



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

CARATTERIZZAZIONE DI UN ACCIAIO 17 - 4 PH OTTENUTO MEDIANTE PRESSATURA ISOSTATICA A CALDO

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Laureando: FEDERICO SCARPELLINI

Matricola: 1129993

ANNO ACCADEMICO 2017 – 2018

Abstract

The aim of this analysis is the characterization of a 17 – 4 precipitation hardening stainless steel obtained through metal powder Hot Isostatic Pressing process (HIP). The need for the study is linked to the good qualities of this type of steel and the advantages of this manufacturing process. The work is organized as follows.

The first chapter is dedicated to describe chemical, mechanical and microstructural properties of the steel obtained through conventional methods (wrought). 17 – 4 PH is a martensitic precipitation hardening stainless steel that provides a great combination of high strength, good corrosion resistance, good mechanical properties up to 300°C, good toughness and a large availability of short - time and low temperature heat treatments to develop a wide range of properties, according to the requirements.

The second chapter gives an overall description of the Hot Isostatic Pressing process, focusing on similarities and differences with sintering process and describing the underlying phenomena and the preliminary technological phases. The main purposes of using HIPping process are the better chemical composition and microstructure homogeneity, the finer grain size (allowing to higher mechanical properties), and the possibility to obtain net shape products, avoiding subsequent finishing operations. The process and the isostatic mode of the pressure allow uniform densification and shape retention. Temperatures are sufficient to lower the yield strength of the material, to guarantee an adequate diffusion rate and to avoid the work – hardening phenomenon.

The combination of high pressure and temperature allows to obtain high densities at temperatures well below those of sintering, with consequent limitation of grain growth. The main mechanisms of the process are plastic flow (sliding and climbing of the dislocations), creep and diffusion. To these aspects and to their effect on various stages of densification, a section has been reserved: plastic flow mechanism dominates in the early stage of the process, followed by a marked effect by the creep and in the final stage, at almost complete densification, diffusion phenomenon takes over.

The third chapter describes the experimental procedure: two types of powders were analysed, considering two isostatic pressing temperatures and two aging treatments. The mechanical

characterization was carried out through uniaxial tensile tests according to *ASTM E8* standards and impact tests, both at room temperature and at - 40°C, according to *ASTM E23*.

The fourth chapter shows the results of the experiments: tensile properties values are not far from those of the wrought material. Especially one powder showed higher properties than the other and aligned to the conventional material.

Considering the same powder, HIPping temperature does not seem to significantly influence the tensile properties, while, similarly to what is observed for the wrought material, the aging temperature is a key factor: lower aging temperature brings to higher strength and lower ductility.

Regarding to impact properties, a higher influence of the HIPping temperature was detected. No effect due to the type of powder was found. Once again, aging temperature is the most influencing factor: significant lower impact energies were measured in the material aged at lower temperature.

Optical microscopy was used in order to characterize the microstructures: it showed the total absence of porosity, the complete martensitic transformation of the structure and the absence of the undesired delta ferrite, sometimes found in this type of steel. No prior particles boundaries were detected. HIPping temperature has small influence on martensitic packets size, which is more sensitive to heat treatment temperature.

Fracture surfaces of the samples owing best tensile properties were analyzed using stereomicroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The effects of two heat treatments were compared.

Tensile tests at room temperature led to a completely ductile fracture for both aging temperatures.

Impact tests at room temperature brought to almost fully ductile fracture for both heat treatments, with small cleavage portions near the notch in the lower temperature aged material.

Fracture at - 40 ° C showed a predominantly fragile behavior for both heat treatments, result of cleavage failure mode: the fracture is transgranular and proceeds along low atomic density planes. However, small ductile portions are identifiable, especially far from the notch.

The main result of the first series of experiments was the necessity to improve toughness both at room and at low temperature. Therefore, the closing chapter is dedicated to the optimization of impact properties through variations on heat treatments temperature, aimed at refining the prior austenitic grain and softening the microstructure.

The results showed an acceptable decrement of strength, accompanied by an increase in elongation at break from 30 % to 45 % relative to baseline.

The impact energy increased of a value between 26 % and 32 % compared to that found in the first series of experiments. Absolute values are still lower than the wrought material but are acceptable.

X – Ray Spectroscopy showed a higher austenite content in the optimized specimen. The rises of ductility and impact toughness found in the optimized material can be attributed to this factor.

It is important to highlight that, although the results are satisfactory and represent a good starting point, the impact to refinement of prior austenite grain size and the effect of austenite along martensite lath boundaries on toughness needs further investigations.

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1	
Caratteristiche del materiale	
1.1 Proprietà generali	3
1.1.1 <i>Composizione chimica</i>	4
1.1.2 <i>Meccanismo di indurimento per precipitazione</i>	5
1.1.3 <i>Trattamenti termici standard dell'acciaio 17-4 PH</i>	8
1.2 Proprietà meccaniche.....	9
1.2.1 <i>Proprietà meccaniche statiche</i>	9
1.2.2 <i>Energie di impatto e Tenacità a frattura</i>	11
1.2.3 <i>Energie di impatto a freddo</i>	12
1.2.4 <i>Comportamento a fatica a basso numero di cicli</i>	14
1.3 Proprietà microstrutturali.....	18
1.3.1 <i>Microstruttura del materiale solubilizzato</i>	18
1.3.2 <i>Microstruttura del materiale invecchiato</i>	20
1.3.3 <i>Commenti sulla microstruttura</i>	23
Capitolo 2	
Il processo di pressatura isostatica a caldo	
2.1 Generalità del processo.....	25
2.2. Il processo di Sinterizzazione	27
2.2.1 <i>Stadio iniziale</i>	28
2.2.2 <i>Stadio intermedio</i>	31
2.2.3 <i>Stadio finale</i>	32
2.2.3.1 <i>Accrescimento della grana cristallina</i>	35
2.2.4 <i>Ingrossamento delle particelle e competizione con il processo di densificazione</i>	36
2.2.5 <i>Visione di insieme del processo</i>	37
2.3 Il processo di HIPping.....	38
2.3.1 <i>Fenomeni caratteristici del processo</i>	39
2.3.1.1 <i>Il fenomeno del creep</i>	39
2.3.2 <i>Cenni sulla modellazione del processo</i>	44
2.3.3 <i>Considerazioni sul ritiro</i>	46
2.3.4 <i>Selezione del processo, descrizione tecnologica, fasi preliminari</i>	48
2.3.4.1 <i>Step tecnologici del processo</i>	49
2.3.4.2 <i>Fasi preliminari del processo</i>	50

