

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

In INGEGNERIA MECCANICA

Tesi di Laurea Magistrale

Sensibilità all'infragilimento da idrogeno di acciai e di leghe di alluminio per applicazioni automobilistiche



Relatore

prof. Matteis Paolo

firma del relatore

.....

Candidato

Siwei Wang

firma del candidato

.....

A.A.2017-2018

INDICE

CAPITOLO 1 INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 2 INFRAGILIMENTO DA IDROGENO	6
2.1 Effetti dell'idrogeno nei metalli in generale	6
2.2 Ingresso dell'idrogeno nei metalli	6
2.2.1 Fase gassosa	7
2.2.2 Fase liquida	8
2.2.2.1 Meccanismo dell'evoluzione catodica dell'idrogeno da elettroliti acquosi	9
2.2.2.2 Entrata dell'idrogeno elettrolitico nei metalli	11
2.2.2.3 Promotore dell'ingresso dell'idrogeno nei metalli	12
2.3 Interazione dell'idrogeno con i difetti nel metallo	14
2.3.1 Difetti puntuali	15
2.3.2 Soluti e Complessi di soluto-difetto	16
2.3.3 Dislocazioni	17
2.3.4 Bordi Interni	20
2.4 Effetti dell'idrogeno sugli acciai avanzati ad alta resistenza	21
2.4.1 Infragilimento da idrogeno dell'acciaio bifasico (DP)	23

2.4.2 Infragilimento da idrogeno dell'acciaio trifasico (TRIP)	30
2.4.3 Infragilimento da idrogeno dell'acciaio TWIP	31
2.4.4 Conclusione sull'infragimento dell'idrogeno dell'Acciaio AHSS	32
2.5 L'infragilimento da idrogeno delle leghe di alluminio	33
2.5.1 La solubilità e la diffusione dell'idrogeno nelle leghe di alluminio e nell'alluminio.....	33
2.5.2 Il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno nelle leghe di alluminio ad alta resistenza	35
2.5.2.1 Teoria della riduzione dell'energia di legame indotta dall'idrogeno	35
2.5.2.1(1) Teoria del legame debole	35
2.5.2.1(2) Teoria del complesso "Mg-H"	36
2.5.2.2 Teoria della microcricca indotta dall'idrogeno	36
2.5.2.2(1) Teoria dell' adsorbimento dei bordi del grano	37
2.5.2.2(2) Teoria dell'infragilimento dall'idruro indotto dallo stress	37
2.5.2.2(3) Teoria della deformazione plastica ritardata indotta dall' idrogeno	37

2.5.3 Fattori principali che influenzano l'infragilimento da idrogeno delle leghe di alluminio ad alta resistenza	38
2.5.3.1 Elementi leganti	38
2.5.3.2 Trattamento termico e trattamento superficiale	39
2.5.3.3 Fattori ambientali	39
CAPITOLO 3 MATERIALI IN QUESTIONE	41
3.1 ACCIAIO DP800	41
3.2 LEGA DI ALLUMINIO 7075	42
3.2.1 Al-Zn-Mg	42
3.2.2 Al-Zn-Mg-Cu	43
3.2.3 Caratteristiche delle leghe di alluminio della serie 7000	43
3.2.4 Lega esaminata	44
CAPITOLO 4 METODI DI PROVA INERENTI ALL' INFRAGILIMENTO D'IDROGENO	45
4.1 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER TRAVE IN FLESSIONE (NORMA G39-99)	45
4.1.1 Portacampione	46
4.1.2 Stressing jigs	47

4.2 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER U-BEND (NORMA G30-97)	48
4.2.1 Provino U-Bend	48
4.2.2 Stressing	50
4.3 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER ANELLO-C (NORMA G38-01)	52
4.3.1 ANELLO -C	52
4.3.2 Stressing	53
4.4 NORMA NAZIONALE TEDESCA (SEP 1970)	56
4.4.1 Campione da trazione con provino forato	56
4.4.2 Stressing	57
CAPITOLO 5 METODI DI ESPERIMENTI	58
5.1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE	58
5.2 CAMPIONI DI PROVA	58
5.3 RIEPILOGO DEL METODO DI PROVA	60
5.4 PROVA DI TRAZIONE E PREDEFORMAZIONE	61
5.5 DEZINCATURA	65
5.6 PREPARAZIONI PER PRECARICO DEI CAMPIONI	68

5.7 PROVA DI CORROSIONE LIBERA E CORROSIONE A CORRENTE CATODICA	75
CAPITOLO 6 RISULTATI	79
6.1 Risultati ottenuti dall'estensimetro	79
6.1.1 La prima serie di campioni DP800-07 (EST-10) e DP800-06 (EST-09)	79
6.1.2 La seconda serie di campioni DP800-15 e DP800-16	87
6.1.3 La terza serie di campioni DP800-17 (EST-11) e DP800-18 (EST-12)	91
6.2 RISULTATI SPERIMENTALI DELL'INFRAGIMENTO DA IDROGENO	97
6.2.1 RISULTATI DI CAMPIONI DP-800	97
6.2.2 RISULTATI DI CAMPIONI DELLA LEGA DI ALLUMINIO 7075	101
CAPITOLO 7 CONCLUSIONI	106
BIBLIOGRAFIA	108

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, poiché si fa un uso crescente di acciai e leghe di alluminio con resistenza meccanica sempre più elevate nel settore dei veicoli, lo sviluppo di nuove classi di acciai ha permesso di aumentare la resistenza rispetto agli acciai tradizionali ad alta resistenza. Gli acciai avanzati ad alta resistenza e gli acciai austenitici ad alto contenuto di manganese sono esempi di nuove classi sviluppate di recente.

Attualmente la resistenza della maggior parte degli acciai prodotti e di applicazione generale varia nell'intervallo 400-800Mpa, se si riesce a mantenere la duttilità e raddoppiare la resistenza dell'acciaio, gli spessori effettivi dell'acciaio possono essere notevolmente ridotti, in modo da raggiungere l'obiettivo di riduzione del peso. Specialmente per un autoveicolo, l'uso dell'acciaio ad alta resistenza può ridurre efficacemente il consumo di carburante e le emissioni. La ricerca [1] mostra che con l'utilizzo di acciai ad alta resistenza il peso delle auto è sceso del dieci per cento, il consumo di carburante è diminuito del 6% -8%, le emissioni sono diminuite del 4% al 6%, dati questi significativi, che hanno incoraggiato un utilizzo sempre più esteso di questo nuovo tipo di acciaio.

Negli acciai convenzionali vengono utilizzati metodi di indurimento più tradizionali, come soluzioni solide, raffinazione del grano o precipitazione, mentre in acciai ad alta resistenza avanzati (AHSS) vengono applicati quelli meno convenzionali, basati sulle trasformazioni di fase. Grazie allo sviluppo della teoria del cambiamento di fase, i nuovi tipi di acciaio continuano ad essere sviluppati, prodotti, e gradualmente sostituire una parte dell'acciaio

convenzionale ad alta resistenza debolmente legato (di HSLA) per applicazioni nell'industria automobilistica. Tale nuova microstruttura di acciaio ad alta resistenza è generalmente bifasica o a più di due fasi, come martensite, bainite, ferrite, austenite e forma una struttura composita. Questi acciai vengono utilizzati per aumentare la resistenza del prodotto finito e migliorare la plasticità, grazie alle caratteristiche del materiale sia di alta resistenza che di maggiore duttilità.

Tuttavia, durante il processo di, fusione, decapeggio, rivestimento, saldatura e successivo impiego, è probabile l'infiltrazione di idrogeno, con conseguente rischio di fragilimento da idrogeno per l'acciaio avanzato ad alta resistenza; l'idrogeno si addensa nelle zone dove si concentra una maggiore sollecitazione (ad esempio confini di fase, bordo di grano, ecc.), ad esempio aumenta significativamente la probabilità di fragilimento da idrogeno per i componenti portanti (quali bulloni, sospensioni a molla, ecc). Tradizionalmente nel settore dell' auto il problema dell' fragilimento da idrogeno è presente per esempio nei bulloni. I bulloni sono serrati quasi a carico di snervamento e sono fatti di acciaio ad alta resistenza quindi acciaio bonificato, mentre le parti in lamiera della carrozzeria erano realizzate con acciai ad elevata deformabilità ed a basso carico di snervamento e quindi sono poco sensibili al fenomeno dell' fragilimento da idrogeno.

Già nel 1874 William H. Johnson [1] ha scoperto alcuni cambiamenti significativi nelle caratteristiche meccaniche dell' acciaio dovute all' idrogeno. Ha temporaneamente immerso l'acciaio in acido solforico e in acido cloridrico per osservare i cambiamenti fisici. Ha riscontrato che la deformazione e la tenacità dell'acciaio diminuivano rapidamente, ma non in maniera permanente, infatti, nel tempo, il metallo lentamente recuperava la sua durezza e tenacità originale. Da quel momento, l'influenza negativa dell'idrogeno sulla vita dei particolari realizzati in acciaio ha cominciato ad essere presa in seria considerazione. Le conseguenze significative prodotte dall'

assorbimento da idrogeno sono riassunte qui di seguito:

- 1, il deterioramento delle proprietà meccaniche, in particolare, ridurrà notevolmente l'allungamento e il restringimento della sezione;
- 2, il cambiamento del meccanismo della frattura, principalmente dovuto all'aumento della concentrazione dell' idrogeno nel materiale in corrispondenza di specifiche aree: la modalità di frattura cambia dalla frattura duttile al clivaggio fragile o alla frattura intergranulare;
- 3, la frattura improvvisa senza segni premonitori evidenti che spesso porta a gravi conseguenze.

Lo studio ha provato che l'infragilimento da idrogeno dipende dallo stato dell'idrogeno nel metallo. Il fenomeno dell' infragilimento da idrogeno attraverso il metallo include:

- l'assorbimento dell' idrogeno,
- la diffusione,
- l' arricchimento, e
- l'interazione dell'idrogeno con la microstruttura, che genera condizioni locali di aumento di pressione dovuta all' idrogeno stesso, con la conseguenza che si indeboliscono i legami atomici metallici, si riduce l'energia superficiale si induce e facilita una deformazione plastica locale provocando il collasso del materiale in anticipo e una frattura fragile, riducendo quindi in maniera significativa le proprietà meccaniche. Attualmente è noto che la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio aumenta drammaticamente con l'aumento della resistenza dell'acciaio, specialmente quando la resistenza alla trazione è superiore a 1000Mpa; l'infragilimento da idrogeno è uno degli elementi distruttivi quasi inevitabili, ma è anche influenzato dalle caratteristiche di suscettibilità delle strutture, in particolare la struttura metastabile martensite ha una probabilità più elevata di subire l'infragilimento da idrogeno rispetto a quella stabile come ferrite. Poiché la fase metastabile è spesso la struttura a matrice degli acciai ad alta resistenza (AHSS) l'infragilimento da idrogeno quindi non può e non deve essere ignorato. Col passare del tempo la quantità

di particolari per auto, realizzati con acciai ad alta resistenza meccanica è aumentata decisamente e quindi è sempre più evidente e considerato il problema.

L'obiettivo principale che si prefigge il mio lavoro di tesi è quello di studiare sperimentalmente il comportamento in relazione alle caratteristiche di resistenza di due materiali dovuto all'infragilimento da idrogeno:

- lamiera d'acciaio DP 800 e
- la lega di alluminio 7075.

Per l'acciaio DP 800 ho fatto un confronto dei risultati ottenuti con le prove che hanno effettuato altri sperimentatori sugli acciai DP 1200 e ed MS 1500. Questi tre tipi di acciai appartengono sostanzialmente alla stessa famiglia, sono tutti ferritici martensitici, con quantità crescente di martensite: meno componente di martensite nell'acciaio DP 800, e fino ad avere tutta martensite nel MS 1500 e con una resistenza meccanica crescente. E quindi è interessante confrontare la suscettibilità all'idrogeno delle caratteristiche meccaniche dei tre materiali. Io ho esaminato il comportamento del materiale DP 800. In precedenza analoghe tesi avevano indagato sui comportamenti degli altri acciai. A questo ho aggiunto una lega di alluminio ad alta resistenza. Il 7075 è poco usato nel settore dell'auto; data la sua alta resistenza è usato per alcune applicazioni particolari come ad esempio nel campo aerospaziale. Quindi il primo scopo è stato quello di esaminare e confrontare la variazione delle caratteristiche meccaniche di un certo gruppo di materiali, dovute al fenomeno dell'infragilimento da idrogeno.

Il secondo scopo specifico della tesi è verificare il metodo usato per effettuare le prove, che è in sostanza una modifica dei metodi già usati in passato per le barre ma nel nostro caso vuole essere adattato alle lamiere. La geometria della lamiera non è quella della barra per cui per esempio non si può usare il metodo classico di mettere in un anello un bullone (come descritto in dettaglio a capitolo 4). Da un

lato il nostro metodo è adattato alla geometria della lamiera. Dall'altro, si dimostrerà che questo metodo è più economico in quanto le prove richiedono l'impegno di una macchina di trazione per un tempo limitato e, successivamente, di un'attrezzatura più economica per completare le prove con costi complessivi, inevitabilmente, più contenuti. Questo metodo è economico perché le attrezzature sono costruttivamente semplici, ed economico dal punto di vista dei costi di esercizio e di manutenzione. Per esempio un'alternativa che hanno usato i precedenti tesisti è il metodo invece di Slow Strain Rate Test che richiede una prova di trazione lenta e di conseguenza il provino impegna la macchina per parecchie ore, quindi il tempo di utilizzo della macchina e il tempo in cui deve essere presente un operatore si allungano, e conseguentemente i costi macchina e di manodopera si dilatano. Mentre nel nostro caso, è vero che la prova dura tanto, ma per quasi tutta la durata, la prova non è presidiata e il costo di esercizio e di manutenzione della attrezzatura è molto basso.

CAPITOLO 2

INFRAGILIMENTO DA IDROGENO

2.1 Effetti dell'idrogeno nei metalli in generale

Innanzitutto, considero l'infragilimento da idrogeno in termini di interazioni idrogeno - metallo. È stato accertato che si verifica una significativa degradazione meccanica e si manifesta una diminuzione della resistenza alla frattura. "Infragilimento" suggerisce una specie di transizione da duttile a fragile (DBT) causata dal campo meccanico che interagisce con l'idrogeno. L'infragilimento da idrogeno può anche essere definito come una riduzione del carico e / o della capacità di assorbimento di energia meccanica di una lega metallica. Inizialmente si è trovato negli acciai, è ora riconosciuto che le proprietà meccaniche della maggior parte dei metalli e delle leghe possono deteriorarsi con l'idrogeno in determinate condizioni. Ad esempio, l'idrogeno può essere assorbito durante la lavorazione dei metalli, i processi come elettrodeposizione, solidificazione, forgiatura e saldatura. Inoltre, l'assorbimento di idrogeno può verificarsi in specifiche condizioni come la corrosione e la protezione catodica.

2.2 Ingresso dell'idrogeno nei metalli

L'ingresso dell'idrogeno nei metalli e nelle leghe è, senza dubbio, il primo passo nel processo con conseguente l'infragilimento da idrogeno. Questo processo è di per sé un processo piuttosto complicato che dipende da molti parametri. A causa dell'importanza e delle conseguenze negative sulla resistenza meccanica delle leghe dell'entrata dell'idrogeno nel processo generale di infragilimento dell'idrogeno, questa sezione è dedicata a questo.

2.2.1 Fase gassosa

L'interazione globale gas-solido potrebbe essere definita in tre fasi:

- fisisorbimento,
- chemisorbimento e
- assorbimento.

Il fisisorbimento è il risultato delle forze di van der Waals tra una superficie e un adsorbente, corrisponde alla formazione di un fluido multistrato. È completamente reversibile, generalmente si verifica istantaneamente ed è accompagnato da un cambiamento di entalpia che è approssimativamente uguale al calore di condensazione dell'adsorbente gassoso (20 kJ/mol o meno).

Nella fase di chemisorbimento si verifica una reazione chimica tra gli atomi di superficie e le molecole adsorbenti. Poiché sono coinvolte le forze chimiche a corto raggio, il chemisorbimento è limitato a un monostrato. Di solito il chemisorbimento è lento, una volta attivato è lentamente reversibile o irreversibile. Il cambiamento di entalpia (calore di adsorbimento) può essere correlato alla formazione di un legame covalente polarizzato tra un atomo o una molecola adsorbente, e un atomo della superficie. Per il chemisorbimento dissociativo dell'idrogeno sui metalli di transizione, il calore di adsorbimento è correlato alle energie di legame di una coppia M-H e H-H. I risultati di tali calcoli indicano che le energie di un legame Fe-H e Ni-H sono rispettivamente 282 e 276 kJ / mol. Se prendiamo l'energia di legame di un legame metallo-metallo come 1/6 del calore di sublimazione, allora le energie di legame Fe-Fe e Ni-Ni sono circa 70 kJ/mol. A questo punto si è tentati di concludere che la formazione di una fase di idruro fragile, anche se l'idruro esiste solo come fase superficiale, è sia necessaria che sufficiente perché si verifichi l'infragilimento da idrogeno. Tuttavia il platino, che non è infragilito dall'idrogeno, ha le energie di legame Pt-H e Pt-Pt di 263 e 94 kJ / mol rispettivamente. Chiaramente il chemisorbimento è

necessario, ma non è di per sé sufficiente perché si verifichi l'infragilimento da idrogeno.

L'assorbimento è il passaggio finale dell' interazione gas-solido e comporta l'incorporazione dei prodotti di chemisorbimento nel reticolo del metallo. C'è stata una lunga discussione in letteratura sulla natura dell'idrogeno disciolto nei metalli di transizione. La discussione si concentra sul fatto che sia l'idrogeno presente come atomo H, H^+ , o H^- . L'interazione chimica tra idrogeno e un reticolo del metallo di transizione deve risultare in un legame covalente polarizzato, e il grado di polarizzazione è l'argomento della discussione sopra menzionata. Le opinioni generalmente favoriscono la ionicità, ma l'opinione è divisa in merito al segno. Se applichiamo i concetti di elettronegatività di Pauling, allora si deduce che lo stato dell' idrogeno nel reticolo sia essenzialmente H^- . D'altra parte, il modello a banda rigida tratta il reticolo metallico come un accettore di elettroni e l'atomo di idrogeno come un donatore di elettroni, risultando l' idrogeno come protone protetto da elettroni.

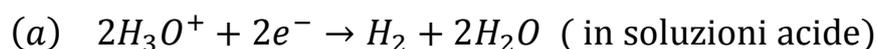
2.2.2 Fase liquida

Ci sono molti casi in cui i metalli possono occludere notevoli quantità dell' idrogeno proveniente dagli ambienti acquosi. L'esempio più noto e più importante è l'ingresso dell'idrogeno nell'acciaio durante la sua dissoluzione in acidi forti: una reazione accompagnata dall'evoluzione dell'idrogeno. Meno efficienti a questo riguardo sono le reazioni che si verificano tra i metalli e le soluzioni neutre o alcaline. Va sottolineato che la superficie tra il metallo solido e l'elettrolita acquoso è un tipo di interfaccia particolarmente complicato, molto più suscettibile dell' interfaccia tra metallo e gas. Questa complicazione è principalmente causata dalla presenza di una fitta rete dei dipoli d'acqua nell'elettrolita e dall'assorbimento competitivo delle diverse specie sulla superficie del metallo. Esistono

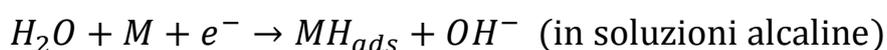
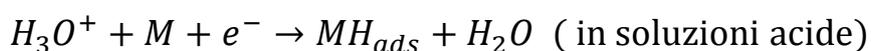
delle condizioni particolarmente complesse nel caso dei materiali suscettibili alla corrosione e disomogenei soggetti agli attacchi localizzati, che portano alla pitting o alla fessurazione e ai cambiamenti significativi nella composizione dello strato di adesione del metallo dell'elettrolita.

2.2.2.1 Meccanismo dell'evoluzione catodica dell'idrogeno da elettroliti acquosi

Il meccanismo più concordato per quanto riguarda l'evoluzione dell'idrogeno consiste in diverse fasi successive. A seconda dell'elettrolita, la reazione generale di evoluzione dell'idrogeno (HER) può essere scritta:



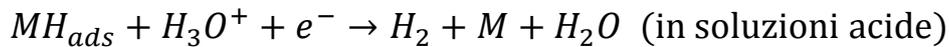
Ora è generalmente accettato che i due passaggi successivi siano essenziali per il meccanismo generale HER. Il primo passo è comune a tutti i metalli che consiste nello scarico dei protoni idratati (in soluzioni acide) o nell'elettrolisi dell'acqua (in soluzioni alcaline): dove MH_{ads} rappresenta l'atomo dell'idrogeno adsorbito sulla superficie metallica.



Il presunto meccanismo del prossimo passo di HER dipende dalla natura del metallo dell'elettrodo e dalla densità della corrente catodica. Si pensa che il distacco degli atomi dell'idrogeno dalla superficie metallica avvenga per desorbimento chimico (chiamato anche ricombinazione catalitica), che può verificarsi in soluzioni sia acide sia alcaline o per il desorbimento elettrochimico:



desorbimento elettrochimico:



La velocità di ogni singola reazione dipende dalle condizioni sperimentali. La fase più lenta controlla la velocità del processo complessivo e si dice che sia il rate-determining step (RDS). L'RDS dell'HER globale determina la densità di corrente catodica i_c , ed il sovrapotenziale η , dove a e b sono costanti indipendenti da i_c .

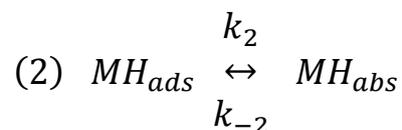
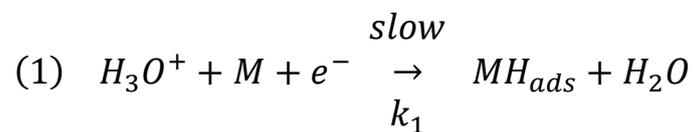
$$\eta = a - b \log i_c \text{ (Equazione di Tafel)}$$

L'inclinazione della curva di Tafel è rappresentato da b . Tale parametro costituisce uno dei criteri che sono richiesti per determinare il meccanismo di HER. Poiché i diversi meccanismi che coinvolgono i diversi RDS hanno spesso la stessa pendenza di Tafel (b), la misurazione degli ulteriori parametri elettrochimici come la copertura dell'idrogeno, la densità della corrente di scambio, il coefficiente del trasferimento, l'ordine della reazione, il numero stechiometrico e il calore dell'adsorbimento, consente conclusioni da trarre sul probabile meccanismo di HER sui vari metalli. Tuttavia i risultati sono influenzati da molti altri fattori e sono spesso inconcludenti. Di conseguenza, l'RDS è stato identificato con ragionevole certezza solo per un numero limitato di metalli elettrochimici in soluzioni acide. Ad esempio, su metalli "morbidi" caratterizzati da bassi punti di fusione e alti sovrapotenziali, vale a dire mercurio, piombo e cadmio, è stato dimostrato che il tasso di HER è controllato dalla scarica di protoni e il passo successivo consiste in un rapido desorbimento elettrochimico. Al contrario, per il nichel, il tungsteno e l'oro che presentano dei sovrapotenziali relativamente bassi di HER, la scarica del protone è rapida e il

desorbimento elettrochimico è lento e determinante. Nel caso dei metalli che hanno la capacità di assorbire dell'idrogeno, si verificano contemporaneamente sia HER sia quella reazione dell'assorbimento di idrogeno (HAR). Di conseguenza, la misurazione della velocità dell'entra dell'idrogeno può fornire i criteri diagnostici per il meccanismo dell'HER.

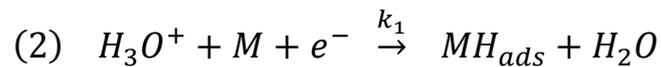
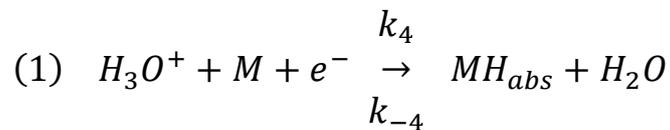
2.2.2.2 Ingresso dell'idrogeno elettrolitico nei metalli

Un certo numero di metalli può assorbire l'idrogeno e questo assorbimento fornisce un percorso della reazione alternativo al desorbimento chimico o elettrochimico degli atomi di idrogeno. Solitamente solo una piccola parte dell'idrogeno liberato dal catodo entra nel metallo. Il tasso di entrata dell' idrogeno dipende da molte variabili: la natura del metallo o della lega, la loro composizione e la loro storia termomeccanica, le condizioni della superficie, la composizione dell'elettrolita, la densità della corrente catodica, il potenziale dell'elettrodo, la temperatura, la pressione, ecc. Sono stati proposti due modelli per spiegare l'ingresso dell'idrogeno elettrochimico nel metallo. Il primo di questi modelli, sviluppato da Bockris e altri, ritiene che lo stadio intermedio attraverso il quale l'idrogeno elettrolitico entra nel substrato metallico sia lo stato adsorbito ed è identico a quello che porta all'evoluzione dell'idrogeno. La sequenza della reazione sulla superficie del catodo è la seguente (in acido):





Dove MH_{ads} si riferisce all'idrogeno assorbito sulla superficie metallica, MH_{abs} si riferisce all'idrogeno assorbito direttamente sotto la superficie metallica, e k_1, k_2, k_{-2} e k_3 sono le costanti della velocità dei vari passaggi. Secondo questo modello la velocità di permeazione (entrata) dovrebbe essere proporzionale alla copertura della superficie metallica dagli atomi dell'idrogeno adsorbito, θ_H . Bagotskaya e Frumkin hanno postulato che l'idrogeno entri nel metallo nello stesso atto elementare di quello in cui è scaricato, e che lo stato intermedio attraverso il quale l'idrogeno entra nel reticolo metallico non sia identico allo stato intermedio adsorbito che conduce all'evoluzione dell'idrogeno. In questo modello, HAR e HER si verificano indipendentemente. La sequenza della reazione sulla superficie del catodo può essere riassunta come segue:



Dove k_4, k_{-4} sono le costanti della velocità.

2.2.2.3 Promotore dell'ingresso dell'idrogeno nei metalli

L'ingresso dell'idrogeno nei metalli è un fenomeno non desiderato a causa del danno che l'idrogeno causa alle proprietà meccaniche e chimico-fisiche del metallo. È stato accertato che la velocità di ingresso dell'idrogeno nei metalli è influenzata dal potenziale del metallo all'interfaccia metallo / elettrolita (e quindi dalla densità di

corrente), dalla natura della soluzione, dalla presenza di impurità nell'elettrolito. Alcuni elementi (veleni) quando presenti anche in concentrazioni relativamente piccole facilitano l'ingresso di idrogeno durante la corrosione o il caricamento catodico. Gli elementi del gruppo V-A e VI-A della tavola periodica sono ben noti per avere effetti di avvelenamento sulle reazioni facilitando lo sviluppo di idrogeno e, di conseguenza l'ingresso di idrogeno nei metalli [2][3]. Sono stati trovati diversi tipi di composti che promuovono l'ingresso dell'idrogeno nei metalli, sia dagli ambienti liquidi sia da quelli gassosi. Le specie trovate che promuovono l'ingresso di idrogeno sono:

1. Determinati composti dei seguenti elementi: fosforo, arsenico e antimonio appartenenti al gruppo periodico V-A, e zolfo, selenio e tellurio appartenenti al gruppo periodico VI-A.
2. I seguenti anioni: CN^- (cianuro), CNS^- (rhodanide), e I^- (ioduro).
3. I seguenti composti di carbonio: CS_2 (solfuro di carbonio), CO (monossido di carbonio), CON_2H_4 (urea) e CSN_2H_4 (tiourea).

Nella letteratura ci sono anche scarse e incoerenti indicazioni o ipotesi sulle proprietà di promozione del mercurio, piombo e sali di stagno, e anche di ioni fluoruro e bromuro, derivati del naftalene, ecc. I promotori più efficaci sono quelli basati sugli elementi dei gruppi V-A e VI-A. Le nostre prove di corrosione, sono state eseguite nell'acqua di mare sintetica con tiocianato di ammonio utilizzato come veleno per la ricombinazione dell'idrogeno.

2.3 Interazione dell'idrogeno con i difetti nel metallo

Le interazioni dell'idrogeno con le imperfezioni del reticolo sono importanti e spesso dominanti nel determinare il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno. Tuttavia, in generale queste interazioni sono molto meno capite ad un livello approfondito rispetto al comportamento dell'idrogeno nei reticoli perfetti. Questa situazione deriva dalla varietà e dalla complessità delle interazioni dei difetti e dell'idrogeno e dalle difficoltà sperimentali e teoriche che sono state incontrate nel loro studio. Nell'ultimo decennio la ricerca in questa area è stata stimolata sia dagli sviluppi tecnologici che scientifici. La Fig. 2.3 mostra schematicamente dei possibili difetti nel metallo puro e la loro interazione con l'idrogeno.

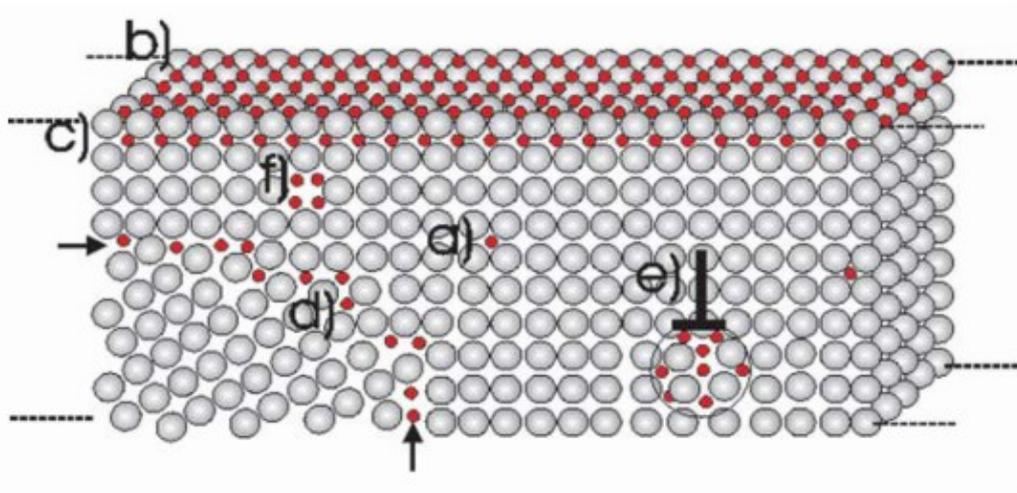


Fig 2.3 : Presentazione schematica dei difetti nel metallo e l'accumulo degli atomi dell'idrogeno nel range della bassa concentrazione. Insieme alla solubilità dell'idrogeno convenzionale nella matrice reticolare (a), vi sono siti di trappole per gli atomi di idrogeno sulla superficie (b) e nei siti sottosuperficiali (c). Alle dislocazioni dei bordi (posizione indicata da \perp) (e) è prevista una regione cilindrica della segregazione dell'idrogeno. Inoltre, i bordi del grano (d) e i vuoti (f) ospitano l'idrogeno in modo diverso rispetto alla matrice.

