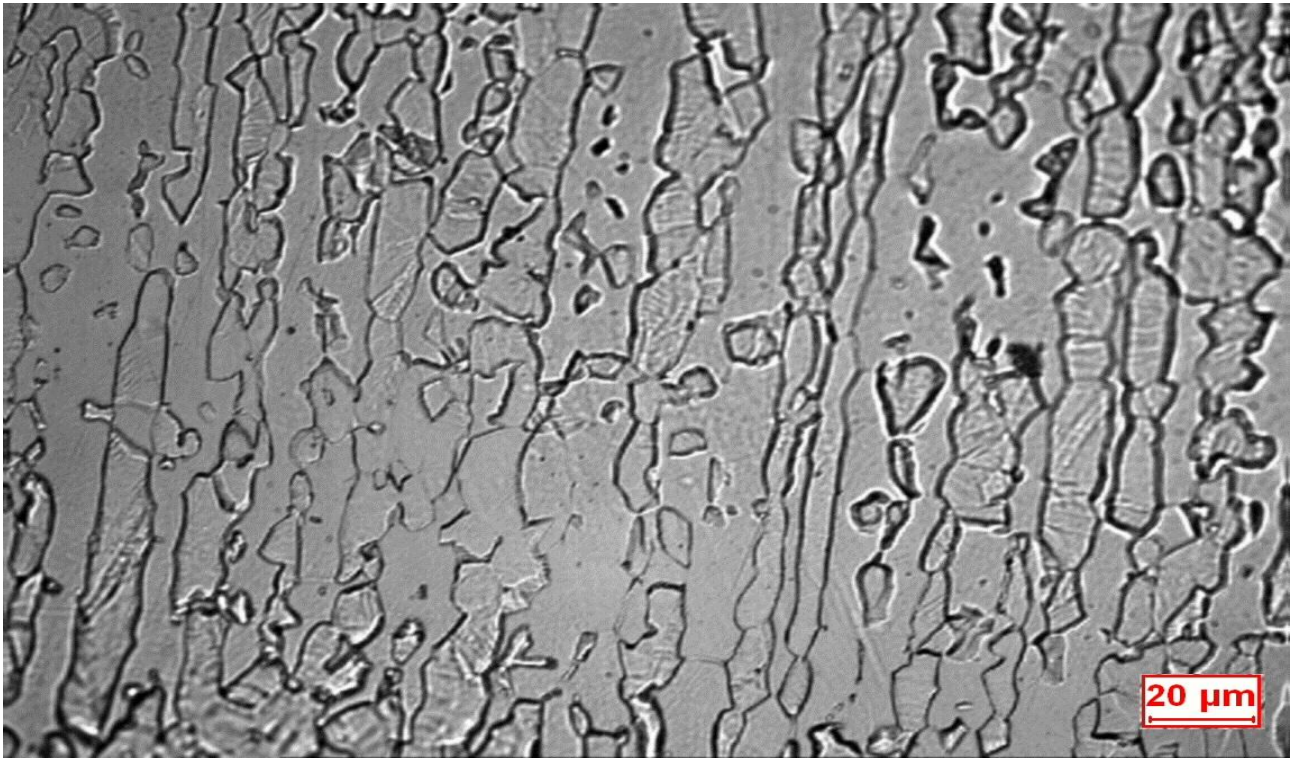
Campione deformato al 10%



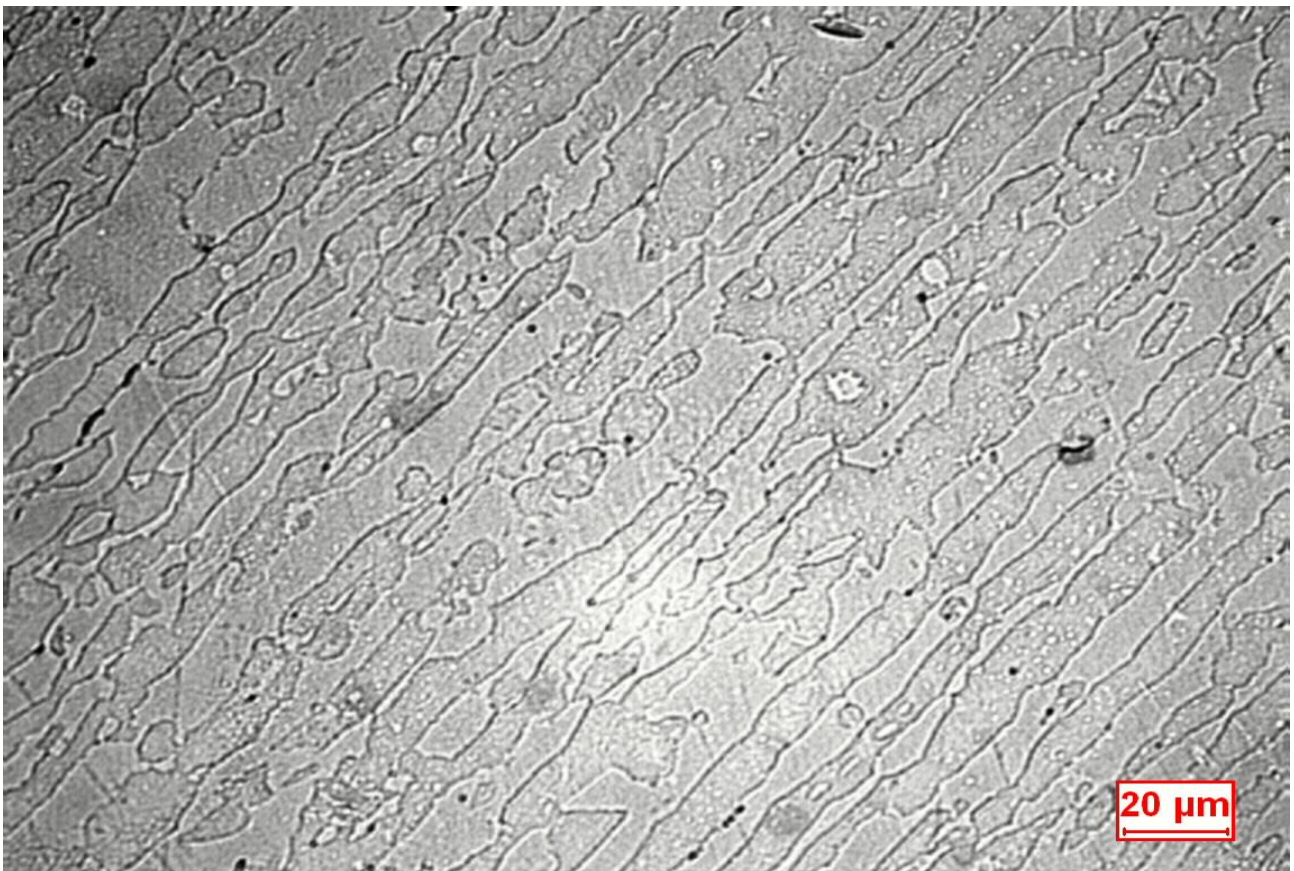
Campione deformato al 25%



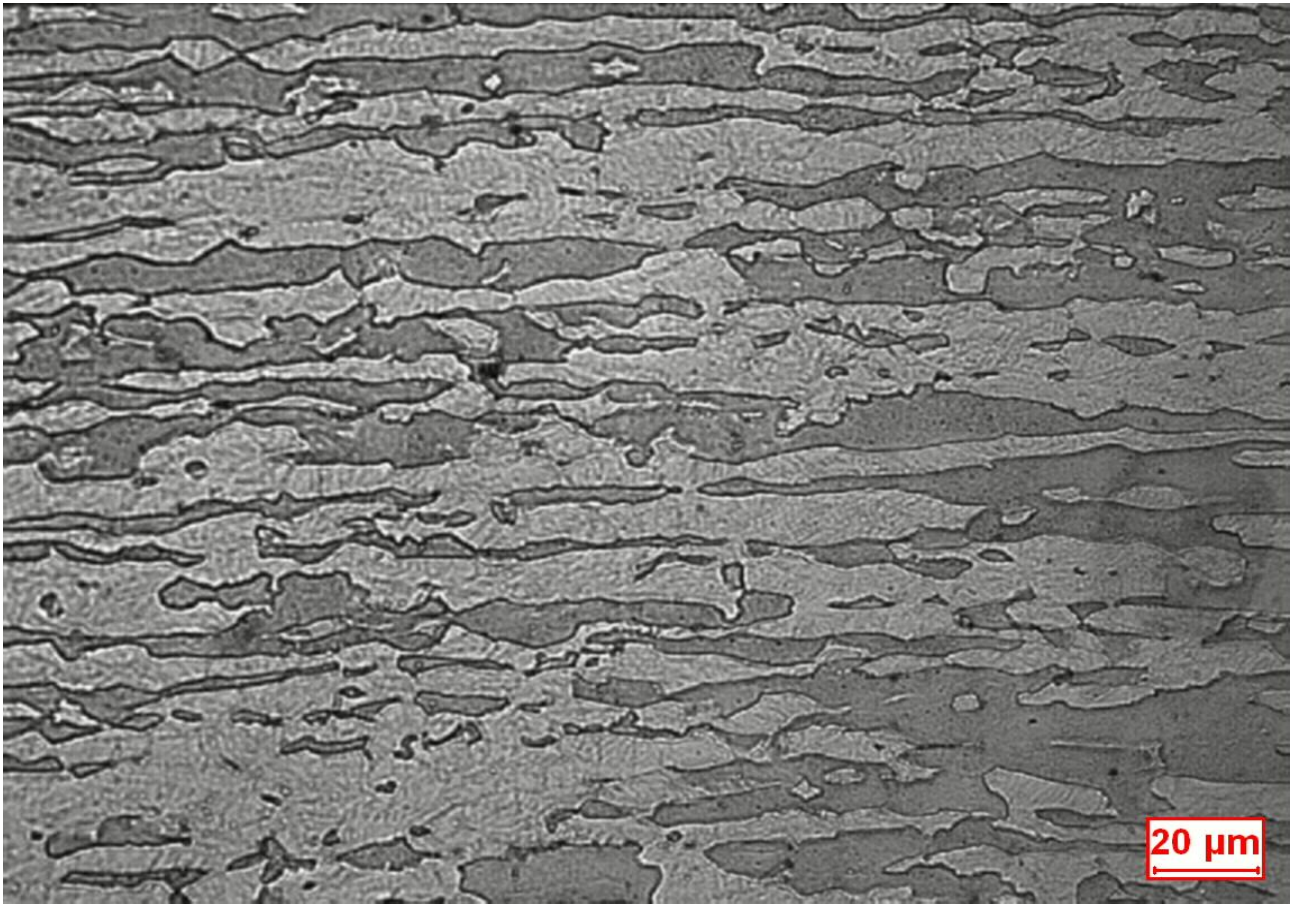
Campione deformato al 50%



Campione deformato al 65%



Campione deformato all'85%



L'attacco chimico con acido ossalico rivela solo i bordi grano della struttura deformata. La martensite non può essere quantificata attraverso l'uso del microscopio ottico.

3.1.2 Composizione chimica

Si indica con il Coefficiente di ripartizione il rapporto tra le quantità di elementi alliganti nella ferrite e nell'austenite.

Questo parametro dipende fortemente dalla velocità di raffreddamento in quanto questa influenza la distribuzione degli elementi presenti al momento della solidificazione. Infatti bisogna tener presente che la ripartizione dipende dalla diffusione perciò più il raffreddamento è lento e maggiore è la suddivisione degli tra le due fasi.

Si riportano i coefficienti di ripartizione dei campioni deformati che esplicitano la distribuzione degli elementi alliganti in austenite e ferrite.

