



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Corso di Laurea in Ingegneria dei Processi Industriali e dei Materiali

Dipartimento di Ingegneria Industriale

TESI DI LAUREA

**DUPLEX 2404: CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE
DOPO TRATTAMENTI TERMICI**

Relatore : Dott.ssa Irene CALLIARI

Correlatore : Ing. Marco BREDA

Laureando: Paolo SCANFERLA

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

1. Introduzione

1.1 Cenni storici	3
1.2 Classificazione degli acciai inossidabili duplex	5
1.3 Metallurgia fisica	5
1.4 Effetti degli elementi in lega	9
1.5 Trattamenti termici e precipitazione di fasi secondarie	11
1.5.1 Fase Sigma (σ)	13
1.5.2 Fase Chi (χ)	13
1.5.3 Austenite secondaria (γ'')	13
1.5.4 Carburi	14
1.5.5 Nitruri	15
1.6 Caratteristiche, proprietà e settori d'applicazione	16
1.7 Scopo della tesi	18

2. Procedura sperimentale

2.1 Materiale di fornitura	20
2.2 Trattamenti termici di solubilizzazione	21
2.3 Trattamenti isotermitici	22
2.4 Preparazione campioni	23
2.5 Osservazione al microscopio ottico metallografico	23
◦ Attacco chimico	23
◦ Analisi d'immagine	24
2.6 Osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM)	24
◦ Analisi composizionale con microsonda EDS	27
2.7 Microdurezza	27

3. Analisi dei dati	
3.1 Materiale tal quale	29
3.1.1 Osservazione al microscopio ottico e analisi d'immagine	29
3.1.2 Osservazione al SEM e analisi con EDS	32
3.1.3 Microdurezza	33
3.2 Trattamenti di solubilizzazione	34
3.2.1 Osservazione al microscopio ottico e analisi d'immagine	35
3.2.2 Osservazione al SEM e analisi con EDS	42
3.2.3 Microdurezza	46
3.3 Trattamenti isotermitici	47
3.3.1 Osservazione al microscopio ottico	47
3.3.2 Osservazione al SEM	49
4. Conclusioni	52
Bibliografia	54

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Cenni storici

Gli acciai inossidabili costituiscono una piccola parte della produzione totale di acciaio, solo il 2%, ma sono molto importanti dal punto di vista industriale, data la loro naturale tendenza a passivarsi se esposti ad ambienti aggressivi. Questo avviene grazie alla presenza del cromo tra gli elementi in lega che, reagendo con l'ossigeno, può rivestire il metallo di uno strato passivante dello spessore di circa 1–10 nm, impedendo la corrosione dell'acciaio.

Gli acciai inossidabili sono definiti nella norma EN 10088 come leghe ferrose con tenore di cromo superiore al 10.5% in peso e possono essere suddivisi in quattro famiglie principali a seconda degli elementi in lega che, insieme al trattamento termico, ne determinano la struttura:

- Ferritici
- Austenitici
- Martensitici
- Duplex (austeno-ferritici)

Gli acciai inossidabili duplex, sono caratterizzati dalla presenza di una microstruttura bifasica, costituita da ferrite ed austenite presenti approssimativamente in uguale frazione volumetrica (50%-50%), che conferisce al materiale una combinazione favorevole tra proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione [1]. Essi contengono principalmente cromo in quantità che vanno dal 18% al 28%, nickel dal 4% al 6% e molibdeno da 1.5% al 3%, mentre il tenore di carbonio viene mantenuto attorno allo 0.03% . Essi rivestono un ruolo di grandissimo interesse per

l'ottimo compromesso tra le suddette proprietà, oltre che ad essere caratterizzati da una buona saldabilità, dovuta ad un basso contenuto di carbonio e ad un alto tenore di azoto e nickel [2].

Gli acciai duplex sono stati per la prima volta colati in Francia attorno al 1933, per puro errore. I primi acciai duplex furono coperti da brevetto nel 1935, 1937 e 1940. In questo periodo si sono svolte le prime ricerche e produzioni industriali di una nuova famiglia di duplex in Francia, Svezia e U.S.A..

Dal 1950 fino al 1970 furono portati avanti esaurienti studi sulla lavorabilità a caldo, sulla saldabilità e sulla resistenza a corrosione, che portò alla commercializzazione di semilavorati in acciaio inossidabile bifase.

Negli ultimi trent'anni gli acciai duplex hanno assunto un elevatissimo interesse commerciale, per via del loro limitato costo se confrontato agli acciai austenitici, inferiore anche del 25% per via del relativo basso contenuto di nickel in lega [3]. Di recente, sono stati effettuati alcuni studi con l'obiettivo di produrre acciai duplex con un minor contenuto di nickel e di molibdeno, dato l'aumento del costo di questi materiali, che sono stati chiamati con il nome di *Lean Duplex (LDX)*. Per il bilanciamento della microstruttura vengono aggiunti manganese e azoto [4]. Fanno parte di questa famiglia di duplex basso legati i LDX 2101, 2304, LDX 2404 [5].

Nome dell'acciaio	Composizione chimica, % di peso					
	Valori tipici					
	C	N	Cr	Ni	Mo	Altro
LDX 2101	0,03	0,22	21,5	1,5	0,3	5 Mn
2304	0,02	0,1	23	4,8	0,3	-
LDX 2404	0,02	0,27	24	3,6	1,6	3 Mn

Tab. 1: Composizione chimica dei principali Lean Duplex.

1.2 Classificazione degli acciai inossidabili duplex

Gli acciai inossidabili duplex vengono classificati secondo la resistenza a *pitting* (vaiolatura), che varia secondo la composizione media, in base ad un indice, il PRE_N (Pitting Resistance Equivalent Number), definito come:

$$PRE_N = wt\%Cr + 3,3(wt\%Mo) + 16(wt\%N)$$

Più alto è il valore del PRE_N , migliori sono le proprietà di resistenza all'attacco corrosivo.

Normalmente i duplex sono suddivisi in cinque categorie:

1. Duplex a basso costo, senza molibdeno. Si tratta di ottime alternative ad AISI 304 come ad esempio il SAF 2304, con $PRE_N \approx 25$ (composizione tipica 23% Cr, 4% Ni, 0.10% N);
2. Duplex standard tipo 22% Cr, 5% Ni, 3% Mo, 0.17% N (SAF 2205), con $PRE_N \approx 35$;
3. Duplex tipo 25% Cr, con % variabili di Mo e N, a volte con aggiunte di Cu e W. $PRE_N \approx 30-39$;
4. Super duplex 25% Cr, 7% Ni, 3.7% Mo, 0.27% N (SAF 2507). Sono caratterizzati da $PRE_N > 40$;
5. Duplex senza nickel ed alto tenore di azoto, con composizioni variabili (20–22% Cr, 10% Mn, 0.35–0.45% N). $PRE_N = 29-40$ [2].

1.3 Metallurgia Fisica

Gli acciai duplex sono caratterizzati, come precedentemente accennato, da una struttura bifasica che comprende austenite (γ) e ferrite (α) in frazioni volumetriche pressoché identiche, che dipendono dalla composizione chimica dell'acciaio e dai trattamenti termici da esso subiti.

Generalmente il processo di produzione comprende: colata, lavorazioni

plastiche a caldo più o meno severe e trattamenti termici di solubilizzazione, per cercare di ripristinare la struttura cristallina e le proprietà dell'acciaio. La deformazione plastica permette di regolare la dimensione della grana cristallina del semilavorato e causa la formazione di tessiture, con conseguente spiccata anisotropia.

La tipica microstruttura di questo tipo di acciai è mostrata in fig. 1.1, si può vedere come i grani di ferrite (in una gradazione di grigio più scura) formino una matrice nella quale si vengono a costituire i grani austenitici (più chiari) [10].

Se si osserva il grafico di fig. 1.2, si nota come tutti i duplex solidifichino virtualmente come se fossero composti da sola ferrite e la loro struttura si ottiene con una parziale trasformazione solida in austenite [6]. L'austenite è caratterizzata da un reticolo cubico a facce centrate (CFC), mentre la ferrite presenta un reticolo cubico a corpo centrato (CCC); entrambe le fasi tendono a solubilizzare gli elementi in lega, anche se il reticolo CCC ha una solubilità circa 100 volte maggiore del CFC; inoltre quest'ultimo risulta essere più duttile e meno rigido del CCC, a parità di costante reticolare [7].

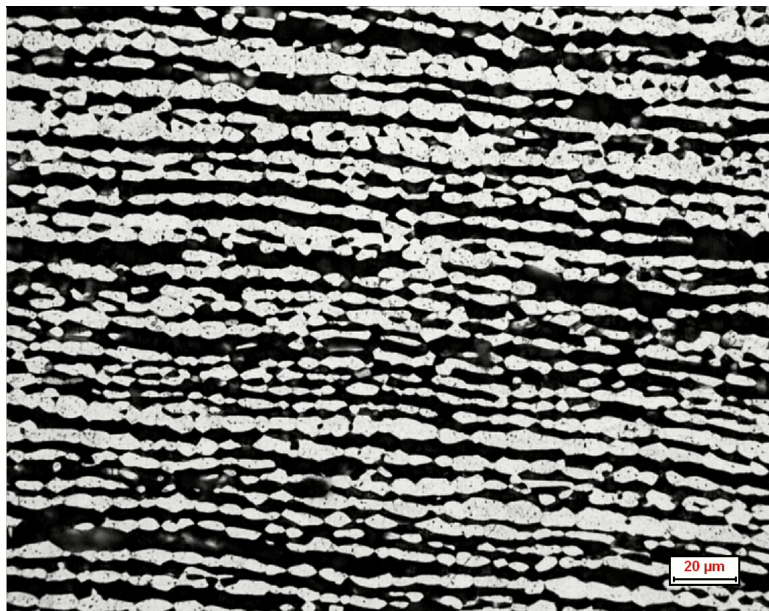


Fig 1.1: Microstruttura tipica di un acciaio duplex (LDX 2404).

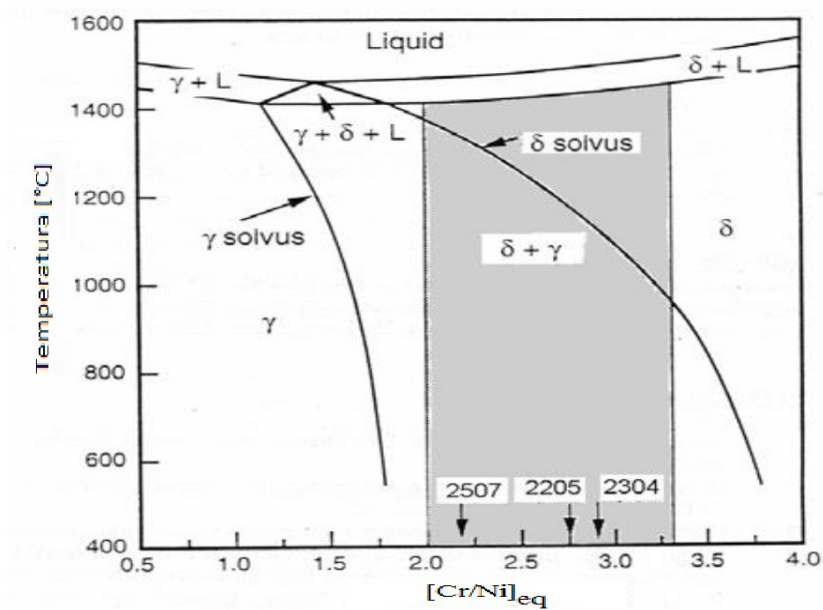


Fig 1.2: Diagramma di stato pseudo-binario per i duplex.

Le frazioni di austenite e ferrite presenti nell'acciaio duplex sono regolate anche dalla presenza di alcuni elementi in lega: tali elementi vengono detti alfageni, se ampliano il campo di stabilità della ferrite (Cr, Mo e W) e gammageni, se ampliano il campo di stabilità dell'austenite (Ni, C, N e Cu). Schaeffler introdusse il concetto di Ni e Cr equivalenti prevedendo gli equilibri di fase e i campi di esistenza delle strutture ottenibili (fig. 1.3), in quanto l'effetto dei vari elementi in lega può essere ricondotto alla sola presenza di Ni e Cr [8]. Il diagramma è puramente indicativo e fu sviluppato per la previsione delle strutture a seguito di saldatura.

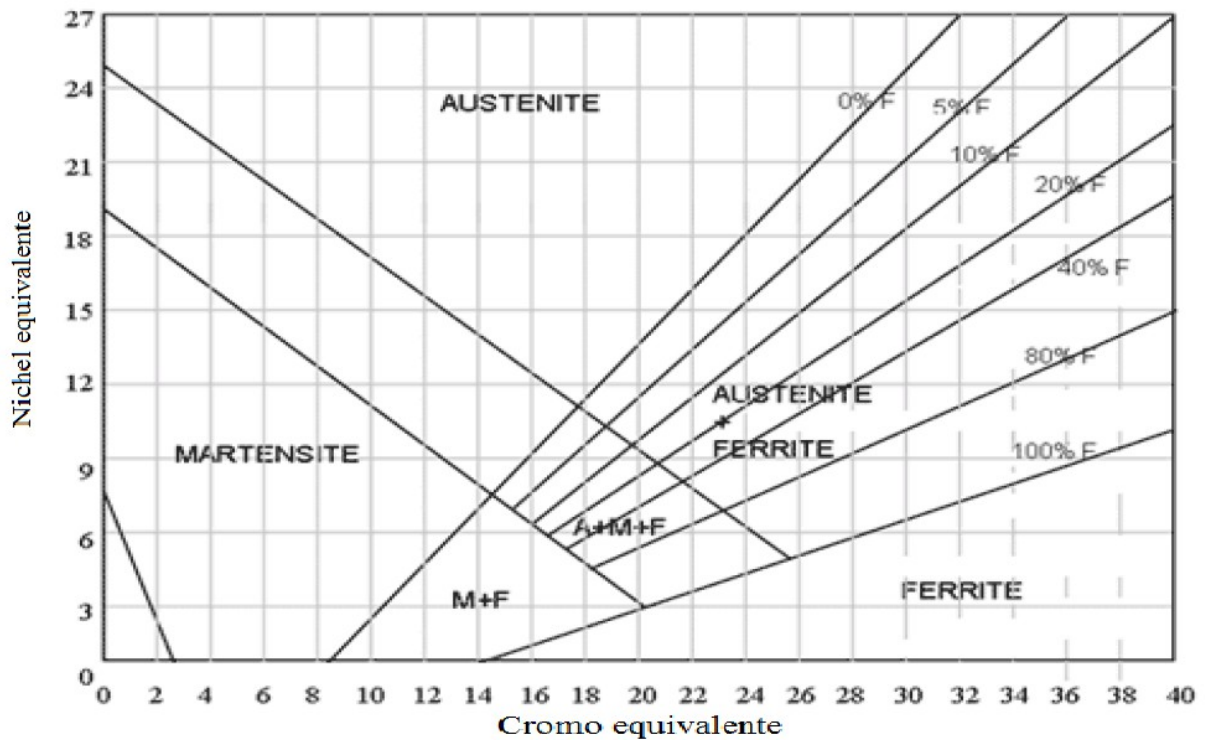


Fig. 1.3: Diagramma di Schaeffler.

Per il calcolo del cromo equivalente Cr_{eq} e del nichel equivalente Ni_{eq} si usano le seguenti formule:

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + 1,5 * Si(\%) + Mo(\%) + 0,5 * Nb(\%) + 2 * Ti(\%) + 5 * V(\%) + 3 * Al(\%)$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 30 * C(\%) + 0,87 * Mn(\%) + a * (N(\%) - 0,045)$$

dove a vale 0,30 se $N \leq 0,20$, 0,22 se $N = 0,21-0,25$ e 0,20 se $N = 0,26-0,35$.

In questo diagramma si vede che, contrariamente a quanto si potrebbe pensare, la presenza di cromo fino a circa il 18% in una lega Fe-Ni favorisce la formazione di quantità crescenti di austenite, cioè stabilizza quest'ultima [9].

Negli acciai duplex il valore di $[Cr/Ni]_{eq}$ è solitamente compreso tra 2,25 e 3,5 (vedi fig. 1.2), infatti si ha una maggior concentrazione di elementi alfa generi rispetto a quelli gamma generi, questo spiega il perché i duplex solidifichino come se fossero costituiti solo da ferrite.

Dall'analisi di fig. 1.2 si vede come alle alte temperature la lega è costituita al 100% da ferrite, e la solidificazione avviene in campo ferritico. Il primo prodotto di

solidificazione di tutti i duplex è la ferrite δ , la quale tende poi a trasformarsi parzialmente in austenite a partire da circa 1200°C, temperatura di δ -solvus (il processo di trasformazione $\delta - \gamma$ termina intorno a 1180°C). Per questo motivo i trattamenti termici di solubilizzazione vengono svolti a temperature al di sotto della curva di solubilità, dove austenite e ferrite coesistono in equilibrio; controllando la velocità di raffreddamento è possibile controllare le frazioni e le dimensioni delle due fasi.

Un elevato contenuto di nichel, carbonio, manganese o azoto diminuiscono il rapporto $[\text{Cr/Ni}]_{\text{eq}}$ favorendo così la comparsa di austenite anche a temperature più elevate e una più rapida formazione durante il raffreddamento [6].

1.4 Effetti degli elementi in lega

Come detto in precedenza, la ripartizione volumetrica tra ferrite ed austenite può essere controllata, oltre che attraverso i trattamenti termici, anche con la presenza di componenti in lega che aumentano il campo di stabilità della ferrite (α o δ) e dell'austenite (γ), sono detti alfa-genitori e gamma-genitori, rispettivamente.

In tabella 2 si riportano i componenti maggiormente presenti in lega negli acciai duplex e il loro effetto su di essi.

