



Ricerca di Sistema elettrico

Trattamenti termici e caratterizzazione dell'acciaio ferritico-martensitico (7Cr) alternativo all'EUROFER per la realizzazione del target assembly di IFMIF

C. Cristalli, L. Pilloni, S. Matera , C. Testani

TRATTAMENTI TERMICI E CARATTERIZZAZIONE DELL'ACCIAIO FERRITICO-MARTENSITICO (7CR) ALTERNATIVO
ALL'EUROFER PER LA REALIZZAZIONE DEL TARGET ASSEMBLY DI IFMIF

C. Cristalli, L. Pilloni (ENEA)
S. Matera , C. Testani (CSM)

Settembre2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2014
Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente
Progetto: B.3.2 Attività di fisica della Fusione complementari a ITER
Obiettivo:B2
Responsabile del Progetto: Ing. Aldo Pizzuto, ENEA

Indice

| | |
|---|-----------|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 5 |
| 2.1 TRATTAMENTO DI AUSTENITIZZAZIONE | 5 |
| 2.2 TRATTAMENTO DI TEMPRA..... | 8 |
| 2.2.1 <i>Misure di durezza e relazione con la condizione di raffreddamento.....</i> | <i>9</i> |
| 2.2.2 <i>Misure della dimensione del grano austenitico e relazione con la temperatura e numero di cicli di austenitizzazione.....</i> | <i>10</i> |
| 2.3 TRATTAMENTO DI RINVENIMENTO..... | 11 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 12 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 13 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 13 |

Sommario

In questa breve sintesi si segnala l'attività svolta nell'ambito del PAR 2014.

I risultati degli studi europei sulle leghe martensitiche per applicazioni di fusione, che hanno individuato l'EUROFER 97 come lega di riferimento, hanno dimostrato che la limitazione principale nell'uso di questa lega è l'infragilimento dovuto a irraggiamento neutronico a temperatura inferiore a circa 380° C. Questo comportamento è dovuto primariamente ai loop di interstiziali generati dalla radiazione che, a circa 400° C, induriscono la matrice, inducendo la lega ad avere un comportamento fragile. D'altra parte studi recenti indicano che esiste una relazione tra loop di interstiziali generati sotto irraggiamento a bassa temperatura e contenuto in Cromo: i loop interstiziali sono proprio arricchiti in Cromo. Si è quindi stabilito di produrre una lega con contenuto in Cr inferiore a quello di Eurofer e pari al 7%.

Nell'ambito del PAR 2013 è stata prodotta da Centro Sviluppo Materiali (CSM) una piccola colata di acciaio inossidabile martensitico 7 Cr; nell'ambito del PAR 2014 si provvede allo studio dei trattamenti termici, delle caratterizzazioni microstrutturali e meccaniche. Nello specifico si eseguono i seguenti studi, volti alla definizione del trattamento termico completo:

- Trattamenti di austenitizzazione multipla e relative prove di durezza e misura del diametro di grano per determinare il trattamento di austenitizzazione ottimale. E' noto come il diametro di grano influenzi in modo determinante la resilienza di un acciaio; nominalmente più fine è il grano più bassa è la DBTT. Ci sono testimonianze in letteratura di come l'effettuazione di un trattamento di austenitizzazione multipla (2 o 3 cicli successivi), possa contribuire in modo sensibile all'affinamento del diametro del grano austenitico. Sono stati quindi effettuati trattamenti di austenitizzazione multipla a diverse temperature per ottimizzare i parametri (temperatura di austenitizzazione e numero di ripetizioni) di questa fase del trattamento termico.
- Determinazione della durezza funzione del "water quenching" rispetto all' "air cooling"; Il mezzo di tempra gioca un ruolo fondamentale nella durezza finale del materiale. E' quindi importante esaminare l'effetto del mezzo di tempra (più o meno severo) su questa proprietà del materiale. In altre parole si deve verificare se un trattamento in aria (mezzo meno severo) è sufficiente per ottenere una struttura completamente martensitica.
- Ottenimento della curva di rinvenimento (durezza funzione della temperatura di rinvenimento); una volta temprato l'acciaio si deve eseguire il rinvenimento in funzione delle proprietà meccaniche finali (di cui è indice la durezza) che si desidera ottenere.

1 Introduzione

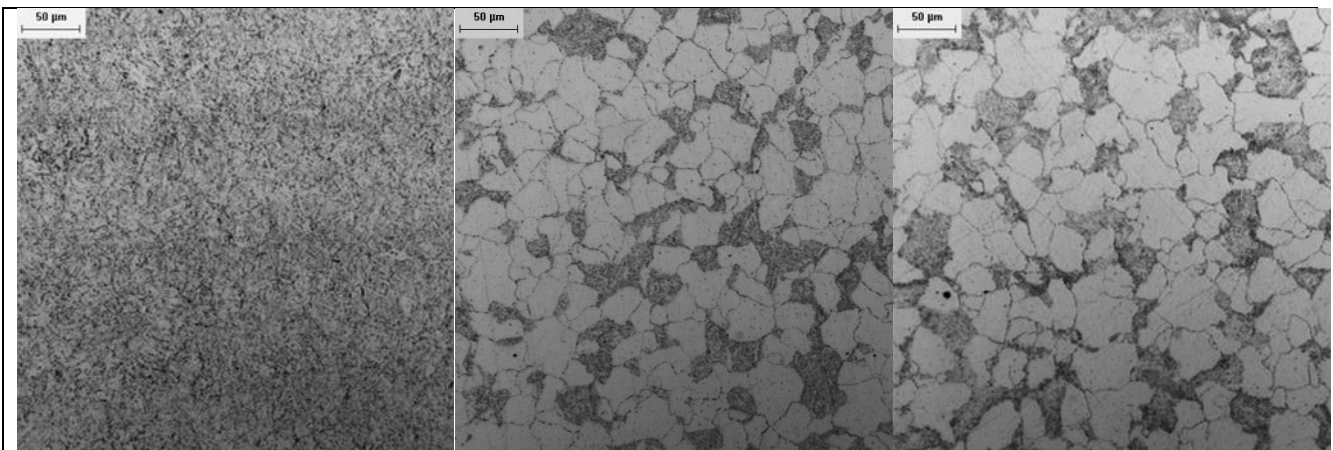
I risultati degli studi europei sulle leghe martensitiche per applicazioni di fusione, che hanno individuato l'EUROFER 97 come lega di riferimento, hanno dimostrato che la limitazione principale nell'uso di questa lega è l'infragilimento dovuto a irraggiamento neutronico a temperatura inferiore a circa 380 ° C [1-15]. Questo comportamento è dovuto primariamente ai loop di interstiziali generati dalla radiazione che, a circa 400 ° C, induriscono la matrice, inducendo la lega ad avere un comportamento fragile. D'altra parte studi recenti [22] indicano che esiste una relazione tra loop di interstiziali generati sotto irraggiamento a bassa temperatura e contenuto in Cromo: i loop interstiziali sono proprio arricchiti in Cromo. Si è quindi stabilito di produrre una lega con contenuto in Cr inferiore a quello di Eurofer e pari al 7%.

