

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

Tesi di laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**TRANSIZIONE DUTTILE-FRAGILE IN UN ACCIAIO DUPLEX
SAF2205**

Relatore: Prof. Irene Calliari

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Ing. Enrico Piva

Laureando: Andrea Bizzotto

ANNO ACCADEMICO: 2015-2016

Plus Ultra

Indice	Pag.1
Introduzione	Pag.3
CAPITOLO 1: GLI ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX	Pag.4
1.1 Classificazione degli acciai inossidabili	Pag.4
1.2 Gli acciai Duplex	Pag.4
1.3 Metallurgia fisica dei DSS ed effetto degli elementi alliganti	Pag.6
1.4 Trattamenti isoterfici e intervalli critici di temperatura	Pag.11
1.5 Fasi secondarie	Pag.12
1.6 Influenza delle fasi secondarie sulla resistenza a rottura	Pag.14
Scopo della tesi	Pag.16
CAPITOLO 2: PROCEDURA SPERIMENTALE	Pag.18
2.1 Materiale analizzato	Pag.18
2.2 Le prove di resilienza	Pag.18
2.3 Tecniche metallografiche	Pag.21
2.3.1 Microscopio ottico metallografico	Pag.21
2.3.2 SEM (Scanning Electron Microscope)	Pag.22
2.4 Normativa ASTM A370	Pag.24
2.5 Normativa ASTM E23	Pag.26
CAPITOLO 3: ANALISI DEI RISULTATI	Pag.29
3.1 Analisi preliminari e identificazione del trattamento termico ..	Pag.30
3.2 Transizione duttile-fragile nel SAF2205	Pag.35
3.3 Conclusioni	Pag.50

Introduzione

La presente tesi riassume il lavoro di ricerca svolto per il conseguimento del titolo di dottore magistrale. L'obiettivo principale è lo studio dell'effetto della precipitazione di fasi secondarie in percentuali inferiori all'1% sulla temperatura di transizione duttile-fragile nell'acciaio inossidabile Duplex SAF 2205. Nel primo capitolo della tesi è esposta un'introduzione generale sugli acciai inossidabili Duplex, focalizzata sulle loro proprietà, applicazioni e problematiche, con la descrizione delle varie fasi microstrutturali che si formano a seguito di vari trattamenti termici, inoltre viene esposta una parte di lavoro già presente in letteratura per meglio definire il contesto delle analisi e per poter comparare i risultati di laboratorio.

Nel secondo capitolo vengono esposti i materiali e metodi utilizzati per lo svolgimento delle analisi e nel terzo capitolo vengono illustrati e commentati i risultati.

Il presente lavoro si inserisce in uno studio più ampio della metallurgia fisica del SAF 2205, per completarne la conoscenza sul comportamento a basse temperature in presenza di fasi secondarie. I risultati verranno confrontati con quelli ottenuti per l'acciaio Duplex Zeron 100 (anch'esso sottoposto a trattamento isothermico) in pari condizioni microstrutturali, per confrontare il loro comportamento a pari condizioni di microstruttura.

Il lavoro di ricerca sulla microstruttura e le relative analisi metallografiche è stato svolto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) a Padova (sezione Materiali) mentre la preparazione dei provini e le prove Charpy si sono svolte alla sede di Vicenza delle Acciaierie Valbruna S.p.a.

CAPITOLO 1: GLI ACCIAI INOSSIDABILI DUPLEX

1.1 Classificazione degli acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili sono leghe in cui la percentuale di cromo supera il valore del 10,5%. Essi sono caratterizzati da buona resistenza alla corrosione combinata con ottime proprietà meccaniche, la resistenza alla corrosione è dovuta alla formazione in superficie di uno strato di ossido protettivo passivante formato da ossidi di cromo, tale strato protettivo di poche decine di nanometri funge da barriera e previene il progredire dei fenomeni corrosivi all'interno dell'acciaio.

In base alla microstruttura gli acciai inox vengono classificati in quattro categorie:

- ❖ Acciai martensitici: caratterizzati da tenori di cromo compresi tra 11.5% e 18% con una percentuale di carbonio in peso di almeno 1.2%. Sono gli unici acciai inossidabili che presentano il fenomeno della trasformazione martensitica e l'unica categoria di inossidabili a poter essere temprati.
- ❖ Acciai ferritici: sono leghe ferro – cromo con tenori di carbonio inferiori rispetto agli acciai martensitici, hanno moderata resistenza alla corrosione che cresce in funzione del tenore di cromo.
- ❖ Acciai austenitici: questa classe di inossidabili possiede struttura austenitica grazie alla presenza di nickel di almeno il 7.5%, questo garantisce migliori resistenze alla corrosione rispetto agli inox ferritici e il tenore di cromo parte da un minimo di 18% in massa.
- ❖ Acciai austeno-ferritici o Duplex (DSS): sono acciai inossidabili che presentano una struttura bifasica ferritica – austenitica con cromo presente in concentrazioni superiori al 16% e nickel fino a un massimo del 6%, il carbonio è presente in tenori non superiori al 0.03% in massa.

1.2 Gli acciai Duplex

Gli acciai inossidabili Duplex (o Duplex Stainless Steels, DSS) sono una particolare classe di acciai inossidabili, caratterizzati da una microstruttura bifasica: con ferrite - austenite, in eguali frazioni volumetriche. La presenza di entrambe le fasi all'interno consente di combinare proprietà meccaniche con la resistenza a corrosione, garantendo prestazioni superiori a quelle delle leghe austenitiche, inoltre i costi relativamente contenuti rendono i DSS ancor più competitivi. Tale classe di acciai trova applicazione nell'industria petrolchimica dove è necessario che il materiale mantenga buone proprietà meccaniche pur essendo esposto ad ambienti aggressivi, inoltre lo sviluppo dei sistemi di produzione VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) e AOD (Argon Oxygen Decarburization) consente di limitare la percentuale di carbonio, azoto e inclusioni rendendo i DSS ancora più affidabili sotto il profilo composizionale.

I DSS sono acciai alto legati e richiedono un delicato bilanciamento nella composizione per ottenere una microstruttura di approssimativamente 50% austenite e 50% ferrite, essi contengono in prevalenza cromo (20-29%), nickel (1-7%), molibdeno (al massimo 4%), azoto (fino al 0,4%) mentre il tenore di carbonio è mantenuto a livelli bassi: 0,03% o inferiore.

In generale trovano ampio utilizzo in settori in cui il rischio di corrosione sotto stress limita l'impiego di acciai austenitici e dove la corrosione generalizzata non rende gli acciai ferritici una scelta ottimale. Come le altre classi di acciai inossidabili i Duplex sono classificabili in base alla loro resistenza al pitting, definita dall'indice PRE_N (Pitting Resistance Equivalent Number), questo è correlato alla composizione dell'acciaio e utilizzato come termine di comparazione tra leghe di diverse classi ed è definito da:

$$PRE_N = Cr(\%) + 3.3 * Mo(\%) + k * N(\%) \quad (1)$$

dove (%) indica la percentuale in peso dell'elemento considerato e k è una costante che varia tra 10 e 30 e normalmente il valore utilizzato è 16.

In caso sia presente tungsteno nei DSS si utilizza una variante della (1):

$$PRE_W = Cr(\%) + 3.3 * [Mo(\%) + 0.5 * W(\%)] \quad (2)$$

Il significato di PRE_N o PRE_W è puramente qualitativo in quanto si riferisce alla composizione media della lega senza tener conto della morfologia delle fasi presenti e delle disomogeneità a livello microstrutturale, comunque grazie a questo indice è possibile fornire una suddivisione di massima dei DSS nelle seguenti 4 categorie:

1. Lean DSS: Caratterizzati da un valore PRE_N di circa 25 e da bassi contenuti di Ni e Mo, rappresentano un'ottima alternativa agli acciai austenitici AISI 304 e AISI 316.
2. Standard DSS: Caratterizzati da PRE_N di circa 35 e da un ottimo compromesso tra proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione, il SAF 2205 analizzato nel presente lavoro di tesi è parte di questa categoria.
3. Super DSS: Sono acciai inossidabili super Duplex alto legati, caratterizzati da indici PRE_N e PRE_W di circa 40-42, offrono resistenza a corrosione equivalente ad acciai super-austenitici con 5-6% di Mo, l'acciaio Zeron 100 appartiene a questa categoria.
4. Hyper DSS: Caratterizzati da valori PRE_N superiori a 45, combinano alti tenori di Cr-Mo-W con alte percentuali di N (fino a 0.4%), questa classe di acciai richiede temperature di distensione superiori.

Dopo le operazioni di formatura tutti i DSS devono essere necessariamente temprati in acqua per ottenere la caratteristica microstruttura bifasica, la temperatura di trattamento dipende fortemente dalla composizione dell'acciaio e da precedenti trasformazioni termomeccaniche che questo ha subito, il trattamento è effettuato in un intervallo di temperature che garantiscano la coesistenza di ferrite e austenite in frazioni di volumi comparabili.

La resistenza dell'acciaio alle basse temperature ($< 0^\circ\text{C}$) subisce un calo dovuto alla presenza di ferrite CCC (cubica a corpo centrato) che decomponendosi ad alte temperature causa precipitazione di fasi indesiderate.

Inoltre la presenza di elementi alliganti facilita la decomposizione della ferrite rendendo i DSS particolarmente suscettibili alla precipitazione di fasi in trattamenti termici di durata prolungata, inoltre questo particolare aspetto può creare problemi alla saldabilità.

La decomposizione di fasi secondarie è rilevabile su un ampio intervallo di temperature (250-1000°C), le fasi di maggior interesse si formano oltre i 600°C per via del fatto che le cinetiche di decomposizione sono catalizzate dalle alte temperature e il loro tasso di formazione è molto elevato, infatti bastano pochi minuti di trattamento termico a provocare precipitazione. La presenza di queste fasi secondarie (composti intermetallici o nitruri) intacca le ottime prestazioni dei DSS portando a una marcata riduzione della resistenza all'impatto e della resistenza alla corrosione localizzata. Le fasi secondarie infatti sono ricche in Cr e Mo a percentuali maggiori rispetto alla ferrite dalla quale si formano, esponendo quest'ultima a fenomeni di corrosione localizzata, inoltre le fasi secondarie si formano tra i grani di ferrite e austenite agendo da discontinuità, perciò rappresentano un sito preferenziale per la nucleazione di cricche.

Per questi motivi a livello industriale si effettuano i trattamenti di solubilizzazione in modo da ottenere una struttura totalmente priva di intermetallici, infatti si cerca di ottenere la caratteristica struttura bifasica e allo stesso tempo di ri-dissolvere i precipitati che si formano durante operazioni di manifattura come ad esempio la laminazione a caldo [1].

1.3 Metallurgia fisica dei DSS ed effetto degli elementi alliganti

Come già discusso nella sezione precedente la microstruttura dei DSS è bifasica, composta da grani austenitici circondati da una matrice ferritica (Fig.1), questo è il tratto distintivo di questa categoria di acciai e che consente di ottenere un ottimo compromesso tra resistenza a corrosione e meccanica. Questa particolare caratteristica comporta però un'estrema sensibilità ai trattamenti termomeccanici ad alte temperature e alla deformazione plastica a temperatura ambiente. Infatti la matrice ferritica è instabile alle alte temperature mentre la fase austenitica è metastabile, questo comporta la formazione di nuove fasi, inoltre tutto ciò è complicato dalla temperatura di trattamento, dalla composizione e dalla microstruttura come variabili.

A seconda delle differenti condizioni cui l'acciaio viene sottoposto si possono osservare diversi fenomeni:

- Decomposizione della ferrite in fase σ o fase χ
- Precipitazione di carburi o nitruri
- Formazione di α' -martensite da austenite

Per questi motivi è richiesto un controllo accurato della microstruttura durante il processo di solidificazione e dopo lavorazioni a caldo.

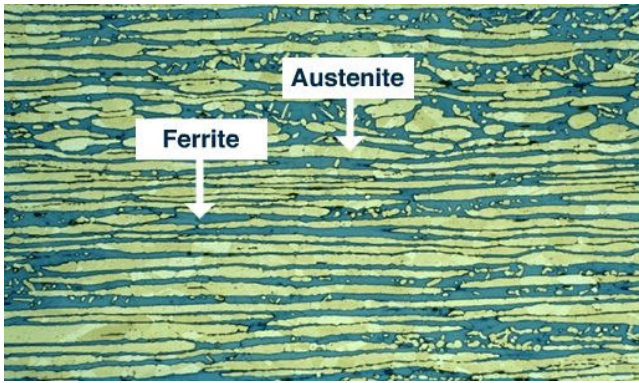


Fig.1: Composizione al SEM di un acciaio inossidabile Duplex

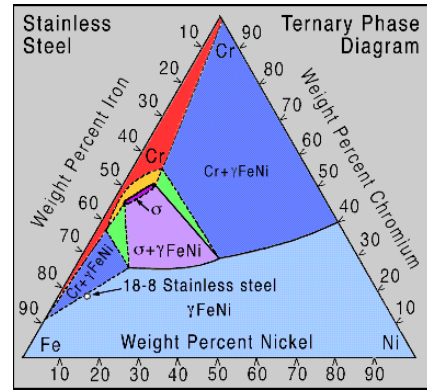


Fig.2: Diagramma ternario Fe-Cr-Ni

Questi materiali sono acciai alto-legati speciali, contenenti 6-7 elementi principali, perciò il loro comportamento in funzione della temperatura non può essere espresso da diagrammi di fase ordinari, è comunque di fondamentale importanza conoscere le condizioni di equilibrio in modo da determinare quali parametri possono migliorare la microstruttura e quali ne limitano le condizioni operative. Una soluzione per poter prevedere il comportamento dei DSS è fornita dai diagrammi ternari Fe-Ni-Cr (Fig.2) che però forniscono una rappresentazione perlopiù di carattere qualitativo vista la presenza non trascurabile di altri elementi alliganti. Ad ogni modo i progressi ottenuti nell'elaborazione dati e in scienza dei materiali consentono lo sviluppo di software di simulazioni termodinamiche che sfruttano la diminuzione dell'energia libera di Gibbs in varie situazioni per definire la microstruttura all'equilibrio dei DSS in un ampio range di composizione, sia considerando il tipo che la quantità di fasi presenti [2]. L'utilizzo di questi sistemi è fondamentale per prevenire la formazione di fasi dannose sia durante la fase di formazione sia durante il periodo di vita dei componenti. La complessità dei DSS è data dall'alta percentuale di elementi alliganti, inoltre lo studio sugli effetti dei singoli elementi risulta sempre più complesso all'aumentare degli elementi considerati.

L'acciaio Duplex che verrà analizzato nel presente lavoro di tesi è un UNS S32205, prodotto dall'Acciaierie Valbruna, le prestazioni di questo acciaio verranno comparate nei risultati finali a quelle del UNS S32760 noto commercialmente come Zeron 100 e già studiate in precedenza[3].

SAF 2205									
C	Cr	Ni	Mo	Cu	W	Mn	P	S	Si
0,0223	22,376	5,7953	3,1458	0,255	0,0258	1,4447	0,0275	0,001	0,472

Tabella 1: Composizione percentuale del SAF 2205

Zeron 100									
C	Cr	Ni	Mo	Cu	W	Mn	P	S	Si
0,014	25,23	6,89	3,67	0,72	0,62	0,88	0,023	0,001	0,25

Tabella 2: Composizione percentuale del Zeron 100

Gli elementi alliganti si dividono in alfageni e gammageni, gli alfageni(Cr, Mo, Si, V) hanno un comportamento simile al cromo, favoriscono la struttura tipica del α -Fe con reticolo cristallino a corpo

centrato (BCC – Body Centered Cubic) mentre i gammageni(Ni, C, Mn, Co) favoriscono invece la struttura tipica del γ -Fe con reticolo cristallino a facce centrate (FCC – Face Centered Cubic). Allo scopo di identificare la struttura dell'acciaio in seguito al trattamento termico si utilizzano i coefficienti di partizione:

$$Ni_{eq} = Ni + 30 * C + 0.87 + Mn + a[N - 0,045]$$

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

Tali formule permettono di trovare le percentuali equivalenti di nickel e cromo le quali consentono, grazie al diagramma di Shaeffler, di predire la struttura del materiale a temperatura ambiente.

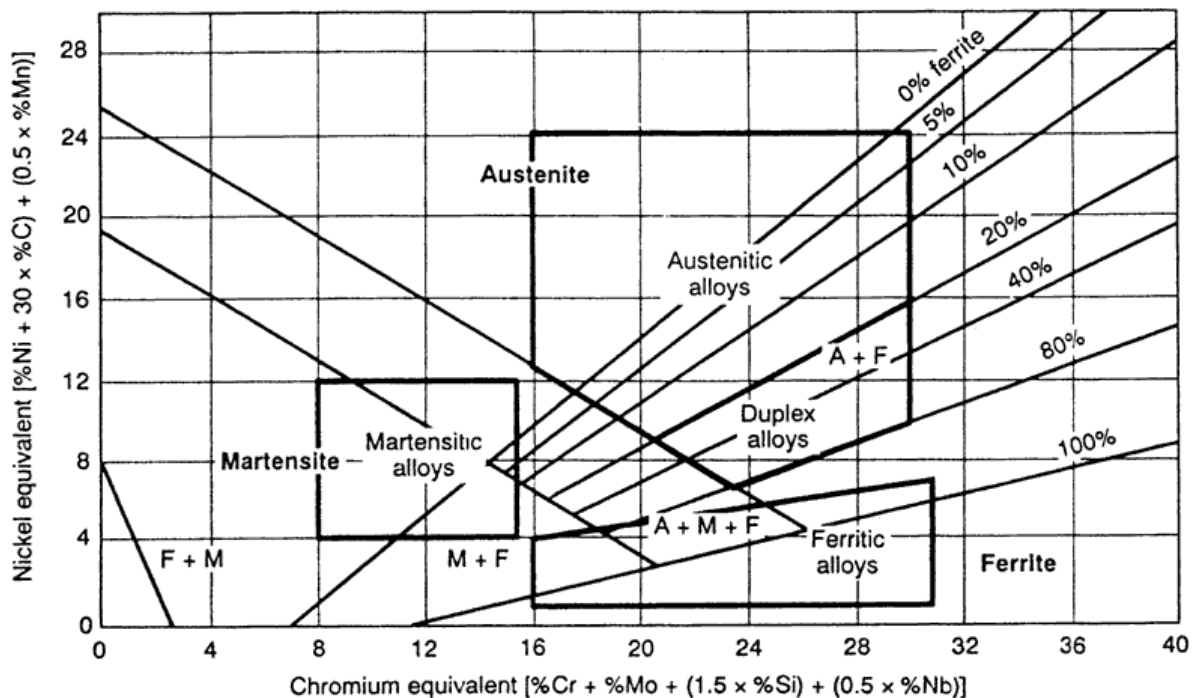


Fig.3 Diagramma di Shaeffler

L'aumento di percentuale di elementi alliganti all'interno dell'acciaio aiuta a evitare la trasformazione martensitica durante il trattamento di tempra, risultando in struttura austenitica (Alto Ni_{eq}) oppure ferritica (Alto Cr_{eq}).

Se il tenore di elementi gammageni è adeguato nell'acciaio si forma la microstruttura austeno-ferritica tipica degli acciai Duplex.

Cromo

Il cromo è un elemento alfa-geno, e come tale amplia il campo di stabilità della ferrite, è l'elemento alligante presente in maggior percentuale e per garantire l'inossidabilità di un acciaio è richiesto almeno al 10,5% nella composizione della lega. Il cromo aumenta la resistenza alla corrosione localizzata, a vaiolature e pitting grazie alla formazione di uno strato protettivo passivante di ossido di cromo, inoltre favorisce la solubilità dell'azoto nella ferrite. Aggiungere troppo cromo porta a precipitazione di fasi secondarie intermetalliche indesiderate, come ad esempio la fase σ .

Nickel

La presenza di nickel serve a stabilizzare il contenuto dell'austenite attorno al 40-60%, la quantità percentuale nella lega deve essere fissata considerando anche il tenore di cromo presente, inoltre bisogna evitare eccessive percentuali di nickel: in tale circostanza la percentuale di austenite nella lega supera il 50% portando ad arricchimento di cromo e molibdeno nella ferrite e favorendo quindi la comparsa di fasi secondarie. Il nickel non ha effetti diretti sull'aumento della resistenza a corrosione, ma ha funzione di ritardare la formazione della fase σ .

Molibdeno

Il molibdeno è un elemento ferritizzante e quindi, analogamente al cromo, amplia il campo di stabilità della ferrite, inoltre favorisce la solubilità dell'azoto in quest'ultima. Favorisce la riduzione della densità di corrente di corrosione aumentando la resistenza al pitting in soluzioni ricche di cloruri, inoltre i siti di innesco dei fenomeni corrosivi vengono protetti grazie alla formazione di ossidi o idrossidi di molibdeno, non viene mai aggiunto in tenori superiori al 4% in quanto favorisce la formazione di fase σ ad alte temperature e ne aumenta la stabilità.

Rame

L'aggiunta di rame in acciai Duplex concorre a ridurre l'ossidazione in ambienti non ossidanti, come ad esempio in acido solforico. L'aggiunta di Cu è comunque limitata a un massimo del 2% perché livelli superiori ridurrebbero la duttilità a caldo della lega e porterebbero a indurimento da precipitazione, diminuendo di conseguenza la lavorabilità. Tuttavia in ambienti non ossidanti e solforosi il rame porta a indurimento dopo esposizione a range di temperatura tra i 300-600°C per via di modesti precipitati ricchi in Cu, comunque questi ultimi non concorrono in modo rilevante ad aumentare la resistenza a corrosione.