Oltre a ciò, bisogna introdurre il concetto di coefficienti di partizione, che indicano come gli elementi si ripartiscono all'interno delle fasi. Si osserva come questi coefficienti siano strettamente dipendenti dalla velocità di raffreddamento, essendo la loro presenza determinata da fenomeni di tipo diffusivo (tab. 3) [2].

ELEMENTO	+	-
Cromo	Aumenta la resistenza alla corrosione, in particolare alla <i>crevice corrosion</i> ; 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.
Nichel	Stabilizza l'austenite; Aumenta la saldabilità del materiale; Ritarda la precipitazione di fase σ .	Costo elevato; Se in quantità eccessive favorisce la precipitazione della 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; Aumenta la resistenza al <i>pitting</i> ; Stabilizza la fase austenitica; Riduce la precipitazione di fase σ .	Se presente in quantità eccessive può favorire la coalescenza di vuoti (porosità).
Rame	Aumenta la resistenza alla corrosione; Aumenta la resistenza all'abrasione; Sembra avere un effetto affinante sulla struttura e sembra favorire la nucleazione dell'austenite [2].	-
Silicio	Aumenta la forgiabilità.	Riduce la resistenza a corrosione.
Titanio, Niobio, Vanadio	-	Formano composti tipo nitruri.
Tungsteno	Migliora la resistenza al <i>pitting</i> ; Tende a far precipitare la χ in luogo di σ .	Rende stabile la fase σ in campi di temperatura più elevati.

Tab. 2: Effetti dei maggiori componenti in lega nei duplex.

Un raffreddamento rapido inibisce i fenomeni di diffusione, portando ad una composizione della ferrite e dell'austenite pressoché omogenea, dove i coefficienti di ripartizione tendono tutti all'unità.

Tab. 3: Esempi di coefficienti di ripartizione.

Nome dell'acciaio	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	P
SAF 2304	1,19	0,61	1,65	-	1,16	0,68	0,89	2,38
SAF 2205	1,2	0,58	1,72	0,2	-	-	-	-
SAF 2507	1,13	0,7	1,3	0,13	-	-	-	-

1.5 Trattamenti termici e precipitazione di fasi secondarie

Per determinare la caratteristica struttura bifasica di tali acciai è necessario un trattamento termico composto dalle seguenti operazioni:

- solubilizzazione in un range di temperatura che va dai 1000 °C ai 1200 °C per un tempo sufficiente ad omogeneizzare la struttura e per favorire la solubilizzazione di eventuali precipitati formati durante una precedente lavorazione;
- raffreddamento veloce, solitamente in acqua (tempra), per poter “congelare” la struttura duplex risultante [1].

A causa della loro composizione e dell'instabilità della ferrite [2], gli acciai duplex sono soggetti a precipitazione di fase già a temperature molto basse, come è possibile vedere dalla fig. 1.4, già per temperature superiori ai 250°C si possono verificare precipitazioni di composti intermetallici [3].

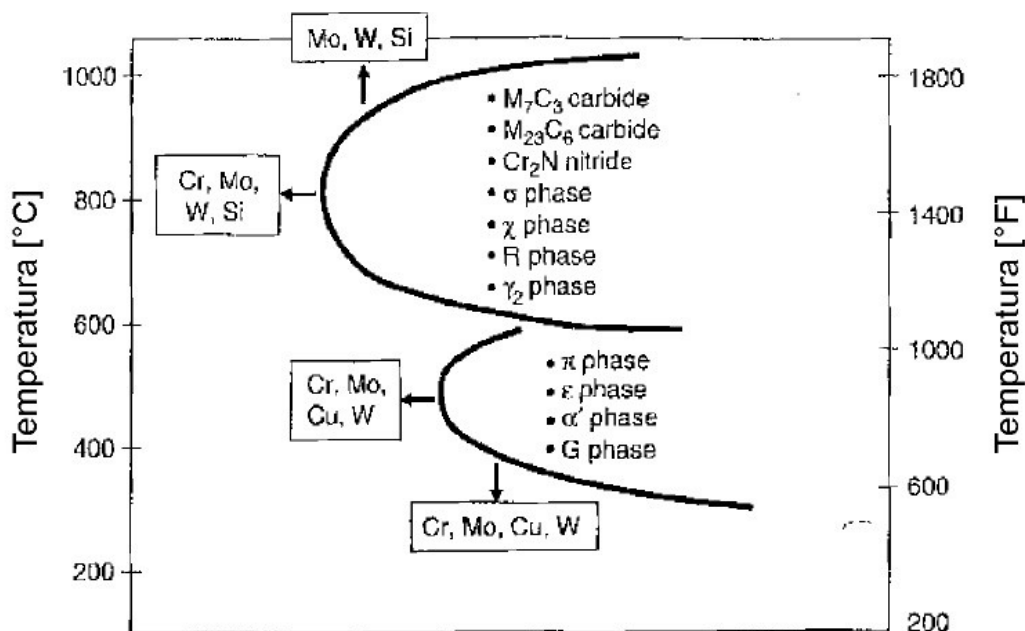


Fig. 1.4: Possibili precipitazioni in un acciaio duplex.

Questi precipitati causano un forte deterioramento per quanto riguarda la

resistenza all'impatto e alla corrosione [11], è stato dimostrato che con oltre il 2% di precipitazione di fasi secondarie le proprietà meccaniche degli acciai duplex vengono ridotte a valori così bassi che non è più possibile utilizzarli per applicazioni pratiche. La quantità delle fasi secondarie precipitate sono correlate alla composizione chimica, alla velocità di raffreddamento e alla velocità di diffusione di Cr e Mo nella ferrite rispetto all'austenite [12].

La principale limitazione degli acciai duplex alla possibilità di impiego deriva dalla loro tendenza ad avere due intervalli principali di temperatura, durante i quali avviene la precipitazione di fasi secondarie, come si può vedere in fig. 1.4:

- tra 300°C e 600°C: in questo intervallo avviene la decomposizione spinoidale [2] della ferrite in strutture α' ricche in cromo (struttura CCC) e α povere di questo elemento. Inoltre sono stati osservati altri processi di precipitazione tra i quali il più importante è la precipitazione di particelle di fase G ricche in nickel, silicio e molibdeno [14]. Se si osserva la fig. 1.4, si può vedere come in questo range la punta del “naso” è a circa 475°C, a questa temperatura infatti avviene un infragilimento dell'acciaio causato dal minor tempo di incubazione della fase che precipita;
- tra 600°C e 1050°C: intervallo caratterizzato dalla precipitazione di numerose fasi intermetalliche: austenite secondaria γ' , fase R, fase χ , fase σ , nitruri e carburi. Le cinetiche di precipitazione e i tempi di incubazioni variano molto con la composizione del duplex, e comunque sono più rapidi rispetto all'intervallo precedente [15], con conseguente maggior peggioramento delle proprietà meccaniche [16].

Oltre ai 1050°C i duplex solidificano formando ferrite e, durante il raffreddamento, una frazione si trasforma in austenite. Questa trasformazione è naturalmente reversibile, ed ogni grande incremento di temperatura oltre i 1050°C porta ad un significativo cambiamento nelle frazioni di volume e nella composizione chimica delle due fasi. In pratica, la frazione di ferrite aumenta e i coefficienti di

partizione degli elementi in lega diminuiscono [3].

Di seguito vengono elencate le fasi secondarie più importanti con una breve descrizione.

1.5.1 Fase Sigma (σ)

È la fase secondaria più comunemente osservata, è conosciuta per i suoi particolari effetti negativi nelle proprietà meccaniche anche se presente in modeste quantità, soprattutto nei confronti di duttilità e durezza. Analisi chimiche quantitative mostrano come la fase σ sia un composto intermetallico ricco in cromo, molibdeno e silicio [2], la sua composizione chimica tipica è circa Cr 30%, Ni 4%, Mo 4-7% [3]. Ha una struttura tetragonale con una cella complessa costituita da 32 atomi e i parametri reticolari dipendono molto dalla presenza di sostituzionali od interstiziali ($a \approx 0,88$ nm, $c \approx 0,45$ nm) [17]. Precipita principalmente nei punti di tripla giunzione o nei bordi di grano ferrite/austenite [2].

1.4.2 Fase Chi (χ)

Si presenta comunemente nei duplex nell'intervallo di temperatura tra i 700°C e i 900°C, è usualmente presente in quantità minori rispetto alla fase σ . Ha effetti negativi nella durezza e nelle proprietà di resistenza alla corrosione, ma il suo effetto è difficile da distinguere da quello della fase σ , poiché le due fasi spesso coesistono [2]. È un composto intermetallico ricco in cromo, nickel e molibdeno, di composizione Cr 25%, Ni 3%, Mo 14%, con struttura cubica. I precipitati nucleano e si accrescono alle interfacce ferrite/ferrite e ferrite/austenite [3].

1.4.3 Austenite secondaria (γ')

Come descritto in precedenza, la frazione di volume di ferrite o di austenite cambia con la temperatura. Durante il raffreddamento, una quantità crescente di

ferrite si tramuta in austenite. Un raffreddamento discontinuo, con permanenze a temperature intermedie, può portare alla precipitazione di numerosi piccoli grani aciculari di austenite (γ') [3]. Questa austenite secondaria precipita isotermicamente e non presenta differenze nella composizione rispetto all'austenite di prima formazione, ma si differenzia da essa per i diversi meccanismi di formazione e proprietà. Si sono osservati tre diversi tipi di meccanismi di precipitazione dell'austenite secondaria:

- secondo la reazione eutettoidica $\delta \rightarrow \sigma + \gamma'$, è facilitata dalla rapida diffusione tra i bordi α/γ , normalmente avviene tra le temperature 700-900°C, nella quali la ferrite δ è instabile e tende a far precipitare la fase σ , riducendo la concentrazione di cromo e molibdeno nella ferrite;
- come precipitati di Widmannstätten, a temperature attorno ai 650°C, in cui la diffusione è più rapida, l'austenite si forma come precipitati di Widmannstätten con diverse morfologie;
- trasformazione martensitica, a temperature minori di 650°C, in cui la diffusione è quasi nulla.

L'austenite secondaria si forma ai bordi α/γ ed è povera in cromo, soprattutto quando precipita insieme ai nitruri di cromo Cr_2N . Questo spiega il fatto che è un sito preferenziale per un attacco corrosivo esterno, soprattutto corrosione da pitting [2].

1.4.4 Carburi

Sono composti a carattere parzialmente metallico ionici o covalenti, che si trovano in posizioni interstiziali. Sono stati osservati negli acciai inossidabili e negli acciai duplex caratterizzati da un contenuto di azoto relativamente basso e di carbonio troppo elevato ($\approx 0,03\%$) [3]. Questo è causa della possibile corrosione intergranulare e di un deterioramento della durezza, essendo i carburi fragili.

I principali carburi che si formano sono M_7C_3 a temperature alte (900-1050°C),

e $M_{23}C_6$ a temperature inferiori, e precipitano all'interfaccia dei grani δ/γ [2].

Il più pericoloso è il $Cr_{23}C_6$, che porta ad una più consistente depauperazione del cromo, con conseguente rischio di corrosione intergranulare. Per ridurre al minimo la possibilità di precipitati di carburi si può diminuire il tenore di carbonio in lega, oggigiorno il contenuto di carbonio in lega è spesso minore di 0,015% [3], oppure aggiungendo in lega dei metalli con maggior affinità con il carbonio, rispetto al cromo, come ad esempio negli acciai solubilizzati al niobio e al titanio.

1.5.5 Nitruri

L'azoto viene normalmente aggiunto in lega negli acciai inossidabili per aumentare la resistenza a corrosione e le proprietà meccaniche, ed in più stabilizza la struttura cristallina e rallenta le cinetiche di precipitazione di fasi secondarie e di composti intermetallici indesiderati.

Quando il contenuto di azoto aumenta, aumenta anche il campo di stabilità dell'austenite, ma conseguentemente appaiono anche altre fasi come i nitruri (Cr_2N e CrN) [18]. Sia nella fase α sia nella fase γ , l'azoto occupa siti interstiziali. Il vero problema è che l'azoto ha differente solubilità se in ferrite o in austenite (fig. 1.5), questa differenza occupa un posto importante nella precipitazione dei nitruri. Quando il contenuto di ferrite nell'acciaio è alto, durante il raffreddamento, si ha un'intensa precipitazione di nitruri se il limite di solubilità della ferrite viene oltrepassato e quindi l'azoto non ha il tempo sufficiente per poter diffondere nell'austenite, che, per temperature minori a $1250^\circ C$, può solubilizzare maggiori quantità di azoto. Nella maggior parte dei casi i nitruri sono ricchi in cromo e si pensa che siano principalmente della forma Cr_2N [6].

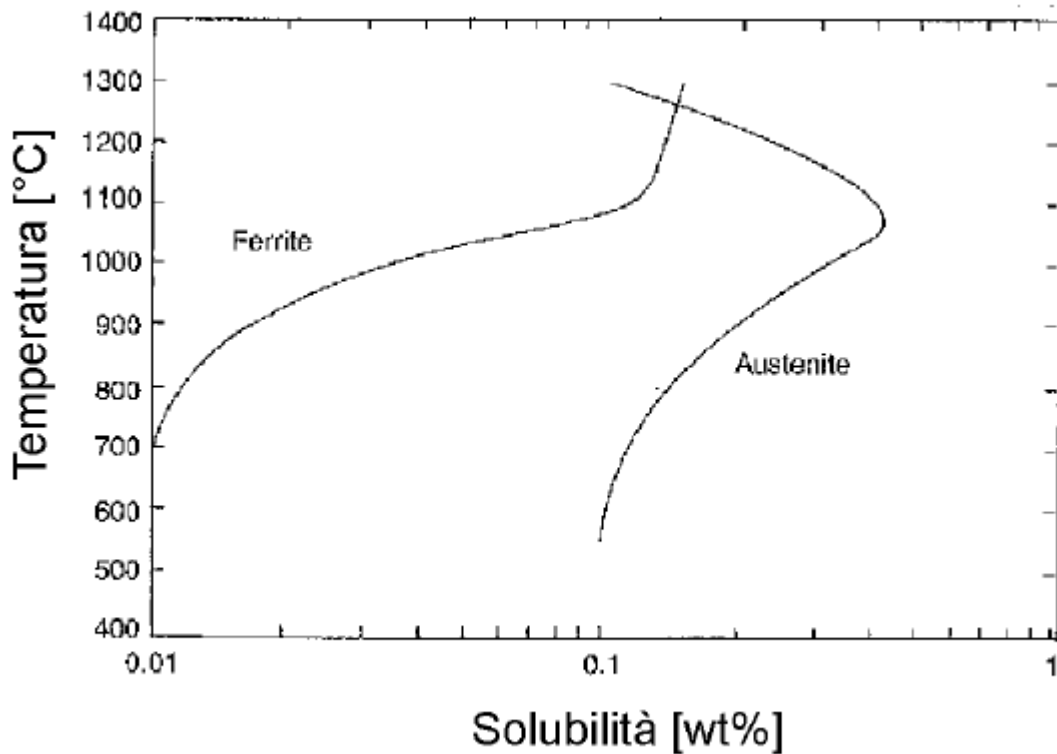


Fig 1.5: Solubilità dell'azoto nella ferrite e nell'austenite.

I precipitati Cr_2N hanno struttura esagonale, e la loro entalpia di formazione a 900°C è simile a quella del M_{23}C_6 , per cui potrebbero precipitare simultaneamente [3].

1.6 Caratteristiche, proprietà e settori d'applicazione

La struttura bifasica degli acciai inossidabili duplex comporta una serie di proprietà fisiche di grande interesse per la produzione industriale. Tra queste ricordiamo:

- bassi coefficienti di espansione termica;
- conduttività termica migliore rispetto agli acciai austenitici;
- forti affinità magnetiche [3].

L'aspetto sicuramente più importante riguarda le caratteristiche meccaniche, che, unite al basso peso specifico e alla buonissima resistenza a corrosione, fanno dei duplex degli ottimi acciai strutturali per impieghi in situazioni ove queste proprietà sono richieste. Si può inoltre riscontrare una buona tendenza alla saldabilità, alla formabilità a freddo e alla formabilità a caldo, dovuta alla loro superplasticità a temperature opportune se sottoposti a modeste sollecitazioni meccaniche [6].

La tabella 4 mostra le proprietà meccaniche per i principali acciai inossidabili in commercio.

Nome dell'acciaio		0,2% Y.S. [Mpa]	U.T.S. [Mpa]	ELONG %	HARDNESS HV 5
α (ferritico)	UNS S44700	500	630	18	210
γ (austenitico)	UNS S08904	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

Tab. 4: Tipiche proprietà meccaniche di comuni acciai inossidabili.

La caratteristica meccanica che più colpisce è l'altissimo carico di snervamento, anche due o tre volte maggiore di un comune acciaio austenitico. In ultima analisi i duplex hanno anche una buona resistenza a fatica e alla propagazione di cricche.

Queste proprietà permettono di utilizzare sezioni di acciaio più fine, che portano ad un buon risparmio in termini sia di peso, sia di costo, unitamente al fatto che i duplex hanno un contenuto di nickel in lega minore rispetto agli acciai austenitici [3].