2.3.1 Difetti puntuali

Il vuoto è probabilmente il difetto più comune nei metalli ed è costituito da una rete dei reticoli vuoti con un modesto rilassamento periferico. L'idrogeno è fortemente legato a questo tipo di imperfezione nella maggior parte dei metalli e la loro interazione è stata investigata in profondità utilizzando una combinazione di metodi sperimentali e teorici.

L'esistenza di un'interazione attraente tra l'idrogeno interstiziale e il difetto puntuale può essere dedotta dal carattere del open-volume del difetto, in particolare, quando lo stato di chemisorbimento superficiale dell'idrogeno viene favorito energeticamente rispetto alla soluzione interstiziale, come di solito accade. In questa condizione l'idrogeno viene spinto a entrare nel vuoto. Inoltre, l' open-volume locale associato al difetto puntuale è relativamente grande essendo quasi sufficiente per apparire all'atomo di idrogeno come una superficie libera. Di conseguenza, l'energia di legame tende ad essere grande e paragonabile a quella dell'idrogeno nello stato chemisorbito. La condizione dell' intrappolamento dell' idrogeno ai posti vuoti è stata dimostrata per un numero dei metalli dall'annichilazione di positroni, una sonda particolarmente sensibile alla presenza dei vuoti. In assenza dell' idrogeno, i difetti puntuali prodotti dall'irraggiamento a bassa temperatura scompaiono quando la temperatura viene aumentata sufficientemente affinché possano diventare mobili. Questo evento è generalmente indicato come lo stadio del recupero III, poiché segue l'insorgenza della mobilità interstiziale, stadio I, e la precoce evoluzione microstrutturale dei cluster dei difetti, stadio II. Quando l'idrogeno è presente nel reticolo, il legame dell'idrogeno-vuoto riduce la mobilità effettiva del vuoto e quindi ritarda lo stadio del recupero III, fornendo una reazione di cattura.

I recenti esperimenti sui sistemi del metallo-idrogeno offrono degli indizi sul ruolo che i vuoti possono giocare nell'infragilimento da idrogeno. Una serie di esperimenti ha stabilito che l'idrogeno

potrebbe indurre la formazione dei vuoti sovrabbondanti in un certo numero di metalli. La concentrazione stimata dei vuoti in questi sistemi può raggiungere un valore più alto del 23%. Una conclusione tratta da questi esperimenti è che gli atomi dell' idrogeno, originariamente nelle posizioni interstiziali, migrano nei vuoti circostanti con energie di legame piuttosto elevate. Si è ipotizzato che da tre a sei atomi d'idrogeno possano essere intrappolati da un singolo vuoto, con il numero più alto (sei) corrispondente al numero di siti ottaedrici attorno a un vuoto nel reticolo FCC o BCC.

2.3.2 Soliti e Complessi di soluto-difetto

L'interazione dell'idrogeno con i soluti nei metalli è influenzata sia dalla distorsione elastica del soluto della struttura reticolare sia dalle differenze elettroniche nel legame dell'idrogeno tra gli atomi dell'ospite e dell'impurità. Il comportamento risultante è più complicato rispetto ai metalli puri e il grado di comprensione teorica fondamentale è corrispondentemente minore. Le stime teoriche di questi due contributi al legame sono tuttavia state fatte in modo semiempirico, facendo uso delle proprietà misurate come le frequenze dei fononi e le energie leganti idrogeno-soluto misurate. Questi calcoli suggeriscono che il legame è prevalentemente dovuto alla distorsione elastica nel caso dei soluti interstiziali come azoto e ossigeno. Per i soluti sostituzionali del metallo di transizione esiste un contributo paragonabile dagli effetti elettronici, con il grado dell'attrazione che aumenta con la dimensione del soluto e il suo numero degli elettroni d . Le predette energie del legame dell'idrogeno sono usualmente modeste sia per i soluti interstiziali che per quelli sostituzionali ed sono tipicamente diversi decimi di eV o meno. Le interazioni tra idrogeno e soluto sono estremamente importanti da un punto di vista tecnologico perché i problemi di fragilimento da idrogeno e lo stoccaggio dell'idrogeno di solito si verificano nelle

leghe piuttosto che nei metalli perché l'uso delle aggiunte di leganti è uno dei mezzi più accessibili per modificare il comportamento dell'idrogeno.

2.3.3 Dislocazioni

La comprensione delle interazioni tra idrogeno e dislocazioni nei metalli è di notevole importanza a causa dell'influenza di questi effetti sul flusso plastico e sulla mobilità dell'idrogeno. Nelle regioni lontane dal nucleo delle dislocazioni, l'energia dell'idrogeno è stata solitamente trattata nell'ambito della meccanica del continuo.

Il formalismo descrive un'energia elastica causata dall'interazione tra il campo dello sforzo della dislocazione e il campo della deformazione attorno all'atomo dell'idrogeno interstizialmente disciolto. Gli sforzi intorno alle dislocazioni a vite, a spigolo e miste aumentano continuamente in prossimità del nucleo, implicando un corrispondente intervallo dell'energia di legame. Il modello continuo si rompe nel nucleo di dislocazione, rendendo necessario un trattamento atomistico.

La deformazione attorno agli atomi dell'idrogeno nei metalli CFC ha la simmetria cubica perché gli atomi dell'idrogeno nella soluzione occupano i siti ottaedrici. In linea di principio la situazione è diversa per i metalli CCC, dove l'occupazione nei siti tetraedrici consente le distorsioni tetragonali ma in realtà, dalle misurazioni sperimentali sembra che la distorsione tetragonale sia assente o molto piccola. Di conseguenza l'energia di interazione, essendo in generale il prodotto di uno stress e -del volume occupato dall'idrogeno, è semplicemente espressa come:

$$E = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) V_H}{3} = \sigma_{isobara} V_H$$

Dove V_H è il volume molare parziale dell'idrogeno e le σ_1 σ_2 σ_3 sono le sollecitazioni principali.

Per una dislocazione a spigolo , si può derivare l'equazione:

$$E = \left(\frac{A}{r}\right) \sin\theta$$

Dove r è la distanza dal nucleo della dislocazione, θ è l'angolo tra il piano dello slittamento e il vettore di posizione r , e A è una costante che contiene le costanti elastiche del materiale insieme al vettore di Burgers della dislocazione e il volume molare parziale dell'idrogeno. Quindi l'energia del sito per un atomo dell'idrogeno dipende dalle coordinate r e θ .

Nel caso della dislocazione a vite, le sollecitazioni principali sono zero e di conseguenza l'energia dell'interazione con l'idrogeno è generalmente considerata trascurabile. Ma ciò può rappresentare una semplificazione eccessiva in quanto presuppone l'assenza di distorsione tetragonale, che non è universalmente accettata, e trascura il possibile intrappolamento nel nucleo. L'occupazione dell'idrogeno locale dei siti nelle vicinanze di una dislocazione è determinata dalle statistiche di Fermi-Dirac, che riflettono il verificarsi della saturazione del sito. Da un'espressione per l'energia della interazione come l'equazione sopraccitata può essere calcolata una distribuzione delle energie del sito $n(\varepsilon)$. Ciò consente quindi una semplice formulazione della relazione tra la concentrazione media del reticolo dell'idrogeno e il potenziale chimico dell'idrogeno;

$$\mu = \mu^0 + \frac{RT}{2} \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)$$

con P_{H_2} che è la pressione esterna di H_2 e $P_{H_2}^0$ che è la pressione nello stato di riferimento.

Per il caso in cui quasi tutto l'idrogeno è intrappolato dalle dislocazioni a spigolo si ottiene

$$\mu - \mu^0 = -\frac{A}{2} \sqrt{\frac{\psi_0 \pi}{c}}$$

$$c = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\varepsilon)d(\varepsilon)}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/kT]}$$

dove ψ è la concentrazione della saturazione dell'idrogeno attorno alla dislocazione e ρ è la densità della dislocazione. Quando ci sono grandi concentrazioni locali d'idrogeno nelle vicinanze di dislocazioni, l'interazione H-H deve essere inclusa nel trattamento teorico. In questo caso, la segregazione prevista degli atomi dell'idrogeno alle dislocazioni porta a estese regioni locali di grande concentrazione. La formazione di tali regioni ad alta concentrazione introduce degli ulteriori termini energetici dovuti alla sistemazione elastica della nuvola dell'idrogeno e alla formazione del bordo tra la nuvola e la matrice circostante. Inoltre in linea di principio potrebbe verificarsi un riarrangiamento degli atomi della matrice, che porta alla formazione di una nuova fase, come è stato osservato per altri soluti come l'azoto nel ferro e l'ossigeno nel silicio.

La mobilità dell'idrogeno può essere sostanzialmente ridotta dalle sue interazioni attraenti con le dislocazioni. La caratterizzazione sperimentale delle interazioni tra dislocazioni e idrogeno è resa difficile dalla piccola frazione di volume del metallo che è disturbata dal difetto. Anche con le più alte densità di dislocazione di 10^{-2} cm, i nuclei sono tipicamente saturi a concentrazioni medie superiori a 1 ppm atomico circa. Le misure elettrochimiche dell'assorbimento e rilascio sono applicabili in questo regime della concentrazione e sono state ampiamente utilizzate per osservare l'influenza delle dislocazioni sulla solubilità e diffusività dell'idrogeno. Invece i metodi di test meccanici non erano in grado di risolvere l'interazione dell'idrogeno-dislocazione su piccola scala. Una tecnica di misurazione indiretta a basso contenuto dell'idrogeno è l'attrito interno, che rileva l'interazione tra l'idrogeno e le dislocazioni in movimento. L'approccio migliore per tale caratterizzazione sperimentale delle interazioni tra dislocazioni e idrogeno potrebbe essere ottenuto confinando il volume sondato del materiale in una

scala paragonabile alla dimensione del difetto. Una tecnica promettente per eseguire tali test è la tecnica di nanoindentazione che sonda i piccoli volumi di materiale.

2.3.4 Bordi Interni

I bordi del grano e fase costituiscono la seconda grande classe di difetti estesi nei metalli cristallini e le interazioni dell'idrogeno con queste entità sono fondamentali per l'influenza dell'idrogeno sul comportamento meccanico. Tuttavia, una comprensione predittiva di queste interazioni si è rivelata elusiva principalmente per due ragioni. In primo luogo, le informazioni sulle configurazioni atomiche al contorno sono incomplete e spesso imprecise, e senza tali dati l'energia dell'idrogeno non può essere trattata quantitativamente. Inoltre, i bordi nei metalli spesso coinvolgono le specie non metalliche, come nel caso dei precipitati di carburo, nitruro e ossido, e questo può introdurre la complicazione di un legame non metallico. La situazione è più favorevole dal punto di vista sperimentale, dove è stata ottenuta una notevole quantità di dati sulle energie di legame dell'idrogeno. Inoltre, migliori determinazioni delle strutture del bordo sono in prospettiva, con l'avvento di modelli più avanzati di computer e una nuova generazione delle tecniche della microscopia con le risoluzioni più elevate. I bordi interni mostrano più energie del legame dell'idrogeno a causa della loro complessità strutturale. Il numero di tali energie dovrebbe essere piccolo per i bordi dei grani della coincidenza e per i bordi della fase dove c'è una relazione orientativa ben definita, mentre l'energia delle interfacce meno regolari è probabilmente più complicata.

La segregazione dei soluti ai bordi interni viene spesso rilevata inducendo la separazione interfacciale e analizzando le superfici esposte. Ma questo approccio diretto è difficile nel caso dell'idrogeno a causa della mobilità del soluto alle basse temperature. Le informazioni più estese sono state ottenute indirettamente osservando le differenze nella concentrazione e mobilità

dell'idrogeno dovute alla presenza dei bordi e in cui sono state estratte anche le energie approssimate in diversi casi.

Oltre al loro intrappolamento dell' idrogeno, si ritiene che i bordi interni forniscano i percorsi per una diffusione accelerata. Tuttavia, sia la comprensione meccanicistica che i dati sperimentali sono molto limitati in quest'area. Nel caso delle impurezze sostituzionali disciolte la diffusione accelerata è ben stabilita e ascritta ad un'energia della formazione dei vuoti ridotta nel volume in eccesso del bordo. Al contrario, la diffusione dell'idrogeno interstiziale non si basa sui vuoti. Quindi è necessario presumibilmente ridurre le energie dell'attivazione al bordo per accelerare il trasporto. Alcune ricerche sperimentali sulla diffusione del grano-bordo in nichel hanno dato dei tassi con ordini di grandezza maggiori rispetto a quelli della matrice cristallina.

2.4 Effetti d'idrogeno negli Acciai avanzati ad alta resistenza

Gli acciai avanzati ad alta resistenza (AHSS) sono stati sviluppati e applicati negli ultimi anni con l'obiettivo di rendere le automobili più leggere senza sacrificare la sicurezza. Gli acciai AHSS attualmente in uso sono principalmente gli acciai basati sulla ferrite e includono gli acciai bifasici (DP), gli acciai trifasici con la plasticità indotta da trasformazione (TRIP), gli acciai della fase complessa (CP) e gli acciai martensitici (MART). Anche gli acciai austenitici selezionati stanno riscuotendo notevole interesse in particolare gli acciai TWIP (Twinning Induced Plasticity). Le microstrutture degli acciai a base di ferrite sono spesso complesse e comprendono una quantità controllata di isole della martensite dispersa, bainite e austenite residua che si trasforma in martensite con la deformazione.

L'aumento del potenziale dell'infragilimento da idrogeno cioè la degradazione delle proprietà meccaniche (principalmente duttilità) in presenza dell' idrogeno è associato alle maggiori resistenze e alla

presenza di martensite in molte delle strutture. Le elevate tensioni residue presenti a causa della trasformazione possono contribuire alla suscettibilità dell'idrogeno aumentando il numero dei siti potenziali d' innesco della cricca e la martensite temprata ha dimostrato di essere la fase più sensibile a HE (Hydrogen Embrittlement) a causa della presenza delle dislocazioni ad alta densità e degli stress residui. L'idrogeno può essere introdotto durante la produzione, la saldatura, i trattamenti superficiali dell'acciaio, o come risultato delle interazioni ambientali. Durante la produzione e la saldatura dell'acciaio, la presenza dell' umidità in fondenti e scorie offre una potenziale fonte di idrogeno che viene dissolta nell'acciaio liquido e mantenuta durante la solidificazione. Nei prodotti solidi di acciaio, l'idrogeno può essere introdotto in qualsiasi ambiente che crea una reazione elettrochimica. Questi ambienti includono i processi di trattamento degli acciai, ad esempio la pulizia acida e la placcatura elettrolitica, o le interazioni ambientali durante il servizio, ad esempio le interazioni con l'umidità e il sale autostradale, durante il funzionamento del veicolo. Spesso gli acciai che sono soggetti ad infragilimento da idrogeno subiscono dei trattamenti termici come post-placcatura o post-formatura che consentono all'idrogeno di diffondersi, riducendo così notevolmente il potenziale di infragilimento, poiché l'idrogeno diffusibile è l'idrogeno residuo che causa l'infragilimento. Ci sono studi che hanno valutato gli effetti dell'infragilimento da idrogeno in acciaio DP e in altri acciai AHSS : Davies[4][5]ha esaminato gli effetti dell'infragilimento da idrogeno sugli acciai bifasici in funzione della frazione del volume della martensite e ha osservato che le cricche e i vuoti sono innescati in corrispondenza delle interfacce martensite / ferrite che sono perpendicolari all'asse di trazione (TA). Hilditch ed altri [7] osservarono caratteristiche simili negli acciai bifasici e negli acciai TRIP caricati con l'idrogeno e una transizione della modalità della frattura dalla frattura duttile (coalescenza dei microvuoti) alla frattura transgranulare che accompagna una perdita della duttilità. Le recenti indagini sull'uso degli acciai TWIP (twinning-induced

plasticity) che utilizzano la geminazione come meccanismo di deformazione dominante rispetto alla dislocazione planare o alla trasformazione di fase, hanno mostrato una migliore resistenza alla frattura ritardata con le aggiunte dell' alluminio. Sebbene siano stati condotti numerosi studi sull'infragilimento dall' idrogeno negli acciai ad alta resistenza, sono stati presentati dati limitati che correlano i livelli dell' idrogeno con le proprietà meccaniche.

2.4.1 Infragilimento dall' idrogeno dell'acciaio bifasico (DP)

Lo sviluppo dell' acciaio DP è dovuto alla necessità di ridurre il peso dell'automobile per effetto dell'aumento della resistenza dell'acciaio avanzato. La microstruttura è una struttura bifasica con una distribuzione della martensite in ferrite, avente dei vantaggi come basso carico di snervamento, elevato allungamento uniforme, alta velocità iniziale dell'incrudimento ed eccellente resistenza a fatica. Così l'acciaio DP ha sia un'alta resistenza, che una buona formabilità e saldabilità, ed è ampiamente utilizzato in piastre di rinforzo automobilistiche, giunti di rinforzo, paraurti, e altri componenti della sospensione.

La frazione volumetrica della fase martensite dell' acciaio DP è generalmente nell'intervallo 5%-30% e ha un'influenza determinante sulla resistenza alla trazione. Nella deformazione iniziale la ferrite si snerva prima e quindi gli acciai bifasici hanno una resistenza bassa. Tuttavia la presenza della fase martensite aumenta la resistenza alla deformazione del materiale e quindi l'acciaio DP ha un coefficiente di indurimento elevato. La letteratura [1] ha sottolineato che quando la frazione di volume della martensite è la stessa della ferrite, la martensite fine e dispersa può conferire all'acciaio DP proprietà meccaniche migliori. Si ritiene generalmente che il valore di soglia del verificarsi di una frattura ritardata dall'idrogeno è 1000Mpa (resistenza alla trazione). Con la classificazione di livello di intensità, gli acciai DP attualmente utilizzati sono DP400, DP700, DP980, e DP1180. Il rischio che si verifichi l'infragilimento da idrogeno non

sembra critico, ma a causa della presenza della martensite contenuta nell'acciaio DP, con una resistenza alla trazione che può arrivare fino a 2000Mpa, la struttura martensitica stessa è estremamente sensibile all'infragilimento da idrogeno, con il conseguente infragilimento dall'idrogeno dell'acciaio DP. Davis [4] ha notato per primo l'infragilimento da idrogeno dell'acciaio DP. Egli ha fatto una carica elettrolitica dell' idrogeno su due tipi di acciaio DP con proprietà meccaniche simili e una prova di trazione. Tramite queste prove ha scoperto che dopo la carica elettrolitica dell' idrogeno, il carico di snervamento dei 2 tipi di acciai DP presi in esame è quasi costante e la resistenza alla trazione è diminuita poco, invece l'allungamento dopo frattura cade bruscamente e l'allungamento uniforme è solo circa 1/3 di quello del campione che non è caricato dall'idrogeno. I dati specifici sono mostrati nella Tab. 2.4.1.1.

Tabella 2.4.1.1 Proprietà meccaniche degli acciai bifasici prima e dopo la carica dell'idrogeno

Numero d'acciaio	Condizioni sperimentali	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_b MPa	δ_u %	δ_t %
A	prima	365	740	19.1	23.0
	dopo	373	655	6.0	6.0
B	prima	478	690	16.1	21.0
	dopo	471	647	4.75	4.75

Nel processo di deformazione, si è verificata una strizione significativa prima della frattura del campione non caricato dall'idrogeno che è una frattura plastica. La superficie di frattura intera è composta principalmente da un gran numero dei microvuoti duttili con la presenza occasionale delle particelle di inclusione. Invece per il provino caricato dall' idrogeno prima della frattura non c'è alcun evidenza di strizione, si verifica una rottura fragile per clivaggio. La frattura per clivaggio consiste in una propagazione rapida della frattura su determinati piani cristallografici. Pertanto, la frattura è transgranulare(cioè attraversa i

grani cristallini) e la superficie di frattura consiste in un insieme di faccette di clivaggio estremamente lisce (in quanto costituite da piani cristallografici), limitate generalmente dai bordi di grano. La dimensione planare del clivaggio è molto più grande del diametro dell'isola della martensite. Ciò può essere dovuto al fatto che la cricca del clivaggio si genera nel bordo tra martensiti oppure tra martensite e ferrite e poi si propaga nei ferriti. I risultati delle misurazioni sulle proprietà meccaniche e sulla superficie della frattura hanno mostrato che l'acciaio DP ha una suscettibilità all'ingrassamento dall'idrogeno. Un punto di vista è che la cricca provocata dall'idrogeno si crea facilmente nel bordo tra martensite e ferrite, la quale è dovuta alle caratteristiche proprie interfacciali stesse, alla deformazione, e all'interazione tra la microstruttura e l'idrogeno durante la trasformazione austenitica indotta dalle tensioni residue. In primo luogo, anche se la ferrite e la martensite hanno la stessa struttura cristallina e formano facilmente un rapporto dell'orientamento del tipo 'cubo-cubo', la differenza delle costanti reticolari produce inevitabilmente una certa distorsione e delle dislocazioni in prossimità della bordo tra due fasi e con il suo campo di deformazione prevede la possibilità di arricchire gli idrogeni all'interfaccia. In secondo luogo, la deformazione plastica porterà alle ferriti che sono vicine al bordo bifasico, una maggiore densità delle dislocazioni mobili, che favorisce la migrazione dell'idrogeno con lo slittamento della dislocazione. Quando queste dislocazioni aggirano l'isola di martensite lasciando un anello di dislocazione intorno ad esso, insieme con l'idrogeno migrato può rimanere all'interfaccia così che la concentrazione dell'idrogeno attorno alle isole della martensite aumenta[1]. L'incompatibilità delle deformazioni plastiche della martensite e della ferrite accoppiata alla situazione precedentemente descritta, provoca una concentrazione di tensione nella interfaccia tra martensite e ferrite, che aumenta l'arricchimento dell'idrogeno promuovendo la generazione della cricca. Inoltre, l'acciaio DP contiene solitamente una piccola quantità d'austenite residua (tipicamente inferiore a 5% frazione di volume). Quando

l'austenite è soggetta a una forza esterna si verifica una trasformazione di fase indotta dalla deformazione che causa l'espansione supplementare del volume e il cambiamento della forma dell'isola della martensite aumentando la tendenza della concentrazione dello sforzo all'interfaccia delle due fasi, che gioca un ruolo determinante per l'arricchimento dell'idrogeno. In sintesi, la sensibilità all'ingrassamento da idrogeno per l'acciaio DP è strettamente legata all'interfaccia delle due fasi ferrite - martensite, cioè che l'idrogeno che permea nella matrice di ferrite è indotto dallo stress e migra all'interfaccia delle due fasi con la dislocazione ed è intrappolato nell'interfaccia. La presenza di idrogeno può diminuire l'energia di coesione del reticolo o può cambiare le caratteristiche degli slittamenti del reticolo oppure tutti e due questi fattori possono condurre alla frattura per clivaggio.

Tuttavia, la letteratura [6] riporta che la differenza della strizione della sezione in corrispondenza della rottura ($\psi\%$) tra un campione caricato dall'idrogeno e uno non caricato diminuisce gradualmente con l'affinamento del grano della austenite (si vede in Tab. 2.4.1.2 per la dimensione del grano media $24\ \mu\text{m}$, la differenza della strizione della sezione è 13% [$38\% - 25\% = 13\%$]; per la dimensione del grano media $7.8\ \mu\text{m}$, quella differenza è 4% [$36\% - 32\% = 4\%$]; per la dimensione del grano media $4.2\ \mu\text{m}$, quella differenza è 2% [$40\% - 38\% = 2\%$]). Ciò indica che un aumento dell'area d'interfaccia

Tabella 2.4.1.2 carico di rottura e strizione dell'area delle austenite con diverse dimensioni dei granuli prima e dopo la precarica dell'idrogeno.			
Dimensione del grano media μm	Condizioni sperimentali	σ_b MPa	$\psi\%$
24	prima	1750	38
	dopo	1540	25
7.8	prima	1700	36
	dopo	1580	32
4.2	prima	1740	40
	dopo	1690	38

porta a una riduzione della sensibilità dall' infragilimento da idrogeno del materiale. L'affinazione del grano può ridurre il numero delle dislocazioni accumulate nel bordo di grano stesso. La stessa quantità di deformazione dispersa in più cristallini riduce la concentrazione degli stress in modo che la soglia di stress per la nucleazione della cricca indotta dall' idrogeno aumenta significativamente e quindi la sensibilità dell'infragilimento da idrogeno diminuisce. Inoltre, un aumento dei bordi del grano per unità di volume fornisce più trappole per l'idrogeno e diluisce la concentrazione dell' idrogeno infiltrato nel materiale; questo, perché il contenuto dell' idrogeno nei bordi dei grani è inferiore al valore di soglia richiesta per formare la nucleazione della cricca migliorando così la resistenza alla frattura ritardata dell'acciaio. Questi risultati mostrano che il livello di contenuto dell' idrogeno non è l'unica base per la sensibilità dell'infragilimento da idrogeno e il tipo e la quantità della trappola sono anch' essi fattori strettamente correlati all'infragilimento da idrogeno.

Naturalmente, la martensite stessa è estremamente sensibile all' infragilimento da idrogeno. Davies [4] ha rilevato che nell'intervallo della temperatura del rinvenimento 200-500 gradi centigradi, la sensibilità dell' acciaio all' infragilimento da idrogeno diminuisce all'aumentare della temperatura di rinvenimento. Dopo aver rinvenuto sopra i 500 gradi centigradi, il materiale è difficilmente sensibile all' infragilimento da idrogeno, che può essere associato con le martensiti completamente rinvenute. Nello stato di rinvenimento a bassa temperatura i carburi precipitati all'interno della martensite sono distribuiti sotto forma di una pellicola nei bordi dei grani austenitici primari e interagiscono con l'idrogeno in queste posizioni per l'infragimento del bordo di grano. Nello stato di rinvenimento ad alta temperatura i carburi si sferoidizzano e si rompono gradualmente , poi si precipitano un gran numero dei carburi fini dispersi nel grano. Questi carburi, come delle trappole forti, catturano una grande quantità dell' idrogeno riducendo così la concentrazione dell' idrogeno nel bordo di grano e migliorando di conseguenza la

resistenza all'infragimento dell' idrogeno, in particolare, la plasticità del materiale recuperata significativamente. Da questo si può dedurre che se la martensite ha un basso tenore di carbonio (inferiore a 0,3% in frazione di massa), la tendenza all' infragilimento dall' idrogeno è relativamente piccola. Inoltre, Sun Shuming e altri [1] hanno osservato anche dal TEM (microscopio elettronico a trasmissione) che con l'estensione del tempo della carica dell' idrogeno, la probabilità della nucleazione della cricca aumenta durante la deformazione soprattutto nella struttura bifasica con il basso contenuto della martensite. A causa dell'elevato contenuto di carbonio, per la fase martensitica si verifica la nucleazione della cricca più facilmente. Le cricce indotte dall' idrogeno si nucleano e propagano principalmente lungo il bordo della martensite e sporadicamente attraverso le martesiti. I risultati sopra riportati dimostrano che tranne l'interfaccia bifasica, le isole della martensite temprate possono essere un' importante posizione per la nucleazione della cricca indotta dall' idrogeno.

Hadzipasic e altri hanno scoperto che il coefficiente di diffusione dell'idrogeno ($10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) nell' acciaio DP alla temperatura ambientale è di circa tre ordini di grandezza inferiore a quella dell'acciaio ferritico ($10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Questo indica che l'acciaio DP ha più trappole dell' idrogeno che ritardano la sua diffusione. Secondo il livello di energia di interazione (energia di legame di trappola E_b), le trappole dell' idrogeno possono essere divise in trappole irreversibili e trappole reversibili. La reversibilità e l'irreversibilità sono influenzate da altri fattori come la temperatura; la classificazione generale delle trappole è mostrata nella Tab. 2.4.1.3.

Tabella 2.4.1.3 Energia vincolante di alcune trappole reversibili e irreversibili

tipo di trappola	reversibile				irreversibile		
	Atomi soluti generali (es:cromo nichel silicio)	dislocazioni	Bordi di grano con piccoli angoli	vuoti	TiC	Fe3C	Bordi di grano con grandi angoli
$E_b[\text{eV}]$	≤ 0.2	0.25	0.27	0.22	0.95	0.85	0.61

La trappola dell'idrogeno ha un impatto significativo sulla solubilità e sulla diffusione dell'idrogeno. Per le trappole reversibili, l'atomo di

idrogeno a una temperatura leggermente elevata può essere desorbito e contribuire nuovamente alla diffusione e alla nucleazione della cricca, quindi le trappole reversibili hanno un effetto maggiore sul deterioramento delle proprietà meccaniche del materiale. Confrontando la prova di trazione subito dopo la carica dell'idrogeno con la prova di trazione dopo una settimana dal hydrogen bake out, si trova che in questo secondo caso il provino riacquista un significativo allungamento rispetto al precedente. Ciò dimostra che la perdita della plasticità è causata principalmente dall'idrogeno diffusibile all'interno del campione [1]. Questi idrogeni, mediante il movimento delle dislocazioni, possono migrare e concentrarsi nella zona dove c'è l'energia di legame più alta come il bordo della martensite, il bordo bifasico oppure le trappole, causando la frattura. Quindi riducendo la densità delle trappole dell'idrogeno reversibile o migliorando la distribuzione delle trappole si può efficacemente ridurre la sensibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio DP.

In sintesi, l'infragilimento da idrogeno dell'acciaio DP è caratterizzato principalmente dalla martensite distribuita nella ferrite; durante il processo di deformazione, la deformazione plastica della ferrite morbida e quella della martensite dura sono incompatibili; il risultato è che nel bordo di grano c'è una maggiore concentrazione delle sollecitazioni e un gran numero dei difetti cristallini che fornisce la condizione energetica favorevole alla nucleazione della cricca; quando l'idrogeno addensato all'interfaccia raggiunge una concentrazione critica, promuoverà il cracking in anticipo. Un opportuno trattamento termico il cui scopo è quello di affinare la martensite ed averne una distribuzione dispersa riduce efficacemente la sensibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio bifasico DP.