Nell'ambito del PAR 2013 è stata prodotta da Centro Sviluppo Materiali (CSM) una piccola colata di acciaio inossidabile martensitico 7 Cr; nell' ambito del PAR 2014 si provvede allo studio dei trattamenti termici, delle caratterizzazioni microstrutturali e meccaniche.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Trattamento di Austenitizzazione*

Scopo di questa prima parte dell'attività è quello di valutare l'effetto dei trattamenti di austenitizzazione multipla sul raffinamento ed omogeneizzazione della microstruttura (in termini di PAGS; Prior Austenite Grain Size). E' noto come il diametro di grano influenzi in modo determinante la resilienza di un acciaio; nominalmente più fine è il grano più bassa è la DBTT. Ci sono testimonianze in letteratura di come l'effettuazione di un trattamento di austenitizzazione multipla (2 o 3 cicli successivi), possa contribuire in modo sensibile all'affinamento del diametro del grano austenitico [16-17]. Sono stati quindi effettuati trattamenti di austenitizzazione multipla a diverse temperature per ottimizzare i parametri (temperatura di austenitizzazione e numero di ripetizioni) di questa fase del trattamento termico. In una prima fase si sono considerate temperature di austenitizzazione superiori ai 1000°C: 1010 °C, 1030 °C, 1050 °C. Trattamenti di austenitizzazione singola, doppia e tripla sono stati valutati ad ogni temperatura. Tutti i provini sono stati rinvenuti a T=550°C dopo il raffreddamento finale per favorire l'attacco chimico.



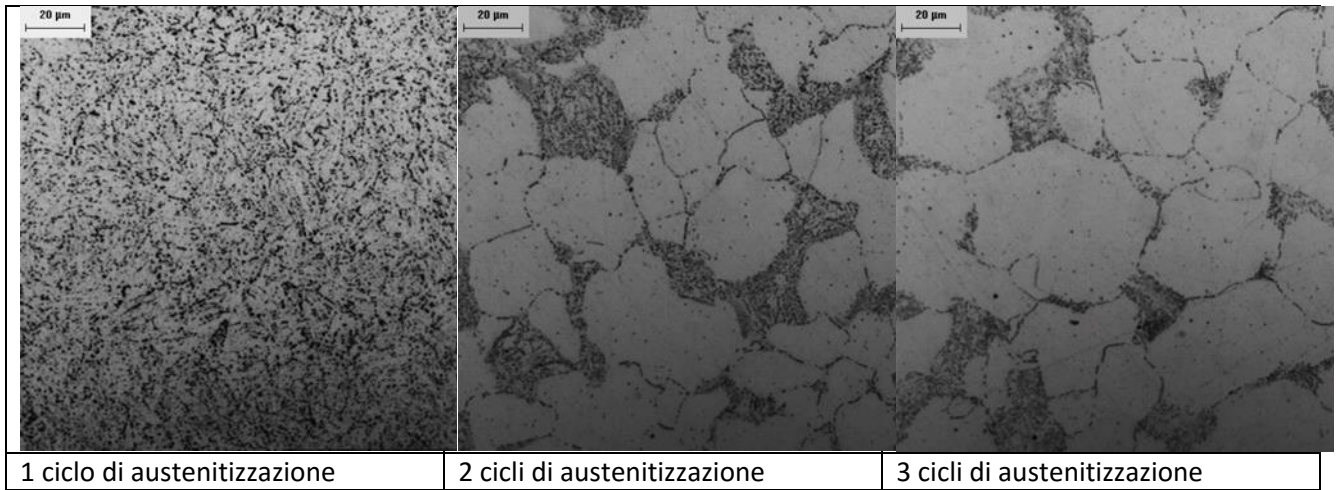


Figura 1. Effetti del trattamento di austenitizzazione multipla ($T_\gamma=1010\text{ }^\circ\text{C}$) sulla dimensione del grano austenitico dell'acciaio 7% Cr