Capitolo 3

Procedura sperimentale

3.1 Materiale di fornitura.....	55
3.2 Trattamenti di pressatura isostatica a caldo e denominazione delle billette.....	56
3.3 Trattamenti termici effettuati.....	57
3.4 Preparazione dei campioni per le prove	58
3.5 Microscopia ottica.....	58
3.6 Stereomicroscopia ottica.....	59
3.7 Microscopia elettronica a scansione.....	59
3.8 Diffrazione a raggi X.....	62
3.9 Prova di trazione.....	63
3.10 Prova di resilienza.....	65
3.10.1 Variabili influenzanti la prova.....	66
3.10.2 Caratteristiche dei provini.....	66
3.11 Analisi delle superfici di frattura.....	67
3.11.1 Superficie di frattura a seguito della prova di trazione.....	67
3.11.2 Superficie di frattura a seguito della prova di resilienza.....	69
3.11.3 Analisi al SEM della superficie di frattura.....	70

Capitolo 4

Analisi e discussione dei risultati

4.1 Esiti dei trattamenti termici effettuati.....	71
4.2 Risultati delle prove di trazione uniassiale.....	72
4.3 Risultati delle prove di resilienza	75
4.4 Micrografia ottica.....	76
4.5 Stereomicroscopia ottica.....	82
4.5.1 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di trazione uniassiale	82
4.5.2 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza.....	84
4.5.2.1 Provini di resilienza a temperatura ambiente.....	84
4.5.2.2 Provini di resilienza a - 40 °C.....	85
4.6 Microscopia elettronica.....	87
4.6.1 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di trazione uniassiale.....	87
4.6.2 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a temperatura ambiente.....	92
4.6.3 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a - 40°C.....	96
4.7 Test di FATT sul materiale invecchiato a 540 °C.....	99
4.8 Commenti sui risultati ottenuti.....	100

Capitolo 5**Ottimizzazione del materiale**

5.1 Fattori influenzanti la tenacità.....	103
5.2 Piano di taglio del blocco.....	105
5.3 Trattamenti termici di ottimizzazione effettuati.....	106
5.4 Risultati delle prove di trazione uniassiale.....	106
5.5 Risultati delle prove di resilienza.....	109
5.6 Risultati dell'analisi di diffrazione a raggi X.....	110
5.7 Commenti ai risultati dei trattamenti ottimizzati.....	112
Conclusioni.....	115
Riferimenti bibliografici.....	119
Ringraziamenti.....	125

Introduzione

Il lavoro di tesi ha come obiettivo la caratterizzazione di un acciaio inossidabile 17 – 4 indurente per precipitazione ottenuto mediante un processo non convenzionale quale la pressatura isostatica a caldo di polveri (*Hot Isostatic Pressing, HIP*). La necessità di tale studio è legata da un lato alle qualità mostrate da questa tipologia di acciaio, dall'altro ai vantaggi che il processo di produzione comporta.

Il lavoro si articola in 5 parti. Il primo capitolo è dedicato alle caratteristiche del materiale massivo: vengono fornite una descrizione generale delle proprietà chimiche, meccaniche e microstrutturali.

Il secondo è rivolto al processo di pressatura isostatica a caldo: le generalità, il confronto con il processo di sinterizzazione, i fenomeni alla base e le fasi preliminari.

Il terzo capitolo riguarda la descrizione della procedura sperimentale seguita: materiale di fornitura, trattamenti caratteristici del processo di pressatura, trattamenti termici effettuati sul materiale *HIPpato*, preparazione del materiale di analisi, principi di funzionamento dei metodi di indagine utilizzati.

Nella quarta sezione vengono mostrati e analizzati i risultati della sperimentazione in relazione ai parametri di processo e ne vengono evidenziati qualità e limiti, in relazione al materiale ottenuto con metodi convenzionali.

Il capitolo finale è dedicato alla ottimizzazione del materiale mediante variazioni sui trattamenti termici mirati all'aumento della resilienza, proprietà che più risulta penalizzata rispetto alle prestazioni del materiale massivo.

Nella sezione relativa alle conclusioni sono richiamati gli obiettivi iniziali e i risultati a cui si è pervenuti, nonché le possibilità di ulteriori sviluppi per il lavoro presentato.

Capitolo 1

Caratteristiche del materiale

In questo capitolo vengono fornite le informazioni generali relative alle caratteristiche dell'acciaio 17 - 4 PH “massivo”: una descrizione generale, le proprietà meccaniche ritenute importanti ai fini dell'utilizzo e le proprietà microstrutturali. È opportuno far notare che, in questa sezione, le proprietà meccaniche vengono semplicemente espresse mediante dati e tabelle trovati in letteratura. Le procedure sperimentali utilizzate per ottenerle saranno esposte successivamente, nella sezione dedicata alla sperimentazione.

1.1 Proprietà generali

L'acciaio 17 - 4 PH è un acciaio inossidabile a struttura martensitica appartenente alla classe degli acciai indurenti per precipitazione. Offre una combinazione di alta resistenza meccanica che si conserva fino a temperature di 300°C, buona resistenza a corrosione, buona tenacità, unite ad un'ampia scelta di trattamenti termici brevi effettuabili a temperature relativamente basse. Si riesce così ad ottenere un elevato range di proprietà, combinando resistenza, tenacità e duttilità secondo le esigenze.

È molto versatile: può essere forgiato, utilizzato per getti e processato in metallurgia delle polveri.

Presenta inoltre un'ottima saldabilità e buona lavorabilità alle macchine utensili.

Tutte queste qualità fanno del 17 - 4 PH una valida soluzione in molteplici settori: dall'aerospaziale, al chimico e petrolchimico, all'alimentare, all'industria meccanica in generale.

1.1.1 Composizione chimica

I limiti nella composizione chimica per i vari elementi vengono riportati in tabella:

Elemento	Percentuale in peso (%)
Cromo	15,5-17,5
Rame	3,00-5,00
Nichel	3,00-5,00
Niobio + Tantalio	0,15-0,45
Manganese	1,00
Silicio	1,00
Carbonio	0,07
Fosforo	0,04
Zolfo	0,03
Ferro	Resto

Tabella 1.1 Limiti nella composizione chimica dell'acciaio 17-4 PH (Valori ASM)

Viene di seguito riportata l'influenza dei vari elementi in lega in modo da avere più consapevolezza delle proprietà del materiale.

