

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica



**Sviluppo di una nuova classe di acciai non inossidabili a bassa
densità: studio di una lega Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C**

Relatore: Prof. Carlo MAPELLI

Correlatori: Prof. Silvia BARELLA

Ing. Andrea CIUFFINI

Federico Bonini

Matricola 820028

Anno accademico 2016-2017

Indice

Indice delle figure.....	iv
Indice delle tabelle.....	xiv
Ringraziamenti.....	xvi
Introduzione.....	1
Abstract.....	2
1. Gli acciai a bassa densità.....	3
1.1 Introduzione.....	3
1.2 La classe Fe-Al-Mn-C: composizione chimica e fasi.....	4
1.3 Trattamenti termici.....	12
1.3.1 Trattamento di tempra di solubilizzazione.....	14
1.3.2 Trattamento termico di invecchiamento.....	15
1.4 Proprietà meccaniche.....	17
1.4.1 Effetto della concentrazione di Alluminio.....	17
1.4.2 Effetto della concentrazione di Manganese.....	20
1.4.3 Effetto della concentrazione di Carbonio.....	20
1.4.4 Effetto della concentrazione di Cromo.....	21
2. La classe Fe-Al-Mn-Ni-C.....	22
2.1 Le problematiche della classe Fe-Al-Mn-C.....	22
2.1.1 Carico specifico di snervamento.....	22
2.1.2 Formazione dei carburi κ	22
2.2 Composizione chimica e fasi della classe Fe-Mn-Al-Ni-C.....	24
2.3 Proprietà meccaniche.....	28
2.3.1 Risultati per l'acciaio Fe-34Mn-14Al-7,5Ni.....	28
2.3.2 Risultati per l'acciaio Fe-16,1Mn-9,6Al-0,86C-5Ni.....	29
2.4 Resistenza all'ossidazione a caldo.....	32

2.5 Resistenza alla corrosione.....	35
3. Procedura sperimentale.....	37
3.1 Trattamenti termici.....	38
3.2 Studio della resistenza alla ossidazione a caldo.....	39
3.3 Studio della resistenza alla corrosione.....	40
4. Trattamenti termici.....	42
4.1 Il materiale <i>as-cast</i>	42
4.2 Studio della solubilizzazione ad alte temperature.....	49
4.2.1 Solubilizzazione a 1050° C.....	49
Discussione dei risultati.....	50
4.2.2 Solubilizzazione a 1110° C.....	53
Discussione dei risultati.....	54
4.2.3 Solubilizzazione a 1190° C.....	56
Discussione dei risultati.....	57
4.2.4 Solubilizzazione a 1250° C.....	59
Discussione dei risultati.....	60
4.2.5 Solubilizzazione a 1300° C.....	61
Discussione dei risultati.....	62
4.2.6 Analisi della dimensione media del grano.....	63
4.2.7 Prove di durezza.....	73
4.3 Trattamenti termici isotermi a basse temperature.....	75
4.3.1 Trattamento termico isoterma a 900° C.....	75
Discussione dei risultati.....	76
4.3.2 Trattamento termico isoterma a 750° C.....	80
Discussione dei risultati - matrice (fase β')	81
Discussione dei risultati – fase austenitica.....	85
4.3.3 Analisi mediante DSC.....	92

4.4 Studio dell'invecchiamento.....	95
5. Studio della resistenza alla ossidazione a caldo.....	111
5.1 Confronto con gli acciai inossidabili.....	113
5.2 Studio dell'ossidazione delle singole fasi.....	115
6. Studio della resistenza alla corrosione.....	130
6.1 Curve di isocorrosione.....	130
6.2 Curve potenziodinamiche.....	140
7. Conclusioni e sviluppi futuri.....	144
Bibliografia.....	146
Appendice I: micrografie, immagini SEM/SE e SEM/EBSD.....	150
Appendice II: analisi della dimensione media del grano.....	159
Appendice III: prove di durezza.....	160
Appendice IV: studio dell'invecchiamento.....	161

Indice delle figure

Figura 1: Coefficiente emissivo per km dei principali mezzi di trasporto e composizione percentuale dei principali materiali di una automobile [1].....	3
Figura 2: Riduzione della densità del ferro puro in funzione della percentuale e del tipo di elemento di lega [1].....	5
Figura 3: Tipici spettri EDS ottenuti per la fase ferritica (a) e i carburi κ (b): è possibile osservare la maggiore concentrazione di Alluminio e manganese nei carburi rispetto alla fase ferritica [3].....	6
Figura 4: Carburi κ su un acciaio a bassa densità dopo trattamento di invecchiamento di 3 ore [5] e cella unitaria di un carburo κ [4] con evidenza dei tre possibili siti ottaedrali	6
Figura 5: Schematizzazione dell'approccio CALPHAD [1].....	7
Figura 6: Diagrammi di fase per il sistema Fe-Al-Mn-C al variare della concentrazione di carbonio e della temperatura, e per valori crescenti di alluminio e fissati di manganese [2].....	8
Figura 7: Diagrammi di fase per il sistema Fe-Al-Mn-C al variare della concentrazione di carbonio e alluminio, per valore fissati di manganese e per due livelli di temperatura (900° C a sinistra e 1200° C destra) [2].....	8
Figura 8: Microstrutture che si formano al variare della temperatura per un acciaio Fe-26Mn-9Al-0,75C [6].....	9
Figura 9: Frazioni volumetriche e durezze delle singole fasi per differenti livelli di temperatura [6].....	10
Figura 10: Decomposizione dell'austenite in ferrite e carburi [6].....	11
Figura 11: Precipitato incoerente (a) e precipitato coerente (b) [8].....	13
Figura 12: Schematizzazione del processo di invecchiamento nel caso di precipitati incoerenti, con annesso grafico dell'andamento della durezza. a) reticolo dopo solubilizzazione; b) reticolo con precipitato semicoerente; c) reticolo con precipitato incoerente [8].....	14
Figura 13: Prova di trazione per il provino raffreddato ad aria (AC) e per quello raffreddato ad acqua (WQ) con il dettaglio della analisi TEM che mostra la differente dimensione dei carburi precipitati [9].....	14
Figura 14: Prova di trazione per tempi di invecchiamento crescenti [9].....	15
Figura 15: Prove di trazione realizzate per differenti tempi di invecchiamento [5].....	16
Figura 16: Valori di allungamento a rottura TE e carico di rottura TS per alcune tipologie di acciai [2].....	17

Figura 17: Andamento della durezza in funzione di tempo di invecchiamento e composizione chimica per temperatura di invecchiamento costante [2].....	18
Figura 18: Curve sforzo/deformazione per le quattro prove di trazione eseguite su due livelli di concentrazione di alluminio e due livelli di tempo di invecchiamento [10].....	19
Figura 19: Valori di carico a rottura, carico di snervamento e allungamento a rottura ottenuti per percentuali crescenti di carbonio a parità degli altri elementi di lega [2].....	20
Figura 20: Proprietà meccaniche (carico di snervamento, carico di rottura, allungamento a rottura) per due leghe con composizione chimica affine al variare della percentuale di cromo [2].....	21
Figura 21: Immagine TEM che mostra come i carburi si rompano lungo i piani di scorrimento [2]...	23
Figura 22: Struttura dell'intermetallico FeAl cubico a corpo centrato (B2).....	24
Figura 23: Micrografia dell'acciaio a bassa densità con aggiunta di nichel (sinistra, [13]) e analisi TEM della fase B2 con ripartizione degli elementi di lega tra le due fasi presenti (destra, [12]).....	24
Figura 24: Diagramma Fe-Ni-Al per temperature di a) 750° C, b) 850° C, c) 950° C, d) 1100° C [14].....	25
Figura 25: Analisi condotte su una lega a composizione chimica Fe-34Mn-14Al-7.5Ni: a) Struttura duplex del materiale as-cast; b) Analisi EBSD; c) Mappatura chimica alluminio; d) Mappatura chimica manganese; e) Mappatura chimica ferro; f) Mappatura chimica nichel; g) Micrografia che mostra la presenza dei precipitati aciculari [15].....	26
Figura 26: Micrografia (a) e analisi EBSD (b) per una lega Fe-35Mn-15Al-7Ni-2Cr che mostra come i precipitati aciculari rinvenuti nella matrice ferritica siano di fase γ -MS [16].....	27
Figura 27: Analisi dell'austenite a bordo grano (sinistra) e prove di trazione (destra) condotte su un acciaio a composizione chimica Fe-34Mn-14Al-7.5Ni [15].....	28
Figura 28: Prove di trazione (a), grafico di correlazione tra allungamento percentuale e carico di rottura normalizzato (b).....	29
Figura 29: Leghe utilizzate per realizzare i confronti e relativo trattamento termico [12].....	30
Figura 30: Resistenza della fase β' (B2) all'avanzare del moto delle dislocazioni, se finemente dispersa nella matrice austenitica [12].....	31
Figura 31: Schematizzazione del fenomeno dell'ossidazione a caldo	32
Figura 32: Aumento di peso degli acciai inossidabili a temperatura crescente e per costante tempo di ossidazione (sinistra) e rapporti P-M per alcuni materiali (destra) [20].....	33
Figura 33: Possibili correlazioni tra aumento di peso e tempo ottenibili per prove di ossidazione isoterme	34
Figura 34: Curva di isocorrosione per gli acciai inossidabili [25].....	36

Figura 35: Lingotto dell'acciaio as-cast	37
Figura 36: Piano sperimentale (sinistra) e sezione di supporto con campione nella loro posizione durante la permanenza in forno (destra).....	39
Figura 37: Piano sperimentale per lo studio della corrosione	40
Figura 38: Parametri di conversione per i tassi di corrosione [26].....	40
Figura 39: Micrografie 50x e 100x dell'acciaio con attacco Beraha; è evidente la microstruttura duplex (in bianco la fase austenitica e in giallo la fase β').....	42
Figura 40: Micrografie 200x e 500x con attacco Nital; sono evidenti i precipitati aciculari nella matrice β'	42
Figura 41: Micrografia con il dettaglio della formazione di γ -MS aciculare a partire da un grano di fase austenitica all'interno della matrice	43
Figura 42: Immagine SEM/SE del materiale as-cast	44
Figura 43: Analisi EBSD per il materiale as-cast che prova la presenza della struttura bifasica	44
Figura 44: Analisi EBSD per il materiale as-cast, con il dettaglio della matrice β' in cui sono presenti zone a maggiore concentrazione di alluminio e nichel, evidenziate come fase β' , e zone a minore concentrazione, evidenziate come ferrite.....	45
Figura 45: Micrografie (a, b) dell'acciaio as-cast e analisi TEM (c) della matrice [29].....	46
Figura 46: Dettaglio della precipitazione che avviene nella fase ferritica di una lega Fe-10Ni-15Al-1Cr invecchiata a 750° C (a,b,c), 850° C (d,e,f) e 950° C (g,h,i) per 25 (a,d,g), 200 (b,e,h) e 500 (c,f,i) [14].....	46
Figura 47: Analisi chimica SEM/EDS dei precipitati di fase β' e della matrice ferritica [14].....	47
Figura 48: Fase ferritica di un acciaio superduplex che mostra concentrazioni differenti di cromo a seconda della zona [30].....	47
Figura 49: Immagine SEM/SE dei precipitati aciculari	48
Figura 50: Dettaglio delle fasi per i campioni solubilizzati a 1050° C con ingrandimento crescente (25x e 100x): è possibile apprezzare le due morfologie della fase austenitica (colore bianco).....	49
Figura 51: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1050° C; a eccezione dei precipitati di fase austenitica, la matrice β' risulta priva di ulteriori precipitati	50
Figura 52: Classificazione di Dubè della ferrite proeutettica applicata all'acciaio in esame [31].....	50
Figura 53: Formazione di γ -MS a partire dalla matrice; è possibile vedere l'evoluzione che porta da precipitato aciculare a precipitato romboidale [32].....	51

Figura 54: Identificazione delle strutture su una micrografia 100x ottenuta per l'acciaio solubilizzato a 1050° C.....	51
Figura 55: Micrografie 200x per il campione solubilizzato a 1050° C per 15 minuti; sono visibili i precipitati γ -MS dello stadio 1 e 3 e i precipitati γ -W	52
Figura 56: Immagine SEM/SE	53
Figura 57: Micrografie 25x e 100x per il campione solubilizzato a 1110° C, è apprezzabile la diminuzione della fase austenitica e l'inizio della definizione dei bordi grano	54
Figura 58: Micrografie 200x e 500x per il campione solubilizzato a 1110° C, con il dettaglio dei precipitati dispersi nella matrice β' e dei subgrani; sono evidenti anche i precipitati sferoidali.....	54
Figura 59: Immagine SEM/SE (sinistra) e SEM/BSE (destra).....	55
Figura 60: La formazione di ferrite aciculare per gli acciai ipereutetoidici è promossa dalla presenza del bordo grano o delle inclusioni (fenomeno della nucleazione eterogenea) [34].....	55
Figura 61: Micrografie 25x e 100x per il campione solubilizzato a 1190° C, è apprezzabile la ulteriore diminuzione della fase austenitica e il bordo grano ormai completamente definito, che diventa sito preferenziale per la presenza di austenite.....	56
Figura 62: Micrografie 200x e 500x per il campione solubilizzato a 1190° C, sono visibili anche in questo caso le due classi di precipitati (sinistra), la PFZ e i subgrani nella matrice β' evidenziati dai precipitati (destra).....	57
Figura 63: Micrografa 200x per il campione solubilizzato a 1190° C con il dettaglio di tutte le strutture austenitiche precedentemente elencate e delle formazioni analizzate come inclusioni non metalliche, precipitation free zones e subgrani nella matrice. A destra, micrografia per l'acciaio della classe Fe-Al-Mn-C [36].....	58
Figura 64: Micrografie 25x e 200x per il campione solubilizzato a 1250° C; la fase austenitica è ormai del tutto scomparsa e presente esclusivamente a bordo grano	59
Figura 65: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1250° C, sono apprezzabili i subgrani evidenziati dai precipitati aciculari, le inclusioni e la PFZ a bordo grano	59
Figura 66: Immagine SEM/BSE (a sinistra, sono visibili le due tipologie di inclusioni, quella di solo MnS e quella di MnS+Al) e immagine SEM/SE dei precipitati (a destra sono visibili le tre morfologie di fase austenitica presenti e la PFZ delle inclusioni).....	60
Figura 67: Micrografie 50x e 100x per il campione solubilizzato a 1300° C che evidenziano la struttura aciculare e la presenza dei subgrani	61
Figura 68: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1300° C; si notano la PFZ, le due classi morfologiche di precipitati e i subgrani evidenziati dai precipitati aciculari	61

Figura 69: Progressivo evolversi della composizione chimica della fase β' (in rosso) e austenite (in azzurro) al crescere della temperatura di solubilizzazione e considerando gli alliganti alluminio, cromo, nichel, manganese.....	62
Figura 70: Micrografie 25x dei campioni solubilizzati a 1110° C, 1190° C, 1259° C e 1300° C con evidenziati i bordi grano e andamento della dimensione media del grano cristallino all'aumentare della temperatura di solubilizzazione.....	64
Figura 71: Andamento nel tempo della dimensione media del grano cristallino per ogni livello di temperatura.....	67
Figura 72: Andamento della frazione volumetrica di fase austenitica in funzione della temperatura (grafico di sinistra); Andamento della dimensione media (diametro) della seconda fase a bordo grano in funzione della temperatura (grafico di destra).....	69
Figura 73: Andamento della costante A in funzione della temperatura	70
Figura 74: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1250° C (sinistra) e per quello solubilizzato a 1300° C (destra); è evidente il passaggio da austenite di tipo Widmstätten primaria a secondaria oltre che la scomparsa della austenite allotriomorfa a brodo grano.....	71
Figura 75: Differenza tra ferrite di tipo Widmstätten primaria e secondaria, per l'austenite la differenza in termini morfologici è analoga [34].....	71
Figura 76: Andamento della dimensione media del grano ricavato per via analitica (in rosso) e per via sperimentale (in blu) per due livelli di temperatura (1110° C e 1300° C).....	72
Figura 77: Aumento della durezza della matrice β' (in blu) e della macrodurezza (in rosso) in funzione della temperatura di solubilizzazione	73
Figura 78: Progressivo incremento della fase β' all'aumentare della temperatura di solubilizzazione e scomparsa della fase austenitica.....	74
Figura 79: Micrografie 200x con il dettaglio della doppia morfologia di fase austenitica.....	75
Figura 80: Micrografie 500x del campione trattato a 900° C con il dettaglio della precipitazione osservabile nella fase austenitica	75
Figura 81: Immagine SEM/SE del campione trattato a 900° C	76
Figura 82: Analisi EBSD del campione trattato a 900° C che mostra la presenza della doppia e reciproca precipitazione che avviene tra fase austenitica e fase β'	77
Figura 83: Analisi direzionale della fase β' del campione trattato a 900° C per 24 ore; è visibile la presenza di due direzioni preferenziali nei precipitati della fase austenitica, di cui una direzione è la stessa della matrice.....	78
Figura 84: Doppia precipitazione in una lega Fe-35Ni-20Al mantenuta a 1000° C per 24 ore [46].....	79

Figura 85: Micrografia 100x (sinistra) e immagine SEM/SE (destra) del campione trattato a 950° C.....	79
Figura 86: Micrografie 200x del campione trattato a 750° C; è visibile la precipitazione che avviene nell'austenite e l'orientazione preferenziale dei precipitati (a sinistra).....	80
Figura 87: Micrografie 500x del campione trattato a 750° C con il dettaglio della doppia classe dimensionale di precipitati osservabili nella matrice	80
Figura 88: Immagine SEM/SE della matrice per il campione ossidato a 750° C	81
Figura 89: Diagramma Cr-Mn (sinistra, [47]) e campo di esistenza della fase σ per un acciaio inossidabile duplex nel diagramma temperatura/tempo (destra, [48]).....	82
Figura 90: Struttura cristallina della fase σ [49] e morfologia aciculare ricavata per un acciaio inossidabile duplex [50], che mostra grande somiglianza con quanto ottenuto in figura 89.....	83
Figura 91: Analisi chimica linescan che mostra le zone ove è presente la fase σ (interfaccia e sotto forma di precipitati di differenti dimensioni nella matrice).....	84
Figura 92: Immagine SEM/SE con l'individuazione qualitativa di tutti i precipitati presenti	85
Figura 93-94: Immagini SEM/SE di due grani di austenite	86
Figura 95: Diagramma di stato nichel-alluminio [52].....	87
Figura 96: Analisi EBSD del campione trattato a 750° C, con il dettaglio dei precipitati osservabili nella fase austenitica	88
Figura 97: Analisi direzionale della fase Al_3Ni_5 del campione trattato a 750° C; è verificata la presenza di due direzioni preferenziali	89
Figura 98: Micrografie 500x del campione trattato a 750° C per 1ora; sono visibili le precipitazioni nella fase β' (a sinistra, con il dettaglio della doppia classe di precipitati di fase σ e della presenza di un subgrano) e nella fase austenitica (a destra, sono evidenti nettamente le due direzioni preferenziali di precipitazione).....	90
Figura 99: Analisi direzionale della fase β' del campione trattato a 750° C; è verificata la presenza di due direzioni preferenziali nei precipitati e la non omogeneità direzionale della matrice.....	91
Figura 100: Analisi DSC per un campione as-cast riscaldato fino a 1550° C e poi raffreddato alla stessa velocità	92
Figura 101: Micrografie 500x del campione trattato a 850° C; è possibile apprezzare la presenza della precipitazione nella fase austenitica (sinistra) e la formazione di fase σ , γ -MS e γ -W (destra).....	94
Figura 102: Immagine SEM/SE del campione trattato a 850° C	94

Figura 103: Micrografia 25x e 100x per il campione invecchiato per 60 minuti; gli altri campioni hanno presentato micrografie piuttosto simili con attacco Beraha. Sono visibili le due fasi presenti come i subgrani nella matrice β' , indice di una avvenuta precipitazione.....	95
Figura 104: Micrografie 500x per i tre campioni che mostrano il progressivo evolversi dei precipitati all'interno della matrice	96
Figura 105: Ciclo termico impostato per analisi DSC	97
Figura 106: Micrografia 500x e immagine SEM/SE del campione da DSC	98
Figura 107: Immagine SEM/SE del campione ricavato mediante DSC	98
Figura 108: Risultati delle prove di durezza condotte per i campioni invecchiati e per quello unicamente solubilizzato; la durezza è stata ricavata per entrambe le fasi	99
Figura 109: Micrografie 200x e 500x con il dettaglio della doppia precipitazione nella matrice e nella fase austenitica; è possibile inoltre notare come l'interfaccia tra precipitati di fase martensitica e matrice sia ricca di precipitati (figura di sinistra).....	100
Figura 110: Micrografia 500x con il dettaglio delle considerazioni fatte sulla precipitazione	101
Figura 111: Immagine SEM/SE del campione invecchiato in forno per 24 ore a 600° C senza precedente solubilizzazione.....	101
Figura 112: Andamento della durezza della matrice nel tempo per invecchiamento a 600° C.....	103
Figura 113: Andamento teorico [8] e sperimentale della durezza della fase β' nel tempo per invecchiamento a 600° C.....	103
Figura 114: Andamento della durezza della fase austenitica nel tempo per invecchiamento a 600° C.....	104
Figura 115: Andamento della durezza della fase austenitica (scala logaritmica) nel tempo per invecchiamento a 600° C.....	105
Figura 116: Andamento della macrodurezza calcolata per via analitica (in blu), della macrodurezza misurata (in rosso), e dell'errore percentuale commesso (in verde).....	105
Figura 117: Micrografie e immagini SEM/SE del campione a maggior tempo di invecchiamento, con il dettaglio della doppia precipitazione e della fase austenitica che tende a migrare a bordo grano...	106
Figura 118: Andamento della durezza della fase austenitica nella terza zona della curva di invecchiamento. In blu i valori ricavati per via sperimentale, in rosso quelli ricavati per via analitica non considerando la presenza di fase σ nei precipitati della fase austenitica, in verde quelli ricavati considerandola.....	108
Figura 119: Valori di durezza in funzione della temperatura di solubilizzazione per il composto Ni_3Al (a, [53]) e modulo di Young e di taglio per i composti intermetallici del diagramma di stato Ni-Al (b, [54]).....	109

Figura 120: Andamento della durezza della fase austenitica nella terza zona della curva di invecchiamento, in ipotesi che tutti i precipitati siano composti intermetallici del diagramma Ni-Al. In rosso i valori ricavati per via analitica e in blu quelli sperimentali.....	110
Figura 121: Curve isoterme del tasso di ossidazione nel tempo	111
Figura 122: Grafico che riporta l'andamento del tasso di ossidazione in funzione di tempo e temperatura, ricavato mediante equazione di regressione.....	112
Figura 123: Andamento del tasso di ossidazione per tre tipologie di acciaio inossidabile e una di acciaio comune per prove di ossidazione condotte a 600° C [22].....	113
Figura 124: Tasso di ossidazione di un acciaio inossidabile austenitico per prove di ossidazione condotte a 750° C [23].....	113
Figura 125: Andamento del tasso di ossidazione di un acciaio inossidabile austenitico nelle condizione di as-cast o di superficie nitrurata per prove di ossidazione condotte a 900° C [24].....	114
Figura 126: A parità di tempo di esposizione e temperatura la ghisa duttile (destra) si ossida meno di quella grigia (sinistra).....	115
Figura 127: Micrografie 100x per il campione attaccato e ossidato per dieci minuti a 900° C (a), e a 750° C (b).....	116
Figura 128: Grafico congiunto delle prove di ossidazione a 750° C e di quelle a 900° C, con evidenziata la zona in cui si assiste a una inversione del tasso di corrosione ricavato mediante regressione (circa 2 ore).....	116
Figura 129: Micrografie 500x per il campione a 900° C con il dettaglio della matrice (sinistra) e dell'ossido nato dalla fase austenitica (destra).....	117
Figura 130: Micrografia 500x per il campione a 750° C con il dettaglio delle tre zone della matrice.....	118
Figura 131: Analisi SEM/SE dei campioni attaccati e successivamente ossidati per 10 minuti.....	119
Figura 132: Diagramma di Ellingham (con evidenziate le reazioni di ossidazione di alluminio, ferro e manganese) e formazione degli ossidi per un metallo a più valenze (ferro) [56].....	120
Figura 133: Analisi SEM/SE per il campione ossidato per 10 minuti a 750° C (matrice).....	121
Figura 134: Modello JMAK nel tempo e in scala logaritmica che mostra l'evolversi di una trasformazione di fase isoterma nel tempo in termini di frazione volumetrica di nuova fase formatasi.....	124
Figura 135: Si assiste a una inversione di tendenza della concentrazione di ossigeno assorbita dalla superficie, e da circa due ore e mezzo in poi si ottiene un maggiore assorbimento di ossigeno a 750° C	125

Figura 136: Andamento dei contributi delle singole fasi alla concentrazione totale di ossigeno per entrambi i livelli di temperatura; è possibile osservare come la concentrazione totale di ossigeno a 900° C sia guidata dalla nascita di γ -MS e γ -W, mentre a 750° C dalla nascita di fase σ	126
Figura 137: Le tre zone di ossidazione per le prove di ossidazione condotte a 900° C e a 750° C....	127
Figura 138: Micrografie 500x del campione trattato a 750° C, in cui sono visibili in bianco i precipitati di fase σ indicati dalle frecce.....	128
Figura 139: Micrografie 500x del campione trattato a 850° C, con il dettaglio della fase austenitica che si forma a bordo grano (sinistra), e a partire dai precipitati di fase martensitica (destra).....	129
Figura 140: Micrografia 100x del campione sottoposto a prova di corrosione e poi brevemente lucidato (sinistra) e micrografia 100x del materiale as-cast (destra).....	130
Figura 141: Andamenti del tasso di corrosione in funzione di temperatura (primo grafico) e concentrazione di HCl (secondo grafico).....	131
Figura 142: Andamento del tasso di corrosione in funzione di temperatura e concentrazione di HCl.....	133
Figura 143: Curva di isocorrosione per l'acciaio as-cast e confronto con alcuni acciai inossidabili.	133
Figura 144: Andamento del tasso di corrosione in funzione della temperatura di trattamento termico isoterma condotto sul materiale.....	134
Figura 145: Andamenti del tasso di corrosione in funzione di temperatura (primo grafico) e concentrazione di HCl (secondo grafico), su materiale precedentemente solubilizzato a 1300° C....	136
Figura 146: Andamento del tasso di corrosione in funzione di temperatura e concentrazione di HCl.....	139
Figura 147: Curva di isocorrosione per l'acciaio as-cast, solubilizzato a 1300° C e confronto con alcuni acciai inossidabili; è possibile apprezzare l'effetto benevolo della precedente solubilizzazione ad alta temperatura.....	139
Figura 148: Curve potenziodinamiche di un materiale a comportamento attivo (a) e attivo-passivo (b).....	140
Figura 149: Andamento della densità di corrente in funzione del potenziale per l'acciaio superduplex (verde) e per l'acciaio a bassa densità in studio nelle condizioni as-cast (blu) e solubilizzato a 1300° C (rosso).....	141
Figura 150: Curve potenziodinamiche per due acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C a simile composizione chimica in acido solforico [65].....	142
Figura 151: Schematizzazione del potenziale di libera corrosione; in rosso è evidenziata la porzione di curva potenziodinamica come appare nei grafici: è possibile notare la brusca inversione di tendenza dovuta all'incrocio tra le curve anodiche e catodiche [66].....	143

Figura 152: As-cast.....	150
Figura 153: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora.....	150
Figura 154: Solubilizzazione a 1110° C per 1 ora.....	150
Figura 155: Solubilizzazione a 1110° C per 2 ore (sinistra) e per 4 ore (destra).....	151
Figura 156: Solubilizzazione a 1190° C per 1 ora.....	151
Figura 157: Solubilizzazione a 1250° C per 1 ora.....	151
Figura 158: Solubilizzazione a 1300° C per 1 ora.....	152
Figura 159: Solubilizzazione a 1300° C per 2 ore (sinistra) e per 4 ore (destra).....	152
Figura 160: Calcolo del diametro medio della fase a bordo grano per analisi pinning.....	152
Figura 161: Trattamento termico a 900° C (sinistra) e a 850° C (destra) per 24 ore.....	153
Figura 162: Trattamento termico a 750° C (sinistra) e a 600° C (destra) per 24 ore.....	153
Figura 163: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore.....	153
Figura 164: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore.....	154
Figura 165: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore.....	154
Figura 166: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 600° C per 24 ore.....	154
Figura 167: Trattamento termico a 950° C per 1 ora.....	155
Figura 168: Trattamento termico a 850° C per 1 ora.....	155
Figura 169: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 850° C per 1 ora.....	155
Figura 170: Trattamento termico a 750° C per 1 ora.....	156
Figura 171: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 1 ora.....	156
Figura 172: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 24 ore.....	156
Figura 173: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 60 ore.....	157
Figura 174: Analisi direzionale fase austenitica per trattamento termico a 750° C per 24 ore.....	157
Figura 175: Analisi direzionale fase β' per trattamento termico a 900° C per 24 ore.....	158
Figura 176: Analisi direzionale fase austenitica per trattamento termico a 900° C per 24 ore.....	158

Indice delle tabelle

Tabella 1: Tipologie di acciaio per il sistema Fe-Al-Mn-C [2].....	11
Tabella 2: Carico di rottura, carico di snervamento, durezza e allungamento a rottura degli otto acciai a bassa densità studiati al variare della concentrazione di Manganese [11].....	20
Tabella 3: Percentuali in peso degli alliganti; Figura 30: Lingotto dell'acciaio as-cast.....	37
Tabella 4: Analisi SEM/EDS della composizione chimica di entrambe le fasi.....	44
Tabella 5: Analisi SEM/EDS dei precipitati aciculari e della matrice.....	48
Tabella 6: Analisi SEM/EDS del campione solubilizzato a 1050° C che prova la maggiore presenza di elementi austenitizzanti nei precipitati piuttosto che nella fase austenitica a bordo grano.....	53
Tabella 7: Analisi SEM/EDS delle inclusioni rinvenute nella matrice, che rivela la notevole minore densità delle inclusioni a causa della forte presenza di Alluminio.....	55
Tabella 8: Analisi chimica mediante SEM/EDS condotta per il campione solubilizzato a 1250° C...60	60
Tabella 9: Valori della costante K per ogni livello di temperatura.....	66
Tabella 10: Calcolo dell'esponente n per ogni livello di temperatura; Figura 74: andamento nel tempo della dimensione media del grano cristallino per ogni livello di temperatura.....	67
Tabella 11: Calcolo della costante A.....	70
Tabella 12: Analisi SEM/EDS, con il dettaglio dell'analisi chimica condotta sul precipitati.....	76
Tabella 13: Analisi SEM/EDS.....	81
Tabella 14-15: Analisi SEM/EDS della precipitazione nella fase austenitica con percentuale di carbonio (da intendersi puramente qualitativa).....	86
Tabella 16: Analisi SEM/EDS delle fasi e dei precipitati rinvenuti nel campione trattato a 850° C.....	94
Tabella 17: Analisi SEM/EDS del campione ricavato mediante DSC.....	98
Tabella 18: Analisi SEM/EDS del campione invecchiato in forno per 24 ore a 600° C senza precedente solubilizzazione.....	101
Tabella 19: Analisi SEM/EDS del campione a maggior tempo di invecchiamento che prova la presenza di precipitati ricchi di alluminio e nichel all'interno della matrice austenitica.....	106
Tabella 20: Analisi SEM/EDS dei campioni attaccati e successivamente ossidati per 10 minuti.....	119
Tabella 21: Analisi SEM/EDS per il campione ossidato per 10 minuti a 750° C (matrice).....	121

Tabella 22: Dimostrazione quantitativa che l'andamento di ossidazione ricavato mediante equazione di regressione sia affidabile; i dati di input sono stati calcolati mediante SEM (% ossigeno delle fasi) e mediante ImageProPlus (% fasi).....	125
Tabella 23: Medie e deviazioni standard per il calcolo della dimensione media del grano, della percentuale di fase austenitica e del diametro medio della fase austenitica in funzione della temperatura di solubilizzazione.....	159
Tabella 24: Medie e deviazioni standard il calcolo della durezza della fase β' , della macrodurezza e della percentuale di fase β' in funzione della temperatura di solubilizzazione.....	160

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la mia famiglia, la mia fidanzata e tutti i miei amici che mi hanno supportato in questi anni di studi al Politecnico.

Ringrazio il Prof. Carlo Mapelli, la Prof. Silvia Barella, Davide Mombelli e Andrea Gruttadauria per i preziosi consigli.

Un particolare ringraziamento ad Andrea Ciuffini per essere stato sempre disponibile ad aiutarmi durante lo svolgimento della tesi e ad indirizzarmi verso la corretta soluzione dei problemi.

Introduzione

Gli acciai a bassa densità rappresentano un tema di grande interesse nell'ambito della ricerca scientifica, a causa della richiesta crescente da parte del mercato siderurgico di materiali sempre più leggeri e con le migliori caratteristiche meccaniche o di resistenza alla corrosione.

La ricerca si è focalizzata sulla definizione di una classe di acciai non inossidabili, a bassa densità, che possedessero caratteristiche di resistenza alla corrosione, resistenza alla ossidazione a caldo e proprietà meccaniche ottimali. Il sistema Fe-Al-Mn-C sembrò essere il candidato migliore, tuttavia le sperimentazioni condotte dimostrarono come non fosse possibile ottenere acciai competitivi rispetto alle leghe di titanio o agli acciai inossidabili.

Il sistema Fe-Al-Mn-C è stato dunque ampliato mediante l'aggiunta di cromo e nichel, in quantità inferiori a quelle tipiche degli acciai inossidabili. La loro aggiunta si è resa necessaria per compensare la bassa resistenza a corrosione e ossidazione a caldo del sistema Fe-Al-Mn-C rispetto alla classe degli acciai inossidabili.

Il proposito di questa tesi è stato lo studio sistematico, a livello microstrutturale, di questa nuova classe di acciai a bassa densità (Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C), in maniera tale che sia possibile definirne univocamente il trattamento termico ottimale per ottenere un innalzamento delle proprietà meccaniche. Grande attenzione è stata anche posta alle possibilità offerte dal trattamento termico di invecchiamento, sia in termini di fasi coinvolte che di incremento della durezza. I valori più alti di durezza si ottengono in corrispondenza di una solubilizzazione a 1050° C con invecchiamento per 4 ore a 600° C. Infine, è stata studiata la resistenza alla ossidazione a caldo e alla corrosione, mostrando come in entrambi in casi le performance di questa nuova classe di acciai a bassa densità siano comparabili alla famiglia degli acciai inossidabili.

Parole chiave: acciai a bassa densità, solubilizzazione, invecchiamento, indurimento per precipitazione, ossidazione a caldo, corrosione, curve potenziometriche

Abstract

Low density steels represent a topic of great interest within the scientific world, because of the great demand from the steel market of increasingly lighter materials and with optimal mechanical properties or corrosion resistance.

The research has therefore focused on the definition of a class of non-stainless steels, with low density, which possess corrosion resistance, resistance to high temperature oxidation and optimal mechanical properties. The Fe-Al-Mn-C system seemed to be the best candidate, but the experiments conducted showed that it was not possible to obtain competitive steels compared to alloys of titanium or stainless steels.

The Fe-Al-Mn-C system was therefore expanded by the addition of Chromium and Nickel, added in lower weight percentage than those typical of stainless steels. Their addition is necessary to compensate for the low resistance to corrosion and high temperature oxidation of the Fe-Al-Mn-C system in comparison to the class of stainless steels.

The purpose of this thesis was the systematic study, at the microstructural level, of this new class of low density steels (Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C), so that it is possible to define the optimal heat treatment in order to obtain an increase of the mechanical properties. Great attention was also paid to the possibilities offered by the thermal treatment of aging, both in terms of phase involved and of hardness increase. Results showed that the best thermal treatment is an annealing at 1050° C followed by a 4 hours aging at 600° C. Finally, the resistance to high temperature oxidation and corrosion was studied, and it was demonstrated that performance in both cases are comparable to stainless steels.

Keywords: low density steels, annealing, aging, precipitation hardening, high temperature oxidation, corrosion, potentiodynamic curves

1. Gli acciai a bassa densità

1.1 Introduzione

Negli ultimi anni una delle maggiori sfide dell'industria siderurgica è stata quella di progettare una nuova classe di acciai allo scopo di poter realizzare componenti sempre più leggeri a parità di caratteristiche meccaniche: infatti dalla elevata densità dell'acciaio, rispetto alle leghe di alluminio o titanio, nasce la necessità di definire una famiglia di acciai a bassa densità, raggiungibile tramite l'aggiunta di elementi di lega con densità minore del ferro.

Questa costante ricerca è frutto di una precisa esigenza industriale in molti settori, da quello civile a quello automobilistico: in quest'ultimo in particolare la realizzazione di vetture con acciai leggeri e resistenti agli urti porterebbe a una considerevole riduzione di utilizzo di combustibile, e conseguentemente di CO_2 emessa.

La riduzione delle emissioni e la realizzazione di prodotti a basso impatto ambientale sono divenuti negli ultimi anni parte integrante della strategia produttiva delle aziende europee che operano nel settore automobilistico: tutto il mercato sarebbe dunque interessato alla definizione di una nuova tipologia di acciaio che consenta la produzione di automobili meno onerose dal punto di vista delle emissioni.

Dall'immagine seguente (figura 1), frutto di una ricerca condotta in Giappone dalla *Central Japan Railway Co.* nel 2007, è infatti chiaramente visibile come le emissioni di CO_2 per persona siano strettamente connesse alla quantità di acciaio necessario per automobile oltre che naturalmente all'utilizzo della stessa: l'automobile è infatti il mezzo di trasporto con maggiori emissioni di CO_2 per km. Conseguentemente diminuendo il peso dell'acciaio si potrebbero ottenere notevoli benefici in termini di riduzione delle emissioni, conseguibili grazie al ridotto peso del veicolo e dunque al minor carburante necessario al suo movimento.

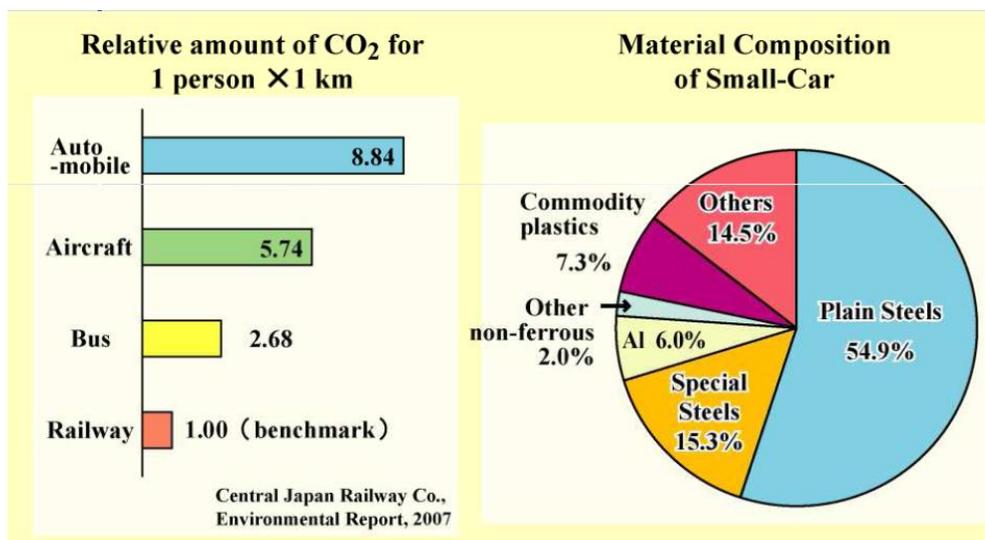


Figura 1: Coefficiente emissivo per km dei principali mezzi di trasporto e composizione percentuale dei principali materiali di una automobile [1]

Molti altri settori industriali sono interessati alla definizione di una classe di acciai a bassa densità, in particolare grazie al loro possibile utilizzo in ambiti quali [2]:

- Le applicazioni criogeniche
- Le applicazioni ad elevata temperatura ove sia di rilievo la resistenza alla ossidazione a caldo
- L'ambito della resistenza alla corrosione, in cui si spera di ottenere caratteristiche comparabili a quelle degli acciai inossidabili ma con un costo assai minore

In generale per tutti gli ambiti sopra riportati sono necessarie caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione comparabili a quelle degli acciai inossidabili, infatti per le applicazioni criogeniche e per le applicazioni alle alte temperature è tuttora previsto in gran parte l'utilizzo degli acciai inossidabili austenitici.

In particolare, lo studio della possibile sostituzione del sistema Fe-Cr-Ni-C con quello del sistema Fe-Al-Mn-C (acciai a bassa densità) è attivo dal 1980 circa: la sostituzione del nichel e del cromo con alluminio e manganese potrebbe portare a grandi benefici in termini economici (minore costo dell'acciaio), tuttavia questi studi non hanno ancora portato a risultati univoci e certi [2]. In particolare manca uno studio che confronti in maniera sistematica le performance degli acciai a bassa densità con quelli inossidabili, a pari condizioni di esercizio, e in funzione della microstruttura.

Altre leghe per le quali gli acciai a bassa densità potrebbero rappresentare un valido sostituto sono le leghe di alluminio o titanio, e in questo caso il beneficio in termini economici sarebbe ancora maggiore rispetto a quello conseguibile per gli acciai inossidabili.

1.2 La classe Fe-Al-Mn-C: composizione chimica e fasi

L'obiettivo della ricerca era dunque definire la composizione chimica di una classe di acciai a bassa densità che presentasse:

- proprietà meccaniche comparabili con quelle delle migliori leghe di titanio o alluminio, o addirittura con quelle degli stessi acciai utilizzati in ambito automotive, ma con ridotta densità
- proprietà di resistenza alla corrosione o alla ossidazione a caldo comparabili con la famiglia degli acciai inossidabili

Notevoli passi avanti furono ottenuti grazie a uno studio approfondito del sistema Fe-Al-Mn-C. In figura 2 è possibile osservare quali elementi di lega possono essere aggiunti al fine di ottenere una riduzione della densità: le combinazioni possibili sono molte, la scelta preferenziale del sistema Fe-Al-Mn-C è dovuta principalmente alla sua naturale propensione a poter essere un possibile sostituto del sistema acciaio inossidabile (Fe-Cr-Ni-C); tuttavia questo non toglie la possibilità di realizzare sistemi ibridi, utilizzando dunque minor percentuale in peso di nichel o cromo a fronte di una aggiunta di alluminio o manganese.

In generale se l'obiettivo primario è ottenere una riduzione di densità, è necessario escludere il nichel, che comporterebbe l'effetto contrario a causa della sua maggiore densità rispetto al ferro. Anche il silicio può essere aggiunto, ma in concentrazioni basse, per migliorare caratteristiche come la resistenza alla ossidazione a caldo.

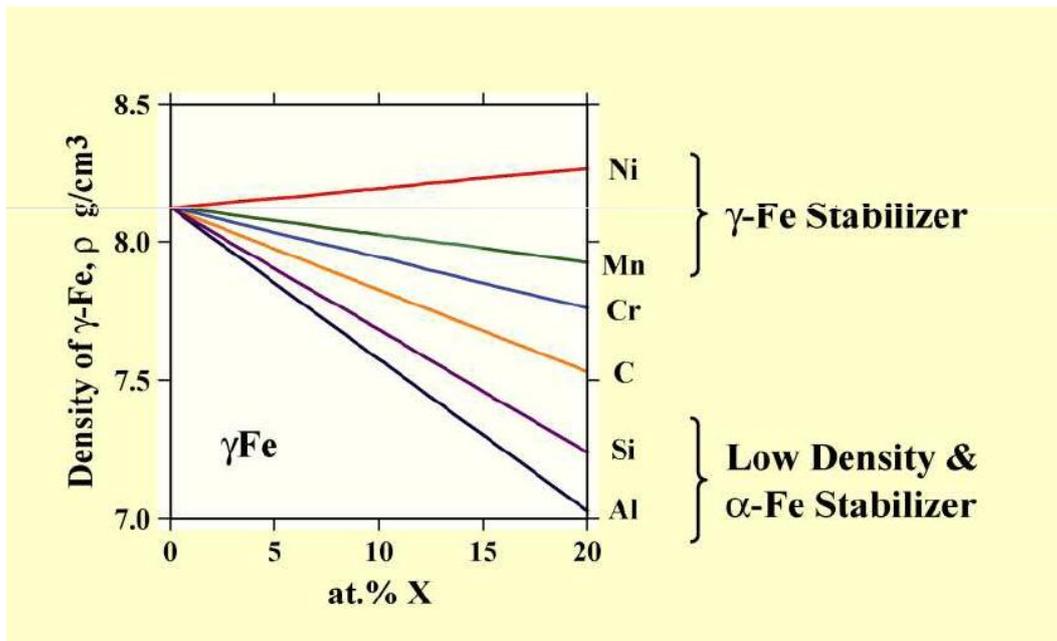


Figura 2: Riduzione della densità del ferro puro in funzione della percentuale e del tipo di elemento di lega [1]

La definizione di una classe di acciai a bassa densità sembrerebbe quindi piuttosto semplice: in realtà l'intrinseca natura multifasica di questi materiali non è di facile studio. Essi possono infatti avere struttura austenitica, ferritica o anche duplex a seconda della concentrazione degli elementi di lega e del trattamento termico subito.

Gli acciai a bassa densità del sistema Fe-Al-Mn-C possono avere fino a cinque fasi di equilibrio [2]:

- Austenite (γ): forma allotropica del ferro di tipo cubico a facce centrate
- Ferrite (α): forma allotropica del ferro di tipo cubico a corpo centrato
- Carburi κ : sono carburi cfc del tipo $(Fe, Mn)_3AlC$
- Carburi θ : sono carburi del tipo M_3C (cementite)
- Fase β : fase caratteristica dei sistemi ricchi di manganese

Gli elementi presenti in lega andranno a popolare la fase cfc o ccc a seconda della loro tendenza austenitizzante o ferritizzante. Gli acciai a bassa densità totalmente ferritici presentano quindi solitamente basse o nulle percentuali in peso di manganese mentre quelli austenitici presentano concentrazioni di manganese anche triple rispetto a quelle di alluminio.

I carburi κ invece (che si ottengono dopo trattamento di invecchiamento) risultano finemente dispersi nella matrice austenitica secondo una struttura ordinata di tipo L12 [2]; la loro dimensione è generalmente nanometrica e dipende essenzialmente dai parametri di invecchiamento.

Come già detto sono del tipo $(Fe, Mn)_3AlC$, e dunque [3] facilmente individuabili anche dalla analisi chimica, e distinguibili dalle altre fasi a causa della contemporanea alta concentrazione di alluminio e manganese. Gli atomi di alluminio occupano gli angoli di ciascuna cella unitaria, il ferro e il manganese sono al centro delle facce e il carbonio è al centro della cella; i siti ottaedrici possibili sono tre e vengono mostrati nelle immagini seguenti (figura 4) [4].

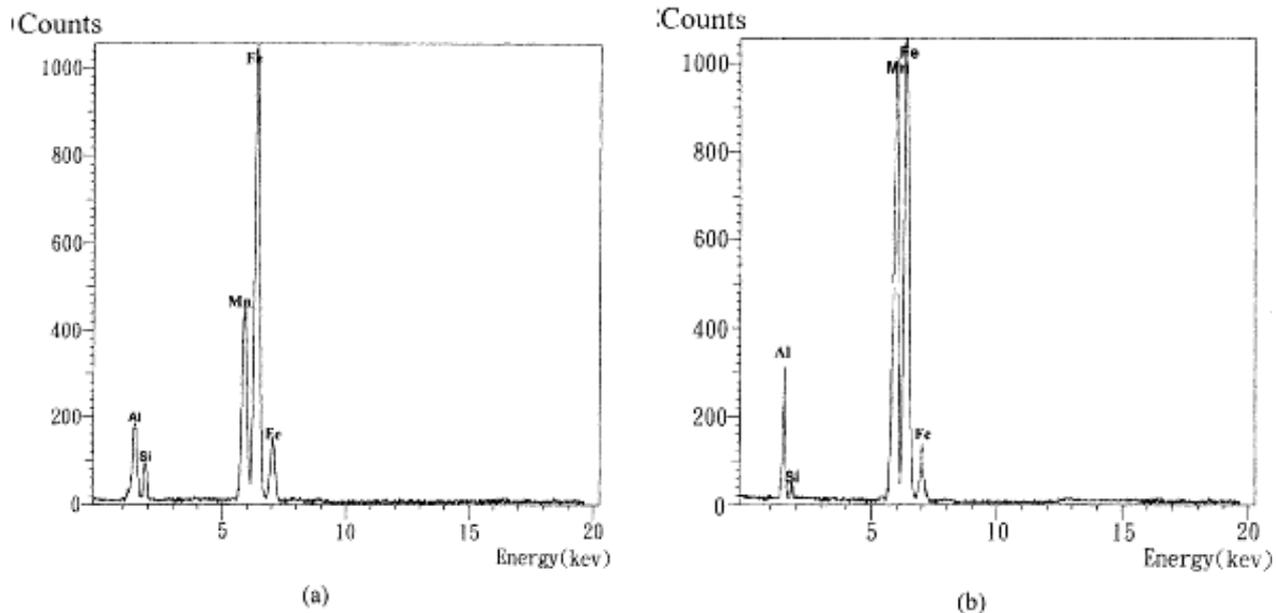


Figura 3: Tipici spettri EDS ottenuti per la fase ferritica (a) e i carburi κ (b): è possibile osservare la maggiore concentrazione di Alluminio e manganese nei carburi rispetto alla fase ferritica [3]

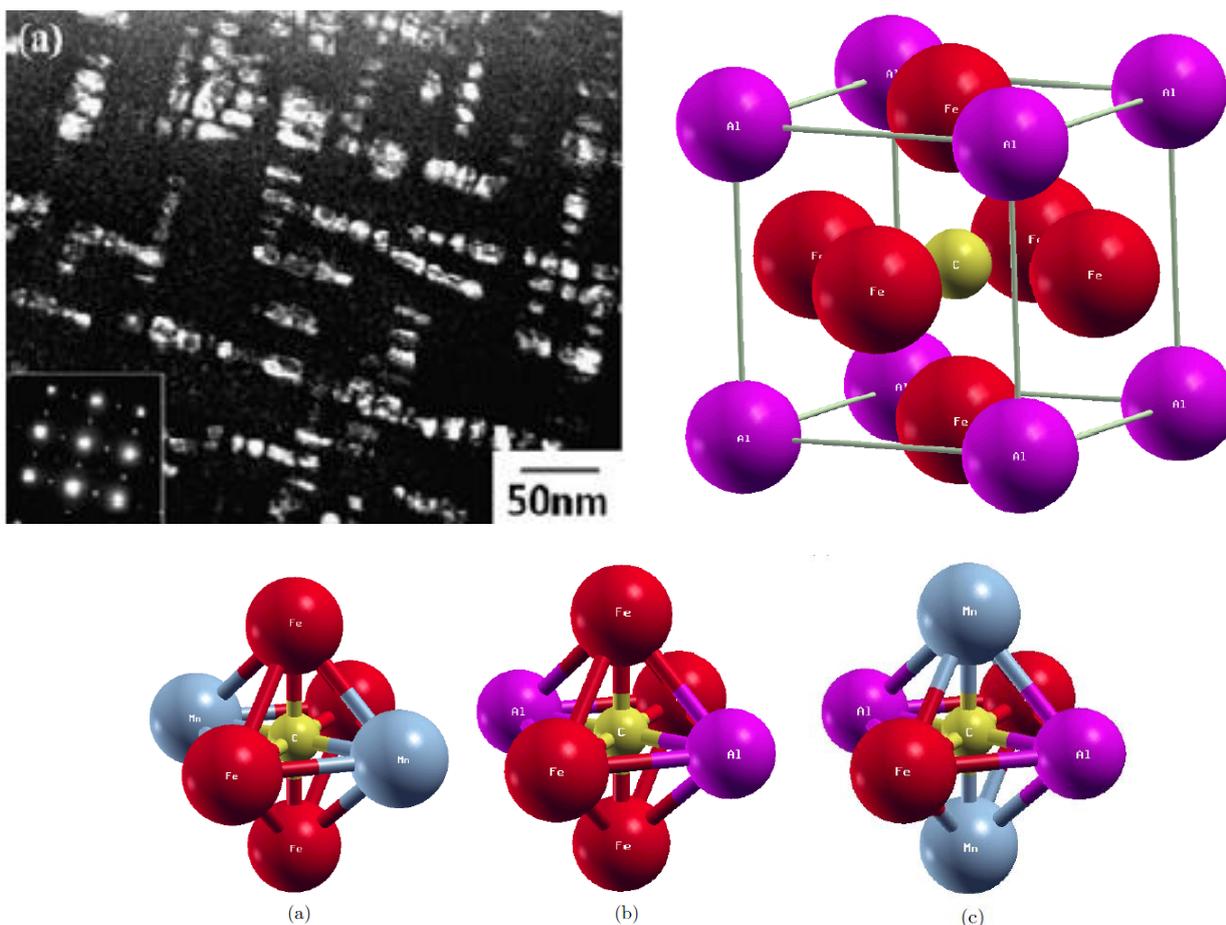


Figura 4: Carburi κ su un acciaio a bassa densità dopo trattamento di invecchiamento di 3 ore [5] e cella unitaria di un carburo κ [4] con evidenza dei tre possibili siti ottaedrali

Per lo studio circa gli effetti dei parametri di invecchiamento sulla dimensione dei carburi e dunque sulle proprietà meccaniche si rimanda ai paragrafi successivi.

Per poter definire in maniera univoca le caratteristiche dell'acciaio a bassa densità del sistema Fe-Al-Mn-C è necessario lo studio delle fasi che si formano al variare delle concentrazioni degli elementi chimici e della temperatura: i risultati che verranno proposti in seguito sono stati ottenuti con l'approccio CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), che concerne lo sviluppo di modelli atti a prevedere le proprietà di sistemi multicomponenti a partire da quelle di sottosistemi binari e ternari.

Di fatto è possibile calcolare il diagramma di fase di un sistema una volta note tutte le proprietà termodinamiche delle singole fasi che lo costituiscono e mediante l'approccio CALPHAD si otterranno previsioni affidabili in regioni senza informazioni sperimentali e per gli stati metastabili durante le simulazioni delle trasformazioni di fase.

Le informazioni di input sono quindi i dati fisico-chimici e gli equilibri di fase dei sottosistemi che si vanno a considerare, congiuntamente ad eventuali dati storici da database: nel caso in esame sono stati considerati i sottosistemi ternari Mn-Al-C e Fe-Al-C [2].

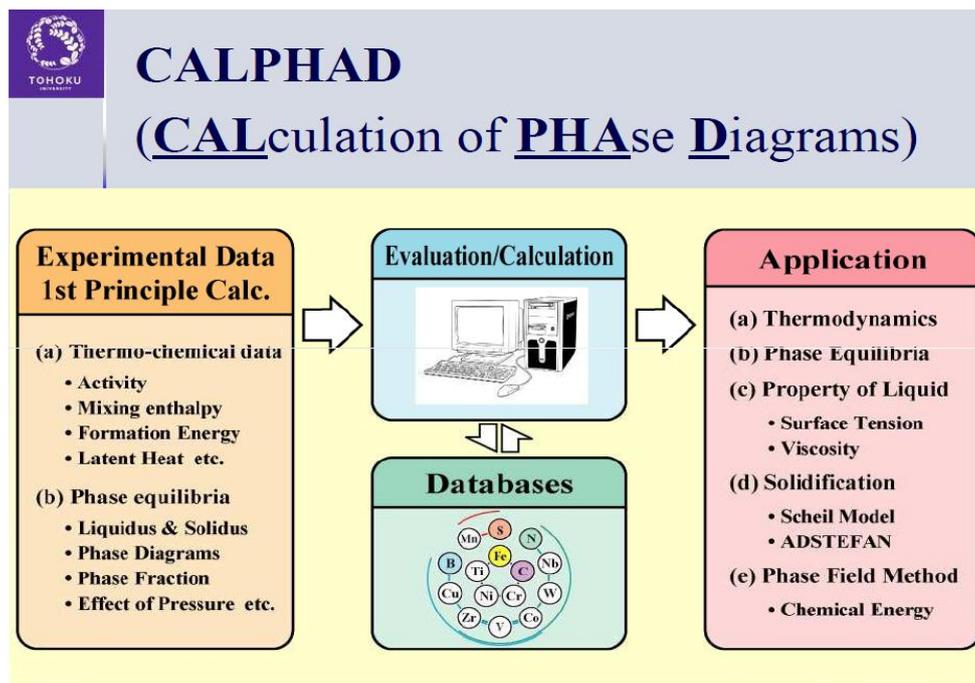


Figura 5: Schematizzazione dell'approccio CALPHAD [1]

I risultati dello studio per il sistema Fe-Al-Mn-C sono evidenti in figura 6 [2]: l'approccio CALPHAD permette quindi di conoscere quali fasi corrispondono a una determinata percentuale in peso degli elementi di lega e poterne vedere l'evoluzione al variare della temperatura.

I quattro diagrammi mostrano l'evoluzione delle fasi al variare di temperatura e tenore di carbonio: la percentuale in peso di manganese è mantenuta costante al 5%, e quella di alluminio varia nei quattro diagrammi tra 0%, 3%, 6% e 9%.

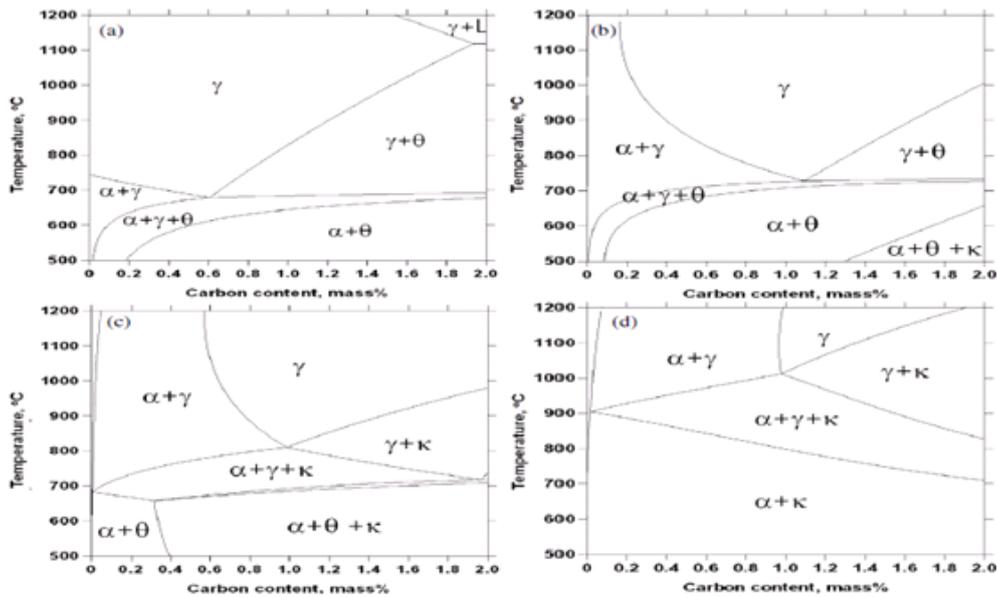


Figura 6: Diagrammi di fase per il sistema Fe-Al-Mn-C al variare della concentrazione di carbonio e della temperatura, e per valori crescenti di alluminio e fissati di manganese [2]

Si possono fare numerose osservazioni: in generale, è possibile notare come sia evidente la diminuzione della fase austenitica ad opera dell'aumento del tenore di alluminio, in quanto elemento ferritizzante.

Sempre all'aumentare del tenore di alluminio si assiste a un aumento del campo di esistenza dei carburi κ per temperature più elevate e per più alte concentrazioni di carbonio. I risultati sono suffragati anche dallo studio seguente [2], ottenuto sempre mediante approccio CALPHAD, dove si evidenziano le fasi che si formano al variare della concentrazione di alluminio e carbonio e per una concentrazione fissata di manganese pari al 20%. I due grafici si riferiscono a due livelli di temperatura, il primo a 900° C e il secondo a 1200° C. Anche in questo caso si può osservare:

1. Scomparsa della fase austenitica per tenori di alluminio superiori a circa 12% in peso in entrambi i livelli di temperatura
2. Ampliamento del campo di esistenza dei carburi κ all'aumentare del tenore di carbonio e alluminio

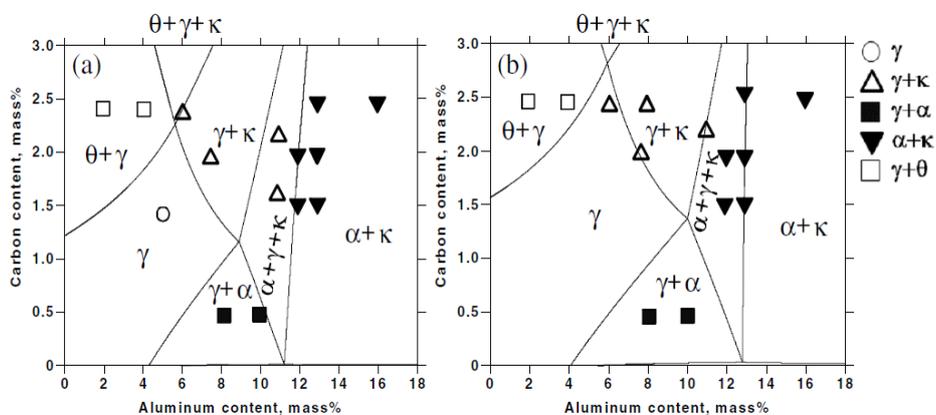


Figura 7: Diagrammi di fase per il sistema Fe-Al-Mn-C al variare della concentrazione di carbonio e alluminio, per valore fissati di manganese e per due livelli di temperatura (900° C a sinistra e 1200° C a destra) [2]

Uno studio completo delle microstrutture che si formano al variare della temperatura per un acciaio a bassa densità è stato eseguito da *W.J.Lu et al.* [6]: in particolare la composizione chimica della lega in oggetto è Fe–26Mn–9Al–0.75C. Lo studio è avvenuto, oltre che per i quattro livelli di temperatura visibili sulla sinistra dell'immagine, per le due differenti fasi che presenta la lega *as-cast*, cioè austenite (fase γ , figura 8a, c, e, g) e ferrite (fase α , figura 8b, d, f, h). Tutti i campioni, dopo una permanenza alla temperatura indicata di quattro ore, sono poi stati temprati in acqua.

I risultati dovranno naturalmente presentare coerenza con quelli ricavati con approccio CALPHAD nelle figure 6 e 7.

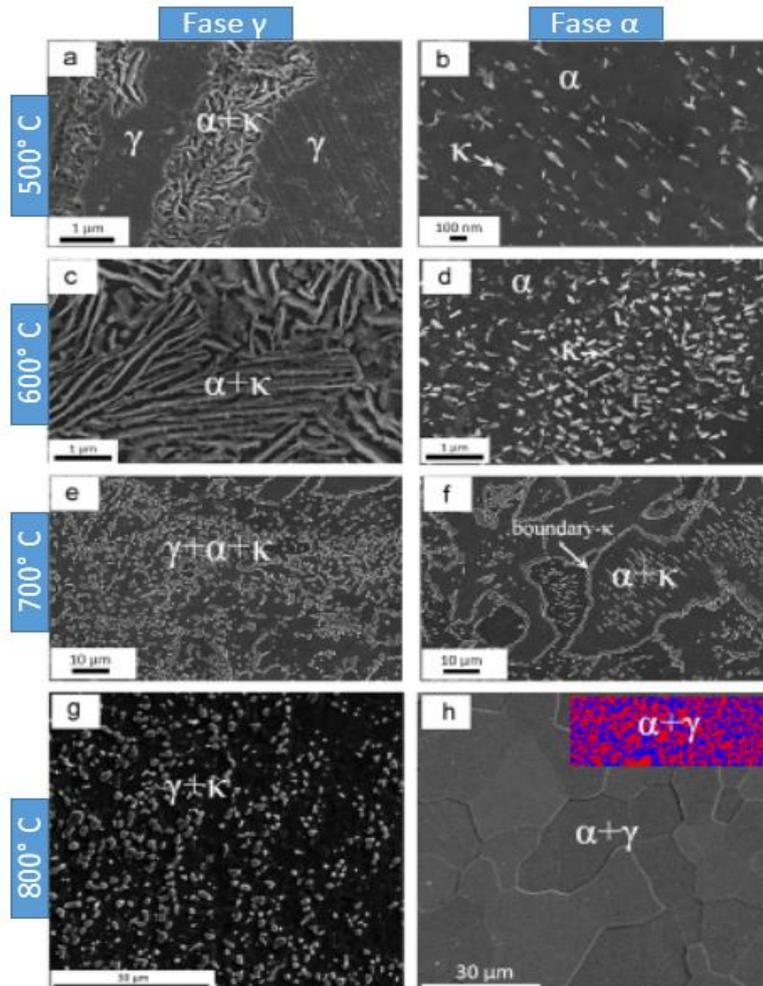


Figura 8: Microstrutture che si formano al variare della temperatura per un acciaio Fe–26Mn–9Al–0,75C [6]

L'analisi condotta e le microstrutture identificate sono perfettamente coerenti con quanto ricavato a livello teorico:

1. Evoluzione della microstruttura della fase γ

- A: a 500° C comincia la trasformazione eutettoidica, che quindi vede la generazione in forma lamellare della fase $\alpha + \kappa$.
- C: a 600° C la trasformazione eutettoidica $\gamma = \alpha + \kappa$ è completa.
- E: a 700° C si assiste alla riprecipitazione della fase austenitica e alla sferoidizzazione dei carburi κ , che non sono più in forma lamellare.

- G: a 800° C scompare la ferrite e rimangono solo fase austenitica e carburi κ .
2. Evoluzione della microstruttura della fase α
- B: a 500° C si osserva la precipitazione di carburi di dimensione nanometrica all'interno della matrice ferritica.
 - D: a 600° C si assiste all'ingrossamento dei carburi precipitati, che però rimangono ancora di dimensione nanometrica.
 - F: a 700° C oltre ai carburi dispersi finemente all'interno della matrice avviene anche una deposizione a bordo grano lungo i subgrani della fase ferritica.
 - H: a 800° C avviene la trasformazione dei carburi in fase austenitica, arrivando quindi alla fase finale $\alpha + \gamma$.

A 900° C tutto l'acciaio risulta composto solo da fase austenitica e fase ferritica.

Parallelamente alla analisi delle microstrutture sono state anche studiate le frazioni volumetriche (ottenute mediante XRD) e le durezze (misurate con prova di durezza Vickers) delle singole fasi per i quattro livelli di temperatura, al fine di comprendere più a fondo come la presenza dei carburi influenzi le caratteristiche meccaniche dell'acciaio e di dare una solidità quantitativa alle analisi delle microstrutture mostrando i cambiamenti delle frazioni volumetriche.

I risultati, coerenti con quanto ottenuto dalla analisi delle microstrutture, sono mostrati nella figura sottostante:

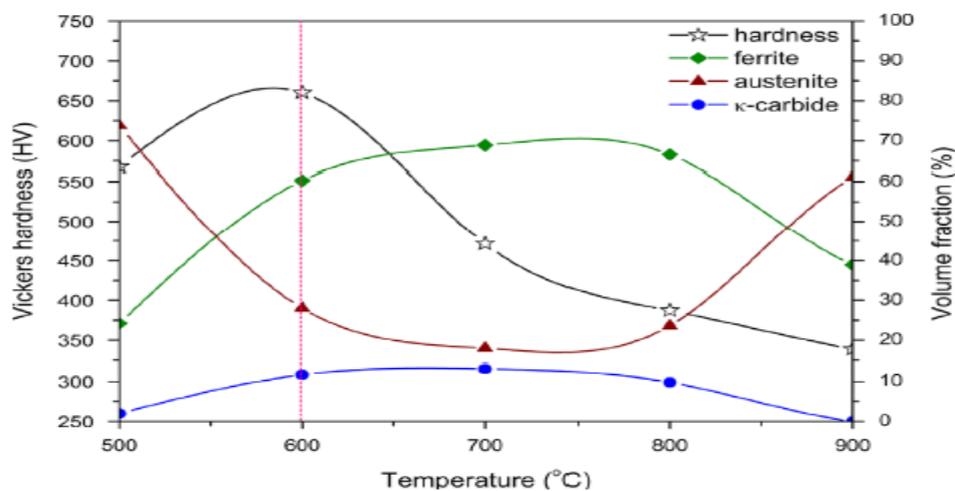


Figura 9: Frazioni volumetriche e durezze delle singole fasi per differenti livelli di temperatura [6]

A 600° C si raggiunge il punto di massima durezza, a cui corrisponde un carico di snervamento (σ_{sn}) pari a circa 1100 MPa. Il risultato è giustificabile sulla base della precipitazione dei carburi, che a quella temperatura sono di dimensione nanometrica e finemente dispersi nella matrice ferritica e in forma lamellare nella matrice austenitica.

È interessante inoltre osservare come la durezza, raggiunto il punto di massimo a 600° C, diminuisca poi rapidamente a fronte di variazioni limitate di frazione volumetrica: questo risultato può essere giustificato con l'ingrossamento dei carburi, che pur rimanendo in frazione volumetrica circa uguali,

vanno a coalescere e precipitare a bordo grano, portando a una diminuzione della durezza dell'acciaio. Il risultato giustifica anche numericamente la trasformazione $\gamma = \alpha + \kappa$, visibile nella figura 10.

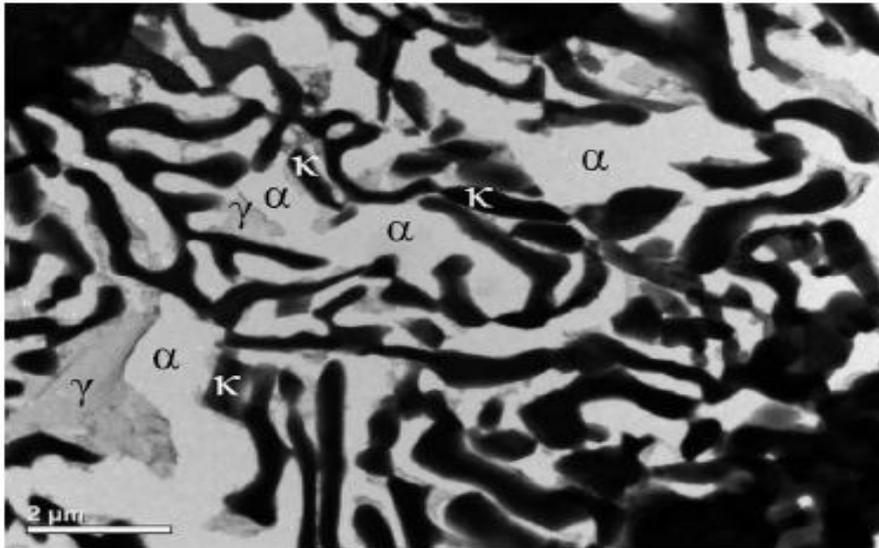


Figura 10: Decomposizione dell'austenite in ferrite e carburi [6]

Infatti tra i 500° C e i 600° C si osserva un aumento della frazione volumetrica di ferrite e carburi e una forte diminuzione di austenite, risultato concorde con la decomposizione della austenite: le frazioni volumetriche rimangono poi circa costanti fino a 800° C, dove avviene la trasformazione inversa fino alla totale scomparsa dei carburi a 900° C, e ciò fa registrare il valore più basso di durezza.

Infine sono disponibili in letteratura [2] anche alcune possibili classificazioni degli acciai a bassa densità del sistema Fe-Al-Mn-C: a seconda delle fasi che si formano possono essere suddivisi in specifiche categorie, secondo la tabella 1:

Tipologia	Ferritici	Duplex	Austenitici
Range di composizione chimica	Fe, (5-8) Al, (0-0.3)C, (0-8)Mn	Fe, (3-10) Al, (0.1-0.7)C, (5-30)Mn	Fe, (8-12) Al, (0.5-1.2)C, (15-30)Mn
Fasi	Ferrite + Carburi	Austenite + Ferrite + Carburi	Austenite + Carburi

Tabella 1: Tipologie di acciaio per il sistema Fe-Al-Mn-C [2]

A queste è da aggiungere il caso dell'acciaio Triplex [2], cioè un acciaio a bassa densità appartenente al sistema Fe-Al-Mn-C che presenta le fasi austenitica, ferritica e dei carburi di tipo κ ; il range di composizione chimica nel quale un acciaio può essere definito come Triplex è stato calcolato come Fe-(18-28)Mn-(9-12)Al-(0.7-1.2)C. Secondo la tabella precedente è di fatto un duplex, ma con campo di stabilità delle tre fasi molto più ampio e una maggiore presenza di carburi a causa delle più alte concentrazioni di alluminio e carbonio.

1.3 Trattamenti termici

Pratica comune per poter ottenere acciai a bassa densità dotati di apprezzabili e competitive caratteristiche meccaniche consiste nell'utilizzare il trattamento di tempra seguito da un invecchiamento.

In particolare il trattamento di tempra viene eseguito con un riscaldamento in forno a temperature sopra ai 1000° C e poi rapidamente raffreddato in acqua. Per l'invecchiamento si utilizza invece solitamente un riscaldamento isoterma per 10-20 ore a 500-650° C [2].

Il trattamento di tempra consiste di fatto in una tempra di solubilizzazione: scopo di questo trattamento è infatti quello di ottenere una microstruttura il più omogenea possibile mediante la solubilizzazione all'interno della matrice di tutti gli elementi che compongono la lega.

I parametri da definire sono tempo di permanenza in forno e temperatura:

- Temperatura: ci si colloca a temperature sufficientemente alte da far avvenire la dissoluzione di tutti gli aggregati presenti.
- Tempo: dipende essenzialmente dalla dimensione del pezzo oltre che dalla composizione chimica della lega, e in particolare dalla conduttività termica degli elementi che la compongono.

Il raffreddamento viene solitamente effettuato in acqua (le influenze della velocità di raffreddamento sulle caratteristiche meccaniche saranno descritte in seguito), e ciò oltre a bloccare la situazione chimico-fisica presente alle alte temperature produce una soluzione solida sovrasatura che tenderà nel tempo ad evolvere verso l'equilibrio.

A questo punto avviene l'invecchiamento, a temperature decisamente più basse rispetto a quelle di solubilizzazione; l'obiettivo è la precipitazione di fasi intermetalliche o di carburi finemente dispersi nella matrice per produrre un aumento delle caratteristiche meccaniche. Particolare attenzione deve essere data alla struttura cristallina del precipitato che si formerà con l'invecchiamento; essi possono infatti essere di due tipi [7]:

- Precipitati coerenti: sono caratterizzati da stechiometria diversa da quella della matrice ma presentano una struttura cristallina uguale (è il caso dei carburi κ , che pur essendo diversi come composizione chimica dalla matrice austenitica, presentano stessa struttura cfc). L'indurimento è in questo caso raggiunto grazie al fatto che le dislocazioni non sono più libere di muoversi nel reticolo a causa delle distorsioni provocate dalla presenza del precipitato e quindi si bloccano.
- Precipitati incoerenti: la struttura cristallina del precipitato è differente da quella della matrice; in questo caso l'effetto di indurimento è dovuto sia ad un aumento della difficoltà nel moto della dislocazione che ad un incremento nella concentrazione delle dislocazioni tramite la nascita di loop attraverso il meccanismo di Orowan.

In figura 11 vengono riportate due schematizzazioni dei due tipi di precipitati che possono formarsi.

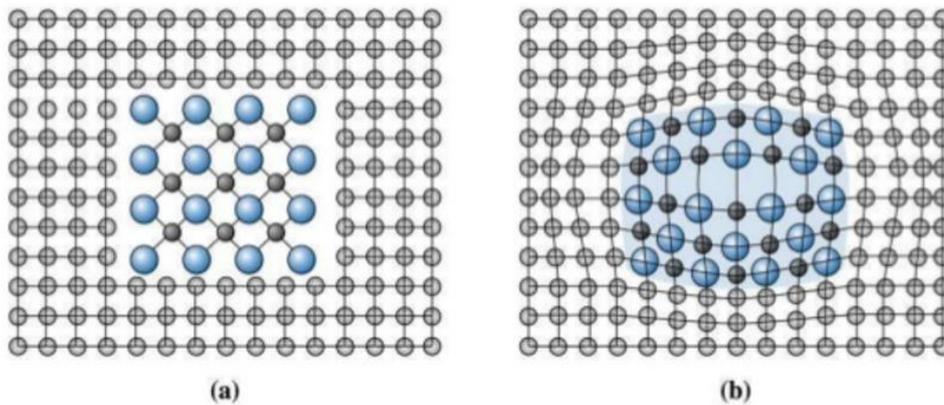


Figura 11: Precipitato incoerente (a) e precipitato coerente (b) [8]

Il processo di invecchiamento dunque fa sì che la soluzione solida sovrassatura si evolva dando vita ai precipitati, e qualora questi siano di natura incoerente, il loro sviluppo prevede che al progredire del tempo di permanenza in forno diverranno prima semicoerenti con la matrice (cioè con propria stechiometria ma ancora medesima struttura cristallina, e ciò fa registrare la massima deformazione del reticolo e dunque la massima durezza) e poi incoerenti, acquisendo quindi una propria stechiometria e struttura cristallina.

In figura 12 è evidenziato il fenomeno di invecchiamento nel caso di precipitati incoerenti, con riferimento a una lega di alluminio con aggiunta di rame [8]. Per queste leghe la fase che precipita dopo trattamento termico di invecchiamento è la fase θ , che possiede reticolo cristallino differente rispetto alla matrice (precipitato incoerente). In particolare sono evidenziate tre situazioni del reticolo cristallino:

- a: struttura atomica dopo solubilizzazione della matrice sovrassatura, che mostra una certa omogeneità nella dispersione degli atomi di rame nella matrice.
- b: reticolo cristallino dopo trattamento di invecchiamento sufficientemente lungo per ottenere precipitati semicoerenti.
- c: reticolo cristallino dopo *overaging*, ottenendo dunque precipitati incoerenti.

Ognuna di queste condizioni è poi stata riportata sul grafico caratteristico della precipitazione incoerente, che mostra l'andamento della durezza in funzione del tempo di invecchiamento. È possibile notare come ci sia una crescita abbastanza costante della durezza all'aumentare del tempo fino a raggiungere un picco, in corrispondenza della formazione di precipitati semicoerenti, che come detto precedentemente garantiscono il massimo valore di durezza a causa della massima distorsione che impongono al reticolo.

Per tempi prolungati di invecchiamento si entra invece nella zona di *overaging*, in cui i precipitati oltre ad avere stechiometria propria posseggono anche un proprio reticolo cristallino: la durezza decresce dunque in quanto, come visibile anche dallo schema del reticolo cristallino (c), non viene imposta alcuna deformazione al reticolo, conseguentemente le proprietà meccaniche diminuiranno.

Il meccanismo di indurimento con precipitati coerenti non vedrà invece alcun picco, proprio per il fatto che il reticolo cristallino della matrice e della fase che precipita è il medesimo. Virtualmente non si assisterà mai dunque a zone di *overaging*, anche per prolungatissimi tempi di invecchiamento.

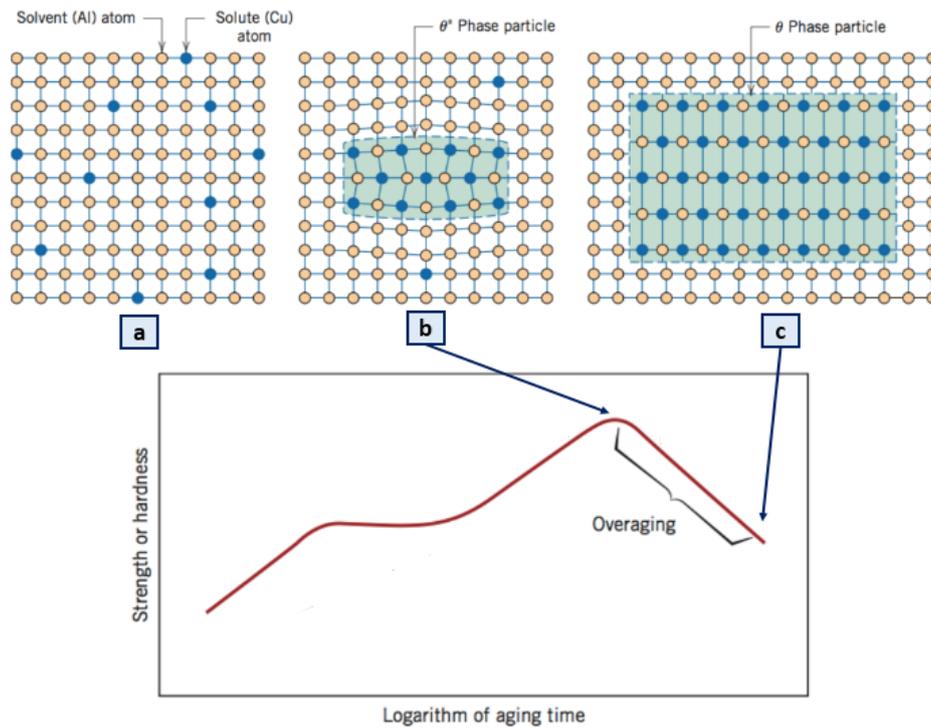


Figura 12: Schematizzazione del processo di invecchiamento nel caso di precipitati incoerenti, con annesso grafico dell'andamento della durezza. a) reticolo dopo solubilizzazione; b) reticolo con precipitato semicoerente; c) reticolo con precipitato incoerente [8]

1.3.1 Trattamento di tempra di solubilizzazione

L'effetto della velocità di raffreddamento sulle caratteristiche meccaniche è stato analizzato in [9], dove un acciaio a composizione chimica Fe-20Mn-10Al-1,5C-5Cr è stato studiato nel caso di raffreddamento in acqua (WQ) o con aria (AC).

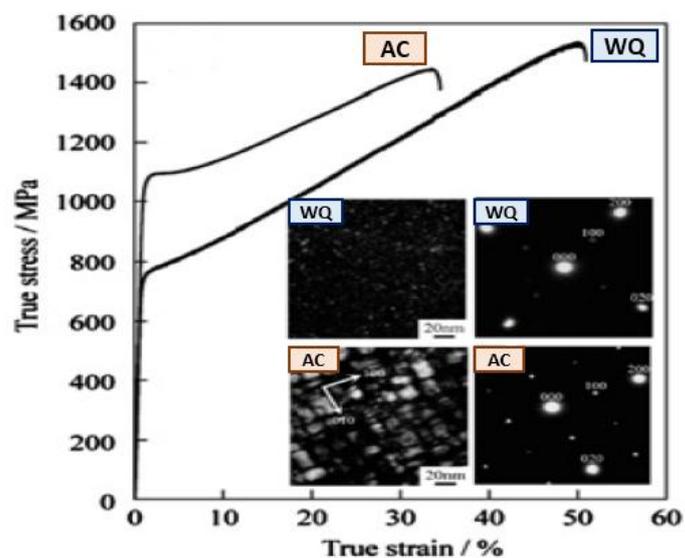


Figura 13: Prova di trazione per il provino raffreddato ad aria (AC) e per quello raffreddato ad acqua (WQ) con il dettaglio della analisi TEM che mostra la differente dimensione dei carburi precipitati [9]

Si assiste a un miglioramento del carico di snervamento nel caso del provino raffreddato con aria, e questo è dovuto alla maggiore dimensione dei carburi precipitati, come provato dalla analisi condotta mediante TEM. L'effetto dei carburi tuttavia è anche un peggioramento dell'allungamento a rottura (il campione raffreddato in acqua infatti, avendo carburi di minore dimensione, mostra un maggiore allungamento): questo parametro in particolare è comunque migliore di altri acciai leggeri della stessa famiglia grazie alla presenza del cromo come elemento di lega, che promuove l'allungamento a rottura e la lavorabilità, come sarà mostrato nei paragrafi successivi.

1.3.2 Trattamento termico di invecchiamento

L'obiettivo del trattamento di invecchiamento è strettamente connesso alla formazione dei carburi κ , che sono i responsabili dell'innalzamento delle caratteristiche meccaniche, in particolare di durezza e carico di snervamento: la previsione della dimensione dei carburi in funzione dei parametri di invecchiamento così come lo studio approfondito dei meccanismi di precipitazione costituiscono quindi un punto di notevole interesse.