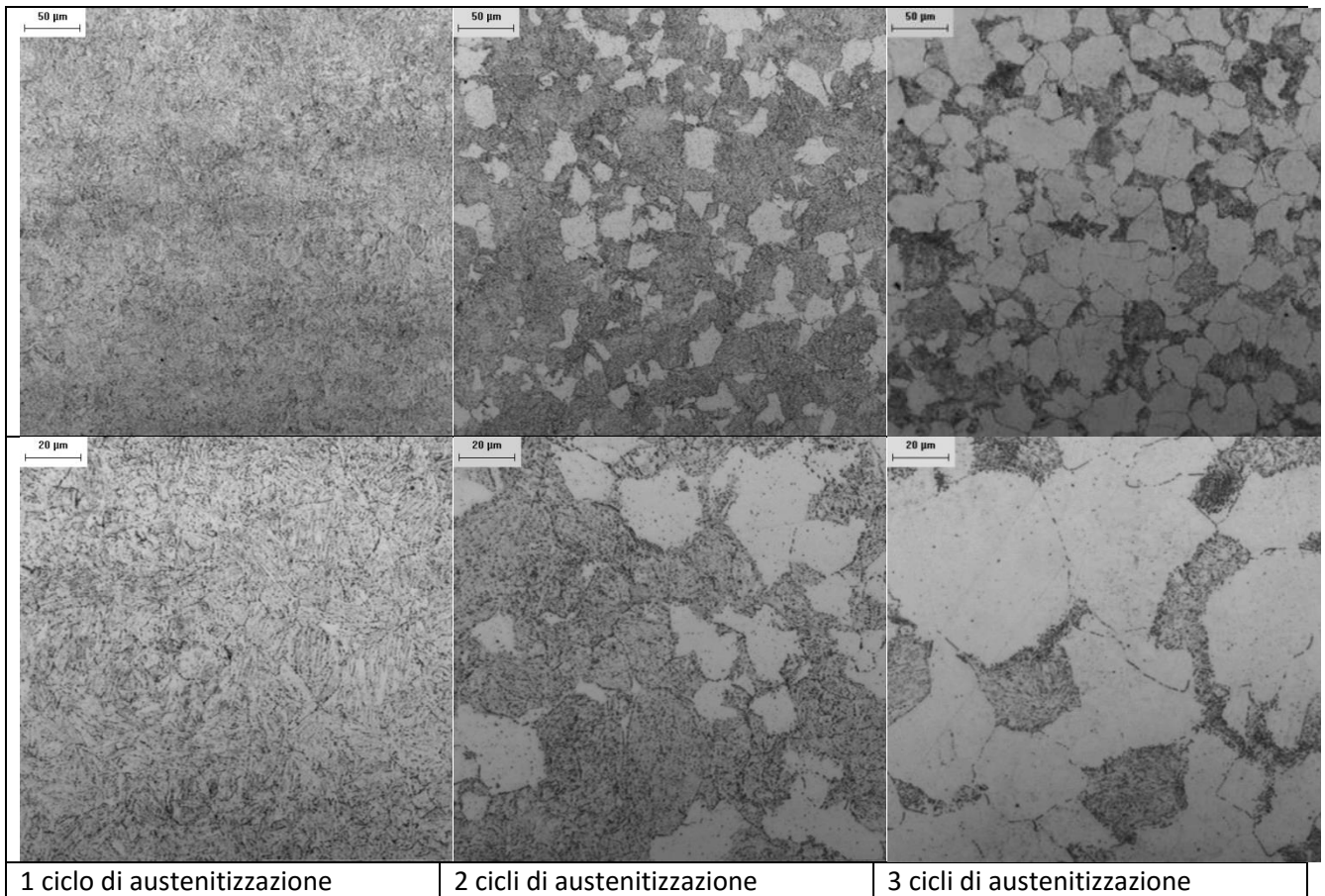


Figura 2. Effetti del trattamento di austenitizzazione multipla ($T_\gamma=1030\text{ }^\circ\text{C}$) sulla dimensione del grano austenitico dell'acciaio 7% Cr