- Cromo: è l'elemento essenziale in tutti gli acciai inossidabili. La sua presenza in percentuali maggiori all'11 % garantisce la resistenza a corrosione
- Rame: è l'elemento che permette di ottenere l'indurimento per precipitazione a seguito del trattamento termico
- Nichel: provvede a bilanciare la lega in modo che non sia eccessivamente ferritica, equilibrando pertanto l'effetto del cromo. La quantità è tale per cui l'effetto austenitizzante non sia eccessivo. In questo modo la stabilità dell'austenite è modesta ed è possibile la sua trasformazione in martensite già a temperatura ambiente, garantendo risposta completa al trattamento termico
- Manganese: come il Nichel, funge da stabilizzante dell'austenite
- Niobio e Tantalio: favoriscono la lavorabilità dopo trattamento termico
- Carbonio: il basso tenore consente di limitare la formazione di carburi di Cromo e quindi la sensibilizzazione durante i trattamenti termici

1.1.2 Meccanismo di indurimento per precipitazione

Il fenomeno alla base dell'indurimento per precipitazione è l'aumento di difficoltà nel moto delle dislocazioni ottenuto tramite la dispersione di particelle all'interno dei grani. L'effetto è tanto maggiore tanto più la distribuzione delle particelle è omogenea e tanto più esse sono piccole.

La natura dei precipitati è di due tipi:

- coerente: in questo caso il precipitato ha stechiometria diversa dalla matrice, ma presenta stessa struttura
- incoerente: in questo caso il precipitato ha stechiometria uguale alla matrice, ma presenta diversa struttura

Nel primo caso l'indurimento è dovuto principalmente al fatto che la dislocazione non è più libera di muoversi nel reticolo perché questo risulta distorto. Nel secondo caso, oltre alla distorsione, si ha un aumento della concentrazione di dislocazioni a causa della nascita di “loop” attraverso il meccanismo di Orowan: le dislocazioni incontrano ostacoli costituiti da grani di precipitato, giunti di grano e altre dislocazioni, che necessitano di una ulteriore energia per essere superati. In corrispondenza degli ostacoli le dislocazioni si addensano e si piegano variando la propria curvatura. La dislocazione supera lo schieramento di particelle, ma lascia attorno ad esse un “loop” di dislocazione, con creazione di un campo di sforzi. Quest'ultimo può interagire più efficacemente con ulteriori dislocazioni, rendendone più difficoltoso lo scorrimento. Minori spaziature interparticellari λ consentono un più efficace funzionamento del meccanismo.

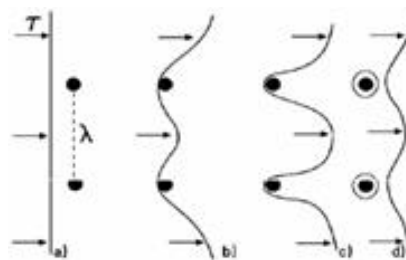


Figura 1.1 Illustrazione del meccanismo di Orowan

L'indurimento per precipitazione lo si ottiene mediante un trattamento termico che consiste di più stadi.

Per meglio comprendere il fenomeno è opportuno osservare il grafico seguente, valido per una generica lega binaria idonea all'indurimento per precipitazione:

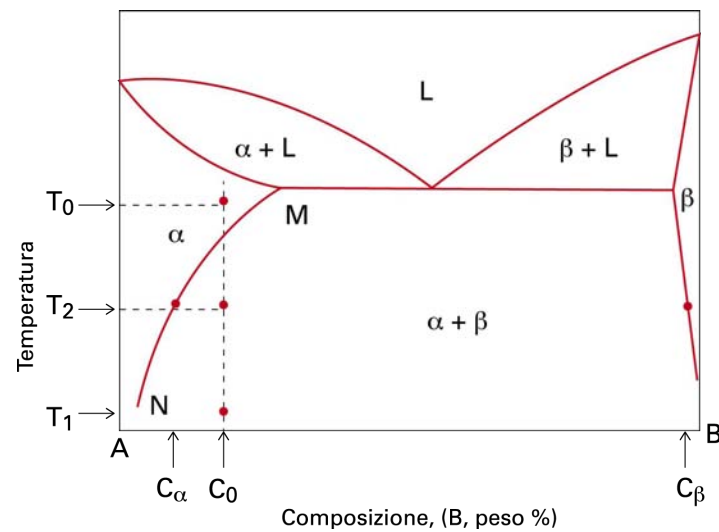


Figura 1.2 Diagramma di stato di riferimento per una lega binaria di composizione C_0 idonea all'indurimento per precipitazione

Affinché una lega possa essere indurita per precipitazione sono necessarie due requisiti:

- 1) Buona solubilità massima del componente che deve precipitare (componente B in figura) nel componente che costituisce la matrice (componente A in figura), almeno il 5% in peso
- 2) Curva di solubilità del componente B nel componente A che aumenta all'aumentare della temperatura

Il punto M in figura identifica la massima solubilità di B in A, il minimo è identificato dal punto N. È importante osservare che il contenuto di B deve essere inferiore a quello di massima solubilità.

Una volta appurati questi prerequisiti il trattamento implica i seguenti step:

- 1) **Solubilizzazione:** in questa fase il materiale viene portato a temperature tali per cui si ha solubilizzazione completa degli elementi in lega per un tempo sufficiente a garantirne l'omogeneizzazione. In questo modo tutti gli atomi di soluto sono disciolti in una soluzione omogenea monofase. Osservando la figura 1.2, la lega di composizione C_0 viene riscaldata fino ad entrare nel campo di esistenza della sola fase α , alla temperatura T_0 .

La lega viene fatta permanere a tale T per un tempo sufficiente alla totale scomparsa della fase β . A fine permanenza la lega consiste nella sola fase α , con composizione C_0 .

- 2) *Tempra*: le lega α viene raffreddata rapidamente fino a temperatura ambiente o inferiori (T_1). Il raffreddamento rapido consente che sia impedita la ricomparsa della fase β . Ci si viene a trovare in una condizione di non equilibrio caratterizzata dalla soluzione solida monofase α , sovrassatura di atomi di B. Date le temperature basse, i meccanismi diffusivi sono inibiti e la struttura monofasica α è stabile anche per tempi lunghi.
- 3) *Invecchiamento*: è la parte fondamentale del trattamento e prevede il mantenimento della lega ad una temperatura intermedia tra quella di solubilizzazione e quella ambiente (T_2). A tale T cominciano a formarsi precipitati finissimi di fase β di composizione C_β , molto prossimo al 100% di B. Dopo un adeguato tempo di permanenza, la lega viene fatta raffreddare fino a T ambiente.

