

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Ingegneria



Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Argomento Tesi:

**“Fenomeni di danneggiamento e problematiche di
progettazione di perni fissaggio stralli per grosse
imbarcazioni a vela”**

Candidato:

Paola Trombetti

Relatore:

Prof. Massimo De Sanctis

Tutor aziendale:

Ing. Matteo Paci

Controrelatore:

Prof. Renzo Valentini

Pisa, 24/06/10

Anno Accademico 2009/2010

E' così difficile scrivere dei ringraziamenti...

...perché tantissime persone hanno contribuito a formare la persona che sono oggi ed è impossibile elencarli tutti in una pagina o poco più (ma loro lo sanno...), e perché, anche con l'enorme gioia di tagliare un traguardo importante come la laurea, si ha sempre paura di perdere qualcosa, ad esempio gli amici e "colleghi" di questi cinque anni, i professori, l'ambiente stesso di un'esperienza che costituisce una parte fondamentale della mia vita.

Non saprei proprio da dove cominciare...

Appena uscita dal liceo ero ancora una bimba e come tutti mi sono trovata di fronte ad una scelta importante, l'università, senza la consapevolezza che quella sarebbe stata una decisione determinante nella mia vita.

I miei genitori erano lì che mi spronavano ad andar via dalla mia città ma allo stesso tempo mi guardavano allontanarmi da loro impotenti.

Credo non ci sia amore più grande di quello che loro mi hanno dimostrato, distrutti all'idea di non avermi più con loro, ma felici per ciò che avrebbe potuto rendermi davvero felice...

Scelsi Pisa, scelsi Ingegneria Chimica, ma la mia passione non era questo...quante volte mi sono chiesta cosa sarebbe successo se avessi seguito il mio istinto e quello che sentivo...ma non è stato così e nonostante tutto non ho alcun rimorso ne rimpianto.

La cosa che temevo mi potesse mancare di più in questa facoltà e nel futuro lavoro erano il rapporto umano, il contatto con le persone...ma in questi anni grazie a chi mi è stato accanto e mi ha accompagnato in questo percorso mi ritengo la ragazza più fortunata e ricca al mondo.

In questi anni sono cambiata e maturata tanto e sono stati 5 anni intensi e, come in tutte le cose, credo che nessun posto, nessun momento, nessuna situazione può essere speciale se non la si vive con le persone giuste.

Ed è per questo che ringrazio con tutto il cuore chi mi ha voluto bene davvero, con il cuore, per quello che sono con i miei pregi e i miei mille difetti.

Sarà una cosa strana, ma credo che i ringraziamenti di una tesi siano una delle poche cose che ognuno può scrivere come sente e come meglio crede ed è per questo che io preferirei non fare un elenco dei miei amici e dei miei compagni di vita di questi anni...chi ho amato e le persone alle quali ho voluto bene in questi anni sono molto di più che un elenco in una pagina di tesi...

Ho cercato nel mio piccolo di dimostrare quotidianamente il mio affetto e i miei sentimenti alle poche persone alle quali in questi anni sono stata veramente legata e sono sicura che basta leggere queste poche righe e guardarmi negli occhi in questo giorno per me così speciale perché loro capiscano quello che provo nei loro riguardi.

E allora dico grazie a chi mi ha tirato su il morale in momenti per me non facili, a chi con me ha fatto pazzie e follie, a chi ha avuto per me accortezze, attenzioni e premure, a chi con la sua sensibilità e finezza d'animo mi ha conquistata, a chi dalla mia voce è sempre riuscito a percepire il mio stato d'animo, a chi è stato il mio compagno di studi, di avventure, di divertimenti, a chi mi ha ascoltata, a chi mi ha stimata, a chi si è fidato di me, a chi mi ha sempre compresa e capita, a chi mi ha criticata e contraddetta unicamente per il mio bene, a chi mi ha perdonata, a chi mi ha regalato un sorriso e un abbraccio, a chi mi ha dato la forza, il conforto e la grinta, a chi mi ha fatto star male e mi ha delusa permettendomi di crescere e di aprire gli occhi, a chi mi ha voluto bene in modo disinteressato, a chi conosce le mie debolezze, a chi ha gioito delle mie conquiste, a chi si è entusiasmato con me per le piccole cose e a chi anche se lontano mi è stato vicino in ogni istante...

E ora non posso che ringraziare la persona che a livello lavorativo ed umano mi ha insegnato tantissimo, il Prof. Massimo De Sanctis, che è stato prima di tutto uno zio per me (un secondo papà direi), un sostegno, un aiuto, un esempio di serietà e di voglia di vivere. Grazie zio per avermi aiutata a costruire questo rapporto con te giorno dopo giorno...non ne avrei potuto e non potrei farne a meno...

Un grazie particolare va al mio tutor aziendale, Matteo Paci, che mi ha permesso di fare questa esperienza unica in azienda e si è dimostrata una persona non solo capace professionalmente, ma anche un persona di cuore.

Un grazie speciale a Laura, Marco, Giacomo e Nicola che mi sono stati accanto durante tutta la mia permanenza alla Perini aiutandomi, insegnandomi e regalandomi innumerevoli sorrisi.

E adesso è arrivato il momento dei miei genitori...grazie per avermi regalato la possibilità di poter studiare lontano da voi, grazie per esservi fidati di me lasciandomi libera di poter vivere le mie esperienze, grazie per le vostre telefonate rassicuranti, grazie delle vostre 1000 sorprese, grazie della forza, del senso del dovere e della determinazione che mi avete trasmesso, grazie per avermi insegnato a dare il giusto valore alle cose, grazie per l'esempio di umiltà e di educazione, grazie

per aver spesso celato le vostre preoccupazioni e le vostre ansie, grazie per la tranquillità e la serenità nella quale mi avete permesso di vivere, grazie per esservi privati di molte cose pur di vedermi serena, grazie per le nostre chiacchierate di ore ed ore, grazie per i vostri consigli mai divenuti imposizioni...grazie per l'amore che mi avete donato...siete stati il mio pensiero più grande in questi anni ed è per voi che ho fatto tutto questo, per riuscire a rendervi felici...

GRAZIE!!!!!!!!!!!!!!!

“Magari la gente pensa sia da stupidi pendere tanti soldi e tante energie solo per rendere una barca una frazione di secondo più veloce, ma il fatto è che in quello sforzo c’è la ricerca della perfezione, dell’armonia tra massa e forma, dell’unione tra l’uomo e il mare, tra l’uomo e l’uomo.

Sì, perché è questo che avviene quando un gruppo di individui si trova a far parte di un equipaggio, si fondono in un’unica forza, in un unico essere, con un obiettivo comune, vincere la sfida con gli elementi e con se stessi.”

Wind: più forte del vento

Sommario

L'obiettivo del presente lavoro è quello di condurre un'approfondita failure analysis su tre perni di aggancio per le sartie di posizionamento e pre-compressione dell'albero di maestra su un'imbarcazione della Perini Navi.

I tre perni, rispettivamente di Genoa, Backstay e Trinchetta sono tutti realizzati in acciaio inossidabile indurente per precipitazione ARMCO 17- 4 PH allo stato di fornitura H1075.

L'attività sperimentale è stata suddivisa in quattro fasi principali.

Durante la prima parte è stata condotta una verifica strutturale dei perni mediante analisi agli elementi finiti per controllare le tensioni interne di lavoro.

Nella seconda fase sperimentale è stata effettuata un'analisi macroscopica a basso ingrandimento mediante stereo microscopio e analisi metallografiche per verificare le caratteristiche microstrutturali dell'acciaio. Si sono poi condotte analisi frattografiche su tutti i perni impiegando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) interfacciato con microsonda a dispersione di energia (EDS) per il rilievo delle chimiche semiquantitative su aree superficiali ristrette. Si è infine proceduto al rilievo del contenuto di idrogeno nei perni, impiegando un sensore a termo conducibilità.

Sulla base di queste analisi e delle relative evidenze sperimentali, si è ritenuto importante procedere ad una terza fase per accertarsi della corretta composizione chimica dei perni e si sono condotte misure di durezza Vickers per controllare il relativo stato di fornitura. In tal modo, l'insieme dei risultati ottenuti ha permesso di individuare le regioni di innesco e le modalità di propagazione della frattura.

La quarta e ultima fase ha riguardato lo studio delle possibili alternative all'acciaio 17-4 PH e le modifiche da dover apportare nel montaggio dei perni sull'albero di maestra.

Dai dati sperimentali ottenuti è emerso che la struttura di questo materiale è di fatto quella attesa per l'acciaio, ovvero una matrice martensitica con all'interno una dispersione indurente di fasi intermetalliche. Le durezze dei perni però risultano in tutti e tre i casi superiori ai valori massimi previsti per la condizione H1075, avvicinandosi molto di più ai valori di durezza di uno stato di fornitura H900 (maggiore resistenza a snervamento e a rottura).

Le superfici di frattura dei perni, macroscopicamente piane, presentano uno stato ossidativo decrescente partendo dalla zona più esterna, innesco della cricca con propagazione sub-critica della frattura intergranulare, verso il centro, rottura finale di schianto con caratteristiche transgranulari.

La propagazione fragile intergranulare della rottura, l'evidenza di innesco corrosivo superficiale e la formazione di abbondanti prodotti di corrosione in avanzamento sub-critico, hanno portato ad identificare un fenomeno di danneggiamento per tensocorrosione – fatica, favorito dall'idrogeno prodotto per corrosione all'interno della cricca (causa dell'infragilimento lungo gli ex bordi di grano austenitico dell'acciaio), dalla lenta velocità delle deformazioni durante la navigazione e dagli elevati carichi di rottura (>1000 MPa) del materiale costitutivo.

L'acciaio inox 17-4 PH, infatti, per sua natura può essere soggetto a questo tipo di danneggiamento, soprattutto quando esibisce elevati valori di durezza e alti limiti resistenziali (come nello stato di fornitura dei suddetti perni).

La rottura finale dei perni si è verificata ben prima di raggiungere il carico di rottura del materiale, in particolare in corrispondenza del fattore critico di intensificazione degli sforzi all'apice della cricca, nonostante la flessione indotta dal largo e non corretto GAP di montaggio tra spallette e forcella. Appare dunque evidente il forte sovradimensionamento dei perni nel carico di pre-compressione trasmesso per progetto all'albero.

Per ridurre il rischio di ulteriori rotture di questi perni sarà necessario sia utilizzare dei materiali come gli acciai duplex, superduplex o PH austenitici che presentano una migliore resistenza meccanica, a tensocorrosione e ad infragilimento da idrogeno, sia apportare delle modiche sul montaggio dei perni riducendo il GAP esistente tra le guance e la forcella diminuendo così le sollecitazioni imposte al componente.

1.3.6 Fattori ambientali	pg.35
1.3.7 Fattori metallurgici	pg.38
1.3.8 Meccanismi di SCC	pg.41
1.4 Infragilimento da idrogeno (HE) sviluppato dal processo di corrosione	pg.44
1.4.1 Teoria della diffusione dell'idrogeno nell'acciaio	pg.44
1.4.2 Le trappole	pg.47
1.4.3 Thermal Desorption Analysis (TDA)	pg.49
1.4.4 Effetti degli elementi di lega sulla diffusione dell'idrogeno	pg.49
1.4.5 Infragilimento da idrogeno (HE)	pg.50
1.4.6 Effetti della microstruttura sull'infragilimento	pg.56
Capitolo 2: Materiali e tecniche sperimentali	pg.58
2.1 Caratteristiche del materiale	pg.58
2.1.1 Acciaio inox 17-4 PH: caratteristiche meccaniche e resistenza a corrosione	pg.58
2.1.2 Geometria e posizionamento perni inox 17-4 PH sull'albero di maestra	pg.62
2.2 Microscopia ottica ed elettronica	pg.66
2.2.1 Introduzione	pg.66
2.2.2 Stereomicroscopio	pg.67
2.2.3 Microscopio ottico metallografico	pg.68
2.2.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	pg.71
2.3 Misura del contenuto di idrogeno	pg.72
2.4 Misure di durezza	pg.75
Capitolo 3: Risultati sperimentali e discussione	pg.77
3.1 Verifica strutturale perni	pg.77
3.2 Analisi Frattografica	pg.78
3.3 Osservazioni conclusive	pg.102

Capitolo 4: Analisi possibili alternative all'acciaio 17-4 PH	pg.104
Capitolo 5: Conclusioni	pg.116
Allegato 1: Calcolo delle tensioni interne e dei margini di sicurezza dei perni	pg.118
Allegato 2: Analisi FEM carichi su perno e forcella	pg.124
Allegato 3: Analisi FEM carichi su modello completo con due perni e toggle OYS	pg.132
Allegato 4: Tabelle comparative analisi FEM modello completo con due perni	pg.139
Bibliografia	pg.140

Introduzione

Negli ultimi anni il problema della scelta di materiali idonei per l'applicazione in ambiente marino, è divenuto oggetto di studi e ricerche.

I fattori principali di cui bisogna tener conto in questa scelta sono: la leggerezza, la facilità di manutenzione, le caratteristiche meccaniche, la lavorabilità e la resistenza a corrosione sia per quanto riguarda lo scafo, sia per quanto riguarda l'albero di un'imbarcazione.

Durante gli ultimi 30 anni, la vetroresina è stata il materiale preferito dei costruttori di imbarcazioni in tutto il mondo, soprattutto per la produzione di serie.

Ma mano a mano che sono venuti a galla problemi come la delaminazione, osmosi, perdite e problemi correlati con la fatica strutturale, si è provato quanto questa affermazione fosse falsa.

Le leghe in alluminio specifiche per uso marino non soffrono di nessuno di questi problemi. Le principali caratteristiche che rendono l'alluminio adatto alla costruzione di imbarcazioni è l'alta resistenza alla corrosione dovuta alla formazione in aria di un duro strato d'ossido che protegge il metallo sottostante, la duttilità, la leggerezza e la resistenza meccanica.

L'acciaio, altro materiale concorrente all'alluminio nella costruzione di imbarcazioni, al contrario, presenta buone caratteristiche meccaniche ma si corrode velocemente in acqua salata e richiede quindi protezione dentro e fuori lo scafo. Un esempio sono le boccole utilizzate in alcune applicazioni lungo l'albero di maestra e mezzana in AISI 304 o AISI 316, teflonate per evitare il contatto con l'alluminio ed la conseguente corrosione galvanica.

Un altro problema relativo alle imbarcazioni è sicuramente la scelta di materiali da utilizzare per applicazioni che prevedono particolari caratteristiche meccaniche date le notevoli sollecitazioni a cui sono sottoposti.

Questo accade in particolar modo negli alberi delle barche a vela, poichè molti dei componenti (perni, viti, boccole, rinforzi etc.) durante la navigazione sono soggetti all'azione simultanea: di uno stato di sollecitazione elevato e spesso variabile nel tempo, di lente velocità di deformazione e di un particolare ambiente aggressivo come quello marino ricco di ioni cloruro.

In questi casi è necessario utilizzare acciai altoresistenziali che presentino un'ottima resistenza a corrosione galvanica, a corrosione localizzata e ad

infragilimento da idrogeno (in particolare fragilimento dovuto all'idrogeno sviluppato durante i processi corrosivi).

Come prima cosa è importante che il materiale in uso presenti un alta resistenza a pitting in acqua di mare (alto PREN) così da ridurre la possibilità di fenomeni di corrosione localizzata quale la corrosione sottosforzo e quindi il conseguente innesco di cricche con propagazione e rottura del pezzo.

Un esempio sono gli acciai duplex 2205 /2207 che presentano valori di PREN superiori all'AISI 304 e 316 e migliori caratteristiche meccaniche.

Inoltre in queste applicazioni è molto importante la microstruttura del materiale utilizzato, la presenza di difetti, la durezza, gli elementi di lega, la resistenza a rottura e a snervamento poichè ognuno di questi fattori può influenzare fortemente la resistenza a corrosione in ambiente marino.

Un esempio molto chiaro è sicuramente quello proposto nella seguente tesi, dove, l'utilizzo nei perni di aggancio sartie di un albero di maestra di un materiale come il 17-4 PH, con buone caratteristiche meccaniche ed elevata durezza, ha portato la rottura di questi a causa di un fenomeno di tensocorrosione-fatica favorito dall'idrogeno prodotto pre corrosione all'interno della cricca e dalle lente velocità di deformazione.

L'acciaio 17-4 PH, infatti, per la sua struttura martensitica, per sua elevata durezza e per le sue elevate caratteristiche meccaniche può di fatto esibire una scarsa resistenza a pitting (bassi valori di PREN) e ad fragilimento da idrogeno, tanto minore quanto maggiori sono i suoi limiti resistenziali.

In questo caso, è stato anche importante valutare dei materiali alternativi al 17-4 PH che risultassero poco suscettibili ad fragilimento da idrogeno poichè la combinazione del *hydrogen embrittlement* e del meccanismo di dissoluzione anodica in ambiente marino è stata la causa *stress corrosion cracking* (SCC) dei suddetti perni.

CAPITOLO 1

FORME DI CORROSIONE LOCALIZZATA

Le forme di decadimento dei materiali metallici possono essere riunite in quattro gruppi. I primi tre, che riguardano l'assottigliamento del materiale, la formazione di forature e l'insorgenza di cricche, sono caratterizzati ciascuno dalla propria morfologia, tempo di innesco e cinetica di avanzamento. Fanno parte del quarto gruppo i danneggiamenti che non provocano variazioni di forma o di dimensione del materiale, ma causano degrado delle sue proprietà meccaniche o fisiche.

I casi di assottigliamento più comune sono quelli prodotti dalla *corrosione generalizzata* su materiali metallici operanti in condizioni di attività o ricoperti da patine di prodotti di corrosione scarsamente protettive.

Le forature si producono in genere su materiali metallici passivi in ambienti ossidanti e contenenti cloruri. Tipici esempi sono la *vaiolatura* (o *pitting*) e la *corrosione in fessura* degli acciai inossidabili in soluzioni aerate contenenti cloruri. Per la natura statistica del loro innesco che porta a localizzazioni difficili da prevedere e per l'elevata velocità di penetrazione, le forature possono creare danni notevoli.

Una forma di corrosione con morfologia intermedia tra la foratura e l'assottigliamento è quella che si manifesta, soprattutto su le leghe di rame, in condizioni di moto turbolento o di fenomeni abrasivi o per cavitazione.

Le cricche da corrosione, infine, si producono per azione simultanea di particolari ambienti di per sé poco aggressivi e di uno stato di sollecitazione di trazione (costante o variabile) caratterizzato da sforzi di valore inferiore a quelli necessari per portare a rottura puramente meccanica. Questo fenomeno è chiamato *corrosione sotto sforzo* o, in presenza di sollecitazioni ciclicamente variabili, *corrosione fatica*. Le cricche spesso sono innescate da attacchi localizzati e la loro velocità di avanzamento è molto elevata. Possono provocare cedimenti strutturali che si manifestano anche senza alcun preavviso.

Infine nel quarto tipo di degrado rientra l'*infragilimento* di materiali, per esempio a causa della penetrazione al loro interno di idrogeno atomico; oppure la corrosione che attacca il bordo dei grani, *corrosione intergranulare*.

1.1 - Corrosione per vaiolatura

1.1.1 – Introduzione

La vaiolatura^[1], nota più frequentemente con il termine inglese *pitting*, è un tipo di corrosione localizzata e penetrante che produce cavità, dette appunto *pit*, di diametro spesso inferiore a qualche millimetro e in numero variabile da poche unità a molte centinaia per metro quadrato.

Seguendo le indicazioni delle norme ASTM, si definiscono: estese e poco profonde, o al contrario strette e profonde, ellittiche, trasverse, sottopelle, verticali o orizzontali (vd. *Fig.1.1*).

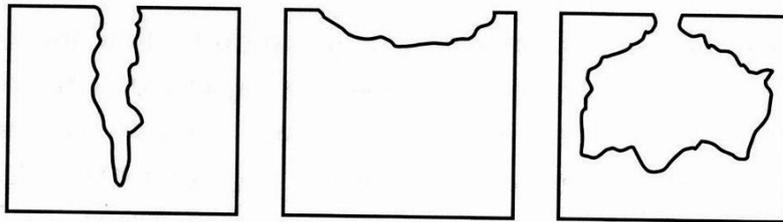


Fig 1.1 - Forme tipiche dell'attacco per pitting.

L'attacco per pitting è tipico dei materiali metallici ricoperti da film passivi, in ambienti ossidanti e contenenti cloruri.

La pericolosità dell'attacco vaiolante è dovuta al fatto che la profondità della cavità può giungere in breve tempo a interessare l'intero spessore della parete metallica. A rendere ancor più insidioso il pitting contribuiscono anche la natura statistica del suo innesco, che conduce a una sua localizzazione non sempre identificabile a priori, e la sua caratteristica spesso puntiforme per cui la sua presenza può essere facilmente mascherata da depositi di varia natura e sfuggire anche a una attenta ispezione fino al momento in cui sono prodotti danni irreparabili.

In ogni caso l'attacco per vaiolatura è la conseguenza della formazione di una microcoppia costituita da due zone distinte della superficie del metallo: la zona anodica, dove ha luogo l'attacco che tende ad assumere la forma di una cavità, e quella circostante, la zona catodica, dove si ha la riduzione di ossigeno o di altre specie ossidanti presenti nell'ambiente. La densità di corrente scambiata sulla zona anodica può essere molto elevata rispetto a quella scambiata sull'area catodica, perché il rapporto tra le loro aree S_C/S_A può raggiungere anche valori superiori a 1.000, in funzione della conducibilità dell'elettrolita.

La circolazione di corrente nell'elettrolita dalla regione anodica a quella catodica dà origine a una serie di reazioni e modificazioni chimiche alla superficie metallica, che contribuiscono a stimolare ulteriormente l'attacco delle zone che già si corrodono, cioè all'interno del pit, e a proteggere quelle catodiche circostanti. In particolare si possono creare all'interno del pit, dove diminuisce il pH e aumenta il tenore di cloruri, le condizioni necessarie per innescare cricche da corrosione sotto sforzo.

1.1.2 – Meccanismo di attacco localizzato

Nella corrosione per vaiolatura si distinguono due stadi: innesco del pit e il suo accrescimento.

1.1.2.1 – Innesco del pit

Lo stadio di innesco, o di incubazione, rappresenta il tempo necessario per una rottura locale del film di passività ad opera di specifiche specie chimiche presenti nell'ambiente corrosivo, spesso costituite dagli ioni Cl^- .

L'innesco ha luogo dopo un periodo di permanenza del materiale nell'ambiente aggressivo, variabile da qualche settimana a diversi mesi a seconda delle caratteristiche dei materiali e delle condizioni ambientali. Si produce dove lo strato protettivo superficiale è debole o presenta difetti (per esempio nelle zone di saldatura che possono essere impoverite di elementi passivanti o ricoperte da ossidi non protettivi, nelle zone incrudite dove si verificano modificazioni strutturali, in corrispondenza ad inclusioni affioranti); oppure dove, a causa di aumenti locali di temperatura o di concentrazione di specie aggressive e di diminuzioni di pH, l'ambiente è più aggressivo.

Le condizioni stagnanti favoriscono l'innescò, mentre l'agitazione o la turbolenza l'ostacolano. Per esempio il tenore di cloruri minimo per innescare il pitting sull'acciaio inossidabile 304 a 20 °C in soluzioni agitate è 200 ppm, per innescarlo in soluzioni stagnanti scende a 51 ppm.

Un altro aspetto importante relativo al pit riguarda l'attività batterica causata da batteri, sia del gruppo dei ferro batteri che dei solfo ossidanti che alza il potenziale di lavoro in particolare degli acciai inossidabili. L'innalzamento ha luogo in seguito alla formazione di specie ossidanti, come l'acqua ossigenata, e, quando è presente manganese alla formazione di coppie redox.

Un altro aspetto importante dell'innescò riguarda la continuità del contatto tra metallo e ambiente aggressivo.

1.1.2.2 – Avanzamento del pit

Una volta che l'attacco si è innescato si instaura una corrente di macrocoppia tra le aree dove l'ossido è stato danneggiato, con dissoluzione del metallo, e le aree passive, con comportamento catodico, come è illustrato in Fig.1.2.

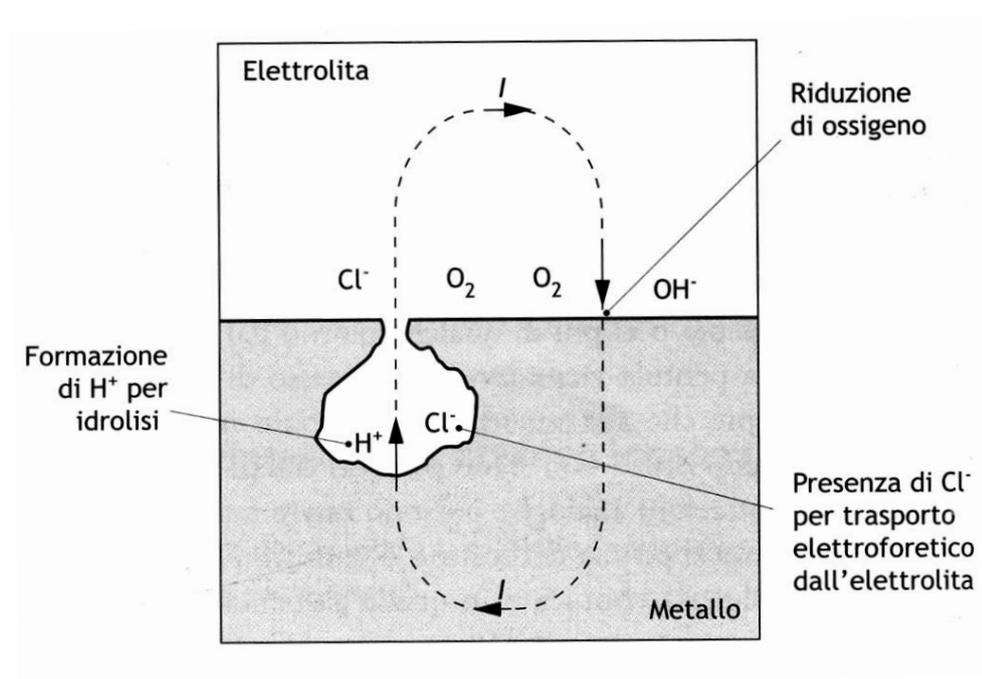


Fig. 1.2 - Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella occlusa.

All'interno della cavità, la soluzione diventa via via più aggressiva per effetto delle reazioni di idrolisi degli ioni metallici passati in soluzione, che ne determinano una progressiva acidificazione:



Inoltre, la circolazione della corrente di macrocoppia favorisce l'aumento della concentrazione dei cloruri all'interno del pit.

Per esempio nel caso di acciai inossidabili a contatto con soluzioni neutre con frazioni di g/L di cloruri si possono misurare, all'interno del pit, concentrazioni anche dieci volte superiori e pH minori di 3.

Viceversa nelle zone attorno alle cavità la riduzione catodica dell'ossigeno produce un aumento di pH che rafforza le condizioni di passività già esistenti.

Di conseguenza la corrosione per pitting si produce con velocità crescente (per questo si parla di meccanismo *autocatalitico*) e non tende ad espandersi alla superficie del materiale, ma a penetrare al suo interno. La velocità di corrosione a regime è molto elevata, in molti casi dell'ordine di alcuni millimetri per anno.

Si sottolinea ancora come l'ambiente all'interno del pit sia caratterizzato da una composizione completamente diversa rispetto a quella esterna. Per questo si parla di celle occluse (o *occluded cells*). A mantenere separate la regione anodica da quella catodica contribuiscono la geometria del pit, le condizioni stagnanti e a volte anche i prodotti di corrosione che si separano all'interno della cella occlusa oppure formano una specie di operacolo attorno alla zona attaccata per cui la comunicazione tra interno ed esterno avviene solo attraverso i pori di questo operacolo.

Per valutare l'influenza dei fattori in gioco consideriamo due esempi di grande rilevanza pratica: quello degli acciai inossidabili in soluzioni contenenti cloruri.

1.1.2.3 – Condizioni di innesco per acciai inossidabili in soluzioni con cloruri

I cloruri, al crescere della loro concentrazione, riducono l'ampiezza dell'intervallo di potenziali in cui l'acciaio inossidabile è passivo.

Più precisamente abbassano il limite superiore di questo intervallo, detto *potenziale di pitting* o di rottura, E_{pitt} (vd. Fig.1.3).

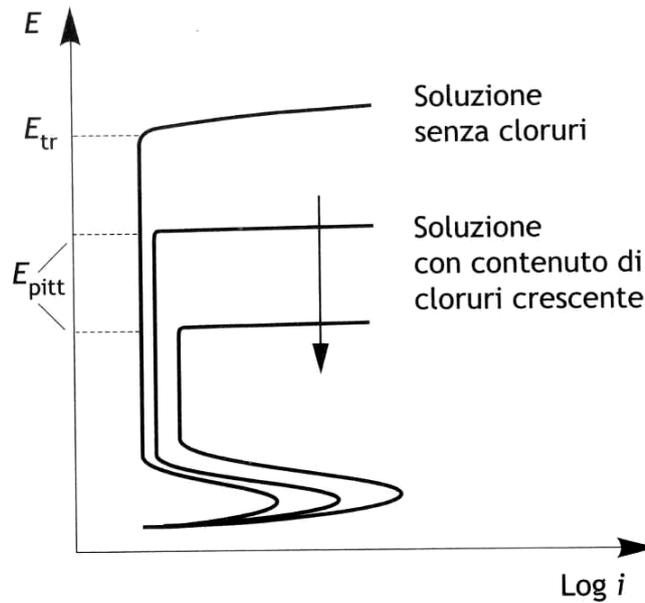


Fig.1.3 - Caratteristica anodica di un materiale attivo-passivo al crescere del tenore di cloruri.

Il potenziale di pitting, E_{pitt} , non è un potenziale ben definito come il potenziale di equilibrio, e neppure come il potenziale di corrosione. E' un potenziale (o meglio un intervallo di potenziali), superato il quale si hanno elevate probabilità di rottura del film. I valori di E_{pitt} dipendono anche dalle modalità con cui si sono effettuate per determinarli.

Al di sopra di E_{pitt} il film protettivo è perforato, rendendo possibile il processo corrosivo. L'attacco vaiolante si può quindi produrre solo se il potenziale di corrosione libera, E_{corr} , ossia il potenziale a cui si porta l'acciaio prima di essere attaccato, è maggiore di E_{pitt} ; questo succede quando l'acciaio inossidabile viene a contatto con soluzioni di potere ossidante sufficientemente elevato. Viceversa se è verificata la disuguaglianza opposta, $E_{corr} < E_{pitt}$, l'attacco non si innesca.

E' evidente quindi che al diminuire del potenziale di pitting l'attacco si può produrre anche a potenziali del metallo via via più bassi, per cui il numero di ambienti in grado di provocare questo attacco cresce includendo quelli via via meno ossidanti. D'altra parte al diminuire del potenziale di corrosione, cioè per ambienti meno ossidanti, il gruppo di acciai in grado di resistere si allarga ai tipi meno resistenti. Analizziamo separatamente il potenziale di pitting e quello di corrosione.

Potenziali di pitting

Il potenziale di pitting, E_{pitt} , dipende anzitutto dalla composizione dell'acciaio e cresce con il tenore di cromo, molibdeno, azoto e tungsteno e diminuisce con il tenore di zolfo e di manganese.

La Fig.1.4 schematizza il comportamento anodico di due acciai austenitici: il primo (AISI 304) non contiene molibdeno, il secondo (AISI 316) invece lo contiene e mostra il miglior comportamento.

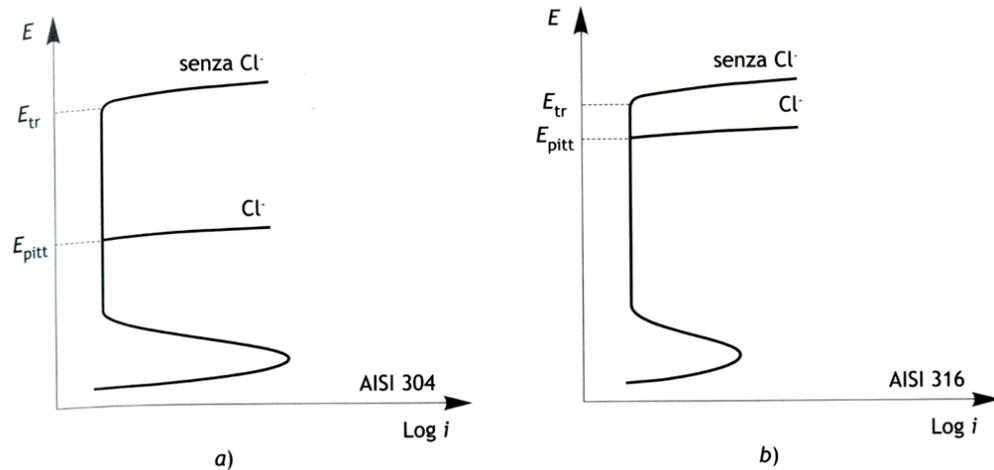


Fig.1.4 - Schematizzazione del comportamento anodico degli acciai inossidabili austenitici in soluzioni con e senza cloruri: a) AISI 304; b) AISI 316.

Sul medesimo tipo di acciaio, invece, il potenziale di pitting dipende dal suo stato di finitura superficiale e in particolare dalle condizioni dello stato passivante; per esempio una sensibile riduzione del potenziale di pitting si riscontra nelle zone colorate (*tinted zone*) che si formano a lato dei cordoni di saldatura per formazione a caldo di ossidi diversi e disomogenei. La resistenza originale è riottenuta eliminando per decapaggio gli ossidi stessi (esistono allo scopo apposite paste decapanti) e ripristinando uno strato passivante omogeneo.

Per quanto riguarda l'influenza dell'ambiente, il potenziale di pitting diminuisce all'aumentare, oltre che dei cloruri, dell'acidità e della temperatura.

Potenziale di corrosione

Il potenziale di corrosione libera, E_{corr} , a cui si porta un materiale metallico quando ancora opera in condizioni di passività, cioè prima di essere eventualmente attaccato, dipende anzitutto dal potere ossidante della soluzione con cui è posto a

contatto e quindi cresce con il tenore di ossigeno o di altre specie ossidanti eventualmente presenti (quali cloro, ioni ferritici, rameici).

Nel caso degli acciai inossidabili in acqua di mare a temperature inferiori ai 30-40 °C, la presenza di attività batterica porta alla formazione alla superficie di un film costituito da sostanze biologiche, il cosiddetto biofilm, che catalizza la riduzione di ossigeno e fa aumentare il potenziale di corrosione libera fino a più di 400 mV.

Naturalmente E_{corr} aumenta se gli acciai sono a contatto con materiali caratterizzati da potenziali più elevati, come la grafite, oppure se scambiano corrente in senso anodico (cioè dall'acciaio all'ambiente).

Viceversa diminuisce per contatto con materiali metallici meno nobili come lo zinco, l'alluminio o l'acciaio al carbonio o per l'imposizione di una corrente dall'ambiente al materiale (come succede con la protezione catodica).

L'acqua di mare si presta bene a riassumere i concetti fin qui espressi. Se l'acqua di mare è deaerata, il potenziale di corrosione, E_{corr} , a cui si portano gli acciai inossidabili (prima di un loro eventuale attacco) vale circa -0,5 V SCE; se è aerata e non ha attività batterica, perché è sintetica o è stata resa sterile, il potenziale vale circa 0 V SCE; se invece presenta attività batterica, come succede per tutte le acque di mare naturali, circa +0,4 V SCE, dopo qualche settimana di permanenza.; se contiene cloro in tenori compresi tra 0,5-1 ppm, perché è stata trattata per eliminare la sua carica biologica, come comunemente si fa nell'industria petrolifera, può raggiungere addirittura +0,6 V SCE. Se invece l'acciaio inossidabile è accoppiato con ferro in acqua di mare, il potenziale di corrosione scende al di sotto di -0,4 V SCE; se è accoppiato con zinco o alluminio anche al di sotto di -0,9/-1 V SCE. Naturalmente gli stessi valori si possono ottenere quando si impone all'acciaio una corrente in senso catodico con un generatore esterno, indipendentemente dal fatto che l'acqua sia naturale oppure deaerata, sterile o clorata.

A questo punto, con riferimento ai vari casi sopra riportati, si consideri il comportamento degli acciai inossidabili AISI 304 e AISI 316, indicativamente pari a -0,1 V SCE e +0,2 V SCE. Ambedue non si corrodono in acqua deaerata o se sono accoppiati con ferro, zinco o alluminio o polarizzati catodicamente. A differenza del primo, il secondo non si corrode neppure in acqua di mare artificiale o sterile. Ambedue si corrodono invece in acqua di mare naturale, ancor di più se l'acqua contiene cloro, o se gli acciai sono polarizzati anodicamente.

Potenziale di ripassivazione

Una volta che l'attacco si è innescato, può avanzare anche a potenziali minori di E_{pitt} . Per bloccarlo, come mostrato in Fig.1.5, è necessario raggiungere un potenziale più negativo di E_{pitt} di circa 300 mV, detto potenziale di protezione o *potenziale di ripassivazione*, E_{rp} .

Il potenziale di pitting, E_{pitt} , e quello di ripassivazione E_{rp} , individuano quindi tre intervalli di potenziale:

- $E > E_{pitt}$: l'attacco si innesca e procede;
- $E < E_{rp}$: l'attacco, se già innescato, si arresta;
- $E_{pitt} < E < E_{rp}$: l'attacco non si innesca ma, se è già innescato, procede.

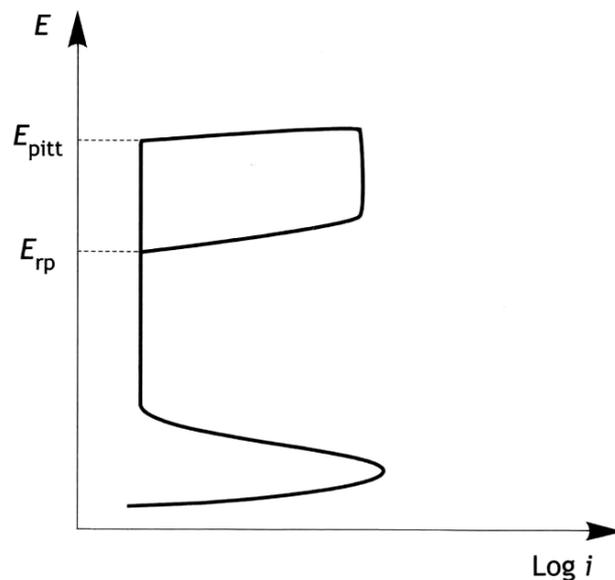


Fig.1.5 - Caratteristica anodica di un materiale attivo-passivo con individuazione del potenziale di pitting e di ripassivazione.

1.1.3 – Valutazione delle condizioni di aggressività

Il potenziale di pitting, pur risultando affetto da una certa dispersione, è utilizzato soprattutto in laboratorio per valutare la resistenza relativa alla corrosione per pitting dei materiali metallici. Per confrontare o avere indicazioni sul comportamento dei materiali metallici in determinate condizioni ambientali, sono però usati, più che il potenziale di pitting, la temperatura critica, il tenore di cloruri critico e l'indice di resistenza a pitting, detto PREN.

La suscettibilità al pitting di diverse leghe è valutabile attraverso prove standardizzate da norme ASTM.

1.1.3.1 – Temperatura e tenore di cloruri critici

La temperatura critica è il valore al di sotto del quale, fissate le altre condizioni ambientali e il potenziale, un materiale può resistere senza subire attacco da pitting. Il tenore critico di cloruri esprime invece la soglia al di sotto del quale il materiale metallico deve operare perché il pitting non si inneschi, fissate anche in questo caso le altre condizioni ambientali e il potenziale.

Si considerino, per esempio, gli acciai inossidabili in una soluzione al 6% di cloruro ferritico (spesso utilizzata come soluzione di prova per effettuare confronti tra il comportamento dei diversi acciai). In questo ambiente la temperatura critica è pari a 0°C per l'acciaio AISI 304, a 20°C per l'AISI 316 a 75°C per l'acciaio superaustenitico 254 SMO, e a 100°C per l'ancor più resistente 564 SMO. Pertanto i vari tipi di acciaio elencati non si corrodono in soluzione di cloruro ferritico al 6% al di sotto delle temperature indicate.

1.1.3.2 – Indice PREN

Nel caso degli acciai inossidabili e delle leghe di nichel, un indice di valutazione della resistenza al pitting, di grande aiuto in questa scelta, è il *PREN* (*Pitting Resistance Equivalent Number*) calcolato in base alla composizione chimica della lega:

$$\text{PREN} = [\% \text{Cr}] + 3,3 ([\% \text{Mo}] + 0,5 [\% \text{W}]) + X [\% \text{N}] \quad (2)$$

dove X è uguale a 0 per gli acciai ferritici, 16 per gli austenitici e 30 per gli austeno-ferritici.¹

¹ Il PREN tiene conto solo dell'influenza della composizione dell'acciaio (e solo limitatamente ai principali elementi in soluzione solida) ma non della sua struttura cristallina, delle condizioni superficiali o della presenza di inclusioni. Pertanto fornisce solo una valutazione orientativa del comportamento degli acciai. Ciononostante rimane sempre un utile riferimento quando si deve effettuare la scelta del tipo di acciaio inossidabile.

Per esempio, l'impiego di acciai con PREN pari o inferiore a 18 (e tra questi il tipo 304) è sconsigliabile anche in presenza di tenori bassi di cloruri, a meno che non si verificano condizioni particolari di funzionamento discontinuo, assenza di ossigeno e altri ossidanti o effetti di protezione catodica per contatto galvanico o per correnti imposte, oppure nel caso l'acciaio operi a pH elevati.

Gli acciai con PREN almeno pari a 25, e tra questi il tipo AISI 316 (grazie all'aggiunta nell'AISI 316 rispetto all'AISI 304 del 2% di molibdeno, elemento capace di contrastare l'azione depassivante ad opera degli ioni cloruro), possono essere utilizzati a contatto con acque salmastre con tenori di cloruri non superiori a un 0,2-1 g/L, purchè non siano acide e la loro temperatura non superi il 30-40 %. Questi acciai non sono soggetti a pitting in atmosfera marina, in soluzione fisiologica e quindi nel corpo umano. L'acqua di mare può però produrre pitting su questi materiali anche a temperature tipiche dei mari freddi.

L'assenza di molibdeno ed i tenori non particolarmente elevati di cromo presenti nell'acciaio 17-4 PH danno luogo a valori dell'indice PREN relativamente bassi e quindi a resistenze a corrosione in ambiente marino non elevate.

Per contro, gli acciai duplex (SAF 2205/2207) hanno valori di PREN superiori all'AISI 316 e possono garantire resistenze a pitting e corrosione interstiziale superiori. In particolare, gli acciai duplex mostrano un significativo incremento delle caratteristiche meccaniche ed una resistenza assai maggiore a fenomeni di corrosione localizzata quale la corrosione sotto sforzo (tensocorrosione, Stress Corrosion Cracking). Maggiori resistenze a pitting sono esibite anche dagli inox superaustenitici (254 SMO, lega 904L) e dalle superleghe base nickel (Hastelloy C22) di costo però sensibilmente superiore.

Gli acciai con PREN superiore a 35-40 non subiscono attacchi per pitting in acqua di mare, sempre che non siano accoppiati con materiali carboniosi, non siano polarizzati anodicamente e che l'acqua non abbia subito trattamenti di clorazione. In quest'ultimo caso, per eliminare la possibilità che si produca corrosione per pitting è necessario impiegare acciai con PREN superiori a 50 (come gli acciai superaustenitici o superduplex: per esempio le leghe con 6% di molibdeno, come la lega 254 SMO).

In Tab. 1 si riportano i valori di PREN per una serie di acciai inox di interesse:

Normativa	Denominazione	Cr	Ni	Mo	N	Altri	PREN
1.4301	AISI 304	18	9	-	-	-	18
1.4436	AISI 316	18	10	2	-	-	25
X3CrNiMoN 22 5	SAF 2205	22	5	3	0,16	-	35
UNS S 32750	SAF 2207	25	7	3,8	0,28	-	41
1.4529 ecc.	904L 256SMO	21	21	5,5	0,15	-	> 40

Tab. 1 – Confronto dei valori di PREN di diverse classi di acciai.