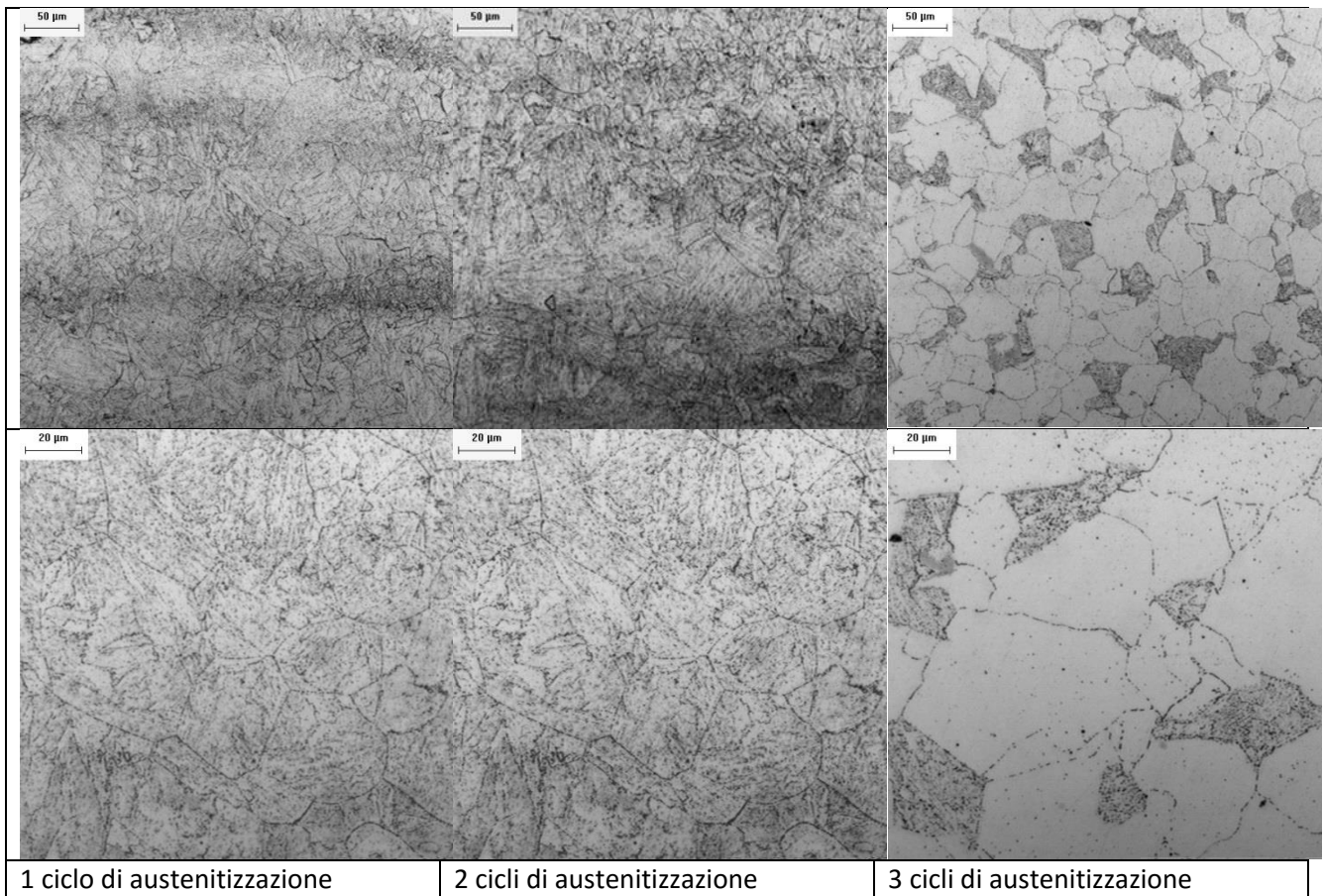


Figura 3. Effetto del trattamento di austenitizzazione multipla ($T_\gamma=1050\text{ }^\circ\text{C}$) sulla dimensione del grano austenitico dell'acciaio 7% Cr

Si può concludere che il Diametro di Grano è troppo grande alle temperature considerate; risulta infatti una dimensione media nell'ordine dei 50-60 μm (fig. 1-3). Vale inoltre la pena osservare come l'aumento del numero di stadi di austenitizzazione sembri avere un effetto benefico sul raffinamento della microstruttura (PAGS, fig. 4), anche se di scarsa e trascurabile entità.

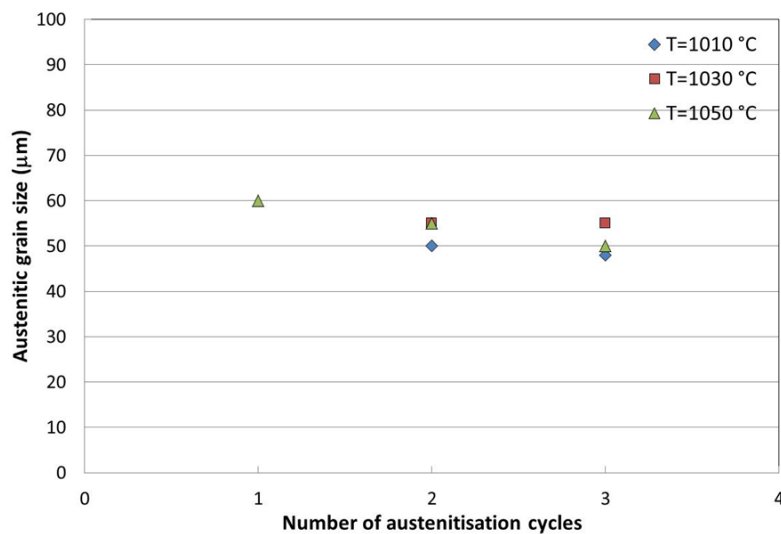


Figura 4. Effetto del trattamento di austenitizzazione multipla ($T_\gamma=1010\text{ }^\circ\text{C}$, $1030\text{ }^\circ\text{C}$, $1050\text{ }^\circ\text{C}$) sulla dimensione del grano austenitico dell'acciaio 7% Cr.

2.2 Trattamento di Tempra

Nella seconda parte dell'attività sono stati condotti trattamenti termici di austenitizzazione multipla con temperatura di austenitizzazione compresa nell'intervallo 900÷1000°C in due differenti condizioni di raffreddamento air cooling (AC) e water quenching (WQ). La descrizione dei trattamenti termici di austenitizzazione (TT) multipli in differenti condizioni di raffreddamento air cooling (a.c.) o water quenching (w.q.) è riportata in Tabella 1.

| TT | austenitizzazione/ raffreddamento |
|----|--|
| 1 | 1000°C/1h+a.c. |
| 2 | 1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c. |
| 3 | 1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c. |
| 4 | 1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c. |
| 5 | 1000°C/1h+w.q. |
| 6 | 1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q. |
| 7 | 1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q.+900°C/1h+ w.q. |
| 8 | 1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q.+900°C/1h+ w.q. +900°C/1h+ w.q. |

Tabella 1.– Seconda serie di cicli di austenitizzazione multipla

Dai dati delle registrazioni temperatura-tempo durante i singoli cicli di austenitizzazione, riportate in Figura 5, è stato possibile calcolare la velocità di raffreddamento dei saggi durante il raffreddamento. La velocità durante il raffreddamento in acqua (w.q.) (28÷42 °C/s) è circa 6÷8 volte superiore a quella in aria a.c. (4.5÷5.5 °C/s).

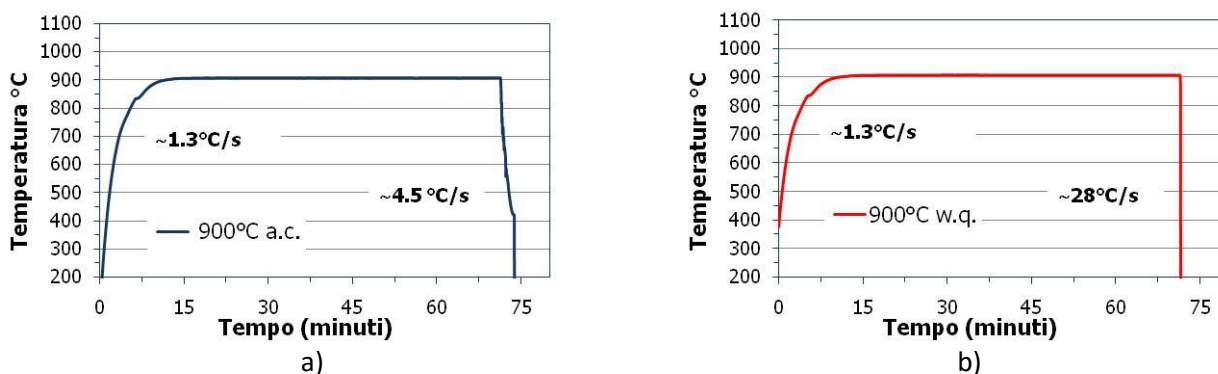


Figura5.Registrazioni temperatura-tempo durante i singoli cicli di termici di austenitizzazione raffreddamento: a) in aria (a. c.); b)in acqua (w.q.).