Numerosi sono gli studi riguardanti gli effetti di temperatura e tempo di invecchiamento sulle caratteristiche meccaniche: nella figura sottostante è possibile osservare [9] l'effetto del tempo di invecchiamento per una lega Fe-28Mn-12Al-1C invecchiata alla temperatura di 550° C.

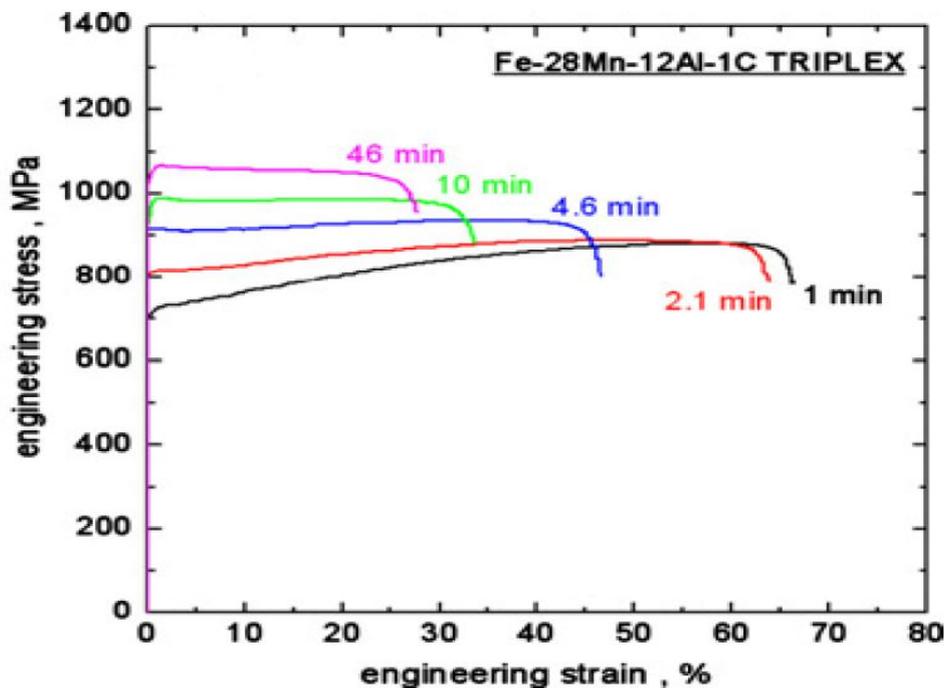


Figura 14: Prova di trazione per tempi di invecchiamento crescenti [9]

Al crescere del tempo di permanenza in forno si osserva un aumento del carico di snervamento congiuntamente ad una diminuzione dell'allungamento a rottura, effetto compatibile con l'ingrossamento dei carburi: è possibile notare come con variazioni di pochi minuti le proprietà meccaniche cambino notevolmente, e questo è un grande vantaggio per questa famiglia di acciai a bassa densità, in quanto una ampia gamma di proprietà meccaniche possono essere realizzate agendo solamente su un parametro.

Inoltre in [5] è stato studiato l'effetto dell'aumento di carico di rottura e snervamento in funzione del tempo di invecchiamento per un acciaio con composizione chimica Fe-28Mn-9Al-0,8C, al fine di comprendere come la precipitazione dei carburi intervenga nel meccanismo di deformazione.

In particolare, dopo trattamento di tempra con riscaldamento a 1000° C per 1 ora, è stato effettuato un invecchiamento alla temperatura di 625° C con differenti livelli di tempo di permanenza in forno: 3 ore, 10 ore e 192 ore. Sono state poi condotte tre prove di durezza che hanno evidenziato durezza crescente al crescere del tempo di invecchiamento.

L'analisi è proseguita inoltre con una prova di trazione finalizzata ad ottenere informazioni circa i valori di carico di snervamento, allungamento percentuale e carico di rottura; nella figura sottostante è possibile vedere le differenti curve della prova di trazione ricavate in quattro casi: per il materiale temprato, e per i tre differenti tempi di invecchiamento.

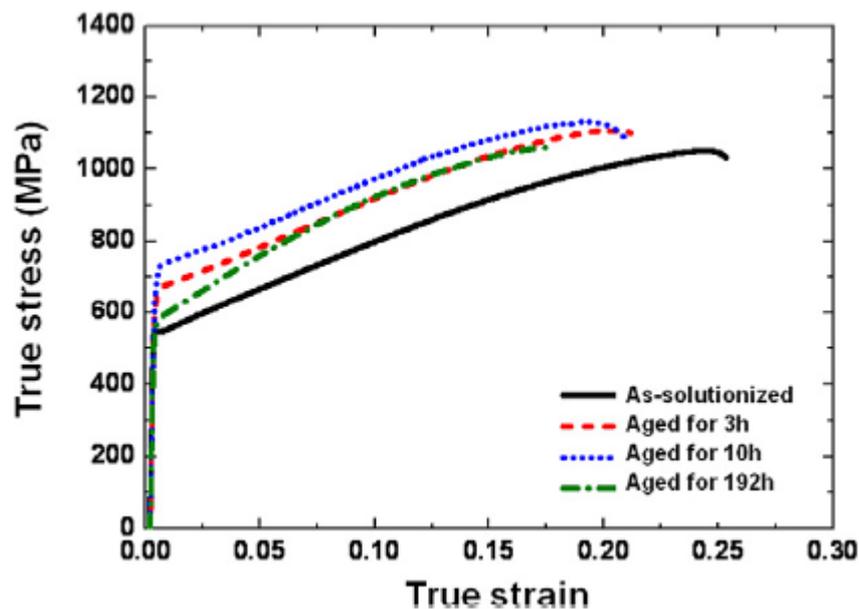


Figura 15: Prove di trazione realizzate per differenti tempi di invecchiamento [5]

I risultati delle prove di trazione hanno evidenziato un aumento generale delle caratteristiche meccaniche per un aumento da 3 a 10 ore del tempo di invecchiamento, viceversa si assiste a un peggioramento dei valori di carico di snervamento e di allungamento a rottura nel caso dell'invecchiamento a 192 ore.

Quest' ultimo risultato sembra essere in contrasto con quanto messo in luce dalla prova di durezza: probabilmente ciò è dovuto alla formazione di *precipitation free zones* (PFZ) di grande entità vicino ai bordi grano, attorno ai quali si concentra quindi la deformazione portando a un peggioramento delle caratteristiche meccaniche pur mantenendo alti valori di durezza, dovuti alla presenza di una maggiore frazione volumetrica di carburi rispetto ai provini a minore tempo di invecchiamento.

1.4 Proprietà meccaniche

Le prove per valutare le caratteristiche meccaniche degli acciai a bassa densità, in particolare quelli della famiglia Fe-Al-Mn-C, hanno sempre dato risultati che lasciano ben sperare, pur senza ottenere caratteristiche che potessero definitivamente renderli competitivi come sostituti di altri acciai o delle leghe di titanio e alluminio. Tuttavia come si evince dal grafico in figura 16 [2], gli acciai a bassa densità (ad eccezione delle sole leghe in ferro-alluminio presenti nel grafico in basso a sinistra che a causa dei composti intermetallici fragili che si formano non raggiungono valori ottimali) presentano valori di carico di snervamento e allungamento a rottura decisamente buoni e pari se non superiori alle migliori leghe di titanio.

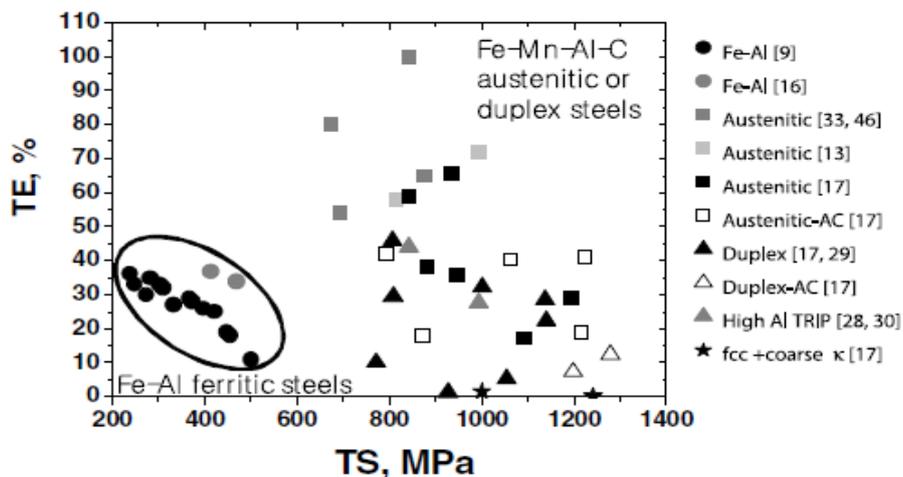


Figura 16: Valori di allungamento a rottura TE e carico di rottura TS per alcune tipologie di acciai [2]

Osservati dunque i buoni risultati che possono essere ottenuti in generale dagli acciai a bassa densità e con riferimento particolare al sistema Fe-Al-Mn-C, risulta di grande interesse lo studio degli effetti delle concentrazioni di ogni singolo elemento sulle caratteristiche meccaniche (in particolare carico di snervamento e allungamento a rottura), o quello dell'aggiunta di elementi non appartenenti al sistema Fe-Al-Mn-C, come il cromo.

1.4.1 Effetto della concentrazione di alluminio

Una sperimentazione di notevole interesse ai fini della dimostrazione dell'influenza del tenore di alluminio sulle caratteristiche meccaniche è esposta in [2]. Nella figura 17 è infatti possibile vedere l'effetto della composizione chimica sulla durezza della lega, misurata con prova Rockwell, in funzione del tempo di permanenza in forno durante l'invecchiamento; la temperatura di invecchiamento è stata invece mantenuta costante a 550° C e il range di tempo di invecchiamento considerato nella sperimentazione va da 0 a 2000 minuti.

Sono state studiate in particolare quattro leghe: di queste, due (Fe-29Mn-4,9Al-0,98C e Fe-34Mn-7,1Al-0,5C) non hanno presentato un incremento della durezza all'aumentare del tempo di invecchiamento, viceversa Fe-34Mn-11Al-0,98C e Fe-31Mn-7,8Al-0,88C hanno presentato un

notevole aumento della durezza fino a 500 minuti di invecchiamento, per poi andare ad assestarsi attorno a un valore pari a circa 67 HR.

A livello di composizione chimica, oltre a un incremento trascurabile di manganese, i quattro acciai possiedono valori di carbonio compresi tra 0,5% e 0,98% e valori di alluminio compresi tra 4,9% e 11%.

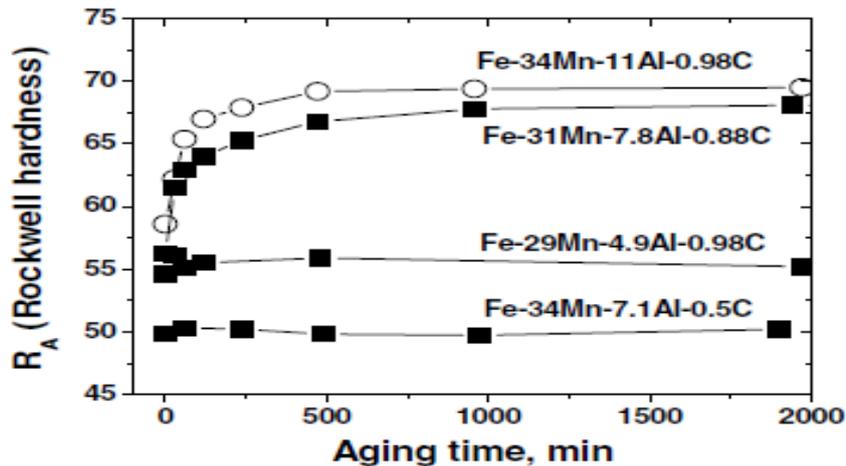


Figura 17: Andamento della durezza in funzione di tempo di invecchiamento e composizione chimica per temperatura di invecchiamento costante [2]

Dalla sperimentazione si possono evincere alcune importanti osservazioni; innanzitutto non è garantito un innalzamento delle proprietà meccaniche con il trattamento di invecchiamento: in altre parole, come noto, la nucleazione dei carburi non avviene necessariamente in caso di invecchiamento. Infatti gli acciai con rispettivamente 4,9 e 7,1% di alluminio non hanno riportato un incremento della durezza all'aumentare del tempo di permanenza in forno.

Questo risultato è concorde con il fatto che sia necessaria una *driving force* chimica sufficiente per fare sì che avvenga la nucleazione, cui seguirà un accrescimento grazie all'invecchiamento ad alte temperature: le due leghe che non hanno riportato incremento della durezza non sono state soggette alla precipitazione dei carburi a causa della troppo bassa concentrazione di carbonio, di alluminio o di entrambi.

Si può quindi concludere che una alta concentrazione di alluminio sia fondamentale per eseguire successivamente un trattamento di invecchiamento, in quanto deve fornire la *driving force* necessaria alla precipitazione dei carburi.

Infine, è possibile osservare come non vi sia un decadimento delle proprietà meccaniche per alti tempi di invecchiamento: al contrario la durezza della fase austenitica aumenta fino a un valore massimo, che rimarrà tale anche per superiori tempi. Il risultato è concorde con la teoria: infatti i carburi possiedono lo stesso reticolo della matrice, conseguentemente non si avrà una curva con un punto di massimo locale; i carburi non diverranno mai incoerenti con la matrice, e conseguentemente non si assisterà virtualmente mai a un decadimento della durezza. Viceversa come precedentemente mostrato in figura 15 si potrà ottenere un abbassamento del carico di snervamento a causa della presenza di PFZ, che aumentano la loro estensione all'aumentare del tempo di invecchiamento.

Un ulteriore studio che bene mostra come la nucleazione dei carburi avvenga subito dopo la tempra e solo in presenza di opportune concentrazioni di elementi di lega è stato presentato in [10]: sono stati studiati due acciai, con composizione chimica rispettivamente Fe-30,5Mn-2,1Al-1,2C e Fe-30,5Mn-8Al-1,2C.

Per la prima tipologia di acciaio sono stati ricavati due provini, il primo invecchiato a 450° C per 1 ora, il secondo a 650° C per 72 ore. Altri due provini sono stati ricavati per il secondo tipo di acciaio, il primo con invecchiamento a 450° C per 1 ora, il secondo a 600° C per 24 ore.

I risultati delle quattro prove di trazione sono visibili in figura 18:

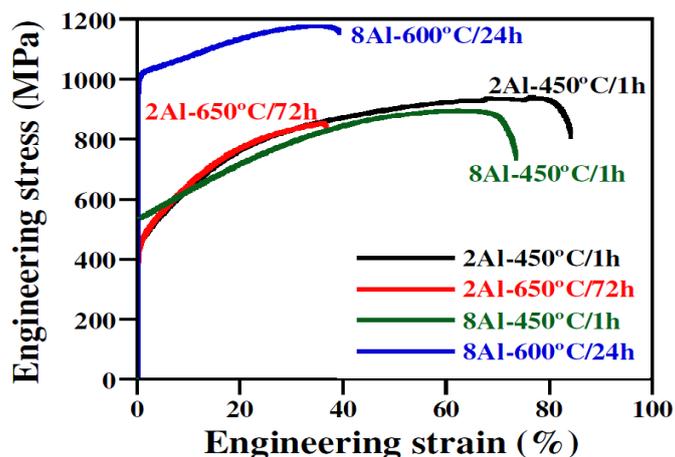


Figura 18: Curve sforzo/deformazione per le quattro prove di trazione eseguite su due livelli di concentrazione di alluminio e due livelli di tempo di invecchiamento [10]

Le prove condotte sui due provini con il valore basso di concentrazione di alluminio hanno mostrato una totale ininfluenza del tempo di invecchiamento sul carico di snervamento, dimostrando ancora una volta che durante l'invecchiamento avviene solo l'accrescimento dei carburi, precedentemente nucleati dopo il trattamento di tempra e grazie alla *driving force* chimica generata da una opportunamente alta concentrazione di alluminio e carbonio. L'unico risultato effettivamente osservabile è una notevole diminuzione dell'allungamento a rottura nel caso di maggiore tempo di invecchiamento.

I due provini con alta concentrazione di alluminio hanno invece dimostrato un comportamento differente a seconda del tempo di invecchiamento: in particolare quello a breve tempo di permanenza in forno ha mostrato un comportamento simile agli altri due provini, mentre quello ad alto tempo di invecchiamento ha mostrato un aumento del carico di snervamento pari a circa il 50%. Il risultato è concorde con il fatto che in questo caso, grazie alla presenza di una *driving force* chimica sufficiente dovuta a una più alta concentrazione di Alluminio, sia possibile ottenere un incremento delle caratteristiche meccaniche in funzione del tempo di invecchiamento, come evidenziato nelle prove di durezza in figura 17.

Si può quindi concludere che composizione chimica e ciclo di invecchiamento debbano essere progettati l'uno come conseguenza dell'altro, in quanto solo a nucleazione avvenuta si può procedere con l'invecchiamento, al fine di accrescere la dimensione dei carburi ed ottenere il desiderato incremento delle proprietà meccaniche.

1.4.2 Effetto della concentrazione di manganese

L'effetto della concentrazione di manganese, come riportato in [11], risulta di poca importanza sull'incremento delle caratteristiche meccaniche per concentrazioni superiori al 15-20% (che infatti sono i valori percentuali di manganese solitamente utilizzati negli acciai a bassa densità).

Lo studio è stato effettuato con prove di trazione su 8 acciai a bassa densità, della famiglia Fe-Al-Mn-C, con concentrazione fissata di alluminio al 10% e di carbonio all'1%, e aventi concentrazione di manganese crescente da 5% a 40%.

% manganese	Carico di rottura (Mpa)	Carico di snervamento (Mpa)	Allungamento a rottura (%)	Durezza (HRC)
5	717	655	16,3	35,3
10	876	809	18,3	42,2
15	887	824	16,2	43,3
20	839	787	21,4	41,1
25	795	747	23,3	38,3
30	729	668	25,1	35,1
35	652	597	27,3	32,3
40	646	575	29,2	31,2

Tabella 2: Carico di rottura, carico di snervamento, durezza e allungamento a rottura degli otto acciai a bassa densità studiati al variare della concentrazione di manganese [11]

Gli effetti osservabili dovuti all'incremento della concentrazione di manganese sono:

- Aumento di carico di snervamento e carico di rottura fino a un massimo corrispondente al 15% di manganese e decrescita oltre questa soglia
- Aumento costante dell'allungamento a rottura al crescere della concentrazione di manganese

1.4.3 Effetto della concentrazione di carbonio

In [2] l'effetto della concentrazione di carbonio è stato ampiamente studiato; è comunque interessante mettere in risalto i principali risultati ottenuti dalle sperimentazioni, in particolare quelli ottenuti nella figura sottostante.

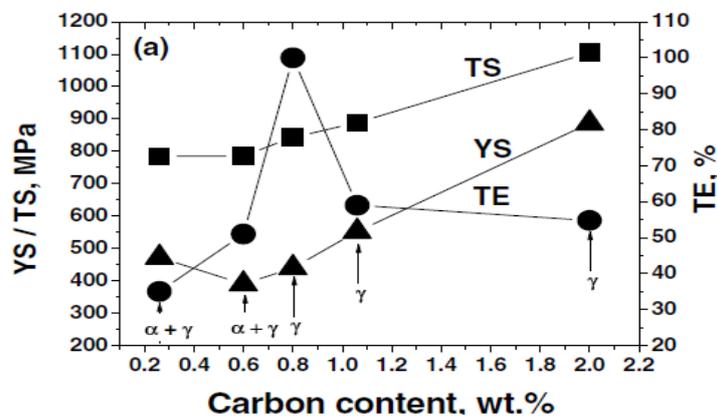


Figura 19: Valori di carico a rottura, carico di snervamento e allungamento a rottura ottenuti per concentrazioni crescenti di carbonio a parità degli altri elementi di lega [2]

La lega studiata, di composizione chimica Fe-(28-30)Mn-(8,5-9,4)Al-C, ha riportato i seguenti risultati al variare della concentrazione di carbonio:

- Carico di rottura: costante aumento all'aumentare della concentrazione di carbonio
- Carico di snervamento: costante aumento all'aumentare della concentrazione di carbonio
- Allungamento a rottura: aumento fino a circa 0,8% di carbonio e poi drastico peggioramento

I risultati ottenuti sono concordi con ciò che era ipotizzabile dalle sperimentazioni sui carburi: dal momento che sia l'alluminio che il carbonio intervengono nell'ottenimento della *driving force* chimica sufficiente alla precipitazione dei carburi, è possibile concludere che per questa lega con questa fissata concentrazione di alluminio il punto di nucleazione dei carburi avviene a circa 0,8% di carbonio: infatti a ciò segue un drastico peggioramento dell'allungamento a rottura.

1.4.4 Effetto della concentrazione di cromo

L'effetto dell'aggiunta di cromo è stato studiato con opportune prove sperimentali in [2]: in particolare sono state studiate due leghe con composizione chimica affine, al variare del tenore di cromo.

È evidente un aumento della lavorabilità notevole, derivante da un grande incremento dell'allungamento a rottura, a fronte di una riduzione di carico di rottura e carico di snervamento.

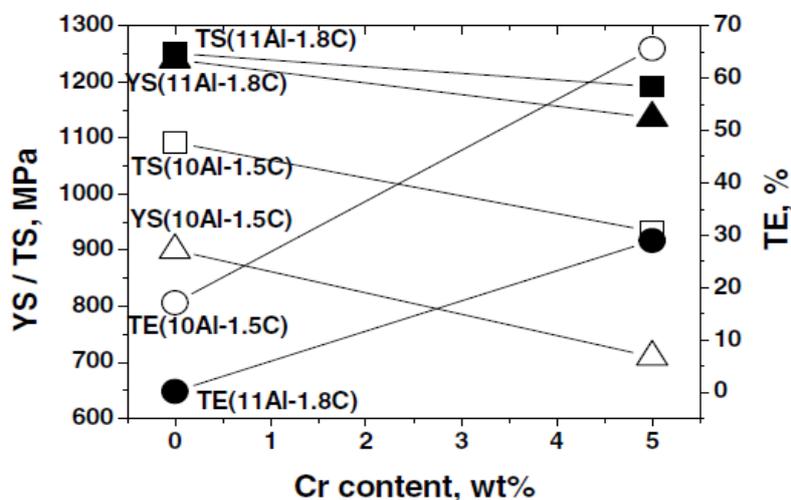


Figura 20: Proprietà meccaniche (carico di snervamento, carico di rottura, allungamento a rottura) per due leghe con composizione chimica affine al variare della concentrazione di cromo [2]

2. La classe Fe-Al-Mn-Ni-C

2.1 Le problematiche della classe Fe-Al-Mn-C

Da quanto precedentemente trattato, si può comprendere come la classe di acciai a bassa densità Fe-Al-Mn-C, e in particolare gli acciai Triplex, dovrebbe rappresentare il futuro nell'ambito della produzione siderurgica: tuttavia vi sono ancora principalmente due grandi problemi che caratterizzano questi materiali, che devono essere risolti per poterli rendere effettivamente competitivi sul mercato.

2.1.1 Carico specifico di snervamento

Parametro maggiormente indicativo in fase di scelta del materiale risulta non tanto il carico di snervamento quanto il carico specifico di snervamento, cioè normalizzato rispetto alla densità: infatti in questo modo si possono direttamente comparare le leghe e capire a parità di stato di sforzo quali materiali necessitano di una maggiore sezione resistente del componente, con la conseguente creazione di un componente più pesante.

Se dunque si considera il carico specifico di snervamento, si ottiene come in realtà questi acciai non siano ancora sufficientemente sviluppati per poter essere validi sostituti delle attuali leghe di alluminio o titanio.

Le strade possibili sono quindi o un ulteriore aumento del carico di snervamento oppure un incremento della concentrazione degli elementi di lega a basso peso specifico, che però potrebbe portare alla formazione di composti intermetallici fragili che abbasserebbero drasticamente le proprietà meccaniche.

2.1.2 Formazione dei carburi κ

I carburi κ hanno una formazione che presenta ancora parecchie zone non completamente chiare. Sulla loro precipitazione e sul loro accrescimento manca uno studio dedicato e approfondito che ne sappia prevedere la dimensione in funzione dei parametri di invecchiamento, mentre la descrizione dei cambiamenti di fase e dei campi di esistenza dei carburi è stato opportunamente descritto in [4].

Oltre a ciò, per poter rendere gli acciai a bassa densità competitivi sul mercato, è di vitale importanza evitare la precipitazione incontrollata dei carburi [2], cosa che potrebbe avvenire ad esempio senza il raffreddamento in acqua caratteristico del trattamento di tempra o in caso di un eccessivo utilizzo di elementi di lega: è necessario quindi anche la definizione univoca dei parametri di trattamento termico (tempra e invecchiamento) che ne massimizzino le caratteristiche meccaniche.

Inoltre studi sperimentali [2] hanno dimostrato come i carburi κ , pur costituendo la principale fonte di incremento della resistenza meccanica, non contribuiscano a un arresto del moto delle dislocazioni,

impedendo dunque un ulteriore aumento delle caratteristiche meccaniche: infatti i piani di scorrimento durante la deformazione del materiale non sono ostacolati dalla presenza di carburi. Nell'immagine seguente (figura 21) ottenuta in TEM si può chiaramente osservare come i carburi si spezzino lungo i piani di scorrimento, non contribuendo dunque in maniera completa all'innalzamento del carico di snervamento.

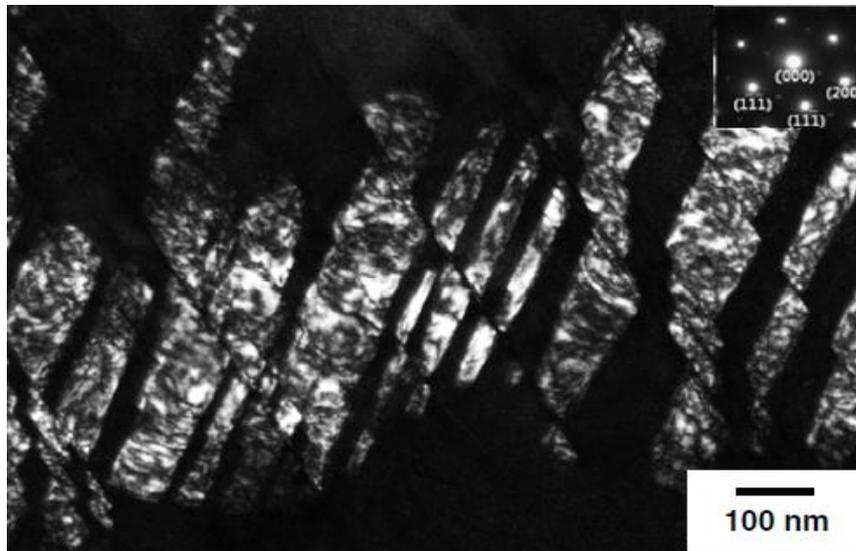


Figura 21: Immagine TEM che mostra come i carburi si rompano lungo i piani di scorrimento [2]

2.1.3 Resistenza alla corrosione e alla ossidazione a caldo

Tutte le sperimentazioni condotte sulla classe Fe-Al-Mn-C volte a una valutazione della resistenza alla corrosione o alla ossidazione a caldo hanno dimostrato come non fosse possibile ottenere performance comparabili a quelle degli acciai inossidabili.

In particolare, per quanto riguarda l'ossidazione a caldo è stato riportato come la bassa resistenza sia essenzialmente dovuta alla presenza di manganese, che indebolisce lo strato protettivo di allumina [12]. Analoghi risultati sono stati ottenuti in ambito di resistenza alla corrosione [13], mostrando come sia possibile ottenere un materiale dotato di passività solo abbassando la concentrazione di manganese e alzando quella di alluminio. Come noto tuttavia, il principale problema dell'alluminio è che la sua concentrazione non può essere alzata eccessivamente a causa della formazione di composti intermetallici che infragiliscono poi il materiale.

Queste caratteristiche, insieme a quella di un alto carico specifico di snervamento, sono tra le più ricercate per una classe di acciai a bassa densità, al fine di poter essere diretti sostituti degli acciai inossidabili: l'unica strada possibile diviene dunque il ripensamento degli elementi di lega.

2.2 Composizione chimica e fasi della classe Fe-Al-Mn-Ni-C

Alcune recenti ricerche hanno pensato di ampliare la gamma di elementi di lega introducibili; ad esempio il nichel come elemento di lega per un acciaio leggero potrebbe sembrare un controsenso, a causa della sua densità maggiore di quella dell'acciaio: in realtà in [14] è stato proposto uno studio riguardante proprio l'utilizzo del nichel come elemento promotore di un aumento del carico di snervamento.

Infatti l'obiettivo primario della ricerca era dimostrare come potesse essere possibile un utilizzo del composto intermetallico FeAl di tipo B2 (e dunque cubico a corpo centrato) ai fini di un aumento delle caratteristiche meccaniche, aumentandone il campo di esistenza mediante l'aggiunta di nichel.

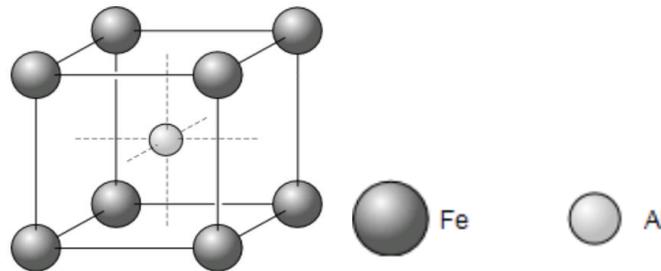


Figura 22: Struttura dell'intermetallico FeAl cubico a corpo centrato (B2)

I risultati della ricerca sono stati sorprendenti: la lega, di composizione chimica Fe-16.1Mn-9,6Al-0,86C-5Ni, è stata studiata per differenti modalità di tempra (tutte condotte dopo solubilizzazione a 1050° C per due ore e laminazione a caldo e freddo), mostrando eccellenti caratteristiche meccaniche. Le micrografie mostrano una struttura bifasica, composta da austenite e fase B2; inoltre, come provato dalla analisi chimica, la differenza in termini di elementi di lega nelle due fasi sarà che se alluminio e nichel tendono a disporsi nella fase B2, il manganese in quanto elemento austenitizzante tenderà invece a essere presente nella fase austenitica.

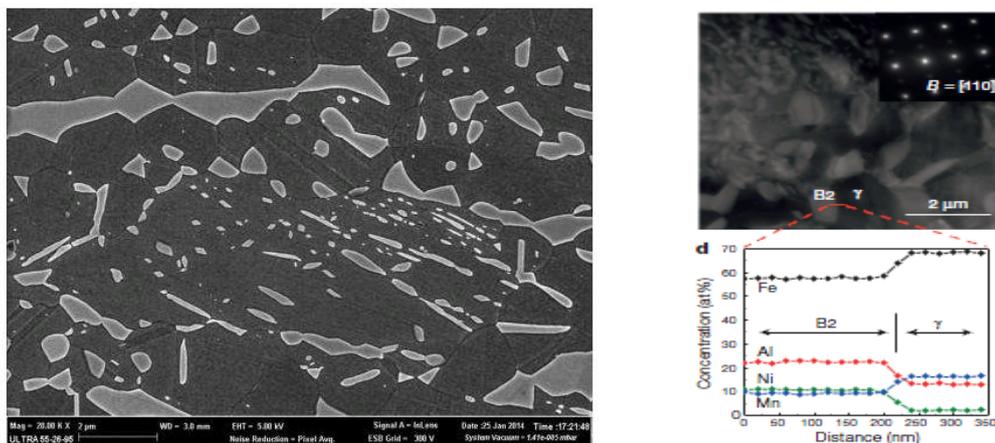


Figura 23: Micrografia dell'acciaio a bassa densità con aggiunta di nichel (sinistra, [15]) e analisi TEM della fase B2 con ripartizione degli elementi di lega tra le due fasi presenti (destra, [14])

La chiave di lettura per uno studio della evoluzione delle fasi in acciai a composizione chimica simile è rappresentata dal sistema Fe-Ni-Al, il cui evolvere delle fasi al crescere della temperatura è mostrato nella figura 24.

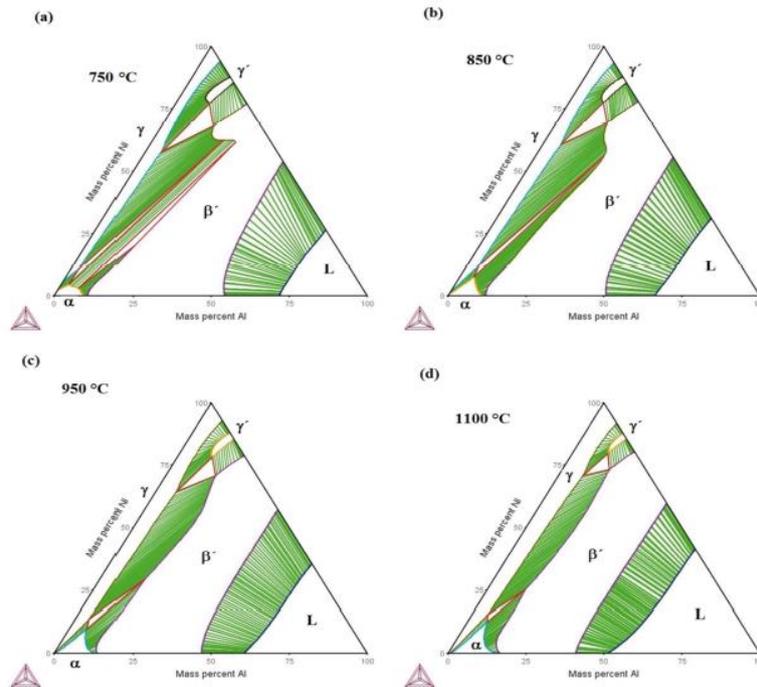


Figura 24: Diagramma Fe-Ni-Al per temperature di a) 750° C, b) 850° C, c) 950° C, d) 1100° C [16]

Si può dunque notare come siano possibili essenzialmente tre fasi:

- Austenite
- Ferrite
- Fase β' : è una fase B2 ricca di alluminio e nichel

Il diagramma di stato evidenzia inoltre la crescita del campo di esistenza della fase austenitica all'aumentare della temperatura, e il restringimento del campo di esistenza bifasico fase austenitica/fase β' . Naturalmente l'introduzione di elementi di lega quali il carbonio e il manganese modifica la struttura di questi diagrammi di stato, portando essenzialmente a una maggiore estensione del campo austenitico e ferritico e a un restringimento di quello della fase β' .

Le due fasi che si sono formate per l'acciaio analizzato sono dunque precisamente fase β' e fase austenitica, e le analisi chimiche condotte evidenziano la maggiore concentrazione sia di alluminio che di nichel nella fase B2.

A sostegno di queste osservazioni, è di interesse riportare i risultati ottenuti in uno studio effettuato da *M. Vollmer et al.* [17], in cui è stata studiata invece una lega a composizione chimica Fe-34Mn-14Al-7,5Ni.

A fronte di una concentrazione di alluminio e nichel globalmente superiore al 50% rispetto al precedente acciaio, si ha un aumento superiore al 100% della concentrazione di manganese. Ci si aspetta conseguentemente una forte modifica dei diagrammi di stato Fe-Ni-Al con un notevole diradamento della fase β' e un ampliamento delle fasi ferritica e austenitica.

Nella figura 25 vengono riportati alcuni grafici di particolare interesse per il materiale omogeneizzato alla temperatura di 1200° C e poi raffreddato con una legge di raffreddamento lenta, che confermano le osservazioni fatte:

- Struttura duplex del materiale *as-cast*
- Analisi EBSD dell'acciaio, che oltre a evidenziare i bordi grano, definisce in maniera univoca la fase ferritica (cubica a corpo centrato) e quella austenitica (cubica a facce centrate).
- Mappatura chimica dell'alluminio, che ne rivela la tendenza di formatore della fase ferritica
- Mappatura chimica del manganese, che ne rivela l'effetto austenitizzante.
- Mappatura chimica del ferro, non si notano particolari tendenze: risultato che prova ulteriormente che la fase ccc sia ferrite e non fase β' , che viceversa avrebbe evidenziato una minore concentrazione di ferro.
- Mappatura chimica del nichel, non si notano particolari tendenze: risultato che prova ulteriormente che la fase ccc sia ferrite e non fase β' , che viceversa avrebbe evidenziato una maggiore concentrazione di nichel.
- Micrografia che mostra la presenza dei precipitati aciculari all'interno della matrice ferritica, che saranno approfonditi successivamente.

Concordemente con quanto precedentemente esposto, in questo caso non si osserva più fase austenitica e β' ma fase austenitica e ferritica a causa della elevata concentrazione di manganese introdotta, che modifica il digramma di stato a favore delle fasi austenitica e ferritica.

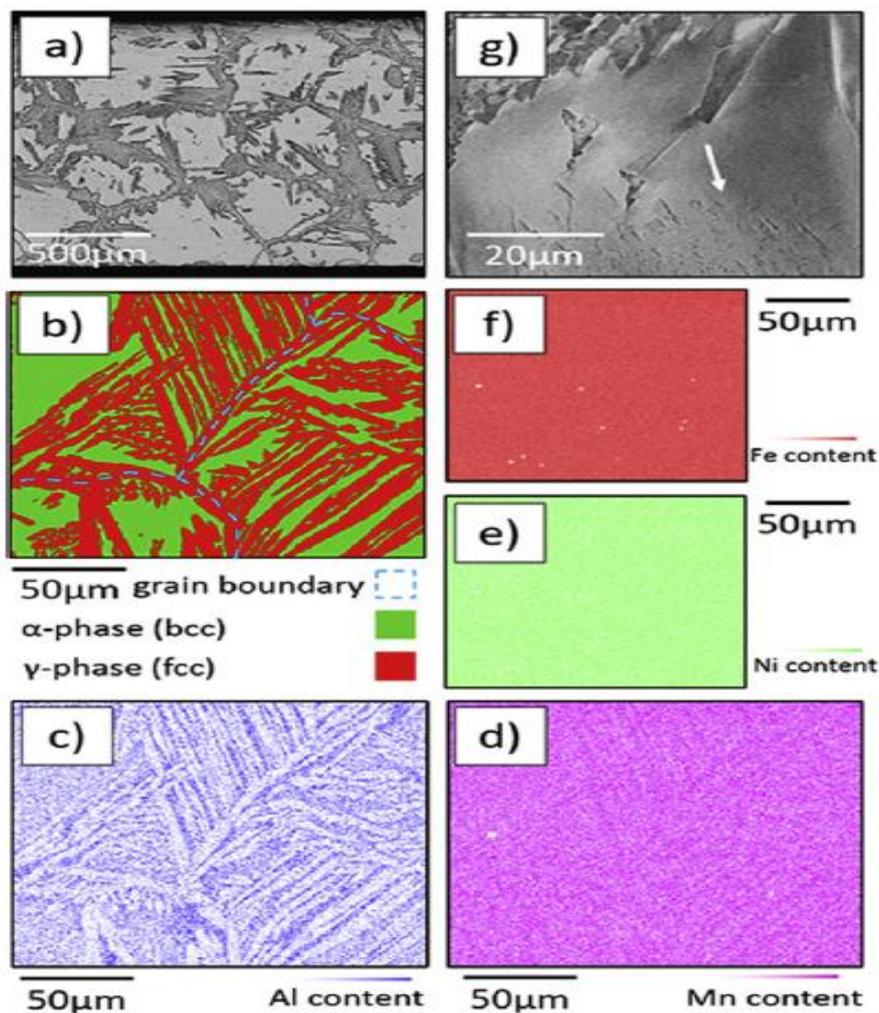


Figura 25: Analisi condotte su una lega a composizione chimica Fe-34Mn-14Al-7,5Ni: a) Struttura duplex del materiale *as-cast*; b) Analisi EBSD; c) Mappatura chimica alluminio; d) Mappatura chimica manganese; e) Mappatura chimica ferro; f) Mappatura chimica nichel; g) Micrografia che mostra la presenza dei precipitati aciculari [17]

I precipitati aciculari rinvenuti nella matrice ferritica, data la loro morfologia e la loro tendenza a crescere in lontananza dalla fase austenitica, sono con ogni probabilità precipitati frutto di una trasformazione di tipo *martensite shear* (precipitati γ -MS). In [18] è stato studiato un acciaio a composizione chimica Fe-35Mn-15Al-7Ni-2Cr: estremamente simile al precedente acciaio dunque, ma con una piccola aggiunta di cromo, che tuttavia per temperature al di sopra dei 1000° C non forma fasi particolari.

Un campione di questo materiale è stato temprato dopo un riscaldamento condotto a 1200° C, al fine di eliminare tutta la fase austenitica presente ed entrare in campo puramente ferritico: nella figura 26 è quindi riportata una micrografia del campione, che mostra apparentemente una fase unica a grandi grani, e una analisi EBSD che prova come i precipitati aciculari nella matrice ferritica siano di fase γ -MS.

Il risultato ottenuto è concorde quindi con la presenza di PFZ nei pressi della fase austenitica per la precedente lega, in quanto la composizione chimica di austenite e γ -MS è circa la stessa: la formazione di fase austenitica impoverisce di soluto le zone circostanti, impedendo dunque la precipitazione di γ -MS nelle zone adiacenti.

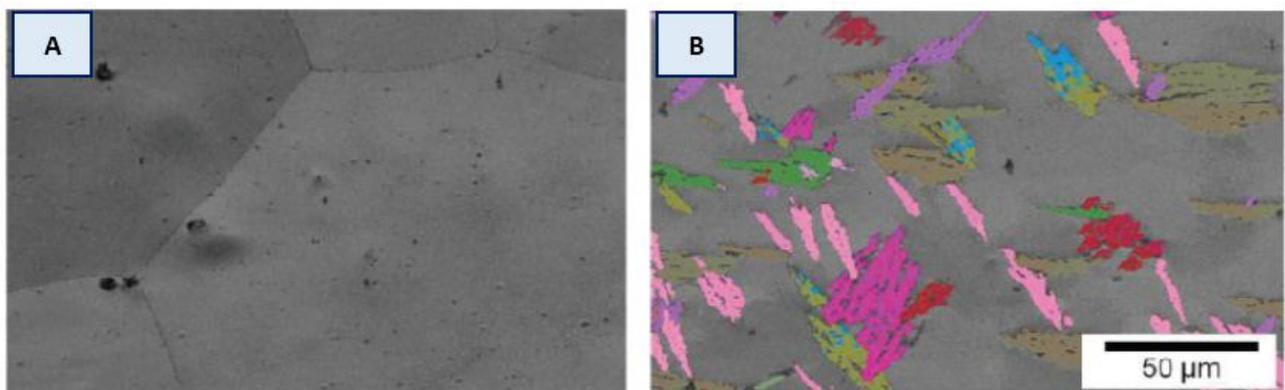


Figura 26: Micrografia (a) e analisi EBSD (b) per una lega Fe-35Mn-15Al-7Ni-2Cr che mostra come i precipitati aciculari rinvenuti nella matrice ferritica siano di fase γ -MS [18]

2.3 Proprietà meccaniche

Risulta interessante, dal momento che da letteratura sono disponibili due leghe della stessa classe ma con composizione chimica e fasi differenti, poter confrontare in che modo le diverse fasi intervengono sulle proprietà meccaniche e quale in particolare sia la migliore combinazione. Si procede dunque con l'analisi dei risultati che sono stati ottenuti per la lega a struttura duplex austenitica e ferritica senza la presenza di cromo.

2.3.1 Risultati per l'acciaio Fe-34Mn-14Al-7,5Ni

Nella figura 27 sono riportati i risultati delle prove di trazione, condotte su campioni temprati a 1200° C in acqua calda. Con un simile trattamento termico ci si aspetta, in accordo con [18], una progressiva scomparsa della fase austenitica a favore della fase ferritica.

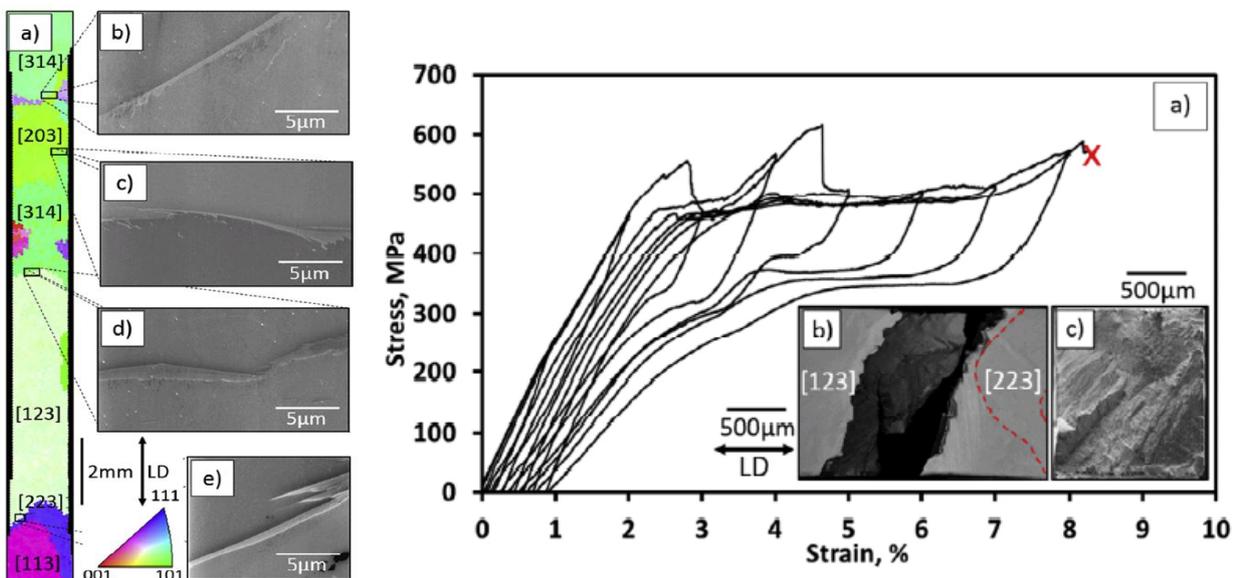


Figura 27: Analisi dell'austenite a bordo grano (sinistra) e prove di trazione (destra) condotte su un acciaio a composizione chimica Fe-34Mn-14Al-7.5Ni [17]

È possibile fare numerose osservazioni: nell'immagine a destra è riportata la struttura del provino, su cui è stata eseguita una analisi per capire l'orientazione dei grani. Per alcuni punti è stata inoltre analizzata la microstruttura, confermando la presenza di grani di ferrite con austenite a bordo grano.

Nella figura di sinistra è possibile invece osservare i risultati delle prove di trazione:

- I valori ottenuti sia di carico di snervamento che di allungamento a rottura sono piuttosto bassi, e di certo non competitivi rispetto ad altre leghe (leghe di titanio, alluminio, acciai inossidabili).
- La rottura, di natura intergranulare, ha evidenziato come la fase austenitica a bordo grano sia in realtà estremamente fragile, impedendo quindi la possibilità di un ulteriore incremento delle caratteristiche meccaniche.

Conseguentemente a questi risultati è possibile dunque concludere come la solubilizzazione a una così alta temperatura non sia una pratica consigliabile, a causa della formazione di austenite a bordo grano (austenite allotriomorfa) di natura fragile.

2.3.2 Risultati per l'acciaio Fe-16,1Mn-9,6Al-0,86C-5Ni

Nella figura 28 sono invece mostrati i risultati delle prove di trazione condotte su tre provini del primo acciaio citato ma con trattamenti termici differenti, al fine di poterne studiare l'effetto sulle caratteristiche meccaniche; in particolare [14]:

- I: riscaldamento a 900° C per 2 minuti e raffreddamento in aria con legge di raffreddamento pari a -30° C/s
- II: riscaldamento a 900° C per 8 minuti e raffreddamento in acqua
- III: riscaldamento a 900° C per 2 minuti e raffreddamento in acqua

Oltre alle tre prove di trazione per l'acciaio in studio vengono anche riportati i risultati per un acciaio martensitico (PHS), per una lega di titanio (Ti6Al4V, lega con vaste applicazioni nel settore motociclistico) e per due comuni acciai Triplex appartenenti alla classe Fe-Al-Mn-C, con composizione chimica differente.

Il tutto è corredato da un grafico che evidenzia il carico di rottura normalizzato rispetto alla densità e l'allungamento percentuale a rottura sia per l'acciaio in studio che per le leghe di alluminio della serie 2000 (le cosiddette leghe avional, con vasta applicazione nell'industria aeronautica), le leghe di titanio e gli acciai Triplex.

I singoli punti utilizzati per la realizzazione di questo grafico sono riportati nella tabella sottostante, che evidenzia oltre al carico di rottura normalizzato, anche il trattamento termico subito dalla lega prima della prova di trazione, affinché sia anche possibile analizzare l'effetto dei vari trattamenti termici condotti sulle proprietà meccaniche.

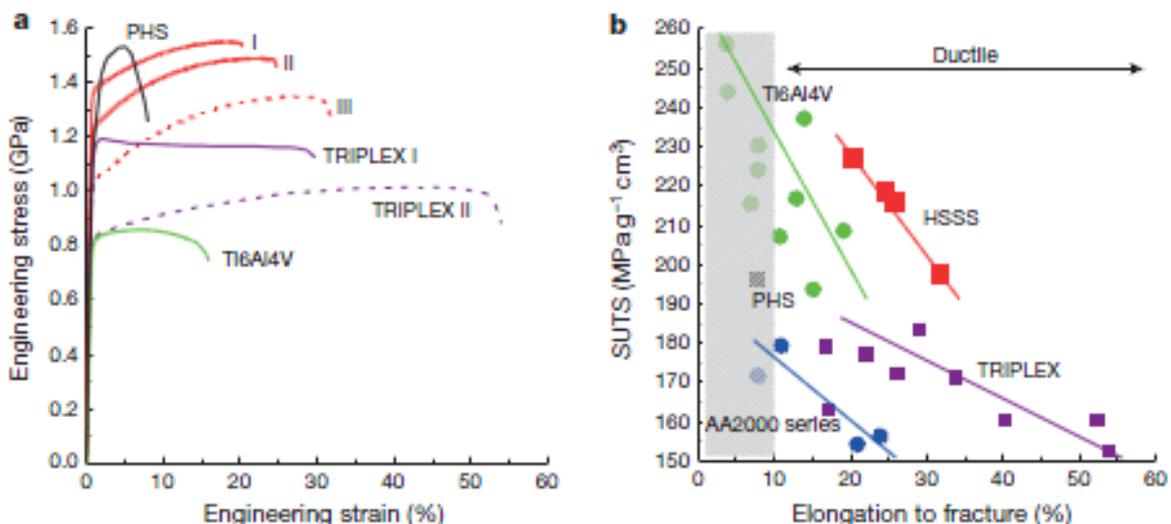


Figura 28: Prove di trazione (a), grafico di correlazione tra allungamento percentuale e carico di rottura normalizzato (b)

	700 °C×2 h; AC	223
	1050 °C×1 h; 0.23 °C/s	185
Ti6Al4V	1050 °C×1 h; 0.81 °C/s	194
	1050 °C×1 h; 3.40 °C/s	201
	1050 °C×1 h; 5.10 °C/s	202
	730 °C×1.5 h; AC	194
	730 °C×1.5 h; AC	181
	-	198
	-	117
Al alloy	-	132
2000 series	-	134
	-	110
	1100 °C×15 m; WQ	134
	1100 °C×15 m; AC	151
	1100 °C×15 m; WQ	175
	1100 °C×15 m; WQ	142
TRIPLEX	1000 °C×15 m; WQ	127
	1000 °C×15 m; AC	163
	900 °C×15 m; WQ	140
	900 °C×15 m; AC	169
	1050 °C×25 m; WQ	111

Figura 29: Leghe utilizzate per realizzare i confronti e relativo trattamento termico [14]

I risultati per l'acciaio a bassa densità con aggiunta di nichel sono davvero eccellenti, e confermano gli studi precedentemente esposti (figura 13) sull'effetto del raffreddamento sulle proprietà meccaniche per gli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C: infatti se il raffreddamento in aria garantisce un più alto carico di snervamento (acciaio I), valori maggiori di allungamento a rottura sono ottenibili solo con un raffreddamento in acqua (acciaio II e III).

A fronte di un carico di snervamento comparabile a quello di un acciaio martensitico, si può evidenziare anche un allungamento a rottura che risulta maggiore rispetto alle leghe di titanio o di alluminio (grafico di destra): posizionandosi in alto e destra rispetto al grafico, l'acciaio a bassa densità appartenente alla classe Fe-Al-Mn-Ni-C risulta la migliore combinazione di resistenza e duttilità.

I risultati ottenuti in questo caso sono di gran lunga superiori a quelli ricavati per la lega precedente: il motivo di ciò è da ricercare essenzialmente in quattro fattori:

1. In questo caso la percentuale in peso di carbonio è molto alta (0,86%), a differenza del caso precedente in cui era presente in quantità trascurabile: l'effetto del carbonio è quello di un netto aumento delle caratteristiche meccaniche, come evidenziato anche dalle prove condotte per la classe Fe-Al-Mn-C (figura 19).
2. Le fasi presenti sono β' e austenite, mentre nell'altro caso erano ferrite e austenite: l'incremento notevole dell'allungamento è probabilmente condizionato anche da questo fattore, in quanto essendo la fase β' più duttile di quella ferritica (grazie all'alta concentrazione di nichel), è possibile ottenere un generale aumento della duttilità.
3. I trattamenti termici in questo caso hanno garantito la presenza bifasica in quanto sono stati tutti inferiori ai 1000° C: viceversa nell'altra lega l'utilizzo di un trattamento che ha portato alla formazione di austenite fragile a bordo grano ha contribuito a un abbassamento di carico di rottura e di snervamento.

4. Non solo la composizione chimica ma anche la morfologia delle fasi in questo caso hanno contribuito all'ottenimento di elevatissime proprietà meccaniche, in quanto la fase β' , se disposta finemente all'interno della matrice con opportuno trattamento termico, non si rompe al progredire delle dislocazioni, come è possibile vedere nella figura 30.

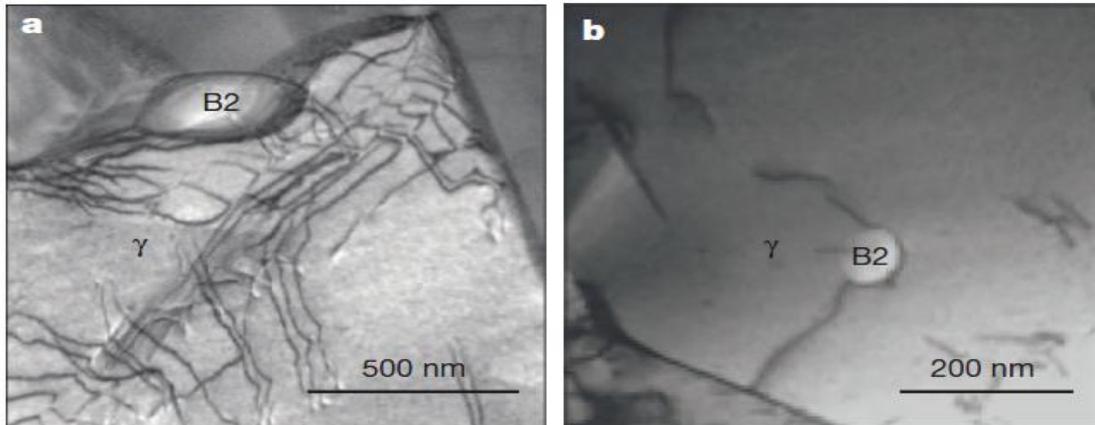


Figura 30: Resistenza della fase β' (B2) all'avanzare del moto delle dislocazioni, se finemente dispersa nella matrice austenitica [14]

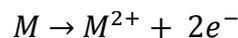
È stata dunque risolta la prima delle problematiche relativa agli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C, dimostrando come l'aggiunta di nichel sia estremamente benefica da un punto di vista di innalzamento del carico di snervamento.

Tuttavia per poter rendere effettivamente competitiva questa nuova classe di acciai a bassa densità è necessario uno studio completo delle fasi e delle microstrutture, al fine di osservare se e in quale modo sia possibile ottenere un innalzamento delle caratteristiche meccaniche mediante opportuno trattamento termico (negli acciai della classe Fe-Al-Mn-C si realizza mediante precipitazione dei carburi κ), e valutare le caratteristiche di resistenza alla corrosione e alla ossidazione a caldo.

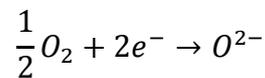
2.4 Resistenza all'ossidazione a caldo

Non essendo disponibili da letteratura studi che valutino la resistenza alla ossidazione della classe di acciai a bassa densità Fe-Al-Mn-Ni-C, è necessaria una valutazione approfondita di questo aspetto. La corrosione chimica, o ossidazione a caldo, è un fenomeno di degrado del materiale che avviene in ambienti gassosi ad alta temperatura. È definita anche corrosione a secco in quanto avviene in assenza di soluzioni acquose.

Tuttavia come per la corrosione a umido il processo di formazione dello strato di ossido può essere espresso in una semireazione di riduzione e in una di ossidazione [19]. La prima porta alla formazione di ioni metallo,



e si verifica all'interfaccia metallo-ossido. La semireazione di riduzione produce ioni ossigeno:



e avviene all'interfaccia ossido-gas. In figura 31 è possibile vedere una schematizzazione del fenomeno.

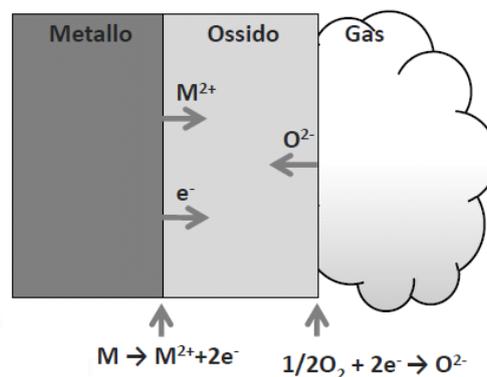


Figura 31: Schematizzazione del fenomeno dell'ossidazione a caldo

L'ossido inoltre può essere di due tipologie:

- Ossido a conducibilità cationica: la crescita avviene sulla superficie esterna dello strato.
- Ossido a conducibilità anionica: la crescita avviene sulla superficie di contatto tra metallo e ossido.

La velocità di formazione dello strato di ossido è governata da molteplici fattori quali:

- Natura dell'atmosfera (gas presenti, pressione...)
- Natura del metallo (struttura cristallina, composizione chimica, temperatura di fusione...)
- Natura dell'ossido (stato di aggregazione, composizione chimica, aderenza...)

Di fondamentale importanza è inoltre il rapporto tra i volumi relativi di ossido e metallo, definito rapporto di Pilling-Bedworth (P-M). Esistono tre possibilità:

- Per i metalli che hanno un rapporto P-M inferiore all'unità, lo strato di ossido tende ad essere poroso e non protettivo in quanto insufficiente per coprire l'intera superficie del metallo.
- Un rapporto P-M maggiore dell'unità ha come conseguenza tensioni di compressione sull'ossido sempre crescenti al progredire dell'ossidazione, che porterebbero lo strato di ossido a rottura o sfaldamento, con conseguente esposizione della superficie del metallo non ancora ossidato.
- Un rapporto P-M pari a circa uno garantisce la formazione di un film di ossido protettivo che impedisce il progredire della ossidazione.

Nella figura 32 sono riassunti i rapporti P-M per alcuni metalli. In generale dunque, gli elementi favorevoli nel controllo dell'ossidazione a caldo sono cromo, nichel e Silicio. Pratica comune dunque nelle applicazioni tipiche di acciai resistenti a questo fenomeno (come forni e reattori industriali, strutture per processi di combustione...) è quella di utilizzare:

- Acciai comuni fino a circa 550° C
- Acciai al cromo-molibdeno fino a circa 650° C
- Acciai al cromo-molibdeno-Silicio fino a circa 750° C
- Acciai inossidabili fino a circa 900° C
- Superleghe base nichel per temperature superiori

Sperimentalmente si osserva come al crescere del tenore di cromo, aumenti la resistenza all'ossidazione a caldo per gli acciai inossidabili. In figura 32 viene valutata per differenti tipologie di acciaio inossidabile l'aumento di peso normalizzato rispetto alla superficie, al crescere della temperatura e per tempo di permanenza in forno pari a 1000 ore.

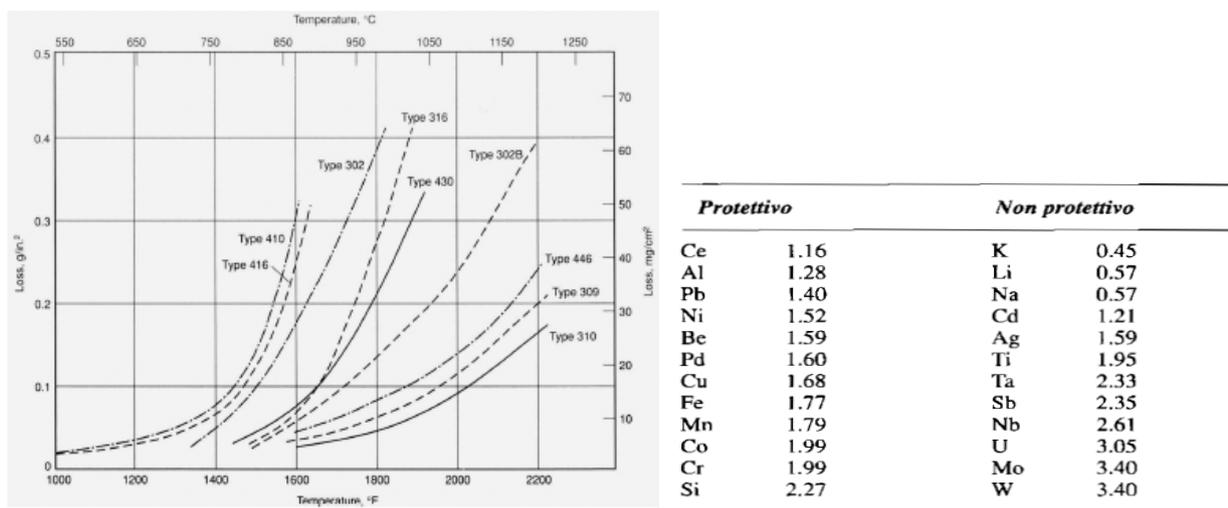


Figura 32: Aumento di peso degli acciai inossidabili a temperatura crescente e per costante tempo di ossidazione (sinistra) e rapporti P-M per alcuni materiali (destra) [19]

La classe degli acciai inossidabili austenitici, a cui appartengono AISI 310 e AISI 309 (che nel grafico precedente si collocano all'estrema destra), risulta essere quindi la più performante in applicazioni ove sia di rilievo la resistenza all'ossidazione a caldo.

Oltre a uno studio a pari tempo di permanenza in forno, è anche possibile effettuare studi sull'ossidazione a caldo a pari temperatura, valutando cioè il progressivo degrado del materiale nel tempo a temperatura costante.

In questo caso le leggi di correlazione ottenibili tra aumento di peso e tempo di permanenza in forno sono di tre tipologie [19]:

- Logaritmica: la correlazione logaritmica tra aumento di peso e tempo è stata osservata per strati di ossido sottili che si formano a basse temperature.
- Parabolica: legge osservata per quei materiali in cui l'ossido che si forma non è poroso e aderisce alla superficie del metallo.
- Lineare: i metalli che producono un ossido molto poroso o facilmente sfaldabile presentano questo tipo di legge.

Nella figura 33 sono riportate le tre leggi possibili, con anche alcuni dei metalli per cui è stata osservata questa correlazione tra tempo e aumento di peso:

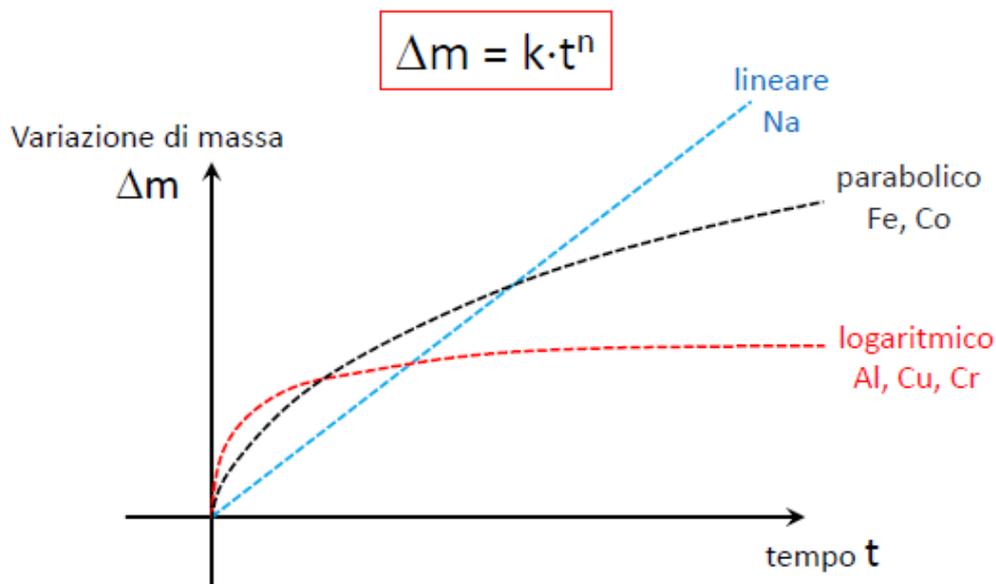


Figura 33: Possibili correlazioni tra aumento di peso e tempo ottenibili per prove di ossidazione isoterme

Naturalmente queste leggi sono solo indicative, in quanto la dipendenza dalla temperatura è in realtà molto forte e dunque la correlazione cambia anche in funzione della temperatura alla quale si decide di eseguire la prova di ossidazione.

2.5 Resistenza alla corrosione

Anche in questo caso non sono presenti in letteratura studi che valutino la resistenza alla corrosione della classe di acciai a bassa densità Fe-Al-Mn-Ni-C, aspetto la cui valutazione è di fondamentale importanza in ottica di confronto con la classe degli acciai inossidabili.

La curva di isocorrosione rappresenta uno strumento efficace per la valutazione della resistenza alla corrosione generalizzata di un metallo o una lega, e soprattutto permette un confronto diretto con altri acciai, in particolare con quelli inossidabili. La corrosione generalizzata, chiamata anche corrosione acida, è un tipo di corrosione che avviene in presenza di ambienti molto acidi; ciò implica che l'intera superficie sia coinvolta nel processo, e si corroda più o meno uniformemente.

Nei metalli e nelle leghe che non si passivano, la corrosione generalizzata è il più comune tipo di corrosione, ma nei metalli che si passivano è invece abbastanza rara, a causa del fatto che il coinvolgimento totale e non preferenziale della superficie avviene solo in ambienti di estrema aggressività [20].

Il rischio di corrosione generalizzata negli acciai inossidabili è minimo, ma strettamente dipendente da alcuni fattori:

- Il tipo di acido e la sua concentrazione
- La temperatura
- Le eventuali impurità presenti nel mezzo e la loro concentrazione

Il primo punto è connesso al fatto che generalmente, maggiore è la concentrazione di un acido, maggiore sarà anche il tasso di corrosione. Unica eccezione è rappresentata dall'acido solforico, che per concentrazioni superiori al 90% riduce il suo potere corrosivo [20].

Altro fattore di fondamentale importanza è la temperatura: anche in questo caso è possibile concludere che generalmente maggiore è la temperatura, più severa sarà la corrosione, indipendentemente dal tipo di acido. Infatti tutti i tipi di corrosione sono influenzati dalla temperatura.

Le impurità giocano infine un ruolo sfavorevole nei metalli che si passivano, in quanto potrebbe depositarsi sulla superficie del materiale e impedire un corretto sviluppo dello strato passivo, la cui conseguenza sarebbe dunque un aumento del tasso di corrosione.

A livello di elementi di lega, è inoltre possibile evidenziare alcuni elementi che hanno grande impatto su un aumento della resistenza alla corrosione:

- cromo
- nichel
- molibdeno
- rame

Infine, per quanto riguarda la microstruttura e le fasi, in generale la fase austenitica è la più resistente alla corrosione, essenzialmente a causa del più alto contenuto di nichel, che come noto è un elemento austenitizzante. Più la microstruttura è pura, e dunque priva di inclusioni, più sarà forte la resistenza: ogni impurità rappresenta un sito in cui non può avvenire la formazione del film passivo, e

conseguentemente si avrà un attacco preferenziale di quelle zone. In ottica di prevenzione della corrosione, generalizzata e non, la micropurezza del materiale gioca un ruolo fondamentale.

In figura 34 è riportata la curva di isocorrosione in HCl per alcuni acciai inossidabili: ogni curva corrisponde a un tasso di corrosione pari a 0,1 mm/anno: conseguentemente più la curva sarà spostata in alto e a destra più il materiale sarà resistente alla corrosione generalizzata.

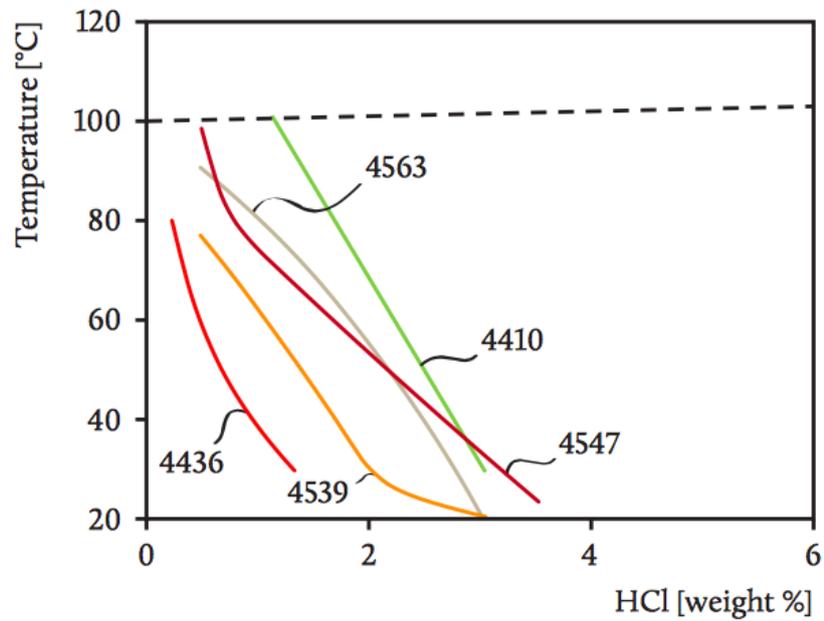


Figura 34: Curva di isocorrosione per gli acciai inossidabili [20]

Concordemente con quanto detto prima, è in generale possibile vedere come al crescere della concentrazione di nichel e cromo si avrà un aumento delle performance.

3. Procedura sperimentale

Sono state provate le grandi possibilità di questi acciai (classe Fe-Al-Mn-Ni-C) in termini di resistenza e allungamento a rottura; tuttavia rimangono ancora molti punti aperti quali:

1. Uno studio sistematico delle microstrutture che si formano all'aumentare della temperatura di solubilizzazione e uno studio sulla possibilità di realizzare un invecchiamento per questa classe di acciai e il loro effetto sulle caratteristiche meccaniche
2. Uno studio che ne vada a paragonare le caratteristiche di resistenza alla corrosione e alla ossidazione a caldo con la classe degli acciai inossidabili

Questo lavoro di tesi mira dunque ad analizzare tutti questi aspetti mediante lo studio di un acciaio a composizione chimica affine a quelli precedentemente utilizzati, ma con una piccola aggiunta di cromo. L'aggiunta di cromo serve per elevare ancora di più le proprietà tensili (come noto in base alle sperimentazioni condotte per la classe Fe-Al-Mn-C e riportate in figura 20) e per aumentare le caratteristiche di resistenza alla corrosione.

Il materiale utilizzato per tutte le sperimentazioni è stato ricavato mediante fusione di:

- ferro
- alluminio in nocelle con minimo 95% di alluminio
- nichel in forma di elettrodi con grado di purezza 99,9%
- FeMn per l'introduzione di manganese nel bagno

Il lingotto ottenuto dalla fusione è stato poi opportunamente troncato al fine di ricavare campioni utili per i successivi trattamenti termici. La composizione chimica del materiale utilizzato è riportata nella tabella 3:

C	Mn	Al	Ni	Cr	Fe
0,43%	15%	9,5%	6,5%	1,2%	Bal.



Tabella 3: Percentuali in peso degli alliganti; Figura 35: Lingotto dell'acciaio as-cast

Data la concentrazione degli elementi chimici in lega, risulta possibile calcolare la densità di questo acciaio come media pesata delle densità dei singoli elementi:

$$\text{Densità} = \sum_i \text{densità}_i * \text{concentrazione}_i \cong 7,36 \text{ kg/dm}^3$$

Lo stesso risultato è stato ottenuto mediante calcolo della densità a partire dalla spinta di Archimede.

3.1 Trattamenti termici

Come precedentemente accennato, manca uno studio sistematico delle fasi e delle microstrutture che si formano al crescere della temperatura. Uno studio di questo tipo è fondamentale per poter creare un trattamento termico *ad hoc* che ne incrementi sufficientemente le caratteristiche meccaniche.

È stato dunque effettuato uno studio di tutte le fasi e le microstrutture che si formano, mediante microscopia ottica, elaboratore di immagini ImpageProPlus, SEM/SE, SEM/EDS, SEM/EBSD, e suddividendo l'analisi in:

- Studio della solubilizzazione ad alte temperature (superiori a 1050° C)
- Trattamenti termici isotermi a basse temperature (inferiori a 1050° C)

È stata considerata la temperatura di 1050° C per distinguere tra alte e basse temperature, non solo in quanto ciò è in accordo con quanto riportato per la classe degli acciai a bassa densità Fe-Al-Mn-C [2], ma anche perché a 1050° C si è ottenuta una microstruttura omogenea che rappresenta quindi un ottimo punto di partenza per lo studio sia ad alte che a basse temperature. È stata anche condotta una analisi mediante DSC al fine di validare le osservazioni fatte con l'analisi micrografica.

Inoltre è necessario indagare se sia possibile ottenere un indurimento per precipitazione mediante il trattamento di invecchiamento: il trattamento è stato studiato per gli acciai a bassa densità della famiglia Fe-Al-Mn-C, ma manca uno studio dedicato a questa nuova composizione chimica. L'indurimento, se effettuato in maniera corretta, potrebbe portare a un notevole innalzamento della durezza e del carico di snervamento: è stato dunque discusso l'invecchiamento e i suoi effetti a 600° C dopo una solubilizzazione alla temperatura di 1050° C, in quanto solubilizzando a quella temperatura si raggiunge la maggiore omogeneità da un punto di vista di fasi. Le fasi precipitate sono anche state studiate mediante l'analisi delle micrografie ottenute da un campione trattato al DSC. Anche la temperatura di invecchiamento è in linea con quanto disponibile in letteratura per la classe Fe-Al-Mn-C [2].

I provini utilizzati per lo studio delle microstrutture e dell'invecchiamento sono stati ricavati direttamente dal lingotto. Successivamente al trattamento termico eseguito, la faccia scelta per l'analisi metallografica è stata preparata secondo la normativa ASTM E3-11 [21].

Dopo l'eventuale inglobatura del campione, l'attacco chimico è stato realizzato utilizzando a seconda dei casi mediante due tipi di acido:

- Beraha (ASTM E407-07 [22]); utilizzato per mettere in risalto la presenza di più fasi a causa della differente colorazione che dona a seconda del reticolo cristallino della fase
- Nital (ASTM E407-74 [23]); utilizzato per osservare con maggiore dettaglio le eventuali precipitazioni nelle fasi

3.2 Studio della resistenza alla ossidazione a caldo

La grande attenzione rivolta dalla ricerca nei confronti degli acciai a bassa densità riguarda, come già riportato, il loro possibile utilizzo quali possibili sostituti degli acciai inossidabili, estremamente resistenti alla corrosione e alla ossidazione a caldo. È quindi stato effettuato un piano sperimentale per analizzare i due fattori determinanti nel caso dell'ossidazione a caldo: il tempo di permanenza in forno e la temperatura. In particolare, sono stati scelti tre livelli di temperatura e cinque di tempo, come è possibile vedere in figura 36. L'atmosfera ossidante utilizzata è stata aria, a pressione atmosferica.

Si valuterà prima separatamente l'effetto del tempo per ogni livello di temperatura, per poi successivamente mostrare anche quello della temperatura in un unico grafico riassuntivo mediante ottenimento dell'equazione di regressione.

La normativa di riferimento per la realizzazione della prove è stata la ISO 21608 [24], che prevede la valutazione dell'aumento di peso su provini aventi la stessa superficie e con una minimizzazione del contatto tra campione e supporto durante la permanenza in forno.

I provini sono stati realizzati tutti in forma di parallelepipedo, e tutti a partire da materiale *as-cast*; le rispettive superfici sono state misurate mediante calibro. I supporti devono essere realizzati con un materiale che reagisca il meno possibile alla temperatura di test: essi sono dunque stati realizzati con acciaio inossidabile austenitico, che garantisce una ottima resistenza alla ossidazione a caldo per le temperature e i tempi del piano sperimentale. Inoltre, al momento della estrazione del campione dal forno, sempre secondo normativa, si deve ridurre il più possibile il contatto tra utensile estraente e campione, al fine di evitare una eventuale perdita di ossido che potrebbe compromettere la prova.

Le prove sono state eseguite, al fine di rispettare il più possibile la norma, mediante supporti di forma particolare, la cui sezione è visibile nella figura 36:

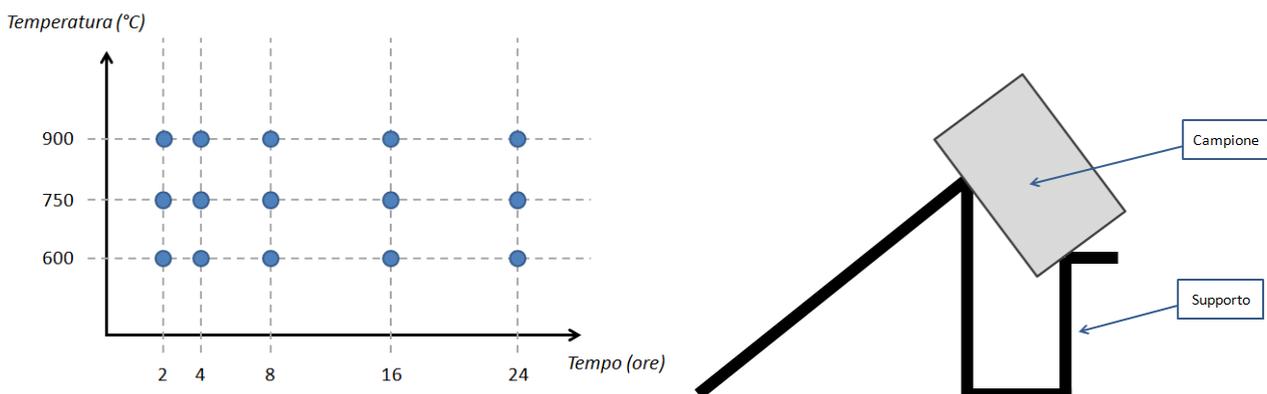


Figura 36: Piano sperimentale (sinistra) e sezione di supporto con campione nella loro posizione durante la permanenza in forno (destra)

Con questa sezione viene garantito il rispetto della norma in quanto il campione risulta quasi totalmente esposto alla atmosfera del forno. Il raffreddamento infine è avvenuto in aria per tutti i campioni.

3.3 Studio della resistenza alla corrosione

Per un diretto confronto delle performance con la classe degli acciai inossidabili, è stata ricavata la curva di isocorrosione per l'acciaio in esame. Il piano sperimentale, visibile nella figura sottostante, è stato realizzato con quattro livelli di concentrazione di HCl, e quattro livelli di temperatura, al fine di ricavare una curva di isocorrosione che possa direttamente essere confrontata a quelle di alcuni acciai inossidabili. Per ogni punto del piano sperimentale, analogamente a quanto fatto per lo studio della ossidazione a caldo, è stato poi calcolato il tasso di corrosione.

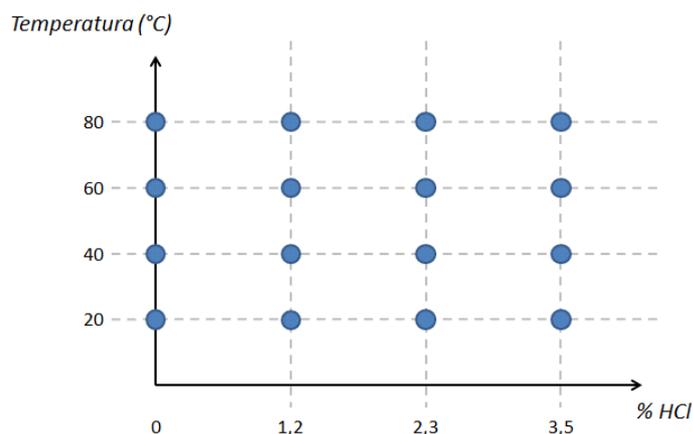


Figura 37: Piano sperimentale per lo studio della corrosione

Il tasso di corrosione deve essere calcolato in millimetri per anno. Per poter rendere la prova fattibile in termini di tempo è quindi stata utilizzata la tabella di conversione sottostante [25], che definisce il fattore di conversione per poter ricavare le curve di isocorrosione a partire da quantità direttamente misurabili.

In particolare, sono facilmente calcolabili quantità come la variazione di peso, il tempo e la superficie esposta all'ambiente corrosivo: è stata dunque utilizzata la conversione proposta da tabella che prevede il calcolo della variazione di peso normalizzata sulla superficie e sui giorni di esposizione per poi ricavare il tasso di corrosione in millimetri per anno, utilizzando la densità del materiale.

	mA cm⁻²	mm year⁻¹	mpy	g m⁻² day⁻¹
mA cm⁻²	1	3.28 M/nd	129 M/nd	8.95 M/n
mm year⁻¹	0.306 nd/M	1	39.4	2.74 d
mpy	0.00777 nd/M	0.0254	1	0.0694 d
g m⁻² day⁻¹	0.112 n/M	0.365 /d	14.4 /d	1

Figura 38: Parametri di conversione per i tassi di corrosione [25]

Questa conversione proposta nella tabella è basata sull'ipotesi di linearità del tasso di corrosione nel tempo a pari temperatura e concentrazione di HCl: se è valida la linearità lungo l'anno, lo sarà di conseguenza anche lungo il giorno.

I tassi di corrosione quindi in questo piano sperimentale sono stati calcolati su tempi dell'ordine di grandezza delle ore, non dei giorni, per poi essere successivamente convertiti secondo tabella di conversione.

La procedura utilizzata è identica a quella esposta in [26]; lo studio della resistenza alla corrosione prevede dunque schematicamente i seguenti passi:

1. Realizzazione dei provini
2. Misura delle superfici e del peso
3. Immersione per alcune ore in soluzione, per impostata temperatura e concentrazione di HCl
4. Operazioni precedenti la nuova pesatura: pulizia del provino e spazzolatura al fine di eliminare tutti i prodotti di corrosione
5. Nuova pesatura
6. Calcolo della variazione in peso e conseguentemente del tasso di corrosione

La fase di realizzazione dei provini è stata del tutto simile a quella relativa alle prove di ossidazione a caldo, così come la fase di misura delle superfici. In questo caso inoltre, l'influenza della microstruttura gioca un ruolo fondamentale: conseguentemente è stata ricavata innanzitutto la curva di isocorrosione per il materiale *as-cast*, e successivamente è stata studiata l'influenza della microstruttura per fissata concentrazione di HCl e temperatura, solubilizzando precedentemente i campioni per 1 ora a temperature crescenti.

In seguito è stata nuovamente calcolata la curva di isocorrosione per il materiale solubilizzato alla temperatura che ha dato i migliori risultati, al fine di evidenziare il miglioramento delle performance ottenibile con opportuno trattamento termico.

Sono inoltre state ricavate le curve potenziodinamiche sia nel caso *as-cast* che per il materiale solubilizzato alla miglior temperatura in termini di resistenza alla corrosione. Parallelamente a queste è stata ricavata la curva anche per un acciaio superduplex F55, al fine di poter confrontare la resistenza alla corrosione anche con uno dei materiali maggiormente resistenti.