1.2 - Corrosione in fessura

1.2.1 - Introduzione

La presenza sulla superficie dei materiali metallici di fessure, interstizi, schermi o depositi, può dar luogo a forme di attacco localizzato che, a seconda dei casi, sono appunto indicate come corrosione in fessura, interstiziale, sotto schermo o sotto deposito. La corrosione in fessura crea problemi in diversi ambienti, nell'utilizzo soprattutto di materiali a comportamento attivo-passivo (leghe di ferro, cromo, nichel, alluminio, in qualche condizione anche di titanio) e in particolare pone limitazioni all'impiego degli acciai inossidabili in ambiente marino o a contatto con soluzioni contenenti cloruri, cioè ambienti che si incontrano nell'industria chimica, petrolifera, farmaceutica, alimentare, navale come pure in campo biomedico o nucleare, o in quello dell'ingegneria civile.

In genere, la corrosione in fessura produce forature o assottigliamenti locali che si traducono in mal funzionamenti o nella messa fuori servizio di tubazioni, di apparecchiature, di impianti o nell'inquinamento del loro contenuto, ma che non hanno di solito conseguenze sulla loro stabilità strutturale. Tuttavia, in situazioni particolari ma non infrequenti, può creare nella zona corrosa le condizioni di aggressività necessarie per innescare cricche da corrosione sotto sforzo.

1.2.2 - Interstizi

Provocano corrosione in fessura quegli interstizi che consentono l'ingresso, al loro interno, dell'ambiente aggressivo e che nel contempo sono tanto ristretti da rendere trascurabili i moti diffusivi tra l'interno e l'esterno. Sono cricche le aperture comprese tra qualche centesimo e qualche decimo di millimetro. Comunque, gli interstizi stretti e profondi sono più pericolosi di quelli con caratteristiche opposte, quelli con geometria chiusa più di quelli con ampie aperture con l'esterno.

Le situazioni locali che provocano corrosione in fessura sono numerose e possono derivare da:

- Contatto tra materiali identici, per esempio giunti di sovrapposizione, reti sia saldate che non, collegamenti filettati, impilaggi di lamiera, oppure diversi (in questo caso opera anche un attacco galvanico);
- Contatto tra materiali metallici e materiali non metallici, per esempio plastica, gomma, vetro o legno;
- Discontinuità nei materiali metallici, a causa di cricche, ripiegature, saldature poco penetranti o di finiture mal fatte;
- Particolari geometrie delle strutture o dei pezzi che le compongono;
- Presenza di guarnizioni di tenuta, di pitture porose, o difettose, di bolle gassose aderenti alla superficie, di schermi che creano spazi morti o situazioni locali di geometria costretta;
- Presenza di depositi o di incrostazioni di qualsiasi natura e origine, per esempio prodotti di corrosione, corpi estranei portati dal mezzo liquido o che si separano da questo per raggiunta saturazione, oppure cresciuti alla superficie metallica come il *fouling* o gli organismi marini, oppure i prodotti della loro decomposizione.

Per esempio, in uno scambiatore di calore, situazioni critiche si verificano: negli interstizi tra piastra e piastra, piastra e tubo, tubo e diaframma; in corrispondenza a difetti di saldatura, supporti, distanziatori, giunti forzati, bullonati o rivettati; in presenza di bolle gassose nelle zone non riempite, che danno luogo a contatti trifasici liquido-gas-metallo; sotto depositi, incrostazioni rivestimenti porosi.

Fenomeni corrosivi particolarmente intensi si verificano in condizioni di elevato flusso termico come, per esempio, nelle fessure che si formano tra i tubi e la piastra tubiera delle caldaie. In tali fessure la situazione può essere ulteriormente

aggravata dagli aumenti di concentrazione delle specie aggressive causati dall'ebollizione della soluzione e dalla formazione di depositi.

In Fig.1.6 sono riportati esempi di fessure tipiche di un'apparecchiatura chimica.

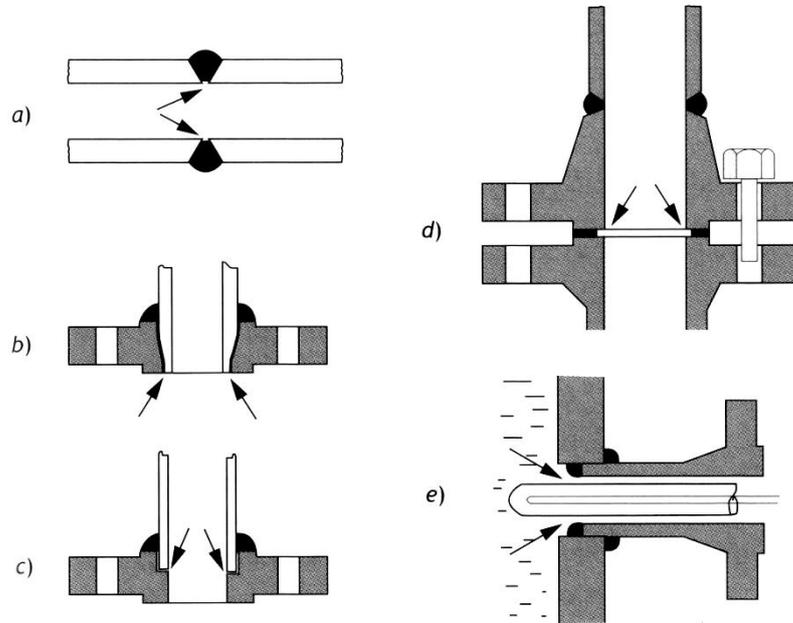


Fig.1.6 - Fessure dovute a: a) incompleta penetrazione della saldatura; b) e c) giunzioni; d) guarnizioni; e) presenza di una sonda.

1.2.3 - Meccanismo di corrosione

Facciamo riferimento al caso degli acciai inossidabili immersi in soluzioni contenenti cloruri. Si individuano tre stadi:

- Nel primo stadio, la corrosione, che si produce a bassissima velocità all'interno della fessura perché il materiale è passivo, porta lentamente in soluzione i costituenti dell'acciaio, cioè il ferro e il cromo e qualche altro elemento di lega (processo anodico), e soprattutto consuma l'ossigeno presente, fino a eliminarlo completamente (processo catodico). Questo si verifica, data la bassa velocità del processo, in tempi lunghi e soltanto nel caso che i fenomeni diffusivi tra l'interno e l'esterno siano sufficientemente lenti da non consentire il rimpiazzo dell'ossigeno consumato.

- Una volta che l'ossigeno è stato totalmente eliminato inizia il secondo stadio. Il processo di corrosione va avanti: ma mentre il processo anodico continua a prodursi dentro la fessura, quello catodico ha ora luogo solo fuori, dove è presente l'ossigeno. Questa separazione tra area anodica e catodica è resa possibile da una circolazione di corrente tra le due regioni che porta a un aumento della concentrazione di cloruri dentro la fessura. Contemporaneamente gli ioni metallici, che il processo anodico va accumulando nella stessa zona, reagiscono con l'acqua dando luogo a idrogenioni e a separazione di idrossidi come corpo di fondo, con conseguente forte diminuzione del pH. Quando l'acidità e la concentrazione dei cloruri raggiungono una soglia critica, che dipende dalle caratteristiche intrinseche di resistenza alla corrosione dell'acciaio, si ha la distruzione del film passivo;

- A questo punto inizia il terzo stadio cioè la fase di propagazione vera e propria dell'attacco. In un primo tempo, la velocità di corrosione cresce, perché la circolazione di corrente tra zone anodica e catodica fa aumentare l'aggressività all'interno della fessura. La crescita poi cessa quando la corrente raggiunge un valore tale che a caduta ohmica connessa alla sua circolazione consuma praticamente tutto il lavoro motore disponibile per il prodursi del processo.

Per diversi aspetti, il meccanismo con il quale si produce la corrosione in fessura è simile a quello del pitting, tanto che alcuni autori la ritengono una forma particolarmente grave di pitting o un pitting in parte innescato; altri considerano quest'ultimo una particolare forma di corrosione in fessura, sostenendo che la differenza consiste soprattutto nella scala dei fattori geometrici che provocano l'attacco: macroscopici nella corrosione in fessura, microscopici nel pitting. In ogni caso, l'esperienza dice che le condizioni ambientali, che per un certo materiale metallico causano vaiolatura, provocano anche la corrosione interstiziale ma che non sempre è vero il contrario.

1.2.3.1 – Fattori principali

L'insorgenza dell'attacco in fessura dipende anzitutto da fattori relativi al materiale metallico come la sua natura, composizione e struttura. Nel caso degli acciai inossidabili, l'aumento del tenore di cromo e, ancora di più, la presenza di molibdeno e di azoto, sono benefici nel favorire la stabilità del film passivo.

Composizione metallica

Per valutare la resistenza alla corrosione in fessura alla corrosione dei diversi acciai inossidabili sono stati introdotti indici che tengono conto, oltre che della composizione degli stessi, anche della geometria della fessura e delle variabili chimico-fisiche ambientali, ma il loro utilizzo si è rivelato troppo complicato per le applicazioni usuali e poco accurata per prevedere l'attacco nelle condizioni complesse. Per tale motivo, anche nel caso della corrosione in fessura si preferisce ricorrere all'indice di resistenza al pitting, PREN (equazione 2) inizialmente introdotto per valutare la resistenza di questi materiali alla vaiolatura. A parità di condizioni ambientali per prevenire la corrosione in fessure occorrono materiali con valori di PREN compresi tra 35 e 40 non sono soggetti a pitting (almeno per temperature inferiori ai 30°C) ma possono subire attacchi in fessura.

Anche il tipo di fessura ha influenza. Per i sistemi di *piping* utilizzati nell'industria petrolifera per temperature dell'acqua di mare superiore a 60°C si sono dovuti sostituire gli inossidabili superaustenitici con 6% di molibdeno (tipo 254 SMO con PREN pari a circa 43) che non presentavano problemi con collegamenti piani del tipo a flange con anelli di tenuta, con superaustenitici con più di 7% di molibdeno (tipo 654 SMO con PREN superiore a 50) in presenza di giunti filettati.

Altre grandezze, mutate dal pitting, che possono dare indicazioni sul comportamento dei materiali in un certo ambiente aggressivo, sono la temperatura critica in presenza di fessura – cioè la massima temperatura alla quale un materiale, sulla cui superficie è stata creata un'apposita fessura, può operare senza subire attacco – e il potenziale critico. Queste grandezze dipendono anche dalla geometria della fessura e sono comunque minori delle corrispondenti relative al pitting.

Per avere un'idea delle resistenze a pitting ed a corrosione interstiziale dei diversi materiali metallici da costruzione, si riportano alcuni dati tratti dalla letteratura tecnica.

Esistono prove sperimentali in laboratorio, opportunamente standardizzate come procedura da seguire, che permette di confrontare la resistenza relativa di diversi materiali all'innesco per pitting o alla corrosione interstiziale. Nella procedura si impiega una soluzione aggressiva di laboratorio composta da 4% di NaCl + 0,1% Fe₂(SO₄)₃ + 0,01 M HCl, soluzione fortemente ossidante e contenente ioni cloruro come depassivanti e si immergono i campioni per 24 ore nella soluzione variando la temperatura di 5 °C per volta. L'obiettivo è quello di determinare le così

dette temperature critiche di pitting e di corrosione interstiziale, stabilite dalla temperatura di prova dove si iniziano ad osservare attacchi corrosivi con un microscopio ottico a 40 X. I provini per il pitting sono semplici sbarrette del metallo, mentre i provini per la corrosione interstiziale sono provini sulla cui superficie viene premuto mediante elastico un cilindretto di Teflon al fine di creare un interstizio. Per avere un'idea delle differenti temperature critiche nei materiali metalli di maggior impiego industriale si può esaminare la Tabella 2. Occorre precisare che le temperature riportate sono quelle di innesco corrosivo nella soluzione impiegata nella prova accelerata; in altre parole in un diverso ambiente la temperatura critica per un dato materiale potrebbe differire fortemente rispetto a quanto riportato in Tab.2.

LEGA	Temperatura critica di pitting (°C)	Temperatura critica di c.interstiziale (°C)
Hastelloy C-22	> 150	102
Hastelloy C-276	150	80
Ferrarium 255	50	35
Lega 904L	45	20
AISI 317L	25	15
AISI 316L	20	< -5

Tab. 2 – Confronto tra temperature critiche di pitting e di corrosione interstiziale per diverse classi di acciai nella soluzione standard di test ASTM.

Si può infine notare come le temperature critiche di innesco della corrosione interstiziale siano sempre minori di quelle di innesco della corrosione per pitting. Si apprezzi inoltre la forte differenza di resistenza tra un AISI 316 e un Hastelloy tipo C. E' opportuno sottolineare che questa tabella è utile per un confronto qualitativo tra diversi materiali e che le temperature riportate hanno una stretta attinenza all'ambiente corrosivo impiegato. In altre parole, in acqua di mare, le temperature critiche di innesco pitting per un AISI 316 sono senza dubbio superiori di 20 °C.

Fattori ambientali

L'insorgenza dell'attacco in fessura è favorita dagli aumenti del tenore di cloruri, dell'acidità, della temperatura e del potenziale del materiale e quindi dell'attività batterica. Per esempio, nel caso di acciai inossidabili tipo AISI 316 il

tempo di innesco in acqua di mare, che ha pH attorno ad 8 e contiene 20 g/L di cloruri, può essere dell'ordine di qualche settimana, per salire anche a parecchi mesi nelle acque salmastre in cui il tenore di cloruri scende al di sotto di 1 g/L. Per contro, il passaggio da pH 8 a pH 5 può ridurre anche di un ordine di grandezza il tenore critico dei cloruri necessario per innescare il processo, e così pure passando da soluzioni sterili ad altre di identica composizione ma con carica batterica.

1.3 - Corrosione sotto sforzo (SCC)

1.3.1 - Introduzione

L'azione simultanea di particolari ambienti di per sé non particolarmente aggressivi e di uno stato di tensioni (o auto tensioni) di modulo anche molto inferiore al carico unitario di snervamento del materiale, può dar luogo, per particolari accoppiamenti materiale metallico-ambiente, all'innesco e propagazioni di sottili microcricche.

La SCC è dunque un fenomeno associato alla combinazione di *static tensile stress*, originati da forze esterne, stress termici o stress residui, e di un ambiente corrosivo^[2].

Questo fenomeno è chiamato *corrosione sotto sforzo (stress corrosion cracking, SCC)* e rientra, assieme alla corrosione-fatica, nell'ambito del cedimento assistito dall'ambiente o cedimento ambientale, che la letteratura anglosassone chiama *environmentally induced cracking* o *environment sensitive cracking*. Quando l'avanzamento delle cricche è dovuto all'idrogeno atomico, la SCC è detta *infragilimento da idrogeno*. Soprattutto nel passato alla SCC sono stati dati dei nomi particolari, a seconda delle condizioni o dei materiali su cui si produceva: *infragilimento caustico degli acciai al carbonio*, *cedimento stagionale degli ottoni*, *cracking da nitrati*, *infragilimento da metalli liquidi* e altri ancora.

Tra i casi di SCC riportati in letteratura ricordiamo: per l'acciaio al carbonio lo scoppio delle caldaie, di apparecchiature chimiche e di metanodotti in ambienti nitrici, caustici o a contatto con terreni particolari; per gli acciai ferritici ad alto limite di snervamento il cedimento di barre a contatto con ambienti acquosi, di *tubing* nei

pozzi petroliferi; per gli acciai inossidabili la messa fuori uso di apparecchiature chimiche o petrolchimiche in soluzioni contenenti cloruri o in ambienti caustici, di reattori nucleari per l'azione dell'acqua a 280°C; per le leghe di rame e per quelle di alluminio la rottura di parti a contatto rispettivamente con ambienti ammoniacali o con soluzioni cloridriche.

L'attacco si produce solo per specifiche combinazioni materiale-ambiente.

Per esempio, gli acciai inossidabili austenitici subiscono SCC in ambiente cloridrico o caustico, ma non in quello ammoniacale o nitrico; gli acciai al carbonio in ambiente nitrico o caustico ma non in quello cloridrico o ammoniacale; le leghe di rame in ambiente ammoniacale, ma non in quello cloridrico. Per gli acciai ad alta resistenza, la specie chimica che può causare la SCC è l'acqua. E' ovvio che in questo caso la specificità dell'ambiente non è di grande significato pratico.

La SCC non si produce solo in ambiente acquoso, ma anche in soluzioni organiche, in sali fusi, in metalli liquidi, in atmosfere gassose o sotto crosta salina. Per esempio, il titanio può criccare in metanolo, sotto crosta di cloruro di sodio a caldo o in atmosfera di ipoazotide. Anche i materiali non metallici possono essere soggetti a forme di cedimento ambientale. In particolare alcuni polimeri, tra i quali il polietilene o le gomme naturali e sintetiche, si fessurano sotto l'azione combinata di sforzi meccanici e di particolari ambienti in cui non sono solubili.

1.3.2 – Morfologia e condizioni di insorgenza

La rottura per SCC si manifesta spesso senza che si producano apprezzabili deformazioni plastiche creando, a una prima osservazione, l'impressione errata che il materiale che ha ceduto sia intrinsecamente fragile. In effetti il metallo che ha subito questa forma di attacco possiede normali caratteristiche di duttilità. Le fessure si producono in direzione perpendicolare a quella della sollecitazione di trazione massima e non presentano praticamente prodotti di corrosione visibili.

A seconda del materiale e dell'ambiente, della microstruttura, dell'entità e della distribuzione degli sforzi, sono prevalentemente intercristalline (IG) o transcristalline (TG)^[2] e sono più o meno ramificate (vd. *Fig.1.7*).

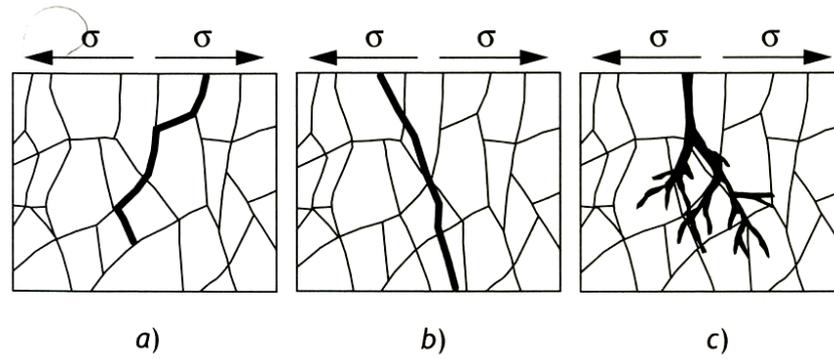


Fig.1.7 - Andamento schematico della SCC: a) intergranulare; b) transgranulare; c) transgranulare con ramificazioni a delta di fiume.

1.3.2.1 – Innesco delle cricche

Il tempo di incubazione delle cricche dipende dalla natura e dalla struttura del metallo e dalla composizione chimica dell'ambiente aggressivo, quindi da: concentrazione salina, pH, tenore di ossigeno e di altre specie ossidanti, dal potenziale, dalla temperatura oltre che dall'entità delle sollecitazioni applicate e dalle sue variazioni nel tempo.

Al variare dell'accoppiamento materiale-ambiente può passare da pochi minuti a parecchi anni. Per esempio gli acciai inossidabili austenitici in cloruro di magnesio bollente mostrano cricche già dopo poche ore di immersione. Al contrario le superleghe di nichel utilizzate nei reattori nucleari a contatto con acqua ad alta temperatura (290°C) hanno tempi di innesco dell'ordine di parecchi anni. In ogni caso il tempo di incubazione è caratterizzato da un elevato grado di dispersione a causa della fluttuazione dei fattori sopraelencati.

L'ambiente può essere di per sé in grado di innescare cricche da SCC anche su superfici lisce esenti da irregolarità di forma o da difetti macroscopici. Ovviamente la presenza di concentratori di sforzi macroscopici, come intagli o fori, oppure la presenza di difetti, come ripiegature o difetti di saldatura, favorisce l'innesco. A volte l'ambiente non è in grado di per sé di promuovere la SCC, ma lo diviene in seguito ad un aumento locale di aggressività, come quello che si verifica all'interno di attacchi localizzati per pitting o interstiziali oppure in seguito a processi di concentrazione dovuti a fenomeni di evaporazione, di ebollizione o di separazione di fasi. Per esempio, gli attacchi all'interno di colonne di distillazione alimentare con greggio contenenti piccole quantità di acqua si producono a un certo livello della

colonna dove la fase acquosa è in grado di separarsi dall'olio, bagnare la superficie metallica, concentrarsi e dar luogo all'attacco.

Altre volte l'aumento dell'aggressività dell'ambiente si realizza attraverso specifici meccanismi. E' il caso delle superfici riscaldanti degli scambiatori di calore o di altre apparecchiature, quando il fluido trattato dà luogo a depositi sull'elemento riscaldante. Per esempio, l'acqua normalmente presente all'interno di un boiler domestico non è di per sé in grado di causare fenomeni di SCC su un acciaio inossidabile austenitico nemmeno se la temperatura dovesse tenersi sempre vicino a quella di ebollizione. Tuttavia l'esperienza mostra che il rischio di SCC per gli elementi riscaldanti è elevato se non sono protetti catodicamente. La spiegazione sta nel fatto che il deposito calcareo alla loro superficie ostacola lo scambio termico e quindi produce aumenti di temperatura e fenomenici ebollizione all'interno della massa calcarea. Di conseguenza nell'acqua contenuta nei pori il tenore di sali solubili e in particolare quello dei cloruri cresce rispetto a quello presente nell'acqua di alimentazione e può quindi causare l'attacco corrosivo.

1.3.2.2 – Propagazione e rottura

Una volta che la cricca si è innescata, la sua propagazione ha luogo per azione combinata dell'ambiente corrosivo e degli sforzi applicati. Questa propagazione è detta *lenta* o *subcritica* per distinguerla da quella detta *veloce* o *instabile* che si produce quando dà luogo a frattura di schianto del materiale.

La velocità di penetrazione subcritica è funzione dell'ambiente, del materiale metallico o dello stato di sollecitazione, e al variare delle condizioni ambientali e di carico, può passare da valori molto elevati, pari a 10^{-6} m/s, ad altri al limite dell'apprezzabilità, dell'ordine di 10^{-11} m/s. Nella parte medio alta di questo intervallo, cioè con velocità di propagazione delle cricche nettamente superiori a 1 mm/γ, si posizionano gli acciai inossidabili austenitici a contatto con soluzioni cloridriche, le leghe di rame in soluzioni ammoniacali o gli acciai al carbonio in ambiente di nitrati. Nella parte medio bassa, cioè con velocità dell'ordine delle decine di μm/γ si colloca invece la superlega nichel (lega 600) utilizzata negli impianti nucleari a contatto con acqua a 290°C e, ancor più in basso, le saldature dei serbatoi d'acciaio per ammoniacca liquida con tracce d'acqua.

La cricca avanza fino a raggiungere una dimensione critica, funzione degli sforzi applicati e della tenacità del materiale, che provoca la rottura di schianto di tipo puramente meccanico.

La vita di servizio di un materiale dipende, in pratica, dalla durata dell'inesco e della propagazione subcritica, che possono variare in relazione alle modalità con cui la SCC si produce e alle caratteristiche del materiale. Per esempio, in Fig.1.8 è schematizzato il comportamento di due materiali metallici, A e B, diversamente tenaci, sui quali la SCC è resa possibile da un iniziale attacco vaiolante.

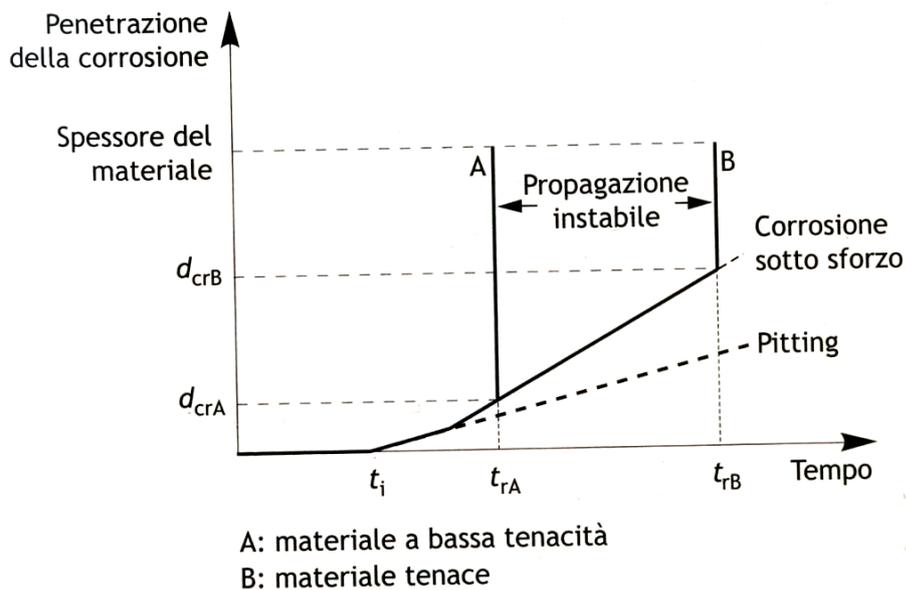


Fig.1.8 - Stadi di rottura per due materiali metallici (A, B) di diversa tenacità a frattura per SCC; t_i tempo di innesco del pitting; t_{rA} e t_{rB} vita di servizio di A e di B; d_{cr} dimensione critica del difetto.

Si può osservare il tempo di innesco del pitting, t_i , e quello di propagazione della SCC, la cui somma dà il tempo necessario per il raggiungimento della propagazione instabile, cioè la vita di servizio del materiale A, t_{rA} , e del materiale B, t_{rB} . Siccome A è meno tenace di B, è sufficiente una cricca meno profonda, e quindi un tempo di propagazione inferiore, per innescare la frattura meccanica.

1.3.3 – Aspetti meccanici

L'approccio convenzionale allo studio della SCC è basato sull'individuazione degli accoppiamenti materiale metallico-ambiente soggetti a questa forma di attacco e sulla determinazione dei tempi richiesti per portare a rottura provini lisci utilizzando lo sforzo nominale, σ , come parametro caratterizzante la sollecitazione meccanica applicata.

Con questo approccio si ottengono curve sforzo-tempo di rottura, come quelle riportate in *Fig.1.9*, che permettono di individuare la possibile esistenza di una sollecitazione di soglia, σ_{th} , produce rottura entro i tempi prefissati.

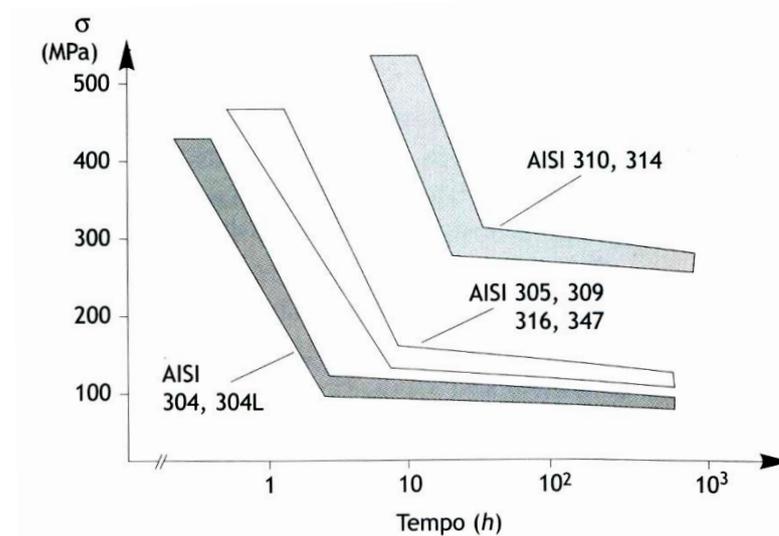


Fig.1.9 - Tempo di rottura al variare della sollecitazione nominale applicata, per una serie di acciai inossidabili austenitici in soluzione bollente di cloruro di magnesio (42% wt).

Il tempo di rottura, determinato su provini lisci, è una grandezza spuria perché comprensiva, oltre che del tempo di avanzamento vero e proprio della cricca, anche di quello necessario per il suo innesco, caratterizzato, come si è visto, da un elevato grado di dispersione.

La sollecitazione di soglia è una grandezza significativa per confrontare il comportamento di materiali diversi, ma non sempre è utilizzabile come parametro di progetto, perché non vale in presenza di difetti acuti del materiale. La sollecitazione nominale infatti non definisce lo stato di sforzo all'apice di questi difetti o sul fronte avanzante delle cricche, cioè là dove si produce il fenomeno corrosivo, in quanto lo stato di sollecitazione locale è alterato dalla loro presenza.

A partire dalla metà degli anni '70, lo studio della SCC si è appropriato dei concetti, grandezze e metodi della meccanica della frattura e ci si è posti nella condizione cautelativa di ritenere sempre presenti nel materiale difetti acuti in grado di innescare le cricche.

E' questa un'ipotesi realistica perché in pratica nelle strutture ingegneristiche sono sempre presenti dei difetti: originali del materiale di partenza o insorti successivamente nella fase di costruzione o in quella di servizio.

1.3.3.1 – Fattore di intensità degli sforzi K_I e tenacità del materiale K_{IC}

I difetti acuti creano nel loro intorno un campo di sforzi per cui lo stato di sollecitazione è diverso da quello che si avrebbe in loro assenza.

E' possibile dimostrare che, quando la sollecitazione applicata è ben entro i limiti del comportamento elastico lineare del materiale e il campo di plasticizzazione all'apice dei difetti è limitato, in corrispondenza dell'apice lo stato di sforzo si può caratterizzare con il fattore K_I , che prende il nome di fattore di intensità degli sforzi, esprimibile dalla seguente relazione:

$$K_I = \beta \sigma \sqrt{\pi a} \quad (3)$$

dove β è un fattore di forma calcolabile nota la geometria del pezzo e del difetto (e in genere compreso tra 0,5 e 1), σ è lo sforzo nominale applicato e a è la lunghezza del difetto.

Dal punto di vista puramente meccanico, il fattore di intensità degli sforzi permette di precisare le condizioni in cui un materiale particolarmente fragile può giungere a rottura di schianto. Infatti l'esperienza mostra che esiste, per tali materiali, un valore critico, K_{IC} , del fattore di intensità degli sforzi, in corrispondenza del quale si può avere frattura per propagazione instabile dei difetti con velocità dell'ordine di quella del suono in quel materiale. Il valore K_{IC} è pertanto un proprietà intrinseca del materiale, cioè non dipende dalla geometria dell'elemento strutturale considerato, ed è un indice della tenacità del materiale.

Il fattore K_{IC} rappresenta dunque il valore di intensità degli sforzi al di sotto del quale non si può avere frattura di schianto.

Tenuto poi conto che i fenomeni di SCC si manifestano a valori di carico di normale esercizio dei materiali, quindi in campo di deformazioni elastiche, il fattore di intensità degli sforzi K_{IC} , appare, fra i diversi parametri della meccanica della frattura, il più promettente per un'interpretazione dei fenomeni di SCC.

1.3.3.2 – Avanzamento per SCC delle cricche e K_{ISCC}

Se poniamo l'elemento strutturale in un ambiente in cui si possono produrre fenomeni di SCC, l'esperienza mostra che si può avere propagazione delle cricche con velocità finita per valori del fattore di intensità degli sforzi inferiori a quello critico K_{IC} (per questo si parla di *avanzamento subcritico*), ma superiori a un valore di soglia del fattore di intensità degli sforzi di passaggio tra le condizioni in cui le cricche non possono avanzare per SCC e le condizioni in cui invece possono avanzare.

Se, quindi, in corrispondenza di un difetto presente alla superficie di un certo elemento strutturale si verificano condizioni per cui il valore del fattore di intensità degli sforzi è compreso tra K_{ISCC} e K_{IC} si può avere, a partire dal difetto, l'avanzamento della cricca per SCC.

Man mano che la cricca avanza varia lo stato di sollecitazione, per cui il fattore K_I può crescere o, invece, diminuire. Nel primo caso, che si verifica in condizioni di carico costante, l'avanzamento subcritico della cricca procede finché K_I raggiunge il valore critico K_{IC} , necessario per produrre la frattura di schianto. Nel secondo caso, che si produce in condizioni di deformazione costante, la propagazione della cricca cessa una volta che K_I , diminuendo, raggiunge K_{ISCC} .

I valori di K_{ISCC} , che si ottengono con prove sia a carico che a deformazione costante e con provini con forme o dimensioni diverse, sono sempre gli stessi. Pertanto K_{ISCC} è una proprietà intrinseca dell'accoppiamento materiale-ambiente e quindi un parametro di progetto.

1.3.3.3 – Velocità di avanzamento della cricca e K_I

La curva che lega il logaritmo della velocità di avanzamento di una cricca da SCC, $\text{Log } da/dN$, e il fattore di intensità degli sforzi K_I presenta l'andamento tipico schematizzato in *Fig.1.10*.

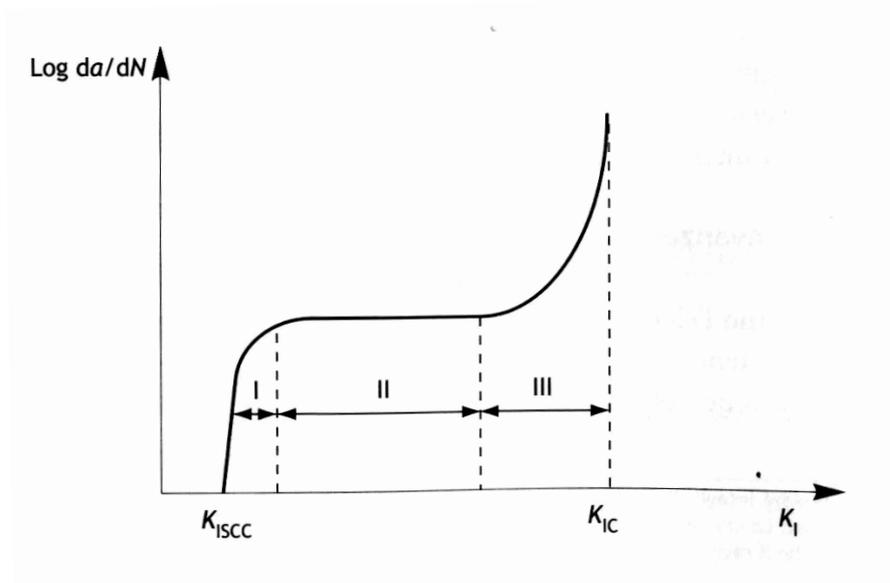


Fig.1.10 - Andamento schematico della velocità di avanzamento della cricca in funzione del fattore di intensità degli sforzi K_I .

Ovviamente la curva è limitata inferiormente da K_{ISCC} , il valore di soglia per l'avanzamento della cricca, e superiormente da K_{IC} , oltre il quale si ha la rottura di schianto.

Tra i due fattori di K_{ISCC} e K_I si individuano tre intervalli:

- *intervallo I*: la velocità di avanzamento della cricca dipende fortemente dal fattore K_I , per cui bastano sue piccole variazioni perché la velocità di avanzamento vari di diversi ordini di grandezza;
- *intervallo II*: la velocità di avanzamento della cricca è indipendente dal fattore K_I . Questo significa che l'avanzamento della cricca non è controllato da fattori meccanici, ma da fattori connessi con il fenomeno corrosivo vero e proprio (come quelli elettrochimici, di diffusione o di adsorbimento di particolari specie).
- *intervallo III*: la velocità di avanzamento della cricca aumenta di nuovo rapidamente quando K_I si avvicina a K_{IC} .

1.3.4 – Avanzamento delle cricche e velocità di deformazione

All'inizio degli anni '70 si fa strada l'idea che non sia l'entità degli sforzi meccanici a sostenere i fenomeni di SCC, ma piuttosto la velocità delle conseguenti deformazioni; e che pertanto non sia corretto supporre che esista un limite critico di sollecitazione, σ_{th} , indipendentemente dalle modalità di prova. I risultati ottenuti in quegli anni, soprattutto da Parkins, mostrano appunto che l'insorgenza di fenomeni di SCC si ha solo con velocità di imposizione delle deformazioni comprese all'interno di intervalli critici che variano con il materiale, con le condizioni ambientali e con il potenziale.

Anche la presenza di modeste fluttuazioni lente del carico applicato, non in grado di sostenere fenomeni di fatica o corrosione – fatica, può essere sufficiente per allargare il campo di condizioni in cui le cricche possono avanzare.

1.3.5 – Metodi di prova

La suscettibilità alla SCC dei materiali metallici nelle varie condizioni ambientali deve dunque essere precisata anche con la definizione dell'intervallo delle velocità che rendono possibile l'avanzamento delle cricche. Il metodo di prova, detto a velocità di deformazione costante, messo a punto da Parkins, permette di definire in questi termini la suscettibilità alla SCC dei materiali metallici.

Il metodo consiste nel deformare a velocità costante provini lisci o precriccati nell'ambiente aggressivo fino a portarli a rottura e nel ripetere l'esperienza a diverse velocità di deformazione. In generale l'intervallo di velocità di deformazione critico varia da 10 a 10^{-4} s^{-1} in relazione alle caratteristiche di passività del materiale o quelle di aggressività dell'ambiente il che significa portare a rottura i materiali in tempi variabili da qualche minuto a qualche settimana.

L'insorgenza della SCC è denunciata dai valori del carico di rottura inferiori a quelli in ambiente inerte, quale aria e olio.

Per determinare l'entità della SCC una volta portato a rottura il provino si può far ricorso a osservazioni metallografiche sulla sezione di frattura oppure, in modo più pratico, utilizzare altri parametri a questa direttamente collegabili, come la diminuzione di duttilità che il provino sottoposto a SCC ha subito rispetto al provino

portato a rottura in ambiente inerte. La diminuzione di duttilità a sua volta può poi essere determinata come riduzione percentuale dell'area della sezione di rottura del provino o come allungamento percentuale a rottura.

1.3.6 – Fattori ambientali

In Tab.3 è riportato l'elenco di una serie di combinazioni specifiche metallo-ambiente che producono SCC. Nel tempo la lista di questi accoppiamenti si è andata allungando.

Materiale	Ambiente	Temperatura (° C)
Acciai al carbonio	Soluzioni caustiche	> 80
	Soluzioni di carbonati-bicarbonati	≥ 50/60
	Soluzioni di nitrati	≥ 50/60
	Soluzioni di fosfati	≥ 50/60
	Ammoniaca liquida (con tracce d'acqua)	T _{amb}
Acciai inossidabili austenitici	Soluzioni neutre aerate con cloruri	> 80/100
	Soluzioni molto acide con cloruri	≥ T _{amb}
	Soluzioni di solfuro d'idrogeno + cloruri	≥ T _{amb}
	Soluzioni caustiche	≥ 80/120
Leghe a base di nichel	Soluzioni caustiche	> 100/200
Leghe a base di nichel (Cr < 30%)	Acqua ad alta temperatura con H ₂ disciolto	> 250/280
Acciai inossidabili austenitici	Acqua pura contenente ossigeno	≥ 100
Acciai sensibilizzati e leghe a base di nichel	Politionati e tiosolfati	≥ T _{amb}
Leghe di rame	Soluzioni contenenti ammoniaca	T _{amb}
Leghe di alluminio	Soluzioni con cloruri	T _{amb}
Leghe di titanio	Cloruri in soluzioni alcoliche	T _{amb}

Tab.3 - Combinazione materiale metallico-ambiente che possono dar luogo a corrosione sotto sforzo.

Anche il concetto di specificità dell'ambiente in rapporto al materiale si è modificato ed è oggi inteso semplicemente nel senso che non tutti gli ambienti sono in grado di promuovere l'attacco. Siccome il manifestarsi del fenomeno richiede che le reazioni che si producono all'apice della cricca avvengano molto più velocemente di quelle che hanno luogo sulla superficie esposta e sulle pareti della cricca – in caso contrario non si produrrebbero delle cricche, ma attacco generalizzato o vaiolature –

l'ambiente è specifico quando è in grado di rendere passive le superfici esposte del materiale e le pareti della cricca, nello stesso tempo è in grado di creare condizioni per mantenere attivo l'apice della cricca.

In generale, i fattori ambientali che provocano l'attacco, sono quelli che favoriscono l'insorgenza di fenomeni di passivazione che, tuttavia, non portano a condizioni di perfetta passività.

In generale si osserva che i materiali altamente resistenti alla corrosione, in quanto normalmente protetti da film superficiali con elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione (e tra questi i materiali a base di titanio, di alluminio, di nichel, di cromo e gli acciai inossidabili austenitici), richiedono la presenza di una specie chimica particolarmente aggressiva (per esempio i cloruri) per dar luogo a corrosione sotto sforzo. Viceversa i materiali con basse caratteristiche di resistenza, per esempio le leghe di magnesio o gli acciai al carbonio, possono essere soggetti a SCC solo in ambienti tendenzialmente protettivi come le soluzioni contenenti inibitori anodici passivanti, per esempio gli idrossidi, i carbonati o i nitrati.

Per i motivi sopra esposti, la SCC si produce solo in ristretti intervalli di potenziale, in genere situati nel campo passivo ma di poco discosti dai potenziali che caratterizzano le condizioni di attività o di transpassività (vd *Fig.1.11* e *Fig.1.12*).

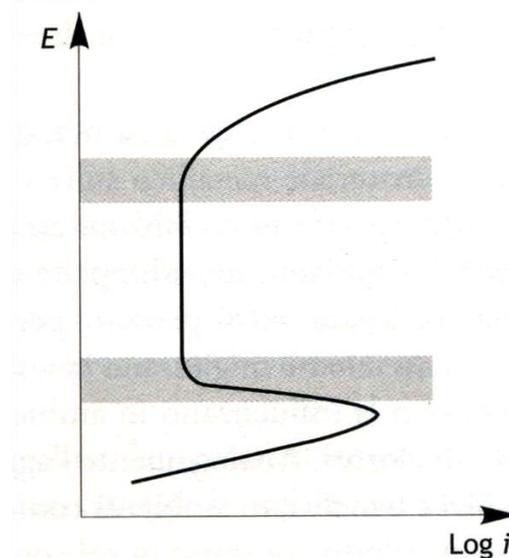


Fig.1.11 - Intervalli di potenziale in cui di solito produce la SCC.

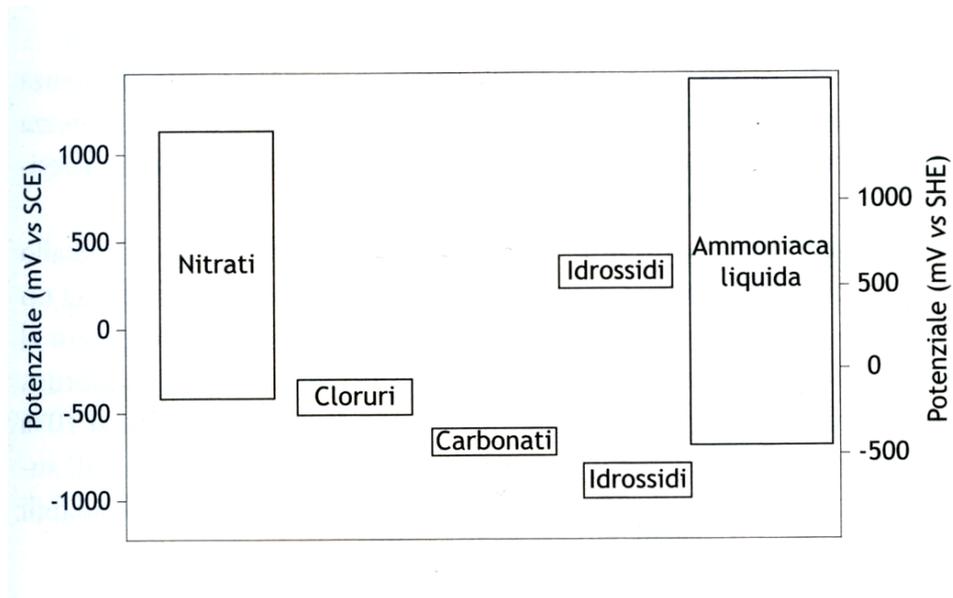


Fig 1.12 - Intervalli di potenziale di insorgenza dei fenomeni di SCC per l'acciaio al carbonio in diversi ambienti.

E' evidente pertanto l'importanza del potere ossidante ambientale che fa variare il potenziale.

In particolare la presenza o l'assenza, a seconda dei casi, di ossigeno o di altre specie ossidanti può portare il potenziale di lavoro del materiale dentro o fuori l'intervallo critico. Per esempio, in acque molto pure contenenti tracce di cloruri a elevata temperatura (oltre i 200°C) è necessaria la presenza di ossigeno per avere la SCC degli acciai inossidabili austenitici. Viceversa la presenza di ossigeno in ambienti di carbonati e bicarbonati alcalini porta l'acciaio al carbonio al di fuori delle condizioni pericolose.