Le misure di durezza HV₁₀ (3 per ogni singolo campione) sono state eseguite sul campione metallografico. Al fine di sensibilizzare il bordo grano austenitico i campioni metallografici sono stati sottoposti ad un ciclo termico, @680°C/3 h, in grado di favorire la precipitazione dei carburi di Cr (M₂₃C₆) prevalentemente a bordo grano. I campioni, dopo preparazione metallografica, sono stati attaccati chimicamente in soluzione chimica (Nital) 5% HNO₃ in CH₃CH₂OH ed osservati al Microscopio Ottico.

2.2.1 Misure di durezza e relazione con la condizione di raffreddamento

I risultati delle misure di durezza HV₁₀ sono riportati in Tabella 2. Il confronto dei valori medi di durezza è riportato nel grafico di Figura 6.

| Durezza | TT-1 | | | TT-2 | | | TT-3 | | | TT-4 | | |
|------------------|------------|-----|-----|------------|-----|-----|------------|-----|-----|------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| HV ₁₀ | 393 | 404 | 405 | 377 | 387 | 381 | 404 | 405 | 395 | 396 | 398 | 401 |
| media | 401 | | | 382 | | | 401 | | | 398 | | |

| Durezza | TT-5 | | | TT-6 | | | TT-7 | | | TT-8 | | |
|------------------|------------|-----|-----|------------|-----|-----|------------|-----|-----|------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| HV ₁₀ | 395 | 390 | 395 | 377 | 380 | 381 | 395 | 407 | 402 | 384 | 388 | 390 |
| media | 393 | | | 379 | | | 401 | | | 387 | | |

Tabella 2.– Misure di durezza HV₁₀ dopo i trattamenti termici di austenitizzazione multipla.

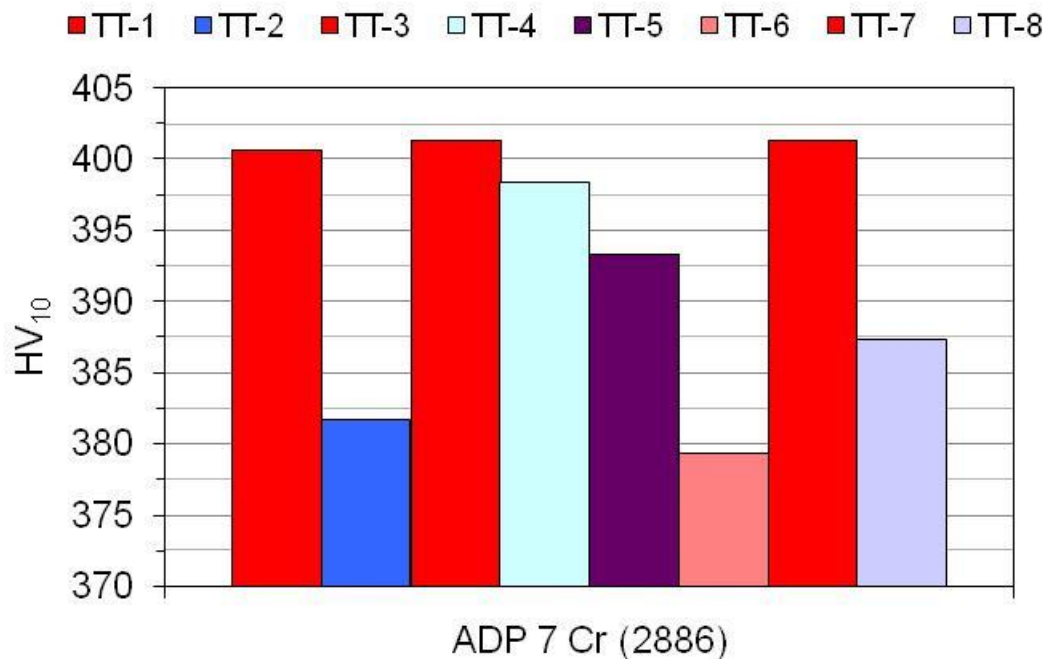


Figura 6. Confronto dei valori medi di durezza HV₁₀ dopo i trattamenti termici di austenitizzazione multipla.

Dal confronto dei valori medi di durezza (Figura 6) compresi nell'intervallo 379÷401 HV₁₀, non risultano significative differenze nelle due condizioni di raffreddamento w,q, con velocità 28÷42 °C/s, ed a.c. con velocità 4.5÷5.5°C/s. I valori di durezza raggiunti sono stati associati ad una microstruttura interamente martensitica che risulta, quindi, ottenibile nell'ampio intervallo di velocità di raffreddamento (> 4.5 °C/s) sperimentato.

Tendenzialmente i valori medi massimi, 401 HV₁₀, sono stati raggiunti attraverso 3 cicli di austenitizzazione: il ciclo multiplo TT-3 (1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c.) e TT-7 (1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q.+900°C/1h+ w.q) (Figura 6).

2.2.2 Misure della dimensione del grano austenitico e relazione con la temperatura e numero di cicli di austenitizzazione

Alcuni esempi della microstruttura austenitica dopo i trattamenti di austenitizzazione multipla sono mostrate in Figura 7 e 8. Nel grafico di Figura 8 sono stati messi confronto i valori medi della dimensione del grano austenitico con quelli misurati dopo cicli di austenitizzazione multipla a temperatura più elevata, della prima parte dell'attività.