Le curve saranno realizzate mediante potenziostato e con una soluzione di acqua e 35 g/l di NaCl, al fine di simulare un ambiente marino. Il range di misura considerato è stato pari a circa -1V – 1,5V. La normativa di riferimento per l'esecuzione delle prove è la ISO 17475 [27], che prevede una lucidatura del campione con carta abrasiva e un giorno di riposo dopo lucidatura, per permettere all'eventuale film passivo un completo sviluppo.

4. Trattamenti termici

4.1 Il materiale *as-cast*

Al fine di poter ricavare informazioni circa la microstruttura del materiale *as-received*, sono state innanzitutto ricavate alcune micrografie, dalla cui analisi possono essere fatte numerose osservazioni: innanzitutto la struttura appare essere chiaramente bifasica. Come era prevedibile quindi dalle sperimentazioni disponibili in letteratura [14] e precedentemente riportate, e come suffragato dalle analisi chimiche che saranno successivamente esaminate, le due fasi presenti sono fase β' e austenite. L'attacco chimico Beraha evidenzia quindi in bianco la fase austenitica e in giallo quella β' , mentre l'attacco al Nital, utilizzato per le micrografie a maggiore ingrandimento, mette in risalto la presenza di precipitati aciculari all'interno della matrice β' , e anche questo risultato è coerente con quanto precedentemente riportato (figura 25).

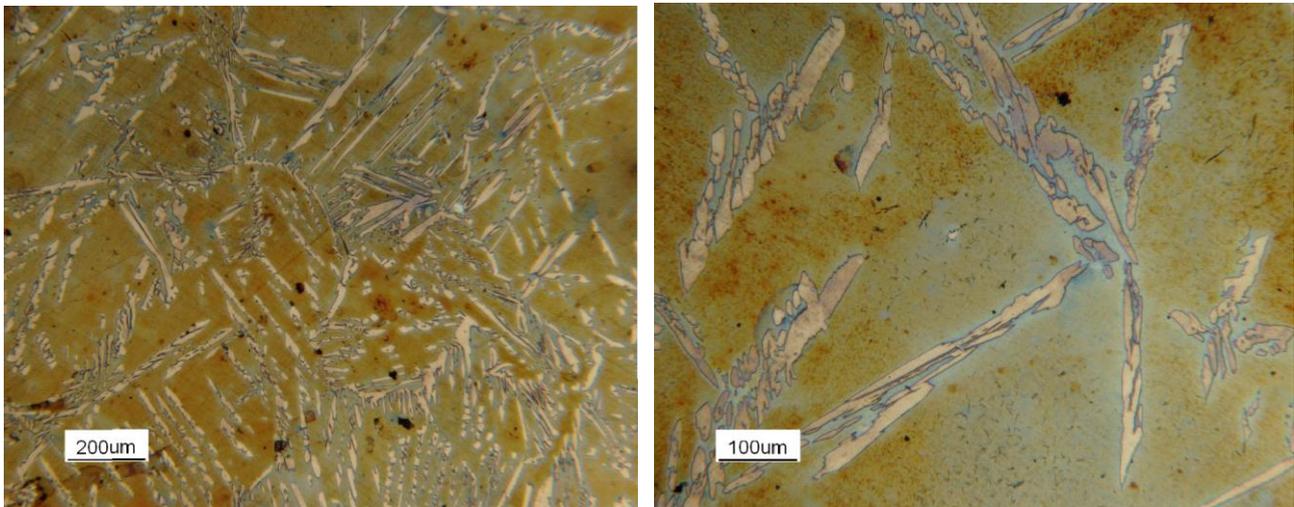


Figura 39: Micrografie 50x e 100x dell'acciaio con attacco Beraha; è evidente la microstruttura duplex (in bianco la fase austenitica e in giallo la fase β')

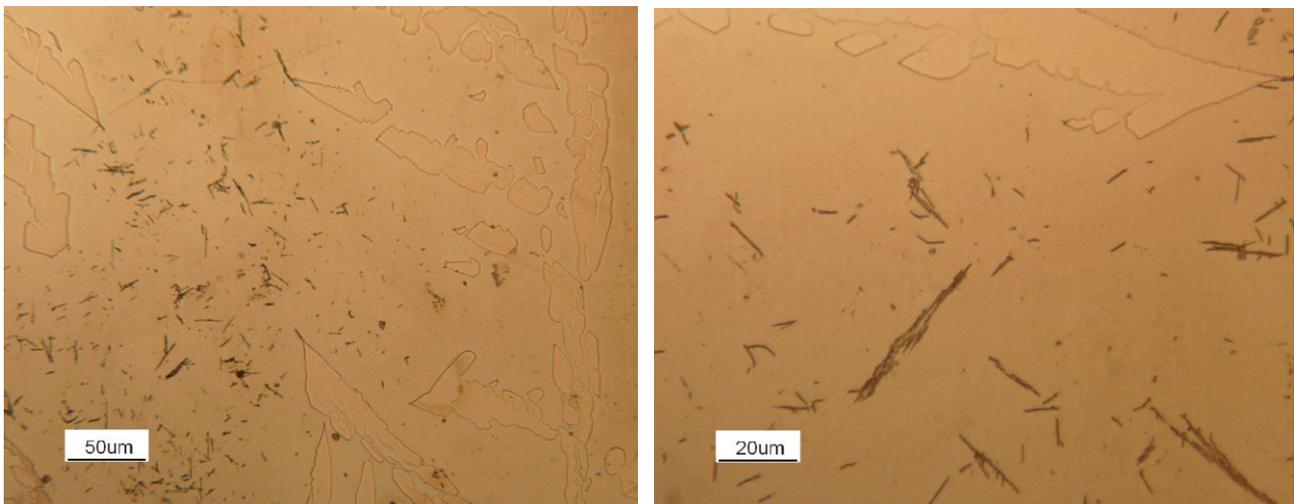


Figura 40: Micrografie 200x e 500x con attacco Nital; sono evidenti i precipitati aciculari nella matrice β'

Rispetto al caso esposto in [14], la frazione volumetrica di fase β' è nettamente maggiore: questo risultato è concorde con i diagrammi di stato Fe-Al-Ni precedentemente presentati (figura 24) in quanto in questo acciaio è stata aumentata concentrazione di nichel a parità di tutte le altre specie chimiche: essendo il nichel un importante elemento formatore della fase β' , la frazione di austenite si è notevolmente ridotta.

La morfologia acicularè è conseguenza di una trasformazione di tipo *martensite shear*, ed è possibile fare alcune osservazioni a riguardo:

- La tendenza dei precipitati aciculari a non crescere nelle vicinanze della fase austenitica lascia pensare che siano probabilmente di simile composizione chimica, in accordo con [17]; sono quindi evidenti le zone prive di precipitati nelle vicinanze della fase austenitica.
- La figura 41 è esplicativa: all'interno della matrice è presente un grano di fase austenitica con intorno i precipitati aciculari. È possibile dunque osservare come il grano stia crescendo attraverso la trasformazione martensitica, presentando la tendenza a essere morfologicamente aciculare nelle estremità. La trasformazione osservata è dunque del tipo *martensitic shear transformation* (precipitati γ -MS), e la modalità di formazione di questi precipitati sarà ampiamente discussa nel capitolo successivo.

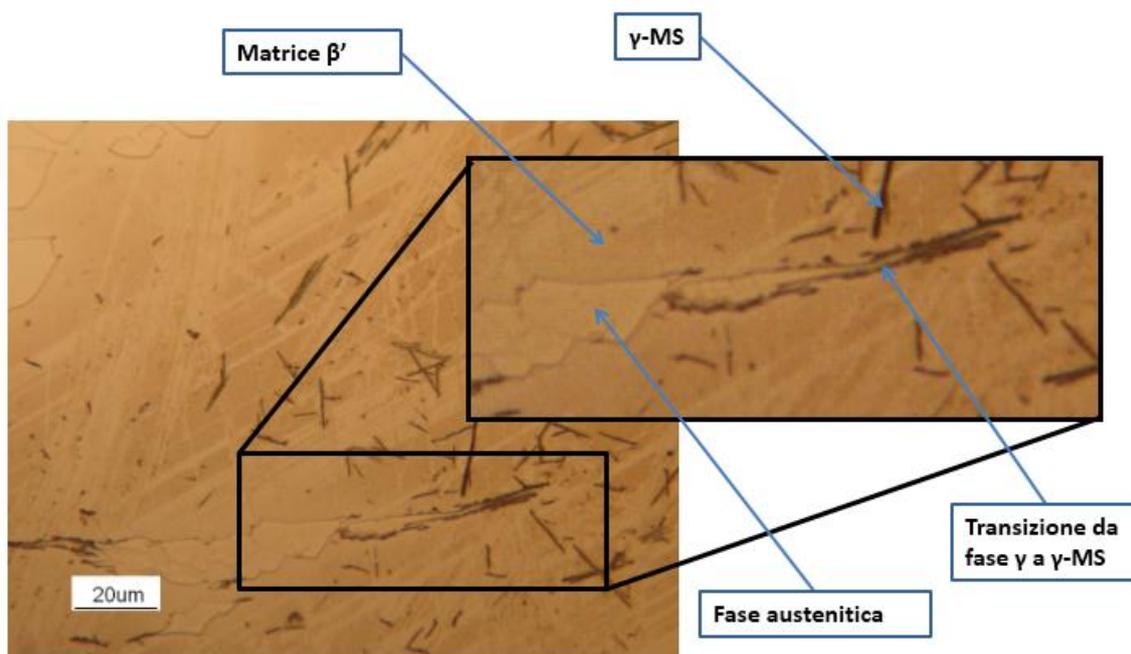
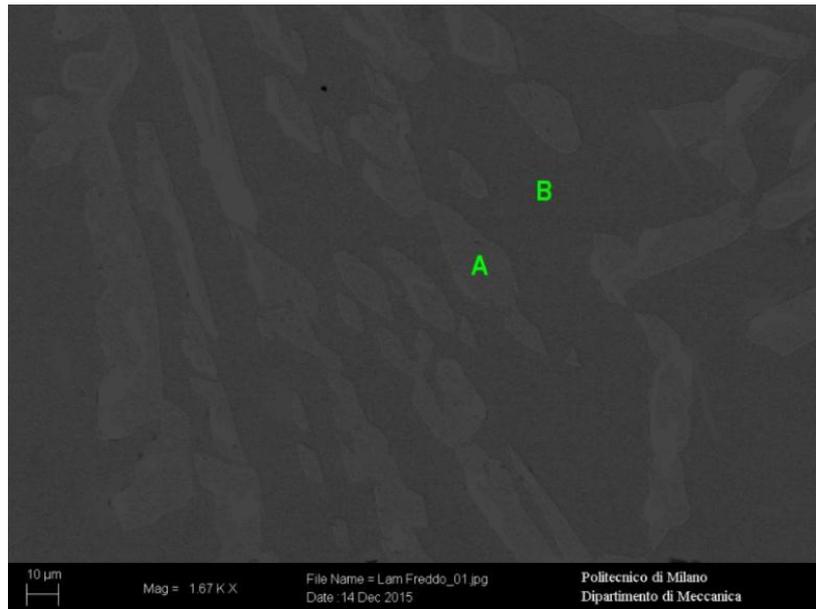


Figura 41: Micrografia con il dettaglio della formazione di γ -MS aciculare a partire da un grano di fase austenitica all'interno della matrice

Sono inoltre state condotte diverse analisi, mediante SEM/EDS e SEM/EBSD, al fine di evidenziare le differenze in termini di composizione chimica tra le due fasi presenti. La prima analisi SEM/EDS avrà come obiettivo lo studio della composizione chimica delle fasi, mentre la seconda analisi si concentrerà sui precipitati aciculari.

Le analisi della composizione chimica delle fasi hanno confermato quanto presentato in letteratura, e verificato che si tratti proprio di fase austenitica e fase β' . In figura 42 è possibile vedere i risultati:



	%Fe	%Cr	%Ni	%Mn	%Al
A (Austenite)	67,03	1,22	5,33	17,22	8,66
B (Matrice)	63,3	0,87	8,62	14,28	11,88

Figura 42: Immagine SEM/SE del materiale as-cast; Tabella 4: Analisi SEM/EDS della composizione chimica di entrambe le fasi

Concordemente a quanto esposto in [14], il manganese viene confermato elemento austenitizzante e alluminio e nichel elementi formatori della fase β' . Il ferro inoltre è presente preferenzialmente nella fase austenitica, così come il cromo: anche questo risultato conferma che si tratti di fase β' e non fase ferritica, perché in caso contrario il cromo, elemento ferritizzante, si sarebbe trovato preferenzialmente nella fase ferritica e non in quella austenitica.

Anche l'analisi EBSD conferma la presenza di una struttura bifasica composta da fase β' e austenite.

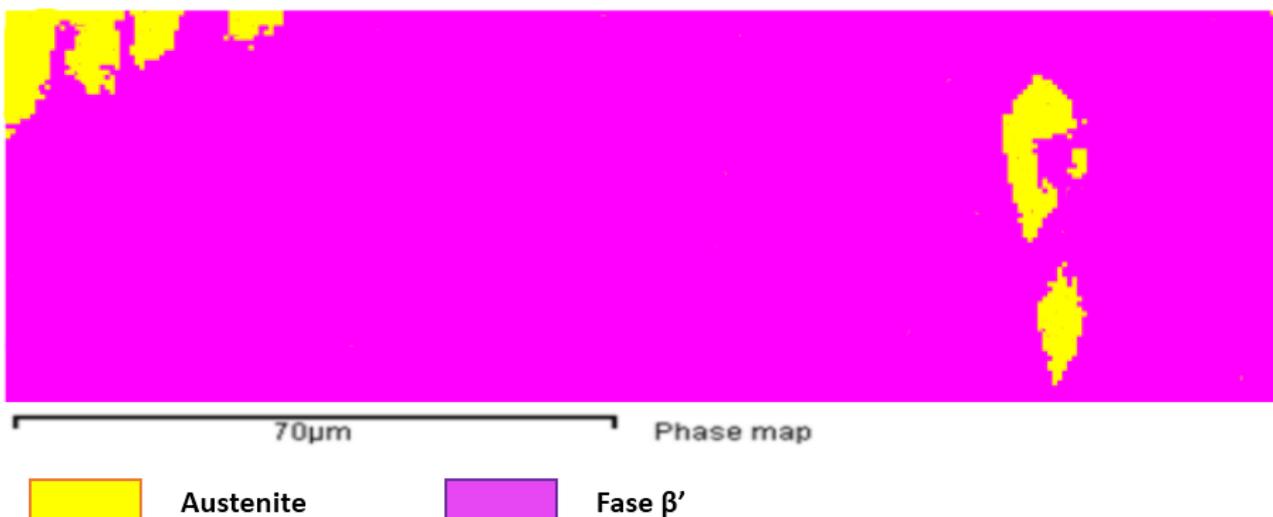


Figura 43: Analisi EBSD per il materiale as-cast che prova la presenza della struttura bifasica

Inoltre, al fine di verificare se siano presenti nella matrice zone con maggiore concentrazione di alluminio e nichel rispetto ad altre, è stata ripetuta l'analisi inserendo anche la ferrite; come noto da letteratura infatti [16], alluminio e nichel sono elementi formatori della fase β' , e sono presenti maggiormente in questa fase piuttosto che in quella ferritica. Data la bassa concentrazione di alluminio e nichel rispetto alle leghe normalmente utilizzate della famiglia Fe-Al-Ni, è probabile che la loro distribuzione nella matrice non sia omogenea, e che vi siano zone più ricche di alluminio e nichel, viste dall'EBSD come fase β' , e zone meno ricche, viste come ferrite. I risultati sono riportati in figura 44.

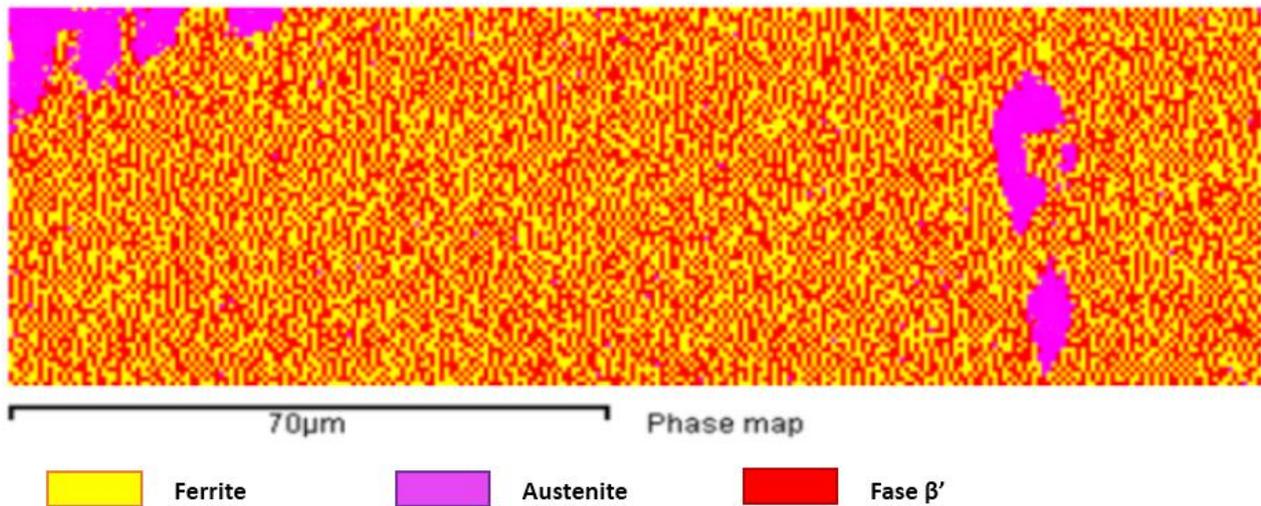


Figura 44: Analisi EBSD per il materiale *as-cast*, con il dettaglio della matrice β' in cui sono presenti zone a maggiore concentrazione di alluminio e nichel, evidenziate come fase β' , e zone a minore concentrazione, evidenziate come ferrite

Il risultato ottenuto prova la presenza di zone maggiormente ricche di alluminio e nichel e di zone meno ricche, pur non essendo osservabile nulla a partire dalla analisi SEM/ESD: l'Alluminio e il nichel vanno a distribuirsi nella matrice non in maniera omogenea, ma secondo zone preferenziali, che danno origine a parametri di cella differenti a seconda della posizione, e dunque assimilabili a ferrite o fase β' a seconda della zona. È interessante approfondire ulteriormente questo risultato, che è strettamente connesso al meccanismo di precipitazione che viene usato per rafforzare le leghe della famiglia Fe-Al-Ni. Innanzitutto occorre osservare come nelle leghe *as-cast* appartenenti alla stessa famiglia, sia stato mostrato come la fase β' sia spesso ricca di precipitati di fase ferritica, che poi si dissolvono nella matrice una volta effettuato il trattamento di solubilizzazione [28]. In figura 45 sono riportate alcune micrografie e una analisi TEM di una lega a composizione chimica Fe-35Ni-25Al. In particolare:

- a) micrografia che evidenzia la struttura bifasica della lega *as-cast*, con in bianco la fase austenitica e in grigio la fase β'
- b) dettaglio della fase β' e dei precipitati nanometrici presenti
- c) analisi TEM che dimostra come si tratti di precipitati di fase ferritica

La fase ferritica presente all'interno della fase β' dà la possibilità di ottenere un indurimento per precipitazione che può svolgersi in entrambe le direzioni: cioè creare precipitati di fase ferritica a partire da matrice β' e viceversa.

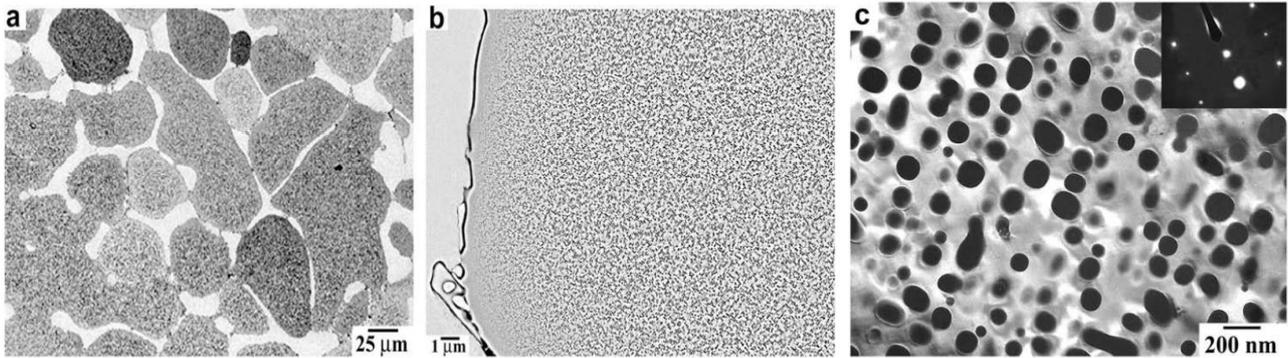


Figura 45: Micrografie (a, b) dell'acciaio as-cast e analisi TEM (c) della matrice [28]

Alla luce delle sperimentazioni condotte da *Hector J. Dorantes-Rosales et al.* [16], è stato provato infatti che il processo di invecchiamento nelle leghe della famiglia Fe-Al-Ni, ove sia presente fase ferritica, comporti la formazione di precipitati di fase β' . In particolare è stata studiata una lega di composizione chimica Fe-10Ni-15Al-1Cr, che invecchiata a temperature di 750° C (figura 46 a,b,c), 850° C (d,e,f) e 950° C (g,h,i) per 25 (a,d,g), 200 (b,e,h) e 500 (c,f,i) ore dà origine a una precipitazione che coinvolge la formazione di precipitati di fase β' nella matrice ferritica. I precipitati sono visibili perfettamente grazie alle analisi in SEM/SE.

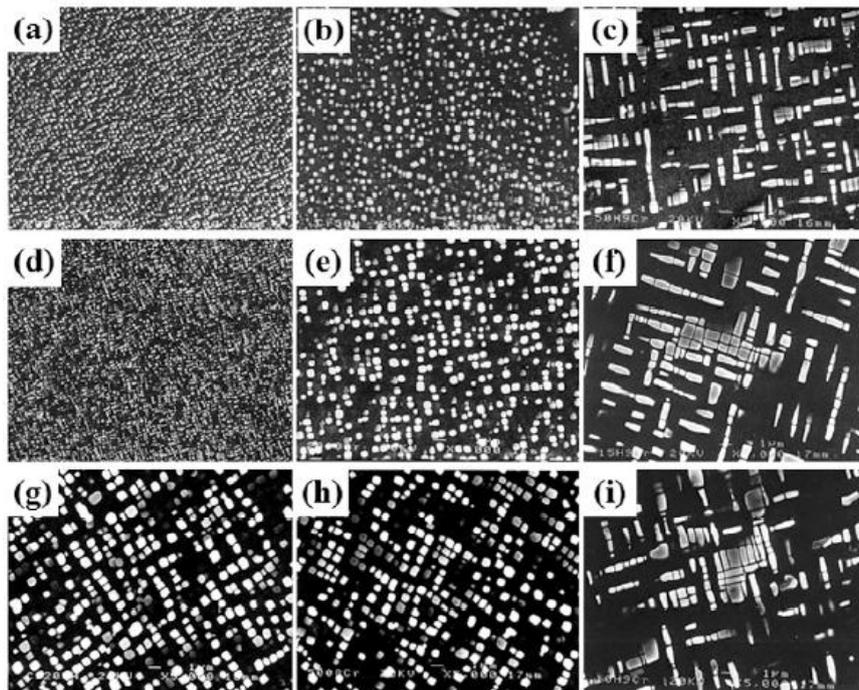


Figura 46: Dettaglio della precipitazione che avviene nella fase ferritica di una lega Fe-10Ni-15Al-1Cr invecchiata a 750° C (a,b,c), 850° C (d,e,f) e 950° C (g,h,i) per 25 (a,d,g), 200 (b,e,h) e 500 (c,f,i) [16]

Oltre a ciò, è stata anche valutata quantitativamente la concentrazione di ogni singolo elemento di lega nelle fasi, rivelando risultati molto interessanti:

- Le concentrazioni di nichel e alluminio sono maggiori per la fase β' , mentre il ferro è presente preferenzialmente nella fase ferritica.
- Il cromo si conferma essere elemento formatore della fase ferritica, essendo presente in quantità minore nei precipitati di fase β' .

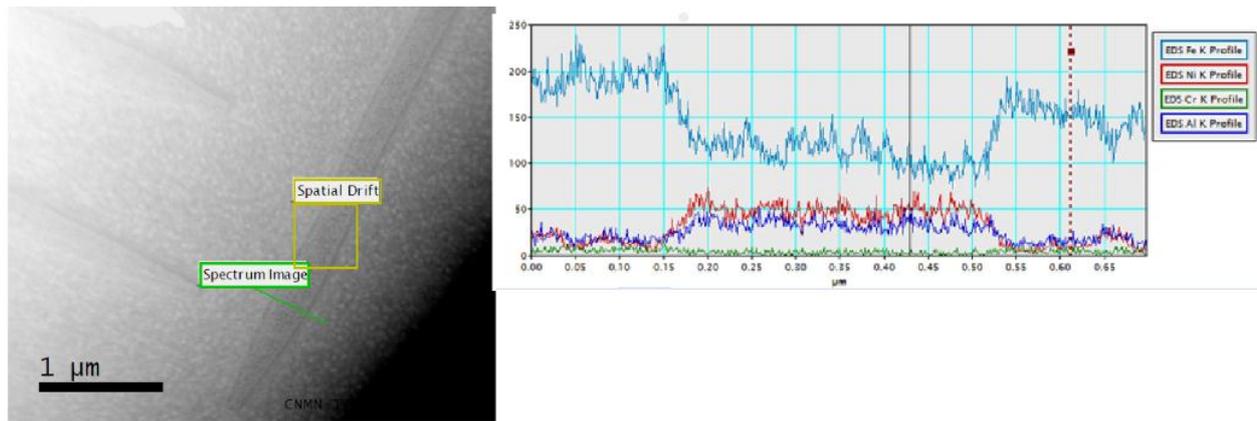


Figura 47: Analisi chimica SEM/EDS dei precipitati di fase β' e della matrice ferritica [16]

Si può quindi ora passare alla discussione di quanto ottenuto mediante analisi EBSD dell'acciaio in studio: innanzitutto occorre specificare che non sono visibili, nè dalle micrografie nè mediante SEM/SE, precipitati riconducibili a quelli osservati finora. I precipitati aciculari rinvenuti sono di fase austenitica, come sarà successivamente dimostrato.

La fase presente nell'acciaio in studio è fase β' , e non fase ferritica. All'interno di questa fase tuttavia sono presenti zone a minore concentrazione di soluto (che l'analisi SEM/EBSD vede come ferrite), che vanno tra l'altro a disporsi secondo un *pattern* estremamente simile a quelli osservabili per i precipitati precedentemente mostrati: è probabile che la *driving force* chimica non sia sufficiente per dare origine a una precipitazione.

Ulteriore conferma che la fase presente sia comunque β' e non ferrite arriva dall'osservazione del tenore di cromo nelle due fasi presenti dell'acciaio *as-cast*: se fosse stata fase ferritica e non β' , il cromo non avrebbe sarebbe stato presente in quantità nettamente maggiore nella fase austenitica, come mostrato dalla precedente analisi SEM/EDS; infatti il cromo è un elemento fortemente ferritizzante, come validato anche nell'analisi presente in letteratura (figura 50).

In conclusione sono presenti due sole fasi, austenite e β' , in cui in particolare la fase β' non risulta omogenea ma presenta zone maggiormente ricche di soluto che si dispongono secondo un *pattern* simile a quello dei precipitati che sono coinvolti nell'invecchiamento di leghe con maggiori tenori di alluminio e nichel. Questo risultato infine è stato osservato anche per un acciaio superduplex invecchiato per tempi crescenti alla temperatura di 300° C [29]: la fase ferritica presenta zone più o meno ricche di cromo pur senza dare origine alla formazione di precipitati.

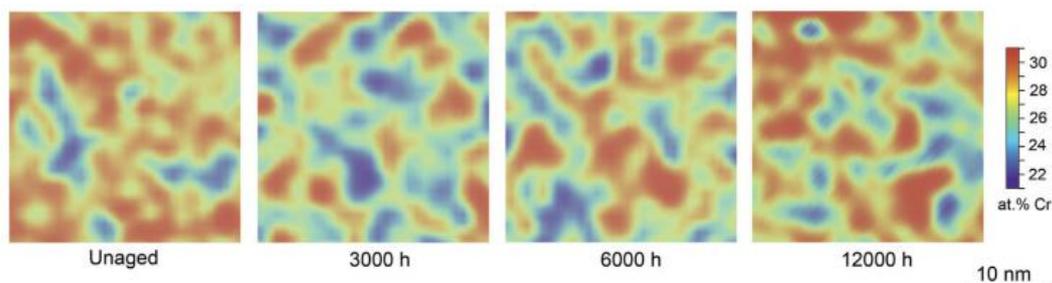
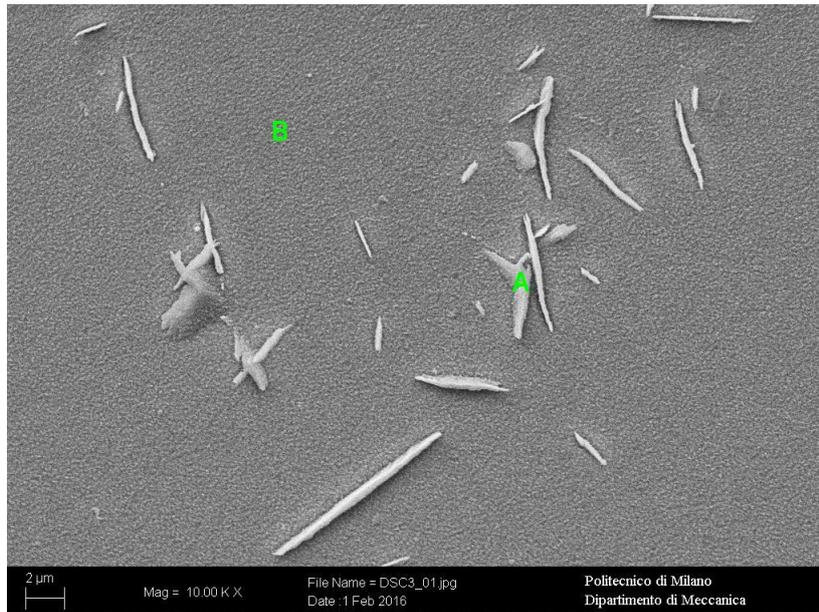


Figura 48: Fase ferritica di un acciaio superduplex che mostra concentrazioni differenti di cromo a seconda della zona [29]

È stata infine condotta una analisi chimica volta allo studio dei precipitati aciculari: i risultati sono riportati in figura 49.



	%Fe	%Cr	%Ni	%Mn	%Al
A (γ-MS)	67,03	1,26	6,67	15,84	9,20
B (matrice)	66,14	1,29	7,20	13,66	11,72

Figura 49: Immagine SEM/SE dei precipitati aciculari; Tabella 5: Analisi SEM/EDS dei precipitati aciculari e della matrice

L'analisi mostra come effettivamente la composizione chimica dei precipitati martensitici sia simile a quella della fase austenitica (riscontrando maggiore presenza di manganese e minore tenore di alluminio e nichel), confermando dunque il fatto che si tratti di fase γ -MS.

Infine è stata valutata la durezza delle singole fasi presenti nel materiale. Sono state effettuate sette misurazioni per ogni fase, eliminati il valore maggiore e il valore minore al fine di limitare la dispersione, e infine è stata ricavata la media:

- Austenite: circa 270 ± 10 HV
- Fase β' : circa 480 ± 20 HV

La maggiore durezza della fase β' è giustificata dalla presenza di γ -MS in forma aciculare dispersa nella matrice, infatti ove visivamente appare esserci minor presenza di precipitati sono stati registrati i valori più bassi di durezza.

4.2 Studio della solubilizzazione ad alte temperature

Al fine di ricavare informazioni circa l'evoluzione delle fasi al crescere della temperatura di solubilizzazione, sono state effettuate prove a temperatura di solubilizzazione crescente e a pari tempo di permanenza in forno (1 ora). Il riscaldamento in forno è avvenuto in atmosfera controllata (Argon), e tutti i campioni sono poi stati successivamente temprati in acqua.

La prima prova è stata effettuata a 1050° C, in concordanza ai valori di letteratura per gli acciai della classe Fe-Al-Mn-C, che indicano le temperature di poco al di sopra dei 1000° C come quelle a cui si effettua solitamente una solubilizzazione che garantisca la massima omogeneità microstrutturale.

4.2.1 Solubilizzazione a 1050° C

Il primo provino è stato solubilizzato a 1050° C; si possono fare alcune osservazioni di carattere qualitativo:

- La struttura rimane bifasica, composta da fase austenitica e fase β' : l'evidente aumento di fase austenitica rispetto all'acciaio *as-cast*, che sarà successivamente valutato quantitativamente, è concorde con il diagramma di stato precedentemente presentato (figura 24).
- Rispetto al materiale *as-cast* sono presenti due morfologie della fase austenitica: la prima comprende i grani a dimensione maggiore e spesso orientati, che si dispongono a bordo grano; la seconda invece è composta da precipitati a dimensione minore disposti al centro della matrice β' , come è possibile vedere in figura 50.
- Non sono evidenti altri precipitati nella matrice β' , a differenza delle micrografie ricavate per il materiale *as-cast*.
- Quanto ottenuto conferma ciò che è presente in letteratura per gli acciai a bassa densità della famiglia Fe-Al-Mn-C: la presenza di una struttura semplice e ben definita si presta bene a un successivo invecchiamento, grazie alla buona omogeneità delle fasi.

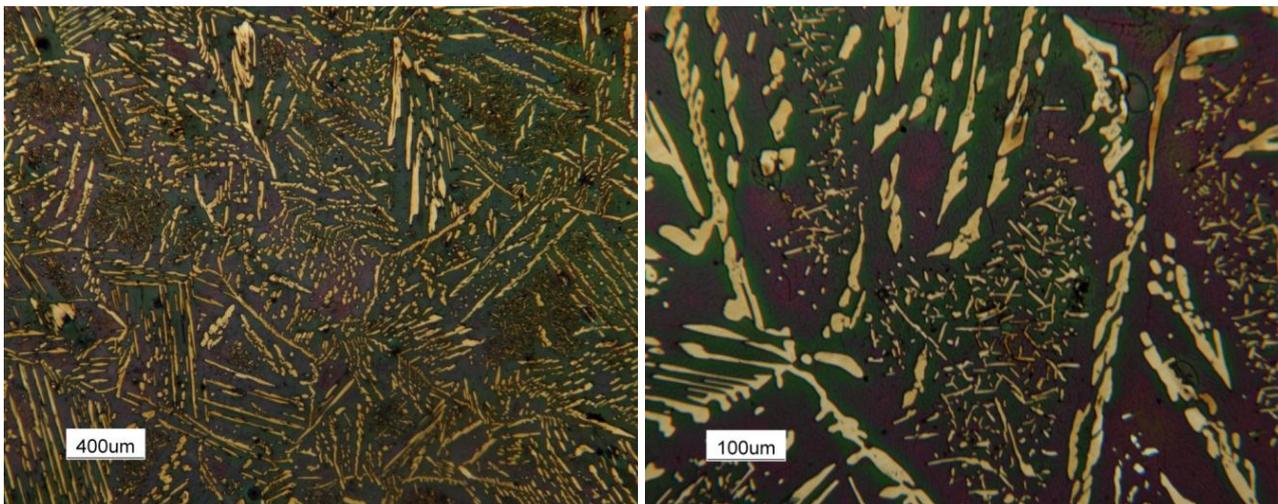


Figura 50: Dettaglio delle fasi per i campioni solubilizzati a 1050° C con ingrandimento crescente (25x e 100x): è possibile apprezzare le due morfologie della fase austenitica (colore bianco)

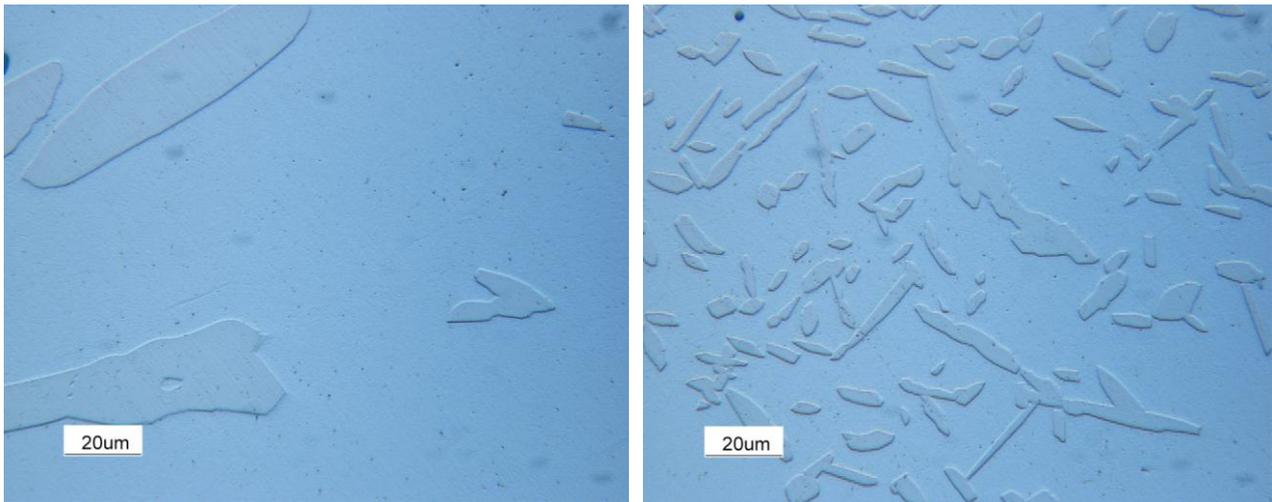


Figura 51: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1050° C; a eccezione dei precipitati di fase austenitica, la matrice β' risulta priva di ulteriori precipitati

Discussione dei risultati

La trasformazione osservata è in linea con quanto era prevedibile. La frazione volumetrica di fase austenitica, analizzata mediante ImageProPlus, risulta pari al 27,8% (figura 78). In particolare sono osservabili precipitati con due morfologie differenti:

- Austenite di Widmanstätten (γ -W): con una velocità di raffreddamento rapida la separazione della austenite dai bordi dei grani di fase β' viene impedita, e la trasformazione avviene lungo dei piani preferenziali che minimizzano l'energia libera richiesta per la nucleazione, formando così la struttura nota come di Widmanstätten. In realtà sono molteplici le strutture di Widmanstätten, ed è possibile, in accordo con la classificazione di Dubè proposta per la ferrite proeutettica [30], che la crescita della fase γ -W avvenga internamente alla matrice fino "staccarsi" dal bordo grano, dando origine a γ -W intergranulare (D). In figura 52 vengono riportate tutte le possibili strutture di Widmanstätten.

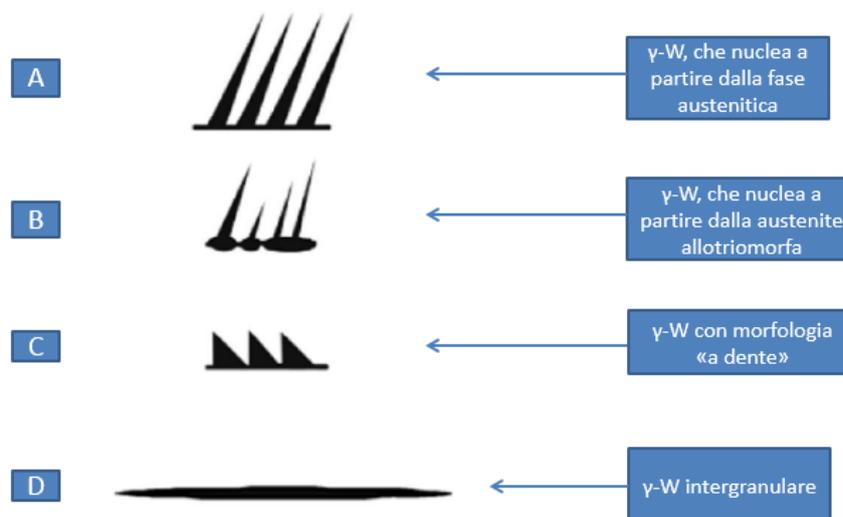


Figura 52: Classificazione di Dubè della ferrite proeutettica applicata all'acciaio in esame [30]

- Austenite da trasformazione *martensite shear* (γ -MS): è possibile osservare l'accrescimento competitivo dei precipitati aciculari del caso *as-cast*, che assumono forma sempre più romboidale, a testimonianza della avvenuta trasformazione di tipo *martensite shear*. A differenza della γ -W quindi la nucleazione non avviene dal bordo grano ma dal suo interno.

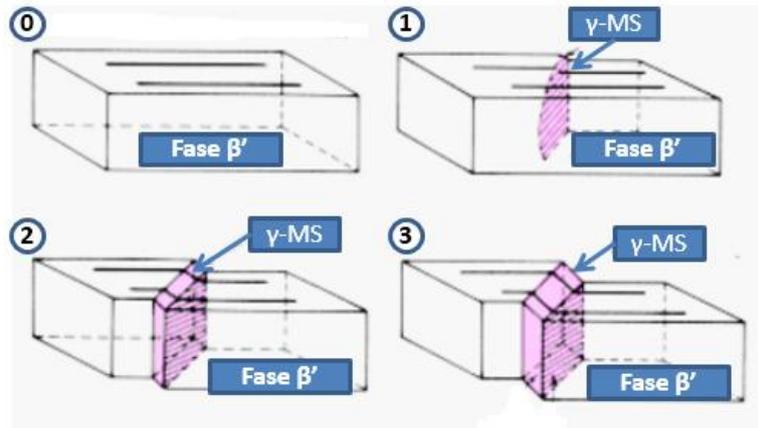


Figura 53: Formazione di γ -MS a partire dalla matrice; è possibile vedere l'evoluzione che porta da precipitato aciculare a precipitato romboidale [31]

Differenza evidente tra la austenite di Widmanstätten e quella *martensite shear* è anche l'orientazione dei precipitati: se infatti per i precipitati γ -MS non è visibile una orientazione preferenziale, viceversa quelli γ -W sono sempre orientati tipicamente in due direzioni (è stato in particolare provato come per un acciaio della famiglia Fe-Al-Mn-C solubilizzato a 1050°C si tratti di una orientazione di tipo *Kurdjumov-Sachs* [32]), oltre a possedere una forma maggiormente allungata. L'orientazione preferenziale è essenzialmente dovuta al fatto che a differenza della γ -MS la nucleazione avviene a partire dal bordo grano. Infine a conferma del fatto che entrambe le strutture siano di fase austenitica, sono presenti evidenti *precipitation free zones* (PFZ) nell'intorno della fase austenitica a bordo grano. In figura 54 è riportata una micrografia in cui sono state individuate tutte le strutture precedentemente citate: è possibile dunque osservare la fase austenitica a bordo grano, le strutture di Widmanstätten e *martensite shear* e le PFZ nei pressi della fase austenitica.

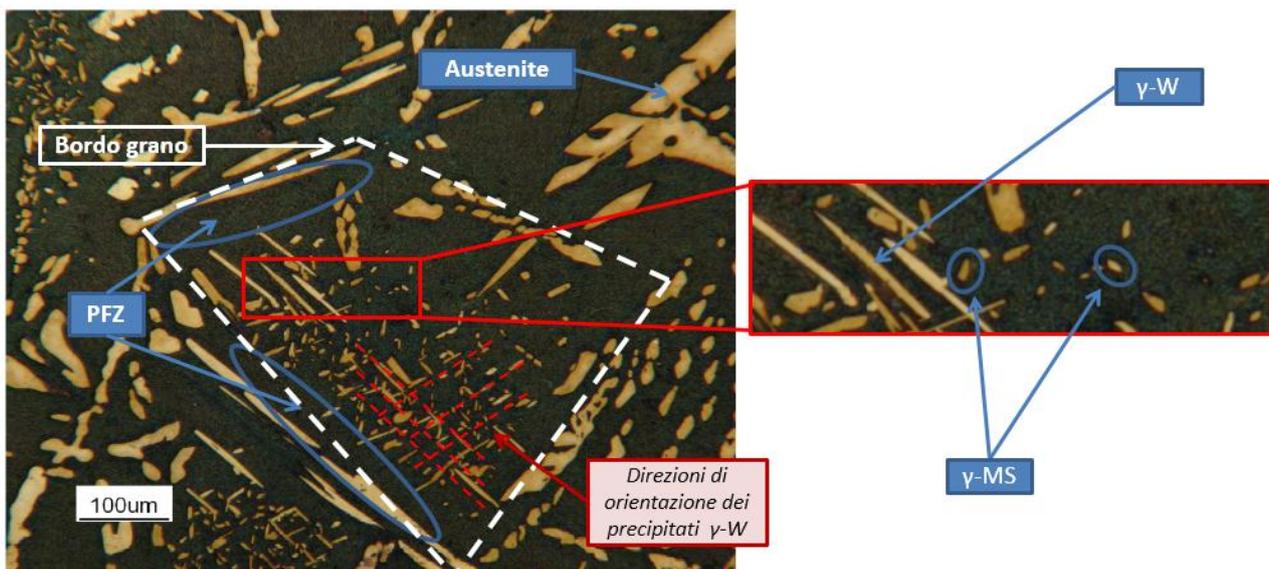


Figura 54: Identificazione delle strutture su una micrografia 100x ottenuta per l'acciaio solubilizzato a 1050°C

A sostegno ulteriore della modalità di formazione dei precipitati γ -MS è stato anche realizzato un campione solubilizzato alla stessa temperatura, ma solo per 15 minuti: se infatti è corretta l'identificazione di precipitati di tipo γ -MS, ci si aspetta che per minori tempi di solubilizzazione sia possibile osservare precipitati di forma aciculare (del tipo figura 53 stadio 1).

In figura 55 sono mostrate alcune micrografie del campione in cui è possibile trovare conferma di quanto precedentemente detto: sono visibili i precipitati aciculari che sono l'*incipit* della trasformazione *martensite shear*. Inoltre i precipitati γ -W appaiono essere più sottili rispetto ai precedenti, e questa evidenza è concorde con il fatto che sia avvenuto un trattamento termico meno prolungato. Questo risultato dà anche la possibilità di specificare come anche i precipitati rinvenuti nel materiale *as-cast* (figura 45) siano γ -MS concordi con lo stadio 1 della figura 53.

Sono state anche condotte alcune prove di microdurezza locale, con la stessa metodologia di quelle realizzate per il materiale *as-cast*: le parti più dure dell'acciaio sono risultate essere proprio quelle con precipitati martensitici nella matrice, in concordanza con quanto era stato precedentemente ottenuto per il materiale *as-cast*. I risultati sono:

- Austenite: circa 230 ± 8 HV
- Fase β' : circa 405 ± 15 HV

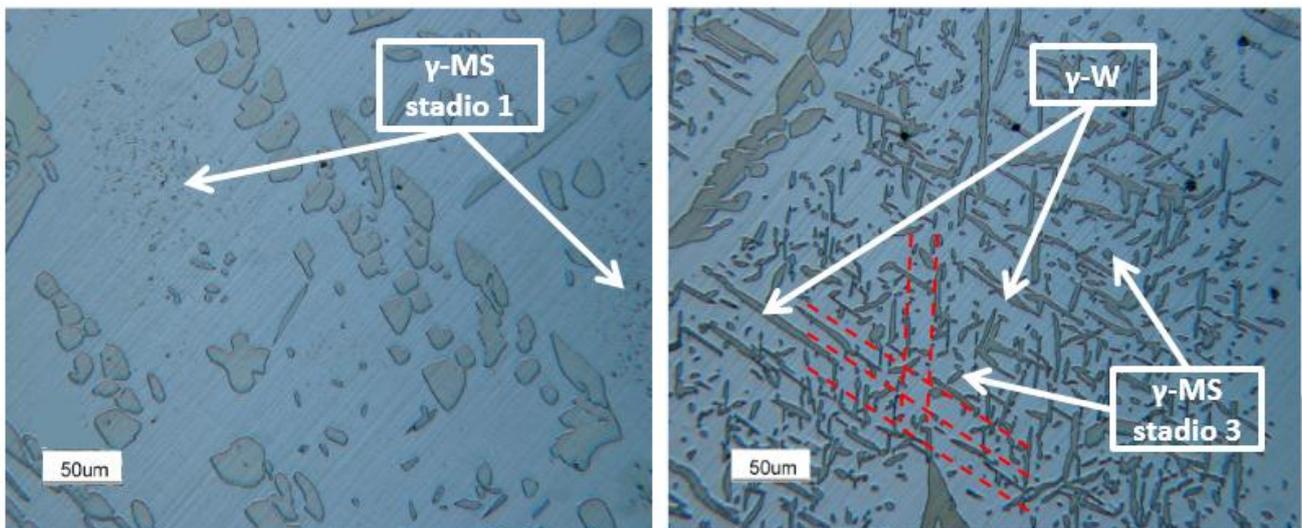
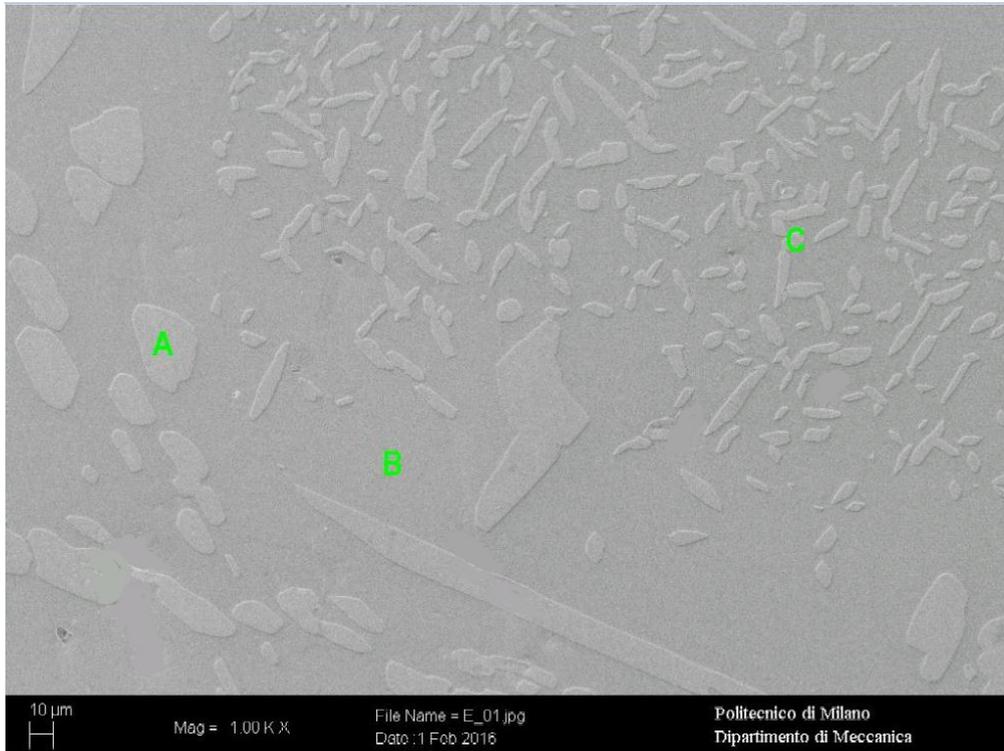


Figura 55: Micrografie 200x per il campione solubilizzato a 1050° C per 15 minuti; sono visibili i precipitati γ -MS dello stadio 1 e 3 e i precipitati γ -W

È stata infine effettuata una analisi mediante SEM/EDS con la finalità di osservare l'eventuale differenza di composizione chimica tra fase austenitica a bordo grano e precipitati: se infatti i nugoli di precipitati di fase austenitica si formano e accrescono nella matrice solida di fase β' sovrassatura di elementi austenitizzanti, è lecito aspettarsi una maggiore concentrazione di cromo e manganese nei precipitati piuttosto che nella fase austenitica. Infatti, durante il mantenimento ad elevate temperature la matrice cerca di smiscelare il più possibile gli elementi austenitizzanti in eccesso, che saranno presenti in maggiore concentrazione nei precipitati. I risultati dell'analisi condotta al SEM/EDS vengono riportati di seguito e provano una maggiore concentrazione di cromo e manganese nei precipitati rispetto alla fase austenitica a bordo grano.



	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni
A (Austenite)	7,70	1,27	17,63	68,58	4,82
B (Fase β')	9,60	1,21	14,54	68,23	6,41
C (Precipitati)	7,61	1,43	18,45	67,80	4,72

Figura 56: Immagine SEM/SE; Tabella 6: Analisi SEM/EDS del campione solubilizzato a 1050° C che prova la maggiore presenza di elementi austenitizzanti nei precipitati piuttosto che nella fase austenitica a bordo grano

4.2.2 Solubilizzazione a 1110° C

Anche in questo caso dalla analisi delle micrografie è possibile ricavare svariate informazioni:

- Si assiste a una progressiva scomparsa della fase austenitica, in particolare i precipitati γ -W sono quasi completamente assenti e sembra diminuita anche la fase austenitica a bordo grano.
- Cominciano a delinearsi i bordi grano in maniera sempre più evidente: l'austenite rimanente tende a migrare verso i bordi grano disponendosi in grani allungati.
- È visibile la formazione di precipitati γ -MS all'interno della matrice β' , simili a quelli osservati per il materiale *as-cast*; oltre a questi è presente apparentemente un'altra classe di precipitati, di forma sferoidale, la cui composizione chimica e morfologia sarà successivamente analizzata.
- I precipitati aciculari γ -MS spesso vanno a formare delle linee ben visibili all'interno della matrice ferritica, probabile indice della presenza di subgrani.
- Non si osservano precipitati nell'intorno della fase austenitica: si tratta di PFZ dovute alla simile composizione chimica di austenite e di γ -MS.

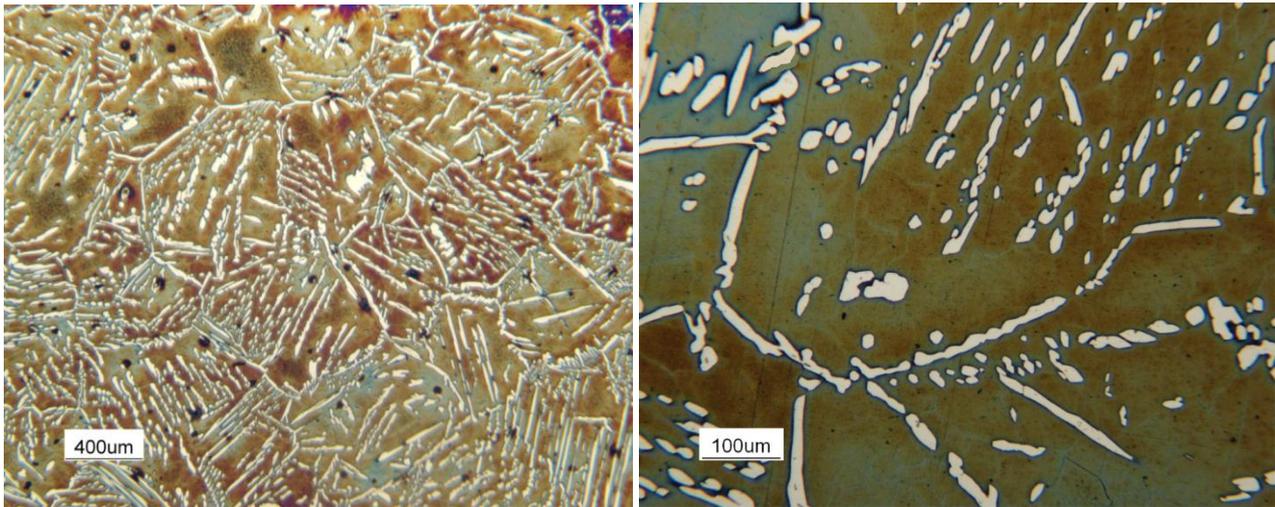


Figura 57: Micrografie 25x e 100x per il campione solubilizzato a 1110° C, è apprezzabile la diminuzione della fase austenitica e l'inizio della definizione dei bordi grano

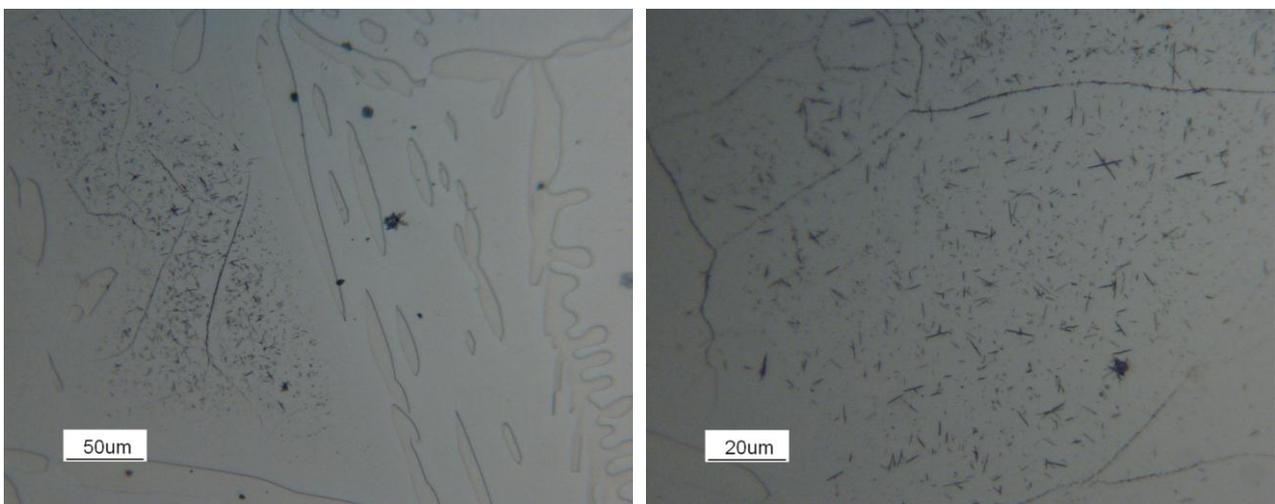


Figura 58: Micrografie 200x e 500x per il campione solubilizzato a 1110° C, con il dettaglio dei precipitati dispersi nella matrice β' e dei subgrani; sono evidenti anche i precipitati sferoidali

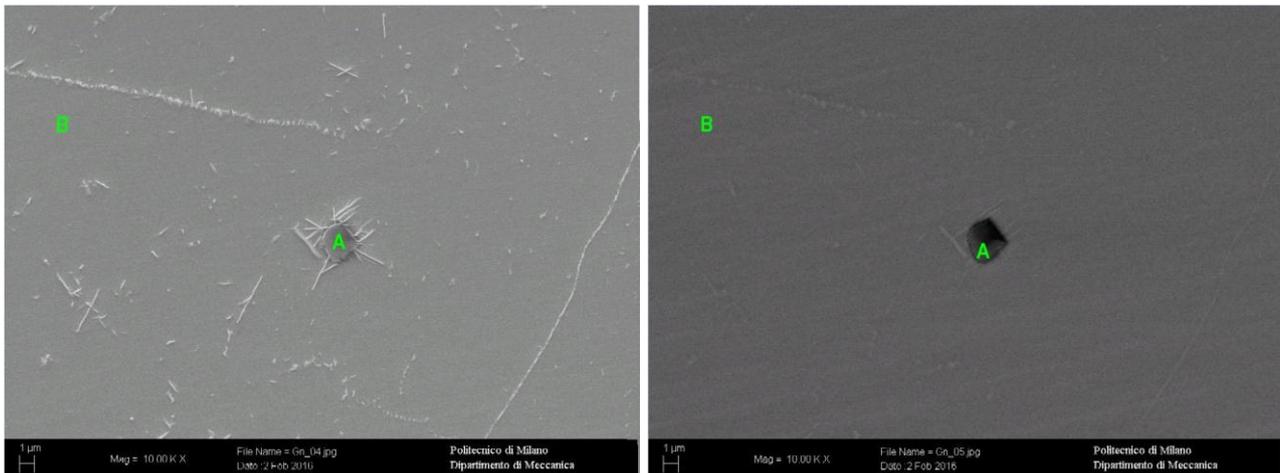
Discussione dei risultati

È evidente la scomparsa della fase austenitica rispetto alla solubilizzazione precedente, concordemente con quanto esposto in [17], dove al crescere della temperatura si assisteva a una progressiva scomparsa della fase austenitica. La frazione volumetrica di fase austenitica, analizzata mediante ImageProPlus, risulta pari al 19,4% (figura 78).

La fase austenitica di Widmanstätten è completamente scomparsa, lasciando il posto ai precipitati γ -MS: anche questo risultato è concorde con l'acciaio studiato in [18], per il quale a 1200° C si ottiene una struttura composta da precipitati martensitici nella matrice ferritica (in questo caso la matrice è β').

Inoltre, i precipitati aciculari spesso vanno a evidenziare i subgrani della matrice, in quanto il subgrano, così come il bordo grano, rappresenta un sito preferenziale di nucleazione; conseguentemente i precipitati si formeranno prima nel subgrano, diminuendo la concentrazione di soluto nella zona circostante: questo creerà dunque una zona priva di precipitati.

Sono stati inoltre analizzati i precipitati sferoidali, i quali si sono rivelati essere inclusioni non metalliche: il risultato della analisi condotta al SEM/EDS è visibile in figura 59.



	%Al	%S	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni
A (inclusionione)	45,02	20,34	0	26,17	8,46	0
B (matrice)	9,39	0	0,97	15,34	68,02	6,31

Figura 59: Immagine SEM/SE (sinistra) e SEM/BSE (destra); Tabella 7: Analisi SEM/EDS delle inclusioni rinvenute nella matrice, che rivela la notevole minore densità delle inclusioni a causa della forte presenza di alluminio

Le inclusioni sono ricche di alluminio, Zolfo e manganese. È possibile anche notare come queste siano fonte di nucleazione per i precipitati aciculari martensitici: infatti le inclusioni, così come il bordo grano, rappresentano un sito preferenziale di formazione della fase austenitica; il meccanismo è lo stesso degli acciai ipereutetoidici, dove la formazione della ferrite (in forma aciculare) è promosso dalla presenza delle inclusioni e dei bordi grano. Il fenomeno è quello della nucleazione eterogenea: la presenza di inclusioni o bordi grano costituisce un abbassamento dell'energia di attivazione richiesta dalla nucleazione.

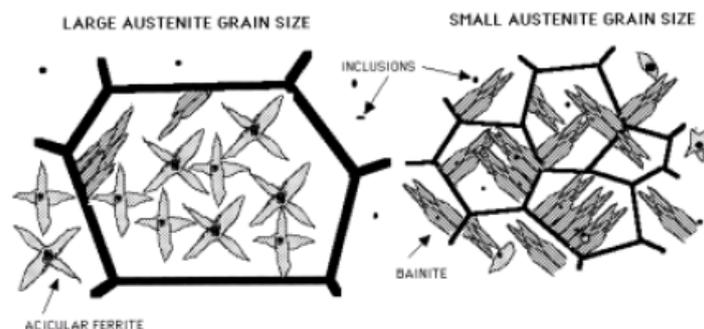


Figura 60: La formazione di ferrite aciculare per gli acciai ipereutetoidici è promossa dalla presenza del bordo grano o delle inclusioni (fenomeno della nucleazione eterogenea) [33]

Di conseguenza si avrà l'impoverimento di soluto nelle zone adiacenti, che comporta la formazione di zone prive di precipitati nelle immediate vicinanze del bordo grano (i precipitati martensitici sono ricchi di manganese in quanto derivanti dalla fase austenitica). Per le inclusioni il discorso è analogo: di fatto agiscono come se fossero un bordo grano.

L'austenite quindi durante la permanenza in forno tende a formarsi intorno all'inclusione, e il successivo rapido raffreddamento promuove la trasformazione *martensite shear* dell'austenite intorno all'inclusione.

4.2.3 Solubilizzazione a 1190° C

Dalla analisi delle micrografie è possibile evidenziare che:

- La fase austenitica tende sempre più a coalescere lungo i bordi grano e a scomparire dall'interno della matrice.
- La matrice β' presenta al suo interno una fitta rete di precipitati aciculari, generalmente ordinati e disposti a circa 90° gli uni rispetto agli altri; inoltre come per il campione precedente si notano due classi di precipitati in termini morfologici (aciculari e sferoidali).
- I precipitati sferoidali sono anche in questo caso inclusioni, e la maggiore dimensione rispetto ai precedenti è coerente con una più alta temperatura di solubilizzazione. Rispetto al campione solubilizzato a temperatura minore i precipitati aciculari appaiono essere maggiori in numero e maggiori in dimensione.
- I precipitati aciculari sono disposti nella matrice secondo un ordine preferenziale, probabile indice della presenza di subgrani nella matrice β' (figura 62).
- Sono osservabili le precipitation free zones (PFZ) nell'intorno della austenite residua e dei bordi grano.

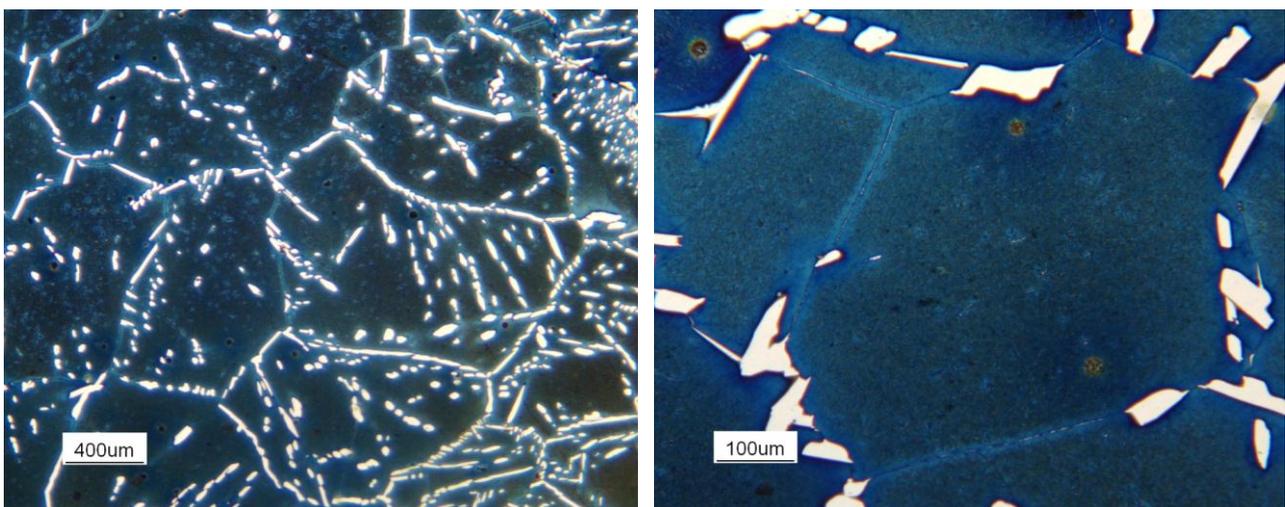


Figura 61: Micrografie 25x e 100x per il campione solubilizzato a 1190° C, è apprezzabile la ulteriore diminuzione della fase austenitica e il bordo grano ormai completamente definito, che diventa sito preferenziale per la presenza di austenite

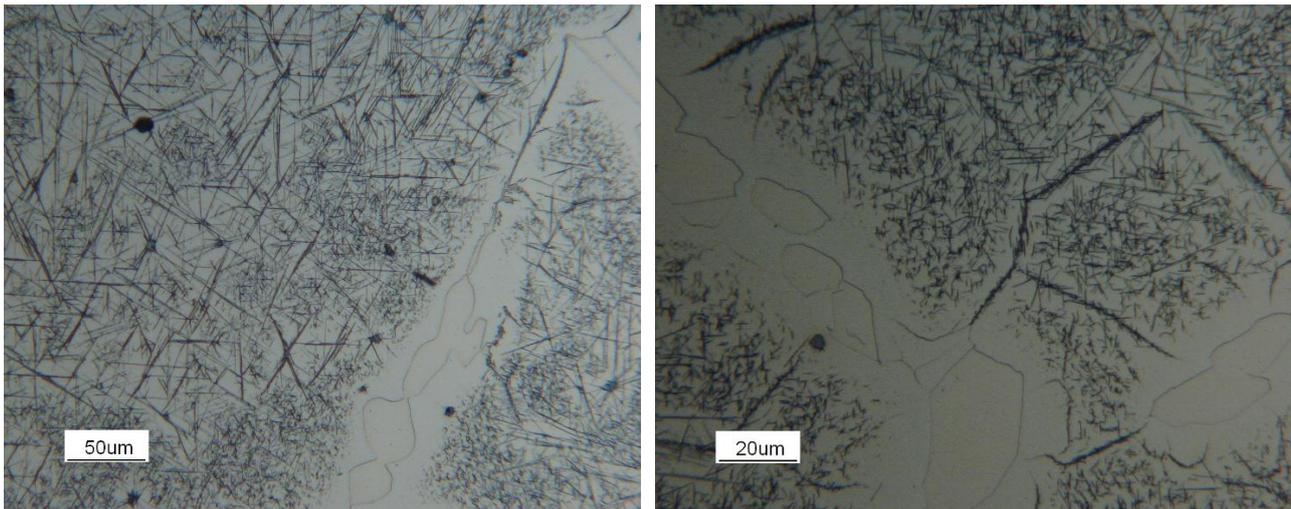


Figura 62: Micrografie 200x e 500x per il campione solubilizzato a 1190° C, sono visibili anche in questo caso le due classi di precipitati (sinistra), la PFZ e i subgrani nella matrice β' evidenziati dai precipitati (destra)

Discussione dei risultati

La presenza massiccia di precipitati aciculari, sia di natura γ -W (quelli a maggiore lunghezza) che γ -MS, concorda con la sempre minore presenza di fase austenitica a bordo grano. La frazione volumetrica di fase austenitica, analizzata mediante ImageProPlus, risulta pari al 7,9% (figura 78). L'analisi della composizione chimica dei precipitati sferoidali ha nuovamente rivelato il fatto che si tratti di inclusioni, e le osservazioni che si possono fare sono le stesse del campione precedente. È interessante inoltre notare come in questo caso siano presenti tutte le forme di Austenite osservabili solitamente quando si assiste alla sua progressiva scomparsa al crescere della temperatura; in particolare queste fasi sono state osservate anche per gli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C [34]:

- γ -MS aciculare, disposta internamente al grano
- Austenite di Widmanstätten (sia di tipo B che di tipo D, con riferimento alla classificazione di Dubè esposta in figura 52)
- Austenite intergranulare
- Austenite allotriomorfa a bordo grano

L'austenite di Widmanstätten è presente sia a 1050° C che a 1190° C, ma non a 1110° C: il risultato, in contrasto con quanto prevedibile, è in realtà di facile interpretazione. Infatti l'austenite di Widmanstätten a 1050° C e quella a 1190° C hanno una differente modalità di formazione:

- A 1050° C l'austenite γ -W nasce a partire dal bordo grano e si sviluppa all'interno della matrice; rispetto al caso *as-cast* è presente percentualmente più austenite (circa 20% del caso *as-cast* contro circa 30% del caso solubilizzato a 1050° C): conseguentemente la matrice, sovrassatura di elementi formatori di fase austenitica, fa sì che il precipitato γ -W nato a bordo grano riesca a svilupparsi interamente al suo interno, senza più la necessità di rimanere connesso al bordo grano; questo giustifica l'assenza di precipitati γ -W di tipo A o B e l'orientazione preferenziale visibile in ogni caso per i precipitati, in quanto la nucleazione

avviene in ogni caso a partire dal bordo grano lungo piani che minimizzano l'energia necessaria alla formazione.

- A 1190° C rispetto alla condizione *as-cast* c'è molta meno austenite, in accordo con una totale scomparsa della fase stessa a temperature ancora superiori: l'austenite presente tenderà dunque a essere riassorbita dalla matrice dopo essere migrata a bordo grano; il processo è dunque inverso a quello precedentemente spiegato. In questo caso è il riassorbimento della fase ad avvenire lungo gli stessi piani preferenziali, dando dunque origine a precipitati γ -W anche di tipo B.

In figura 63 sono state identificate le quattro morfologie di fase austenitica. Inoltre, sono state anche evidenziate tutte quelle strutture, come subgrani e PFZ, che in questo caso particolare risultano assai ben definite. È inoltre ben evidente come la differenza tra subgrani della matrice e bordi grano stia proprio nella maggiore o minore estensione della PFZ, che nel secondo caso risulta maggiormente estesa e definita a causa della presenza della austenite allotriomorfa, che impoverisce maggiormente di soluto la zona circostante.

Oltre alla micrografia dell'acciaio in studio, è anche stata riportata una micrografia per l'acciaio a composizione chimica Fe-27Mn-5,3Al-0,1C studiato da *Wei-Chun Cheng et al.* in [35], dopo precedente solubilizzazione in Argon per 30 minuti alla temperatura di 1300° C. È interessante osservare come i risultati siano concordi con quanto osservato: si nota infatti la tendenza dell'austenite a migrare a bordo grano, e la formazione dei precipitati γ -W e γ -MS, simili a livello morfologico ma differenti per dimensione. Il risultato ottenuto appare molto interessante alla luce dello studio della solubilizzazione ad alte temperature per la famiglia Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C, in quanto le microstrutture osservabili sono le stesse della classe Fe-Al-Mn-C.

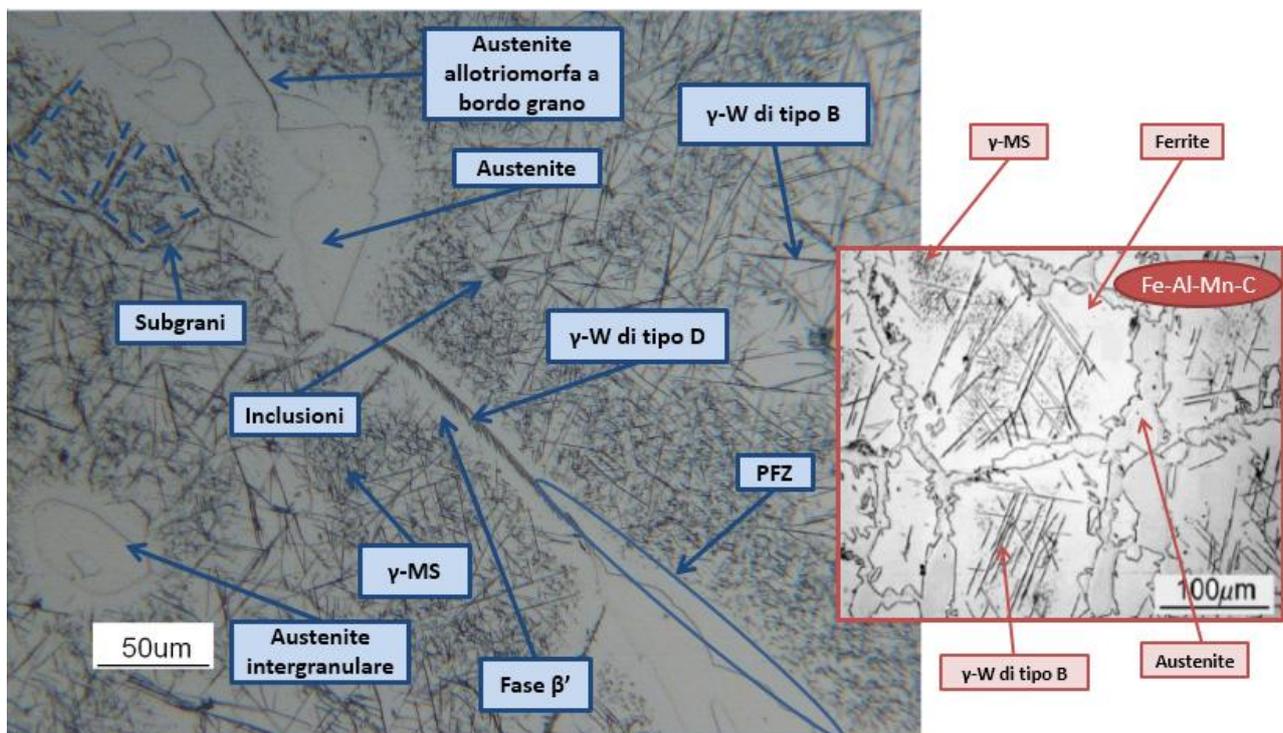


Figura 63: Micrografia 200x per il campione solubilizzato a 1190° C con il dettaglio di tutte le strutture austenitiche precedentemente elencate e delle formazioni analizzate come inclusioni non metalliche, precipitation free zones e subgrani nella matrice. A destra, micrografia per l'acciaio della classe Fe-Al-Mn-C [35]

4.2.4 Solubilizzazione a 1250° C

Si osserva quanto segue:

- La fase austenitica è ormai completamente scomparsa, o comunque confinata ai bordi grano, mentre la matrice appare essere molto ricca di precipitati.
- Anche in questo caso vengono confermate le osservazioni fatte precedentemente: è presente la PFZ su tutti i bordi grano, ed è evidente la presenza di subgrani nella matrice delineati dai precipitati aciculari. Sono anche evidenti le inclusioni.
- I precipitati aciculari tendono ad essere sempre più orientati, in particolare in due direzioni quasi ortogonali l'una rispetto all'altra.
- I bordi grano sono ora perfettamente definiti dalla presenza di austenite allotriomorfa a bordo grano.

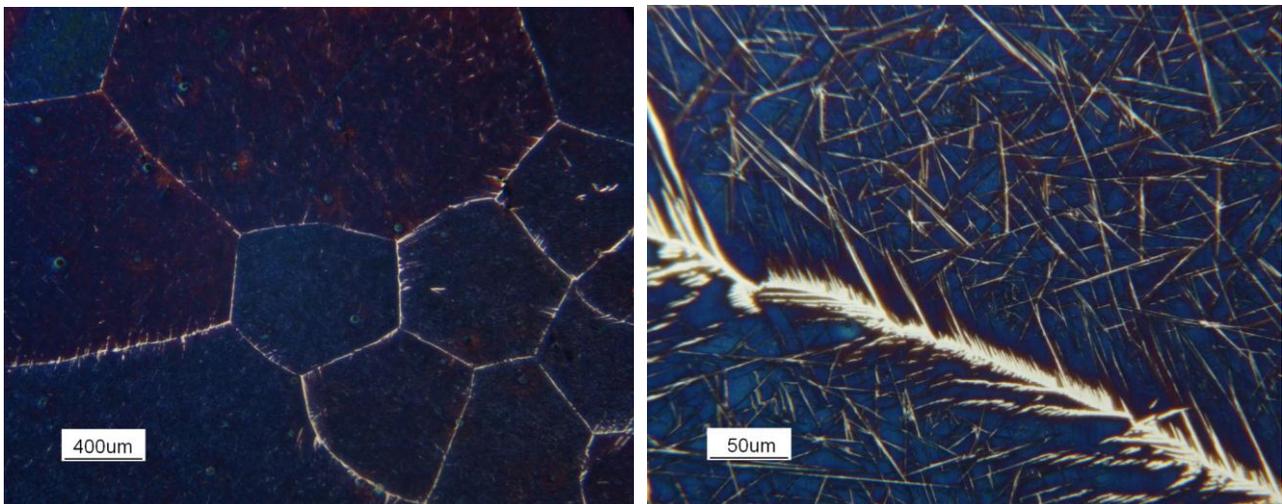


Figura 64: Micrografie 25x e 200x per il campione solubilizzato a 1250° C; la fase austenitica è ormai del tutto scomparsa e presente esclusivamente a bordo grano

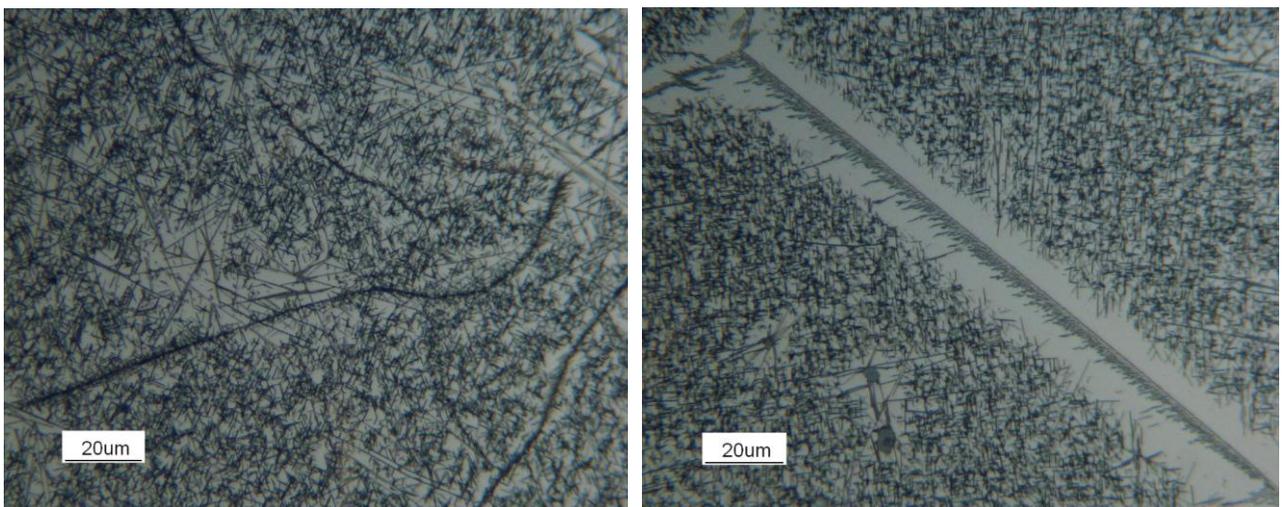


Figura 65: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1250° C, sono apprezzabili i subgrani evidenziati dai precipitati aciculari, le inclusioni e la PFZ a bordo grano

Discussione dei risultati

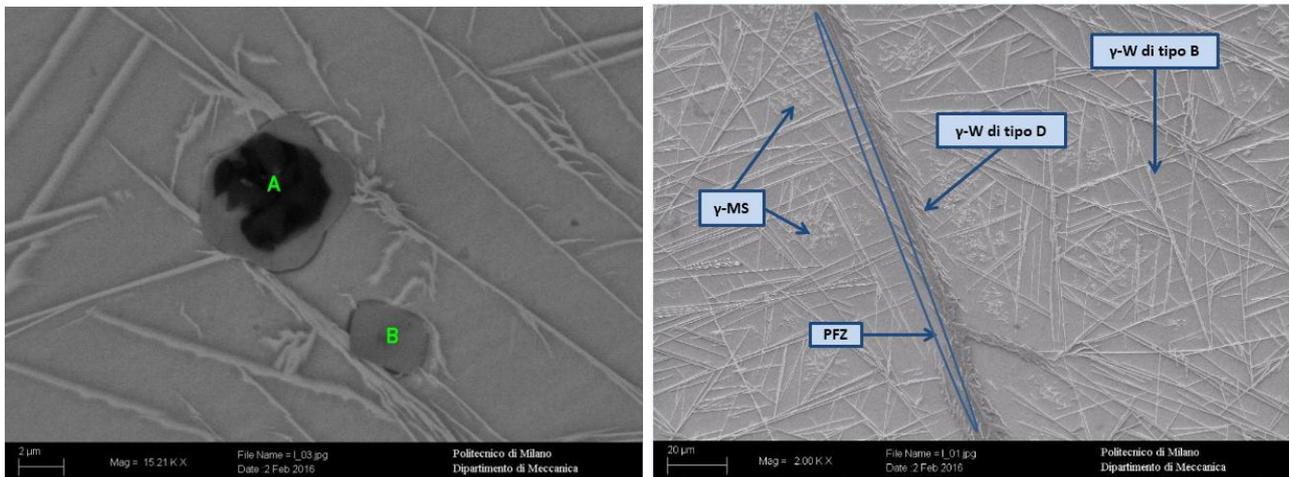
L'osservazione del campione solubilizzato a 1250° C conferma le analisi precedentemente svolte: è evidenziabile, inoltre, la totale scomparsa della fase austenitica, sia a bordo grano sia intergranulare. La frazione volumetrica di fase austenitica, analizzata mediante ImageProPlus, risulta pari al 6% (figura 78). Le uniche tre strutture austenitiche evidenziabili sono dunque:

- γ -MS aciculare, disposta internamente al grano
- Austenite di Widmanstätten (sia di tipo B che di tipo D)
- Austenite allotriomorfa a bordo grano

A livello di orientazione dei precipitati, è interessante il risultato ottenuto in [34] nel caso degli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C: è stato infatti provato come esista una relazione K-S (e quindi due orientazioni preferenziali) tra la fase ferritica e i precipitati γ -MS dopo solubilizzazione a 1300° C; è possibile che una relazione di questo tipo sia presente anche nell'acciaio in studio, concordemente a quanto osservato dalle micrografie. È inoltre interessante lo studio delle inclusioni, di cui è stato possibile analizzare la natura e la composizione chimica, oltre che notare come sia presente nell'intorno di esse una PFZ piuttosto evidente, risultato concorde con il fatto che la γ -MS si formi prima in corrispondenza delle inclusioni; l'analisi, come riportato in figura 66, ha evidenziato come in realtà siano presenti due classi di inclusioni:

- Inclusioni di MnS
- Inclusioni di MnS con all'interno alluminio

L'immagine BSE evidenzia chiaramente la differenza di densità. Sono inoltre state evidenziate le strutture austenitiche presenti.