Una variabile molto importante è la *temperatura*. I suoi aumenti favoriscono il prodursi della SCC. Spesso esistono delle temperature di soglia per il verificarsi del fenomeno (vd. Fig.1.13).

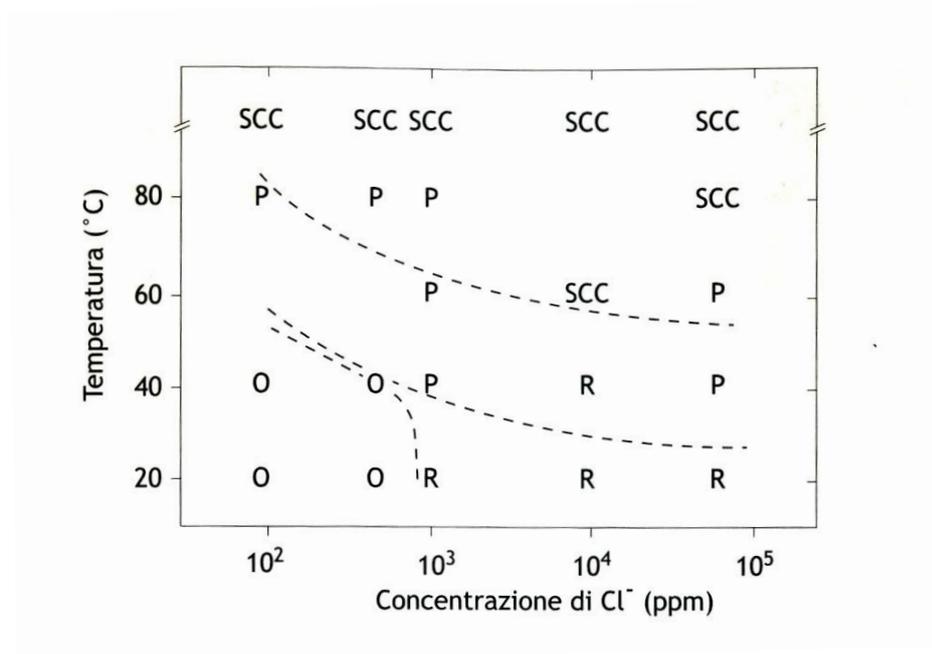


Fig. 1.13 - Condizioni di temperatura e di tenori di cloruri che provocano su un acciaio inossidabile AISI 304: SCC, pitting (P), macchie di ruggine (R) e nessun attacco (O).

Al suo variare, si modifica la composizione dell'ambiente che rende possibile la SCC. Per esempio nel caso degli acciai inossidabili austenitici per avere SCC a temperature prossime ai 300°C tipiche degli impianti nucleari bastano concentrazioni di cloruro concentrazioni di cloruri dell'ordine di frazioni di ppm; a temperature attorno ai 60°C bastano invece concentrazioni di alcune decina di ppm; mentre al di sotto dei 50°C il fenomeno non si produce con qualsiasi tenore di cloruri, perlomeno in ambienti neutri.

1.3.7 – Fattori metallurgici

Non è possibile illustrare l'influenza della natura, della composizione e della struttura del materiale metallico sulla sua resistenza alla SCC prescindendo dalle specifiche condizioni ambientali in cui il materiale opera, perché le variabili metallurgiche e quelle ambientali sono strettamente collegate. Basti pensare, per esempio, che le aggiunte di nichel a un acciaio ne migliorano la resistenza alla SCC in ambiente caustico, non la influenzano in ambienti di nitrati, la riducono in

presenza di cloruri. Analogamente l'aggiunta di molibdeno agli acciai ferritici è benefica in ambienti contenenti carbonati e bicarbonati, ma ha effetto contrario in soluzioni alcaline.

E' però possibile elencare alcune tendenze di comportamento.

I metalli purissimi (oltre il 99,99%) presentano una resistenza molto elevata alla SCC. Tuttavia già i metalli con grado di purezza commerciale (per esempio pari 99,5%) sono molto meno resistenti. All'aumentare del tenore di un elemento aggiunto a un metallo o a una lega, a volte la resistenza del materiale diminuisce fino a un minimo per poi tornare a crescere. Nel caso del nichel aggiunto al ferro o alle leghe ferro-cromo in ambienti che contengono cloruri, questo minimo si raggiunge per un tenore di nichel attorno al 10% che corrisponde, purtroppo, a quello presente negli inossidabili austenitici più utilizzati (vd. *Fig.1.14*).

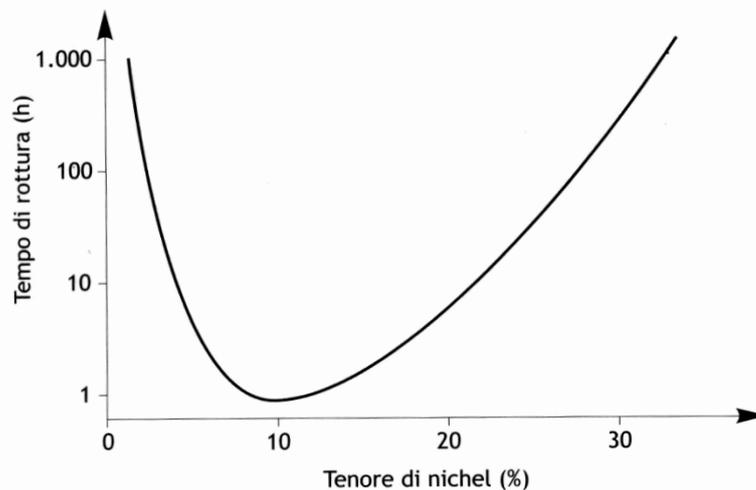


Fig.1.14 - Resistenza alla SCC in leghe di ferro con crescenti tenori di nichel in soluzione bollente di cloruro di magnesio.

Infatti gli acciai inossidabili AISI 304 e 316, soggetti a sforzi di trazione anche relativamente modesti (per esempio dell'ordine dei 100-150 MPa) sono suscettibili alla SCC in questi ambienti se la temperatura supera i 50-60°C.

Meglio degli austenitici si comportano gli acciai inossidabili austenoferritici, che hanno un tenore di nichel ridotto, e ancor meglio quelli ferritici che di nichel non ne contengono. La resistenza cresce anche quando si passa ad acciai con tenori di nichel molto più elevati, come le leghe 20 o agli acciai inossidabili superaustenitici (vd. *Fig.1.15*).

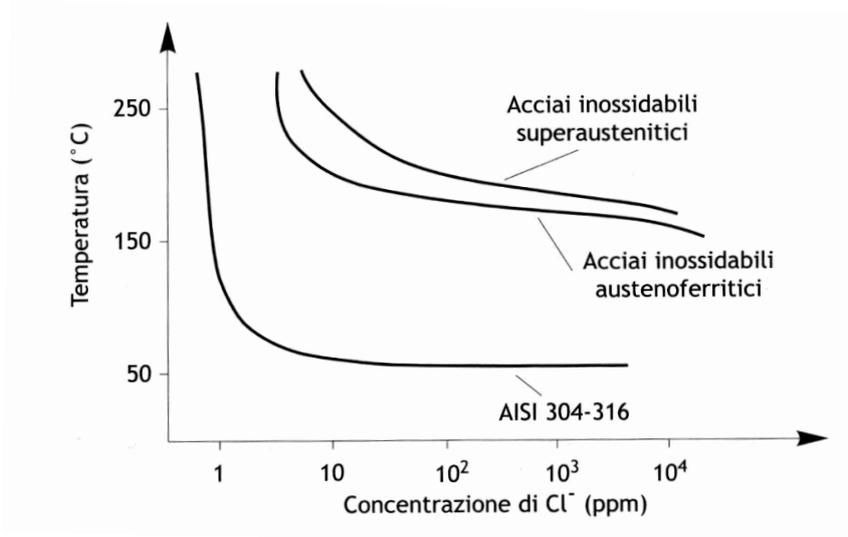


Fig.1.15 - Condizioni di rischio da SCC da cloruri in ambiente neutro (al di sopra delle linee riportate) per gli usuali acciai inossidabili austenitici, superaustenitici, austenoferritici.

La suscettibilità alla SCC cresce all'interno di ogni famiglia di materiali con la resistenza meccanica degli stessi, indipendentemente da come questa sia stata ottenuta. Anche il K_{IC} tende a diminuire all'aumentare del carico di snervamento, R_s , ma meno del K_{ISCC} (vd. Fig.1.16).

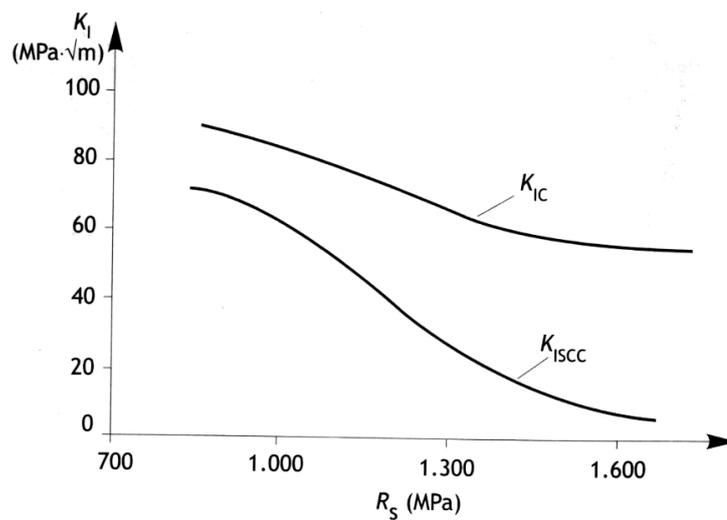


Fig.1.16 - Variazione dei fattori K_{IC} e K_{ISCC} al crescere del limite di snervamento R_s (modificato variando la temperatura di rinvenimento) dell'acciaio AISI 4340.

La sensibilizzazione dei materiali assume un ruolo molto importante. Citiamo due casi relativi agli acciai inossidabili austenitici la cui sensibilizzazione, come si è vista, avviene a temperature comprese tra 500°C e 850°C.

Il primo caso riguarda il comportamento di questi acciai a contatto con acidi contenenti zolfo in uno stato di ossidazione ridotto. In questo ambiente la correlazione tra sensibilizzazione e resistenza alla SCC è perfettamente riproducibile e quantitativa.

Questo tipo di attacco, che si verifica anche a temperatura ambiente, è stato in passato causa di grossi problemi nell'industria petrolchimica dove spesso i componenti in acciaio inossidabile operano per certi periodi in condizioni di temperatura in grado di provocare la loro sensibilizzazione e per altri, per esempio durante le fermate, in presenza di ossigeno, di umidità e di solfuri.

Nel secondo caso l'ambiente è costituito da soluzioni di soda caustica. Il ricorso agli usuali acciai inossidabili austenitici può essere la scelta tecnica economica ottimale per trattare la soda ad alta purezza fino a concentrazioni del 50% in condizioni di temperatura non superiori ai 60-70°C. Quest'ultima forte limitazione del campo di applicazione dipende dal fatto che a temperature superiori anche una leggera sensibilizzazione del materiale può essere sufficiente per causare la SCC.

La presenza di precipitati all'interno della matrice metallica e la loro distribuzione e orientamento, e quindi degli effetti della deformazione plastica a freddo, può assumere importanza come mostra l'anisotropia di comportamento delle leghe di alluminio che hanno subito processi di laminazione, le quali presentano una resistenza alla SCC maggiore nel caso in cui lo sforzo è applicato parallelamente alla direzione di laminazione.

Anche la deformazione plastica a freddo può provocare cricche da SCC.

1.3.8 – Meccanismi di SCC

Nel corso degli anni sono state proposte diverse ipotesi di meccanismo. Una teoria, che trova sostenitori ancora oggi, ipotizza che l'avanzamento delle cricche abbia luogo secondo due meccanismi principali:

- dissoluzione della loro punta (meccanismo detto *scorrimento – dissoluzione*);

- per sua rottura in seguito ad infragilimento causato dall'idrogeno sviluppato dal processo di corrosione (meccanismo detto di infragilimento da idrogeno).

Nel primo caso la cricca avanza in modo continuo per dissoluzione anodica del suo apice, mentre la superficie esterna del materiale e le pareti della cricca si mantengono in condizioni passive (vd. *Fig.1.17 a*).

Lo stabilirsi di condizioni di attività è reso possibile da scorrimenti locali provocati dalla sollecitazione molto elevata applicata in quella zona, con conseguente esposizione all'ambiente aggressivo di aree metalliche nude e non in grado di passivarsi istantaneamente. Le condizioni critiche di avanzamento delle cricche si verificano in un certo ambiente quando la velocità di esposizione di nuove aree all'apice della cricca – proporzionale alla velocità di deformazione del materiale – è dello stesso ordine di grandezza della velocità di ripassivazione che invece dipende dall'aggressività dell'ambiente e dalle caratteristiche del metallo e dal suo potenziale.

Se la velocità di ripassivazione è più elevata di quella di esposizione di nuove aree il materiale si ripassiva, se invece la ripassivazione è più lenta si ha un attacco generalizzato.

Per quanto riguarda l'infragilimento da idrogeno, questo è un meccanismo di deterioramento delle proprietà meccaniche di una lega (ferrosa o non) dovuto alla penetrazione ed alla diffusione dell'idrogeno all'interno del reticolo cristallino a partire dall'ambiente con cui la lega viene a contatto in qualunque momento della sua "vita". L'idrogeno può essere già contenuto all'interno del metallo prima della sua posa in opera (ad esempio dovuto ad errate modalità di elaborazione, oppure a processi di placcatura effettuati in condizioni errate), oppure può penetrare all'interno del metallo durante il suo esercizio.

Questo può avvenire tutte quelle volte in cui la reazione catodica è quella dello sviluppo di idrogeno (ad esempio, presenza di idrogeno solforato, protezione catodica, contatto con metalli meno nobili).

In tal caso una certa frazione di idrogeno atomico che viene a formarsi nelle zone catodiche può adsorbirsi sulla superficie, penetrare all'interno del metallo e diffondere. Questi fenomeni avvengono con velocità differenti a seconda dell'ambiente a contatto del metallo, della temperatura, delle condizioni

microstrutturali del metallo (fasi presenti, densità di dislocazioni, presenza di tensioni interne etc.).

Nel meccanismo di infragilimento da idrogeno, la cricca avanza in modo discontinuo per successive rotture meccaniche della regione in corrispondenza dell'apice della cricca che è infragilita dall'idrogeno atomico prodotto dal processo catodico nelle pareti della cricca (vd. Fig 1.17 b).

L'idrogeno atomico penetra nel materiale e tende a concentrarsi proprio nella zona più sollecitata che è quella posta davanti all'apice della cricca. Lì blocca il movimento delle dislocazioni e riduce le forze interatomiche di coesione rendendo fragile il materiale. Se la quantità di idrogeno e gli sforzi di trazione sono sufficientemente elevati si ha la rottura del materiale per cui la cricca avanza. La zona più sollecitata è così spostata in avanti e diviene a sua volta centro di attrazione dell'idrogeno e quindi subisce infragilimento e si ha di nuovo rottura. Il fenomeno si ripete per cui la cricca continua ad avanzare in modo discontinuo.

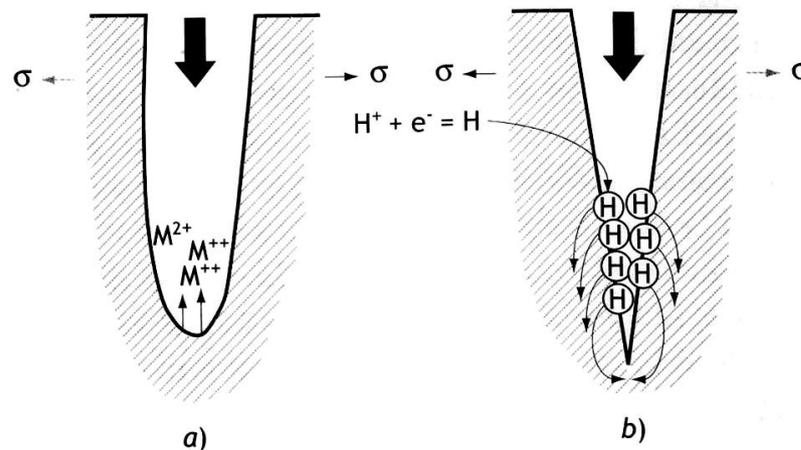


Fig.1.17 - Illustrazione schematica del meccanismo di avanzamento delle cricche: a) per dissoluzione della punta; b) per rottura causata da infragilimento da idrogeno.

A supporto di questi due meccanismi ci sono diverse indicazioni sperimentali. La più importante è forse l'influenza del potenziale. In generale le sue variazioni in senso catodico che tendono a diminuire la velocità di corrosione e ad aumentare lo sviluppo di idrogeno, riducono la velocità di avanzamento nel primo caso, mentre la accrescono nel secondo. Esattamente il contrario succede con variazioni di potenziale in senso anodico. Peraltro questi meccanismi e le teorie che li supportano non

spiegano molti risultati sperimentali come la morfologia delle cricche nel caso dello scorrimento-dissoluzione, il loro andamento a volte intergranulare nel caso del meccanismo a idrogeno; e non consentono di predire le condizioni in cui questo tipo di corrosione si può o meno produrre e nemmeno di spiegare i fenomeni di cedimento che spesso si manifestano in maniera molto simile anche in materiali non metallici.

Per questo sono state proposte anche altre teorie per tentare di inquadrare tutti i fenomeni di cedimento assistito dall'ambiente, corrosione - fatica compresa.

1.4 – Infragilimento da idrogeno (HE) sviluppato dal processo di corrosione

1.4.1 - Teoria della diffusione dell'idrogeno negli acciai

L'idrogeno, essendo l'atomo di minori dimensioni, ha un'estrema mobilità e diffusività nei solidi metallici. Il suo coefficiente di diffusione nel Ferro puro ($7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s) è all'incirca lo stesso di una molecola d'acqua nell'acqua liquida. Ha quindi la facoltà di diffondere nel reticolo cristallino fino a raggiungere le zone più critiche come in prossimità di precipitati o inclusioni dalle forme particolari che generano punti di intensificazione degli sforzi. La solubilità dell'idrogeno nel ferro, in frazione atomica (C_0) segue la legge di Sievert:

$$C_0 = 0,00185 \sqrt{Pe}^{\frac{-3400}{T}} \quad (4)$$

dove la pressione P è espressa in atmosfere e la temperatura T in gradi Kelvin.

Si può facilmente notare che, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, C_0 è estremamente bassa. In generale, la maggior parte dell'idrogeno osservato, quantità dell'ordine dei ppm, è intrappolato nei vari difetti del reticolo cristallino. A differenza del ferro puro, gli acciai contengono una maggiore densità di impurezze e difetti che possono diventare siti preferenziali per l'idrogeno. Infine la diffusività, che per l'idrogeno è un indice della mobilità di muoversi attraverso la matrice cristallina, è fortemente influenzata da irregolarità del reticolo come dislocazioni,

vacanze, bordi di grano, inclusioni di atomi estranei, fasi secondarie e qualsiasi altra disomogeneità.

Il modello di Oriani^[3], di carattere statistico, permette di determinare un certo numero di parametri utili alla spiegazione del fenomeno dell'intrappolamento a partire dai risultati ottenuti dalle prove sperimentali di permeazione. I parametri fondamentali di tale modello sono l'energia di intrappolamento, la densità dei siti di trappola e la concentrazione dell'idrogeno intrappolato. Questi valori devono essere riferiti alle medesime grandezze che si avrebbero nel reticolo in assenza di trappole (in seguito verranno indicati col pedice L per *lattice*). I valori di tali parametri, caratteristici di ciascun reticolo, sono reperibili in letteratura. Nel caso degli acciai verranno sfruttati quelli calcolati per il ferro puro. Nella fase ferritica, i siti disponibili per l'idrogeno, in posizione interstiziale, sono due: il sito ottaedrico e quello tetraedrico. In totale, tali siti ammontano a $N_L=5,23 \cdot 10^{23}$ siti/cm³. Quindi, indicando con D_L il coefficiente di diffusione nel ferro puro, è possibile esprimere il flusso di idrogeno, a regime stazionario, secondo la legge di Fick:

$$J = -D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (5)$$

Nel caso degli acciai è comunque buona norma far riferimento ai dati effettivi ottenuti tramite le prove di permeazione. La legge del flusso potrà quindi essere riscritta:

$$J = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

dove D_{eff} è il coefficiente di diffusione effettivo, ottenuto sperimentalmente e C è la concentrazione totale di idrogeno (cioè la somma della concentrazioni di quello intrappolato e quello diffusibile).

Secondo Oriani c'è un equilibrio tra l'idrogeno intrappolato e quello in diffusione sia in condizioni stazionarie, ovvero quando J è costante, che durante la diffusione. Si può avere un'idea tra l'attività dell'idrogeno, in una specifica trappola, e quella di riferimento nel reticolo, grazie alle relazioni di Darken e Smith. Essi introdussero infatti la costante K (a_x/a_L):

$$K = \frac{1}{n_L} \left[\frac{n_T}{1-n_T} \right] \quad (7)$$

Dove n_T e n_L rappresentano rispettivamente le frazioni di trappole e siti interstiziali disponibili occupati dall'idrogeno. Tramite alcune sostituzioni si può ottenere un'espressione che metta in relazione il coefficiente effettivo di diffusione con la presenza di trappole nel metallo e il loro livello di occupazione:

$$C_L = n_L N_L \quad (8)$$

$$C_T = n_T N_T \quad (9)$$

$$D_{eff} = D_L \frac{dC_L}{C} \quad (10)$$

$$D_{eff} = D_L \left[\frac{1}{1 + \frac{N_T N_L K}{(N_L + K C_L)^2}} \right] = \frac{D_L C_L}{C_L + C_T (1 - n_T)} \quad (11)$$

Nel caso in cui $n_T \ll 1$ ovvero di bassa occupazione delle trappole, avremo:

$$\text{poiché } C \rightarrow C_T$$

Nel caso invece che le trappole siano state tutte saturate ovvero di $n_T = 1$ si avrà un comportamento analogo a quello in assenza di trappole:

$$D_{eff} = D_L \quad \text{poiché } C \rightarrow C_L$$

Questa seconda condizione è quella per cui tutte le possibili posizioni per l'idrogeno, offerte dalle trappole irreversibili, sono state occupate. L'idrogeno si trova quindi in condizioni di diffusione reticolare.

Infine è da tener presente che negli acciai di fase ferritica, che presentano un reticolo cubico corpo centrato (ccc), la solubilità è molto bassa mentre negli acciai austenitici con reticolo cubico facce centrate (cfc), la solubilità è di alcuni ordini di grandezza superiore alla precedente. Il motivo di questa differenza sta nelle maggiori dimensioni dei siti interstiziali dei cfc, rispetto al reticolo ccc, che permettono quindi solubilità con una minore spesa energetica

1.4.2 - Le trappole

In accordo con la teoria precedente, all'interno della matrice cristallina esistono zone a diverso potenziale. In pratica alcune zone del reticolo, caratterizzate da un'energia di legame per l'idrogeno maggiore dei siti reticolari, tendono ad attirare gli atomi di idrogeno che, un volta intrappolati, non avendo energia sufficiente ad allontanarsi, resteranno bloccati in tali siti. In generale tale fenomeno ha due effetti principali. Il primo è che la diffusività dell'elemento diminuirà rendendo ancor più difficoltoso l'abbandono della trappola. Il secondo è che la solubilità dell'idrogeno non potrà che aumentare. In pratica, per un atomo intrappolato la nuova situazione è più stabile dal punto di vista energetico. Le cause che possono produrre il movimento dell'idrogeno all'interno della matrice sono quattro:

1. **Forze d'attrazione di natura elettronica;**
2. **Tensioni:** in presenza di stati di tensione triassiale aumenta la solubilità dell'idrogeno;
3. **Gradienti di temperatura:** all'aumentare della temperatura aumenta la solubilità dell'idrogeno;
4. **Forze d'attrazione e repulsione termodinamica.**

E' stato verificato che esistono due tipi di trappole: quelle **irreversibili** e quelle **reversibili**. La differenza è ovviamente di natura energetica in quanto le prime presentano valori tipici $\Delta H > 50 \text{ KJ/mol(H)}$ mentre le seconde $\Delta H < 30 \text{ KJ/mol(H)}$ ^[4]. Esempi di trappole irreversibili sono: siti interstiziali estesi come nuclei di dislocazione, bordi di grano e precipitati (in particolare carburi come il TiC). La reversibilità d'una trappola esprime la probabilità che un atomo di idrogeno possa uscirne, in condizioni ben definite di pressione e temperatura. Un'altra possibile suddivisione è quella tra trappole fisiche e attrattive. Le prime sono delle discontinuità nella matrice, (interfacce particelle/matrice, giunti tra grani incoerenti ecc.), le seconde sono zone ad alto potenziale chimico. Più precisamente, l'idrogeno ha maggiore probabilità di uscire da una trappola di tipo attrattivo (reversibile), piuttosto che da una trappola fisica. Quindi in generale esistono delle trappole che, in certe condizioni, saranno irreversibili conservando l'idrogeno, mentre altre si comporteranno in maniera completamente reversibile. Parlando di trappole, il ruolo della temperatura è fondamentale. Infatti essa è legata direttamente all'energia vibrazionale dell'atomo e quindi alla sua capacità di movimento. Maggiore sarà

L'energia termica, maggiori saranno le possibilità che l'idrogeno esca dalle trappole, anche irreversibili. Questo accade perché esisterà sempre un valore di temperatura superato il quale l'energia di legame dei vari tipi di trappole, e dei normali siti, diventeranno dello stesso ordine rispetto alla possibilità (o probabilità) che l'idrogeno possa uscirne. E' per questo che ha senso definire la reversibilità o meno delle trappole soltanto in relazione ad una ben precisa temperatura. Inoltre è sempre bene tener presente che, oltre un certo valore di temperatura, l'idrogeno presente nelle trappole diventerà tutto diffusibile. La reversibilità delle trappole è uno svantaggio perché oltre la temperatura di rilascio dell'idrogeno, l'elemento potrà essere trasportato nelle zone più critiche della struttura anche dal movimento delle dislocazioni, ad esempio durante un processo di deformazione plastica, comportando un aggravarsi del fenomeno.

Sulla base di questi meccanismi, si può meglio comprendere quanto risulta dalle prove di permeazione attraverso membrane metalliche. La trappola reversibile, per sua definizione, allo stazionario, contiene una certa quantità di idrogeno intrappolato che è in equilibrio con l'elemento in diffusione nella matrice. Per una trappola irreversibile invece la concentrazione contenuta è indipendente da quella di idrogeno diffusibile: essa potrà essere satura a prescindere dalla concentrazione di idrogeno presente nella matrice metallica. Le relazioni tra trappole reversibili e irreversibili, e gli equilibri energetici che governano l'intrappolamento, sono studiate attraverso i risultati delle prove di permeazione e sono alla base della comprensione del fenomeno dell'infragilimento. Infine è da sottolineare che la quantità di idrogeno che una trappola riesce a trattenere dipende dal tipo di trappola: una reversibile può essere vista come una sorgente capace di rilasciare l'idrogeno in essa contenuto, mentre una irreversibile è come un pozzo, almeno fin sotto la soglia dei 150°C.

Il ruolo delle trappole reversibili dipende da un certo numero di parametri e soprattutto dalla modalità di trasporto dell'idrogeno attraverso il reticolo. In genere la percentuale delle trappole irreversibili supera di gran lunga quella delle reversibili essendo all'incirca il 96% del totale. Nonostante la bassissima concentrazione di trappole reversibili, secondo alcuni studiosi, esiste un forte legame tra l'idrogeno mobile e il meccanismo di frattura.

1.4.3 - Thermal Desorption Analysis (TDA)

In passato, le difficoltà principali nelle ricerche sulla degradazione da idrogeno, risiedevano nell'individuazione dell'elemento. Infatti, fino a qualche anno fa, la bassa sensibilità degli strumenti a disposizione, l'alta mobilità e la bassa concentrazione di idrogeno, limitavano il livello di accuratezza. Negli ultimi anni, soprattutto in Giappone, sono stati fatti grandi progressi, grazie alla messa a punto della Thermal Desorption Analysis (TDA). Questa tecnica consiste nel riscaldare il campione caricato d'idrogeno, fornendo precise quote di energia agli atomi e alle molecole dell'elemento presenti nel metallo. In pratica, esaminando i picchi di maggior rilascio di idrogeno, al variare della temperatura, è ora possibile ottenere una buona stima delle concentrazioni dei diversi tipi di difetti e trappole.

1.4.4 - Effetti degli elementi di lega sulla diffusione dell'idrogeno

Sperimentalmente è stato osservato che gli elementi di lega e le impurezze alterano gli andamenti della solubilità e della diffusività^[2]. Basti considerare che rispetto alla diffusività dell'idrogeno nel ferro puro ($7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) quella dello stesso elemento in carbonio o azoto scende fino a $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Per spiegare questo fenomeno si fa ancora riferimento al concetto di trappola intesa in questo caso come difetto indotto dalla presenza di atomi di soluto e precipitati. Nell'ambito di studi sugli effetti del decaapaggio acido^[5] è stato dimostrato che il rame ritarda la corrosione e l'assorbimento di idrogeno, mentre il fosforo ha gli effetti contrari. Infine elementi come zolfo, selenio, arsenico, antimonio e stagno ne aumentano l'assorbimento. In generale la presenza di elementi alliganti fa diminuire il coefficiente di permeazione². È stato verificato che silicio e cromo ritardano la diffusione dell'idrogeno. Riferendoci ancora al modello precedente, gli atomi di cromo creano delle trappole, diminuendo il coefficiente di diffusione dell'idrogeno.

² Prodotto della diffusività e della solubilità per pressione di 1 bar di H₂.

Ma gli effetti maggiori, in riferimento alla solubilità e alla diffusività, sono dovuti alla presenza di carburi e nitruri di molibdeno, vanadio, niobio, titanio e zirconio: infatti tali precipitati generano molti siti estesi dove l'idrogeno può migrare e restare intrappolato. Tra i carburi sopra elencati è ovvio che l'influenza dipenderà dalla minore o maggiore coerenza del precipitato con il reticolo. I nitriti in particolare sono ancor meno solubili dei carburi. In cifre la diminuzione di diffusività è di circa un ordine di grandezza.

1.4.5 – Infragilimento da idrogeno (HE)

Fra tutte le forme di degradazione dovute all'idrogeno questa è la più pericolosa, infatti si manifesta con esigue concentrazioni d'idrogeno ed inoltre, non esistendo ancora un modello teorico che la spieghi completamente, risulta difficoltoso fare delle previsioni sul comportamento del materiale. I problemi legati all'HE possono manifestarsi in ogni momento, dalla colata del metallo alle successive operazioni meccaniche, per finire all'ambiente di messa in opera della struttura. Essenzialmente le condizioni che possono favorire l'HE sono la presenza di stati di tensione triassiale, in corrispondenza di difetti od intagli, ed elevati valori della tensione di snervamento. Si è notato che il danneggiamento si manifesta a temperatura ambiente ed in presenza di carichi statici o per lente velocità di applicazione dello stesso, mentre non dà luogo ad evidenti segni di variazione di tenacità in prove di resilienza o per prove a basse temperature. Fortunatamente il fenomeno è *reversibile*: se il tenore d'idrogeno introdotto è tale da non aver provocato fessure o cricche, l'allontanamento dello stesso, mediante opportuni trattamenti termici, fa sì che non si manifesti nessun danno.

Il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno ha bisogno di un certo periodo d'incubazione, intercorrente tra l'istante d'introduzione dell'idrogeno ed il manifestarsi del danno legato al raggiungimento, nelle zone d'intaglio, della concentrazione critica. Tale concentrazione segue una legge del tipo:

$$C_H = C_0 e^{\frac{V_H \sigma_i}{RT}} \quad (12)$$

Come si può vedere la concentrazione nella zona dell'intaglio C_H dipende esponenzialmente dalla tensione agente all'apice della cricca σ_i e quindi dal carico applicato, dalla modalità con cui esso varia nel tempo e dalla geometria dell'intaglio. Inoltre dipende dalla temperatura T , dalla costante dei gas R e dalle caratteristiche chimico fisiche del materiale. V_H è una costante che per gli acciai vale circa $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ mentre C_0 rappresenta la concentrazione nelle zone non in tensione.

La zona di confine elasto-plastica è un'area critica poiché vi converge non soltanto l'idrogeno interno del metallo ma anche quello esterno fino a raggiungere la concentrazione critica che porta a rottura il pezzo. La tensione alla fine della zona plasticizzata è approssimativamente proporzionale al carico di snervamento del materiale ed, a parità di altre condizioni, l'infragilimento nei materiali alto resistenziali è indotto da tenori di idrogeno molto più bassi rispetto a quelli richiesti dai materiali a bassa resistenza. Intuitivamente si conclude che, in relazione a tale fenomeno, è meglio scegliere materiali con bassa tensione di snervamento, perché essi sono meno sensibili alla presenza d'idrogeno. Quindi le strutture metallografiche più dure sono quelle più sensibili^[2] ed a tal proposito possiamo stilare una classifica delle strutture delle leghe Fe-C più sensibili:

- 1) Martensite
- 2) Bainite
- 3) Perlite e ferrite
- 4) Cementite sferoidale
- 5) Martensite rinvenuta.

Altro fattore critico è rappresentato dalla presenza di impurezze, ed in particolare As, Sb, P etc., che possono formare trappole irreversibili per l'idrogeno. Sono quindi da evitare trattamenti termici che possono causare fenomeni di segregazione di tali elementi.

L'individuazione di una rottura per HE non è sempre agevole, in quanto non si può definire un suo aspetto caratteristico. Essa può essere intergranulare o transgranulare ed alcune volte può presentare delle linee d'arresto tipiche della fatica. Tale fenomeno, che si deve attribuire ad un avanzamento discontinuo della cricca, ha dato origine al termine di fatica statica che si adopera per descrivere il fenomeno di accumulo d'idrogeno all'apice della cricca man mano che essa avanza.

Il meccanismo dominante^[6] può differire a seconda del materiale, della fugacità dell'idrogeno e del tipo di caricamento meccanico cui è sottoposto il campione. Come già accennato, negli acciai, la suscettibilità all'infragilimento aumenta con la resistenza del materiale ma è spesso differente nelle microstrutture perfino in acciai dello stesso livello di resistenza. Questa differenziazione è dovuta allo stretto legame tra la natura dei difetti e i meccanismi dell'infragilimento. Negli acciai martensitici ad esempio la concentrazione di difetti è molto alta considerando che si tratta di una fase di non equilibrio caratterizzata da strutture instabili di dislocazioni, concentrazioni eccessive di vacanze e siti interstiziali di soluto sovrassaturi.

Uno dei primi modelli dell'infragilimento da idrogeno consiste nella teoria della pressione interna sviluppata negli anni '40 da Zapfsee^[7]. Egli ipotizzò che la frattura fosse dovuta all'elevata pressione che l'idrogeno raggiunge in prossimità di difetti come microvuoti e bordi di grano. Questa teoria cade in difetto quando l'idrogeno esterno si trova a bassa pressione, perché non si spiega come questo riesca a raggiungere alte pressioni nel corso della diffusione all'interno del metallo.

In seguito Troiano^[8] ed Oriani proposero la teoria della decoesione. Questo modello sostiene che la presenza dell'idrogeno, nelle zone di stato piano di deformazione, indebolisca l'energia di legame fra gli atomi di ferro, generando una diminuzione della tensione di rottura secondo la legge:

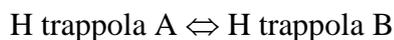
$$\sigma_f = \sigma_{f0} - \alpha C_H \quad (13)$$

dove σ_f è la tensione di frattura, σ_{f0} la tensione di frattura in assenza d'idrogeno, α una costante che dipende dal materiale e C_H concentrazione dell'idrogeno. In pratica, viene presa in esame l'accumulazione dell'idrogeno nelle zone di concentrazione degli sforzi. Infatti, in generale, la concentrazione degli sforzi sul fronte di cricca o di un intaglio agiscono come trappole per l'elemento. Altri studi accreditati sono quelli di Hirth^[9] e Johnson^[10] entrambi incentrati sul comportamento dell'idrogeno all'interno del ferro puro e dell'acciaio. In relazione a tale teoria, Hirth propose un modello autocatalitico di formazione di vuoti lungo le zone di contatto matrice-particella e la promozione della localizzazione dello sforzo di taglio. Il suo modello afferma che il taglio tra le particelle, in presenza di idrogeno, induce la

decoesione tra particella e matrice che porta alla formazione di vuoti e in seguito alla formazione di bande di scorrimento.

Il terzo modello è quello di Petch^[11]. La sua teoria dell'energia superficiale fa ricorso alla preesistenza di microfessure nel metallo. L'idrogeno assorbito all'apice della fessura ridurrebbe l'energia superficiale, generando una diminuzione del lavoro di frattura e quindi anche della tensione di rottura. Questo può dar luogo ad un avanzamento discontinuo della rottura, poiché è necessario attendere il raggiungimento della concentrazione critica all'apice, per avere un successivo allungamento della fessura. Il tutto si ripete fino al superamento della soglia d'instabilità oltre la quale la fessura si propaga spontaneamente ed istantaneamente.

Un' ulteriore spiegazione del meccanismo dell'infragilimento può essere fornito dal modello delle trappole. Studi recenti hanno dimostrato che le trappole d'idrogeno presentano svariati livelli d'energia d'intrappolamento, e quindi, come già detto, esse possono comportarsi sia da sorgenti che da pozzi d'idrogeno. Nel primo caso rendono possibile lo scambio d'idrogeno con trappole più forti, nel secondo caso presentano un comportamento irreversibile non rilasciando più l'idrogeno. In base a questa teoria si può ritenere che l'HE, dovuto alla sola atmosfera esterna, sia meno pericoloso di quello che si presenta in un materiale già caricato con idrogeno ed esposto ad atmosfere contenenti lo stesso elemento. Questo si può spiegare nel modo seguente. Per semplicità supponiamo che le trappole irreversibili (pozzi) non siano sature, e supponiamo un equilibrio dinamico tra le varie trappole reversibili, di cui fanno parte anche le dislocazioni. Se indichiamo con A ed B due generiche trappole si ha:



In *Fig.1.18* viene schematicamente riportato il movimento dell'idrogeno dalla superficie verso l'interno del metallo insaturo; risulta chiaro che le dislocazioni interessate al trasporto sono quelle in prossimità della superficie.

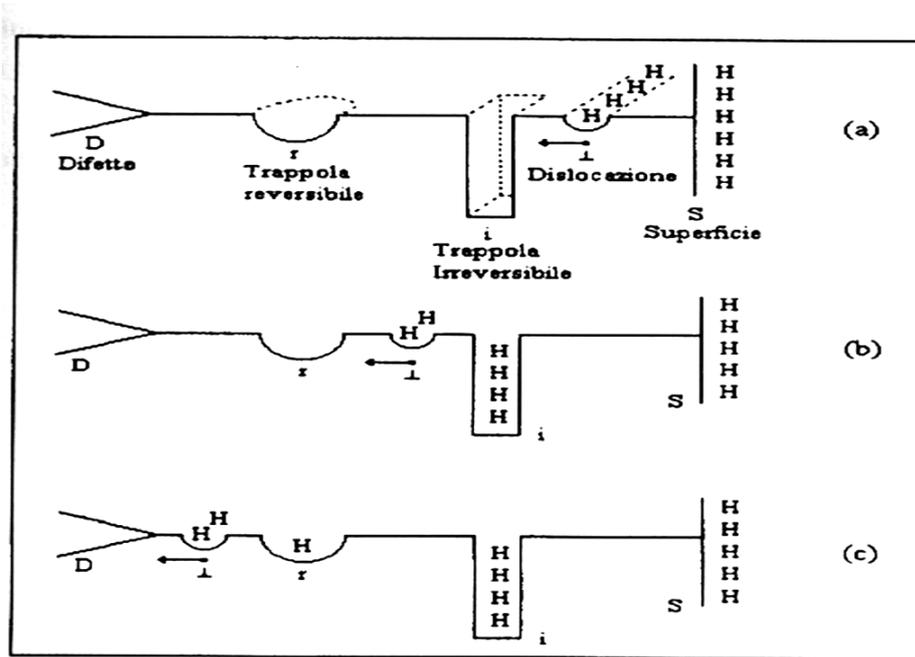


Fig.1.18 - Atmosfera esterna d'idrogeno e suo trasporto nel metallo per movimento di dislocazioni.

Man mano che le dislocazioni incontrano le trappole, reversibili od irreversibili, cedono parte dell'idrogeno trasportato fino a saturarle. In questo modo, quando la dislocazione raggiunge un difetto, ha con se una quantità d'idrogeno molto inferiore a quella posseduta in superficie, quindi la possibilità d'innesco della frattura, e cioè il raggiungimento della concentrazione critica, risulta ridotta.

La situazione risulta completamente diversa nel caso che le trappole risultino sature (vd. Fig.1.19); in questo caso la dislocazione può nucleare in qualsiasi punto, anche lontano dalla superficie, purché si crei un'atmosfera d'idrogeno. La dislocazione muovendosi può ancora cedere idrogeno alle trappole irreversibili, se s'ipotizza che esse non siano sature, ma allo stesso tempo può arricchirsi quando transita su una trappola reversibile, perché si deve instaurare una condizione di equilibrio dinamico. La conseguenza è che la dislocazione può giungere sul difetto con un tenore d'idrogeno maggiore, rispetto al caso in cui non erano presenti trappole reversibili.

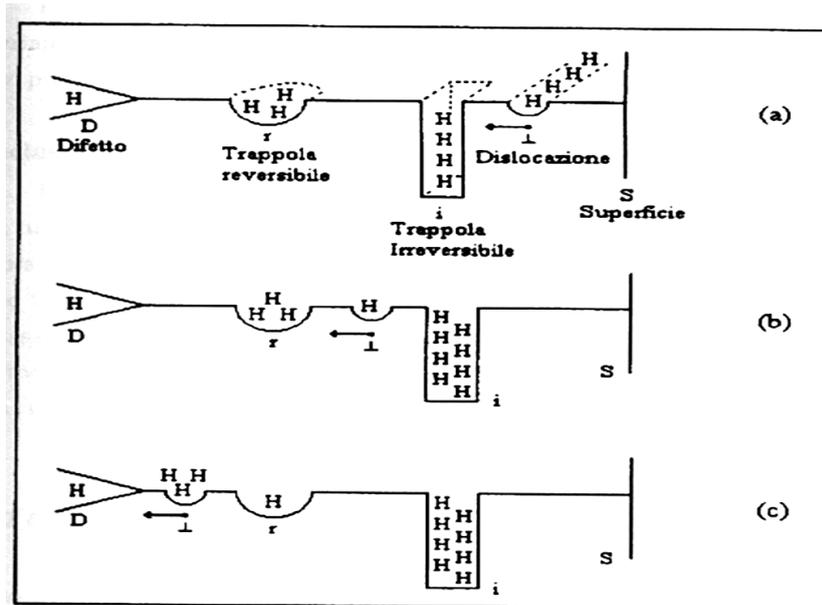


Fig.1.19 - Materiale caricato inizialmente con idrogeno e suo trasporto nel metallo per movimento di dislocazioni.

Nessuna delle teorie riportate è capace di spiegare tutti i fenomeni riscontrabili sperimentalmente, alcune sono tra loro in antitesi ma spiegano con buon accordo alcuni risultati, altre sembrano avere un carattere più generale (vedi teoria delle trappole) ma non permettono ancora di prevedere con accuratezza il comportamento del materiale.