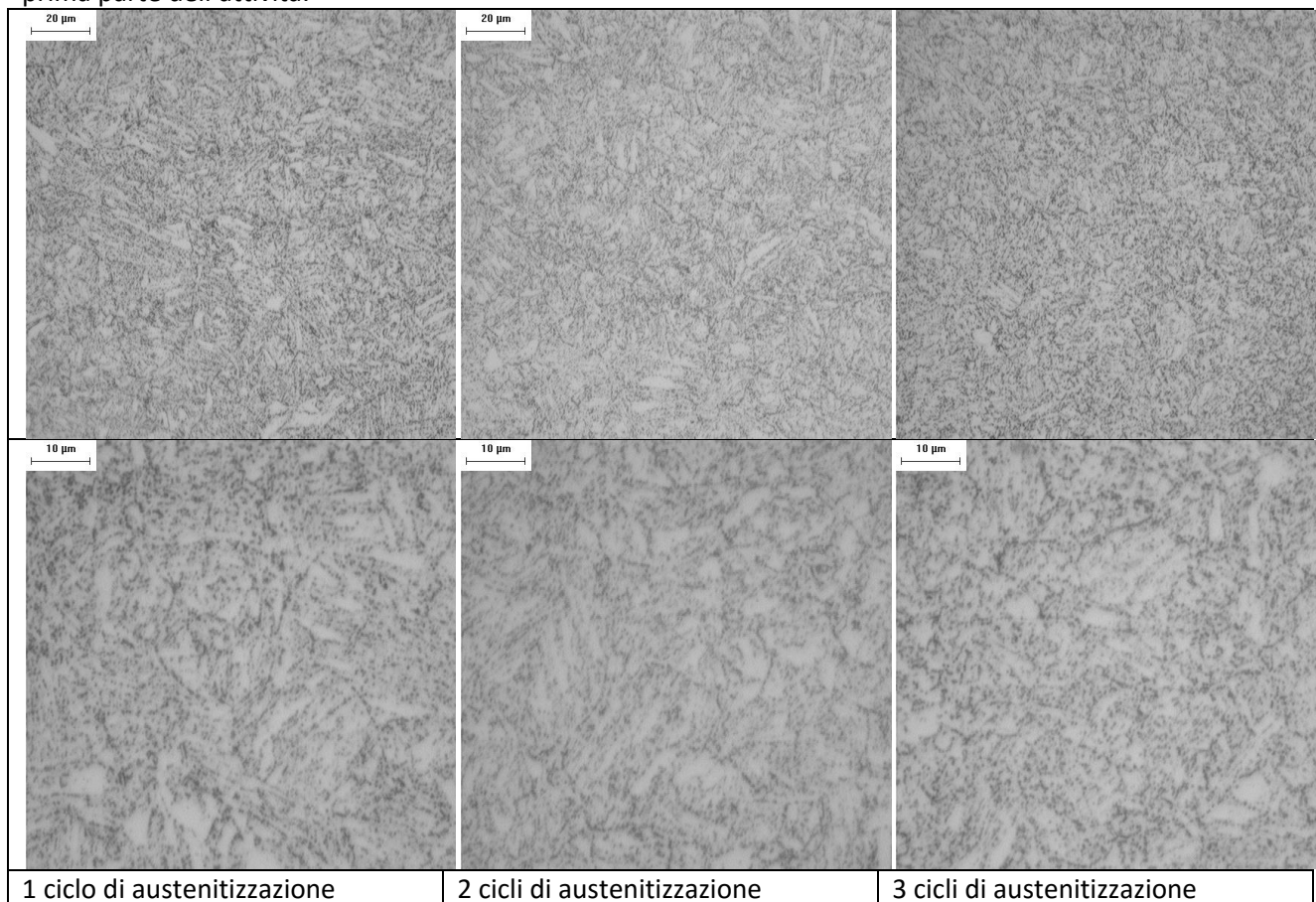


Figura7.Effettodel trattamento di austenitizzazione multipla (T_γ 900÷1000°C) raffreddamento in aria a.c sulla dimensione del grano dell'acciaio 7% Cr

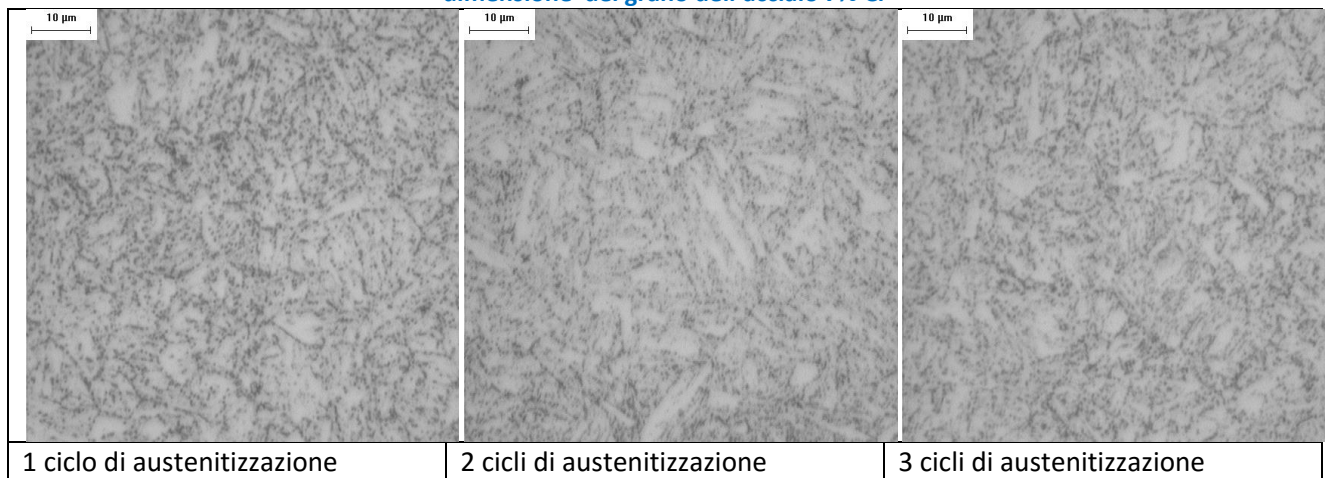


Figura 8 Effetto del trattamento di austenitizzazione multipla (T_γ 900÷1000°C) raffreddamento in acqua w.q. sulla dimensione del grano dell'acciaio 7% Cr