	% Al	% Fe	% Mn	% S
A	76,5	4,02	11,34	8,15
B	1,71	6,83	56,39	35,07

Figura 66: Immagine SEM/BSE (a sinistra, sono visibili le due tipologie di inclusioni, quella di solo MnS e quella di MnS+Al) e immagine SEM/SE dei precipitati (a destra sono visibili le tre morfologie di fase austenitica presenti e la PFZ delle inclusioni); Tabella 8: Analisi chimica mediante SEM/EDS condotta per il campione solubilizzato a 1250° C

4.2.5 Solubilizzazione a 1300° C

Infine è stata effettuata la solubilizzazione alla temperatura di 1300° C. È possibile osservare che:

- La microstruttura è ormai composta unicamente da fase β' e precipitati di forma aciculare finemente dispersi all'interno della matrice e della lunghezza di circa 5-10 μm .
- Sono evidenti i precipitati sferoidali (inclusioni) attorno ai quali vanno a disporsi i precipitati aciculari, in accordo con una avvenuta nucleazione eterogenea, così come sono evidenti i subgrani della matrice β' e le PFZ.
- I grani appaiono essere in generale molto più grandi rispetto a quelli ottenuti per gli altri campioni.
- Il campione è risultato estremamente fragile: questo risultato prova ciò che era stato esposto in [17], in quanto la presenza di austenite allotriomorfa a bordo grano infragilisce notevolmente il materiale.

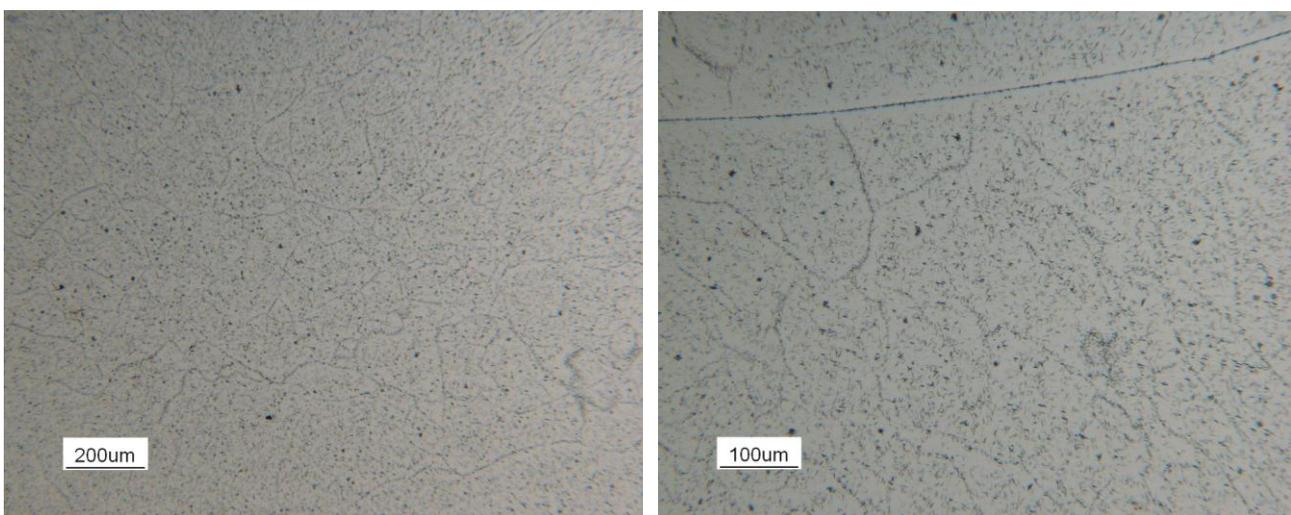


Figura 67: Micrografie 50x e 100x per il campione solubilizzato a 1300° C che evidenziano la struttura aciculare e la presenza dei subgrani

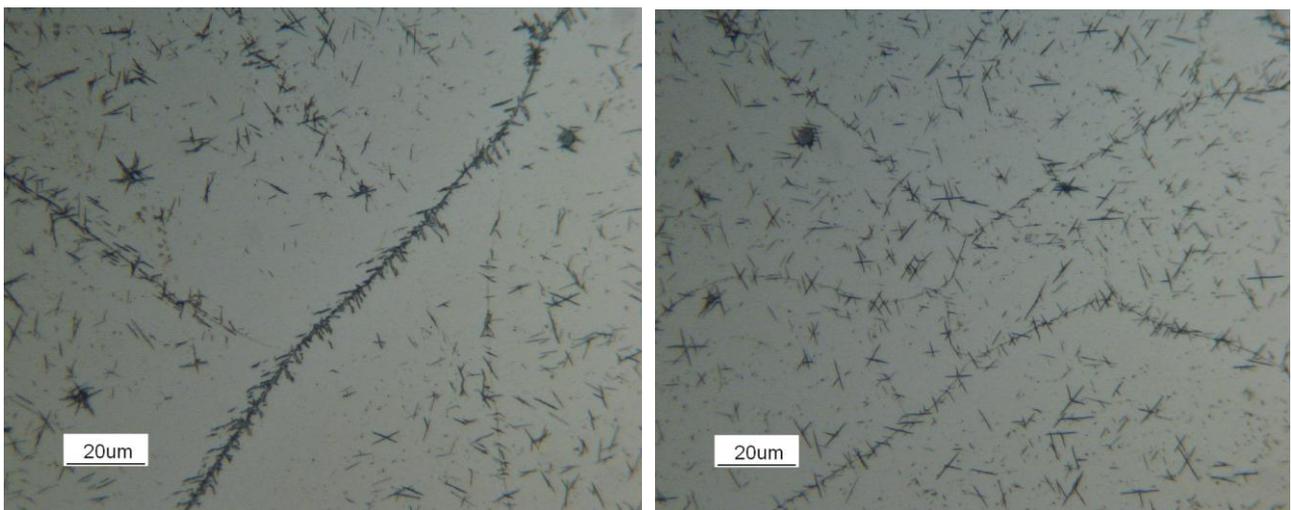


Figura 68: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1300° C; si notano la PFZ, le due classi morfologiche di precipitati e i subgrani evidenziati dai precipitati aciculari

Discussione dei risultati

La fase austenitica è ormai completamente scomparsa, e in particolare si è ridotta quella allotriomorfa a bordo grano ed è scomparsa la austenite di Widmanstätten dalla matrice. La frazione volumetrica di fase austenitica, analizzata mediante ImageProPlus, risulta inferiore all'1% (figura 78). Sono quindi evidenziabili tre fasi austenitiche:

- γ -MS aciculare, disposta internamente al grano (il risultato è perfettamente coerente con quanto ottenuto sperimentalmente anche in letteratura [18], dove alla temperatura di 1200° C erano osservabili solo precipitati aciculari martensitici nella matrice).
- Austenite di Widmanstätten a partire da quella allotriomorfa a bordo grano (sempre in riferimento alla classificazione di Dubè precedentemente esposta, è presente in questo caso unicamente la γ -W di tipo B, in quanto i precipitati aciculari rinvenuti all'interno della matrice non posseggono una orientazione preferenziale, e ciò prova il fatto che non possano essere ricondotti a strutture γ -W di tipo D).
- Austenite allotriomorfa a bordo grano.

È stata inoltre condotta una campagna di analisi mediante SEM/EDS che ha avuto lo scopo di ricavare le composizioni chimiche delle due fasi principali in tutti i campioni. I risultati sono riportati nella figura sottostante (in rosso i risultati per la matrice β' e in azzurro quelli per la fase austenitica):

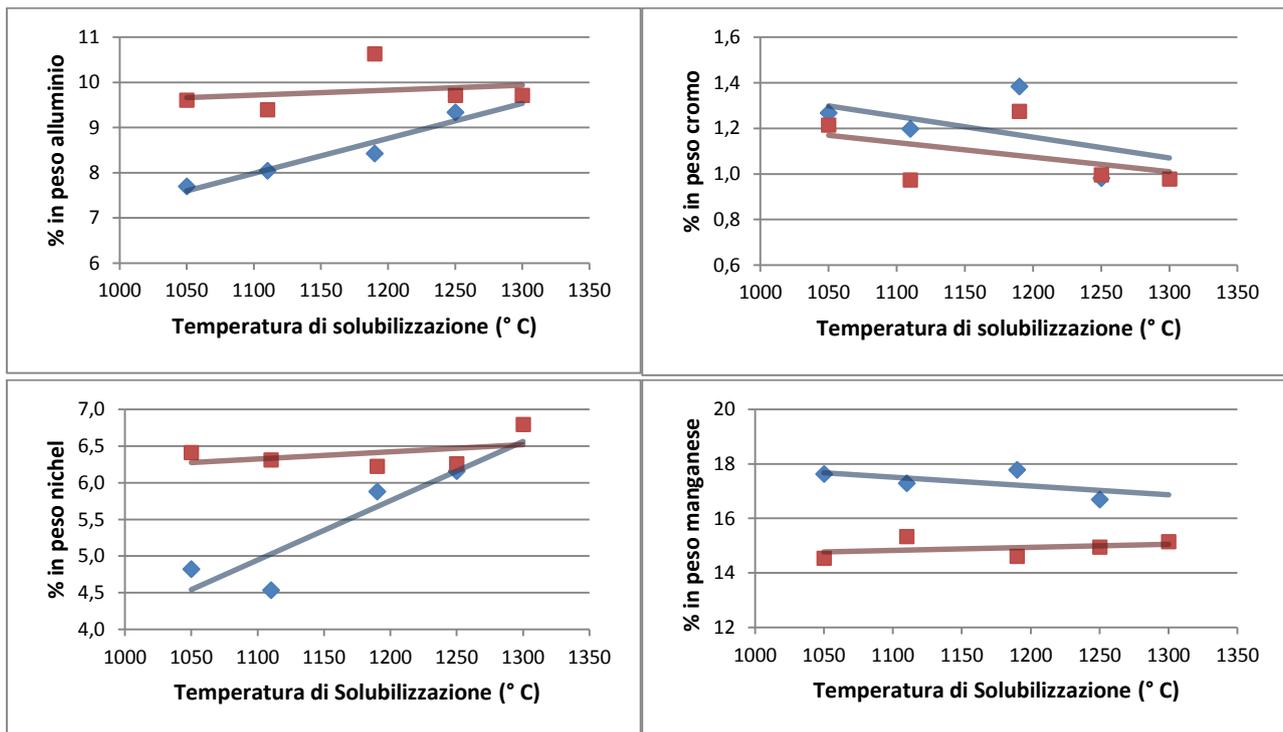


Figura 69: Progressivo evolversi della composizione chimica della fase β' (in rosso) e austenite (in azzurro) al crescere della temperatura di solubilizzazione e considerando gli alliganti alluminio, cromo, nichel, manganese

Gli andamenti sono in linea con quanto era ipotizzabile in base alle analisi precedentemente presentate. È possibile, quindi, trarre alcune considerazioni:

- In generale tutti gli andamenti mostrano un progressivo avvicinamento della composizione chimica di austenite e β' , risultato concorde con la progressiva scomparsa della fase austenitica al crescere della temperatura di solubilizzazione.
- Per quanto riguarda alluminio e nichel, la percentuale in peso nella fase β' rimane quasi costante al crescere della temperatura di solubilizzazione e in linea con le percentuali in peso del materiale, che sono 6,5% per il nichel e 9,5% per l'alluminio. È dunque la fase austenitica che si evolve chimicamente fino ad omogeneizzarsi a quella β' : il risultato concorda con la forte tendenza del nichel e dell'alluminio a essere elementi formatori della fase β' .
- Per quanto riguarda il manganese appare meno evidente il progressivo avvicinamento delle percentuali in peso, che comunque converge a 15%, percentuale in peso di manganese nel materiale. Tuttavia questo è giustificabile con la forte tendenza austenitizzante del manganese: fino a che è presente fase austenitica, il manganese tende a rimanervi.
- Anche nel caso del cromo infine è possibile osservare il progressivo avvicinamento delle composizioni chimiche delle fasi.
- In generale, le percentuali in peso finali della fase β' (campione solubilizzato a 1300° C) sono molto simili a quelle del materiale: questa osservazione prova ulteriormente la presenza della sola fase β' a 1300° C.

Infine, le dimensioni dei grani cristallini appaiono essere notevolmente superiori a quanto osservato per i campioni trattati a temperatura inferiore: risulta dunque di interesse condurre una analisi specifica sulla dimensione media del grano in funzione della temperatura di solubilizzazione.

4.2.6 Analisi della dimensione media del grano

È stata dunque misurata la dimensione media del grano cristallino mediante il metodo delle intercette, che consiste nel tracciare un numero definito di rette parallele equidistanti e della stessa lunghezza, sull'ingrandimento della struttura granulare. In seguito, si conta il numero totale delle intersezioni di queste rette con i bordi grano, che devono essere almeno cento al fine di avere una buona precisione. Attraverso la seguente relazione, è stata dunque calcolata la dimensione media del grano:

$$d = \frac{L z}{V (n - 1)}$$

con

- d = dimensione media del grano (μm)
- L = Lunghezza delle rette (μm)
- z = numero delle rette
- V = numero di ingrandimenti
- n = numero delle intersezioni delle rette con i bordi grano

Nelle immagini seguenti vengono riportate quattro micrografie a ingrandimento 25x dove sono evidenziati i bordi di grano, e un grafico che mette in relazione l'andamento della dimensione media del grano cristallino con la temperatura di solubilizzazione. Gli errori nella misurazione sono stati calcolati in termini di deviazione standard rispetto alla media, facendo misurazioni della dimensione

del grano su più micrografie e con numeri differenti di rette. Già solo osservando le micrografie è possibile notare come vi sia in generale un forte aumento della dimensione media del grano al crescere della temperatura di solubilizzazione, in particolare tra 1250° C e 1300° C.

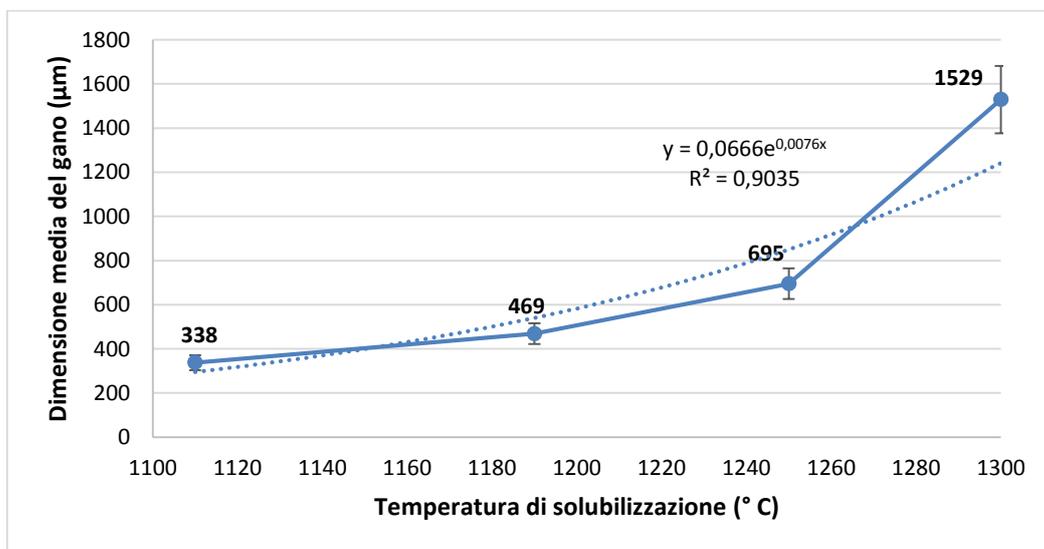
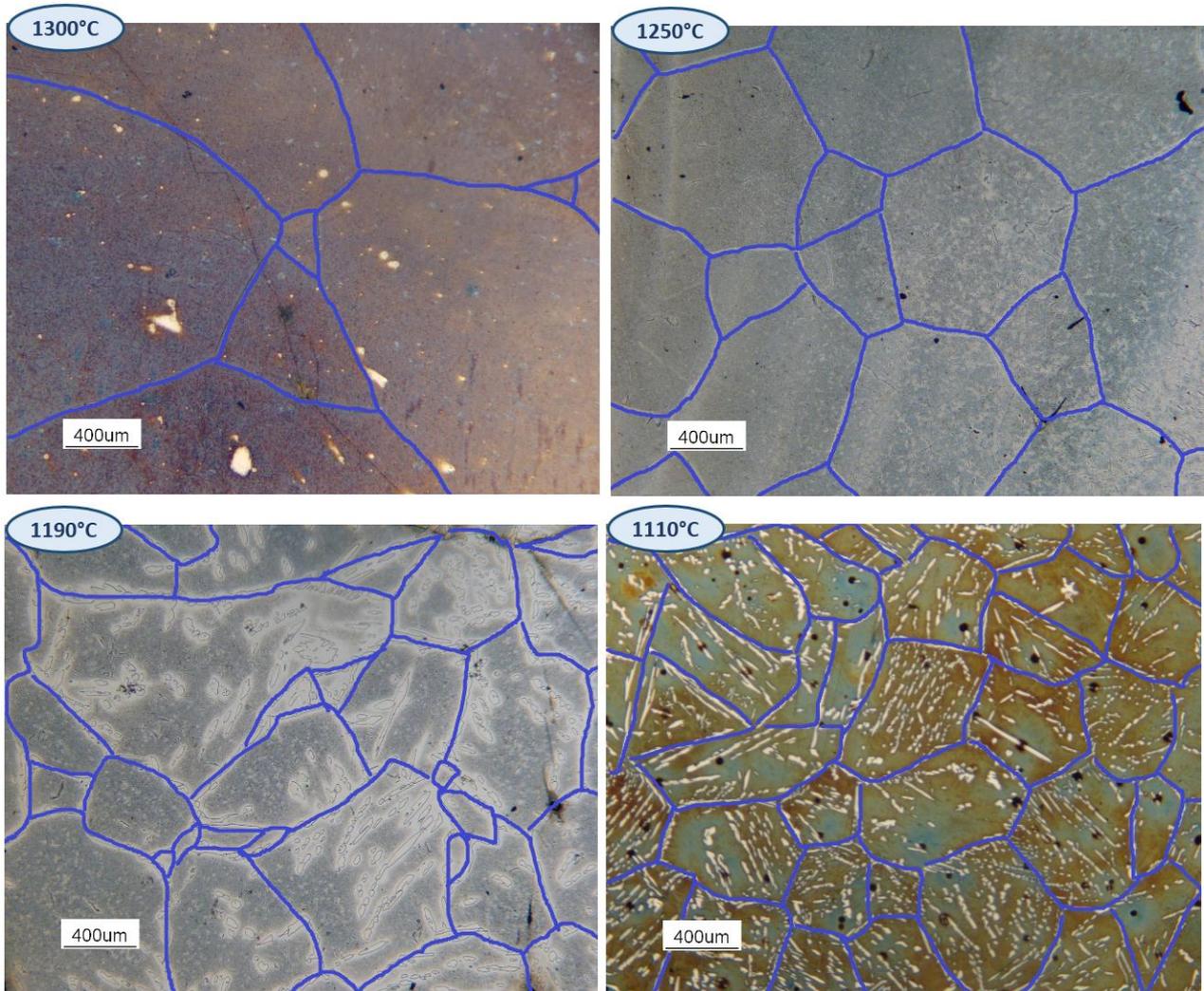


Figura 70: Micrografie 25x dei campioni solubilizzati a 1110° C, 1190° C, 1250° C e 1300° C con evidenziati i bordi grano e andamento della dimensione media del grano cristallino all'aumentare della temperatura di solubilizzazione

Dal grafico riportato in figura 70 si osserva che:

- Il grafico appare diviso in due zone, che confermano quanto era già stato evidenziato dall'analisi delle micrografie riportate in figura 70.
- Nella prima zona, compresa tra le temperature di solubilizzazione pari a 1110° C-1250° C, all'aumentare della temperatura la crescita del grano è piuttosto modesta, portando a un aumento della dimensione media del grano di poco superiore al 50% pur con una differenza di temperatura pari a 140° C.
- La seconda zona, compresa tra 1250° C e 1300° C, presenta invece un fortissimo aumento della dimensione del grano, con un incremento ben oltre al 100% in un range di temperatura di soli 50° C
- In generale l'andamento risulta dunque essere esponenziale, come confermato dalla linea di tendenza con un R^2 pari a circa 90%.

Si è dunque cercato di motivare la differenza della pendenza della retta nelle due zone. La crescita del grano in funzione del tempo di solubilizzazione e a temperatura costante può in generale essere espressa mediante due formule:

$$Df^m - Di^m = Kt \quad (1)$$

$$Df - Di = Kt^n \quad (2)$$

dove:

- Df = dimensione media del grano post trattamento (m)
- Di = dimensione media del grano pre trattamento (m)
- t = tempo di permanenza in forno (s)
- K = costante dipendente dalla temperatura
- n = esponente

La formula (1) è solitamente utilizzata per gli acciai inossidabili o per gli acciai dolci al carbonio [36], mentre la (2), in accordo con quanto presentato in [37], è preferibile nel caso in cui ci sia grande scostamento tra la dimensione media del grano e la dimensione massima.

In entrambi i casi il calcolo della costante K può avvenire secondo la formula:

$$K = K_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

dove:

- K_0 = costante pre esponenziale dipendente unicamente dal materiale
- T = temperatura (K)
- Q = energia di attivazione (J/mol)
- R = costante dei gas (J/mol K)

Nel caso in esame si cercherà di ricavare la legge di previsione nel tempo della dimensione del grano per ogni livello di temperatura, avendo a disposizione tuttavia la dimensione media del grano riferita a un solo valore temporale. Dopo averla ricavata, saranno condotte alcune prove sperimentali atte a

validare la bontà del modello matematico ottenuto, mediante la misurazione della dimensione media del grano al variare del tempo di solubilizzazione.

Per prima cosa è necessario il calcolo della costante K , che è indipendente dal suo successivo utilizzo nella legge (1) o (2). È stata dunque calcolata l'energia di attivazione; con riferimento a [38], è stata utilizzata la legge ricavata per gli acciai basso legati (trascurando il molibdeno in quanto assente nell'acciaio in studio):

$$Q = 89,1 + 3,6x_C + 1,4x_{Cr} + 1,2x_{Ni} \quad (3)$$

L'equazione non tiene conto della presenza di alluminio e manganese: considerando il fatto che l'alluminio e il nichel hanno circa la stessa energia di attivazione ([39] e [40]), si è considerato il contributo dell'alluminio all'energia di attivazione nello stesso modo di quello del nichel. Per quanto riguarda il manganese invece, si è fatto riferimento al suo coefficiente di influenza nella formula descritta in [39] relativa agli acciai C-Mn, ricalcolandone poi il coefficiente sulla base del rapporto tra i coefficienti di influenza del carbonio della formula (3) e della formula per gli acciai C-Mn. La legge finale ottenuta è dunque:

$$Q \cong 89,1 + 3,6x_C + 1,4x_{Cr} + 1,2(x_{Ni} + x_{Al}) + 4x_{Mn} \cong 180 \text{ KJ/mol} \quad (4)$$

Uno studio condotto da *Alireza Mohamadizadeh et al.* [41] ha ricavato inoltre l'energia di attivazione per un acciaio a bassa densità a composizione chimica Fe-18Mn-8Al-0,8C, che per temperature superiori a 1300 K corrisponde a circa 340 KJ/mol. Dal momento che questo acciaio e quello in studio, a meno del tenore di nichel, possiedono una composizione chimica comparabile, si è ritenuto opportuno considerare un valore medio tra quello precedentemente calcolato utilizzando (4) e quello disponibile in [41] ottenendo dunque il valore finale di circa 260 KJ/mol.

Questo valore inoltre è in linea con le energie di attivazione ricavate per via grafica per alcuni acciai inossidabili in [36]: anche in quel caso si tratta di acciai con elevati tenori di alliganti, quindi è prevedibile che i valori di energia di attivazione risultino comparabili.

Inoltre l'analisi svolta in [38], fornisce la costante di proporzionalità K_0 in relazione al modello utilizzato per il calcolo dell'energia di attivazione: il valore della costante K_0 utilizzato è dunque pari a $7,67e4$. In questo caso non è stato utilizzato unicamente quel modello ma una media tra il valore ottenuto da modello e quanto disponibile in letteratura: il valore della costante K_0 è stato in ogni caso considerato il medesimo, anche in virtù del fatto che ogni risultato ottenuto è perfettamente spiegabile in termini fisici, e ciò ha ulteriormente provato la bontà della scelta. È stato dunque possibile calcolare la costante K relativa ad ogni livello di temperatura, e i risultati sono riportati nella tabella 9:

Parametro	u.d.m				
Q	J/mol	260000			
K0		7,67E+04			
R	J/(mol*K)	8,314			
Temperatura	K	1383	1463	1523	1573
Costante K		1,160E-05	3,995E-05	9,273E-05	1,781E-04

Tabella 9: Valori della costante K per ogni livello di temperatura

Data la grande differenza tra la dimensione media del grano e la dimensione massima, osservabile dalle micrografie in particolare per le solubilizzazioni a 1300° C e a 1190° C, si è optato per il modello (2), in accordo con quanto riportato in [37]. È stata dunque calcolata, con procedimento identico a quello precedentemente presentato, la dimensione media del grano per il materiale *as-cast*, ottenendo un valore pari a circa 300 μm. Dal momento che il tempo di solubilizzazione è identico per ogni livello temporale, e pari a 3600 secondi, si possiedono dunque tutti gli elementi per il calcolo dell'esponente n . I risultati sono riportati nella figura 71:

T (K)	Di (m)	Df (m)	K	n	t (s)
1383	0,0003	0,000338	1,160E-05	0,145	3600
1463	0,0003	0,000469	3,995E-05	0,176	3600
1523	0,0003	0,000695	9,273E-05	0,177	3600
1573	0,0003	0,001539	1,781E-04	0,237	3600

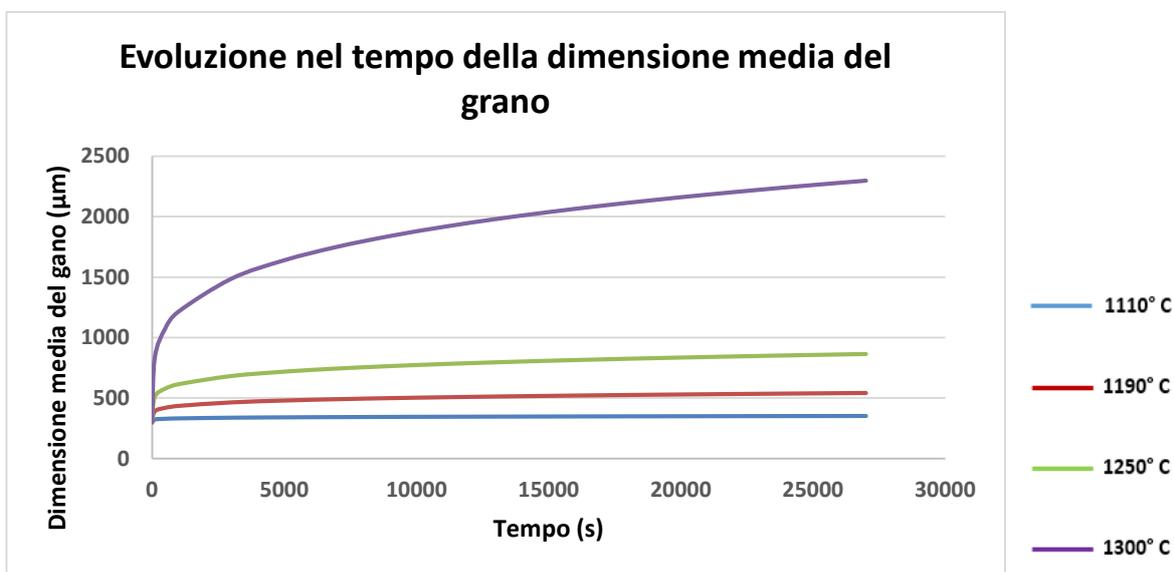


Tabella 10: Calcolo dell'esponente n per ogni livello di temperatura; Figura 71: Andamento nel tempo della dimensione media del grano cristallino per ogni livello di temperatura

Di seguito si commentano i risultati ottenuti:

- Innanzitutto, quanto ricavato per la costante K è concorde con le sperimentazioni condotte in [36], e la differenza di un ordine di grandezza è ascrivibile al più basso range di temperatura analizzato in quel caso (850° C-1050° C). È inoltre interessante osservare come i risultati ottenuti, sia in termini di energia di attivazione che di costante K , siano congruenti con quelli ricavati in [36] pur essendo stato in quel caso utilizzato un metodo indiretto per il calcolo dell'energia di attivazione, ricavato per via grafica, e il modello (1) per il calcolo della costante K , a partire da un esponente m posto pari a 2.
- Anche l'ordine di grandezza dell'esponente n è in linea con quanto ottenuto in letteratura: in [37] infatti è stata studiata una lega di titanio, e a causa della grande disomogeneità tra le grandezze dei singoli grani, si è optato per l'utilizzo della legge (1). L'ordine di grandezza ottenuto per l'esponente è il medesimo. Oltre a ciò, la media degli esponenti n ottenuti per ogni livello di temperatura è pari a 0,184, valore molto simile a 0,211, che è l'esponente medio

ottenibile in caso di acciai basso legati utilizzando l'equazione per il calcolo dell'energia di attivazione riportata in [38] e precedentemente utilizzata.

- Generalmente, come ad esempio per la lega studiata in [40], si assiste ad un incremento del valore dell'esponente n all'aumentare della temperatura: anche in questo caso si è ottenuto lo stesso risultato. Per una migliore spiegazione del fenomeno è possibile osservare separatamente i due effetti di temperatura e tempo: il primo fattore interviene direttamente sulla costante K ; al crescere della temperatura si avrà un aumento della costante e conseguentemente la temperatura giocherà un ruolo sempre maggiore sulla crescita del grano; per quanto riguarda il tempo è possibile trarre le stesse conclusioni, dal momento che l'esponente n aumenta al crescere della temperatura, e in particolare questo risultato assume maggiore significato se considerato congiuntamente al cambiamento delle fasi al crescere della temperatura, come verrà di seguito spiegato.

È noto [42] come la crescita del grano possa essere ritardata, e successivamente bloccata, dalla presenza di un'altra fase a bordo grano: il fenomeno è conosciuto come *Zener pinning*. In particolare per poter studiare il fenomeno matematicamente, è utilizzata l'equazione [43], la cui maggiore assunzione è che la seconda fase sia distribuita a bordo grano sotto forma di particelle sferoidali. L'equazione vuole prevedere il valore attorno a cui andrà ad assestarsi la dimensione media del grano, in quanto, a causa del fenomeno del *pinning*, non crescerà oltre questa soglia all'aumentare del tempo di permanenza in forno :

$$\frac{D}{R} = Af^{-x}$$

dove:

- D = dimensione media del grano per tempo infinito (μm)
- R = dimensione media della fase a bordo grano (μm)
- A = costante dipendente dal materiale
- f = frazione volumetrica di seconda fase
- x = esponente

Da letteratura sono disponibili numerosi modelli per un calcolo empirico della costante A e dell'esponente x . Anche in questo caso non è obiettivo dell'analisi dare risultati certi da un punto di vista quantitativo data la scarsità di dati sperimentali: conseguentemente si è deciso di utilizzare come esponente quello previsto nel modello esposto in [42], in cui è indicato che per frazioni volumetriche della seconda fase inferiori al 30% l'esponente è pari a 0,5.

È stato dunque effettuato il calcolo della quantità della fase austenitica (fase a bordo grano che potrebbe generare il fenomeno del *pinning*), mostrando come effettivamente per il range di temperatura considerato non sia mai superato il valore di fase austenitica pari al 30%. Il calcolo della dimensione media della fase a bordo grano è invece avvenuto approssimando la fase a bordo grano con precipitati sferoidali di cui è stato poi successivamente valutato il diametro medio. Per la modalità di calcolo si manda alla figura 160.

In figura 72 vengono riportati due grafici che mostrano l'andamento della frazione volumetrica di fase austenitica in funzione della temperatura e l'andamento del diametro medio dell'austenite a

bordo grano (approssimata a forma sferoidale). Anche in questo caso gli errori sono stati calcolati in termini di deviazione standard, analogamente a quanto effettuato per la misurazione della dimensione media del grano (figura 70).

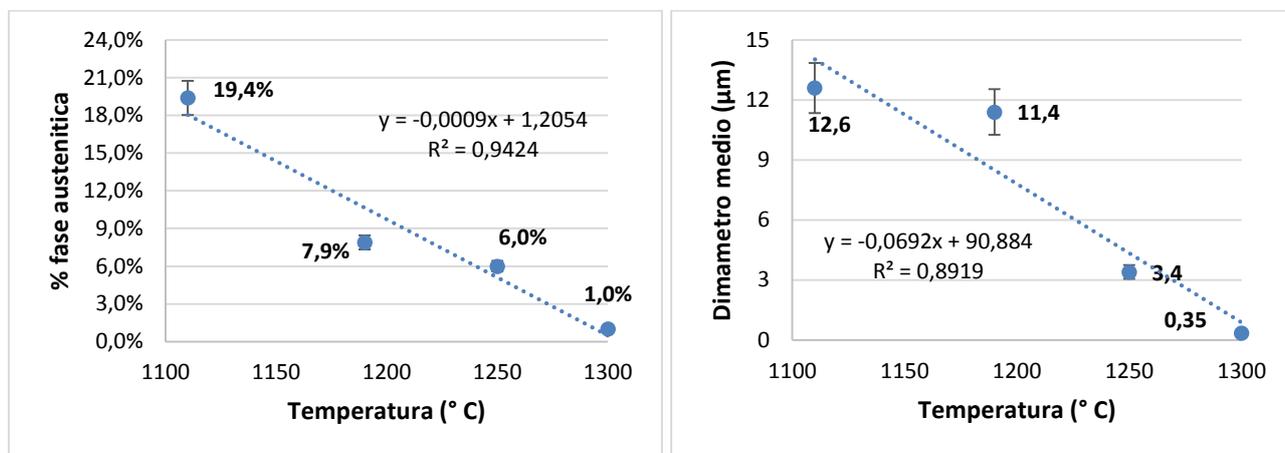


Figura 72: Andamento della frazione volumetrica di fase austenitica in funzione della temperatura (grafico di sinistra); Andamento della dimensione media (diametro) della seconda fase a bordo grano in funzione della temperatura (grafico di destra)

Entrambi gli andamenti (diametro medio fase austenitica e frazione volumetrica di fase austenitica) risultano con buona approssimazione lineari e con andamento simile, come era possibile aspettarsi in base alle precedenti analisi micrografiche condotte per temperature crescenti di solubilizzazione.

Per poter ora ricavare informazioni utili circa il fenomeno di *pinning* relativo all'acciaio in studio, la formula precedentemente presentata è stata utilizzata seguendo i seguenti passaggi: è stata calcolata la costante A utilizzando i dati relativi a ogni livello di temperatura, per poterne studiare l'andamento, ed è stato utilizzato come parametro D la dimensione media del grano ricavata dopo 1 ora di trattamento termico (che non coincide ovviamente con la dimensione attorno alla quale si assesta il grano in caso di *pinning*: l'analisi è volta unicamente a ottenere evidenza della presenza del fenomeno).

In questo modo, nel caso in cui si ottenga una costante identica per ogni livello di temperatura, si può concludere che ogni livello è influenzato dal fenomeno del *pinning* e che esiste una costante, che sarà possibile calcolare per via sperimentale utilizzando dati al variare del tempo di solubilizzazione, in grado di prevedere la dimensione massima possibile di grano ottenibile per ogni livello di temperatura.

Osservando i valori dell'esponente n , con riferimento alla formula (2), è assai più probabile che i primi tre livelli di temperatura siano influenzati dal fenomeno di *pinning*, e viceversa che l'ultimo livello non lo sia; un esponente n più alto significa un maggiore effetto del tempo di solubilizzazione sulla dimensione del grano, che sarebbe coerente con una assenza di *pinning*: il grano risulta cioè più "libero" di crescere in funzione del tempo. Ciò è confermato anche dallo studio della dimensione media (diametro medio) della fase austenitica a bordo grano, che a 1300° C diminuisce di circa il 90% rispetto al livello di temperatura pari a 1250° C.

Nella tabella 11 vengono riportati i risultati del calcolo della costante A per ogni livello di temperatura.

	1110°C	1190°C	1250°C	1300°C
D	338	469	695	1529
f	0,194	0,079	0,06	0,01
R	12,6	11,4	3,4	0,35
x	0,5	0,5	0,5	0,5
A	11,8	11,6	50,1	437,0

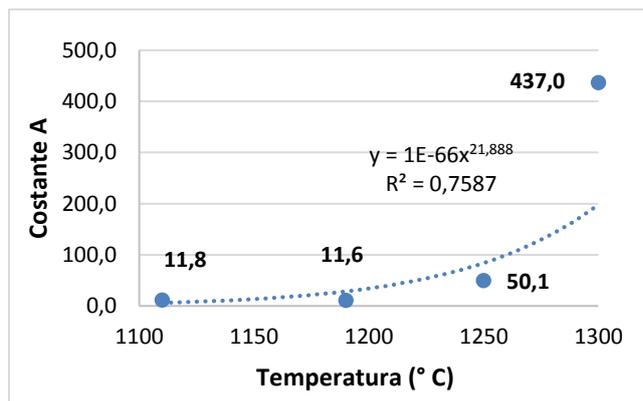


Tabella 11: Calcolo della costante A; Figura 73: Andamento della costante A in funzione della temperatura

È possibile notare come la costante sia estremamente simile per i due primi livelli di temperatura, tipico della presenza di *pinning*, per poi crescere rapidamente con un andamento più che esponenziale (lo stesso andamento osservabile anche per la dimensione media del grano in funzione della temperatura di solubilizzazione).

In particolare a 1300° C la costante è di un ordine di grandezza superiore rispetto agli altri valori. Sono dunque ulteriormente dimostrate le considerazioni fatte finora anche con il modello di *pinning*, ed è dunque possibile concludere che la maggiore crescita del grano riscontrata dopo un'ora di tempo di solubilizzazione a 1300° C rispetto agli altri livelli di temperatura sia ascrivibile non solo alle più alte temperature, e dunque alla maggiore mobilità dei bordi grano, ma anche all'assenza del fenomeno del *pinning*, in quanto manca di fatto una fase a bordo grano la cui dimensione media sia sufficientemente grande da poter bloccare il moto di avanzamento dei bordi grano.

Ulteriore conferma arriva dall'analisi nel dettaglio delle micrografie; in particolare si è ritenuto opportuno concentrarsi sulle differenze osservabili tra il campione solubilizzato a 1300° C e quello solubilizzato a 1250° C, in virtù delle osservazioni precedentemente fatte. In figura 74 è infatti possibile osservare la tendenza al passaggio da austenite di Widmanstätten secondaria (solubilizzazione a 1250° C) a primaria (solubilizzazione a 1300° C) al crescere della temperatura (con riferimento alla classificazione di Dubè in figura 52, si tratta sempre di γ -W di tipo B): se la prima infatti nuclea a partire dalla austenite allotriomorfa, la seconda nuclea invece direttamente dal bordo grano, e in questa direzione sembrano muoversi le fasi, in quanto l'austenite allotriomorfa è assai ridotta nel campione solubilizzato a 1300° C. Il risultato prova ulteriormente quanto affermato prima, ponendo dunque in particolare la diminuzione di austenite allotriomorfa a bordo grano come causa primaria del grande aumento della dimensione del grano riscontrata a 1300° C, a fronte di un aumento di temperatura di solubilizzazione di soli 50° C.

In figura 74 si riportano le micrografie per i campioni solubilizzati a 1250° C e 1300° C, dove è possibile vedere la notevole riduzione della austenite allotriomorfa, e conseguentemente la tendenza al passaggio da austenite di Widmanstätten secondaria a primaria: ci si aspetta dunque che per temperature di solubilizzazione ancora maggiori sia possibile osservare una totale scomparsa della austenite allotriomorfa a bordo grano. È riportata un'immagine che schematizza il processo, tratta dal caso degli acciai a basso carbonio [33], in cui si assiste alla nucleazione di ferrite a partire dalla matrice austenitica: pur essendo differenti le fasi, la trasformazione che avviene è la medesima.

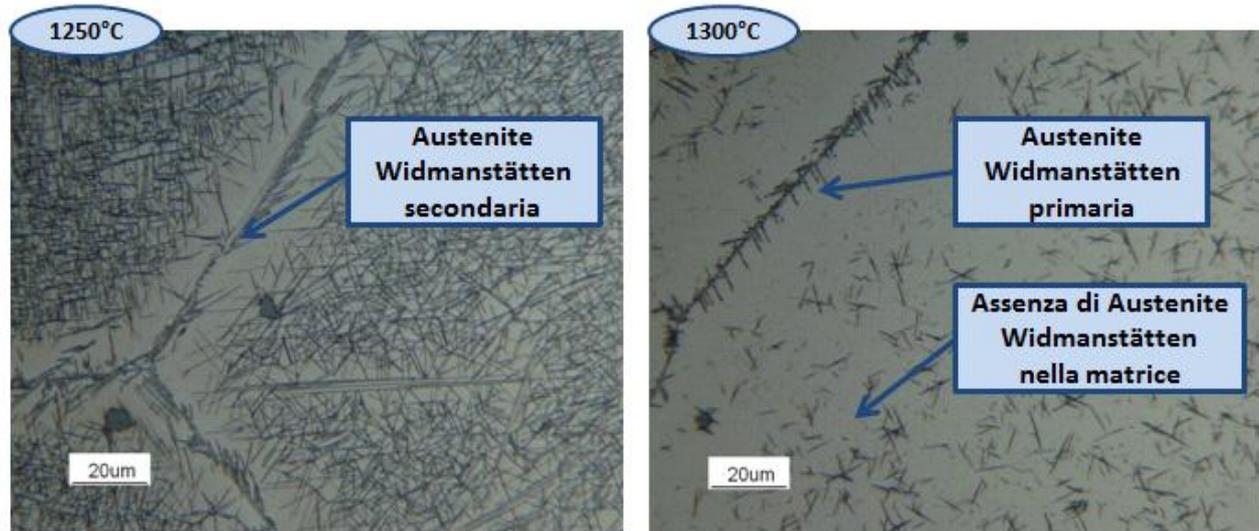


Figura 74: Micrografie 500x per il campione solubilizzato a 1250° C (sinistra) e per quello solubilizzato a 1300° C (destra); è evidente il passaggio da austenite di tipo Widmanstätten primaria a secondaria oltre che la scomparsa della austenite allotriomorfa a brodo grano

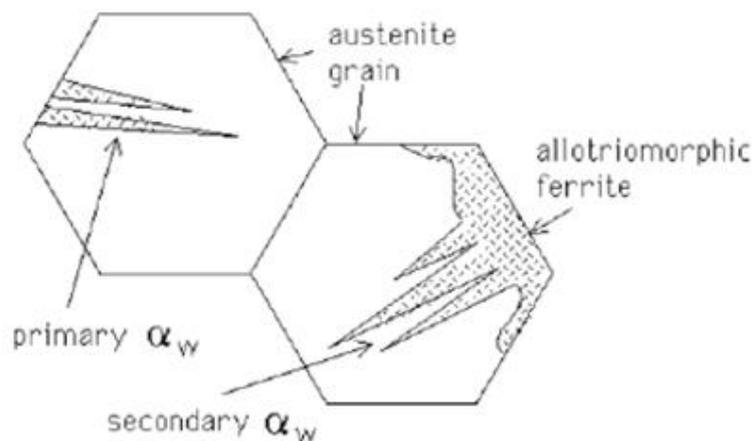


Figura 75: Differenza tra ferrite di tipo Widmanstätten primaria e secondaria, per l'austenite la differenza in termini morfologici è analoga [33]

Infine, come ulteriore validazione di quanto ottenuto per via analitica, si è pensato di verificare la legge di crescita del grano ottenuta a 1300° C e a 1110° C, calcolando la dimensione media del grano dopo 2 ore e dopo 4 ore di trattamento termico (micrografie in figura 155 e 159). Sono state scelte queste temperature in quanto sono le più significative a livello fisico per quanto detto precedentemente, essendo rispettivamente la meno e la più esposta al fenomeno del *pinning*. La metodologia di calcolo della dimensione media del grano dopo trattamento è stata la stessa precedentemente descritta.

I risultati sono riportati in figura 76: vengono in particolare riportati, per entrambi i livelli di temperatura, sia la curva ottenuta analiticamente (in rosso) che i valori ottenuti sperimentalmente (in blu). Gli errori sono stati calcolati con la stessa metodologia precedentemente spiegata, in particolare la dispersione dei dati per le prove a 1110° C è risultata maggiore per i motivi che verranno di seguito spiegati.

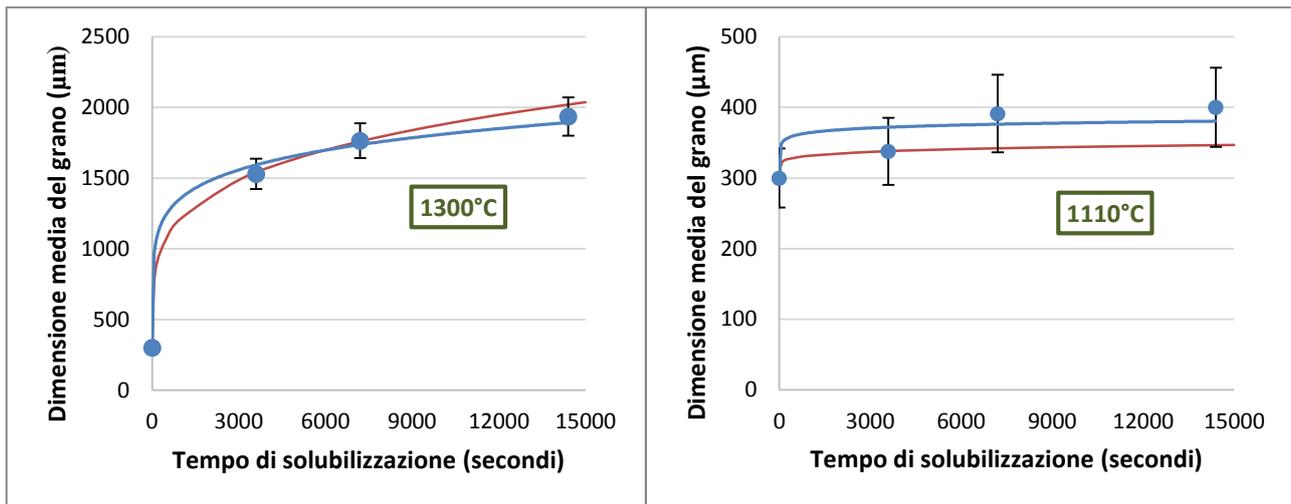


Figura 76: Andamento della dimensione media del grano ricavato per via analitica (in rosso) e per via sperimentale (in blu) per due livelli di temperatura (1110° C e 1300° C)

È possibile osservare che:

- A 1300° C l'andamento analitico risulta perfettamente concorde con quello sperimentale, mostrando un errore percentuale sempre inferiore al 5%. Questo risultato è inoltre particolarmente affidabile, grazie al fatto che a 1300° C la determinazione per via grafica dei bordi grano risulta assai attendibile grazie alla presenza di un'unica fase. Il risultato conferma dunque la previsione che era stata fatta dell'energia di attivazione, validando la bontà dei calcoli fatti.
- A 1110° C l'errore presente è nettamente maggiore rispetto al caso precedente, ma comunque accettabile (circa 15%): la crescita sperimentalmente ottenuta tra 2 ore e 4 ore è molto contenuta, validando dunque le osservazioni precedentemente fatte riguardo al fenomeno del *pinning*. Il maggiore errore rispetto al caso precedente è da ascrivere essenzialmente a due motivi. Innanzitutto l'energia di attivazione, che viene sempre mantenuta costante durante il calcolo, in accordo con quanto presente in letteratura, è in realtà funzione della temperatura, in particolare, inversamente proporzionale ad essa. Di conseguenza è probabile che l'energia di attivazione a 1110° C sia leggermente maggiore di quella a 1300° C, innalzando conseguentemente la costante K e dunque l'esponente n , andando a diminuire l'errore tra curva analitica e sperimentale. Il secondo motivo invece è da legarsi alla generale minore affidabilità dei dati relativi alla dimensione media del grano a 1110° C rispetto a quelli a temperatura maggiore, ottenuti per via grafica: in questo caso, essendo in presenza di due fasi, la determinazione certa dei bordi grano per via grafica è più difficoltosa, e richiederebbe una analisi SEM/EBSD per ogni campione per poter essere certi del dato calcolato sperimentalmente. A livello di interpretazione fisica del risultato, non è neanche possibile escludere che vi sia una progressiva diminuzione della fase austenitica nel tempo, e che dunque la microstruttura sia meno soggetta al fenomeno del *pinning* al progredire del tempo, in quanto c'è meno fase austenitica a bordo grano. Il modello analitico, infatti, ricavato sulla base di un solo valore nel tempo (dimensione del grano per 1 ora di solubilizzazione), non può tenere conto dell'eventuale ulteriore scomparsa della fase austenitica. Ciò permetterebbe una crescita maggiore del grano e dunque porterebbe all'avvicinamento della curva analitica verso quella sperimentale, diminuendo di conseguenza l'errore.

Sono stati quindi provati con dati sperimentali gli andamenti analitici ricavati precedentemente, validando dunque la teoria del *pinning* che sta alla base della maggiore crescita della dimensione media del grano riscontrata a 1300° C.

4.2.7 Prove di durezza

Infine si è ricercato come le evoluzioni microstrutturali osservate all'aumentare della temperatura di solubilizzazione influissero sulle proprietà meccaniche, in particolare sulla durezza. Dal momento che già con solubilizzazione a 1250° C sarebbe stato difficoltoso ricavare misure affidabili di durezza per la fase austenitica, sia a causa della sua progressiva scomparsa che a causa della molteplici forme in cui è presente, sono state effettuate le analisi della microdurezza per la sola matrice. A fianco di queste, è stata anche misurata la macrodurezza per ogni campione: ci si aspetta un progressivo avvicinamento dei due andamenti delle durezza, concordemente con la progressiva scomparsa della fase austenitica.

Con la stessa metodologia utilizzata nel caso *as-cast*, sono state dunque ricavate sette misure della durezza della fase β' (comprensiva di eventuali precipitati) e della macrodurezza per ogni campione, eliminati il valore massimo e il valore minimo, ed è poi stata calcolata la media e la deviazione standard. Analogamente, al fine di dare solidità quantitativa alla evidenza della scomparsa della fase austenitica, si è valutato mediante ImageProPlus l'area occupata dalla fase austenitica (fase di colore sempre chiaro grazie all'attacco chimico Beraha) e l'area occupata dalla fase β' . In questo caso sono state effettuate cinque misurazioni per campione, ed è poi stata calcolata la media e la deviazione standard. I risultati, coerenti con quanto era ipotizzabile, sono riportati nelle figure seguenti:

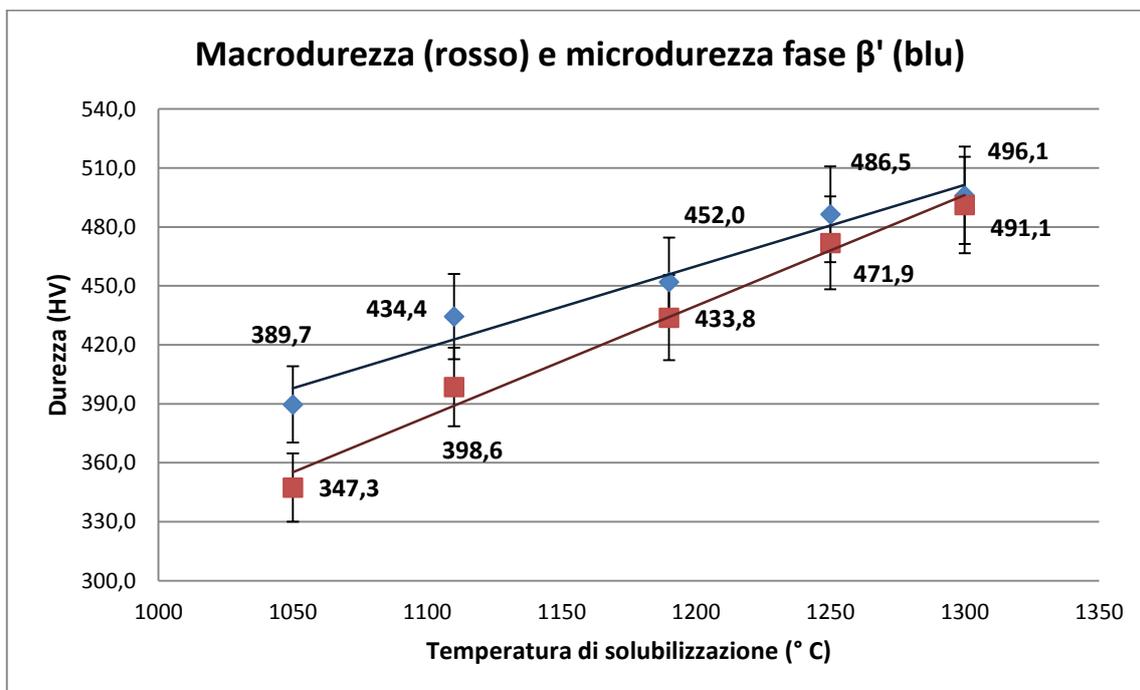


Figura 77: Aumento della durezza della matrice β' (in blu) e della macroductura (in rosso) in funzione della temperatura di solubilizzazione

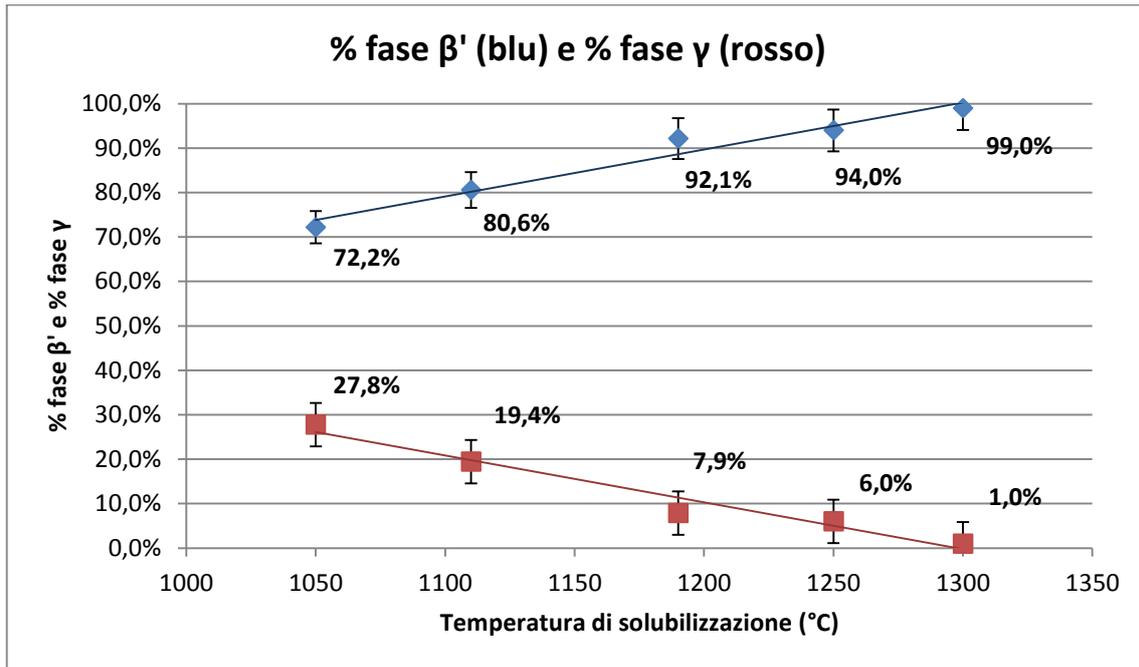


Figura 78: Progressivo incremento della fase β' all'aumentare della temperatura di solubilizzazione e scomparsa della fase austenitica

Gli andamenti ottenuti della macrodurezza e della microdurezza della matrice β' sono quasi lineari rispetto all'aumento della temperatura di solubilizzazione: in particolare gli aumenti percentuali della durezza ottenuti tra il campione solubilizzato a 1050° C e quello a 1300° C sono stati:

- Pari a circa il 27% per la durezza della fase β'
- Pari a circa il 42% per la macrodurezza

Il progressivo aumento della durezza può essere giustificato con la formazione crescente dei precipitati aciculari martensitici all'interno della matrice, come già osservato per il caso *as-cast*, per il quale i valori maggiori di durezza della matrice erano stati ottenuti in corrispondenza dei precipitati aciculari γ -MS. La scomparsa della fase austenitica infine, osservata qualitativamente nelle micrografie e validata dalla analisi con ImageProPlus, è in linea con quanto era ipotizzabile dagli studi presenti in letteratura [18]. Anche in questo caso l'andamento è risultato lineare con buona approssimazione.

4.3 Trattamenti termici a basse temperature

4.3.1 Trattamento termico isoterma a 900° C

In ottica di maggiore completezza nella trattazione del meccanismo di invecchiamento, che sarà discusso nel capitolo successivo, è stato studiato il trattamento termico a temperature inferiori ai 1000° C. Nelle immagini successive sono mostrate le micrografie per un campione trattato a 900° C, con le stesse modalità dei precedenti campioni ma con un tempo di permanenza in forno pari a 24 ore. Si possono fare numerose osservazioni di carattere qualitativo:

- La fase austenitica presenta le due classi morfologiche osservate per il campione solubilizzato a 1050° C (fase austenitica e precipitati di γ -W e γ -MS); non sono presenti precipitati di altro tipo all'interno della matrice.
- È evidente una precipitazione all'interno della fase austenitica: è possibile vedere una grande quantità di precipitati che sembrerebbero essere della stessa fase della matrice.

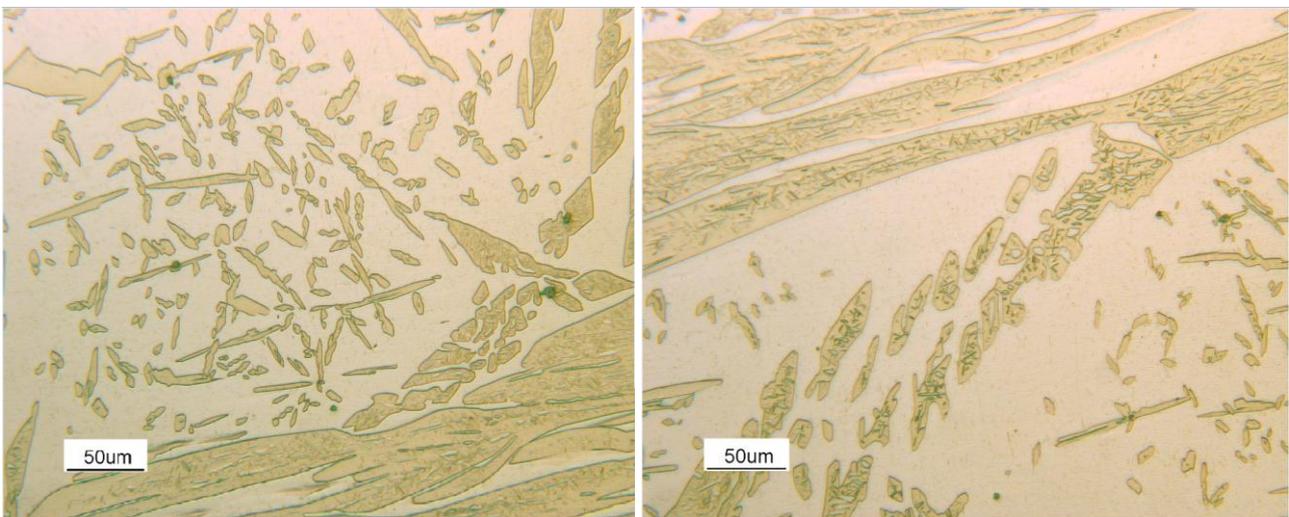


Figura 79: Micrografie 200x del campione trattato a 900° C con il dettaglio della doppia morfologia di fase austenitica

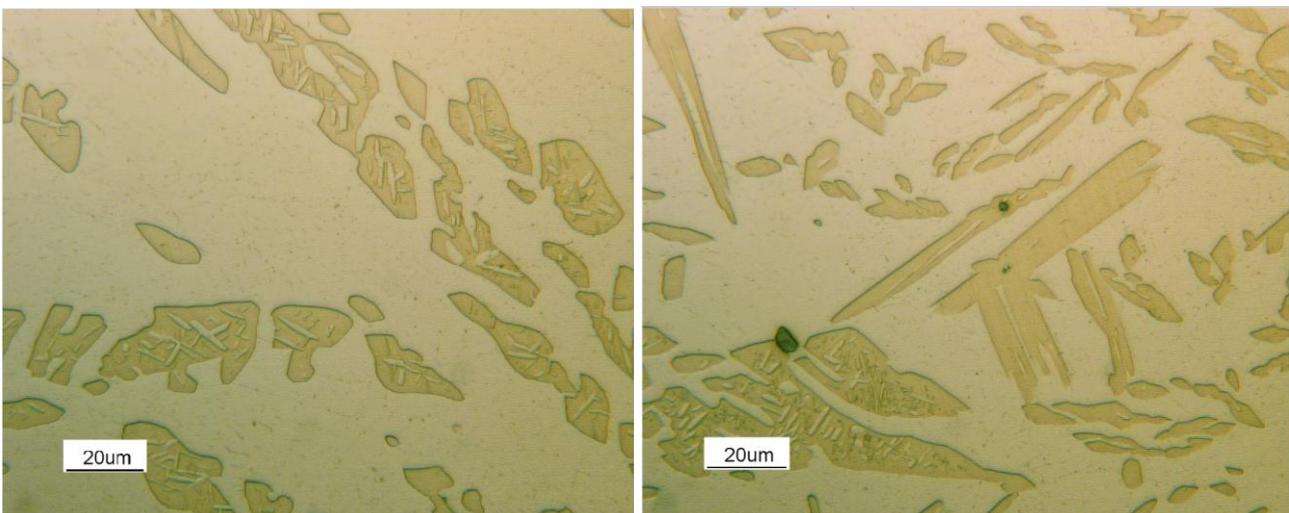


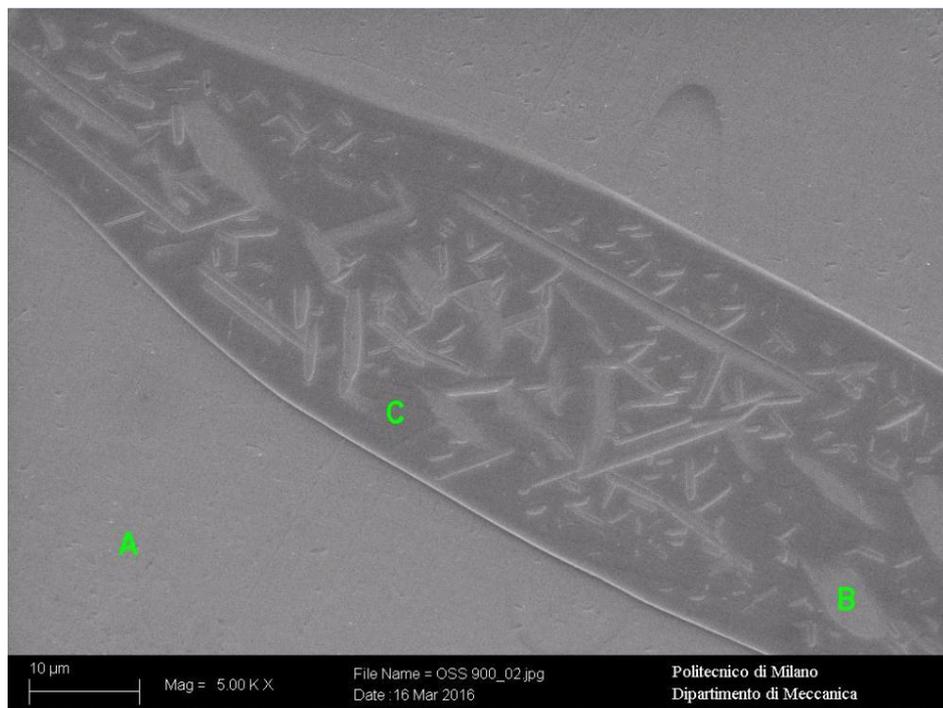
Figura 80: Micrografie 500x del campione trattato a 900° C con il dettaglio della precipitazione osservabile nella fase austenitica

Discussione dei risultati

Anche in questo caso compaiono le due classi morfologiche di austenite discusse precedentemente; è interessante tuttavia notare come la precipitazione avvenga principalmente nella fase austenitica piuttosto che nei precipitati di γ -W e γ -MS. Inoltre, ad eccezione di questi ultimi, non sono presenti ulteriori precipitati nella matrice β' che siano riconducibili ad altre fasi: la situazione dunque, a livello di precipitazione nella matrice β' , è del tutto simile a quanto precedentemente osservato a 1050° C (figura 50)

Come evidente dalle micrografie grazie ai colori dati alle fasi dall'attacco chimico, con tutta probabilità la fase che precipitata nell'austenite è la stessa della matrice. Questo spiegherebbe anche la precipitazione preferenziale nella fase austenitica piuttosto che nei precipitati di γ -W e γ -MS, a causa della maggior ricchezza di elementi formatori della fase β' nella fase, come già osservato nell'analisi SEM/EDS condotta per il campione solubilizzato a 1050° C (figura 56, tabella 6). Sembrerebbe inoltre essere evidente una orientazione dei precipitati nella fase austenitica, secondo almeno due direzioni preferenziali, e ciò sarà discusso nella successiva analisi mediante SEM/EBSD.

Per validare quanto osservato dalle micrografie e identificare in maniera univoca i precipitati rinvenuti nella fase austenitica è stata condotta una analisi chimica sul campione; i risultati sono riportati in figura 81:



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
A (Fase β')	10,15	0,93	14,14	68,24	6,53
B (Precipitati)	9,80	1,06	16,09	65,91	7,14
C (Austenite)	7,20	1,27	19,97	68,16	3,40

Figura 81: Immagine SEM/SE del campione trattato a 900° C; Tabella 12: Analisi SEM/EDS, con il dettaglio dell'analisi chimica condotta sui precipitati

L'analisi SEM/EDS conferma quanto ipotizzato dall'osservazione delle micrografie: i precipitati nella fase austenitica sono simili per composizione chimica a quelli della matrice, presentando alti valori di nichel e alluminio e bassi valori di manganese e cromo, che vanno ad arricchire la fase austenitica circostante.

Conferma ulteriore dell'interpretazione data all'analisi chimica giunge dalla analisi SEM/EBSD condotta sul campione, riportata in figura 82:

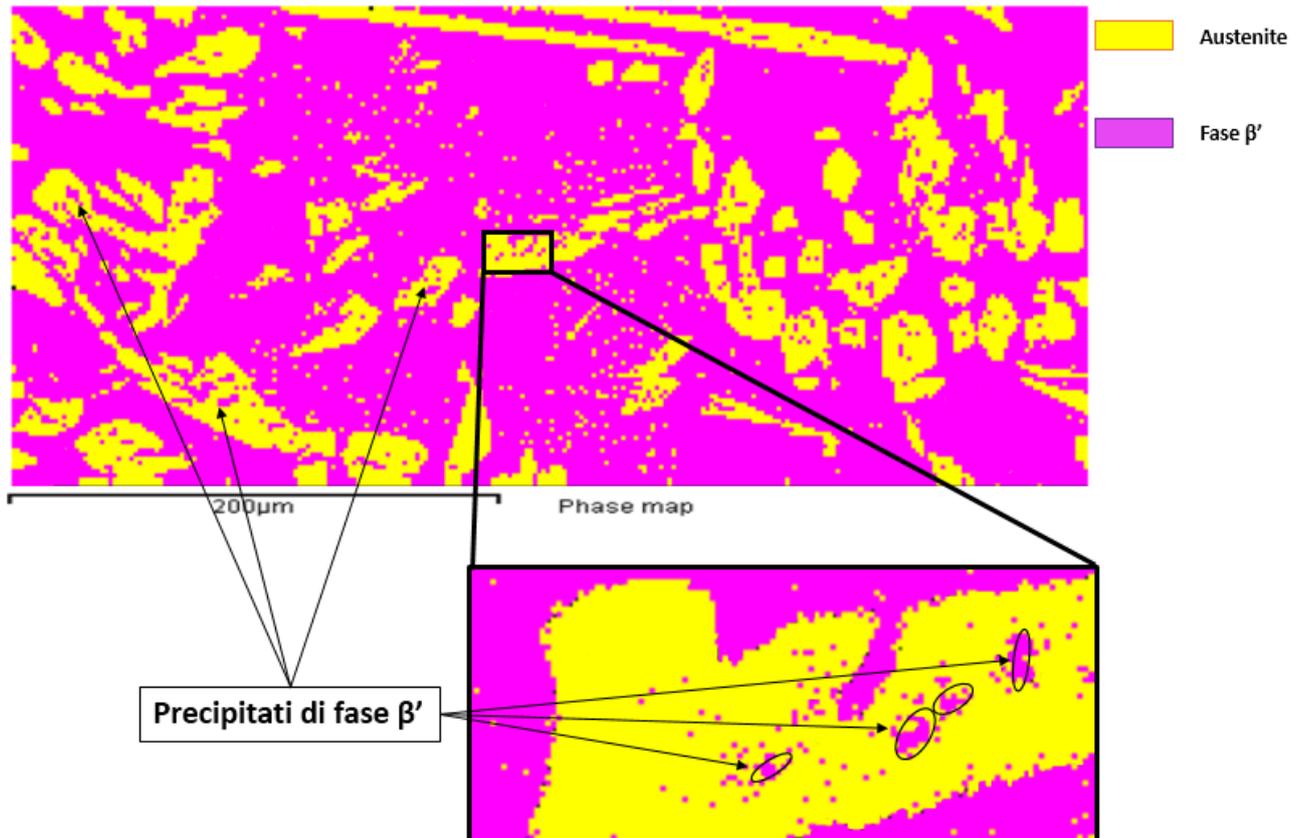


Figura 82: Analisi EBSD del campione trattato a 900° C che mostra la presenza della doppia e reciproca precipitazione che avviene tra fase austenitica e fase β'

Viene confermato in pieno il risultato dell'analisi chimica, mostrando come i precipitati all'interno della fase austenitica siano effettivamente della stessa fase della matrice (fase β'). È anche possibile osservare la presenza di precipitati di fase austenitica (γ -W e γ -MS) all'interno della matrice β' , in linea con le osservazioni precedentemente fatte.

Oltre a ciò, è stata anche ricercata evidenza della presenza delle due direzioni preferenziali dei precipitati osservate dalla analisi micrografica: l'analisi direzionale della fase β' , riportata in figura 83, mostra infatti come siano presenti due direzioni preferenziali (i quattro precipitati, evidenziati in rosso, mostrano colori a due a due uguali in ogni direzione, provando dunque la presenza di almeno due direzioni di precipitazione).

In particolare una direzione sembra essere la stessa della matrice, mentre l'altra direzione è differente: la presenza di due direzioni preferenziali dei precipitati potrebbe essere indice di una orientazione di tipo *Kurdjumov–Sachs* (K-S), e a questo proposito appaiono interessanti i risultati ottenuti in [44].

È stata infatti in quel caso valutata la relazione esistente tra i precipitati di fase β' e la fase austenitica in una lega Fe-34,5Mn-15Al-7,5Ni, dopo solubilizzazione a 1200° C e invecchiamento a 200° C e 300° C: l'analisi condotta mediante TEM ha proprio confermato l'esistenza di una relazione K-S tra le due fasi, mostrando somiglianza con quanto ricavato per l'acciaio in studio, che possiede composizione chimica differente ma gli stessi alliganti.

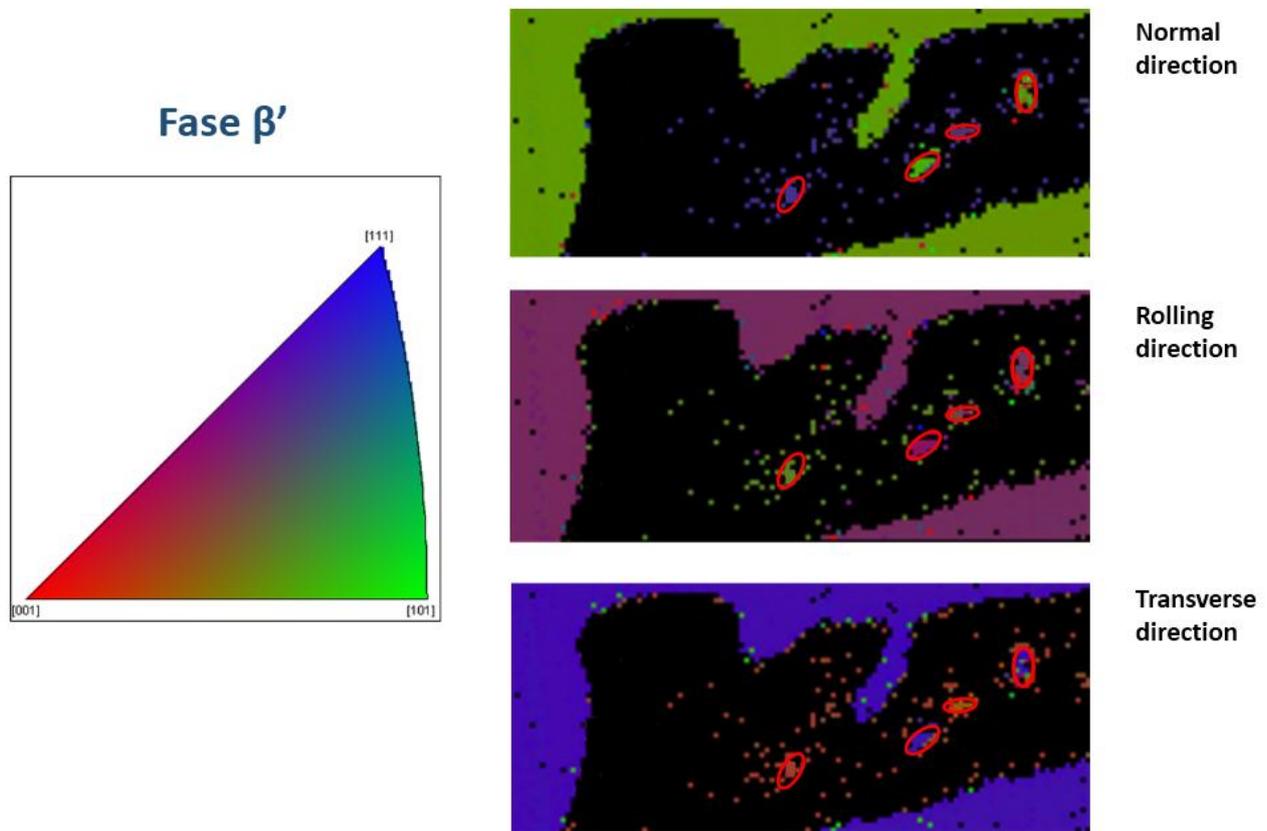


Figura 83: Analisi direzionale della fase β' del campione trattato a 900° C per 24 ore; è visibile la presenza di due direzioni preferenziali nei precipitati della fase austenitica, di cui una direzione è la stessa della matrice

Sono dunque state confermate mediante analisi SEM/EBSD tutte le osservazioni precedentemente fatte a partire dall'analisi micrografica: la presenza della doppia precipitazione di fase β' all'interno della matrice austenitica e viceversa, e la presenza di due direzioni preferenziali dei precipitati di fase β' nella matrice austenitica. In appendice (figura 175 e 176) sono disponibili anche le analisi direzionali per le altre fasi.

La trasformazione osservata, in particolare la doppia precipitazione avvenuta (fase β' nella fase austenitica e viceversa), è in realtà tipica delle leghe appartenenti al sistema Fe-Al-Ni, che si conferma ancora una volta la chiave di lettura preferenziale delle trasformazioni osservate. In [45] è stata studiata una lega Fe-35Ni-20Al, avente microstruttura formata da fase austenitica e fase β' . La micrografia successiva mostra la precipitazione che avviene a 1000° per tempi pari a 24 ore, e l'analisi chimica così come l'analisi XRD confermano che si tratti di una doppia e reciproca precipitazione, senza il coinvolgimento di altre fasi. Sembrerebbero inoltre anche identificabili come γ -W e γ -MS i precipitati di fase austenitica, in quanto alcuni appaiono allungati e orientati secondo alcune direzioni preferenziali (γ -W), mentre altri, di forma romboidale, non sembrano possedere alcuna direzione specifica (γ -MS): tutto ciò è in linea con quanto osservato per il campione trattato a 900° C.

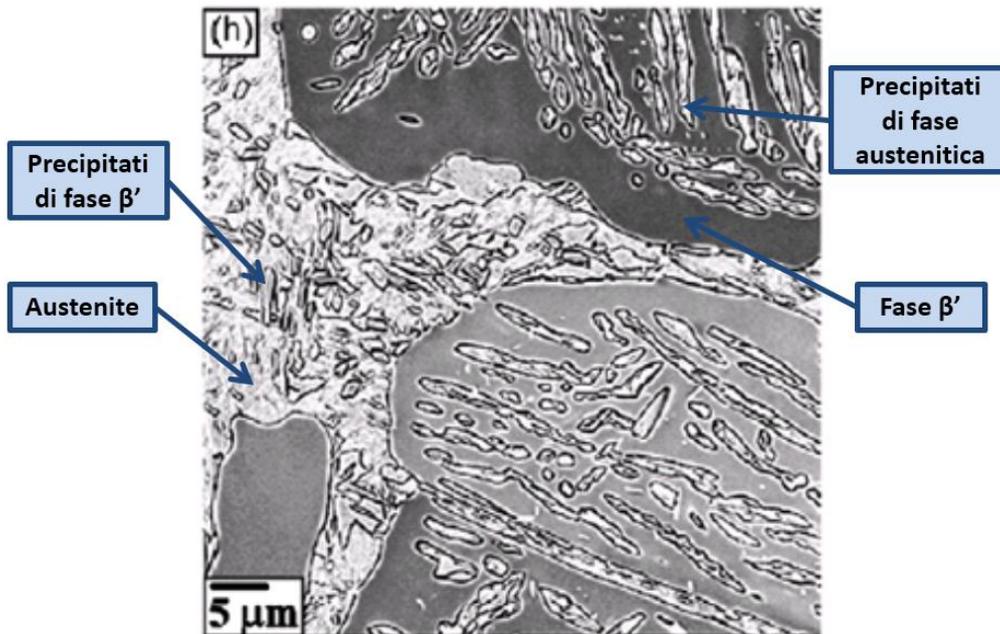


Figura 84: Doppia precipitazione in una lega Fe-35Ni-20Al mantenuta a 1000° C per 24 ore [45]

Risulta infine di interesse uno studio mirato a comprendere quale sia il limite massimo di temperatura alla quale si presenta questa precipitazione: è stato dunque realizzato un campione a partire dal materiale as-cast e successivamente trattato alla temperatura di 950° C per un'ora. In figura 85 sono riportati una micrografia e un dettaglio ottenuto mediante SEM/SE della precipitazione che avviene nella fase austenitica, che mostrano come sia evidente la stessa trasformazione osservata anche per il precedente campione.

Anche in questo caso inoltre è osservabile la presenza di due direzioni preferenziali di precipitazione, in linea con quanto precedentemente osservato.

È dunque possibile concludere come per questa trasformazione il limite superiore di temperatura sia intorno ai 1000° C, considerando che a 950° C è ancora presente e a 1050° C invece non è possibile osservarla.

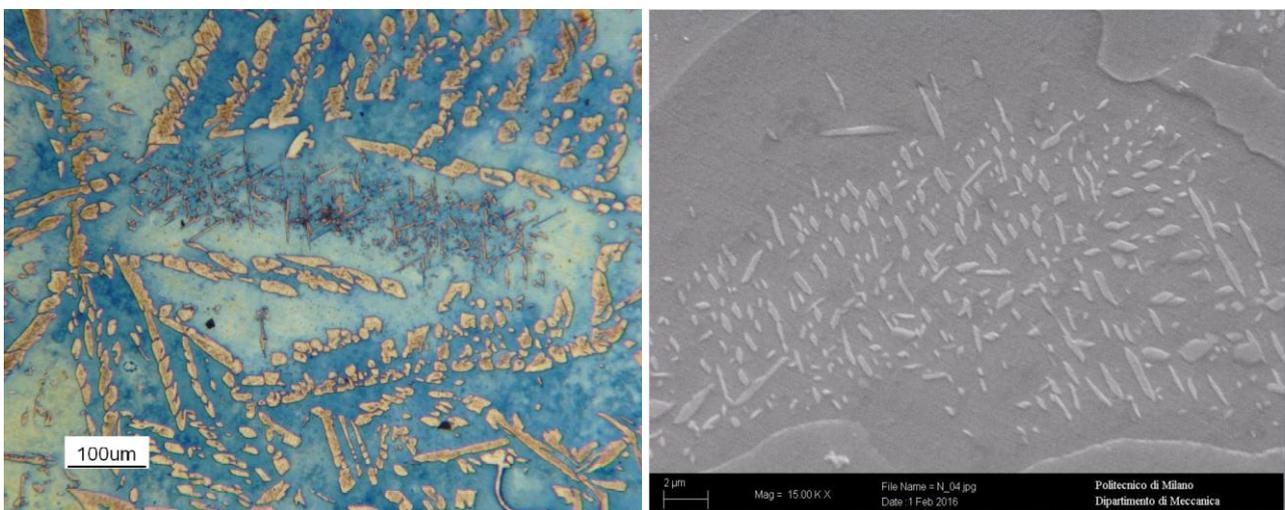


Figura 85: Micrografia 100x (sinistra) e immagine SEM/SE (destra) del campione trattato a 950° C

4.3.2 Trattamento termico isoterma a 750° C

È stato poi analizzato un campione trattato sempre per 24 ore ma a 750° C. Le micrografie ottenute mostrano una microstruttura particolarmente ricca di precipitati in entrambi le fasi; è possibile infatti osservare che:

- La matrice appare essere ricca di precipitati, di due classi dimensionali: sono presenti precipitati micrometrici, a morfologia principalmente aciculare, e precipitati a dimensione inferiore al micron nelle zone a maggiore lontananza dalla fase austenitica. I precipitati più piccoli inoltre vanno spesso a definire i subgrani della matrice.
- La fase austenitica appare anche in questo caso ricca di precipitati, che nelle micrografie appaiono di colore verde (figura 86). Non sembrano essere presenti inoltre i precipitati di γ -W e γ -MS.
- È presente una orientazione preferenziale dei precipitati nella fase austenitica.