2.4.2 Infragilimento da idrogeno dell'acciaio TRIP

L'acciaio TRIP è costituito da una certa percentuale di ferrite, bainite e austenite residua con elevata resistenza allo snervamento e resistenza alla trazione, buona duttilità e capacità di stampaggio. Allo stesso tempo, può essere utilizzato per fabbricare le travi d'impatto per le porte dell'automobile, i rinforzi del paraurti, i bracci del ponte e altri componenti importanti perché assorbe più energia durante l'urto e migliorando significativamente il livello di sicurezza dell'automobile. Nel caso degli acciai TRIP, l'effetto dell'austenite residua nella deformazione plastica è particolarmente significativo, principalmente a causa della graduale trasformazione in martensite, che da un lato rafforza la matrice e aumenta il livello della resistenza, dall'altro lato si ottiene un'ulteriore deformazione e aumenta l'allungamento uniforme (plasticità indotta dalla transizione di fase), in modo da raggiungere lo scopo di aumentare contemporaneamente la resistenza e la plasticità.

Poiché il contenuto della martensite nell'acciaio TRIP è quasi trascurabile rispetto all'acciaio DP, l'effetto dell'infragilimento da idrogeno dell'acciaio TRIP deve essere considerato separatamente. McCoy [1] ha sottolineato che, poiché l'austenite stessa ha una buona plasticità, un'alta solubilità e una bassa velocità di diffusione per gli atomi dell'idrogeno, e non è sensibile all'infragilimento da idrogeno, una grande quantità di atomi dell'idrogeno che penetra nell'acciaio può essere mantenuta alla temperatura ambiente, in modo che l'acciaio TRIP è quasi insensibile all'infragilimento da idrogeno nella condizione non sollecitata. Con l'inizio della trasformazione di fase indotta dalla deformazione, la quantità della martensite fragile aumenta e la resistenza all'infragilimento da idrogeno degli acciai TRIP diminuisce significativamente portando alla frattura anticipata. Allo stesso modo, Ronevich ed altri [1] trovarono che l'acciaio TRIP980 caricato dall'idrogeno mostrava una maggiore suscettibilità all'infragilimento da idrogeno. È mostrato nella curva sforzo-deformazione che l'allungamento diminuisce bruscamente con

l'aumento della carica dell'idrogeno. La trasformazione martensitica indotta dalla deformazione porterà ad aumentare significativamente la quantità della martensite; inoltre, la solubilità dell'idrogeno nella martensite è solo di circa un decimo di quella nell'austenite, ma il coefficiente di diffusione è di 3-4 ordini di grandezza superiore, con la conseguenza che l'idrogeno, oltre il limite di dissoluzione può migrare e concentrarsi rapidamente nei difetti cristallini della martensite e quindi innescare la nucleazione della cricca, la propagazione della cricca e alla fine portare al verificarsi delle fratture fragili. Pertanto, l'effetto TRIP nel processo di deformazione può essere considerato la causa principale della sensibilità all'infragilimento dell'idrogeno dell'acciaio TRIP.

2.4.3 Infragilimento da idrogeno dell'acciaio TWIP

L'acciaio TWIP è l'elemento portante ideale per lo studio dell'interazione tra l'austenite e l'idrogeno. Il cosiddetto acciaio TWIP è un acciaio plasticizzato che è indotto dalla geminazione. A temperatura ambiente è generalmente composto dall'austenite completamente stabile, ha una resistenza a trazione moderata, una plasticità molto buona (allungamento superiore all'80%) e una capacità di assorbimento dell'energia elevata (circa $0.5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ a 20°C) [1] all'impatto, più del doppio rispetto agli acciai imbutiti convenzionali; questo garantisce un livello molto alto di sicurezza per l'automobile durante un processo di alta sollecitazione, come nel caso dell'urto. Dalla microstruttura e dal meccanismo della deformazione dell'acciaio TWIP, si può dedurre che la sensibilità all'infragilimento da idrogeno di questo tipo di materiale è bassa, il che è anche supportato da alcuni risultati sperimentali. Ad esempio, Mittal, Ronevich [1] e altri hanno osservato che la precarica dell'idrogeno tra 1 e 6 ore ha un impatto molto limitato sulla curva di deformazione - sforzo e sull'allungamento del campione.

La suscettibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio TWIP è dovuta principalmente alla formazione dei geminati della

deformazione durante il processo della deformazione. L'interazione tra i geminati durante la loro formazione crea una concentrazione locale dello stress e dei difetti cristallini all'interfaccia, che facilita l'arricchimento dell'idrogeno e indebolisce l'interfaccia aumentando così la tendenza del materiale a fratturarsi lungo il bordo del grano.

2.4.4 Conclusione sull'infragimento dell'idrogeno dell'Acciaio AHSS

Riassumendo i risultati della ricerca sull'infragilimento dall'idrogeno dei diversi acciai avanzati ad alta resistenza come l'acciaio DP, l'acciaio TRIP, l'acciaio TWIP e l'acciaio Q & P, si riscontra che : la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio DP è principalmente causata dalla fase martensitica ad alta resistenza nella struttura; la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio TRIP è correlata alla stabilità dell'austenite residua alla temperatura ambiente; la sensibilità all'infragilimento da idrogeno degli acciaio TWIP è dovuta alla formazione dei geminati della deformazione durante il processo della deformazione; tuttavia, la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno elevata dell'acciaio Q & P può anche essere correlata all'effetto TRIP dell'austenite residua. L'idrogeno può deteriorare in modo significativo le proprietà meccaniche dell'acciaio ad alta resistenza e modificarne la modalità della frattura. Con l'aumento della concentrazione dell'idrogeno nel materiale, l'allungamento e la strizione dell'area diminuiscono notevolmente e la modalità della frattura cambia dalla frattura duttile alla frattura a clivaggio o alla frattura intergranulare. Pertanto, l'infragilimento da idrogeno è una questione chiave da considerare nella promozione e applicazione dell'AHSS. Lo studio approfondito della composizione chimica, della tecnologia di lavorazione, della microstruttura e di altri aspetti associati all'infragilimento da idrogeno, e le misure più appropriate per mitigare o eliminare l'effetto negativo dell'idrogeno, e per evitare il fenomeno della frattura senza preavviso diventeranno gli obiettivi principali dell'applicazione e dello sviluppo dell'acciaio ad alta resistenza.

2.5 L'infragilimento da idrogeno delle leghe di alluminio

2.5.1 La solubilità e la diffusione dell'idrogeno nelle leghe di alluminio e nell'alluminio

L'idrogeno è l'unico gas con una solubilità significativa nell'alluminio e, come nella maggior parte dei metalli, la solubilità dell'idrogeno nell'alluminio diminuisce con la diminuzione della temperatura. Sebbene l'idrogeno sia meno solubile nell'alluminio rispetto a molti altri metalli, vicino al punto di fusione, la differenza della solubilità dell'idrogeno nell'alluminio solido e fuso è molto maggiore rispetto ad altri metalli come mostrato nella Tab. 2.5.1.1

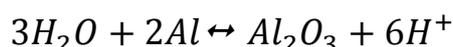
**Tabella 2.5.1.1 Vicino al punto di fusione dei diversi metalli ,
la solubilità dell'idrogeno nello stato solido e fuso e la
differenza (rapporto)**

elenco \ materiali		Al	Mg	Cu	Fe	Co	Ni
		Punto di fusione °C	660	649	1083	1536	1492
Solubilità ml/100g	solido	0.036	31	2	13	8.65	18
	fuso	0.69	40	5.5	27	20	41
Rapporto(S.solido/S.fuso)		19	1.3	2.8	2.1	2.3	2.3

Durante la solidificazione, una parte del gas non solubile sfugge dalla superficie del liquido sotto forma di bolle o viene "congelata" nel metallo solido per formare i pori e altri difetti metallurgici e l'altra parte viene mantenuta nella matrice in uno stato supersaturo. A causa della grande differenza della solubilità dell'idrogeno nell'alluminio solido e fuso rispetto ad altri metalli, il processo di cui sopra è particolarmente evidente nell'alluminio. Dopo l'alligazione, la solubilità dell'idrogeno nella lega di alluminio diminuisce leggermente (eccetto che per la lega alluminio-litio), ma le caratteristiche di base di cui sopra vengono mantenute. Va sottolineato che l'enorme differenza nella solubilità dell'idrogeno

nell'alluminio fuso e solido è ancora un motivo importante per le varie forme dell' infragilimento dall' idrogeno nell' alluminio e nelle leghe di alluminio.

Quando l'atmosfera umida, il forno non asciugato, gli strumenti o le materie prime vengono a contatto con l'alluminio fuso, l'idrogeno può essere generato dalla seguente reazione e assorbito nell'alluminio fuso. Nella maggior parte dei casi, questa è la principale fonte di assorbimento dell'idrogeno nell'alluminio.



Quando il forno viene riscaldato con il gas naturale o l'olio pesante, è anche possibile che l'idrogeno venga assorbito dall'alluminio fuso a causa della decomposizione degli idrocarburi.

L'idrogeno ha maggiore difficoltà a penetrare nell'alluminio solido a meno che non si verifichino temperature elevate. Da un lato, il film dell' ossido superficiale ostacola l'infiltrazione dell'idrogeno; dall' altro, e forse più importante, è la ragione per cui il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nell'alluminio solido è basso alla temperatura ambientale. La Tab. 2.5.1.2 [7] mostra il confronto tra il coefficiente di diffusione dell'idrogeno in una lega di alluminio rispetto all' α -Fe .

Tabella 2.5.1.2 Coefficiente della diffusione dell'idrogeno D^* in lega Al-7Mg e α -Fe

Al-7Mg	Temperatura (°C)	20	100	398	499
	D^* (cm ² /S)	2×10^{-16}	1×10^{-12}	3.4×10^{-6}	2.4×10^{-5}
α -Fe	Temperatura (°C)	20	100	400	500
	D^* (cm ² /S)	1.5×10^{-5}	3.5×10^{-5}	1.38×10^{-4}	1.70×10^{-4}

(la tabella 2.5.1.2 si basa sulle letterature [18] [19])

Dalla Tab. 2.5.1.2 si può vedere che la diffusione dell'idrogeno nell'alluminio solido è più difficile di quella in α -Fe, specialmente vicino alla temperatura ambiente. Successivamente alcuni ricercatori hanno studiato la diffusione dell'idrogeno in altre leghe di

alluminio giungendo alla conclusione che il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nell'alluminio è di diversi ordini di grandezza inferiore a quello di α -Fe a temperatura ambientale per tutte le leghe di alluminio indifferentemente [7].

Oltre alla diffusione, l'idrogeno può anche migrare in alluminio tramite il meccanismo del movimento delle dislocazioni[7]. Cioè, l'idrogeno si segrega vicino alla linea della dislocazione: quando la velocità della deformazione è bassa, le dislocazioni possono portare l'idrogeno a muoversi insieme, il che può essere anche una ragione importante per l'esistenza del secondo tipo dell' infragilimento da idrogeno nell'alluminio.

2.5.2 Il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno nelle leghe di alluminio ad alta resistenza

Gli idrogeni infiltrati nelle leghe di alluminio includono le seguenti forme: idrogeno diffusivo, la soluzione solida dell' idrogeno, idrogeno molecolare e l'idruro. Sulla base dei risultati della ricerca attuale il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno è generalmente riassunto come la teoria della riduzione dell'energia di legame indotta dall'idrogeno e la teoria della microcricca indotta dall'idrogeno.

2.5.2.1 Teoria della riduzione dell'energia di legame indotta dall'idrogeno

2.5.2.1(1) Teoria del legame debole

La teoria del legame debole è fondata sullo studio del comportamento dell'idrogeno nell'acciaio di A.R.Troiano[8] poi modificato da R. A. Oriani e altri. I ricercatori ritengono che ci sia una zona di stress tridimensionale sulla punta della cricca e che il gradiente di stress possa causare facilmente la diffusione a lungo raggio dell'idrogeno verso la punta della cricca, con conseguente arricchimento dell'idrogeno locale alla punta della cricca e una conseguente

diminuzione della forza di legame tra gli atomi di ferro. Quando la segregazione parziale dell'idrogeno raggiunge una certa concentrazione, il materiale sarà distrutto anche se solo sottoposto ad uno stress debole. Al momento non è stato raggiunto alcun consenso sul suo meccanismo fisico: il fatto che l'idrogeno può ridurre la forza di legame atomico deve ancora essere verificato mediante gli esperimenti.

2.5.2.1(2) Teoria del complesso "Mg-H"

La teoria del complesso "Mg-H" può spiegare bene molti fenomeni come la causa della generazione delle bolle di idrogeno sui precipitati del bordo del grano ecc. Questa teoria fu proposta per la prima volta da Viswanadham et al. [8], i quali ritengono che ci sia un eccesso di magnesio libero sui bordi del grano. Il magnesio libero in eccesso forma facilmente un complesso "Mg-H" con l'idrogeno con un conseguente aumento della soluzione solida dell'idrogeno che porta una segregazione parziale dell'idrogeno, in modo che l'energia di legame del bordo del grano possa essere ridotta, contribuendo così alla propagazione della cricca. Anche l'interazione "Mg-H" è stata confermata sperimentalmente. Pertanto, l'interazione "Mg-H" può essere la natura fisica della nucleazione della cricca dovuta alla tensocorrosione[8].

2.5.2.2 Teoria della microcricca indotta dall'idrogeno.

Secondo il meccanismo della nucleazione e dello sviluppo delle cricche dopo che l'idrogeno entra nel metallo, la teoria della microcricca indotta dall'idrogeno [8] può essere suddivisa nelle seguenti categorie:

- La teoria dell'adsorbimento dei bordi del grano,
- La teoria dell'ingrassamento dall'idruro indotto dallo stress e
- La teoria della deformazione plastica ritardata indotta dall'idrogeno.

2.5.2.2(1) Teoria dell'adsorbimento dei bordi del grano

La teoria dell'adsorbimento del bordo del grano è di integrare la teoria del legame debole. La teoria del bordo dei grani ritiene che l'acqua della intersezione tra il bordo del grano e la superficie reagisce con la lega di alluminio per produrre l'idrogeno atomico attivo. Gli atomi dell'idrogeno entrano nel reticolo e si dispongono preferibilmente lungo il bordo del grano, portando a una diminuzione della resistenza dei bordi dei grani di frontiera e causando la nucleazione della cricca.[8]

2.5.2.2(2) Teoria dell'infragilimento dall'idruro indotto dallo stress

Il composto di idrogeno-alluminio non si forma durante l'idrogenazione, ma è indotto dalla tensione a trazione. Il composto di idrogeno-alluminio è molto fragile, sotto la tensione di trazione possono verificarsi una frattura fragile che ha portato all'effetto dell'infragilimento da idrogeno della lega di alluminio[8].

2.5.2.2(3) Teoria della deformazione plastica ritardata indotta dall'idrogeno.

La teoria della deformazione plastica ritardata indotta dall'idrogeno è proposta da Chu Wuyang e Xiao Jimei che ritengono che quando la resistenza della lega e il fattore di intensità degli sforzi (modo I) K_I sono maggiori del loro valore critico, l'ambiente dell'idrogeno porterà a un aumento della dimensione e la deformazione della zona plastica anteriore della cricca con il tempo, cioè si verifica una deformazione plastica dell'isteresi indotta dall'idrogeno. Quando questa deformazione raggiunge un certo livello, si verifica una nucleazione della cricca ritardata indotta dall'idrogeno e SCC [8].

Su questa base, dopo aver considerato gli effetti come l'idrogeno promuove la deformazione plastica locale, l'idrogeno riduce la forza di legame atomico e la pressione dell'idrogeno, Chu Wuyang e altri [8] hanno ipotizzato che l'idrogeno possa promuovere le emissioni delle

dislocazioni sulla punta della cricca e il movimento delle stesse, e la riduzione delle forze di legame. Anche sotto le basse sollecitazioni applicate, le microcricche possono essere formate nella zona priva delle dislocazioni grazie alla promozione dell'idrogeno. Tuttavia, a causa del basso stress esterno, le dislocazioni circostanti non si possono muovere così che la cricca non può scorrere per formare un vuoto e si trasforma nella cricca del tipo clivaggio. Per l'infragilimento da idrogeno della lega di alluminio ad alta resistenza, sono state condotte molte ricerche ed è stato prodotto molto materiale di ricerca sull'infragilimento da idrogeno della lega di alluminio e sono stati ottenuti dei risultati di prova più che sufficienti. Tuttavia, il lavoro finora si è limitato alla ricerca sperimentale e all'interpretazione qualitativa dei fenomeni e non si è ancora formato un sistema teorico completo e condiviso.

2.5.3 Fattori principali che influenzano l'infragilimento da idrogeno delle leghe di alluminio ad alta resistenza

2.5.3.1 Elementi leganti

R. P. Wei et al. [8] hanno studiato per la prima volta l'effetto del contenuto del magnesio sulla tensocorrosione delle leghe di alluminio della serie 7 nel 1984. I risultati mostrano che il contenuto del magnesio ha un'influenza importante sulla resistenza alla tensocorrosione della lega di alluminio. Le principali fasi di rinforzo formate dallo zinco e dal magnesio sono $MgZn_2$ e $MgZn$. La solubilità di questi due fasi di rinforzo nella lega diminuisce bruscamente con la diminuzione della temperatura e loro hanno una forte capacità dell'indurimento per invecchiamento. L'aumento del contenuto di zinco e magnesio nella gamma della solubilità delle soluzioni solide può migliorare notevolmente la resistenza della lega, ma portare alla diminuzione della tenacità e della resistenza alla SCC della lega. Pertanto, è molto importante controllare il contenuto dello zinco e del magnesio nella lega, in particolare il loro rapporto di massa per

migliorare le prestazioni generali della lega di alluminio ad alta resistenza [8]. Gli elementi di scandio e zirconio nella lega migliorano la resistenza alla corrosione della lega [8] e accelerano la precipitazione della fase MgZn o della fase MgZn₂. La presenza dell'argento riduce la sensibilità alla SCC della lega e favorisce anche la precipitazione delle fasi del rinforzo [8].

2.5.3.2 Trattamento termico e trattamento superficiale

Le leghe di alluminio della serie 7 sono comunemente trattate termicamente tramite l'invecchiamento T6. Sebbene loro possono ottenere un'elevata resistenza meccanica, la loro resistenza alla tensocorrosione è più bassa specialmente in ambienti contenenti cloro e nella direzione dell'asse corto (direzione ST)[8]. Per le leghe di alluminio ad alto tenore di zinco e magnesio, l'invecchiamento aumenta la sensibilità alla tensocorrosione e i trattamenti del sovra-invecchiamento e del re-invecchiamento (RRA) migliorano significativamente la resistenza alla tensocorrosione [8]. Hamidreza Fooladfar ed altri [8] hanno studiato gli effetti del trattamento superficiale e del trattamento termico sulla sensibilità alla tensocorrosione della lega di alluminio 7075. I risultati mostrano che la resistenza alla tensocorrosione delle leghe di alluminio è diversa dopo i diversi trattamenti termici e l'effetto dell'invecchiamento può effettivamente migliorare la resistenza alla tensocorrosione della lega di alluminio.

2.5.3.3 Fattori ambientali

In aria secca, la lega di alluminio non è generalmente soggetta alla rottura per tensocorrosione, è invece soggetta alla rottura dalla tensocorrosione in vapore acqueo [8]. In soluzione acquosa, la presenza di Cl⁻ può accelerare in modo significativo la rottura per tensocorrosione della lega di alluminio. Cl⁻ può promuovere la reazione dell'idratazione di Al³⁺ generando AlCl₂⁺ e Al(OH)Cl⁺

rendendo la soluzione gradualmente acida. Il gel generato sulla superficie della lega di alluminio rende la reazione di dissoluzione focalizzata sulla punta della cricca accelerandone la crescita. A. Conde et al. hanno studiato la sensibilità alla tensocorrosione della lega di alluminio 8090-T8171 nella soluzione di $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ e hanno confermato che il meccanismo della tensocorrosione è del tipo della corrosione intergranulare e della dissoluzione anodica. Sia la polarizzazione catodica che la polarizzazione anodica migliorano la sensibilità alla SCC della lega di alluminio. Liu jihua et al. [8] hanno studiato l'influenza della polarizzazione degli elettrodi sulla suscettibilità alla rottura per tensocorrosione delle leghe di alluminio. I risultati mostrano che sia la polarizzazione catodica che quella anodica hanno un effetto negativo su SCC. La polarizzazione anodica promuove la dissoluzione dell'anodo facilitando il verificarsi dell'SCC, e la polarizzazione catodica accelera l'infiltrazione dell'idrogeno nella lega di alluminio e aumenta la sensibilità all'infragilimento da idrogeno.

CAPITOLO 3

MATERIALI IN QUESTIONE

Questo capitolo è un capitolo dedicato ai due materiali oggetto della presente tesi.

- ACCIAIO DP 800
- LEGA DI ALLUMINIO 7075

3.1 ACCIAIO DP800

Gli acciai a doppia fase sono in sostanza 0.1% 0,2% 0,25% di carbonio e sono laminati a caldo e freddo e poi ritrattati termicamente dopo la laminazione a freddo in modo tale da avere una microstruttura intercritica con formazione di ferrite e martensite.

La microstruttura degli acciai Dual Phase (DP) è costituita da una matrice di ferrite nella quale si trova uniformemente dispersa una frazione volumetrica di martensite variabile tra il 20 e il 70% a seconda della resistenza. La ferrite conferisce all'acciaio un'eccellente duttilità, mentre la martensite rappresenta la fase dura, capace di garantire un'alta resistenza. Quando l'acciaio viene lavorato, la deformazione si concentra nella ferrite, causando un elevato incrudimento per deformazione. Tale meccanismo si combina alle ottime caratteristiche di allungamento per conferire a questi acciai un basso valore del rapporto R_e/R_m e, quindi, un carico di rottura più alto rispetto ad acciai convenzionali caratterizzati da analogo limite di snervamento.

La microstruttura degli acciai a doppia fase DP800 consiste in una matrice di ferrite morbida con una fase principale dispersa martensitica. Ad un'elevata resistenza alla trazione gli acciai a doppia fase mostrano un basso rapporto di snervamento (Y_S / UTS) e una

forte capacità di indurimento. Pertanto, gli acciai DP800 sono particolarmente adatti per operazioni di formatura con l'allungamento elevato. Secondo la norma di riferimento fatta da FCA [9]; si trova la scheda tecnica seguente sull' acciaio DP 800 che abbiamo esaminato.

SCHEDA TECNICA DP800									
COMPOSIZIONE CHIMICA									
C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti+Nb	Cr+Mo	B
Max %	Max %	Max %	Max %	Max %	Range %	Max %	Max %	Max %	Max %
0.18	1.0	2.5	0.080	0.015	0.01-2.0	0.20	0.15	1.40	0.005
PROPRIETA' MECCANICHE									
YS RANGE (Mpa)			TS (Mpa) min			A50% MIN		A80% MIN	
420-550			780			15%		14%	

3.2 LEGA DI ALLUMINIO 7075

Le leghe di alluminio della serie 7000 contengono Zn come elemento legante principale e Mg come legante secondario, ma possono anche contenere Cu, Mn e Cr. Questa famiglia può essere suddivisa in due sottoinsiemi, quello con solo Zn e Mg, e quello con Zn, Mg e Cu.

3.2.1 Al-Zn-Mg

Il sistema Al-Zn-Mg ha ottime capacità di rafforzamento per invecchiamento. L'assenza di Cu non permette di raggiungere le resistenze del sistema quaternario (Al-Zn-Mg-Cu) (non c'è l'effetto di indurimento per dispersione da particelle $\vartheta'(Al_2Cu)$ e per soluzioni solide). Sono quindi leghe di resistenza medio-alta, che hanno però il vantaggio di essere saldabili. Nello specifico, le saldature hanno una resistenza confrontabile con quella del metallo base non sollecitato termicamente. Ciò è possibile perché:

1. Con un ordinario raffreddamento dopo saldatura si mantiene la soluzione solida metastabile soprassatura
- 2, notevole è la tendenza all'invecchiamento naturale. Con invecchiamento naturale dopo saldatura è facile raggiungere una resistenza a trazione di 320Mpa.

3.2.2 Al-Zn-Mg-Cu

Le leghe quaternarie Al-Zn-Mg-Cu rispondono molto bene all'invecchiamento dopo solubilizzazione e tempra, in quanto entrano in gioco almeno tre diversi precipitati rafforzanti: $\vartheta'(Al_2Cu)$, $S'(Al_2CuMg)$ e $\eta'(MgZn_2)$. In effetti, sono il gruppo di materiali leggeri che permette di raggiungere le resistenze meccaniche più elevate, svolgendo un classico trattamento termico T6(solubilizzato, temprato e invecchiato artificialmente). Per questo stesso motivo, sono meno saldabili delle leghe del sistema ternario (Al-Zn-Mg). Il riscaldamento della saldatura, come è normale, cancella i precipitati rafforzanti. L'invecchiamento naturale successivo permette un certo recupero, però i valori di resistenza a trazione, dell'ordine di 300Mpa, sono solo il 50%-60% di quelli del metallo base T6. Nel caso delle leghe ternarie Al-Zn-Mg l'invecchiamento naturale dopo saldatura permetteva di raggiungere 80% della resistenza a trazione del T6.

3.2.3 Caratteristiche delle leghe di alluminio della serie 7000

Un problema che può affliggere la serie 7000 è la resistenza alla corrosione, talvolta non soddisfacente. Nello specifico, si tratta soprattutto di tensocorrosione (SCC) e di corrosione per esfoliazione. Non è sorprendente, trattandosi di materiali ad altissima resistenza, quindi molto sollecitati. Nei casi in cui questo può essere un problema, è necessario ricorrere a una specie di superinvecchiamento, cioè ad un trattamento T7 (solubilizzato, temprato e superinvecchiato). Si trovano infatti in commercio, soprattutto per i materiali a più alta resistenza, entrambe le versioni di trattamento T6 e T7. Esistono diverse varianti di T7, alcune specifiche per una certa lega o per un certo tipo di semilavorato, ma tutte consistono nel mantenere gli stessi precipitati del picco di durezza, sebbene un po' più grandi. Vi è di certo un sacrificio sulla resistenza, ma è di entità moderata. Invece, ne beneficiano la resistenza alla corrosione SCC e all'esfoliazione che aumentano

significativamente.

Un altro miglioramento di questo gruppo di materiali è stato l'aumento della tenacità a frattura. Questa esigenza appare naturale, visto l'elevato livello di stress cui queste leghe sono chiamate a rispondere. Trattandosi di metallo a base di Al, e quindi di struttura cristallografica Cubica a Facce centrate (CFC), la frattura è sempre duttile, per nucleazione, crescita e coalescenza di microvuoti alle particelle di fasi secondarie di grandi dimensioni. Di inclusioni si tratta, e ancora una volta il Fe e il Si, ritenute impurezze, sono i principali responsabili della presenza di inclusioni di rilevanti dimensioni. Sono state quindi sviluppate delle varianti di leghe a basso tenore d'impurezze, cosa che ha permesso sostanziali incrementi nei valori della tenacità a frattura, tanto nella direzione del trasverso lungo (TL), quanto in quella del trasverso corto (SL).

3.2.4 Lega esaminata

La lega in esame è una lega 7075 che si caratterizza per essere la lega d'alluminio più leggera e, dal punto di vista meccanico, più resistente agli urti, agli sforzi, al peso e alla torsione ma può evidenziare problemi di tenso-corrosione. Ergal7075 è una lega di Al-Zn-Mg-Cu, di derivazione aeronautica, utilizzata per applicazioni generali sofisticate, caratterizzata da ottime caratteristiche di lavorabilità alle macchine utensili e da elevatissima resistenza. La lega ha una temprabilità limitata, e quindi i valori meccanici decrescono sensibilmente per i forti spessori ma la sua scarsa termodilatazione la caratterizza per utilizzi in ambienti esterni anche soggetti a cambiamenti di temperature elevate. Le caratteristiche chimiche e meccaniche della lega in esame sono sintetizzate nella seguente scheda tecnica.

SCHEDA TECNICA 7075								
COMPOSIZIONE CHIMICA								
Al	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Mn	Si	Zr+Ti
87.32-91.42%	5.1-6.1%	2.1-2.9%	1.2-2.0%	0.18-0.28%	<=0.50%	<=0.30%	<=0.40%	<=0.20%
PROPRIETA' MECCANICHE								
Rp (Mpa)			Rm (Mpa)			A%		
500			570			12%		

CAPITOLO 4

METODI DI PROVA INERENTI ALL' INFRAGILIMENTO DA' IDROGENO

Per le prove di verifica di resistenza alla tensocorrosione dovuta all'infragilimento da idrogeno, ci sono tante norme internazionali applicabili utilizzano diverse configurazioni di campioni. Tra queste norme, allo scopo della presente tesi mi sono focalizzato sulle prove meccaniche. I metodi di prova sono sostanzialmente quelle prove cosiddette slow strain rate: prove di trazione in cui si aumenta il carico piano piano su un provino con/senza intagli oppure prove statiche in cui si mette il campione sotto carico statico.

Questa seconda modalità è quella che ho adottato io nel mio lavoro di tesi.

4.1 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER TRAVE IN FLESSIONE (NORMA G39-99)

Questa pratica applica uno sforzo di flessione quantitativo su un campione a forma di trave. Lo sforzo applicato è determinato dalla dimensione del campione e dal grado di flessione. I campioni sottoposti al carico di flessione vengono quindi esposti all'ambiente di prova e viene determinato il tempo necessario per sviluppare le cricche. Questo tempo di rottura viene utilizzato come misura della resistenza alla tensocorrosione del materiale nell'ambiente di prova al livello di sollecitazione utilizzato. Il campione di trave in flessione è progettato per determinare il comportamento a tensocorrosione di lamiere e piastre in lega in una varietà di ambienti. Per i test nell'intervallo di deformazione plastica, è necessario utilizzare i campioni di trave a U (vedere Norma G30). Sebbene i campioni di travi di flessione si possano anche sollecitare nel campo plastico, non

è possibile calcolare il livello di sollecitazione per i campioni caricati a tre e quattro punti. Pertanto, l'uso di provini a trave di flessione nel campo plastico non è raccomandato per l'uso generale.