Pochi anni fa Nagumo^[12] ha presentato un nuovo studio secondo cui l'infragilimento presenterebbe delle caratteristiche tipiche di rottura duttile. Da osservazioni compiute al microscopio (*Scanning tunnelling microscope*, STM) è stato possibile individuare striature formate da linee di microvuoti e notare che la frattura era associata ad una sostanziale deformazione plastica. Le striature sono una tipica caratteristica frattografica che appare negli acciai più duttili caricati con idrogeno. Un'altra caratteristica, che spesso è osservata nelle frattografie di acciai martensitici alto resistenziali, è la frattura intergranulare lungo gli ex bordi di grani austenitici. La segregazione di impurezze lungo i bordi di grano austenitici aumenta la suscettibilità all'infragilimento. Nagumo sostiene che il verificarsi della rottura non sia sempre associata ad un aumento nel contenuto di idrogeno. Questo indica che i difetti agenti come trappole per l'idrogeno in diffusione, più che l'idrogeno di per sé, devono essere esaminati come il fattore essenziale dell'infragilimento da idrogeno. Proprio i risultati della TDA hanno rivelato che la concentrazione

dell'idrogeno non è un fattore decisivo nell'infragilimento e che i difetti indotti dalla deformazione, probabilmente *clusters* di vacanze, sono collegate alla suscettibilità all'infragilimento che differisce da caso a caso a seconda della microstruttura. Il ruolo dell'idrogeno è stato quindi limitato alla stabilizzazione e all'aumento della densità di vacanze. Il modello di Nagumo collega l'aumento della densità di vacanze e la loro agglomerazione fino alla frattura. Questa teoria pone l'infragilimento nel contesto della frattura duttile in cui le vacanze ricoprono il ruolo primario.

Il rimedio classico e più usato per l'HE consiste nell'effettuare trattamenti termici di degasaggio ogni volta che si ha il sospetto che l'idrogeno si sia introdotto all'interno del materiale. Le temperature usate per allontanarlo sono tra 150 e 200 °C. In presenza di trappole irreversibili particolari (TiC), la temperatura minima di degasaggio sarà 600 °C. Quando non è possibile effettuare il degasaggio, è necessario applicare degli accorgimenti che riducano i pericoli. Ad esempio evitare in sede di progetto geometrie che favoriscano stati triassiali di tensione ed eseguire trattamenti di distensione termica, come ad esempio nei giunti saldati. Fondamentale rimane la scelta dell'acciaio idoneo per l'impiego a cui sarà destinato, il controllo delle impurezze e la scelta di opportuni cicli di lavorazione.

1.4.6 – Effetti degli elementi della microstruttura sull'infragilimento

Le proprietà meccaniche dipendono fortemente dagli aspetti microstrutturali, come le dimensioni del grano, i precipitati presenti e la densità delle dislocazioni. Nel caso dei grani, dimensioni e densità sono correlati, perché più piccole sono le dimensioni dei grani, maggiore è il loro numero e viceversa. Dal momento che i bordi sono trappole per l'idrogeno, diminuire le dimensioni del grano significa aumentare il bordo e quindi la densità di trappole. Per questo motivo l'affinamento del grano dovrebbe dare effetti positivi, perché l'idrogeno risulta distribuito in modo più uniforme. A conferma è stato dimostrato che la concentrazione critica³ è inversamente proporzionale alle dimensioni dei grani austenitici.

³ Valore di tenore d'idrogeno intrappolato in un difetto che determinerà la soglia d'inizio di una fessura.

Una possibile causa della diminuzione della tensione di coesione, e quindi una diminuzione del valore di concentrazione critica, è dovuta alla segregazione d'impurità sui bordi e ciò è causa delle rotture intergranulari. I precipitati, ed in modo particolare quelli di solfuro di manganese ed i carburi nell'acciaio, hanno influenza sulla concentrazione critica in relazione alla loro forma, dimensione, distribuzione e densità. La forma influenza la pressione dell'idrogeno sviluppata all'interfaccia, la diffusione verso la particella ed infine lo stato di tensione locale. Tutti i dati disponibili portano a concludere che le forme allungate sono più pericolose rispetto a forme sferoidali. Anche le dimensioni elevate sono dannose, anche se di forma sferica, a causa dell'elevata probabilità che siano siti a basso valore di concentrazione critica. Per finire non è nemmeno opportuno avere una distribuzione omogenea che dia luogo a trappole forti, perché si avrebbe un'elevata concentrazione locale d'idrogeno e quindi elevate tensioni di decoesione oltre a rapide propagazioni di fratture.

CAPITOLO 2

MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI

2.1 Caratteristiche del materiale

2.1.1 – Acciaio inox 17-4 PH: caratteristiche meccaniche e resistenza a corrosione

Gli acciai “indurenti per precipitazione” vengono indicati con le iniziali PH (*Precipitation Hardening*)^[13].

Il meccanismo di rafforzamento utilizzato consiste nell’aggiungere in lega determinati elementi che favoriscano la formazione di precipitati; queste particelle sono in grado di deformare il reticolo cristallino e di opporre al movimento delle dislocazioni una maggior resistenza rispetto a quella della matrice. Gli elementi appositamente aggiunti devono avere un’altra proprietà, e precisamente presentare elevata solubilità nella matrice metallica solo ad alta temperatura, in modo che con un rapido raffreddamento si possano ottenere soluzioni solide sovrasature; un successivo rinvenimento consente la formazione di precipitati. Il rafforzamento che ne consegue dipende da vari fattori, primo fra tutti il numero e le dimensioni di queste particelle.

Negli acciai inossidabili indurenti per precipitazione la resistenza a corrosione è superiore agli acciai inossidabili martensitici tradizionali e, rispetto ai tipi austenitici, possono sopportare sollecitazioni di progetto notevolmente maggiori; queste proprietà li rendono particolarmente adatti alle costruzioni di organi meccanici.

Essi possono essere sotto-classificati, secondo il tipo di microstruttura che presentano dopo il raffreddamento del primo trattamento termico, nelle tre categorie: martensitici, semi-austenitici, austenitici. I tipi martensitici, considerati in prima approssimazione delle modificazioni del classico 304, sono quelli maggiormente impiegati e tra essi ancor oggi il più comune è l’acciaio 17-4 PH (AISI 630,

X5CrNiCuNb16-4), che contiene in lega mediamente il 4% di rame, (elemento necessario per l'invecchiamento) e lo 0,3 % di niobio (avente funzioni di stabilizzazione nei confronti del carbonio).

Questo acciaio presenta la temperatura di fine trasformazione della martensite poco al di sopra della temperatura ambiente e, pertanto, al termine della solubilizzazione e raffreddamento la microstruttura risulta interamente martensitica. Più precisamente tale trattamento si effettua portando i vari particolari costruttivi ad una temperatura compresa tra 850 °C e 1030 °C e raffreddando velocemente. Nel corso del successivo trattamento di invecchiamento (trattamento termico post-tempra) condotto, a seconda delle proprietà richieste dall'impiego, tra i 425 °C e i 675 °C, si induce la precipitazione dei composti intermetallici degli elementi di alligazione quali fasi cfc ricche in rame.

Alle temperature di trattamento più basse si ottengono le maggiori durezze secondarie ed i maggiori limiti resistenziali, ma il materiale risulta meno resistente a corrosione. Alle temperature più alte di trattamento scendono sensibilmente le durezze ed i limiti resistenziali, ma migliorano le resistenze a corrosione.

Tra i diversi tipi di acciai indurenti per precipitazione, sono proprio quelli a struttura martensitica a presentare valori più elevati del carico unitario di resistenza a trazione, proprietà non disgiunta da un buon comportamento nei confronti della corrosione (a differenza degli acciai inossidabili martensitici alto resistenziali con alte caratteristiche meccaniche ma bassa di resistenza a corrosione).

L' AISI 630 17-4PH presenta la giusta combinazione tra elevata resistenza e durezza, buona resistenza alla corrosione e facilità ai trattamenti termici^[14].

I metodi per la lavorazione del 17-4 PH sono in molti casi gli stessi adottati per gli acciai inossidabili più comuni. . Data la sua lavorabilità, in molti casi il 17-4 PH può vantaggiosamente sostituire anche acciai al carbonio basso-legati. Quando è importante mantenere una buona duttilità, si può ottenere una migliore tenacità elevando la temperatura del trattamento.

A differenza degli altri materiali indurenti che richiedono trattamento termico più tempra o distensione, il 17-4 PH può essere portato alle condizioni finali desiderate con un unico trattamento.

I due stati di fornitura più utilizzati sono:

1) Condizione A (solubilizzato):

prevede lavorazioni e trattamento termico a cura dell'utente.

2) Condizione H1075:

è indurito per precipitazione ad una temperatura di 1075 F (579°C) per 4 h con successivo raffreddamento in aria, ha una lavorabilità pari alla Condizione A, ma per applicazioni critiche mostra una combinazione di proprietà preferibile rispetto a quella della Condizione A.

Con un trattamento termico alla temperatura massima ammissibile si eliminano in parte le tensioni residue e si migliora la resistenza a tensocorrosione.

Il 17-4 PH ha una buona resistenza alla corrosione, migliore di quella di ogni altro inossidabile indurente e paragonabile a quella del tipo 304 nella maggior parte degli ambienti corrosivi. Se ne è avuta la conferma dall'utilizzo pratico nell'industria petrolchimica, della carta, alimentare e dal suo uso per la costruzione di assi per il settore nautico.

Prove supplementari della sua durata, sono costituite dall'adozione del 17-4 PH in sostituzione di altri tipi di inossidabile e di leghe alto-legate non ferrose nella costruzione di parti con elevate esigenze di resistenza alla corrosione. Occorre a tal proposito osservare che, nei riguardi della resistenza ad attacchi localizzati come il pitting e la corrosione interstiziale, l'acciaio 17-4 PH non offre grandi prestazioni in ambiente marino, dove è alta la concentrazione di ioni cloruro con azione depassivante. Se le parti costruite in questo acciaio sono destinate ad uso saltuario è raccomandabile una protezione catodica a titolo preventivo.

E' importante considerare che, questo acciaio, come la maggior parte degli acciai alto resistenti, è sensibile ad infragilimento da idrogeno (HE). La presenza nel 17-4 PH di segregazioni di impurezze lungo gli ex bordi di grano austenitici aumenta la suscettibilità all'HE. In particolare la combinazione del *hydrogen embrittlement* e del meccanismo di dissoluzione anodica è responsabile dello *stress corrosion cracking* (SCC) del 17-4 PH in soluzioni acide e saline^[15].

Per quanto riguarda i processi di saldatura, l'AISI 630 ha una buona saldabilità e viene utilizzato in molte costruzioni saldate, che comprendono sia pezzi di piccole dimensioni, sia componenti pesanti ottenuti da barre o forgiati. La composizione chimica del 17-4 PH ha un ruolo importante per la saldabilità. Il rame è presente in una forma che non ne influenza il comportamento. Le piccole percentuali di niobio hanno effetti irrilevanti. Il basso contenuto di carbonio riduce la durezza del materiale che raffredda rapidamente e minimizza il rischio di cricche del

giunto e della zona termicamente alterata. La durezza limitata elimina la necessità di preriscaldamento nella maggior parte dei casi.

Pur non essendo facilmente soggetto a criccare, il 17-4 PH non possiede una duttilità e tenacità elevata come gli acciai austenitici al Cr-Ni. Di conseguenza non si devono indurre effetti di intaglio non necessari che possono essere inneschi di rottura di schianto. Progettando un giunto saldato occorre quindi adottare le precauzioni che si adottano di norma per qualsiasi acciaio ad elevata resistenza, evitando la concentrazione di tensioni residue nelle zone critiche come angoli e intagli. Occorre inoltre tenere presente la condizione iniziale del metallo base.

Di seguito viene riportata la scheda tecnica dell'acciaio inossidabile 17-4 PH nelle condizioni 1075^[16]:

MATERIAL SPECIFICATION
STAINLESS STEEL 17 -4 PH 1075

Caratteristiche fisico - tecniche:							
Denominazione secondo normativa	Den. alfanumerica: X5 Cr Ni Cu Nb 16-4 Den. Numerica: 1.4542 AISI: 630 ASTM: 17-4 PH 1075/ A 564						
Densità	7.8 g/cm ³ a 20 °C						
Modulo di elasticità	196 GPa a 20 °C						
Conducibilità termica	18.3 W/m·K a 100°C						
Coefficiente dilatazione lineare	12.5 ·10 ⁻⁶ °C ⁻¹ da 20 a 600 °C						
Caratteristiche meccaniche:							
Solubilizzato ed invecchiato	H1075						
Durezza	341 HB						
Carico di snervamento	1034 MPa						
Carico di rottura	1138 MPa						
Allungamento a rottura	16 %						
Coefficiente di strizione	58 %						
Modulo di Poisson	0.27						
Resilienza (Charpy V)	54 J						
Caratteristiche chimiche:							
C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Other
0.07	1.0	1.0	15.5÷17.5	3.0÷5.0	0.04	0.03	3.0÷5.0Cu 0.15÷0.45Nb

Tabella 4 – Scheda tecnica dell'acciaio inossidabile AISI 17-4 PH nelle condizioni 1075.

2.1.2 – Geometria e posizionamento perni inox 17-4 PH sull'albero di maestra

Nel corso di un'ispezione condotta su un'imbarcazione della PERINI NAVI, si è osservata la rottura di tre perni di aggancio per le sartie di posizionamento e pre-compressione dell'albero di maestra. Come è possibile osservare nella *Fig.2.1* e nella *Fig.2.2*, i perni erano rispettivamente di Genoa, Backstay e Trinchetta, tutti in acciaio inossidabile ARMCO 17- 4 PH (UNS S17400) allo stato H1075.

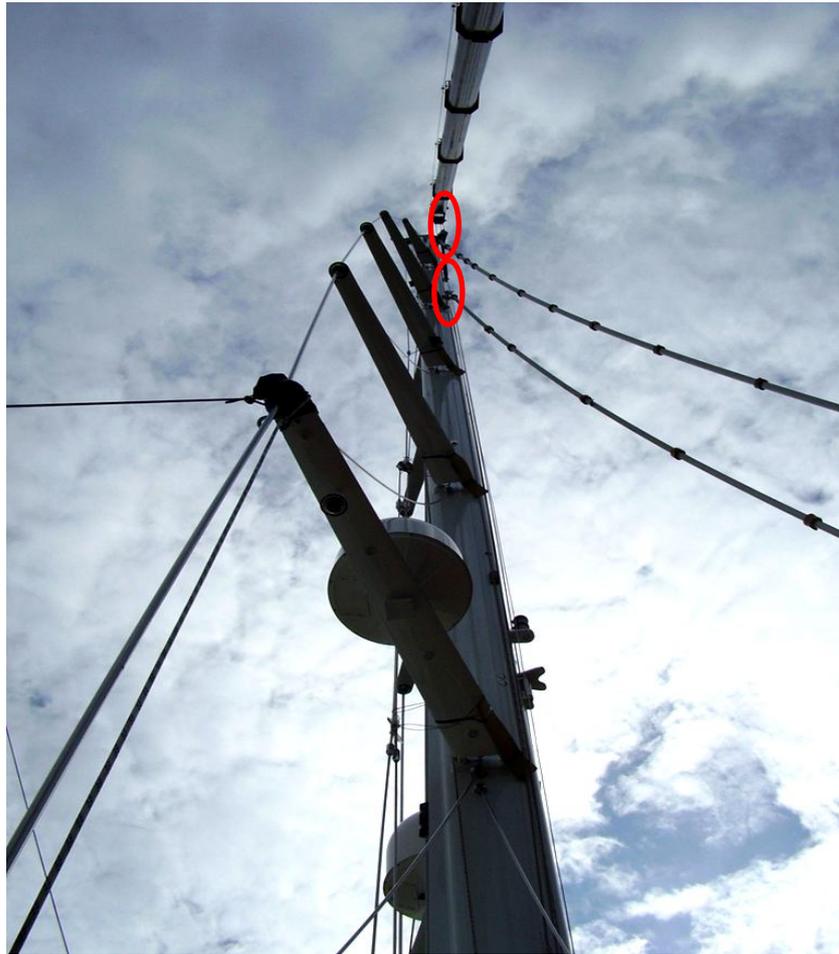


Fig.2.1 – Perno di Genoa (in alto) e perno di Trinchetta (in basso) dell'albero di maestra.



Fig.2.2 – Perno di Backstay dell'albero di maestra.

I perni di Genoa e Backstay sono quelli di cima albero di maggiori dimensioni, mentre il perno di minore dimensione è quello di fissaggio della Trinchetta a metà altezza albero.

Nella *Fig.2.3* riportata in seguito si può chiaramente osservare il montaggio del Backstay prima della sostituzione. La lettera A indica la struttura base in alluminio (sede appoggio albero) 6082 T6 verniciato, la lettera B guance (o spallette) albero, la lettera C boccole teflonate in AISI 316, la lettera D il perno in 17-4 PH, la lettera E gli spessori e con la lettera F la forcilla o attacco OYS.

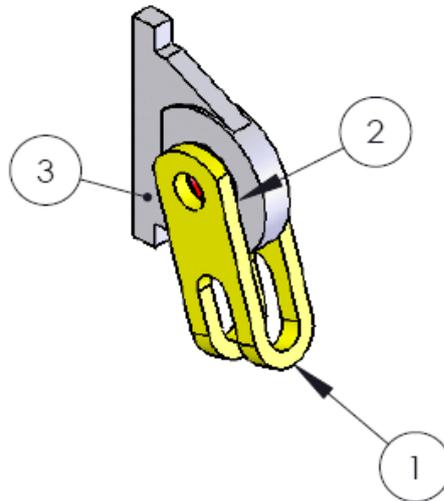
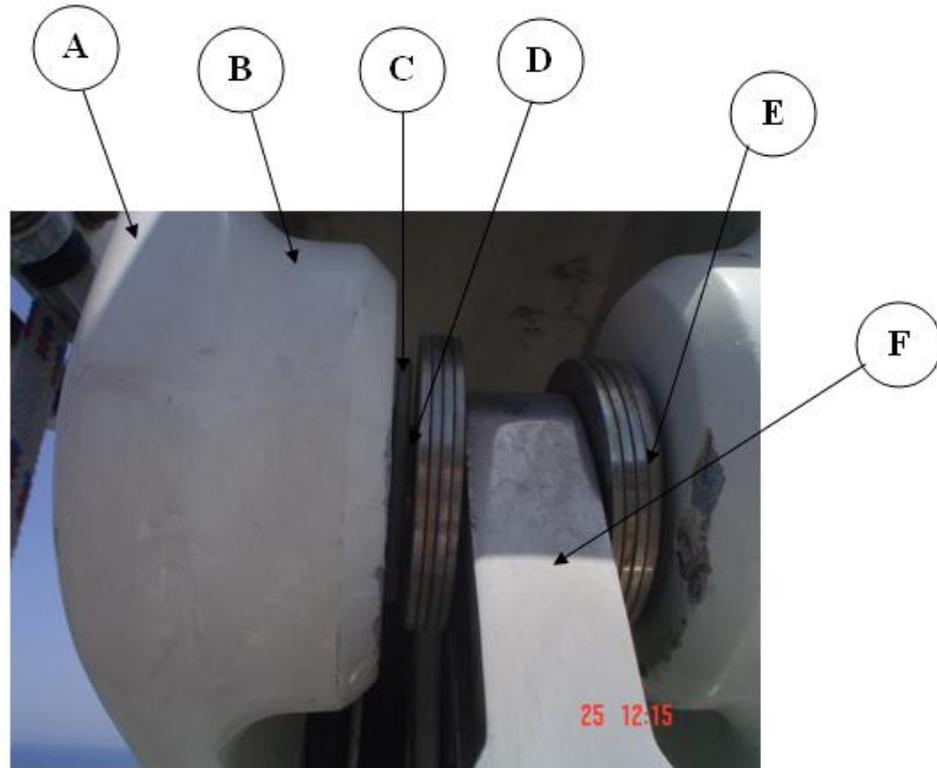


Fig.2.3 - Foto montaggio Backstay con perno rotto prima della sostituzione e rispettivo schema di montaggio (1-forcetta, 2-perno, 3-sede appoggio albero).

Osservando anche la sezione relativa alla zona di attacco dei perni riportata in Fig. 2.4 è evidente come il GAP tra la forcetta (toggle) e l'estremità della struttura, a causa degli spessori aggiunti (lettera E) che non risultano minimamente utili a livello resistenziale, sia notevole (molto maggiore di 1 mm, corretto valore del GAP).

Tali misure dei GAP sono state confermate dalle misurazioni effettuate sull'albero riportate nella Fig.2.4 precedentemente riportata.

Ciò porta la forcina ad avere un notevole gioco e, conseguenzialmente i perni a lavorare non solo a taglio, ma anche a flessione.

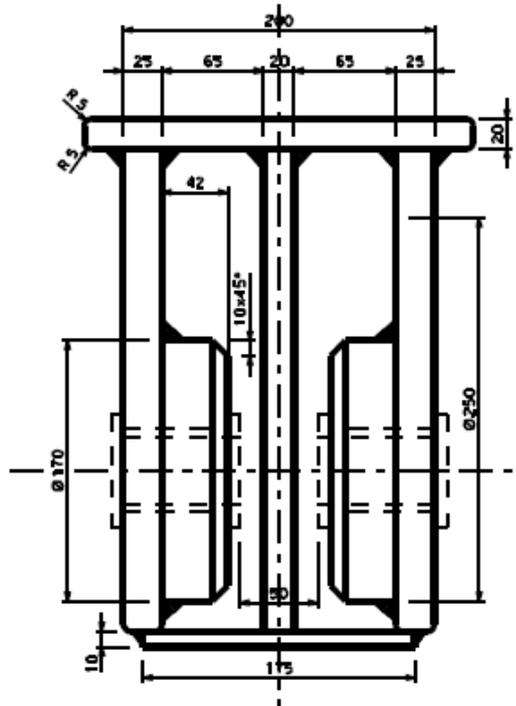


Fig.2.4 - Sezione relativa alla zona di attacco dei perni.

I due perni di cima albero, quello di Genoa e Backstay, sono soggetti a sforzi di taglio derivanti dal pre-tensionamento dei tiranti, con la funzione strutturale di assicurare un costante e corretto posizionamento dell'albero.

Pertanto, durante navigazione si sommano all'iniziale pre-carico ulteriori sollecitazioni conseguenti all'inerzia dell'albero. Il perno di trinchetta è anch'esso con pre-carico come mostrato in Fig 2.5 (di entità circa la metà dei precedenti) ma, nel complesso, risulta molto meno sollecitato perché gli fanno da contrasto due volanti posizionate solo quando si vuole ridurre il pompaggio dell'albero durante navigazione.

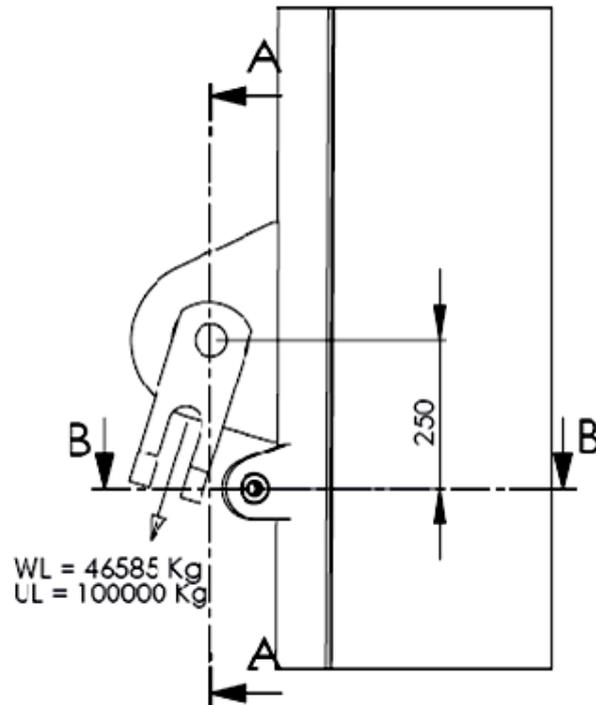


Fig.2.5 – Pre-carico applicato al perno di trichetta.

2.2 Microscopia ottica ed elettronica

2.2.1 - Introduzione

Le proprietà meccaniche e fisiche dei materiali metallici sono strettamente correlate con le loro caratteristiche microstrutturali. Interessa pertanto avere la padronanza degli strumenti d'indagine utilizzati nella scienza dei materiali, che permettono di approfondire le conoscenze sulla costituzione e sulla struttura dei materiali metallici. Le indagini possono essere condotte a livello macroscopico (osservando lo stato delle superfici, la rugosità, i macrodifetti) oppure a livello microscopico (al *microscopio ottico metallografico* per l'analisi di bordi di grano, porosità, inclusioni, precipitati; al *SEM* e TEM per un'analisi ancora più approfondita fino alla risoluzione della struttura del metallo, delle dislocazioni, della fine dispersione di precipitati).

2.2.2 – Stereomicroscopio

Lo stereomicroscopio é costituito otticamente da due percorsi ottici ben distinti, che prendono le immagini da un' unica lente posta frontalmente (vd Fig. 2.6). La visione di ciò che si sta riprendendo si ottiene tramite due oculari applicati al termine dei due percorsi ottici, e con questi si può determinare il campo di ripresa che sarà fotografato, poichè in uno dei due oculari viene posto un reticolo di inquadratura. I due percorsi ottici riprendono due porzioni distinte dell'oggetto in esame e sarà il nostro cervello che ricomporrà le due immagini separate, dandoci una visione dell'oggetto tridimensionale. Meccanicamente é costituito da un robusto basamento con una colonna che sostiene il corpo dello stereomicroscopio nel quale vi trovano posto i due percorsi ottici, più la lente frontale; sopra al corpo dello stereomicroscopio si applica la testa binoculare dove prendono posto i due oculari di visione; tra il corpo e la testa binoculare si può inserire inoltre un deviatore.

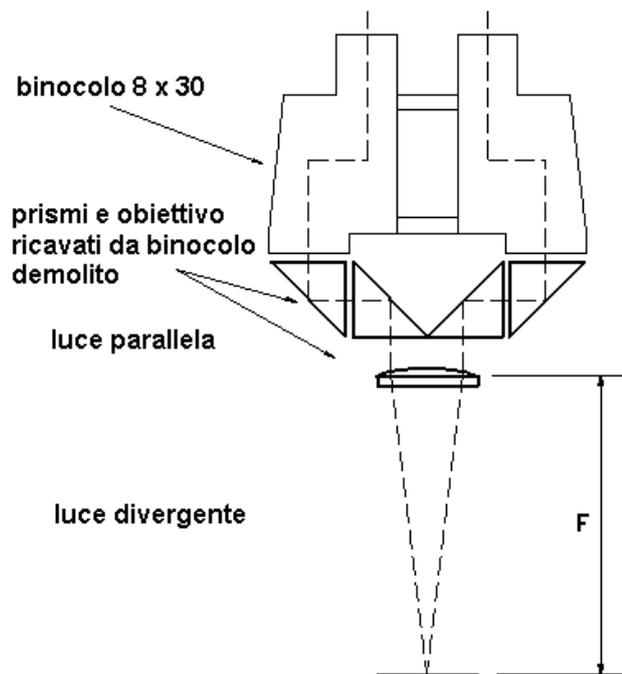


Fig.2.6 - Schematizzazione di uno stereo microscopio.

I vari ingrandimenti ottenibili dall'accoppiamento lente frontale oculare, sono determinati dallo spostamento di alcune lenti contenute nei due percorsi ottici, (possono essere a scatti singoli o a zoom) questi spostamenti sono comandati tramite una manopola esterna, sulla cui ghiera sono incisi i vari rapporti di ingrandimento.

Gli stereomicroscopi vengono forniti con una scala di ingrandimenti fissa, che può essere variata sostituendo gli oculari, aggiungendo alla lente frontale delle lenti addizionali positive (si duplicano gli ingrandimenti) delle lenti addizionali negative (si dimezzano gli ingrandimenti), il limite massimo di ingrandimento che si può arrivare è di 1601, però quello utile fotograficamente è 1100:11.

Bisogna tenere presente che quella che si osserva è un'immagine tridimensionale, però usando il deviatore ottico per applicare la fotocamera noi utilizziamo solo uno dei due percorsi ottici, per cui l'immagine che otteniamo è una immagine bidimensionale.

Visto che gli ingrandimenti sono alti rispetto alla macrofotografia tradizionale la profondità di campo è molto piccola, la sua estensione va in funzione dell'ingrandimento da 20 mm a 50 micron perciò la messa a fuoco deve essere molto curata.

2.2.3 - Microscopio ottico metallografico

L'osservazione al *microscopio metallografico* permette di raggiungere ingrandimenti dell'ordine dei 1000 ÷ 1500x.

Tale tecnica presuppone però l'utilizzo di campioni appositamente preparati e lucidati (*vd. Preparazione dei provini*) in quanto la natura del metallo, opaco anche in sezione sottile, non permette l'osservazione in trasparenza del provino ma solo per riflessione.

A tale scopo servono superfici levigate a specchio (ed eventualmente sottoposte ad attacco chimico) che possano riflettere, e non disperdere come una qualsiasi interfaccia rugosa, i raggi inviati alla superficie dalla fonte di luce del microscopio; luce che sarà raccolta dall'obiettivo dello strumento ed andrà a formare l'immagine.

Come si osserva in *Fig.2.7*, sono l'effetto di luce ed ombra creati da eventuali altorilievi o dalla diversa quantità di luce riflessa dalle superfici dei cristalli o dei grani costituenti il metallo (a causa del diverso orientamento delle superfici, evidenziato dall'attacco chimico successivo alla lucidatura) e la diversità cromatica dei diversi costituenti che permettono di creare l'immagine al microscopio metallografico.

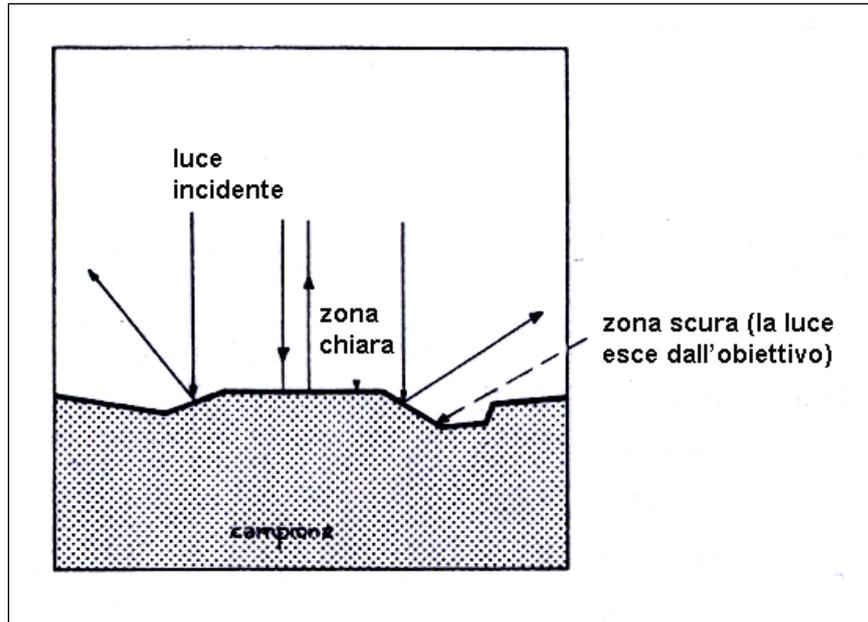


Fig.2.7 - Luminosità dell'immagine al variare dell'orientamento della superficie del campione.

Preparazione dei provini

E' d'interesse pratico poter realizzare dei campioni che permettono l'agevole osservazione del materiale ortogonalmente (sezione trasversale) all'asse dei perni come mostrato in Fig.2.8.



Fig.2.8 - Preparazione dei provini per l'osservazione al microscopio metallografico.

A tale scopo, tagliato il perno come in *Fig.2.8a*, si estraggono le sezioni interessate, che verranno successivamente inglobate a caldo in resina termoindurente. Questa operazione avviene ponendo i pezzi da **inglobare** in uno stampo che, riempito di resina, sarà pressato alla temperatura di 150°C circa per un tempo di 8 minuti. Vengono così ottenuti dei provini cilindrici facilmente maneggiabili (*Fig.2.8b*).

La **lucidatura** si realizza per passaggio alle carte abrasive al carburo di silicio di granulometria decrescente, in modo da diminuire gradualmente la rugosità superficiale. La procedura viene condotta impiegando lubrificazione con acqua. La lucidatura delle superfici a specchio viene realizzata per passaggio su panno con pasta diamantata (1 µm) utilizzando etanolo come lubrificante. A questo punto i campioni sono pronti per l'osservazione al microscopio metallografico, osservazione da cui dovrebbero essere messi in evidenza eventuali precipitati ed inclusioni.

Per evidenziare invece i bordi di grano si deve procedere ad un successivo **attacco chimico** del provino, immergendolo direttamente nel reattivo d'attacco oppure portando il reattivo sul campione con un batuffolo di cotone a cui segue un accurato lavaggio ed asciugatura. Per acciai inox indurenti per precipitazione è particolarmente consigliato l'attacco con Kalling 1 ad immersione per 30-40 sec. seguito da un raffreddamento in acqua e da un risciacquo con etanolo. L'attacco con acido va ad aggredire la superficie del metallo e, corrodendo selettivamente le fasi più reattive, mette in evidenza la struttura del materiale.

2.2.4 - Microscopio elettronico a scansione (SEM)

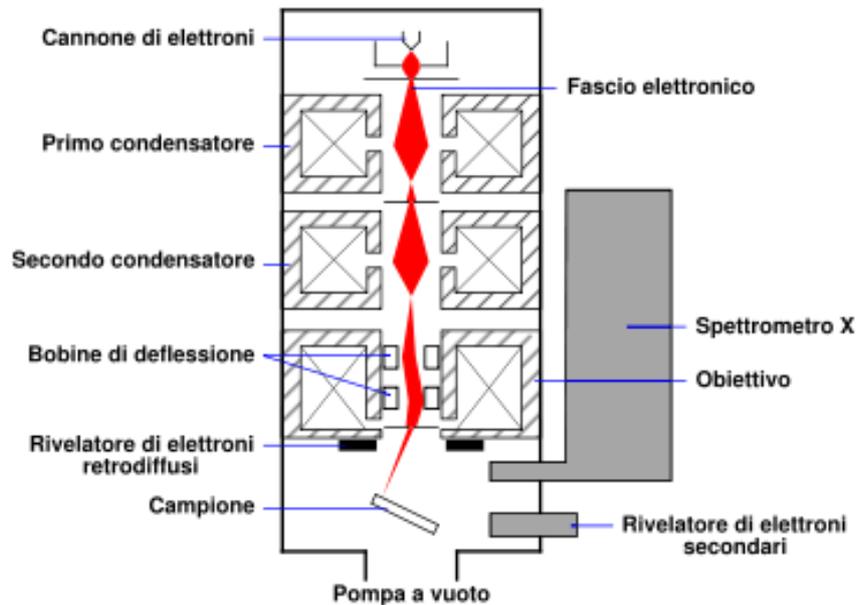


Fig.2.9 - Schema di un SEM-EDX..

Gli elettroni emessi da un cannone, che utilizza un filamento di W o LaB_6 , giungono al campione in esame dopo essere passati dapprima tra una serie di lenti elettromagnetiche e quindi tra le bobine di deflessione che generano la scansione. I rivelatori ricevono le varie emissioni energetiche generate dal campione.

Nel *microscopio elettronico a scansione (SEM - Scanning Electron Microscope)* un fascio di elettroni colpisce il campione che si vuole osservare. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio non è fisso ma viene fatto scansionare, viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere.

Il potere di risoluzione di un microscopio elettronico SEM si aggira intorno ai 20 nm . L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce

cariche elettrostatiche che disturbano la rilevazione degli elettroni secondari. Gli altri segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio sono: elettroni riflessi (fenomeno di *backscattering*), elettroni *channelling*, raggi X, catodoluminescenza, correnti indotte dal fascio. Questi segnali possono essere rivelati da appositi rivelatori/apparecchiature e sono usati in numerose tecniche di misura: catodoluminescenza, EBIC, spettroscopia EDX (*energy dispersive X-ray microanalysis*), *channelling patterns*, etc.

Esistono anche SEM modificati per determinate applicazioni: con il SEM a pressione variabile per esempio si riescono ad analizzare anche campioni biologici o isolanti. Con il cosiddetto "*Environmental SEM*" inoltre si possono analizzare anche campioni liquidi.

2.3 Misura del contenuto d'idrogeno

Questa procedura permette di avere una stima di quanto idrogeno è penetrato all'interno dei campioni da analizzare. Il campione viene riscaldato a 600° C in un forno per analisi pirolitiche e ne viene così misurato il contenuto di idrogeno assorbito. In pratica si fornisce l'energia termica necessaria affinché tutto l'idrogeno fuoriesca dal campione metallico. Il monitoraggio del quantitativo di idrogeno viene effettuato tramite un sensore di tipo catalitico NAP-70A. Questo dispositivo invia un segnale al computer in linea sul cui schermo è possibile visualizzare l'andamento dei risultati. Il programma utilizzato per l'interfaccia con l'apparecchiatura è Ipglab.

Ogni qual volta che si utilizza il sistema di rilevazione dell'idrogeno, è necessario calibrare il segnale in uscita dal sensore. La procedura consiste nell'introdurre, tramite una siringa Hamilton, quantità note di idrogeno nel sistema e annotare l'output del sistema. Integrato il segnale corrispondente a ciascun inserimento di idrogeno potrà essere tracciata una retta per punti. Tale retta di calibrazione, mostrata in *Fig.2.10*, permetterà, nelle prove vere e proprie, di ricavare il volume di idrogeno (in microlitri) in funzione del valore di corrente rilevato attraverso il sensore.

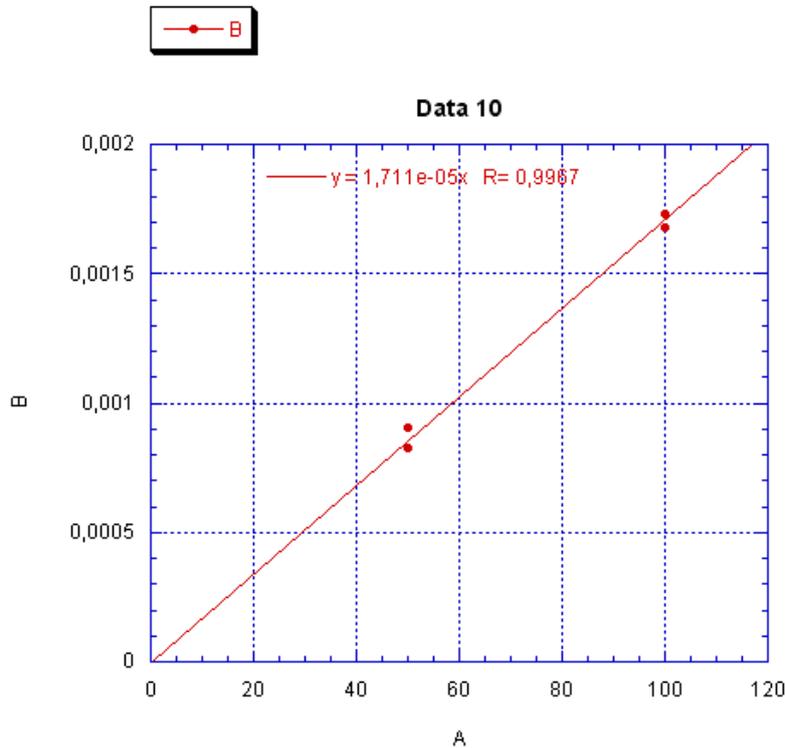


Fig.2.10 - Esempio di retta di calibrazione dopo aver inserito quantità note di idrogeno (50 μ l, 100 μ l).

Il dispositivo di desorbimento ad alta temperatura (vd.Fig.2.11 e Fig.2.12), è composto da tre condotti di vetro a tenuta e da una fornello a resistenza elettrica all'interno del quale si posiziona il campione. Trascorso questo tempo la camera viene aperta, ed il flusso di gas d'argon, contenente l'idrogeno liberato dal provino, viene fatto analizzare da un sensore che rileva la presenza di quest'ultimo.

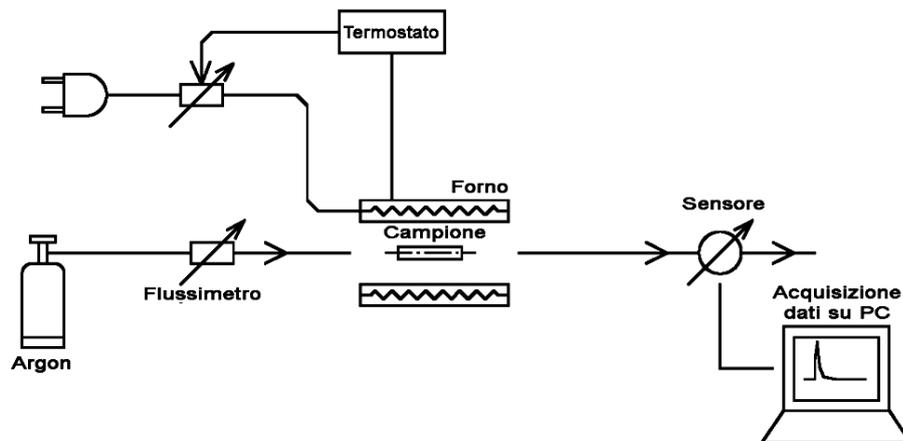


Fig.2.11 - Rappresentazione schematica di un dispositivo di desorbimento ad alta temperatura.



Fig.2.12 - Desorbimento termico ad alta T.

Sullo schermo del computer, si noterà un picco nel grafico del segnale, corrispondente al passaggio di idrogeno. A tale curva dovrà essere sottratto il valore del fondoscala del segnale, quindi tale curva verrà integrata. Quindi, dopo aver pesato il campione con una bilancia digitale e averlo lasciato per 15 minuti a temperatura ambiente così che l'idrogeno non ancora diffuso all'interno del provino fuoriesca, si procede al calcolo vero e proprio dell'idrogeno presente (fuoriuscito) dal campione.

Dai dati acquisiti, usando la curva di taratura dello strumento, si risale ai micro litri d'idrogeno liberati, e con la seguente formula si calcola il tenore in parti per milione in peso (wppm).

$$\mathbf{wppm = 0.081846 * H / P_c}$$

dove **H** rappresenta la quantità d'idrogeno misurata in μl e **P_c** è il peso del campione dopo la carica espresso in grammi.

Nella figura seguente è mostrato il tipico andamento con il tempo del flusso di idrogeno in uscita dalla camera che permette la misura della quantità totale di idrogeno contenuta e quindi della sua concentrazione nel campione.

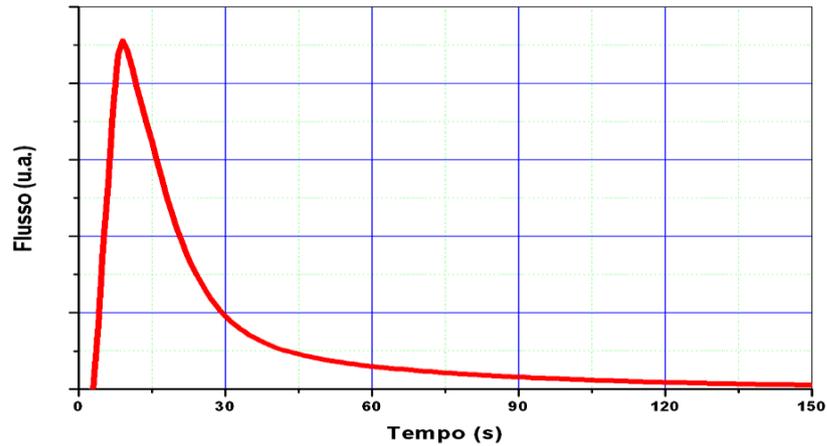


Fig.2.13 – Tipico andamento del flusso di idrogeno registrato nel tempo dopo riscaldamento a 600 °C di un campione metallico contenente idrogeno.

2.4 Misure di durezza

La **durezza** è un valore numerico che indica le caratteristiche di deformabilità plastica di un materiale. È definita come la resistenza alla deformazione permanente. Le prove di durezza determinano la resistenza offerta da un materiale a lasciarsi penetrare da un altro (penetratore). Esistono diverse scale per misurare la durezza dei materiali.

Le più usate sono:

- Brinell
- **Vickers**
- Rockwell

Le prove di durezza si eseguono con macchine provviste di penetratori con forme diverse e con diverse metodologie.

In questa ricerca è stato scelto il metodo Vickers. Questa prova consiste nell'imprimere nel metallo, con un piccolo penetratore diamantato, l'impronta di una piramide retta come mostrato in Fig.2.14.