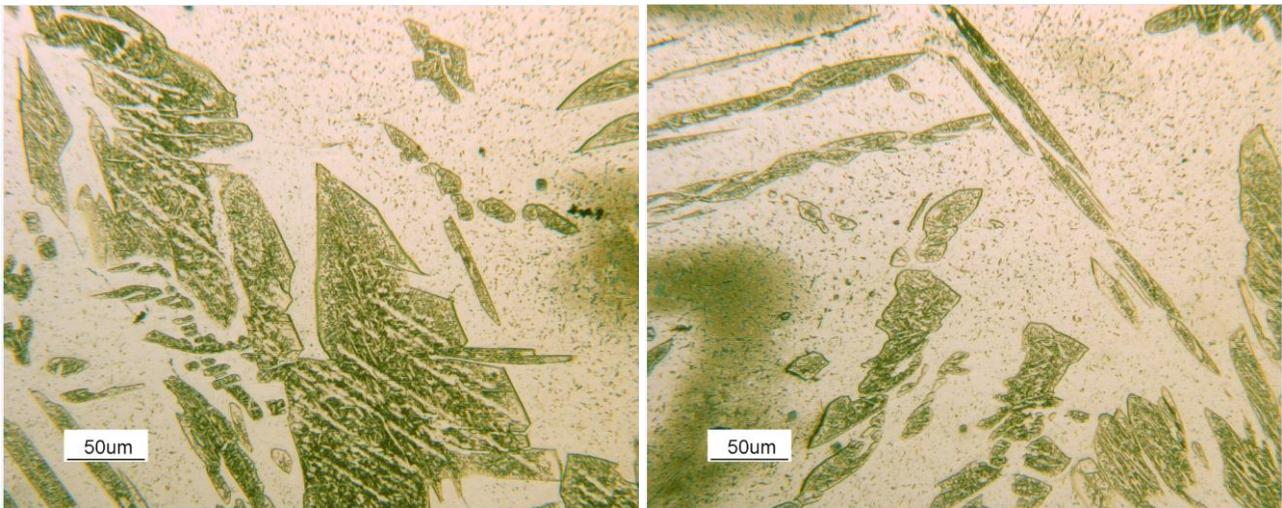


Figura 86: Micrografie 200x del campione trattato a 750° C; è visibile la precipitazione che avviene nell'austenite e l'orientazione preferenziale dei precipitati (a sinistra)

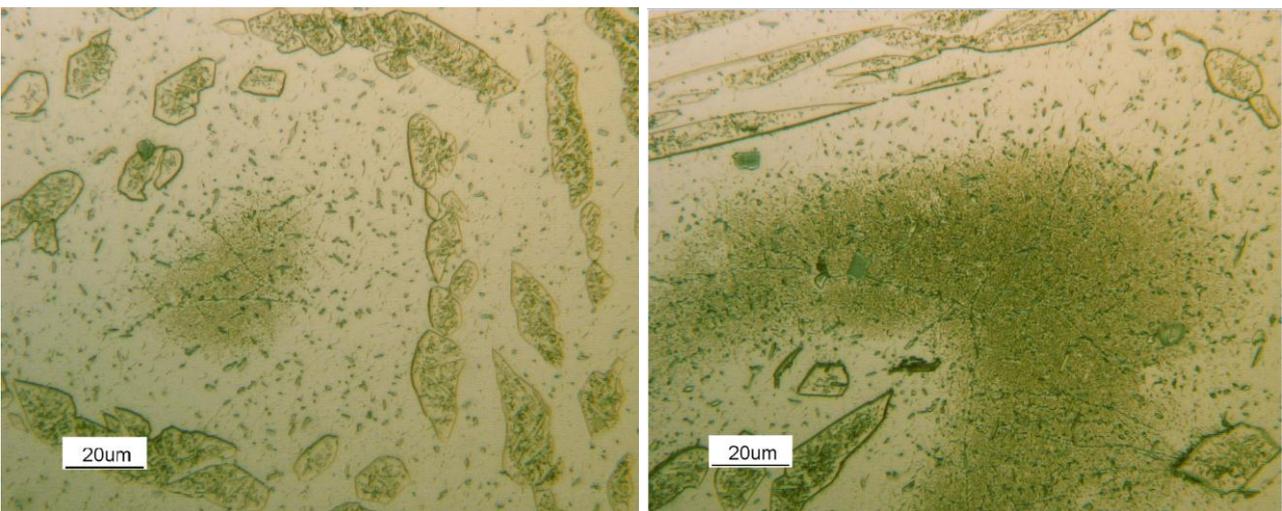


Figura 87: Micrografie 500x del campione trattato a 750° C con il dettaglio della doppia classe dimensionale di precipitati osservabili nella matrice

Discussione dei risultati - matrice (fase β')

È necessario dunque una analisi dettagliata delle precipitazioni che avvengono nella fase austenitica e nella matrice. L'analisi condotta mediante SEM/EDS per la matrice ha rivelato come entrambi le classi di precipitati rilevate siano ricche di manganese e cromo, come è possibile vedere in figura 88:



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
A (Fase β')	9,74	0,73	15,03	68,57	5,93
B (Fase β'+Precipitati)	9,67	0,77	14,88	69,10	5,57
C (Precipitati)	8,26	11,80	25,35	49,51	5,08
D (Precipitati)	7,29	17,54	29,99	39,73	5,46

Figura 88: Immagine SEM/SE della matrice per il campione ossidato a 750° C; Tabella 13: Analisi SEM/EDS

I risultati della analisi chimica mostrano come i precipitati osservati all'interno della matrice, assai ricchi di cromo e manganese, siano costituiti da fase σ , e della fase σ appartenete al diagramma di stato cromo-manganese. È possibile osservare in maniera chiara la dimensione delle due classi, in un caso dell'ordine del micron e nell'altro caso probabilmente dell'ordine del nanometro; si può inoltre valutare l'effettiva concentrazione di cromo e manganese all'interno della fase stessa, provando ad esempio che per il punto C la fase σ sia composta circa per il 55% da manganese e per il 45% da cromo, e che non sia presente alcun altro elemento chimico.

È interessante osservare come non siano presenti PFZ nei dintorni dei precipitati micrometrici; il risultato è probabilmente connesso al fatto che la loro formazione passi attraverso un locale e progressivo accrescimento mediante coalescenza dei precipitati a dimensione minore.

I risultati ottenuti sono concordi con il diagramma cromo-manganese, che viene riportato in figura 89, insieme al diagramma temperatura/tempo per un acciaio inossidabile duplex che mostra la zona di precipitazione della fase σ (anche se in questo caso la fase σ è del sistema Fe-Cr-Ni). Da diagramma

di stato il limite inferiore per la formazione di fase σ dovrebbe essere leggermente maggiore del 60%, in ogni caso la presenza di molti elementi di lega diversi da cromo e manganese potrebbe avere modificato le curve e dunque è assolutamente plausibile che con il 55% di manganese si tratti ancora di fase σ .

Osservando invece il digramma temperatura/tempo, si nota come una così massiccia precipitazione è concorde con la curva, in quanto a circa 750° C si è nelle condizioni maggiormente favorevoli per la precipitazione di fase σ . Inoltre il limite superiore di formazione della fase, che nel caso di acciai inossidabili duplex è circa 900° C, risulta perfettamente in linea con quanto ottenuto per l'acciaio in studio, infatti a 900° C non erano osservabili precipitati di fase σ .

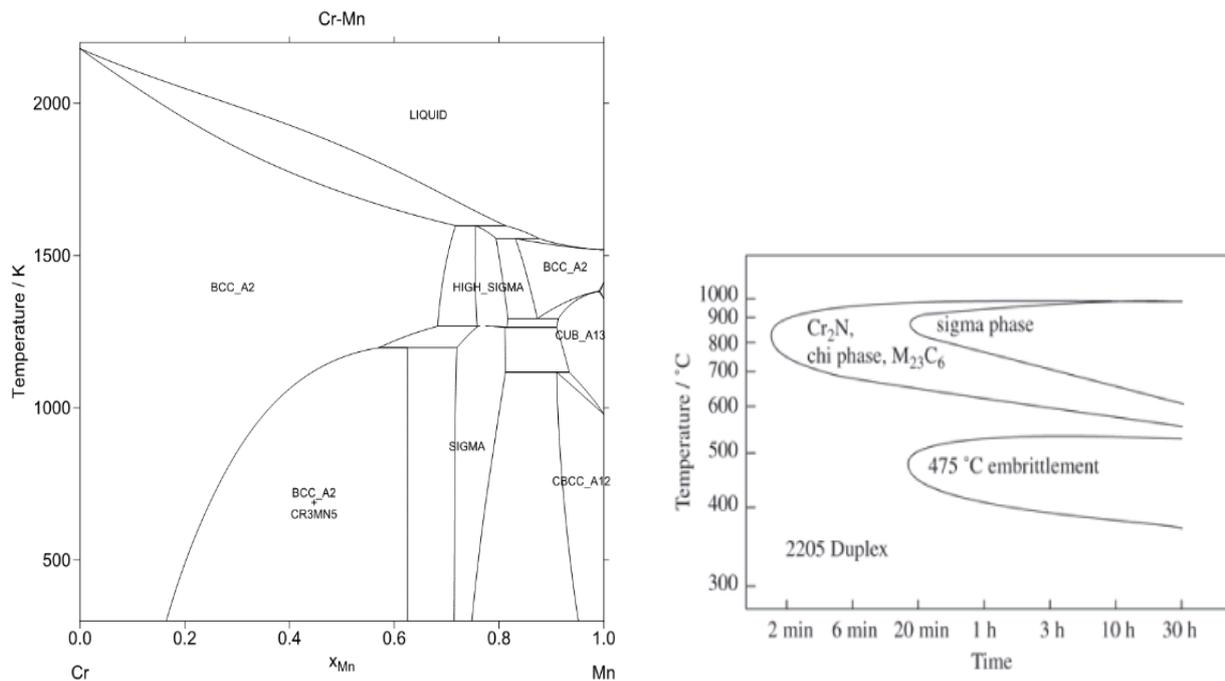
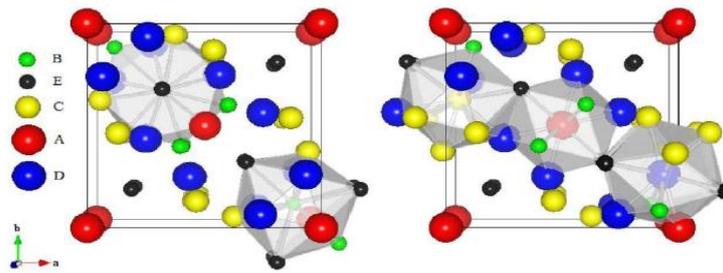


Figura 89: Diagramma Cr-Mn (sinistra, [46]) e campo di esistenza della fase σ per un acciaio inossidabile duplex nel diagramma temperatura/tempo (destra, [47])

La fase σ è una fase che è presente in molti sistemi binari: oltre al diagramma Fe-Cr, essa è presente anche nel diagramma Cr-Mn [48]. La struttura cristallina, tetragonale, è sempre la medesima per tutti i sistemi, e a livello morfologico è stato rilevato come per lunghi tempi di permanenza in temperatura la forma sia essenzialmente aciculare [49], e questo è evidente anche per i precipitati osservabili nell'acciaio in studio. La nucleazione avviene inoltre, più che in relazione alla quantità di cromo o manganese presenti nella fase, in funzione della struttura cristallina della stessa: le strutture cubiche a corpo centrato presentano precipitazione di fase σ molto più velocemente che le strutture cubiche a facce centrate, e questo grazie al maggiore tasso di diffusione.

Tutti questi aspetti, che sono stati osservati e studiati direttamente per gli acciai inossidabili duplex, si applicano anche all'acciaio in studio, per il quale infatti si osserva la presenza di precipitati di fase σ solo nella matrice, che è fase β' e dunque cubica a corpo centrato, ed è inoltre quella che presenta la minore *driving force* chimica, in quanto in presenza di fase austenitica e fase β' il cromo si rivela essere un elemento austenitizzante.



$\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ for $x = 0.495$, $a = 0.87968$ nm, $c/a = 0.518$.
 n_{coord} - site coordination numbers; n_{mult} - site multiplicities

Site	n_{coord}	n_{mult} (Wyck.pos.)	x at 923 K	y at 923 K	z at 923 K	Empirical scheme
A	12	2(a)	0	0	0	(Mn,Fe,Co,Ni)
B	15	4(f)	0,39864(4)	0,39864(4)	0	(Ti,V,Cr,Mn,Mo)
C	14	8(i)	0,46349(4)	0,13122(4)	0	mixed
D	12	8(i)	0,73933(4)	0,06609(4)	0	(Mn,Fe,Co,Ni)
E	14	8(j)	0,18267(3)	0,18267(3)	0,25202(9)	mixed

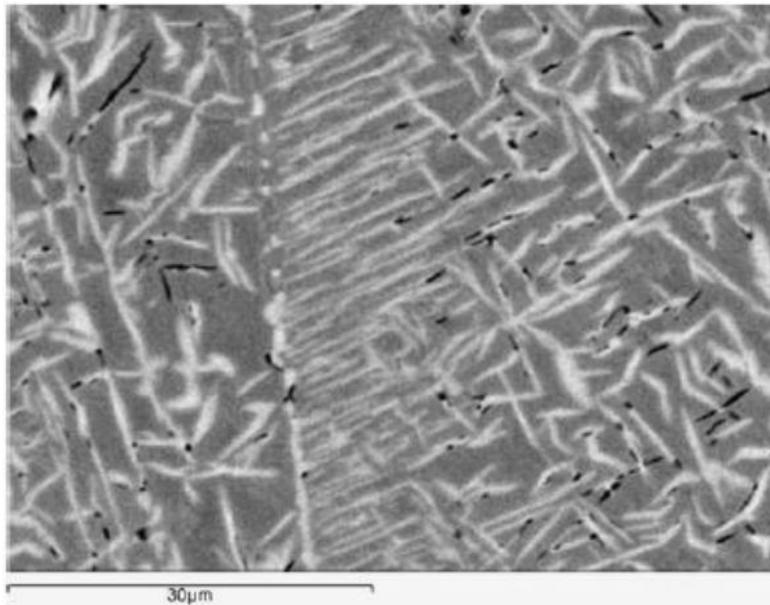


Figura 90: Struttura cristallina della fase σ [48] e morfologia aciculare ricavata per un acciaio inossidabile duplex [49], che mostra grande somiglianza con quanto ottenuto in figura 88

Negli acciai inossidabili duplex inoltre la formazione della fase σ avviene nella ferrite, a partire dall'interfaccia con la austenite, a causa della presenza della reazione eutettoidica [50]. In questo caso non si è ottenuta evidenza sperimentale di una reazione eutettoidica, ma è tuttavia possibile, come sarà evidente nelle immagini successive, osservare come l'interfaccia tra fase austenitica e matrice sia assai ricca di fase σ . Il progressivo meccanismo di formazione della fase sigma, non visibile su questo campione a causa delle elevate temperature e del lungo tempo di trattamento termico, sarà spiegato nel capitolo relativo all'invecchiamento.

In figura 91 sono riportati i risultati di una analisi *linescan* volta all'identificazione per via chimica della fase σ , che risulta presente in tre morfologie: come precipitato all'interfaccia austenite/matrice e come precipitati a morfologia e dimensione differente nella matrice (precipitati sferoidali nanometrici, punto B della figura 88, e precipitati aciculari micrometrici, punto C della figura 88).

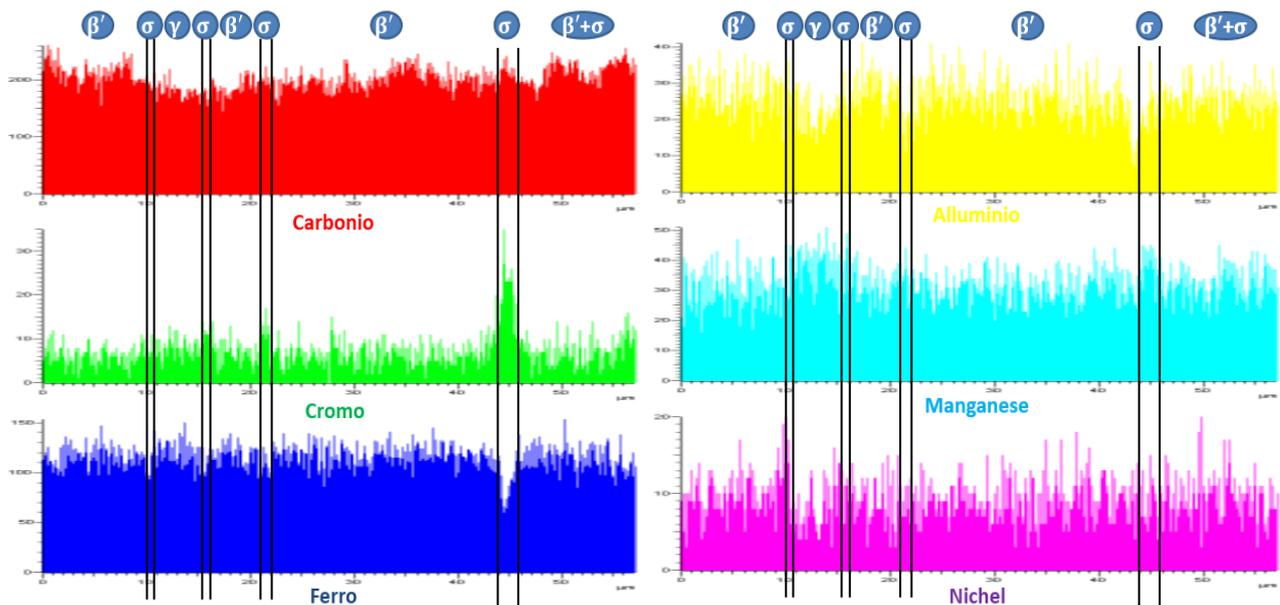
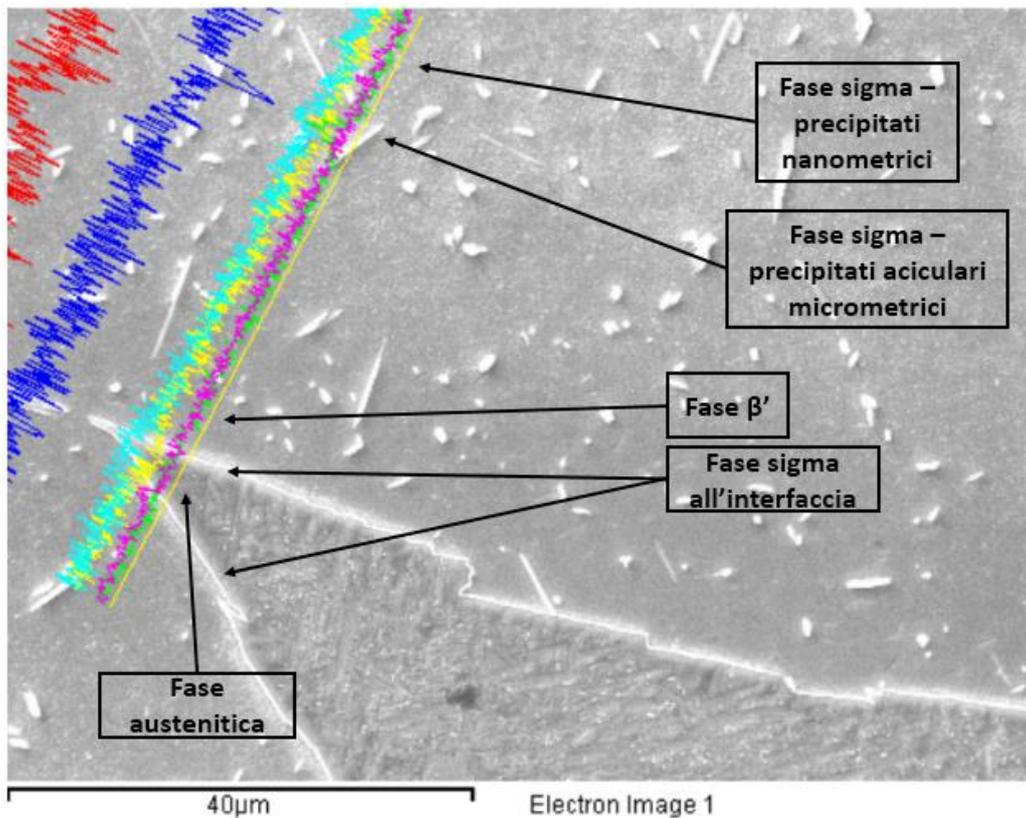


Figura 91: Analisi chimica linescan che mostra le zone ove è presente la fase σ (interfaccia e sotto forma di precipitati di differenti dimensioni nella matrice)

L'analisi conferma che siano proprio tre le morfologie e le zone in corrispondenza delle quali è possibile rinvenire fase σ , e cioè all'interfaccia, e nella matrice sotto forma di precipitati nanometrici e aciculari micrometrici. Con riferimento alla figura sulla quale è stata effettuata l'analisi *linescan*, quando si incontra fase σ è possibile registrare:

- Alta concentrazione di manganese e cromo
- Bassa concentrazione di ferro, nichel e alluminio

È inoltre possibile fare altre osservazioni:

- La fase austenitica è confermata essere ricca di cromo e manganese e povera di nichel e alluminio, a differenza della matrice β' .
- La presenza di carbonio (da intendersi come puramente qualitativa) è maggiore nella matrice β' rispetto alla fase austenitica, e sembra essere presente anche un picco in corrispondenza della fase σ .
- Sono presenti evidenti PFZ nei dintorni della fase austenitica, a causa della minore presenza in quelle zone di cromo e manganese, che sono elementi formatori della fase σ .

Altro risultato interessante per la matrice è che non sono presenti precipitati di tipo γ -W e γ -MS, osservabili invece per il campione trattato a 900°C : il limite inferiore di temperatura per la formazione di questa fase si colloca dunque tra i 750°C e i 900°C ; una successiva analisi con trattamento termico a 850°C servirà proprio per definire con maggiore certezza il limite inferiore di formazione di γ -W e γ -MS.

Discussione dei risultati - fase austenitica

Nell'immagine successiva ottenuta mediante SEM/SE (figura 92) è possibile vedere il dettaglio della precipitazione che avviene nella fase austenitica; in particolare sono individuabili da una prima analisi qualitativa:

- Precipitati simili morfologicamente a quelli rinvenuti per il campione trattato a 900°C ma molto meno definiti; sembrerebbe dunque essere una fase simile alla matrice di fase β' , come anche osservato dalle micrografie.
- Precipitati più piccoli e di forma aciculare, sempre nella matrice austenitica.
- Fase a bordo grano, con tutta probabilità fase σ , come già precedentemente evidenziato.

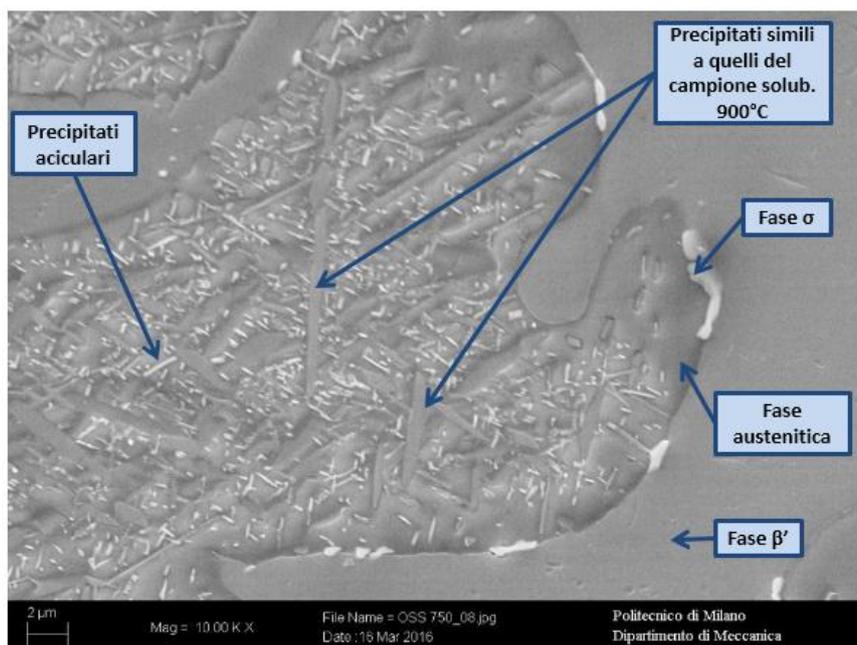


Figura 92: Immagine SEM/SE con l'individuazione qualitativa di tutti i precipitati presenti

Per poter stabilire con certezza le fasi coinvolte nel processo di precipitazione e tenendo conto delle dimensioni molto ridotte dei precipitati sono necessarie alcune analisi chimiche mediante SEM/EDS, mostrate in figura 93-94.



	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%C
A	11,99	0,99	13,79	66,12	7,11	28,75
B	8,00	0,96	18,02	68,07	4,95	29,45
C	10,40	1,04	15,95	67,66	4,95	30,09
D	8,86	1,33	15,87	68,37	5,57	27,39



	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%C
A	10,27	0,63	13,46	68,57	7,06	13,45
B	7,85	1,18	18,67	67,99	4,31	15,47
C	6,34	10,91	26,98	52,77	3,00	18,42
D	5,90	17,82	29,65	43,61	3,02	20,71
E	10,98	1,10	17,42	62,10	8,40	11,11
F	7,93	0,99	17,17	68,50	5,40	12,38

Figura 93-94: Immagini SEM/SE di due grani di austenite; Tabella 14-15: Analisi SEM/EDS della precipitazione nella fase austenitica con concentrazione di carbonio (da intendersi puramente qualitativa)

Innanzitutto l'analisi chimica conferma come la fase a bordo grano sia ancora una volta fase σ (punto C immagine b): la sua posizione è dunque in linea con le osservazioni precedentemente fatte nel caso della matrice. Per gli altri precipitati l'identificazione mediante via chimica è piuttosto difficile a causa delle dimensioni molto piccole; è tuttavia possibile fare una serie di osservazioni qualitative:

- La composizione chimica dei precipitati simili a quelli rinvenuti a 900°C (punto C figura 93, punto F figura 94) rivela che sono più ricchi di alluminio e più poveri di manganese rispetto alla matrice, e appaiono anche leggermente più ricchi di nichel, anche se molto meno di quelli rinvenuti a 900°C , nei quali invece la differenza di nichel rispetto alla matrice era netta e evidente. È in ogni caso assai probabile, alla luce di quanto osservato a 900°C e in relazione alla morfologia e alla composizione chimica, che si tratti di fase β' .
- I precipitati aciculari appaiono essere invece ricchissimi di nichel e alluminio (punto E figura 94), lasciando pensare che possano essere un composto intermetallico. Questa possibilità è

suffragata dall'osservazione della concentrazione di carbonio, da ritenere puramente indicativa ma utile al fine di osservare un andamento qualitativo: in corrispondenza dei precipitati aciculari il tenore di carbonio raggiunge sempre il minimo, concordemente con il fatto che si tratti di un composto intermetallico.

Risulta dunque necessario uno studio del diagramma di stato nichel-alluminio: se infatti sono presenti composti intermetallici ricchi di questi elementi, ci si aspetta di trovarne evidenza nel diagramma di stato.

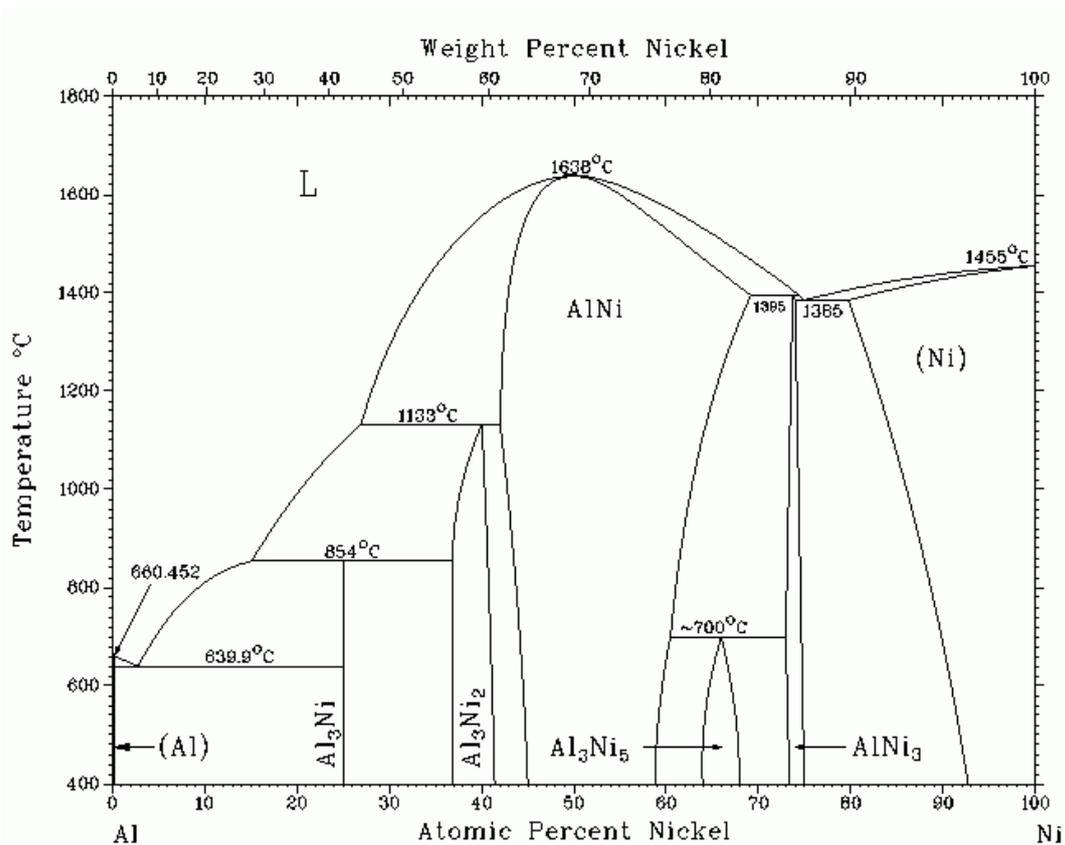


Figura 95: Diagramma di stato nichel-alluminio [51]

Sono effettivamente molti i composti intermetallici che possono formarsi alla temperatura di 750° C: in particolare è possibile osservare come, eccezion fatta per $AlNi_3$, siano tutti stabili a temperature relativamente basse, il che è concorde con il fatto che una simile precipitazione non sia più osservabile a 900° C.

In particolare Al_3Ni_5 appare essere il composto più probabile, in quanto stabile a bassa temperatura (fino a circa 700° C, ma il campo di esistenza cambierà naturalmente in funzione degli elementi di lega) e ricco in modo simile di entrambi gli elementi chimici (come precedentemente osservato per il punto F della figura 94).

Per poter tuttavia essere certi di una precipitazione che coinvolga, oltre alla fase β' , anche alcuni dei composti intermetallici caratteristici del diagramma di stato nichel-alluminio, è stato necessario condurre una analisi EBSD finalizzata all'osservazione dei precipitati nella fase austenitica. I risultati sono riportati in figura 96.

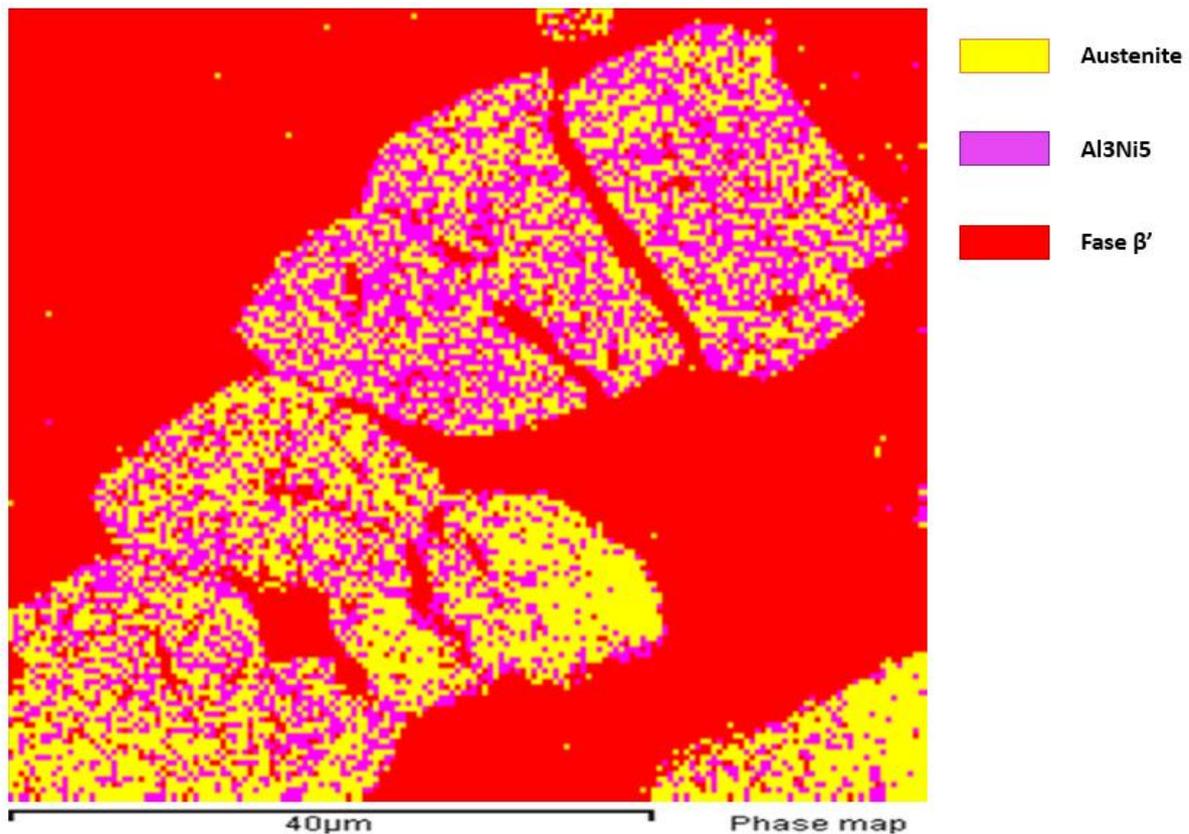


Figura 96: Analisi EBSD del campione trattato a $750^\circ C$, con il dettaglio dei precipitati osservabili nella fase austenitica

L'analisi EBSD conferma la presenza di precipitati di fase β' e di Al_3Ni_5 : a livello morfologico è possibile apprezzare la forma dei precipitati di fase β' , che si rivelano simili a quelli osservati a $900^\circ C$, come già precedentemente osservato dalla analisi micrografica (figura 86); invece solo in alcune zone è possibile apprezzare la morfologia aciculare dei precipitati di Al_3Ni_5 , data la loro dimensione estremamente piccola che necessiterebbe di una risoluzione molto maggiore.

È possibile osservare anche che i precipitati di fase β' appaiono numericamente inferiori a quelli di Al_3Ni_5 , contrariamente a quanto osservabile dalle immagini ottenute mediante SEM/SE, in cui sembravano presenti in quantità simili (figura 92): è possibile che alcune zone, apparentemente scambiabili per fase β' nelle micrografie e nelle immagini SEM/SE, siano in realtà di fase Al_3Ni_5 , che ha raggiunto dimensioni superiori a causa dei fenomeni di coalescenza tipici di tempi di permanenza in forno elevati. È anche plausibile il caso contrario, ossia che si tratti invece di fase austenitica, che sembra assumere erroneamente la morfologia tipica di un precipitato di fase β' a causa dei precipitati di Al_3Ni_5 che si dispongono secondo direzioni preferenziali. Nessuna di queste possibilità è comunque supportata da evidenze sperimentali, e non possedendo una micrografia o immagine SEM della zona analizzata con EBSD è impossibile dire quale opzione sia più probabile. Risulta in ogni caso dimostrato come la precipitazione che si osserva nella fase austenitica a $750^\circ C$ coinvolga, oltre alla fase β' , anche il composto intermetallico Al_3Ni_5 .

Come precedentemente effettuato anche nel caso del trattamento termico a $900^\circ C$, si è ricercata evidenza della presenza dell'orientazione preferenziale osservata dalla analisi micrografica (figura 86); in particolare l'indagine si è concentrata sui precipitati di Al_3Ni_5 .

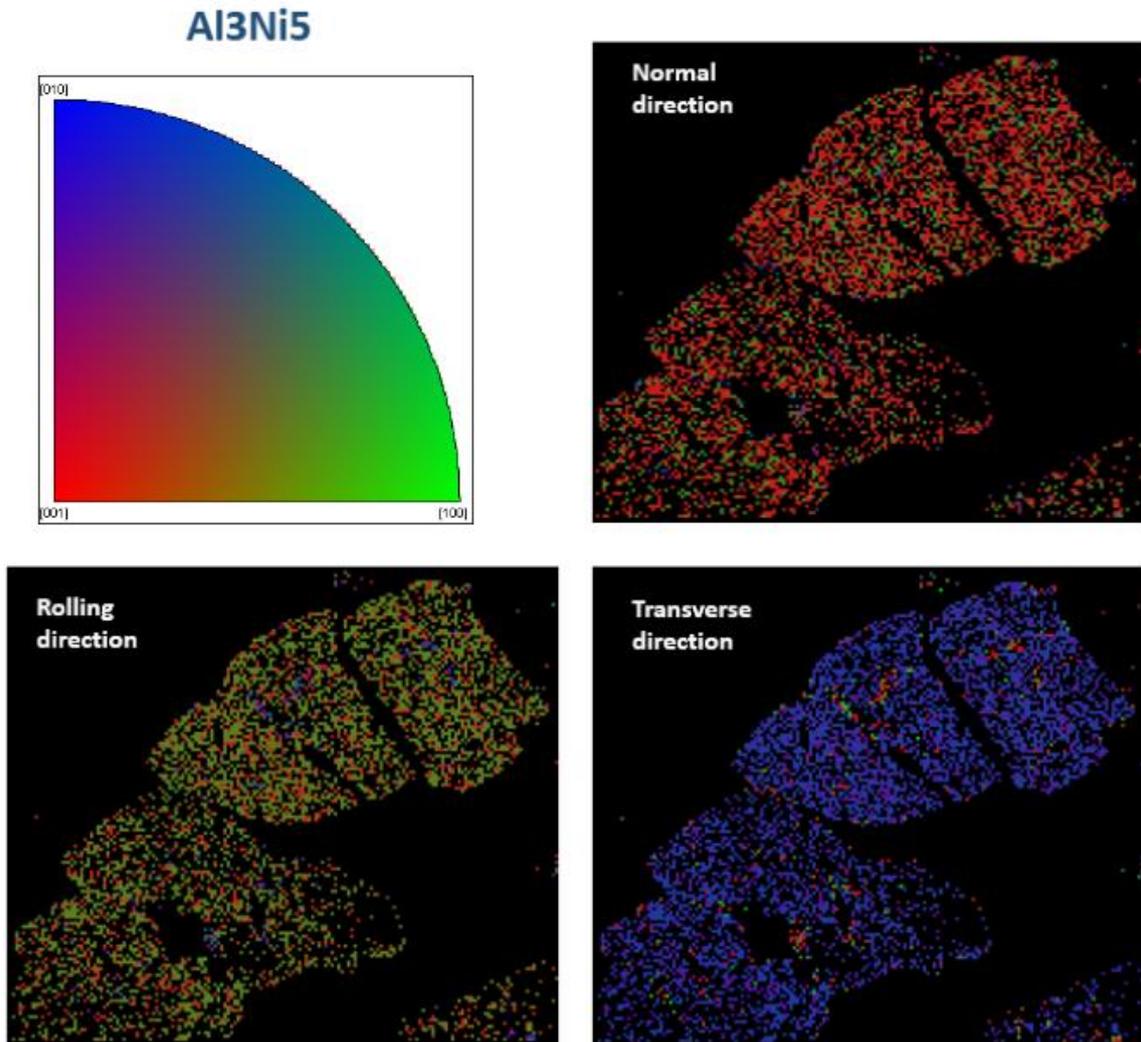


Figura 97: Analisi direzionale della fase Al_3Ni_5 del campione trattato a $750^\circ C$; è verificata la presenza di due direzioni preferenziali

Come per il campione trattato a $900^\circ C$, la presenza di principalmente due colori per ogni analisi direzionale prova la presenza di due direzioni preferenziali per i precipitati di fase Al_3Ni_5 , suffragando quanto era stato possibile osservare qualitativamente durante l'analisi micrografica.

La doppia orientazione è meno evidente di quella osservata a 900° , in quanto in ogni direzione è sempre presente un colore in quantità maggiore rispetto all'altro: il risultato potrebbe essere connesso al lungo tempo di permanenza in temperatura, che indebolisce l'evidenza di orientazione a causa di fenomeni di coalescenza o di accrescimento in un'unica direzione.

A tal proposito è stato dunque trattato sempre a $750^\circ C$, ma per 1 ora soltanto, un campione di materiale *as-cast*, sempre con conseguente tempra in acqua. L'obiettivo è quello di ricercare maggiore evidenza della presenza di due orientazioni preferenziali per quanto riguarda la precipitazione nella fase austenitica, e osservare anche la precipitazione di fase σ nella matrice β' , al fine ottenere ulteriori informazioni circa la sua formazione all'interfaccia di fase austenitica/fase β' e circa la presenza dei precipitati a dimensione differente (aciculari micrometrici e nanometrici).

I risultati sono riportati in figura 98:

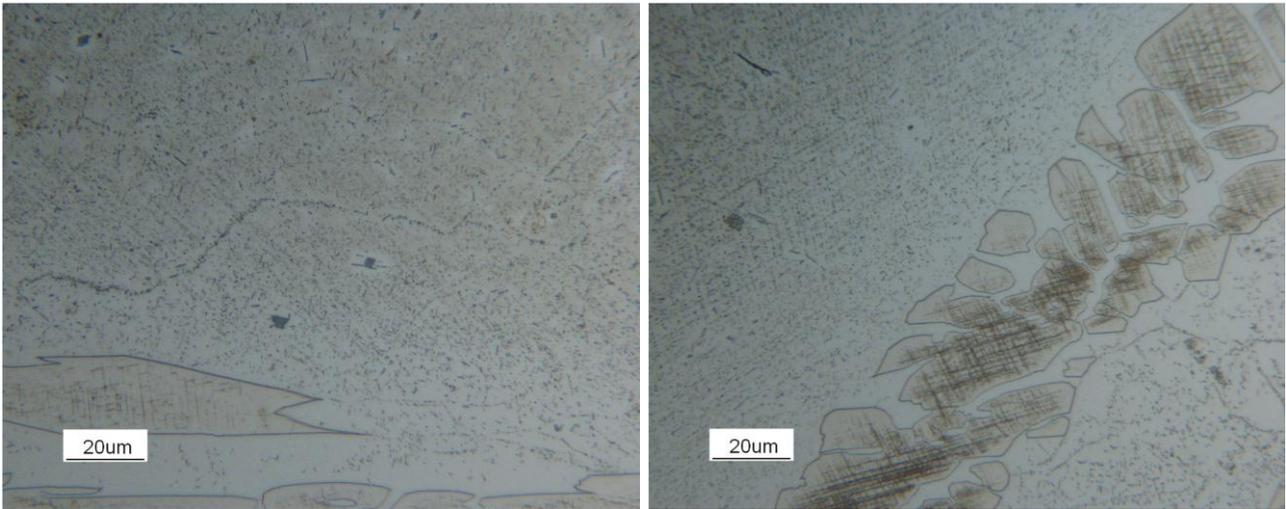


Figura 98: Micrografie 500x del campione trattato a 750° C per 1ora; sono visibili le precipitazioni nella fase β' (a sinistra, con il dettaglio della doppia classe di precipitati di fase σ e della presenza di un subgrano) e nella fase austenitica (a destra, sono evidenti nettamente le due direzioni preferenziali di precipitazione)

È possibile fare alcune osservazioni:

- È confermata la precipitazione in entrambe le fasi, anche se molto meno definita rispetto al campione solubilizzato per 24 ore, a causa del minore tempo di permanenza in temperatura.
- Sono evidenti le due direzioni preferenziali nella fase austenitica, disposte quasi perpendicolarmente l'una all'altra: il risultato valida quanto ottenuto mediante SEM/EBSD per il campione solubilizzato per 24 ore. In particolare, essendo molto marcata la presenza di due direzioni preferenziali di precipitazione dopo 1 ora di trattamento, è plausibile che vi siano fenomeni di coalescenza e accrescimento alla base della minore evidenza di due direzioni riscontrata nell'analisi direzionale dei precipitati dopo 24 ore.
- La fase β' appare ricca di precipitati di fase σ , e sono presenti anche in questo caso sia i precipitati aciculari micrometrici che quelli nanometrici (la cui disposizione spesso indica i subgrani). Questi ultimi in particolare appaiono maggiori sia in numero che in dimensione rispetto a quelli osservati dopo 24 ore di trattamento; è probabile infatti che i precipitati aciculari siano conseguenza di fenomeni di accrescimento e coalescenza locali, dal momento che dopo 24 ore i precipitati micrometrici sono presenti in grandissima quantità e viceversa quelli nanometrici sono riscontrabili solo in zone assai lontane dalla fase austenitica. Il risultato prova dunque quanto precedentemente osservato in relazione alla figura 88.

È stata anche eseguita l'analisi direzionale della fase β' , al fine di ricavare informazioni circa l'eventuale presenza di direzioni preferenziali come nel caso del campione solubilizzato a 900° C. I risultati, riportati in figura 99, mostrano una situazione estremamente particolare e non osservata per alcune delle precedenti analisi condotte mediante SEM/EBSD. Innanzitutto, è possibile osservare come anche in questo caso compaiano due direzioni preferenziali, in quanto alcuni precipitati appaiono dello stesso colore della matrice e altri invece di colore differente: oltre a ciò è possibile osservare come tendenzialmente i precipitati a dimensione maggiore abbiano la stessa orientazione della matrice, mentre i precipitati più piccoli posseggano tutti un'altra direzione: è possibile che vi sia un legame dunque tra il progressivo accrescimento dei precipitati e l'orientazione.

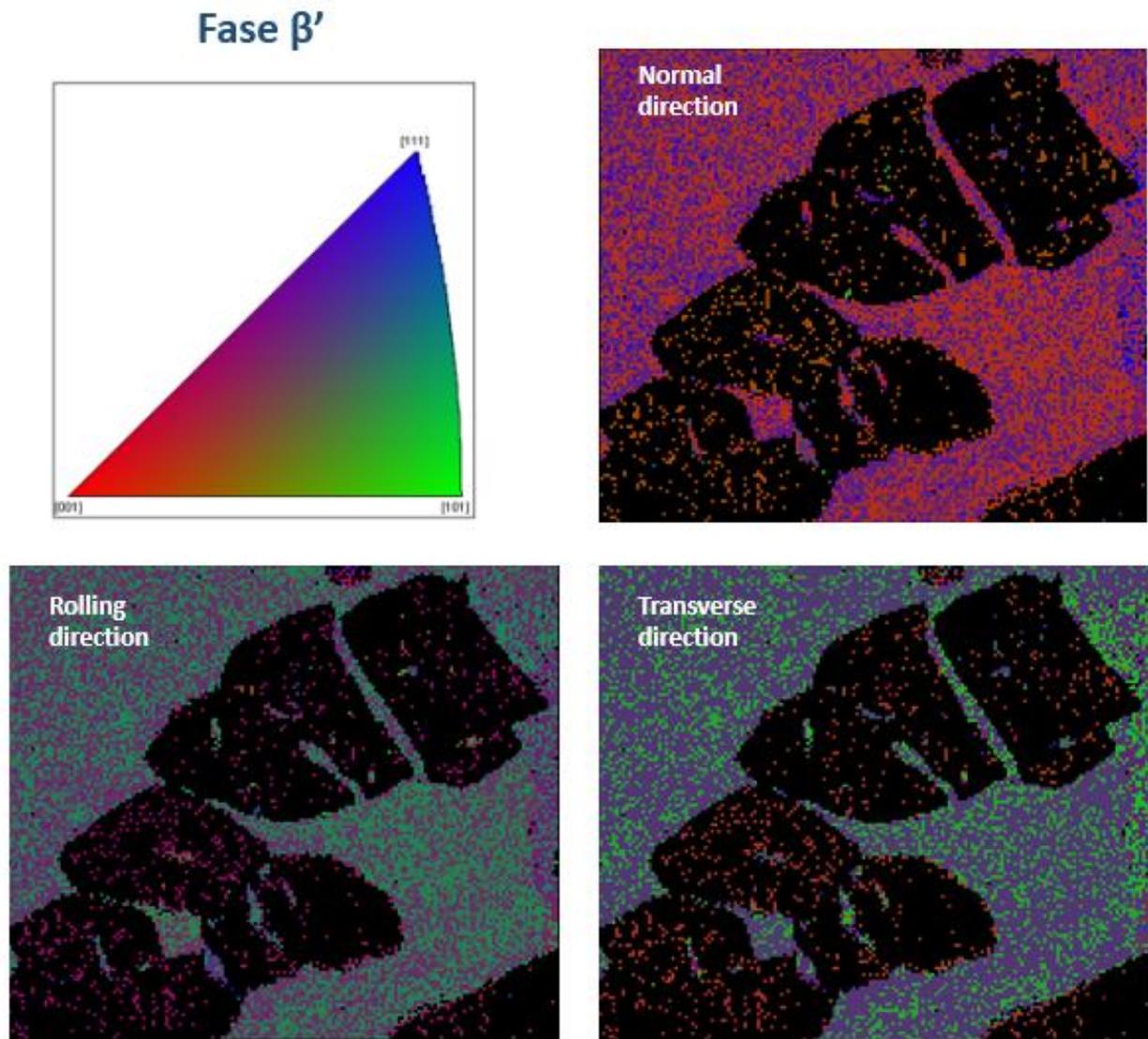


Figura 99: Analisi direzionale della fase β' del campione trattato a 750°C ; è verificata la presenza di due direzioni preferenziali nei precipitati e la non omogeneità direzionale della matrice

Tuttavia, il risultato più interessante è proprio rappresentato dalla orientazione della matrice, che a differenza di quanto osservato a 900°C , appare non omogenea da un punto di vista direzionale. Il risultato, che necessiterebbe comunque di uno studio specifico, potrebbe essere giustificato sulla base di quanto precedentemente osservato nel caso dell'analisi SEM/EBSD del campione *as-cast*.

Come noto infatti [16], la precipitazione standard che si effettua sulle leghe Fe-Al-Ni coinvolge sia la formazione di precipitati di fase ferritica nella fase β' che il contrario, a temperature comprese tra i 750°C e i 950°C . I precipitati, se presenti, sono comunque sempre ben visibili mediante SEM/SE. In questo caso non è stato rilevato alcun precipitato differente dalla fase σ nella matrice. Il risultato ottenuto potrebbe dunque essere ascrivibile a un *incipit* di precipitazione, in accordo con quanto avviene per le leghe del sistema Fe-Al-Ni, ma senza che sia sufficiente una *driving force* chimica sufficiente per una effettiva comparsa dei precipitati.

Gli alliganti della matrice dunque si vanno a posizionare non in maniera omogenea ma secondo direzioni preferenziali, che sono dipendenti dal livello di temperatura (in quanto a 900°C

l'orientazione della matrice era perfettamente omogenea). Il risultato ottenuto mostra perfetto accordo con quanto era stato osservato nel caso del materiale as-cast. Non è possibile dunque escludere che per tempi di permanenza in forno superiori possa avvenire una precipitazione di ferrite all'interno sia della matrice β' che dei precipitati di fase β' che si formano nella fase austenitica.

4.3.3 Analisi mediante DSC

Infine si è ricercato se mediante analisi DSC, e in particolare con l'osservazione della variazione di flusso termico, fosse possibile identificare un qualche punto critico in corrispondenza delle precipitazioni osservate. In particolare, l'analisi è volta a ricercare evidenza anche mediante DSC della precipitazione nella fase austenitica oppure della formazione dei precipitati γ -W e γ -MS.

In particolare questi ultimi sembrerebbero essere i candidati preferenziali a una osservazione anche mediante DSC, in quanto se ne conosce grazie alla precedente analisi micrografica il limite inferiore della temperatura di formazione: sarebbe lecito dunque aspettarsi la presenza di un picco, nel grafico del flusso termico, compreso tra 750°C e 900°C .

A partire da materiale *as-cast* è stato dunque riscaldato un campione fino a 1550°C , poi raffreddato con velocità pari a $-50^\circ\text{C}/\text{min}$. In figura 100 sono riportati gli andamenti del flusso di calore per la fase di raffreddamento e per quella di riscaldamento:

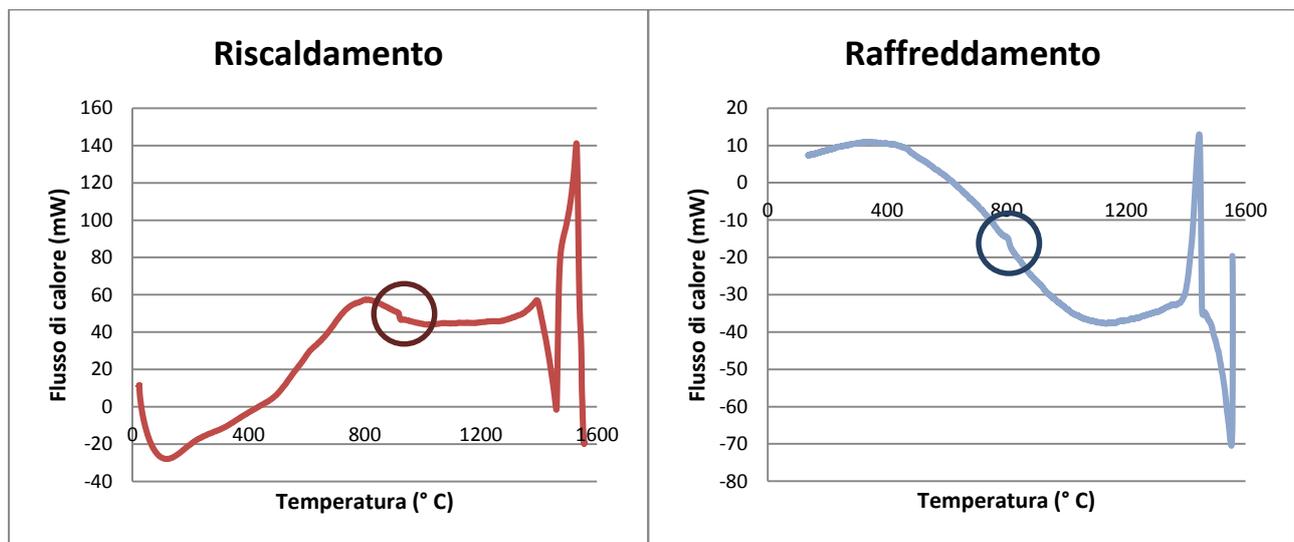


Figura 100: Analisi DSC per un campione as-cast riscaldato fino a 1550°C e poi raffreddato alla stessa velocità

È effettivamente possibile notare una variazione nel flusso (variazione endotermica) in corrispondenza di una temperatura compresa tra 800°C e 900°C : è plausibile che ciò avvenga nel momento in cui i composti intermetallici del diagramma nichel-alluminio e i precipitati di fase β' sono presenti in concentrazione maggiore rispetto alle altre temperature, causando quindi un forte abbassamento del flusso termico a causa della loro massiccia formazione. Non sono presenti tuttavia studi da letteratura che mostrino se la formazione di fase β' o di Al_3Ni_5 sia endotermica o esotermica, e un'analisi di questo aspetto sarebbe necessaria per poter affermare con certezza che possano essere responsabili o coresponsabili della variazione di flusso termico.

Un'altra possibilità potrebbe anche essere la formazione dei precipitati γ -W e γ -MS, osservabile sperimentalmente nello stesso range di temperatura: in questo caso è noto inoltre che la formazione di fase austenitica sia una reazione endotermica, come osservato dalla analisi DSC effettuata da *F. Binczyk et al.* su alcune tipologie di ghisa [52]. Anche la formazione dei precipitati γ -W e γ -MS è dunque una possibile responsabile della variazione di flusso termico.

Anche l'analisi DSC risulta quindi avallare ulteriormente le osservazioni fatte in precedenza: è stato inoltre studiato un campione trattato a 850° C per 24 ore; ci si aspetta una grande precipitazione nella fase austenitica, in accordo con quanto ottenuto dall'analisi DSC, una matrice sgombra di precipitati di fase σ o comunque presenti in maniera limitata, e la probabile presenza di precipitati γ -MS e γ -W.

Nelle immagini seguenti sono riportate due micrografie per il campione e una analisi chimica mediante SEM. È possibile fare alcune osservazioni:

- L'analisi mostra una bassissima concentrazione di nichel e alluminio (e viceversa altissimi valori di manganese e cromo nella fase austenitica), molto più bassa di quella ottenuta per le solubilizzazioni a 750° C e 900° C (figura 81, tabella 12 e figura 94, tabella 15); il risultato sembra confermare quanto ottenuto da DSC, che quindi registra una forte variazione di flusso termico nel momento in cui si assiste alla massima formazione di precipitati nella fase austenitica: da questo momento in poi al crescere della temperatura la precipitazione sarà sempre meno massiccia (anche grazie alla scomparsa dei composti intermetallici) fino a scomparire del tutto per temperature intorno ai 1000° C. Le micrografie tuttavia mostrano anche la presenza di precipitati γ -MS e γ -W nella matrice: è probabile dunque che all'effetto sopracitato si sommi a quello della formazione di questa fase.
- L'analisi chimica mostra sia la presenza di precipitati di fase β' (punto D) che di precipitati aciculari (Ni_3Al_5 , punto C); è interessante osservare come in generale la fase austenitica presenti molti meno precipitati aciculari rispetto al campione trattato a 750° C, risultato concorde con la loro totale scomparsa a 900° C e con il diagramma di stato Al-Ni (figura 95); inoltre la concentrazione di nichel e alluminio dei precipitati di fase β' arriva addirittura a superare quella della matrice, a testimonianza del fatto che a questa temperatura tutto l'Alluminio e il nichel presenti nella fase austenitica tendano a migrare verso i precipitati di fase β' . Questo risultato concorda con quanto precedentemente osservato nel caso della precipitazione di γ -MS e γ -W a 1050° C (figura 56, tabella 6): in quel caso gli alliganti erano cromo e Manganese, formatori della fase austenitica, che risultano essere maggiormente presenti nei precipitati piuttosto che nella fase austenitica a causa del fatto che durante il processo di precipitazione la matrice tenda a liberarsi il più possibile degli elementi che non la caratterizzano.
- È possibile osservare alcuni precipitati di fase σ nella matrice (sinistra), e ciò è corretto in quanto 850° C è ancora una temperatura alla quale è prevista la formazione di questa fase, che poi scompare del tutto a 900° C, come verificato dalle precedenti analisi micrografiche (figura 80) e in accordo con il diagramma temperatura/tempo di formazione della fase σ (figura 90).
- Infine anche in questo caso sono presenti alcune direzioni preferenziali di orientazione dei precipitati nella fase austenitica, in accordo con quanto evidenziato nella analisi precedenti (figura 83 e figura 97).

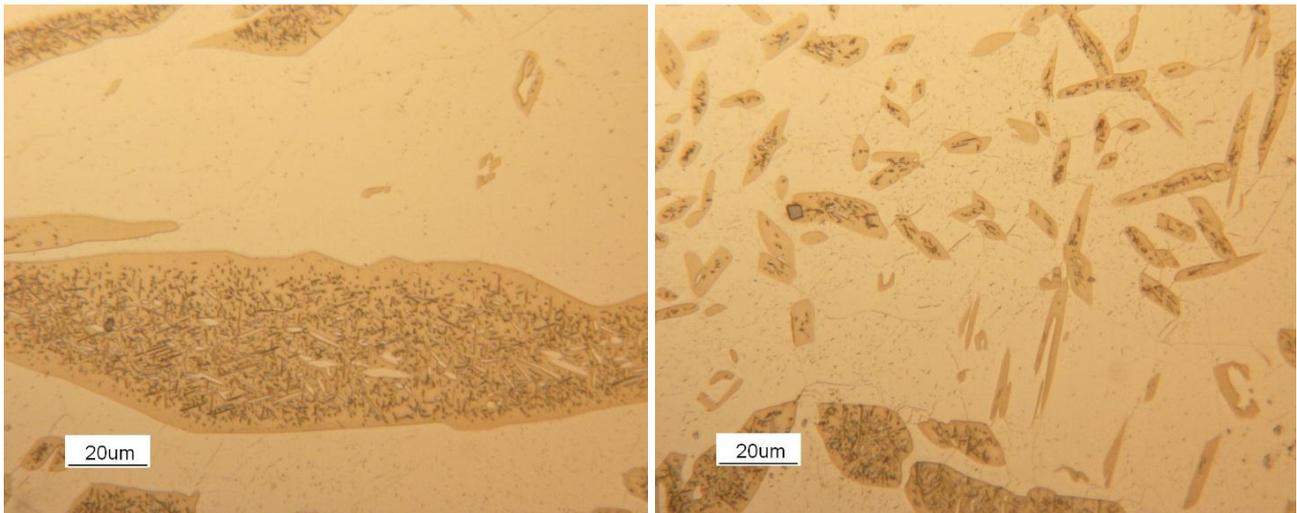
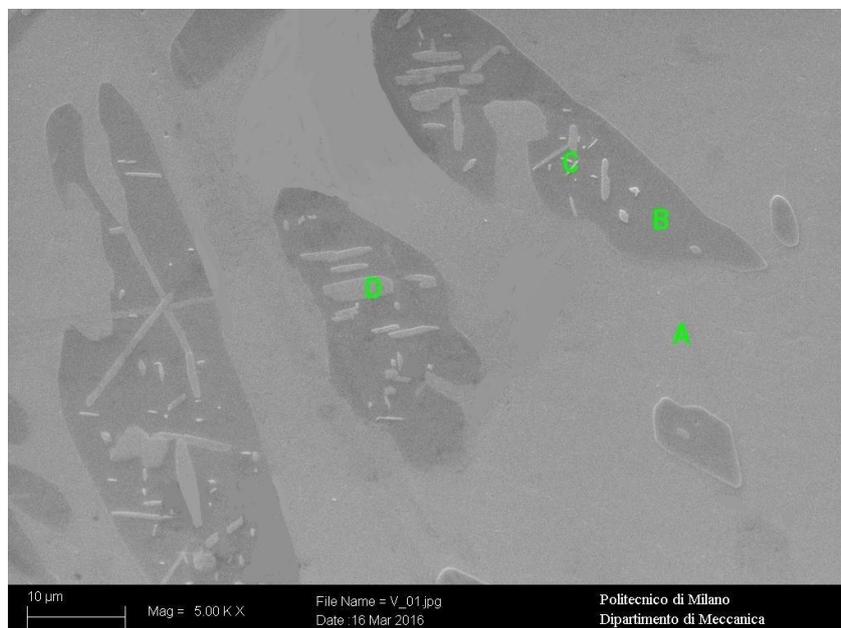


Figura 101: Micrografie 500x del campione trattato a 850° C; è possibile apprezzare la presenza della precipitazione nella fase austenitica (sinistra) e la formazione di fase σ , γ -MS e γ -W (destra)



	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni
A (fase β')	10,78	1,06	14,12	67,54	6,50
B (austenite)	7,04	1,43	21,20	67,42	2,90
C (Ni_3Al_5)	9,57	1,03	16,77	65,27	7,36
D (precipitati β')	12,00	0,93	13,61	65,21	8,26

Figura 102: Immagine SEM/SE del campione trattato a 850° C; Tabella 16: Analisi SEM/EDS delle fasi e dei precipitati rinvenuti nel campione trattato a 850° C

Risulta dunque pienamente studiata l'effetto del trattamento termico a bassa temperatura, avendo mostrato come questa comporti una doppia precipitazione:

- di fase σ nella matrice fino alla temperatura di circa 900° C
- di fase β' e Al_3Ni_5 all'interno della fase austenitica, fino a temperature di circa 950° C per i precipitati di fase β' e di circa 850° C per il composto intermetallico

4.4 Studio dell'invecchiamento

A valle dello studio completo delle fasi e delle microstrutture che si formano in funzione della temperatura di solubilizzazione, risulta interessante capire se sia possibile ottenere un innalzamento delle caratteristiche meccaniche mediante trattamento termico di invecchiamento. A tal proposito, sono stati confrontati tre campioni, invecchiati per tempi differenti a 600° C, al fine di valutare l'effetto dell'invecchiamento sulle caratteristiche meccaniche del materiale, già noto e studiato in letteratura per la famiglia Fe-Al-Mn-C. Tutti i campioni sono stati precedentemente solubilizzati alla temperatura di 1050° C per 1 ora in atmosfera protetta (Argon), e successivamente temprati in acqua.

È stata scelta questa temperatura di invecchiamento perché, oltre a essere concorde con quanto solitamente si esegue per gli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C [2], a 1050° C le micrografie hanno rivelato una microstruttura perfettamente duplex e particolarmente omogenea; lo scopo della tempra di solubilizzazione è proprio quello di portarsi a una temperatura sufficientemente alta che porti alla dissoluzione di tutti i precipitati presenti, e ottenere una microstruttura la più omogenea possibile.

L'invecchiamento è stato effettuato alla temperatura di 600° C, per tempi di permanenza in forno crescenti: 5 minuti, 20 minuti e 60 minuti. Le micrografie a basso ingrandimento ricavate per il campione a maggiore invecchiamento non hanno evidenziato una struttura particolarmente diversa dal campione che era stato solo solubilizzato a 1050° C: le due fase presenti sono austenite e fase β' , con la fase austenitica che presenta le due morfologie differenti già precedentemente discusse.

In generale è possibile anche notare una maggiore definizione dei bordi di grano così come un ingrossamento dei precipitati γ -MS e γ -W, entrambi risultati concordi con un trattamento al di sotto dei punti critici, che promuove dunque una coalescenza delle fasi presenti.

Sembrano essere presenti anche i subgrani della matrice, indice del fatto che sia avvenuta una precipitazione: nelle micrografie successive, attaccate mediante Nital, sarà più facile lo studio del fenomeno.

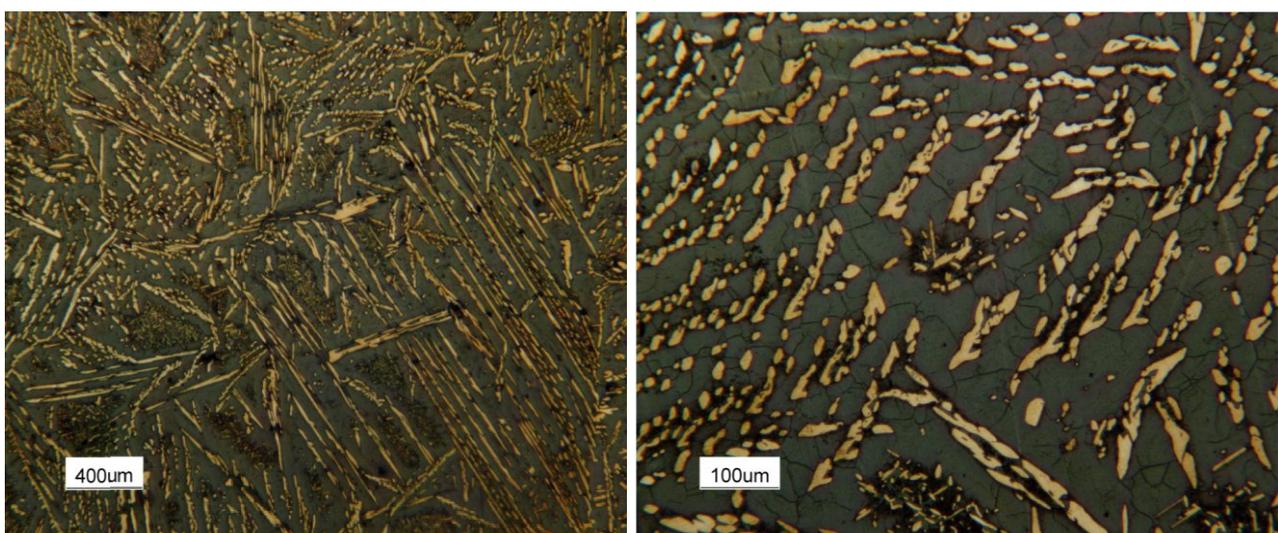


Figura 103: Micrografia 25x e 100x per il campione invecchiato per 60 minuti; gli altri campioni hanno presentato micrografie piuttosto simili con attacco Beraha. Sono visibili le due fasi presenti come i subgrani nella matrice β' , indice di una avvenuta precipitazione

Viceversa, le micrografie a elevato ingrandimento mostrano come l'invecchiamento promuova la formazione di precipitati nella matrice: per il campione solubilizzato a 1050° C non era invece evidenziabile alcun precipitato.

Nelle figure sottostanti si riportano alcune micrografie per ogni campione.

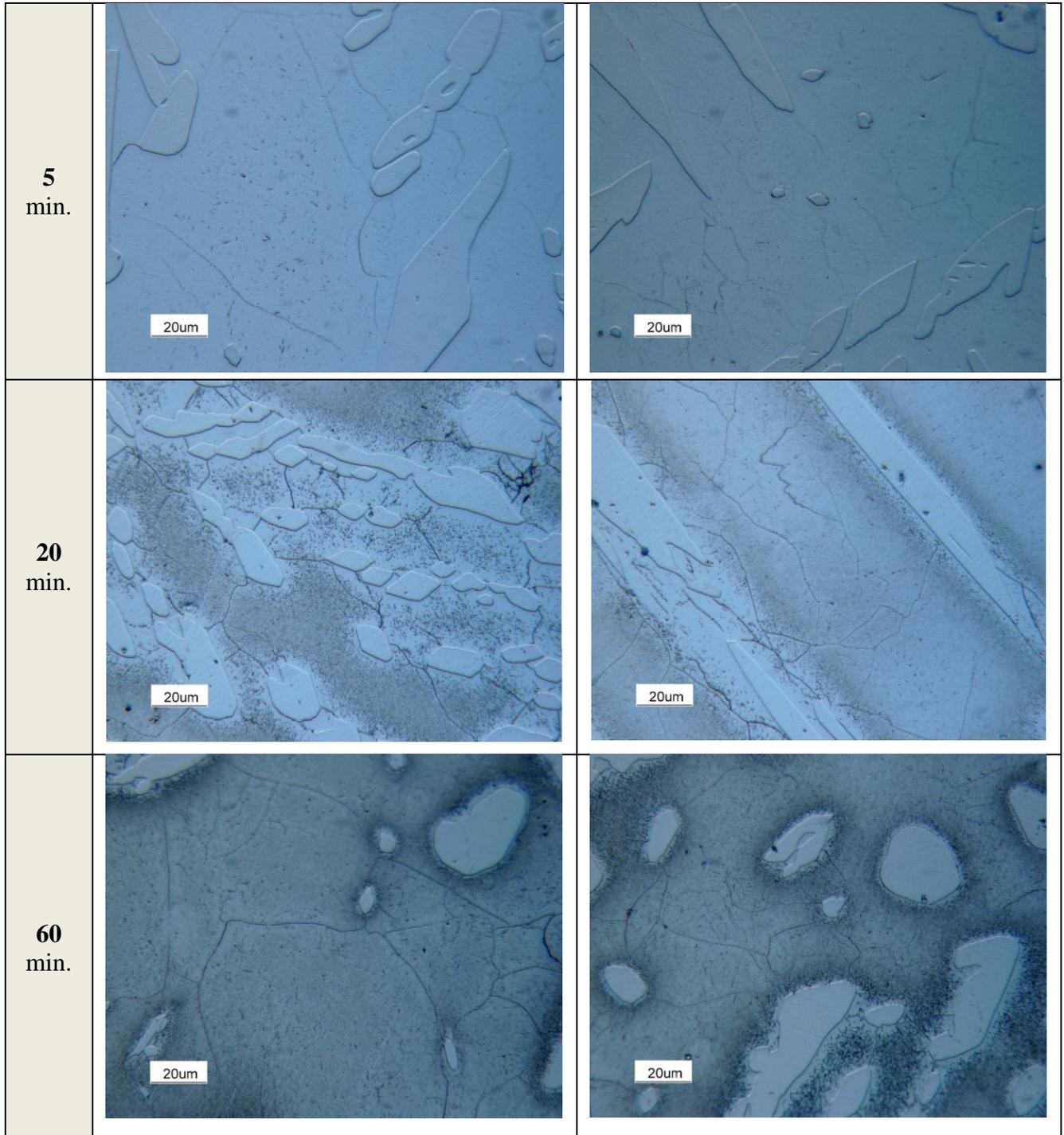


Figura 104: Micrografie 500x per i tre campioni che mostrano il progressivo evolversi dei precipitati all'interno della matrice

Si possono innanzitutto fare alcune osservazioni di carattere qualitativo:

- Rispetto al campione unicamente solubilizzato, è ben visibile la formazione di precipitati all'interno della fase β' in tutti e tre i campioni. Non appaiono invece essere presenti precipitati all'interno della matrice austenitica.
- Il campione a minore tempo di invecchiamento mostra la formazione graduale dei precipitati, che inizia con una sempre maggiore definizione di quelli che sono i subgrani della matrice.
- Al progredire del tempo di invecchiamento si assiste a una comparsa sempre più evidente dei precipitati, in particolare la differenza tra il campione invecchiato per 5 minuti e quello invecchiato per 20 minuti appare molto marcata.
- Sembra essere evidente anche qualche PFZ nei dintorni dei subgrani della matrice e dell'interfaccia con la fase austenitica.
- È probabile che si tratti di precipitati di fase σ : la loro formazione sarebbe coerente con il diagramma riportato in figura 90 e con quanto osservato nello studio della solubilizzazione a bassa temperatura, tuttavia è necessaria una analisi chimica per poterne ottenere conferma.

Di questo trattamento termico è stata fatta anche una validazione in campo micro mediante analisi DSC: in figura 105 è riportato il ciclo termico impostato.

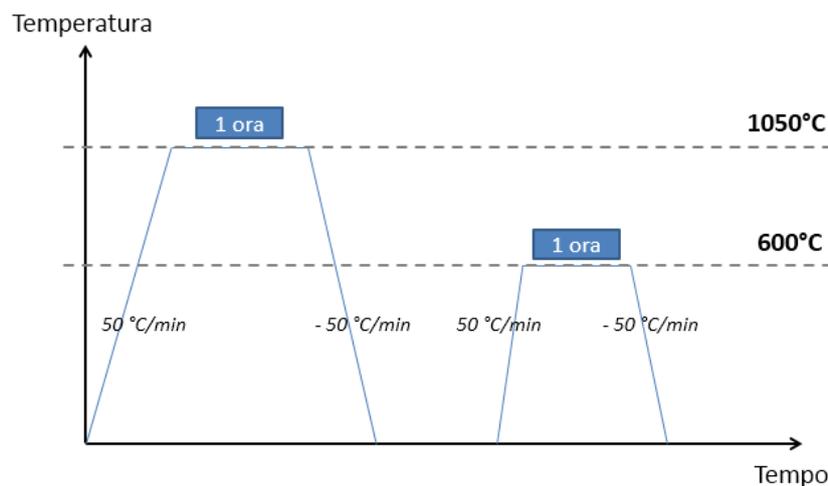


Figura 105: Ciclo termico impostato per analisi DSC

In figura 107 sono riportati i risultati delle analisi micrografiche e di quelle condotte mediante SEM/EDS e SEM/SE del campione analizzato; si possono fare alcune osservazioni:

- In generale i precipitati appaiono molto più visibili rispetto ai casi precedenti, nonostante sia stato utilizzato il medesimo attacco chimico: questo è concorde con una velocità di raffreddamento più blanda di quella imposta dalla tempra in acqua, che porta a fenomeni di coalescenza dei precipitati.
- Sono evidenti i subgrani della matrice, perfettamente definiti dai precipitati.
- La fase austenitica non presenta la doppia classe morfologica di austenite: questo risultato conferma ulteriormente quanto osservato precedentemente (campione solubilizzato a 1050°C per 1 ora e per 15 minuti, figura 50 e figura 55) è cioè che la legge di raffreddamento impostata e la durata del trattamento di solubilizzazione determinano la morfologia dei precipitati γ -W e γ -MS.

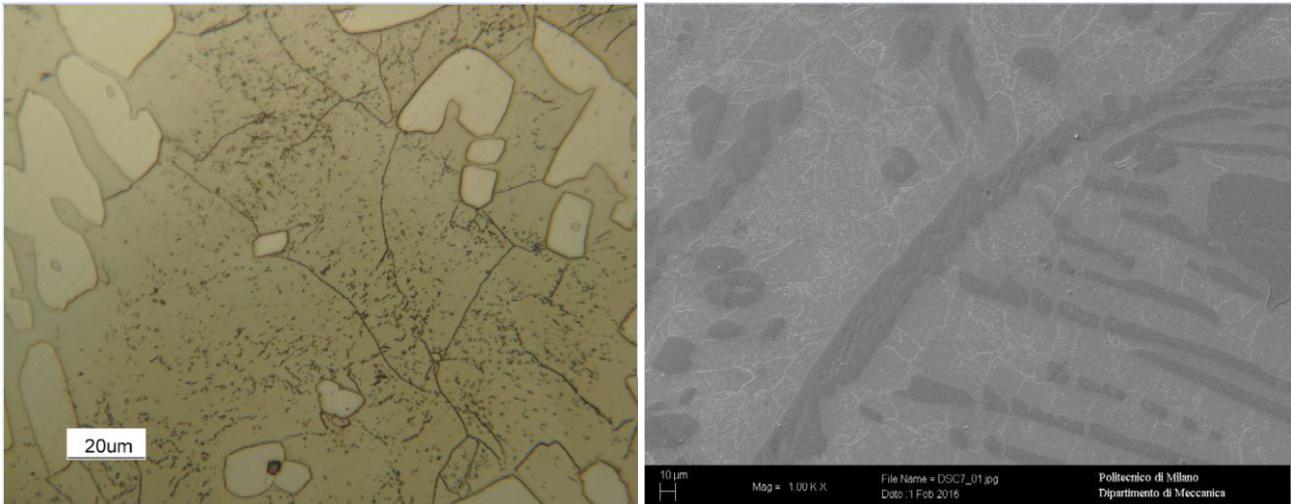
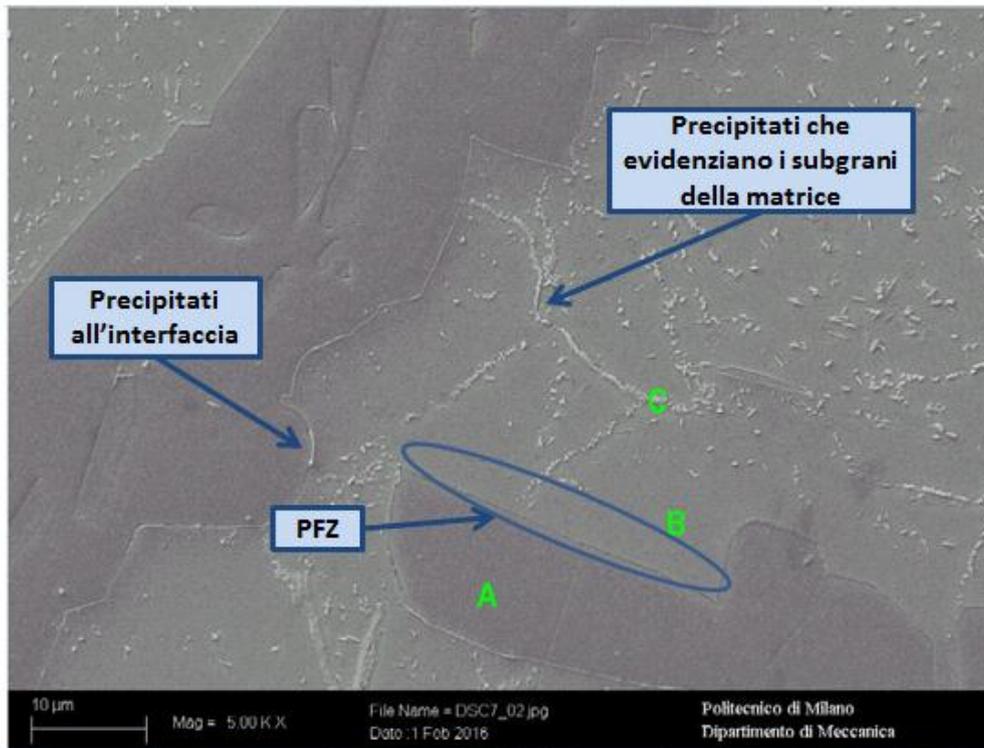


Figura 106: Micrografia 500x e immagine SEM/SE del campione da DSC



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
A (Austenite)	6,99	1,11	18,37	68,04	5,50
B (fase β')	10,22	0,89	14,25	67,81	6,82
C (precipitati)	9,39	1,31	16,51	66,61	6,18

Figura 107: Immagine SEM/SE del campione ricavato mediante DSC; Tabella 17: Analisi SEM/EDS del campione ricavato mediante DSC

L'analisi mediante SEM/EDS evidenzia per i precipitati una maggiore concentrazione di cromo e di manganese rispetto alla matrice, così come una minore concentrazione di alluminio e nichel. Il risultato sembra dunque confermare la precipitazione di fase σ , così come la morfologia aciculare dei precipitati.

È anche possibile osservare che:

- I precipitati sembrano essere meno presenti nei dintorni della fase austenitica; risultato coerente con il fatto che siano ricchi di cromo e manganese, elementi formatori sia della fase austenitica che della fase σ : nelle immediate vicinanze dunque la matrice sarà meno sovrassatura di questi elementi con la conseguente assenza di precipitazione.
- È interessante notare inoltre che, come visibile nell'immagine, i precipitati si formano anche all'interfaccia austenite/fase β' , risultato che ancora una volta è in linea con quanto osservato per la fase σ che si formava a 750°C .

È stato dunque valutato l'evolversi della durezza per entrambe le fasi e considerando anche il campione solo solubilizzato a 1050°C per poter avere un termine di riferimento. La modalità di misura della durezza così come il calcolo dell'errore sono identici a quanto precedentemente esposto (capitolo 4.2.6). I risultati sono riportati in figura 108:

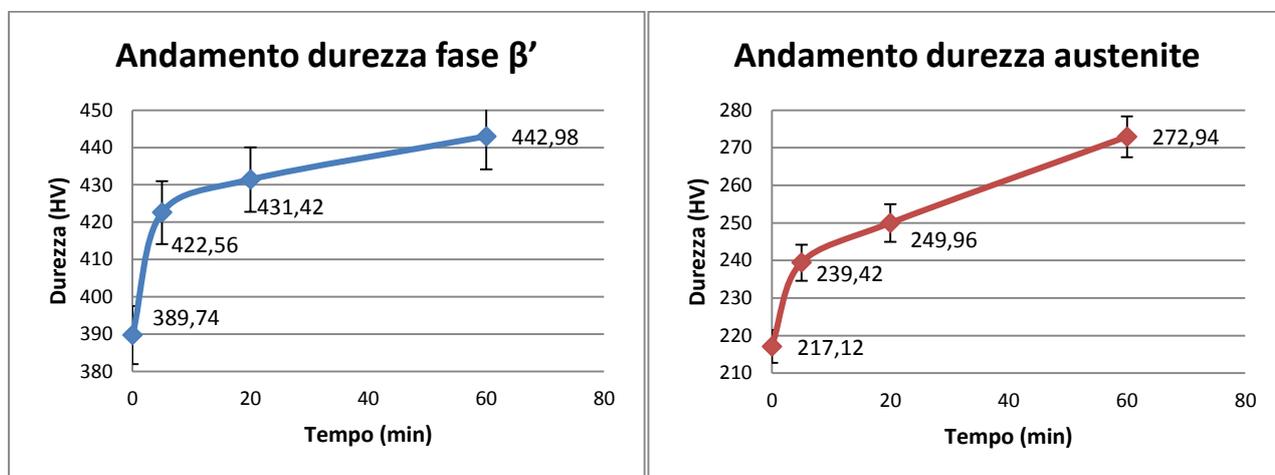


Figura 108: Risultati delle prove di durezza condotte per i campioni invecchiati e per quello unicamente solubilizzato; la durezza è stata ricavata per entrambe le fasi

È evidente un incremento della durezza in entrambe le fasi; in particolare è possibile ricavare che:

- Nei primi cinque minuti la durezza aumenta molto velocemente per entrambe le fasi, crescendo invece in maniera più blanda successivamente.
- A livello percentuale, dopo un'ora di invecchiamento, si assiste a un incremento del 16% circa della durezza della fase β' e del 26% circa per la fase austenitica.
- Se l'aumento della durezza della matrice è imputabile alla presenza dei precipitati di fase σ , non sembra invece spiegabile dalla analisi delle micrografie e immagini al SEM ottenute l'incremento della durezza della fase austenitica, che sembra completamente priva di precipitati.