Tungsteno

Aggiunte di tungsteno fino al 2% aumentano la resistenza al pitting della lega diminuendo la corrente di passivazione e stabilizzando lo strato passivato, inoltre favoriscono la resistenza a corrosione per fessurazione in soluzioni di cloruri, in quanto il tungsteno viene assorbito nello strato passivo senza modificare lo stato dell'ossido.

In soluzioni di acido cloridrico comunque il tungsteno passa da substrato a strato passivo reagendo con acqua e formando WO_3 aumentando la stabilità degli ossidi e formando legame con il substrato.

Il tungsteno inoltre favorisce la formazione di intermetallici tra i 600 e i 1000°C ed è analogo al molibdeno nel favorire la formazione di fase σ ad alte temperature ma solo sotto il profilo termodinamico, comunque in tenori compresi tra 1 e 3% riduce la formazione di fasi secondarie ai bordi grano.

Manganese

Il manganese è uno stabilizzante dell'austenite senza rilevanti effetti sulla stabilità di fase negli acciai Duplex, aumenta la solubilità dell'azoto e aumenta il range di temperature alle quali si forma la fase σ .

L'aggiunta di manganese aumenta la resistenza all'abrasione inoltre incrementa la resistenza a trazione delle leghe senza perdite di duttilità.

Per percentuali di manganese del 3-6% con livelli di azoto di 0,1-0,25% rispettivamente si verifica una decrescita nella critical pitting temperature (CPT), probabilmente per via di inclusioni di MnS che agiscono da siti di nucleazione per fenomeni di pitting e concorrono alla destabilizzazione dello strato passivato.

Azoto

L'azoto è un elemento gammageno e in quanto tale amplia il campo di stabilità dell'austenite, agisce su vari aspetti aumentando la resistenza al pitting, aumentando la percentuale di austenite nella lega e incrementando la resistenza complessiva. L'azoto influenza la corrosione per pitting in modo simile al cromo e al molibdeno in quanto aumenta il potenziale di passivazione e tale effetto è incrementato dalla presenza del molibdeno.

L'azoto si dissolve preferenzialmente nell'austenite e deposita all'interfaccia metallo - strato passivo e porta ad un aumento della resistenza alla corrosione per fessurazioni perché stabilizza le leghe dall'attacco degli agenti chimici. Inoltre stabilizza gli acciai Duplex dalla precipitazione di intermetallici ritardandone la cinetica di precipitazione.

L'aggiunta di azoto infine comporta una riduzione nella formazione di nitruri, perché porta a un maggior assorbimento nell'austenite e a una minor distanza delle "isole" austenitiche. L'aggiunta simultanea di carbonio e azoto rinforza sia la ferrite che l'austenite però il carbonio è sconsigliato in quanto la sua introduzione porta alla formazione di carburi di cromo a bordo grano quando le leghe vengano esposte ad alte temperature, comportando una decrescita della resistenza a corrosione e a depauperamento della lega.

Carbonio, Fosforo, Zolfo

Il tenore di carbonio in molti acciai Duplex è limitato a livelli di 0,02-0,03% per prevenire la formazione di carburi di cromo che agiscono come siti preferenziali per l'attacco intergranulare e il pitting. Il fosforo e lo

zolfo vengono tenuti a livelli molto bassi per lo stesso motivo, minimi tenori di zolfo sono importanti comunque in saldatura per garantire una buona penetrazione dei cordoni nella saldatura ad arco sommerso.

Silicio

Il silicio aumenta la resistenza delle leghe all'ossidazione ad alte temperature, è comunque mantenuto a livelli inferiori all'1% in quanto è un elemento promotore della fase σ .

1.4 Trattamenti isotermici e intervalli critici di temperatura

La microstruttura caratteristica degli acciai Duplex è ottenuta grazie a un trattamento termico di solubilizzazione, questa si ottiene trattando a temperature comprese tra i 1050°C e i 1150°C per tempi necessari a omogeneizzare la microstruttura. Durante la solubilizzazione le fasi secondarie e i precipitati presenti nell'acciaio per via delle fasi di produzione e lavorazione vengono ridisciolti e ritornano in soluzione solida. Successivamente la lega viene temprata in acqua per congelare la microstruttura ottenuta tramite solubilizzazione. Ferrite ed austenite non sono le uniche fasi presenti negli acciai Duplex, una grande varietà di fasi secondarie indesiderate è presente nella struttura di questi acciai per fenomeni di precipitazione che hanno luogo per via dell'instabilità della ferrite, quest'instabilità è localizzata in tre range di temperatura e comporta la formazione di tre distinte categorie di fasi secondarie.

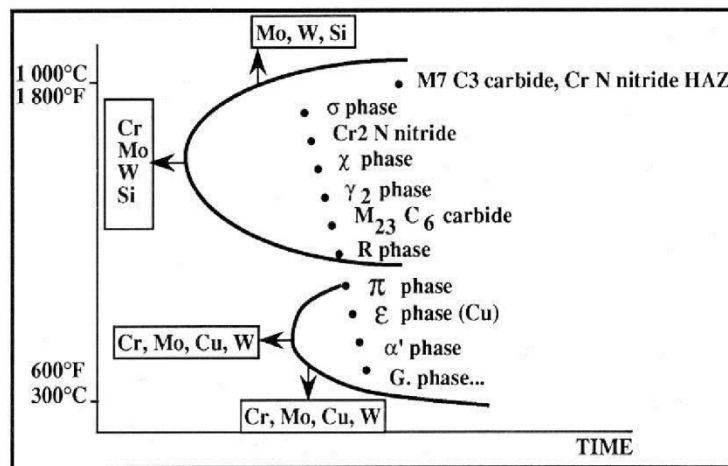


Fig.4 Intervalli di temperatura critici per la formazione di fasi secondarie con relativa influenza degli elementi in lega

La suscettibilità alla formazione di fasi secondarie nelle varie leghe è analizzata con i cosiddetti diagrammi TTP (Time-Temperature-Precipitation) (Fig.4), in particolare questi diagrammi identificano gli intervalli di temperatura ai quali si verifica la formazione di fasi secondarie in termini di cinetica di precipitazione.

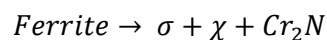
La formazione di fasi secondarie è localizzata nei tre distinti range di temperatura:

- ❖ 300-600°C: il range di temperatura più basso al quale si possono formare fasi secondarie, anche noto come “infragilimento a 475°C”, poiché a questa temperatura avviene la decomposizione spinodale della ferrite. La fase α ferritica si decompone in una fase α' ricca in Cr e avente struttura cubica a corpo centrato, la fase α' è infragilente e riduce notevolmente la resistenza a corrosione degli acciai Duplex.
- ❖ 600-1050°C: questo range di temperature è caratterizzato dalla formazione di intermetallici noti come fase σ , fase χ , nitruri di cromo (Cr_2N) e carburi di cromo. Queste fasi si formano all'interfaccia tra α/α e tra α/γ . In particolare la precipitazione di fasi σ e χ depaupera la soluzione solida di cromo e molibdeno portando all'aumento dei fenomeni di pitting e di corrosione intergranulare. Il molibdeno è il principale responsabile della precipitazione di fasi σ e χ .
- ❖ T maggiori di 1050°C: Per velocità di raffreddamento normali gli acciai Duplex solidificano totalmente in fase ferritica e durante il raffreddamento parte della ferrite diventa austenite, tale trasformazione è reversibile, aumenti più marcati di temperatura comportano maggiori frazioni volumetriche di ferrite causando una riduzione nella precipitazione di intermetallici tra le fasi.

1.5 Fasi secondarie

Come già espresso nei precedenti paragrafi, nei DSS possono verificarsi varie trasformazioni di fase, specialmente ad alte temperature la genesi di tali fasi è dovuta all'instabilità della matrice ferritica e alla composizione chimica.

Nel secondo intervallo critico di temperature la ferrite si trasforma nelle fasi secondarie σ , χ e in nitruri secondo la seguente reazione eutettoidica:



Fase σ

La fase σ è la fase secondaria di interesse maggiore, per via dei suoi effetti nocivi sulla resistenza alla corrosione e la resistenza meccanica anche a bassissime percentuali, inoltre può precipitare in grandi quantità. La fase ha una struttura tetragonale formata da 30% Cr, 4% Ni e 7% Mo. Questo intermetallico precipita preferenzialmente nei grani ferritici e all'interfaccia ferrite-ferrite e austenite-ferrite in un range di temperatura tra i 600-1000°C. Tale fase si forma a partire dalla ferrite, la crescita di fase σ comporta un impoverimento di cromo e molibdeno dalla ferrite circostante portando ad un accumulo di nickel in quest'ultima. Di conseguenza la ferrite si trasforma in austenite e allo stesso tempo questa trasformazione

porta ad un arricchimento di Cr e Mo nella ferrite circostante la quale tenderà a formare altra fase σ . Questo meccanismo porta alla formazione di aree austenitiche separate da fase σ .

La formazione di questa fase secondaria è favorita da Cr e Mo ma anche da Si e W, i quali ne allargano il campo di stabilità e ne favoriscono la precipitazione.

La fase σ è caratterizzata da elevate durezza e fragilità, la sua cella non possiede piani di facile scorrimento, inoltre le varie particelle σ tendono a coalescere peggiorando le proprietà meccaniche generali della lega. Il peggioramento causato dalla fase σ è esteso anche al campo della resistenza a corrosione in quanto la sua formazione causa un impoverimento di cromo dalla matrice ferritica circostante, la quale viene esposta maggiormente ai fenomeni corrosivi data la perdita di passività.

Fase χ

La fase χ è caratterizzata da un reticolo cubico a corpo centrato contenente il 25% Cr, 3% Ni e 14% Mo, tale fase tende a precipitare nel range di temperatura tra i 700-950°C con una velocità maggiore a 850°C. Analogamente alla fase σ i precipitati di tipo χ si formano e crescono all'interfaccia tra le fasi ma con una forma globulare, quindi meno aggressiva verso le proprietà meccaniche e la resistenza a corrosione rispetto alla fase σ .

Tale fase è molto più ricca in molibdeno rispetto alla fase σ e nuclea prima di quest'ultima nelle primissime fasi dei processi di precipitazione in quanto richiede minori energie di attivazione. Man mano che l'invecchiamento procede, la fase χ tende però a trasformarsi in fase σ [3], in realtà studi più approfonditi dimostrano che la precipitazione è competitiva, ossia che la fase χ e la fase σ nucleano insieme a seconda di particolari combinazioni di diffusione, temperatura e differenze nei reticoli cristallini. A seconda della particolare combinazione di fattori può nucleare in prevalenza una fase rispetto all'altra e viceversa [4].

La presenza di fase χ normalmente è sempre inferiore in volume rispetto alla fase σ per via del limitato contenuto di molibdeno.

Nitruri di cromo (Cr_2N)

La precipitazione di nitruri di cromo causa un abbassamento localizzato del tenore di cromo rendendo l'acciaio più vulnerabile alla corrosione localizzata, inoltre tali discontinuità nella soluzione solida portano ad un aumento di siti preferenziali per il propagarsi di cricche, compromettendo la resistenza dell'acciaio.

I nitruri di cromo possono precipitare in due modi distinti, a seconda del trattamento termico cui l'acciaio Duplex è stato sottoposto: o intergranulare come risultato di un raffreddamento troppo rapido dalla

temperatura di solubilizzazione (1050-1100°C), oppure sempre intergranularmente ma a causa di un trattamento isotermico a temperature inferiori. I nitruri precipitano preferenzialmente all'interfaccia ferrite-ferrite o ferrite-austenite.

1.6 Influenza delle fasi secondarie sulla resistenza a rottura

La presenza di fase σ e fase χ all'interno della microstruttura di un acciaio Duplex portano ad una riduzione della duttilità e a un calo disastroso della resistenza meccanica [5]. Questo effetto è dovuto non solo alla fragilità delle fasi secondarie ma anche alla loro posizione intergranulare. Le fasi σ e χ diventano quindi siti di amplificazione degli sforzi dove è favorita la nucleazione di cricche.

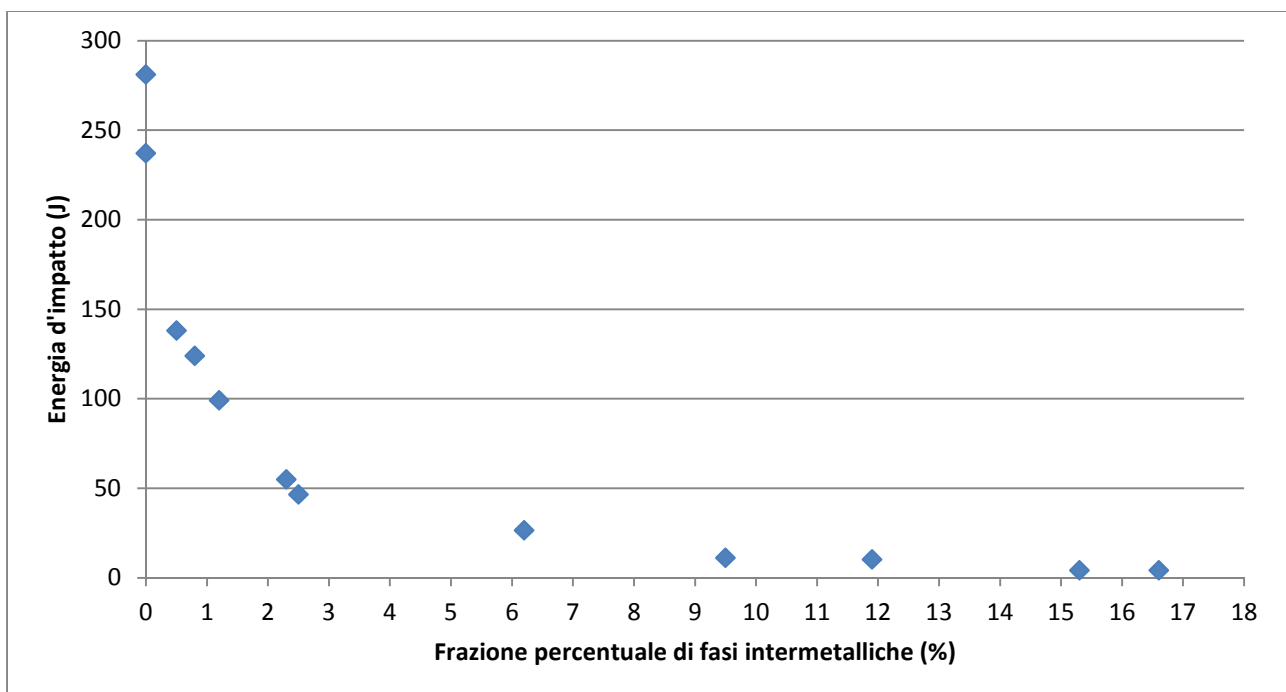


Fig.5 Influenza della precipitazione di fasi secondarie in un acciaio Duplex Zeron 100 in prove di resilienza con pendolo Charpy

I dati ricavati in letteratura dall'analisi di un acciaio Duplex Zeron 100 [5] dimostrano l'evidente caduta della resilienza di provini standard all'aumentare della percentuale di fasi secondarie, con solo l'1% di fasi secondarie nell'acciaio si verifica una caduta rilevante della resistenza all'impatto, in particolare questa vale un terzo della resistenza del materiale solubilizzato [6-8].

Inoltre è stato dimostrato che la distribuzione e la morfologia dei precipitati influenzano la risposta del materiale all'impatto, inoltre, abbassando la temperatura di precipitazione aumenta la fragilità dell'acciaio [8]. Ciò dipende principalmente dalla morfologia della fase σ perché anche la minima sollecitazione concorre alla frattura di questa fase secondaria, per via della sua microstruttura tetragonale.

Il grafico di Fig. 5 dimostra l'effetto disastroso delle fasi secondarie sull'energia di rottura.

In una prima zona a percentuali di fasi secondarie comprese tra 0% e 0.5% le energie di rottura sono maggiori di 140 J, con una quantità bassissima di fase χ la propagazione delle cricche è stabile e si osserva una rottura duttile dei provini.

Nella seconda zona, con percentuali di intermetallici tra 0.5% e 1.5% l'energia assorbita all'impatto è più bassa a livelli compresi tra 140 J e 90 J. Indicando che la rottura non avviene completamente in modo duttile.

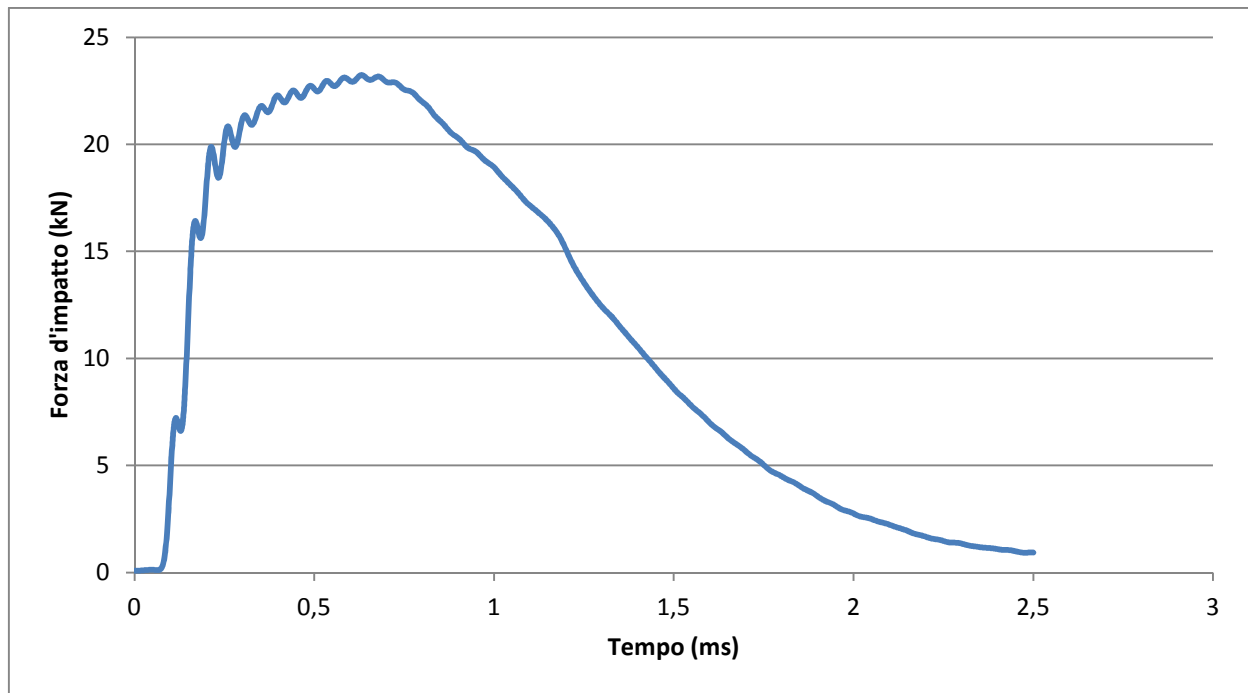


Fig.6 Forza d'impatto in funzione del tempo su un provino Zeron 100 sottoposto a trattamento isotermico a 850°C per 10 min

La Fig.6 rappresenta la curva relativa ad un provino in Zeron 100 sottoposto a trattamento isotermico a 850°C per 10 minuti, la curva dimostra che dopo i 20 kN il materiale presenta indurimento sotto sforzo fino a circa 1ms, poi la variazione di pendenza della curva suggerisce che dopo una propagazione costante delle cricche subentra il meccanismo di rottura fragile causando una variazione di pendenza nella curva e di conseguenza riducendo l'energia assorbita. La prevalenza del meccanismo di rottura fragile è strettamente correlato alla percentuale di fase secondaria presente nella lega e la sua rilevanza cresce con la quantità di fasi secondarie[9].

Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi è finalizzato all'esplorazione del comportamento duttile-fragile di un acciaio Duplex SAF 2205, lo studio inizialmente illustra la ricerca di un trattamento isothermico che consenta di ottenere una microstruttura con una percentuale in volume di fasi secondarie non superiore all'1%.

In seguito sono illustrate le prove di resilienza effettuate tra +20 e -90C° sul materiale trattato isothermicamente nelle condizioni individuate e sul materiale non trattato, in modo da studiare le energie di rottura a varie temperature per entrambe le condizioni microstrutturali, allo scopo di studiare l'influenza di una minima quantità di fasi secondarie sulla resilienza e sulla temperatura di transizione duttile-fragile.

CAPITOLO 2: PROCEDURA SPERIMENTALE

2.1 Materiale analizzato

L'acciaio SAF 2205, del quale sono costituiti i provini oggetto di questa tesi, fa parte degli acciai Duplex standard e secondo la classificazione UNS corrisponde al S32205 la cui composizione è:

<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>W</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>
0,0223	22,376	5,7953	3,1458	0,255	0,0258	1,4447	0,0275	0,001	0,472

Tabella 1: Composizione percentuale in volume dell'acciaio Duplex SAF 2205

Le proprietà tipiche del SAF 2205 sono:

- ❖ Alta resistenza a stress corrosion cracking (SCC) in ambienti ricchi di cloruri
- ❖ Alta resistenza a stress corrosion cracking (SCC) in acido solfidrico
- ❖ Alta resistenza alla corrosione generalizzata e al pitting
- ❖ Alta resistenza alla corrosione per erosione e corrosione sotto sforzo
- ❖ Alta resistenza meccanica, superiore ad acciai inossidabili austenitici
- ❖ Buona saldabilità

Il materiale è stato fornito dalla Valbruna s.p.a con il nome commerciale di V225MN in barre di 20mm di diametro, il materiale di partenza ha subito solubilizzazione ad alta temperatura e successiva tempra in acqua per garantire (almeno inizialmente) una microstruttura libera da fasi secondarie, in questo stato il materiale ha un valore PRE_N pari a 36.