Le prime applicazioni industriali dei duplex risalgono agli anni '60 e '70 come strutture per sottomarini, eliche di navi e tank per sostanze chimiche. Il campo di utilizzo dei duplex è vasto ed in espansione grazie alla realizzazione di nuove leghe ad alto valore di PRE_N (Super duplex). Alcuni esempi sono:

- Industria di processo (serbatoi per reagenti e prodotti, reattori);

- Industria petrolchimica;
- Industria della carta;
- Gasdotti e condotte forzate;
- Industria aeronavale e strutture off-shore;
- Infrastrutture;
- Industria alimentare;
- Impianti di potenza con energia da combustibile fossile o nucleare (scambiatori di calore, componenti soggetti a fatica termica,...);
- Impianti di trattamento delle acque e di desalinizzazione;
- Pipelines

Per quanto riguarda l'utilizzo dei duplex in campo strutturale si utilizzano di preferenza quelli a basso costo ed il loro impiego in ambienti non particolarmente aggressivi è preferito ai normali acciai al carbonio dato il costo di manutenzione praticamente nullo pur a fronte di una spesa iniziale più consistente. Per questo settore vengono utilizzati i duplex basso legati, i cosiddetti *Lean*, che permettono un ulteriore risparmio di investimento iniziale e manutentivo [5, 19].

1.7 Scopo della tesi

Scopo della tesi è la caratterizzazione microstrutturale di un acciaio inossidabile duplex 2404. Esso è un acciaio di nuova produzione della famiglia dei *Lean* duplex a basso contenuto di nickel e molibdeno. Questa categoria di duplex, recentemente, ha visto un crescente interesse dal punto di vista industriale, perché consente di avere un acciaio inossidabile con tutte le caratteristiche di resistenza a corrosione e meccaniche tipiche dei comuni duplex, e un rilevante vantaggio

economico. I *Lean* duplex, infatti, sono convenienti rispetto ai comuni duplex e agli acciai austenitici, poiché, negli ultimi anni, si è registrato un veloce aumento dei prezzi delle materie prime, soprattutto nickel e molibdeno.

Gli acciai duplex sono suddivisi in tre classi principali secondo il valore del PRE_N : *Lean*, degli esempi sono 2101 e 2304, *Standard*, come il 2205, ed i *Super*, tra i quali il 2507, il 2510 e lo ZERON© 100. Mentre le ultime due categorie sono chiamate anche acciai al cromo-nickel, i duplex *Lean* vengono anche definiti come acciai al cromo-manganese, data la loro scarsa presenza in lega di nickel.

Da studi precedenti, emerge il fatto che, per brevi tempi (anche solo 5') di trattamento termico alle temperature critiche (700-900°C), i duplex denominati *Standard* e *Super* presentano abbondante precipitazione di fase secondaria, soprattutto χ e σ , invece, nei duplex *Lean* si ha la sola precipitazione di nitruri di cromo (Cr_2N), anche per tempi molto lunghi di trattamento termico, a sola esclusione del 2304 che presenta precipitazione di γ' . Gli studi presenti in questo elaborato vogliono far luce sul comportamento del *Lean* duplex 2404, cioè capire se dopo trattamento termico precipitano solo nitruri o altre fasi secondarie. Questo perché il 2404 è un *Lean* “anomalo”, poiché il suo contenuto di molibdeno supera di gran lunga il massimo dei *Lean*: 1,6% contro un massimo di 1%. Durante il trattamento termico l'abbondanza di molibdeno potrebbe influire sulle cinetiche di precipitazione di fase secondaria, attivando siti preferenziali di precipitazione, ecc.

CAPITOLO 2

Procedura sperimentale

2.1 Materiale di fornitura

Il materiale oggetto delle analisi presenti in questo elaborato è un acciaio inossidabile bifasico designato ASTM/UNS S82441 (EN 1.4662 e LDX 2404) fornito dal centro di ricerche sugli acciai inossidabili Outokumpu Stainless AB. Esso fa parte di quella famiglia di acciai duplex denominata *Lean*, a basso contenuto in lega di molibdeno (generalmente i duplex lean hanno un contenuto in lega $< 1-0,5\%$ di Mo). La composizione chimica tipica fornita è mostrata nella seguente tabella 5.

C	N	Cr	Ni	Mo	Mn
0,02	0,27	24	3,6	1,6	3

Tab. 5: composizione chimica tipica [%] dichiarata dal fornitore.

Per avere una composizione quanto più precisa, rispetto a quella dichiarata, è stato analizzato un campione di duplex 2404 al quantometro, la composizione ottenuta è mostrata nella seguente tabella 6.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	Fe
0,0222	0,3340	2,8300	0,0210	0,0004	24,4100	1,5400	3,3400	0,4220	0,2530	Bal

Tab. 6: composizione chimica [%] ottenuta attraverso il quantometro.

Conoscendo la composizione chimica si può calcolare l'indice di resistenza alla corrosione per vaiolatura per il duplex 2404, utilizzando la formula precedentemente esposta:

$$PRE_N = wt\%Cr + 3,3(wt\%Mo) + 16(wt\%N) = 33,54$$

La seguente tabella riporta le principali caratteristiche meccaniche dichiarate dal fornitore:

		Valori minimi		
		P	H	C
Carico di snervamento	[Mpa]	480	550	550
Carico a rottura	[Mpa]	680	750	750
Allungamento	[%]	25	25	25
Resistenza all'impatto	[J]	60	80	80
Durezza Brinell	[HB]	290	290	290

Tab. 7: Proprietà meccaniche a 20°C dichiarate dal fornitore.

P = lastra laminata a caldo, H = bobina laminata a caldo, C = lastra e foglio laminati a freddo.

Il campione fornito è una lastra di 2 mm di spessore, laminata a caldo e successivamente solubilizzata in un range di temperatura tra 1000°C e 1120°C, quindi raffreddata rapidamente per ripristinare le proprietà originali [5].

La ricerca sperimentale è stata eseguita presso i laboratori del *DII* (*Dipartimento Ingegneria Industriale*) dell'Università di Padova.

2.2 Trattamenti termici di solubilizzazione

Come detto in precedenza, per determinare la struttura bifasica tipica di questa classe di acciai, è necessario un trattamento termico di solubilizzazione con conseguente raffreddamento veloce in acqua. La lastra fornita aveva già subito questa operazione, ma il produttore non ha dichiarato la precisa temperatura di solubilizzazione. Essendo molto importante la sua determinazione ai fini della produzione industriale, si è cercato di determinare con buona precisione la

temperatura di solubilizzazione.

Basandosi sul range di temperatura dichiarato dal fornitore dell'acciaio, si sono risolubilizzati quattro campioni di acciaio duplex secondo il seguente schema:

- permanenza ad una temperatura per 30';
- veloce raffreddamento in acqua.

Le temperature scelte sono interne al range dichiarato dal fornitore:

- 1020°C;
- 1050°C;
- 1080°C;
- 1100°C.

2.3 Trattamenti isothermici

Molto importante dal punto di vista applicativo è la precipitazione di fasi secondarie nocive, che possono portare ad un peggioramento delle caratteristiche di resistenza alla corrosione e meccaniche dell'acciaio. Il duplex oggetto di analisi fa parte della famiglia dei *Lean duplex*, i quali, data la loro povera presenza in lega di Mo, non presentano importanti precipitazioni di fasi secondarie pericolose, tranne per la precipitazione di nitruri, per tempi di trattamento usuali, di interesse industriale.

Anche in questo caso si è mantenuto lo schema operativo precedente, ma la permanenza alla temperatura di trattamento è stata diminuita fino a 10'.

La scelta delle temperature si è basata sull'intervallo critico di precipitazione 600-1050°C, precisamente:

- 800°C;
- 850°C;
- 900°C;
- 950°C;

2.4 Preparazione campioni

I vari campioni sono stati ottenuti attraverso l'uso di una troncatrice meccanica, trattati termicamente e, in seguito, sezionati e inglobati in una resina termoindurente a 180°C, per migliorarne la manipolazione all'esame microscopico ottico ed elettronico. Successivamente si è passati alla lucidatura meccanica per mezzo di dischi rotanti di carta abrasiva al carburo di silicio a granulometria decrescente (180, 220, 320, 500, 800, 1200), e panni rotanti (NAP e MOL) con pasta diamantata da 3 μ e da 1 μ .

2.5 Osservazione al microscopio ottico metallografico

Il microscopio ottico metallografico si distingue dal microscopio ordinario per il fatto che la luce invece di essere trasmessa e quindi di passare attraverso il campione, viene catturata dall'obbiettivo per riflessione sul campione; che, essendo metallico, è un corpo opaco alla radiazione luminosa e, venendo lucidato a specchio, ne riflette una parte consistente.

Sono state eseguite diverse osservazioni ad ingrandimenti crescenti (10x, 100x, 200x, 500x e 1000x) e sono state ricavate delle micrografie di tutte le sezioni per tutti i campioni a 500x di ingrandimento.

- **Attacco chimico:** per l'osservazione al microscopio metallografico il campione deve avere una superficie non del tutto uniforme, cosa che si ottiene con un attacco chimico che svolge un'attività corrosiva selettiva del campione. Infatti, il reagente attacca i bordi di grano che sono più reattivi. Si è usato il reagente Beraha n°197 che ha agito preferenzialmente sulla ferrite, la sua composizione è riportata di seguito:

Acqua deionizzata	100 ml
Acido cloridrico	20 ml
Ammoniobifluorato	2,4 g
Potassio metabisolfito	45 mg

- **Analisi d'immagine:** successivamente all'osservazione al microscopio ottico e all'ottenimento delle micrografie, queste sono state oggetto di analisi per mezzo di un programma per ottenere le diverse proporzioni tra ferrite ed austenite. Questa operazione è soggetta a notevoli errori, poiché l'individuazione del valore soglia che permette di distinguere da un campo ad un livello di grigio più o meno intenso rispetto ad un altro è estremamente soggettiva.

2.6 Osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per ottenere immagini dettagliate ad elevati ingrandimenti della superficie dei campioni si è fatto ricorso all'uso di un microscopio elettronico a scansione (SEM). Il SEM può essere definito come l' "arma" a disposizione più efficiente per indagini micrografiche, e, se completato da microsonda per analisi composizionali, anche per analisi chimiche. È costituito da un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio che, opportunamente scaldato, emette radiazione elettronica, la quale viene successivamente indirizzata verso il campione attraverso lenti elettromagnetiche. Quando il fascio elettronico, detto primario, colpisce la superficie del campione, che deve avere una buona conduttività elettrica per non creare un accumulo di carica che potrebbe deviare il fascio e quindi rendere inefficace l'analisi, gli elettroni più esterni degli atomi vengono eccitati e così avviene emissione elettronica da parte del

campione. Le sonde poste in vicinanza del campione ricevono gli elettroni emessi, che contengono diverse informazioni, ne aumentano l'intensità e rendono disponibile in uno schermo a tubo catodico l'immagine ingrandita della superficie. Per ottenere informazioni quanto più precise e prive di errori derivanti dall'interazione tra il fascio di elettroni e l'ambiente, il SEM deve lavorare in condizioni di vuoto ultrasuono (circa 10^{-5} torr).

Lo schema di figura 2.1 rappresenta i principali componenti di un generico microscopio elettronico a scansione.

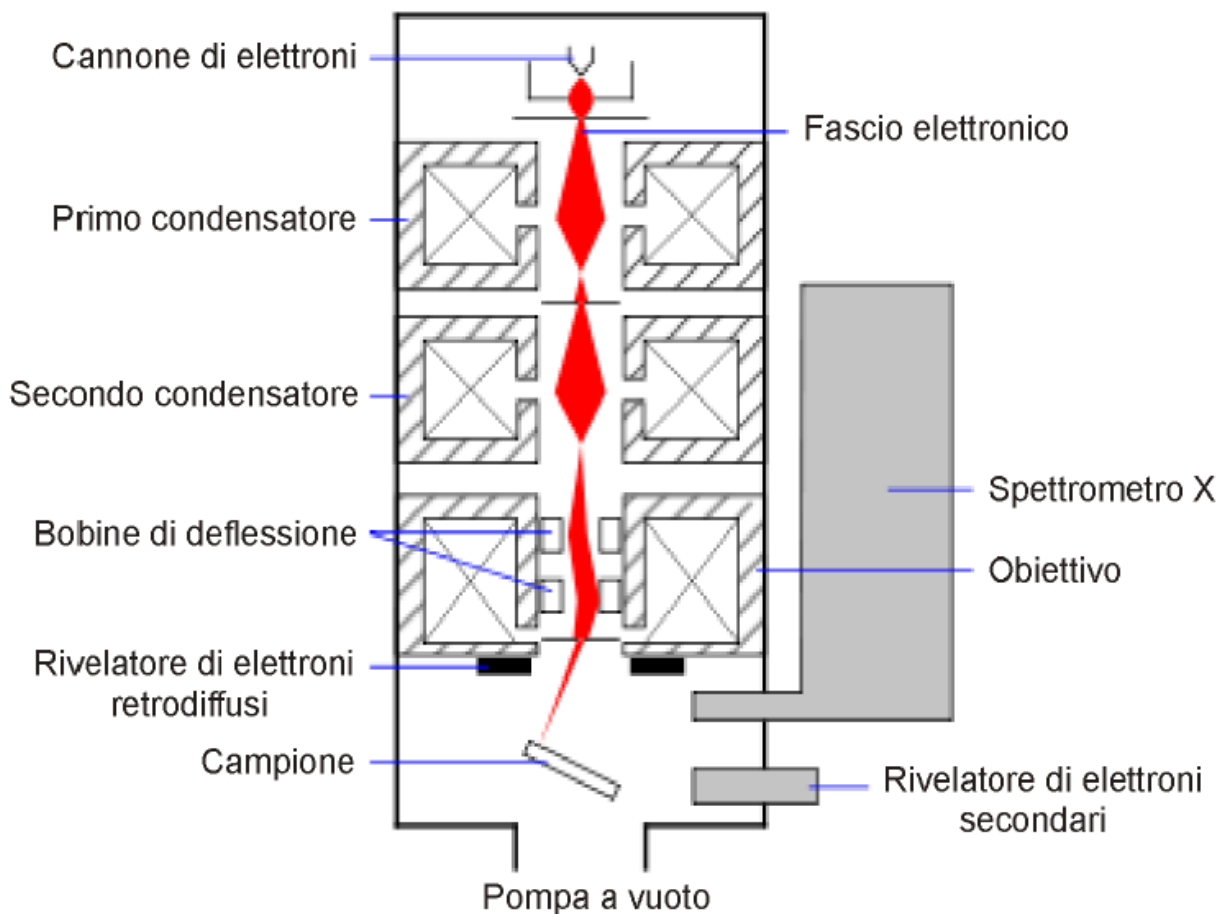


Fig. 2.1: Schematizzazione di un generico SEM.

I rivelatori hanno il compito di catturare tutte le radiazioni risultanti dall'interazione tra il fascio primario e il campione, vengono distinte in base alla loro

energia in:

- Elettroni retrodiffusi (*Backscattered*): hanno origine dall'urto elastico del fascio primario con la superficie del campione, hanno quindi energie prossime o uguali a quella degli elettroni incidenti, perciò possono riemergere dagli strati più profondi del volume di interazione (circa alcune centinaia di nm); portano con sé informazioni composizionali, infatti le variazioni di contrasto dei grigi nelle immagini ottenute sono indicative della variazione di composizione media;
- Elettroni secondari: gli elettroni del fascio primario, diffondendo all'interno del materiale, interagiscono con gli elettroni più esterni degli atomi e forniscono loro l'energia sufficiente per renderli liberi, hanno ridotta energia e solo gli elettroni secondari prossimi alla superficie (5-50 nm) sono nelle condizioni per emergere dal campione; essi possono fornire esclusivamente informazioni riguardo la morfologia della superficie;
- Emissione di raggi X: un elettrone che passa in prossimità di un nucleo atomico risulta essere deviato dal campo elettrico coulombiano schermato del nucleo (urto anelastico) producendo raggi X con lunghezza d'onda variabile a seconda dell'entità della deviazione e della perdita di energia da parte dell'elettrone del fascio primario; si genera così uno spettro di emissione tipico di ogni elemento, infatti i raggi X danno informazioni sulla composizione;
- Elettroni Auger: un elettrone primario che colpisce un atomo, qualora abbia energia sufficiente, è in grado di ionizzarlo, scalzando un elettrone degli orbitali più interni e creando un orbitale non occupato, così un elettrone di un orbitale più esterno può spostarsi nell'orbitale non occupato producendo un fotone X, che interagendo con un elettrone di un orbitale ancora più esterno al secondo gli fornisce l'energia sufficiente per lasciare l'atomo, emergendo dal materiale.

La figura 2.2 riassume la profondità di emissione di ogni raggio, e quindi anche

l'informazione che ne si può ricavare, e la loro risoluzione (più il raggio emesso ha ampiezza simile al raggio primario, più è precisa l'informazione ottenuta).