Tal quale

Ferrite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	5,04	2,94
CrK	25,2	27,18
FeK	66,25	66,52
NiK	3,52	3,36

Austenite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	3,19	1,86
CrK	21,57	23,18
FeK	68,75	68,79
NiK	6,49	6,18

Deformato 50%

Ferrite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	4,74	2,77
CrK	25,08	27,02
FeK	66,29	66,50
NiK	3,89	3,71

Austenite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	2,69	1,56
CrK	21,97	23,55
FeK	69,11	68,97
NiK	6,23	5,92

Zona chiara nell'austenite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	3,53	2,06
CrK	22,89	24,60
FeK	67,85	67,89
NiK	5,73	5,46

Deformato 85%

Ferrite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	4,96	2,90
CrK	25,09	27,05
FeK	66,24	66,50
NiK	3,72	3,55

Austenite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	3,29	1,92
CrK	22,38	24,04
FeK	68,19	68,20
NiK	6,13	5,84
Tot	100	100

Zona chiara nell'austenite:

Elemento	Wt %	At %
MoL	3,26	1,90
CrK	22,64	24,32
FeK	67,90	67,89
NiK	6,20	5,89
Tot	100	100

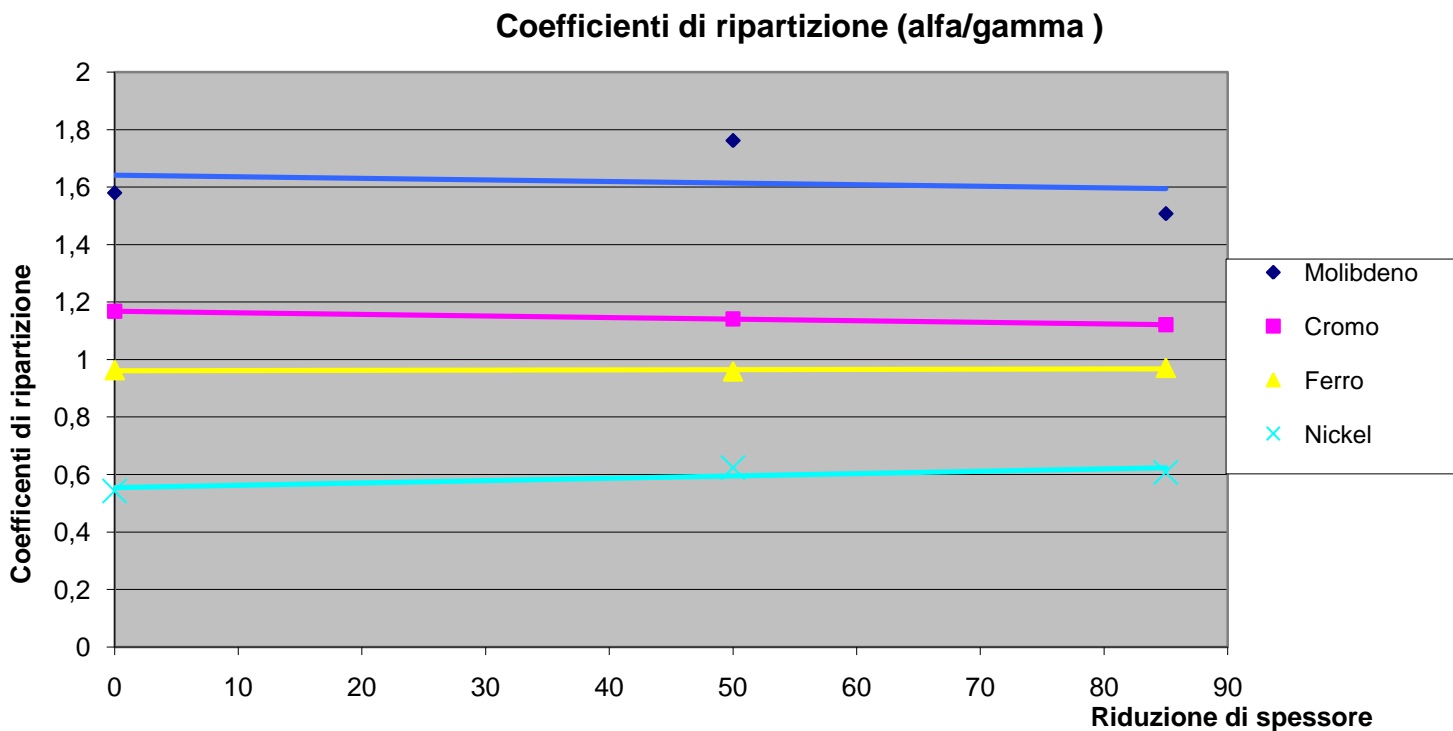
I risultati sperimentali confermano le conoscenze teoriche, ossia che la ferrite contiene più elementi alfa-genici mentre l'austenite presenta più elementi gamma-genici.

Si ritiene che le zone più chiare siano martensite in quanto la loro composizione rispetto all'austenite non varia.

La maggiore chiarezza di queste zone può essere dovuta alla particolare orientazione subita durante le deformazioni.

Infatti si notano maggiormente per deformazioni più spinte.

Si riporta di seguito un grafico in cui si mette in evidenza il collegamento tra la distribuzione dei vari elementi e la deformazione subita.



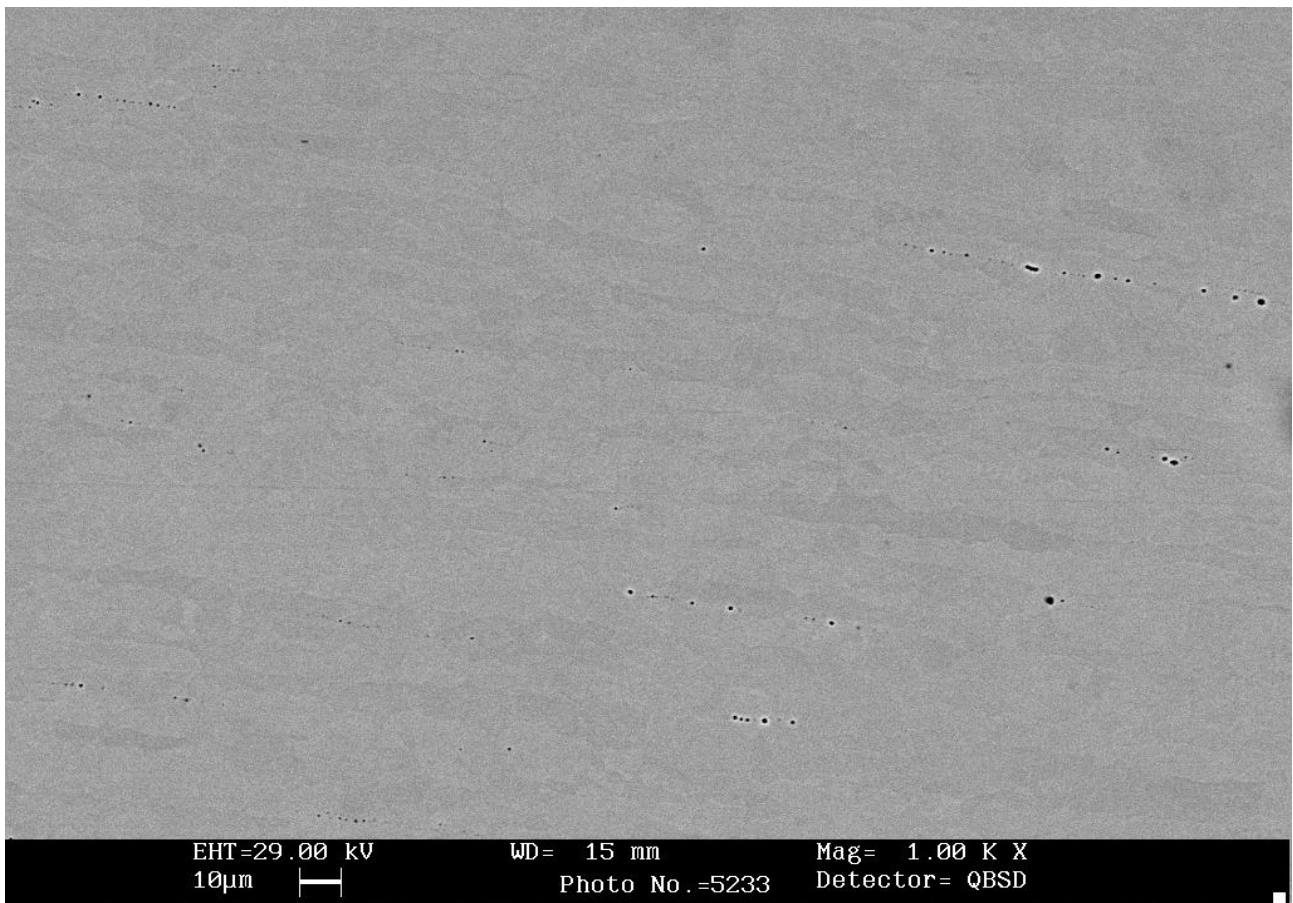
3.2 Microscopio Elettronico a Scansione SEM