2.2 Le prove di resilienza

La prova di resilienza è eseguita con il pendolo di Charpy, uno strumento utilizzato per definire la tenacità a frattura del materiale, nel presente lavoro di tesi la prova ha lo scopo di quantificare la temperatura al di sotto della quale il materiale presenta frattura fragile.

Lo strumento è composto da un'asta che prevede da un lato una cerniera fissata alla base e dall'altro un maglio. Affinché la misurazione non venga falsata dall'attrito dell'aria e dalla cerniera, quest'ultima presenta dimensioni contenute mentre la mazza è di forma aerodinamica ed è munita di una lama intercambiabile di profilo definito da normativa.

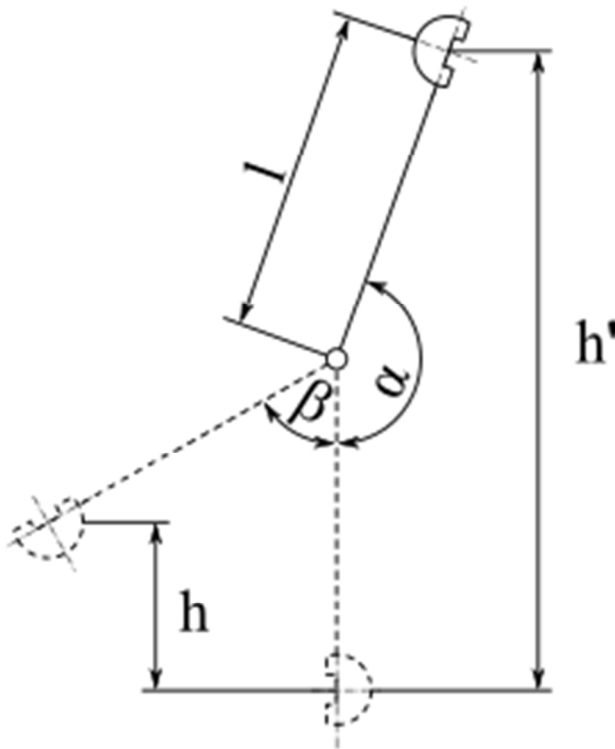


Fig.7 Schema di funzionamento del pendolo di Charpy

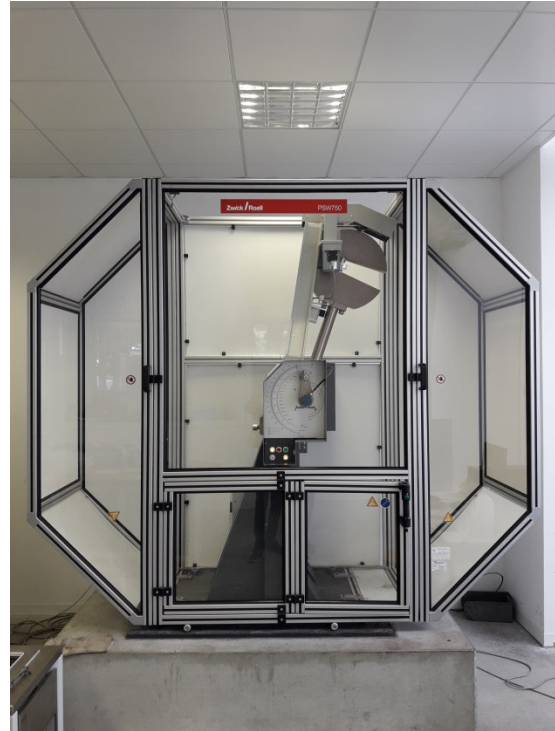


Fig.8 Pendolo Charpy Zwick/Roll PSW750

Il principio di funzionamento del pendolo di Charpy è sintetizzabile con un bilancio di energia potenziale (le grandezze riportate sono riferite alla Fig.7):

$$K = m * g * h' - m * g * h$$

Dove:

- m = massa del peso del pendolo
- g = accelerazione di gravità (pari a 9.81 m/s²)
- h' = posizione di partenza del pendolo (altezza iniziale)
- h = posizione di arrivo del pendolo (altezza finale)

da cui:

$$K = m * g * l * (\cos \beta - \cos \alpha)$$

Dove α e β sono gli angoli evidenziati nello schema di funzionamento.

La grandezza K si misura in Joule [J] ed indica il valore di energia impattante che provoca la rottura del materiale, calcolata sperimentalmente grazie alla differenza di energia associata al pendolo prima di essere lanciato e l'energia associata ad esso in corrispondenza del percorso massimo effettuato (cioè a energia cinetica del maglio pari a zero).

I provini per le prove di resilienza hanno sezione quadrata con lato di 10 mm e lunghezza di 55 mm, esse presentano al centro un intaglio (che serve a garantire la multiassialità degli sforzi) perpendicolare all'asse longitudinale della provetta, può essere a U o V a seconda del tipo di prova che si intende eseguire.

Nel presente lavoro i provini sono stati costruiti secondo la normativa ASTM A370 in dimensioni 10 mm x 10 mm x 55 mm con 2 mm di profondità d'intaglio come illustrato in Fig.8, il pendolo può sviluppare nelle prove un energia massima di 450 J in accordo con la normativa ASTM E23. La disposizione del provino in funzione del maglio è illustrata in Fig.9.

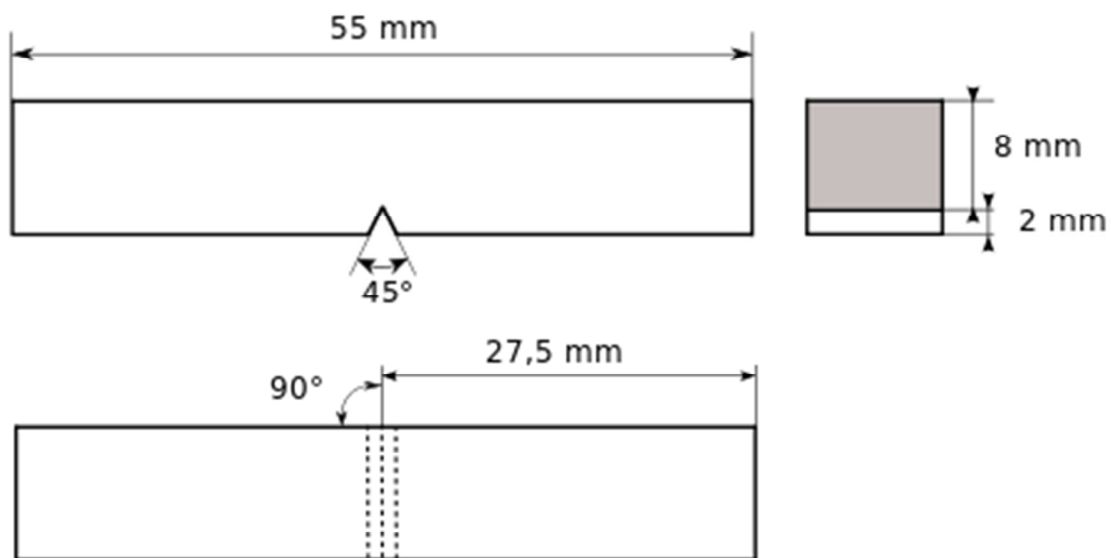


Fig.9 Dimensioni e forma delle provette con intaglio a V impiegate nelle analisi

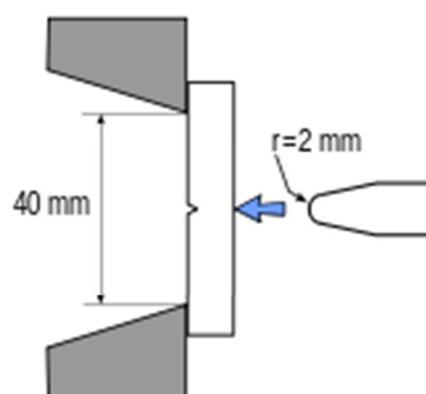


Fig.10 Disposizione del provino rispetto alla mazza

Nel presente lavoro di tesi le rotture dei provini vengono effettuate a vari livelli di temperatura, e i provini rotti vengono analizzati per studiare le superfici di frattura e i coefficienti di espansione laterale. Le superfici

di rottura vengono studiate con il microscopio elettronico mentre i coefficienti di espansione laterale vengono analizzati misurando la larghezza del provino alla sezione di rottura in direzione opposta rispetto all'intaglio.

2.3 Tecniche metallografiche

Le microstrutture sono state studiate grazie alle tecniche metallografiche tradizionali, il microscopio ottico (MO) Leica DMRE è stato utilizzato sul materiale non trattato per indagarne la microstruttura dopo attacco chimico con reagente Beraha. Il campione è stato preparato a partire da una sbarretta di diametro 20 mm, da questa si è ottenuto un pezzetto grazie all'ausilio di una troncatrice munita di dischi abrasivi raffreddati ad acqua, successivamente il campione è stato lucidato con carte abrasive al SiC di granulometria crescente. Infine viene applicato il reagente Beraha per 10 secondi e il campione viene osservato al microscopio con un ingrandimento di 200x.

Per l'analisi della microstruttura e delle fasi presenti nei campioni si è utilizzato il microscopio elettronico Leica Cambridge Stereoscan 440 (SEM), i campioni non hanno richiesto alcuna preparazione o attacco chimico per l'osservazione al SEM in quanto quest'ultimo rileva le fasi presenti nell'acciaio tramite elettroni retrodiffusi a 20 kV permettendo di distinguere le fasi a seconda del loro numero atomico medio senza risentire dell'influenza dei bordi grano. L'austenite appare più chiara della ferrite mentre le fasi secondarie risultano di un colore bianco brillante per via degli alti contenuti di cromo e molibdeno, i nitruri osservati invece appaiono come piccole particelle nere di forma allungata. Il SEM è stato impiegato anche per l'analisi delle superfici di frattura, sfruttando gli elettroni secondari a 15 kV.

2.3.1 Microscopio ottico metallografico

Per le osservazioni dei campioni e per verificare lo stato del materiale non trattato si è utilizzato il Microscopio Ottico Metallografico che utilizza la luce riflessa dal campione, solitamente l'operazione avviene dopo aver effettuato un opportuno attacco chimico sul campione in modo da esaltarne zone specifiche, come ad esempio i bordi grano.

La superficie da osservare è posizionata sul tavolino porta-campioni al centro del quale è presente un foro per il passaggio della luce.

La luce proveniente dalla sorgente luminosa viene opportunamente collimata attraverso diaframmi e condensatori e diretta attraverso uno specchio alla superficie del provino dopo aver attraversato l'obiettivo.

La luce riflessa si concentra nuovamente nell'obiettivo dove il segnale luminoso è deviato dal prisma verso la lente oculare che permette la visione ingrandita del preparato. Il segnale può essere inviato anche a monitor per una consultazione più agevole.

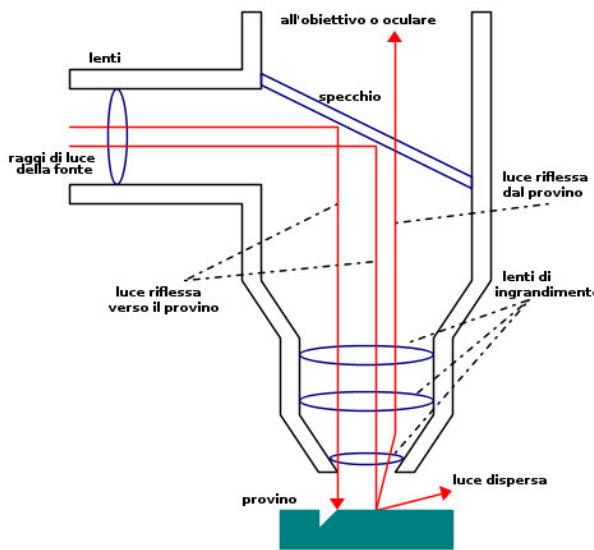


Fig.11 Schema di funzionamento del Microscopio Ottico Metallografico



Fig. 12 Microscopio ottico metallografico

2.3.2 SEM (Scanning Electron Microscope)

Per ricercare la presenza di fasi secondarie nei campioni trattati termicamente si è ricorso all'analisi al SEM (Leica Cambridge Stereoscan 440) e all'analisi d'immagine.

In particolare si è ricorso all'analisi con elettroni retrodiffusi (BSE, Back Scattered Electrons) per evidenziare le diverse fasi presenti senza l'influenza dei bordi grano, inoltre per le analisi frattografiche sono stati impiegati gli elettroni secondari.

Il microscopio elettronico a scansione è composto da diverse componenti:

- Sistema di pompaggio del vuoto
- Sorgente e sistema di accelerazione per la produzione di elettroni liberi ad alta energia
- Insieme di lenti elettromagnetiche per la focalizzazione del fascio elettronico sulla superficie del campione
- Rilevatori per i vari effetti prodotti dall'interazione fra l'elettrone e la materia
- Sistema elettronico di trattamento e conversione del segnale rivelato in segnale televisivo

L'immagine fornita dal microscopio viene formata in un tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di elettroni, che operano una scansione sulla superficie dell'oggetto. Il fascio di elettroni è generato da un cannone elettronico che funge da catodo: tipicamente un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio. Tale sorgente viene riscaldata fino a rilasciare elettroni per effetto termoionico e sviluppa una potenza

costante fra i 5 e i 30 kV. Il sistema deve essere in vuoto (circa 10^{-5} bar) per evitare l'interazione tra gli elettroni emessi e l'aria, inoltre il campione deve essere conduttivo e collegato a terra in modo da evitare all'interno di esso accumuli di carica elettrica.

Il fascio elettronico scansiona la superficie del campione lungo assi ortogonali grazie a bobine di deflessione.

Interagendo con il campione, il fascio elettronico incidente produce raggi x, elettroni assorbiti, elettroni auger, elettroni secondari e retrodiffusi. Questi ultimi vengono raccolti da un detector e convertiti in segnali elettrici, questi vengono tradotti in pixel tramite un software che fornisce l'immagine in scala di grigi della superficie del campione osservata. L'immagine rispecchia la composizione del campione: il contrasto di colore è dovuto alla produzione di elettroni, che varia in funzione del numero atomico dell'elemento considerato.

Le fasi che appaiono più chiare saranno più ricche quindi di elementi pesanti, considerando il più alto numero atomico degli elementi costituenti.

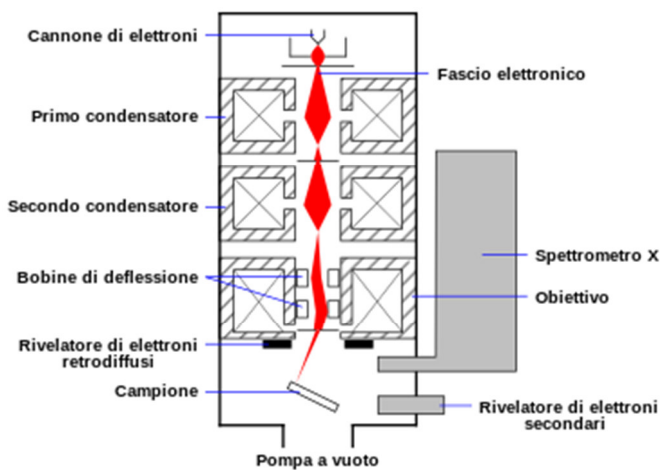


Fig.13 Schema di funzionamento del SEM

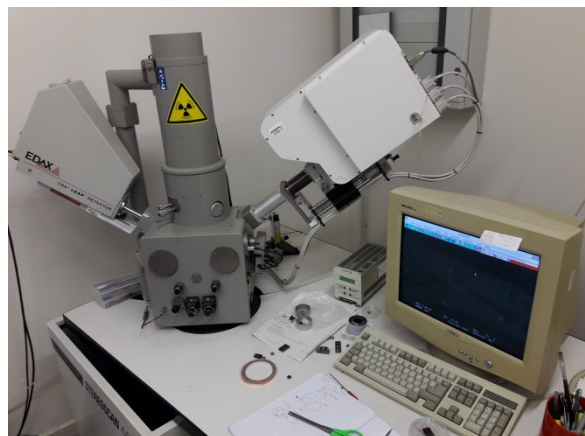


Fig. 14 Microscopio elettronico

2.4 Normativa ASTM A370

Le prove di resilienza svolte sono normate secondo ASTM A370 che regola le caratteristiche della strumentazione impiegabile, il tipo di provini utilizzabili e le calibrazioni degli strumenti.

1. APPARATO SPERIMENTALE

- Pendolo Charpy: il pendolo viene posto ad un'altezza prefissata e in un singolo colpo rompe il provino colpendolo dalla parte opposta rispetto all'intaglio. Conoscendo l'altezza alla quale viene posizionato il pendolo e la massa dello stesso è possibile calcolare l'energia richiesta per la rottura dei provini. La macchina è dotata di pinze autocentranti per consentire il fissaggio del provino durante la prova. Generalmente il pendolo Charpy sviluppa un'energia compresa tra i 300J e i 400J, l'energia massima deve comunque superare la resistenza dei provini. La velocità al punto d'impatto deve mantenersi nel range tra 4,9 e 5,8 m/s. Il pendolo Charpy restituisce i valori di energia assorbita in J.
- Criostato Lauda Proline RP1290: Il criostato utilizzato per portare i provini alle varie temperature di analisi, l'apparecchio sfrutta alcool etilico come fluido refrigerante per raffreddare i provini e portarli in temperatura.
- Pinze: utilizzate per lo spostamento dei provini dal criostato al pendolo Charpy.
- Strumento per la misurazione di temperatura: sonda per la misurazione della temperatura della soluzione refrigerante con una sensibilità di $\pm 1^{\circ}\text{C}$

2. PROCEDURA SPERIMENTALE

Una volta raggiunta la temperatura prefissata, i provini vengono immersi nella soluzione refrigerante per 10 minuti in modo da avere una distribuzione uniforme della temperatura. Anche le pinze devono essere mantenute alla stessa temperatura dei provini, per evitare di alterarne la temperatura durante la movimentazione. La rottura dei provini deve avvenire al massimo 5 secondi dopo l'estrazione dal bagno di raffreddamento, oltre i 5 secondi è necessario porre nuovamente il provino all'interno del bagno criostatato.

Dopo l'operazione di rottura i provini vengono recuperati per le misurazioni di espansione laterale e per la valutazione dell'area di frattura (shear area fracture).

La valutazione delle aree di frattura è eseguita grazie a delle apposite carte di riferimento fornite all'interno della normativa, confrontando visivamente la zona di frattura del provino con valori campione, viene determinato empiricamente il quantitativo percentuale di sezione rotta in modo duttile.

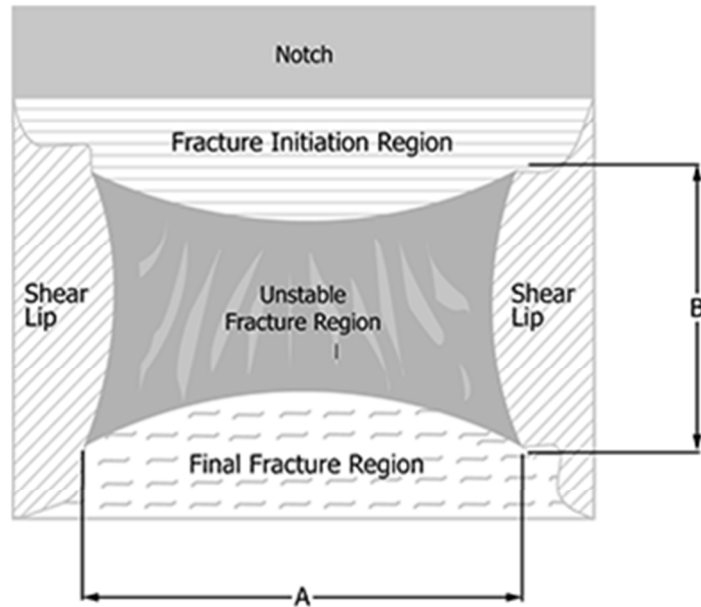


Fig.15 Sezione di rottura di un provino standard V-notch

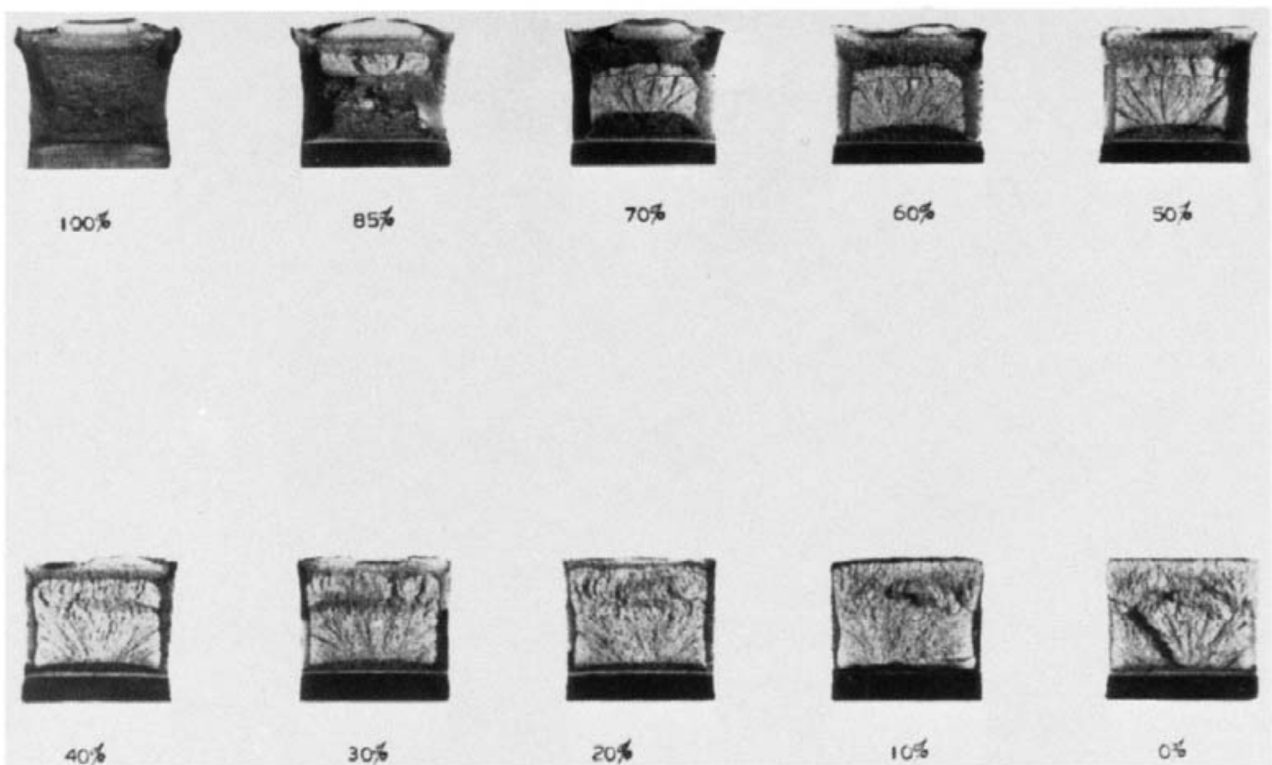


Fig.16 Carte di comparazione ASTM A370 usate per i confronti

La valutazione dell'espansione laterale prevede la valutazione della larghezza del provino dopo la rottura, essa viene misurata sul lato opposto rispetto all'intaglio, sulla zona posta in compressione. Prima di procedere con le misurazioni è necessario controllare entrambe le metà dei provini per verificare che non abbiano subito deformazioni dovute a urti con l'incudine, in tal caso i valori di espansione laterale non

sarebbero attendibili. La misurazione è effettuata con un calibro digitale tarato secondo la normativa LCA 054.