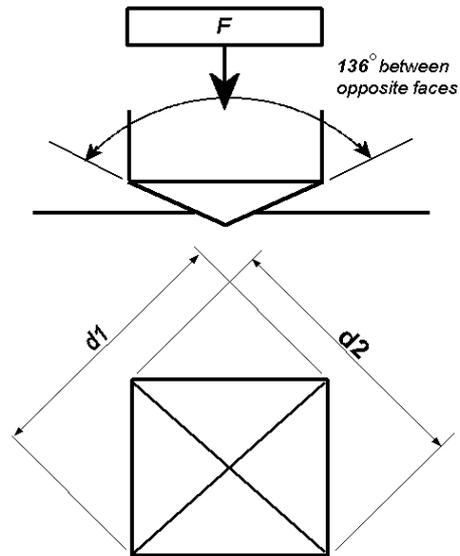


Fig.2.14 - Rappresentazione schematica di un dispositivo per la prova di durezza.

Il carico viene applicato per brevi intervalli di tempo dell'ordine delle decine di secondi. L'apparecchiatura di carico e di osservazione dell'impronta sono compresi nella strumentazione del microscopio ottico. Dalla misurazione della media delle diagonali si otterrà la dimensione dell'impronta. Noto questo valore, dalle tabelle di conversione, si otterrà la durezza. Ad esempio la sigla 600 HV_{10} indica una durezza Vickers ottenuta applicando un carico di 10 Kg forza.

I vantaggi di questa procedura, sono l'estrema accuratezza delle letture delle impronte e che si usa un unico penetratore per qualsiasi metallo e trattamento superficiale.

CAPITOLO 3

RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

3.1 Verifica strutturale perni

Nella presente verifica strutturale effettuata dalla Perini Navi, sono stati analizzati i perni di Genoa, Backstay e Trinchetta in 17- 4PH dell'albero di maestra di un'imbarcazione; la verifica è stata effettuata per controllare le tensioni interne di lavoro dei perni dato che tutti e tre gli elementi hanno raggiunto la rottura nella sezione di mezzeria.

Sono state condotte tre analisi strutturali:

1. verifica con codice Mathcad utilizzando le formule di scienza delle costruzioni valutando le tensioni di taglio e trazione (indotte dalla flessione del perno) e la tensione equivalente di VON MISES (vedi *Allegato 1*).

E' stato effettuato un calcolo delle tensioni interne e dei margini di sicurezza a rottura e snervamento sia con Mathcad che con simulazione FEM del perno backstay collegato a ROD-60, del perno Genoa collegato a ROD-150 e del perno Trinchetta collegato a ROD-60 in corrispondenza del carico di lavoro (da dimensionamento AES) e carico di rottura. I calcoli sono stati ripetuti utilizzando anche i carichi esterni valutati da programma MATLAB (utilizzato per la progettazione degli alberi internamente al reparto); nonostante l'aumento dei carichi così valutati i margini di sicurezza statici rimangono superiori ad 1. Come visto in precedenza, il perno back stay ha lavorato anche a flessione (a causa della luce esistente tra supporto lamiera e attacco OYS) oltre che a taglio.

2. verifica con codice WORKBENCH ad elementi finiti costruendo un modello del collegamento fra perno e sede della testa dell'albero, per Genoa e Backstay, e, sede attacco trinchetta, per il perno trinchetta potendo così analizzare gli stress interni e le deformazioni dei perni che hanno raggiunto la rottura (vedi *Allegato 2*).

3. verifica con codice WORKBENCH ad elementi finiti costruendo un modello completo perno alto fornito in 17-4PH, toggle e perno basso per vedere le differenze dei livelli di tensione tra i due; questo modello è stato sviluppato solo per Backstay e Genoa (vedi *Allegato 3*).

I carichi esterni applicati ai perni nel modello 2 sono stati ricavati dall'analisi di AES che aveva dimensionato il sartame dell'imbarcazione, mentre per il modello 3 i carichi applicati sono stati rivalutati con programma MATLAB e sono risultati maggiori di quelli originali di progetto.

Gli output della verifica 1 sono invece relativi sia ai carichi originali che a quelli ricalcolati. Essendo il comportamento dei 3 modelli pressoché lineare è stato sufficiente scalare linearmente le tensioni in base all'aumento dei carichi per ottenere risultati attendibili.

Analizzando i risultati ottenuti si è potuta verificare una buona corrispondenza delle tensioni calcolate nelle tre verifiche strutturali validando quindi la schematizzazione utilizzata per la costruzione dei modelli (vedi *Allegato 4*).

I valori delle sollecitazioni raggiunte nei perni in 17-4 PH non hanno mai raggiunto valori superiori alla tensione di rottura nonostante la flessione indotta dal largo GAP di montaggio esistente induca una tensione di flessione assai maggiore per i perni alti rispetto ai perni bassi montati con il corretto GAP di circa 1 mm; questa differenza è particolarmente marcata per il perno del Backstay essendo quello montato con maggiore GAP fra le guance dell'albero.

Sono state valutate le tensioni interne corrispondenti anche a carichi esterni coincidenti al carico di rottura di ROD e anche in questo caso non raggiungono la tensione di rottura del materiale (misurata sui provini estratti dai perni danneggiati corrispondente a 1243MPa prove effettuate da SSM, vedi *Allegato 4*).

3.2 Analisi frattografica

Sono state condotte diverse analisi sulle tre metà dei perni rotti. Oltre ad un'analisi macroscopica a basso ingrandimento mediante stereomicroscopio, si sono

condotte analisi metallografiche per verificare le caratteristiche microstrutturali dell'acciaio e si sono condotte analisi frattografiche su tutti i perni impiegando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) interfacciato con uno spettrometro a dispersione di energia (EDS) per il rilievo delle chimiche semiquantitative su aree superficiali ristrette. Per ragioni che verranno esposte nel seguito, si sono inoltre condotte misure del contenuto di idrogeno nei perni, impiegando un sensore a termo conducibilità.

Dai risultati forniti dalla CTS di Ceparana (SP) si è accertato che la composizione chimica dei perni è del tutto compatibile con quella standard di riferimento per un acciaio inox 17-4-PH.

Sebbene i perni fossero rimasti nelle loro sedi e non si fosse verificato distacco dei tiranti, i componenti risultavano tranciati sull'intera sezione. La Fig.3.1 mostra lo stato dei perni dopo smontaggio. I perni indicati con le lettere A e B erano quelli di cima albero (perno di Genoa e di Backstay), mentre il perno C di minore dimensione era quello di fissaggio della trinchetta a metà altezza albero.

Dall'analisi visiva delle superfici esterne dei perni appare evidente la presenza di danneggiamenti corrosivi superficiali, come indicato dalle frecce in Fig.3.1.

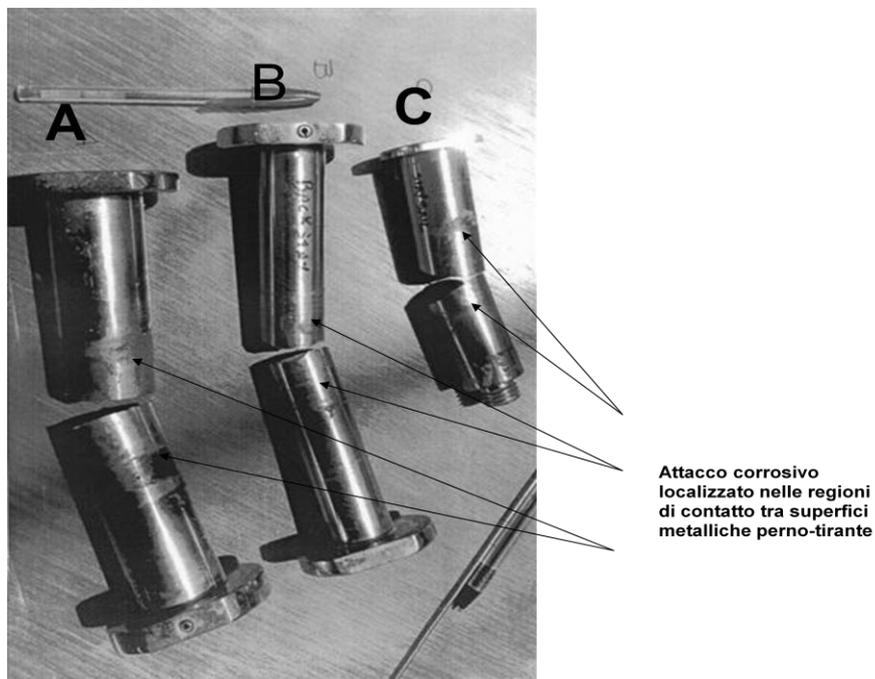


Fig.3.1 - Perno di Genoa (A), perno di Backstay (B) e perno di Trinchetta dopo smontaggio.

Questi danneggiamenti sono localizzati nelle regioni di contatto tra perno e gancio dei tiranti. Il meccanismo di danneggiamento presumibile è quello per corrosione interstiziale, favorito appunto dalla formazione di interstizi creati dal contatto tra le due superfici metalliche. Il risultato è un attacco corrosivo localizzato con formazione di crateri che si estendono all'interno del materiale, come evidenziato nella *Fig.3.2* per il perno di maggiori dimensioni.

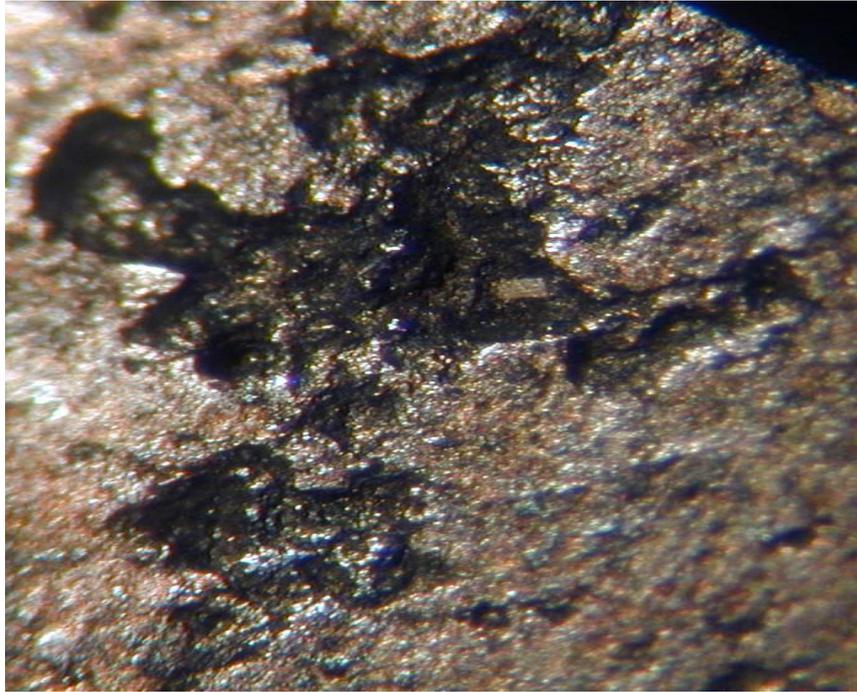


Fig.3.2 - Danneggiamento superficiale per attacco corrosivo localizzato sulla superficie esterna del perno A di maggiori dimensioni.

Questi danneggiamenti superficiali possono risultare assai pericolosi nel caso in cui i componenti siano soggetti a sollecitazioni meccaniche, sia statiche che a fatica, poiché possono favorire l'insorgere di fenomeni di danneggiamento localizzato assai pericolosi come la tensocorrosione (*Stress Corrosion Cracking*) e la corrosione-fatica.

Tornando al caso in esame, si è proceduto ad un controllo sulla microstruttura dell'acciaio, conducendo un'analisi metallografica sulle sezioni trasversali dei tre perni. La *Fig.3.3* e la *Fig.3.4* mostrano la tipica microstruttura rilevata su quest'ultimi ad due diversi ingrandimenti:

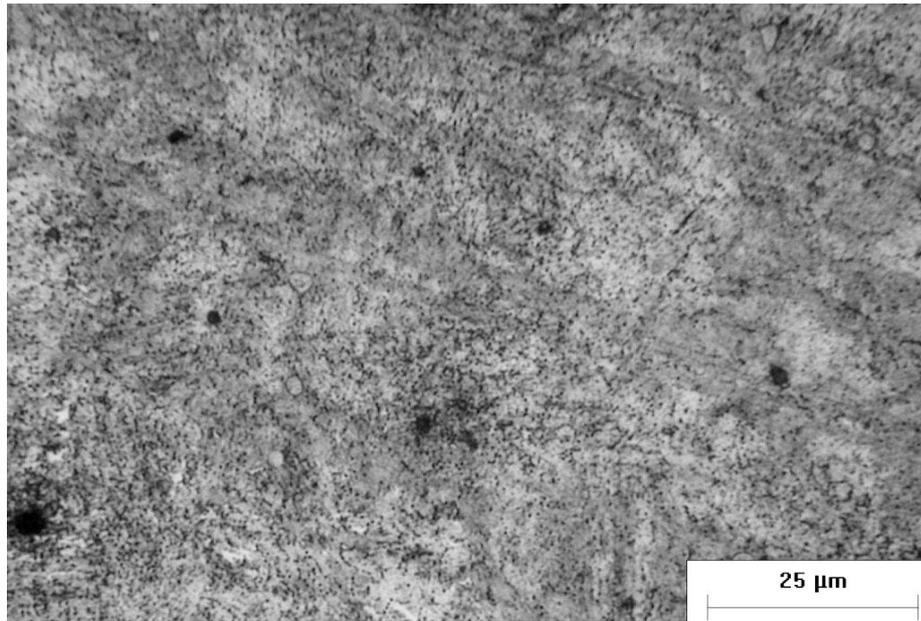


Fig.3.3 - Tipica microstruttura dell'acciaio inox 17-4 PH (reagente Kalling 1).

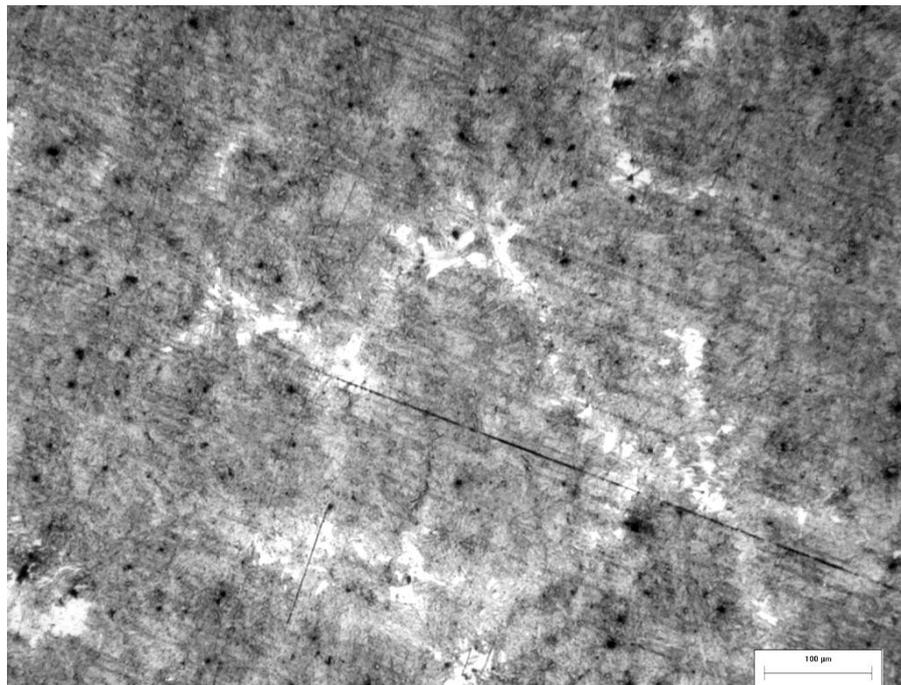


Fig.3.4 - Tipica microstruttura dei perni in acciaio inox 17-4 PH (reagente Kalling1).

La struttura consiste in una matrice martensitica con all'interno precipitati di fasi secondarie di dimensione assai ridotta, comunque tale da essere rilevabile anche agli ingrandimenti tipici della microscopia ottica. Questa struttura è di fatto quella attesa per l'acciaio in esame, essendo conseguente ad un trattamento termico di tempra e indurimento secondario.

Dalle informazioni ricevute dai tecnici della PERINI, risulta che l'acciaio 17-4 PH è stato approvvigionato allo stato H1075. Tale sigla fa riferimento ad una determinata temperatura di trattamento post-tempra. Dalle specifiche divulgate dalla AK STEEL Corporation, produttrice dell'acciaio ARMO 17-4 PH, si rilevano i dati riportati nella *Tab.5* e nella *Tab.6*, relative ai trattamenti termici, stati di fornitura e caratteristiche meccaniche ottenute sulle barre in direzione longitudinale.

CONDITION	HARDENING/ SOFTENING TEMPERATURE	HARDENING/ SOFTENING TIME (HOURS)	TYPE OF COOLING
CONDITION "A" SOL. TREATED	1900F (1038 °C)	30MIN.	AIR/COOL
H 900	900F (482 °C)	1	AIR/COOL
H 925	925F (496 °C)	4	AIR/COOL
H 1025	1025F (552 °C)	4	AIR/COOL
H 1075	1075F (579 °C)	4	AIR/COOL
H 1100	1100F (593 °C)	4	AIR/COOL
H 1150	1150F (621 °C)	4	AIR/COOL
H 1150-M	1400F(760 °C) FOLLOWED BY 1150F (621 °C)	2 FOLLOWED BY 4	AIR/COOL

Tab.5 - Trattamenti termici per l'acciaio 17-4 PH e sigle corrispondenti.

PROPERTY	H900	H925	H1025	H1075	H1100	H1150
UTS (MPa)	1379	1310	1172	1138	1034	1000
0.2% YS (MPa)	1276	1207	1138	1034	931	862
ELONG.%	14.0	14.0	15.0	16.0	17.0	19.0
R/A %	50	54.0	56.0	58.0	58.0	60.0
HARDNESS ROCKWELL	C40/47	C38/45	C35/42	C32/39	C31/38	C28/37
HARDNESS BRINELL	388/444	375/438	331/401	302/375	294/364	277/352
Resilienza (Charpy V) J	20	34	47	54	61	68

Tab.6 - Caratteristiche meccaniche tipiche dell'acciaio 17-4 PH in funzione del trattamento termico dopo tempra.

Si può osservare come al crescere della temperatura di trattamento termico post-tempra decrescano le durezze ed i limiti resistenziali, con recupero però di duttilità e di energia assorbita a rottura (resilienza), cioè di tenacità del materiale. Al diminuire delle caratteristiche meccaniche aumentano anche le caratteristiche di resistenza a corrosione dell'acciaio.

Per controllare lo stato di fornitura dell'acciaio si sono condotte misure di durezza Vickers con carico 20 kg forza su sezioni trasversali dei perni, sia a ridosso della superficie esterna che sulle regioni centrali. I risultati ottenuti sono riassunti in Tab.7.

PERNO	Durezza superficie	Durezza centro
	HV ₂₀ (HB)	HV ₂₀ (HB)
PERNO A	430 (406)	420 (395)
PERNO B	430 (406)	440 (415)
PERNO C	470 (442)	460 (435)

Tab.7 - Durezze Vickers con carico 20 kg forza rilevate sulla sezione trasversale dei perni.

Nella tabella sono riportati a fianco delle misure di durezza Vickers le conversioni in unità Brinell, in modo da poter confrontare questi valori con i dati forniti dalla AK Steel Corporation. Si può osservare come le durezza dei perni siano in tutti i e tre i casi superiori ai valori massimi previsti per la condizione H1075 (intervallo possibile 302-375 HB). In particolare, il perno C risulta assai più duro del previsto, con valori forse più vicini ad uno stato di fornitura H900. Sul significato di questi rilievi si tornerà a parlarne in seguito.

La Fig.3.5, la Fig.3.6 e la Fig.3.7 mostrano lo stato delle superfici di frattura dei perni:



Fig. 3.5 - Superficie di fratture del perno A.

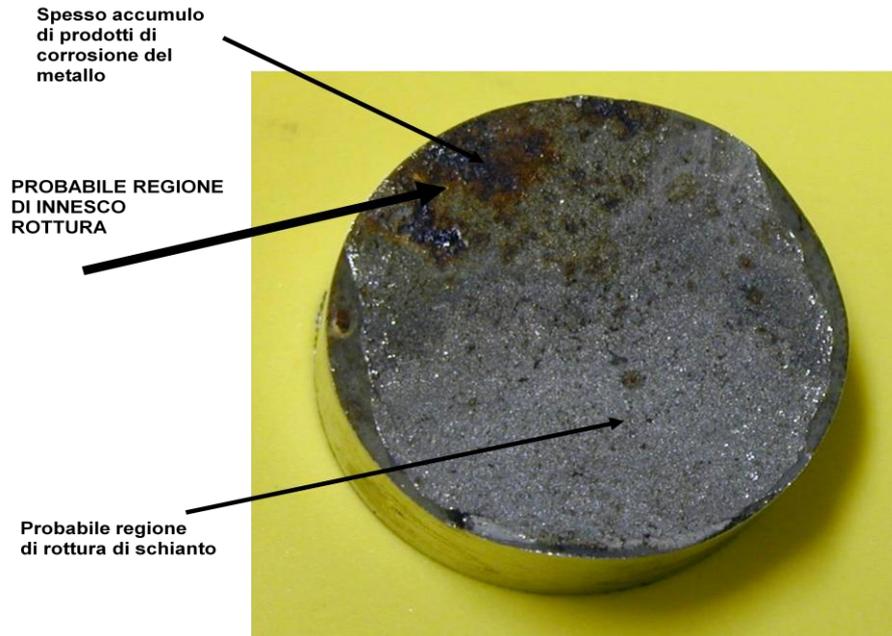


Fig.3.6 - Superficie di fratture del perno B.

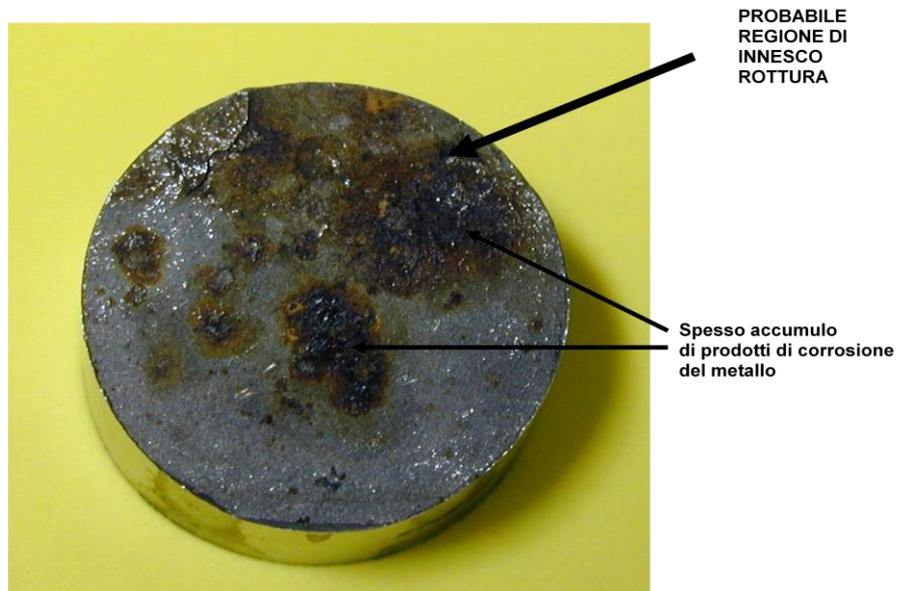


Fig.3.7 - Superficie di frattura del perno C.

Appare evidente come la rottura sia piana e macroscopicamente fragile in tutti e tre i componenti, in pratica senza alcun segno di macrodeformazioni plastiche. Su tutte le superfici di frattura si osservano depositi di prodotti di corrosione del metallo base, particolarmente abbondanti e stratificati sul perno C.

Non si ha certezza di quando questi componenti si siano rotti e, pertanto, per quanto tempo le superfici di frattura siano state esposte all'azione corrosiva dell'atmosfera marina. Tuttavia, considerando che si tratta pur sempre di un acciaio inox con resistenza a corrosione paragonabile a quella di un AISI 304, l'entità della corrosione e l'accumulo dei depositi su tali superfici lascia pensare a tempi di esposizione non certo brevi, specialmente per quanto riguarda il perno C. L'osservazione dello stato corrosivo sulle superfici di frattura permette di ipotizzare quale sia stata la regione di innesco della rottura, nonché stimare grossolanamente estensione della superficie di rottura finale di schianto, quest'ultima caratterizzata da una sensibile diminuzione dello stato ossidativo dell'acciaio inox, vedi frecce nella *Fig.3.5*, nella *Fig.3.6* e nella *Fig.3.7*. Tale stima potrà essere condotta con maggiore affidabilità solo dopo osservazione e verifica ad alto ingrandimento delle superfici di frattura.

Si è quindi condotta un'analisi frattografica sui perni, al fine di osservare le caratteristiche morfologiche delle superfici ed individuare il meccanismo di rottura più probabile. Le osservazioni condotte sulle tre superfici di frattura sono essenzialmente analoghe e, pertanto, si discuterà nel dettaglio solo quanto rilevato sul perno A di maggior sezione resistente.

Come mostrato in *Fig.3.5*, sulla superficie di frattura del perno A sono indicate 4 diverse regioni. La 'Zona 1' è quella corrispondente alla regione apparentemente più ossidata e quindi più a lungo esposta all'ambiente marino, per quanto detto prima probabile regione di inizio rottura del componente. La 'Zona 2' è più interna e vicina ad alcune striature semicircolari che in prima battuta lasciavano pensare alle caratteristiche linee di spiaggia formate durante propagazione sub-critica di una cricca di fatica. La 'Zona 3' è situata ancora più all'interno del componente, praticamente in corrispondenza del centro del perno. La 'Zona 4' è quella caratterizzata da uno stato ossidativo visibilmente minore rispetto alle regioni precedenti e, pertanto, probabile regione di propagazione critica della frattura (rottura finale di schianto).

La Fig.3.8 mostra la micrografia elettronica SEM delle superfici di frattura in corrispondenza della Zona 1.

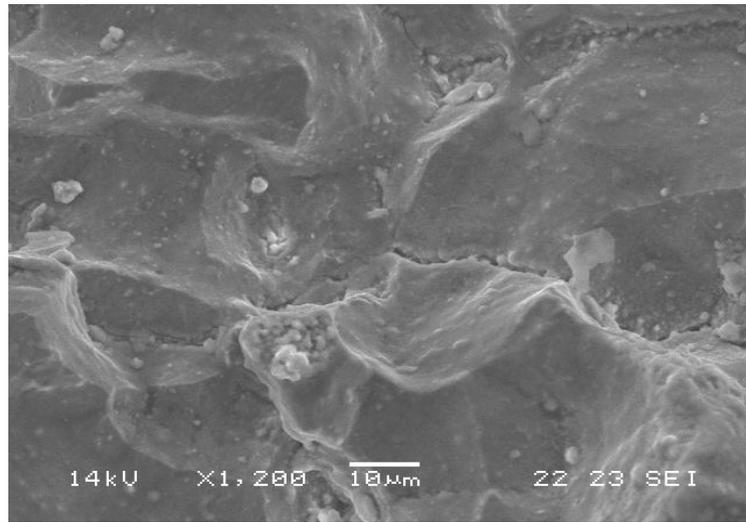


Fig.3.8 - Micrografia elettronica SEM della Zona 1 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

La superficie risulta coperta da uno spesso strato di prodotti di corrosione del materiale metallico, tanto abbondante da mascherare i dettagli frattografici fini. Appare comunque una propagazione della frattura di tipo intergranulare. Tale impressione diviene certezza sulla superficie della Zona 2, vedi Fig.3.9 e Fig.10.

Si osservano chiaramente le superfici ed i bordi di grano del materiale, con scollamenti tra grano e grano anche in direzione ortogonale alla superficie di frattura. Anche in questa regione la superficie di frattura risulta sensibilmente ossidata, con formazione di prodotti di corrosione ben visibili in Fig.3.9 ed evidenziati dallo spettro di composizione chimica (EDS) di Fig.3.11.

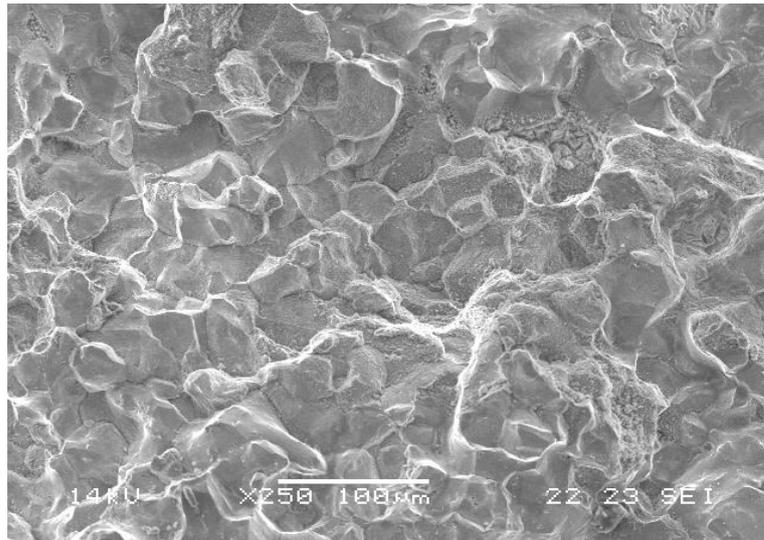


Fig.3.9 - Micrografia elettronica SEM della Zona 2 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

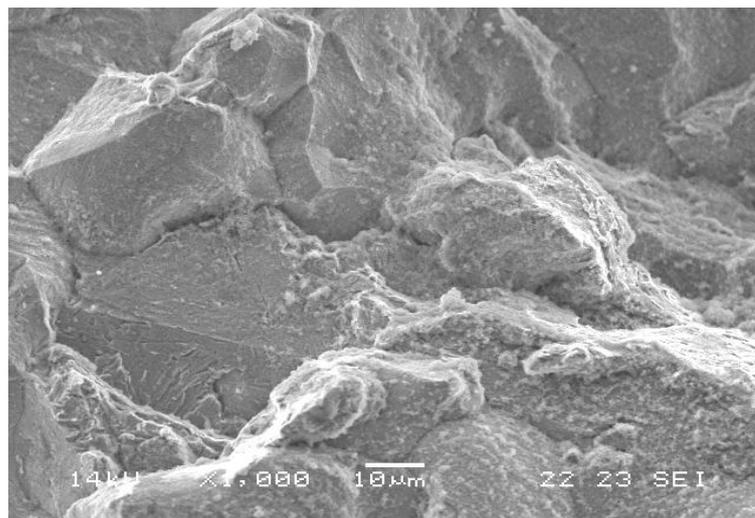


Fig.3.10 - Micrografia elettronica SEM della Zona 2 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

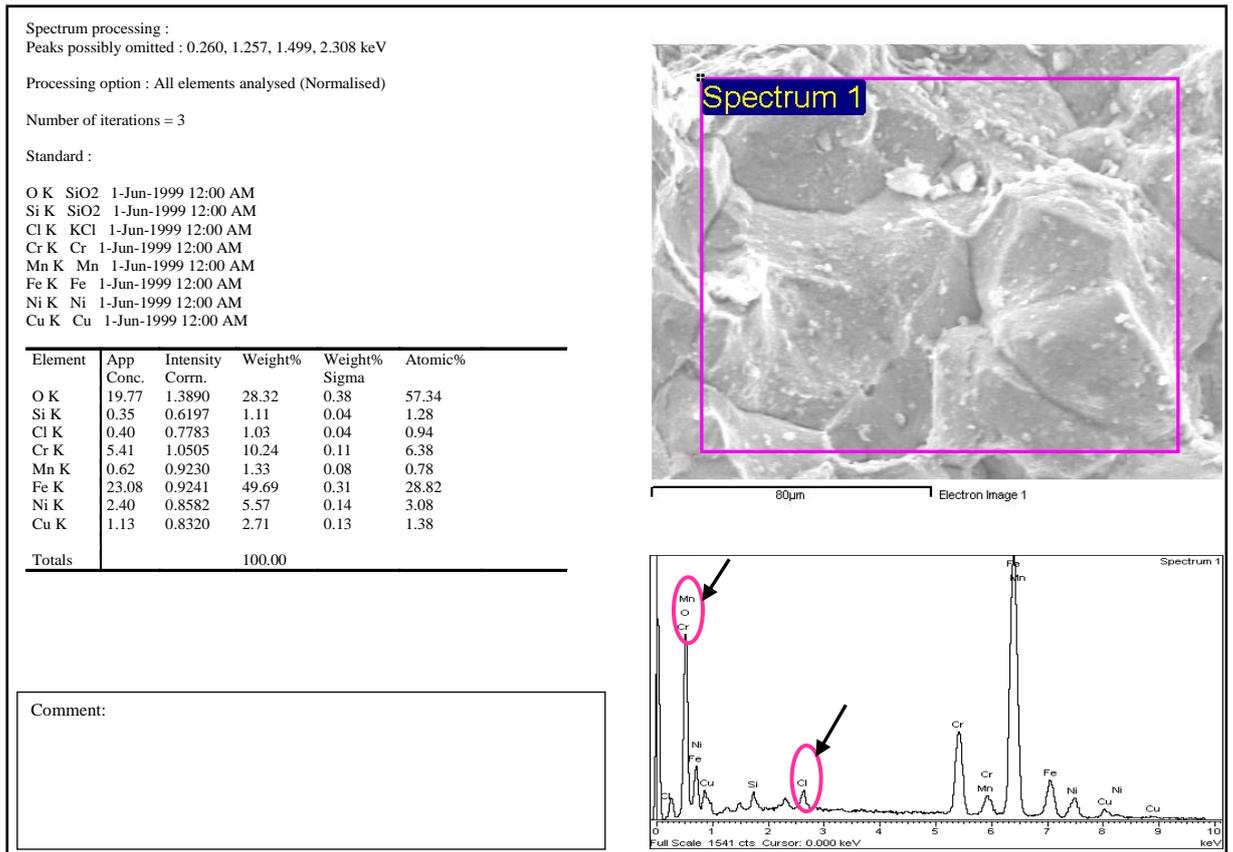


Fig.3.11 – Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in Zona 2 di Fig.3.5. Le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

L'esposizione di queste superfici all'atmosfera marina è inoltre avvalorata dalla presenza di cloro all'interno dei prodotti di corrosione, vedi picco dell'elemento (Cl) in corrispondenza di circa 2,6 KeV nello spettro di Fig.3.11.

Queste osservazioni sono apparse in prima battuta alquanto sorprendenti poiché, come ben noto, la propagazione di una cricca a fatica di tipo puramente meccanico ha normalmente carattere transgranulare e non intergranulare. In aggiunta, nelle condizioni di temprato e trattato termicamente, l'acciaio in esame esibisce una matrice martensitica, vedi Fig.3.3, nella quale non sono presenti bordi di grano.

Queste prime evidenze sperimentali hanno suggerito che la propagazione sub-critica della rottura all'interno dei perni non sia stata conseguenza di fatica meccanica vera e propria.

I bordi di grano che si osservano chiaramente sulla superficie di frattura non possono che essere quelli dell'austenite di partenza prima del raffreddamento di

tempra, caratteristica microstrutturale non più evidente nella matrice martensitica finale, ma di cui il materiale conserva evidente ricordo. Su tali bordi di grano deve aver agito un meccanismo infragilente che ha favorito un cedimento meccanico progressivo del materiale lungo questi percorsi preferenziali.

Nella Zona 3 della superficie di frattura si osservavano regioni caratterizzate da cedimento intergranulare frammiste a regioni di propagazione con caratteristiche transgranulari, vedi *Fig.3.12a* e *Fig.3.12b*.

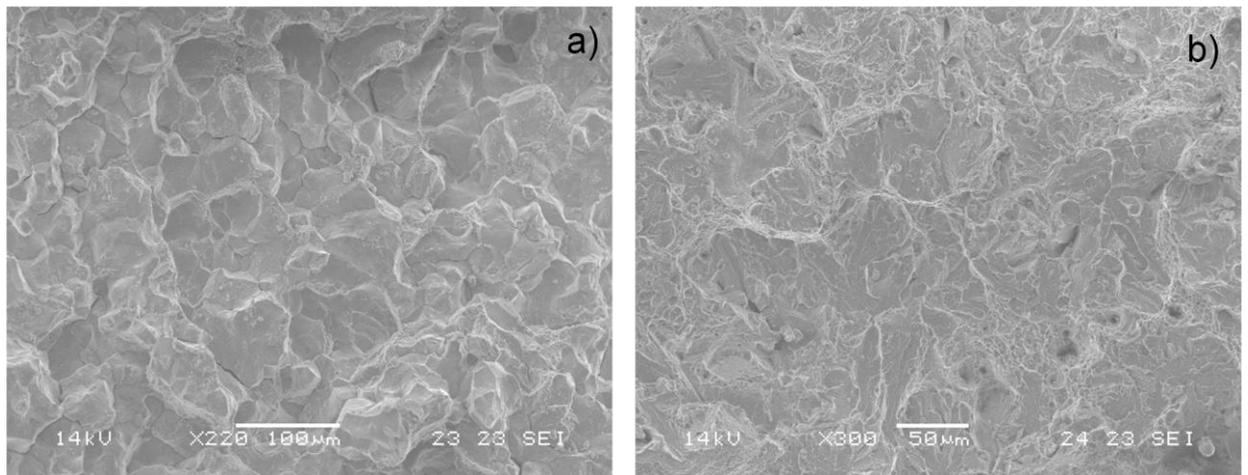


Fig.3.12 - Micrografia elettronica SEM della Zona 3 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

Le misure di microanalisi EDS evidenziavano anche in queste regioni un significativo stato ossidativo, sebbene di entità molto minore rispetto alle regioni precedenti. Anche in queste regioni si rileva la presenza di cloro all'interno dei prodotti di corrosione, segno di esposizione non breve all'ambiente marino (vd.*Fig.3.13*).

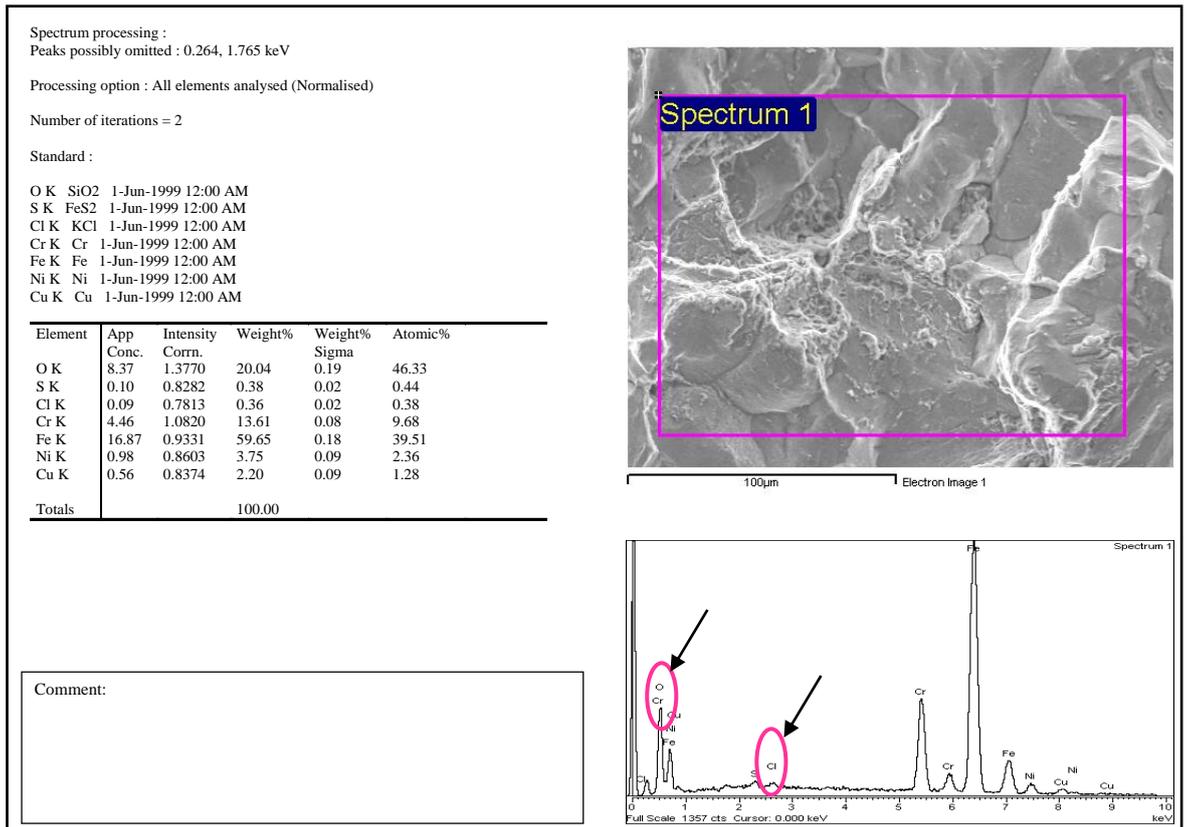


Fig.3.13 - Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in Zona 3 di Fig.3.5. le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

La superficie di frattura cambia completamente morfologia all'interno della Zona 4, vedi Fig.3.5. Come mostrato dalle micrografie elettroniche di Fig.3.14 e Fig.3.15, la frattura appare completamente transgranulare con dettagli di microplasticità, quali microdimples in corrispondenza di piccole inclusioni e microstiramenti del materiale metallico.

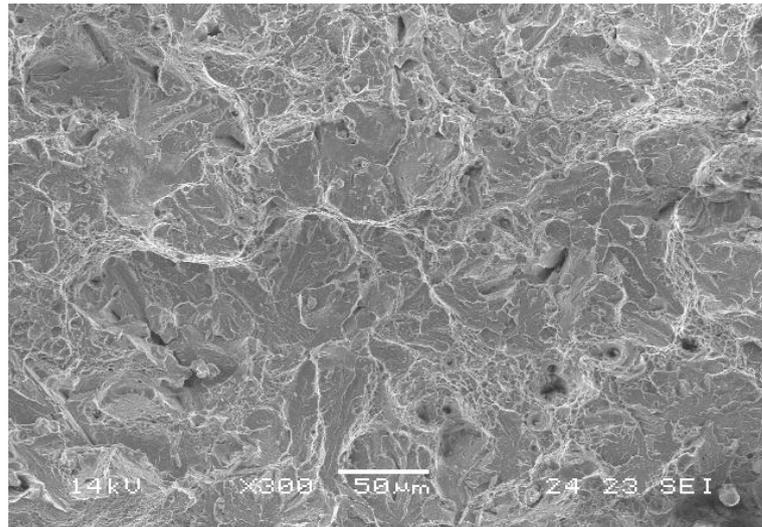


Fig.3.14 - Micrografia elettronica SEM della Zona 4 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

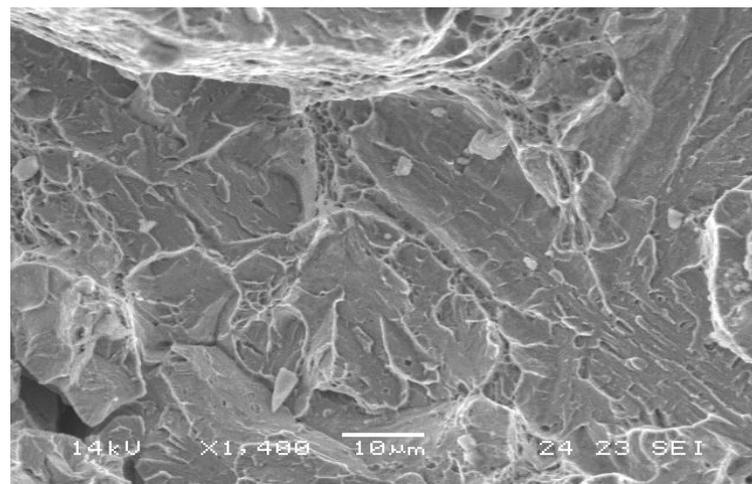


Fig.3.15 - Micrografia elettronica SEM della Zona 4 sulla superficie di frattura del perno A, vedi Fig.3.5.

In aggiunta, tale regione appariva assai meno ossidata delle precedenti anche nelle analisi ad alto ingrandimento. Di fatto, come mostrato in *Fig.3.16*, il picco di ossigeno su queste superfici non si rileva praticamente più, così come non compaiono più tracce di cloruri, evidenza che suggerisce un'esposizione all'ambiente marino assai modesta.