Per poter dunque identificare con chiarezza per via chimica i precipitati e per poter dare una spiegazione dell'incremento della durezza nella fase austenitica è stato realizzato un campione a partire dal materiale *as-cast*, che è stato introdotto in forno alla temperatura di 600°C senza precedente solubilizzazione, per un tempo pari a 24 ore: in questo modo la mancanza di solubilizzazione, che si traduce in una maggiore sovrassaturazione delle fasi, dovrebbe dare origine a precipitati più grandi e meglio identificabili per via chimica

In figura 109 sono riportate le micrografie ottenute.

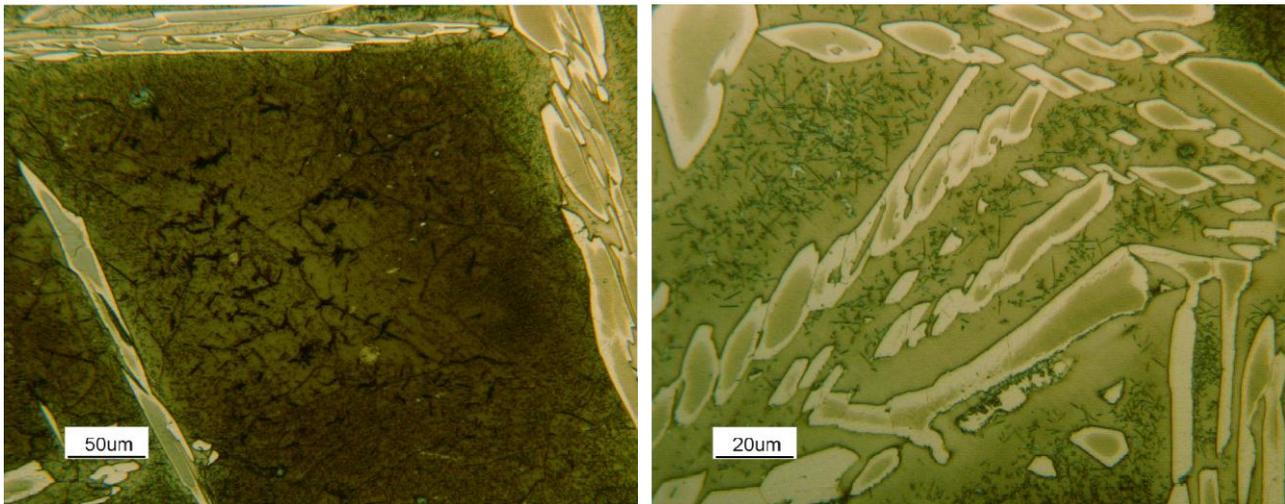


Figura 109: Micrografie 200x e 500x con il dettaglio della doppia precipitazione nella matrice e nella fase austenitica; è possibile inoltre notare come l'interfaccia tra precipitati di fase martensitica e matrice sia ricca di precipitati (figura di sinistra)

È possibile fare alcune osservazioni:

- La matrice β' appare molto ricca di precipitati, che evidenziano i subgrani e che tendono a rarefarsi in corrispondenza della fase austenitica: i risultati sono concordi con quanto ottenuto per il campione realizzato mediante DSC e con il fatto che si tratti di precipitati di fase σ .
- La fase austenitica appare essere ricca di precipitati di dimensione micrometrica, ed è possibile vedere come siano sempre più evidenti all'aumentare della distanza dall'interfaccia con la matrice: ciò lascia pensare che i precipitati nella fase austenitica siano ricchi di elementi formatori della fase β' , risultato che quindi confermerebbe la presenza di una precipitazione nella fase austenitica simile a quella osservata per il campione trattato a 750° C.
- Essendo stato effettuato il trattamento termico a partire dal materiale *as-cast* (che presenta precipitati aciculari di γ -MS nella matrice), è possibile vedere come nell'interfaccia matrice/ γ -MS siano presenti moltissimi precipitati. Il risultato è perfettamente concorde con quanto ottenuto finora: è stato infatti evidenziato come questi precipitati, pur essendo ricchi di cromo e manganese, si trovino anche all'interfaccia matrice/austenite. Se ne può dedurre che la loro precipitazione, in presenza di quantità sufficienti di elementi formatori, sia promossa dalla presenza di un'interfaccia tra le fasi, che come noto rappresenta spesso una fonte preferenziale di nucleazione. Nei pressi dei precipitati di fase martensitica entrambe le condizioni favorevoli alla precipitazione risultano soddisfatte: infatti oltre a essere presente una interfaccia tra fasi differenti, la zona della matrice immediatamente adiacente alla fase martensitica è ricca di elementi formatori dei precipitati, proprio perché la trasformazione completa in fase austenitica non ha avuto sufficiente tempo per avvenire e conseguentemente vi sono nelle immediate vicinanze del precipitato martensitico zone ricche di elementi formatori della fase austenitica, cioè cromo e manganese, che sono anche gli elementi formatori dei precipitati.

In figura 110 vengono evidenziate tutte queste considerazioni su di un'unica micrografia:

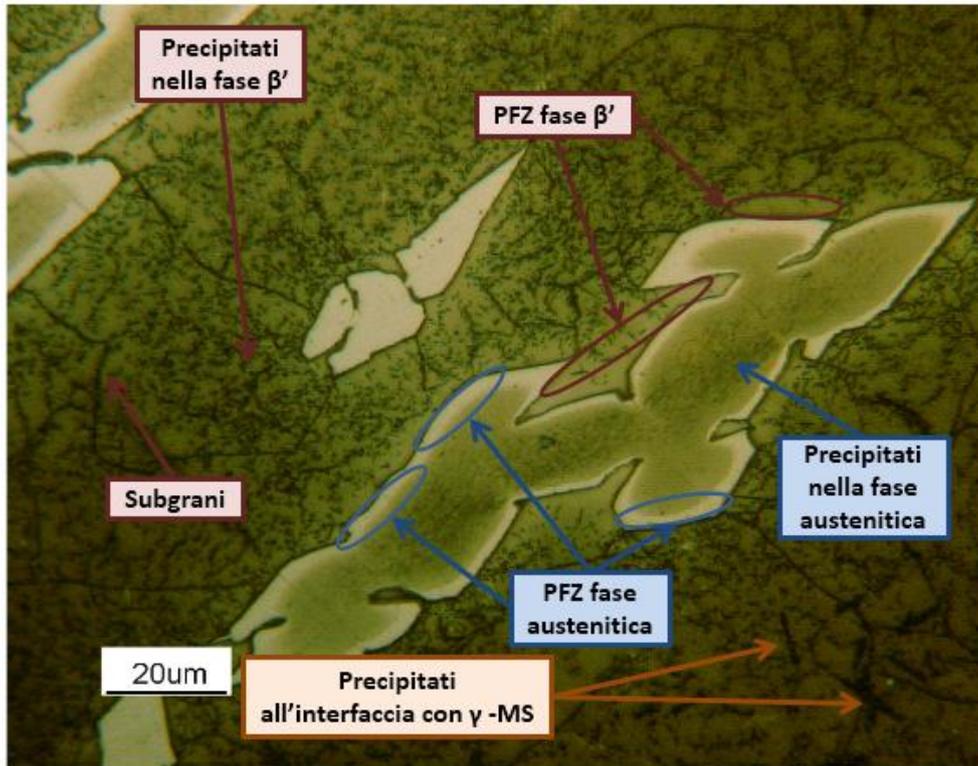
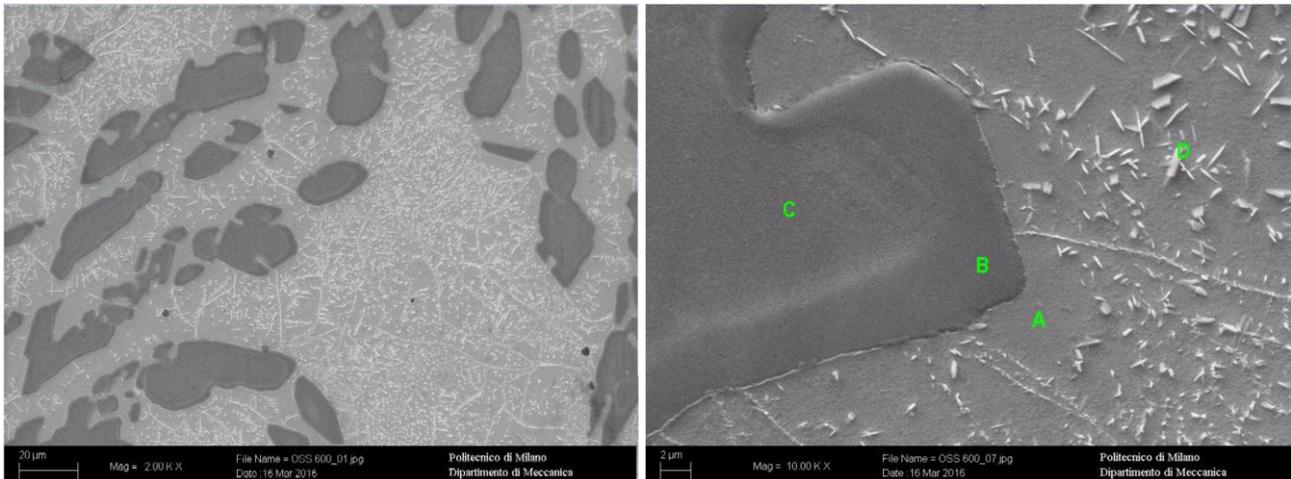


Figura 110: Micrografia 500x con il dettaglio delle considerazioni fatte sulla precipitazione

L'analisi al SEM/EDS ha questa volta rivelato in maniera affidabile la natura dei precipitati, che data la alta concentrazione di cromo e manganese e la loro modalit  di precipitazione, in linea con quanto osservato a 750   C, si confermano essere precipitati di fase σ . In figura 111 sono riportati i risultati delle analisi condotte al SEM:



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
A (β')	10,24	0,64	13,55	68,63	6,94
B (Aust.)	7,52	1,12	17,48	68,56	5,32
C (Precip. Aust.)	8,24	1,21	17,22	68,07	5,26
D (Precip. β')	8,80	1,87	16,49	66,09	6,75

Figura 111: Immagine SEM/SE del campione invecchiato in forno per 24 ore a 600  C senza precedente solubilizzazione;

Tabella 18: Analisi SEM/EDS del campione invecchiato in forno per 24 ore a 600  C senza precedente solubilizzazione

A valle di tutti i risultati ottenuti, è possibile fare alcune osservazioni circa la modalità di formazione della fase σ , completando quanto osservato con il trattamento termico a 750° C. La formazione di fase σ mostra un meccanismo opposto rispetto agli acciai inossidabili duplex, per i quali a causa della presenza di una reazione eutetoidica la formazione di fase σ avviene all'interfaccia tra fase austenitica e ferritica. Per l'acciaio in studio la modalità di precipitazione può essere spiegata nel seguente modo:

1. La precipitazione inizia nei subgrani, favoriti sia in quanto sito preferenziale (nucleazione eterogenea) sia in quanto più lontani dall'interfaccia con la fase austenitica e dunque maggiormente ricchi di elementi formatori della fase σ . Se presenti, gli aghi di fase martensitica rappresentano un sito ancora più favorito dei subgrani in quanto è sia presente una interfaccia sia una zona ricca di elementi formatori di fase σ , come già spiegato precedentemente.
2. La precipitazione continua coinvolgendo tutta la matrice β' , partendo dalle zone più interne in quanto maggiormente ricche di cromo e manganese.
3. La precipitazione procede fino all'interfaccia con la fase austenitica, sito preferenziale per la formazione di precipitati ma sfavorito dal punto di vista chimico: questo porta quindi alla creazione delle *precipitation free zones* visibili tra austenite e matrice, dovute alla mancanza di una *driving force* di origine chimico-composizionale.

È possibile dunque concludere che l'incremento della durezza registrato nella matrice è imputabile alla precipitazione di fase σ finemente dispersa nella matrice e di morfologia aciculare, che provoca un indurimento della matrice.

Il caso dell'indurimento della fase austenitica è invece differente: l'incremento della durezza è dovuto al fatto che a 600° C si manifesta la stessa precipitazione che si osserva a 750° C e a 900° C, e che coinvolge quindi precipitati di fase β' e il composto intermetallico Al_3Ni_5 all'interno della matrice austenitica; la maggiore durezza dei precipitati rispetto alla fase austenitica è dunque fonte dell'incremento misurato. Se per il punto C della figura 111 è solo possibile osservare come ci sia un arricchimento di alluminio e un impoverimento di manganese, le micrografie e le analisi chimiche SEM/EDS successive infine mostreranno come anche a 600° C, ma per tempi assai maggiori, sia presente in maniera definita la precipitazione all'interno della fase austenitica, in linea con quella osservata a 750° C.

Una volta stabilita la natura delle fasi responsabili dell'indurimento di matrice austenitica e matrice β' , si è ritenuto di interesse mostrare l'andamento della durezza per tempi molto maggiori di permanenza in forno, al fine di rilevare eventuali punti di massimo o di minimo. Sono stati dunque misurati i valori di durezza di entrambe le fasi dei campioni invecchiati a 600° C per tempi pari a 4, 6, 16, 24, 36 e 60 ore, dopo precedente solubilizzazione a 1050° C: la curva completa nel tempo è stata ottenuta aggiungendo anche i valori di durezza precedentemente misurati dopo 5, 20 e 60 minuti di trattamento (figura 108).

Come per le durezze misurate nel caso *as-cast*, la metodologia è stata quella di ricavare sette valori di durezza per ogni campione, eliminare il valore massimo e il valore minimo e calcolare il valore medio. L'errore è stato calcolato in relazione alla deviazione standard della serie di durezze misurate.

I risultati ottenuti per la fase β' sono visibili in figura 112: il grafico mostra un rapido incremento della durezza fino a circa 480 HV per poi invece decrescere e andare ad assestarsi intorno a circa 430 HV anche per lunghi tempi di invecchiamento.

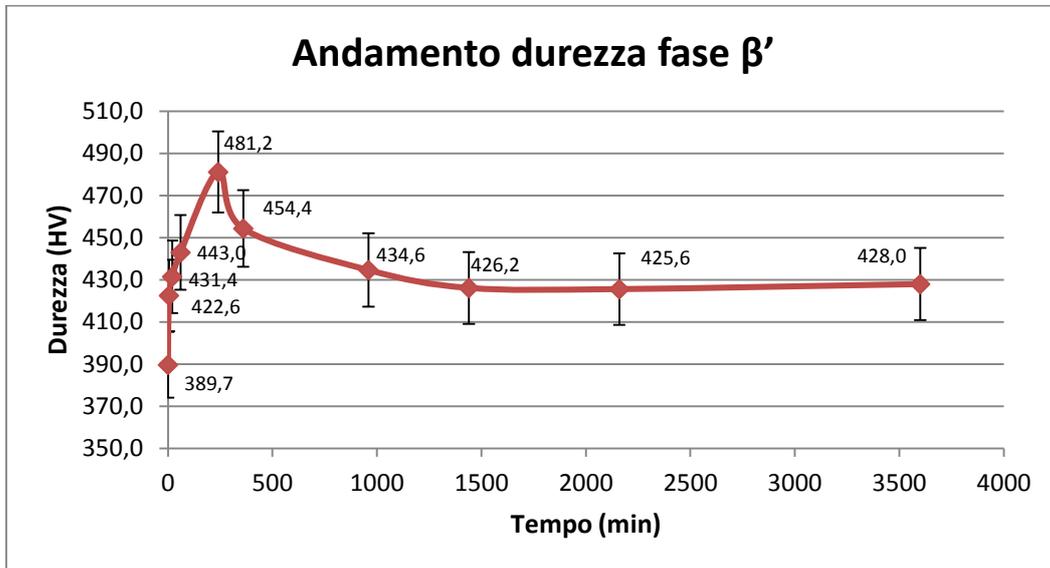


Figura 112: Andamento della durezza della matrice nel tempo per invecchiamento a 600°C

I risultati ottenuti sono perfettamente concordi con quanto era possibile aspettarsi sulla base delle analisi condotte: possedendo la fase responsabile dell'indurimento un reticolo cristallino differente da quello della matrice, il meccanismo di indurimento prevederà la nucleazione, la formazione di precipitato semicoerente e infine quella del precipitato incoerente come spiegato nel Capitolo 1. Il punto di massimo sarà raggiunto in corrispondenza della formazione di precipitati semicoerenti, che hanno differente composizione chimica ma stesso reticolo cristallino: al progredire del tempo di invecchiamento, i precipitati assumeranno anche il reticolo cristallino della fase σ , causando dunque un decremento delle caratteristiche meccaniche (*overaging*). I grafici in figura 113 mostrano l'andamento teorico e sperimentale in scala logaritmica della durezza della matrice: vi è buona coerenza tra i due grafici, che sottolinea nuovamente come il processo di invecchiamento della matrice sia a precipitazione incoerente.

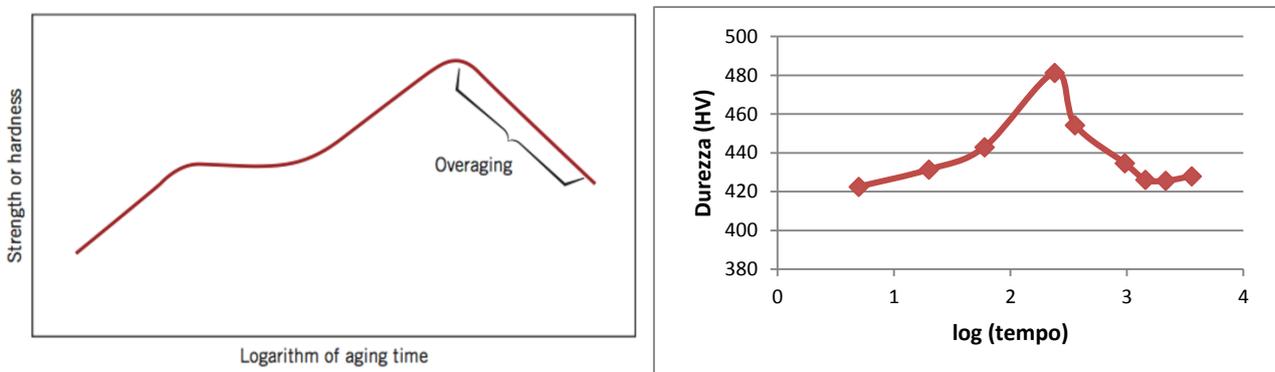


Figura 113: Andamento teorico [8] e sperimentale della durezza della fase β' nel tempo per invecchiamento a 600°C

Per la fase austenitica l'andamento della durezza nel tempo è invece differente, come è possibile notare in figura 114.

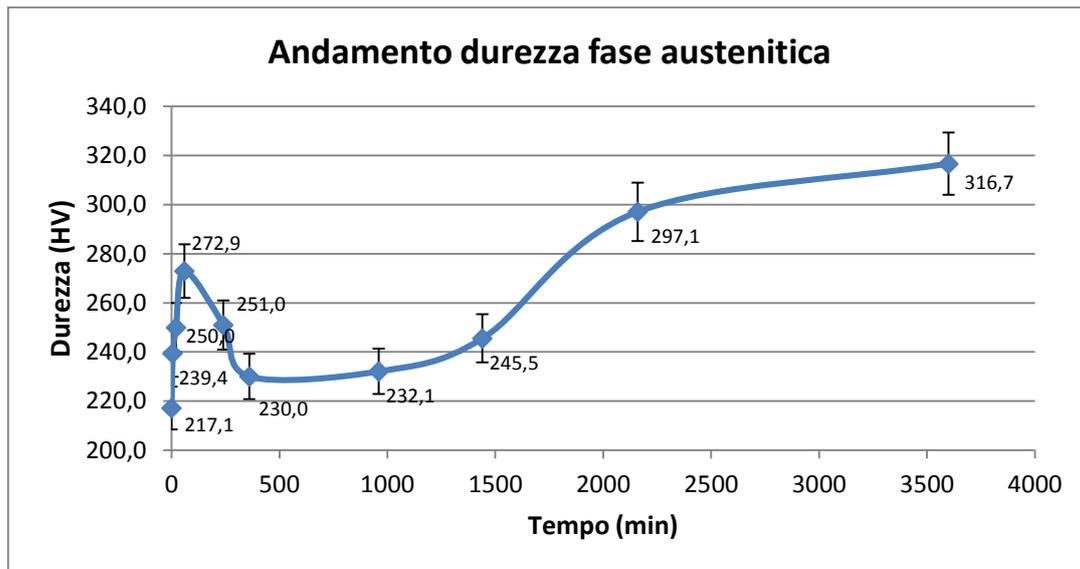


Figura 114: Andamento della durezza della fase austenitica nel tempo per invecchiamento a 600° C

Contrariamente a quanto avvenuto per la matrice, la fase austenitica presenta un andamento differente, mostrando un primo picco di durezza dopo 60 minuti di invecchiamento, per poi decrescere fino a circa 500 minuti di trattamento, e poi salire nuovamente, proporzionalmente al tempo di permanenza in forno.

La ragione di ciò è da ricercarsi proprio nella differente natura della precipitazione: come precedentemente mostrato con lo studio del trattamento termico a 750° C, la precipitazione nella fase austenitica coinvolge fase β' e composto intermetallico Al_3Ni_5 , che hanno entrambi reticolo diverso rispetto alla fase austenitica: fino a 500 minuti di invecchiamento dunque la spiegazione del fenomeno è la stessa data precedentemente, quindi la formazione di precipitati semicoerenti e poi incoerenti. Il successivo ulteriore e progressivo aumento della durezza al crescere del tempo di permanenza in forno è giustificabile invece con la quantità di precipitati che si formano: nel caso della matrice la fase σ rimane sempre in quantità troppo basse per poter guidare l'aumento della durezza e soprattutto non se ne osserva un incremento di frazione volumetrica al crescere del tempo di invecchiamento, ma solo fenomeni di coalescenza. Quindi, dopo il picco di durezza causato dalla semicoerenza dei precipitati e il conseguente calo dovuto alla loro incoerenza, non si assisterà a un ulteriore aumento della durezza, proprio perché per questo acciaio e per un intervallo di invecchiamento di 60 ore non è osservabile sperimentalmente un aumento della frazione volumetrica di fase σ nel lungo periodo ma solo un cambiamento morfologico di quella precedentemente precipitata.

Per la fase austenitica il discorso è differente, come confermerà la successiva analisi delle micrografie: la precipitazione che avviene nella fase austenitica è massiccia e crescente proporzionalmente al tempo di permanenza in forno. Conseguentemente dopo 500 minuti la durezza ricomincerà a crescere proprio a causa della maggiore presenza di precipitati all'interno della fase austenitica. Il fenomeno è schematizzato nel grafico in figura 115, in scala logaritmica, dove sono riportate quindi tre zone:

- Zona 1: aumento della durezza grazie alla formazione di precipitati semicoerenti
- Zona 2: diminuzione della durezza a causa della formazione di precipitati incoerenti

- Zona 3: la frazione volumetrica della fase precipitata rispetto alla fase austenitica governa l'andamento della durezza

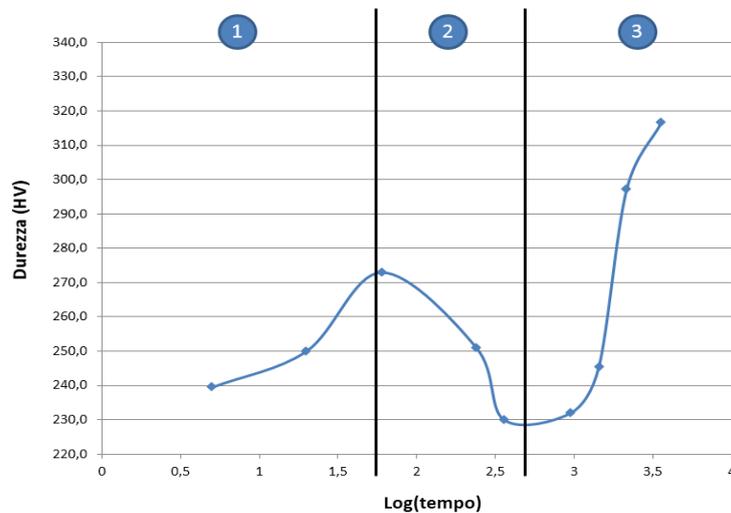


Figura 115: Andamento della durezza della fase austenitica (scala logaritmica) nel tempo per invecchiamento a 600° C

Infine è stata eseguita, sui medesimi campioni, una campagna di prove di macrodurezza: la modalità di calcolo della macrodurezza per il singolo campione è stata la stessa utilizzata nel caso delle microdurezze. I risultati sono poi stati comparati con la macrodurezza calcolata per via analitica, e cioè come media pesata delle microdurezze sulle frazioni volumetriche delle fasi, al fine di valutare l'errore tra calcolo per via analitica e calcolo per via sperimentale. Il calcolo analitico è stato effettuato secondo la formula seguente; come frazioni volumetriche sono state considerate quelle calcolate nel capitolo precedente in caso di solubilizzazione a 1050° C: infatti è possibile osservare come l'invecchiamento alla temperatura di 600° C non intervenga sulle frazioni.

$$\text{Macroductura} = \% \gamma * \text{microductura fase } \gamma + \% \beta' * \text{microductura fase } \beta'$$

I risultati sono riportati nei grafici in figura 116: il grafico a sinistra riporta la macrodurezza calcolata per via analitica (in blu) e misurata sperimentalmente (in rosso), mentre il grafico di sinistra riporta l'andamento dell'errore percentuale tra risultati analitici e sperimentali. Il punto di massima macrodurezza (circa 421,7 HV) è raggiunto dopo 4 ore di invecchiamento.

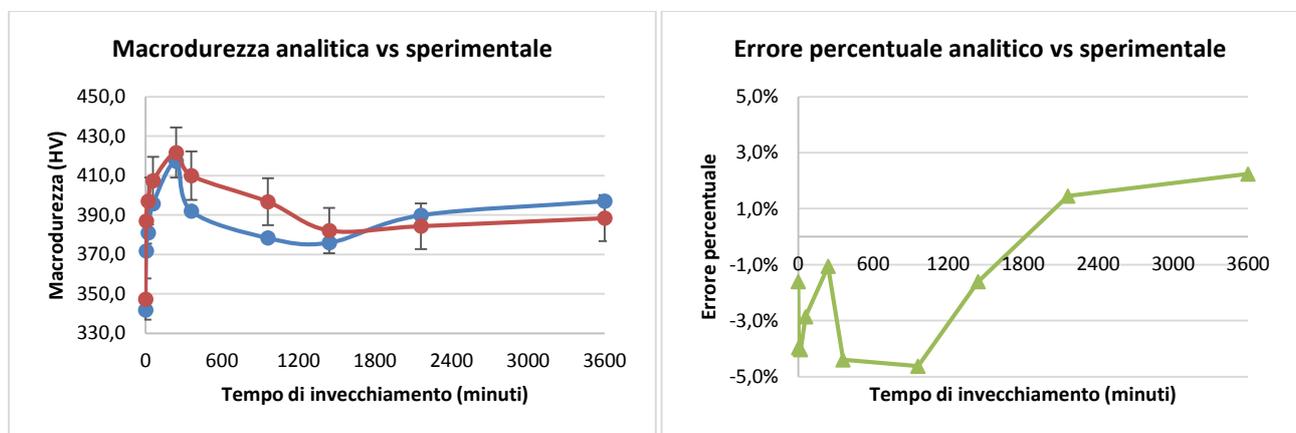
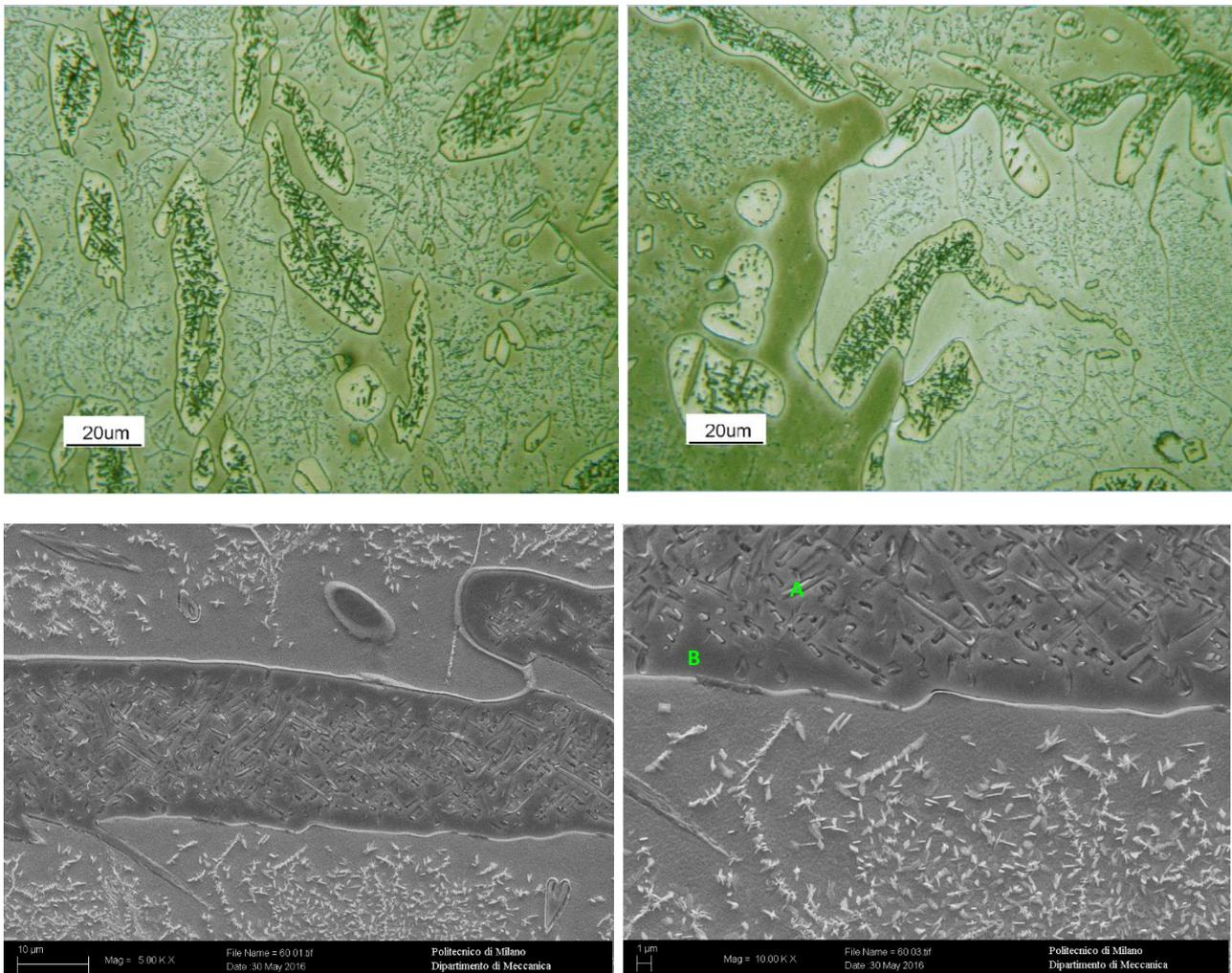


Figura 116: Andamento della macroductura calcolata per via analitica (in blu), della macroductura misurata (in rosso), e dell'errore percentuale commesso (in verde)

I grafici precedenti confermano la bontà delle analisi condotte, mostrando perfetta convergenza tra i valori ricavati per via sperimentale e quelli per via analitica (errore sempre compreso tra $\pm 5\%$). Si è anche ritenuto di interesse riportare alcune micrografie e le analisi SEM/SE e SEM/EDS del campione invecchiato per più tempo (60 ore), al fine di poter ricavare informazioni circa l'evoluzione del fenomeno di precipitazione.



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
A (Al_3Ni_5)	11,41	1,37	15,05	62,45	9,77
B (γ)	6,04	1,14	20,25	69,02	3,54

Figura 117: Micrografie e immagini SEM/SE del campione a maggior tempo di invecchiamento, con il dettaglio della doppia precipitazione e della fase austenitica che tende a migrare a bordo grano; Tabella 19: Analisi SEM/EDS del campione a maggior tempo di invecchiamento che prova la presenza di precipitati ricchi di alluminio e nichel all'interno della matrice austenitica

È possibile fare numerose osservazioni:

- Anche in questo caso avviene la precipitazione nella fase austenitica che sarà discussa successivamente per i campioni trattati a $750^\circ C$ e a $900^\circ C$, che si rivela essere il motivo dell'aumento della durezza nella fase austenitica.

- La matrice è ricca di precipitati di fase σ , che tendono a coalescere nei dintorni dei subgrani e ad allontanarsi sempre di più dalla fase austenitica.
- Sono molto più evidenti i bordi grano rispetto ai campioni a minor tempo di invecchiamento, risultato coerente con il fatto che ci sia stato un trattamento termico prolungato che ha dato origine alla migrazione della fase austenitica sempre più verso i bordi grano (austenite allotriomorfa a bordo grano).
- Non sembra esserci evidenza di una modifica nella frazione delle fasi, ma unicamente nella loro disposizione e morfologia (la fase austenitica tende a disporsi a bordo grano e i precipitati γ -MS e γ -W a coalescere): il risultato prova la bontà della analisi precedentemente condotta sulla macrodurezza, in cui la frazione volumetrica di fase austenitica dopo solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 60 ore era stata considerata identica a quella calcolata per il campione unicamente solubilizzato.
- L'analisi SEM/SE rivela in dettaglio la doppia precipitazione osservabile già a partire dalle micrografie, che naturalmente risulta più massiccia rispetto a quella osservabile in tutti gli altri campioni precedentemente analizzati.
- L'analisi SEM/EDS conferma la presenza di precipitati nella fase austenitica ricchi di alluminio e nichel, che d'altra parte arricchiscono estremamente la matrice di manganese. I risultati ottenuti provano come anche in questo caso la precipitazione nella fase austenitica coinvolga, come già osservato a 750° C, precipitati di Al_3Ni_5 e β' . È tuttavia piuttosto alto il tenore di cromo del precipitato analizzato: se si tratta di fase β' , non si può escludere che all'interno della stessa sia avvenuta la stessa precipitazione che avviene nella matrice β' , e cioè la formazione di fase σ .
- Per quanto riguarda la fase σ , valgono le stesse considerazioni precedentemente fatte: è possibile osservare la PFZ nei pressi della fase austenitica, così come la definizione dei subgrani e la presenza di fase σ all'interfaccia tra austenite e fase β' .

Queste ultime micrografie in particolare possono essere utilizzate per una analisi quantitativa di supporto alle osservazioni fatte circa la terza zona del grafico relativo all'andamento della durezza della fase austenitica (figura 115): se realmente quella zona è governata unicamente dalla frazione di fase precipitata, allora sarà possibile osservare se la durezza misurata sia congruente con quella calcolata come media pesata delle durezza di fase austenitica e precipitati. Il calcolo della durezza per via analitica avverrà mediante la seguente formula:

$$Durezza = \% \gamma * durezza \gamma + \% \beta' * durezza \beta' + \% Al_3Ni_5 * durezza Al_3Ni_5$$

Il problema è che non si conosce una misura affidabile della frazione volumetrica di fase β' e di fase Al_3Ni_5 : infatti per poterle determinare con la dovuta accuratezza, sarebbero necessarie una serie di analisi mediante SEM/EBSD della fase austenitica. Un'altra possibilità, che è quella utilizzata per il presente esame, risiede invece nel calcolo della frazione di fase precipitata totale, senza distinguere tra fase β' e Al_3Ni_5 : si condurranno quindi due analisi, la prima in ipotesi di precipitati unicamente di fase β' e l'altra in ipotesi di precipitati di fase unicamente Al_3Ni_5 . Dunque in un caso è attesa una sovrastima dei valori di durezza e nell'altro caso una sottostima. Il calcolo della frazione di fase precipitata può avvenire dunque facilmente per via grafica mediante ImageProPlus.

Si comincia dunque con il calcolo della durezza in ipotesi che i precipitati siano di sola fase β' : è necessario specificare come in questo caso si debba fare riferimento a due possibilità, in linea con quanto precedentemente osservato riguardo all'analisi chimica di figura 117, che evidenziava un alto tenore di cromo dei precipitati. La prima è che all'interno dei precipitati di fase β' , formatisi nella fase austenitica, non precipiti fase σ , la seconda possibilità è che invece questa precipitazione avvenga. Il calcolo inoltre, effettuato utilizzando i valori di durezza di austenite pre-invecchiamento, durezza di fase β' pre- e post-invecchiamento (al fine di ricreare i due casi di avvenuta e non avvenuta precipitazione di fase σ all'interno dei precipitati di fase β'), e frazione volumetrica totale di precipitati (40,5%), sarà realizzato unicamente per il campione invecchiato a 60 ore, essenzialmente per due motivi:

- Solamente in questo caso la grandezza dei precipitati e la loro definizione è sufficiente per poter calcolare le frazioni in maniera accurata: nei campioni a minore tempo di invecchiamento la ridotta dimensione dei precipitati non avrebbe consentito di ricavare le frazioni volumetriche delle fasi per via unicamente grafica.
- L'andamento della durezza nella terza zona è caratterizzato da un'ottima approssimazione lineare. Conseguentemente, considerando il punto a 3600 minuti di invecchiamento come il punto iniziale della terza zona e dunque per ipotesi punto di congruenza tra valore di durezza sperimentale e analitico, sarà sufficiente solo il calcolo del punto a 60 ore di invecchiamento.

Nel grafico in figura 118 vengono mostrati:

- In blu i valori di durezza della terza zona calcolati sperimentalmente (è possibile verificare la bontà dell'approssimazione lineare, che riporta un R^2 pari a circa 90%).
- In rosso il valore calcolato per via analitica (3600 minuti). Anche il punto a 3600 minuti è in rosso in quanto come precedentemente detto è considerato come punto di inizio della terza zona e dunque punto di convergenza tra valore analitico e sperimentale.
- In verde il valore calcolato per via analitica, ma considerando che sia avvenuta precipitazione di fase σ anche nei precipitati di fase β' formatisi nella matrice austenitica.

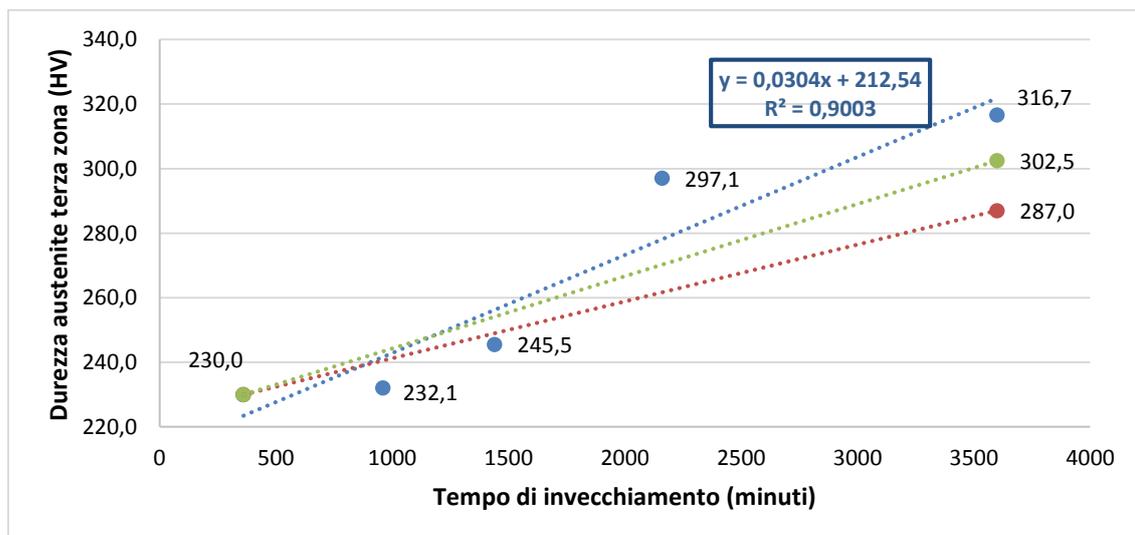


Figura 118: Andamento della durezza della fase austenitica nella terza zona della curva di invecchiamento. In blu i valori ricavati per via sperimentale, in rosso quelli ricavati per via analitica non considerando la presenza di fase σ nei precipitati della fase austenitica, in verde quelli ricavati considerandola

È possibile concludere come il considerare i precipitati come di sola fase β' , anche nel caso di precipitazione di fase σ all'interno degli stessi precipitati di fase β' , comporti in ogni caso una sottostima della durezza. L'errore ottenuto tra il valore calcolato sperimentalmente e quello analiticamente per il campione invecchiato per 3600 minuti (senza considerare presenza di fase σ , valori in rosso nel grafico) è pari a circa 10%, mentre considerando i valori di durezza come se sia avvenuta formazione di fase σ anche nei precipitati di fase β' , l'errore risulta essere pari circa al 5%.

Come precedentemente detto, questi valori sono stati ricavati in ipotesi che tutti i precipitati siano di fase β' , che appare piuttosto forzata dal momento che alla temperatura di 600° C sarebbe più probabile trovarsi invece in presenza di una fitta quota parte di precipitati di fase Al_3Ni_5 .

È stato successivamente effettuato il calcolo in ipotesi che siano presenti unicamente precipitati di Al_3Ni_5 . Da letteratura [53] sono disponibili i valori di durezza per l'intermetallico Ni_3Al . Per l'intermetallico Al_3Ni_5 ci si aspetta una durezza estremamente simile in quanto, come verificato in [54], l'andamento della durezza per i composti intermetallici del diagramma Ni-Al è proporzionale al modulo di Young e al modulo di taglio: per Al_3Ni_5 e Ni_3Al entrambi i moduli sono praticamente identici, dunque potranno essere utilizzati i valori di durezza del composto Ni_3Al per effettuare la nuova analisi.

a

Conditions	Vickers Hardness (HV)
Non Heat Treated (NHT)	450.6
Annealed 300°C	471.0
Annealed 500°C	507.5
Annealed 700°C	569.4

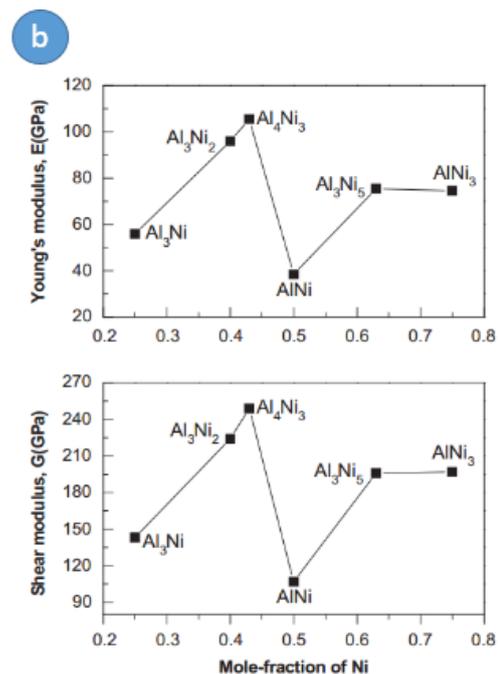


Figura 119: Valori di durezza in funzione della temperatura di solubilizzazione per il composto Ni_3Al (a, [53]) e modulo di Young e di taglio per i composti intermetallici del diagramma di stato Ni-Al (b, [54])

Si è dunque ripetuta l'analisi utilizzando il valore di durezza corrispondente a un trattamento termico a 600° C, cioè circa 538 HV (media tra i valori di durezza dopo solubilizzazione a 700° C e a 500° C). I risultati, riportati in figura 120, mostrano un errore tra valore sperimentale e valore analitico pari a 9%, e in questo caso si tratta di una sovrastima.

È stato dunque dimostrato quanto precedentemente esposto: considerando infatti i precipitati come di sola fase β' si è ottenuta una sottostima dei valori di durezza (anche qualora si considerasse la precipitazione di fase σ all'interno dei precipitati di fase β'), invece considerandoli di sola fase Al_3Ni_5

si è ottenuta una sovrastima; per poter ottenere un valore di durezza analitica convergente con quello misurato è necessario che la precipitazione coinvolga entrambe le fasi. È dunque confermata anche per via analitica la presenza della terza zona nel grafico della durezza della fase austenitica, il cui costante incremento è da imputarsi alla frazione volumetrica di fase precipitata, composta sia da fase β' che Al_3Ni_5 .

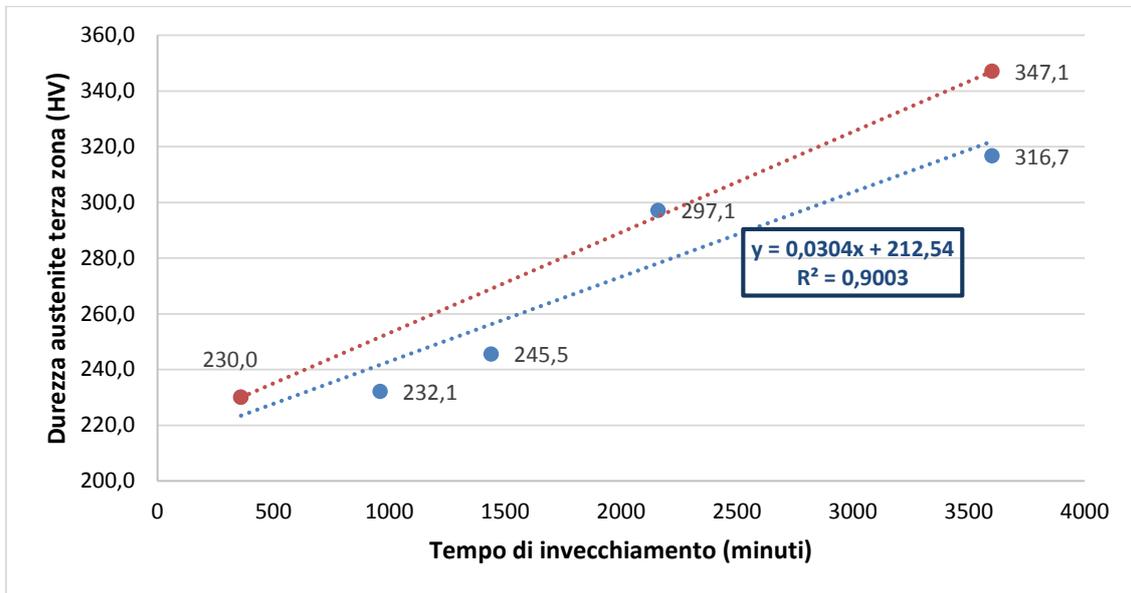


Figura 120: Andamento della durezza della fase austenitica nella terza zona della curva di invecchiamento, in ipotesi che tutti i precipitati siano composti intermetallici del diagramma Ni-Al. In rosso i valori ricavati per via analitica e in blu quelli sperimentali

È stato dunque valutato nel dettaglio il meccanismo di invecchiamento di questa classe di acciai, ottenuto mediante indurimento per precipitazione sia della fase austenitica che della fase β' , e che coinvolge le stesse fasi osservate nello studio del trattamento termico isoterma a 750° C.

5. Studio della resistenza alla ossidazione a caldo

È stato eseguito il piano sperimentale precedentemente presentato, con l'intenzione di analizzare la resistenza all'ossidazione a caldo nell'intervallo temporale di 0-24 ore e 600° C-900° C di temperatura. I risultati, in termini di tasso di ossidazione isoterma nel tempo, sono riportati in figura 121. Gli errori sono stati conservativamente posti pari al 10%, in quanto la pesatura del campione può essere effettuata una sola volta in maniera affidabile, a causa della presenza di ossido sulla superficie che si stacca nel contatto con la bilancia, compromettendo dunque i risultati di una seconda pesatura.

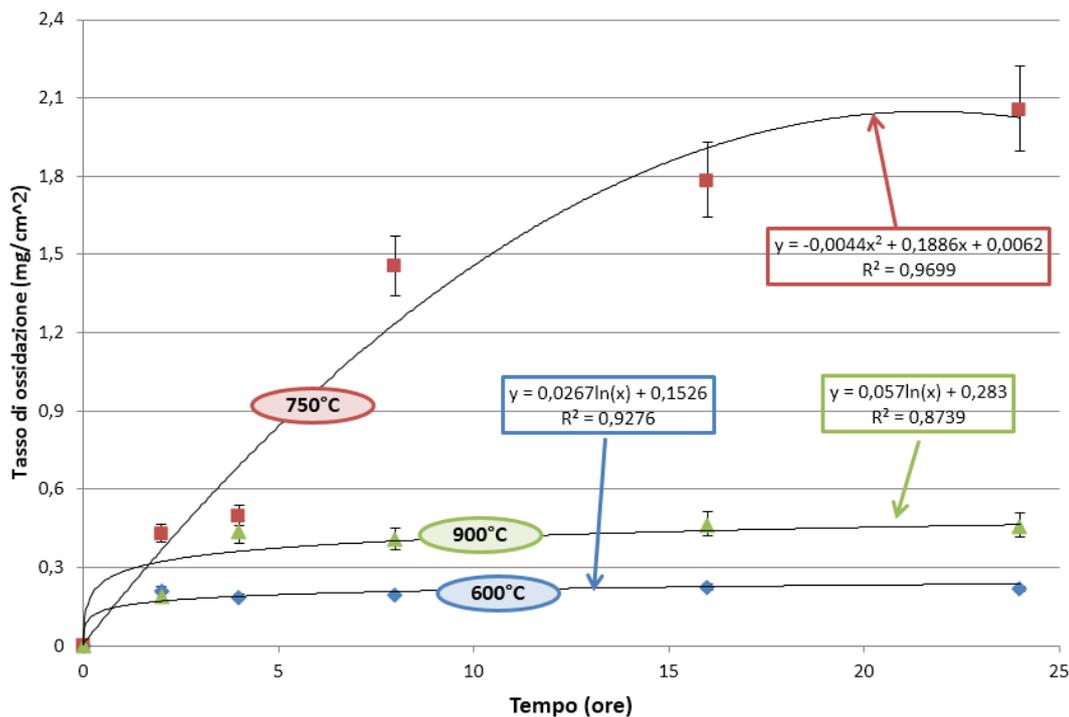


Figura 121: Curve isoterme del tasso di ossidazione nel tempo

Si osserva che:

- A 600° C, a causa dell'alta concentrazione di elementi di lega resistenti alla ossidazione a caldo, come il nichel, e la temperatura relativamente bassa, era prevedibile un andamento di tipo logaritmico dell'aumento di peso in funzione del tempo (figura 33). Nel caso in esame l'equazione di regressione risulta logaritmica, concordemente con il fatto che sia una prova a bassa temperatura. I risultati mostrano comunque un'ottima resistenza alla ossidazione per questa temperatura.
- A 750° C l'incremento di peso dovuto all'ossidazione a caldo è decisamente superiore rispetto al campione ossidato a 600° C, registrando dunque un netto calo della resistenza a questo fenomeno. L'andamento in questo caso risulta essere parabolico, concordemente con il fatto che a temperature più elevate il materiale tenda a comportarsi come il ferro, che è l'elemento maggiormente presente in peso: il ferro puro infatti mostra un andamento di tipo parabolico del tasso di ossidazione in funzione del tempo (figura 33). I valori ottenuti evidenziano una

differenza di un ordine di grandezza del tasso di ossidazione rispetto alle prove condotte a 600° C.

- A 900° C i risultati ottenuti mostrano tassi di ossidazione di poco superiori a quelli osservati per le prove a 600° C. Risulta interessante il fatto che ci sia un ordine di grandezza di differenza in termini di tasso di ossidazione tra le prove a 600° C e 900° C e quelle condotte a 750° C: una successiva analisi sarà dunque necessaria per capire la ragione di questo comportamento.

Al fine di poter evidenziare in un unico grafico l'effetto congiunto di tempo e temperatura, è stata ricavata l'equazione di regressione, che è risultata essere, (R^2 pari a circa il 90%):

$$\Delta m = 0,201 - 1,984 t + 0,005484 Tt - 0,000004 T^2 t$$

con

- Δm = tasso di ossidazione, espresso in mg/cm^2
- T = temperatura, espressa in ° C
- t = tempo di permanenza in forno, espresso in ore

L'equazione è quindi stata rappresentata nel diagramma riportato in figura 122:

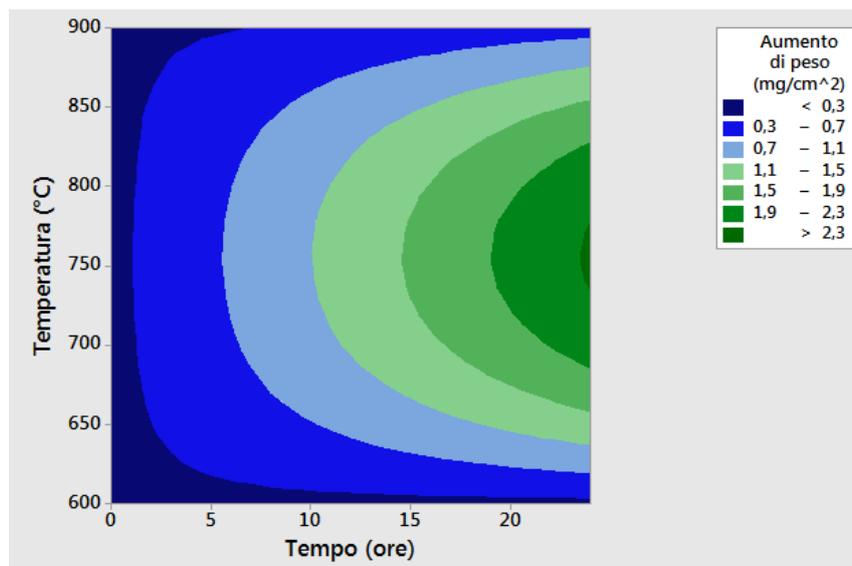


Figura 122: Grafico che riporta l'andamento del tasso di ossidazione in funzione di tempo e temperatura, ricavato mediante equazione di regressione

Il grafico riassume bene quello che era già visibile dalle analisi delle prove a temperature costante: intorno ai 750° C si assiste a un notevole aumento dell'ossidazione anche per valori bassi di tempo di permanenza in temperatura, mentre i comportamenti a 600° C e 900° C rimangono assai simili. Il materiale in esame dunque presenta un comportamento particolare: il tasso di ossidazione non aumenta proporzionalmente con la temperatura (o comunque non è possibile osservare ciò in un intervallo di 24 ore di permanenza in forno). Se il basso tasso di ossidazione a 600° C è giustificato dalle basse temperature e dai tempi di permanenza in forno limitati, la differenza tra i campioni ossidati a 750° C e quelli a 900° C sarà successivamente oggetto di una analisi più approfondita.

5.1 Confronto con gli acciai inossidabili

Il comportamento degli acciai inossidabili alla temperatura di 600° C (in aria e a pressione atmosferica) è stato studiato in [55]: sono stati studiati due tipi di acciaio inossidabile austenitico (AISI 304 e AISI 310), un acciaio inossidabile martensitico (AISI 410) e un acciaio comune (AISI 1020).

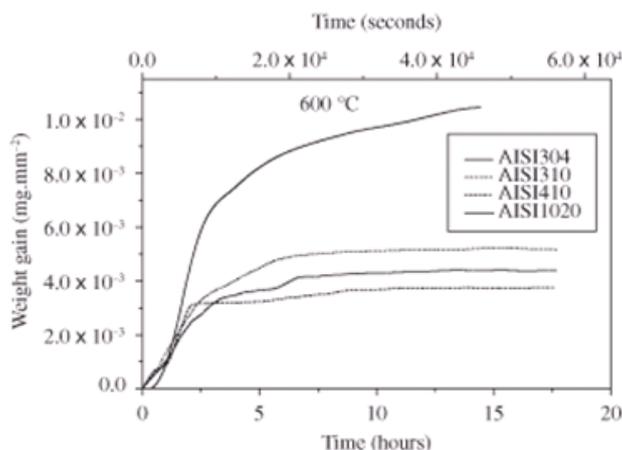


Figura 123: Andamento del tasso di ossidazione per tre tipologie di acciaio inossidabile e una di acciaio comune per prove di ossidazione condotte a 600° C [55]

I risultati mostrano chiaramente come già a temperature non particolarmente alte e in cui ancora non sarebbero necessari acciai inossidabili, la differenza in termini di aumento di peso tra acciai comuni e acciai inossidabili è molto evidente. Se infatti tutti e tre gli acciai inossidabili in esame presentano un tasso di ossidazione (cioè l'aumento di peso normalizzato rispetto alla superficie) simile e con lo stesso andamento (logaritmico), per l'acciaio comune l'andamento è più parabolico e in ogni caso con tassi di ossidazione quasi triplicati rispetto agli altri acciai. I risultati ottenuti nello studio dunque sono in perfetto accordo con la teoria, che prevede andamento logaritmico per materiali ad alto contenuto di cromo a bassa temperatura, e legge parabolica per gli acciai comuni.

In [56] vengono riportate le prove di ossidazione a caldo effettuate su un acciaio inossidabile austenitico (AISI 304) alla temperatura di 750° C (in aria e a pressione atmosferica). I risultati, al variare della dimensione del grano, sono riportati in figura 124:

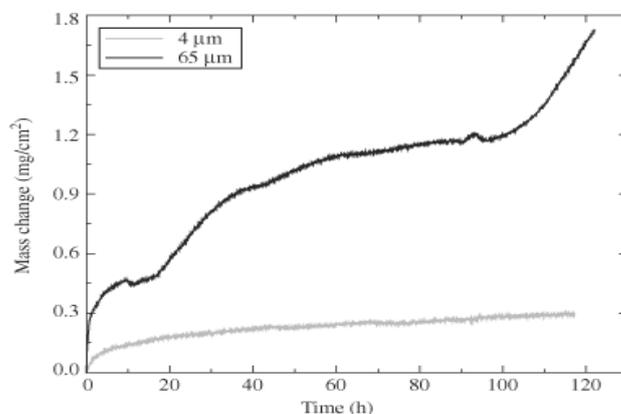


Figura 124: Tasso di ossidazione di un acciaio inossidabile austenitico per prove di ossidazione condotte a 750° C [56]

Infine, in [57] è stata studiata la resistenza all'ossidazione per l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 tra la condizione standard e la condizione di nitrurazione della superficie a 900° C (in aria e a pressione atmosferica). I risultati ottenuti sono riportati in figura 125:

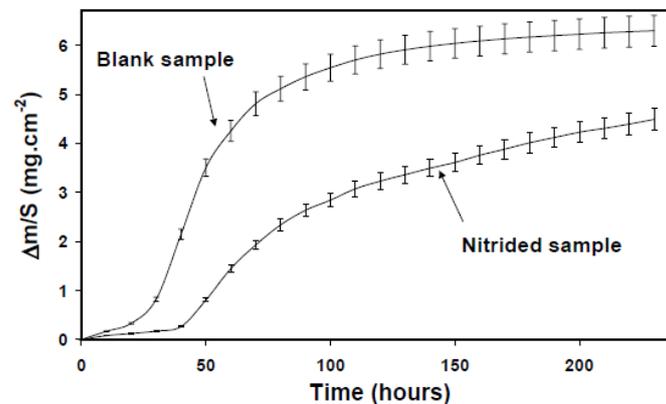


Figura 125: Andamento del tasso di ossidazione di un acciaio inossidabile austenitico nelle condizioni di as-cast o di superficie nitrurata per prove di ossidazione condotte a 900° C [57]

Tralasciando fattori come dimensione del grano o effetto positivo della nitrurazione, è possibile osservare come la resistenza all'ossidazione a caldo per gli acciai inossidabili nel range temporale di 24 ore e tra 600° C e 900° C raggiunga al massimo il valore di circa 0,6 mg/cm².

Lo stesso parametro sarà calcolato per l'acciaio in studio: tuttavia è da sottolineare la differenza in termini di densità con la classe degli acciai inossidabili austenitici. Per un diretto confronto del tasso di ossidazione dunque, il valore limite degli acciai inossidabili dovrà essere diminuito in funzione del rapporto tra le densità:

$$\text{Tasso inox per confronto} = \text{Tasso inox} \frac{\text{Densità acciaio}}{\text{Densità inox}} = 0,6 \frac{7,36}{7,9} \cong 0,56 \text{ mg/cm}^2$$

Questo tasso di ossidazione corrisponde dunque al tasso di ossidazione massimo dell'acciaio inossidabile nelle condizioni di piano ma come se avesse la stessa densità dell'acciaio in studio. Come valore di densità per l'acciaio inox è stato considerato quello dell'AISI 304, che è quello utilizzato per le sperimentazioni in tutti e tre gli articoli precedentemente presentati. Per ottenere dunque valori competitivi di tasso di ossidazione i campioni dell'acciaio in studio dovranno presentare valori al più pari a 0,56 mg/cm².

Con riferimento a quanto ottenuto in figura 121, è possibile concludere che:

- A 600° C e a 900° C la resistenza alla ossidazione dell'acciaio in studio è comparabile con quella di AISI 304
- A 750° C si ha invece un netto peggioramento della resistenza alla ossidazione e le performance non sono comparabili alla classe degli acciai inossidabili

5.2 Studio dell'ossidazione delle singole fasi

È necessario capire in che modo le fasi presenti, la loro quantità e la loro morfologia possano influenzare la resistenza alla ossidazione, che cambia notevolmente tra 750° C e 900° C.

Il motivo di questa differenza potrebbe risiedere nell' assenza di precipitati di fase σ riscontrati nella fase β' del campione ossidato a 900° C rispetto a quello a 750°: come è noto infatti più una fase è pura, e dunque scevra da precipitati o altre fasi, maggiore sarà la sua resistenza alla ossidazione.

Molti articoli dimostrano la grande influenza della purezza microstrutturale delle fasi sulla resistenza alla ossidazione: ad esempio in [58], viene riportato come, a composizione chimica estremamente simile, la resistenza alla ossidazione a caldo della ghisa duttile sia nettamente migliore rispetto alla ghisa grigia, grazie alla disposizione discontinua dei noduli di perlite (figura 126). Nel caso di ghisa ferritica inoltre, la resistenza alla ossidazione a caldo migliora ancora di più, grazie alla presenza di una sola fase.

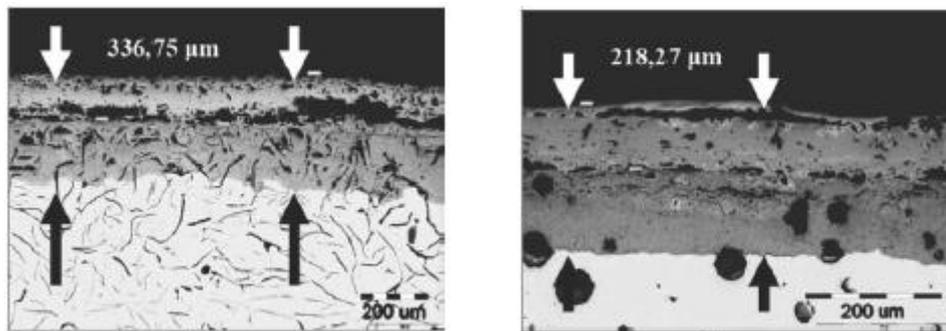


Figura 126: A parità di tempo di esposizione e temperatura la ghisa duttile (destra) si ossida meno di quella grigia (sinistra)

Sono dunque stati attaccati chimicamente, posti in forno, e ossidati nuovamente, per un tempo pari a dieci minuti, i due campioni precedentemente ossidati per 4 ore, al fine di osservare quali fasi presentino la maggiore ossidazione e se vi siano zone preferenziali di accrescimento dell'ossido superficiale, come ad esempio l'interfaccia tra le fasi. In figura 127 sono riportate le micrografie per i campioni attaccati chimicamente e ossidati per dieci minuti alle stesse temperature alla quale si erano svolte le prove (a sinistra il campione ossidato a 900° C, a destra a 750° C).

È possibile fare alcune osservazioni:

- In entrambi i campioni la fase austenitica risulta completamente ossidata, a differenza della fase β' : risultato concorde con le analisi chimiche precedentemente condotte che mostravano come la matrice a differenza della fase austenitica fosse ricca di nichel, elemento che promuove la resistenza alla ossidazione a caldo.
- L'ossidazione sembra coinvolgere in egual misura entrambe le morfologie di fase austenitica nel campione ossidato a 900° C.
- A livello di frazioni volumetriche, la fase austenitica è maggiore nel campione ossidato a 900° C, in quanto si assiste alla formazione di γ -W e γ -MS
- Sembra anche fortemente ossidata la fase σ del campione ossidato a 750° C, che mostra dunque una matrice che appare in generale meno "pulita" rispetto a quella a 900° C.

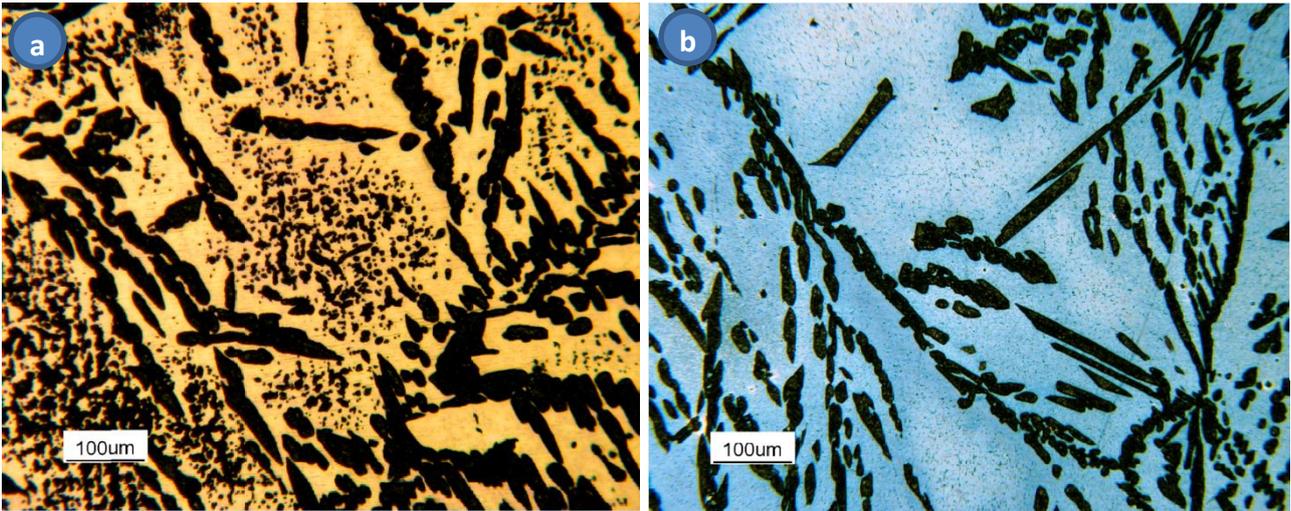


Figura 127: Micrografie 100x per il campione attaccato e ossidato per dieci minuti a 900° C (a), e a 750° C (b)

Da un confronto diretto degli andamenti dei tassi di ossidazione emergono altre osservazioni: nel grafico in figura 128 vengono riportate la curva di ossidazione per i campioni ossidati sia a 900° C che a 750° C; osservando solo gli andamenti ricavati per via matematica (equazioni di regressione), è possibile osservare che il tasso di ossidazione a 900° C è maggiore rispetto a quello a 750° C fino ad arrivare a circa 2 ore di tempo di permanenza in forno: da quel momento in poi si assiste a una inversione di tendenza e dunque l'ossidazione risulta maggiore per il campione a 750° C.

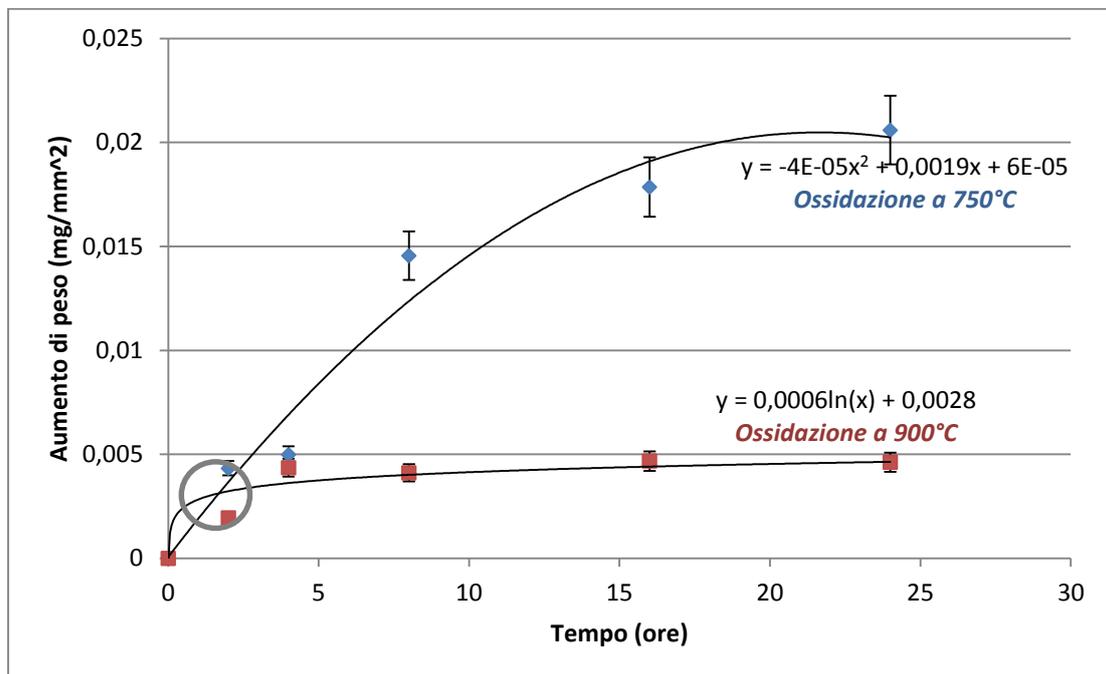


Figura 128: Grafico congiunto delle prove di ossidazione a 750° C e di quelle a 900° C, con evidenziata la zona in cui si assiste a una inversione del tasso di corrosione ricavato mediante regressione (circa 2 ore)

A questo proposito si possono ricavare informazioni utili dalle micrografie ad alto ingrandimento ricavate per i campioni attaccati chimicamente e successivamente ossidati per dieci minuti. In figura 129 si riportano le micrografie per il campione ossidato a 900° C, per le quali è possibile osservare la matrice apparentemente non ossidata e lo strato di ossido che ricopre la fase austenitica.

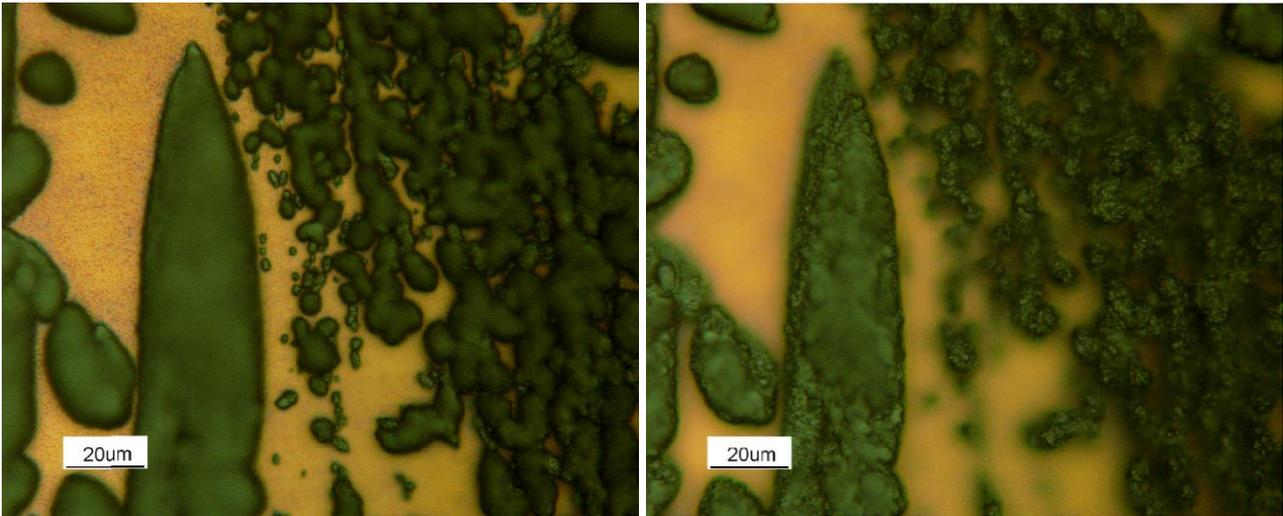


Figura 129: Micrografie 500x per il campione a 900° C con il dettaglio della matrice (sinistra) e dell'ossido nato dalla fase austenitica (destra)

Si nota come non sia visibile la fase β' generata dalla precipitazione che avviene nella fase austenitica a 900° C: di fatto l'ossidazione dell'austenite è talmente severa da coprire e nascondere i precipitati di fase β' , che sarebbero maggiormente resistenti alla ossidazione rispetto alla matrice austenitica (la matrice β' appare infatti essere molto meno ossidata rispetto a quella austenitica). A parità di presenza di alliganti in termini di percentuale in peso, più una fase è omogenea più la resistenza alla ossidazione a caldo cresce: in questo caso è dunque probabile che la precipitazione renda generalmente la fase meno resistente rispetto alla fase austenitica senza precipitati.

Questa maggiore resistenza di una fase chimicamente omogenea risulta estremamente accentuata nella matrice del campione ossidato a 750° C, a causa della fitta presenza di precipitati di fase σ .

Nelle micrografie in figura 130 è possibile vedere come anche in questo caso la fase austenitica sia fortemente ossidata, e apparentemente meno di quella del campione a 900° C, senza che siano visibili zone meno ossidate in corrispondenza dei precipitati, presenti anche a 750° C nella fase austenitica come dimostrato nel capitolo 4.3.2. Il risultato dunque è concorde con quanto precedentemente osservato per il campione ossidato a 900° C.

La matrice invece è suddivisa in tre zone:

- Precipitati di fase σ , che appaiono fortemente ossidati.
- Zone non ossidate nell'intorno dei precipitati di fase σ , risultato coerente con il fatto che la precipitazione di fase σ arricchisca la zona circostante di nichel.
- Zone in cui sono visibili i precipitati nanometrici (già osservati nello studio del trattamento termico isoterma a 750° C, figura 88) di fase σ : come osservato nel capitolo precedente, dopo 24 ore a 750° C la matrice è cosparsa di precipitati di fase σ , suddivisi però in due classi dimensionali; è plausibile che anche dopo quattro ore di trattamento si possano fare le stesse considerazioni. La figura 130 mostra chiaramente questa zona, che si presenta come maggiormente ossidata rispetto alle PFZ nei dintorni della fase σ a dimensione maggiore.

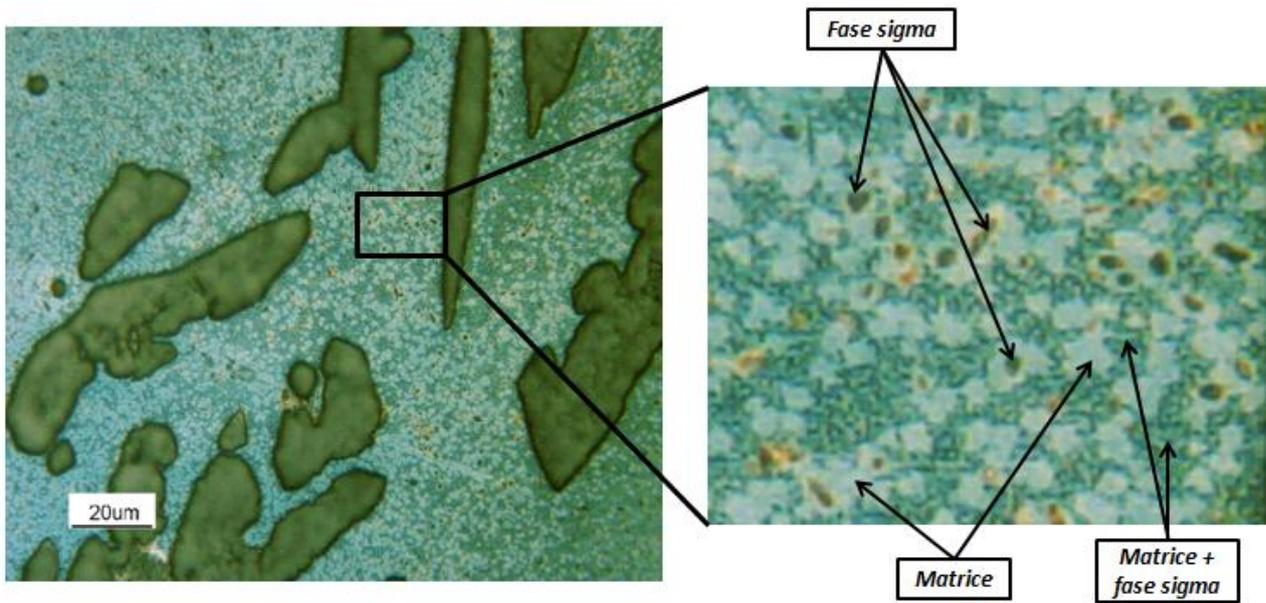


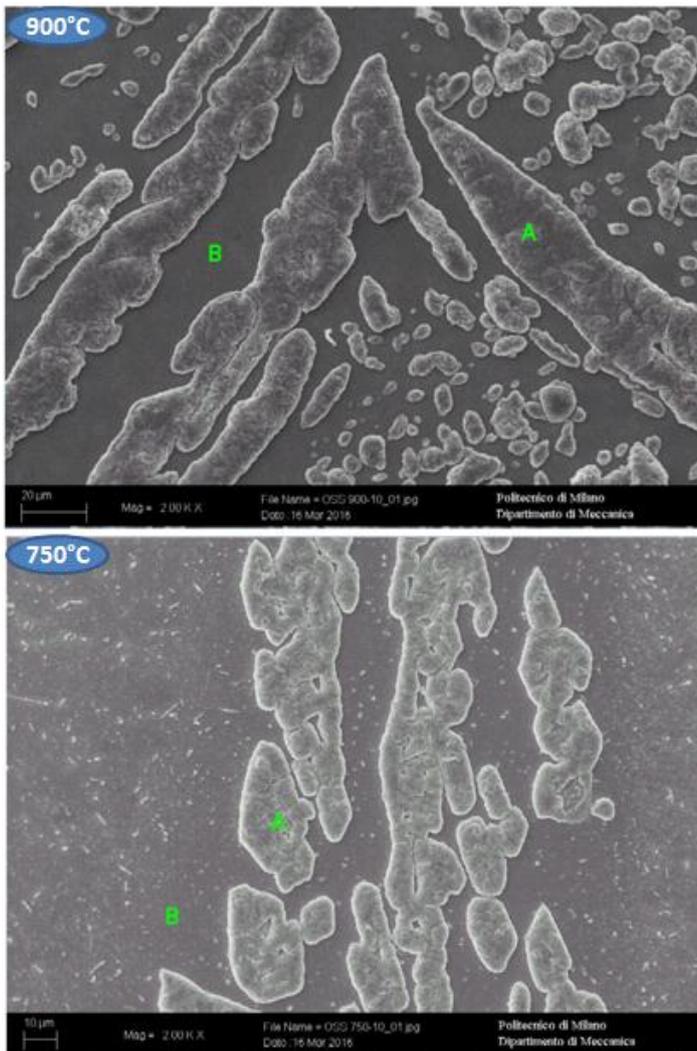
Figura 130: Micrografia 500x per il campione a 750° C con il dettaglio delle tre zone della matrice

Come già precedentemente discusso, una così eterogenea fase possiede una resistenza alla ossidazione nettamente peggiore rispetto a una priva di precipitati, e in particolare dunque per lunghi tempi di permanenza in forno è probabile che la resistenza alla ossidazione della matrice del campione ossidato a 900° C sia nettamente superiore di quella del campione a 750° C.

Appare dunque chiaro a livello qualitativo quale sia la causa di una maggiore ossidazione a 750° C piuttosto che a 900° C anche per lunghi tempi di ossidazione: per dare tuttavia solidità quantitative alle osservazioni fatte, è stata realizzata una analisi mediante SEM/EDS dei campioni attaccati e ossidati per dieci minuti, al fine di poter osservare quali siano effettivamente le fasi maggiormente ossidate.

I risultati sono riportati in figura 131; l'analisi inizia con l'indagare la concentrazione di ossigeno nella fase austenitica e nella matrice β' . È possibile fare alcune considerazioni:

- Come era già visibile dalle micrografie, le fasi austenitiche risultano essere maggiormente ossidate rispetto alla matrice: in particolare l'analisi dimostra come siano gli ossidi di ferro e manganese a ricoprire la superficie della fase, in quanto non è stata ottenuta evidenza sperimentale della presenza di altri elementi di lega. In particolare sembra essere maggiormente presente l'ossido di manganese rispetto all'ossido di ferro.
- Per il campione ossidato a 900° C la matrice risulta essere molto meno ossidata rispetto alla fase austenitica. Inoltre l'analisi chimica rivela come in questo caso sia invece l'alluminio a ossidarsi maggiormente rispetto agli altri elementi di lega, mentre manganese e nichel sembrano apparentemente non ossidarsi.
- Per il campione ossidato a 750° C la matrice risulta invece essere non ossidata: tuttavia, come sarà chiaro con le successive analisi, questo è dovuto al fatto che vi sono zone non ossidate e zone fortemente ossidate in corrispondenza della fase σ (dalla figura 131 è infatti visibile come i precipitati di fase σ siano fortemente ossidati).



	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%O
A	0	0	43,96	33,88	0	22,16
B	18,02	0	12,02	57,91	5,03	7,02

	%Al	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%O
A	0	0	27,42	54,84	0	17,74
B	11,77	0,74	14,07	67,31	6,11	0

Figura 131: Analisi SEM/SE dei campioni attaccati e successivamente ossidati per 10 minuti; Tabella 20: Analisi SEM/EDS dei campioni attaccati e successivamente ossidati per 10 minuti

Prima di procedere con le successive analisi, è importante dare una spiegazione dei risultati ottenuti per il campione ossidato a 900° C, in cui sembrano esservi due risultati contrastanti, e cioè che nel caso della fase austenitica siano ferro e manganese a ossidarsi più facilmente, mentre nel caso della matrice si ossidi solamente l'alluminio.

Ci si limita a motivare il fenomeno mediante il diagramma di Ellingham e mediante le tipologie di ossido che si formano, o meglio quanti tipi di ossido sono ottenibili a partire dallo stesso metallo puro.

Ciò è strettamente connesso alle valenze di un metallo: maggiori saranno le valenze, più tipologie di ossido potrà formare quel metallo. Ad esempio, mentre l'alluminio ha una sola valenza, e forma dunque solo l'ossido Al_2O_3 (allumina), il ferro ha invece più valenze e può formare ossidi del tipo FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Nel primo caso dunque si formeranno strati di ossido a concentrazione costante di ossigeno, nel secondo caso si formano strati di ossido a concentrazione crescente di ossigeno. In figura 132 vengono riportati sia il diagramma di Ellingham che uno schema del fenomeno appena riportato.