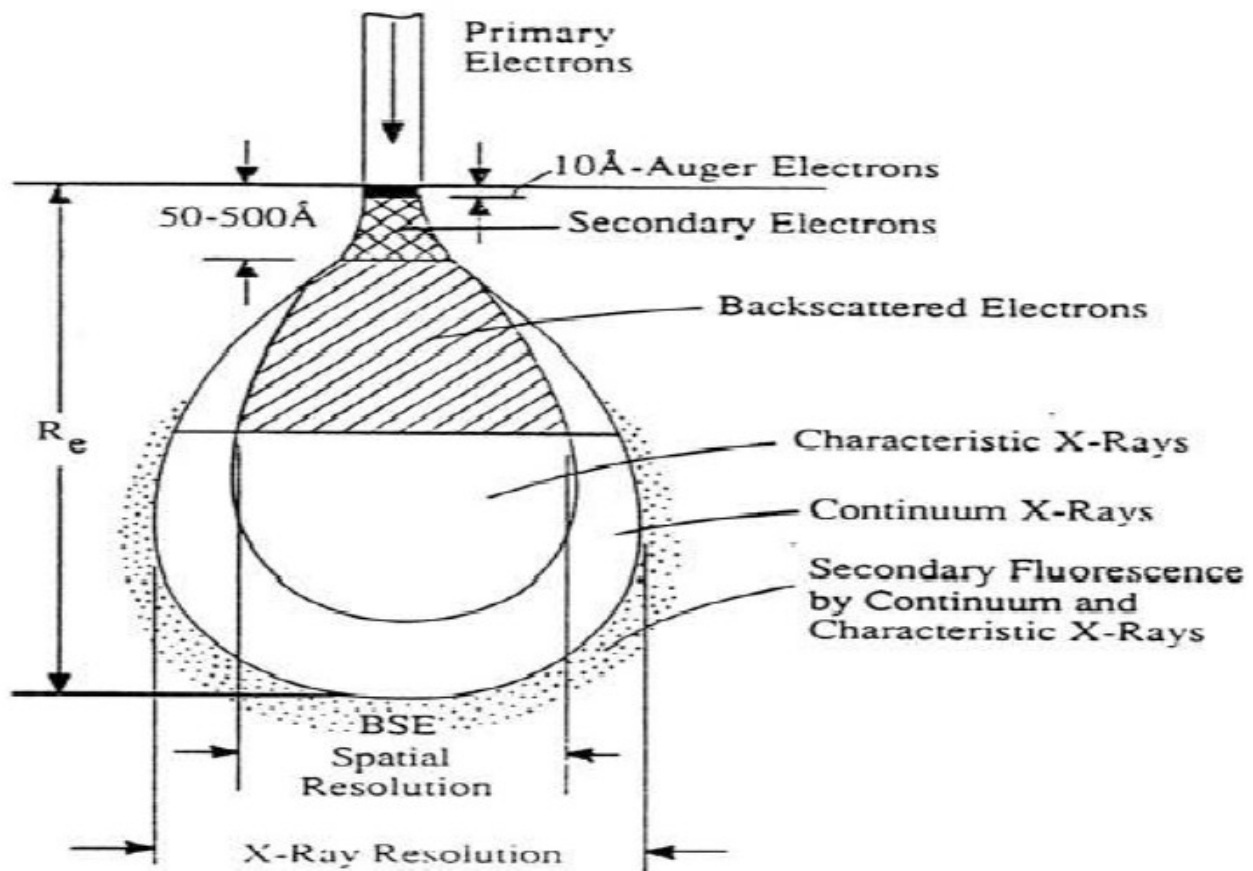


Fig. 2.2: Rappresentazione schematica dei volumi di provenienza dei vari effetti di interazione degli elettroni primari.

- **Analisi composizionale con microsonda EDS:** Generalmente un microscopio elettronico è completato dall'inserimento di una sonda (EDS) che, attraverso l'analisi dei raggi X emessi dal campione, può fornirne la composizione puntuale o media della superficie.

2.7 Microdurezza

Le prove di microdurezza sono prove di indentazione non strumentata con carichi generalmente inferiori a 1 Kg. L'indentatore è generalmente Vickers; si tratta

di un indentatore di diamante a forma di piramide retta a base quadrata con un angolo di 136° tra le facce al vertice. Il carico viene calato sulla superficie del campione e vi rimane per 30 secondi, dopodichè vengono misurate, tramite l'uso di un microscopio, le diagonali dell'impronta prodotta sul materiale e, tramite la loro media (d), si risale all'area della superficie dell'impronta. La durezza Vickers (HV) è definita dal rapporto tra il carico di indentazione (F) e l'area di indentazione (d^2), secondo la seguente formula:

$$HV = 2F \sin(136^\circ/2) / d^2$$

CAPITOLO 3

Analisi dei dati

3.1 Materiale tal quale

Il materiale di fornitura è un acciaio inossidabile duplex che, dopo la colata, ha subito una lavorazione di laminazione a caldo e un successivo trattamento di solubilizzazione in un range di temperature che vanno dai 1000°C ai 1120°C. Il materiale tal quale è stato oggetto di una completa caratterizzazione microstrutturale tramite osservazione al microscopio ottico ed elettronico a scansione, analisi composizionale con microsonda EDS e quantificazione della durezza per mezzo di un microdurometro.

3.1.1 Osservazione al microscopio ottico e analisi d'immagine

Di seguito vengono riportate le micrografie ottenute al microscopio ottico a 500 ingrandimenti per ogni sezione: lungo (L), trasverso corto (TC) e trasverso lungo (TL).

Per ottenere le immagini è stato necessario un attacco chimico sul campione che permettesse di evidenziare la differenza tra le fasi producendo un contrasto utile a distinguerle. Si è utilizzato il reagente Beraha, già descritto, che opera preferenzialmente sulla ferrite colorandola di scuro e lasciando l'austenite più chiara. Osservando le micrografie si riesce ad individuare la direzione di laminazione (fig. 3.2), che ha portato alla frammentazione della grana cristallina delle fasi (fig. 3.1), non più poligonali, ma con domini frastagliati ed irregolari.



Fig. 3.1: Micrografia OM del tal quale, sezione L, 500x.

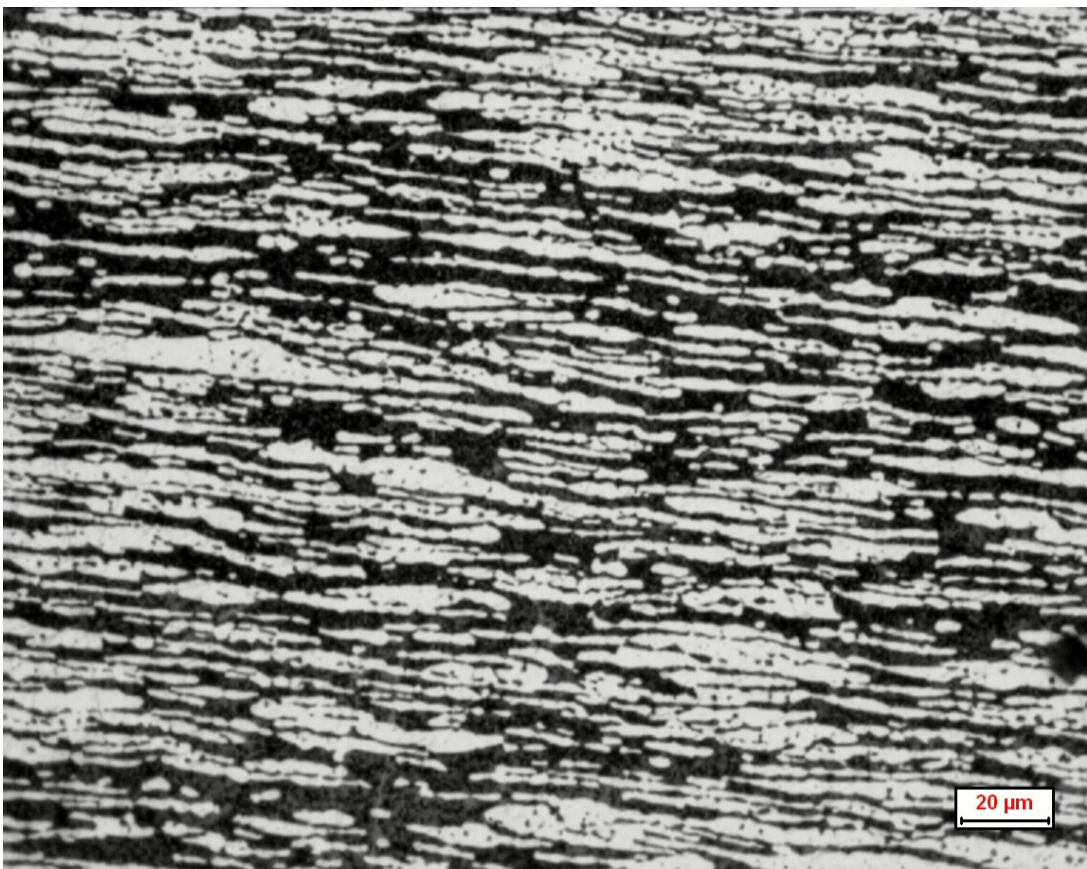


Fig. 3.2: Micrografia OM del tal quale, sezione TC, 500x.

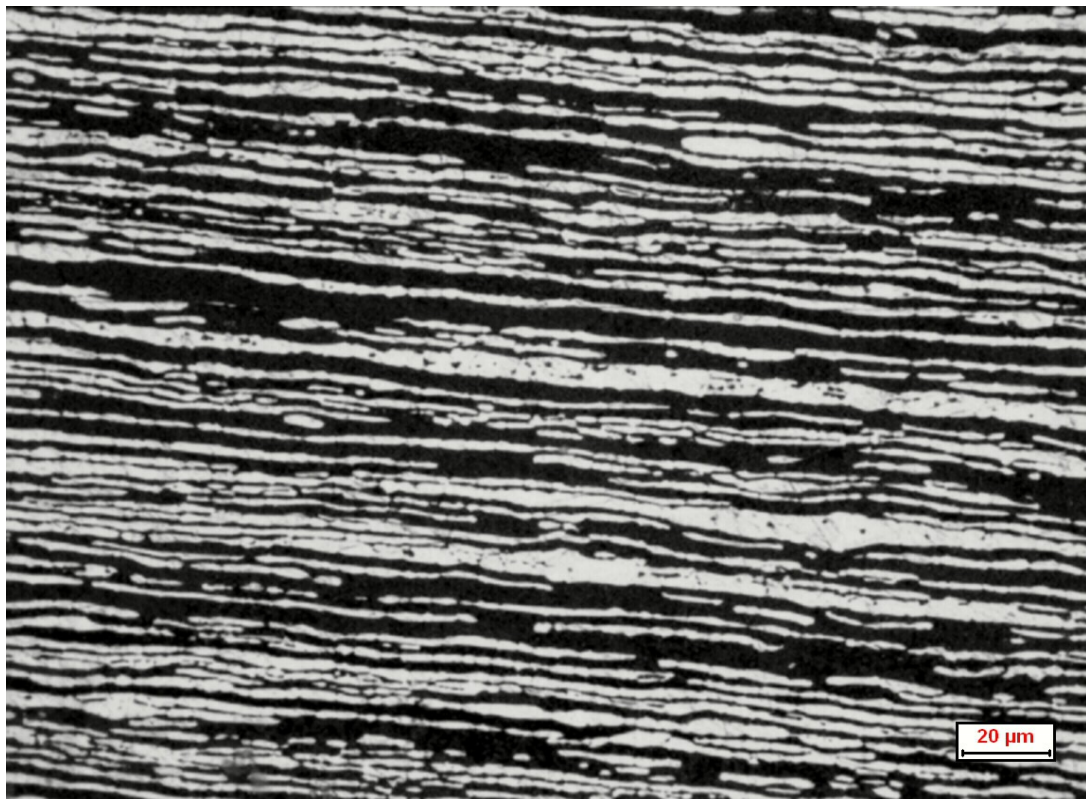


Fig 3.3: Micrografia OM del tal quale, sezione TL, 500x.

Per l'analisi d'immagine si è fatto ricorso ad un software digitale. In primo luogo avviene la binarizzazione dell'immagine, che traspone i colori in scale di grigio, successivamente il software riconosce le scale di grigio e quantifica il numero di pixel del valore soglia di ogni micrografia. È un'operazione che porta alla comparsa di errori, poiché il valore soglia dipende esclusivamente dalla sensibilità dell'operatore. Si sono ricavate le diverse percentuali di austenite (campo chiaro) e di ferrite (campo scuro). Di seguito sono riportati i valori medi ottenuti per ogni sezione. La deviazione standard si riferisce alle misurazioni della ferrite. Osservando la tabella si può constatare una microstruttura ben bilanciata, con valori prossimi al 50/50 %.

Sezione	% media ferrite	% media austenite	Deviazione standard
Lungo	56,42	43,58	3,72
Traverso corto	51,43	48,57	0,60
Traverso lungo	50,03	49,97	3,79
Media totale	52,63	47,37	

3.1.2 Osservazione al SEM e analisi con EDS

Per l'osservazione al microscopio elettronico a scansione si è scelto il rivelatore degli elettroni retrodiffusi (*backscattered*). Il rivelatore BSE permette di distinguere le diverse fasi in base al numero atomico medio, la ferrite risulta più scura dell'austenite.

Le condizioni di lavoro del SEM sono: tensione di accelerazione (EHT) di 29 kV e corrente del fascio di 300 pA. Si sono poi scelti luminosità nulla e contrasto massimo, per evidenziare il più possibile le differenze, e si sono acquisite delle micrografie a 1500x del lungo, ingrandimento utile per capire la struttura d'insieme.

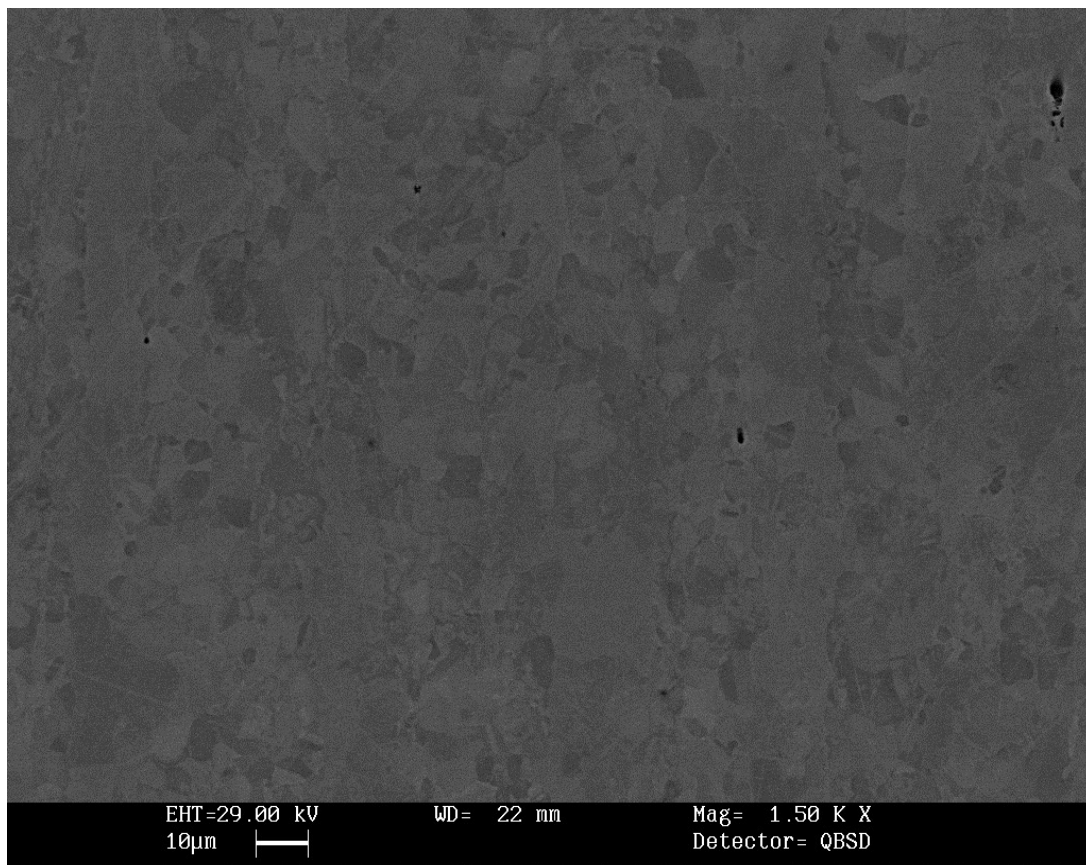


Fig. 3.4: Micrografia SEM, tal quale, 1500x.

La micrografia di figura 3.4 non presenta un buon contrasto tra le due fasi, questo è dato dal fatto che la silice colloidale, usata per la lucidatura del campione, attacca leggermente la microstruttura.

Di ogni porzione di provino si è ricorsi ad un'analisi composizionale puntuale sia della ferrite, sia dell'austenite, grazie all'uso della microsonda EDS. Di seguito sono riportati i valori dei coefficienti di ripartizione (wt.% α / wt.% γ):

Campione tal quale	
Elementi	Coeff. ripartizione
Mo	1,05
Cr	1,01
Mn	1,12
Fe	0,99
Ni	0,93

Nella ferrite c'è più abbondanza di Cr e Mo, elementi alfa-genici in lega, invece, nell'austenite è presente una quantità maggiore di Ni, elemento gamma-genico. Come si può notare gli elementi in lega non sono ripartiti in maniera ottimale. Questo può essere dovuto da una solubilizzazione incompleta e da un raffreddamento troppo rapido da impedire una corretta diffusione nel metallo.

3.1.3 Microdurezza

Si è misurata la durezza di grani di ogni fase per mezzo di un microdurometro Vickers con pesi che variano da 100 g a 15 g, in funzione della grandezza dei grani e della durezza della fase. Di seguito viene riportata la durezza media per ogni sezione.

Sezione		HV γ	HV α	Deviazione standard γ	Deviazione standard α
Lungo	HV 100 g	316	318	14	30
Traverso corto	HV 25 g	397	364	8	19
Traverso lungo	HV 25 g	431	420	24	26

Come si può osservare l'austenite è mediamente più dura della ferrite. Una spiegazione può venire dal fatto che la severa laminazione abbia incrudito l'austenite maggiormente rispetto alla ferrite e il mantenimento alla temperatura di

solubilizzazione non è stato sufficiente a determinare un recupero della microstruttura.

3.2 Trattamenti di solubilizzazione

Sono stati eseguiti trattamenti di solubilizzazione a temperature interne al range dichiarato dal fornitore, per cercare con la massima precisione possibile una temperatura di solubilizzazione (non è stata fornita la scheda tecnica dell'acciaio). Le temperature sono state ricavate dal diagramma di equilibrio ottenuto al Termocalc™, cortesemente messo a disposizione dall'Università di Trento.