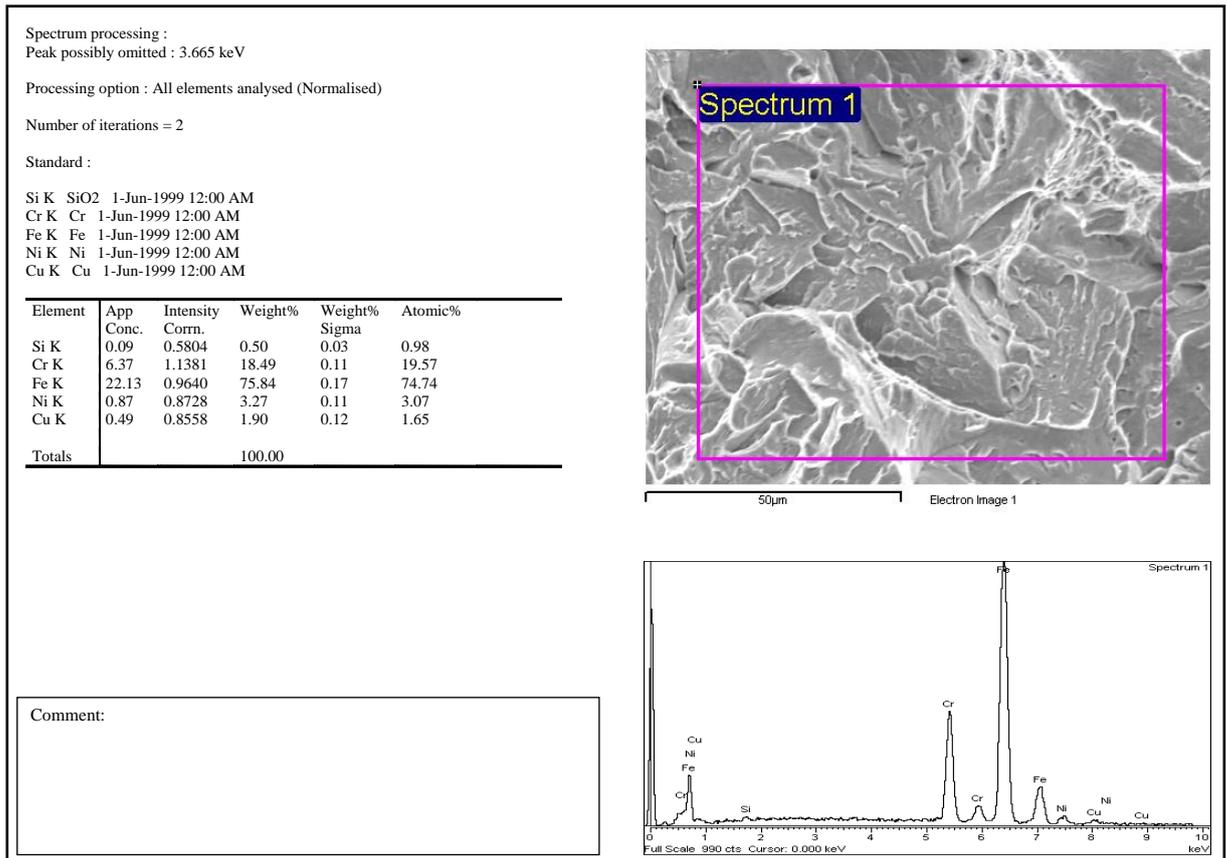


Fig.3.16 - Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in Zona 4 di Fig.3.5. Le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

Queste osservazioni avvalorano la conclusione che la Zona 4 sia stata la regione di propagazione di schianto della rottura.

Da una stima di massima condotta sull'estensione della Zona 4, questa appare costituire grosso modo circa $\frac{1}{4}$ della superficie totale resistente del perno. La rottura finale del perno si è verificata ben prima di raggiungere il carico di rottura del materiale, in particolare quando si è raggiunto il fattore critico di intensificazione degli sforzi all'apice della profonda cricca formata dalla regione di innesco fino all'interfaccia con la Zona 4. Appare dunque evidente il forte sovradimensionamento meccanico del perno, almeno per quanto riguarda il carico di pre-compressione trasmesso per progetto all'albero.

Al fine di comprendere l'origine ed il meccanismo di propagazione della rottura, si sono condotte ulteriori analisi sul perno A, andando ad analizzare le sezioni trasversali alla superficie di frattura. Queste osservazioni sono state condotte sezionando trasversalmente la superficie di frattura nelle diverse Zone individuate in

Fig.3.5. Come mostrato in *Fig.3.17*, nella Zona 1 della superficie di rottura, cioè la regione più ossidata e presumibile zona di innesco della rottura, si osservano profondi crateri di corrosione all'interno del materiale.

Superficie di frattura in Zona 1

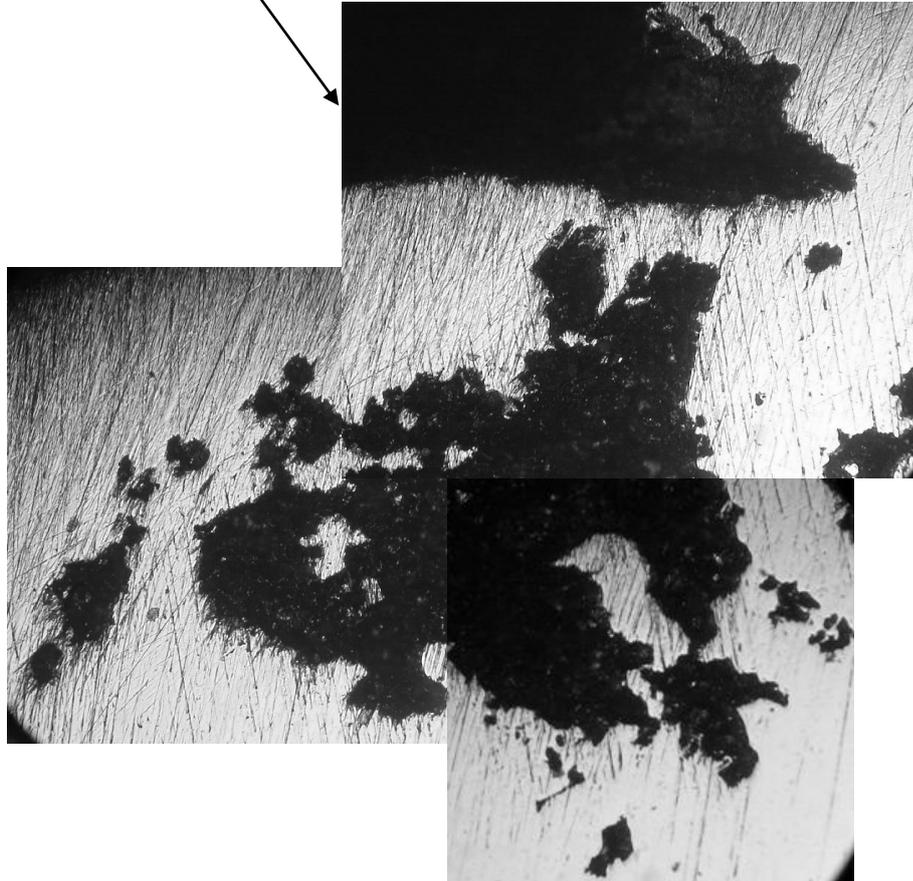


Fig.3.17 Perno A. Sezione trasversale alla superficie di frattura in corrispondenza della Zona 1 di *Fig.3.5*.

Tale evidenza avvalorata l'ipotesi che questa sia stata la regione di innesco della rottura, superficie di frattura poi rimasta più a lungo esposta all'azione corrosiva dell'ambiente marino. Proseguendo verso le regioni di propagazione sub-critica più interne al componente, vedi *Fig.3.18*, *Fig.3.19* e *Fig.3.20* si osservavano numerosissime microcricche secondarie, tutte originate dalla superficie esterna e tutte con chiara propagazione intergranulare.

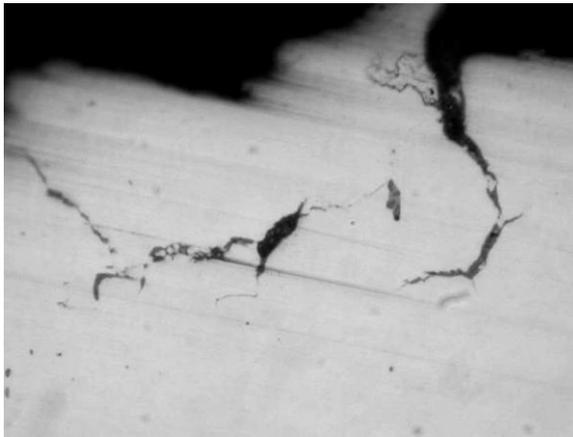
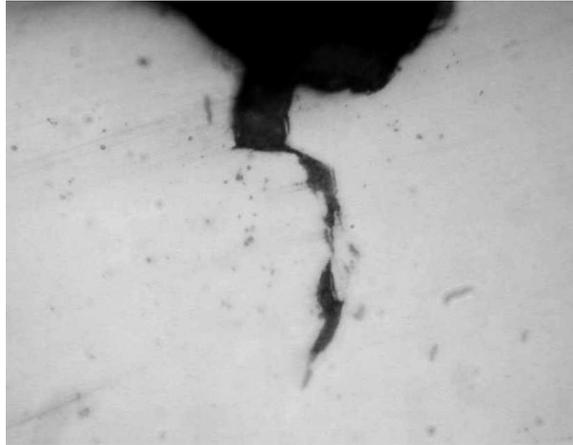


Fig.3.18 - Perno A. Sezione trasversale alla superficie di frattura in corrispondenza della Zona 1 di Fig.3.5.

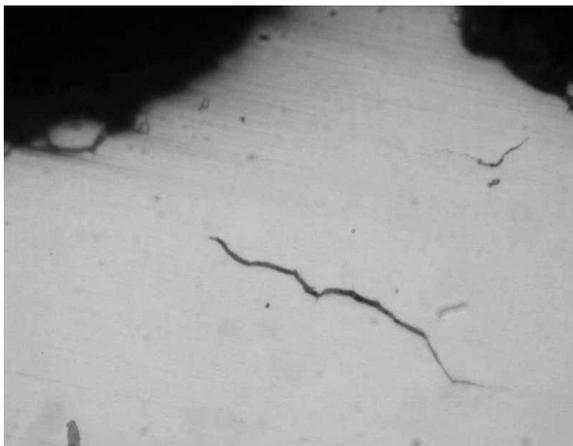


Fig.3.19 - Perno A. Sezione trasversale alla superficie di frattura in corrispondenza della Zona 2 di Fig.3.5.

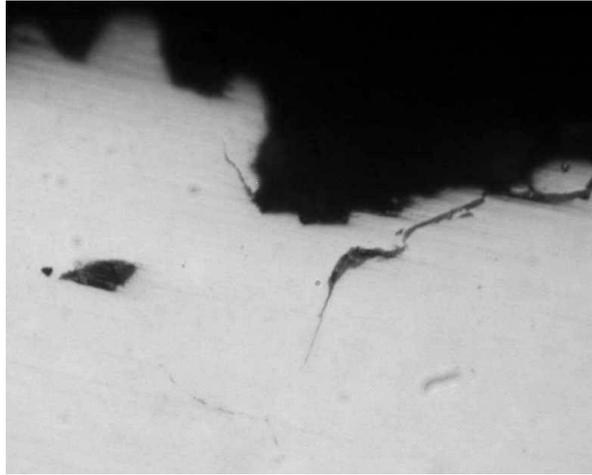


Fig.3.20 - Perno A. Sezione trasversale alla superficie di frattura in corrispondenza della Zona 3 di Fig.3.5.

La propagazione intergranulare della frattura principale e la localizzazione e morfologia di quest'ultime microcricche lasciano supporre un fenomeno di danneggiamento per tensocorrosione (*Stress Corrosion Cracking*), conseguente alla combinazione di sollecitazioni meccaniche con infragilimento da idrogeno lungo gli ex-bordi di grano austenitico dell'acciaio. L'acciaio 17-4 PH per la sua struttura martensitica e per le sue elevate caratteristiche meccaniche può di fatto esibire una scarsa resistenza all'infragilimento da idrogeno, tanto minore quanto maggiori sono i suoi limiti resistenziali. Per un acciaio di questo tipo si possono manifestare gli effetti tipici di infragilimento, cioè perdita di resistenza meccanica e crollo della duttilità, anche a livelli di pochi ppm di idrogeno disciolto.

A questo scopo si sono condotte analisi del tenore di idrogeno al fine di verificare se, per una qualsiasi ragione, fossero presenti concentrazioni pericolose per il materiale. Si sono dunque condotte misure su regioni in prossimità della frattura e, per confronto, su regioni assai lontane da quest'ultima. Le modalità di conduzione di queste misure è quella delineata nel paragrafo 2.3. Tuttavia, dai risultati ottenuti sono emerse concentrazioni di idrogeno assai esigue, intorno a **0,4 wppm** in entrambe le regioni. L'unica ipotesi che possa spiegare il particolare cedimento del materiale è quindi un infragilimento dovuto all'idrogeno prodotto dal processo di corrosione all'apice della cricca avanzante.

Tale ipotesi può di fatto spiegare quanto osservato nella presente tesi.

Supponendo operativo un meccanismo di SCC, si comprende infatti come la cricca, una volta innescata in superficie grazie ad un aumento del fattore di

intensificazione degli sforzi in corrispondenza di attacchi corrosivi localizzati, si sia propagata in modo discontinuo per successive rotture meccaniche della regione in prossimità dell'apice della cricca, quest'ultima infragilita dall'idrogeno atomico prodotto dal processo catodico sulle pareti della cricca stessa.

All'interno di pit di corrosione superficiali, il rifornimento di ossigeno dall'esterno diviene difficile e il pH locale può sensibilmente decrescere per effetto dell'idrolisi degli ioni metallici immessi in soluzione. In tali condizioni la quantità di idrogeno sviluppata nel processo corrosivo può essere tutt'altro che trascurabile. L'idrogeno atomico così prodotto migra nelle regioni plasticizzate all'apice della cricca, dove la distorsione del reticolo cristallino favorisce la presenza di siti interstiziali di maggiori dimensioni e quindi energeticamente favorevoli.

La concentrazione locale quindi aumenta all'apice della cricca, più sollecitata meccanicamente, e qui l'idrogeno tende a bloccare il movimento delle dislocazioni, ridurre le forze di coesione interatomica degli atomi di ferro, finendo per infragilire il materiale. La rottura progressiva del materiale all'apice della cricca sposta in avanti la regione di plasticizzazione, su cui andrà di nuovo a concentrarsi l'idrogeno, determinando in questo modo un avanzamento sub-critico della frattura. Questo meccanismo di infragilimento progressivo può notoriamente essere favorito da un'applicazione lenta delle deformazioni, come di fatto c'è da aspettarsi per le sollecitazioni e deformazioni imposte a questi componenti durante navigazione. Il cedimento finale di schianto dei perni è poi avvenuto quando si è raggiunto il fattore critico di intensificazione degli sforzi, in relazione alle sollecitazioni applicate ed alla geometria e profondità della cricca progressivamente formatasi.

Questo fenomeno di danneggiamento può essere definito come Tensocorrosione-Fatica, volendo indicare che la cricca avanza con il meccanismo della *Stress Corrosion Cracking*, sebbene lo sforzo sia variabile nel tempo.

La facilità con cui l'acciaio 17-4 PH può subire questo tipo di danneggiamento cresce sensibilmente all'aumentare del suo carico di rottura, soprattutto quando si superano i 1000 MPa.

Le analisi frattografiche condotte sugli altri due perni hanno sostanzialmente mostrato le stesse caratteristiche del perno A.

La *Fig.3.21* mostra l'apparenza di rottura intergranulare della regione di innesco indicata in *Fig.3.6*.

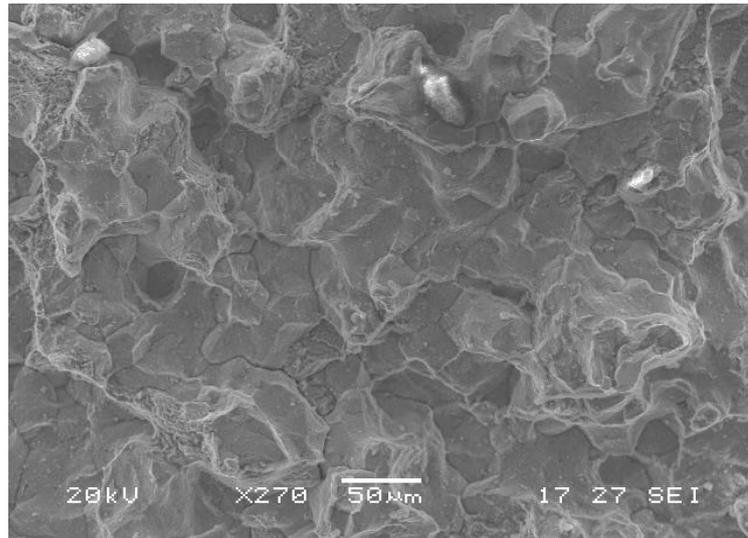


Fig.3.21 - Superficie di frattura in zona di innesco del perno B, vedi Fig.3.6.

Anche in questo caso la superficie è ricoperta da uno spesso deposito di prodotti di corrosione come evidente dal picco di ossigeno nello spettro di raggi X e dalla relativa microanalisi semiquantitativa di Fig.3.22.

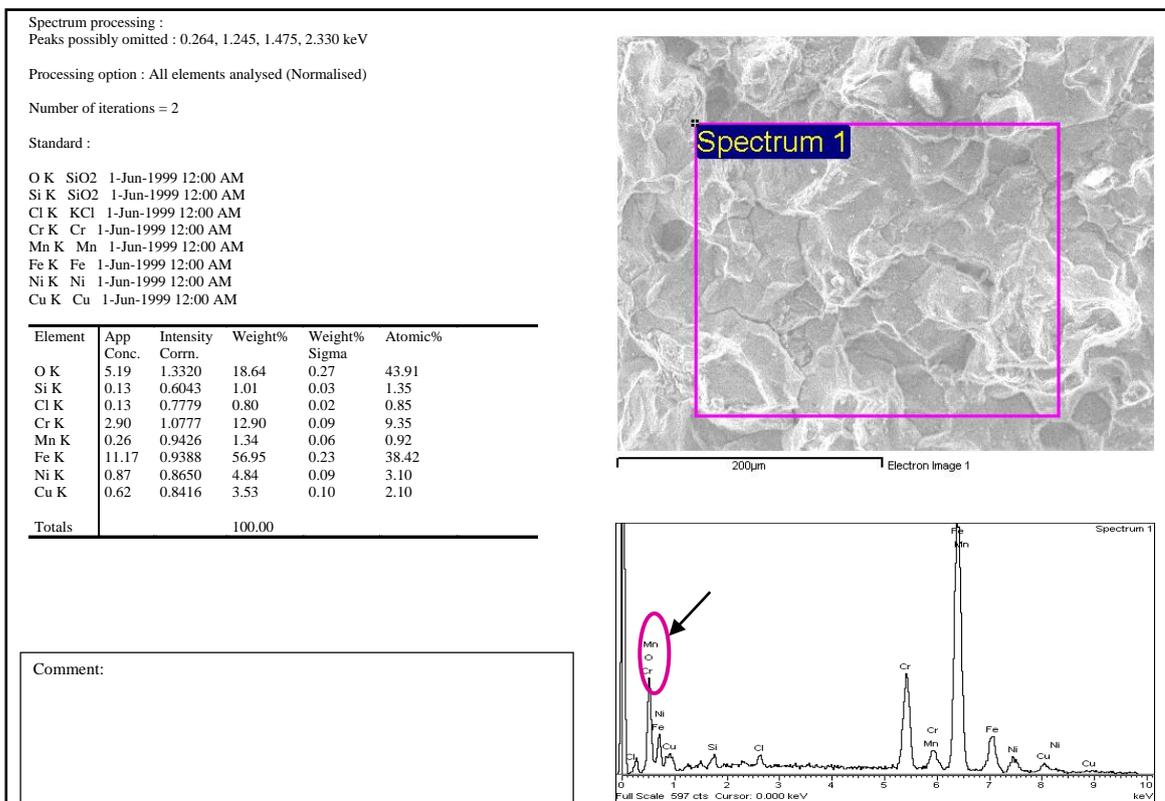


Fig.3.22 – Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in regione di innesco rottura del perno B. Le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

Nella regione contrapposta, sede della rottura finale di schianto del componente, la propagazione della frattura è di tipo transgranulare, vedi *Fig.3.23* e *Fig.3.24*.

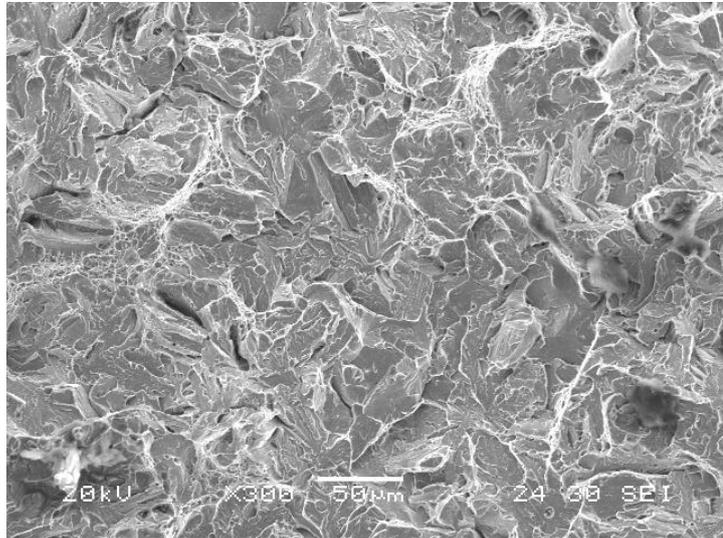


Fig.3.23 - Superficie di frattura in zona di propagazione critica sul perno B.

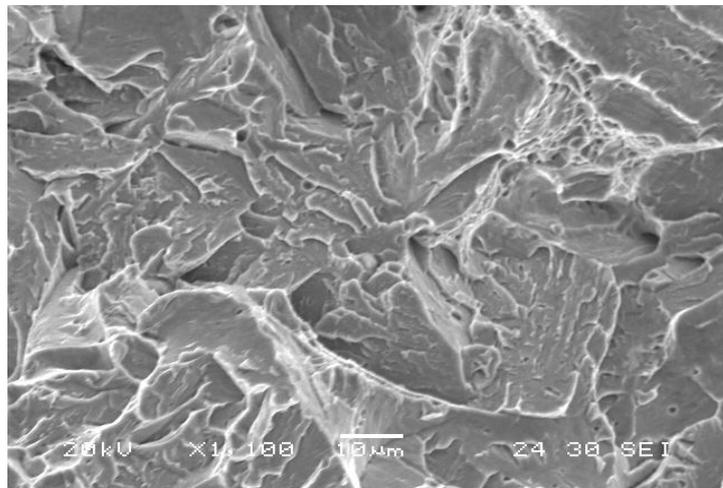


Fig.3.24 - Superficie di frattura in zona di propagazione critica della rottura del perno B.

Sul perno C si osservano ancora propagazioni intergranulari in zona di innesco, con picchi di cloro e ossigeno, vedi *Fig.3.25*, *Fig.3.26* e *Fig.3.27* e propagazioni transgranulari in zona di rottura di schianto, con assenza di prodotti di corrosione, vedi *Fig.3.28* e *Fig.29*.

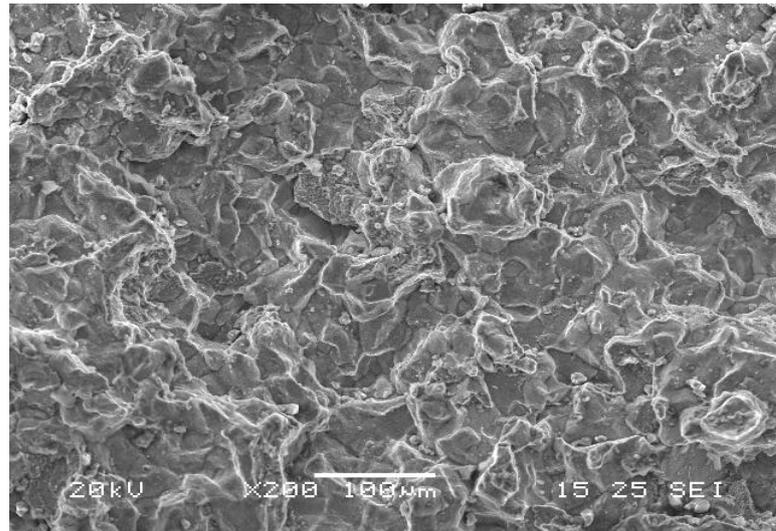


Fig.3.25 - Superficie di frattura in zona di innesco rottura su perno C.

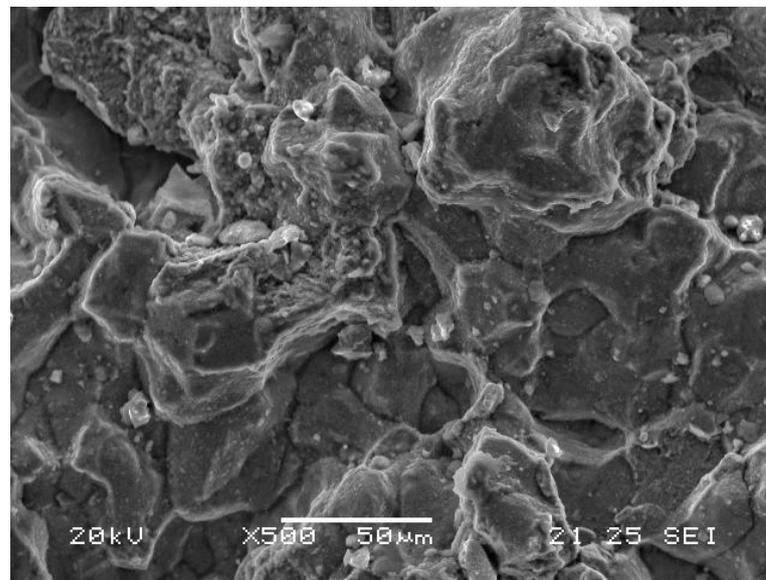


Fig.3.26 - Superficie di frattura in zona di innesco rottura su perno C.

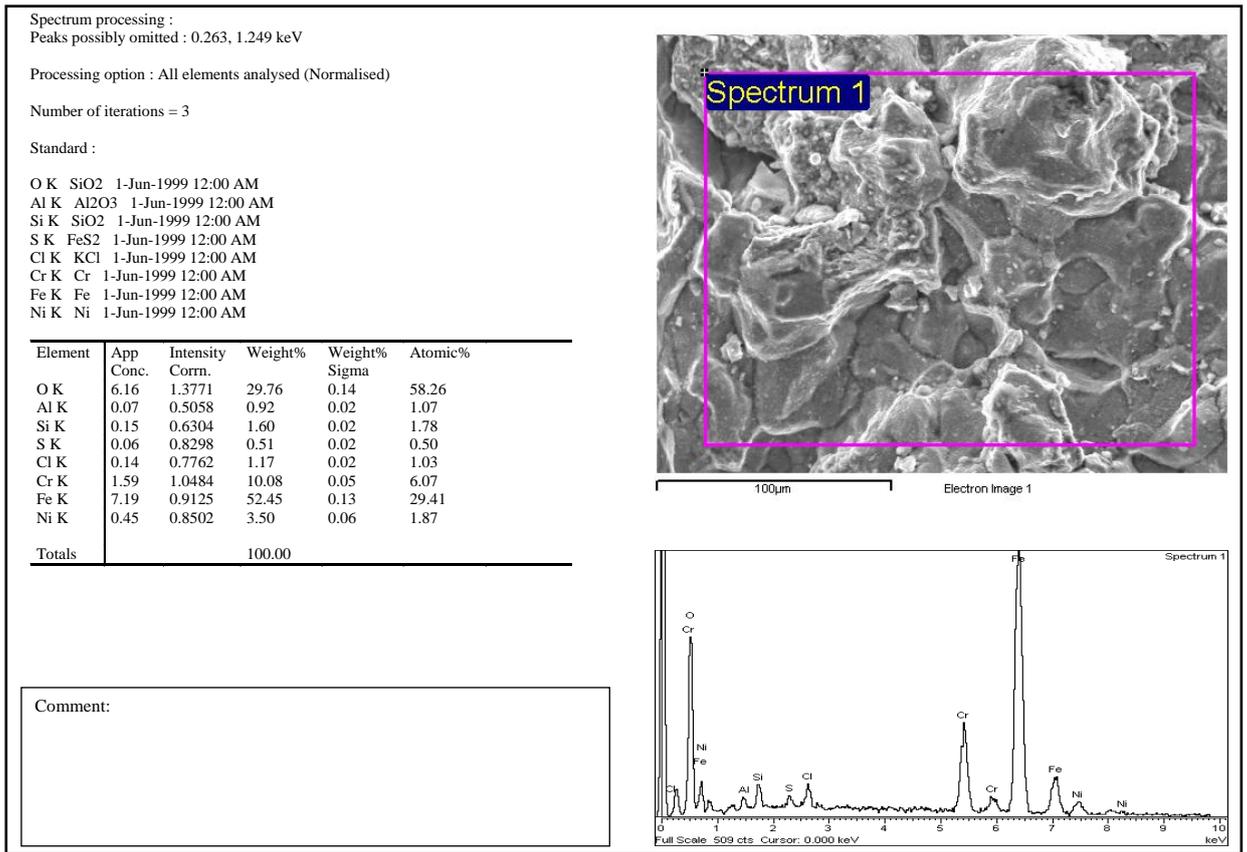


Fig.3.27 - Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in regione di innesco rottura del perno C. le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

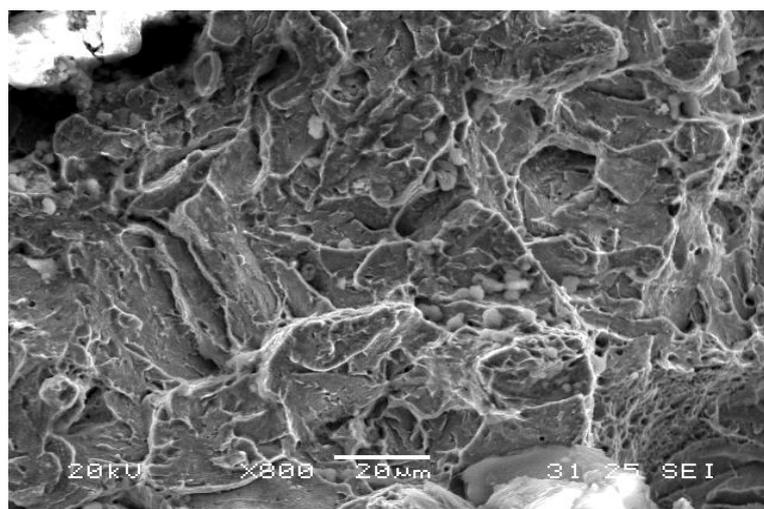


Fig.3.28 - Superficie di frattura in regione di cedimento di schianto sul perno C.

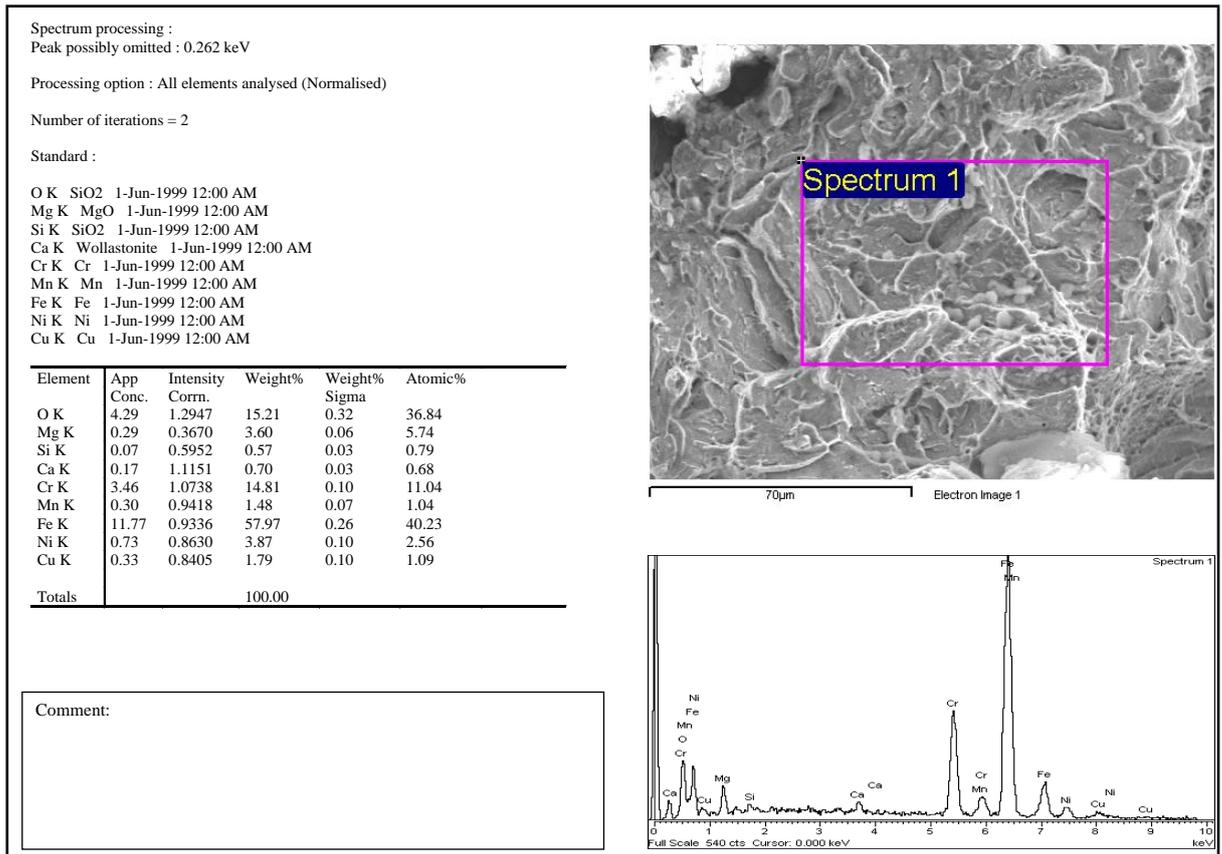


Fig.3.29 - Spettro di emissione raggi X e microanalisi chimica semiquantitativa (EDS) sulle superfici di frattura in regione di rottura di schianto del perno C. Le informazioni di composizione provengono dalla superficie compresa nel riquadro in figura.

3.3 – Osservazioni conclusive

Le rotture osservate sui perni di fissaggio delle sartie hanno tutte caratteristiche di fragilità senza evidenti deformazioni plastiche macroscopiche. Le rotture si sono innescate a partire dalle superfici esterne, partenza probabilmente favorita da attacchi corrosivi localizzati, per poi propagarsi in modo sub-critico all'interno dei componenti sotto l'azione delle sollecitazioni imposte ed attraverso un meccanismo di tensocorrosione-fatica sostenuta da infragilimento da idrogeno (a causa della deformazione plastica dovuta a carichi lenti applicati ai perni durante la navigazione a causa della vela). L'acciaio inox 17-4 PH per sua natura può essere soggetto a questo tipo di danneggiamento, soprattutto quando esibisce elevati valori di durezza ed alti limiti resistenziali. Nel caso in esame, potrebbero aver giocato un

ruolo particolarmente negativo le elevate durezza dei componenti, con valori che sono risultati ai limiti massimi se non decisamente superiori a quanto previsto dallo stato H1075.

Da un punto di vista puramente corrosivo, la resistenza a fenomeni di corrosione localizzata come il pitting e la corrosione interstiziale di questo materiale non sono affatto elevate, al massimo vicine a quelle di un acciaio inox 304, notoriamente poco indicato per impieghi in ambiente marino. Tale aspetto è importante, poiché altri e ben più pericolosi fenomeni di danneggiamento, come appunto la tensocorrosione e la corrosione-fatica, hanno fasi di innesco favorite da attacchi corrosivi superficiali.

Da un punto di vista di resistenza meccanica in presenza di un ambiente corrosivo, questi acciai si sono dimostrati sensibili a tensocorrosione con intervento di fragilimento da idrogeno. Nell'applicazione in esame, dove si possono raggiungere elevate sollecitazioni a taglio nel corso della navigazione e dove le deformazioni imposte al componente sono molto lente, il contributo fragilente da idrogeno prodotto dal processo corrosivo può essere importante. Pertanto, può risultare difficile prevedere il comportamento di questi acciai nell'applicazione di interesse, soprattutto se messi in opera ai valori più alti di durezza e di resistenza meccanica di cui sono capaci. Sebbene lo stato di fornitura H1075 corrisponda a valori di durezza intermedi rispetto alle potenzialità del materiale, sono di fatto possibili intervalli tanto ampi da non poter escludere rischi per il componente. Nel caso in cui l'acciaio esibisca durezza superiori ai massimi previsti per lo stato H1075, come sembra per caso in esame, la probabilità di cedimenti improvvisi aumentano di conseguenza.

CAPITOLO 4

ANALISI POSSIBILI ALTERNATIVE ALL'ACCIAIO 17-4PH

Una volta individuate le cause che hanno portato alla rottura dei perni in acciaio 17-4PH, alla Ditta Costruttrice PERINI NAVI si pongono i seguenti problemi:

1 – Quale acciaio impiegare nel breve termine per le imbarcazioni oggi in fase avanzata di realizzazione;

2 – Quale acciaio impiegare per le future imbarcazioni, tenendo conto delle necessarie caratteristiche sia di resistenza a corrosione che di resistenza meccanica;

3 – Quale modifica apportare nel montaggio dei perni.

PUNTO 1 – Nelle condizioni attuali di dimensionamento meccanico dei perni e dei relativi alloggiamenti, occorrerebbe quantomeno impiegare l'acciaio 17-4 PH in condizioni di trattamento meno critiche rispetto all'attuale H1075, per quanto riguarda la resistenza all'infrangimento da idrogeno. Sul 17-4 PH che verrà approvvigionato, così come sugli stessi perni già disponibili, si potrebbero richiedere trattamenti termici tali da portare il materiale in condizioni H1150-D. In tal senso, può essere utile aggiungere una specifica al fornitore circa il limite massimo di durezza a 290 HB, specifica comunque da controllare per ogni perno messo in opera. In tali condizioni le caratteristiche meccaniche dell'acciaio si aggirerebbero intorno a 700 MPa di snervamento e 900 MPa di rottura, valori che potrebbero peraltro garantire ancora buoni coefficienti di sicurezza. Sebbene questa non sia una soluzione risolutiva, quantomeno si ridurrebbero rischi di tensocorrosione a breve termine. Occorrerebbe tuttavia prevedere la sostituzione dei perni in 17-4 PH sulle imbarcazioni già realizzate, impiegando materiali più idonei.

PUNTO 2 – I materiali alternativi all'attuale non sono molti, considerando la necessità di elevate resistenze a corrosione a pitting, crevice corrosion e SCC in ambiente marino ed a tensocorrosione e, possibilmente, di caratteristiche meccaniche migliori dei comuni acciai austenitici tipo AISI 316.

Le alternative sarebbero:

A- ACCIAI DUPLEX/SUPERDUPLEX: acciaio duplex SAF 2205, acciaio super duplex SAF 2507 entrambi della Sandvik o acciaio superduplex Ferralium 255 della Haynes International.

Di seguito si riportano le schede tecniche rispettivamente dell'acciaio duplex SAF 2205, dell'acciaio superduplex SAF 2507 e dell'acciaio Ferralium 255:

MATERIAL SPECIFICATION
DUPLEX AISI SAF 2205

Caratteristiche fisico - tecniche:									
Denominazione secondo normativa					Den. alfanumerica: X2CrNiMoN22 5 3 Den. Numerica: 1.4462 AISI: SAF 2205				
Densità					7.75 g/cm ³				
Modulo di elasticità					190 GPa				
Coefficiente di dilatazione					max 13.8·10 ⁻⁶ °C ⁻¹				
Caratteristiche meccaniche:									
Carico di snervamento					450 MPa				
Carico di rottura					680÷880 MPa				
Allungamento a rottura					25%				
Ritiro lineare					2.3%				
Durezza					260 HB				
Resilienza					140 J/m (KV)				
Trattamento termico					solubilizzato				
Caratteristiche chimiche:									
C	Cr	Mn	Ni	Mo	P	S	Si	Other	
0.03	21.0÷23.0	2.0	4.50÷6.50	2.50÷3.50	0.03	0.015	1.0	0.08÷ 0.20 N	

Tab.8 – Scheda tecnica acciaio duplex SAF 2205.

MATERIAL SPECIFICATION
SUPERDUPLEX AISI SAF 2507

Caratteristiche fisico - tecniche:								
Denominazione secondo normativa					Den. alfanumerica: GX2CrNiMoN25 7 4			
					Den. Numerica: 1.4410			
					AISI: SAF 2507			
Densità					7.8 g/cm ³			
Caratteristiche meccaniche:								
Carico di snervamento					550 MPa			
Carico di rottura					800÷1000 MPa			
Allungamento a rottura					25%			
Durezza					290 HB			
Caratteristiche chimiche:								
C	Cr	Mn	Ni	Mo	P	S	Si	Other
0.03	24.0÷26.0	1.2	6.0÷8.0	3.0÷5.0	0.035	0.015	0.7÷0.9	0.30 N

Tab.9 – Scheda tecnica acciaio super-duplex SAF 2507.

MATERIAL SPECIFICATION
FERRALIUM ALLOY 255

Caratteristiche fisico - tecniche:								
Denominazione secondo normativa					FERRALIUM ALLOY 255			
Densità					7.8 g/cm ³			
Modulo di elasticità					210 GPa			
Coefficiente di dilatazione					(68° to 600°F) 6.7X10 ⁻⁶ in/in/°F			
Caratteristiche meccaniche:								
Carico di snervamento					550 MPa			
Carico di rottura					760 MPa			
Allungamento a rottura					15%			
Durezza					297 HB			
Caratteristiche chimiche:								
C	Cr	Mn	Ni	Mo	P	S	Si	Other
0.04	24.0÷27.0	1.5	4.5÷6.5	2.9÷3.9	0.04	0.030	1.00	2.00 Cu Fe bal

Tab.10 – Scheda tecnica acciaio superduplex Ferralium 255.

E' possibile suddividere i DSS in quattro differenti gruppi^[17]:

- DSS “basso legati”, fondamentalmente privi di molibdeno, ad esempio il SAF2304/Uranus 35N;
- DSS “mediamente legati”, quali ad esempio il SAF 2205, uno fra i più utilizzati DSS;
- DSS “alto legati”, fra cui, ad esempio, il Ferralium 255;
- Super DSS (acciai inossidabili “superduplex”) fra cui uno dei più utilizzati è il SAF 2507.

Le caratteristiche fisiche e meccaniche di questi acciai possono essere influenzate, a parità di analisi chimica, dosando il rapporto tra ferrite ed austenite per mezzo di opportune modalità di esecuzione del trattamento termico. La frazione volumetrica delle due fasi dipende in maniera preponderante dal tenore degli elementi di lega, con una particolare attenzione agli elementi alfa-genici (Cr, Mo, Si) e gamma-genici (Ni, N, C); questi elementi non sono ripartiti in maniera omogenea.

Infatti, la ferrite tende ad arricchirsi in elementi alfa-genici, mentre l'austenite si arricchisce di elementi gamma-genici, secondo dei coefficienti di ripartizione che variano da elemento ad elemento e, in maniera non importante, da acciaio ad acciaio.

Per ottenere la microstruttura desiderata, gli acciai inossidabili bifasici sono posti in esercizio allo stato solubilizzato^[18]. Tale trattamento termico mantiene l'acciaio nell'intervallo di temperature 1050-1150 °C, effettuando successivamente un drastico raffreddamento in acqua. È così possibile ottimizzare il rapporto ferrite-austenite (prossimo all'unità) favorendo la solubilizzazione delle eventuali seconde fasi precipitate durante la solidificazione primaria. 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 limite alle possibilità di impiego degli acciai inossidabili bifasici è dato dall'esistenza di due intervalli di temperature che devono essere considerati critici. Tali intervalli sono collocati attorno agli 800°C, ove il fenomeno predominante è costituito dalla precipitazione dei carburi di cromo e della fase σ , ed ai 475°C, in corrispondenza del quale si manifesta, per tempi di permanenza opportuni, la decomposizione spinodale della ferrite.

In ogni caso, alla precipitazione di fasi secondarie, corrisponde un infragilimento della struttura.