4.1.1 Portacampione

I campioni di trave in flessione richiedono i portacampioni progettati per mantenere lo sforzo applicato sul campione. Le tipiche configurazioni del portacampione sono mostrate schematicamente in Fig. 4.1.1

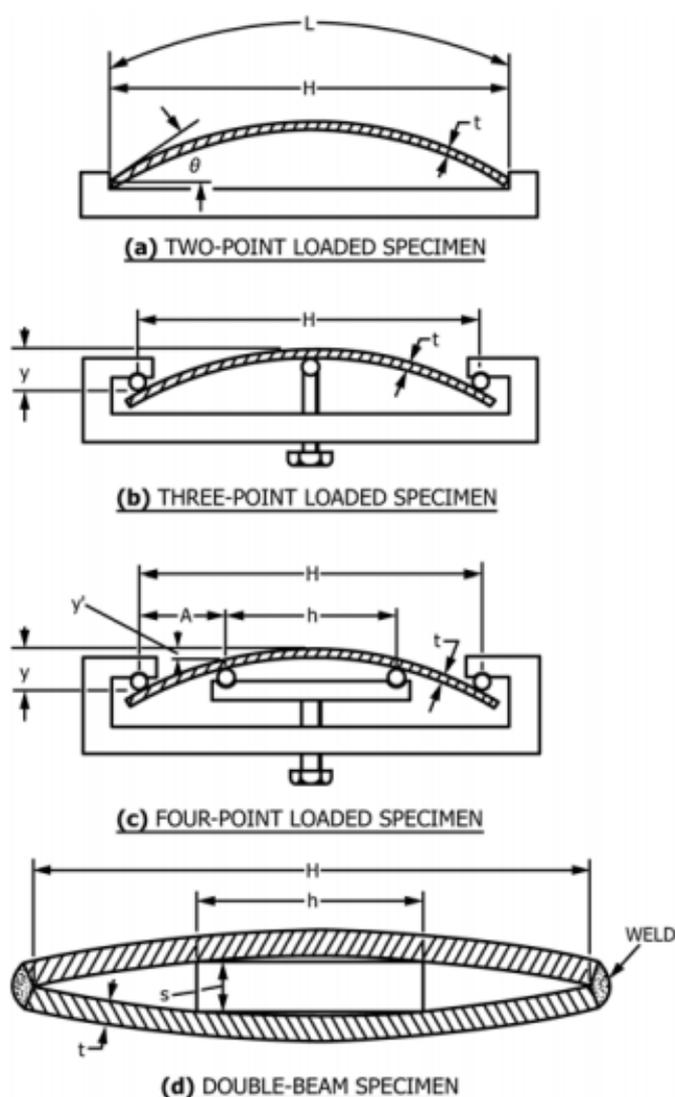


FIG 4.1.1 Configurazioni schematiche dei campioni e dei supporti

Il supporto deve essere fatto di un materiale che possa resistere all'influenza dell'ambiente senza deterioramento o cambiamento di forma (nota: molti materiali plastici tendono a creep quando sottoposti a carichi prolungati). Quando la prova di tensocorrosione viene condotta immergendo il provino in un elettrolito, si deve evitare l'azione galvanica tra il provino e il supporto (o il distanziatore). Ciò è ottenuto :

- (1) realizzando il supporto, con lo stesso materiale dei singoli campioni,
- (2) inserendo materiali elettricamente isolanti tra il campione e il supporto in tutti i punti di contatto
- (3) rivestendo il supporto con un rivestimento elettricamente non conduttivo che impedisce efficacemente il contatto tra il supporto e l'elettrolito.

4.1.2 Stressing jigs

I campioni caricati a tre punti e quattro punti, Fig. 4.1.1 (b e c), contengono una caratteristica di sollecitazione sotto forma di una vite di caricamento.

Per sollecitare i campioni caricati a due punti (Fig. 4.1.1 (a)), si deve usare una stressing jig separata che è mostrata in Fig. 4.1.2.



Fig. 4.1.2. Stressing jig per campione caricato a due punti

4.2 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER U-BEND (NORMA G30-97)

4.2.1 Provino U-Bend

Il provino U-bend è generalmente una striscia rettangolare che è piegata di 180° attorno ad un raggio prestabilito e mantenuta in questa condizione di deformazione costante durante il test di tensocorrosione. A volte vengono usate piegature leggermente inferiori o superiori a 180°. Le configurazioni tipiche di U-bend che mostrano i diversi metodi per mantenere lo stress applicato sono mostrate in Fig. 4.2.1

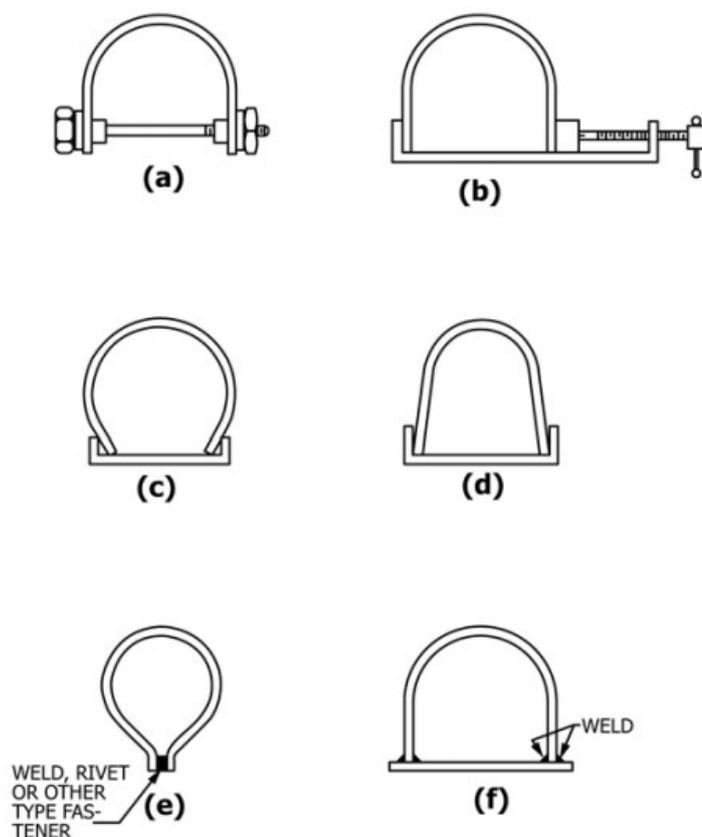


FIG. 4.2.1 U-BEND TIPICHE

Di solito i provini U-bend contengono sia una deformazione elastica che plastica. In alcuni casi (ad esempio, una lamiera molto sottile o un filo di piccolo diametro) è possibile formare U-Bend e produrre solo deformazioni elastiche. Il provino U-bend può essere usato per qualsiasi lega metallica sufficientemente duttile da formare una configurazione ad U senza rompersi meccanicamente. Il campione è

più facilmente ricavato da strisce o lamiere , ma può essere lavorato a partire da piastre, barre, parti di fusione; possono essere usati anche i campioni di filo. Dato che di solito il campione U-bend contiene grandi quantità di deformazioni elastiche e plastiche, fornisce uno dei test più severi disponibili per i campioni di prova di tensocorrosione lisci (al contrario dei provini con intagli o precriccati). Le condizioni di sforzo non sono generalmente note e in un singolo campione stressato esiste una vasta gamma di tensioni. Quindi il campione non è adatto allo studio degli effetti delle diverse tensioni applicate sul cracking dovuto alla tensocorrosione. Il vantaggio del campione U-bend è che è semplice ed economico da produrre e utilizzare.

Nella Fig. 4.2.1: è molto utile per rilevare le grandi differenze di resistenza alla tensocorrosione

- (a) di diversi metalli nello stesso ambiente,
- (b) di uno stesso metallo nelle diverse condizioni metallurgiche nello stesso ambiente,
- (c) di uno stesso metallo in diversi ambienti.

Quando i campioni vengono tagliati da una lamiera o da una lastra e, in alcuni casi, da strisce o barre, è possibile tagliarli trasversalmente o longitudinalmente rispetto alla direzione di laminazione. In molti casi la resistenza alla tensocorrosione in queste due direzioni è molto diversa, quindi è importante definire l'orientamento del provino.

La preparazione della superficie è generalmente un processo meccanico, ma in alcuni casi può essere più conveniente e accettabile la finitura chimica. La rettifica o la lavorazione deve essere eseguita in più fasi in modo che il taglio finale lasci la superficie con una finitura di $0,76 \mu\text{m}$ ($30 \mu\text{in.}$). Si deve prestare attenzione onde evitare un eccessivo surriscaldamento durante la preparazione, poiché ciò potrebbe causare tensioni residue indesiderate e in alcuni casi causare cambiamenti metallurgici o chimici, o entrambi, in superficie. Lo stadio finale della preparazione della superficie è la sgrassatura. In base al metodo di stressing, questo può essere fatto prima o dopo lo stressing.

4.2.2 Stressing

Lo stress per il campione U-bend è circonferenziale. Non è uniforme perché nella Fig. 4.2.1

(a) esiste un gradiente di sollecitazione attraverso lo spessore che varia da una tensione massima sulla superficie esterna a una compressione massima sulla superficie interna,

(b) lo sforzo varia da zero all'estremità del campione fino a un massimo al centro della U-bend, e

(c) lo sforzo può variare attraverso la larghezza della U-bend.

Solitamente lo stressing viene raggiunto mediante un'operazione a uno stadio o due stadi.

Lo stressing a stadio singolo si ottiene piegando il campione in forma e mantenendolo in quella forma senza consentire il rilassamento elastico. Le sequenze di stressing tipiche sono mostrate in Fig. 4.2.2.(1)

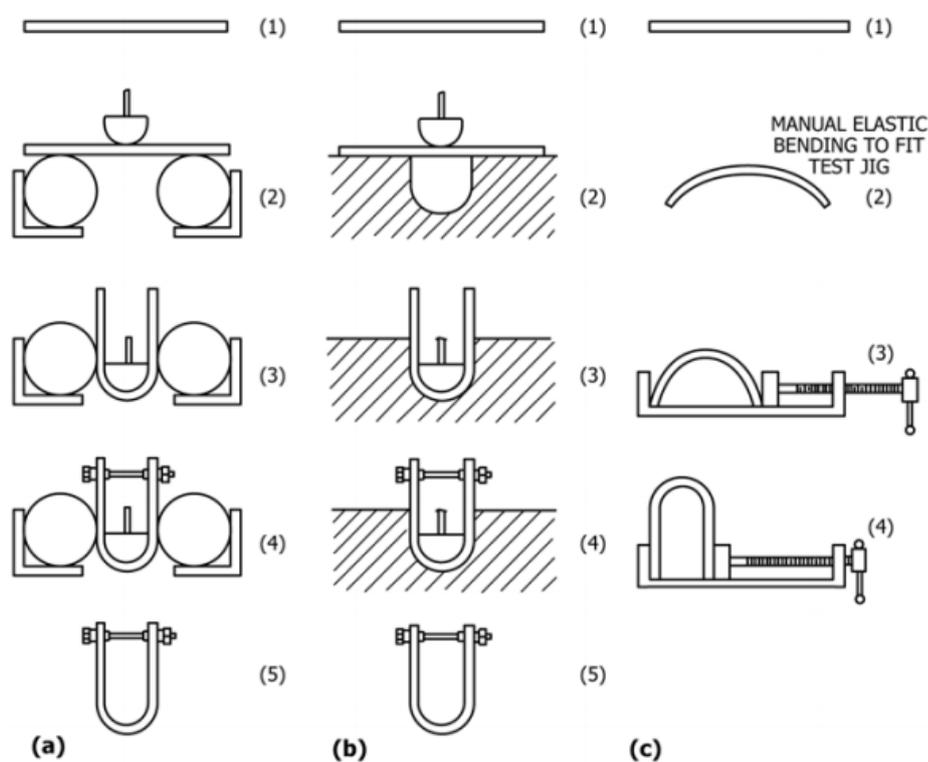


FIG 4.2.2(1) Stressing a stadio singolo

Il metodo mostrato nella Fig 4.2.2(1)(a) può essere eseguito in una macchina per prove di trazione ed è spesso il metodo più adatto per piegature U-bends che sono difficili da formare manualmente a causa di grande spessore o materiale ad alta resistenza o entrambi.

Le tecniche mostrate in (b) e(c) possono essere adatte per materiale sottile o di bassa resistenza, o entrambi, ma sono generalmente meno sofisticate del metodo mostrato in (a).

Lo stressing a due stadi comporta prima la realizzazione della forma a U approssimata, quindi permette alla deformazione elastica di rilassarsi completamente prima del secondo stadio di applicazione della tensione di prova. Una sequenza di operazioni tipica è mostrata in Fig. 4.2.2(2).

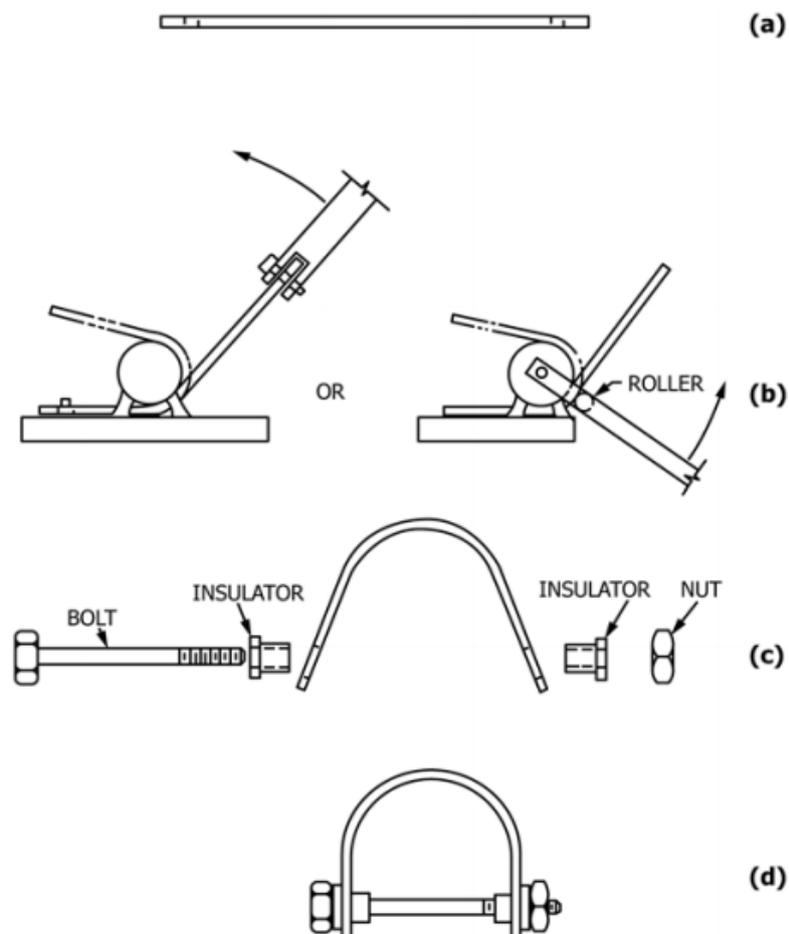


FIG 4.2.2(2) Stressing a due stadi

4.3 PROVA DI TENSOCORROSIONE PER ANELLO-C (NORMA G38-01)

4.3.1 ANELLO -C

L'anello a C è un campione versatile ed economico per determinare quantitativamente la suscettibilità alla rottura per tensocorrosione di tutti i tipi di leghe in un'ampia varietà di forme di prodotto. È particolarmente adatto per eseguire le prove trasversali di tubi e barre e per eseguire prove corti-trasversali di vari prodotti come illustrato per la piastra in Fig.4.3.1(1).

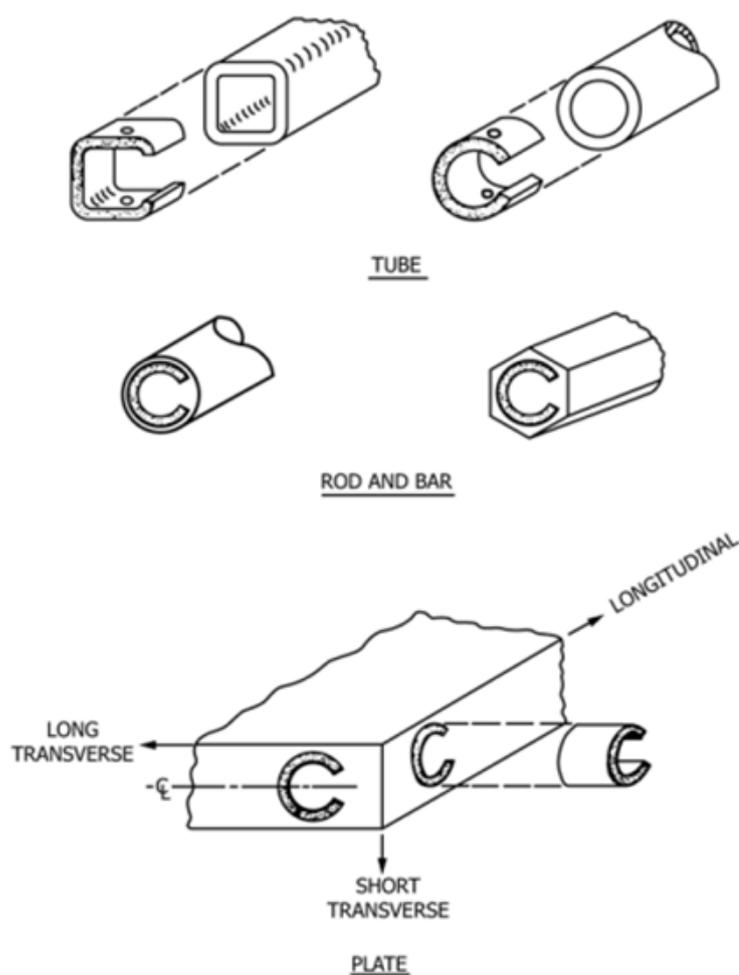


FIG. 4.3.1(1) Procedura di campionamento per testare i vari prodotti

Le dimensioni degli anelli a C possono essere variate in un ampio intervallo, ma gli anelli a C con un diametro esterno inferiore a circa 16 mm (5/8 in.) non sono consigliati a causa delle maggiori difficoltà nella lavorazione e della diminuzione della precisione nello stressing. Un disegno per la produzione di un anello a C è mostrato in Fig.4.3.1(2).

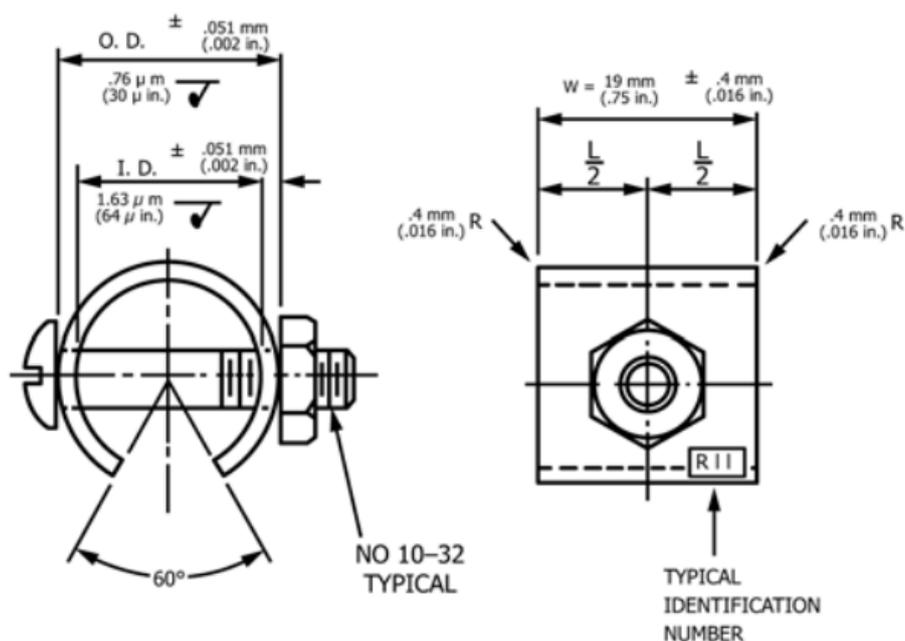


Fig. 4.3.1(2) Campione del tipo anello a C per prova tensocorrosione

4.3.2 Stressing

La tensione dell'interesse principale nel campione dell'anello C è la tensione circonferenziale. Dovrebbe essere riconosciuto che questo stress non è uniforme (2, 3). Innanzitutto, vi è un gradiente attraverso lo spessore, che varia da una tensione massima su una superficie a una compressione massima sulla superficie opposta. In secondo luogo, lo stress varia attorno alla circonferenza dell'anello a C da zero a ciascun foro del bullone fino a un massimo al centro dell'arco opposto al bullone tensionato. lo sforzo nominale è presente solo lungo una linea attraverso l'anello al centro dell'arco. Pertanto,

quando il campione viene sollecitato misurando lo sforzo sulla superficie di tensione dell'anello a C, l'estensimetro deve essere posizionato al centro dell'arco per indicare la sollecitazione massima. In terzo luogo, la sollecitazione circonferenziale può variare attraverso la larghezza dell'anello e l'entità della variazione è a seconda dei rapporti larghezza-spessore e diametro-spessore dell'anello a C. In generale, quando il campione è caricato come mostrato in Fig. 4.3.2 (a)(b), la tensione di trazione sulla superficie esterna sarà maggiore al bordo estremo rispetto al centro, mentre quando è caricato come mostrato in Fig. 4.3.2 (c), la tensione di trazione sulla superficie interna sarà minore sul bordo rispetto al centro (4). Nel caso dell'anello a C intagliato (Fig. 4.3.2 (d)) è presente uno stato di sollecitazione triassiale adiacente alla radice dell'intaglio. Inoltre, la tensione circonferenziale alla radice dell'intaglio sarà maggiore dello stress nominale e generalmente ci si può aspettare che si trovi nel campo plastico. Questa Fig. 4.3.2 mostra anche dei metodi di stressing per anello a C.

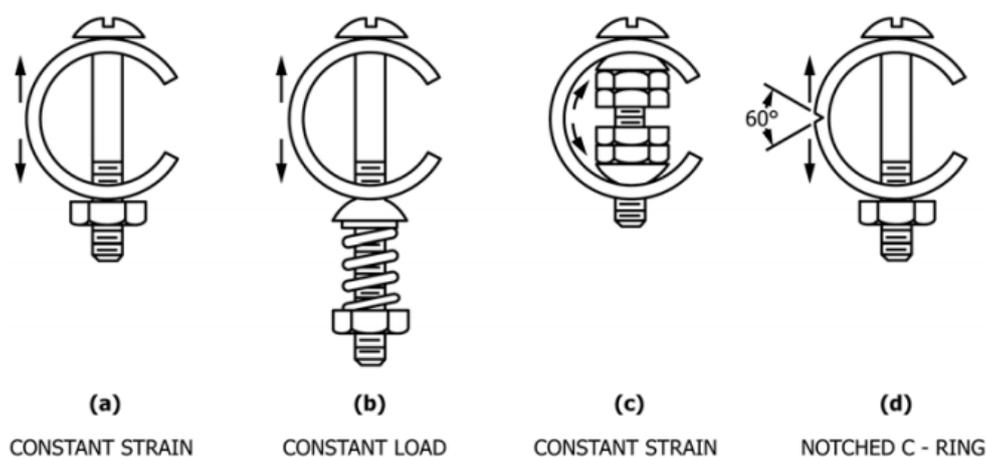


Fig.4.3.2 Metodi di stressing per il campione C- ring

La tensione calcolata si applica solo allo stato di tensione prima della nucleazione delle cricche. Una volta che la cricca si è nucleata, la tensione sulla punta della cricca è cambiata.

L'anello a C, come generalmente usato, è un campione a deformazione costante con la tensione di trazione prodotta all'esterno dell'anello stringendo un bullone centrato sul diametro dell'anello (Fig.

4.3.2(a)). Tuttavia, un carico quasi costante può essere sviluppato mediante l'uso di una molla calibrata posta sul bullone di caricamento (Fig. 4.3.2(b)). Gli anelli a C possono anche essere sollecitati nella direzione opposta creando una tensione di trazione sulla superficie interna (Fig. 4.3.2(c)). Questi metodi di stressing sono illustrati in Fig. 4.3.2. La scelta corretta di un diametro minimo del bullone o di un costante elastica è ovviamente necessaria per assicurare il raggiungimento di una sollecitazione costante o del carico costante. La procedura di stressing più accurata è quella di collegare estensimetri elettrici circonferenziali e trasversali alla superficie sollecitata e di serrare il bullone finché le misure di deformazione indicano la tensione circonferenziale desiderata. Le tensioni circonferenziali (σ_c) e trasversali (σ_t) sono calcolate come segue:

$$\sigma_c = \frac{E(\varepsilon_c + \mu\varepsilon_t)}{(1 - \mu^2)}$$

$$\sigma_t = \frac{E(\varepsilon_t + \mu\varepsilon_c)}{(1 - \mu^2)}$$

Dove: E = modulo di elasticità di Young,
 μ = rapporto di Poisson,
 ε_c = deformazione circonferenziale
 ε_t = deformazione trasversale.

Nel caso di provini intagliati (Fig. 4.3.2(d)) si assume la tensione nominale utilizzando il diametro esterno dell'anello misurato alla radice dell'intaglio. Si dovrebbe quindi considerare il fattore di concentrazione degli sforzi (K_t) per l'intaglio specifico quando si calcola la tensione desiderata. Di solito si fa una precricca per fatica poi si mette quel campione in carico statico. La precricca un po' per volta si propaga e viene formata una specie di diagramma di Paris in cui però non c'è la velocità in termini di millimetri per ciclo, la velocità viene espressa in millimetri per ora, per giorno o per mese.

4.4 NORMA NAZIONALE TEDESCA (SEP 1970)

Tra queste prove, quella forse più vicina a quella che ho dotato nelle mie prove è quella conforme alla Norma nazionale Tedesca SEP 1970 che presenta due tipi di campioni di cui un campione di flessione (campione U-bend) come quello della norma G30 e l'altro è un campione da trazione con provino forato.

4.4.1 Campione da trazione con provino forato

La geometria esterna del campione deve essere una lamiera tranciata o punzonata. I bordi non devono essere ripresi dopo il taglio. Il campione ha un foro centrale con un diametro di 20 mm. Il foro perforato ha i seguenti effetti:

- $K_{tn} = \sigma_{max} / \sigma_{min}$, una concentrazione macroscopica degli stress K_{tn}
- una deformazione plastica locale sui bordi tagliati che induce gli stress residui e porta ad un aumento microscopico dello stress.

Il campione ha due ulteriori fori (diametro da 8 a 12 mm, secondo il dispositivo di serraggio), che vengono utilizzati per il bloccaggio.

Questi fori possono essere realizzati mediante foratura o punzonatura (in caso di punzonatura si consiglia di rettificare i bordi per evitare l'induzione della nucleazione della cricca da questi fori). La geometria di questo campione è mostrata in Fig. 4.4.1.

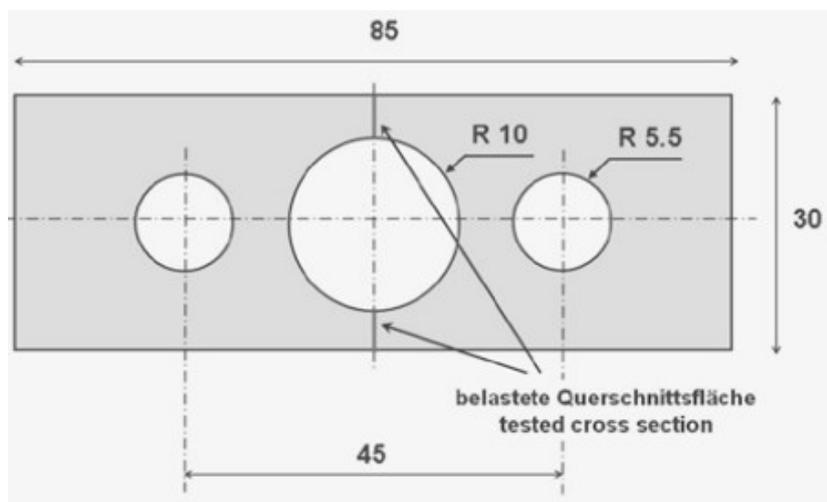


Fig. 4.4.1 Geometria del campione

4.4.2 Stressing

Il campione è bloccato con un bullone (Fig. 4.4.2). Il carico è aumentato lentamente. L'aumento del carico viene monitorato, ad es. con estensimetri o con cella di carico piezoelettrica. Questo dispositivo semplice può essere sostituito da altre macchine per prove di trazione.

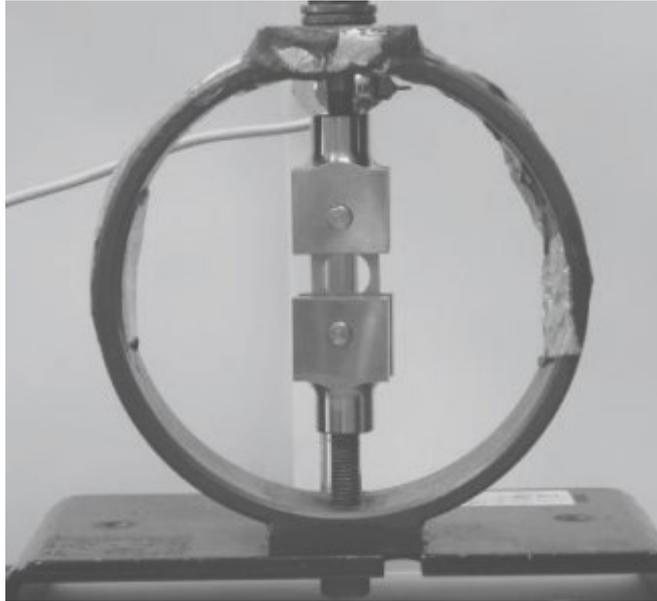


Fig. 4.4.2 Dispositivo di test

CAPITOLO 5

METODI DI SPERIMENTAZIONE

5.1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Gli obiettivi di questo esperimento sono di analizzare i fenomeni di infragilimento da idrogeno nelle leghe per applicazioni automobilistiche e determinare la sensibilità all'infragilimento da idrogeno del materiale esaminato, nella condizione metallurgica utilizzata.

Questo metodo di prova non consente, invece, di valutare né il contenuto di idrogeno originale, né gli effetti di una particolare condizione o difetto del bordo della lamiera.

5.2 CAMPIONI DI PROVA



Fig. 5.2 (1) Campioni di acciaio DP 800

L'azienda FCA ci ha fornito 30 campioni di acciaio DP800 (Fig. 5.2(1)) e 20 campioni di lega di alluminio 7075 per gli esperimenti, basati sui disegni che abbiamo fornito. Il disegno tecnico è mostrato nella Fig. 5.2(2). Il campione è una striscia lunga con lo stesso spessore della lamiera originale. Lo spessore dei campioni di DP800 è circa 1.5mm

invece quello dei campioni esaminati di 7075 è compreso tra 1.90 e 1.95mm .