Sia la temperatura che la durata del trattamento di invecchiamento influenzano pesantemente la microstruttura che si ottiene e di conseguenza le proprietà meccaniche. Poiché la cinetica di nucleazione ha un massimo ad una temperatura minore rispetto alla cinetica di accrescimento, si ottengono precipitati piccoli agendo a temperature più basse. Viceversa temperature più alte favoriscono l'accrescimento. Dal punto di vista del meccanismo una diffusione troppo scarsa ("sottoinvecchiamento") comporterà particelle troppo piccole per ostacolare con efficacia il movimento delle dislocazioni, mentre una durata eccessiva del trattamento ("sovrainvecchiamento") darà particelle troppo grandi, in scarsa quantità e troppo distanti tra loro per poter interagire con le dislocazioni in modo efficace.

Si osservi che una maggiore sovrassaturazione porta ad un aumento della forza motrice del processo di invecchiamento, quindi della cinetica. Ciò può portare la lega ad invecchiare spontaneamente anche a temperatura ambiente, o comunque in temperatura di esercizio, con conseguente "overaging" spontaneo e crollo delle proprietà meccaniche.

Il profilo di temperatura globale del trattamento è mostrato in figura:

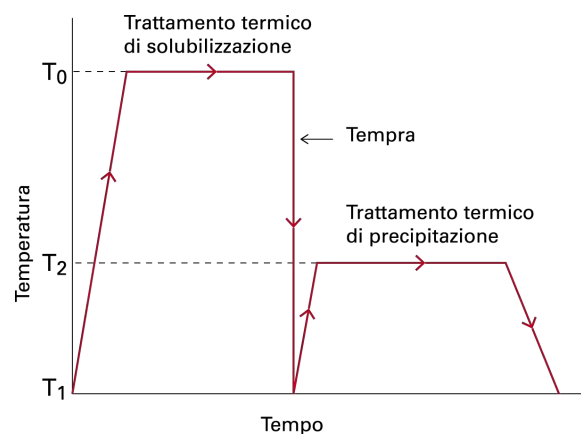


Figura 1.3 Profilo di temperatura del processo di indurimento per precipitazione

L'andamento qualitativo della durezza, ma estendibile anche alla resistenza, durante il periodo di invecchiamento, è mostrato in figura 1.4:

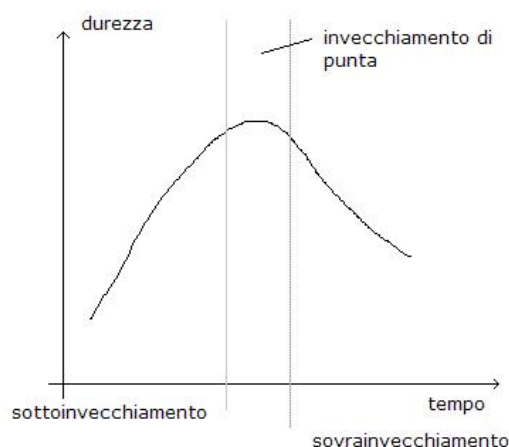


Figura 1.4 Andamento qualitativo della durezza durante l'invecchiamento

L'andamento trova riscontro in quanto affermato precedentemente: si ha una durata del trattamento di invecchiamento tale per cui si ha il massimo valore in termini di durezza e resistenza. Per durate insufficienti si ha “sottoinvecchiamento”, per durate eccessive si ha “sovrainvecchiamento”.

1.1.3 Trattamenti termici standard dell'acciaio 17-4 PH

Partendo dallo stato solubilizzato “A” sono stati sviluppati sette trattamenti termici diversi, mostrati in Tabella 1.2 che portano ad un ampio range di proprietà desiderabili.

Condizione “A”: solubilizzato a $1900^{\circ}\text{F} \pm 25^{\circ}\text{F}$ ($1038^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$) e raffreddato in aria a temperatura inferiore 90°F (32°C). Tale trattamento consente di ottenere una più uniforme dimensione della grana

Condizione	Riscaldamento a $\pm 15^{\circ}\text{F}$ ($8,4^{\circ}\text{C}$)	Permanenza alla temperatura, ore	Tipo di raffreddamento
H 900	900°F (482°C)	1	Aria
H 925	925°F (496°C)	4	Aria
H 1025	1025°F (551°C)	4	Aria
H 1075	1075°F (580°C)	4	Aria
H 1100	1100°F (593°C)	4	Aria
H 1150	1150°F (621°C)	4	Aria
H 1150 M	1400°F (760°C)	2	Aria
	1150°F (621°C)	seguito da 4	Aria

Tabella 1.2 Trattamenti termici standard per l'acciaio 17-4 PH (Fonte ASTM)

La caratteristica interessante di questo acciaio è che, può essere ottenuto allo stato finale in una sola operazione, a differenza di molte leghe che richiedono un ulteriore trattamento di rinvenimento dopo l'invecchiamento, utile a rilassare le tensioni.

1.2 Proprietà meccaniche

1.2.1 Proprietà meccaniche statiche

Le proprietà meccaniche statiche ottenibili dai diversi trattamenti termici sono elencate in tabella:

<i>Trattamento</i>	<i>Carico di Rottura (MPa)</i>	<i>Carico di Snervamento (MPa)</i>	<i>Allungamento a rottura (%)</i>	<i>Riduzione in Sezione (%)</i>	<i>Durezza Minima (HRC)</i>
H 900	1310	1170	10	40	40
H 925	1170	1070	10	44	38
H 1025	1070	1000	12	45	35
H 1075	1000	860	13	45	32
H 1100	965	795	14	45	31
H 1150	930	725	16	50	28
H 1150 M	795	515	18	55	24

Tabella 1.3 Proprietà meccaniche statiche dell'acciaio 17-4 PH per i vari trattamenti (Valori ASM)

Il grafico in figura 1.5 seguente mostra l'andamento delle proprietà meccaniche statiche in funzione della temperatura di invecchiamento:

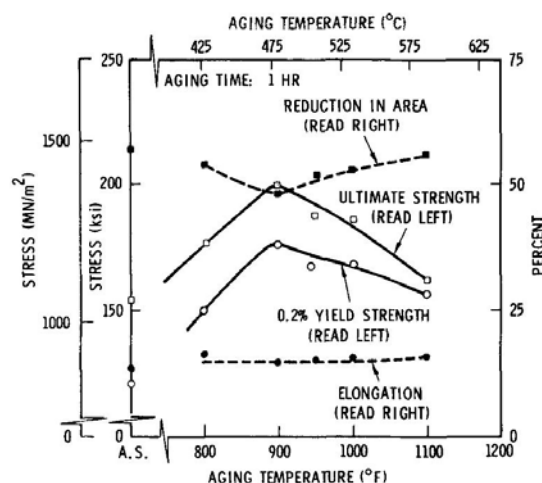


Figura 1.5 Andamento delle proprietà meccaniche statiche per varie temperature di invecchiamento della durata di un'ora

La tabella 1.3 e la figura 1.5 mostrano come un invecchiamento condotto tra 450°C e 500°C conduca ad un aumento marcato della resistenza, che risulta molto superiore rispetto allo stato solubilizzato. L'aumento di resistenza non è accompagnato da un significativo calo della duttilità (allungamento a rottura), tuttavia si riscontra un leggero calo della riduzione in sezione in corrispondenza della resistenza massima.