La resistenza alla corrosione sotto tensione in ambienti contenenti cloruri (anche in presenza di CO₂ o H₂S) è nettamente superiore a quella degli acciai inossidabili austenitici ed è paragonabile a quella degli acciai inossidabili superaustenitici e delle superleghe a base nichel. Significativa è la resistenza alla corrosione puntiforme ed alla corrosione in fessura grazie ai tenori elevati di cromo, molibdeno ed azoto presenti nella composizione chimica degli acciai inossidabili bifasici. A questo proposito si ricorda che un parametro correlato con questi due meccanismi di corrosione è il già citato PREN^[19] 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.

Un confronto tra gli acciai inossidabili bifasici e gli acciai inossidabili austenitici sulla base di tale parametro è mostrato nella figura seguente:

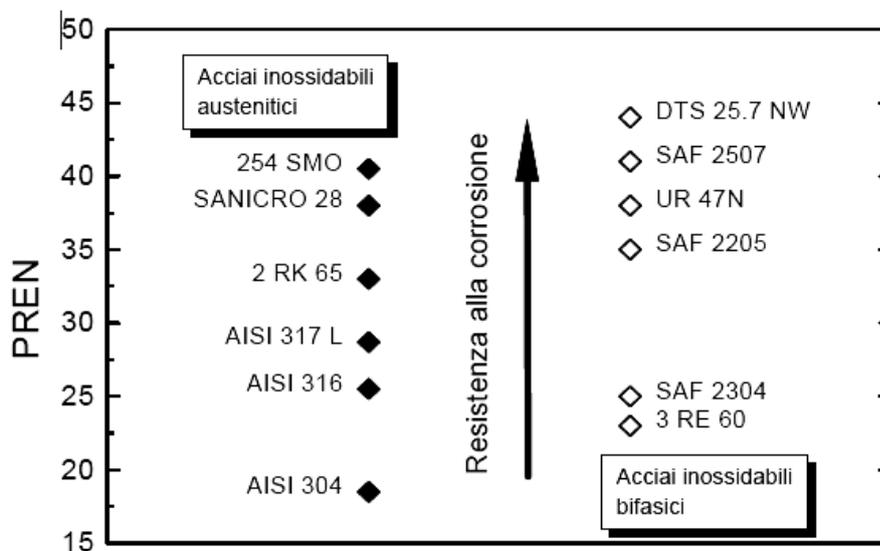


Fig.4.1 - Confronto tra la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili austenitici e bifasici in funzione del PREN.

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili austeno-ferritici è dovuta, come per gli acciai ferritici e gli austenitici, 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. Infatti, nei DSS l'austenite è meno resistente alla vaiolatura rispetto alla ferrite per il suo inferiore contenuto di Cr e di Mo. L'unico modo che si ha per incrementare la resistenza dell'austenite, e farla arrivare allo stesso livello della ferrite, consiste nell'aumentare il tenore di azoto. La resistenza dei DSS alla corrosione localizzata in ambienti contenenti cloruri dipenderà quindi dalla loro composizione e dalla presenza di punti deboli nello strato passivo, solitamente corrispondenti ad inclusioni (in particolare solfuri).

Per quanto riguarda la corrosione sotto sforzo, sebbene risulti un meccanismo di danneggiamento in cui il numero di parametri metallurgici, chimici, elettrochimici e meccanici sia praticamente infinito, in ogni caso è sicuramente possibile dire che gli acciai inossidabili duplex offrono una resistenza alla corrosione sotto sforzo superiore a quella degli acciai inossidabili austenitici, sebbene nel caso di una elevata concentrazione di cloruri, anche i DSS possono essere soggetti a corrosione sotto sforzo (vd. Fig.4.2).

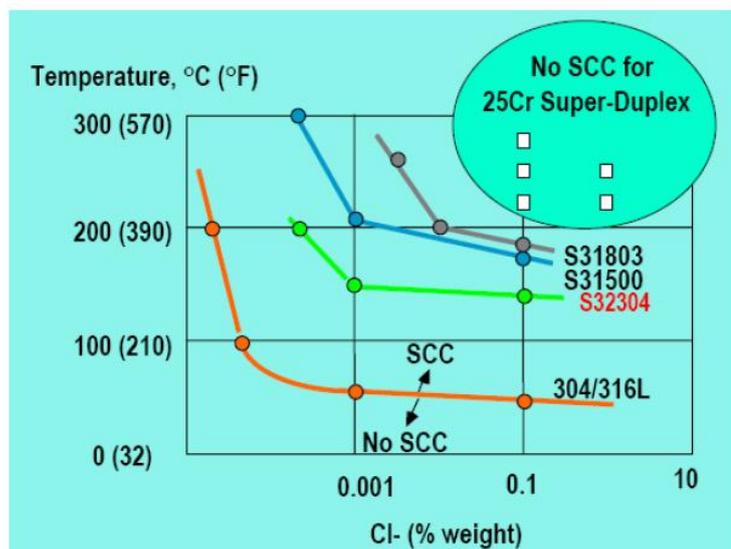


Fig.4.2 - Confronto delle resistenze a tensocorrosione in funzione della temperatura e della percentuale in peso di ioni Cl⁻.

Il miglior comportamento dei DSS rispetto agli acciai monofasici è legato al meccanismo di avanzamento della cricca^[20]. Considerando che nei DSS la ferrite è meno nobile dell'austenite, questa è la sede preferenziale in cui si può innescare la cricca e da cui inizia a propagare. Avanzando essa incontra grani di austenite. Le condizioni elettrochimiche, legate alla minore nobiltà della ferrite, tendono ad impedire che l'austenite venga attaccata e che la cricca possa propagare facilmente all'interno del grano di austenite. Ne consegue che la cricca tende a deviare (diminuendo notevolmente la sua velocità) oppure riesce ad “entrare” nell'austenite, ma solo se la sollecitazione applicata risulta sufficientemente elevata. Ne consegue che, sebbene il potenziale nella cricca sia simile a quello della ferrite e la resistenza all'avanzamento della cricca sia più elevata, per ottenere una rottura di un acciaio duplex nello stesso tempo di un acciaio ferritico od austenitico occorrono sollecitazioni più elevate, oppure, nel caso di cricca già presente, occorre un valore del fattore di intensità degli sforzi più elevato affinché la cricca possa avanzare nel DSS rispetto all'acciaio monofasico, in quanto il valore di soglia risulta più elevato. Considerando che alla base del meccanismo di deviazione vi è la ripartizione degli elementi di lega nelle due fasi, con i conseguenti valori dei potenziali liberi di corrosione delle due fasi che devono essere abbastanza differenti, ne consegue che, nel caso di una minore ripartizione degli elementi fra le due fasi (ad esempio a causa di ricotture ad elevate temperature), ne consegue un incremento della suscettibilità alla corrosione sotto sforzo.

L'attacco localizzato, ad esempio sotto forma di vaiolatura, può avvenire sia nella ferrite che nell'austenite, in funzione delle condizioni di prova. La situazione è inoltre complicata dal fatto che, almeno negli stadi iniziali, la penetrazione dell'attacco trova un percorso preferenziale nelle interfacce austenite-ferrite. In ogni caso, una volta innescata la cricca propaga all'interno della ferrite. L'innescio del processo corrosivo inoltre rimuove l'ossigeno presente in soluzione, con la conseguenza che la reazione catodica preferenziale consiste nella riduzione dell'idrogeno. Ne consegue che la superficie dell'acciaio si arricchisce in idrogeno atomico: l'infragilimento da idrogeno che ne può seguire incrementa la velocità di avanzamento della cricca.

Nel caso degli acciai inossidabili i coefficienti di diffusione, che “regolano” il movimento dell'idrogeno all'interno dei reticoli, sono influenzati dal reticolo cristallino e dalla temperatura. Per quanto riguarda la solubilità invece la situazione è

esattamente inversa rispetto alla diffusività: il reticolo cubico corpo centrato è caratterizzato da una solubilità decisamente inferiore rispetto al reticolo cubico facce centrate. Ne consegue che gli acciai ferritici (e la fase ferritica negli acciai duplex) è sensibile all'infragilimento da idrogeno che si manifesta nel caso di sollecitazioni applicate con ratei estremamente lenti (dell'ordine di 10^{-6} s^{-1}).

L'acciaio inossidabile bifasico SAF 2205, è sicuramente uno dei più utilizzati dei tre esistenti e appartiene al gruppo dei DSS (duplex stainless steel) "mediamente legati". Questo acciaio riunisce in se ottime doti di saldabilità, buone proprietà meccaniche, eccellente resistenza alla tensocorrosione, alla corrosione per vaiolatura ed in fessura ^[21].

In conclusione, gli l'acciaio duplex 2205 allo stato ricotto, l'acciaio superduplex SAF 2507 e il Ferralium 255 possono offrire il vantaggio di caratteristiche meccaniche sensibilmente più elevate (snervamento 600-700 MPa, rottura 800-900 MPa rottura), in corrispondenza di un indice PREN elevato (PREN 35-40 contro 25 per l'AISI 316), garantendo così ottime resistenze a pitting ed a corrosione interstiziale. Questi acciai possono garantire una buona resistenza a tensocorrosione, anche se comunque suscettibili ad infragilimento da idrogeno. Il rischio che si inneschi tensocorrosione con contributo infragilente da idrogeno è probabilmente basso, poiché anche nel caso di attacchi localizzati superficiali, la loro resistenza a corrosione è tale da limitare fortemente la formazione in-situ di idrogeno.

B – ACCIAI SUPERAUSTENITICI O AUSTENITICI PH: acciai inossidabili austenitici indurenti per precipitazione: 17-10 PH, A-286 e JBK – 75.

Gli acciai inossidabili austenitici indurenti per precipitazione^[22] sono caratterizzati dalla presenza di un'elevata percentuale di nichel, elemento in grado di rendere stabile l'austenite impedendo la trasformazione, anche parziale, dell'austenite in martensite.

La mancanza dei punti critici a temperatura superiore a quella ordinaria è la condizione che suggerisce innanzitutto il trattamento di solubilizzazione con lo scopo di mandare in soluzione gli elementi indurenti e i loro composti. Tale operazione consiste in un riscaldamento a temperature comprese, secondo i diversi tipi d'acciaio, tra 900 °C e i 1100 °C e in un rapido raffreddamento in acqua o olio.

Segue il trattamento di indurimento che per i tipi austenitici è effettuato a 700÷740 °C per tempi di 15÷25 h.

Gli incrementi di caratteristiche meccaniche ottenibili al termine del ciclo termico sono da ricondurre essenzialmente al bloccaggio delle dislocazioni indotto, durante l'invecchiamento, dalla precipitazione all'interno della matrice austenitica, dei composti degli elementi aggiunti in lega, principalmente Ni₃ (Al, Ti); per l'acciaio 17-10 P, data la presenza di uno 0.25 % di fosforo, l'incremento è dovuto anche alle alterazioni del reticolo da questo elemento procurate.

Questi materiali, in particolare modo l' A-286 e il JBK-75, presentano buone caratteristiche meccaniche, buona resistenza a corrosione e, data la loro struttura e l'alta percentuale di Nichel e Cromo, non risultano suscettibili ad infragilimento da idrogeno^[23]. All'esame al microscopio ottico la struttura appare del tutto simile agli usuali acciai inossidabili austenitici.

Di seguito si riporta la scheda tecnica di uno degli acciaio austenitici indurenti per precipitazione maggiormente utilizzato, l'A-286:

MATERIAL SPECIFICATION
ALLOY A-286

Caratteristiche fisico - tecniche:								
Denominazione secondo normativa					UNS S66286 ASTM A453			
Caratteristiche meccaniche:								
Carico di snervamento					725 MPa			
Carico di rottura					895 MPa			
Allungamento a rottura					15%			
Durezza					248÷321 HB			
Caratteristiche chimiche:								
C	Cr	Mn	Ni	Mo	P	S	Si	Other
0.08	13.5÷16.0	2.0	24.0÷27.0	1.0÷1.50	0.040	0.030	1.0	0.35 Al 2.1 Ti 0.3 V 0,010 B

Tab.11 – Scheda tecnica acciaio austenitico indurente per precipitazione A 286.

C - SUPERLEGA INCONEL 686.

Un'alternativa che escluderebbe fenomeni di infragilimento da idrogeno è l'impiego di una superlega INCONEL 686 (matrice austenitica) di eccellente resistenza a corrosione in ambiente marino (PREN 51). Allo stato ricotto (barre) tale materiale ha un carico unitario di snervamento di circa 360 MPa ed un carico unitario di rottura di circa 810 MPa. Impiegare tale acciaio per la costruzione dei perni richiederebbe di sicuro una maggiorazione delle sezioni resistenti. Tuttavia, richiedendo barre incrudite a freddo nei limiti del 5-10 %, si innalzano tali limiti intorno 500-550 MPa per lo snervamento e 900 per la rottura, valori che forse permetterebbero di non variare le attuali geometrie. Come specificato dalla stessa scheda tecnica del prodotto riportata in *Tab.12*, l'applicazione di deformazioni plastiche a freddo anche ben superiori a quelle qui indicate, non dovrebbe variare apprezzabilmente la resistenza a corrosione del materiale rispetto al ricotto.

Nel caso si scegliesse questo materiale allo stato leggermente incrudito (max 10%) occorrerebbe avere i dati sperimentali del comportamento a corrosione nello stato incrudito dal fornitore del materiale.

MATERIAL SPECIFICATION
SUPERALLOY INCONEL 686

Caratteristiche fisico - tecniche:								
Denominazione secondo normativa	UNS No.: N06686							
Densità	8.73 g/cm ³							
Modulo di elasticità	415 MPa limite elastico 0.2%, 190 GPa							
Caratteristiche meccaniche:								
Carico di snervamento	374 MPa							
Carico di rottura	758 MPa							
Allungamento a rottura	60%							
Durezza	85-95 HRB							
Trattamento termico	annealed							
Caratteristiche chimiche:								
C	Cr	Mn	Ni	Mo	W	S	Si	Other
0.01 max	19.0÷23.0	0.75	57	15÷17	3.9	0.02	0.08 max	0.02÷0.25 Ti 0.04 max P

Tab.12 – Scheda tecnica superlega INCONEL 686.

PUNTO – 3 Per quanto riguarda le modifiche da apportare nel montaggio dei perni, come prima cosa sono stati eliminati gli spessori, che a livello strutturale e resistenziale non portavano ad alcun miglioramento. Sono state quindi avvicinate le spallette (le guance dell'albero) così da creare un GAP di massimo 1mm, evitando il movimento ed il gioco della forcella (toggle).

Inoltre sono state inserite una boccola e contro boccola teflonate per aumentare la battuta della superficie eliminando le rondelle saldate.

Solo in alcune imbarcazioni si è risolto il problema oltre che sostituendo i perni anche utilizzando delle forcelle di maggiore spessore diminuendo quindi in ogni caso il GAP (vd Fig.4.3 $GAP = 64 - 63 = 1$ mm).

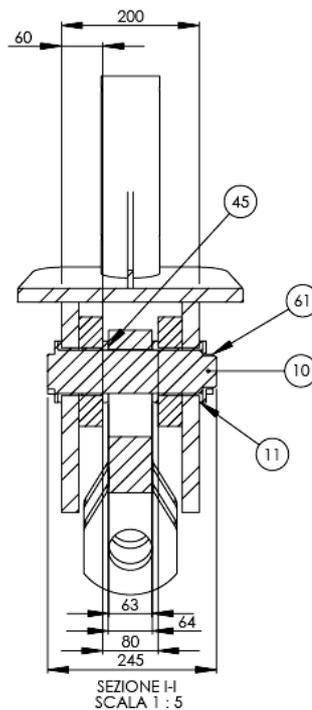


Fig.4.3 - Sezione di montaggio con il corretto GAP (1mm).

In seguito sono riportate le immagini del montaggio del perno di Backstay prima e dopo sostituzione (vd Fig.4.4 e Fig.4.5).

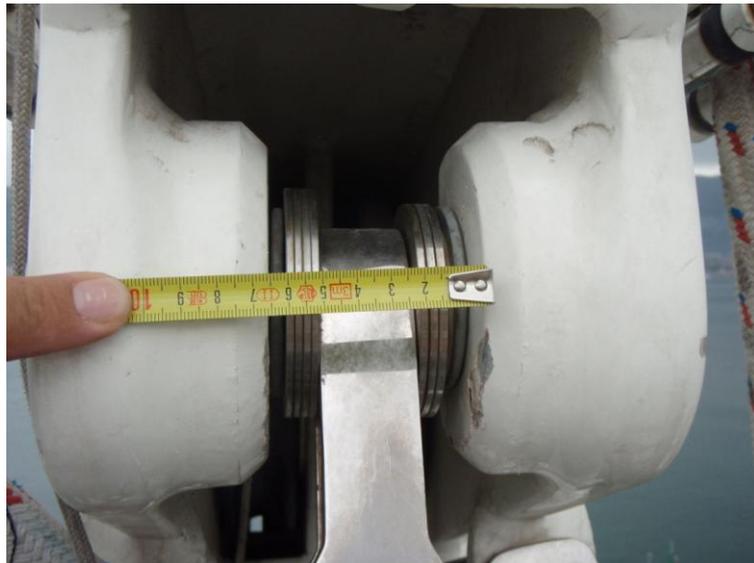


Fig.4.4 - Foto montaggio perno Backstay prima della sostituzione.

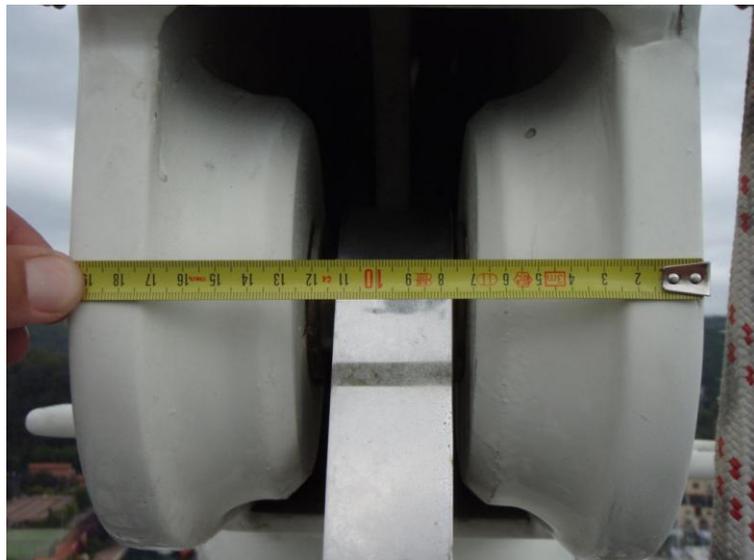


Fig.4.5 - Foto montaggio perno Backstay dopo la sostituzione.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

A conclusione di questo elaborato si riassumono i principali risultati ottenuti:

➤ dalla verifica strutturale dei perni di Genoa, Trinchetta e Backstay in 17-4 PH dell'albero di maestra, risulta che le sollecitazioni raggiunte nei perni non hanno mai superato il carico unitario di rottura dell'acciaio, nonostante la tensione di flessione indotta dal largo e non corretto GAP di montaggio tra spallette e forcella di attacco del sartame;

➤ la microstruttura del materiale è quella attesa per un inox martensitico 17-4 PH, sebbene le durezze risultino superiori al massimo previsto per la condizione H1075, avvicinandosi ai valori di uno stato di fornitura H900 (carichi di snervamento e a rottura più elevati);

➤ dall'analisi allo stereo microscopio si è osservata la presenza di danneggiamenti corrosivi superficiali localizzati nelle regioni di contatto perno - gancio tiranti, lasciando supporre l'insacco di una corrosione interstiziale;

➤ la superficie di rottura dei perni risulta in tutti i casi macroscopicamente piana e presenta uno stato ossidativo decrescente partendo da regioni più esterne, possibile sede di insacco delle cricche. La successiva propagazione subcritica della frattura è sempre di tipo intergranulare, fino ad una regione finale di rottura di schianto con propagazione trans granulare;

➤ la propagazione fragile intergranulare della rottura, l'evidenza di insacco corrosivo superficiale e la formazione abbondante di prodotti di corrosione in avanzamento nel tratto subcritico, hanno portato ad identificare un fenomeno di danneggiamento per tensocorrosione-fatica favorito: dall'idrogeno prodotto per corrosione all'interno della cricca, dalla lenta velocità delle deformazioni durante la navigazione e dagli elevati carichi di rottura (>1000 MPa) del materiale costitutivo;

➤ per ridurre il rischio di ulteriori rotture, si ritiene utile sia diminuire le sollecitazioni imposte al componente riducendo il GAP tra guance dell'albero e forcella, sia impiegare un materiale più resistente ad SCC e HE. Una possibilità è offerta dagli acciai duplex, superduplex o PH austenitici, che presentano buone

proprietà meccaniche ed elevate resistenze ad infragilimento da idrogeno e tensocorrosione.

ALLEGATO 1

Calcolo delle tensioni interne e dei margini di sicurezza dei perni

CALCOLO RESISTENZA PERNO BACKSTAY 2055 [3]
 dimensionamento secondo [par.4.7 C.JUVINALL + Ch.9 NIU]

MATERIALE 17-4PH

$\sigma_y := 862 \text{ MPa}$		snervamento materiale
$\sigma_u := 1050 \text{ MPa}$		rottura materiale

CARICHI ESTERNI E PUNTI APPLICAZIONE
 trave appoggiata agli estremi e caricata nei due punti esterni della forcella OYS backstay

$ROD_{size} := 60$		taglia ROD
$F_u := ROD_{size} \cdot 10^3 \cdot lbf$	$F_u = 27216 \text{ kgf}$	carico rottura ROD
$F_w := 17925 \text{ kgf}$	$F_w = 17925 \text{ kgf}$	carico di lavoro ROD
$SF_{rod} := \frac{F_u}{F_w}$	$SF_{rod} = 1.52$	coefficiente sicurezza a rod
$l := 68 \text{ mm}$	misurata 67mm	lunghezza perno (distanza tra vincoli di appoggio)
$t := 33 \text{ mm}$	misurata 32mm	spessore forcella OYS -60
$a := 17.5 \text{ mm} + \frac{t}{4}$	$a = 25.75 \text{ mm}$	distanza applicazione carico a sbalzo

DATI GEOMETRICI PERNO

$\phi := 31.7 \text{ mm}$		diametro perno
$S := \pi \cdot \frac{\phi^2}{4}$	$S = 789 \text{ mm}^2$	superficie resistente a taglio
$I := \frac{\pi}{64} \cdot \phi^4$	$I = 49569 \text{ mm}^4$	Inerzia sezione circolare

SOLLECITAZIONI A MASSIMO CARICO DI LAVORO

$$M_{\max} := \frac{F_w}{2} \cdot a$$

$$M_{\max} = 2263222 \text{ N}\cdot\text{mm}$$

Momento flettente massimo

$$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$$

$$\sigma_{\text{flex}} = 724 \text{ MPa}$$

tensione di flessione

$$\tau := \frac{F_w}{2 \cdot S} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\tau = 148 \text{ MPa}$$

tensione di taglio

$$\sigma_{\text{eq}} := \sqrt{3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eq}} = 257 \text{ MPa}$$

tensione equivalente senza contributo della flessione

$$\sigma_{\text{eqW}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eqW}} = 768 \text{ MPa}$$

tensione equivalente risultante

SOLLECITAZIONI A CARICO DI ROTTURA

$$M_{\max} := \frac{F_u}{2} \cdot a$$

$$M_{\max} = 3436251 \text{ N}\cdot\text{mm}$$

Momento flettente massimo

$$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$$

$$\sigma_{\text{flex}} = 1099 \text{ MPa}$$

tensione di flessione

$$\tau := \frac{F_u}{2 \cdot S} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\tau = 225 \text{ MPa}$$

tensione di taglio

$$\sigma_{\text{eqU}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eqU}} = 1166 \text{ MPa}$$

tensione equivalente risultante

COEFFICIENTI SICUREZZA

$$SM_u := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqU}}}$$

$$SM_u = 0.9$$

margine di sicurezza a rottura (deve essere > 1)

$$SF_y := \frac{\sigma_y}{\sigma_{\text{eqW}}}$$

$$SF_y = 1.12$$

coefficiente sicurezza a snervamento

$$SF_{yu} := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqW}}}$$

$$SF_{yu} = 1.37$$

margine di rottura rispetto al carico di lavoro

CALCOLO RESISTENZA PERNO GENOA 2055 [3]

dimensionamento secondo [par.4.7 C.JUVINALL + Ch.9 NIU]

MATERIALE 17-4PH

$$\sigma_y := 862 \text{ MPa}$$

snervamento materiale

$$\sigma_u := 1050 \text{ MPa}$$

rottura materiale

CARICHI ESTERNI E PUNTI APPLICAZIONE

trave appoggiata agli estremi e caricata nei due punti a t/4 della forcella OYS backstay

$$\text{ROD}_{\text{size}} := 150$$

taglia ROD

$$F_u := \text{ROD}_{\text{size}} \cdot 10^3 \cdot \text{lbf}$$

$$F_u = 68039 \text{ kgf}$$

carico rottura ROD

$$F_w := 28273 \text{ kgf}$$

$$F_w = 28273 \text{ kgf}$$

carico di lavoro ROD

$$\text{SF}_{\text{rod}} := \frac{F_u}{F_w}$$

$$\text{SF}_{\text{rod}} = 2.41$$

coefficiente sicurezza a rod

$$l := 66 \text{ mm}$$

misurata 67 mm

lunghezza perno (distanza tra vincoli di appoggio)

$$t := 45 \text{ mm}$$

misurata 45 mm

larghezza forcella OYS -150

$$a := 11.5 \text{ mm} + \frac{l}{4}$$

$$a = 22.75 \text{ mm}$$

distanza applicazione carico a sbalzo

DATI GEOMETRICI PERNO

$$\phi := 44 \text{ mm}$$

diametro perno

$$S := \pi \frac{\phi^2}{4}$$

$$S = 1521 \text{ mm}^2$$

superficie resistente a taglio

$$I := \frac{\pi}{64} \phi^4$$

$$I = 183984 \text{ mm}^4$$

Inerzia sezione circolare

SOLLECITAZIONI A MASSIMO CARICO DI LAVORO

$$M_{\max} := \frac{F_w}{2} \cdot a$$

$$M_{\max} = 3153871 \text{ N} \cdot \text{mm}$$

Momento flettente massimo

$$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$$

$$\sigma_{\text{flex}} = 377 \text{ MPa}$$

tensione di flessione

$$\tau := \frac{F_w}{2 \cdot S} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\tau = 122 \text{ MPa}$$

tensione di taglio

$$\sigma_{\text{eq}} := \sqrt{3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eq}} = 211 \text{ MPa}$$

tensione equivalente senza contributo della flessione

$$\sigma_{\text{eqW}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eqW}} = 432 \text{ MPa}$$

tensione equivalente risultante

SOLLECITAZIONI A CARICO DI ROTTURA

$$M_{\max} := \frac{F_u}{2} \cdot a$$

$$M_{\max} = 7589778 \text{ N} \cdot \text{mm}$$

Momento flettente massimo

$$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$$

$$\sigma_{\text{flex}} = 908 \text{ MPa}$$

tensione di flessione

$$\tau := \frac{F_u}{2 \cdot S} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\tau = 293 \text{ MPa}$$

tensione di taglio

$$\sigma_{\text{eqU}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$$

$$\sigma_{\text{eqU}} = 1039 \text{ MPa}$$

tensione equivalente risultante

COEFFICIENTI SICUREZZA

$$SM_u := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqU}}}$$

$$SM_u = 1.01$$

margine di sicurezza a rottura (deve essere > 1)

$$SF_y := \frac{\sigma_y}{\sigma_{\text{eqW}}}$$

$$SF_y = 2$$

coefficiente sicurezza a snervamento

$$SF_{yu} := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqW}}}$$

$$SF_{yu} = 2.43$$

margine di rottura rispetto a carico di lavoro

CALCOLO RESISTENZA PERNO TRINCHETTA 2055 [3]

dimensionamento secondo [par.4.7 C.JUVINALL + Ch. 9 NIU]

MATERIALE 17-4PH

$$\sigma_y := 862 \text{ MPa}$$

snervamento materiale

$$\sigma_u := 1050 \text{ MPa}$$

rottura materiale

CARICHI ESTERNI E PUNTI APPLICAZIONE

trave appoggiata agli estremi e caricata nei due punti a t/4 della forcella OYS backstay

$$ROD_{size} := 60$$

taglia ROD

$$F_u := ROD_{size} \cdot 10^3 \cdot lbf$$

$$F_u = 27216 \text{ kgf}$$

carico rottura ROD

$$F_w := 19778 \text{ kgf}$$

$$F_w = 19778 \text{ kgf}$$

carico di lavoro ROD

$$SF_{rod} := \frac{F_u}{F_w}$$

$$SF_{rod} = 1.38$$

coefficiente sicurezza a rod

$$l := 46 \text{ mm}$$

lunghezza perno (distanza tra vincoli di appoggio)

$$t := 33 \text{ mm}$$

larghezza a forcella OYS -60

$$a := 6.5 \text{ mm} + \frac{1}{4}$$

$$a = 14.75 \text{ mm}$$

distanza applicazione carico a sbalzo

DATI GEOMETRICI PERNO

$$\phi := 30 \text{ mm}$$

diametro perno

$$S := \pi \frac{\phi^2}{4}$$

$$S = 707 \text{ mm}^2$$

superficie resistente a taglio

$$I := \frac{\pi}{64} \phi^4$$

$$I = 39761 \text{ mm}^4$$

Inerzia sezione circolare

SOLLECITAZIONI A MASSIMO CARICO DI LAVORO

$M_{\max} := \frac{F_w}{2} \cdot a$	$M_{\max} = 1430425 \text{ N}\cdot\text{mm}$	Momento flettente massimo
$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$	$\sigma_{\text{flex}} = 540 \text{ MPa}$	tensione di flessione
$\tau := \frac{F_w}{2} \cdot \frac{4}{3}$	$\tau = 183 \text{ MPa}$	tensione di taglio
$\sigma_{\text{eq}} := \sqrt{3 \cdot \tau^2}$	$\sigma_{\text{eq}} = 317 \text{ MPa}$	tensione equivalente senza contributo della flessione
$\sigma_{\text{eqW}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$	$\sigma_{\text{eqW}} = 626 \text{ MPa}$	tensione equivalente risultante

SOLLECITAZIONI A CARICO DI ROTTURA

$M_{\max} := \frac{F_u}{2} \cdot a$	$M_{\max} = 1968338 \text{ N}\cdot\text{mm}$	Momento flettente massimo
$\sigma_{\text{flex}} := \frac{M_{\max} \cdot \frac{\phi}{2}}{I}$	$\sigma_{\text{flex}} = 743 \text{ MPa}$	tensione di flessione
$\tau := \frac{F_u}{2} \cdot \frac{4}{3}$	$\tau = 252 \text{ MPa}$	tensione di taglio
$\sigma_{\text{eqU}} := \sqrt{\sigma_{\text{flex}}^2 + 3 \cdot \tau^2}$	$\sigma_{\text{eqU}} = 861 \text{ MPa}$	tensione equivalente risultante

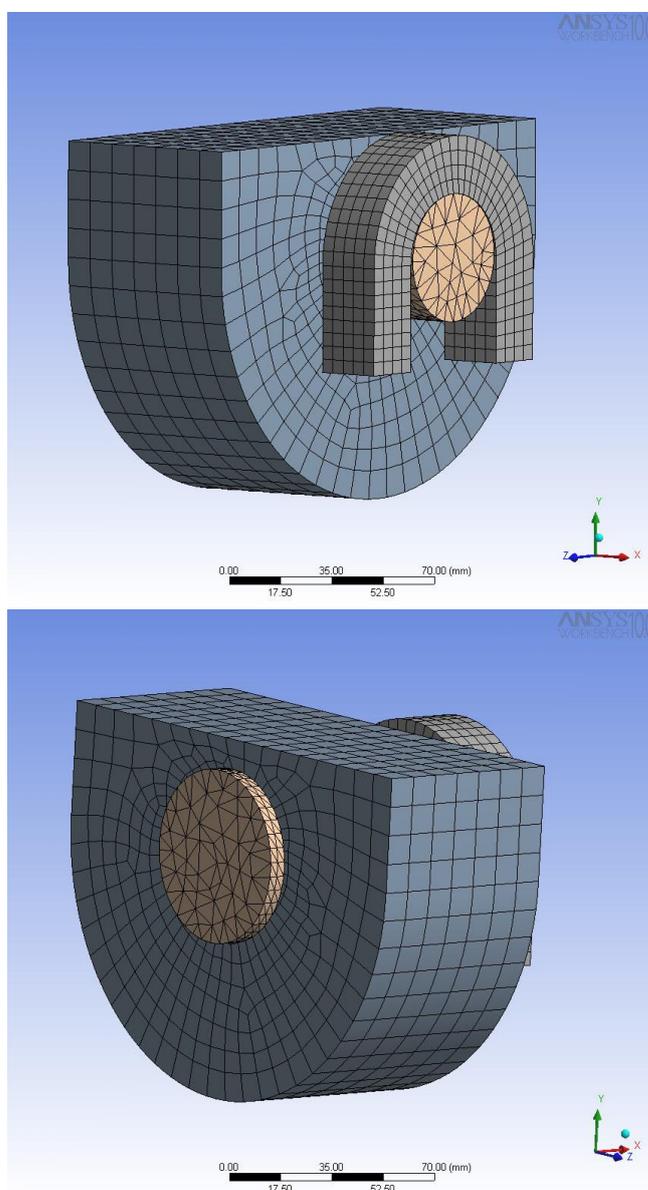
COEFFICIENTI SICUREZZA

$SM_u := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqU}}}$	$SM_u = 1.22$	margin di sicurezza a rottura (deve essere > 1)
$SF_y := \frac{\sigma_y}{\sigma_{\text{eqW}}}$	$SF_y = 1.38$	coefficiente sicurezza a snervamento
$SF_{yu} := \frac{\sigma_u}{\sigma_{\text{eqW}}}$	$SF_{yu} = 1.68$	margin di rottura rispetto al carico di lavoro

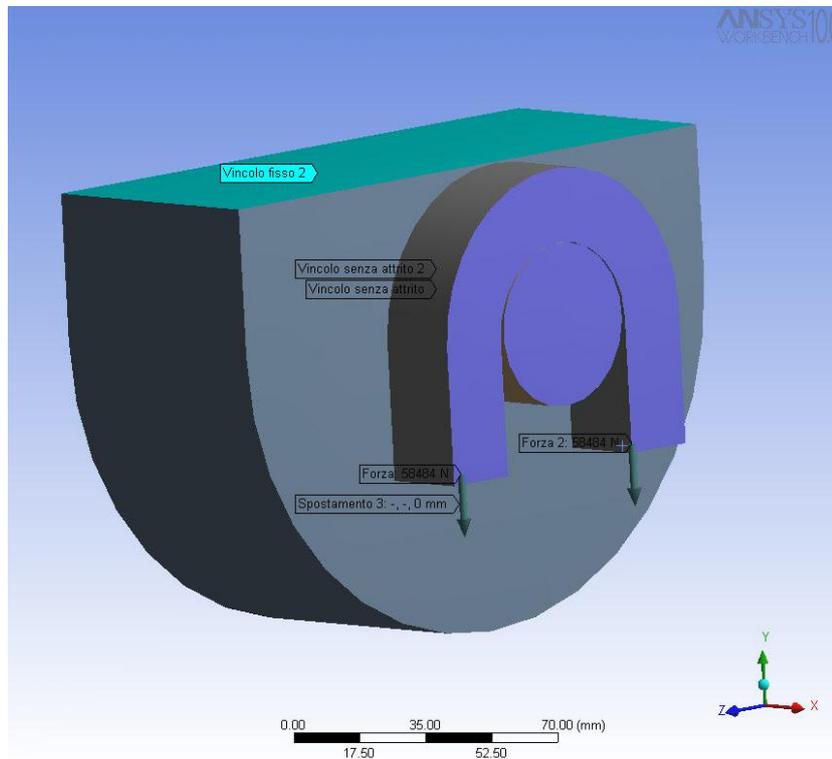
ALLEGATO 2

Analisi FEM carichi su perno e forcelle

Di seguito si illustra il modello ad elementi finiti utilizzato per la simulazione strutturale degli attacchi utilizzati per i tre perni di Genoa, Trinchetta e Backstay. Essendo l'assieme di montaggio di tipo simmetrico rispetto all'asse longitudinale dell'imbarcazione, si è utilizzato solo una metà dell'assieme forcella OYS, perno e sede appoggio albero utilizzando vincoli solo di compressione per simulare un modello simmetrico e accelerare i tempi di risoluzione.



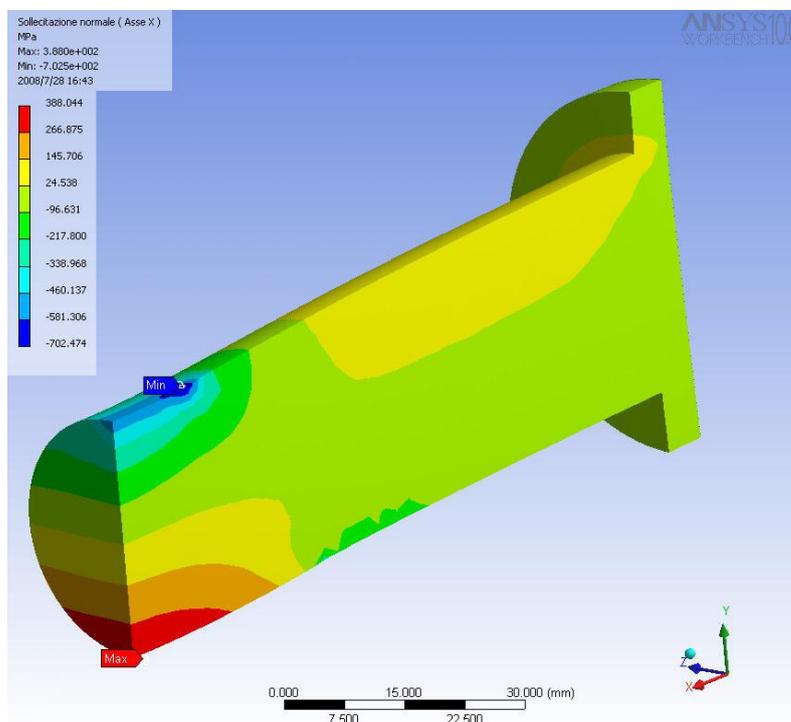
Si sono utilizzati contatti non-lineari di tipo con attrito tra perno e supporti (forcella OYS e appoggi sede testa albero).



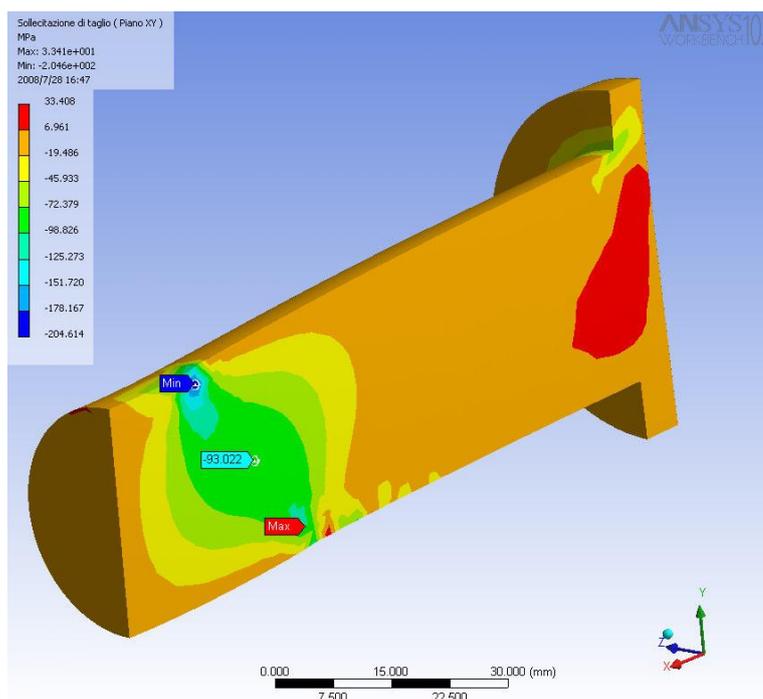
I carichi sono applicati sulle due superfici inferiori della forcella OYS (1/4 del carico totale per superficie). I vincoli di simmetria (solo compressione) sono applicati sulla superficie di simmetria di perno e forcella OYS, mentre un vincolo fisso è applicato alla superficie superiore delle sedi del perno in testa albero. E' stato applicato anche un vincolo di traslazione lungo l'asse Z sulle superfici inferiore della forcella OYS per simulare la rigidezza conferita dalla restante parte di forcella non schematizzata nel modello FEM.