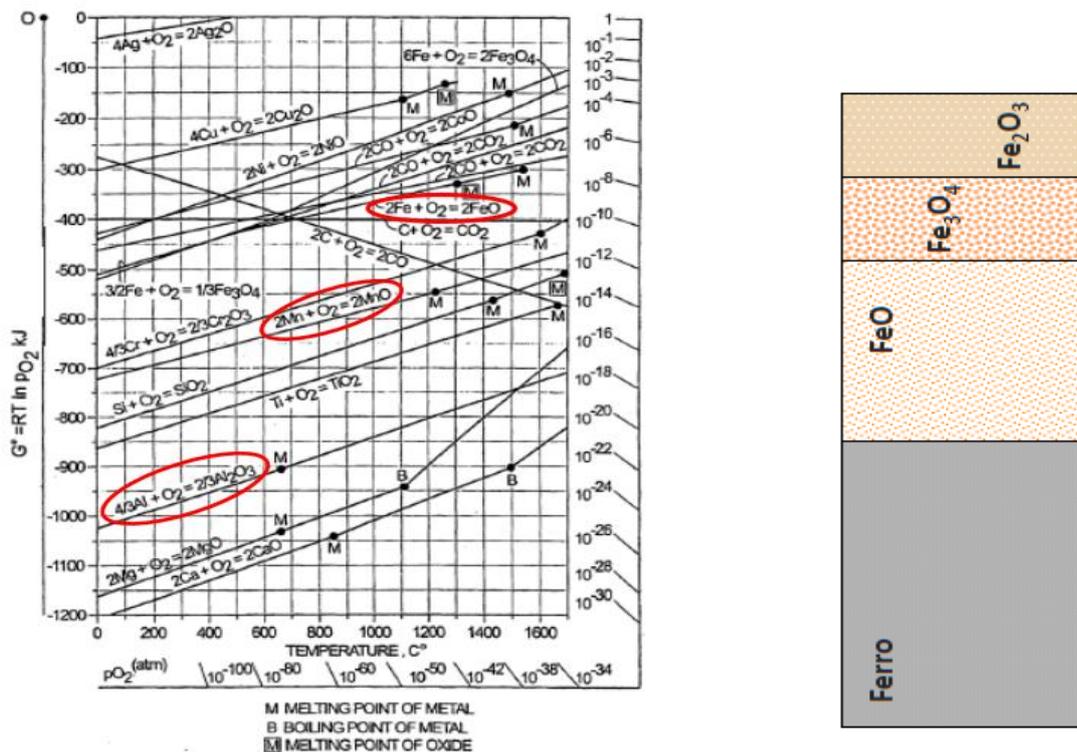


Figura 132: Diagramma di Ellingham (con evidenziate le reazioni di ossidazione di alluminio, ferro e manganese) e formazione degli ossidi per un metallo a più valenze (ferro) [59]

In accordo con il diagramma di Ellingham, l'ossidazione dovrebbe cominciare dall'alluminio, per poi progredire con il manganese, il cromo, il ferro e infine il nichel. Tralasciando dunque nichel e cromo, il primo per la sua elevata resistenza alla ossidazione, il secondo per le basse concentrazioni in cui è presente nella matrice e nella fase austenitica, e osservando le valenze dei metalli in gioco, è possibile osservare che:

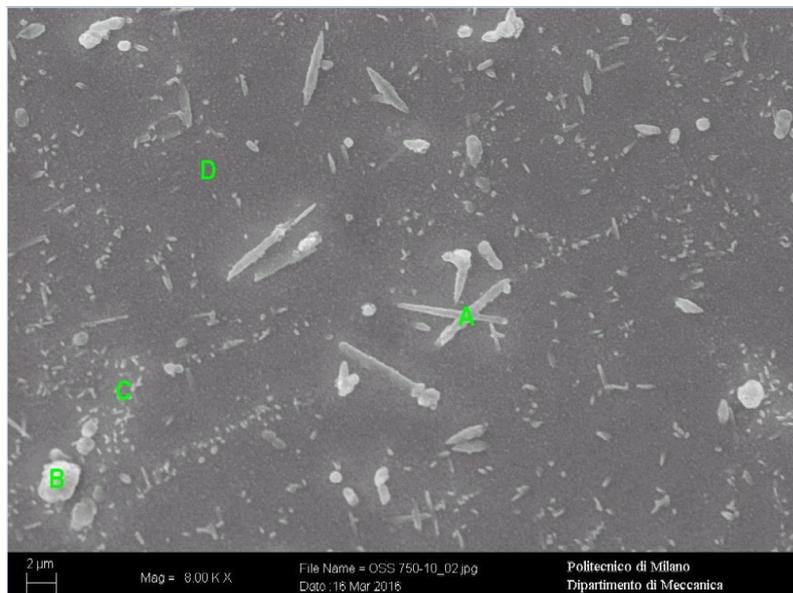
- L'alluminio è l'unico tra questi tre metalli a possedere un'unica valenza.
- È anche l'elemento a essere presente in minor percentuale in peso in entrambe le fasi rispetto agli altri due metalli.
- A 900° C e per la fase austenitica, l'ossidazione comincerà dunque con l'alluminio in accordo col diagramma, ma lo strato di ossido di alluminio, una volta esauritosi il processo di ossidazione di quest'elemento, sarà presto ricoperto dagli ossidi di ferro e di manganese, i cui metalli sono non solo presenti in concentrazioni maggiori, ma possiedono anche più di una valenza. Conseguentemente osservando solo la superficie dello strato di ossido che ricopre la fase austenitica, si può constatare la sola presenza di ossidi di ferro e manganese, che pure non sono i primi in ordine temporale a essersi ossidati.
- A 900° C la matrice invece, più ricca di alluminio e in generale più resistente alla ossidazione a causa del più alto tenore di nichel, dopo dieci minuti in forno presenta ancora solo l'ossido di alluminio sulla superficie: è plausibile che per maggiori tempi di ossidazione si osserverebbero solo ossidi di ferro e manganese anche sulla matrice.

È interessante osservare come questi risultati siano perfettamente in linea con quanto ricavato in [60] per un acciaio a bassa densità della famiglia Fe-Al-Mn-C, provando ulteriormente le osservazioni

fatte. In particolare è stato studiato un acciaio duplex, e anche in quel caso è possibile osservare come l'ossido formatosi dalla fase austenitica sia composto principalmente da ossido di manganese, mentre l'ossido generato dalla fase ferritica sia allumina. In particolare è stato dimostrato che ciò che avviene durante il fenomeno dell'ossidazione a caldo è la progressiva rottura dell'allumina, che si forma anche nella fase austenitica, da parte dell'ossido di manganese; le minori concentrazioni di manganese nella fase ferritica impediscono invece la rottura dello strato di ossido protettivo.

È quindi anche in questo caso confermata la minore resistenza alla ossidazione della fase austenitica rispetto alla fase ferritica: la conclusione è dunque che per ottenere una buona resistenza alla ossidazione a caldo per gli acciai della classe Fe-Al-Mn-C sia necessario rimanere in campo ferritico, abbassando quindi la concentrazione di manganese. In [61] invece, è riportato come l'aggiunta di piccole quantità di cromo sia favorevole da un punto di vista di resistenza alla ossidazione in quanto promuove la resistenza dell'allumina. Questo sicuramente è vero, in quanto il cromo promuove la resistenza alla ossidazione a caldo, tuttavia a 750° C la presenza massiccia di fase σ (formata da cromo e manganese) provoca il notevole peggioramento della resistenza alla ossidazione a caldo, come sarà successivamente dimostrato.

Risulta ora necessaria una analisi dettagliata della matrice nel caso del campione ossidato a 750° C, al fine di ricavare con maggiore precisione quali zone siano maggiormente ossidate. In figura 133 è dunque presentata l'analisi chimica condotta tramite SEM/EDS, dove in particolare saranno analizzate le tre zone precedentemente evidenziate nelle micrografie.



	% Al	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% O
A (Fase σ)	7,91	9,87	24,55	40,30	4,26	13,10
B (Fase σ)	3,68	0	20,07	51,81	1,81	22,63
C (β' vicino a fase σ)	11,49	1,09	14,48	63,29	5,95	0
D (β')	12,15	0,92	14,36	66,74	5,83	3,70

Figura 133: Analisi SEM/SE per il campione ossidato per 10 minuti a 750° C (matrice); Tabella 21: Analisi SEM/EDS per il campione ossidato per 10 minuti a 750° C (matrice)

L'analisi chimica consente di capire a fondo il meccanismo di ossidazione della matrice:

- Le zone nelle vicinanze dei precipitati sono effettivamente resistenti alla ossidazione, come già osservato qualitativamente nella figura 130, grazie all'alto tenore di nichel, e non presentano tracce di ossido (punto C).
- Viceversa le zone in cui vi è fase σ risultano fortemente ossidate: in particolare è possibile osservare come anche in questo caso il meccanismo di ossidazione segua il diagramma di Ellingham, mostrando come per i precipitati di fase σ fortemente ossidati (B) non sia visibile il cromo, mentre in quelli ancora non del tutto ossidati (A) il cromo sia ancora visibile. L'ossidazione quindi, nel caso di una fase composta unicamente da cromo e manganese, si muove in accordo con il diagramma, presentando prima l'ossidazione del metallo più affine con l'ossigeno, cioè il manganese.
- La matrice (D), in lontananza dai precipitati di fase σ , risulta ossidata anche se meno rispetto al campione a 900° C.

Si posseggono ora tutti gli elementi per poter dimostrare che nelle prime ore di permanenza in forno l'ossidazione a 750° C risulta meno severa di quella a 900° C, e che dunque gli andamenti ricavati matematicamente sono corretti, salvo poi esserci una inversione di tendenza che porta al risultato opposto per lunghi tempi di "esposizione", a causa di una massiccia presenza di fase σ .

Al fine di condurre una analisi quantitativa, sono state analizzate alcune delle immagini precedentemente processate mediante ImageProPlus, ottenendo i seguenti risultati:

- Frazione volumetrica di fase austenitica a 900° C: circa 28%
- Frazione volumetrica di fase austenitica a 750° C: circa 19%, risultato concorde con l'assenza della doppia morfologia di fase austenitica
- Frazione volumetrica di fase σ nella matrice del campione ossidato a 750° C: circa 20% della matrice, considerando le immagini ottenute nei punti a maggiore presenza di precipitati

L'analisi che verrà proposta successivamente è molto semplice, ma utile a dare delle linee guida affidabili come prova dei risultati ottenuti sperimentalmente. Il calcolo è stato fatto utilizzando i valori ricavati precedentemente mediante ImageProPlus e quelli mediante SEM/EDS.

Anche per i valori ottenuti mediante SEM/EDS è necessario fare alcune precisazioni: ai fini dell'analisi quantitativa, come sarà chiaro successivamente, è necessario conoscere con esattezza la quantità di ossigeno assorbita da ogni singola fase. La concentrazione di ossigeno della fase σ , che da analisi SEM sembrerebbe essere circa 13% (figura 133, tabella 21, punto A), è stata in questo caso posta a 37%. Le concentrazioni sono infatti state ricalcolate sulla base del fatto che, come è stato provato nel capitolo 4.3.2, la fase σ è composta unicamente da manganese e cromo. Analoghi risultati si otterrebbero facendo lo stesso ragionamento per il punto B.

Inoltre per quanto riguarda la matrice del campione a 750° C, la concentrazione di ossigeno ottenuta mediante SEM/EDS è stata divisa a metà, al fine di tenere conto della presenza di zone con tasso di ossidazione nullo anche in accordo con quanto osservato dalle micrografie: è stata dunque fatta l'ipotesi che le zone ossidate della matrice e quelle non ossidate siano presenti in percentuale identica. L'ipotesi è probabilmente non del tutto esatta (è plausibile che siano maggiori in estensione le zone

ossidate rispetto a quelle non ossidate), ma in ogni caso una maggiore estensione della zona ossidata della matrice a 750° C provverebbe ulteriormente i risultati ottenuti.

Il modello di calcolo è dunque basato sulla quantificazione della concentrazione totale di ossigeno come media pesata dell'ossigeno assorbito rispetto alle fasi presenti, e in due situazioni:

- Con γ -W, γ -MS e fase σ non ancora formate
- Con γ -W, γ -MS e fase σ già formate

Di fatto si vuole ricreare la situazione della sperimentazione ma da un'altra angolazione: una volta note le concentrazioni di ossigeno assorbite dalle fasi in dieci minuti e per i due livelli di temperatura, si andrà a creare un modello che date in input queste percentuali, farà variare solamente la microstruttura. Il problema è stato dunque scomposto in due casi: nel primo, con una microstruttura da materiale *as-cast* si osserva la concentrazione di ossigeno assorbita per entrambi i campioni in dieci minuti; stessa cosa nel secondo caso, ma con la microstruttura derivante da 4 ore di permanenza in forno.

Se in dieci minuti di ossidazione a partire da una microstruttura *as-cast* si ottiene che la concentrazione di ossigeno assorbita è maggiore per il campione a 900° C, e se accade il contrario per dieci minuti di ossidazione su materiali precedentemente trattati per quattro ore alla stessa temperatura di ossidazione, allora si può affermare che esiste un punto di inversione dei tassi di ossidazione e che l'andamento ricavato per via matematica è valido.

La differenza a livello microstrutturale tra il campione ossidato a 750° C e quello a 900° C risiede unicamente in questo: tralasciando la decomposizione della fase austenitica, che è simile per entrambe le temperature, in uno si ha la formazione di γ -W e γ -MS e nell'altro la precipitazione di fase σ .

Prima di procedere con l'analisi, nello stesso modo in cui sono state discusse le ipotesi sottostanti ai dati di input, saranno anche discusse brevemente le ipotesi sottostanti al modello, che sono:

- Non viene considerata l'influenza dello spessore di ossido, cioè il problema è affrontato come bidimensionale: questa ipotesi potrebbe implicare due problemi. Il primo è che lo spessore di ossido potrebbe non essere costante tra le medesime fasi dei campioni (cioè ad esempio lo spessore di ossido della fase austenitica a 900° C potrebbe essere diverso da quello a 750° C): in realtà, considerando il bassissimo tempo di permanenza in forno (dieci minuti), sembrerebbe più probabile il contrario, data la grande somiglianza generale di composizione chimica della fase (e dunque di densità) e di precipitazione a cui si assiste. Il secondo è che lo spessore di ossido potrebbe anche non essere costante tra fasi differenti del medesimo campione: questo appare probabile osservando le micrografie, dove lo spessore sembra ad esempio molto maggiore per la fase austenitica piuttosto che per la fase σ . Tuttavia è necessario osservare che lo spessore di ossido è strettamente connesso alla densità di un materiale: in questo caso la densità delle tre fasi presenti, cioè austenite, fase β' e fase σ (considerata come 50% cromo e 50% manganese) è in realtà estremamente simile, validando dunque l'affidabilità dell'ipotesi. La differenza di spessore di ossido osservabile dunque tra fase σ e austenite è dipendente dalle dimensioni della fase stessa, che nel caso della fase σ è dell'ordine del micron e dunque di svariati ordini di grandezza minore rispetto alle altre fasi,

e anche dalla differenza di composizione chimica, che sarà connessa a quale elemento chimico si ossida per primo.

- La seconda ipotesi riguarda invece la composizione chimica dell'ossido, di cui si va ad analizzare solamente la superficie: in realtà in questo caso se l'analisi risulta soddisfatta con questa ipotesi, lo sarà a maggior ragione senza; infatti sulla superficie dell'ossido, per i motivi precedentemente detti, la concentrazione di ossigeno sarà in ogni caso maggiore rispetto alla base, a causa della presenza di metalli con più valenze. Con i calcoli successivi si andrà dunque a sovrastimare in generale l'assorbimento di ossigeno. È bene inoltre osservare che l'analisi SEM rileva sempre la composizione chimica anche fino a circa 1 micron sotto la superficie, e ciò rende dunque i valori ottenuti maggiormente affidabili.
- L'ultima ipotesi riguarda le microstrutture che si formano: in particolare ciò coinvolge la formazione di fase σ a 750°C e $\gamma\text{-W}$ e $\gamma\text{-MS}$ a 900°C , delle quali non si conosce dopo quanto tempo la formazione vada a regime né che tipo di legge segua. Per entrambe le precipitazioni l'ipotesi assunta è quella di modello JMAK nel tempo (equazione che descrive le trasformazioni di fase che avvengono nei solidi a temperatura costante). Non è naturalmente detto che la formazione delle fasi segua questa legge, ma in ogni caso l'obiettivo dell'analisi è verificare l'inversione delle concentrazioni di ossigeno assorbite nel tempo per i due livelli di temperatura, e non l'istante temporale esatto in cui avviene questa inversione. In figura 134 è riportata la schematizzazione della legge JMAK anche in scala logaritmica.

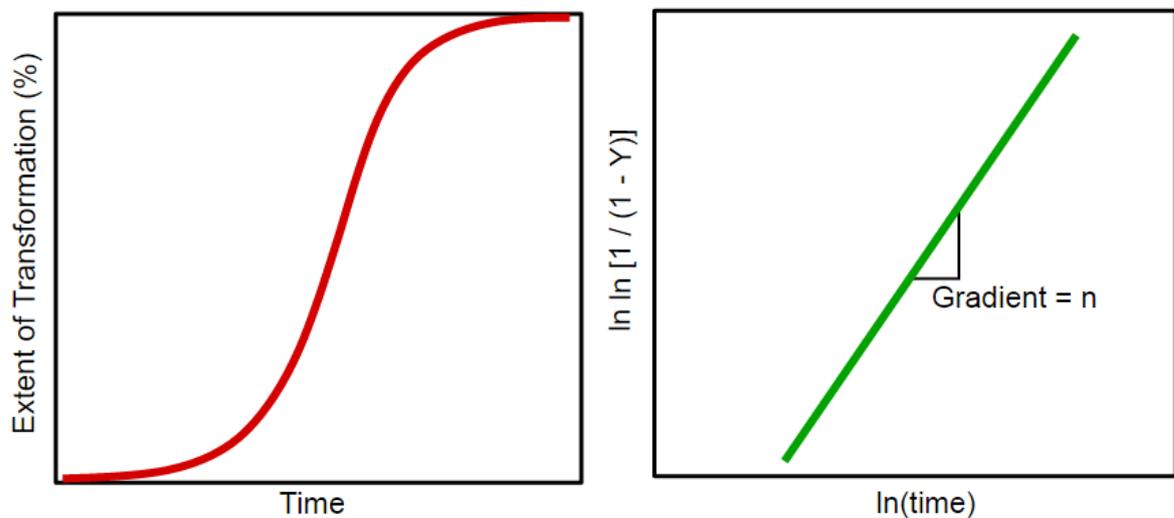


Figura 134: Modello JMAK nel tempo e in scala logaritmica che mostra l'evolversi di una trasformazione di fase isoterma nel tempo in termini di frazione volumetrica di nuova fase formatasi

I calcoli sono riportati in tabella 22 e mostrano dunque come la concentrazione di ossigeno assorbita dalla superficie sia inizialmente superiore per il campione ossidato a 900°C , per poi arrivare a quattro ore dove invece la situazione è opposta, mostrando inoltre una inversione di tendenza intorno a due ore e mezzo (valore comunque puramente indicativo a causa dell'ipotesi di modello JMAK precedentemente discussa).

Risultano dunque dimostrati gli andamenti ricavati matematicamente per i tassi di ossidazione.

DATI Input da SEM	% O fase austenitica	% O matrice	% O fase sigma
900°C	22%	7%	0%
750°C	18%	2%	37%

DATI Input da ImageProPlus				
% Austenite	19,0%	19,0%	19,0%	19,0%
% Austenite Widmanstätten	0,0%	0,0%	9,0%	0,0%
% Matrice	81,0%	81,0%	72,0%	60,8%
% Fase sigma	0,0%	0,0%	0,0%	20,3%

RISULTATI	As cast (0 ore)		4 ore	
	900°C	750°C	900°C	750°C
% O da Austenite	4,1%	3,5%	4,1%	3,5%
% O da γ -W e γ -MS	0,0%	0,0%	1,9%	0,0%
% O da Matrice	5,3%	2,0%	4,7%	1,5%
% O da Fase sigma	0,0%	0,0%	0,0%	7,6%
% O totale assorbito dal campione	9,4%	5,5%	10,7%	12,6%

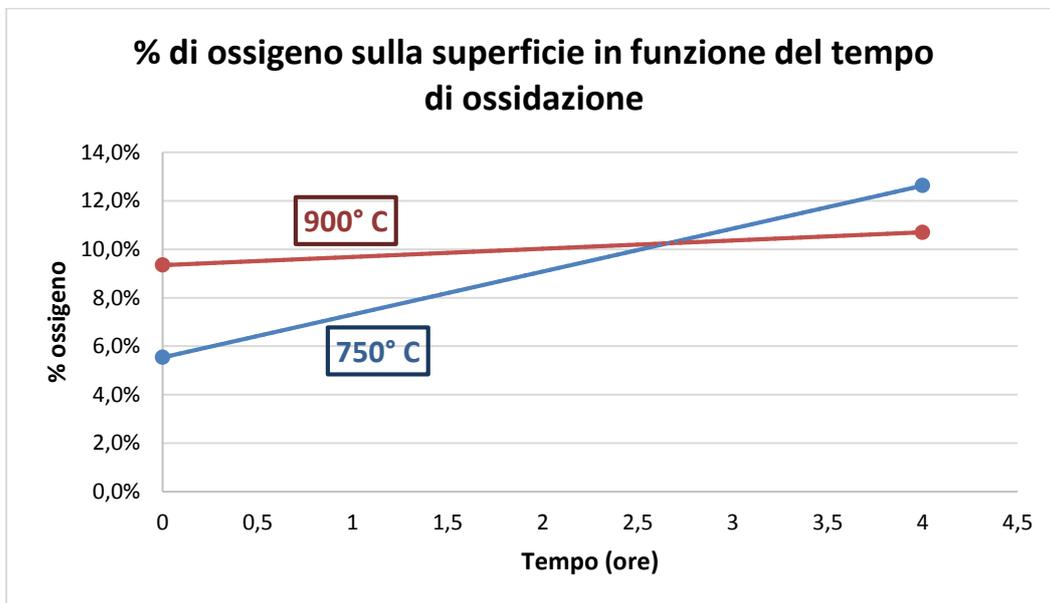


Tabella 22: Dimostrazione quantitativa che l'andamento di ossidazione ricavato mediante equazione di regressione sia affidabile; i dati di input sono stati calcolati mediante SEM (% ossigeno delle fasi) e mediante ImageProPlus (% fasi); Figura 135: Si assiste a una inversione di tendenza della concentrazione di ossigeno assorbita dalla superficie, e da circa due ore e mezzo in poi si ottiene un maggiore assorbimento di ossigeno a 750° C.

Alcune considerazioni sui numeri ottenuti: con una microstruttura da *as-cast*, naturalmente le varie frazioni volumetriche di fase saranno identiche per entrambi i livelli di temperatura. In particolare la frazione di fase austenitica (non γ -W e γ -MS) rimarrà sempre uguale, in quanto presente sia per il materiale *as-cast* sia dopo un trattamento termico di 4 ore. L'unica differenza sarà dunque rappresentata dalla nascita di γ -W e γ -MS a 900° C e da fase σ a 750° C.

Da tutte le considerazioni fatte precedentemente è possibile dunque concludere che:

- Per bassi tempi di ossidazione, a 900° C il tasso di ossidazione risulta maggiore di quello a 750° C, come mostrato dalla analisi quantitativa condotta.
- Per alti tempi di ossidazione, il tasso di ossidazione a 750° C è molto maggiore, a causa della grande quantità di precipitati di fase σ nella matrice che da una parte creano le discontinuità

chimiche che stanno alla base di un più alto tasso di ossidazione, come avviene per le ghise e per la fase austenitica ricca di precipitati; dall'altra parte riportano la più alta concentrazione di ossigeno, concordemente con la forte percentuale in peso di manganese presente nella fase.

Altre osservazioni possono essere fatte osservando la variazione dei singoli contributi di ciascuna fase al variare della microstruttura, e dunque, secondo il modello, del tempo di ossidazione. L'analisi dei singoli fattori conferma quanto era possibile intuire:

- La concentrazione totale di ossigeno a 900° C è essenzialmente guidata dalla nascita della γ -W e γ -MS (in arancione).
- La concentrazione totale di ossigeno a 750° C viceversa è guidata dalla nascita della fase σ (in giallo).

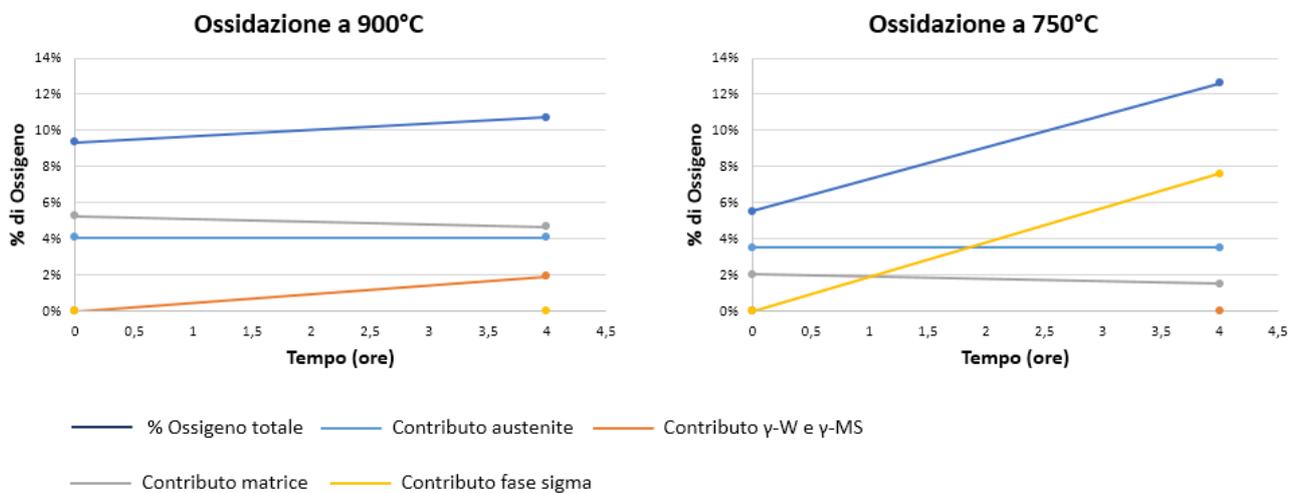


Figura 136: Andamento dei contributi delle singole fasi alla concentrazione totale di ossigeno per entrambi i livelli di temperatura; è possibile osservare come la concentrazione totale di ossigeno a 900° C sia guidata dalla nascita di γ -MS e γ -W, mentre a 750° C dalla nascita di fase σ

Le curve dei tassi di ossidazione a 750° C e a 900° C nel tempo possono dunque essere interpretate secondo tre zone di ossidazione:

1. Nella prima zona le ossidazioni di matrice e austenite governano l'ossidazione totale: il contributo della fase σ a 750° C è ancora troppo piccolo per poter compensare la più alta ossidazione di austenite e matrice a 900° C, in quanto la fase σ deve ancora formarsi in quantità massicce.
2. Nella seconda zona inizia una severa ossidazione della matrice per il campione a 750° C, in quanto fase ricca di precipitati assai poco resistenti alla ossidazione: a circa 2 ore si ha che i tassi di ossidazione totali sono uguali.
3. Nella terza zona il tasso di ossidazione a 750° C supera nettamente quello a 900° C: ciò è dovuto al fatto che se austenite e matrice si ossidano di più a 900° C, la fase σ che si forma a 750° C comporta un elevatissimo contributo al tasso di ossidazione totale, maggiore di quello apportato da matrice a austenite a 900° C.

Nella figura 137 sono riportate entrambe le curve di ossidazione con la suddivisione delle tre zone precedentemente discusse.

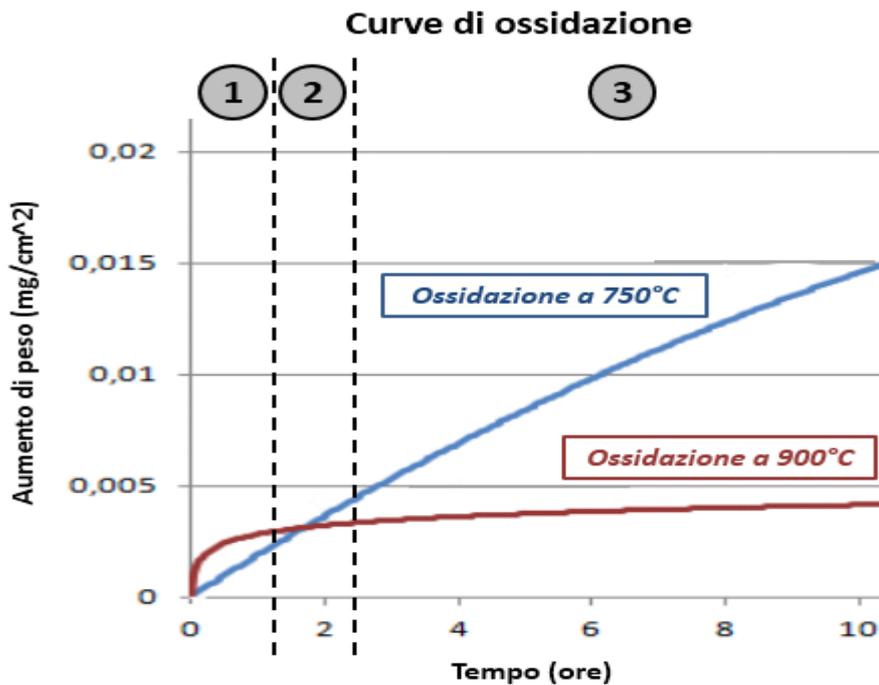


Figura 137: Le tre zone di ossidazione per le prove di ossidazione condotte a 900° C e a 750° C

Risulta dunque dimostrata la ragione della maggiore ossidazione a 750° C, e di una buona resistenza alla medesima temperatura per bassi tempi di permanenza in forno. Bisogna tuttavia ricordare che le analisi sono state fatte per tempi di ossidazione pari a 24 ore, e che dunque si potrebbero ottenere risultati differenti per tempi di ossidazione maggiori.

In ogni caso i risultati mostrano grandi possibilità di impiego per questo acciaio in applicazioni in cui sia di rilievo la resistenza alla ossidazione a caldo, riportando grande affinità in termini di performance rispetto alla classe degli acciai inossidabili austenitici per temperature fuori dall'intervallo di precipitazione della fase σ . Questo risultato è di particolare rilievo in quanto alcuni studi [12] condotti sulla resistenza alla ossidazione a caldo degli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C ha mostrato come per essi non vi sia alcun range di temperatura in cui la resistenza alla ossidazione a caldo possa essere paragonata a quella degli acciai inossidabili. L'aggiunta di nichel si rivela dunque benevola da un punto di vista di resistenza alla ossidazione a caldo, molto meno invece l'aggiunta di cromo, che forma fase σ estremamente poco resistente a 750° C.

Al fine di migliorare la resistenza alla ossidazione alla temperatura di 750° C, si potrebbe pensare di condurre una precedente solubilizzazione sul materiale alla temperatura di 1300° C. Come noto dal capitolo precedente infatti, a questa temperatura la fase austenitica è pressochè totalmente assente.

Dal momento che risulta difficile agire sulla fase σ , che in ogni caso si formerebbe a 750° C (a meno di una totale eliminazione del cromo), per ridurre il tasso di ossidazione si potrebbe agire sulla eliminazione della fase austenitica, che ha tassi di ossidazione elevati rispetto alla matrice.

Sicuramente la fase austenitica che si forma alle alte temperature risulta stabile alle basse temperature, come visto nel caso dell'invecchiamento, in cui la permanenza a 600° C non aveva effetto sulla frazione volumetrica della fase austenitica. È probabile tuttavia che, partendo da un materiale

precedentemente solubilizzato a 1300° C, e dunque pressochè privo di fase austenitica, si assiste a una comparsa della stessa alla temperatura in cui si assiste alla formazione di γ -W e γ -MS.

A questo proposito sono stati solubilizzati a 1300° C due campioni, per un tempo pari a due ore e con raffreddamento in acqua. Sono poi stati successivamente solubilizzati, sempre per due ore, alla temperatura rispettivamente di 750° C e 850° C: in accordo con quanto osservato prima, ci si aspetta dunque la sola comparsa di fase σ a 750° C e invece la comparsa di fase austenitica a 850° C.

In figura 138 sono riportate alcune micrografie per il primo campione (750° C). I risultati sono perfettamente in linea con quello che era possibile aspettarsi: la struttura è quella osservata a 1300° C (quindi matrice e precipitati aciculari martensitici), ma oltre a questi sono anche presenti e ben visibili (in bianco) i precipitati di fase σ , morfologicamente identici a tutte le altre osservazioni di questa fase alla medesima temperatura. Inoltre i precipitati aciculari γ -MS appaiono essere di dimensioni più piccole rispetto a quelli osservati per il campione solubilizzato a 1300° C (figura 68), ma il risultato è coerente con il fatto che sia avvenuto un nuovo trattamento termico che ha portato a una ulteriore omogeneizzazione della microstruttura.

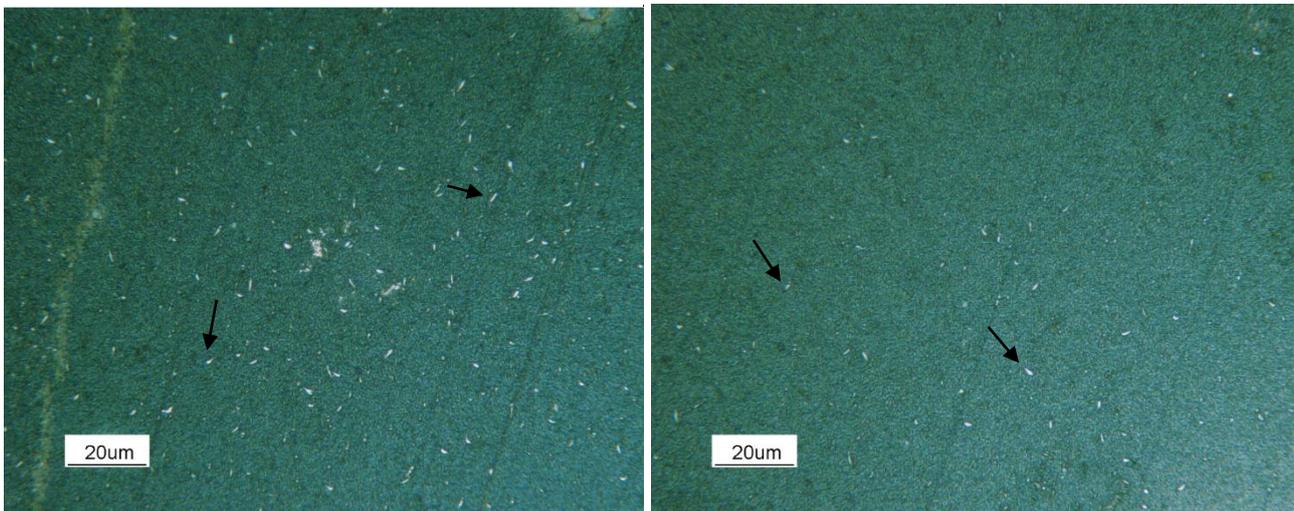


Figura 138: Micrografie 500x del campione solubilizzato a 750° C, in cui sono visibili in bianco i precipitati di fase σ indicati dalle frecce

Anche il campione trattato a 850° C ha dato risultati perfettamente in linea con le osservazioni fatte precedentemente: a partire dalla struttura aciculare martensitica infatti si forma la fase austenitica, che nuclea e accresce principalmente in tre siti:

- A bordo grano
- A partire dai precipitati martensitici, di cui infatti mantiene la forma
- Nei pressi delle inclusioni, in quanto siti preferenziali come i bordi grano

Oltre a ciò è osservabile la nota precipitazione all'interno della fase austenitica, risultato interessante in quanto prova come la precipitazione avvenga indipendentemente dal grado di sovrassaturazione della matrice austenitica e dipenda dunque unicamente dalla temperatura: infatti le micrografie mostrano come la precipitazione del composto intermetallico Ni_3Al_5 e della fase β' nella matrice austenitica avvenga in concomitanza con lo sviluppo della fase austenitica stessa, che si forma contemporaneamente ai precipitati.

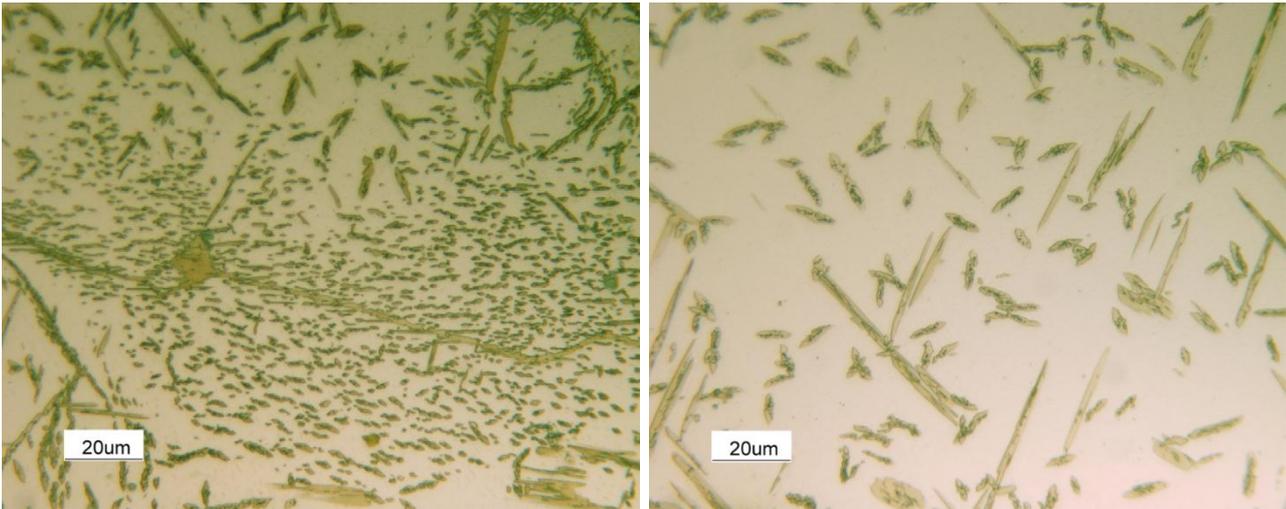


Figura 139: Micrografie 500x del campione trattato a 850° C, con il dettaglio della fase austenitica che si forma a bordo grano (sinistra), e a partire dai precipitati di fase martensitica (destra)

Il risultato ottenuto ha dunque come conclusione che per ottenere un miglioramento della resistenza alla ossidazione a caldo a 750° C è possibile agire sulla fase austenitica, eliminandola con precedente solubilizzazione a 1300° C. Il beneficio ottenibile in termini di riduzione del tasso di ossidazione non sarebbe tanto legato alla scomparsa di una fase poco resistente alla ossidazione (perchè in ogni caso la solubilizzazione a 1300° C arricchisce la matrice di elementi poco resistenti alla ossidazione, quindi la fase β' a 1300° C resiste sicuramente peggio di quella del materiale *as-cast*), ma al passaggio ad una struttura praticamente monofasica, che per quanto detto in precedenza resiste sicuramente meglio alla ossidazione a caldo.

Oltre a ciò, si potrebbe pensare di agire eliminando il cromo, e questo potrebbe portare grande beneficio; l'eliminazione della fase σ a 750° C porterebbe infatti a una riduzione del tasso di ossidazione quantificabile indicativamente come:

$$\text{Riduzione tasso ottenibile} = 1 - \frac{\% \text{ Ossigeno a } 750^{\circ}\text{C senza fase sigma}}{\% \text{ Ossigeno a } 750^{\circ}\text{C con fase sigma}} \cong 60\%$$

Conseguentemente a 24 ore di permanenza a 750° C, partendo da materiale solubilizzato a 1300° C anzichè *as-cast*, si otterrebbe un tasso di ossidazione pari a circa $0,8 \text{ mg/cm}^2$, che è di poco superiore alla famiglia degli acciai inossidabili austenitici. È da aggiungere però che con l'eliminazione del cromo, la resistenza alla ossidazione della fasi austenite e β' potrebbero essere inferiori per ogni livello di temperatura. Infatti il cromo come elemento di lega promuove la resistenza alla ossidazione a caldo, se non fosse per la formazione di fase σ a 750° C di cui è responsabile.

Studi successivi dovrebbero dunque comprendere lo studio della performance in termini di ossidazione a caldo eliminando la presenza di cromo e valutando sperimentalmente l'effetto di una precedente solubilizzazione ad alte temperature.

6. Studio della resistenza alla corrosione

6.1 Curve di isocorrosione

Prima dell'esecuzione del piano sperimentale precedentemente riportato (figura 41), è stata eseguita una prova di corrosione preliminare per poter ricavare informazioni su quale delle due fasi presenti nel caso *as-cast* resista meglio alla corrosione. A tal fine un campione è stato totalmente immerso in una soluzione al 3,5% di HCl e a temperatura ambiente, per 15 minuti. Successivamente la superficie è stata leggermente lucidata con la carta abrasiva per eliminare i prodotti superficiali di corrosione, e sono state ricavate alcune micrografie. I risultati sono riportati in figura 140, e comprendono una micrografia dell'acciaio *as-cast*.

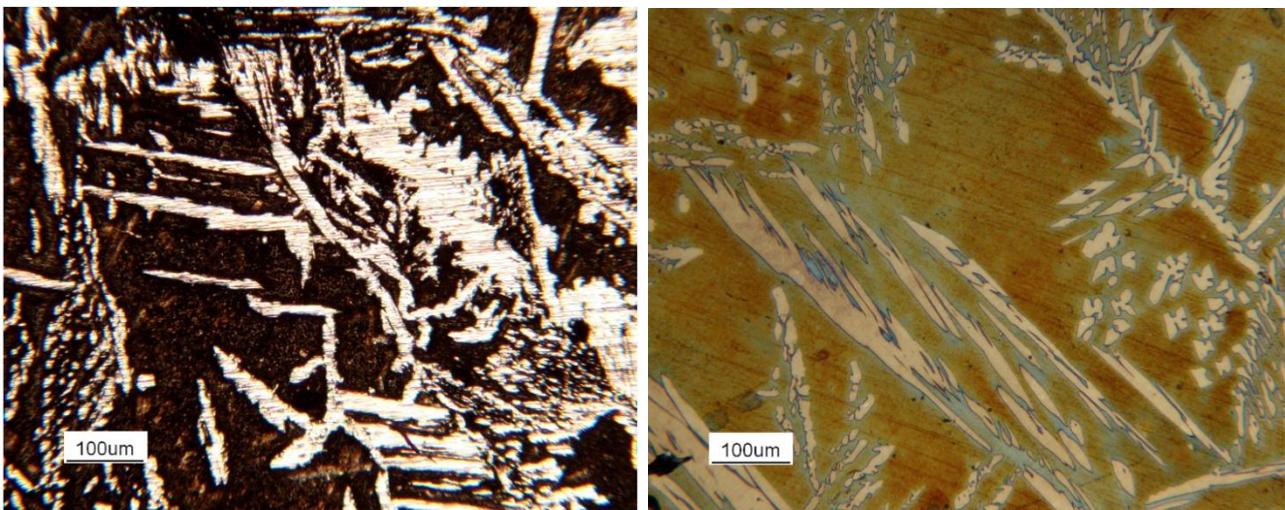


Figura 140: Micrografia 100x del campione sottoposto a prova di corrosione e poi brevemente lucidato (sinistra) e micrografia 100x del materiale *as-cast* (destra)

È possibile osservare come sia avvenuta una corrosione preferenziale, cosa abbastanza frequente nelle leghe con microstruttura duplex: in questo caso, contrariamente al caso della ossidazione a caldo, è la fase austenitica a resistere meglio alla corrosione. La micrografia mostra infatti come la matrice sia profondamente corrosa, mentre la fase austenitica e la sua morfologia risultino inalterate.

Quanto ottenuto è in realtà in linea con le sperimentazioni condotte per la classe degli acciai Fe-Al-Mn-C [62]: è stato osservato infatti come la fase ferritica (e dunque la fase ccc a maggiore concentrazione di alluminio) sia sempre soggetta a una corrosione preferenziale nel caso di ambiente corrosivo con cloruri, indipendentemente dalle percentuali in peso degli elementi presenti nella lega, e anche aggiungendo cromo (elemento ferritizzante). La chiave di lettura dei risultati ottenuti diviene dunque la resistenza dell'alluminio ai cloruri, che è molto bassa [63]: la fase più ricca di alluminio resisterà dunque meno alla corrosione, e con riferimento all'acciaio in studio la fase austenitica sarà più resistente della fase β' . Il risultato ottenuto è in ogni caso vincolato al tipo di ambiente, infatti ad esempio in presenza di solfuri il risultato potrebbe essere opposto: è stato infatti verificato [64] come gli acciai Fe-Al-Mn-C ad alto tenore di manganese mostrino ottima resistenza in NaCl e pessima in

acido solforico, a causa dell'alta concentrazione di manganese che resiste bene ai cloruri ma assai peggio ai solfuri (con una differenza di tasso di corrosione pari a due ordini di grandezza).

È stato quindi eseguito il piano sperimentale precedentemente riportato al fine di ricavare la curva di isocorrosione per il materiale *as-cast*: per avere una chiara comprensione del fenomeno di corrosione, si riportano nei grafici seguenti gli andamenti del tasso di corrosione come funzione della concentrazione di HCl a pari temperatura, e poi come funzione della temperatura a pari HCl. L'errore è stato conservativamente posto pari al 5% in quanto le operazioni di pesatura hanno restituito sempre il medesimo valore.

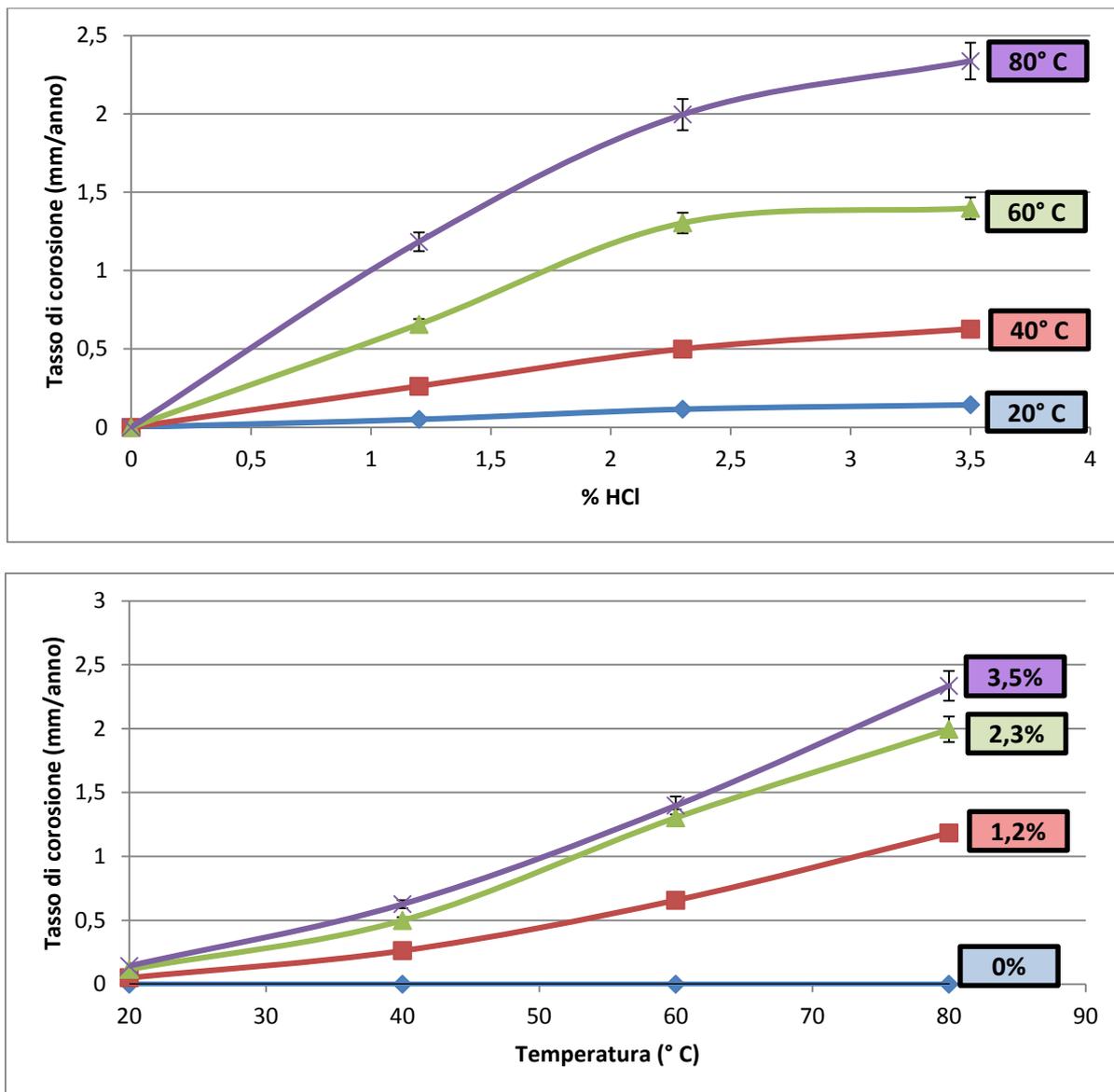


Figura 141: Andamenti del tasso di corrosione in funzione di temperatura (primo grafico) e concentrazione di HCl (secondo grafico)

È possibile fare numerose osservazioni; in particolare osservando il primo grafico, che mostra l'effetto della concentrazione di HCl, è possibile dedurre che:

- Tutti gli andamenti risultano con buona approssimazione parabolici: in particolare la concavità è verso il basso, conseguentemente è possibile osservare come l'effetto della

concentrazione di HCl ai livelli maggiori divenga via via meno importante rispetto alla temperatura.

- In generale le curve crescono in maniera abbastanza costante, a dimostrazione di come l'effetto della temperatura sia sempre rilevante per basse concentrazioni di HCl: a questa crescita costante dovrà seguire dunque una maggiore linearità delle curve ricavate a pari HCl.

Osservando invece il secondo grafico è possibile evincere che:

- Come previsto, gli andamenti del tasso di corrosione risultano lineari anche in funzione della temperatura, e questo risultato conferma la precedente osservazione.
- Assimilando a rette le curve ottenute, è possibile osservare come i coefficienti angolari crescano in questo caso in maniera particolare; se infatti tra le curve a 0%, 1,2% e 2,3% di HCl si nota un incremento simile, l'aumento tra la curva a 2,3% e quella a 3,5% di HCl risulta invece molto piccolo: è possibile concludere dunque che sopra a una concentrazione di HCl pari a circa il 2% il fenomeno corrosivo sia principalmente guidato dalla temperatura piuttosto che dalla concentrazione di HCl. Anche questo risultato conferma l'osservazione fatta relativamente al primo grafico.

Come per il caso dell'ossidazione a caldo, al fine di poter osservare in un unico grafico gli effetti congiunti di temperatura e concentrazione di HCl, è stata calcolata la regressione dell'intero piano sperimentale, che è risultata essere, con un R^2 pari a circa il 99%:

$$\text{Tasso di corrosione} = -0,0123 - 0,2251 \text{ HCl} + 0,0576 \text{ HCl}^2 + 0,01074 \text{ HCl} T + 0,000088 \text{ HCl} T^2 - 0,002569 \text{ HCl}^2 T$$

con

- *Tasso di corrosione* = tasso di corrosione, espresso in mm/anno
- *T* = Temperatura, espressa in ° C
- *HCl* = concentrazione in peso di HCl, espressa in percentuale

L'equazione è quindi stata rappresentata nel diagramma riportato in figura 142; sono state in particolare evidenziate alcune linee di isocorrosione, tra cui quella pari a 0,1 millimetri per anno che sarà poi utilizzata per un diretto confronto con gli acciai inossidabili. Oltre al grafico riassuntivo della prova condotta, viene riportato il diagramma di isocorrosione riportando la curva ottenuta nel medesimo grafico degli acciai inossidabili. È possibile fare alcune osservazioni:

- In generale la resistenza alla corrosione appare peggiore rispetto agli acciai inossidabili: è da notare tuttavia che l'acciaio 4436 e 4539, corrispondenti ad AISI 316 e AISI 304, sono in realtà tra i migliori della famiglia in termini di resistenza alla corrosione, in quanto entrambi austenitici e con alta concentrazione di nichel.
- Se per alte temperature la resistenza è piuttosto bassa, per basse temperature e in particolare a temperatura ambiente la resistenza alla corrosione è eccellente, e altamente competitiva rispetto agli acciai inossidabili, mostrando valori ampiamente comparabili con AISI 304.
- In concordanza con quanto precedentemente evidenziato, la pendenza delle curve di isocorrosione risulta bassa all'aumentare della concentrazione di HCl, a testimonianza della grande influenza della temperatura in questa zona.

- Sopra a 40° C la curva di isocorrosione a 0,1 mm/anno tende a diventare sempre più pendente: in questa zona dunque il tasso di corrosione sarà guidato essenzialmente dalla concentrazione di HCl: a una ampia variazione di temperatura corrisponde infatti una minima variazione di percentuale di HCl, considerando sempre la stessa curva. Ciò significa ad esempio che abbassando la temperatura da 80° C a 60° C la variazione di concentrazione di HCl osservata rimanendo sulla stessa curva è minima. Al di sopra di circa 40° C dunque il materiale si corrode in ogni caso in maniera severa a causa delle alte temperature: in ottica di riduzione del tasso di corrosione, è meglio agire sulla concentrazione di HCl in quanto basteranno variazioni minime per poter ottenere la riduzione desiderata.

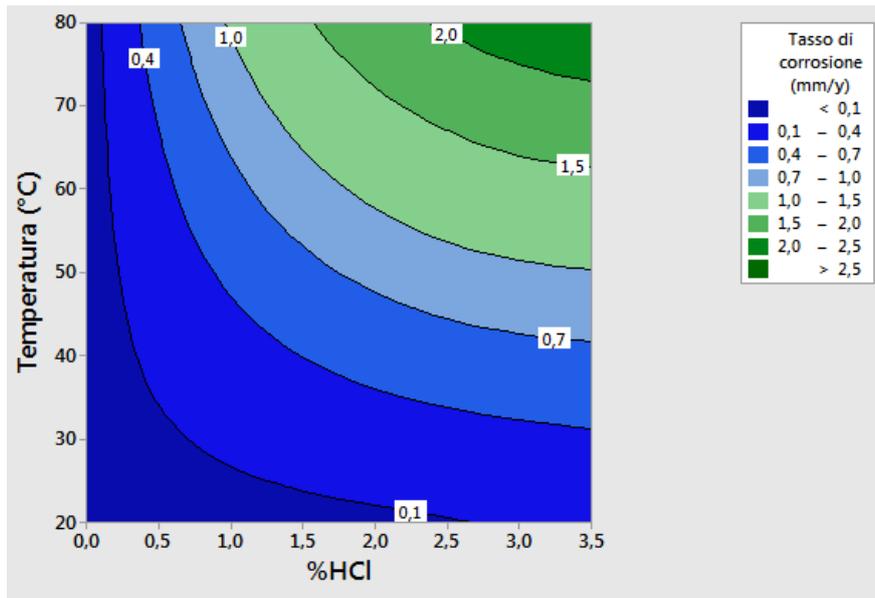


Figura 142: Andamento del tasso di corrosione in funzione di temperatura e concentrazione di HCl

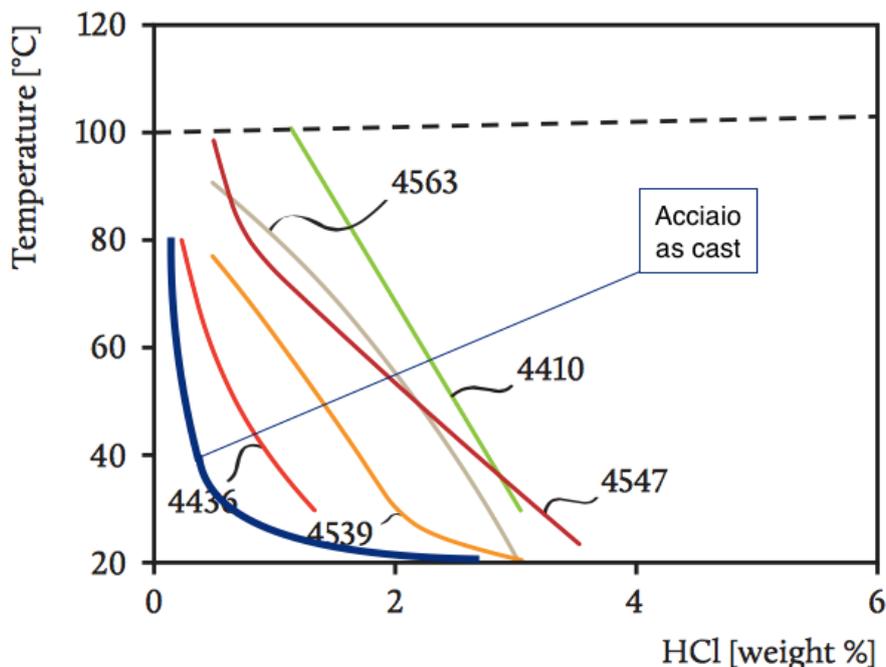


Figura 143: Curva di isocorrosione per l'acciaio as-cast e confronto con alcuni acciai inossidabili

Diventa a questo punto interessante capire in che modo la microstruttura, e in particolare le fasi presenti, influenzino la resistenza alla corrosione. È stata dunque effettuata una serie di prove, a temperatura ambiente e concentrazione di HCl fissata al 2,3%, al fine di ricavare per quale temperatura di solubilizzazione si possa ottenere un incremento della resistenza alla corrosione. I campioni sono tutti stati trattati termicamente e in maniera isoterma, per un'ora, a temperature crescenti, a partire da 600° C fino ad arrivare a 1300° C. Le temperature sono state scelte in funzione delle analisi microstrutturali precedentemente effettuate, in maniera tale da essere certi delle fasi che si formano senza necessità di analizzare i campioni. L'errore è stato conservativamente posto pari al 5% come nel caso precedente.

Nel grafico seguente sono riportati i risultati:

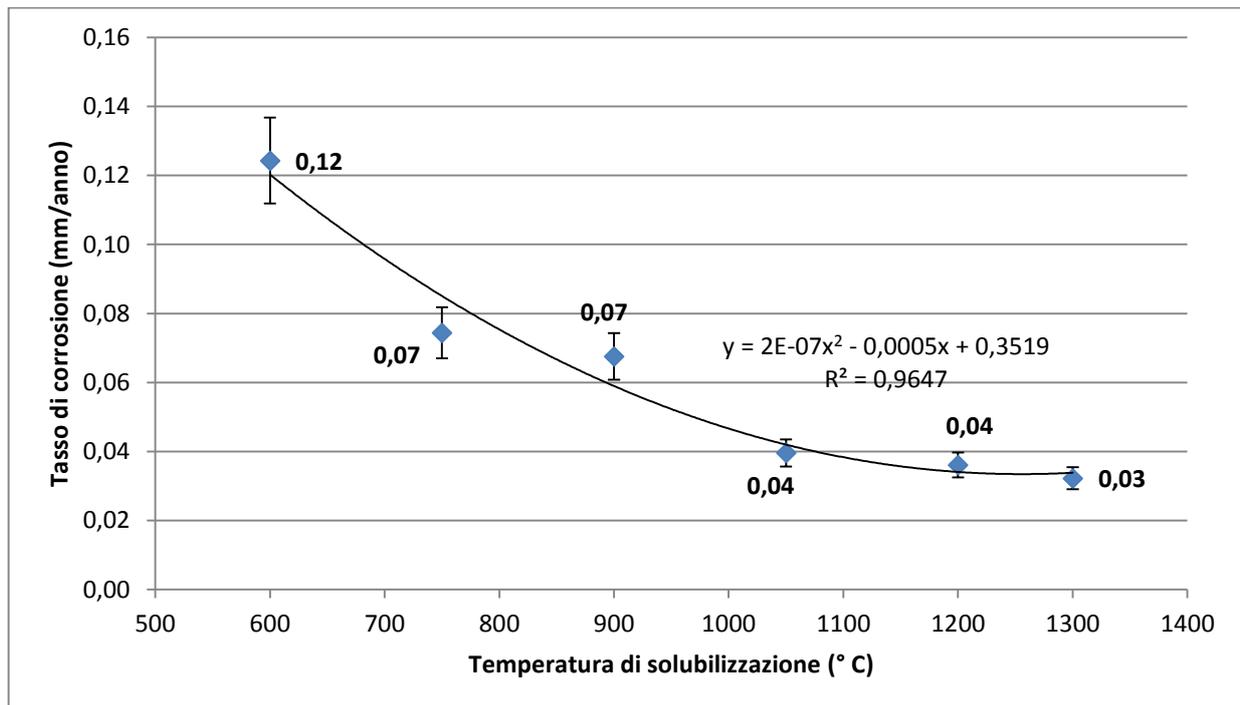


Figura 144: Andamento del tasso di corrosione in funzione della temperatura di trattamento termico isoterma condotto sul materiale

Nel grafico viene anche riportata la linea di regressione, parabolica, atta a mostrare come in generale ci sia una forte riduzione del tasso di corrosione all'aumentare della temperatura di solubilizzazione, particolarmente evidente nell'intervallo 600° C-1050° C. È importante tenere a mente, per avere un ulteriore parametro di confronto, che per le medesime condizioni il tasso di corrosione del materiale *as-cast* è di circa 0,1 mm/anno.

È possibile inoltre commentare i risultati ottenuti uno ad uno, in quanto fortemente in linea con quanto era possibile aspettarsi sulla base dei risultati ottenuti dalla analisi delle micrografie:

- 600° C: la resistenza alla corrosione è pessima, e ciò è essenzialmente dovuto non tanto alla presenza di fase σ (che anzi resiste sicuramente molto bene grazie alla grande concentrazione di cromo) ma alla sua morfologia, finemente dispersa all'interno della matrice. L'effetto è quello di un ulteriore indebolimento della resistenza alla corrosione della fase, a causa della grande disomogeneità chimica tra matrice e precipitati: come noto, l'omogeneità chimica di

una fase gioca un ruolo fondamentale nella resistenza alla corrosione, a causa della riduzione della possibilità di formazione di micro coppie anodo-catodo, che causano una corrosione preferenziale e dunque più gravosa. Come ulteriore elemento a sostegno di ciò, è possibile osservare qualitativamente come si evolve la corrosione su di un campione precedentemente attaccato: nel caso di trattamento termico a 600° C la matrice si corrode maggiormente, lasciando in evidenza la fase austenitica.

- 750° C: netto miglioramento della resistenza alla corrosione, giustificabile in base alle molteplici precipitazioni che avvengono in entrambe le fasi presenti. In particolare si assiste alla massiccia formazione di fase σ nella matrice, che a differenza del caso precedente è dimensionalmente molto più grande e localizzata: questo porta a un incremento della resistenza alla corrosione della matrice rispetto al caso precedente, grazie alla morfologia non finemente dispersa. Per la fase austenitica invece, pur essendo il composto intermetallico Al_3Ni_5 molto resistente alla corrosione [53], avviene probabilmente lo stesso fenomeno osservato per la matrice del campione trattato a 600° C: essendo la morfologia dei precipitati finemente dispersa nella fase austenitica, si assiste alla formazione di micro coppie anodo-catodo che corrodono maggiormente la fase. Anche in questo caso l'osservazione della corrosione di un campione precedentemente attaccato chimicamente porta informazioni preziose: la corrosione inizia in questo caso dalla fase austenitica, che si corrode maggiormente, a testimonianza di come la presenza di precipitati finemente dispersi in una fase ne indebolisca generalmente la resistenza alla corrosione. Il miglioramento generale ottenuto con il trattamento termico a 750° C rispetto a 600° C è imputabile dunque al fatto che in questo caso sia la fase austenitica, presente in frazione volumetrica minore, e non la matrice (fase β') a corrodarsi preferenzialmente.
- 900° C: in questo caso è presente la doppia e reciproca precipitazione, sotto forma di fase β' all'interno della fase austenitica e fase austenitica nella matrice. A 900° C non è presente fase σ , che in quanto fase ricca di cromo è molto resistente alla corrosione: il fenomeno corrosivo sarà dunque d'ora in poi guidato dalla maggiore o minore presenza di fase austenitica, che in questo caso è presente in quantità maggiore rispetto al precedente campione. La minore corrosione dopo trattamento termico a 900° C è giustificata dunque dalla presenza di γ -W e γ -MS: l'aumento della frazione volumetrica della fase più resistente alla corrosione (che aumenta da circa 20% a circa 28%) giustifica il miglioramento generale.
- A 1050° C la microstruttura non è particolarmente differente da quella a 900° C, eccezion fatta per la precipitazione nella fase austenitica, che a 1050° C non è osservabile. Proprio l'assenza di questa precipitazione è probabilmente alla base di un minor tasso di corrosione, in quanto la forte disomogeneità chimica all'interno della fase austenitica provoca un maggiore tasso di corrosione della fase stessa, a parità di corrosione della matrice.
- Da 1050° C in poi il tasso di ossidazione è governato dalla scomparsa della fase austenitica (figura 78), in quanto diminuisce la possibilità che si origini una corrosione selettiva, che contribuisce in maniera significativa al rapido degrado di un materiale. Questo giustifica la diminuzione del tasso di corrosione riscontrato a 1250° C.
- A 1300° C si raggiungono ottimi valori di tasso di corrosione, concordemente con la totale scomparsa della fase austenitica. La fitta presenza di precipitati γ -MS nella matrice non sembra inficiare particolarmente il tasso di corrosione, anche se forse con solubilizzazione ancora maggiore sarebbe possibile ottenere un ulteriore miglioramento.

Si è dunque deciso di ripetere il piano sperimentale precedentemente presentato, ma con campioni solubilizzati alla temperatura di 1300° C, al fine di mostrare le notevoli possibilità di miglioramento del tasso di corrosione e della stessa curva di isocorrosione. Ci si aspetta un miglioramento per ogni livello di concentrazione di HCl e di temperatura, e in particolar modo per le basse temperature.

Anche in questo caso si riportano nei grafici seguenti gli andamenti del tasso di ossidazione come funzione della concentrazione di HCl a pari temperatura, e poi come funzione della temperatura a pari HCl. L'errore è stato conservativamente posto pari al 5% come nel caso precedente.

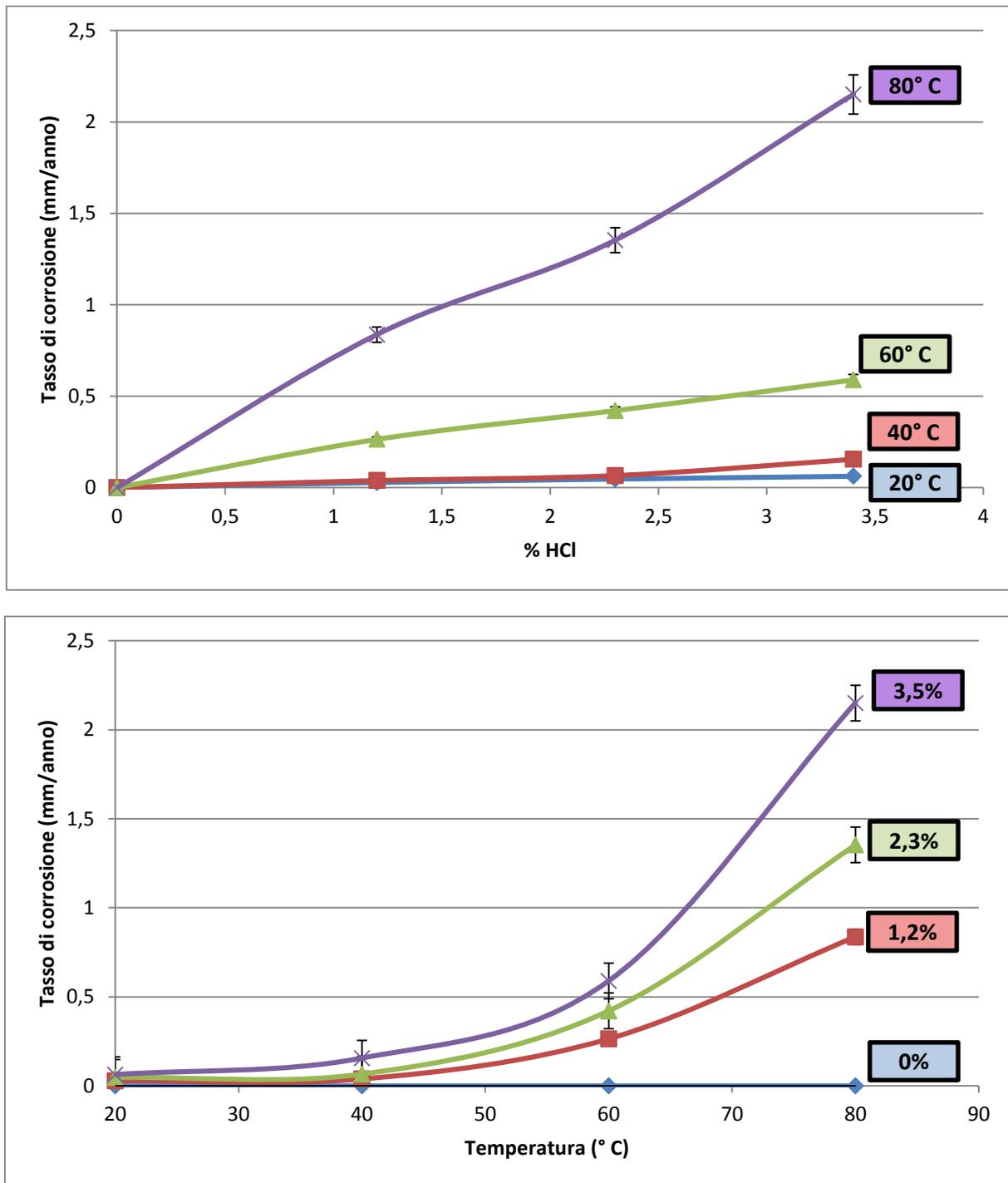


Figura 145: Andamenti del tasso di corrosione in funzione di temperatura (primo grafico) e concentrazione di HCl (secondo grafico), su materiale precedentemente solubilizzato a 1300° C

È possibile fare numerose osservazioni; in particolare osservando il primo grafico, che mostra l'effetto della concentrazione di HCl, è possibile dedurre che:

- In questo caso tutti gli andamenti appaiono con buona approssimazione lineari: conseguentemente se si fissa la temperatura e si agisce unicamente sulla maggiore o minore aggressività della soluzione, gli andamenti del tasso di corrosione risulteranno lineari.
- I coefficienti angolari delle rette presentano un comportamento assai differente rispetto all'andamento delle curve nel caso *as-cast*; in particolare tra 20° C e 40° C si ha una crescita molto bassa, viceversa sopra questa temperatura il valore di coefficiente angolare inizia a crescere, più che triplicando il proprio valore nel passaggio da 60° C a 80° C: questo testimonia dunque che a temperature minori di 60° C si avrà una eccellente resistenza alla corrosione indipendentemente dalla temperatura, e al crescere della stessa si assisterà poi al progressivo avvicinamento dei tassi di corrosione tra materiale *as-cast* e solubilizzato.

Osservando invece il secondo grafico è possibile evincere che:

- Gli andamenti del tasso di corrosione risultano in questo caso non lineari ma esponenziale: considerando inoltre il fatto che il tasso di corrosione al massimo valore di concentrazione di HCl e temperatura è comunque inferiore al caso *as-cast*, è possibile concludere come questo acciaio abbia una maggiore resistenza all'effetto della temperatura, in quanto il tasso di corrosione cresce in maniera meno che lineare all'aumentare della temperatura (fissando il valore per massima temperatura e concentrazione di HCl); è possibile osservare ciò per ogni valore di concentrazione di HCl. Questo risultato è inoltre in accordo con quanto precedentemente ottenuto, infatti l'andamento esponenziale delle curve è giustificato dall'andamento dei coefficienti angolari del grafico precedente.
- La differenza rispetto al caso *as-cast* è dunque in questo caso notevole: l'osservazione di questo grafico garantisce già di per sé come la solubilizzazione ad alte temperature sia benevola non solo per la corrosione a temperatura ambiente ma anche per temperature maggiori

Come per il caso precedente, al fine di poter osservare in un unico grafico gli effetti congiunti di temperatura e concentrazione di HCl, è stata calcolata la regressione dell'intero piano sperimentale, che è risultata essere, con un R^2 pari a circa il 98%:

$$\text{Tasso di corrosione} = 0,0193 + 0,1643 \text{ HCl} - 0,01212 \text{ HCl } T + 0,000222 \text{ HCl } T^2$$

con

- *Tasso di corrosione* = tasso di corrosione, espresso in mm/anno
- *T* = Temperatura, espressa in ° C
- *HCl* = concentrazione in peso di HCl, espressa in percentuale

L'equazione di regressione presenta, come anche nel caso precedente, un forte presenza dell'interazione i due fattori, cioè temperatura e concentrazione di HCl. L'equazione è quindi stata rappresentata nel diagramma riportato in figura 146; sono state in particolare evidenziate alcune linee di isocorrosione, tra cui quella pari a 0,1 millimetri per anno che sarà poi utilizzata per un diretto confronto con gli acciai inossidabili.

Oltre al grafico riassuntivo della prova condotta, viene riportato il diagramma di isocorrosione riportando la curva ottenuta nel medesimo grafico degli acciai inossidabili.

È possibile fare alcune osservazioni:

- In generale, come già emerso dallo studio dell'effetto della solubilizzazione, si evidenzia un aumento notevole della resistenza alla corrosione rispetto al materiale *as-cast*, in particolare a basse temperature. Ad alte temperature il beneficio, pur presente, risulta essere di minore entità, a testimonianza della grande influenza della temperatura nel processo di corrosione.
- A basse temperature in particolare la resistenza è eccellente, potendo competere con i migliori acciai inossidabili presenti sul mercato. All'aumentare della temperatura tuttavia, pur presentando valori di tasso di corrosione sempre migliori rispetto al caso *as-cast*, la resistenza alla corrosione peggiora sistematicamente, arrivando poi a conformarsi progressivamente ai valori dell'acciaio inossidabile austenitico AISI 316. È possibile dunque affermare come per ogni livello di temperatura la resistenza alla corrosione sia sempre competitiva e confrontabile con la classe degli acciai inossidabili.
- Il peggioramento progressivo e rapido della resistenza alla corrosione è individuabile intorno ai 50° C: è probabile dunque che questo valore di temperatura coincida con la rottura di un film passivo.
- È possibile dividere la curva in due zone: nella prima, indicativamente al di sotto dei 50° C, il tasso di corrosione è principalmente guidato dalla temperatura (e infatti la curva di isocorrosione ha pendenza molto bassa; rimanendo sulla stessa curva, una variazione minima di temperatura corrisponde a una grande variazione di concentrazione di HCl); viceversa sopra ai 50° C la pendenza cresce moltissimo, fino ad arrivare a una zona in cui è invece la concentrazione di HCl ad essere il fattore preponderante. È interessante notare come in questo caso le due zone siano ancor più definite rispetto al caso precedente (materiale *as-cast*): in questo caso la lega è approssimabile a monofasica, dunque la forma della curva, che appare più definita, potrebbe essere imputabile al passaggio da lega bifasica a lega monofasica ottenuto con la solubilizzazione; in presenza di lega bifasica il fatto che una fase resista meglio dell'altra potrebbe dare origine a una curva in generale più blanda, in quanto vanno di fatto a sommarsi i contributi al tasso di corrosione delle singole fasi. È anche plausibile tuttavia che questa forma testimoni la presenza di un'unica fase ad alto tenore di alluminio, che, come sarà maggiormente chiaro successivamente dalla analisi delle curve potenziodinamiche, è l'unico elemento presente in concentrazione sufficientemente alta per poter originare un film passivo: il repentino aumento del tasso di corrosione potrebbe essere dunque giustificato come la rottura del film passivo formato dall'alluminio.
- Questo acciaio garantisce dunque eccezionali performance per applicazioni ove sia di rilevanza la resistenza alla corrosione: tuttavia la temperatura rappresenta un fattore altamente critico e che dovrà essere monitorato con costanza; intorno alla temperatura di 50° C infatti la pendenza della curva iso-0,1mm/anno è molto bassa, e ciò implica una bassa affidabilità dell'acciaio nell'intorno di questa temperatura: a una variazione dell'ordine dei ° C corrisponde una grande diminuzione della concentrazione di HCl per la quale si raggiunge un tasso di corrosione pari a 0,1 mm/anno, entrando successivamente nella zona a pendenza elevata in cui la temperatura non è più un parametro conveniente su cui agire per ottenere una riduzione del tasso di corrosione.

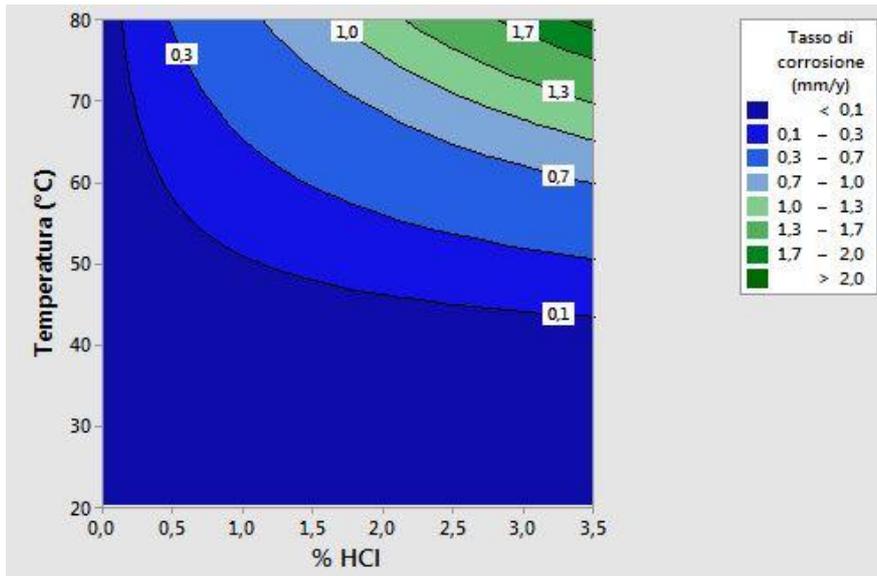


Figura 146: Andamento del tasso di corrosione in funzione di temperatura e concentrazione di HCl

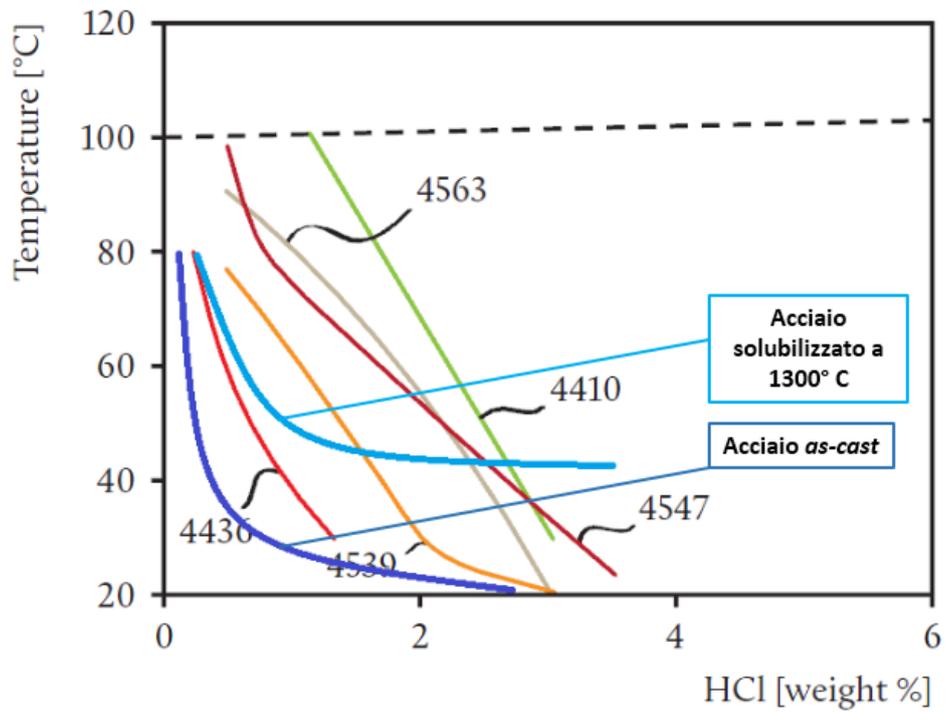


Figura 147: Curva di isocorrosione per l'acciaio as-cast, solubilizzato a 1300° C e confronto con alcuni acciai inossidabili; è possibile apprezzare l'effetto benevolo della precedente solubilizzazione ad alta temperatura

6.2 Curve potenziodinamiche

Sono state ricavate le curve potenziodinamiche sia nel caso *as-cast* che per il materiale solubilizzato a 1300° C, e parallelamente a queste è stata ricavata la curva anche per un acciaio superduplex F55.

Le prove sono avvenute utilizzando una soluzione di acqua e NaCl come descritto nel capitolo 3.3.3. La soluzione è diversa da quella utilizzata per le curve di isocorrosione in quanto l'obiettivo non è quello di dare maggiore giustificazione dei risultati ottenuti ma verificare come anche lo strumento delle curve potenziodinamiche arrivi alla conclusione che la precedente solubilizzazione ad alte temperature del materiale sia assai benevola da un punto di vista di resistenza alla corrosione.

In generale, il comportamento di un materiale può essere attivo o attivo-passivo [19]. Il secondo tipo di comportamento è tipico dei materiali che formano un film passivo. In figura 148 vengono riportate entrambe le curve: nel grafico *a* il comportamento è attivo mentre in *b* è attivo-passivo. Con A si definisce il materiale (area anodica) e con B l'ambiente (area catodica).

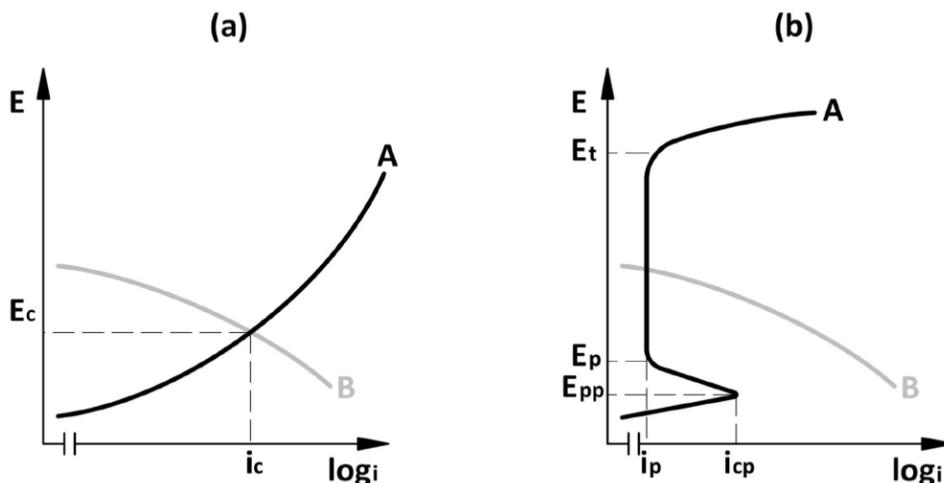


Figura 148: Curve potenziodinamiche di un materiale a comportamento attivo (a) e attivo-passivo (b)

Per quanto riguarda il materiale a comportamento attivo, è evidente come al progredire del potenziale vi sia un aumento della densità di corrente: il materiale non genera alcun film passivo e conseguentemente la corrosione progredisce.

Per il materiale a comportamento attivo-passivo è invece possibile osservare che [19]:

- Inizialmente il comportamento è attivo, in quanto se aumenta la densità di corrente aumenta il potenziale e viceversa.
- Raggiunto il valore di corrente pari a i_{cp} , corrispondente al valore E_{pp} (potenziale di passivazione primaria), si osserva invece una rapida diminuzione della corrente all'aumentare del potenziale.
- Raggiunto il valore pari a i_p , corrispondente a E_p (potenziale di passivazione), la densità di corrente si stabilizza e si mantiene costante al variare del potenziale.
- Solo raggiunto il potenziale di transapassivazione E_t si ha la rottura del film passivo e il comportamento del materiale diviene nuovamente attivo.

I materiali a comportamento attivo-passivo sono tipicamente i materiali che formano un film passivo, conseguentemente ad esempio tutta la classe degli acciai inossidabili e le leghe di alluminio o di titanio, che formano un film di ossido che impedisce il progredire della corrosione.

Nel grafico seguente sono dunque riportate le tre curve di isocorrosione per l'acciaio superduplex, per l'acciaio a bassa densità *as-cast* e per quello solubilizzato a 1300° C. Il potenziale è stato considerato come differenza tra il valore di potenziale dell'elettrodo e il potenziale dell'elettrodo di riferimento, pari a 0,244 V.