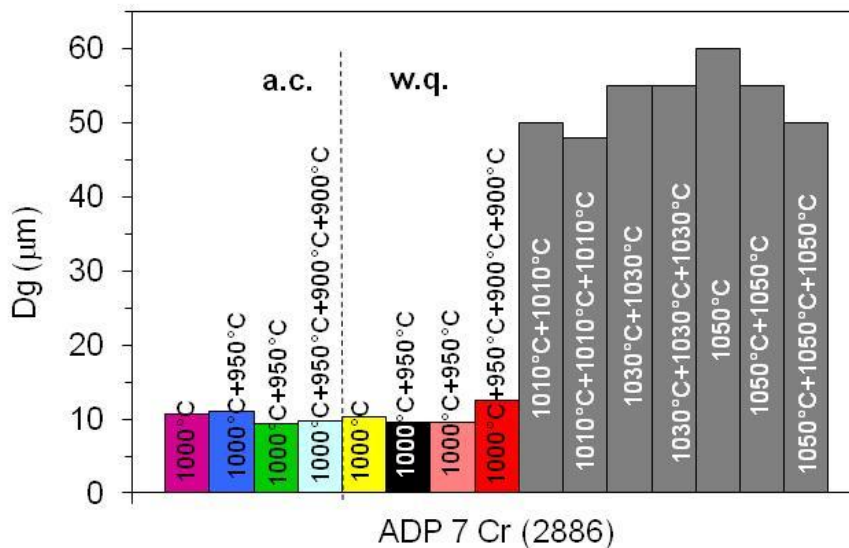


Figura 9 Confronto della dimensione del grano austenitico dopo i trattamenti termici di austenitizzazione multipli in differenti condizioni temperatura-raffreddamento.

Dal confronto dei valori medi della dimensione del grano austenitico, compresi nell'intervallo 9.4÷12.6 μm per i cicli con temperatura di austenitizzazione nell'intervallo 900÷1000°C, non risultano differenze associabili alle due condizioni di raffreddamento w.q, con velocità 28÷42 °C/s, ed a.c. con velocità 4.5÷5.5°C/s.

L'andamento tendenziale è quello di un sensibile affinamento della struttura austenitica con dimensione a partire da 10÷11 μm sino a circa 9 μm, passando da 1 ciclo a 3 cicli di austenitizzazione. Il 4° ciclo sembra non avere un ulteriore effetto sull'affinamento della struttura austenitica.

Anche per i cicli con temperatura di austenitizzazione nell'intervallo 1010÷1050°C, l'aumento da 1 a 3 cicli tende a ridurre la dimensione del grano austenitico, ma rimane comunque elevata, compresa nell'intervallo 48÷60 μm, poiché la sosta in temperatura elevata promuove l'accrescimento del grano che risulta l'effetto prevalente (Figura 9).

2.3 *Trattamento di Rinvenimento*

Attraverso cicli di austenitizzazione multipla TT-3 (1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c.) e TT-7 (1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q.+900°C/1h+ w.q.) è stata raggiunta una buona combinazione di durezza 401 HV10 e struttura austenitica fine con dimensione del grano austenitico 9.4÷9.6 μm. La valutazione del ciclo di rinvenimento ottimale per il raggiungimento delle caratteristiche prestazionali in termini di tenacità è stata condotta partendo dalla microstruttura martensitica ottenuta attraverso il ciclo TT3.

| campione | Trinv (°C) | sosta |
|----------|------------|---------|
| | | t (min) |
| 2886-3-A | 450 | 90 |
| 2886-3-B | 500 | 90 |
| 2886-3-C | 550 | 90 |
| 2886-3-D | 600 | 90 |
| 2886-3-E | 650 | 90 |
| 2886-3-F | 700 | 90 |
| 2886-3-G | 750 | 90 |

Tabella 3.– Condizioni temperatura-tempo di sosta dei trattamenti termici di rinvenimento.

Dal saggio del trattamento TT-3, sono stati campionati 7 saggi di larghezza 15 mm. I saggi sono stati sottoposti a trattamenti termici di rinvenimento a differenti temperature. Le condizioni temperatura-tempo di sosta adottate per la definizione della curva di rinvenimento sono riportate in Tabella 3. Dopo i trattamenti termici di rinvenimento sono state condotte misure di durezza HV₁₀. La curva di rinvenimento che mostra l'andamento della durezza media in funzione della temperatura di rinvenimento è riportata in Figura 9.

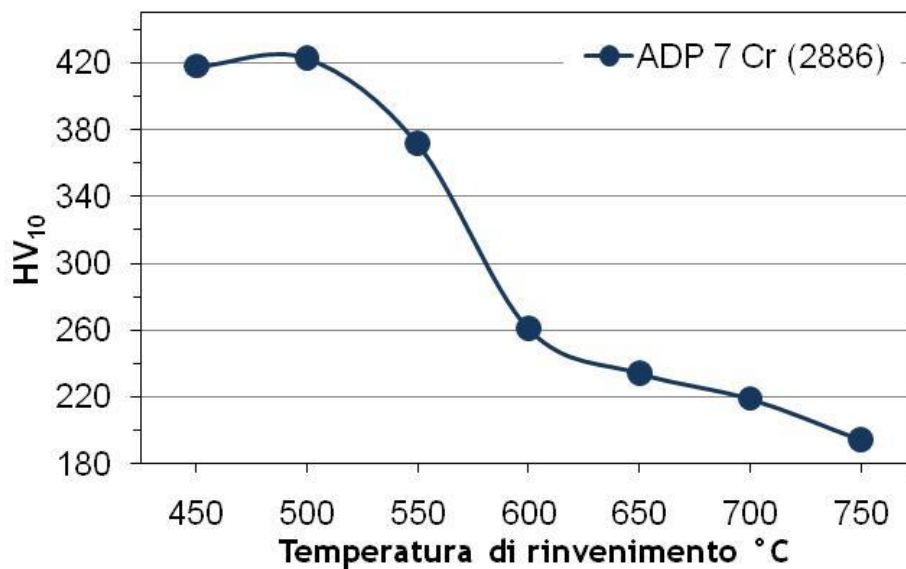


Figura 10 Curva di rinvenimento dell'acciaio ADP 7Cr.