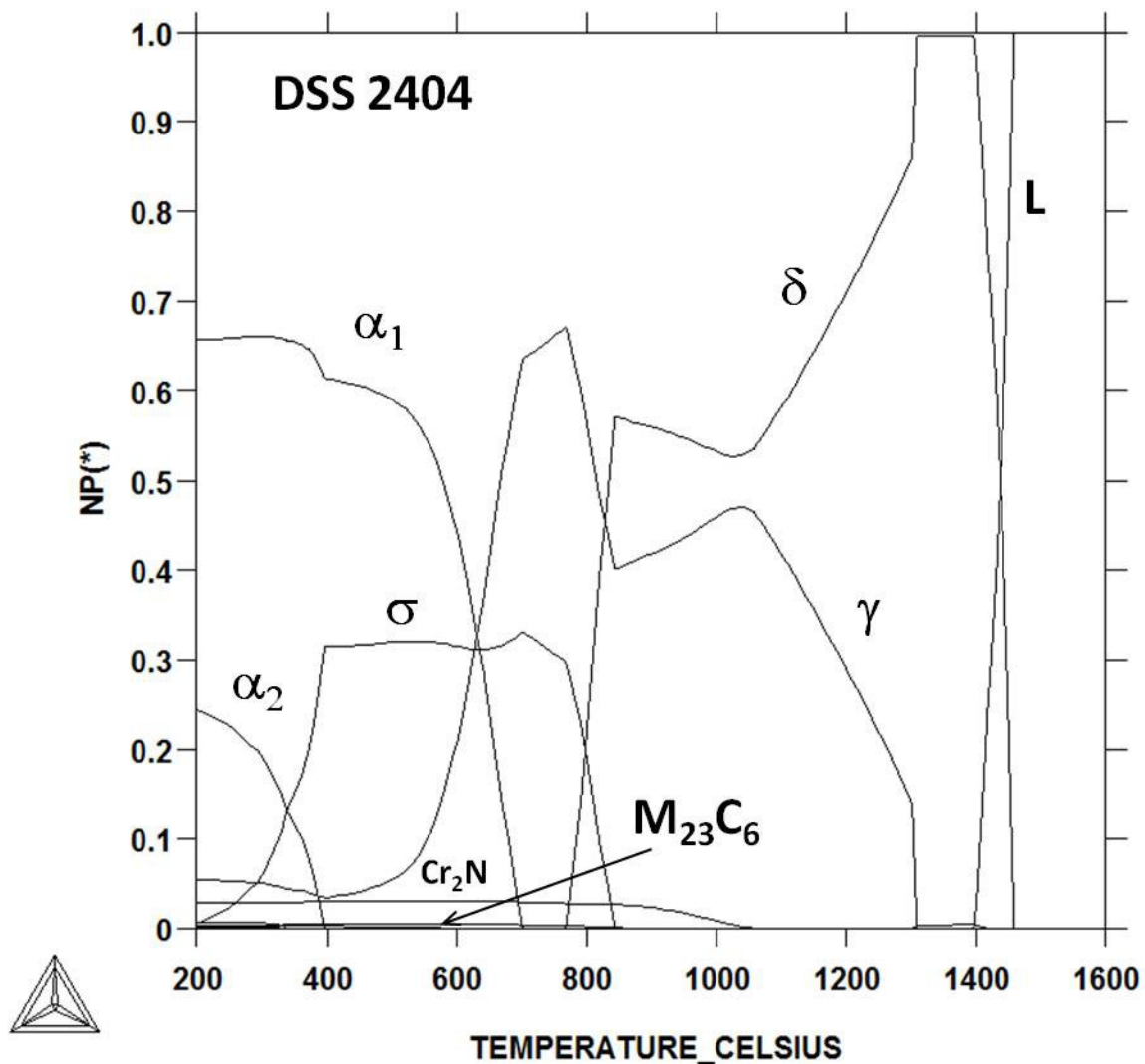


Fig. 3.5: Diagramma Termocalc™ per l'acciaio inossidabile duplex 2404.

Come si può vedere dal grafico, la temperatura di solubilizzazione per la quale c'è equipartizione tra ferrite ed austenite è attorno ai 1040°C-1050°C. Le temperature scelte sono: 1020°C, 1050°C, 1080°C, 1100°C.

3.2.1 Osservazione al microscopio ottico e analisi d'immagine

Di seguito vengono riportate le micrografie ottenute al microscopio ottico per ogni campione solubilizzato.

Dalle micrografie emerge come il trattamento di solubilizzazione abbia ristabilito i domini dell'austenite rendendoli regolarmente poligonali e non frammentati.

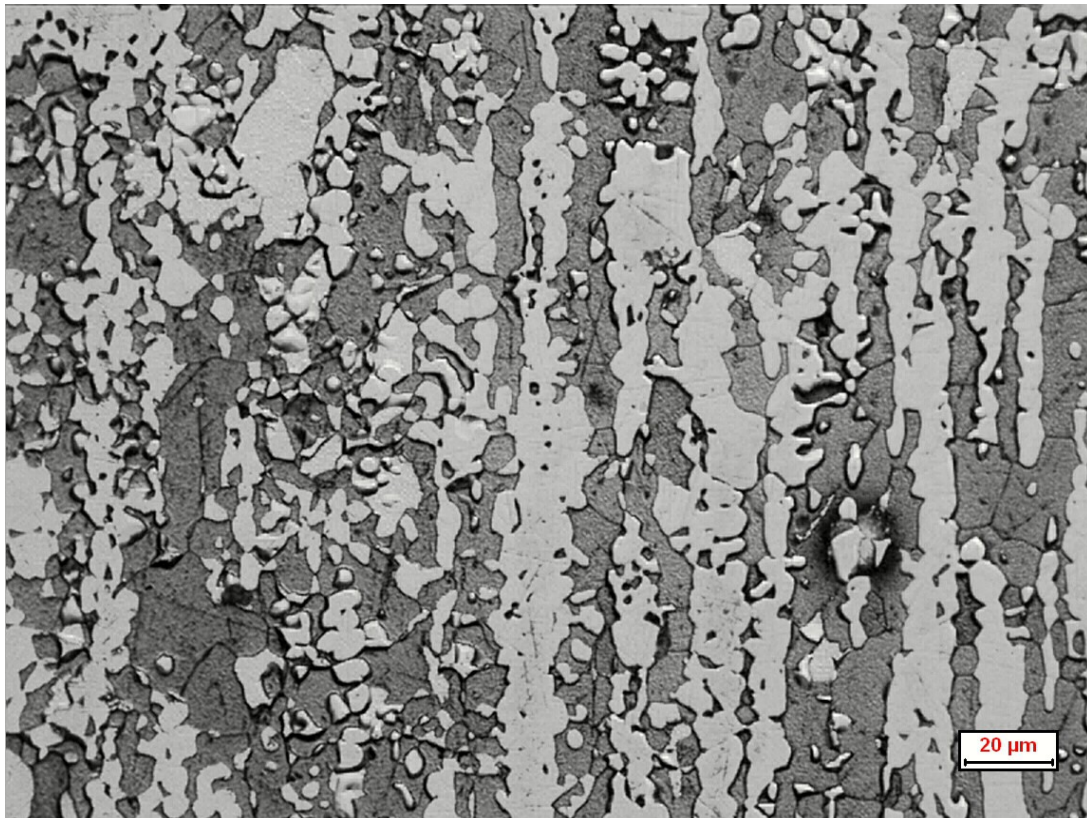


Fig. 3.6: Micrografia OM campione solubilizzato a 1020°C, sezione L, 500x.



Fig. 3.7: Micrografia OM campione solubilizzato a 1020°C, sezione TC, 500x.



Fig. 3.8: Micrografia OM campione solubilizzato a 1020°C, sezione TL, 500x.

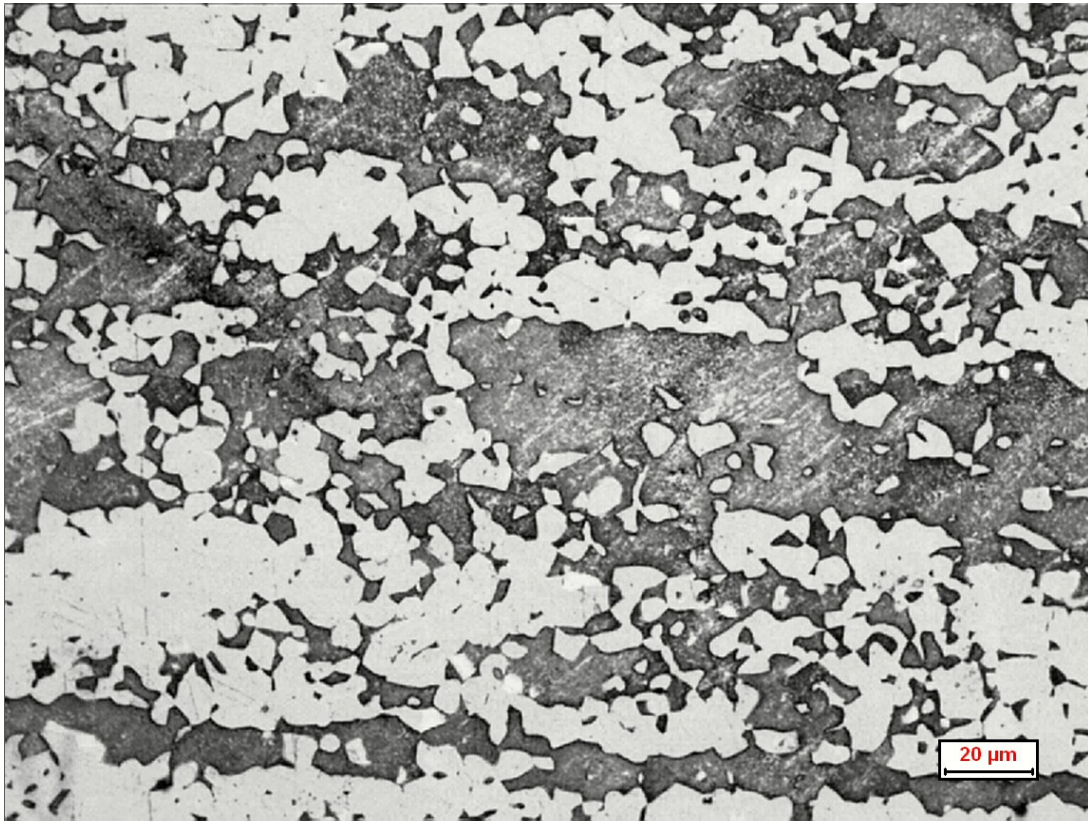


Fig. 3.9: Micrografia OM campione solubilizzato a 1050°C, sezione L, 500x.

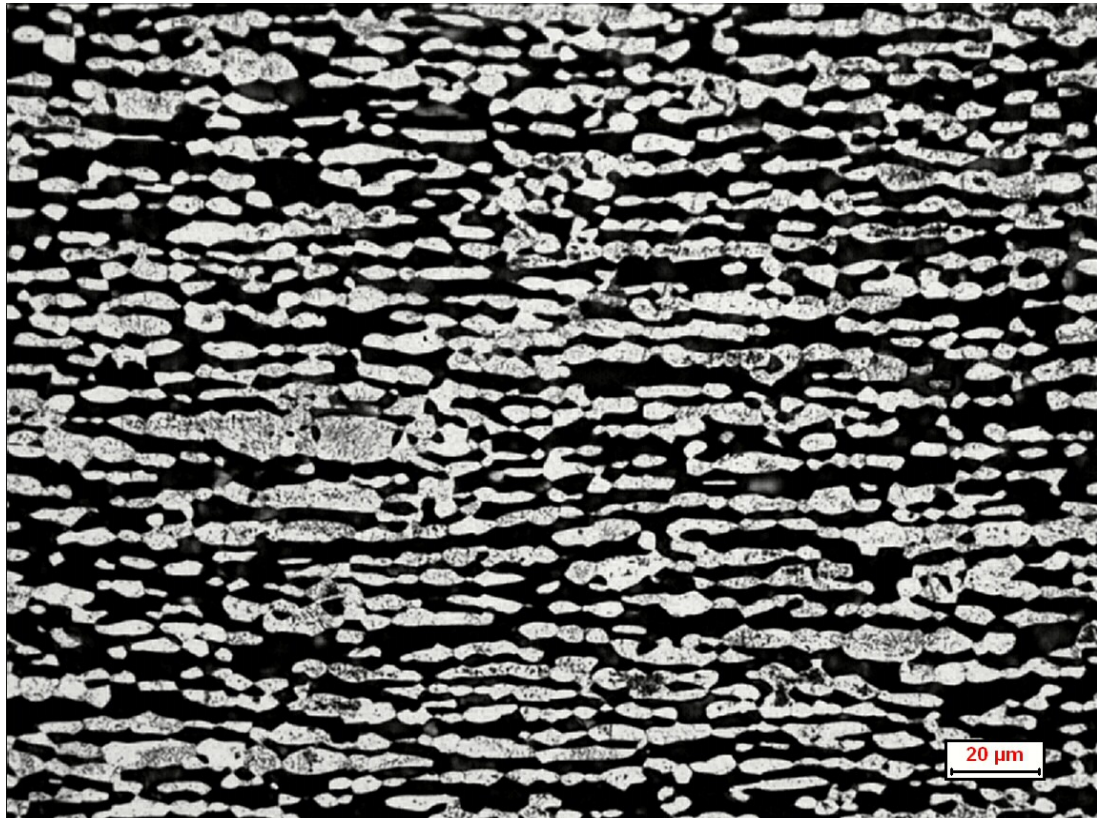


Fig. 3.10: Micrografia OM campione solubilizzato a 1050°C, sezione TC, 500x.



Fig. 3.11: Micrografia OM campione solubilizzato a 1050°C, sezione TL, 500x.

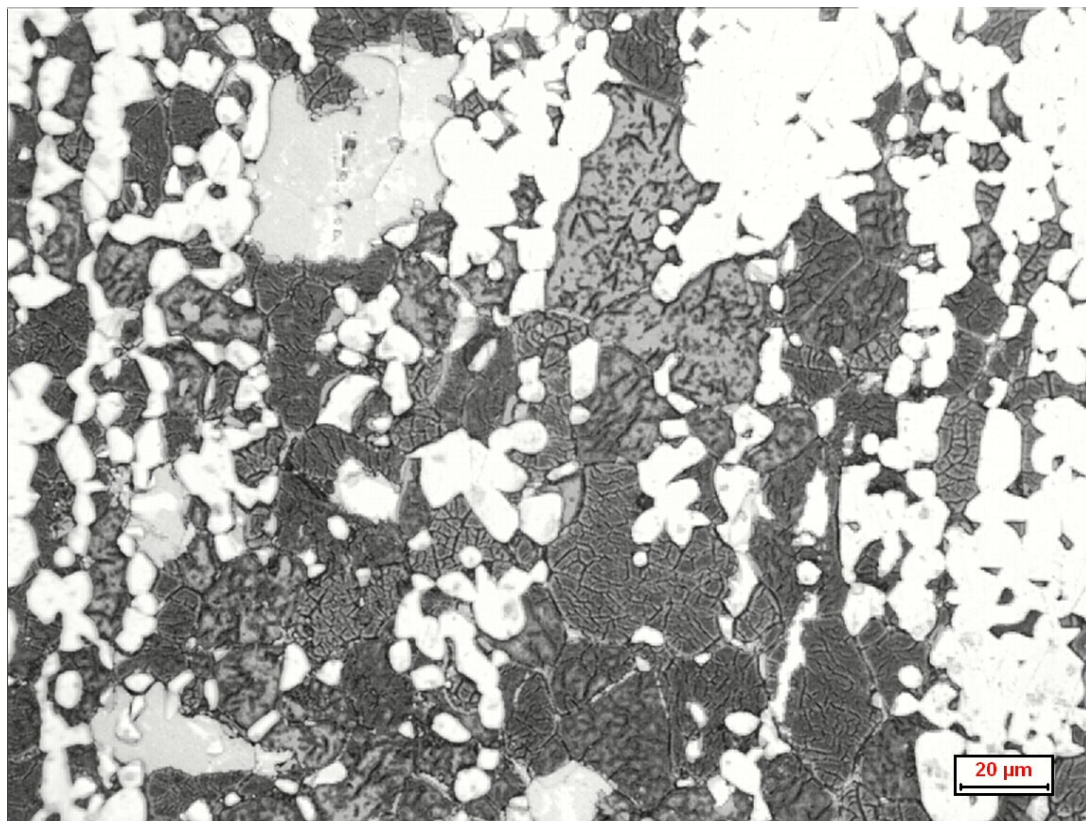


Fig. 3.12: Micrografia OM campione solubilizzato a 1080°C, sezione L, 500x.