Oltre ad aver effettuato l'osservazione dei campioni al microscopio ottico tale procedura è stata condotta anche per mezzo del SEM che è stato utilizzato secondo la rilevazione degli elettroni retrodiffusi che, come scritto in precedenza, permettono di ottenere informazioni sul numero atomico. Si è cercato inoltre di rilevare la presenza di martensite α' (che presenta i medesimi parametri cristallografici della ferrite),

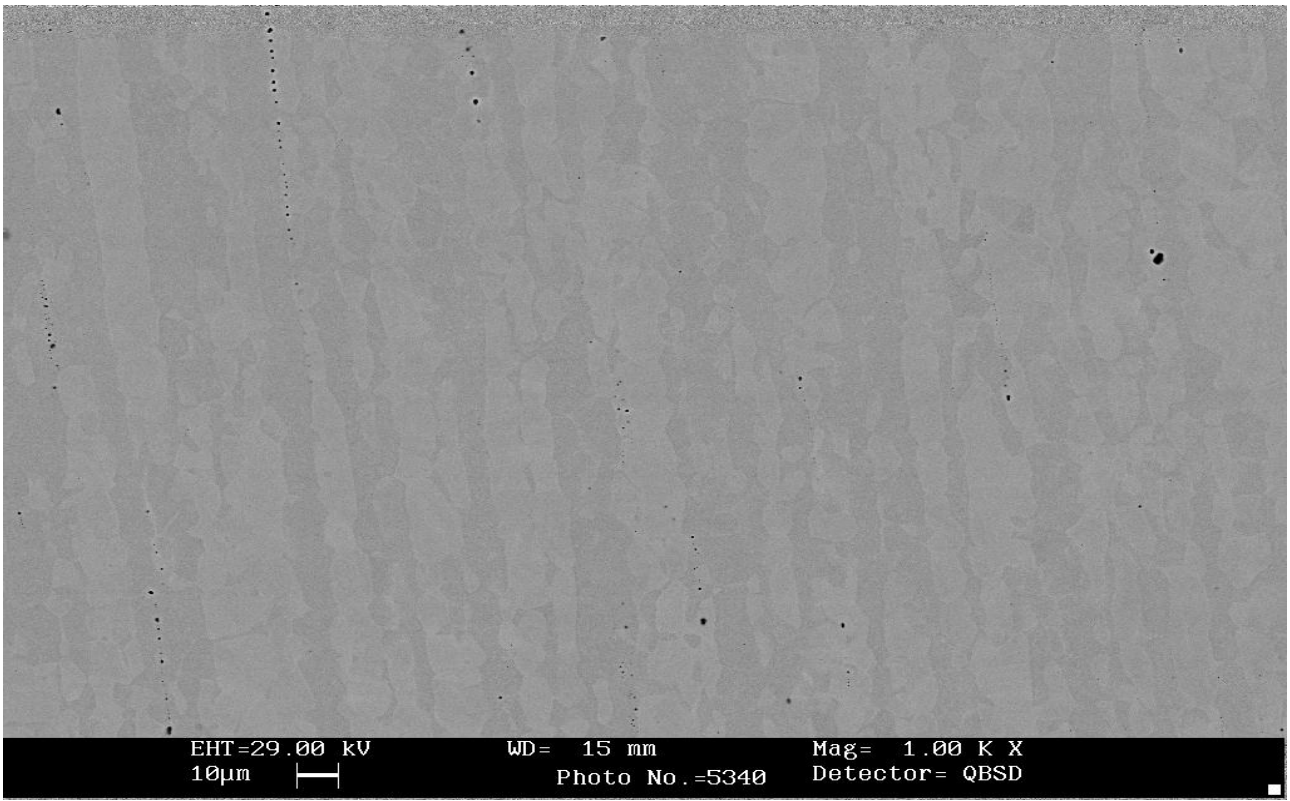
che si forma per elevate deformazioni plastiche a freddo.

Di seguito si riportano le foto di campioni.