3. ANALISI DEI DATI

Le prove di resilienza forniscono valori di energia assorbita in Joule, per ciascuna terna di provini viene calcolata la media aritmetica dei valori di energia e posta in grafico assieme al relativo valore di temperatura.

Le misurazioni con il calibro forniscono invece il valore di larghezza finale del provino dopo la rottura, la differenza tra tale valore e la larghezza iniziale fornisce il valore di espansione laterale, anche in questo caso si costruisce la media matematica per ciascuna terna di provini e si pone in grafico con il relativo valore di temperatura.

Infine i test relativi all'area di frattura forniscono un valore percentuale relativo all'area di provino rotta in modo duttile, tuttavia è una misurazione visiva approssimativa, perciò il dato ricavato è puramente indicativo.

2.5 Normativa ASTM E23

La normativa ASTM E23 contiene le norme di costruzione dei provini per pendolo Charpy e la prova Izod, inoltre fornisce istruzioni per la calibrazione dei pendoli di rottura e delle strumentazioni annesse e informazioni sulla disposizione del provino al momento della rottura da parte del pendolo.

1. REQUISITI BASE DEL PENDOLO CHARPY

- Il pendolo Charpy deve essere installato su un basamento solido spesso almeno 150mm e avente massa non inferiore a 40 volte la massa del pendolo, la base deve essere perpendicolare rispetto al pendolo.
- La macchina deve essere munita di una scala o un display digitale tarati in gradi o in tacche raffiguranti il livello di energia, queste devono compensare eventuali spostamenti d'aria o la frizione del pendolo. L'errore nella lettura della scala non deve eccedere lo 0.2 % del dato rilevato.
- Perdite di energia dovute a frizione o spostamenti d'aria non devono eccedere lo 0.25 % del valore massimo fornito dalla scala di misura.
- La posizione del pendolo quando lasciato libero (cioè disposto verticalmente) deve essere tale da avere una distanza di 2.5 mm tra il pendolo e la specie da rompere.
- Il pendolo può spostarsi tangenzialmente rispetto alla sua traiettoria predefinita fino a un massimo di 0.75 mm misurata allo striker
- La velocità tangenziale del pendolo alla zona di rottura deve essere compresa tra 3 m/s e 6 m/s.
- Il meccanismo di rilascio del pendolo dalla sua posizione iniziale deve agire liberamente e consentire il rilascio del pendolo senza impulsi iniziali, ritardi o vibrazioni laterali.

Il pendolo Charpy deve essere inoltre sottoposto a una verifica divisa in due parti: la prima, diretta, riguarda l'integrità della macchina per garantire che gli standard di cui sopra vengano rispettati, la seconda verifica è indiretta e riguarda la verifica dei pezzi della macchina direttamente coinvolti nelle misurazioni.

La verifica, diretta ed indiretta, deve essere svolta annualmente e una rilevazione dati si considera attendibile se è stata svolta non oltre 365 giorni dall'ultima verifica effettuata. Il pendolo deve inoltre essere verificato ogni qualvolta vengano sostituiti pezzi che influenzano direttamente il processo di misurazione.

2. CONFIGURAZIONE DEI PROVINI

I provini con intaglio a V sono costruiti in modo da garantire una distribuzione simmetrica degli sforzi sullo spessore, se la condizione non fosse verificata la cricca non crescerebbe uniformemente. La distribuzione degli stress deve essere anch'essa simmetrica sul piano di propagazione della cricca, se la condizione non fosse verificata infatti si avrebbe una propagazione della frattura fuori dal piano dell'intaglio e ciò influenzerebbe negativamente il risultato della prova. I provini utilizzati nel presente lavoro di tesi sono di tipo A.

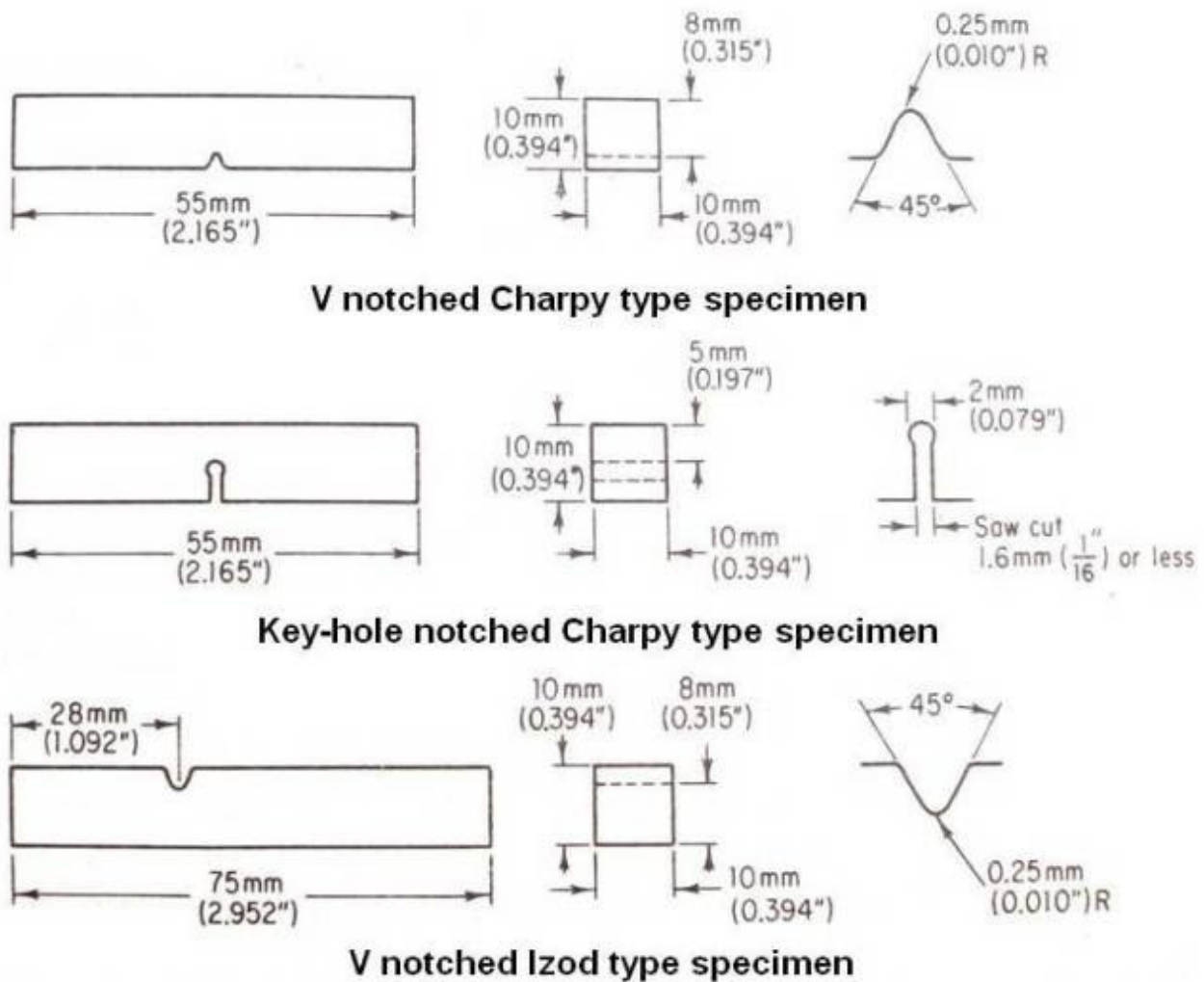


Fig.17 Differenti tipologie di provini per prove di resilienza

CAPITOLO 3: ANALISI DEI RISULTATI

Tutte le prove sperimentali sono state eseguite sui campioni trattati termicamente e su provini di materiale Tal Quale (TQ) come ricevuto dal fornitore, così da avere un riferimento per poter valutare quantitativamente gli effetti negativi dovuti alla precipitazione di fasi secondarie. In questa sezione verranno visualizzati i dati relativi alle micrografie e i dati relativi ai test ottenuti come spiegato nella sezione 2.2.

Si precisa inoltre che con “trattamento termico” si intende il riscaldamento del pezzo da temperatura ambiente fino alla temperatura di esercizio per il tempo prestabilito, il campione subisce la rampa di riscaldamento.

Con “trattamento isotermico” si intende il riscaldamento del pezzo alla temperatura di esercizio senza che esso subisca la rampa di riscaldamento, quest’ultimo è adottato nei test per semplificare il trattamento dei dati, in quanto l’abolizione della rampa di riscaldamento consente di non avere gli effetti dovuti al tempo di riscaldamento del pezzo.

Microstruttura

Il materiale allo stato di fornitura, sottoposto ad attacco chimico in soluzione acquosa di idrossido di sodio per un tempo di 10 secondi, è stato osservato al microscopio ottico. L’analisi dimostra la presenza di volumi circa eguali di ferrite e austenite (45% austenite e 55% ferrite) con assenza di fasi secondarie.

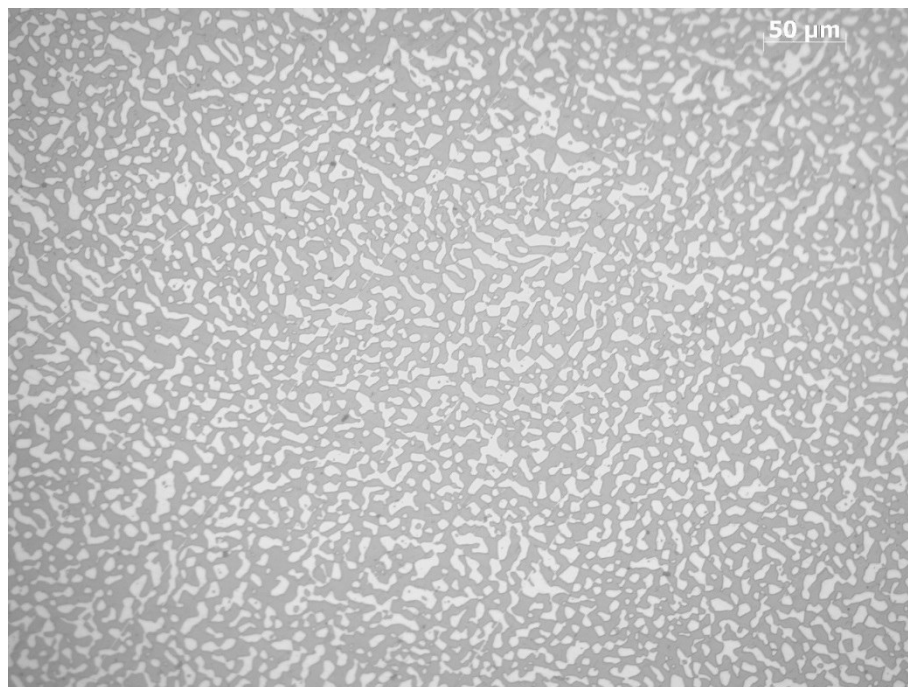


Fig.18 Analisi al microscopio ottico del materiale allo stato di fornitura (ingrandimento 200x)

L’applicazione del trattamento “isotermico” causa la decomposizione eutetoidica della matrice ferritica con formazione di fasi secondarie, ciò è dimostrato nella sezione precedente dove sono illustrati i risultati

preliminari, ai bordi grano si sviluppano in prevalenza particelle di fase χ e in misura minore fase σ , di dimensioni inferiori a $1\mu\text{m}$.

3.1 Analisi preliminari e identificazione del trattamento termico

Il punto di partenza di tutto il lavoro di tesi è stato l'identificazione di una microstruttura ottimale in campioni ottenuti dalle barre grezze come ricevute dal fornitore. Pezzetti di tali barre delle dimensioni di 15mm di altezza per 20 mm di diametro sono stati isolati tramite l'ausilio di una troncatrice con dischi abrasivi raffreddata ad acqua, tali campioni sono stati sottoposti a vari trattamenti isothermici per verificare quale trattamento portasse ad una microstruttura austeno-ferritica con circa l'1% di fasi secondarie.

I campioni sono stati poi sottoposti ad abrasione con carte in SiC di granulometria crescente e infine al processo di lappatura superficiale con paste diamantate da $6\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, prima di essere sottoposti all'osservazione al SEM.

Il primo trattamento isothermico testato è stato di 850°C per 15 minuti per cercare di portarsi alle condizioni già riportate in letteratura per l'acciaio Duplex Zeron 100 e di cui si è già discusso nella sezione 1.6 [9].

In Fig.19 e 20 l'immagine ottenuta raccogliendo gli elettroni elettrodiffusi:

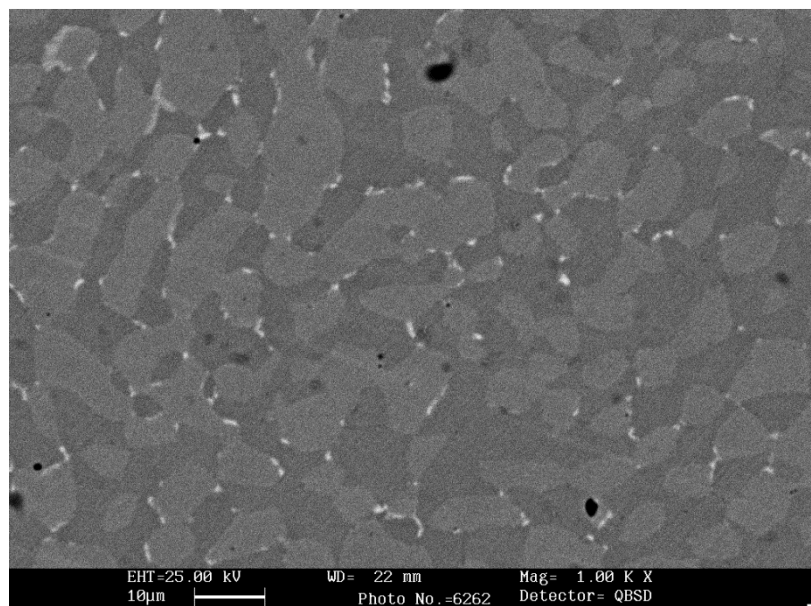


Fig.19 Immagine al SEM del campione trattato "isothermicamente" a 850°C per 15 minuti

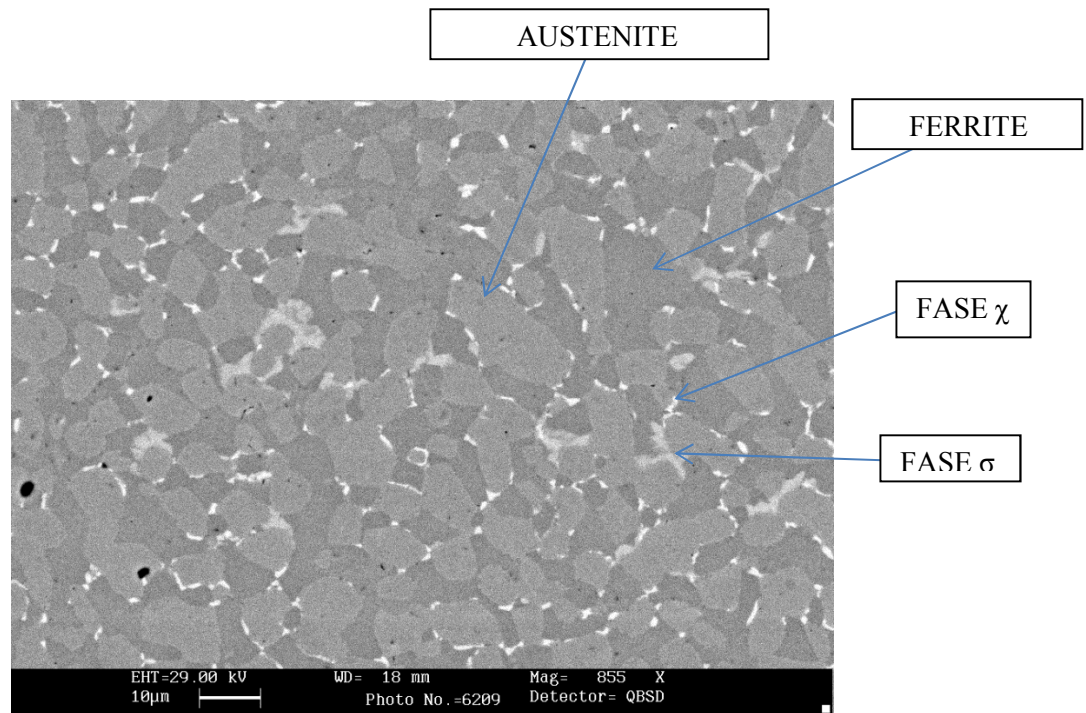


Fig.20 Immagine al SEM del campione trattato "termicamente" a 850°C per 15 minuti

Il trattamento termico è da scartare perché provoca la precipitazione di fasi secondarie in percentuali maggiori all'1% in volume. È interessante comunque osservare come le fasi secondarie si formino in corrispondenza delle interfacce austenite-ferrite (aree bianche).

Inoltre la micrografia di Fig.20 conferma che la quantità di fasi secondarie presenti in un campione sottoposto a trattamento termico con precedente rampa di innalzamento dalla temperatura ambiente di 20°C è molto più elevata.