➤ RISULTATI PERNO BACKSTAY

MASSIMA TENSIONE DI TRAZIONE lungo asse perno: 388 MPa

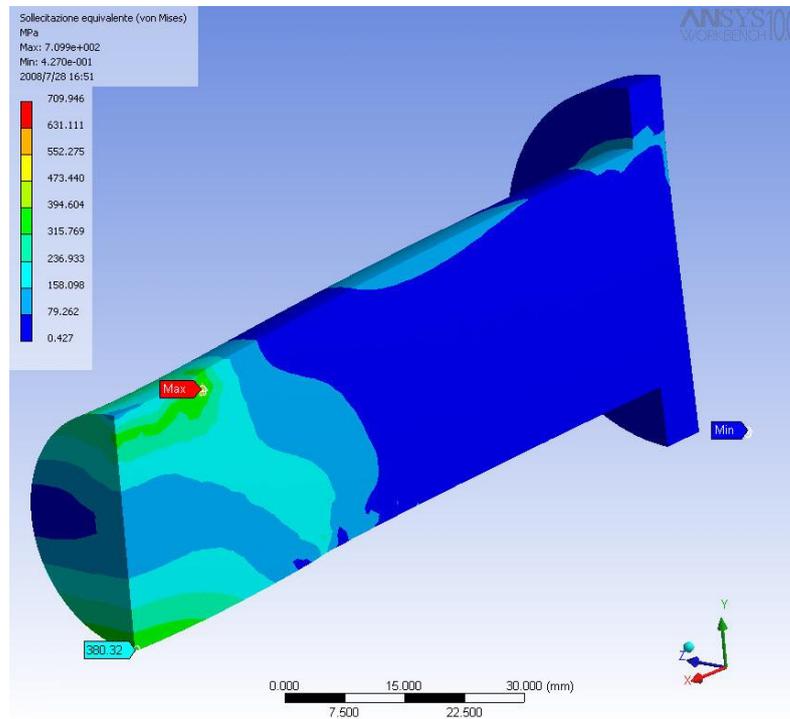


TENSIONE DI TAGLIO PIANO XY senza considerare gli effetti dovuti ai contatti con forcella e sede testa albero: 90 MPa



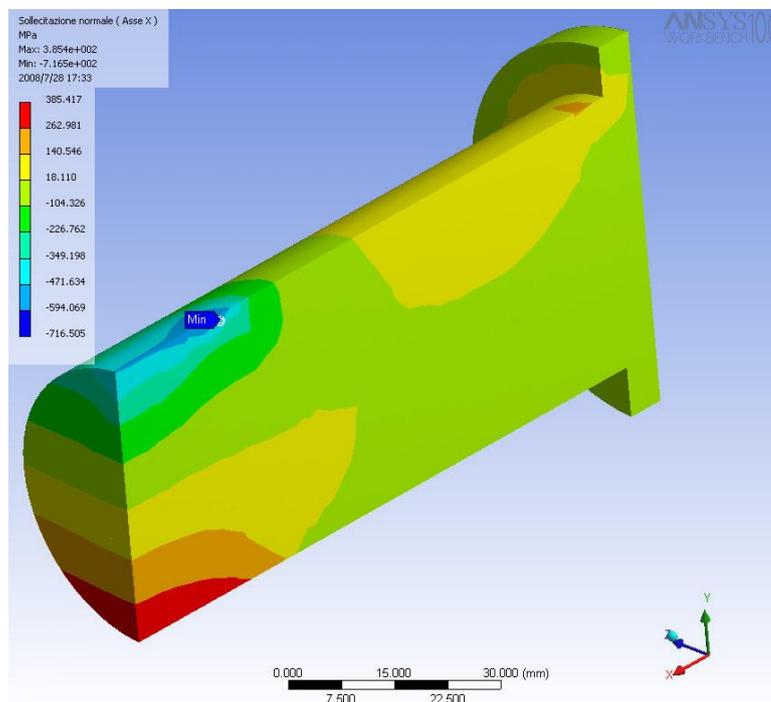
TENSIONE EQUIVALENTE DI VON MISES nella zona di rottura perni:

380 MPa

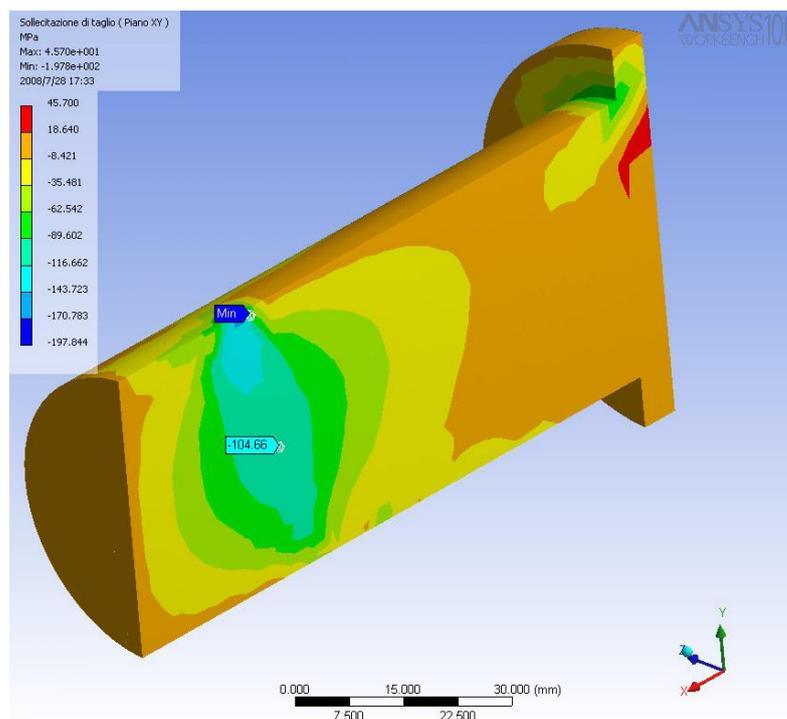


➤ RISULTATI PERNO GENOVA

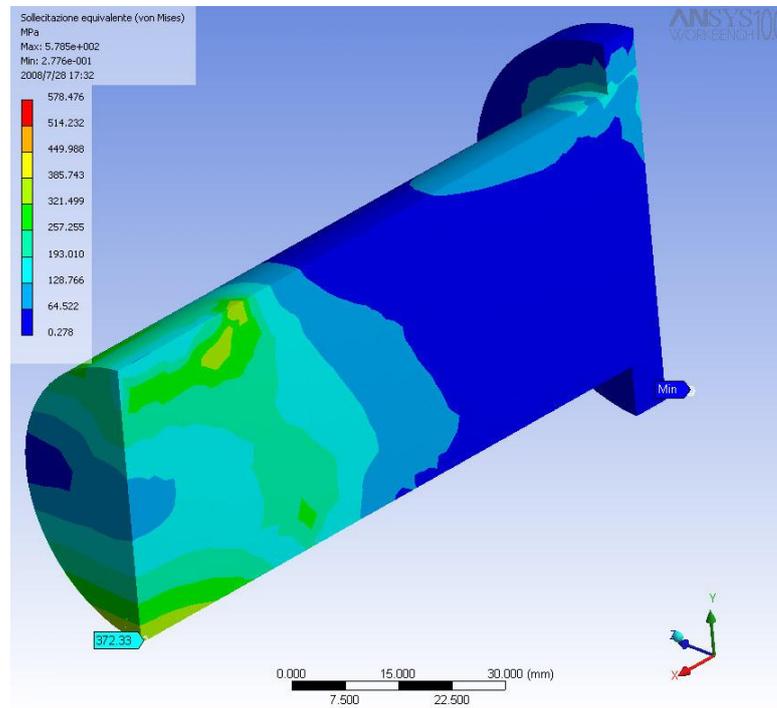
MASSIMA TENSIONE DI TRAZIONE lungo asse perno: 385MPa



TENSIONE DI TAGLIO PIANO XY senza considerare gli effetti dovuti ai contatti con forcella e sede testa albero: 104 MPa

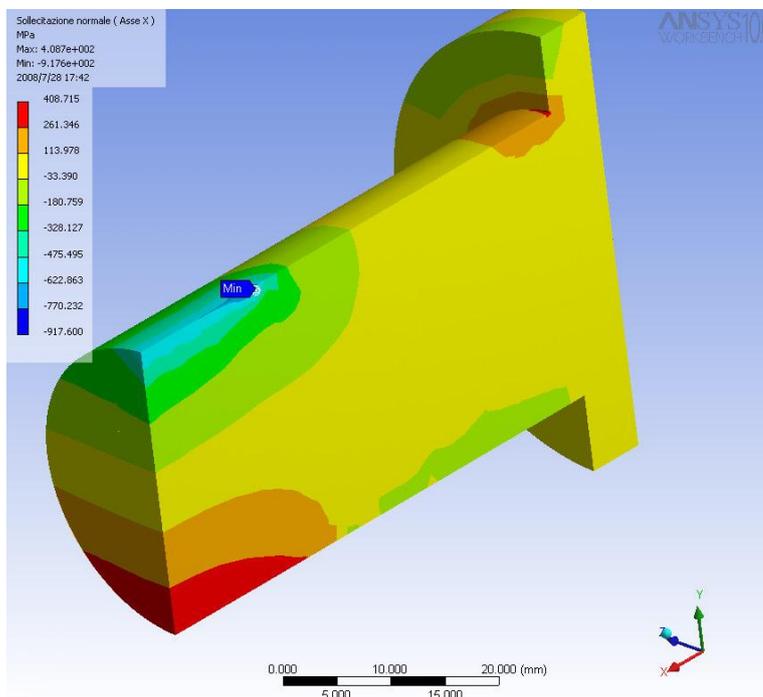


TENSIONE EQUIVALENTE DI VON MISES nella zona di rottura dei
perni: 372 MPa

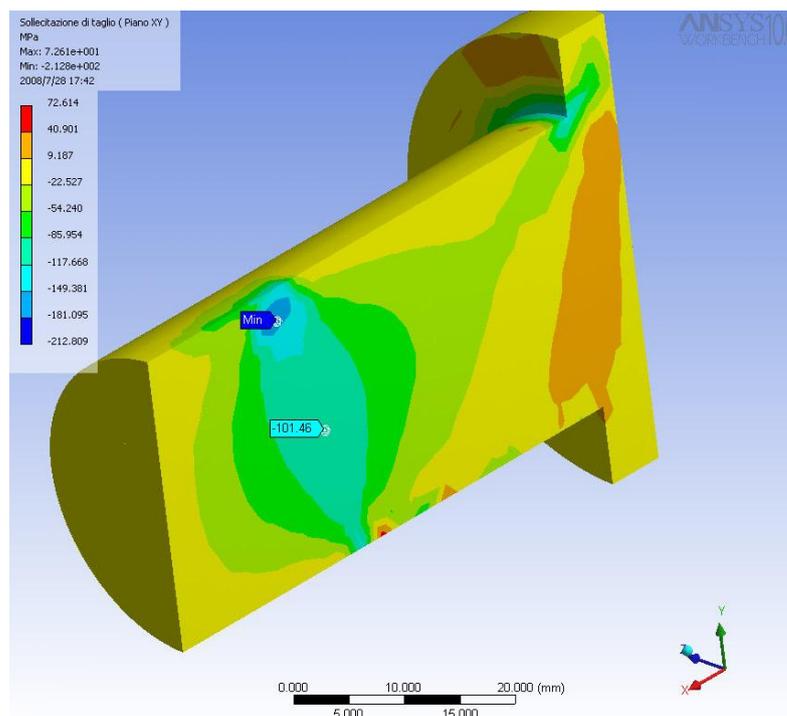


➤ RISULTATI PERNO TRINCHETTA

MASSIMA TENSIONE DI TRAZIONE lungo asse perno: 408MPa



TENSIONE DI TAGLIO PIANO XY senza considerare gli effetti dovuti ai contatti con forcella e sede testa albero: 102 MPa



TENSIONE EQUIVALENTE DI VON MISES nella zona di rottura dei perni: 399 MPa

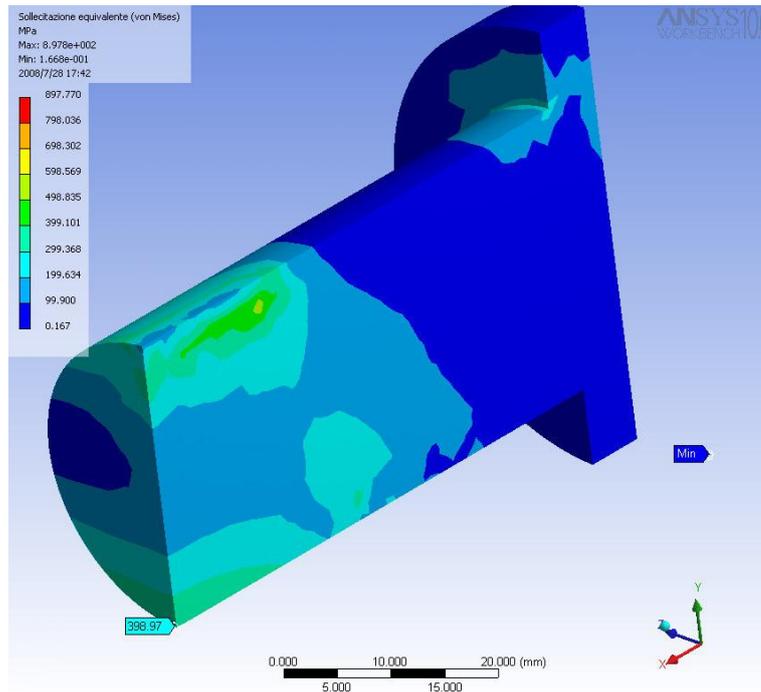


TABELLA COMPARATIVA CALCOLI SU TENSIONI PERNO

TIPO PERNO	DIAM. [mm]	GAP [mm]	MAX CARICO DI LAVORO A.E.S. [kgf]	VON MISES STRESS [MPa]		AXIAL TENSION STRESS [MPa]		SHEAR STRESS [MPa]		MARGINE SICUREZZA A SNERVAMENTO	MARGINE SICUREZZA A ROTTURA
				MATH	FEM	MATH	FEM	MATH	FEM		
BACKSTAY	31.7	17.5	10251	439	380	414	388	85	90	2.22	2.71
GENOA	44	11.5	23855	364	372	318	385	103	104	2.23	2.73
TRINCHETTA	30	6.5	10806	342	399	295	408	100	102	2.11	2.57

TABELLA MARGINI DI SICUREZZA RIVALUTATI IN CORRISPONDENZA DEI CARICHI ESTERNI CALCOLATI DA SOFTWARE MATLAB

Le tensioni/margini di sicurezza sono state variate linearmente in base al rapporto tra i nuovi carichi esterni e quelli valutati da AES

TIPO PERNO	DIAM. [mm]	GAP [mm]	MAX CARICO DI LAVORO MATLAB [kgf] / [aumento %]	VON MISES STRESS [MPa]		AXIAL TENSION STRESS [MPa]		SHEAR STRESS [MPa]		MARGINE SICUREZZA A SNERVAMENTO (862 MPa)	MARGINE SICUREZZA A ROTTURA (1050 MPa)
				MATH	FEM	MATH	FEM	MATH	FEM		
BACKSTAY	31.7	17.5	17935 / +75%	768	665	725	679	149	158	1.27	1.55
GENOA	44	11.5	28273 / +18%	429	439	375	454	122	123	1.89	2.31
TRINCHETTA	30	6.5	19778 / +83%	626	730	540	747	183	187	1.15	1.40

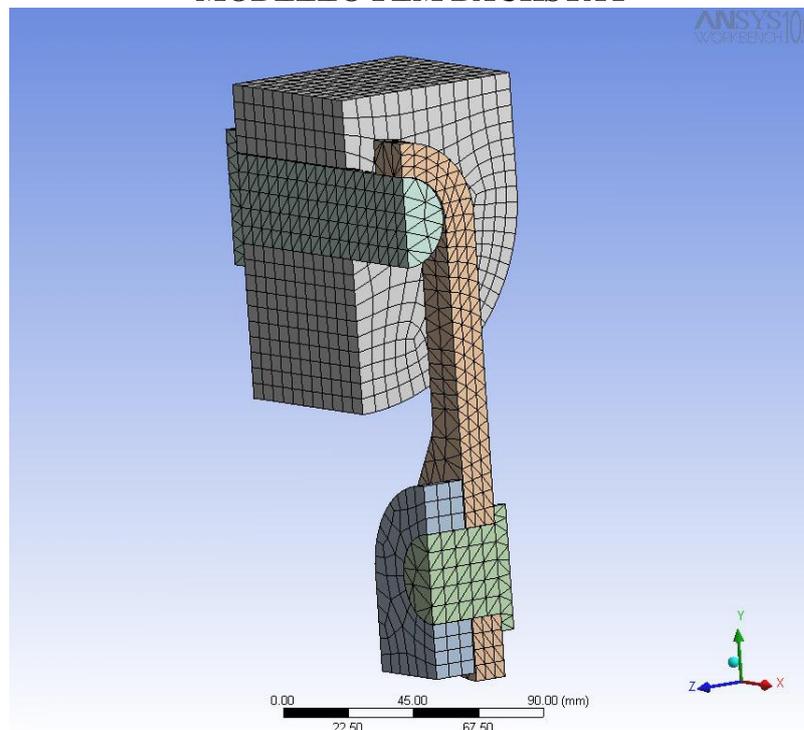
ALLEGATO 3

Analisi FEM carichi su modello completo con due perni e toggle OYS

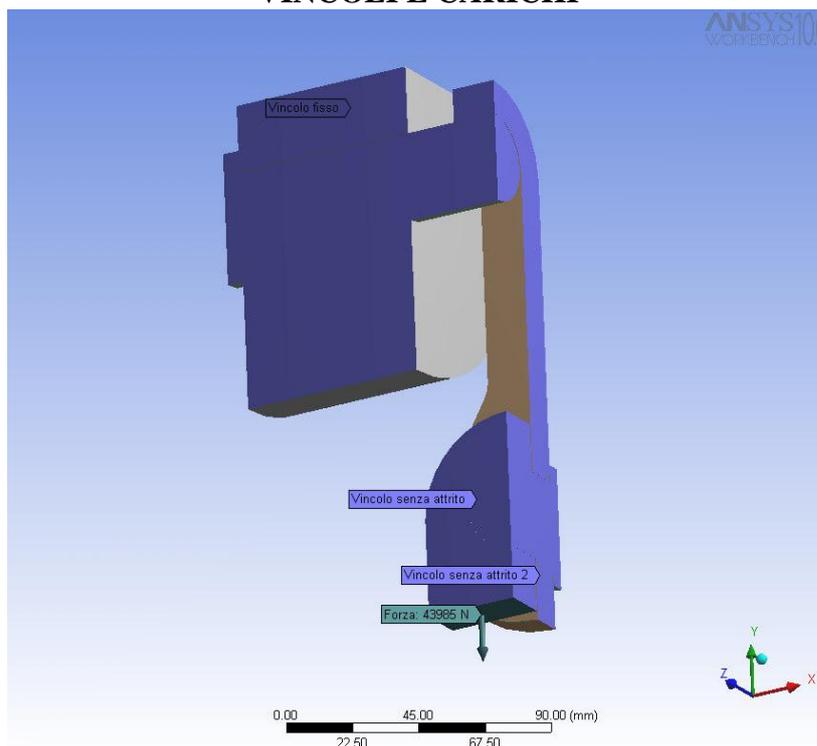
E' stato sviluppato anche un modello completo per Backstay e Genoa con perno alto (fornito da PERINI) e perno basso collegati tramite TOGGLE di OYS. Anche in questo caso, data la simmetria del modello si sono utilizzati i vincoli di simmetria (solo compressione), di conseguenza i carichi applicati sono 1/4 del carico totale. I carichi applicati corrispondono al valore maggiorato (+75% per Backstay e +18% per Genoa) ricalcolato da software Matlab.

Sono stati sempre utilizzati contatti non lineari con attrito fra i perni e gli elementi di collegamento (TOGGLE e sedi superiori e inferiori). Di seguito si riportano le immagini dei modelli FEM utilizzati. L'analisi è stata sviluppata per analizzare la differenza delle tensioni tra i perni alti, montati con maggiore GAP laterale, ei perni bassi, montati secondo gli standard OYS; inoltre si sono potuti confrontare anche i valori delle tensioni ottenute nel perno alto con quelle ottenute col primo modello FEM con perno unico.

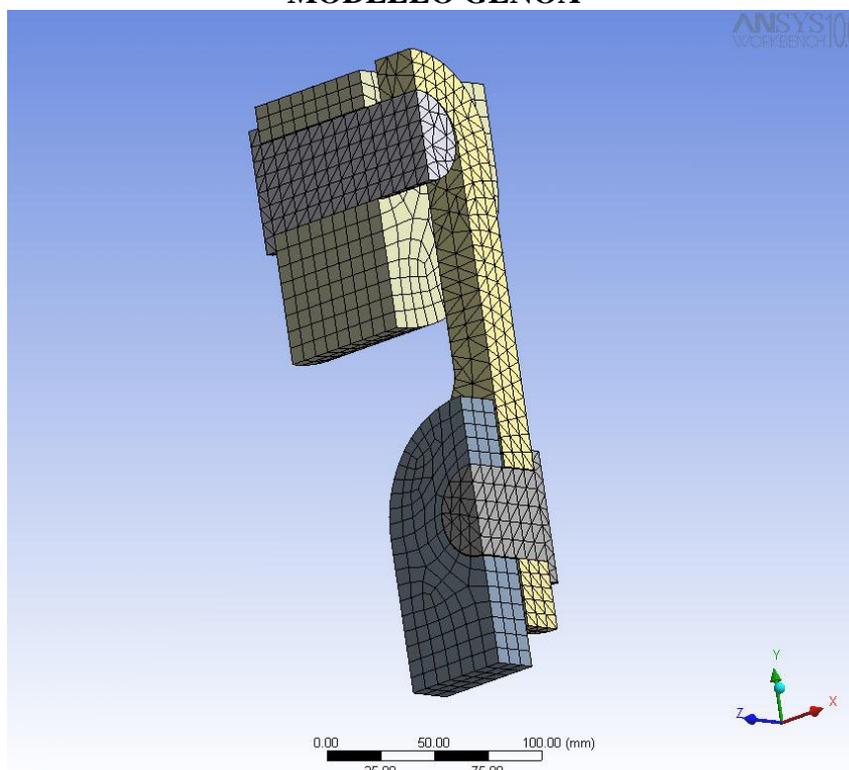
MODELLO FEM BACKSTAY



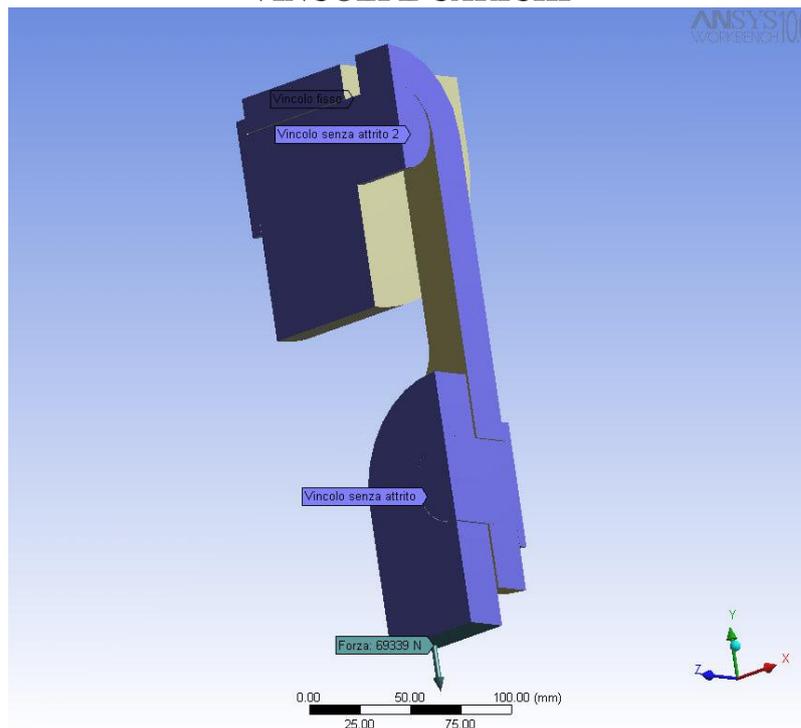
VINCOLI E CARICHI



MODELLO GENOVA



VINCOLI E CARICHI



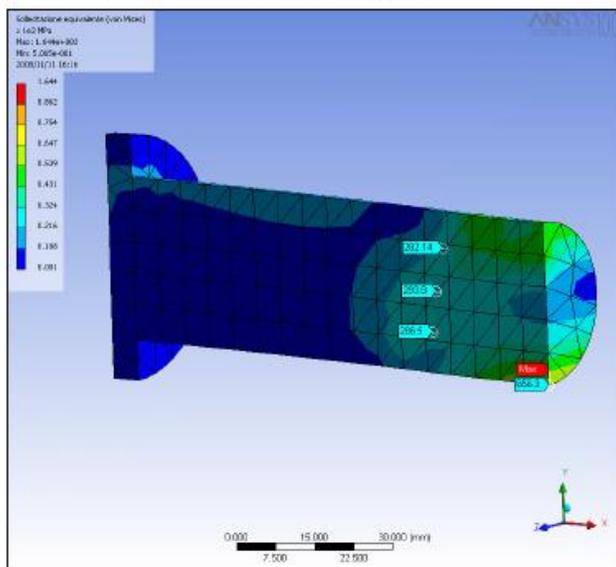
RISULTATI PERNI BACKSTAY

PERNO ALTO

Von mises stress

TENSIONE MAX = 656MPa

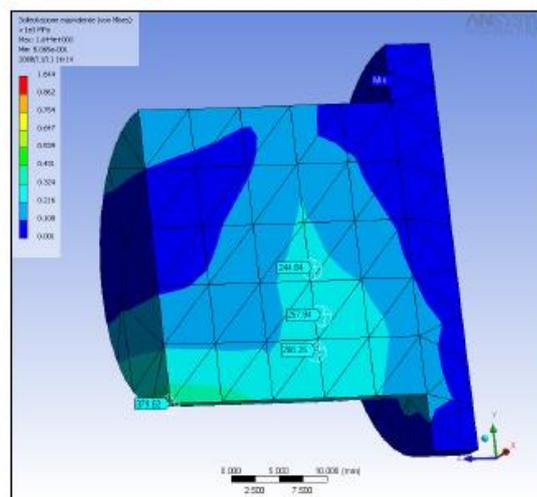
ZONA TAGLIO TENSIONE 290MPa circa



PERNO BASSO

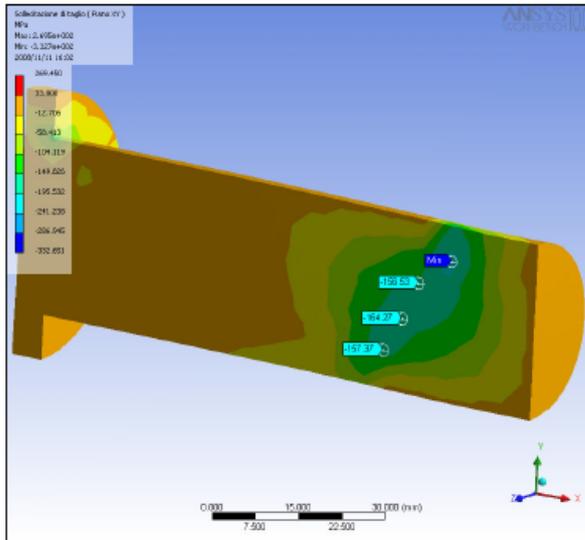
TENSIONE MAX = 380MPa

ZONA TAGLIO TENSIONE 250MPa circa

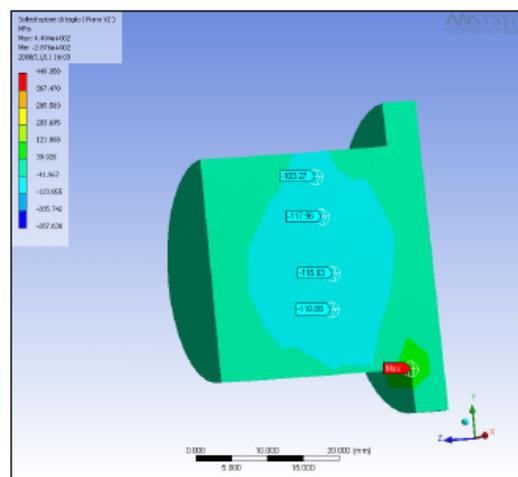


Shear stress

TENSIONE MAX = 160MPa

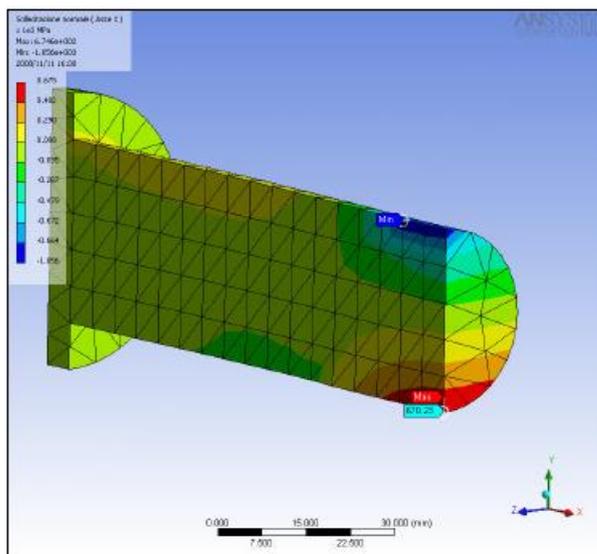


TENSIONE MAX = 115MPa

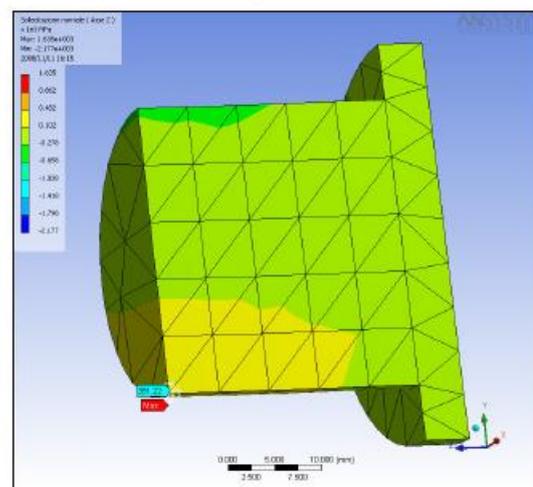


Tension stress

TENSIONE MAX = 670MPa



TENSIONE MAX = 391MPa



Si può notare che le tensioni del perno superiore montato con maggiore GAP sono superiori a quelle del perno inferiore; in particolare le tensioni di taglio sono maggiorate di circa il 39% mentre le tensioni di trazione sono maggiorate di circa il 71%.

Si nota che per il perno alto la massima tensione di Von Mises massima è pari a 656MPa e il contributo del taglio è di 290MPa mentre per il perno basso la massima tensione di Von Mises è pari a 380MPa e il contributo del taglio è di 250MPa; quindi la differenza, fra i due perni, del contributo del taglio alla tensione

di Von Mises di circa il 16% confermando che la sollecitazione di taglio induce sui due perni uno stress simile mentre, la flessione dovuta al montaggio con GAP del perno superiore, induce uno stress molto maggiore nel perno alto rispetto al perno basso.

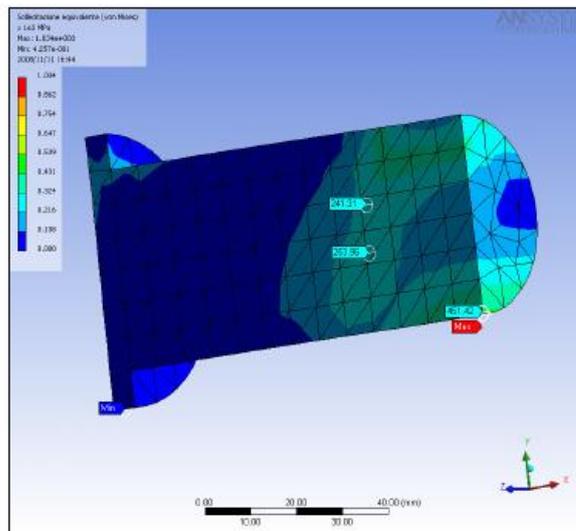
RISULTATI PERNI GENOVA

PERNO ALTO

Von mises stress

TENSIONE MAX = 451MPa

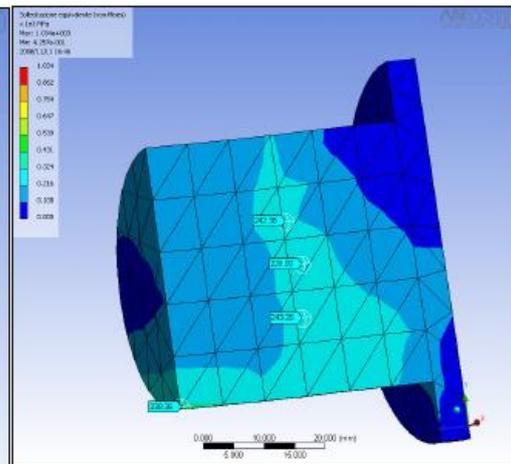
ZONA TAGLIO TENSIONE 250MPa circa



PERNO BASSO

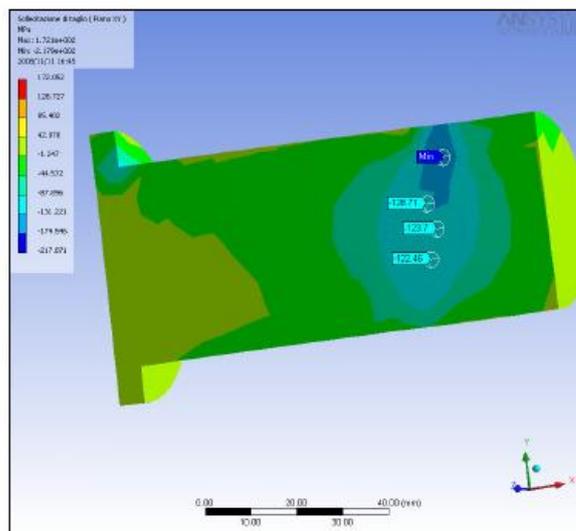
TENSIONE MAX = 338MPa

ZONA TAGLIO TENSIONE 240MPa circa

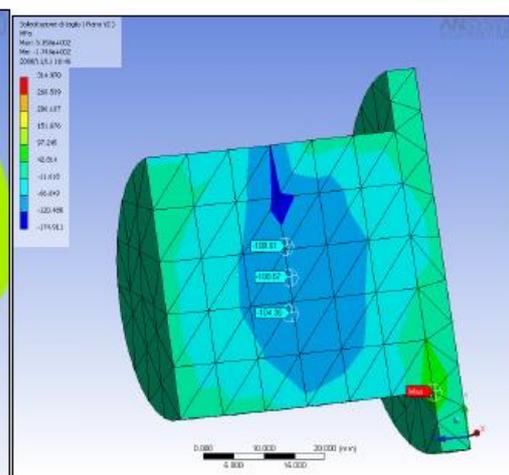


Shear stress

TENSIONE MAX = 125MPa

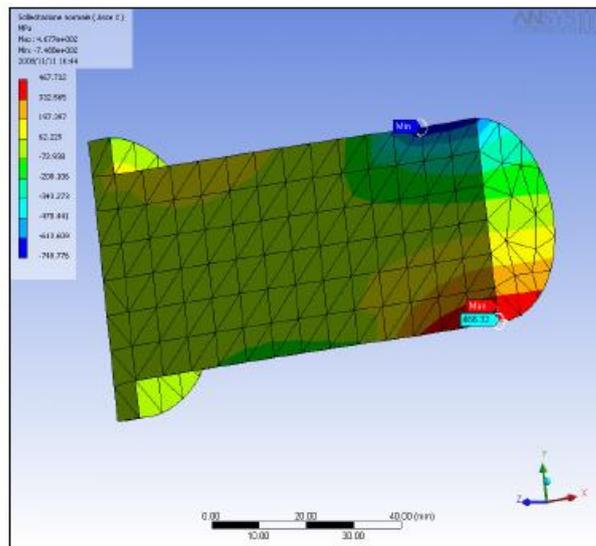


TENSIONE MAX = 110MPa

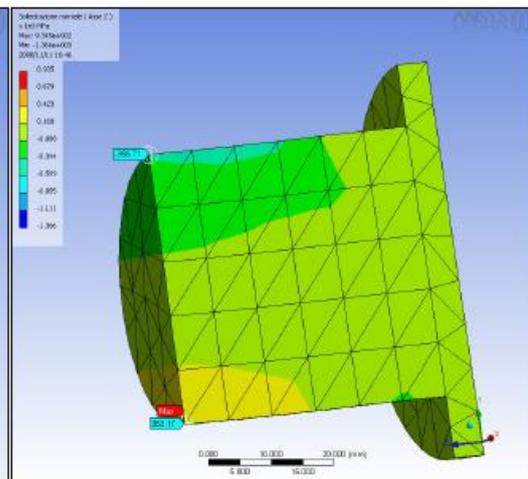


Tension stress

TENSIONE MAX = 466MPa



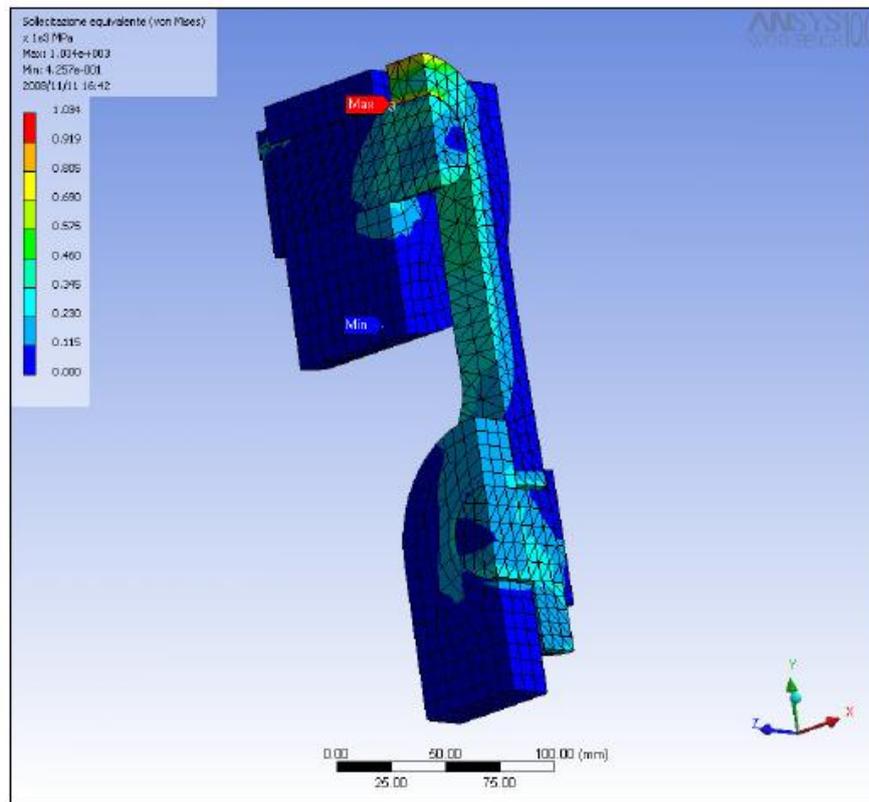
TENSIONE MAX = 353MPa



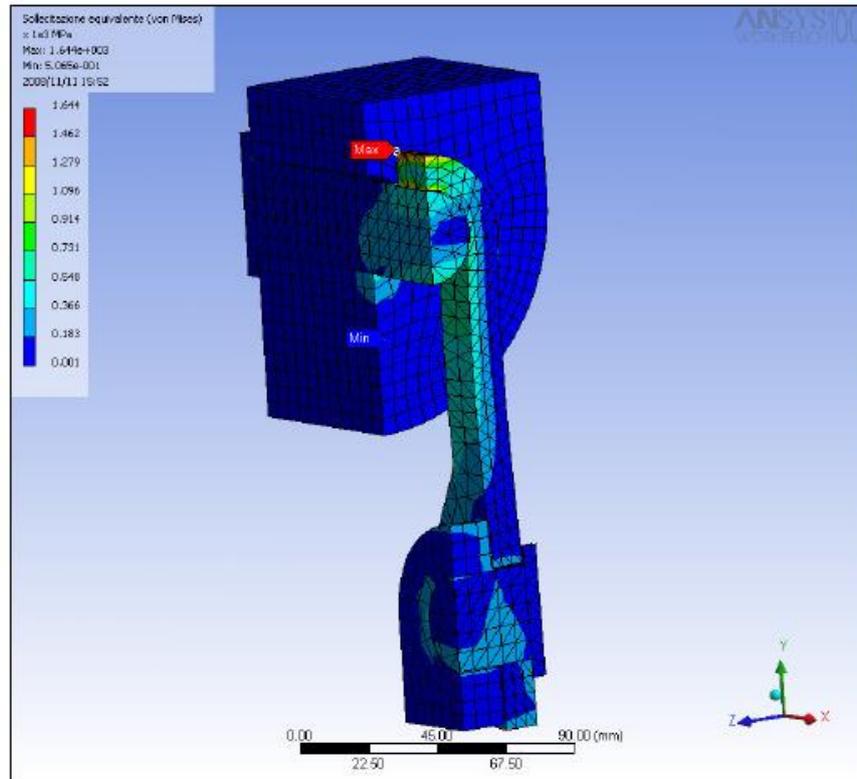
Si può notare che le tensioni del perno superiore montato con maggiore GAP sono superiori a quelle del perno inferiore ma le entità di queste differenze sono molto inferiori rispetto al perno del backstay dato che il GAP è inferiore rispetto al montaggio del Backstay; in particolare le tensioni di taglio sono maggiorate di circa il 14% mentre le tensioni di trazione sono maggiorate di circa il 32%.

Si nota che per il perno alto la massima tensione di Von Mises massima è pari a 451MPa e il contributo del taglio è di 250MPa mentre per il perno basso la massima tensione di Von Mises è pari a 338MPa e il contributo del taglio è di 240MPa; quindi la differenza, fra i due perni, del contributo del taglio alla tensione di Von Mises di circa il 4% confermando che la sollecitazione di taglio induce sui due perni uno stress simile mentre, la flessione dovuta al montaggio con GAP del perno superiore, induce uno stress maggiore nel perno alto rispetto al perno basso.

OUTPUT MODELLO COMPLETO GENOA (TENSIONI DI VON MISES)



OUTPUT MODELLO COMPLETA BACKSTAY (TENSIONI DI VON MISES)



ALLEGATO 4

Tablelle comparative analisi FEM modello completo con due perni

Si nota come le tensioni del perno alto calcolate con il modello completo siano pressochè uguali a quelle calcolate con il modello con un solo perno

	Posizione perno	TIPO PERNO	
		BACKSTAY	GENOA
DIAMETRO [mm]		31.7	44
GAP [mm]	Alto	17.5	11.5
GAP [mm]	Basso	1	1
MAX W.L. sailing condition [kgf]		17935	28273
MAX.VON MISES STRESS[MPa]	Alto	656	451
	Basso	380	338
VON MISES STRESS [MPa] nella zona del taglio	Alto	290	250
	Basso	250	240
MAX.TRAZIONE [MPa] dovuta a flessione	Alto	670	466
	Basso	391	353
TAGLIO MEDIO [MPa]	Alto	160	125
	Basso	115	110
INCREMENTO VON MISES STRESS fra i due perni		72%	33%
INCREMENTO TRAZIONE fra i due perni		71%	32%
MARGINE SICUREZZA A ROTTURA rispetto a trazione TENSIONE DI ROTTURA 1243MPa (da prove sperimentali)	Alto	1.86	2.67
Differenze rispetto a calcolo MATHCAD di VON MISES STRESS	Alto	-14%	+5%

TENSIONI VALUTATE IN CORRISPONDENZA DEI CARICHI DI ROTTURA DEL ROD

	TIPO PERNO		
	BACKSTAY	GENOA	INNER
DIAMETRO [mm]	31.7	44	30
ROD ULTIMATE LOAD [kgf]	27216	68039	27216
Incremento percentuale carico rispetto a W.L.	52%	140%	38%
MAX.VON MISES STRESS[MPa]	997	1082	1030
MARGINE SICUREZZA A ROTTURA rispetto a trazione TENSIONE DI ROTTURA 1243MPa (da prove sperimentali)	1.24	1.15	1.20

TENSIONI VALUTATE IN CORRISPONDENZA DEI CARICHI DI PRETENSIONAMENTO

	BACKSTAY	GENOA	INNER
STAY PRETENSION LOAD [kgf]	7000	10000	10000
Incremento percentuale carico rispetto a W.L.	-60%	-64%	49%
MAX.VON MISES STRESS[MPa]	261	163	374
MARGINE SICUREZZA A SNERVAMENTO rispetto a trazione TENSIONE DI SNERVAMENTO 1152MPa (da prove sperimentali)	4.4	7.1	3.1

Bibliografia

- [1] **Pedefferri P.:** *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Vol.2 Settembre 2007;
- [2] **Eliaz N., Shachar A., Tal B., Eliezer D.:** *Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels*, 2000;
- [3] **R. A. Oriani:** *The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metallurgica*, Vol. 18 January 1970;
- [4] **Toyoda S., Kawabata Y., Suzuki K.:** *High Performance Steel Tube for Automotive Parts, JFE TECHNICAL REPORT No. 7* January 2006;
- [5] **Yamasaki K.:** *Current situation and properties of ultra-high strength steel for automotive use in Japan. La Revue de Métallurgie* Juillet-Août 2003;
- [6] **Grabke H. J., Riecke E.:** *Absorption and diffusion of Hydrogen in steels. Materiali in Tehnologije* 34, 2000 – 6;
- [7] **Zapffe C.A., Sims C.E.:** *Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steels. Trans. AIME* 145, 1941;
- [8] **Troiano A.R.:** *The influence of hydrogen on the mechanical behaviour of steel, The Iron and Steel Institute, Special report No. 73*, 1962;
- [9] **Hirth J. P.:** *Effects of Hydrogen on the properties of Iron and Steel. 1980 Institute of Metals Lecture, The Metallurgical Society of AIME, Metallurgical Transactions A, Vol. 11 A, June 1980-861;*
- [10] **Johnson: H.H.** *Hydrogen in Iron. The 1986 Campbell Memorial Lecture ASM INTERNATIONAL, Metallurgical Transactions A, Vol. 19 A, October;*
- [11] **Petch N.O., Stables P.:** *Delayed fracture of metals under static load. Nature* 169, 1952;
- [12] **Nagumo M., Nakamura M., e Takai K.:** *Hydrogen Thermal Desorption Relevant to Delayed-Fracture Susceptibility of High-Strength Steels, Metallurgical and materials Transactions A Vol. 32 A, February 2001-339;*
- [13] **Nicodemi W.:** *Acciai e leghe non ferrose, Zanichelli, pp 144, 2000*

- [14] **Chiang W.C., Pu C.C., Yu B.L., Wu J.K.:** *Hydrogen susceptibility of 17-4 PH stainless steel, pp 144, 2000;*
- [15] **Tsay L.W., Yang T.Y., Young M.C.:** *Embrittlement of laser surface-annealed 17-4 PH stainless steel, 2000;*
- [16] **The ASTM Handbook;**
- [17] **Iacoviello F.:** *La resistenza alla corrosione degli acciai duplex, 2003;*
- [18] **Boniardi M., Boneschi M.:** *Generalità sugli acciai inossidabili bifasici ed aspetti metallurgici della sola saldatura, 1999;*
- [19] **Boniardi M., D'Errico F., Mapelli C.:** *Microstruttura, trattamenti termici e proprietà meccaniche degli acciai bifasici;*
- [20] **Shyan Liang chou, Wen-Ta Tsai:** *Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution, 1999;*
- [21] **Zakroczymski T, Glowacka A., Swiatnicki W.:** *Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel, 2004.*
- [22] **Di Caprio G:** *Gli acciai inossidabili, 2003;*
- [23] **San Marchi C., Somerday B.P.:** *Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials Austenitic Stainless Steels: A-286, 16 maggio 2005.*