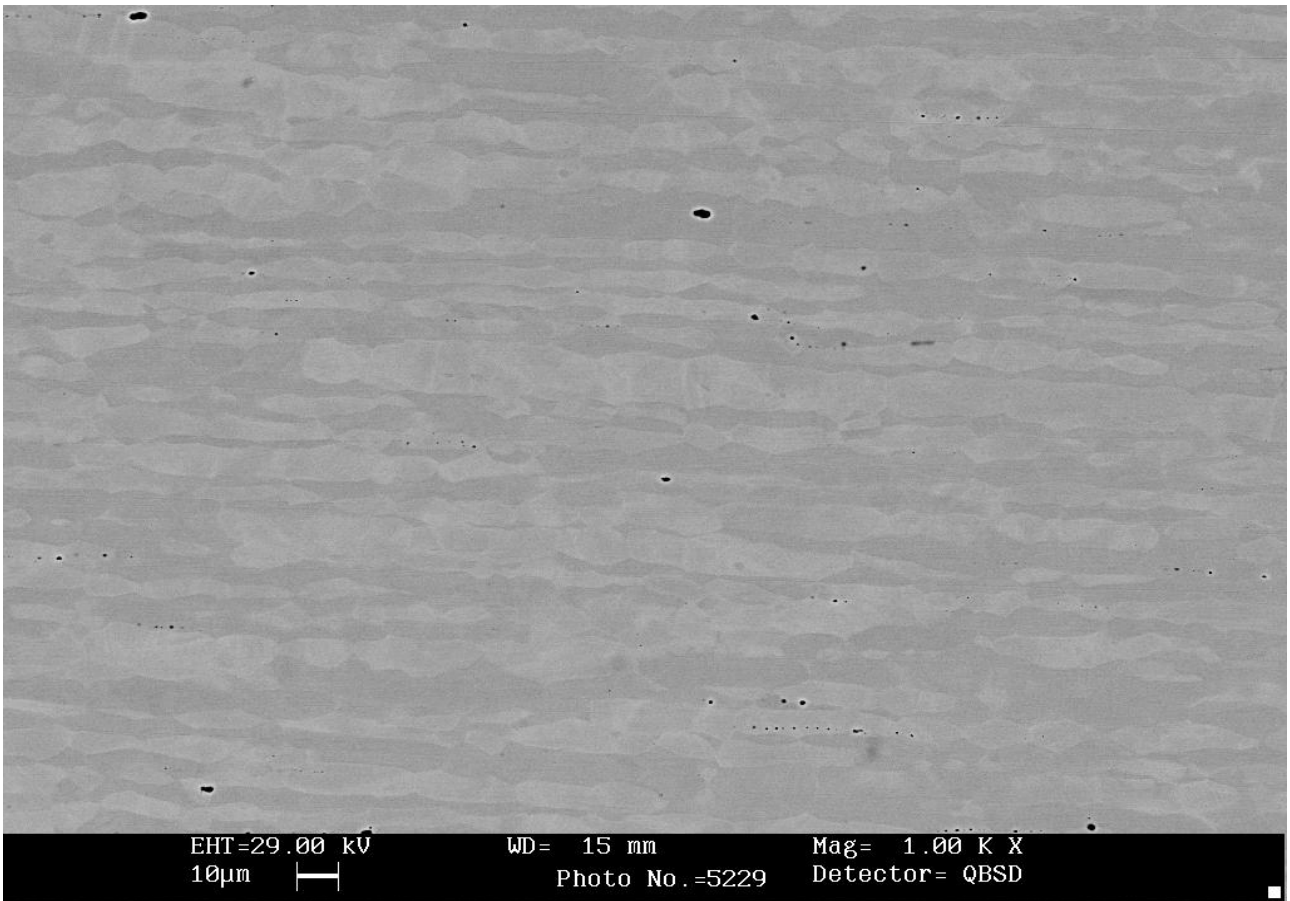
Tal quale:



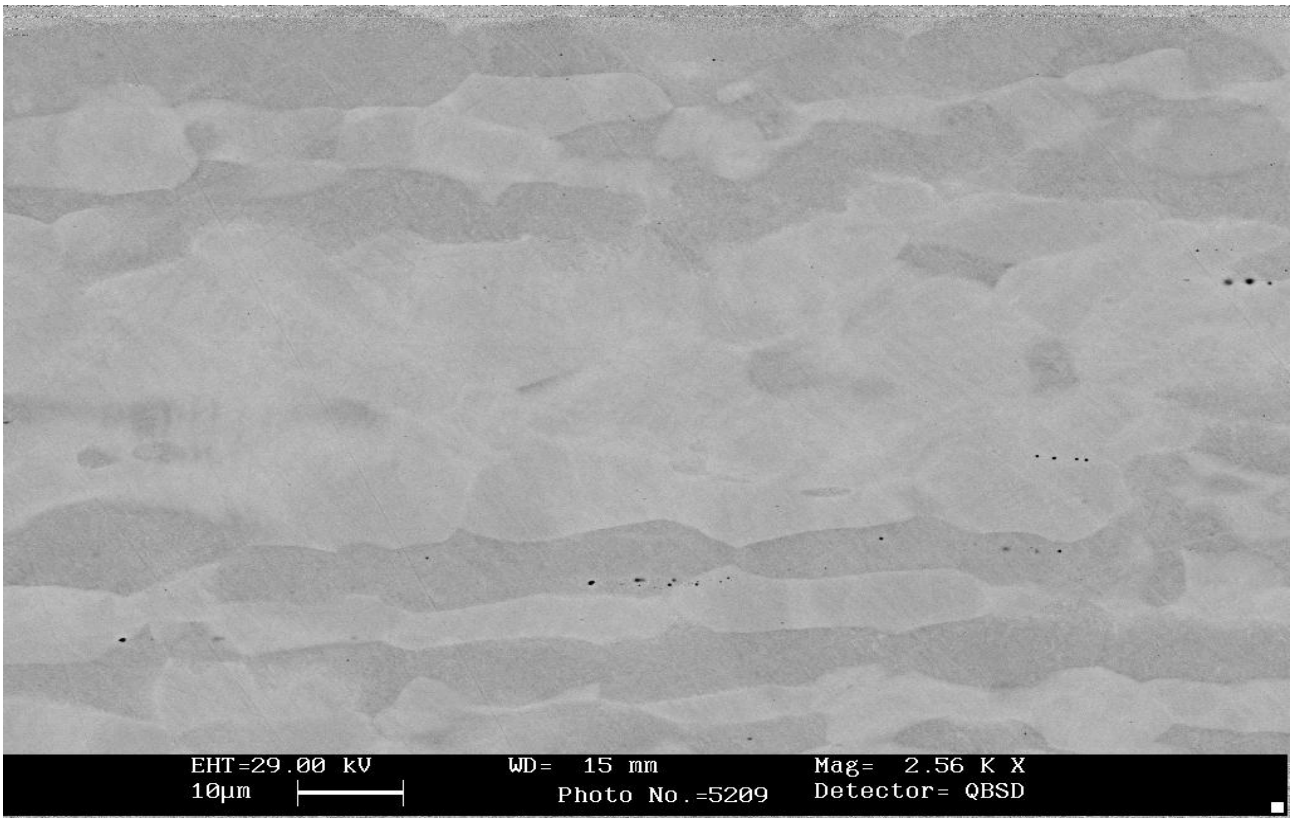
Deformato 10% :