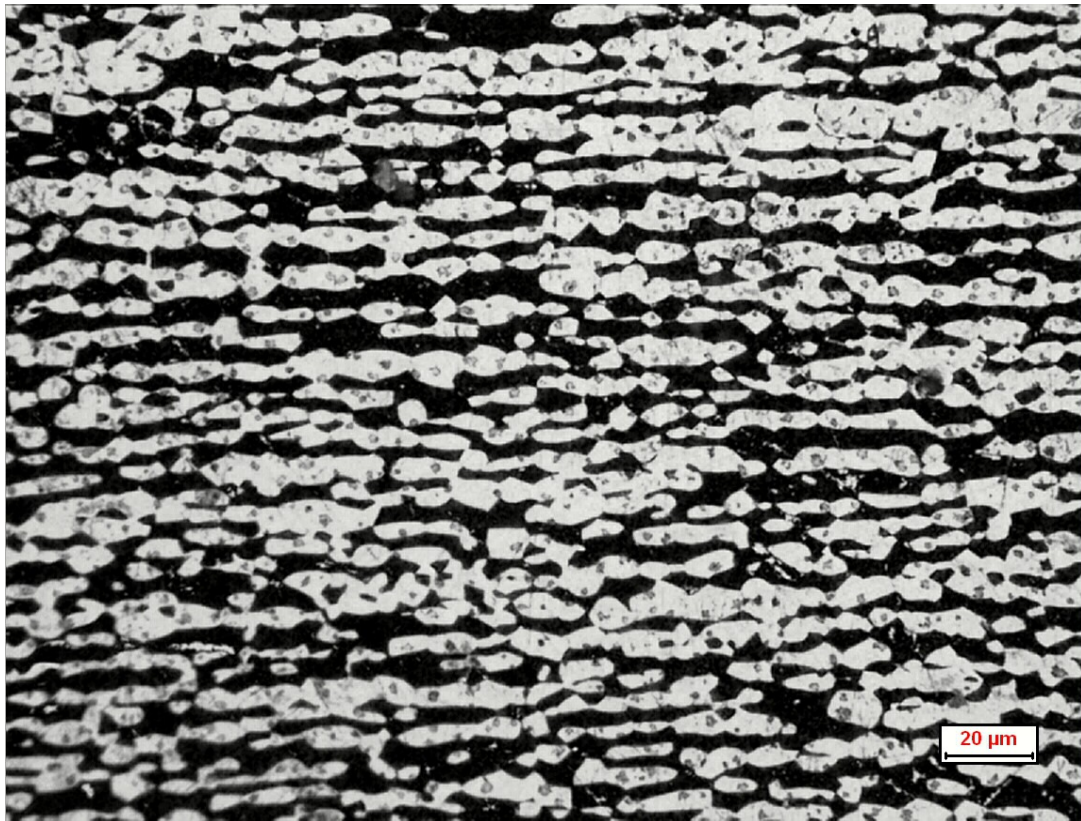


Fig. 3.13: Micrografia OM campione solubilizzato a 1080°C, sezione TC, 500x.

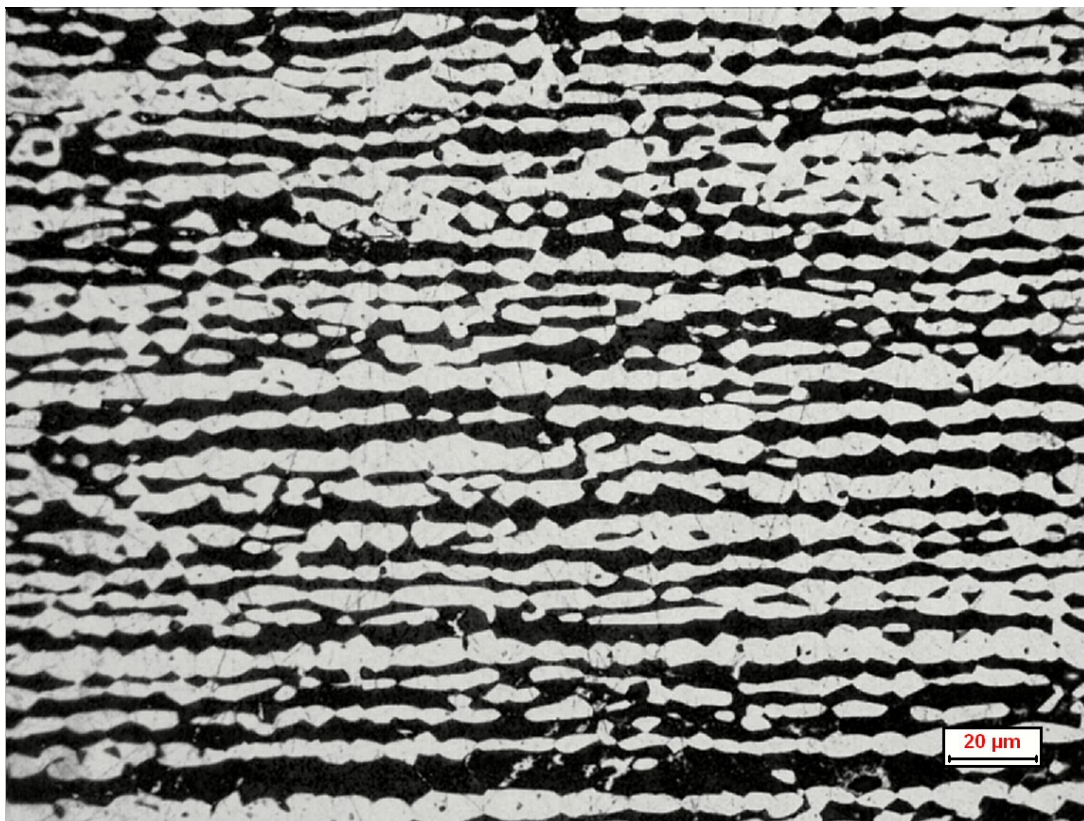


Fig. 3.14: Micrografia OM campione solubilizzato a 1080°C, sezione TL, 500x.

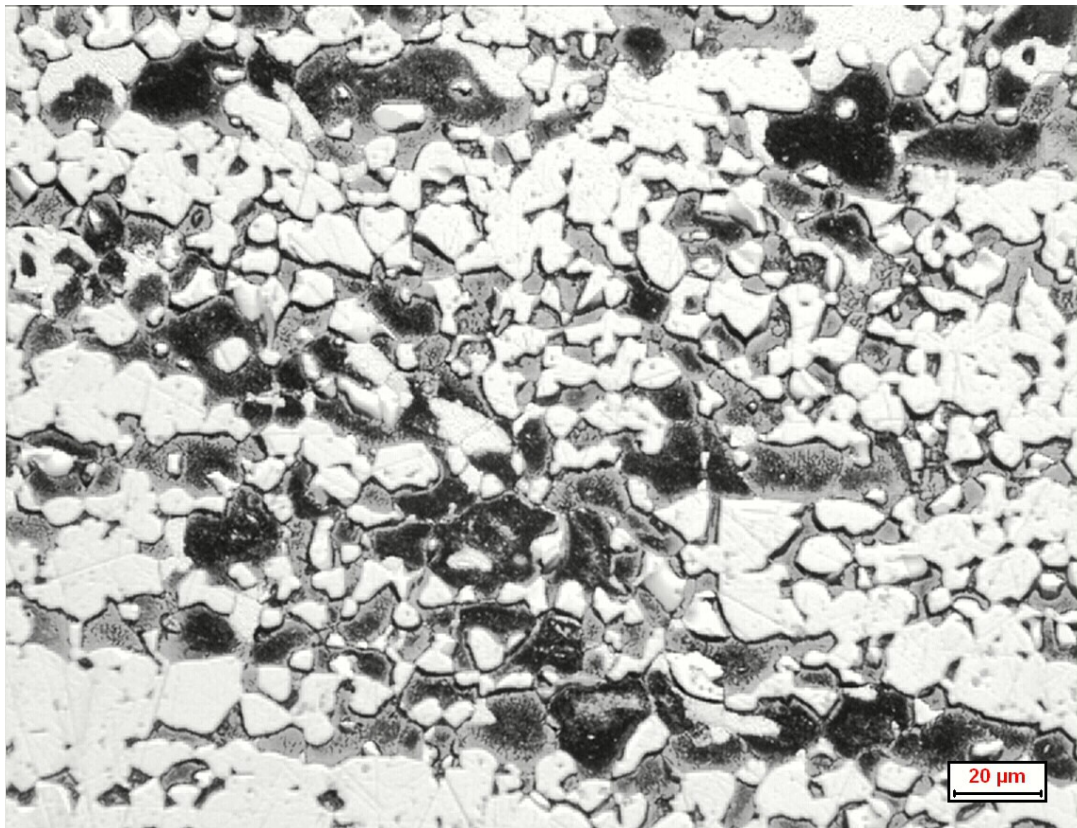


Fig. 3.15: Micrografia OM campione solubilizzato a 1100°C, sezione L, 500x.

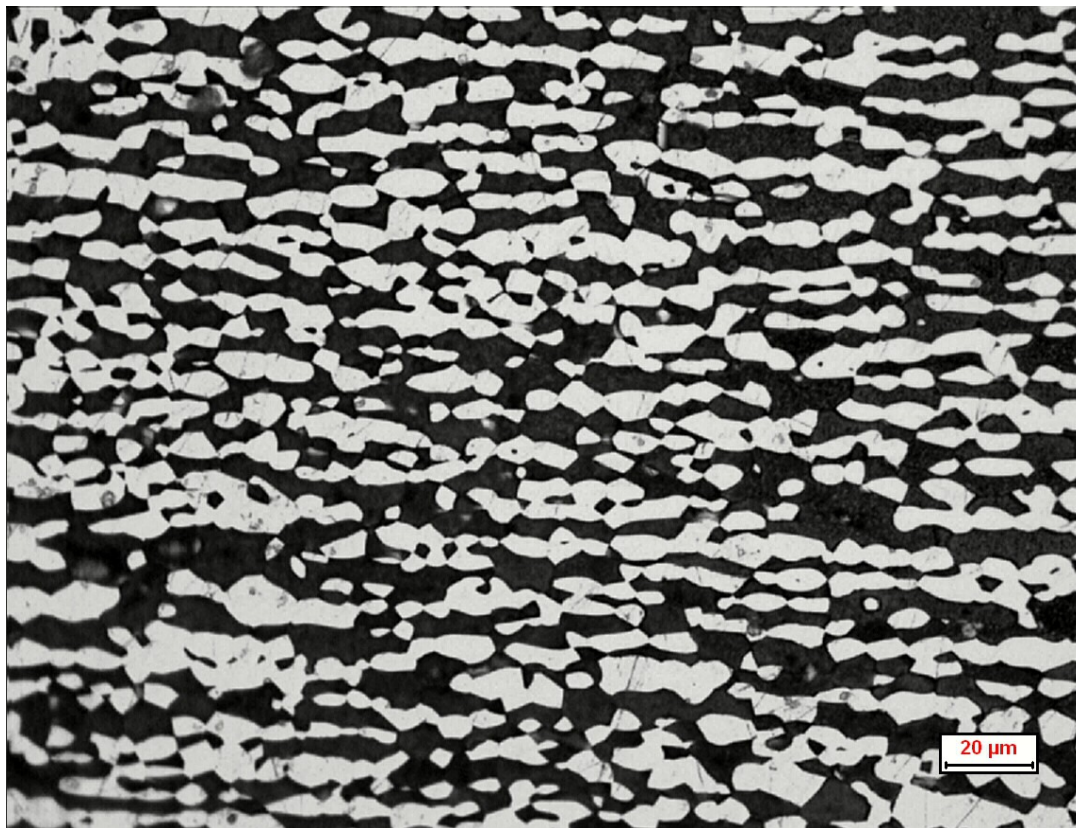


Fig. 3.16: Micrografia OM campione solubilizzato a 1100°C, sezione TC, 500x.

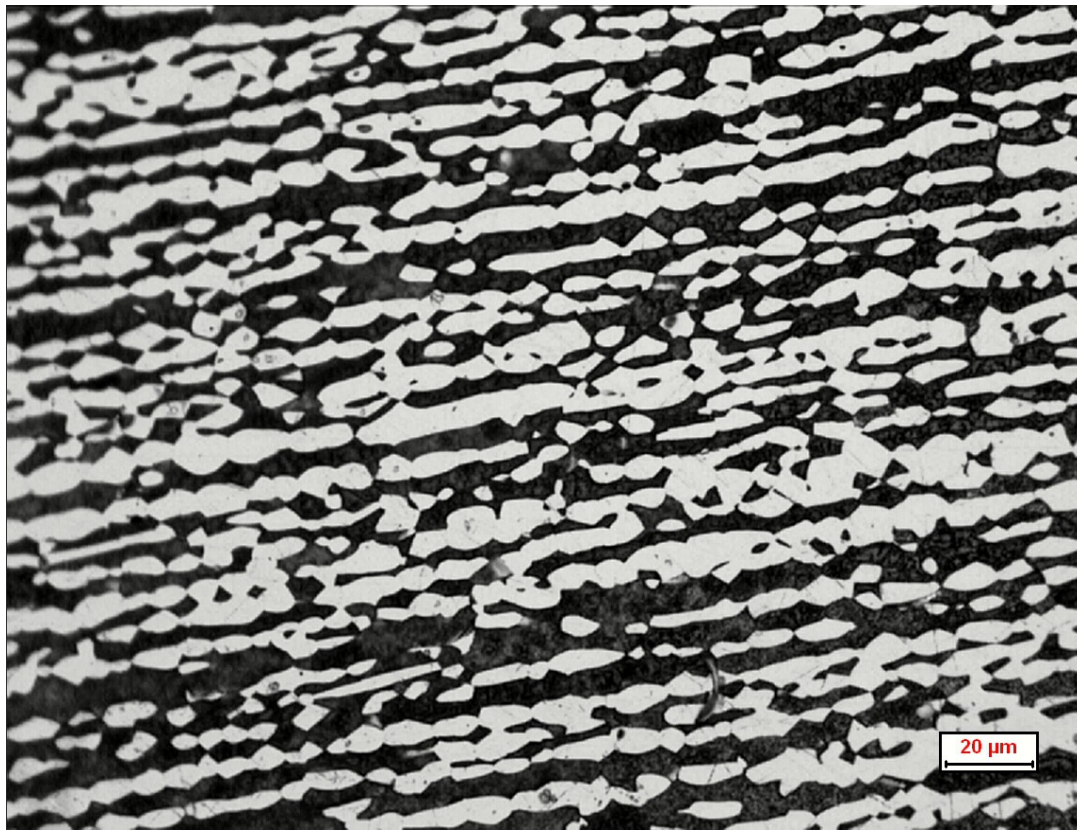


Fig. 3.17: Micrografia OM campione solubilizzato a 1100°C, sezione TL, 500x.

Dall'analisi delle immagini vengono ricavati i dati sulla percentuale di ferrite e di austenite presente; di seguito si le tabelle con le medie per ogni temperatura (la deviazione standard riguarda la percentuale di ferrite).

Campione trattato a 1020°C

Sezione	% media ferrite	% media austenite	Deviazione standard
Lungo	47,79	52,21	5,46
Traverso corto	51,35	48,65	2,65
Traverso lungo	46,17	53,83	3,83
Media totale	48,44	51,56	

Tab. 8: % presenza ferrite ed austenite nel campione trattato a 1020°C.

Campione trattato a 1050°C

Sezione	% media ferrite	% media austenite	Deviazione standard
Lungo	48,44	51,56	2,22
Traverso corto	58,91	41,09	1,86
Traverso lungo	53,72	46,28	2,31
Media totale	53,69	46,31	

Tab. 9: % presenza ferrite ed austenite nel campione trattato a 1050°C.

Campione trattato a 1080°C

Sezione	% media ferrite	% media austenite	Deviazione standard
Lungo	51,87	48,13	4,69
Traverso corto	52,95	47,05	1,92
Traverso lungo	50,95	49,05	2,41
Media totale	51,92	48,08	

Tab. 10: % presenza ferrite ed austenite nel campione trattato a 1080°C.

Campione trattato a 1100°C

Sezione	% media ferrite	% media austenite	Deviazione standard
Lungo	48,12	51,88	2,00
Traverso corto	52,32	47,68	1,69
Traverso lungo	51,69	48,31	2,60
Media totale	50,71	49,29	

Tab. 11: % presenza ferrite ed austenite nel campione trattato a 1100°C.

Sostanzialmente la ripartizione tra le due fasi non cambia e rimane sempre intorno al 50/50 %.

Le temperature ottimali di solubilizzazione si sono rivelate essere 1020°C e 1050°C, come supportato dal diagramma in figura 3.5, per un tempo di 30'.

3.2.2 Osservazione al SEM e analisi con EDS

Di seguito vengono riportate le micrografie ottenute al SEM utilizzando il rivelatore degli elettroni retrodiffusi.

Si può osservare come i grani austenitici siano stati riportati alla loro regolare forma grazie al trattamento di risolubilizzazione, mentre i domini ferritici risultano più definiti rispetto al materiale tal quale.

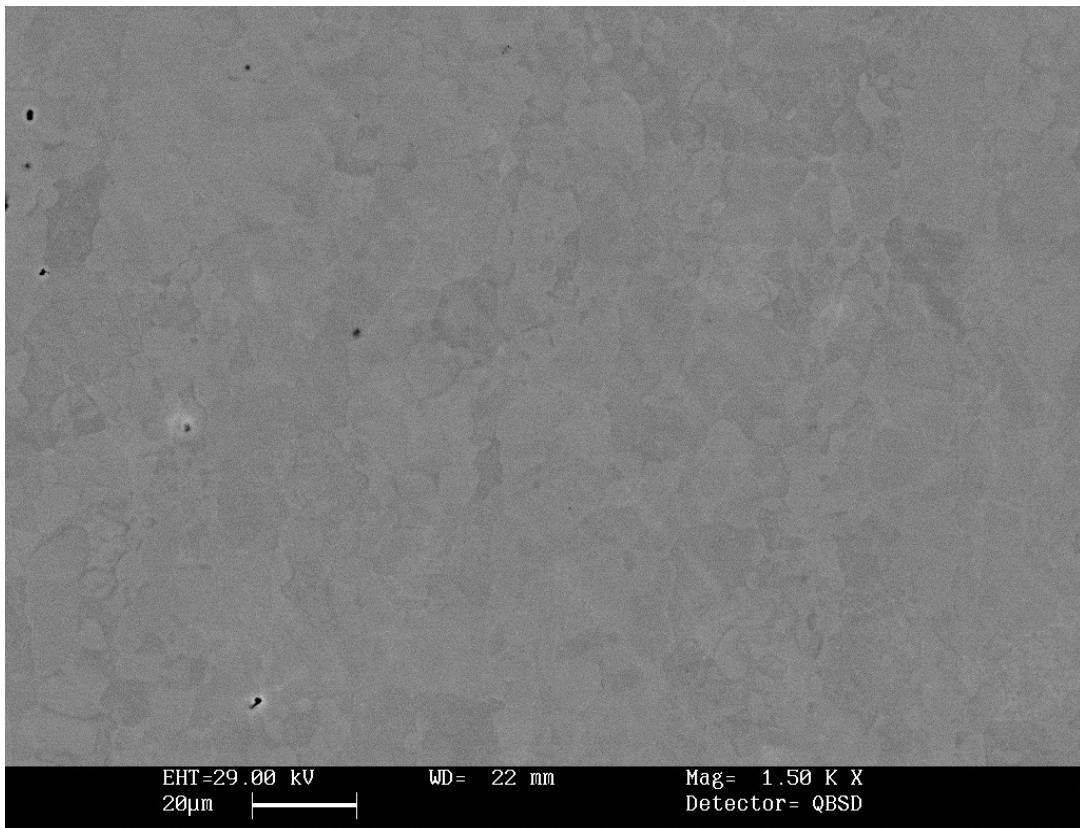


Fig. 3.18: Micrografia SEM campione solubilizzato a 1020°C, 1500x.