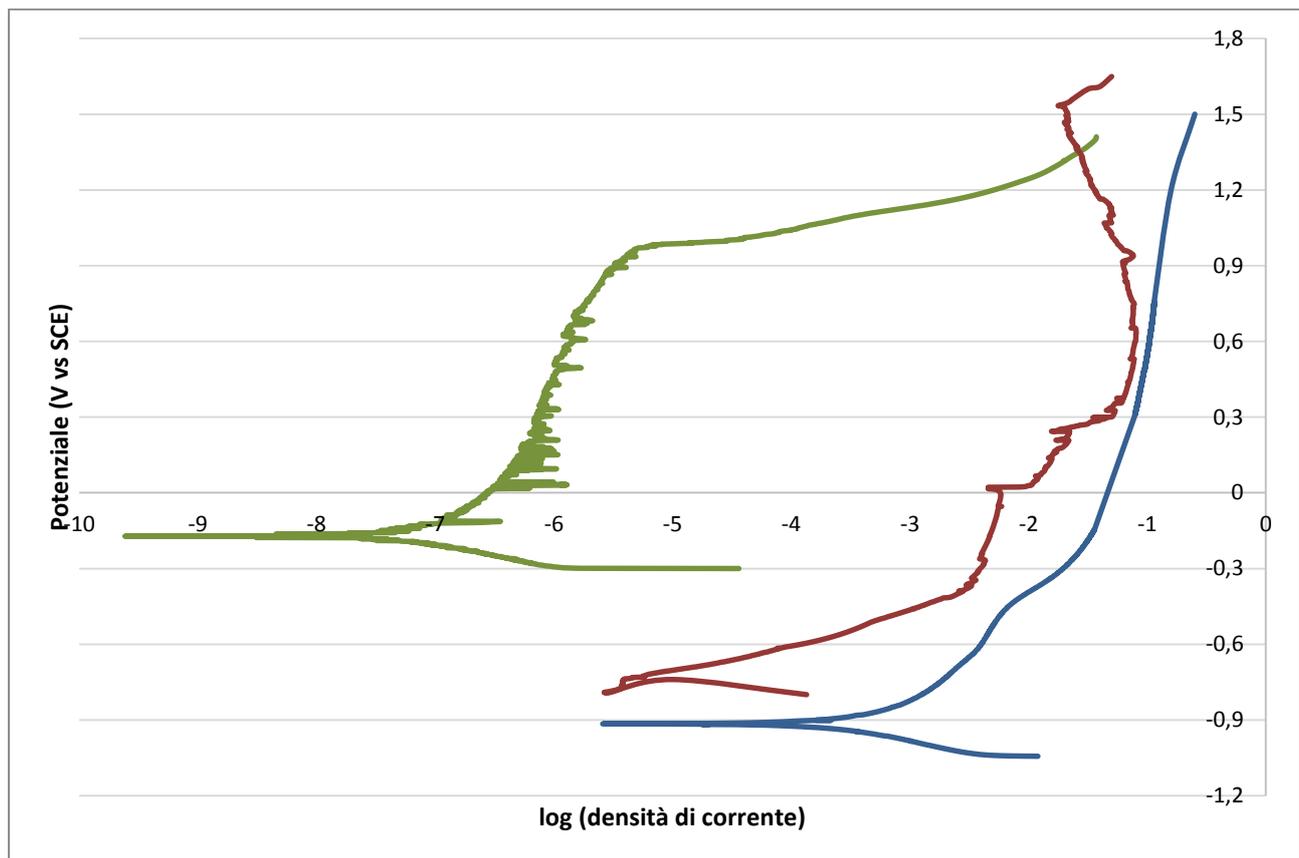


Figura 149: Andamento della densità di corrente in funzione del potenziale per l'acciaio superduplex (verde) e per l'acciaio a bassa densità in studio nelle condizioni *as-cast* (blu) e solubilizzato a 1300° C (rosso)

Si nota che:

- Come era prevedibile l'acciaio superduplex dimostra eccellente resistenza alla corrosione, mostrando tra l'altro un comportamento pienamente in linea con quanto disponibile per gli acciai duplex in letteratura [65]. È quindi visibile la zona in cui il materiale si comporta come passivo, mostrando un minimo incremento della corrente circolante all'aumentare del potenziale, e la zona in cui torna a comportarsi come attivo dopo aver raggiunto il potenziale di transpassivazione.
- Le curve potenziodinamiche ricavate per l'acciaio a bassa densità mostrano il miglioramento ottenibile con la solubilizzazione ad alta temperatura, in quanto a parità di potenziale la corrente circolante è sempre maggiore nell'acciaio *as-cast*.
- Se per l'acciaio *as-cast* non è identificabile una zona in cui il materiale si comporti in maniera passiva, per l'acciaio solubilizzato a 1300° C è invece possibile osservare come vi sia

effettivamente intorno a 0,6 V una inversione di tendenza, e che all'aumentare del potenziale la quantità di corrente circolante diminuisca. È dunque plausibile identificare 0,6 V come il potenziale di passivazione primaria. Inoltre a circa 1,5 V si osserva un nuovo cambio di tendenza, che mostra invece un rapido aumento della corrente circolante all'aumentare del potenziale: non è dunque improprio identificare 1,5 V come potenziale di transpassivazione, e da quel punto in poi il materiale torna a comportarsi come attivo. Il risultato coincide probabilmente, analogamente a quanto accade per gli acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C, con la rottura del film di allumina [66]: è infatti questo il film passivo che può formare l'acciaio, e in questo caso, essendo assente la corrosione preferenziale in quanto l'acciaio è monofasico, è possibile osservarne la presenza.

- In figura 150 è riportata la curva per due leghe, a simile composizione chimica, della classe Fe-Al-Mn-C [66]: è possibile apprezzare la presenza della zona in cui il materiale si comporta da passivo, e notare inoltre come i valori di potenziale di passivazione primaria e di transpassivazione siano estremamente simili a quelli ricavati per l'acciaio in studio. È tuttavia necessario specificare come la curva potenziodinamica sia in quel caso stata ricavata in acido solforico, e dunque, per quanto detto precedentemente, sia assai più visibile la zona di passivazione grazie alla maggiore resistenza dell'alluminio ai solfuri rispetto ai cloruri. Le curve ricavate in NaCl per la medesima classe mostrano una zona di passivazione molto meno definita [62], in coerenza con quanto precedentemente detto.

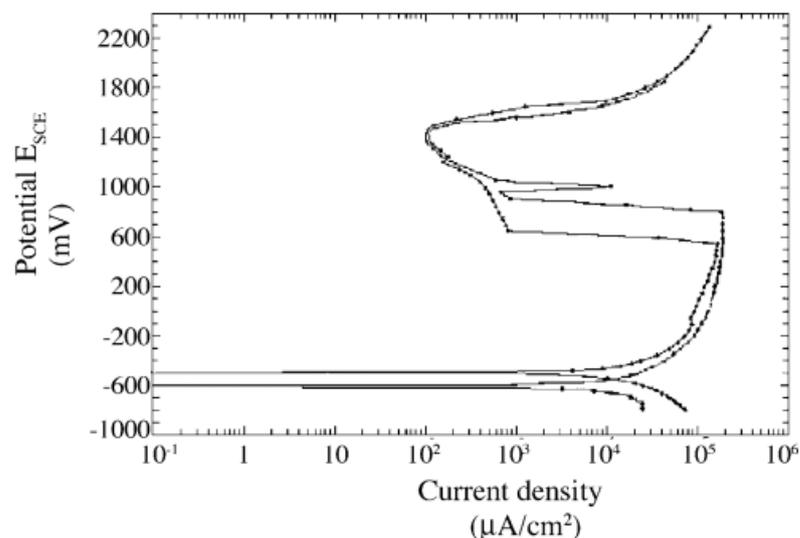


Figura 150: Curve potenziodinamiche per due acciai della famiglia Fe-Al-Mn-C a simile composizione chimica in acido solforico [66]

- Ulteriore conferma delle osservazioni fatte è ottenibile dall'osservazione del potenziale di libera corrosione (schematizzazione in figura 151). In particolare i potenziali di libera corrosione risultano pari a circa -0,2 V per l'acciaio superduplex, -0,7 V per l'acciaio a bassa densità solubilizzato a 1300° C e -0,9 V per l'acciaio a bassa densità *as-cast*, provando dunque ulteriormente il miglioramento ottenibile in termini di resistenza alla corrosione conducendo precedentemente una solubilizzazione ad alta temperatura.
- Sembrerebbe infine anche presente, per valori di potenziale superiori a circa 1,3 V, un punto in cui l'acciaio a bassa densità resiste meglio alla corrosione rispetto al superduplex.

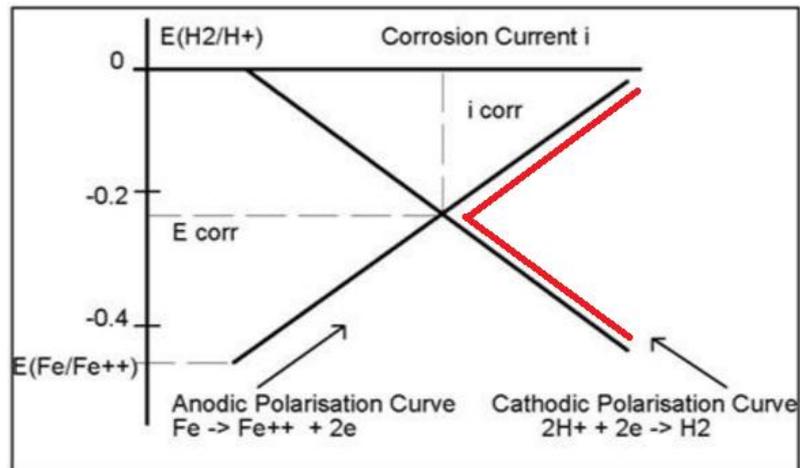


Figura 151: Schematizzazione del potenziale di libera corrosione; in rosso è evidenziata la porzione di curva potenziodinamica come appare nei grafici: è possibile notare la brusca inversione di tendenza dovuta all'incrocio tra le curve anodiche e catodiche [67]

È stato dunque provato, anche con lo strumento delle curve potenziodinamiche, l'effetto benefico della solubilizzazione ad alte temperature sulla resistenza alla corrosione: grazie al passaggio da una microstruttura bifasica a una monofasica viene infatti inibito il fenomeno della corrosione selettiva di una fase, migliorando conseguentemente le performance in termini di resistenza alla corrosione.

7. Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di tesi è nato con l'intento di estendere l'attuale conoscenza riguardo agli acciai a bassa densità, mediante lo studio della nuova classe Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C. La prima parte dello studio è stata focalizzata sullo studio delle microstrutture e delle fasi al variare della temperatura di trattamento termico isoterma, per un acciaio Fe-9,5Al-15Mn-6,5Ni-1,2Cr-0,43C. Dai risultati ottenuti e dalle analisi effettuate è possibile concludere che:

- Le fasi presenti nel materiale *as-cast* risultano essere fase austenitica e fase β' . La fase austenitica è presente anche sotto forma di precipitati aciculari (γ -MS) nella matrice β' , indice di una trasformazione di tipo *martensite shear*.
- Solubilizzazione ad alte temperature:
 - Solubilizzazione a 1050° C: microstruttura duplex, composta da fase austenitica, comprensiva di precipitati derivanti da trasformazioni di tipo *martensite shear* (γ -MS) e di Widmanstätten (γ -W), e da fase β' .
 - Solubilizzazione a 1110° C: scompaiono i precipitati γ -W.
 - Solubilizzazione a 1190° C: sono individuabili austenite allotriomorfa a bordo grano, γ -MS aciculare, austenite intergranulare, γ -W presente sia a partire dalla austenite allotriomorfa che sotto forma di precipitati intergranulari
 - Solubilizzazione a 1250° C: scomparsa della austenite intergranulare.
 - Solubilizzazione a 1300° C: microstruttura approssimabile a monofasica, composta da fase β' e precipitati aciculari γ -MS. La notevole crescita della dimensione media del grano osservata a 1300° C rispetto agli altri livelli di temperatura è dovuta all'assenza del fenomeno del *pinning*, a causa della quasi totale scomparsa della fase austenitica.
 - Notevole incremento sia della macrodurezza che della microdurezza all'aumentare della temperatura di solubilizzazione
- Trattamenti termici isoterma a basse temperature:
 - Trattamento termico a 900° C: la microstruttura è duplex, e in particolare sono presenti due precipitazioni: fase austenitica sotto forma di γ -MS e γ -W nella matrice β' , e fase β' nella matrice austenitica. L'analisi SEM/EBSD rivela inoltre la presenza di due direzioni preferenziali dei precipitati, probabilmente una orientazione di tipo K-S.
 - Trattamento termico a 750° C: si forma fase σ (del diagramma Cr-Mn) nella matrice β' , e si assiste a una precipitazione nella matrice austenitica che coinvolge sia fase β' che l'intermetallico Al_3Ni_5 .

È stato poi studiato l'invecchiamento a 600° C e dopo solubilizzazione condotta a 1050° C. Dai risultati ottenuti è possibile concludere che:

- L'invecchiamento per gli acciai a bassa densità della famiglia Fe-Al-Mn-Ni-Cr-C implica la precipitazione di fase σ nella matrice β' , in forma aciculare, e la precipitazione di fase β' e Al_3Ni_5 nella matrice austenitica.
- L'analisi delle micrografie per differenti tempi di invecchiamento permette di osservare l'evolversi della precipitazione della fase σ , che inizia nei subgrani della matrice.

- Gli andamenti della durezza in funzione del tempo di invecchiamento sono stati valutati per la fase β' , per la fase austenitica e per l'intera microstruttura (macro-durezza).
 - La fase β' mostra un andamento della durezza riconducibile a un indurimento per precipitazione grazie alla formazione di precipitati incoerenti (fase σ).
 - La fase austenitica invece mostra risultati compatibili con la precipitazione di fasi incoerenti fino a 6 ore di trattamento, e successivamente la durezza è guidata dalla quantità di fase precipitata.
 - La macro-durezza calcolata analiticamente a partire dalle frazioni volumetriche delle fasi e dalle micro-durezze converge con quella misurata.

Gli ultimi due aspetti sui quali si è focalizzato il lavoro di tesi sono stati lo studio della resistenza alla ossidazione a caldo e alla corrosione. I risultati hanno mostrato che:

- Il tasso di ossidazione è comparabile a quello degli acciai inossidabili austenitici a 600° C e a 900° C. Viceversa a 750° C si assiste a un netto peggioramento della resistenza alla ossidazione, a causa della massiccia formazione di fase σ .
- Mediante le curve di isocorrosione è stata mostrata la buona resistenza alla corrosione per il materiale *as-cast*, comparabile agli acciai inossidabili austenitici a basse temperature, e l'ottima resistenza del materiale solubilizzato a 1300° C, comparabile agli acciai inossidabili duplex a basse temperature e agli acciai inossidabili austenitici alle alte temperature. Il miglioramento ottenibile con la solubilizzazione è giustificato dall'assenza di una struttura bifasica che provoca una corrosione preferenziale.
- Le curve potenziodinamiche hanno anche in questo caso mostrato il netto miglioramento delle performance ottenibili grazie alla solubilizzazione a 1300° C.

I risultati ottenuti per questo acciaio lasciano ben sperare circa il loro possibile utilizzo in impieghi ove sia rilevante la resistenza alla corrosione o alla ossidazione a caldo. I prossimi passi nella ricerca dovrebbero quindi comprendere:

- Studio della resistenza alla ossidazione a caldo per tempi più lunghi di esposizione all'ambiente ossidante, e senza cromo come elemento alligante.
- Studio della corrosione in differenti ambienti corrosivi (es. in presenza di solfuri).
- Carico di rottura, carico di snervamento e allungamento a rottura in funzione di parametri quali solubilizzazione e invecchiamento.
- Studio della tenacità e della resilienza in funzione delle varie microstrutture.
- Studio della deformabilità sia a freddo che a caldo.

Bibliografia

- [1] Ohnuma I et al. Thermodynamic Database High-Strength Low-Density Steels. Tohoku University, Department of Materials Science. 2010
- [2] Kim H, Suh D-W, Kim NJ. Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties. Science and Technology of Advanced Materials. 2013.
- [3] Lee JW, Liu TF. Phase transformations in an Fe–8Al–30Mn–1.5 Si–1.5 C alloy. Materials chemistry and physics. 2001.
- [4] SEO S-W. First Principles Calculations on Thermodynamic Properties and Magnetism of κ -carbide and Monte-Carlo Cell Gas Model [Internet]. 2010.
- [5] Choi K, Seo C-H, Lee H, Kim SK, Kwak JH, Chin KG, et al. Effect of aging on the microstructure and deformation behavior of austenite base lightweight Fe–28Mn–9Al–0.8C steel. Scripta Materialia. 2010.
- [6] W.J.Lu, X.F.Zhang, R.S.Qin. κ -carbide hardening in a low-density high-Al high-Mn multiphase steel. Materials Letters. 2014
- [7] Khaira H.K. Precipitation hardening. Maulana Azad National Institute of Technology. 2013
- [8] www.hardiananto.wordpress.com/2012/06/29/belajar-kehidupan-dari-fenomena-precipitation-hardening
- [9] Park K-T. Tensile deformation of low-density Fe–Mn–Al–C austenitic steels at ambient temperature. Scripta Materialia. 2013.
- [10] Gutierrez-Urrutia I, Raabe D. Influence of Al content and precipitation state on the mechanical behavior of austenitic high-Mn low-density steels. Scripta Materialia. 2013.
- [11] Chih-Yeh C et al. Effects of Mn contents on the microstructure and mechanical properties of the Fe-10Al-xMn-1C alloy. Materials transactions. 2002.
- [12] Cavallini M et al. High temperature air oxidation behaviour of “poor man” high manganese-aluminum steels. Materials and Corrosion. 2004.
- [13] Grajcar A. Corrosion Resistance of High-Mn Austenitic Steels for the Automotive Industry. Corrosion resistance. 2012.
- [14] Kim S-H, Kim H, Kim NJ. Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility. Nature. 2015.
- [15] www.phys.org/news/2015-02-stronger-lighter-flexible-steel.html
- [16] Dorantes-Rosales HJ, Lopez-Hirata VM, Gonzalez-Velazquez JL, Cayetano-Castro N, Saucedo-Muñoz ML. Precipitation Process in Fe-Ni-Al-based Alloys. Superalloys. 2015.

- [17] Vollmer M, Segel C, Krooß P, Günther J, Tseng LW, Karaman I, et al. On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloys. *Scripta Materialia*. 2015.
- [18] Kwon P, Fujieda S, Shinoda K, Suzuki S. Martensitic transformation and texture in novel ccc Fe–Al–Mn–Ni–C alloys. *Procedia Engineering*. 2011.
- [19] Callister W. *Materials Science and engineering. An introduction*. 2007.
- [20] Jessen CQ. *Stainless steel and corrosion*. Damstahl. 2011
- [21] Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens – Standard ASTM E3-11
- [22] Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens – Standard ASTM E407-07
- [23] Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens – Standard ASTM E407-74
- [24] Normativa ISO 21608
- [25] <http://www.corrosion-doctors.org/Principles/Conversion.htm>
- [26] Oguike RS. Corrosion Studies on Stainless Steel (FE6956) in Hydrochloric Acid Solution. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2014.
- [27] Normativa ISO 17475
- [28] Muñoz-Morris MA, Gutierrez-Urrutia I, Morris DG. Influence of nanoprecipitates on the creep strength and ductility of a Fe–Ni–Al alloy. *International Journal of Plasticity*. 2009.
- [29] Pettersson N, Wessman S, Thuvander M, Hedström P, Odqvist J, Pettersson RFA, et al. Nanostructure evolution and mechanical property changes during aging of a super duplex stainless steel at 300°C. *Materials Science and Engineering: A*. 2015.
- [30] Luaghlín DE, Hono K. *Physical Metallurgy*, Vol. 2. Elsevier Science. 2014
- [31] https://www.princeton.edu/~maelabs/mae324/10/10mae_27.htm
- [32] Cheng WC et al. The formation of austenite annealing twins from the ferrite phase during aging in an Fe–Mn–Al alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2003.
- [33] Manna R. *Time Temperature Transformation (TTT) Diagrams*. Banaras Hindu University
- [34] Hwang KH et al. Phase transformation in a duplex Fe–Al–Mn–C alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 1990.
- [35] Cheng W-C, Liu C-F, Lai Y-F. The role carbon plays in the martensitic phase transformation of an Fe–Mn–Al alloy. *Scripta materialia*. 2003.
- [36] Khzouz E. *Grain Growth Kinetics in Steels*. Worcester Polytechnic Institute. 2011.
- [37] Gil FX, Rodriguez D, Planell JA. Grain growth kinetics of pure titanium. *Scripta metallurgica et materialia*. 1995.

- [38] Pous-Romero H, Lonardelli I, Cogswell D, Bhadeshia H. Austenite grain growth in a nuclear pressure vessel steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2013.
- [39] Jankowski A, Ferreira J, Hayes J. Activation energies of grain growth mechanisms in aluminum coatings. *Thin Solid Films*. 2005.
- [40] Huda Z, Zaharinie T, Metselaar HSC, Ibrahim S, Min GJ. Kinetics of Grain Growth in 718 Ni-Base Superalloy. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014.
- [41] Mohamadizadeh A, Zarei-Hanzaki A, Abedi HR. Modified constitutive analysis and activation energy evolution of a low-density steel considering the effects of deformation parameters. *Mechanics of Materials*. 2016.
- [42] Fan D, Chen L-Q, Chen S-PP. Numerical Simulation of Zener Pinning with Growing Second-Phase Particles. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998.
- [43] Miyake A. New criterion on zener pinning in 2-D systems. *Scripta materialia*. 2001.
- [44] Tseng LW, Ma J, Hornbuckle BC, Karaman I, Thompson GB, Luo ZP, et al. The effect of precipitates on the superelastic response of [100] oriented FeMnAlNi single crystals under compression. *Acta Materialia*. 2015.
- [45] Muñoz-Morris MA, Morris DG. Microstructure and mechanical behaviour of a Fe–Ni–Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007 Jan.
- [46] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crmn.htm>
- [47] Zucato I, Moreira MC, Machado IF, Lebrão SMG. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850 C. *Materials Research*. 2002;5(3):385–389.
- [48] Kabliman E et al. Ab initio-based mean field theory of site occupation in binary sigma phases. *Physical Review*. 2011.
- [49] J. Vřestal et al. *Computational Materials Science*. 2006.
- [50] Lara N, Ruiz A, Carreón H, Medina A, Sánchez A, Thompson DO, et al. Study of aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power measurement. *NDT & E International*. 2010.
- [51] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/alni.htm>
- [52] F. Binczyk et al. Calorimetric analysis of heating and cooling process of nodular cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 2007
- [53] Ganesh Kumar K, Sivarao S, Joseph T, Anand S. A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni₃Al) as an Alternative Automotive Body Material. *International Journal of Engineering & Technology*. 2011.

- [54] Shi D, Wen B, Melnik R, Yao S, Li T. First-principles studies of Al–Ni intermetallic compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009.
- [55] de Carvalho Fernandes SM et al. Oxidation and Erosion-Oxidation Behavior of Steels. *Materials research*. 2008
- [56] Trindade VB, Krupp U, Hanjari BZ, Yang S, Christ H-J. Effect of alloy grain size on the high-temperature oxidation behavior of the austenitic steel TP 347. *Materials Research*. 2005
- [57] Issartel C, Buscail H, Caudron E, Cueff R, Riffard F, El Messki S, et al. Nitridation effect on the oxidation of a austenitic stainless steel AISI 304 at 900°C. *Applied Surface Science*. 2004.
- [58] Unkic F et al. The influence of elevated temperatures on microstructure of cast irons for automotive engine thermo-mechanical loaded parts. *Materials and Geoenvironment*. 2009
- [59] Nicodemi W, Mapelli C. *Siderurgia*. 2011.
- [60] Erhart H. In situ SEM study of the high-temperature oxidation of an Fe-Al-Mn-Si alloy. *Oxidation of Metals*. 1984.
- [61] Liu SY et al. High-Temperature Oxidation Behavior of Two-Phase Iron-manganese-Aluminum Alloys. *Corrosion Science*. 2005.
- [62] Ruscak M et al. Pitting of Fe-Al-Mn alloys in NaCl solution. *Journal of Marine Science and Technology*. 1993.
- [63] Gustafsson S. Corrosion properties of aluminium alloys and surface treated alloys in tap water. *Uppsala University*. 2011.
- [64] Grajcar A, Kołodziej S, Krukiewicz W. Corrosion resistance of high-manganese austenitic steels. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2010.
- [65] Olaseinde OA, Merwe JV der, Cornish L. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2014.
- [66] Lins VFC, Freitas MA, Silva EMP e. Corrosion resistance study of Fe–Mn–Al–C alloys using immersion and potentiostatic tests. *Applied Surface Science*. 2005.
- [67] <http://www.corrscience.com>

Appendice I: micrografie, immagini SEM/SE e SEM/EBSD

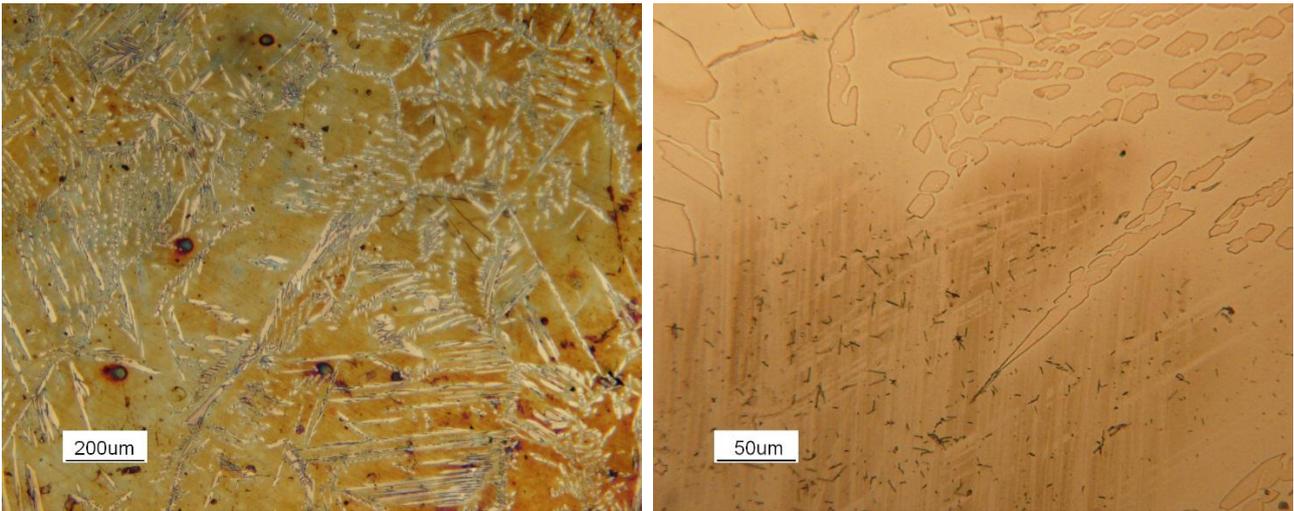


Figura 152: As-cast

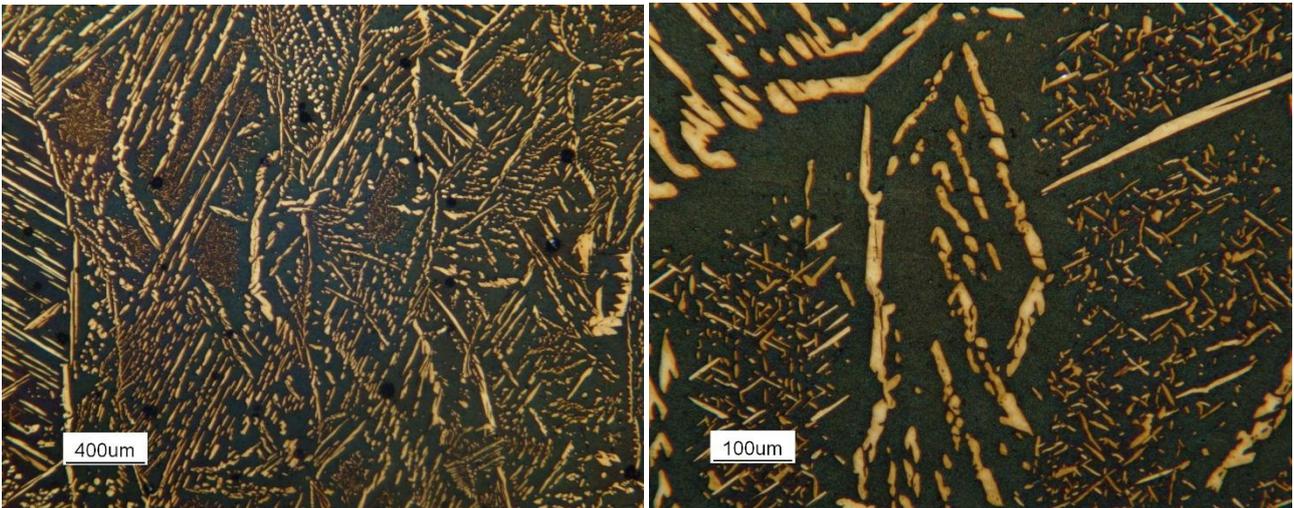


Figura 153: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora

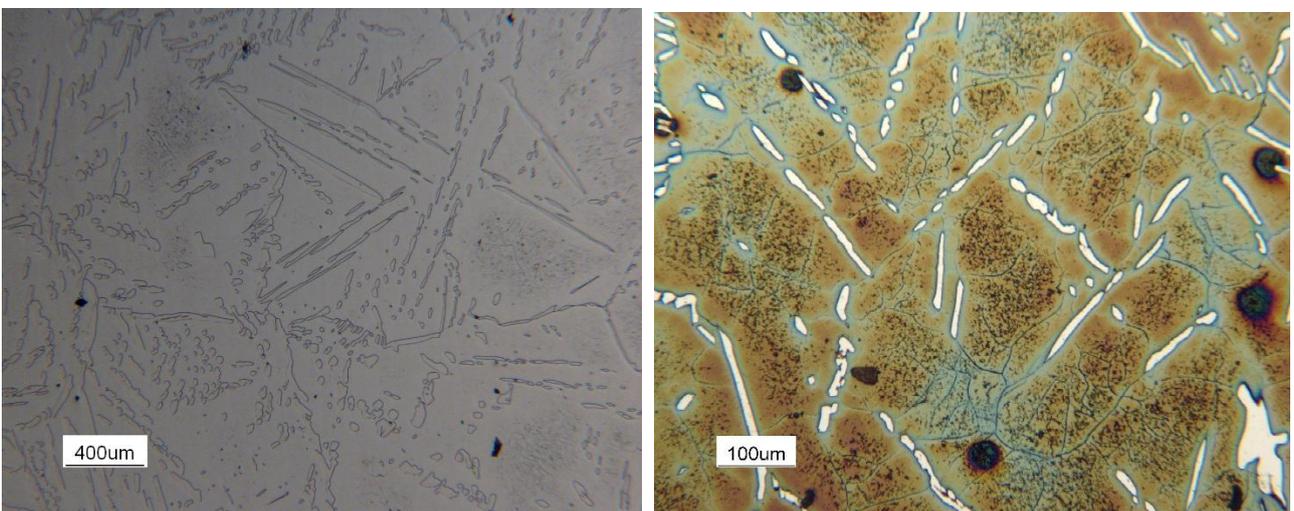


Figura 154: Solubilizzazione a 1110° C per 1 ora

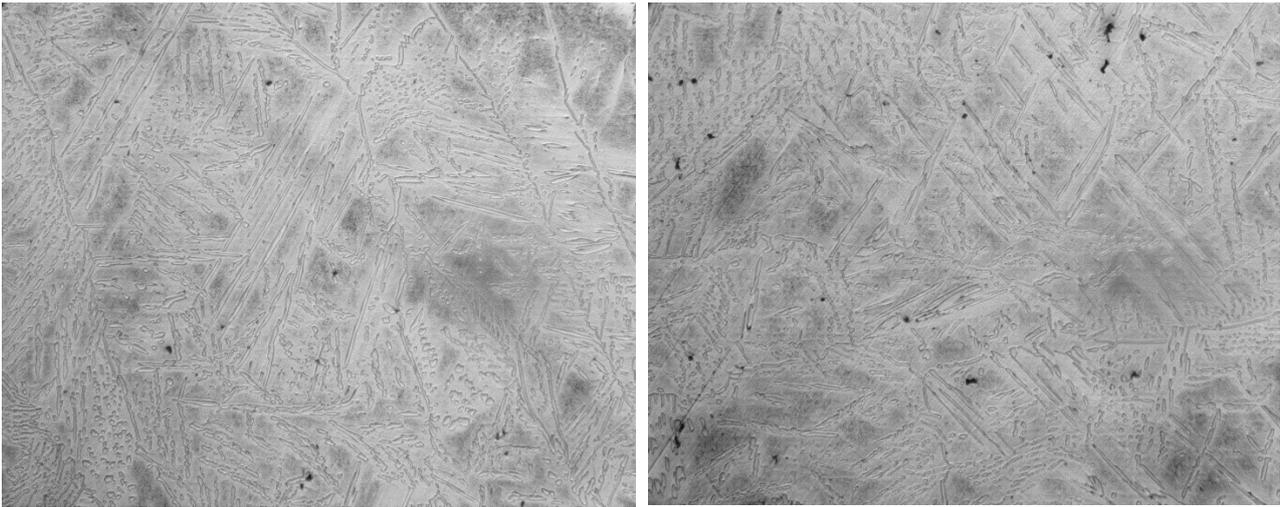


Figura 155: Solubilizzazione a 1110° C per 2 ore (sinistra) e per 4 ore (destra)

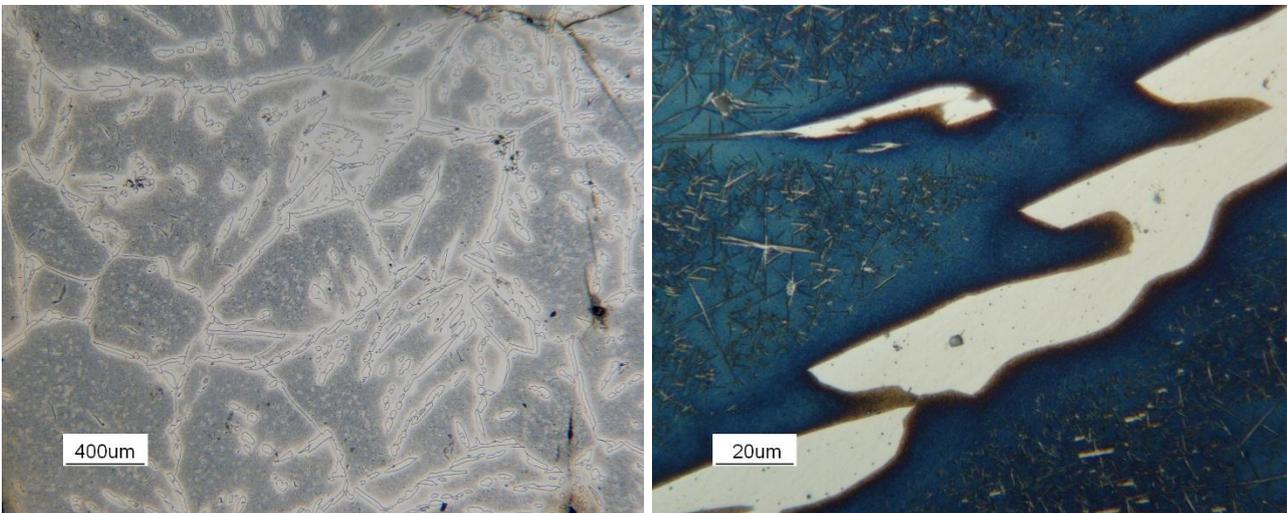


Figura 156: Solubilizzazione a 1190° C per 1 ora

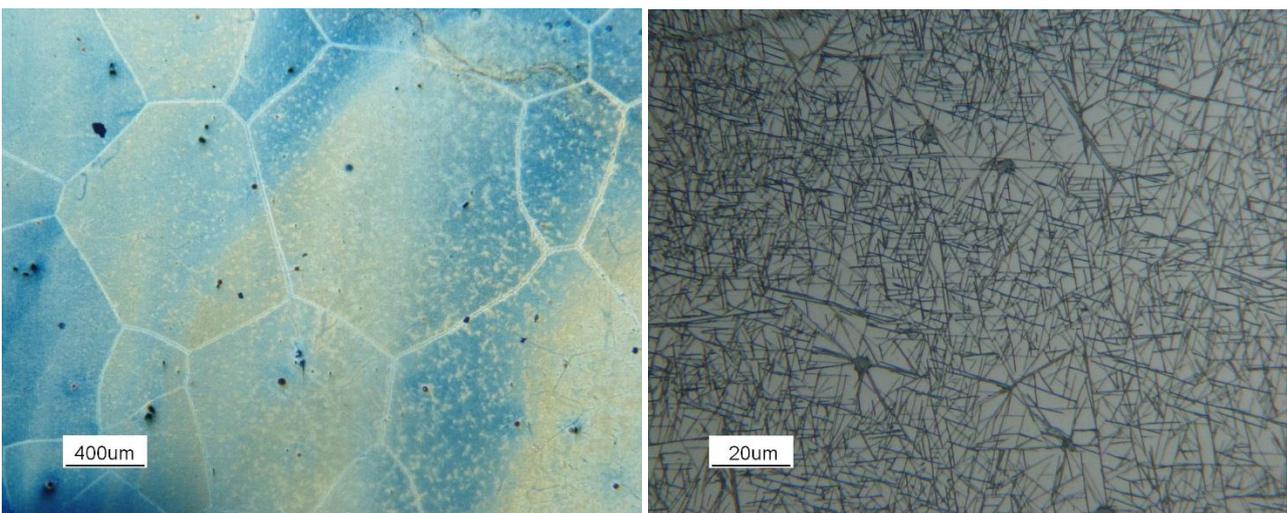


Figura 157: Solubilizzazione a 1250° C per 1 ora

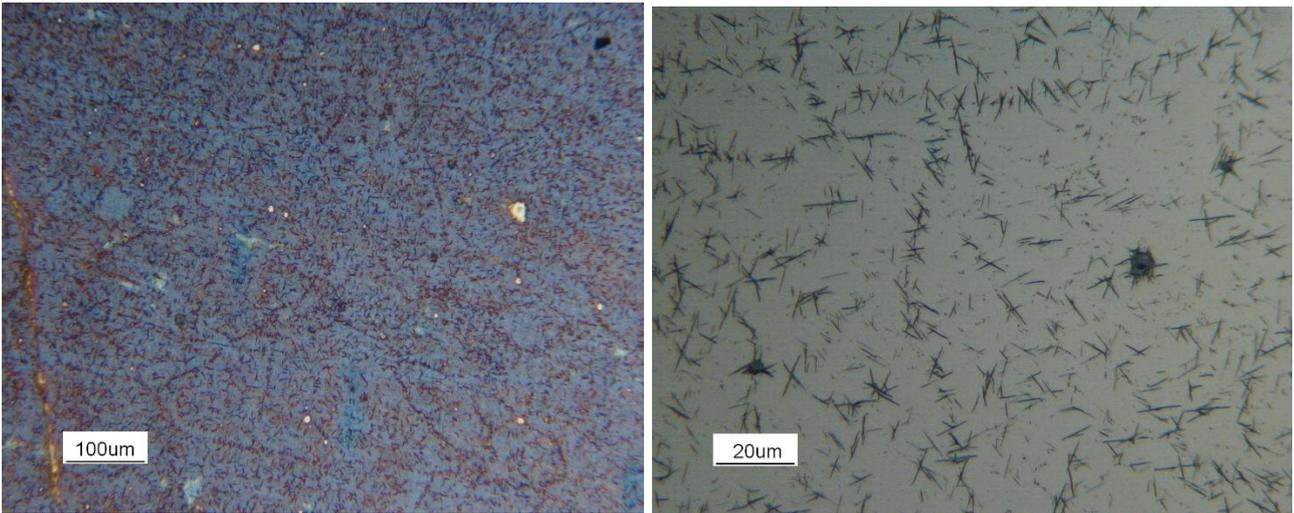


Figura 158: Solubilizzazione a 1300° C per 1 ora

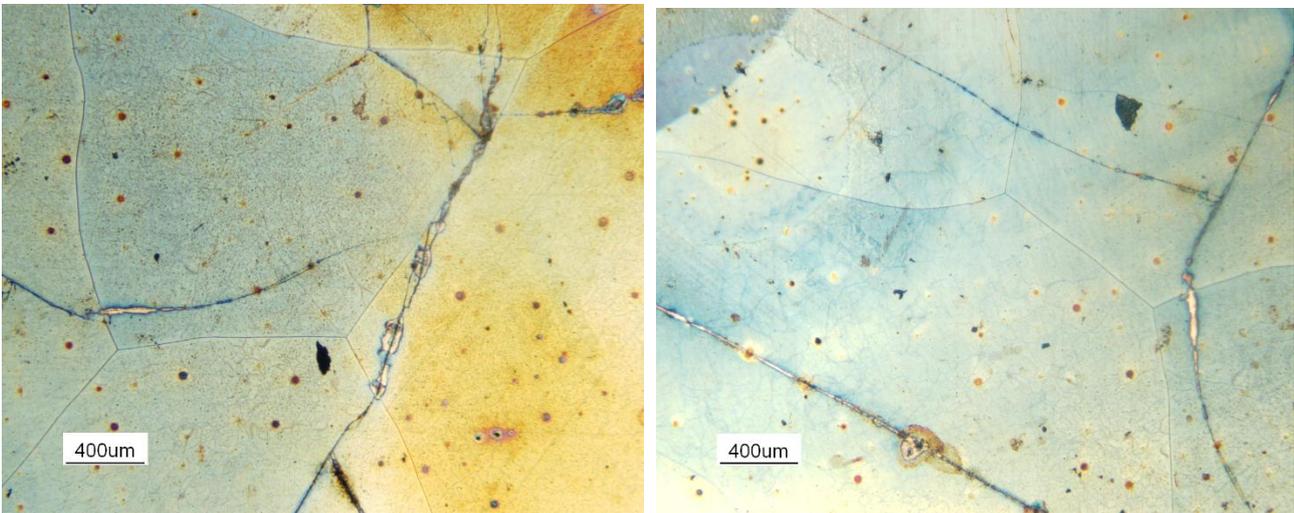


Figura 159: Solubilizzazione a 1300° C per 2 ore (sinistra) e per 4 ore (destra)

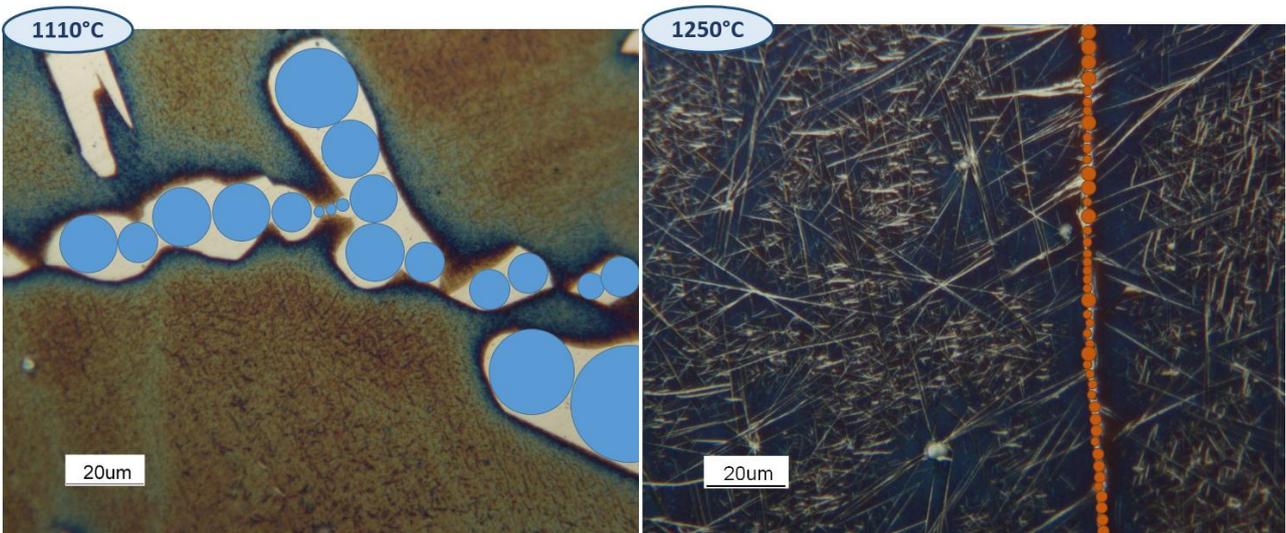


Figura 160: Calcolo del diametro medio della fase a bordo grano per analisi pinning

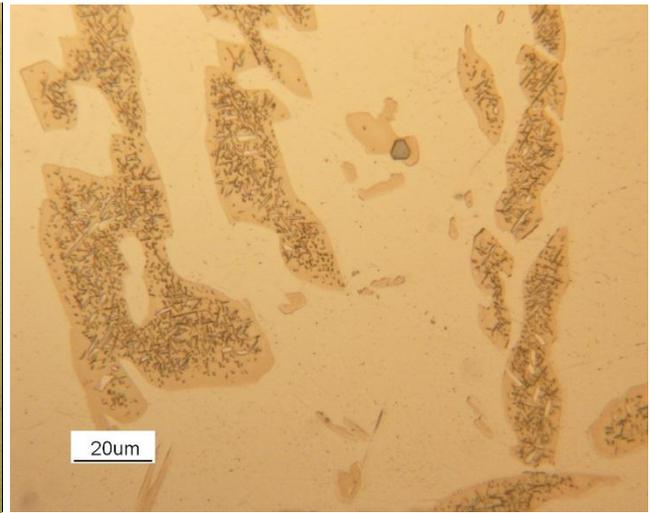
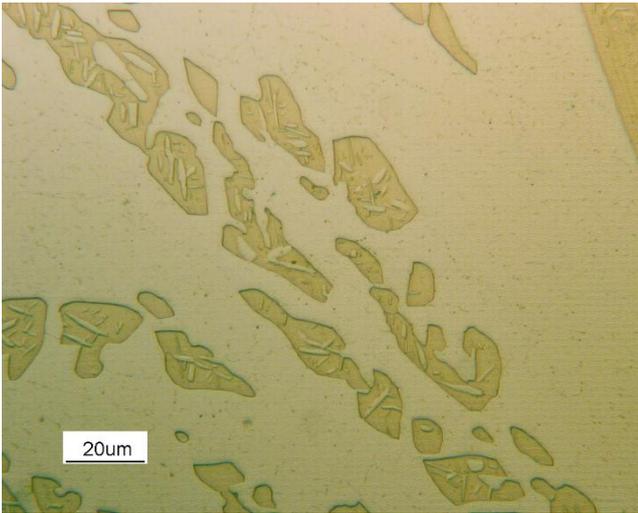


Figura 161: Trattamento termico a 900° C (sinistra) e a 850° C (destra) per 24 ore

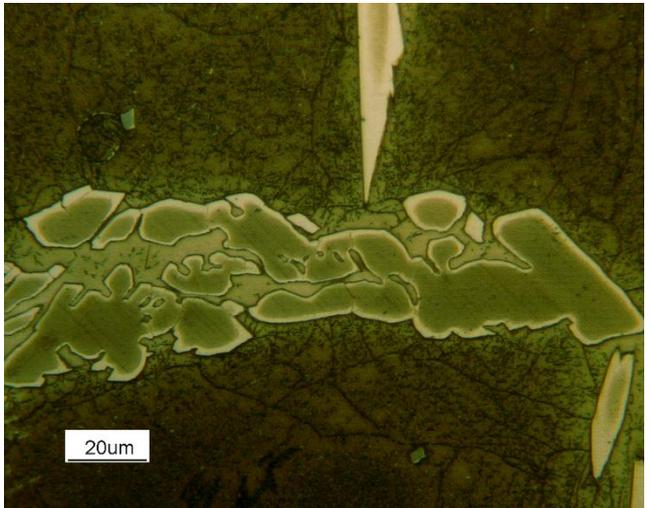
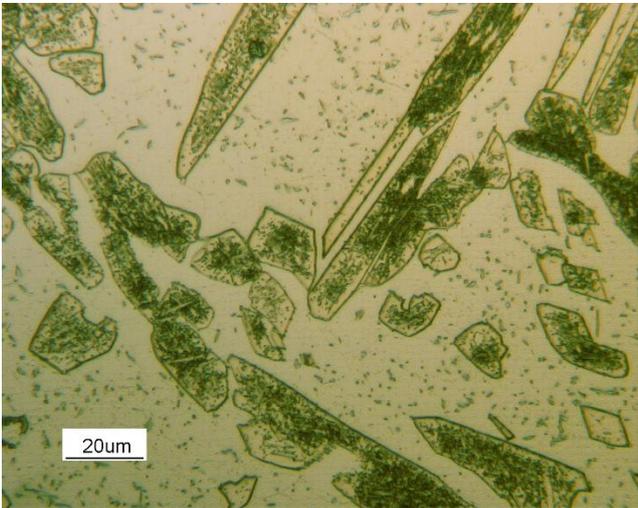


Figura 162: Trattamento termico a 750° C (sinistra) e a 600° C (destra) per 24 ore

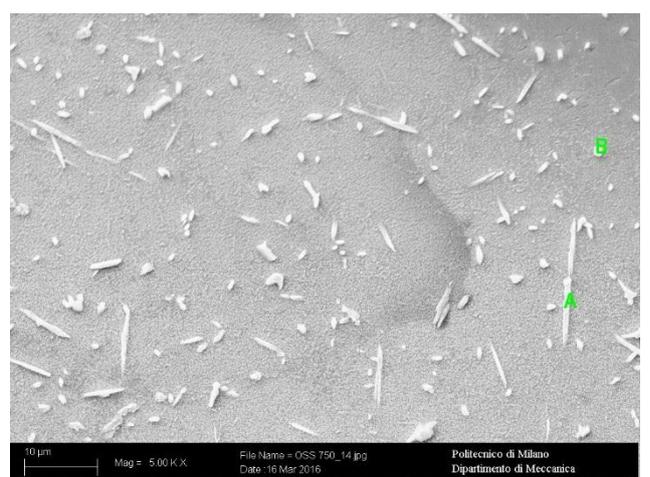
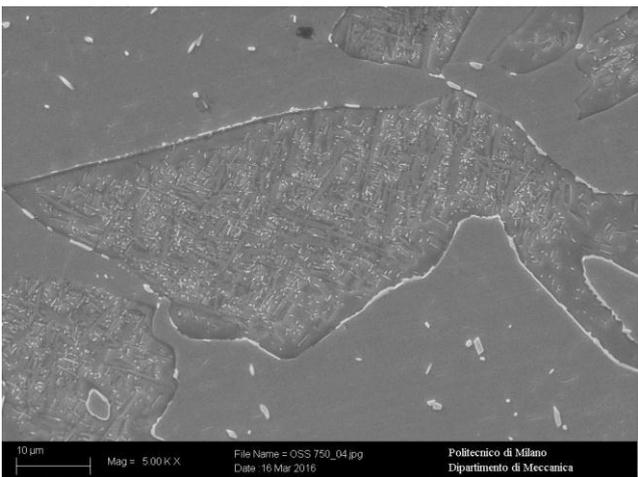


Figura 163: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore

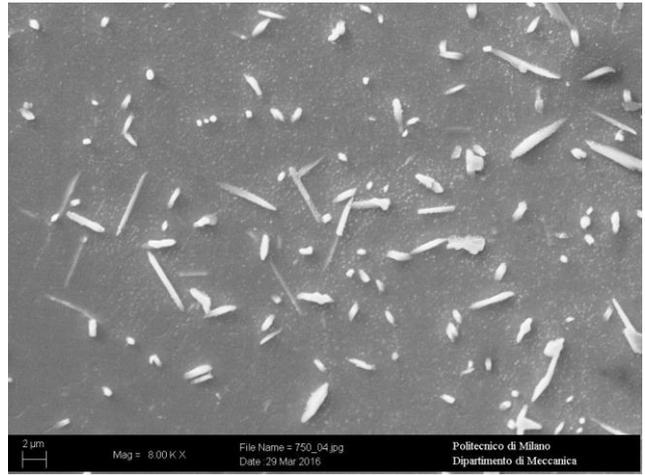
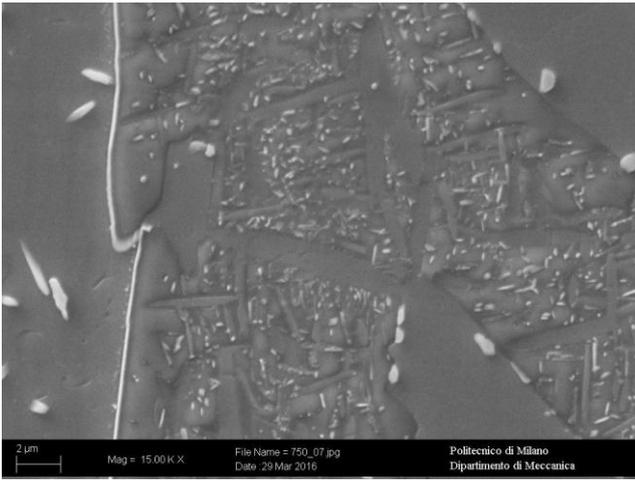


Figura 164: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore

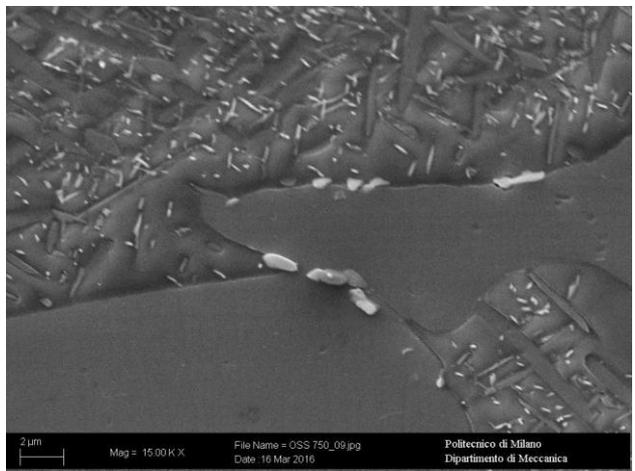
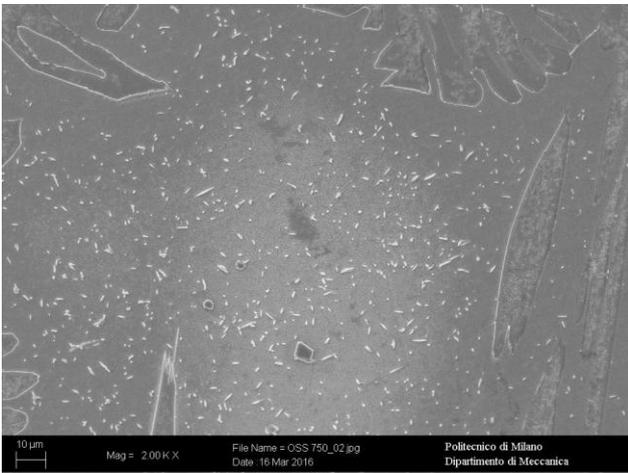


Figura 165: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 750° C per 24 ore

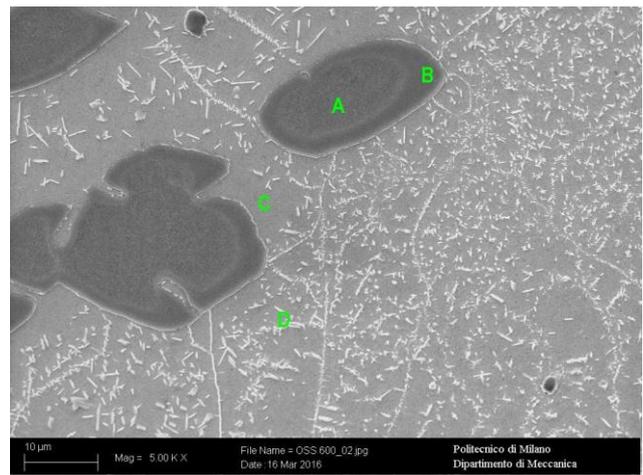


Figura 166: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 600° C per 24 ore

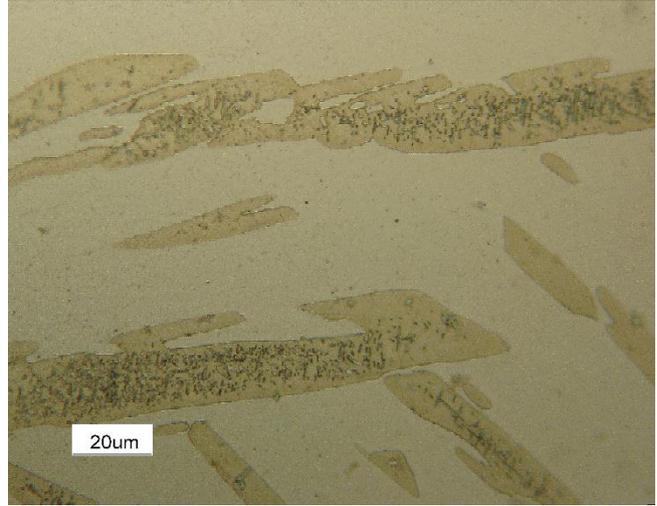
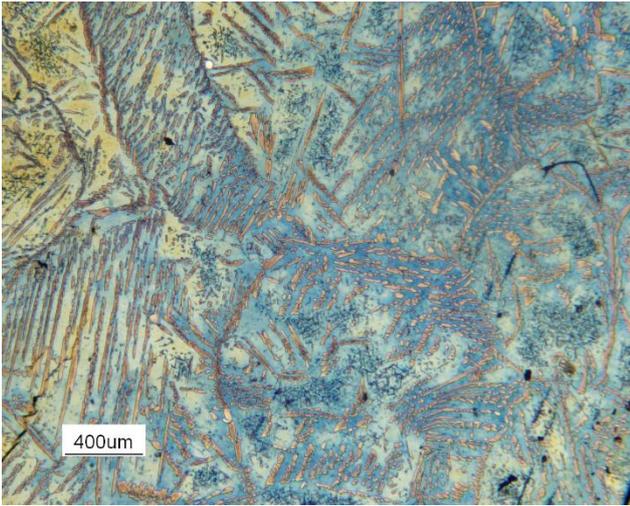


Figura 167: Trattamento termico a 950° C per 1 ora

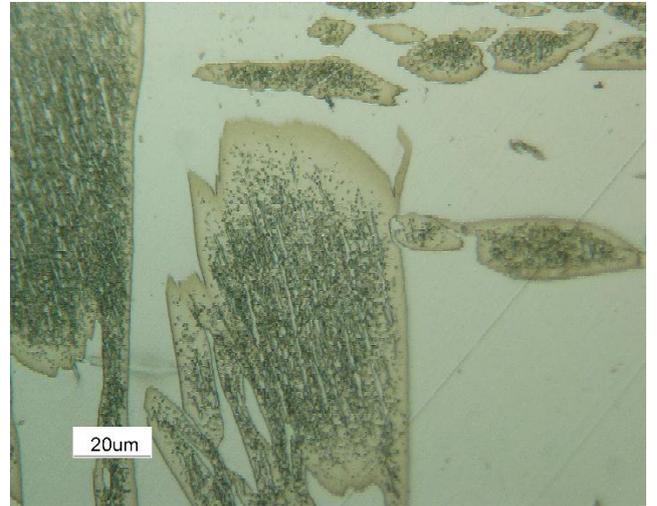
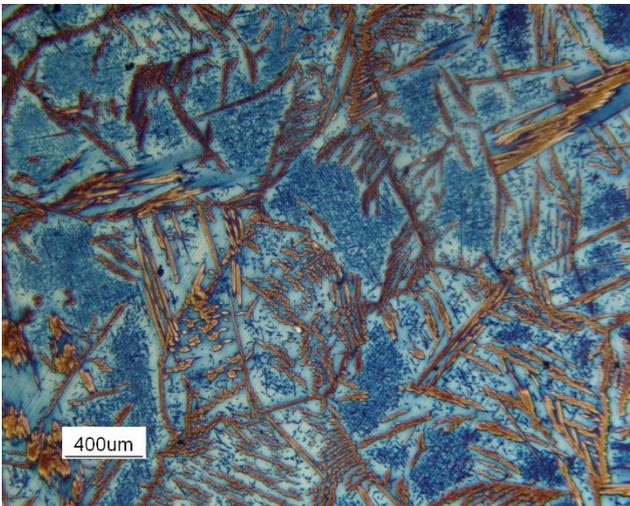


Figura 168: Trattamento termico a 850° C per 1 ora

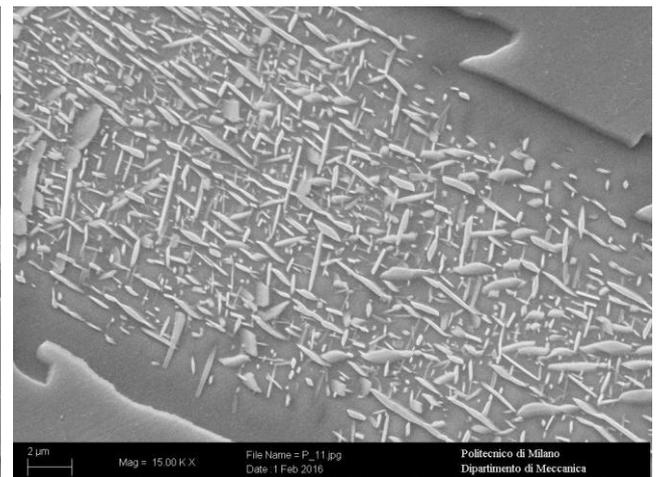
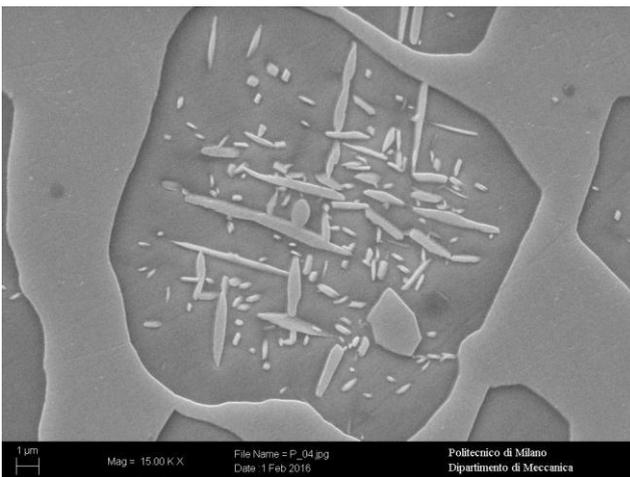


Figura 169: Immagine SEM/SE per trattamento termico a 850° C per 1 ora

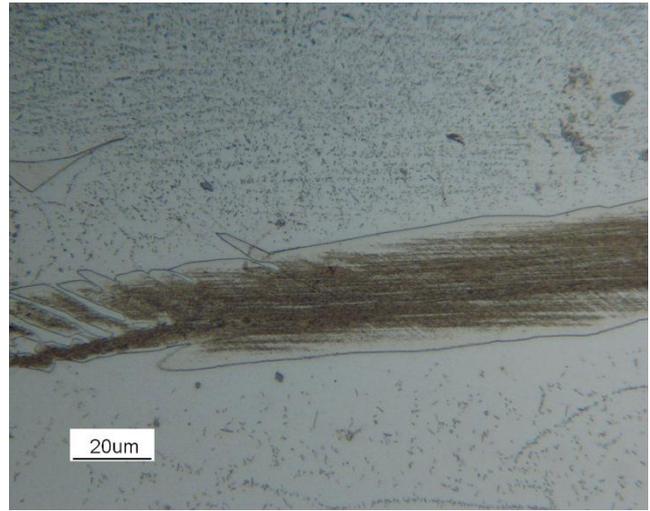
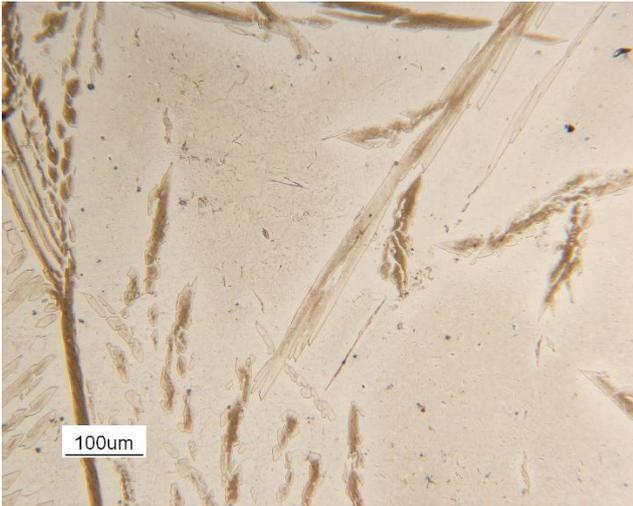


Figura 170: Trattamento termico a 750° C per 1 ora

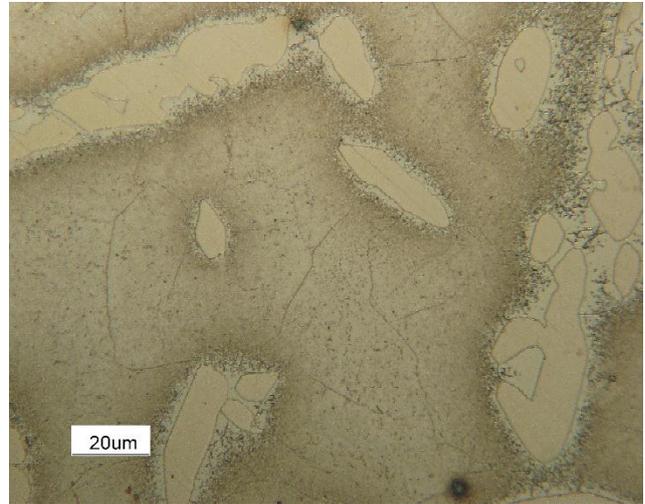
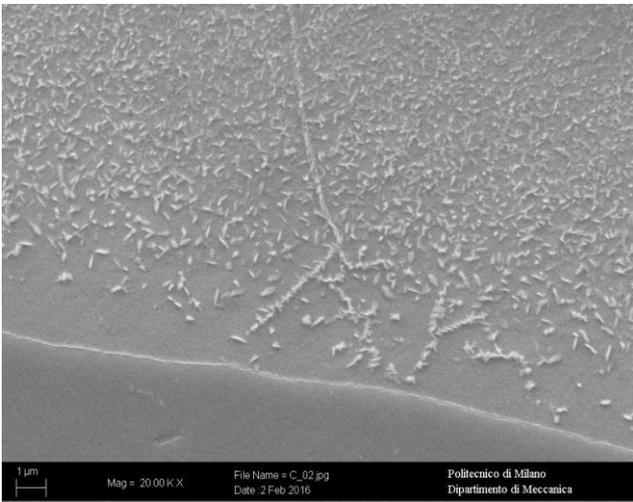


Figura 171: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 1 ora

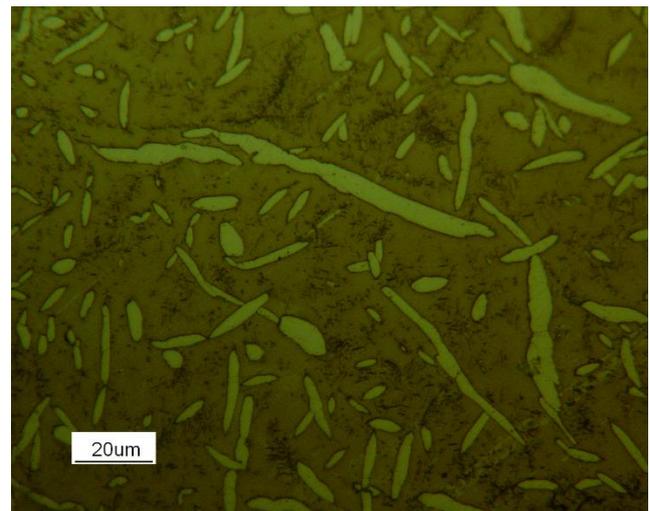
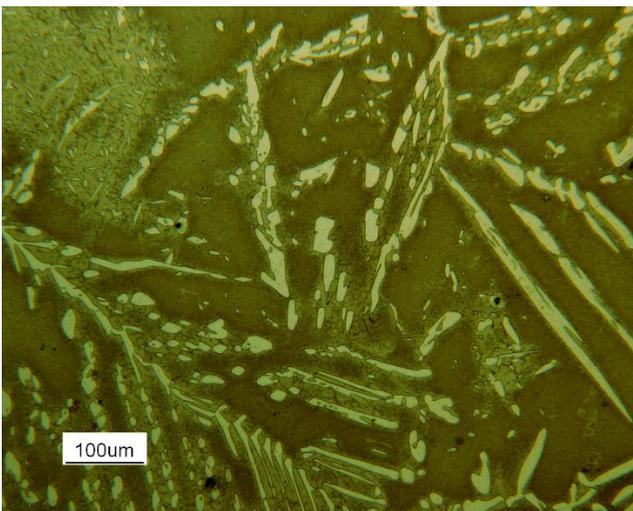


Figura 172: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 24 ore

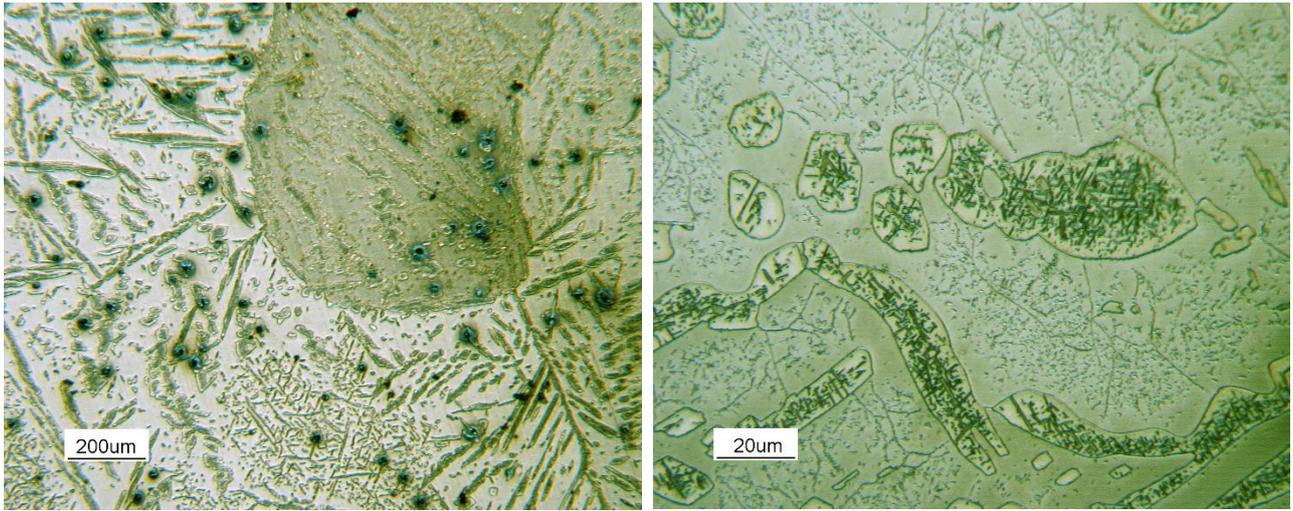


Figura 173: Solubilizzazione a 1050° C per 1 ora e invecchiamento a 600° C per 60 ore

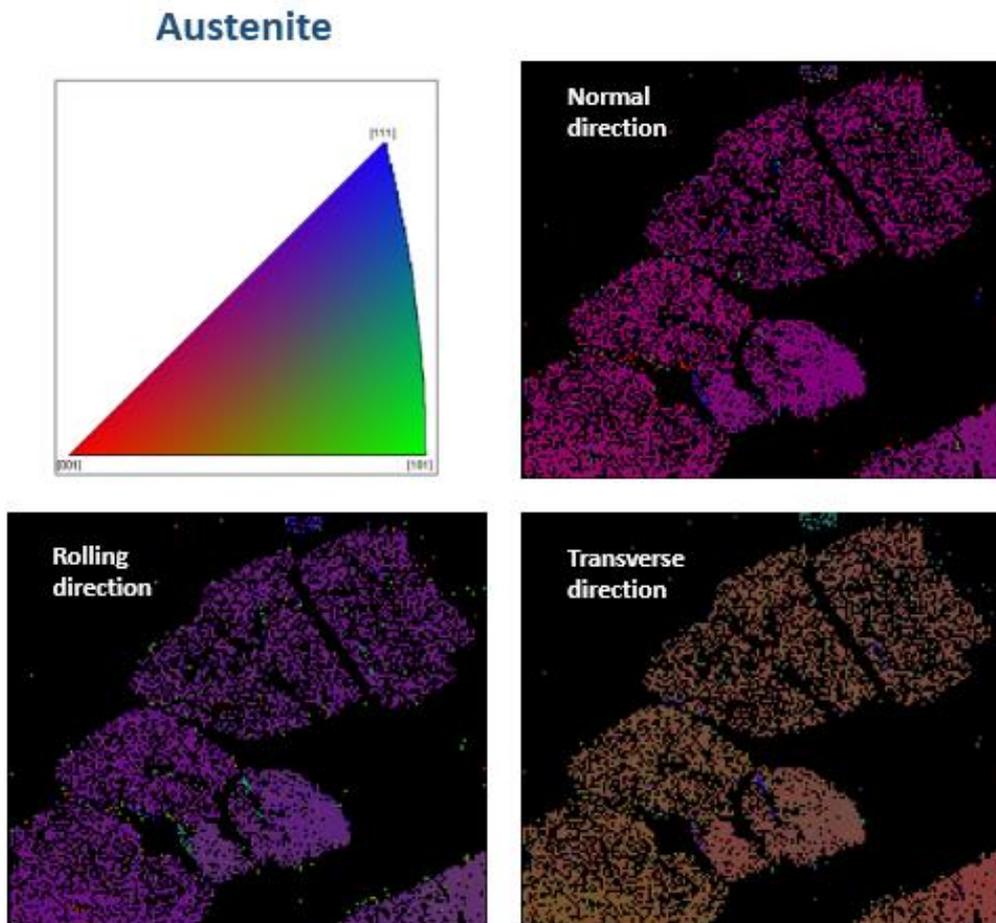


Figura 174: Analisi direzionale fase austenitica per trattamento termico a 750° C per 24 ore

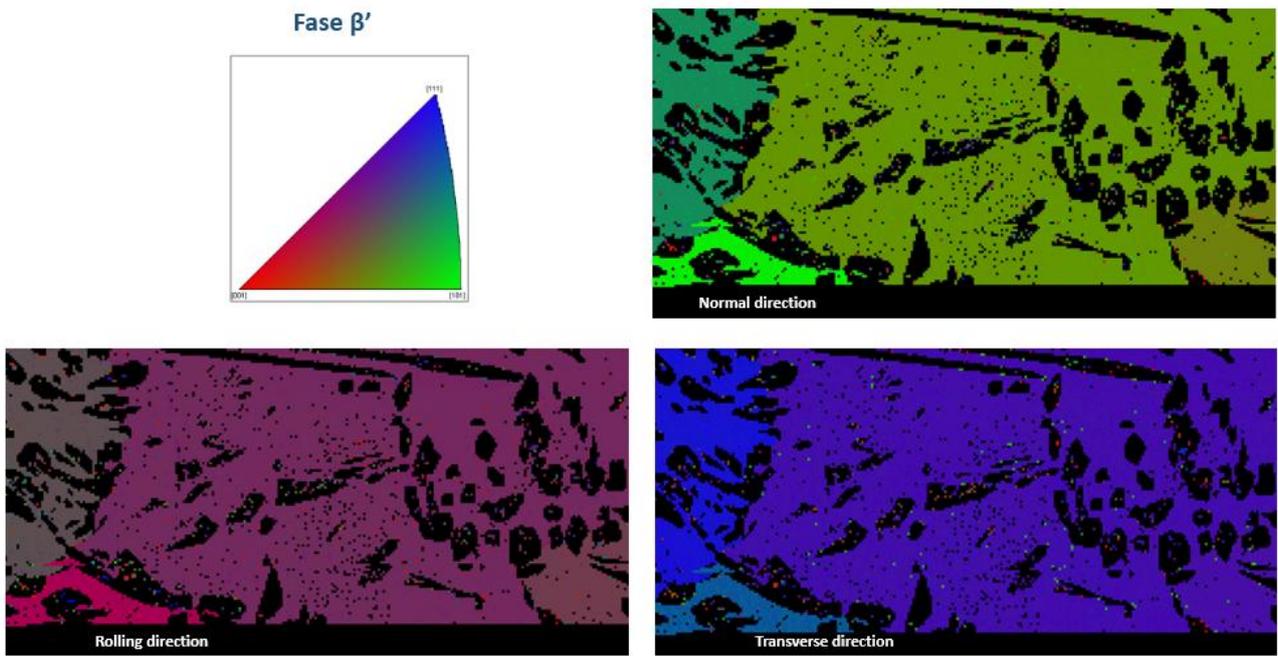


Figura 175: Analisi direzionale fase β' per trattamento termico a 900°C per 24 ore

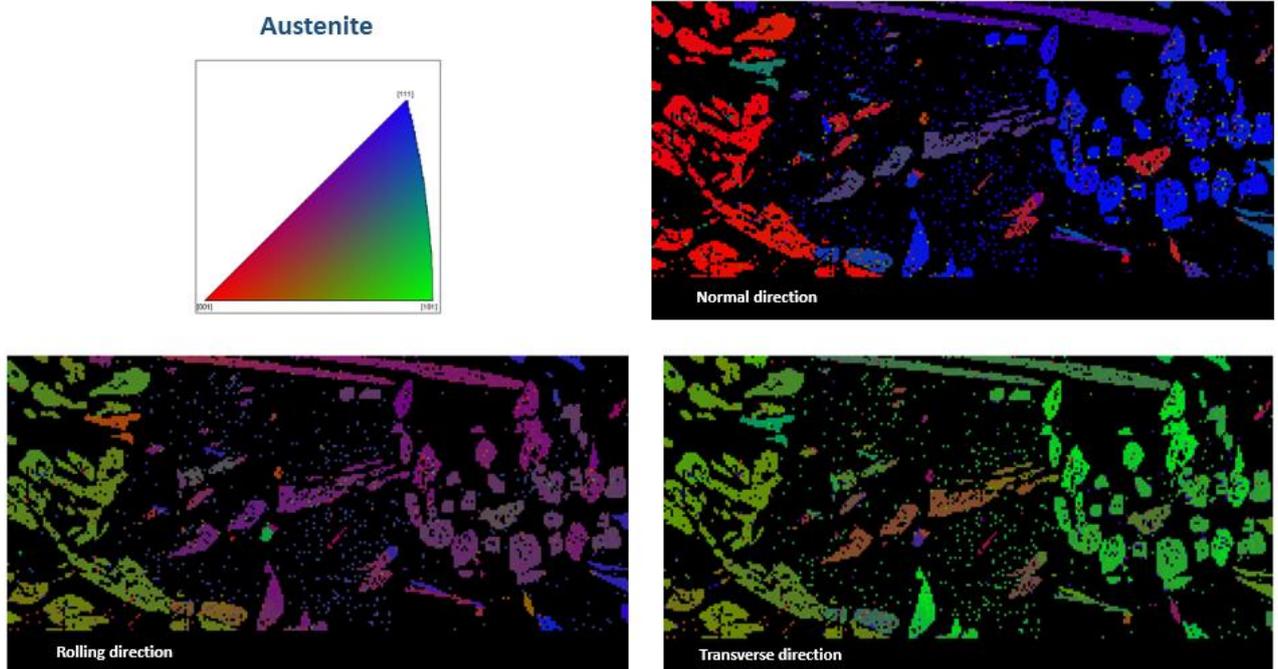


Figura 176: Analisi direzionale fase austenitica per trattamento termico a 900°C per 24 ore

Appendice II: analisi della dimensione media del grano

Dimensione media del grano		
Condizione	Media (μm)	Deviazione standard (μm)
As-cast	300,12	23,41
Solub. 1110°C 1 ora	337,75	32,09
Solub. 1110°C 2 ore	392,52	56,13
Solub. 1110°C 4 ore	400,00	63,20
Solub. 1190°C 1 ora	468,75	43,59
Solub. 1250°C 1 ora	695,12	63,26
Solub. 1300°C 1 ora	1529,41	159,06
Solub. 1300°C 2 ore	1764,71	132,35
Solub. 1300°C 4 ore	1935,48	150,97

Percentuale di fase austenitica		
Condizione	Media (%)	Deviazione standard (%)
Solub. 1110°C 1 ora	19,40%	1,24%
Solub. 1190°C 1 ora	7,90%	0,48%
Solub. 1250°C 1 ora	6,00%	0,47%
Solub. 1300°C 1 ora	1,00%	0,09%

Diametro medio fase austenitica		
Condizione	Media (μm)	Deviazione standard (μm)
Solub. 1110°C 1 ora	12,6	1,46
Solub. 1190°C 1 ora	11,4	1,08
Solub. 1250°C 1 ora	3,4	0,29
Solub. 1300°C 1 ora	0,35	0,05

Tabella 23: Medie e deviazioni standard per il calcolo della dimensione media del grano, della percentuale di fase austenitica e del diametro medio della fase austenitica in funzione della temperatura di solubilizzazione

Appendice III: prove di durezza

Durezza fase β' in funzione della solubilizzazione		
Condizione	Media (HV)	Deviazione standard (HV)
As-cast	479,81	21,34
Solub. 1050°C 1 ora	389,69	16,76
Solub. 1110°C 1 ora	434,39	21,28
Solub. 1190°C 1 ora	452,04	28,48
Solub. 1250°C 1 ora	486,47	31,13
Solub. 1300°C 1 ora	496,07	25,80

Macro-durezza in funzione della solubilizzazione		
Condizione	Media (HV)	Deviazione standard (HV)
Solub. 1050°C 1 ora	347,33	19,45
Solub. 1110°C 1 ora	398,57	18,73
Solub. 1190°C 1 ora	433,81	25,59
Solub. 1250°C 1 ora	471,88	28,78
Solub. 1300°C 1 ora	491,11	20,14

Percentuale di fase β'		
Condizione	Media (%)	Deviazione standard (%)
Solub. 1050°C 1 ora	72,2%	3,25%
Solub. 1110°C 1 ora	80,6%	4,59%
Solub. 1190°C 1 ora	92,1%	5,81%
Solub. 1250°C 1 ora	94,0%	4,51%
Solub. 1300°C 1 ora	99,9%	2,80%

Tabella 24: Medie e deviazioni standard il calcolo della durezza della fase β' , della macro-durezza e della percentuale di fase β' in funzione della temperatura di solubilizzazione

Appendice IV: studio dell'invecchiamento

Durezza fase β' post invecchiamento 600°C		
Tempo (minuti)	Media (HV)	Deviazione standard (HV)
5	422,56	13,10
20	431,42	11,22
60	442,98	19,93
240	481,20	25,50
360	454,40	11,81
960	434,64	23,47
1440	426,18	16,62
2160	425,60	20,00
3600	427,97	14,55

Durezza fase austenitica post invecchiamento 600°C		
Tempo (minuti)	Media (HV)	Deviazione standard (HV)
5	239,42	8,38
20	249,96	13,50
60	272,94	6,28
240	251,00	10,79
360	230,00	6,21
960	232,10	8,82
1440	245,54	11,05
2160	297,10	16,04
3600	316,67	9,82

Macroductura post invecchiamento 600°C		
Tempo (minuti)	Media (HV)	Deviazione standard (HV)
5	387,00	12,77
20	397,00	15,88
60	407,33	13,85
240	421,67	20,24
360	410,00	10,87
960	396,67	18,25
1440	382,10	16,05
2160	384,30	19,41
3600	388,33	12,62

Tabella 25: Medie e deviazioni standard per il calcolo della durezza della fase β' , della fase austenitica e della macroductura in funzione del tempo di invecchiamento