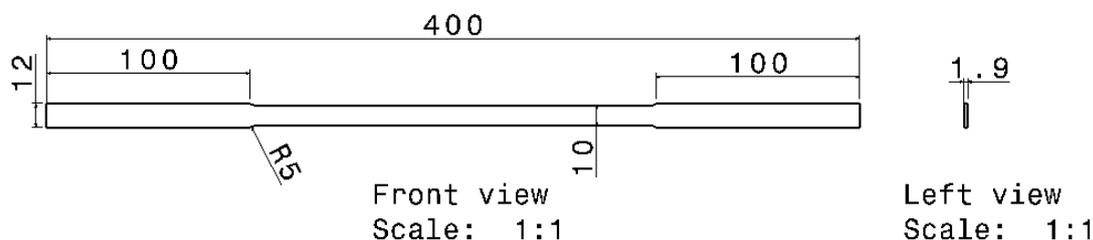


Fig.5.2(2) Disegno tecnico di campione di acciaio DP 800

Il metodo di taglio del campione influenza notevolmente il risultato del test introducendo un danno più o meno microscopico sulle superfici di taglio del campione, da cui è possibile nucleare un difetto critico. Nello stesso tempo è difficile ottenere risultati riproducibili mediante taglio a causa delle condizioni variabili; inoltre, la stessa procedura di taglio potrebbe causare danni locali molto diversi su diversi materiali. Pertanto un lavorazione meccanica attenta può produrre danni locali meno gravi e una bassa rugosità :i campioni sono stati lavorati sui bordi laterali per evitare i suddetti fenomeni di danneggiamento; i campioni sono tagliati perpendicolarmente alla direzione di laminazione della lamiera. Prima il campione è tagliato con waterjet come una striscia rettangolare e poi è lavorato mediante fresatura.

La zona di test del campione è definita come la porzione del campione che sarà soggetta allo stato di sollecitazione monoassiale e alla corrosione libera o alla carica di idrogeno. La lunghezza della zona di test è circa 62mm.

5.3 RIEPILOGO DEL METODO DI PROVA

- Sono adottati per le prove di trazione, 3 campioni di ogni tipo di materiale per ottenere le curve di trazione da cui si può ottenere l'allungamento uniforme plastico di ogni materiale.
- I campioni sono predeformati con una macchina di trazione per simulare la reale condizione metallurgica del materiale durante il suo servizio cioè per simulare un' imbutitura.
- Una parte dei campioni sono dezincati e gli altri sono testati con il loro rivestimento originale.
- I campioni sono precaricati in trazione con una macchina di trazione e quindi sono mantenuti a deformazione costante utilizzando un dispositivo di contenimento
- I campioni sono immersi in acqua di mare sintetica. Una parte dei campioni sono esposti a corrosione libera (con o senza il suo rivestimento originale) e gli altri sono sottoposti a carica di idrogeno catodica a corrente costante (senza il rivestimento originale).
- Se il campione si rompe entro 300 ore, il test termina e viene registrato il tempo di frattura; se non si rompe, il test termina dopo 300 ore.

5.4 PROVA DI TRAZIONE E PREDEFORMAZIONE

Per simulare l'effetto dell'imbutitura, si è deciso di sottoporre il campione a una predeformazione plastica omogenea, compresa tra il 48% e il 52% della deformazione plastica alla massima forza definita (secondo ISO 6892). Abbiamo fatto la prova di trazione utilizzando un estensimetro per registrare i valori per predeformazione come mostrato nella Fig.5.4(1).

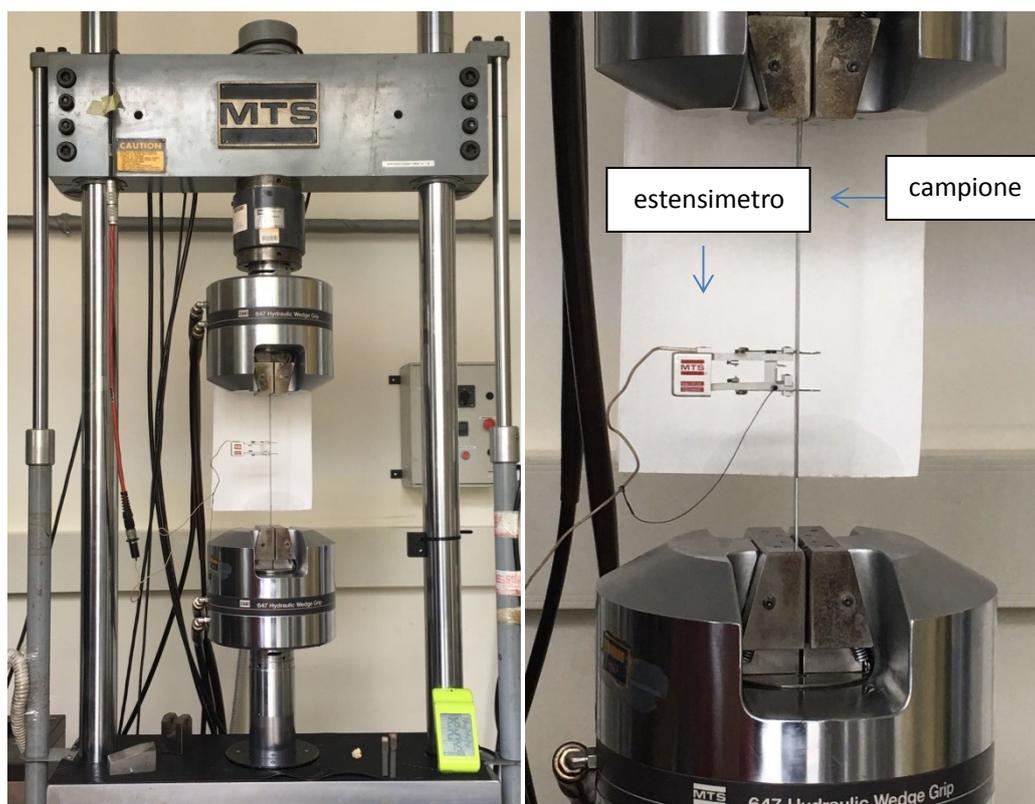


Fig. 5.4(1) Macchina di trazione con estensimetro e campione

Le curve di trazione ottenute, dell'acciaio DP800 e della lega di alluminio 7075 sono mostrate rispettivamente nella Fig. 5.4(2) e Fig. 5.4(3).

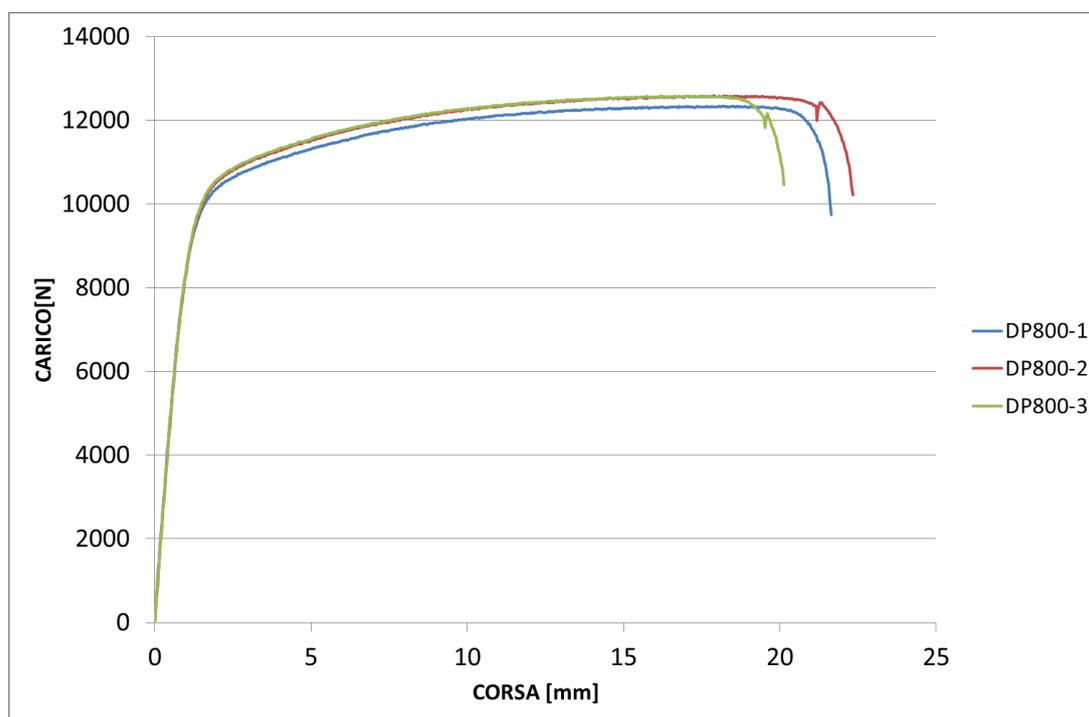


Fig. 5.4(2) Curva di trazione DP800

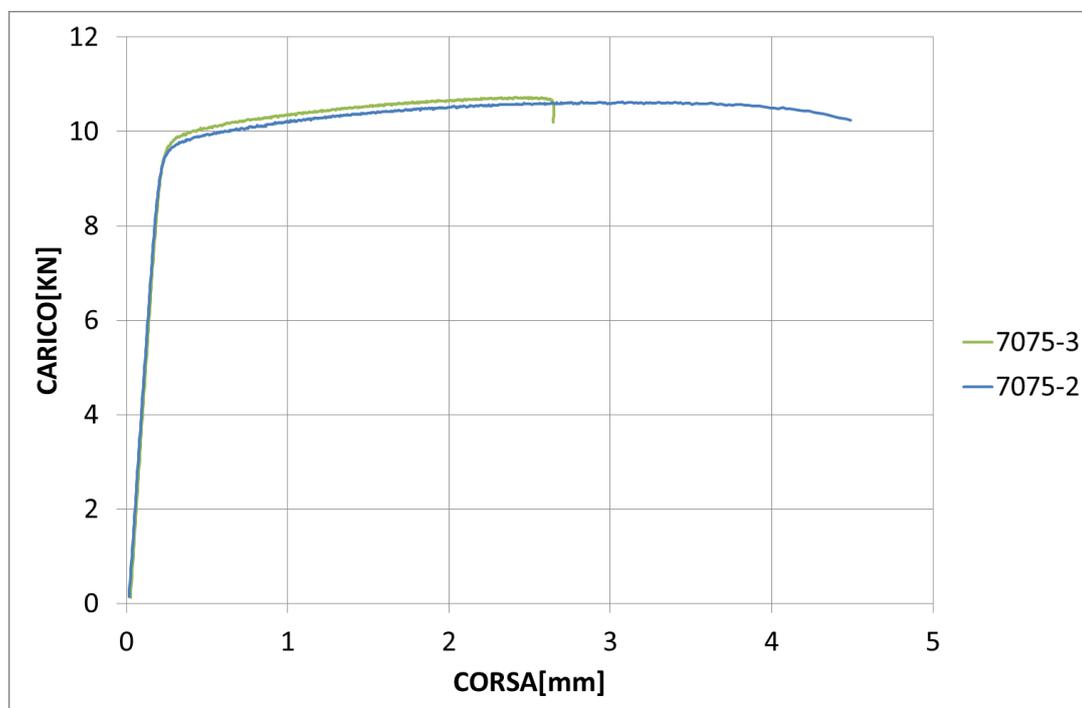


Fig. 5.4(3) Curva di trazione 7075

Dai valori ottenuti dall'estensimetro, abbiamo calcolato la percentuale della deformazione: 4% per DP800 (corrispondente a

1.11 mm d'allungamento dell' estensimetro), 5% per la lega di alluminio 7075 (corrispondente a 1.45 mm d'allungamento dell' estensimetro). Ma in realtà per la lega di alluminio abbiamo scelto 3% (corrispondente a 0.750 mm d'allungamento dell' estensimetro) come valore di riferimento per la predeformazione, dovuto al fatto che abbiamo usato due campioni 7075-6 e 7075-20 per la predeformazione a 5% che sono stati tutti rotti. Per questo abbiamo analizzato le ragioni del fallimento. Prima di tutto abbiamo ipotizzato che potesse essere causato dalla diversa durezza dei campioni, quindi, abbiamo misurato di durezza Vickers per tutti gli altri campioni di lega di alluminio 7075. (Fig. 5.4(4)). I risultati (Tab. 5.4(1)) mostrano che la differenza della loro durezza Vickers non è molto alta. Poi abbiamo pensato se potesse essere causato dalla cattiva lavorazione meccanica del campione e quindi abbiamo misurato lo spessore e la larghezza di ogni campione e scoperto che loro non sono uniformi. Un'altra spiegazione su questo fallimento può essere che i campioni sono un po' invecchiati e già plasticizzati.



Fig. 5.4(4) Misurazione di durezza Vickers

N.campione	Durezza Vickers [HV]			Media [HV]
7075-10	175,4	179,1	177,7	177,4
7075-14	177,3	176,3	182,5	178,7
7075-19	182,5	176,8	177,3	178,9
7075-08	179,1	175,9	186,9	180,6
7075-15	182,5	178,2	181,5	180,7
7075-16	181,0	183,5	183,9	182,8
7075-09	185,9	181,0	183,0	183,3
7075-12	185,4	180,6	184,4	183,5
7075-18	186,9	181,5	186,9	185,1
7075-13	186,4	188,9	180,6	185,3
7075-11	184,9	183,0	188,4	185,4
7075-17	185,9	188,4	188,9	187,7

Tab. 5.4(1) Valori di durezza Vickers di campioni 7075

I campioni sono predeformati mediante la stessa macchina per prove di trazione. La procedura di predeformazione consiste in uno stadio di carico di trazione assiale e poi uno stadio di scarico completo utilizzando lo stesso estensimetro che è applicato sul provino durante l'intera procedura di carico e scarico per verificare il raggiungimento della condizione di predeformazione (4% per DP800, 3% per 7075).

La procedura dettagliata è come segue:

- regolare la macchina in modo tale che la distanza tra le due morse sia adeguata a fissare il campione da predeformare
- inserire il campione e bloccarlo con le morse
- impostare la macchina nel modo di controllo di forza
- stabilizzare il carico a 0 KN
- fissare l'estensimetro sul campione
- avviare la macchina di prova a trazione, quando il carico è salito fino al valore di predeformazione precalcolato, il programma impostato ferma la macchina
- registrare la massima forza applicata (Tab.5.4(2)) durante la procedura di predeformazione di ogni campione poiché questa forza è utilizzata per determinare la forza di carico nella fase successiva dell'esperimento (precarico).
- impostare la macchina nel modo di controllo di corsa
- rimuovere l'estensimetro dal campione
- aprire i morsetti e prendere il campione così predeformato

N.CAMPIONE	F.Max[KN]	N.CAMPIONE	F.Max[KN]
DP800-01	12,1	7075-04	10,5
DP800-02	12,1	7075-05	11,1
DP800-03	12,1	7075-06	10,4
DP800-04	12,2	7075-08	10,7
DP800-05	12,2	7075-09	10,2
DP800-06	11,9	7075-12	10,9
DP800-07	12,1	7075-17	10,5
DP800-08	12,0	7075-10	11,0
DP800-09	12,1	7075-11	10,6
DP800-10	11,9	7075-13	10,6
DP800-11	11,9	7075-14	10,8
DP800-12	11,9	7075-15	10,9
DP800-13	11,9	7075-16	10,9
DP800-14	11,9	7075-18	10,7
DP800-15	12,0	7075-19	10,8
DP800-16	11,9		
DP800-17	12,1		
DP800-18	11,9		
DP800-19	11,9		
DP800-20	12,1		
DP800-21	12,0		
DP800-22	11,9		
DP800-23	11,8		
DP800-24	11,8		
DP800-25	11,6		
DP800-26	12,0		
DP800-27	11,9		

Tab. 5.4(2) Valori di Forza Max durante predeformazione

5.5 DEZINCATURA

Poiché il contenuto di idrogeno originale dei campioni esaminati è probabilmente basso, è necessaria una quantità significativa di idrogeno per valutare la sensibilità dell'acciaio. Pertanto, sono state utilizzate per aumentare il contenuto d'idrogeno sia la carica catodica dell'idrogeno sia il forte potere corrosivo dell'acqua di mare sintetica. In entrambi i casi, è stato usato un veleno di ricombinazione dell'idrogeno per ostacolare la formazione di H_2 favorendo così l'assorbimento dell'idrogeno H^+ nel metallo. Ma il rivestimento di zinco ostacola la carica dell'idrogeno catodica avendo una bassa permeabilità all'idrogeno; quindi in condizioni catodiche la carica dell'idrogeno è molto limitata e anche nelle prove di corrosione libera la ricarica dell'idrogeno è comunque ritardata iniziando effettivamente dopo la corrosione dello zinco. Quindi, il rivestimento originale di zinco di un certo numero di campioni è stato rimosso. Per

i 27 campioni di acciaio DP800 che sono rivestiti in zinco, abbiamo adottato 3 configurazioni di prova

- 8 campioni con rivestimento in zinco sono esposti in corrosione libera,
- 8 campioni dezincati sono esposti in corrosione libera,
- 11 campioni dezincati sono sottoposti a test di carica catodica.

Prima della dezincatura abbiamo lavato i contrassegni sul campione con l'acetone.(Fig. 5.5(1)) e inciso di nuovo i contrassegni con l'incisore elettrico (Fig. 5.5(2)). Il rivestimento di zinco dei campioni è rimosso per immersione in una soluzione acquosa di acido cloridrico (1 volume di acqua distillata + 2 volumi di HCl 30% in peso)(Fig. 5.5(3)). I campioni devono essere osservati visivamente in ogni momento durante questa fase e devono essere estratti dalla soluzione acida non appena termina lo sviluppo dell'idrogeno visibile (cioè quando la reazione tra l'acido cloridrico e lo zinco termina). Successivamente, i campioni devono essere immediatamente sciacquati con acqua distillata e asciugati con carta da laboratorio(Fig. 5.5(4)). La suddetta procedura può causare l'assorbimento di idrogeno, tuttavia, ciò è considerato irrilevante rispetto alla carica di idrogeno nel test successivo.

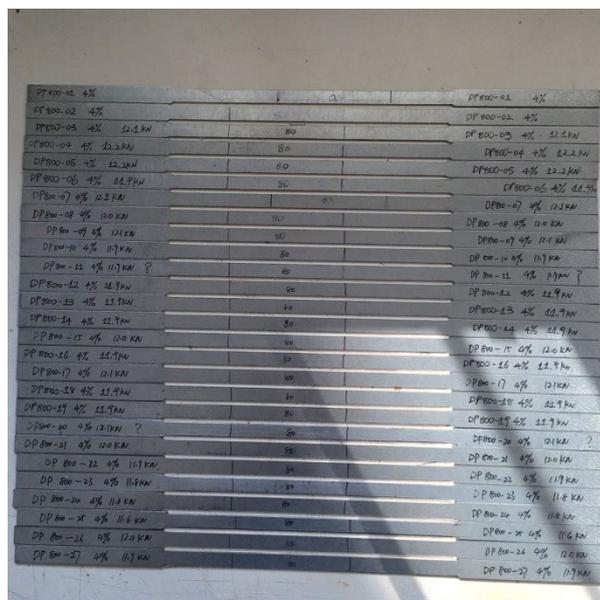


Fig. 5.5(1) Campioni predeformati e contrassegnati

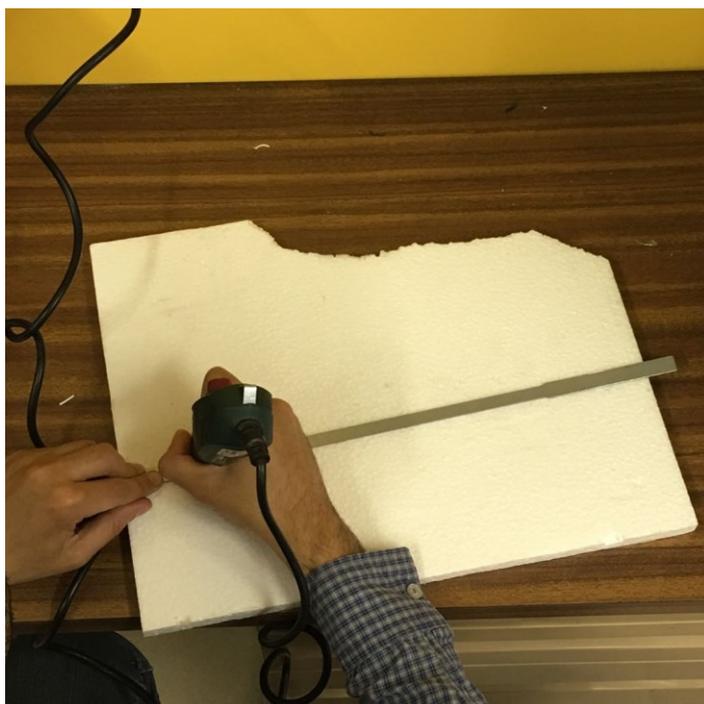


Fig. 5.5(2) Incisione sul campione



Fig. 5.5(3) Dezincatura dei campioni con sviluppo di H_2

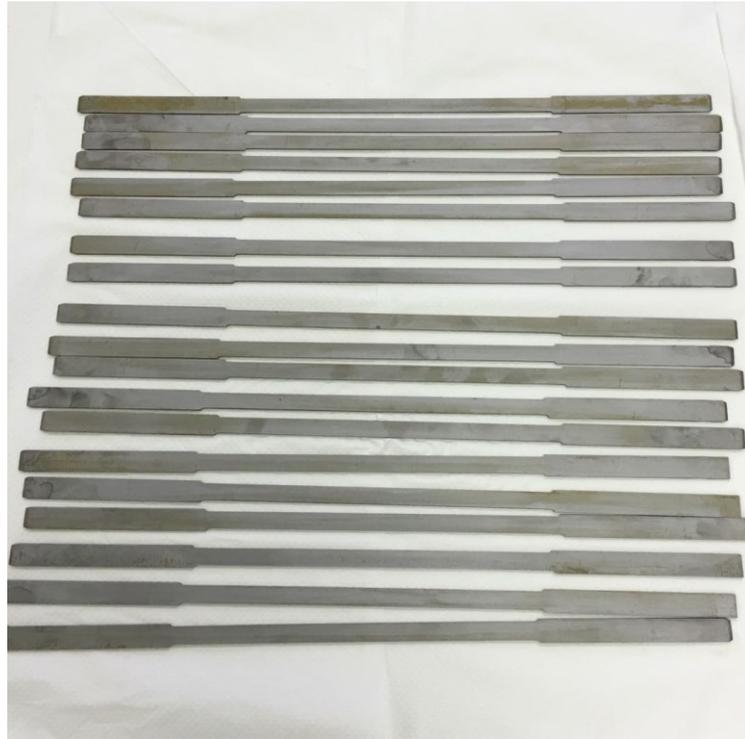


Fig.5.5(4) Campioni dezincati

5.6 PREPARAZIONI PER PRECARICO DEI CAMPIONI

Prima di caricare i campioni, ci sono 3 passaggi di preparazione:

- appuntire i campioni predeformati,
- incollare l'estensimetro su un certo numero di campioni,
- premontare il campione con dispositivo di bloccaggio e bicchiere con bulloni non bloccati.

I campioni sono lucidati su un'estremità per renderla tagliente per facilitare la foratura del campione sul bicchiere di polistirolo. Questa procedura è fatta con lucidatrice e carta abrasiva.

Per capire meglio i cambiamenti di stress che si verificano durante la tensocorrosione, abbiamo incollato un estensimetro elettrico ciascuno su 6 campioni di DP800 (Fig. 5.6(1)). Inoltre, l'estensimetro deve essere posizionato nella zona del campione che supporta la tensione di prova, ma non è esposta all'acqua di mare. Questi 6 campioni di DP800 sono: 2 campioni zincati sottoposti a corrosione libera, 2 campioni dezincati sottoposti a corrosione libera e 2 campioni dezincati sottoposti a corrente catodica.

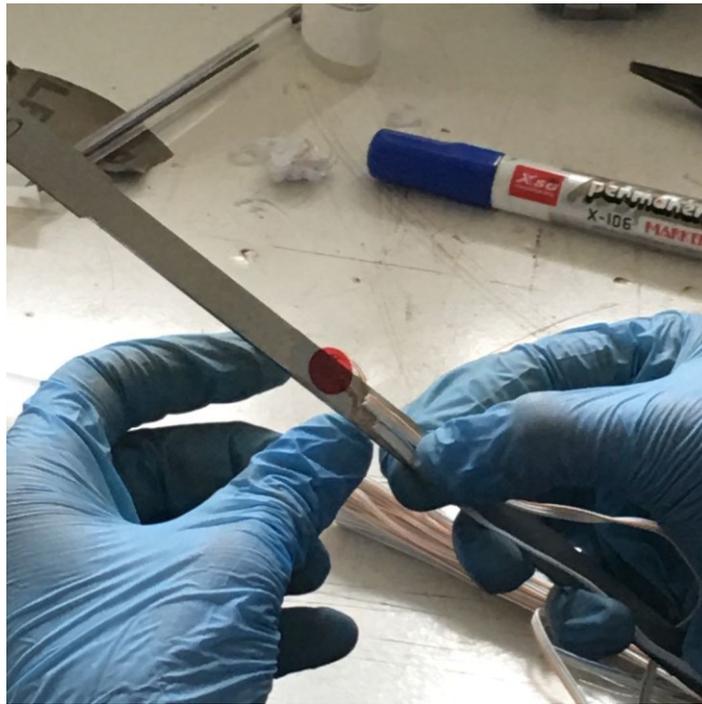


Fig. 5.6(1) Incollare estensimetro sul campione

La procedura di precarico consiste nei seguenti passi : prima viene caricato il campione utilizzando il dispositivo di caricamento e poi il provino caricato viene collegato meccanicamente al dispositivo di ritenuta e infine il dispositivo di caricamento viene scollegato. Poiché abbiamo scelto un dispositivo di ritenuta distinto dalla macchina di trazione per mantenere la tensione costante sollecitata dal campione durante il test dopo lo stressing, premontare il campione con questo dispositivo e bicchiere è necessario prima di precaricarlo. L'uso di un dispositivo di ritenuta distinto aumenta l'incertezza sperimentale, ma ha il vantaggio che il dispositivo di ritenuta è molto meno costoso del dispositivo di caricamento (il dispositivo di caricamento è una macchina per prove di trazione e il dispositivo di ritenuta è un anello economico) e consente di utilizzare il dispositivo di caricamento stesso solo per un breve periodo. Il dispositivo di ritenuta che usiamo noi è composto da un anello di vincolo d'acciaio (Fig. 5.6(3)), 4 piastre di serraggio d'acciaio (Fig. 5.6(4)) e 12 bulloni (vite a esagono incassato M10, lunghezza 40 mm) e può essere utilizzato per carichi assiali compresi nell'intervallo da 5 a 25 KN e sezioni di

campioni fino a 15 mm^2 . Questo dispositivo di ritenuta è anche molto più rigido del campione al fine di mantenere il campione a spostamento costante e minimizzare la deformazione elastica che causa la perdita di tensione sul provino durante il test.

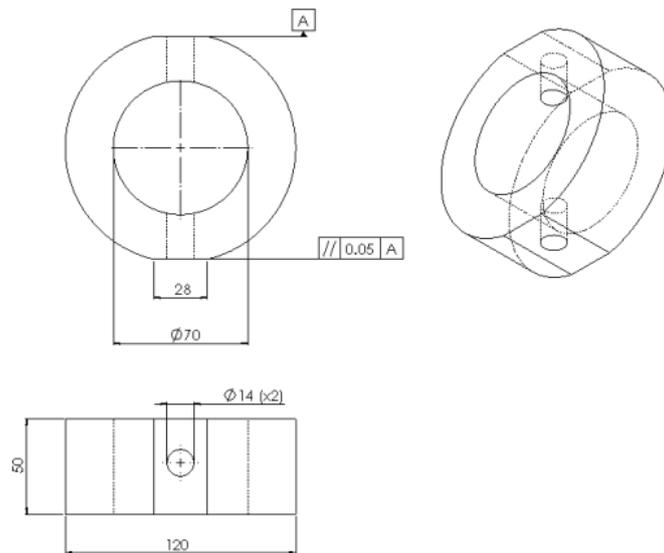


Fig. 5.6(3) Anello di vincolo(nota: dimensioni in [mm])

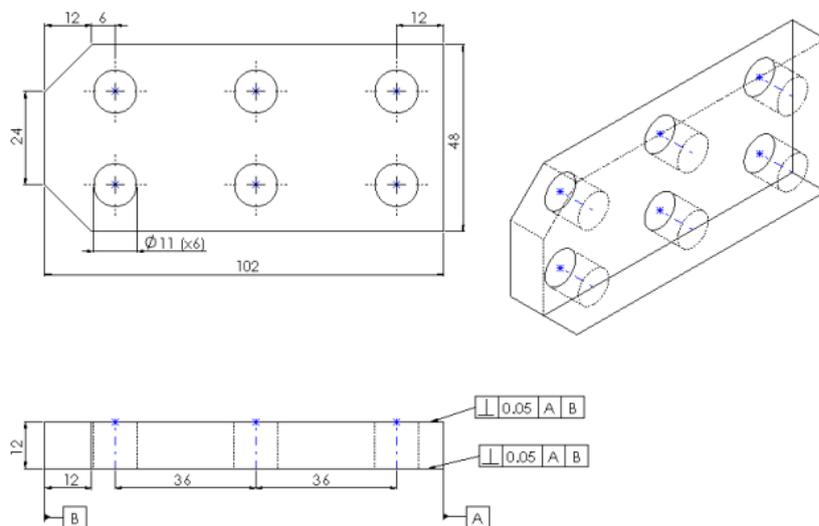


Fig. 5.6(4)Piastra di bloccaggio (nota: dimensioni in [mm])

La procedura di premontaggio è descritta con i seguenti passaggi e il campione premontato è mostrato in Fig.5.6(5).