Nelle due figure si può notare la prevalenza di fase χ (più ricca in molibdeno) rispetto alla fase σ , soprattutto per quanto riguarda il trattamento "isotermico" di Fig. 15. In un trattamento "termico" invece la fase σ tende a nucleare di più, pur rimanendo inferiore come percentuale rispetto alla fase χ . Un'ultima considerazione riguarda la morfologia delle fasi secondarie, la fase χ ha forma generalmente globulare e le particelle di questa fase tendono a coalescere con più difficoltà rispetto alla fase σ . Tale aspetto è più evidente in Fig.16 dove le particelle χ , pur avendo subito il trattamento "termico" con rampa di riscaldamento, mantengono una forma globulare mentre la fase σ presenta una coalescenza molto più evidente e forme molto più allungate, inoltre dimostra un'azione estremamente invasiva sulle interfacce austenite-ferrite, molto più della fase χ . Si è optato quindi per un'analisi delle temperature "adiacenti" agli 850°C, in particolare le temperature di 900°C e 800°C per tempi di 15 e 10 minuti a tutte e due le temperature, i risultati sono illustrati di seguito:

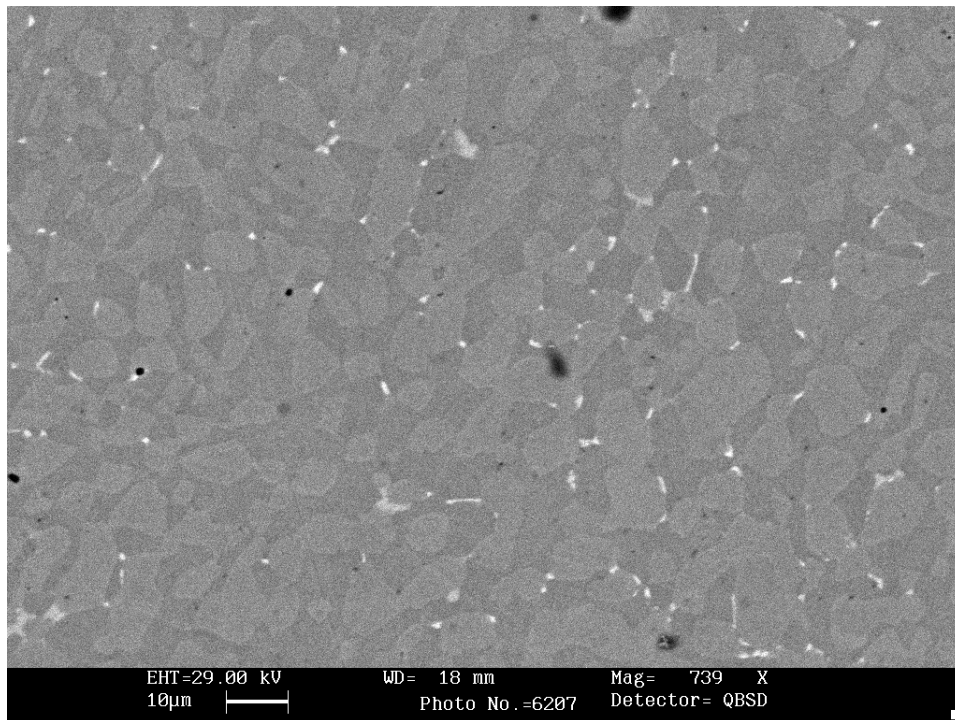


Fig.21 Immagine al SEM del campione trattato "isotermicamente" a 900°C per 15 minuti

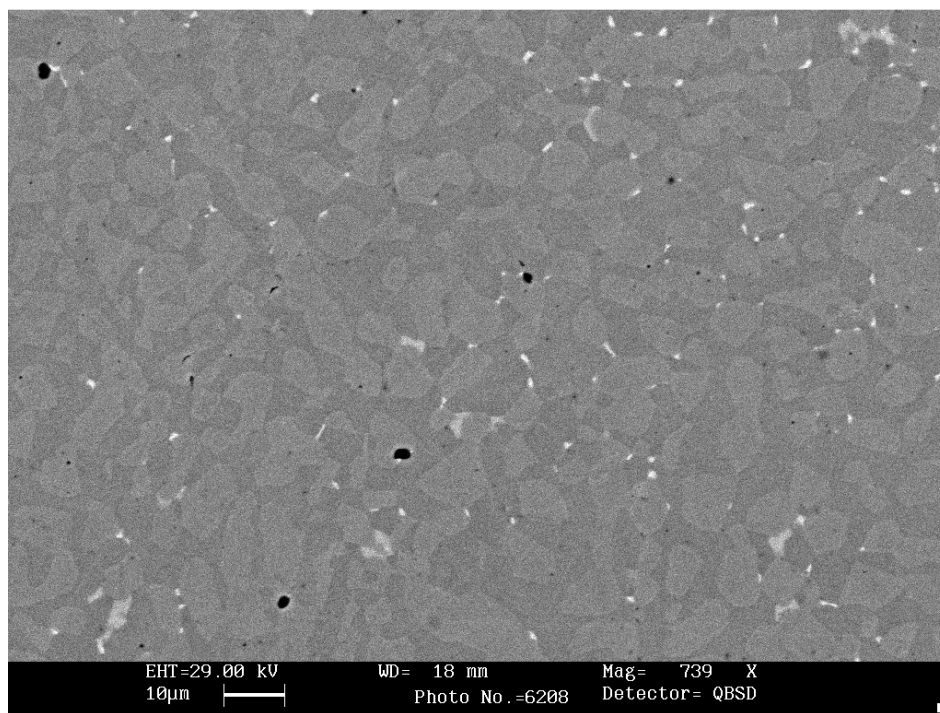


Fig.22 Immagine al SEM del campione trattato "isotermicamente" a 900°C per 10 minuti

Anche a 900°C i risultati non sono soddisfacenti, né per trattamenti a 10 minuti né 15 minuti, si può osservare comunque che lo scarto di 5 minuti tra i due trattamenti "isotermici" non ha prodotto sostanziali differenze nelle quantità di fasi secondarie formatesi.

A 800°C invece si notano dei miglioramenti, infatti la quantità di fasi secondarie è significativamente inferiore rispetto ai casi precedenti già osservando il trattamento a 15 minuti: analizzando l'immagine più in dettaglio si possono riconoscere anche dei nitruri come fasi secondarie, distinguibili come striscioline di colore nero tra le fasi austenitiche:

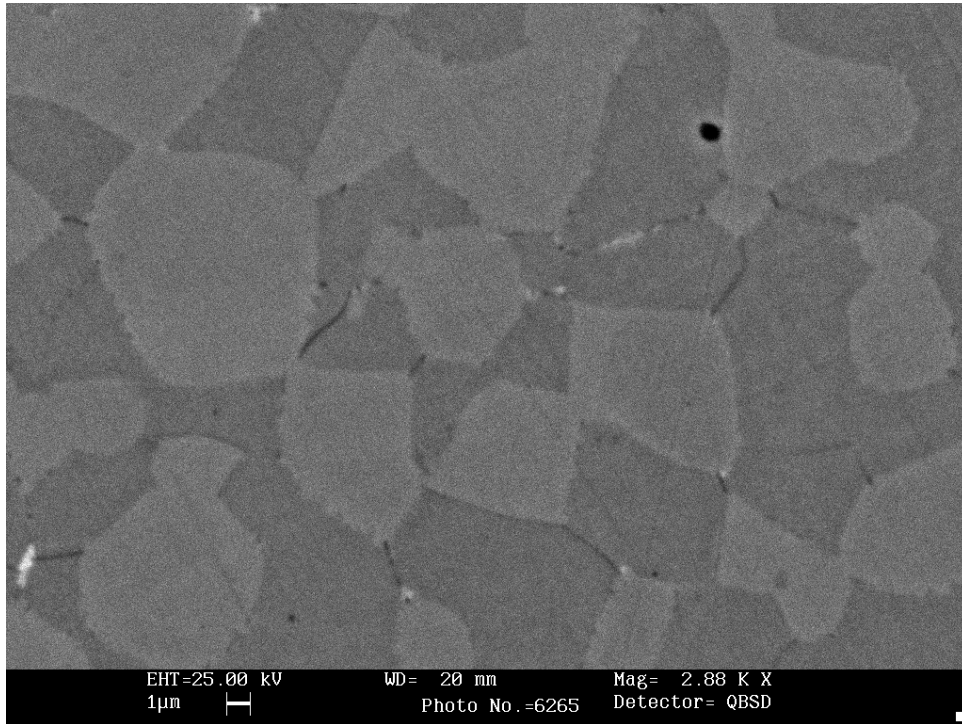


Fig.23 Immagine al SEM del campione trattato "isotermicamente" a 800°C per 15 minuti

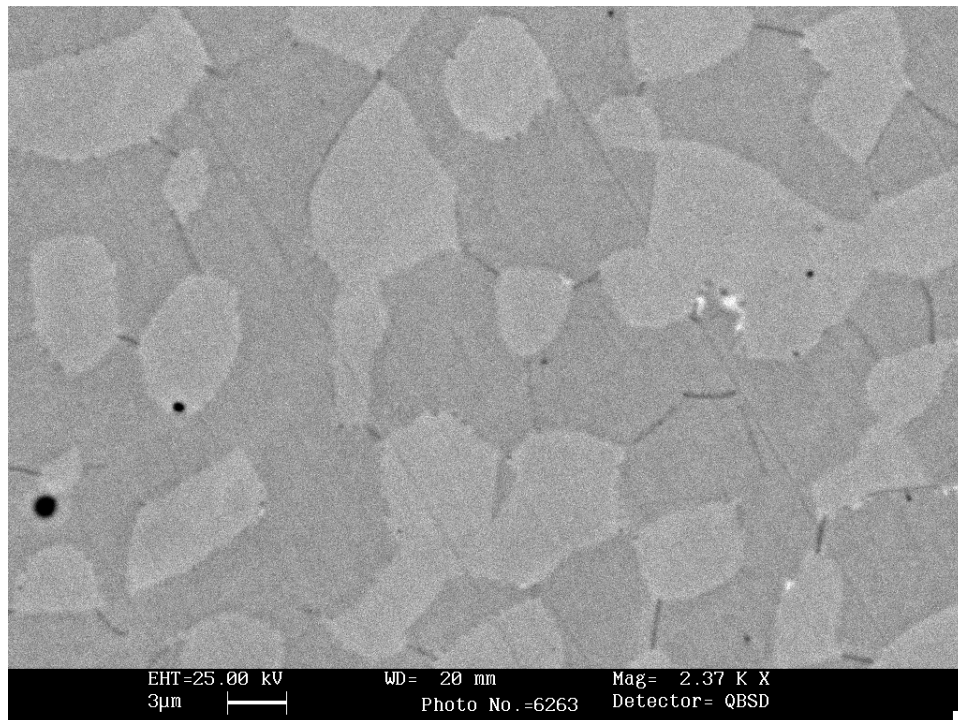


Fig.24 Immagine al SEM del campione trattato "isotermicamente" a 800°C per 15 minuti

Degna di nota è anche la differenza con il trattamento “termico” condotto a 800°C per 15 minuti, come illustrato in figura 25:

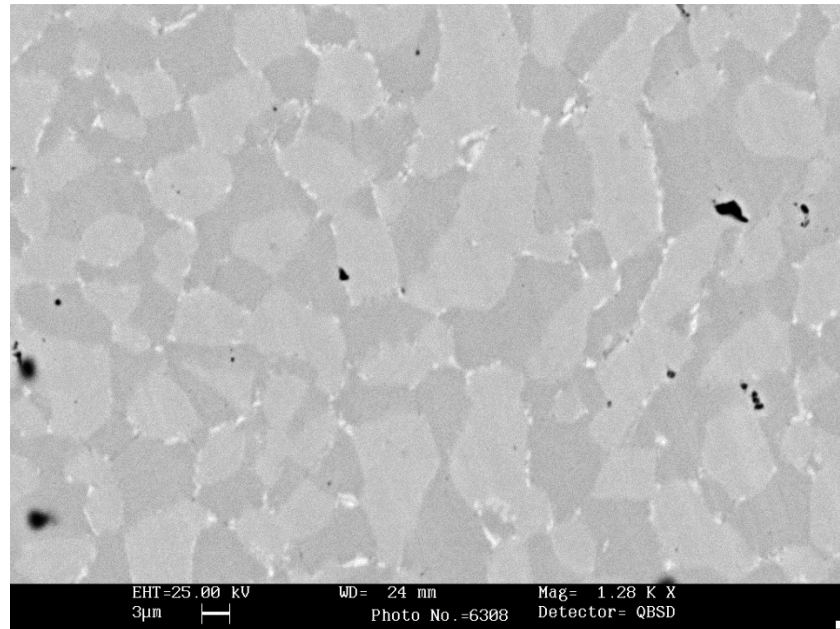


Fig.25 Immagine al SEM del campione trattato “termicamente” a 800°C per 15 minuti

È interessante notare la maggior percentuale di fasi secondarie date dal trattamento “termico” e soprattutto l’assenza dei nitruri.

Il trattamento isothermico a 800°C per 10 minuti ha fornito invece i risultati sperati:

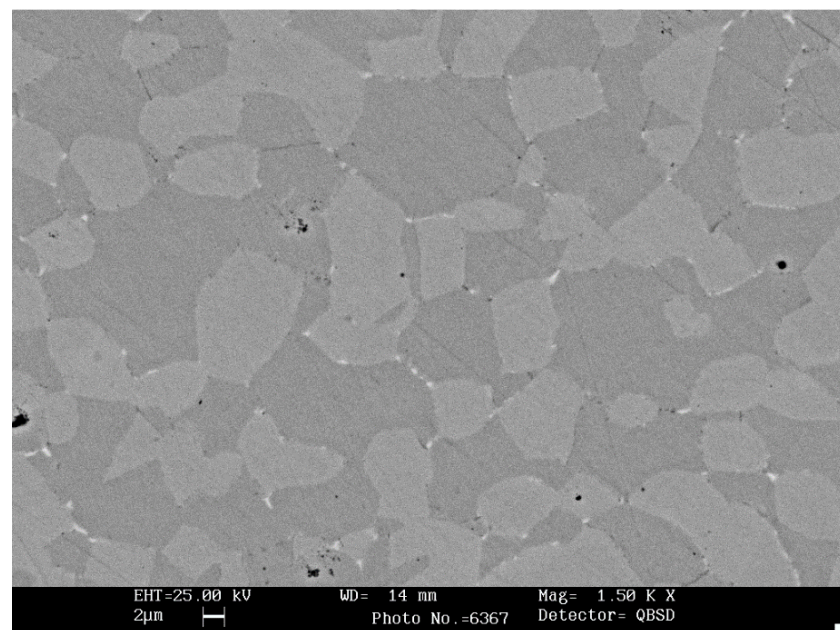


Fig.26 Immagine al SEM del campione trattato “isotermicamente” a 800°C per 10 minuti

La percentuale di fasi secondarie è circa all'1%, inoltre queste sono distribuite omogeneamente su tutta la superficie osservata, rendendo il trattamento isothermico a 800°C per 10 minuti idoneo ad essere utilizzato per la preparazione dei provini di resilienza per i successivi test.

Anche in questo campione, così come visto nelle Fig.23 e 24 sono presenti nitruri di cromo, visualizzati in Fig.25.

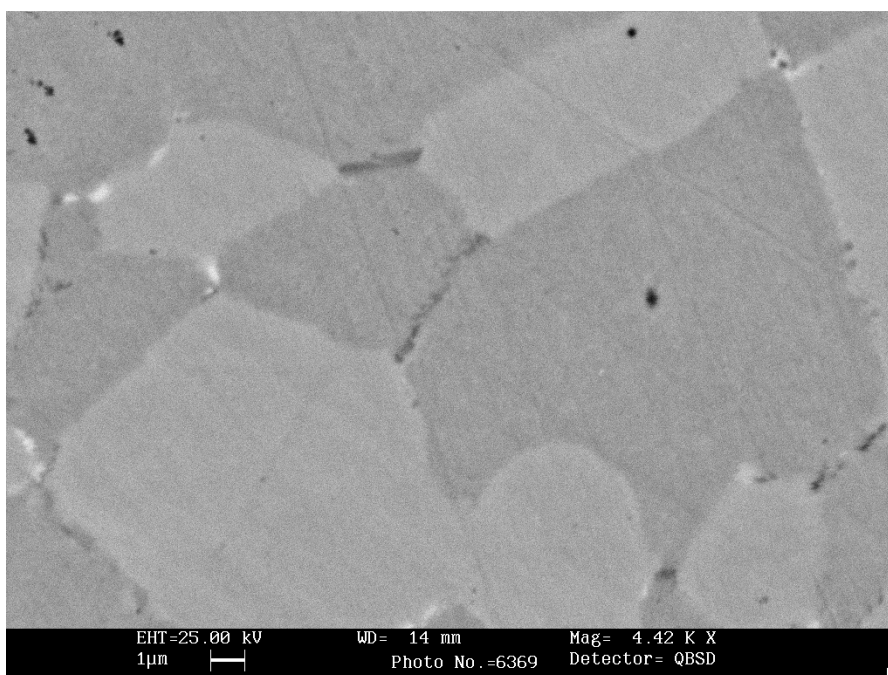


Fig.25 Immagine al SEM del campione trattato “isotermicamente” a 800°C per 10 minuti

3.2 Transizione duttile-fragile nel SAF2205

In questo paragrafo vengono presentati i risultati delle analisi relative alla resistenza all’impatto del SAF 2205 considerando due condizioni microstrutturali. Sono stati testati provini ricavati da materiale nello stato di fornitura, non trattati “isotermicamente” (nei grafici “wrought”) e provini trattati “isotermicamente” a 800°C per 10 minuti, allo scopo di danneggiare la microstruttura permettendo la deposizione di fasi secondarie in tenore non superiore a 1 %. Come riportato nella sezione introduttiva e come dimostrano le analisi sullo Zeron 100 presenti in letteratura, è sufficiente una minima quantità di intermetallici a degradare pesantemente la resistenza all’impatto del materiale, portando a una decrescita della resistenza ad impatto di circa il 50 % a temperatura ambiente.

Le energie all'impatto sono state misurate nell'intervallo di temperatura tra -90°C e 20°C, i test sono stati eseguiti con un pendolo Charpy Zwick/Roll PSW750 mentre i test per la misura di espansione laterale dei provini dopo rottura sono stati svolti con un calibro digitale, le normative di riferimento adottate durante le prove sono la ASTM A370 (riguardante la misura di espansione laterale) e la ASTM E23 (riguardante il settaggio del pendolo e la disposizione dei provini) già discusse nelle sezioni precedenti.

Transizione duttile-fragile

La presenza di ferrite CCC e austenite CFC porta a delle curve di energie di rottura che presentano un comportamento misto fra quello dei due reticoli, perciò per definire il comportamento del materiale (trattato e allo stato di fornitura) si adotta un modello matematico, in particolare una curva sigmoide, i dati sono quindi interpolati con OriginLab utilizzando la funzione dose-response:

$$Y = A1 + \frac{A2 - A1}{1 + 10^{(\log x_0 - x)p}}$$

Dove:

- Y = Valore di energia di rottura [J]
- $A1$ = Valore di energia di rottura nel punto più basso della curva [J]
- $A2$ = Valore di energia di rottura nel punto più alto della curva [J]
- $(\log x_0 - x)$ = Valore di temperatura al quale è impostato il flesso della curva
- p = fattore di calibrazione della pendenza della curva

I valori medi di energia di rottura e i fitting sono illustrati in Fig.26:

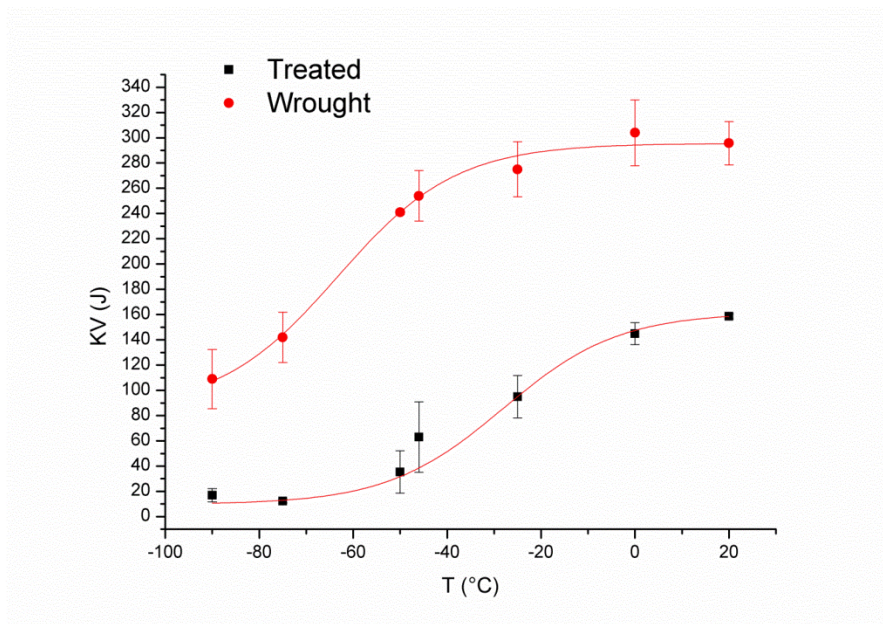


Fig.26 Curve di transizione del materiale trattato "isotermicamente" e non trattato

Il grafico dimostra che il materiale non trattato presenta un buon livello di resistenza anche a -90°C , mentre il materiale trattato “isotermicamente” ha energie di impatto inferiori, confermando che anche solo la presenza di 1% di fasi secondarie porta ad un infragilimento consistente del materiale.

Come evidenziato nel grafico, la curva dose-response rappresenta un’ottima rappresentazione del comportamento del materiale al decrescere della temperatura, inoltre nella regione di transizione (-47°C) non si osservano cali drastici della resilienza, ciò è dovuto alla presenza della fase austenitica che ritarda la frattura per scorrimento dei reticoli cristallini.

La resistenza ad impatto dei provini rotti a temperatura ambiente è di $300 \pm 20\text{J}$ mentre quella dei provini trattati e rotti nelle stesse condizioni di temperatura è di $140 \pm 10\text{J}$, con uno scarto tra i due di 150J . Tale differenza di energia tra provini trattati e non trattati cresce spostandosi verso la zona di transizione duttile-fragile arrivando a 190J per poi diminuire e arrivare a 90J a -90°C . Il grafico inoltre mostra una ulteriore differenza di comportamento tra le due serie di provini, nei provini trattati la decrescita dei valori di energia è molto più graduale con l’abbassamento della temperatura se comparata con i provini non trattati. Il fatto può essere spiegato considerando il comportamento delle fasi secondarie, essendo fasi infragilenti fungono da centri di innesco per il propagarsi delle cricche e quindi anche a temperatura ambiente la frattura presenta caratteristiche fragili, nei provini non trattati invece si osserva un crollo più evidente nella curva del fitting a partire dalla temperatura di transizione perchè si passa in modo più netto da un meccanismo di rottura duttile a rottura fragile.

Analisi frattografica

A temperatura ambiente il materiale non trattato presenta frattura totalmente duttile e le superfici di frattura presentano un aspetto fibroso con fossette caratteristiche, mentre nel materiale trattato “isotermicamente” sebbene prevalga la rottura di tipo duttile a temperatura ambiente sono comunque presenti segni di clivaggio che portano a rottura fragile a causa della presenza degli intermetallici.

Nelle seguenti figure si può notare chiaramente la differenza, in figura 27 e 28 è illustrata la situazione dei provini non trattati e rotti a temperatura ambiente, l’aspetto a fossette della superficie indica che la rottura è avvenuta in modo totalmente duttile.

Nelle figure 29 e 30 invece è illustrato il caso dei provini trattati “isotermicamente” e rotti a temperatura ambiente, sebbene prevalga la struttura a fossette tipica della frattura duttile già descritta, si può notare la presenza di cavità e microvuoti, dovuti alla presenza di fasi secondarie che fungono da siti di nucleazione preferenziali per le cricche, chiaramente questo porta a una riduzione della duttilità in termini di energia assorbita da parte del provino. Da notare infine che il provino trattato “isotermicamente” presenta una rottura completa mentre il provino non trattato è classificabile da normativa come non rotto.