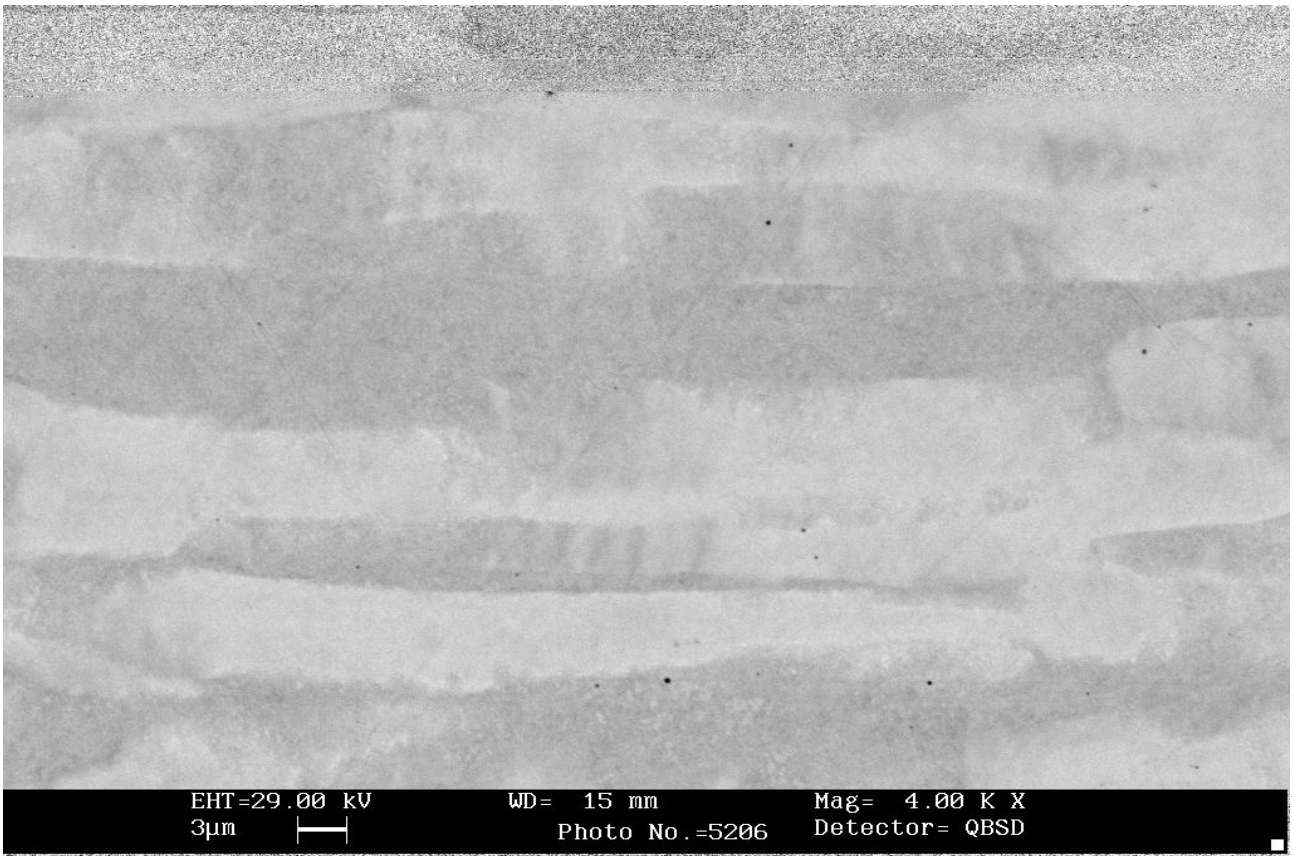
Deformato 25%:



Deformato 50%:



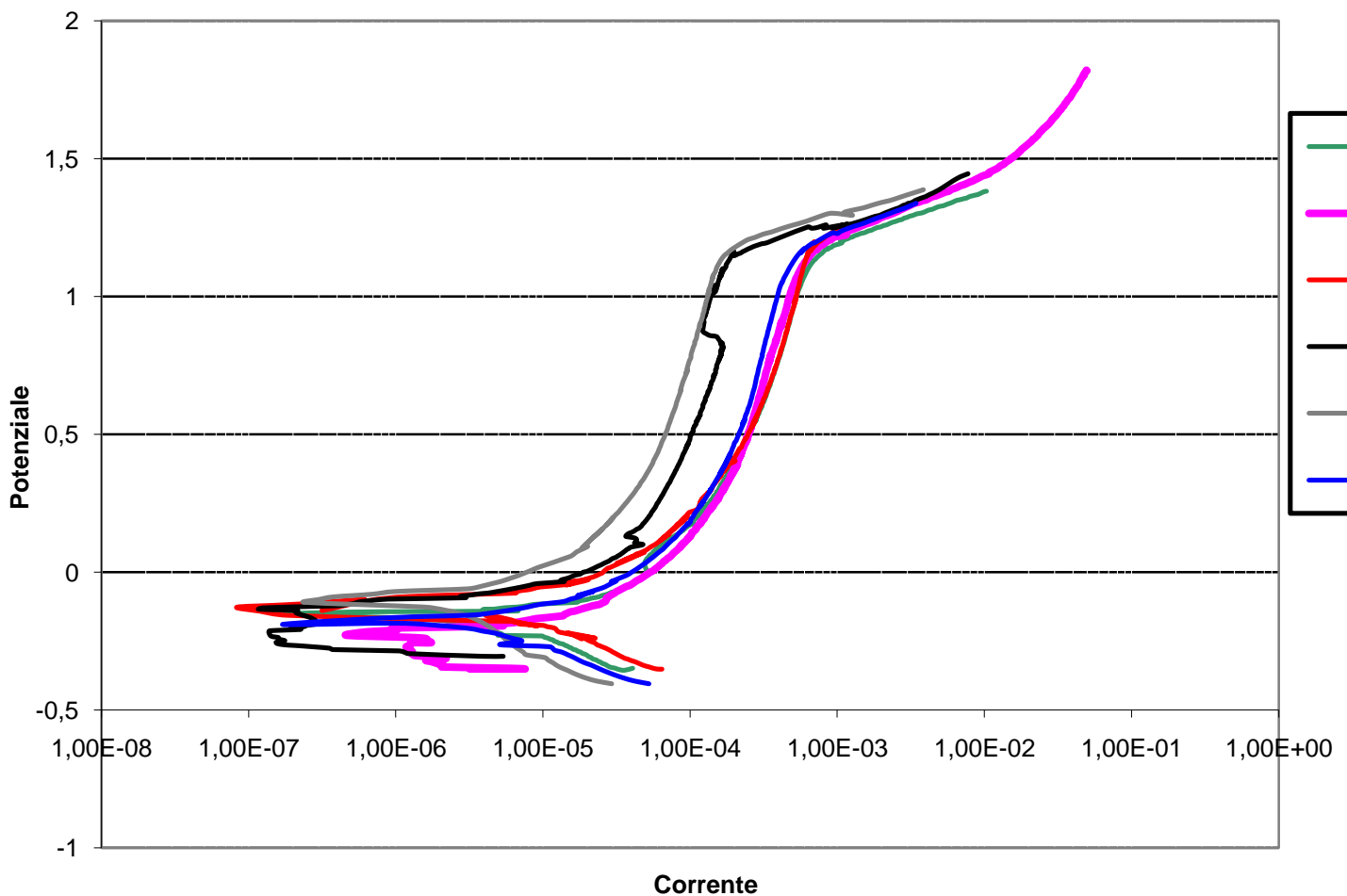
Deformato 85%:



La fase ferritica compare più scura di quella austenitica a causa del diverso peso atomico. Grazie agli ingrandimenti possibili con il microscopio elettronico è possibile rilevare la presenza di martensite. Si può notare a partire dal campione deformato a 25% una piccola quantità di zone più chiare all'interno dell'austenite che ritiene siano martensite. Salendo con il grado di deformazione infatti la presenza di queste zone aumenta .

3.3 Prove di Corrosione

Dalle prove condotte è stato ricavato un grafico che riassume il comportamento dei diversi campioni alla corrosione in un ambiente salino.

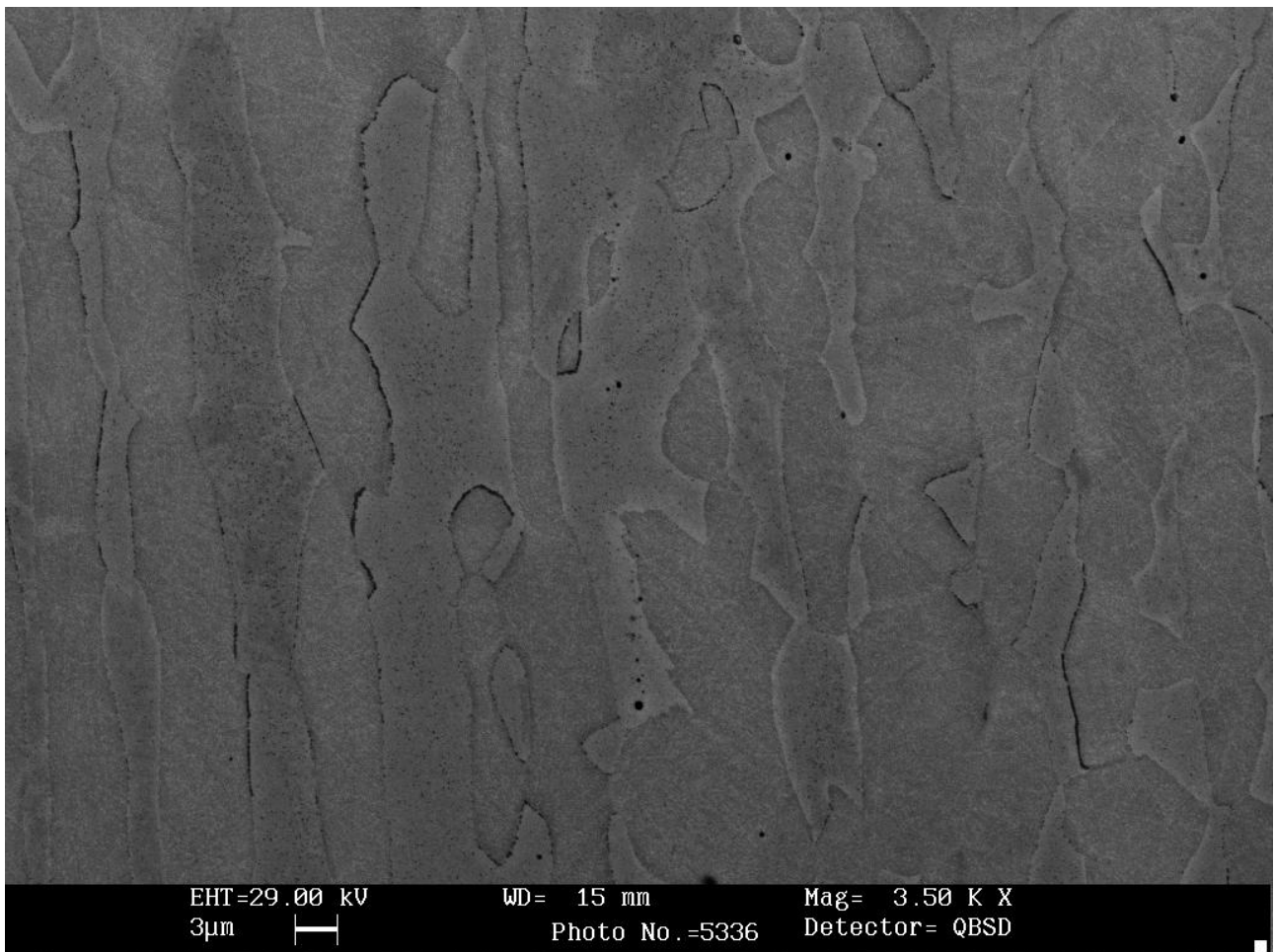


Si può così notare che sostanzialmente le proprietà dei campioni, sottoposti a un diverso grado di deformazione, mostrano sostanzialmente lo stesso comportamento. Tuttavia si rileva una certa variazione per quanto riguarda i campioni che hanno subito deformazioni intermedie ossia il 25% e il 35%.