L'esponente di incrudimento cala all'aumentare della temperatura di invecchiamento.

Ciò che si osserva è che, per ottenere massime durezza e resistenza, il trattamento termico idoneo è l'H 900 che prevede la solubilizzazione a 1038°C, seguita da tempra e successivo invecchiamento tramite riscaldamento a 482°C per 1 ora.

Qualora nelle applicazioni siano richieste maggiori duttilità e tenacità, è necessario aumentare la temperatura del trattamento di invecchiamento.

L'effetto della durata del trattamento di *aging* sulle proprietà meccaniche è mostrato in figura 1.6:

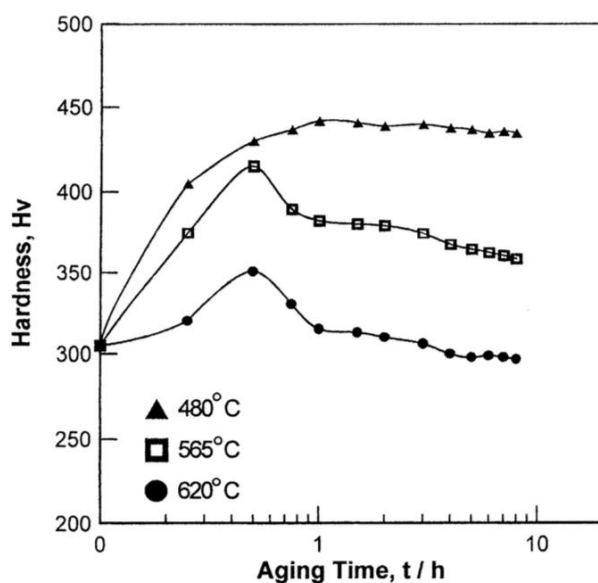


Figura 1.6 Andamento della durezza per tre diverse temperature di invecchiamento al variare della durata del trattamento

Si osserva una durezza di circa 305 Vickers per lo stato solubilizzato. Le curve mostrano che la risposta all'invecchiamento è più significativa nel materiale invecchiato a temperatura di 480°C. L'acciaio raggiunge il picco di durezza dopo un'ora e l'invecchiamento prolungato a tale temperatura non mostra un calo sostanziale nel valore di durezza rispetto al valore di picco.

A temperature di trattamento più elevate, 565 °C e 620°C, si ha un significativo calo della durezza a seguito dell'aumento iniziale, con il materiale invecchiato a 565°C che si mantiene

sempre a durezza superiori allo stato solubilizzato. L'invecchiamento a 620°C porta, dopo otto ore, ad una durezza paragonabile al materiale solubilizzato.

È importante sottolineare che, sebbene durante l'invecchiamento avvengano sia il rinvenimento della martensite che la precipitazione del rame, il rinvenimento ha effetto ridotto sulla durezza a causa del basso grado di saturazione di carbonio nella matrice dell'acciaio considerato.

1.2.2 Energie di impatto e Tenacità a frattura

Tra le proprietà meccaniche che più sono influenzate dal tipo di trattamento termico subito dall'acciaio ci sono l'energia di frattura da impatto e la tenacità a frattura. La prima viene valutata mediante prova di impatto con pendolo di Charpy su provino normato, la seconda mediante prova di flessione a 3 punti di un provino contenente un taglio di lunghezza nota. Le prove in esame sono state effettuate su provini solubilizzati e poi trattati termicamente a diverse temperature. I valori mostrati sono stati reperiti in letteratura. Per quanto riguarda la tenacità a frattura, si noti che le prove sono state eseguite sia su provini standard, sia su provini contenenti un innesco di cricca a fatica alla radice dell'intaglio a V. Questo per consentire una migliore valutazione degli stadi di innesco e di propagazione della frattura.

In tabella 1.4 sono riportati valori delle energie di frattura da impatto con pendolo di Charpy:

<i>Temperatura di Invecchiamento</i>	<i>Provino normato: valori tipici da letteratura (J)</i>	<i>Provino normato: valori minimi secondo ASTM (J)</i>
Solubilizzato	40	-
480 °C (H 900)	20	-
495°C (H 925)	34	6,8
550°C (H 1025)	54	20
580°C (H 1075)	61	27
595°C (H 1100)	68	34
620°C (H 1150)	75	41
620°C M (H 1150 M)	135	75

Tabella 1.4 Energie di frattura da prova di impatto Charpy per l'acciaio solubilizzato e per vari trattamenti termici di invecchiamento

Per quanto riguarda la tenacità a frattura, possibili valori vengono di seguito riportati in tabella 1.5 a:

Temperatura di Invecchiamento	Energia di innesco della cricca (10^3 J/m^2)	Energia di propagazione della cricca (10^3 J/m^2)	Energia Totale (10^3 J/m^2)	K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
Solubilizzato	121	292	413	N.D.
428°C (800°F)	166	315	481	87,4
482°C (900°F)	100	50	150	48,2 (53*)
593°C (1100°F)	100	360	460	119

Tabella 1.5 a Energie di innesco e propagazione della cricca e tenacità a frattura dell'acciaio per vari trattamenti termici di invecchiamento della durata di un'ora (*valore ASM)

Le energie di impatto mostrano minimo per il materiale trattato a 482°C (900°F), in corrispondenza della massima resistenza. Ciò è comprensibile, in quanto per tale invecchiamento l'effetto delle particelle di precipitato è massima: ci si viene infatti a trovare in corrispondenza del picco di invecchiamento.

Si osserva un comportamento analogo per le energie di innesco e propagazione della cricca. In questo caso si nota che il basso valore è dovuto principalmente allo scarso contributo dato dell'energia di propagazione della cricca, mentre per l'energia di innesco evidenzia una inferiore sensibilità all'invecchiamento.