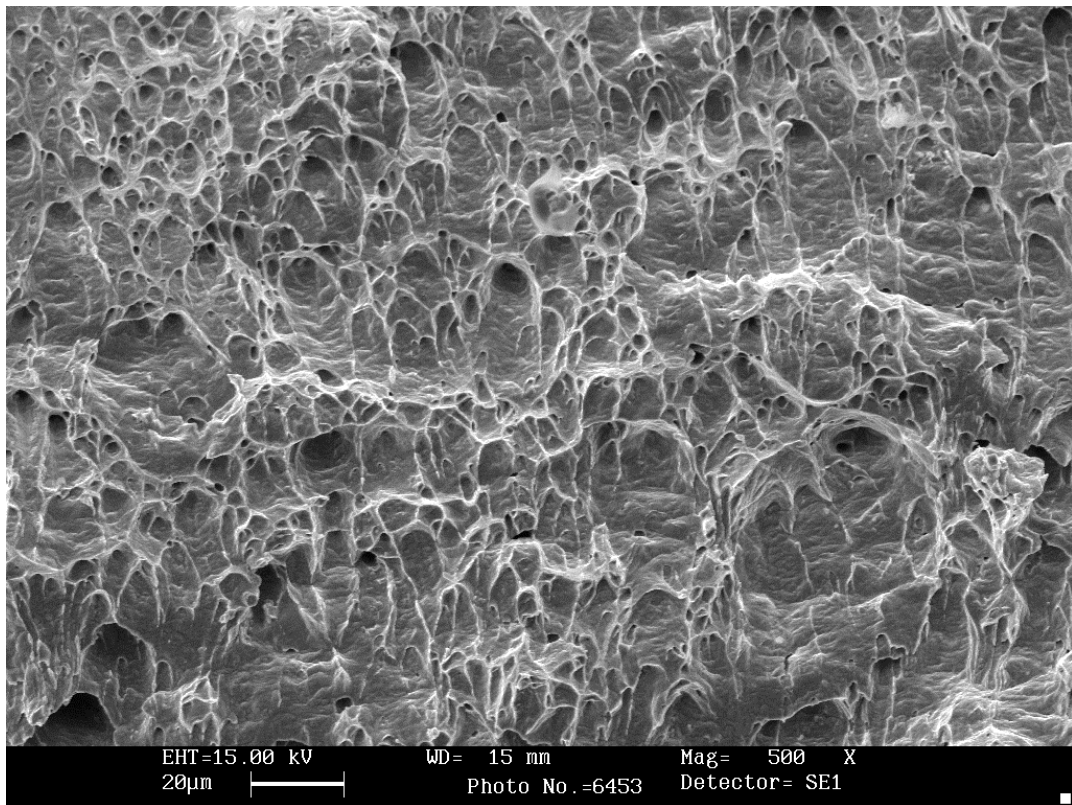


Fig.27 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a 20°C, ingrandimento 500x

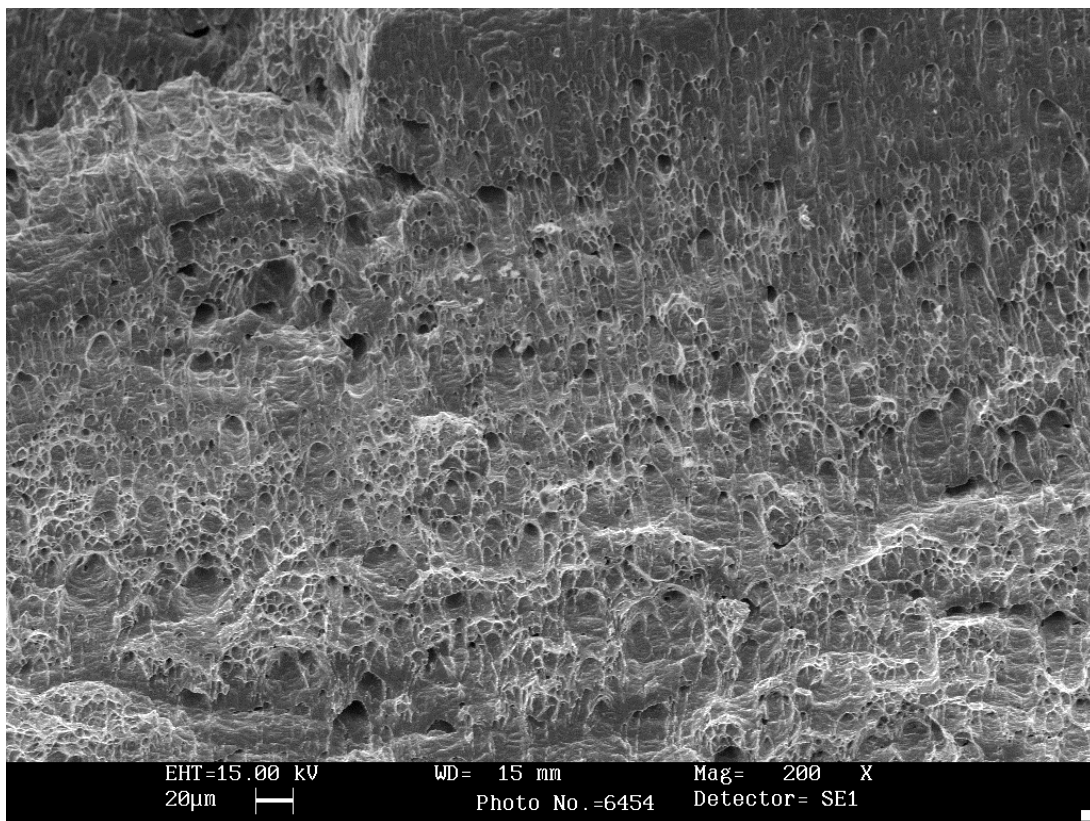


Fig.28 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a 20°C, ingrandimento 200x

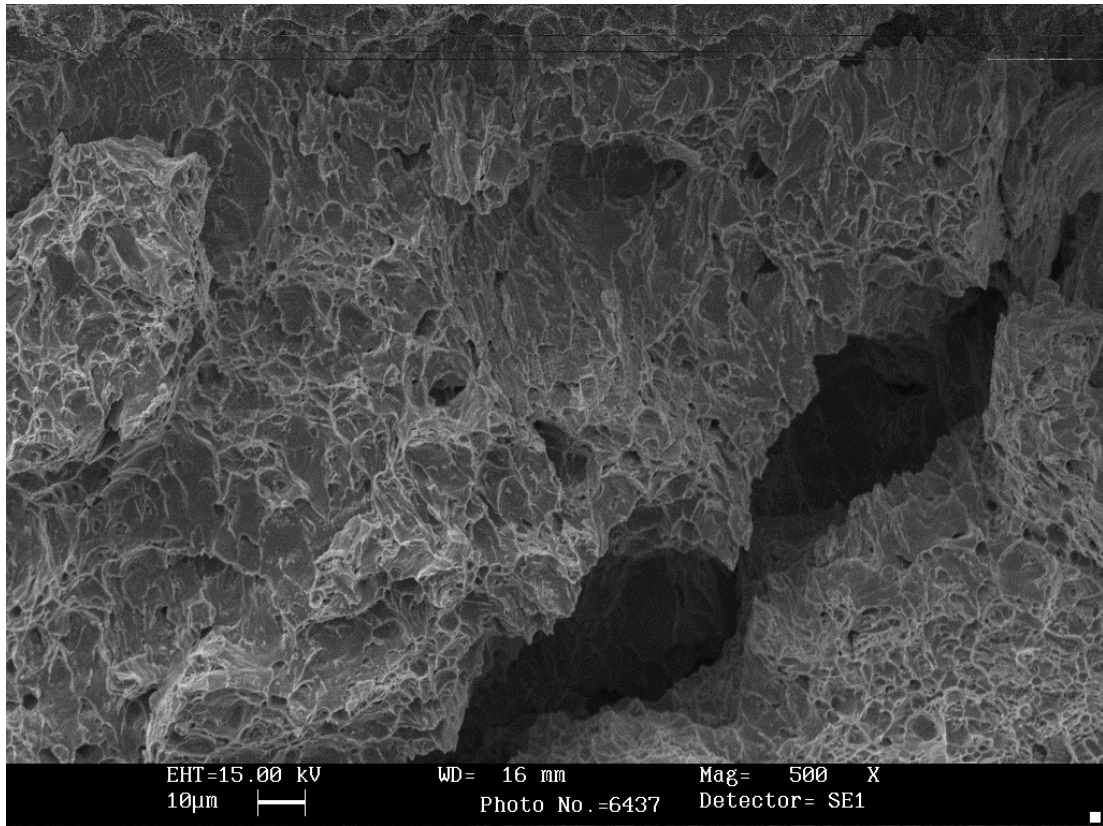


Fig.29 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a 20°C, ingrandimento 500x

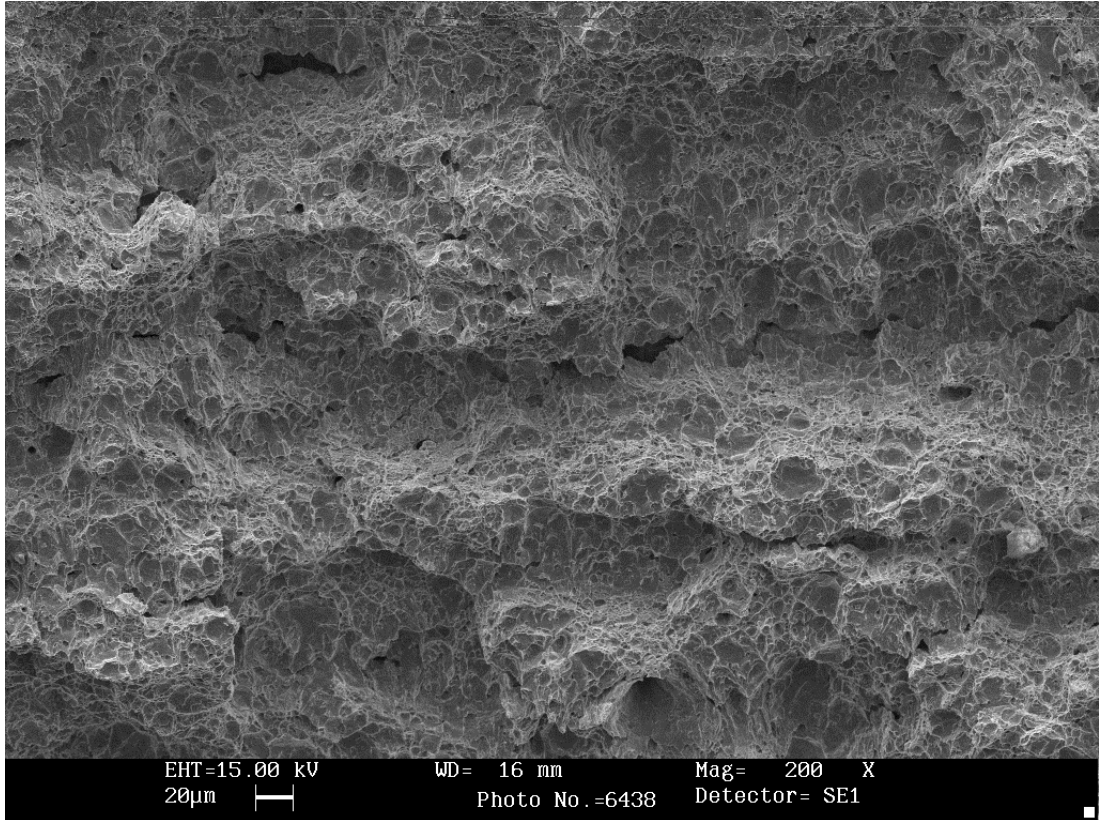


Fig.30 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a 20°C, ingrandimento 200x

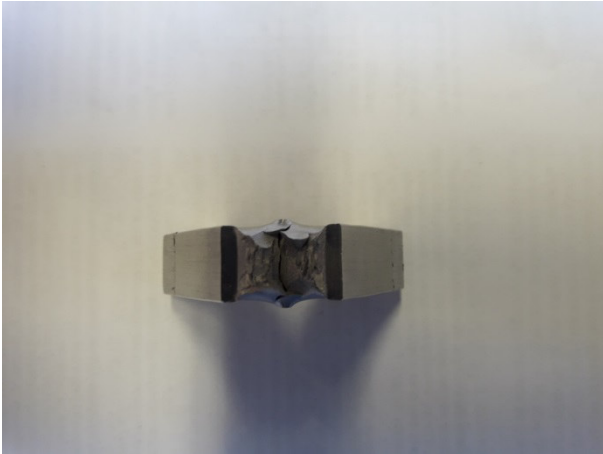


Fig.31 Sezione provino non trattato rotto a 20°C



Fig.32 Sezione provino trattato rotto a 20°C

Nei campioni rotti a -46°C e -50°C la situazione varia perché siamo vicini alla temperatura di transizione duttile-fragile.

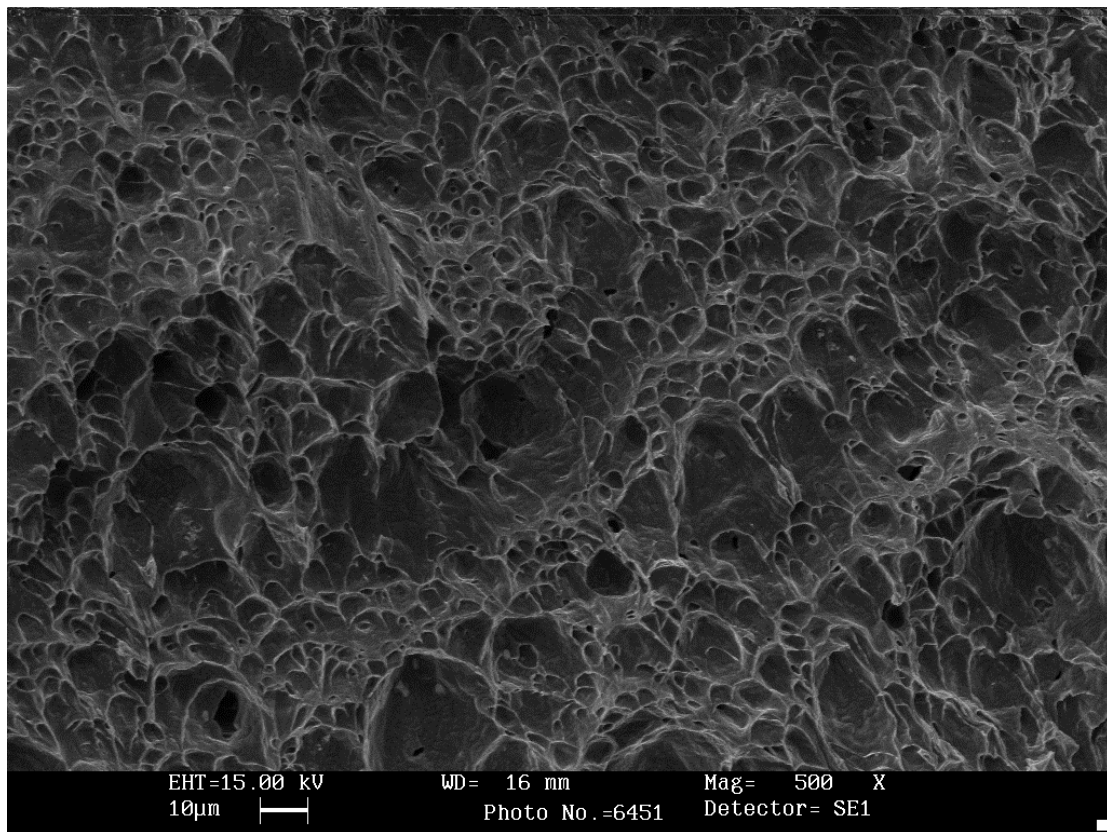


Fig.33 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -46°C , ingrandimento 500x

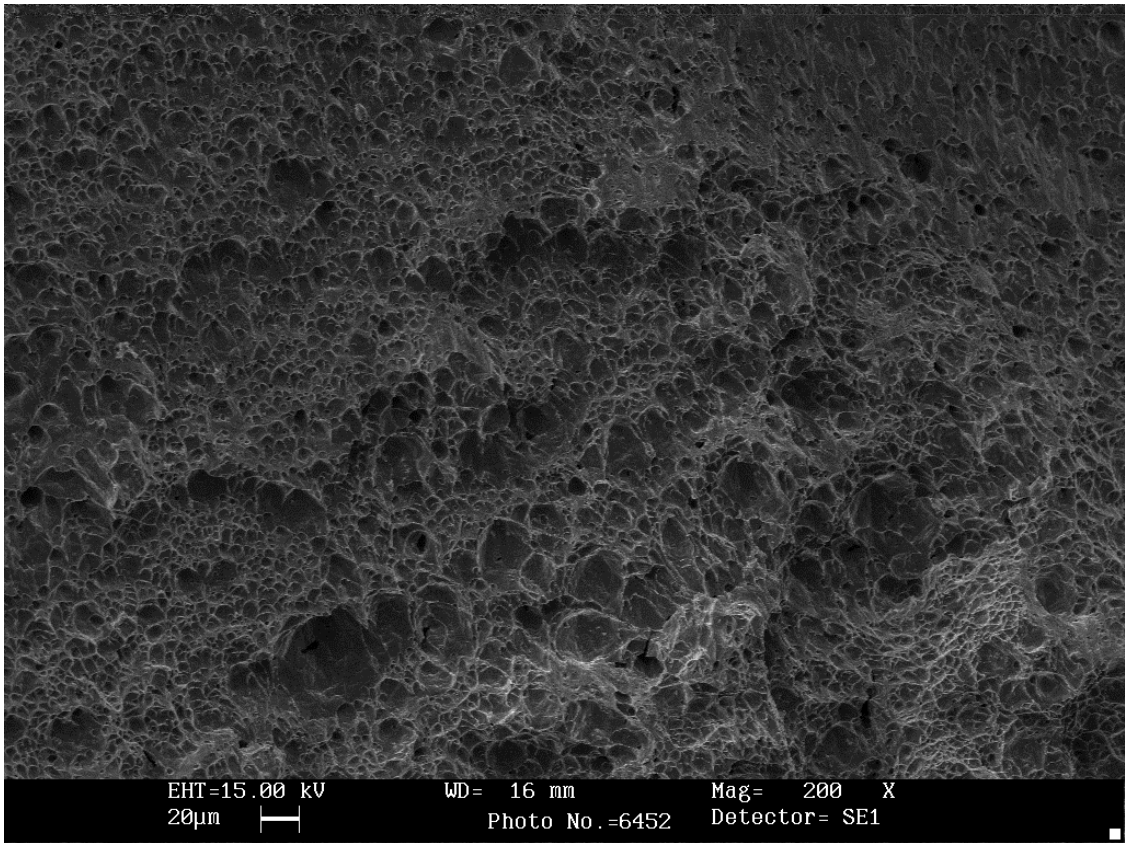


Fig.34 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -46°C, ingrandimento 200x

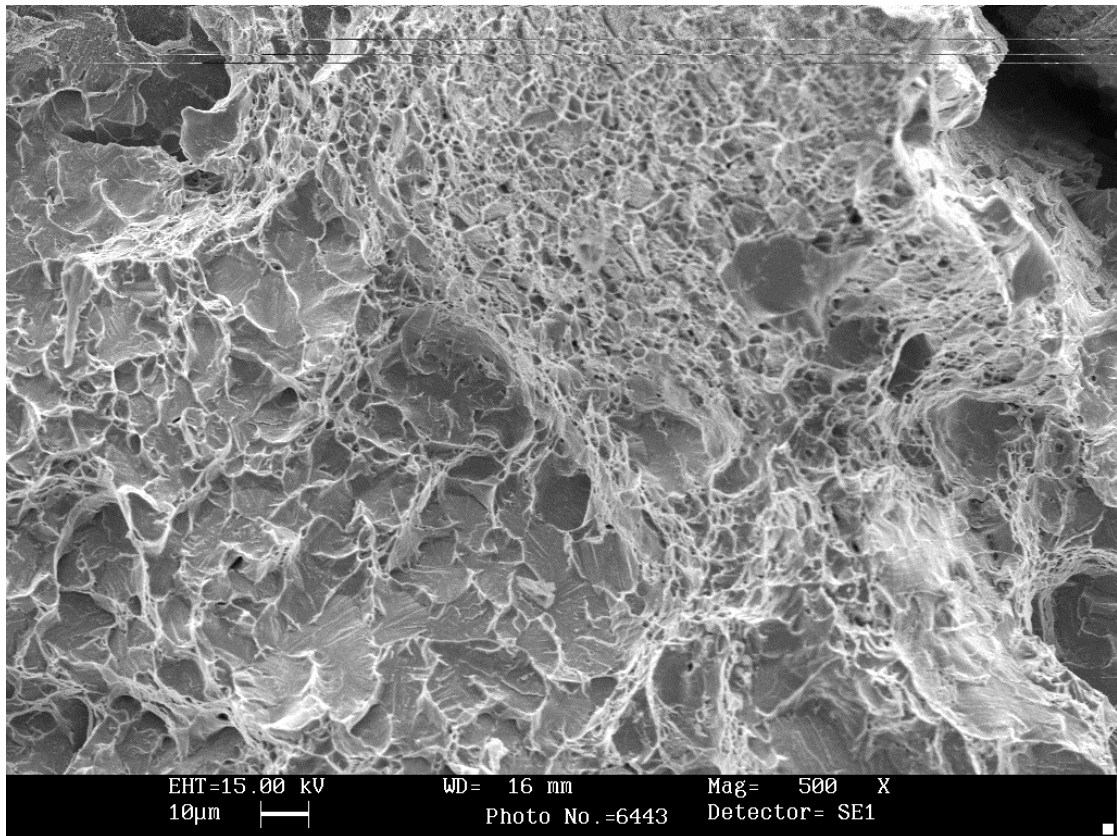


Fig.35 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -46°C, ingrandimento 500x