- posare l'anello di vincolo orizzontalmente su appositi supporti (abbiamo usato altre piastre di bloccaggio come suoi supporti)
- mettere il bicchiere di polistirolo coassialmente nel foro centrale dell'anello di vincolo(diametro 70mm)
- inserire il campione già appuntito attraverso i due fori di diametro 14 mm dell'anello di vincolo perforando il bicchiere di polistirolo(nel caso del campione incollato con estensimetro, si deve fare molta attenzione a non danneggiare l'estensimetro durante questo passaggio)
- utilizzare i bulloni per bloccare liberamente le estremità del campione tra le due piastre di bloccaggio mantenendo l'anello nella stessa posizione del punto precedente e utilizzando i supporti adatti sotto le piastre in modo tale che la faccia da 48 x 12 mm di ciascuna piastra si poggia sulla faccia da 28 x 50 mm dell'anello



Fig. 5.6(5) il complessivo premontato

Dopo questa preparazione, si fa il precarico assiale di trazione del campione con la macchina di prova a trazione . Per questi due tipi di materiali, il valore della forza di caricamento del campione è il 99% della forza massima applicata durante la procedura di predeformazione. I valori di caricamento sono elencati nella Tab.5.6(1). Una volta raggiunto questo valore di forza, la zona di test del campione deve essere mantenuta a uno spostamento quasi costante per l'intera durata del test. I passaggi specifici per implementare questo processo operativo sono i seguenti:

- regolare il cilindro superiore della macchina in modo tale che la distanza tra i due cilindri sia adatta a mettere il complessivo di prova
- installare il campione, insieme con le piastre, l'anello , il bicchiere e i bulloni allentati nella macchina di prova a trazione. Poiché l'asse di caricamento della macchina è verticale, si appoggia la coppia di piastre inferiore prima sulla superficie dei morsetti inferiori della macchina, poi si appoggia l'anello sulla coppia di piastre inferiore e la coppia di piastre superiore si appoggia sull'anello, come mostrato nella Fig. 5.6(6). Nel caso della presenza di estensimetro, bisogna collegarlo con datalogger e PC (Fig. 5.6(7)).
- impostare la macchina nel modo di controllo di forza e il valore della forza predefinito di precarico
- prima bloccare il campione con i morsetti inferiori e poi bloccare il campione con i morsetti superiori.
- stabilizzare la forza di caricamento della macchina a 0 KN(nel caso della presenza d'estensimetro stabilizzarla per 120 secondi)
- caricare il campione fino al valore predefinito e stabilizzare questa forza per 120 secondi
- impostare la macchina nel modo di controllo dello spostamento
- chiudere e serrare tutti i bulloni con la chiave dinamometrica con una coppia di 20Nm (Fig. 5.6.(8))
- impostare la macchina nel modo di controllo di forza e rimuovere il carico della macchina gradualmente fino allo zero

- aprire i morsetti inferiori prima e poi aprire i morsetti superiori per smontare il complessivo del campione dalla macchina di prova di trazione
- mettere il complessivo del campione orizzontalmente a riposo sugli appositi supporti con l'asse dell'anello e bicchiere in posizione verticale



Fig. 5.6(6) il campione, le piastre, l'anello, il bicchiere e i bulloni sono montati nella macchina di prova di trazione prima del precarico

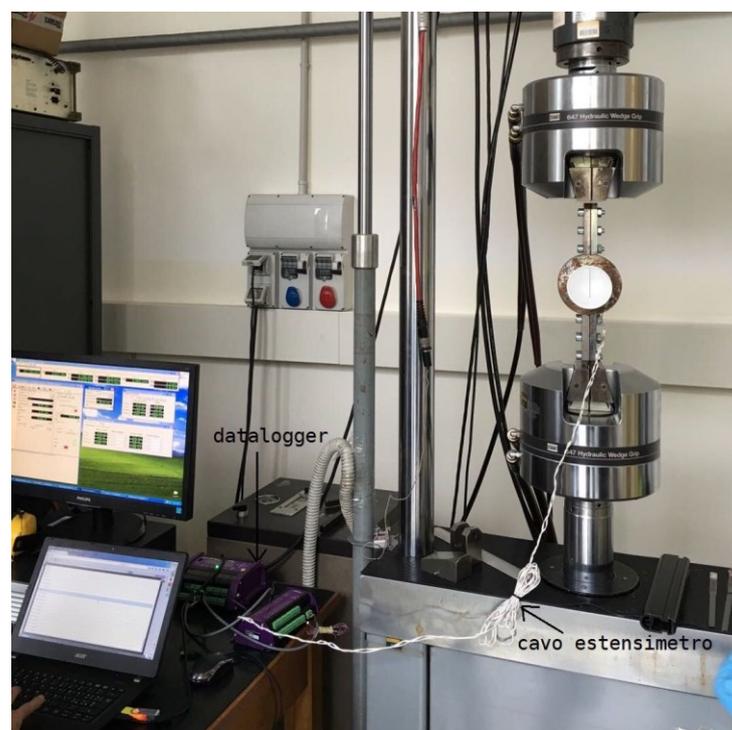


Fig. 5.6(7) Precarico del campione con l'estensimetro



Fig. 5.6(8) Serraggio bulloni

N.CAMPIONE	FORZA PRECARICO [KN]	N.CAMPIONE	FORZA PRECARICO [KN]
DP800-01	12,0	7075-04	10,4
DP800-02	12,0	7075-05	11,0
DP800-03	12,0	7075-06	10,3
DP800-04	12,1	7075-08	10,6
DP800-05	12,1	7075-09	10,1
DP800-06	11,8	7075-12	10,8
DP800-07	12,0	7075-17	10,4
DP800-08	11,9	7075-10	10,9
DP800-09	12,0	7075-11	10,5
DP800-10	11,8	7075-13	10,5
DP800-11	11,8	7075-14	10,7
DP800-12	11,8	7075-15	10,8
DP800-13	11,8	7075-16	10,8
DP800-14	11,8	7075-18	10,6
DP800-15	11,9	7075-19	10,7
DP800-16	11,8		
DP800-17	12,0		
DP800-18	11,8		
DP800-19	11,8		
DP800-20	12,0		
DP800-21	11,9		
DP800-22	11,8		
DP800-23	11,7		
DP800-24	11,7		
DP800-25	11,5		
DP800-26	11,9		
DP800-27	11,8		

Tab. 5.6(1) Valori di precarico

5.7 PROVA DI CORROSIONE LIBERA E CORROSIONE A CORRENTE CATODICA

Il processo seguito per questa prova di corrosione è il seguente:

- 1, i campioni devono essere immersi nella soluzione di prova entro 2 ore dall'inizio della procedura di precarico.
- 2, per ogni campione devono essere utilizzati almeno 250 ml di soluzione.
- 3, la prova di corrosione libera inizia quando la zona di test del campione è completamente immersa nella soluzione. Se il campione si rompe all'interno dell' area prova entro 300 ore dall'inizio del test, il test termina e viene registrato il tempo di frattura. Se il campione non si rompe, il test termina dopo 300 ore. Se il campione si rompe fuori dalla zona del test, il test non è valido. La rottura è definita come separazione meccanica completa.
- 4, la prova di corrosione a corrente catodica viene eseguita allo stesso modo della prova di corrosione libera, ma con le seguenti eccezioni: dal momento in cui il campione viene immerso nella soluzione di prova, il campione è collegato al catodo di un generatore di corrente costante, un elettrodo inerte viene immerso nella soluzione acquosa e collegato all'anodo dello stesso generatore e viene applicata una densità di corrente costante di $0,6 \pm 0,1 \text{ mA / cm}^2$ per 5 minuti. Il test inizia quando c'è la corrente.

Le prove di corrosione libera di tutti e due i materiali e la prova di corrosione a corrente catodica del campione d'acciaio DP800, sono state eseguite nell'acqua di mare sintetica (L'acqua di mare sintetica è composta da: cloruro di sodio al 3.5% in peso con purezza minima 99.5%, tiocianato di ammonio di 0.1% in peso con purezza minima 99% e acqua distillata) con tiocianato di ammonio utilizzato come veleno per la ricombinazione dell'idrogeno. Invece per la prova a corrente catodica del campione di lega di alluminio 7075, sono usati

due tipi di soluzioni di prova. Una soluzione è acqua di mare sintetica e l'altra è la soluzione tampone che si oppone alla variazione del pH per aggiunte moderate di acidi o basi.

Prima di mettere la soluzione di prova nel bicchiere, dobbiamo sigillare i fori del bicchiere applicando un sigillante siliconico. Per fare questa operazione di sigillatura è necessario utilizzare guanti di ispezione, spatola e siringa. Dopo questo passaggio dobbiamo spostare i campioni assemblati sul banco di prova. I complessivi di campioni sono posati con le loro piastre appoggiati su due pali di legno a sezione quadrata orizzontali esterni e perpendicolari ai campioni che sono posti sul tavolo da laboratorio. Invece i due pali di legno quadrati orizzontali interni che sono posizionati a circa 1cm sotto l'anello servono per impedire la caduta dell' anello di vincolo quando si rompe un campione e l'anello di questo campione non è più sostenuto dalla forza di attrito derivante dalla forza di carico assiale (come mostrato nella Fig. 5.7(1)).



Fig. 5.7(1) Banco di prova con 4 pali di legno

Con la configurazione precedente, quando si rompe il campione ogni coppia di piastre insieme al campione rotto ruota e si ferma in una posizione obliqua, ma si appoggia ancora sui pali di legno ed entrambe le superfici di frattura rimangono all'interno della

soluzione acquosa, ciò consente di utilizzare più celle galvaniche in serie e continuare il test. E quando si rompe il campione, il grande spostamento dell'anello e delle piastre può essere utilizzato per tirare e scollegare un connettore elettrico fermando il datalogger; ciò consente di registrare il tempo di frattura. Un connettore a un solo pin e i suoi fili per questo scopo sono mostrati nella Fig. 5.7(2).

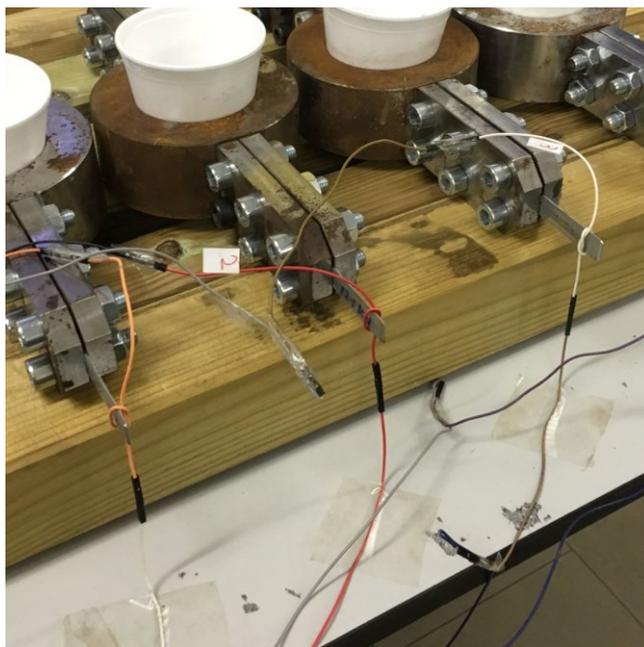


Fig. 5.7(2) Connettore a uno spin all'estremità del campione

Nella prova di corrosione a corrente catodica, è necessario installare la cella galvanica. Un elettrodo inerte collegato all'anodo dello stesso generatore viene immerso nella soluzione acquosa e fissato al bicchiere di polistirolo tramite due palette per caffè (Fig 5.7(3)). Un connettore a coccodrillo è applicato all'estremità del campione e utilizzato come catodo così che il campione è collegato al catodo di un generatore di corrente costante. Alla fine viene applicata una densità di corrente costante di $0,6 \pm 0,1 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Questa configurazione è mostrata in Fig. 5.7(4) .



Fig. 5.7(3) Elettrodo inerte assemblato con palette per caffè



Fig 5.7(4) Banco di prova per corrosione a corrente catodica

CAPITOLO 6

RISULTATI

6.1 Risultati ottenuti dall'estensimetro

L'acquisizione dei dati dell'estensimetro durante la prova di test di corrosione è stata poco utile perché solo uno degli estensimetri è arrivato fino alla fine nella vita del campione mentre gli altri si sono rotti prima. Probabilmente ciò è dovuto o alla colla, o al processo di incollaggio per incollare l'estensimetro oppure alla durata della prova di corrosione. Comunque gli estensimetri sono stati particolarmente utili durante la fase di precarico. Ora eseguiamo l'analisi dei dati ottenuti durante il precarico per i campioni con estensimetri installati uno per uno.

6.1.1 La prima serie di campioni DP800-07 (EST-10) e DP800-06 (EST-9)

Come accennato in precedenza, prima di caricare il campione nella macchina per prove di trazione, avevamo tenuto il campione per un certo periodo di tempo (120s) a 0 KN e dopo avevamo caricato fino al valore predefinito e avevamo mantenuto questo spostamento di precarico per 120s. Il campione DP800-10 ha montato l'estensimetro N.10 ed ha fornito un'acquisizione dati come mostra nella Tab. 6.1.1. (nota: a causa della limitazione della lunghezza della pagina, alcuni dati non importanti sono nascosti). Poiché l'estensimetro mi ha dato il ppm (parti per milione) con il valore iniziale intorno al -1310 ppm e la forza, prima di caricarlo era 0 KN, la normalizzazione di dati è molto necessaria. In teoria, il valore iniziale letto dall'estensimetro deve essere bilanciato dal valore iniziale della forza di precarico, ma in pratica l'estensimetro non legge esattamente dal zero ppm. Ciò è una cosa abbastanza normale e può essere spiegato come segue. La configurazione del sistema estensimetro e datataker si può

schematizzare come un ponte di Wheatstone (Fig.6.1.1(1)): i due fili incrociati dell'estensimetro come due resistenze variabili R_v del ponte di Wheatstone e sono montati uno sopra l'altro e poi in sostanza il datataker mediante una programma di simulazione nel suo interno crea altre due resistenze costanti R . Il datataker applica una tensione di eccitazione che è V_S e misura una tensione di uscita V_G che è calcolata tramite $V_G = (R_v/(R_v + R_v) - R/(R + R)) V_S$. In sostanza quel numero che è letto dall'estensimetro è il rapporto V_G/V_S , misurato in parti per milione. Poiché nominalmente le resistenze sono uguali, il valore di V_G/V_S a riposo dovrebbe essere zero. Se non è zero, le quattro resistenze non sono proprio uguali. Al variare della tensione applicata sul campione, il campione si allunga e quindi c'è una deformazione dell'estensimetro che va a fare variare la resistenza. Una resistenza variabile dell'estensimetro (che è orientata in direzione assiale) aumenta invece l'altra resistenza variabile (che è perpendicolare) che si abbassa per effetto Poisson. Quindi con questo fatto, i valori ppm cambiano. Pertanto la direzione e il senso dei fili dell'estensimetro posizionati sul campione determinano che il valore iniziale di ppm inizia dal valore negativo -1310 ppm circa non da zero.

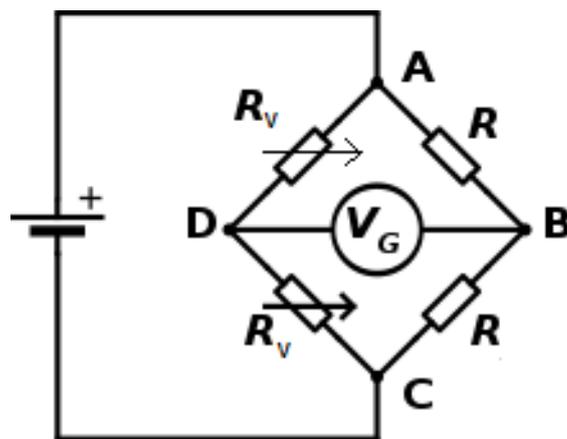


Fig. 6.1.1(1) Ponte di Wheatstone

Timestamp	Camp. Esten. 10		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)			
	ppm	kN					ppm	kN
5/6/17 15:39:21	-1296	0,0	24,7	24,8	33,0		-1316,0	0,0
5/6/17 15:39:31	-1295	0,0	24,7	24,8	33,0		-8819,5	12,0
5/6/17 15:39:41	-1296	0,0	24,7	24,8	33,0			
5/6/17 15:39:51	-1297	0,0	24,7	24,7	33,0			10,4
5/6/17 15:40:01	-1298	0,0	24,7	24,7	33,0			
5/6/17 15:40:11	-1318	0,0	24,6	24,7	33,0			86%
5/6/17 15:40:51	-1310	0,0	24,6	24,8	33,0			
5/6/17 15:41:01	-1313	0,0	24,7	24,8	33,0			
5/6/17 15:41:11	-1308	0,0	24,7	24,9	33,0			
5/6/17 15:41:21	-1319	0,0	24,6	24,8	33,0			
5/6/17 15:41:31	-1319	0,0	24,5	24,8	33,0			
5/6/17 15:41:41	-1320	0,0	24,5	24,8	33,0			
5/6/17 15:41:51	-1318	0,0	24,5	24,8	33,0			
5/6/17 15:42:01	-1318	0,0	24,6	24,9	33,0			
5/6/17 15:42:11	-1318	0,0	24,6	24,9	33,1			
5/6/17 15:42:21	-1316	0,0	24,7	24,9	33,1			
5/6/17 15:42:31	-1316	0,0	24,7	24,9	33,1			
5/6/17 15:42:41	-1317	0,0	24,6	24,9	33,1			
5/6/17 15:42:51	-2626	2,1	24,6	24,9	33,1			
5/6/17 15:43:01	-5236	6,3	24,7	24,9	33,1			
5/6/17 15:43:11	-8012	10,7	24,7	25,0	33,1			
5/6/17 15:43:21	-8549	11,6	24,7	25,0	33,1			
5/6/17 15:43:31	-8632	11,7	24,7	25,0	33,1			
5/6/17 15:43:41	-8689	11,8	24,7	25,0	33,2			
5/6/17 15:43:51	-8733	11,9	24,7	25,0	33,2			
5/6/17 15:44:01	-8770	11,9	24,7	25,0	33,2			
5/6/17 15:44:11	-8797	12,0	24,8	25,0	33,2			
5/6/17 15:44:21	-8823	12,0	24,8	25,0	33,2			
5/6/17 15:44:31	-8846	12,0	24,8	25,1	33,2			
5/6/17 15:44:41	-8877	12,1	24,7	25,0	33,2			
5/6/17 15:44:51	-8898	12,1	24,7	24,9	33,2			
5/6/17 15:45:01	-8917	12,2	24,7	24,9	33,2			
5/6/17 15:45:11	-8928	12,2	24,7	24,9	33,2			
5/6/17 15:45:21	-8924	12,2	24,7	24,9	33,3			
5/6/17 15:50:01	-7799	10,4	24,8	25,1	33,6			
5/6/17 15:50:11	-7802	10,4	24,7	25,0	33,6			
5/6/17 15:50:21	-7798	10,4	24,6	24,9	33,6			
5/6/17 15:50:31	-7796	10,4	24,6	24,9	33,6			
5/6/17 15:50:41	-7795	10,4	24,5	24,8	33,6			
5/6/17 15:50:51	-7795	10,4	24,6	24,9	33,6			
5/6/17 15:51:01	-7795	10,4	24,6	24,9	33,7			
5/6/17 15:51:11	-7795	10,4	24,6	24,8	33,7			
5/6/17 15:51:21	-7794	10,4	24,6	24,8	33,7			
5/6/17 15:51:31	-7793	10,4	24,5	24,8	33,7			
5/6/17 15:51:41	-7788	10,4	24,5	24,9	33,7			
5/6/17 15:51:51	-7791	10,4	24,5	24,9	33,7			

Tab. 6.1.1(1). Dati del campione DP800-07 durante il precarico

Dalla Tab. 6.1.1(1) si vede che in sostanza all'inizio la forza è impostata effettivamente allo zero KN e poi dopo è aumentata. Per fare questa normalizzazione, prima si devono impostare i valori nelle macchine. I valori in giallo corrispondono ai valori 0 KN, invece quelli in blue corrispondono a 12 KN. Poi ho fatto semplicemente un allineamento applicando una formula: la forza 0 KN corrisponde alla media dei valori ppm in giallo misurati e la forza 12 KN corrisponde alla media dei valori ppm in blue misurati. E da questo ho scritto una formula che mi converte i ppm in KN tenendo conto che -1316 deve essere 0, -8890 deve essere -12 e altri sono linearmente nel mezzo. La prima colonna di questa tabella è il tempo. Ho preso non tutti i valori in 2 minuti ma in sostanza ho preso esattamente i 12 valori più vicini circa 2 minuti considerato che lì c'era una acquisizione abbastanza veloce. Prima ho fatto il grafico ppm(Fig.6.1.1(2)).

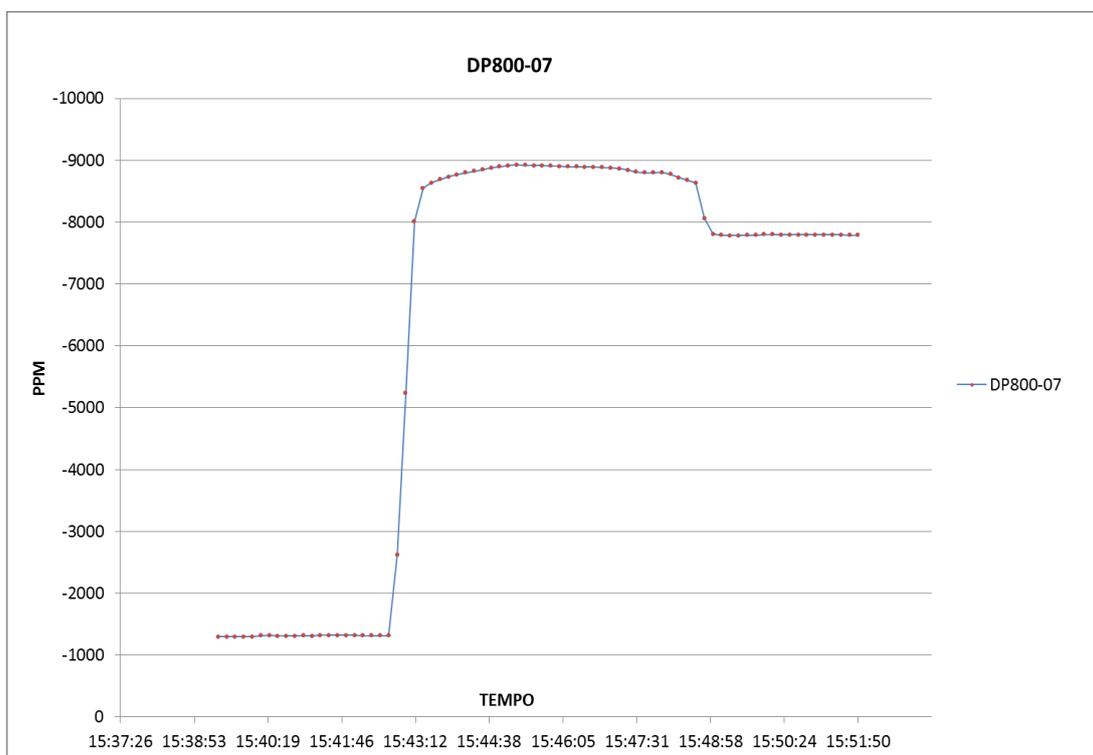


Fig. 6.1.1(2) Grafico PPM del campione DP800-07 durante il precarico

Dalla Fig. 6.1.1(2) si vede che i valori sono quasi costanti all'inizio e poi c'è una variazione rapida in poche decine di secondi e poi si arriva ad un livello più alto. Questo è dovuto al fatto che la macchina stava caricando il campione e quando aveva raggiunto il valore predefinito del precarico, si era mantenuta la forza per due minuti. Alla fine nel grafico si finisce con un livello un po' basso di ppm che è la cosa veramente più interessante. Perché dopo aver fatto la prova di precarico e il serraggio di bulloni, abbiamo scaricato il campione dalla macchina per prove di trazione e l'abbiamo tenuto a riposo per 2 o 3 minuti. Questi 2 minuti corrispondono all'ultimo tratto del grafico. Quindi questo è il vero carico del campione che è più basso rispetto al carico predefinito del precarico. Qui ho calcolato il carico finale che è dell'ordine di 10.4 KN. Per calcolare questo il carico finale, ho ipotizzato che il comportamento della deformazione sia elastico e la linearità valida sempre, e quindi ho riutilizzato la stessa formula. Riutilizzando la zona verde e continuando la stessa formula mi dà il carico 10.4 KN che è l'86% di quello massimo 12 KN (si vede nella Tab 6.1.1(1)). Quindi c'è stata una perdita notevole del carico in qualche gioco del complessivo del campione.

La Tab. 6.1.1(2) contiene l'acquisizione dati del campione DP800-07 dopo il precarico e da cui si vede che tra il 5/6/17 ed il 28/6/17, la deformazione rimane costante perché nell'intervallo di tempo tra 5/6/17 16:20:01 e 5/6/17 17:04:01, il campione era stato messo al banco di prova e praticamente l'estensimetro mi dà lo stesso risultato della forza 10.4 KN. L'altra acquisizione a 28/6/17 10:00:01 dopo diversi giorni è sempre 10.4KN il che significa che i bulloni non si sono allentati. L'ulteriore acquisizione è dal 28/6/17 10:52:01 poco dopo mi dà un valore molto più basso 2.1 KN e non mi dà un valore 0 KN. Questo è dovuto al fatto che il campione è stato smontato e la deformazione del campione non è tutta elastica.

Timestamp	Camp. Esten. 10	Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)
5/6/17 16:20:01	-7813	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:24:01	-7812	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:28:01	-7811	10,4	25,7	32,2
5/6/17 16:32:01	-7812	10,4	25,7	32,2
5/6/17 16:36:01	-7811	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:40:01	-7809	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:44:01	-7810	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:48:01	-7808	10,4	25,6	32,2
5/6/17 16:52:01	-7812	10,4	25,7	32,2
5/6/17 16:56:01	-7812	10,4	25,8	32,2
5/6/17 17:00:01	-7813	10,4	25,7	32,2
5/6/17 17:04:01	-7817	10,4	25,7	32,2
28/6/17 10:00:01	-7805	10,4	24,3	31,2
28/6/17 10:04:01	-7815	10,4	24,4	31,3
28/6/17 10:08:01	-7820	10,4	24,4	31,3
28/6/17 10:12:01	-7823	10,4	24,3	31,3
28/6/17 10:16:01	-7831	10,4	24,4	31,4
28/6/17 10:20:01	-7821	10,4	24,4	31,4
28/6/17 10:24:01	-7811	10,4	24,4	31,5
28/6/17 10:28:01	-7809	10,4	24,4	31,5
28/6/17 10:32:01	-7802	10,4	24,5	31,5
28/6/17 10:36:01	-7805	10,4	24,5	31,6
28/6/17 10:40:01	-7807	10,4	24,5	31,6
28/6/17 10:44:01	-7816	10,4	24,6	31,7
28/6/17 10:52:01	-2624	2,1	24,8	31,7
28/6/17 10:56:01	-2615	2,1	24,8	31,8
28/6/17 11:00:01	-2608	2,1	24,6	31,8
28/6/17 11:04:01	-2599	2,1	24,7	31,8
28/6/17 11:08:01	-2602	2,1	24,6	31,8
28/6/17 11:12:01	-2606	2,1	24,7	31,8
28/6/17 11:16:01	-2613	2,1	24,6	31,8
28/6/17 11:20:01	-2620	2,1	24,7	31,8
28/6/17 11:24:01	-2620	2,1	24,7	31,8

Tab. 6.1.1(2) Dati del campione DP800-07 dopo il precarico

Per il campione DP800-06 con estensimetro N.9, i dati relativi sono mostrati nella Tab. 6.1.1(3) e nella Fig. 6.1.1(3).

Timestamp	Camp. Esten. 09		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)		
	ppm	kN				ppm	kN
5/6/17 14:49:01	-195	-0,4	23,9	24,2	32,0	-449,6	0,0
5/6/17 14:49:11	-142	-0,5	23,9	24,2	32,0	-7637,8	11,8
5/6/17 14:49:22	-231	-0,4	24,0	24,2	32,0		
5/6/17 14:49:31	-272	-0,3	24,0	24,2	32,0		8,5
5/6/17 14:49:41	-221	-0,4	24,0	24,2	32,1		
5/6/17 14:49:51	-247	-0,3	24,0	24,3	32,1		72%
5/6/17 14:58:31	-555	0,2	24,3	24,5	33,0		
5/6/17 14:58:41	-456	0,0	24,4	24,6	33,0		
5/6/17 14:58:51	-433	0,0	24,5	24,7	33,0		
5/6/17 14:59:01	-473	0,0	24,6	24,6	33,0		
5/6/17 14:59:11	-488	0,1	24,6	24,7	33,1		
5/6/17 14:59:21	-507	0,1	24,5	24,8	33,1		
5/6/17 14:59:31	-485	0,1	24,4	24,7	33,1		
5/6/17 14:59:41	-539	0,1	24,4	24,7	33,1		
5/6/17 14:59:51	-452	0,0	24,4	24,7	33,1		
5/6/17 15:00:01	-139	-0,5	24,4	24,8	33,2		
5/6/17 15:00:11	-477	0,0	24,5	24,8	33,2		
5/6/17 15:00:21	-390	-0,1	24,5	24,8	33,2		
5/6/17 15:00:31	-649	0,3	24,6	24,8	33,2		
5/6/17 15:00:41	-2392	3,2	24,7	24,8	33,2		
5/6/17 15:00:51	-5141	7,7	24,6	24,8	33,2		
5/6/17 15:01:01	-7294	11,2	24,6	24,7	33,3		
5/6/17 15:01:11	-7449	11,5	24,6	24,7	33,3		
5/6/17 15:01:22	-7484	11,5	24,6	24,7	33,3		
5/6/17 15:01:31	-7534	11,6	24,6	24,7	33,3		
5/6/17 15:01:41	-7565	11,7	24,5	24,6	33,3		
5/6/17 15:01:51	-7582	11,7	24,4	24,6	33,3		
5/6/17 15:02:01	-7606	11,7	24,4	24,6	33,3		
5/6/17 15:02:11	-7673	11,9	24,5	24,6	33,4		
5/6/17 15:02:21	-7801	12,1	24,4	24,6	33,4		
5/6/17 15:02:31	-7664	11,8	24,4	24,6	33,4		
5/6/17 15:02:41	-7721	11,9	24,5	24,6	33,4		
5/6/17 15:02:51	-7657	11,8	24,5	24,6	33,4		
5/6/17 15:03:01	-7615	11,8	24,5	24,6	33,4		
5/6/17 15:03:11	-7751	12,0	24,5	24,6	33,4		
5/6/17 15:12:41	-5674	8,6	24,7	24,9	33,9		
5/6/17 15:12:51	-5473	8,2	24,6	24,9	33,9		
5/6/17 15:13:01	-5530	8,3	24,5	24,8	33,9		
5/6/17 15:13:11	-5633	8,5	24,5	24,7	33,9		
5/6/17 15:13:21	-5744	8,7	24,4	24,7	33,9		
5/6/17 15:13:31	-5663	8,6	24,5	24,7	34,0		
5/6/17 15:13:41	-5735	8,7	24,6	24,7	34,0		
5/6/17 15:13:51	-5776	8,7	24,7	24,8	34,0		
5/6/17 15:14:01	-5687	8,6	24,7	24,9	34,0		
5/6/17 15:14:11	-5712	8,6	24,7	25,0	34,0		
5/6/17 15:14:21	-5624	8,5	24,7	25,0	34,0		
5/6/17 15:14:31	-5484	8,3	24,7	24,9	34,0		

Tab. 6.1.1 (3) Dati del campione DP800-06 durante il precarico

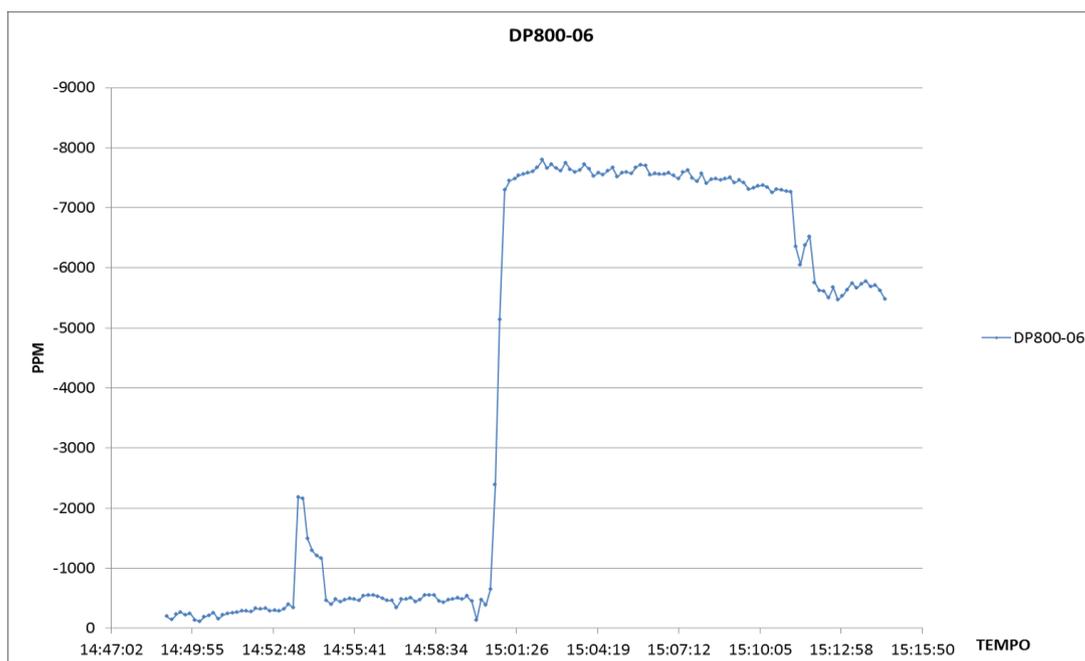


Fig. 6.1.1(3). Grafico PPM del campione DP800-06 durante il precarico

Alla fine, ho messo il grafico forza-tempo dei due campioni nella Fig. 6.1.1(4).