I dati evidenziano inoltre che il sovrainvecchiamento conduce a una maggiore tenacità a frattura ($119 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) rispetto alla condizione di sottoinvecchiamento ($87,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

1.2.3 Energie di impatto a freddo

Per quanto riguarda le energie di frattura a bassa temperatura si riportano i dati seguenti, in tabella 1.5 b:

Temperatura di invecchiamento	Energie di frattura da impatto alla temperatura indicata (J)				
	-12 °C	-40 °C	-80 °C	-100 °C	-196 °C
495°C (H 925)	22	12	7	7	4
550°C (H 1025)	79	47	20	16	6
620°C M (H 1150M)	126	103	65	50	8

Tabella 1.5 b Energie di frattura da impatto a bassa temperatura per vari valori di quest'ultima (valori da letteratura)

L'acciaio mantiene una buona tenacità anche a temperature inferiori allo zero, con proprietà di resistenza all'impatto che aumentano molto all'aumentare della temperatura di invecchiamento.

Si osservi attentamente, ancora una volta, che i valori qui mostrati sono stati reperiti in letteratura. La loro valenza è puramente indicativa e possono contenere incongruenze. Si è ritenuto comunque opportuno riportarli come possibile termine di paragone. Per quanto riguarda i valori minimi di resilienza a temperatura ambiente l'affidabilità è garantita dalla ASTM.

1.2.4 Comportamento a fatica a basso numero di cicli

Per le applicazioni a cui viene sottoposto si è ritenuto necessario riportare qualche dato a proposito del comportamento a fatica per basso numero di cicli. In particolare si riporta uno studio effettuato sul comportamento del materiale a 300°C. Tale temperatura rappresenta una possibile valore limite di utilizzo dell'acciaio 17-4 PH e può comportare, a seguito di stress termici ad esempio in cicli accensione / spegnimento, problemi di resistenza a fatica.

Viene riportato il comportamento della lega per tre stati di fornitura (solubilizzato, H 900, H 1150), al variare della velocità di deformazione applicata durante la prova.

Le prove sono effettuate in controllo di deformazione assiale, con ampiezza di deformazione costante pari allo 0,6 %, fino a rottura del provino.

Nei grafici vengono riportate le curve di risposta allo stress ciclico ("CSR"), che registrano il valore dei picchi di stress al crescere del numero di cicli della prova.

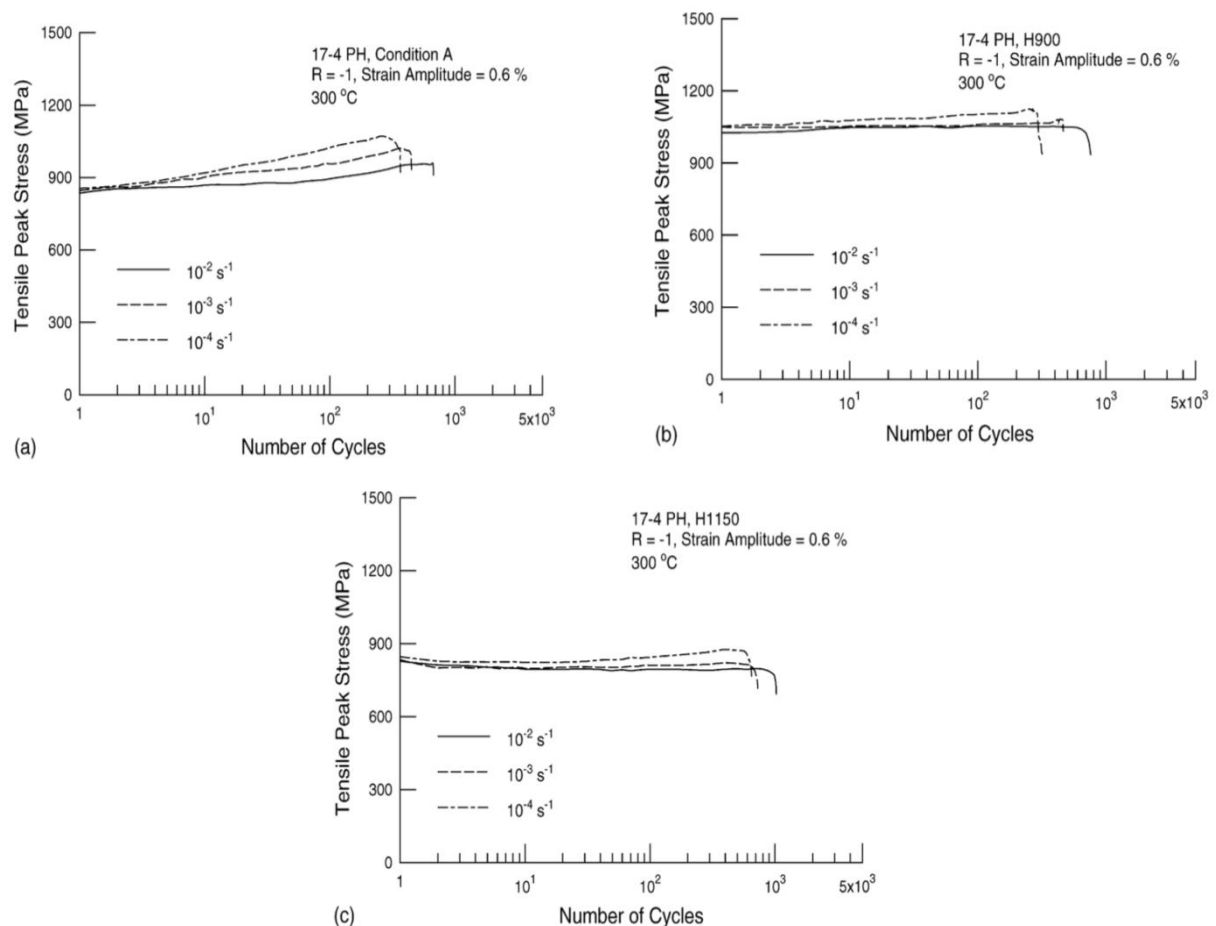


Figura 1.7 Curve di risposta allo stress ciclico per l'acciaio: a) solubilizzato, b) trattato H 900, c) trattato H 1150

Si può osservare che allo stato solubilizzato l'acciaio mostra un pronunciato indurimento ciclico e un aumento nello stress al calare della velocità di deformazione. Agli stati invecchiati H 900 e H 1150 non si evidenziano invece significativi aumenti nello stress. Il calo rapido nel carico in ciascuna curva CSR è causato dalla formazione di microcricche e dalla loro successiva crescita.