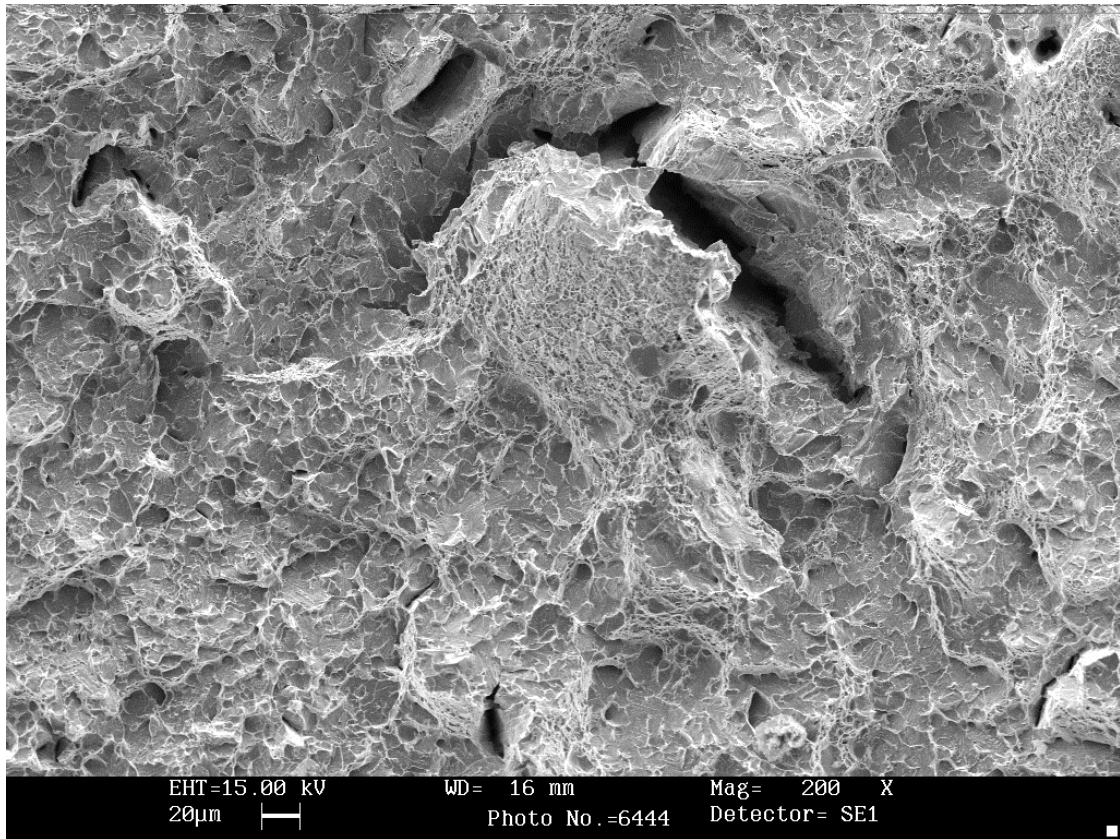


Fig.36 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -46°C, ingrandimento 200x

Nelle figure 33 e 34 è riportata la superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -46°C, nonostante la bassa temperatura si osserva una superficie di rottura a fossette, segno che la rottura è avvenuta in modo prevalentemente duttile, si possono osservare anche delle zone isolate della superficie dall'aspetto granuloso segno che gli effetti della temperatura iniziano ad intaccare le proprietà meccaniche. Nelle figure 35 e 36, relative al materiale trattato "isotermicamente", si nota con più chiarezza la transizione duttile-fragile, le zone a fossette sono alternate a zone di superficie granulosa in modo molto più evidente rispetto ai campioni non trattati, questo per via della presenza di intermetallici che favoriscono gli sforzi di taglio sulla superficie di rottura incrementando la fragilità.

La stessa situazione si può osservare anche nei campioni rotti a -50°C, dove però il contributo dovuto alla rottura fragile è maggiore per via della temperatura inferiore, naturalmente le zone rotte in modo fragile sono maggiori nei provini trattati per via delle fasi secondarie rispetto ai provini non trattati. I provini non trattati (Fig.37 e Fig.38) conservano un'ottima duttilità nonostante la temperatura e richiedendo un'energia media di rottura di 240 J, ad evidenziare le notevoli proprietà meccaniche del SAF 2205.

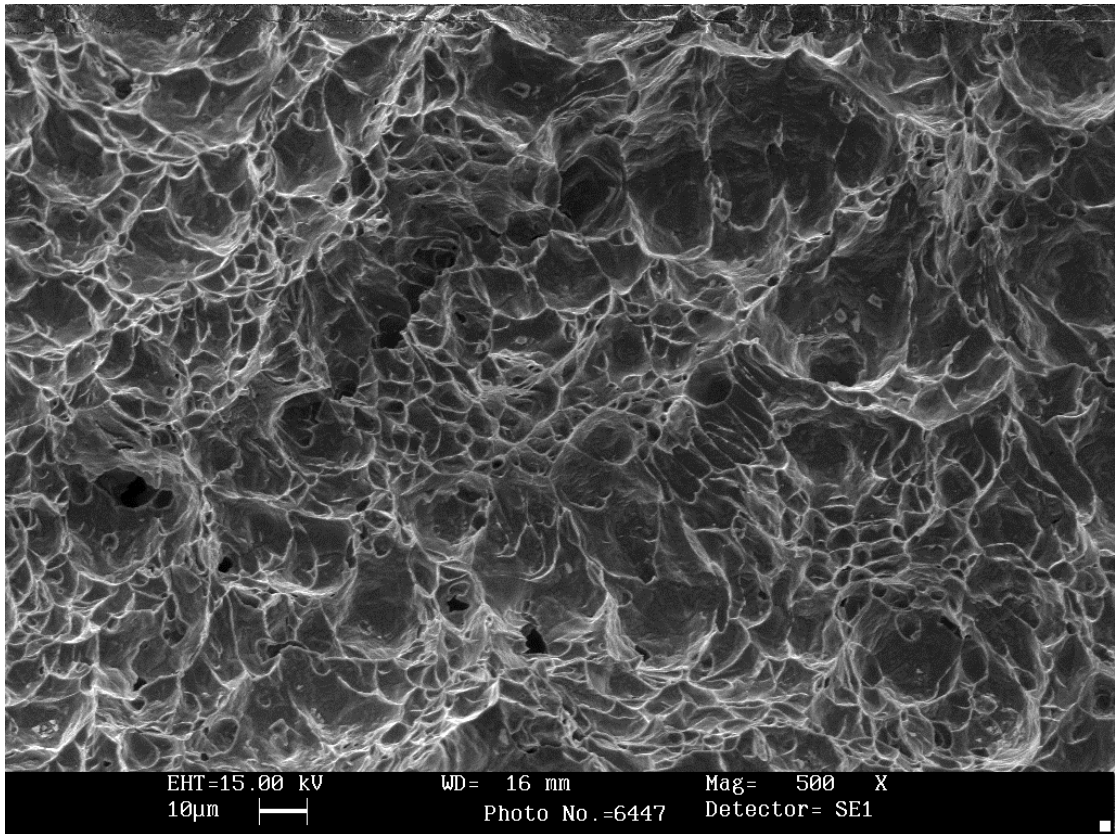


Fig.37 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -50°C, ingrandimento 500x

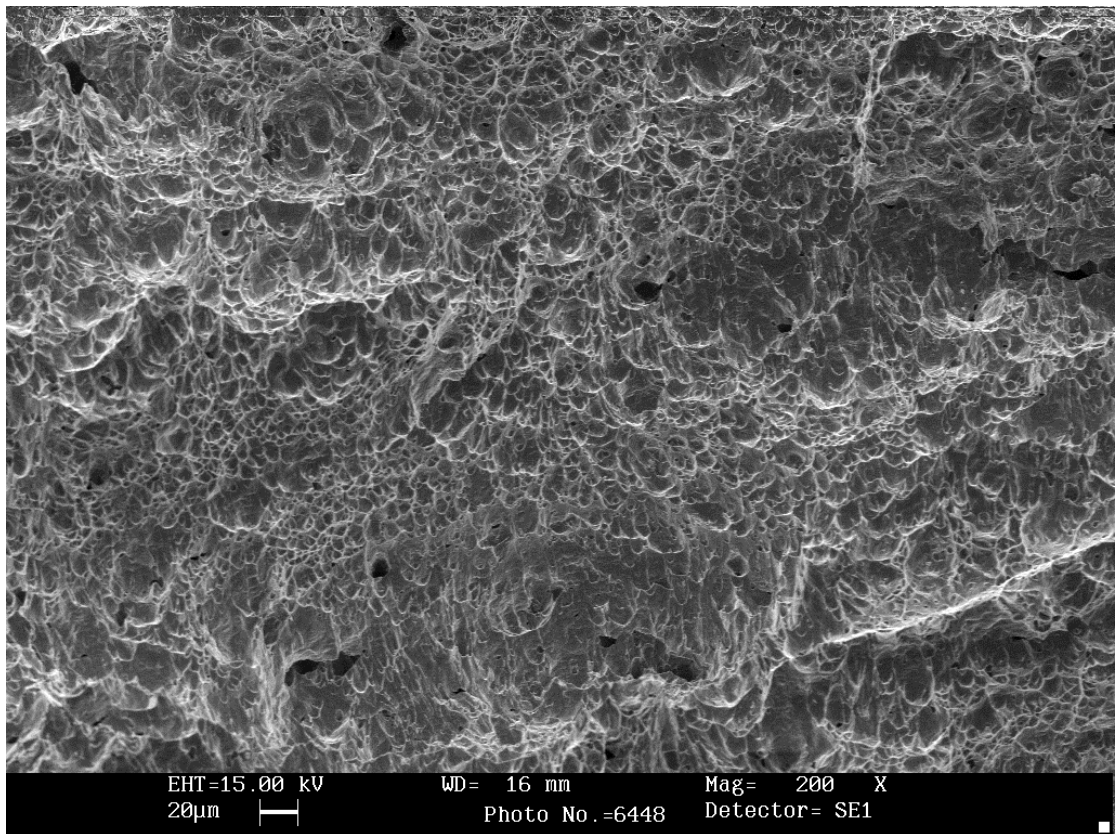


Fig.38 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -50°C, ingrandimento 200x

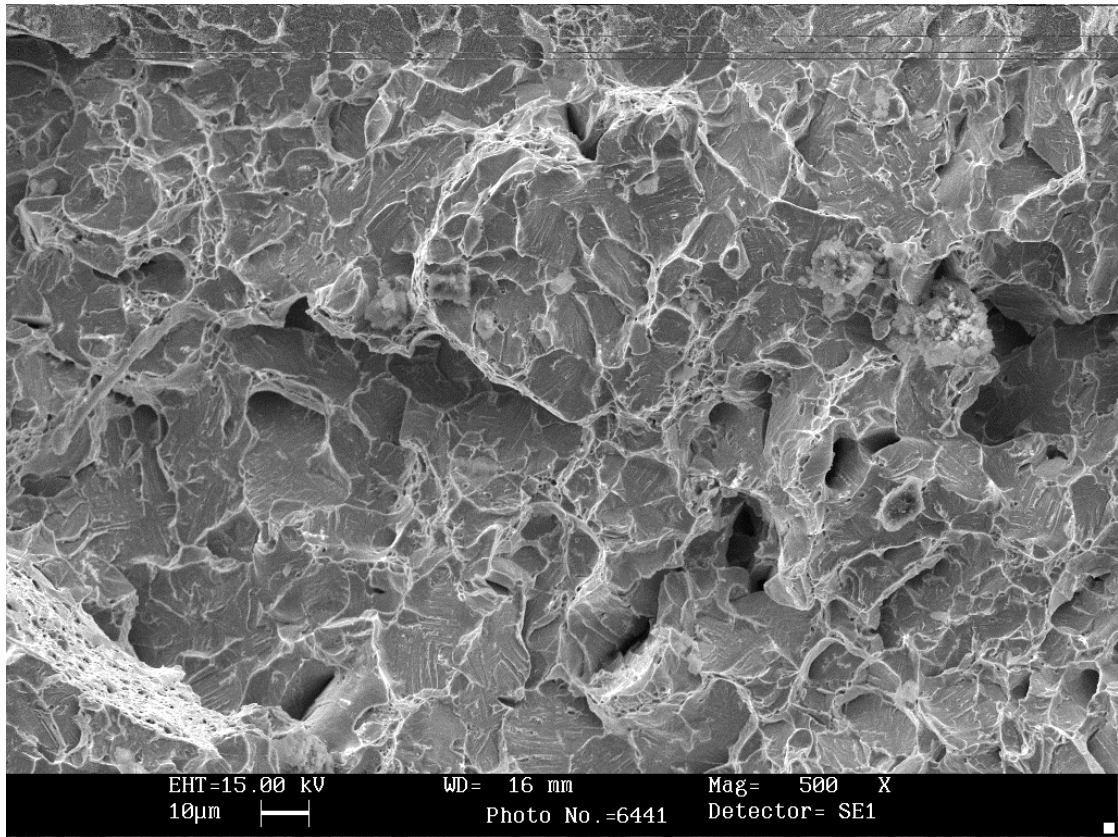


Fig.39 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -50°C, ingrandimento 500x

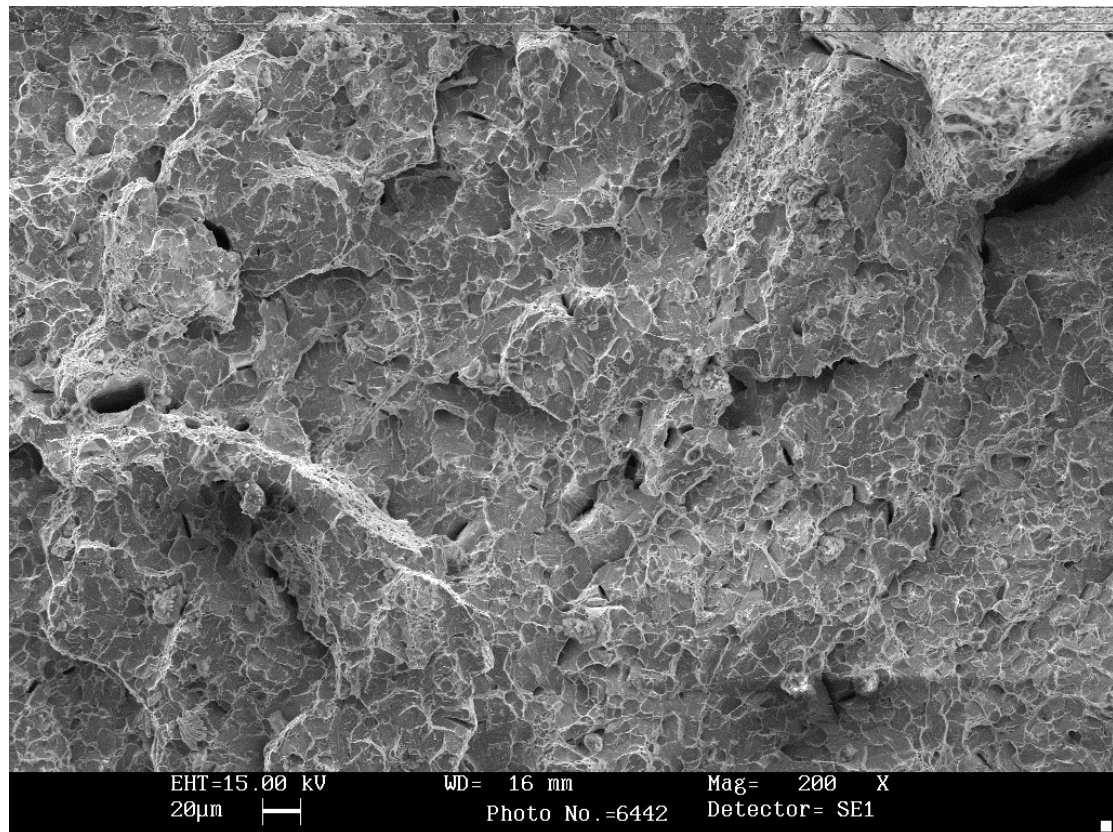


Fig.40 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -50°C, ingrandimento 200x



Fig.41 Sezione provino non trattato rotto a -46°C



Fig.42 Sezione provino trattato rotto a -46°C

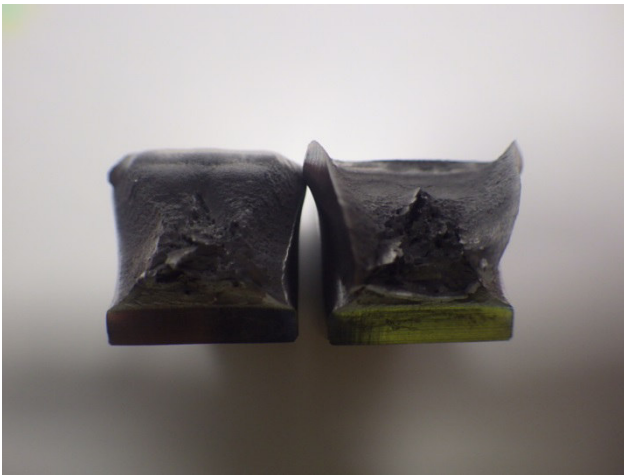


Fig.43 Sezione provino non trattato rotto a -50°C

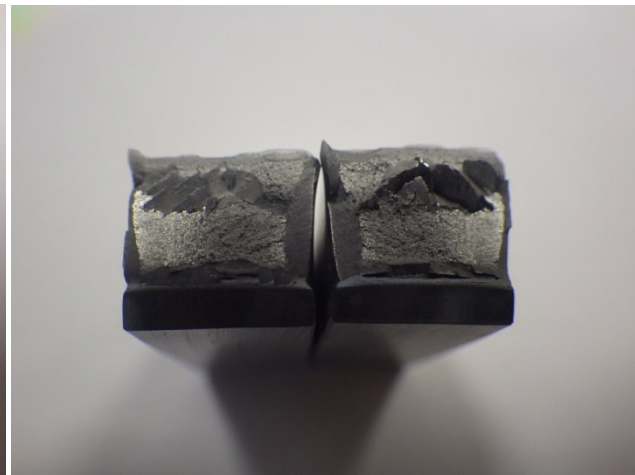


Fig.44 Sezione provino trattato rotto a -50°C

L'analisi delle superfici di frattura nelle figure 41-44 conferma quanto esposto in precedenza, il materiale non trattato presenta una superficie di rottura dall'aspetto prevalentemente scabro, segno che la rottura avviene in modo prevalentemente duttile, nel provino di Figura 41 il campione non è nemmeno stato rotto completamente, nei provini trattati si vede chiaramente una percentuale di superficie granulosa superiore dovuta al meccanismo di rottura fragile, a -46°C tali zone sono situate vicino ai bordi laterali, mentre a -50°C dominano quasi completamente tutta la sezione centrale del provino. In Figura 42 è riportata l'immagine del provino che si avvicina di più alla temperatura di transizione duttile-fragile perché presenta con più chiarezza i segni della rottura duttile in contrasto con quelli della rottura fragile e le superfici di questi due tipi sono quasi in pari proporzioni. In Figura 44 invece a -50°C il campione è già dominato dalla rottura fragile, infatti tutta la parte centrale del provino ha aspetto granuloso.

Le ultime analisi invece riguardano la rottura dei provini a -90°C, essi presentano chiaramente una frattura fragile. È interessante notare che il gap di energia di rottura tra i campioni trattati e non trattati è ridotto ad appena 90 J, molto inferiore rispetto ai provini rotti a temperature superiori, inoltre il materiale non trattato richiede circa 1/3 dell'energia di rottura necessaria a romperlo a temperatura ambiente.