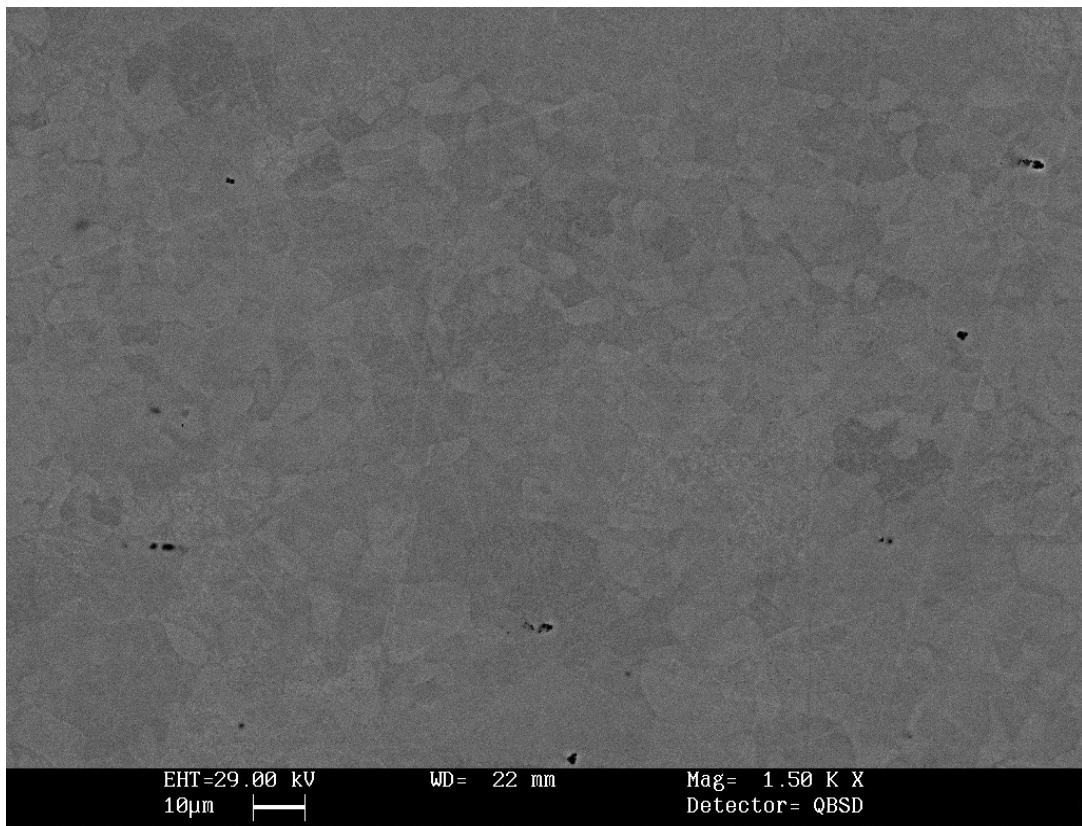


Fig. 3.19: Micrografia SEM campione solubilizzato a 1050°C, 1500x.

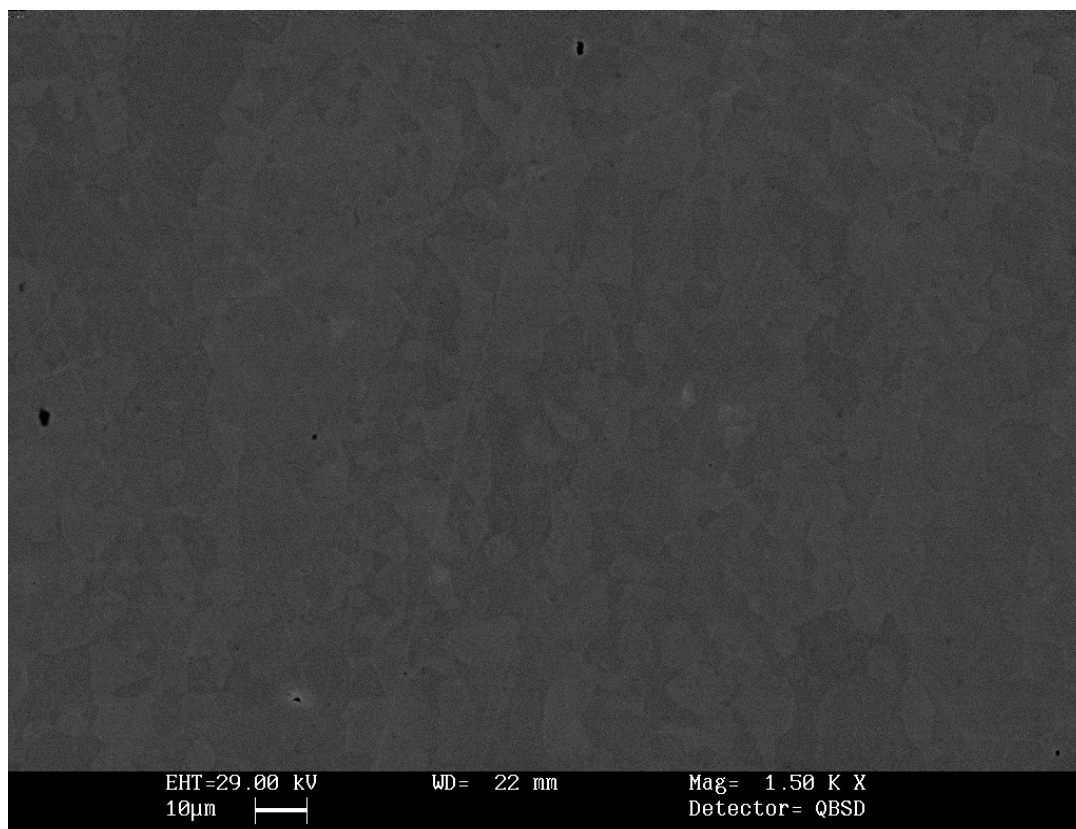


Fig. 3.20: Micrografia SEM campione solubilizzato a 1080°C, 1500x.

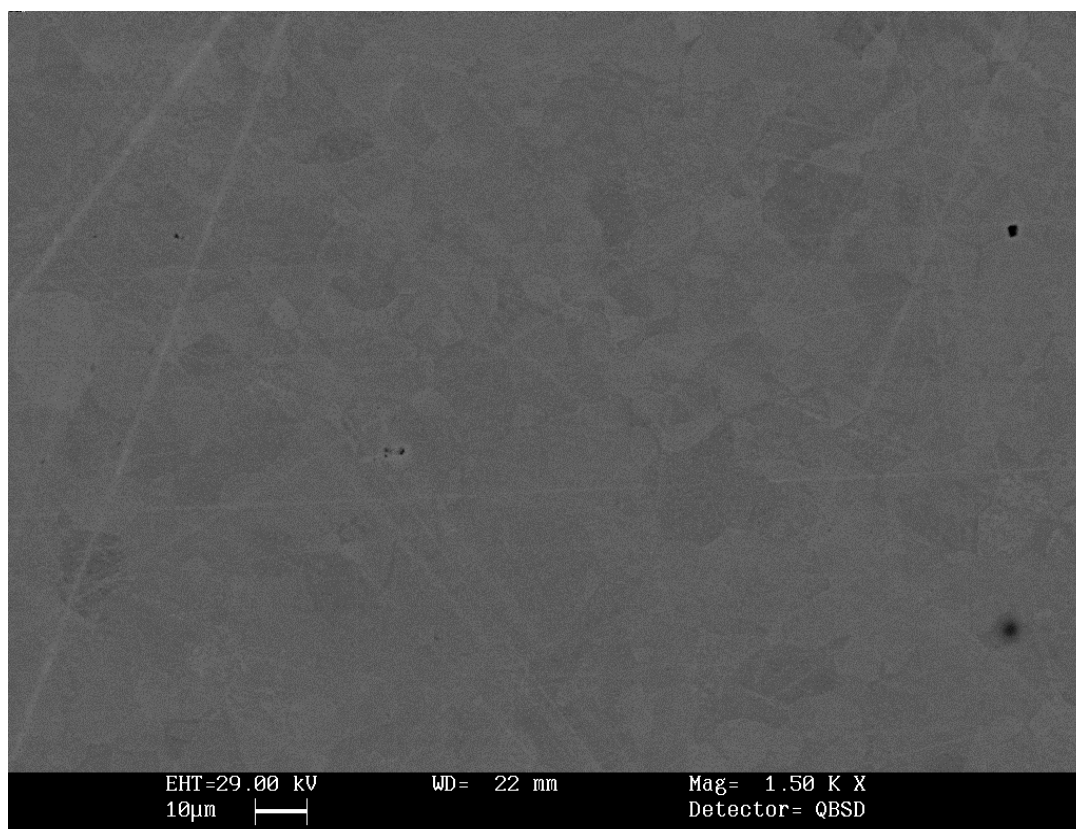


Fig. 3.21: Micrografia SEM campione solubilizzato a 1100°C, 1500x.

Le tabelle mostrano i coefficienti di ripartizione di ogni elemento per ogni campione.

Campione trattato a 1020°C	
Elementi	Coeff. ripartizione
Mo	1,41
Cr	1,1
Mn	0,88
Fe	0,98
Ni	0,65

Tab. 12: % in peso medie dei principali elementi in lega, campione solubilizzato a 1020°C.

Campione trattato a 1050°C	
Elementi	Coeff. ripartizione
Mo	1,38
Cr	1,09
Mn	0,89
Fe	0,98
Ni	0,67

Tab. 13: % in peso medie dei principali elementi in lega, campione solubilizzato a 1050°C.

Campione trattato a 1080°C	
Elementi	Coeff. ripartizione
Mo	1,28
Cr	1,11
Mn	0,89
Fe	0,98
Ni	0,65

Tab. 14: % in peso medie dei principali elementi in lega, campione solubilizzato a 1080°C.

Campione trattato a 1100°C	
Elementi	Coeff. ripartizione
Mo	1,39
Cr	1,1
Mn	0,96
Fe	0,98
Ni	0,62

Tab. 15: % in peso medie dei principali elementi in lega, campione solubilizzato a 1100°C.

Cr e Mo sono più abbondanti nella fase ferritica, il Ni è presente in quantità maggiori nell'austenite. In questo caso i coefficienti variano maggiormente rispetto al materiale tal quale, infatti la risolubilizzazione ha consentito una più omogenea diffusione degli elementi. È interessante notare come il manganese sia più abbondante nella fase austenitica, infatti, esso stabilisce il campo di esistenza dell'austenite e viene introdotto in lega al posto del più costoso nickel.

3.2.3 Microdurezza

Osservando le immagini dei campioni solubilizzati e confrontandole con il grafico del Termocalc™, si può desumere che i campioni più interessanti siano quelli solubilizzati a 1020°C e a 1050°C, che sono le temperature prossime a quella indicata dalla figura 3.5. Di questi campioni vengono proposte le durezze medie.

Sezione		HV γ	HV α	Deviazione standard γ	Deviazione standard α
Lungo*	HV 100 g	285	311	8	20
Traverso corto	HV 25 g	345	-	16	-
Traverso lungo	HV 15 g	333	452	6	80,00

Tab. 16: Microdurezza Vickers campione solubilizzato a 1020°C.

*: la misurazione della microdurezza della ferrite è stata ottenuta con HV 50 g.

Sezione		HV γ	HV α	Deviazione standard γ	Deviazione standard α
Lungo	HV 100 g	295	308	5	18
Traverso corto	HV 25 g	402	-	45	-
Traverso lungo	HV 25 g	283	441	21	44

Tab. 17: Microdurezza Vickers campione solubilizzato a 1050°C.

Come si può evincere dalle tabelle, l'operazione di solubilizzazione ha ristabilito i domini di ferrite ed austenite e le loro proprietà meccaniche, infatti la ferrite risulta essere più dura dell'austenite. Non è stata possibile un'accurata misurazione della durezza dei grani ferritici del traverso corto perché l'impronta lasciata dall'indentatore aveva dimensioni maggiori dei grani.

3.3 Trattamenti isotermitici

L'acciaio è stato oggetto di un trattamento isotermitico con permanenza per la durata di 10' alle temperature di 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, per scoprire eventuali precipitazioni di fasi secondarie, dannose da un punto di vista produttivo.

3.3.1 Osservazione al microscopio ottico

Di seguito vengono riportate le micrografie ottenute al microscopio ottico a 500x.

Nelle micrografie si possono osservare delle precipitazioni intergranulari evidenti già nel provino trattato a 800°C (fig. 3.22). Si pensa possano essere nitruri data la loro conformazione tipica di piccoli punti neri che precipitano nei bordi di grano ferritici.

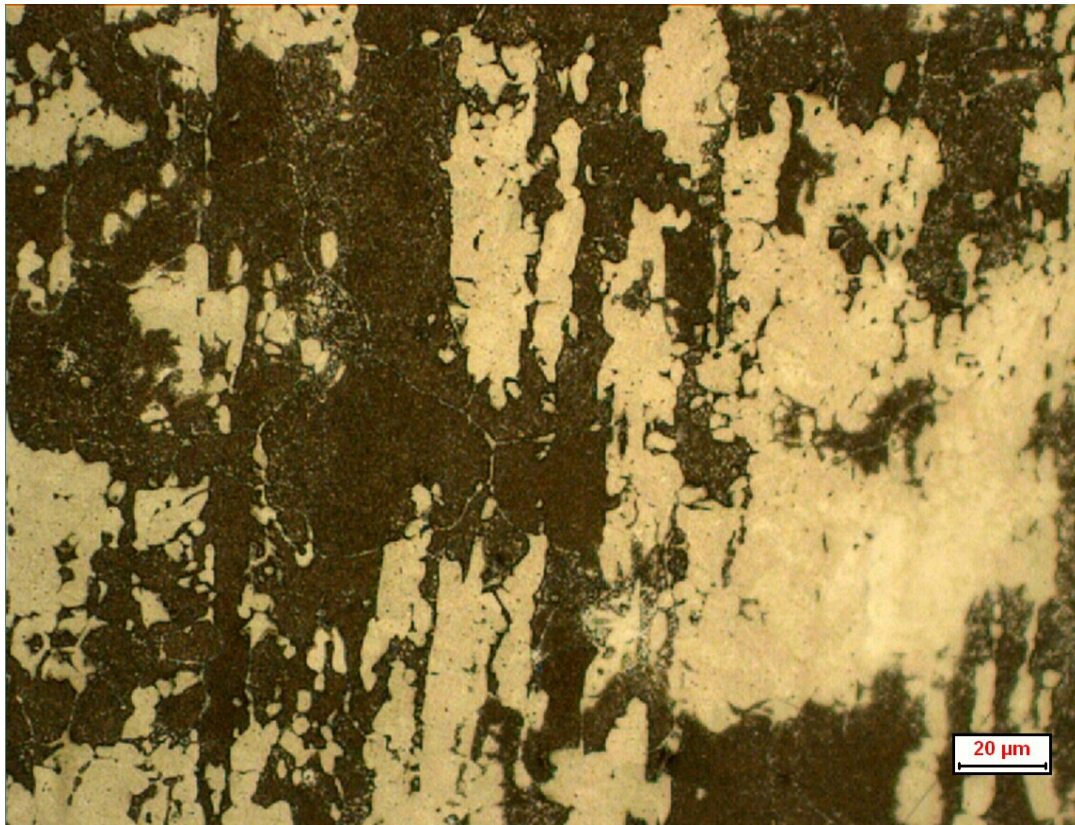


Fig. 3.22: Micrografia OM campione trattato isotermiticamente a 800°C, sezione L, 500x.



Fig. 3.23: Micrografia OM campione trattato isotermicamente a 850°C, sezione L, 500x.



Fig. 3.24: Micrografia OM campione trattato isotermicamente a 900°C, sezione L, 500x.



Fig. 3.25: Micrografia OM campione trattato isotermicamente a 950°C, sezione L, 500x.

3.3.2 Osservazione al SEM

Di seguito vengono esposte le micrografie ottenute al SEM a 1500x.

Le micrografie ottenute al SEM dei campioni trattati isotermicamente confermano la precipitazione di fase secondaria tra i bordi di grano ferritici, caratterizzati da piccoli punti scuri che seguono il loro andamento. Non è stato possibile effettuare un'analisi composizionale con EDS perchè i punti formati ai bordi di grano sono al di sotto del limite di risoluzione. Da un'attenta analisi visiva, confrontata anche con la letteratura sull'argomento [19], si può affermare che questi precipitati sono composti dell'azoto (nitruri).