Considerazioni interessanti emergono soprattutto dal materiale solubilizzato. L'indurimento ciclico mostrato dal materiale in questo stato di fornitura è stato attribuito a tre meccanismi distinti:

- generazione di dislocazioni e loro interazione
- formazione di precipitati fini sulle dislocazioni durante la deformazione ciclica
- interazione tra dislocazioni mobili e atomi di soluto, identificata come *Dynamic Strain Aging (DSA)*. La *DSA* viene evidenziata da due comportamenti: l'aumento della risposta allo stress ciclico al calare della velocità di deformazione e l'aumento del rapporto tra il picco di stress registrato nella prova e lo stress in corrispondenza del primo ciclo, al calare della velocità di deformazione

La tabella 1.6 mostra come ci sia una continua riduzione del range di deformazione plastica, per il ciclo corrispondente a metà vita, al calare della velocità di deformazione:

Velocità di deformazione (s⁻¹)	Range di deformazione plastica a metà vita (%)	Valore dello stress (MPa)			Rapporto tra stress massimo e stress al primo ciclo	Cicli a rottura
		Primo ciclo	Ciclo di metà vita	Valore massimo		
10 ⁻²	0,15	835	936	961	1,151	674
10 ⁻³	0,10	846	986	1015	1,200	449
10 ⁻⁴	0,065	855	1053	1065	1,246	367

Tabella 1.6 Risultati sulla fatica a basso numero di cicli a 300°C per l'acciaio solubilizzato

In regime di DSA, a causa del blocco delle dislocazioni da parte degli atomi di soluto, si generano nuove dislocazioni affinché sia mantenuta la velocità di deformazione imposta. Ciò comporta una maggiore densità di dislocazioni, da cui un continuo aumento nello stress di risposta al crescere del numero di cicli.

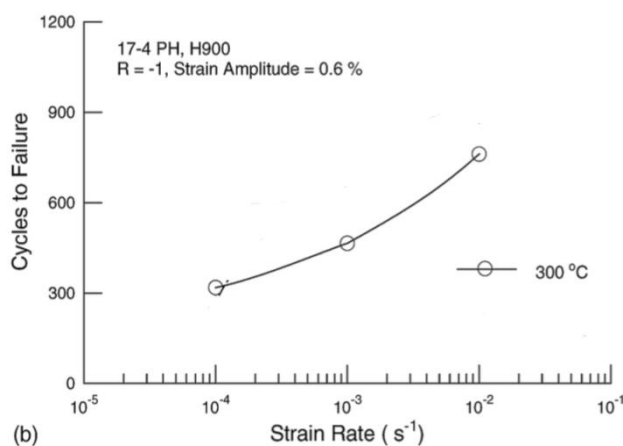
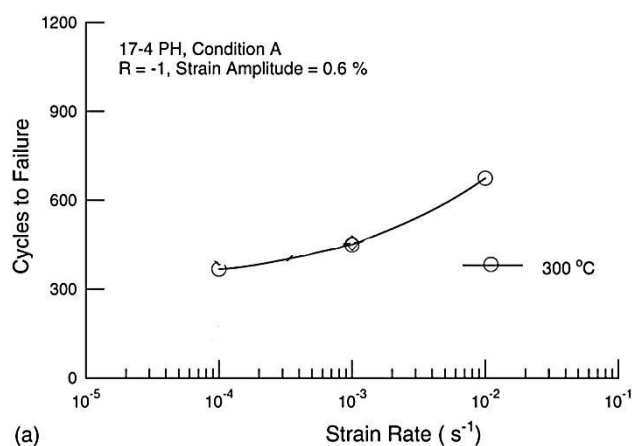
Per quanto riguarda le condizioni H 900 e H 1150, le caratteristiche tipiche della DSA quali:

- un maggiore incrudimento a velocità di deformazione inferiori
- una riduzione del range di deformazione plastica al calare della velocità di deformazione

non sono evidenti, soprattutto per il materiale trattato H 1150.

Ne consegue che la DSA è attribuibile all'interazione tra le dislocazioni e gli atomi disciolti in soluzione nell'acciaio allo stato solubilizzato. A seguito del trattamento di precipitazione, il contenuto degli atomi di Cu in soluzione cala e l'effetto di DSA si riduce. Ciò comporta delle curve di CSR più stabili e piate.

Per quanto riguarda l'effetto della velocità di deformazione sulla vita a fatica, si riportano i grafici seguenti:



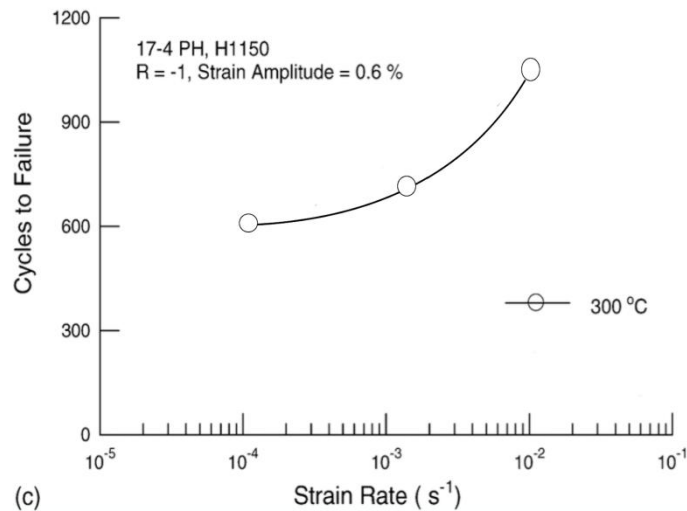


Figure 1.8 a,b,c Effetto della velocità di deformazione sulla vita a fatica a 300°C per:
a) acciaio solubilizzato, b) trattato H900 c) trattato H1150

I grafici mostrano come, a parità di velocità di deformazione, la vita a fatica sia inferiore nel materiale solubilizzato, in cui l'effetto del DSA è più marcato. Questo perché il *Dynamic Strain Aging* è responsabile di una deformazione non uniforme che porta ad una localizzazione del flusso plastico e ad una maggiore concentrazione degli stress. Ciò accelera l'innescò della cricca ne riduce lo stadio di propagazione, portando a una riduzione significativa della vita a fatica.