Si è ritenuto che ciò fosse causato da una possibile formazione di Cr₂N che come già accennato causa una minor resistenza alla corrosione puntiforme.

Si è così cercato di rilevare la presenza di tali precipitati attraverso l'osservazione al Sem del campione deformato a 35% sottoposto ad attacco chimico.

Di seguito si riporta la foto del provino in questione:



Si rilevano dei bordi più scuri a bordo grano tuttavia non c'è la certezza che si possano trattare dei precipitati in questione in quanto la rilevazione può essere influenzata dalla topografia della superficie cristallina. Infatti i bordi più scuri potrebbero essere erroneamente identificati come Cr₂N quando in realtà potrebbero trattarsi di semplici ombre dovute ai solchi creati dall'attacco chimico. Si nota che per i campioni maggiormente deformati le capacità anticorrosive non cambiano.

Ciò indica che la martensite formatasi non ha influenzato significativamente le loro caratteristiche.

3.4 Conclusioni

Lo scopo di questa tesi consiste nel valutare come la deformazione a freddo possa influenzare la microstruttura dell'acciaio duplex 2205 portando alla formazione di martensite e verificare se ciò abbia degli effetti sulle capacità anticorrosive.

Da precedenti lavori si è a conoscenza del fatto che trattamenti termici e meccanici variano il diverso ammontare di ferrite, austenite e di fasi terze come la σ e Cr_2N . [15]

Inoltre la stessa velocità di raffreddamento costituisce un ulteriore elemento di diversificazione.

Tutto ciò può in effetti influenzare la resistenza a corrosione del materiale.

Per valutare questi aspetti sono state condotte osservazioni al microscopio ottico ed elettronico per valutare, anche da un punto di vista visivo, come i diversi gradi di deformazione agissero sulla grana microcristallina. L'osservazione della martensite al microscopio ottico si è rivelata praticamente inefficace. Risultato diverso si è ottenuto con il microscopio a scansione elettronica SEM che grazie ai maggior ingrandimenti ha permesso di notare, per i deformati maggiori, delle zone più chiare all'interno del grano austenitico che si ritiene siano martensite.

Sono state perciò condotte le prove di corrosione in una soluzione di 35g/l di NaCl su acqua distillata, che hanno permesso di rilevare una piccola discontinuità nei deformati al 25% e 35%. Per verificare il motivo di ciò si è effettuato un attacco chimico con reagente Beraha e una successiva osservazione al SEM ha permesso di evidenziare degli "annerimenti" in alcune zone di bordo grano. Si ritiene che possano essersi formate delle piccole quantità di carboazoturi.

Tuttavia si è a conoscenza, grazie a precedenti studi, del fatto che il basso tenore di Carbonio degli acciai duplex (mediamente 0.03%), la presenza in lega di N, la più frequente formazione di altre fasi intermetalliche che coinvolgono i principali elementi formatori di carburi, come Cr e Mo, limitano fortemente la precipitazione di carburi e quindi i relativi effetti di pitting.

Si ipotizza perciò che la discontinuità registrata nelle prove di corrosione possa essere dovuta al processo stesso di formazione della martensite a partire dall'austenite.

$\gamma \Rightarrow \epsilon \Rightarrow \alpha'$ durante la fase in cui si ha l'azzeramento di martensite- ϵ a deformazioni del circa 20% con la conseguente formazione di martensite α' a deformazioni elevate.

In definitiva, dato che lo scostamento si rivela minimo, si può concludere che nemmeno le deformazione più elevate influenzano sostanzialmente la resistenza alla corrosione puntiforme di un acciaio duplex 2205 deformato a freddo, anche nel caso in cui si formi una certa quantità di martensite, come nel campione deformato all'85%.

Bibliografia

- [1] J.O.Nilsson, A. Wilson. Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super Duplex stainless steel Saf 2507. *Material Science and Technology*, July 1993.
- [2] J.Charles, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, Vol.1.
- [3] Jun Wang, P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M.O Speridel. Nickel-free Duplex stainless Steels. *Scripta Materialia*, 40:123-129, Elsevier Science Ltd, 1999.
- [4] C.Mapelli, F.D'Errico, M.Boinardi. Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai inossidabili bifasici. Giornata di studio AIM: Acciai inossidabili Duplex, Milano 19 Marzo 2003.
- [5] D. Peckner, I.M Berstein, *Handbook of stainless steel*, ed. McGraw-Hill book company.
- [6] J.C. Lippold, I. Varol, W. A. Baeslack III, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, Vol.1.
- [7] G. Di Caprio, *Gli acciai inossidabili*, ed. Hoepli Milano, cap. 5 1979.
- [8] C. G. CARloborg, A. Nilsson, P.A. Franklind, Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless '91, Beaune, France, Les éditions de Physique, Vol.1.
- [9] J. Pleva. Proc. Int. Conf. Applications of Stainless Steel' 92, Stoclm, Sweden, The Metal Society, Vol.1, P.326.1992
- [10] G.Melotti, R.Bertelli, M.Zanesco, I.Calliari, E. Ramous. Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex. Memoria presentata al 30° Convegno Nazionale AIM, Vicenza 17-19 Novembre 2004
- [11] Herbsleb G, Schawaab P., Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 Duplex Stainless Steel and their influence on corrosion behaviour in acids. Lula R.A. editor. *Duplex Stainless steel*. Metal Park, OH: ASM.
- [12] Duplex L, De Cooman BC, Akdut N. Microstructural changes in duplex stainless steel during isothermal annealing,. Proceedings of the sixth world duplex conference & expo. AIM
- [13] E.Ramous, *Metallurgia fisica degli acciai inossidabili duplex*. Memoria presentata alla giornata di studio "Acciai inossidabili Duplex", Milano 19 marzo 2003. *La Metallurgia Italiana*
- [14] M.Magrini, I.Calliari, E.Ramous, G.Barba, Work hardening and microstructure modifications in some austenitic stainless steel.
- [15] V.S. Moura, L.d. Lima, J.M Pardal, A.Y Kina, R.R.A Corte, S.S.M. Tavaré, Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica.
- [16] J.M. Nicholls, Proc. 4th Int. Conf. Duplex stainless '94, Glasgow, Scotland. The Welding institute.
- [17] H.Nordberg, Proc. Int.Conf.Innovation Stainless Steel, Florence,Italy, AIM, 1993.