La curva di rinvenimento (Figura 10) mostra che per temperature nell'intervallo 450÷550°C non si riscontrano considerevoli effetti in termini di riduzione della durezza. L'effetto risulta importante alla temperatura di rinvenimento di 600°C, con una diminuzione della durezza da 420 HV₁₀ a 260 HV₁₀. Il raggiungimento di un valore di durezza nell'intervallo 190÷200 HV₁₀, considerato di sicurezza per l'ottenimento di buone le caratteristiche di tenacità all'impatto, è stato riscontrato con il rinvenimento a 750°C con durezza media di 194 HV₁₀.

3 Conclusioni

Attraverso cicli di austenitizzazione multipla TT-3 (1000°C/1h+a.c.+950°C/1h+a.c.+900°C/1h+a.c.) e TT-7 (1000°C/1h+w.q. + 950°C/1h+ w.q.+900°C/1h+ w.q) è stata raggiunta una buona combinazione di durezza 400 HV₁₀ e struttura austenitica fine con dimensione del grano austenitico 9.4÷9.6 µm.

La temperatura di rinvenimento a 750°C, risulta favorevole per il raggiungimento di un valore di durezza nell'intervallo 190÷200 HV₁₀, considerato di sicurezza per l'ottenimento di buone caratteristiche di tenacità all'impatto.

Attraverso il ciclo termico TT-3 e successivo rinvenimento a 750°C è stato definito il trattamento termico di qualità da applicare al saggio di lamiera e da cui verranno successivamente condotte prove di resilienza CVN per la determinazione della curva DBTT.

4 Riferimenti bibliografici

- [1]. M.Rieth, M. Shirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmerman *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6911*
- [2]. L. Shafer and oth., *Journal of Nuclear Materials* 233-237 (1996) 264-269
- [3]. H.C. Schneider and oth., *Journal of Nuclear Materials* 321 (2003) 135-140
- [4]. A. Kimura and oth., *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 60-67
- [5]. E. Gaganidze, J. Aktaa / *Fusion Engineering and Design* 88 (2013) 118-128
- [6]. E. Gaganidze and oth. / *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009) 349-352
- [7]. Y. Dai and oth. / *J. Nucl. Mater* 415 (2011) 306
- [8]. E. Gaganidze and oth. / *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 93-98
- [9]. J. Henry and oth. / *Journal of Nuclear Materials* 377 (2008) 80-93
- [10]. S. Jitsukawa and oth. / *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 39-46
- [11]. R.L. Klueh, P.J. Maziasz. *Metallurgical Transaction A*, Vol.20(1989), 373
- [12]. E. Gaganidze and oth. / *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 81-85
- [13]. Chunfang Wang, Maoqiu Wang, Jie Shi, Weijun Hui and Han Dong / *Scripta Materialia* 58 (2008) 492-495
- [14]. R.L Klueh : Ferritic/martensitic steels for advanced nuclear *Transactions of The Indian Institute of Metals* Vol. 62, Issue 2, April 2009, pp. 81-87
- [15]. R.L. Klueh, D.J. Alexander and P.J. Maziasz. Impact behavior of reduced-activation ferritic steels irradiated in the Fast Flux Test Facility. *Journal of Nuclear Materials* 186 (1992) 185-195
- [16]. Pilloni, L., Attura, F., Calza-Bini, A., De Santis, G., Filacchioni, G., Carosi, A., Amato, S. *Physical metallurgy of BATMAN II Ti-bearing martensitic steels (1998) Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (PART 2 B), pp. 1329-1335
- [17]. N. Okubo and oth., *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 112-114
- [18]. R.L. Klueh and oth., *Journal of Nuclear Materials* 283-287 (2000) 478-482
- [19]. J.L. Seran and oth., *Journal of Nuclear Materials*, 212-215 (1994), 588-593
- [20]. A. Alamo and oth., *Final Report TW2-TTMS-001-D02 DMN/SRMA Report 2005-2767/A*
- [21]. A. Kohyama a, A. Hishinuma b, D.S. Gelles , R.L. Klueh d, W. Dietz , K. Ehrlich *Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application Journal of Nuclear Materials* 233-237 (1996) 138-147
- [22]. A. Bhattacharya, E. Meslin, B. De Camps, C. Pareige, J. Henry, A. Barbu in *20th workshop on Fe-Cr and 2nd workshop on nuclear Fe alloy workshop-GPM Rouen*, 10 Maj 2012
- [23]. R. L. Klueh, A.T. Nelson, *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007) 37-52
- [24]. John William MORRIS, Jr. *On the Ductile-Brittle Transition in Lath Martensitic Steel ISIJ International*, Vol. 51 (2011), No. 10, pp. 1569-1575
- [25]. Y. Dai and oth., *Journal of Nuclear Materials* 415 (2011) 306-310
- [26]. P. Dubuisson and oth., *Journal of Nuclear Materials* 205 (1993) 178-189

5 Abbreviazioni ed acronimi

PAGS = Prior Austenite Grain Size

TT = Trattamento Termico

AC = Air Cooling

WQ = Water Quenching