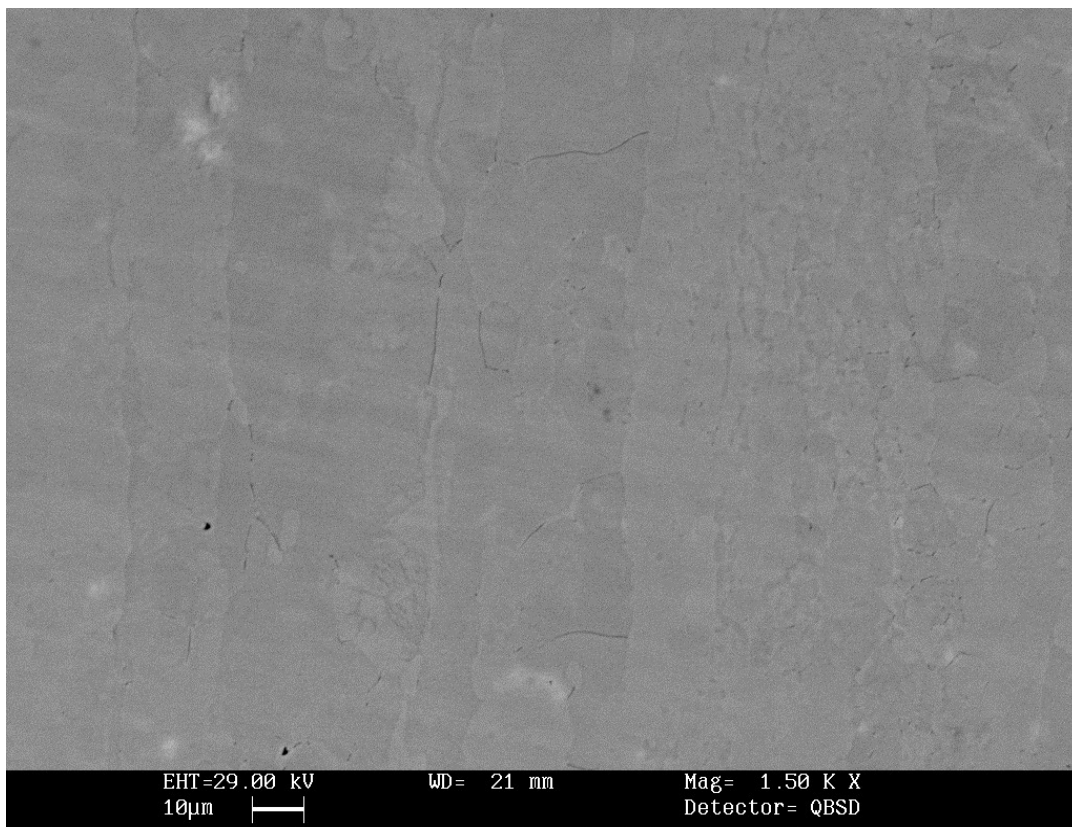


Fig. 3.26: Micrografia SEM campione trattato isotermicamente a 800°C, 1500x.

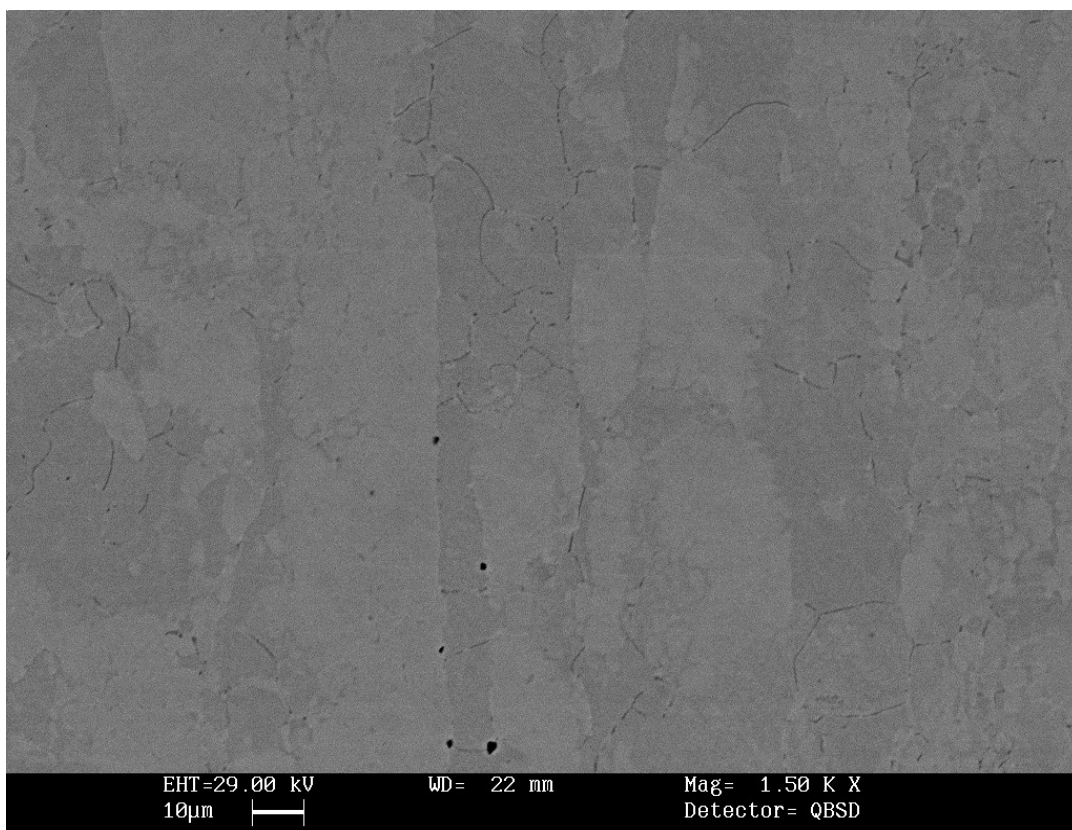


Fig. 3.27: Micrografia SEM campione trattato isotermicamente a 850°C, 1500x.

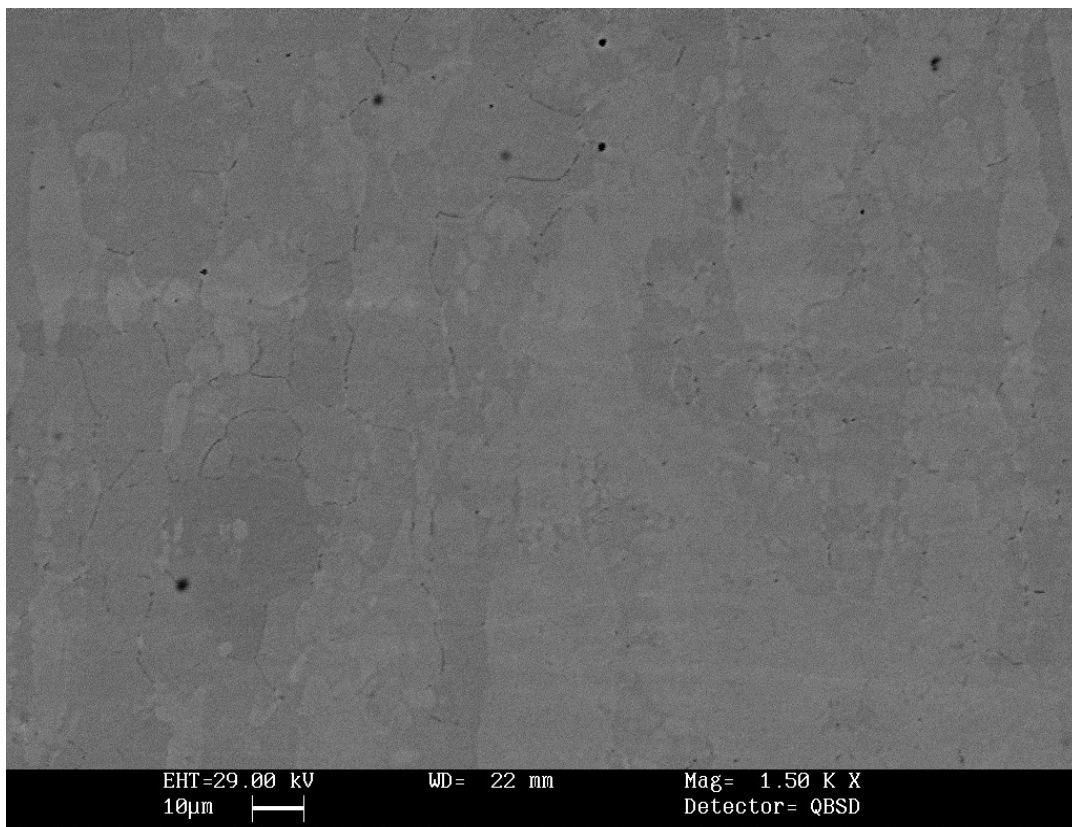


Fig. 3.28: Micrografia SEM campione trattato isotermicamente a 900°C, 1500x.

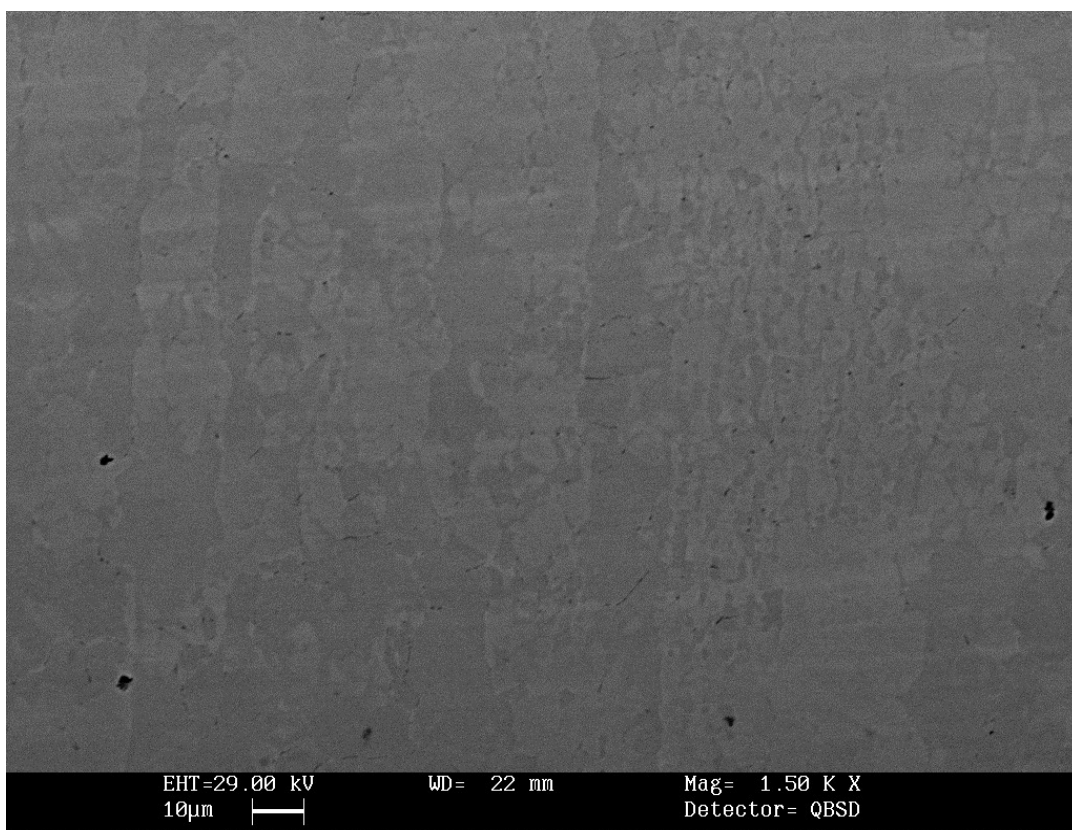


Fig. 3.29: Micrografia SEM campione trattato isotermicamente a 950°C, 1500x.

CAPITOLO 4

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi era la caratterizzazione microstrutturale di un acciaio inossidabile duplex 2404, che ha reso necessario l'uso di apparecchiature scientifiche altamente tecnologiche come il microscopio metallografico, il software di analisi d'immagine, il microscopio elettronico a scansione, la microsonda EDS per analisi composizionali e il microdurometro.

In un primo momento, è stata necessaria una risolubilizzazione del materiale a temperature interne all'intervallo di solubilizzazione dichiarato dal fornitore, per cercare, con la migliore precisione, la temperatura ottimale di solubilizzazione. Come conseguenza, la microstruttura dei campioni risolubilizzati è stata ripristinata e con essa anche le proprietà dell'acciaio. L'analisi dei dati ottenuti dai campioni risolubilizzati non ha messo in luce evidenti criticità per quanto riguarda la ridistribuzione della microstruttura; le temperature ritenute più interessanti sono 1020°C e 1050°C, in accordo con il diagramma ottenuto con il Termocalc™. Le percentuali di fase, oltretutto equidistribuite già nel materiale tal quale, sono rimaste pressoché identiche, a meno di errori di valutazione dell'operatore.

La microdurezza dei grani austenitici del materiale tal quale risultava maggiore rispetto ai grani ferritici. Questo fatto potrebbe essere conseguenza della severa laminazione a caldo e di una non completa solubilizzazione subita dopo la colata durante la lavorazione, anche se il materiale rispettava i valori tipici indicati dal fornitore. Il materiale risolubilizzato ha mostrato un ripristino della durezza, ora maggiore nella ferrite. Bisogna però affermare che industrialmente la solubilizzazione si applica a quantitativi di materiale elevati, cosa invece impossibile in laboratorio, dove i campioni trattati sono piccole porzioni e quindi il tempo impiegato è

sufficiente a ristabilire le proprietà originali.

Successivamente si sono svolti dei trattamenti isoterfici a temperature interne all'intervallo critico per vedere se questo duplex si comporti come gli altri appartenenti alla stessa categoria. I rilevamenti micrografici hanno messo in luce dei piccoli precipitati scuri puntiformi, che seguono l'andamento dei bordi di grano ferritici. Si tratta, verosimilmente, di nitruri [19]. Non c'è stata traccia di altre precipitazioni di fasi secondarie per i tempi di trattamento adottati (10').

Si può concludere, quindi, che il 2404 è un *Lean* duplex che si comporta in maniera analoga agli altri acciai della stessa categoria, anche se ha un contenuto di molibdeno in lega superiore.

Questa tesi ha proposto una caratterizzazione dell'acciaio LDX 2404 che può definirsi “preliminare”, si voleva avere un'idea sul comportamento del materiale all'interno dell'intervallo critico e non preclude possibili ulteriori sviluppi per un lavoro più completo ed approfondito.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Melotti, R. Bertelli, M. Zanesco, I. Calliari, E. Ramous, “Il trattamento di solubilizzazione degli acciai inossidabili duplex”, *La Metallurgia Italiana*, 2004, pp. 39-42
- [2] J.-O. Nilsson, “Super duplex stainless steels”, *Materials Science and Technology*, 1992, Vol. 8, pp. 685-7007
- [3] J. Charles, “Super duplex stainless steels: structure and properties”, *Duplex stainless steels '91*, Les Editions de Physique, Beune, 1991, p. 3
- [4] I. Calliari, M. Dabalà, E. Ramous, G. Staffellini, *Materials Science Forum*, 2009, voll. 604-605, pp. 419-426
- [5] Outokumpu, “Duplex stainless steel LDX 2404”, Outokumpu Stainless AB, Avesta Research Centre, Sweden, 2010
- [6] J.C. Lippold and D.J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, 2005
- [7] G.M. Paolucci, *Lezioni di Metallurgia*, vol. 1, Edizioni Libreria Progetto Padova, 2002

- [8] J.C. Lippold, I. Varol, W.A. Baeslack III, *Proc. 3rd Int. Conf. Duplex Stainless Steel '91*, Beune, France, Les Editions de Physique, vol. 1
- [9] G.M. Paolucci, *Lezioni di Metallurgia*, vol. 2, Edizioni Libreria Progetto Padova, 2002
- [10] Jun Wang, P.J. Ugowitz, R. Mgdowski and M.O. Speidel, “Nickel-free Duplex Stainless Steel”, Institute of Metallurgy, Switzerland, 1998, vol. 40, pp. 125-126
- [11] N. Lopez, M. Cid, M. Piuggali, *Materials Corrosion Science*, 1985, vol. 9, p. 153
- [12] I. Calliari, E. Ramous, P. Bassani, “Phase transformation in duplex stainless steels after isothermal treatments, continuous cooling and cold working”, *Materials Science Forum*, 2010, voll. 638-642, pp. 2986-2991
- [13] M. Guttman, *Duplex Stainless Steels '91*, Les Editions de Physique, Beune, France, 1991, p. 79-80
- [14] F. Iacovello, M.Habashi, M. Cavallini, *Materials Science and Engineering A*, A224, 1997, p. 116
- [15] I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous, “Influence of isothermal ageing on secondary phase precipitation and toughness of s duplex stainless steel SAF2205”, *J. Master Sci*, 2006, pp. 7643-7649

- [16] L. Karlsson, L. Bengtsson, U. Rolander, S. Pak, “The kinetics of intermetallic phase transformation in duplex stainless weld metals and their influence on mechanical properties”, *Conf. Proc. Application stainless steels '92*, The Institute of Metals, Stockholm, Sweden, 1992, pp. 335-344
- [17] J. Foct, T. Magnin, P. Perrot and J.-B. Vogt, “Nitrogen alloying of duplex stainless steels”, *Duplex Stainless Steels '91*, Les Editions de Physique, Beune, France, 1991, pp. 49-51
- [18] 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, 2003
- [19] I. Calliari, K. Brunelli, M. Zanellato, E. Ramous, R. Bertelli, “Microstructural modification during isotherma ageing of a low nickel duplex stainless steel”, *J. Mater Sci*, 2009, vol. 44, pp. 3764-3769