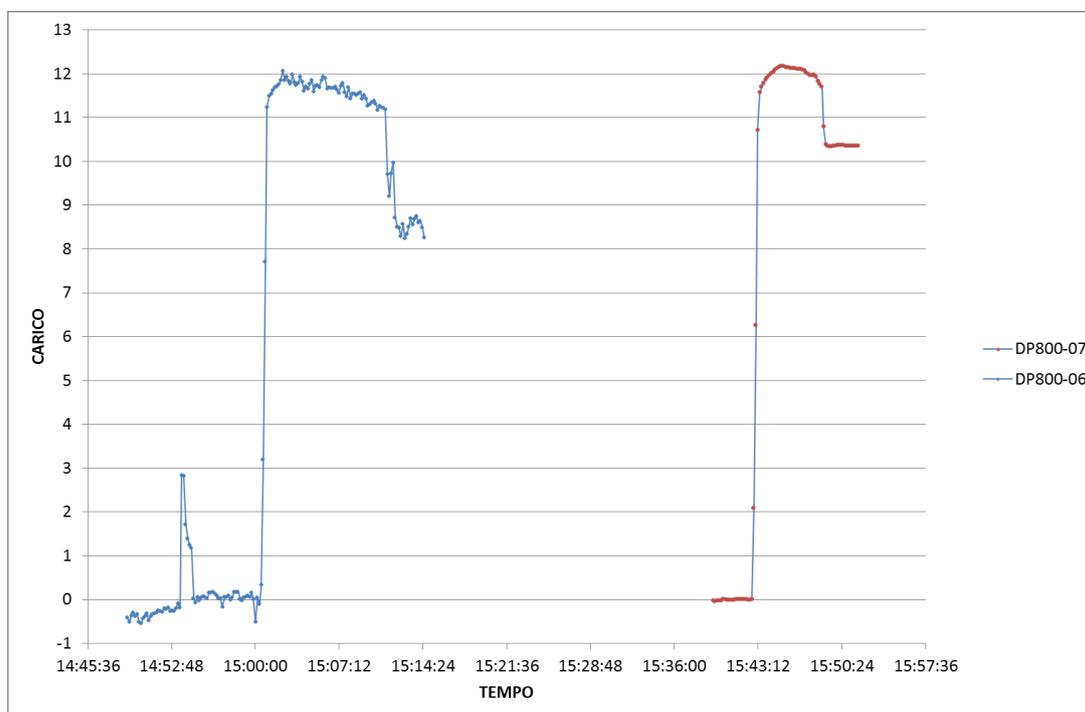


Fig. 6.1.1(4). Grafico carico-tempo del campione DP800-06 durante il precarico

6.1.2 La seconda serie di campioni DP800-15 e DP800-16

Per i campioni DP800-15 e DP800-16, abbiamo messo due estensimetri nella stessa spina del datataker (#9 #10). E poi ho fatto esattamente lo stesso aggiornamento. I dati ottenuti dall'estensimetro del campione DP800-15 e DP800-16 sono messi nella Tab. 6.1.2(1) e Tab. 6.1.2(2) rispettivamente. Dalla Tab. 6.1.2(1), si vede che si è ottenuto un valore più basso, 9.3 KN dopo il precarico e un valore un po' più alto 9.4 KN quando il campione è stato messo sul banco di prova cioè dovuto che probabilmente abbiamo toccato qualche cavo dell'estensimetro durante lo spostamento del campione. I corrispondenti grafici ppm e forza-tempo sono mostrati nella Fig. 6.1.2(1) e Fig. 6.1.2(2).

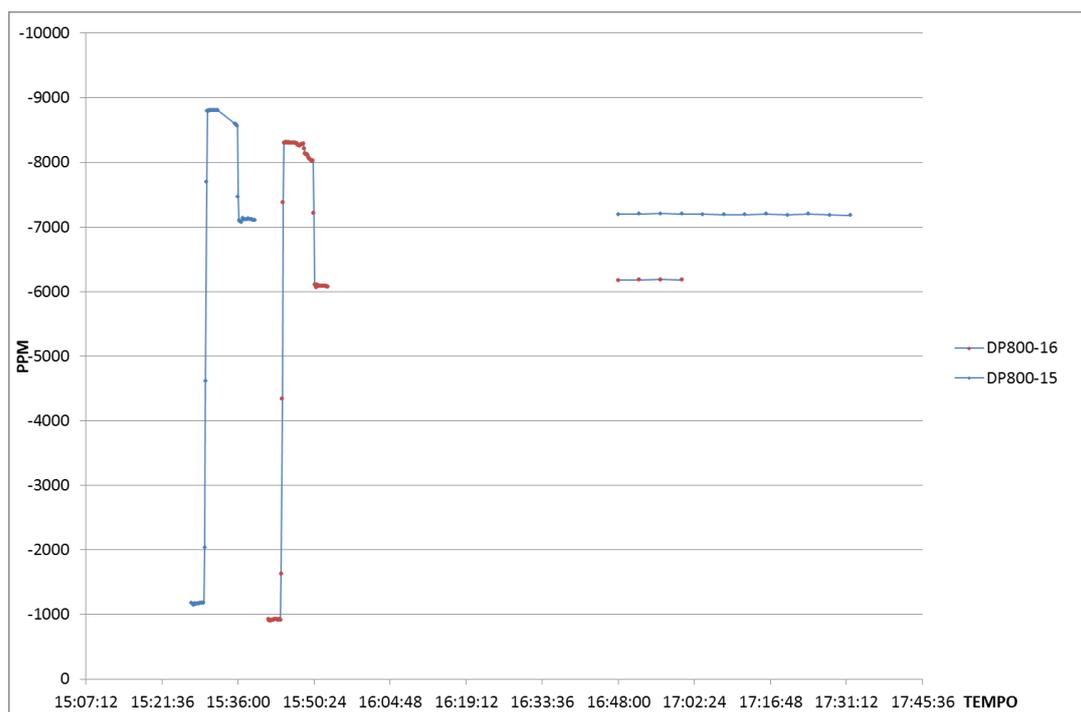


Fig. 6.1.2(1) Grafico PPM del campione DP800-15 e DP800-16

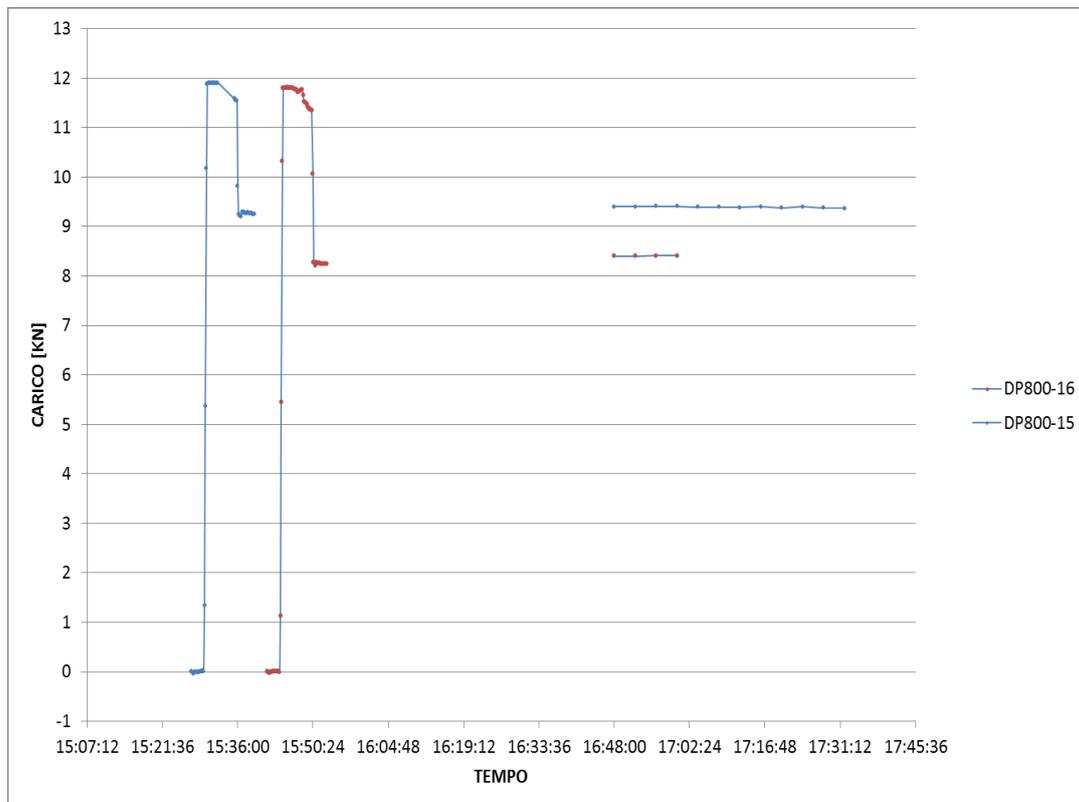


Fig. 6.1.2(2) Grafico carico-tempo del campione DP800-15 e DP800-16

Da queste due figure si vede che ci sono dei tratti orizzontali separati che corrispondono ai valori del ppm o carico quando il campione è spostato e messo sul banco di prova. Questi valori sono un po' più alti rispetto ai valori ottenuti prima di spostare il campione, a causa di potenziali carenze di attenzione durante lo spostamento del campione dal laboratorio di prova meccanica al laboratorio di prova di corrosione.

Timestamp	Camp. Esten. 09		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)			
	ppm	kN					ppm	kN
28/6/17 15:27:13	-1183	0,0	26,2	27,0	33,0		-1172,8	0,0
28/6/17 15:27:21	-1167	0,0	26,4	27,2	33,0		-8803,9	11,9
28/6/17 15:27:31	-1152	0,0	26,4	27,2	33,0			
28/6/17 15:27:41	-1170	0,0	26,3	27,1	33,0			9,3
28/6/17 15:27:51	-1168	0,0	26,3	27,1	32,9			
28/6/17 15:28:01	-1163	0,0	26,3	27,1	32,9			78%
28/6/17 15:28:12	-1168	0,0	26,3	27,1	32,9			
28/6/17 15:28:22	-1164	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:28:32	-1167	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:28:42	-1173	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:28:52	-1179	0,0	26,3	27,1	32,9			
28/6/17 15:29:02	-1178	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:29:12	-1178	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:29:22	-1185	0,0	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:29:31	-1182	0,0	26,3	27,2	32,9			
28/6/17 15:29:42	-2032	1,3	26,3	27,2	32,9			
28/6/17 15:29:52	-4611	5,4	26,4	27,2	32,9			
28/6/17 15:30:02	-7700	10,2	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:30:12	-8791	11,9	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:30:22	-8803	11,9	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:30:31	-8799	11,9	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:30:42	-8804	11,9	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:30:52	-8804	11,9	26,5	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:02	-8804	11,9	26,5	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:12	-8807	11,9	26,5	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:22	-8805	11,9	26,4	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:32	-8806	11,9	26,5	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:42	-8804	11,9	26,5	27,3	32,9			
28/6/17 15:31:52	-8804	11,9	26,6	27,3	33,0			
28/6/17 15:32:02	-8803	11,9	26,6	27,3	33,0			
28/6/17 15:32:13	-8805	11,9	26,6	27,3	33,0			
28/6/17 15:37:22	-7122	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:37:32	-7119	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:37:42	-7118	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:37:52	-7126	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:02	-7126	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:12	-7120	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:21	-7116	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:31	-7120	9,3	26,7	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:42	-7115	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:38:51	-7110	9,3	26,6	27,4	33,0			
28/6/17 15:39:01	-7107	9,3	26,7	27,4	33,0			
28/6/17 15:39:12	-7107	9,3	26,7	27,4	33,1			
28/6/17 16:48:01	-7199	9,4	25,5	25,7	30,4			
28/6/17 16:52:01	-7201	9,4	25,5	25,8	30,6			
28/6/17 16:56:01	-7207	9,4	25,5	25,8	30,8			
28/6/17 17:00:01	-7205	9,4	25,5	25,7	31,0			
28/6/17 17:04:01	-7197	9,4	25,5	25,7	31,1			
28/6/17 17:08:01	-7194	9,4	25,4	25,7	31,2			
28/6/17 17:12:01	-7190	9,4	25,4	25,7	31,3			
28/6/17 17:16:01	-7200	9,4	25,4	25,7	31,5			
28/6/17 17:20:01	-7186	9,4	25,4	25,6	31,5			
28/6/17 17:24:01	-7204	9,4	25,3	25,6	31,6			
28/6/17 17:28:01	-7183	9,4	25,4	25,6	31,6			
28/6/17 17:32:01	-7181	9,4	25,4	25,6	31,7			

Tab. 6.1.2(1) Dati del campione DP800-15 prima della prova di corrosione

Timestamp	Camp. Esten. 10		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)			
	ppm	kN					ppm	kN
28/6/17 15:41:43	-922	0,0	26,4	27,2	33,1		-919,2	0,0
28/6/17 15:41:51	-910	0,0	26,6	27,5	33,1		-8307,3	11,8
28/6/17 15:42:02	-903	0,0	26,7	27,5	33,1			
28/6/17 15:42:12	-913	0,0	26,7	27,5	33,1			8,3
28/6/17 15:42:22	-909	0,0	26,6	27,4	33,1			
28/6/17 15:42:32	-918	0,0	26,6	27,4	33,1			70%
28/6/17 15:42:42	-920	0,0	26,6	27,4	33,1			
28/6/17 15:42:52	-922	0,0	26,5	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:02	-926	0,0	26,5	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:12	-923	0,0	26,6	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:22	-924	0,0	26,6	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:32	-920	0,0	26,7	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:42	-921	0,0	26,7	27,4	33,1			
28/6/17 15:43:51	-923	0,0	26,7	27,5	33,1			
28/6/17 15:44:01	-912	0,0	26,7	27,5	33,1			
28/6/17 15:44:12	-1626	1,1	26,8	27,5	33,1			
28/6/17 15:44:22	-4336	5,5	26,7	27,4	33,1			
28/6/17 15:44:32	-7380	10,3	26,8	27,4	33,1			
28/6/17 15:44:42	-8305	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:44:51	-8307	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:45:01	-8312	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:45:11	-8309	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:45:21	-8304	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:45:31	-8316	11,8	26,7	27,4	33,2			
28/6/17 15:45:41	-8308	11,8	26,7	27,5	33,2			
28/6/17 15:45:51	-8306	11,8	26,7	27,5	33,2			
28/6/17 15:46:01	-8306	11,8	26,8	27,5	33,2			
28/6/17 15:46:12	-8306	11,8	26,8	27,5	33,3			
28/6/17 15:46:22	-8307	11,8	26,8	27,5	33,3			
28/6/17 15:46:32	-8303	11,8	26,8	27,5	33,3			
28/6/17 15:51:12	-6091	8,3	26,7	27,6	33,7			
28/6/17 15:51:21	-6089	8,3	26,8	27,6	33,7			
28/6/17 15:51:31	-6086	8,3	26,8	27,6	33,8			
28/6/17 15:51:42	-6090	8,3	26,8	27,6	33,8			
28/6/17 15:51:52	-6085	8,3	26,8	27,6	33,8			
28/6/17 15:52:02	-6085	8,3	26,9	27,6	33,8			
28/6/17 15:52:12	-6085	8,3	26,9	27,6	33,8			
28/6/17 15:52:22	-6082	8,2	26,9	27,6	33,8			
28/6/17 15:52:32	-6083	8,2	26,8	27,6	33,8			
28/6/17 15:52:42	-6083	8,2	26,8	27,5	33,8			
28/6/17 15:52:52	-6079	8,2	26,8	27,6	33,9			
28/6/17 15:53:02	-6080	8,2	26,8	27,6	33,9			

Tab. 6.1.2(2) Dati del campione DP800-16 prima della prova di corrosione

6.1.3 La terza serie di campioni DP800-17 (EST-11) e DP800-18 (EST-12)

L'estensimetro del campione DP800-17 si è rotto prima della rottura del campione come era accaduto nei casi precedenti. Invece quello del campione DP800-18 è l'unico che funzionava bene e ha registrato la rottura del campione. I dati ottenuti prima della prova di corrosione su questi due campioni sono riportati nella Tab. 6.1.3(1) e Tab. 6.1.3(2).

Timestamp	Camp. Esten. 09		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)		
	ppm	kN				ppm	kN
6/7/17 10:45:01	-1281	0,0	27,7	27,8	32,1	-1284,9	0,0
6/7/17 10:45:11	-1257	0,0	27,7	27,9	32,1	-9016,2	12,0
6/7/17 10:45:21	-1262	0,0	27,6	27,8	32,1		
6/7/17 10:45:31	-1284	0,0	27,5	27,8	32,1		10,4
6/7/17 10:45:41	-1318	0,1	27,5	27,8	32,1		
6/7/17 10:45:51	-1277	0,0	27,6	27,8	32,1		87%
6/7/17 10:46:01	-1276	0,0	27,4	27,7	32,1		
6/7/17 10:46:11	-1286	0,0	27,3	27,7	32,1		
6/7/17 10:46:21	-1289	0,0	27,3	27,7	32,1		
6/7/17 10:46:31	-1292	0,0	27,3	27,7	32,1		
6/7/17 10:46:41	-1294	0,0	27,2	27,7	32,1		
6/7/17 10:46:51	-1285	0,0	27,1	27,8	32,1		
6/7/17 10:47:01	-1284	0,0	27,2	27,8	32,1		
6/7/17 10:47:11	-1282	0,0	27,2	27,8	32,1		
6/7/17 10:47:21	-1283	0,0	27,3	27,8	32,2		
6/7/17 10:47:31	-1284	0,0	27,3	27,8	32,2		
6/7/17 10:47:41	-1284	0,0	27,4	27,8	32,2		
6/7/17 10:47:51	-1280	0,0	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:01	-1296	0,0	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:11	-2850	2,4	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:21	-5539	6,6	27,4	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:31	-8524	11,2	27,4	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:41	-9017	12,0	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:48:51	-9016	12,0	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:49:01	-9017	12,0	27,5	27,8	32,2		
6/7/17 10:49:11	-9023	12,0	27,6	27,8	32,3		
6/7/17 10:49:21	-9016	12,0	27,6	27,8	32,3		
6/7/17 10:49:31	-9014	12,0	27,6	27,8	32,3		
6/7/17 10:49:41	-9016	12,0	27,6	27,8	32,3		
6/7/17 10:49:51	-9015	12,0	27,7	27,8	32,3		
6/7/17 10:50:01	-9015	12,0	27,7	27,8	32,3		
6/7/17 10:50:11	-9016	12,0	27,7	27,8	32,3		
6/7/17 10:50:21	-9016	12,0	27,7	27,9	32,3		
6/7/17 10:50:31	-9015	12,0	27,6	27,9	32,4		
6/7/17 10:54:21	-8024	10,5	27,6	28,0	32,6		
6/7/17 10:54:31	-8027	10,5	27,6	28,0	32,7		
6/7/17 10:54:41	-8013	10,4	27,9	28,0	32,7		
6/7/17 10:54:51	-8002	10,4	27,8	28,0	32,7		
6/7/17 10:55:01	-8003	10,4	27,7	28,0	32,7		
6/7/17 10:55:11	-8000	10,4	27,7	28,0	32,7		
6/7/17 10:55:21	-8002	10,4	27,8	28,0	32,7		
6/7/17 10:55:31	-7998	10,4	27,9	28,0	32,7		
6/7/17 10:55:41	-7995	10,4	27,8	27,9	32,7		
6/7/17 10:55:51	-7988	10,4	27,7	27,9	32,7		
6/7/17 10:56:01	-8028	10,5	27,6	28,0	32,7		
6/7/17 10:56:11	-8021	10,5	27,5	28,0	32,7		

Tab. 6.1.3(1) Dati del campione DP800-17 prima della prova di corrosione

Timestamp	Camp. Esten. 10		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)			
	ppm	kN					ppm	kN
6/7/17 11:08:41	-1052	-1,5	27,4	27,9	32,9		-1997,5	0,0
6/7/17 11:08:51	-1051	-1,5	27,5	27,9	32,9		-9331,9	11,8
6/7/17 11:09:01	-1047	-1,5	27,6	27,9	32,9			
6/7/17 11:09:11	-1046	-1,5	27,6	27,9	32,9			9,3
6/7/17 11:09:21	-1050	-1,5	27,7	28,0	32,9			
6/7/17 11:09:31	-1048	-1,5	27,6	28,0	32,9			79%
6/7/17 11:15:21	-1996	0,0	27,8	28,2	33,2			
6/7/17 11:15:31	-2010	0,0	27,8	28,2	33,2			
6/7/17 11:15:41	-1999	0,0	28,0	28,2	33,2			
6/7/17 11:15:51	-1998	0,0	28,0	28,2	33,2			
6/7/17 11:16:01	-1996	0,0	28,0	28,2	33,2			
6/7/17 11:16:11	-1995	0,0	28,0	28,2	33,2			
6/7/17 11:16:21	-1994	0,0	27,9	28,2	33,2			
6/7/17 11:16:31	-1999	0,0	27,8	28,1	33,2			
6/7/17 11:16:41	-1998	0,0	27,9	28,1	33,2			
6/7/17 11:16:51	-1997	0,0	28,0	28,1	33,2			
6/7/17 11:17:01	-1992	0,0	27,9	28,1	33,3			
6/7/17 11:17:11	-1997	0,0	27,9	28,1	33,3			
6/7/17 11:17:21	-2825	1,3	27,9	28,2	33,3			
6/7/17 11:17:31	-5467	5,6	27,9	28,2	33,3			
6/7/17 11:17:41	-8369	10,3	27,8	28,2	33,3			
6/7/17 11:17:51	-9311	11,8	27,8	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:01	-9321	11,8	27,7	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:11	-9330	11,8	27,8	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:21	-9332	11,8	27,9	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:31	-9331	11,8	27,9	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:41	-9333	11,8	28,0	28,2	33,3			
6/7/17 11:18:51	-9334	11,8	27,9	28,2	33,4			
6/7/17 11:19:01	-9335	11,8	27,9	28,2	33,4			
6/7/17 11:19:11	-9337	11,8	28,0	28,2	33,4			
6/7/17 11:19:21	-9339	11,8	28,0	28,2	33,4			
6/7/17 11:19:31	-9340	11,8	27,9	28,2	33,4			
6/7/17 11:19:41	-9340	11,8	27,9	28,2	33,4			
6/7/17 11:22:41	-9124	11,5	27,8	28,3	33,6			
6/7/17 11:22:51	-9123	11,5	27,8	28,3	33,6			
6/7/17 11:23:01	-9124	11,5	27,8	28,3	33,6			
6/7/17 11:23:11	-8412	10,3	27,9	28,3	33,6			
6/7/17 11:23:21	-7701	9,2	27,9	28,3	33,6			
6/7/17 11:23:31	-7690	9,2	27,9	28,3	33,6			
6/7/17 11:23:41	-7647	9,1	28,1	28,4	33,6			
6/7/17 11:23:51	-7610	9,0	28,1	28,4	33,6			
6/7/17 11:24:01	-7598	9,0	28,1	28,4	33,6			
6/7/17 11:24:31	-7735	9,2	28,0	28,3	33,6			
6/7/17 11:24:41	-7787	9,3	27,9	28,3	33,6			
6/7/17 11:24:51	-7788	9,3	27,9	28,3	33,6			
6/7/17 11:25:01	-7786	9,3	27,8	28,3	33,7			
6/7/17 11:25:11	-7788	9,3	27,7	28,3	33,7			
6/7/17 11:25:21	-7791	9,3	27,8	28,3	33,7			
6/7/17 11:25:31	-7787	9,3	28,1	28,3	33,7			
6/7/17 11:25:41	-7785	9,3	28,0	28,3	33,7			
6/7/17 11:25:51	-7783	9,3	28,0	28,3	33,7			
6/7/17 11:26:01	-7785	9,3	28,1	28,3	33,7			
6/7/17 11:26:11	-7786	9,3	28,1	28,3	33,7			
6/7/17 11:26:21	-7785	9,3	28,0	28,3	33,7			

Tab. 6.1.3(2) Dati del campione DP800-18 prima della prova di corrosione

E i grafici PPM e i grafici carico-tempo corrispondenti alla Tab.6.1.3(1) e Tab. 6.1.3(2) sono riportati nelle Fig. 6.1.3(1) e Fig.6.1.3(2).

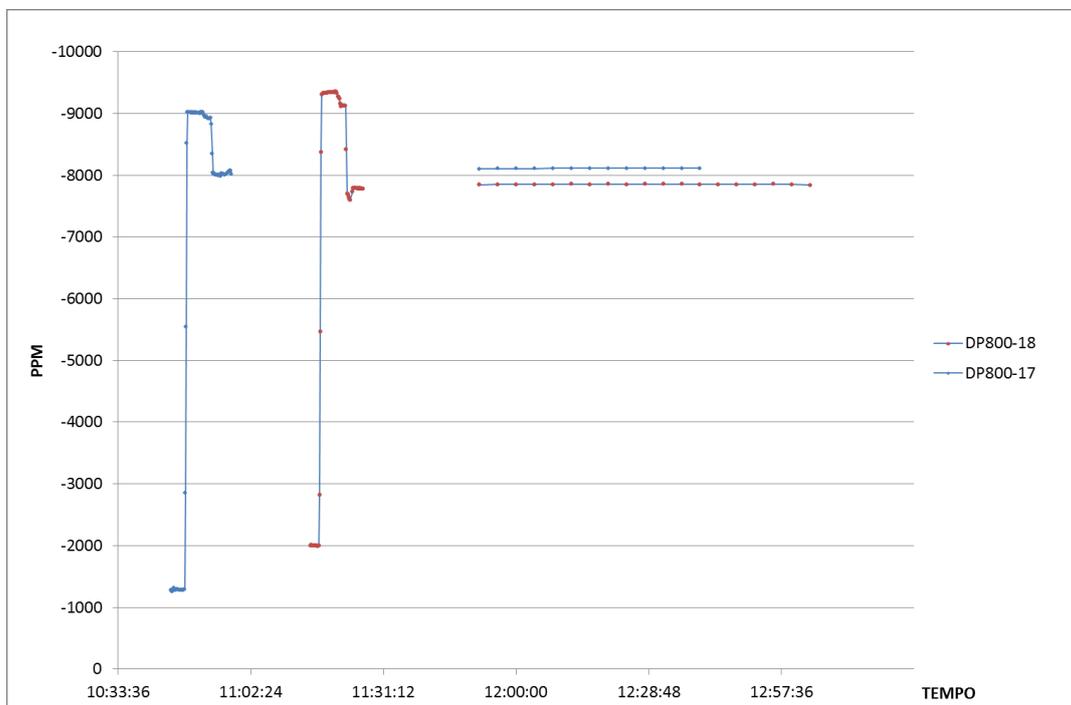


Fig. 6.1.3(1) Grafico PPM del campione DP800-17 e DP800-18 prima della prova di corrosione

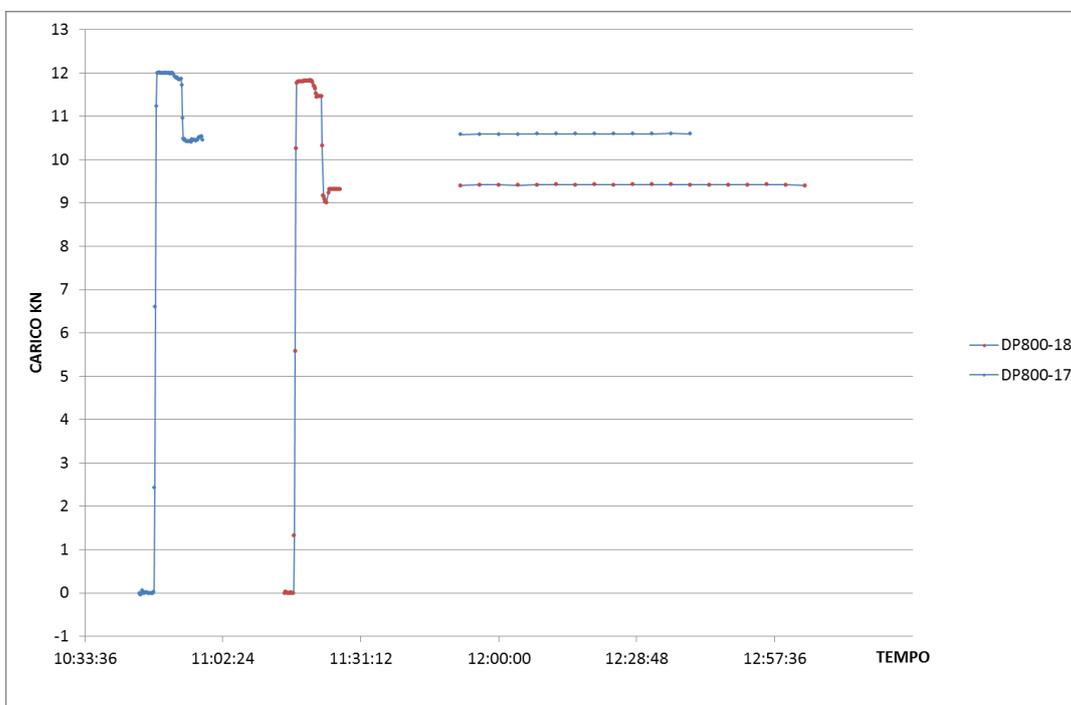


Fig. 6.1.3(2) Grafico Carico-Tempo del campione DP800-17 e DP800-18 prima della prova di corrosione

Poiché l'estensimetro del campione DP800-18 sopravvive fino all'ultimo istante, prima della rottura del campione, ho interpretato tutti i dati ottenuti fino alla fine in un grafico PPM - Tempo (Fig. 6.1.3(3)) e in un grafico Carico-Tempo (Fig. 6.1.3(4)).