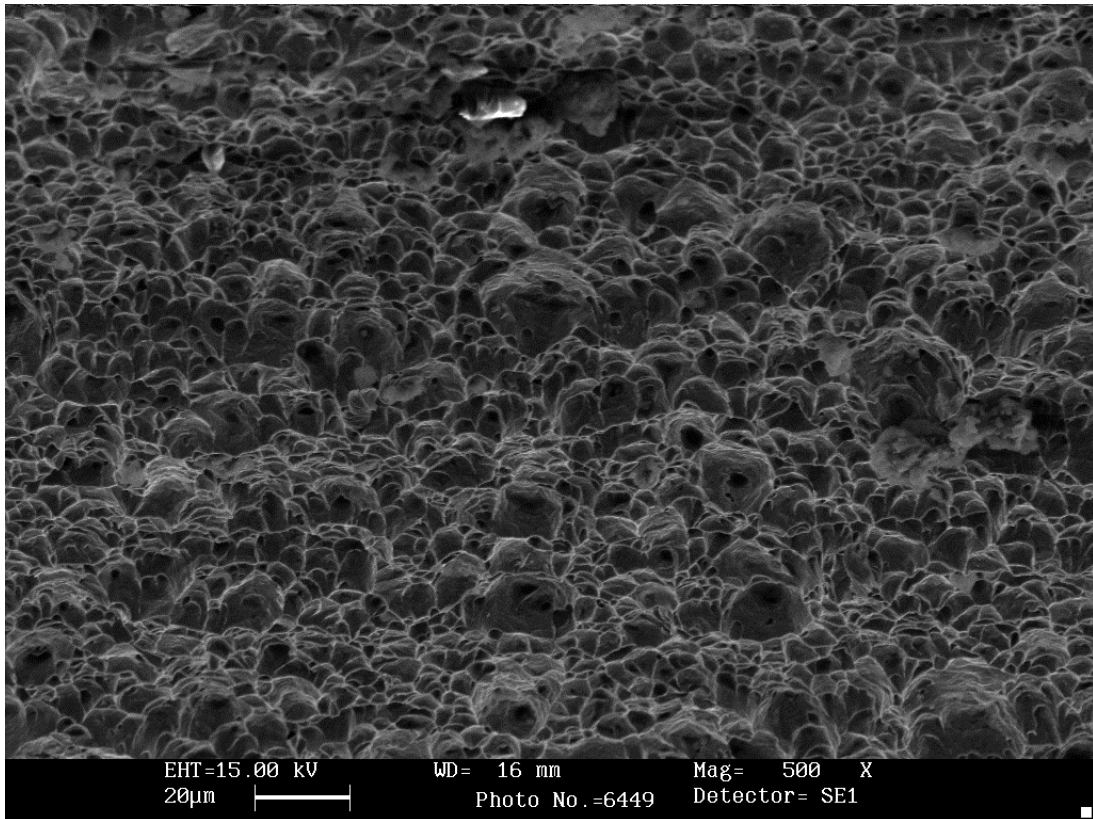


Fig.45 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -90°C, ingrandimento 500x

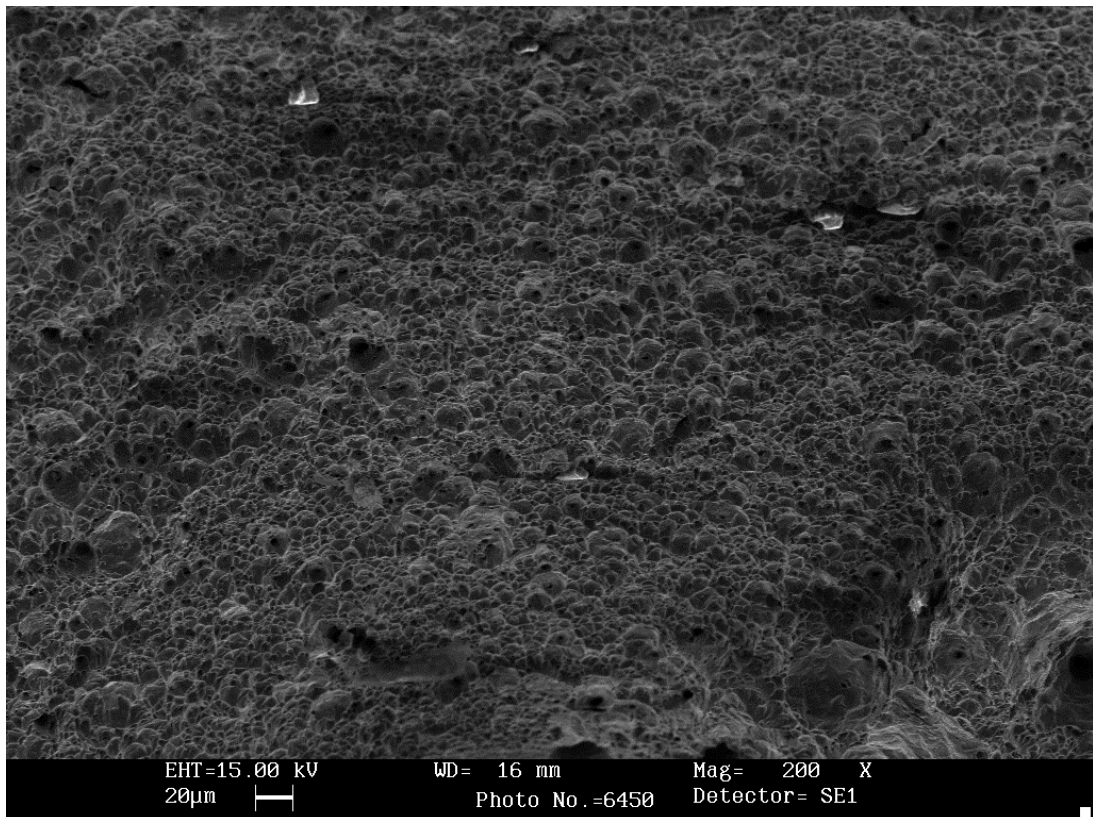


Fig.46 Superficie di frattura di un provino non trattato e rotto a -90°C, ingrandimento 200x

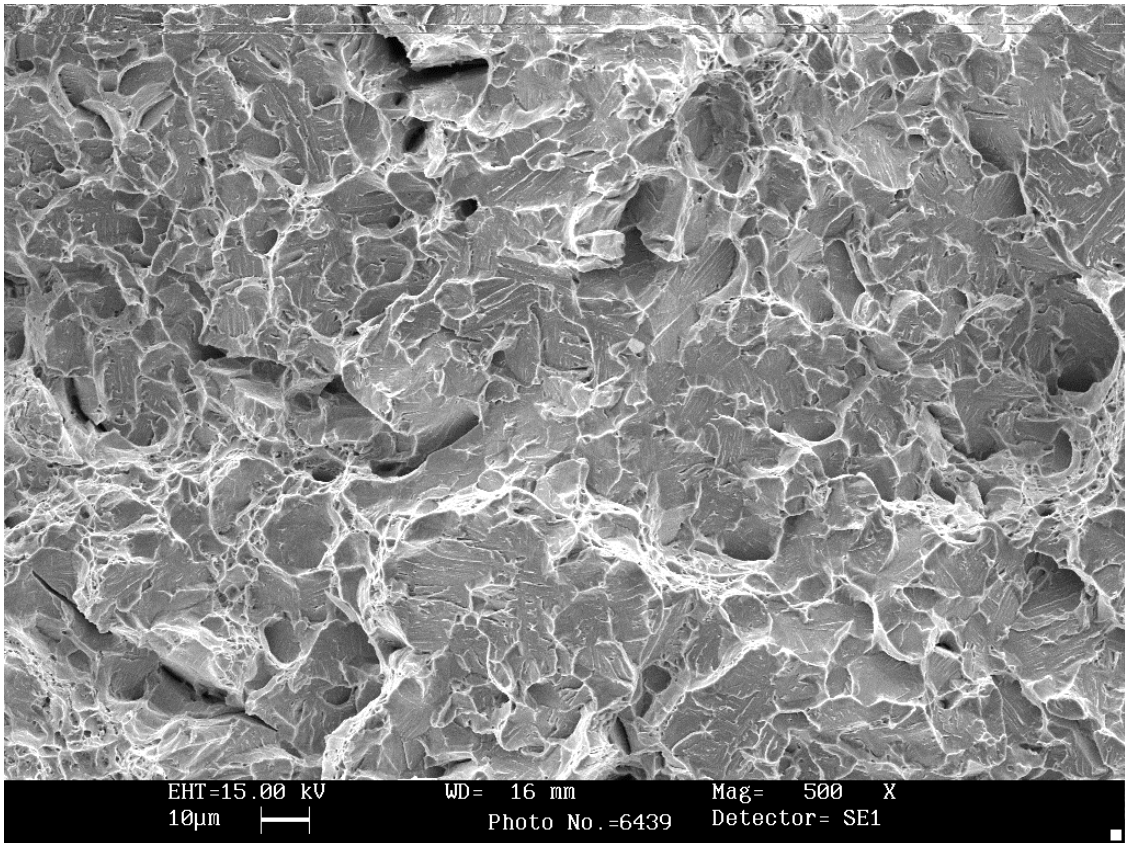


Fig.47 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -90°C, ingrandimento 500x

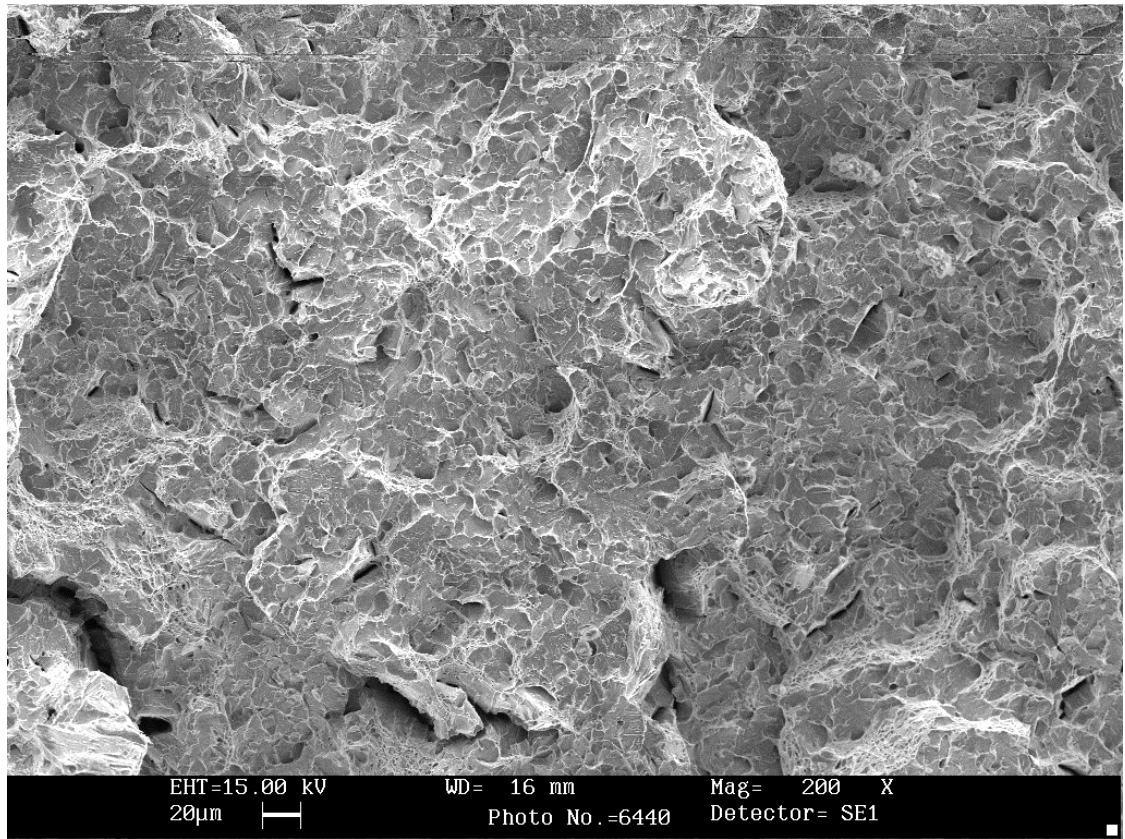


Fig.48 Superficie di frattura di un provino trattato "isotermicamente" e rotto a -90°C, ingrandimento 200x

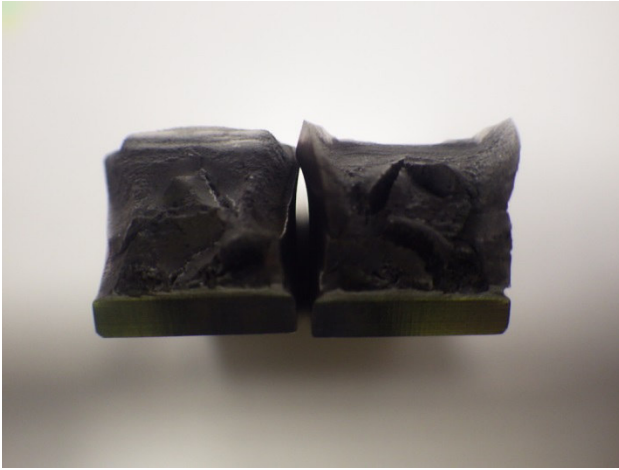


Fig.49 Sezione provino non trattato rotto a -90°C

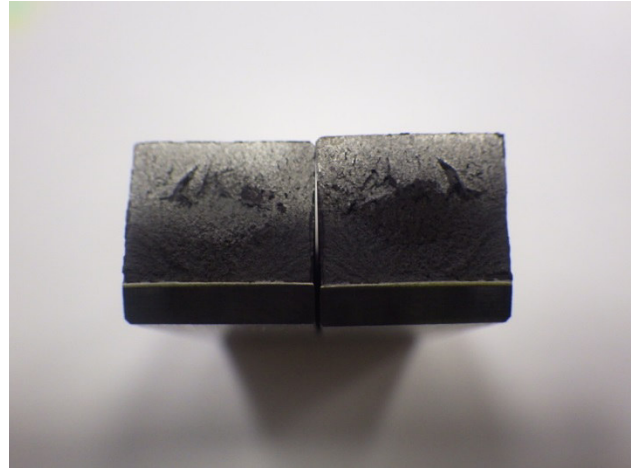


Fig.50 Sezione provino trattato rotto a -90°C

Le osservazioni dimostrano che la rottura è avvenuta in modo fragile, tuttavia si notano comunque delle differenze tra i provini sottoposti a trattamento termico e quelli non trattati. Nel caso di provini non trattati la superficie analizzata al microscopio presenta un aspetto granulare, però se si osserva la Figura 49 i solchi presenti nell'area centrale della superficie di rottura dimostrano che il campione mantiene comunque una discreta duttilità nonostante la bassa temperatura. Se si paragona ai provini trattati "isotermicamente" si nota immediatamente l'effetto deleterio delle fasi secondarie, la superficie al microscopio elettronico mostra una struttura che sembra troncata di netto dagli sforzi di taglio, segno che l'effetto della temperatura amplifica l'infragilimento dato dagli intermetallici, la prova definitiva è data dalla Figura 50: la superficie è troncata di netto e la superficie ha aspetto totalmente granulare.

Espansione laterale e Deformazione plastica

La valutazione dell'espansione laterale è misurata in direzione ortogonale all'intaglio nei provini dopo la rottura e identifica un altro parametro valido a definire la resistenza del materiale, in particolare identifica a livello macroscopico la quantità di deformazione plastica che il provino ha assorbito durante la rottura ed è direttamente correlabile con la resistenza del materiale.

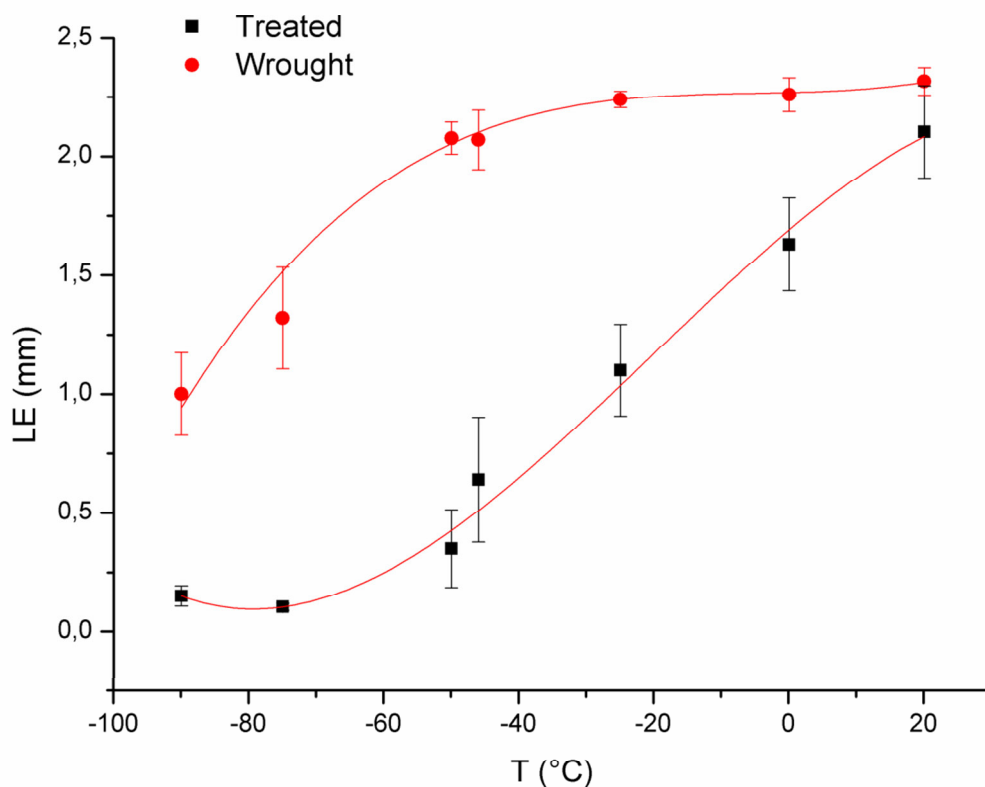


Fig.51 Espansione laterale dei provini in funzione della temperatura di rottura

Il grafico in figura 51 mostra la variazione di espansione laterale in funzione della temperatura ed evidenzia l'effetto combinato di temperatura e fasi secondarie sulla duttilità.

A 20°C non si registrano particolari differenze tra i provini trattati e non trattati, segno che la duttilità del materiale trattato è ancora buona nonostante la presenza di intermetallici e potrebbe essere comparata con il materiale non trattato. Al di sotto dei 0°C vi è un peggioramento progressivo, infatti si registra un calo continuo dell'espansione laterale che si traduce in una perdita di duttilità da parte del materiale, soprattutto fino alla temperatura di transizione duttile-fragile, mentre il materiale non trattato conserva la sua duttilità fino ai -50°C con valori di espansione laterale quasi stazionari. La differenza tra le due serie di provini è che nel materiale non trattato vi è un crollo della duttilità a temperature inferiori ai -50°C mentre nei provini

trattati la presenza di fasi secondarie porta ad una decrescita regolare dell'espansione laterale man mano che si abbassa la temperatura, la perdita di duttilità è più progressiva se paragonata al materiale non trattato.

I dati di figura 51 sono stati interpolati con una funzione cubica polinomiale presente in OriginLab mentre le barre di errore calcolate sulle terne di provini sia in figura 51 che in figura 26 sono state ricavate con la formula dello scarto quadratico medio corretto:

$$\bar{s}_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Dove:

- \bar{s}_x = Scarto quadratico medio corretto
- N = Numero di prove (3)
- x_i = Valore di energia di impatto [J] oppure espansione laterale [mm]
- \bar{x} = Media aritmetica dell'energia di rottura o di espansione laterale calcolata per ciascuna terna di provini

Questa formula è particolarmente adatta con set ristretti di dati (nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati set di tre valori) inoltre prevede la possibilità di valori troppo dissimili tra loro, ed è il caso per esempio di un provino con una difettosità particolare tale da abbassarne drasticamente il livello di energia di impatto (caso non riscontrato).

3.3 Conclusioni

Il SAF 2205 ha dimostrato ottima resistenza ad impatto a temperatura ambiente con livelli di energia assorbita di circa 300 J, l'osservazione del materiale non trattato nella regione di transizione non ha dimostrato perdite consistenti nell'energia di rottura, queste invece si riscontrano a temperature inferiori.

Il materiale trattato "isotermicamente" invece mostra un progressivo calo dell'energia di rottura all'abbassarsi della temperatura dovuto alla presenza di fasi secondarie che agiscono da siti preferenziali per l'innescio di cricche, inoltre il fatto che si formino all'interfaccia tra ferrite e austenite (dotate di due reticoli diversi) contribuisce a facilitare ulteriormente la frattura fragile, inoltre anche solo l'1% di intermetallici contribuisce a ridurre la lunghezza media di cricca.

Le due curve si mantengono quasi parallele, a conferma del fatto che la temperatura è il parametro che influenza maggiormente la variazione di energia assorbita, da notare inoltre che tale parallelismo viene mantenuto anche a livelli di temperatura dell'ordine di -90°C, dove il materiale mantiene comunque una modesta resilienza, nell'ordine di 20 J. Nello Zeron 100 [5] è stato riscontrato lo stesso comportamento. In un prossimo lavoro si studierà la transizione duttile-fragile in provini con quantità di fasi secondarie leggermente superiori, allo scopo di verificare se tale parallelismo si mantenga.

Lo studio dell'espansione laterale dei provini conferma quanto già enunciato con le energie di rottura.

La presenza di 1% di intermetallici causa un peggioramento delle proprietà meccaniche tale da rendere inutilizzabile il materiale a livello industriale, in particolare l'affidabilità dello stesso è accentuata sotto i 0°C.

- [1] D. A. Porter, K. E. Easterling and M. Y. Sherif. CRC Press, Taylor&Francis Group, USA (2009).
- [2] B. Sundman, B. Jansson and J.O. Anderson. CALPHAD 9 (1985).
- [3] L. Karlsson, L. Bengtsson, U. Rolander, S. Pak. Conference Proc. Application stainless steel 92, the institute of Metals, Stockholm, Sweden. 335-344.1992.
- [4] I. Calliari, M. Breda, M. Pellizzari, E. Ramous. Journal of Materials Engineering and Performance, v 22, n 12, p 3860-3866, December 2013
- [5] M. Breda, I. Calliari, E. Ramous, M. Pizzo, L. Corain, G. Straffelini Materials Science and Engineering A, v 585, p 57-65, November 15, 2013
- [6] I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous. *J Mater Sci* 41 (2006) 7643.
- [7] I. Calliari, M. Breda, E. Ramous, K. Brunelli, M. Pizzo, C. Menapace. *J Mater Eng Perform* 21 (2012) 2117.
- [8] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski. *Int J Mater Res* 99 (2008) 1163.
- [9] I. Calliari, M. Breda, E. Ramous, K. Brunelli, M. Pizzo, C. Menapace Journal of Materials Engineering and Performance, v 21, n 10, p 2117-2123, October 2012