Fig. 6.1.2(3) Grafico PPM del campione DP800-18

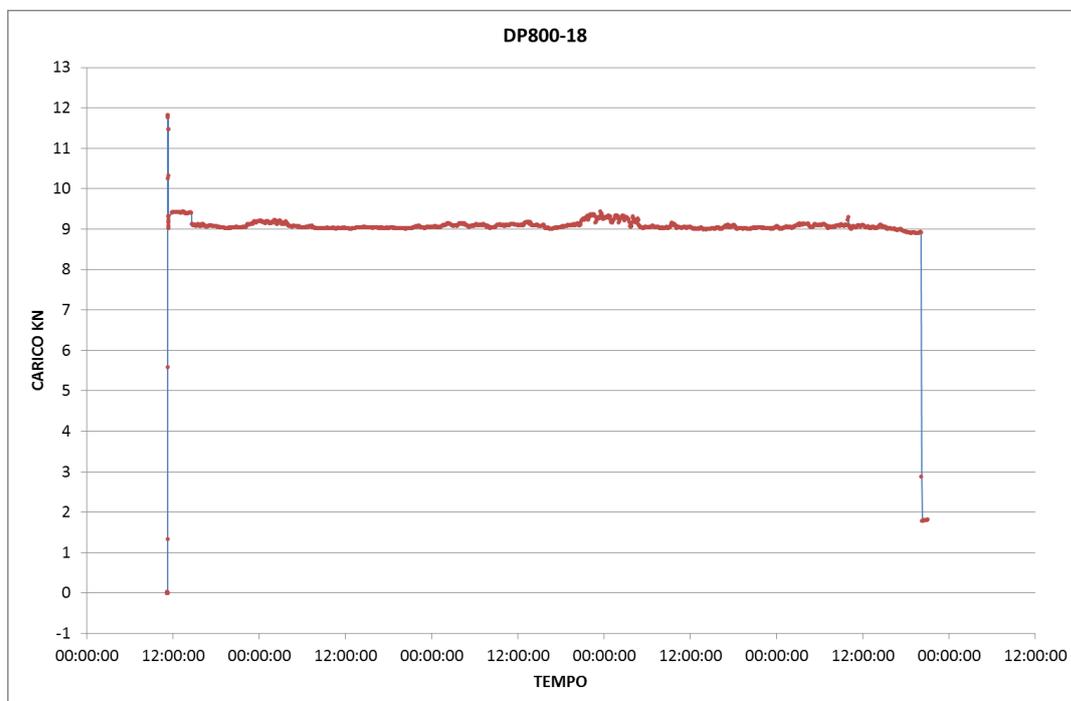


Fig. 6.1.2(4) Grafico carico-tempo del campione DP800-18

Da queste due figure sopra riportate si può vedere che c'è una discesa rapida dei valori ppm o carico in pochi minuti che rappresenta il processo di rottura del campione. Per comprendere meglio il processo di rottura, ho estratto i dati corrispondenti all'istante in cui si è verificata la rottura e l'ho collegato alla Tab. 6.1.3(3).

Timestamp	Camp. Esten. 10		Temp Est DT80 (° C)	Temp Est CEM20 (° C)	Temp Int DT80 (° C)
	ppm	kN			
10/7/17 20:00:01	-7543	8,9	25,9	26,3	31,9
10/7/17 20:04:01	-7544	8,9	25,9	26,3	31,9
10/7/17 20:08:01	-7538	8,9	25,9	26,4	31,9
10/7/17 20:12:01	-3782	2,9	26,0	26,3	31,9
10/7/17 20:16:01	-3104	1,8	25,9	26,3	31,9
10/7/17 20:20:01	-3100	1,8	25,9	26,3	32,0
10/7/17 20:24:01	-3103	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 20:28:01	-3104	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 20:32:01	-3108	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 20:36:01	-3109	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 20:40:01	-3111	1,8	26,1	26,3	32,0
10/7/17 20:44:01	-3116	1,8	26,1	26,3	32,0
10/7/17 20:48:01	-3111	1,8	26,1	26,4	32,0
10/7/17 20:52:01	-3110	1,8	26,1	26,4	32,0
10/7/17 20:56:01	-3114	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 21:00:01	-3121	1,8	26,0	26,3	32,0
10/7/17 21:04:01	-3125	1,8	26,0	26,3	32,0

Tab. 6.1.3(3). Dati del campione DP800-18 durante la rottura

Dalla Tab. 6.1.3(3) si vede che la rottura del campione si è verificata nell'arco di otto minuti dal 10/7/17 20:08:01 fino al 10/7/17 20:16:01 e i corrispondenti carichi si sono abbassati da 8.9 KN a 1.8 KN. Ogni punto del grafico è la media dei valori misurati nell'arco di 4 minuti. Quindi bisogna valutare se la rottura è istantanea oppure no. Supponiamo che la rottura sia istantanea e la rottura si verifichi nell'istante 10/7/17 20:09:01 con il valore di carico 1.8 KN; ho

calcolato che la media di 4 minuti da 10/7/17 20:08:01 a 10/7/17 20:12:01 è 3.575 KN , valore maggiore di 2.9 KN, che significa che la rottura non è istantanea.

La Tab. 6.1.3(4) che segue fornisce una sintesi delle misure rilevate con estensimetro per questi 6 campioni.

Tabella 6.1.3.(4) Riassunto delle misure con estensimetro				
CAMPIONE	PRECARICO DEFINITO MEDIO		CARICO VERO DOPO IL PRECARICO MEDIO	
	[PPM]	[KN]	[PPM]	[KN]
DP800-06 (EST09)	-7637,8	11,8	-5645	8,5
DP800-07 (EST10)	-8819,5	12	-7795	10,4
DP800-15 (EST09)	-8803,9	11,9	-7117	9,3
DP800-16 (EST10)	-8307,3	11,8	-6085	8,3
DP800-17 (EST11)	-9016,2	12	-8008	10,4
DP800-07 (EST10)	-9331,9	11,8	-7782	9,3

6.2 RISULTATI SPERIMENTALI DELL'INFRAGIMENTO DA IDROGENO

6.2.1 RISULTATI DI CAMPIONI DP-800

I risultati sperimentali dell' infragimento da idrogeno dell'acciaio DP800 sono riportati nella Tab. 6.2.1(1). Dalla Tab. 6.2.1(1), si può vedere che tutti i campioni sottoposti a corrosione libera non si sono rotti e invece per quanto riguarda la corrosione catodica solo due campioni non si sono rotti, ma in caso di insorgenza di un caso in cui il circuito viene aperto per lungo tempo.

	Dezinc.	Corr. Cat. (mA)	N.	Durata (ore)	Durata (giorni)	Rotto	Estens. su camp.	Inizio	Rotto (int., +/- 5 s)	Rotto (est., +/- 2 min)	NON Rotto, smontato
DP800	no	0	1	> 691	> 29	no	-	30/05/2017 16:00			28/06/2017 10:45
			2	> 691	> 29	no	-	30/05/2017 16:00			28/06/2017 10:45
			3	> 691	> 29	no	-	30/05/2017 16:00			28/06/2017 10:45
			4	> 691	> 29	no	-	30/05/2017 16:00			28/06/2017 10:45
			6	> 546	> 23	no	# 09	05/06/2017 16:48			28/06/2017 10:45
			7	> 546	> 23	no	# 10	05/06/2017 16:48			28/06/2017 10:45
			5	> 546	> 23	no	-	05/06/2017 16:48			28/06/2017 10:45
			8	> 546	> 23	no	-	05/06/2017 16:48			28/06/2017 10:45
	si	0	9	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			10	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			11	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			12	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			13	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			14	> 643	> 27	no	-	08/06/2017 16:35			05/07/2017 11:15
			15	> 523	> 22	no	# 09	28/06/2017 16:13			20/07/2017 10:50
			16	> 523	> 22	no	# 10	28/06/2017 16:13			20/07/2017 10:50
si	5	17		4,8 - 2,6	si	# 11	06/07/2017 14:40	11/07/2017 09:12			
		18		4,2 - 2,6	si	# 12	06/07/2017 14:40	10/07/2017 20:08	10/07/2017 20:10		
		19		> 49 - 2,6	no		06/07/2017 14:40				24/08/2017 11:30
		20		1,3 - 0,1	si		06/07/2017 14:40	07/07/2017 21:03			
		21		2,1 - 0,9	si		06/07/2017 14:40	08/07/2017 16:40			
		22	21	1	si		06/07/2017 14:40	07/07/2017 11:28			
		23	28	1	si		06/07/2017 14:40	07/07/2017 18:45			
		24		22 - 2,6	si		06/07/2017 14:40	28/07/2017 09:38			
		25		> 35	no		20/07/2017 15:50				24/08/2017 11:30
		26	28	1	si		20/07/2017 15:50	21/07/2017 19:48			
		27	19	1	si		20/07/2017 15:50	21/07/2017 11:09			

Tab. 6.2.1(1) Risultati di campioni DP-800

Dalla Tab. 6.2.1(1) possiamo vedere che i campioni con il rivestimento originale e quelli dezincati non si sono rotti in condizioni di corrosione libera ed entro il tempo specifico previsto nella norma.

Sebbene la maggior parte dei campioni sottoposti a corrosione catodica si sia rotta, a causa di alcuni errori compiuti durante gli esperimenti, che hanno portato a circuiti aperti per un lungo periodo, per una gran parte dei campioni il loro tempo di rottura non è stato preciso. Nella tabella seguente (Tab. 6.2.1(2)), ho condotto una descrizione dettagliata.

	N.	Durata (ore)	Durata (giorni)	Rotto	Error
DP800	17		4,8 - 2,6	si	circuito aperto per max 63 h 15 min e livello basso ,subito prima di 10/7/2017 10:00, poi ripristinato
	18		4,2 - 2,6	si	circuito aperto per max 63 h 15 min, subito prima di 10/7/2017 10:00, poi ripristinato
	19		> 49 - 2,6	no	circuito aperto per max 63 h 15 min, subito prima di 10/7/2017 10:00, poi ripristinato; al termine trovato senza acqua, circuito interrotto per livello basso in data ignota tra 1/8 e 24/8
	20		1,3 - 0,1	si	forse circuito aperto per max 02 h 18 min subito prima della rottura
	21		2,1 - 0,9	si	forse circuito aperto per max 21 h 55 min subito prima della rottura
	22	21	1	si	ok
	23	28	1	si	ok (circuito aperto DOPO la rottura causato da perdita di liquido)
	24		22 - 2,6	si	circuito aperto per max 63 h 15 min, subito prima di 10/7/2017 10:00, poi ripristinato
	25		> 35	no	al termine, trovato senza acqua, circuito interrotto per tale motivo (in data ignota tra 1/8 e 24/8)
	26	28	1	si	ok
27	19	1	si	ok	

Tab. 6.2.1(2) Errori verificati durante la prova di corrosione catodica per i campioni DP-800

Dalle Tab. 6.2.1(1) e 6.2.1(2) si evince che per i campioni soggetti a corrosione catodica che non hanno riscontrato errori sperimentali durante la prova, il tempo di rottura è entro un giorno. Per gli altri campioni rotti in presenza di un certo periodo di circuito aperto se si sottrae il tempo di circuito aperto dal tempo di rottura, è possibile ottenere il tempo di rottura in condizioni di corrosione a corrente catodica che è circa 1-2 giorni. Il campione 24 fa eccezione essendosi

rotto dopo 20 giorni. I campioni 19 e 25 non si sono rotti. Il campione 24 e il campione 19 sono rimasti integri per più di 20 giorni.

Per confrontare i risultati ottenuti dell'acciaio DP800, ho preso i risultati sperimentali dell'acciaio DP1200 e MS 1500 ottenuti dalle prove precedenti fatte da altri studenti del nostro laboratorio e poi ho confrontato i risultati nella Tab. 6.2.1(3).

	Carico	DP800, tempo a frattura (giorni)									
		media	> 12.5	serie V							
lamiere zincate predeformate, corrosione libera	99%		100%	> 29	> 29	> 29	> 29	> 23	> 23	> 23	> 23
lamiere dezincate predeformate, corrosione	99%		100%	> 27	> 27	> 27	> 27	> 27	> 27	> 22	> 22
lamiere dezincate predeformate, corrente catodica 5 mA	99%	1,0	50%	> 49 - 2.6	1.3 - 0.1	0,87	1,17	22 - 2.6	> 35	1,17	0,80
	Carico	DP1200, tempo a frattura (giorni)									
		media	> 12.5	serie I			serie II, III, IV				
lamiere zincate predeformate, corrosione libera	99%		67%			> 29	0,70	> 26	> 26	> 26	0,63
lamiere dezincate predeformate, corrosione libera	99%		88%	> 77	> 77	> 19	> 14	> 17	> 17	> 17	< 3
lamiere dezincate predeformate, corrente catodica 5 mA	99%	0,4	0%			1,10	0,03	1 - 0.3	1 - 0.3	< 5	0,05
	Carico	MS1500, tempo a frattura (giorni)									
		media	> 12.5	serie I			serie II, III, IV				
lamiere zincate predeformate, corrosione libera	99%		67%			2,77	> 33	> 25	> 25	0,36	> 25
lamiere dezincate predeformate, corrosione libera	99%		50%	≈ 4.3	≈ 7.0	9,24	> 14	> 13	> 13	7,03	> 13
lamiere dezincate predeformate, corrente catodica 5 mA	99%	0,3	0%			0,03	0,01	1 - 0.3	1,14	0,03	0,93

Tab. 6.2.1(3) Confronto dei risultati sperimentali per DP800 ,DP1200 e MS1500

Per i campioni DP1200 e MS1500 i precedenti sperimentatori hanno fatto il precarico sia con la tensione bassa che con la tensione alta, mentre noi abbiamo fatto il precarico solo con la tensione alta per DP800. Poiché i campioni DP1200 e MS1500 nella condizione di corrosione a corrente catodica si rompevano tutti con una percentuale di sopravvivenza dello 0%, ho preferito dare una durata media a rottura nella Tab. 6.2.1(3). La durata media a rottura del DP800 nella condizione di corrosione a corrente catodica e nella

condizione di precarico con la tensione alta è 1 giorno, invece la durata nelle stesse condizioni per l' acciaio DP1200 è 0.4 giorno ed è 0.3 giorno per MS1500. Invece nella condizione di corrosione libera, il DP1200 e il MS1500 hanno mostrato delle percentuali diverse di non rottura che sono 67% (caso zincato), 88% (caso dezincato) per il DP1200 e 67% (caso zincato) ,50% (caso dezincato) per MS1500 e per il DP800 non si è verificata una rottura. Pertanto, possiamo dedurre e dimostrare di nuovo che all'aumentare della frazione di volume della fase di martensite, aumenta anche la sensibilità all' infragilimento da idrogeno dell'acciaio.

6.2.2 RISULTATI DI CAMPIONI DELLA LEGA DI ALLUMINIO 7075

I risultati sperimentali dell' infragilimento da idrogeno della lega di alluminio 7075 sono riportati nella Tab. 6.2.2(1) e nella tabella riassuntiva 6.2.2(2). Invece gli errori durante la prova e le osservazioni della prova sono riportati nella Tab. 6.2.2(3).

	Corr. Cat. (mA)	N.	Durata (ore)	Durata (giorni)	Rotto	Inizio	Rotto (int., +/-5 s)	NON Rotto, smontato
AA7075	0	4	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		5	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		6	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		8	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		9	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		12	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
		17	> 738	> 31	no	24/07/2017 17:30		24/08/2017 11:30
	5	10	652	27	si	24/07/2017 13:44	20/08/2017 17:56	
		11	> 742	> 31	no	24/07/2017 13:44		24/08/2017 11:30
		13	> 742	> 31	no	24/07/2017 13:44		24/08/2017 11:30
		14	> 742	> 31	no	24/07/2017 13:44		24/08/2017 11:30

Tab. 6.2.2(1) Risultati di campioni 7075

	Carico	7075, tempo a frattura (giorni)									
		media	> 21	serie IV							
lamiere predeformate, corrosione libera	99%		100%	> 31	> 31	> 31	> 31	> 31	> 31	> 31	> 31
lamiere predeformate, corrente catodica 5 mA	99%		100%	27,17	> 31	> 31	> 31	> 29	> 29	> 29	> 29
								sol. tampone			

Tab. 6.2.2(2) Risultati di campioni 7075

	Corr. Cat. (mA)	N.	Durata (giorni)	Rotto	Errori	Oservazioni
AA7075	0	4	> 31	no	al termine, trovati senza acqua (in data ignota tra 1/8 e 24/8)	corrosione uniforme minima, deposito bianco uniforme
		5	> 31	no		
		6	> 31	no		
		8	> 31	no		
		9	> 31	no		
		12	> 31	no		
		17	> 31	no		
	5	10	27	si	al termine, trovati senza acqua, circuito interrotto (in data ignota tra 1/8 e 24/8)	corrosione uniforme estesa (sezione visibilmente ridotta), deposito nero uniforme # 7075-10 rotto durante lo smontaggio
		11	> 31	no		
		13	> 31	no		
		14	> 31	no		

Tab. 6.2.2(3) Errori sperimentali e Osservazioni per 7075

Dalla Tab. 6.2.2(1) possiamo vedere che i campioni nella condizione di corrosione libera sono tutti intatti (non rotti) e solo un campione si è rotto nella condizione di corrosione a corrente catodica, ma dopo 27 giorni. Questo fenomeno è molto strano quindi abbiamo pensato che il valore di pH della soluzione sia il fattore che influenza la formazione della pellicola di passivazione di allumina perché il silicone che abbiamo utilizzato per sigillare i fori del bicchiere contiene l'acido acetico e dal diagramma di Pourbaix di alluminio che è mostrato nella Fig. 6.2.2(1) possiamo sapere che si formerà l'allumina nella soluzione in una certa gamma di pH. Quindi per gli ultimi 4 campioni della lega di alluminio 7075-15, 7075-16, 7075-18, 7075-19, abbiamo messo 2 campioni (7075-15, 7075-16) nella soluzione tampone e altri 2 campioni (7075-18,7075-19) nella soluzione della acqua di mare sintetica, ma con verifica del valore di pH. E abbiamo utilizzato un indicatore di pH per esaminare il valore di pH nella soluzione. Il diagramma di pH-Tempo di queste quattro soluzioni è mostrato nella Fig. 6.2.2(2).

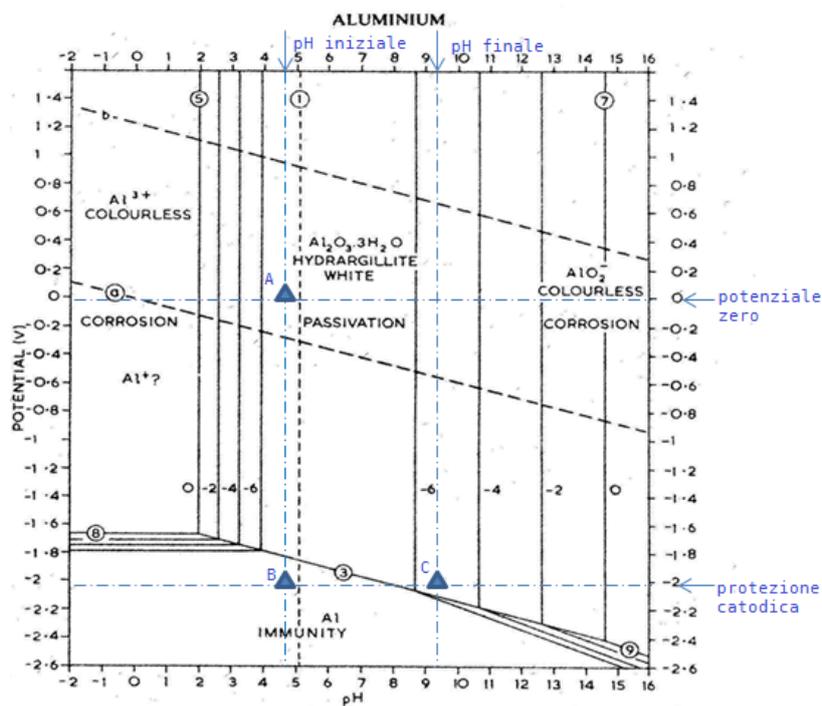


Fig. 6.2.2(1) Diagramma di Pourbaix di alluminio

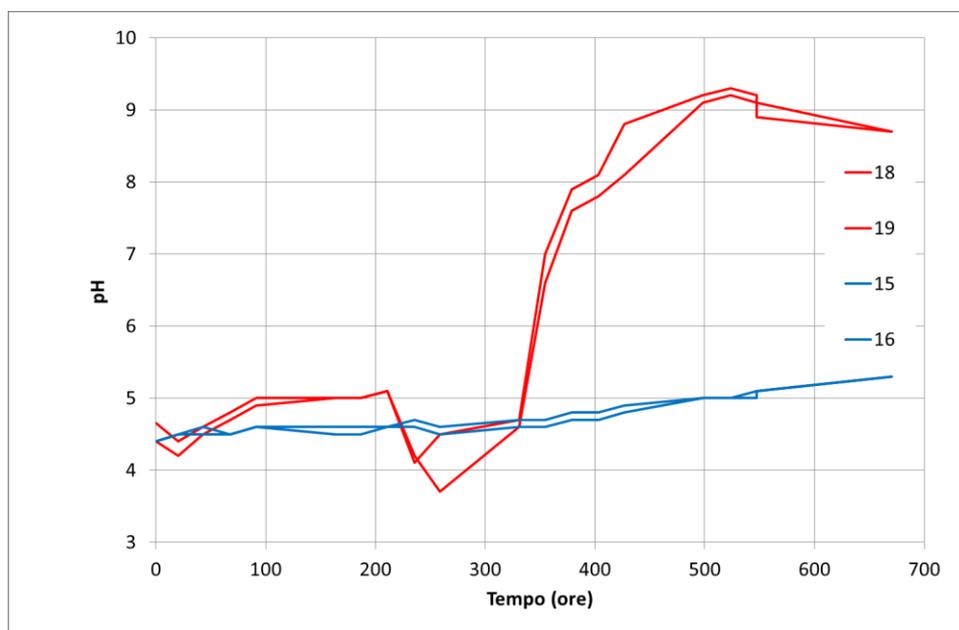


Fig. 6.2.2(2) Diagramma pH-Tempo delle soluzioni del 7075-15-16-18-19

Nel diagramma di Pourbaix di alluminio Fig.6.2.2(1), ho evidenziato 4 linee a tratti. La prima linea verticale rappresenta il valore iniziale di pH oppure il valore di pH della soluzione tampone (silicone acido). La

seconda linea verticale rappresenta il valore finale di pH dopo 8 settimane di caricamento catodico. La prima linea orizzontale rappresenta il valore di potenziale zero che indica nessuna corrente applicata. La seconda linea orizzontale rappresenta una protezione catodica (corrente applicata). Il punto A indica: i campioni a corrosione libera che sono stati soggetti ad una corrosione acida ; B indica: i campioni con corrente catodica nella soluzione tampone che non sono stati soggetti a nessuna corrosione; C indica: i campioni con corrente catodica nell'acqua di mare (no tampone) che sono soggetti ad una corrosione basica. Dalla Fig. 6.2.2(2), si può vedere che per le soluzioni di acqua di mare sintetica in cui sono stati immersi i campioni 7075-18 e 7075-19, il valore del pH aumenta aumentando il OH^- durante l'esperimento e alla fine la soluzione diventa basica. La maggior parte di queste curve si trova nell'intervallo di valori di pH 3-9 e con il diagramma di Pourbaix (Fig. 6.2.2(1)) di alluminio possiamo sapere che questo range di pH aiuta a formare un film di ossido che resiste alla corrosione. Tale fatto tuttavia dipende dalla concentrazione dei diversi ioni nella soluzione. Sebbene la valle e il picco di queste 2 curve rientrino nella gamma di valori pH in cui si può verificare la corrosione, il tempo trascorso è molto breve e quindi la rottura del campione non si verifica. Si osserva, tuttavia, in diverso tipo di corrosione i campioni sottoposti a corrosione libera presentano i prodotti di corrosione bianchi ,riconducibili a corrosione acida. Invece nei campioni sottoposti a caricamento catodico in acqua di mare, si osservano i prodotti di corrosione neri, riconducibili a corrosione basica. Quest'ultimo fatto è spiegato dalle curve di evoluzione del pH, le quali mostrano che nella soluzione non tamponata dopo circa 2 settimane il pH vira a basico, permettendo appunto la corrosione basica. Ciò verosimilmente è dovuto alla corrente applicata e però non si verifica nei casi di corrosione libera. Nel diagramma di Pourbaix si nota anche che la protezione catodica è possibile con ΔV in assoluto più piccoli quando si è a pH acidi, anziché basici. Per confronto nei campioni 7075-15 e 7075-16, nei quali con una soluzione tampone si mantiene un pH 4-5, e

contemporaneamente si verifica una protezione catodica non si osserva nessuna corrosione. Dalla Fig 6.2.2.(2) si vede anche per la soluzione tampone in cui sono stati immersi i campioni 7075-15 e 7075-16, le curve del pH aumentano costantemente nel tempo, ma rimangono sempre nell'intervallo di pH 4.5-5.5; ciò dimostra anche indirettamente che mentre l'esperimento avanza, ci sono sempre più particelle OH^- nella soluzione.

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato la sensibilità all'idrogeno di un acciaio DP800 e di una lega di alluminio 7075 con la prova di corrosione libera e corrosione a corrente. Per ottenere questi risultati ogni materiale è stato sottoposto a una serie di prove preliminari: tutti i campioni sono predeformati per simulare la reale condizione metallurgica del materiale durante il suo servizio cioè per simulare un' imbutitura. Inoltre una parte dei campioni sono dezincati e gli altri sono testati con il loro rivestimento originale. E poi tutti i campioni sono precaricati in trazione e quindi sono mantenuti a deformazione costante. Tramite i risultati ottenuti dalla prova le conclusioni sono riassunte come segue:

- 1, Tutti i campioni DP800 sottoposti a corrosione libera non si sono rotti e invece per quanto riguarda la corrosione catodica solo due campioni DP800 non si sono rotti, (ma in caso di insorgenza di un caso in cui il circuito viene aperto per lungo tempo) Questo fatto dimostra che l'assorbimento da idrogeno causa il deterioramento delle proprietà meccaniche dell'acciaio DP800.
- 2, Tramite l'osservazione della superficie di frattura dopo la prova di trazione e della superficie di frattura dopo la prova di corrosione del campione DP800, la modalità di frattura cambia dalla frattura duttile al clivaggio fragile o alla frattura intergranulare.
- 3, Tramite il confronto dei risultati ottenuti con le prove effettuate sugli acciai: DP800, DP1200, MS 1500 che appartengono sostanzialmente alla stessa famiglia, sono tutti ferritici martensitici, in sostanza con quantità crescente di martensite: meno componente di martensite nell'acciaio DP 800, e fino ad avere tutta martensite nel

MS 1500 e con una resistenza meccanica crescente, si dimostra che la suscettibilità all' infragilimento da idrogeno dell' acciaio bifasico aumenta drammaticamente con l' aumento della resistenza dell' acciaio, specialmente quando la resistenza alla trazione è superiore a 1000Mpa; l'infragilimento da idrogeno è influenzato dalle caratteristiche di suscettibilità delle strutture, in particolare la struttura metastabile martensite ha una probabilità più elevata di subire l' infragilimento da idrogeno rispetto a quella stabile come ferrite. Pertanto, possiamo dedurre e dimostrare di nuovo che all'aumentare della frazione di volume della fase di martensite, aumenta anche la sensibilità all' infragilimento da idrogeno dell'acciaio.

4, Nelle prove svolte sulla lega di alluminio 7075, non si è osservata nessuna rottura, nonostante fenomeni di corrosione anche estesi. Tramite i risultati sperimentali dell' infragilimento da idrogeno della lega di alluminio 7075, si dimostra che da un lato, il film dell' ossido superficiale ostacola l'infiltrazione dell'idrogeno; dall' altro, e forse più importante, è la ragione per cui il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nell'alluminio solido è basso alla temperatura ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Luo jie, Guo zhenghong, Rong yonghua. Research Progress on Hydrogen Embrittlement in Advanced High Strength Steels, Materials for mechanical engineering, Vol.39 No. 8 Aug. 2015
- [2] Bockris J.O'M, McBreen J& Nanis L, J.Electrochem.Soc., 112(1965) p.1025
- [3] McCright R.D, SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE, (1977), p.306
- [4] Davies,R.G.,“Hydrogen Embrittlement of Dual-phase steels”,Metall.Trans. A, 12:1667-1672,1981
- [5] Davies,R.G., “Influence of Martensite Content on the Hydrogen Embrittlement of Dual-phase Steels,”Scripta Met.,17(7):889-892,1983.
- [6] FUCHIGAMI H, MINAMI H, NAGUMO M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen – related failure[J]. Philosophical Magazine Letters, 2006, 86(1); 21-29.
- [7] Zeng Xianghua, Infragilimento da idrogeno di alluminio e di lega di alluminio, Lavorazione di alluminio, 1993, Vol.16 ,N24.
- [8] Zheng Chuanbo, Yi Guo, Gao Yanmin, Research Progress of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Permeation Behavior of High Strength Aluminum Alloys, Corrosion&Protection , Vol. 34 No.7 July 2013.
- [9] Norma di riferimento fatta da FCA MS.50002
- [10] NORMA ASTM G30.27730. 2016

[11] NORMA ASTM G38.17018. 2013

[12] NORMA ASTM G39.26991. 2016

[13] SEP 1970. 2011

[14] Standard Proposal. Prof. di politecnico di torino :Paolo Matteis