1.3 Proprietà microstrutturali

Come già accennato in precedenza, il 17 - 4 PH è un acciaio a struttura martensitica: il grano austenitico iniziale è suddiviso in “pacchetti” costituiti da blocchi paralleli. Ciascun blocco consiste di sotto blocchi contenenti le placchette di martensite, le quali sono pressoché parallele tra loro. L’indurimento per precipitazione viene ottenuto mediante la nucleazione di precipitati fini ed omogenei: inizialmente le particelle di rame sono coerenti, successivamente la coerenza con la matrice martensitica tetragonale (B.C.T.) viene persa, fino ad ottenere dei precipitati di rame a struttura cubica a corpo centrato (F.C.C.) per invecchiamenti prolungati. In questa sezione vengono mostrate le principali caratteristiche microstrutturali del materiale massivo al variare del tipo di trattamento termico effettuato. I campioni mostrati hanno subito trattamento di solubilizzazione a 1040 °C, seguito da trattamento di invecchiamento a 470 °C, 510 °C, 600 °C.

1.3.1 Microstruttura del materiale solubilizzato

La microstruttura del materiale solubilizzato mostra una matrice martensitica con una presenza sporadica di ferrite δ (Figura 1.9 a), per una quantità di circa il 5% in volume. Quest’ultima mostra una forma allungata lungo la direzione di lavorazione, come evidenzia l’analisi microscopica della sezione longitudinale del provino (Figura 1.9 b).

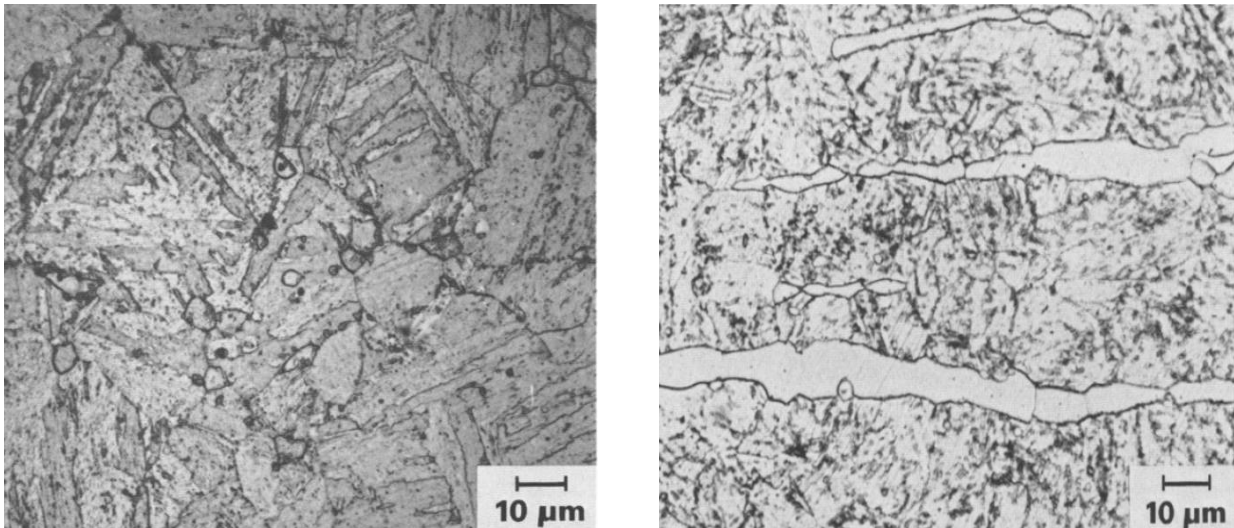


Figure 1.9 a, b Microstruttura dell'acciaio solubilizzato: a) sezione trasversale, b) sezione longitudinale

La figura 1.10 mostra la precipitazione di carburi ingrossati in corrispondenza del centro del campione, come risultato di un raffreddamento più lento.

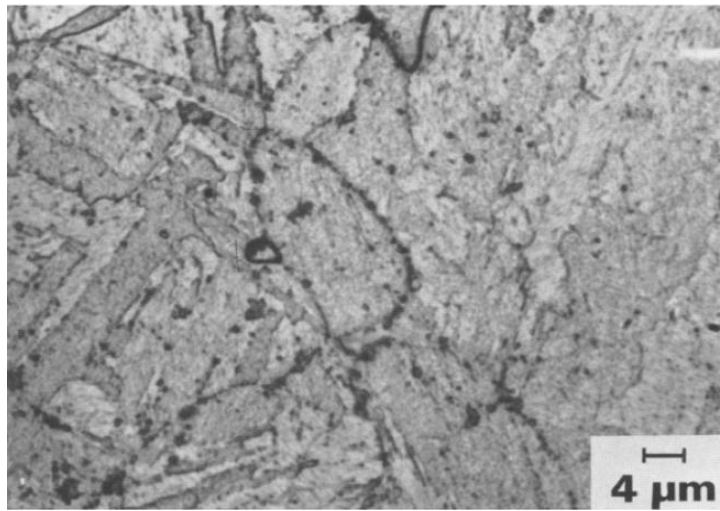


Figura 1.10 Carburi ingrossati in corrispondenza del centro del campione

Le immagini al TEM mostrano la tipica morfologia a placchette della martensite, in cui le unità di martensite sono disposte in modo quasi parallelo all'interno delle porzioni martensitiche.

La densità delle dislocazioni ai bordi delle placchette è molto alta e ciò impedisce la loro individuazione.

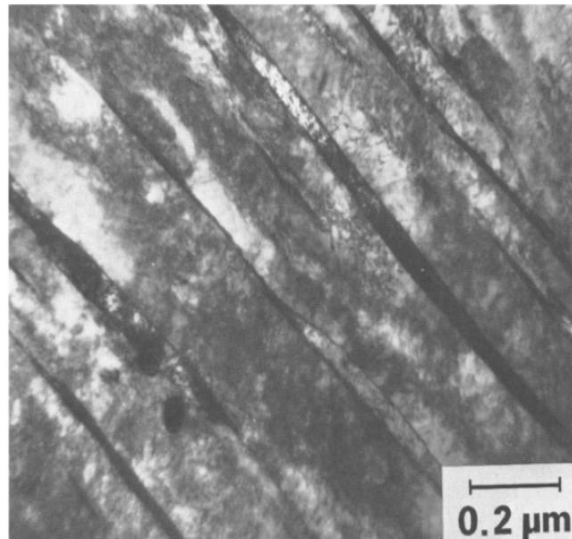


Figura 1.11 Morfologia delle placchette di martensite nella lega solubilizzata

1.3.2 Microstruttura del materiale invecchiato

Le figure seguenti mostrano le microstrutture che si ottengono per tre diverse temperature di invecchiamento della durata di un'ora.

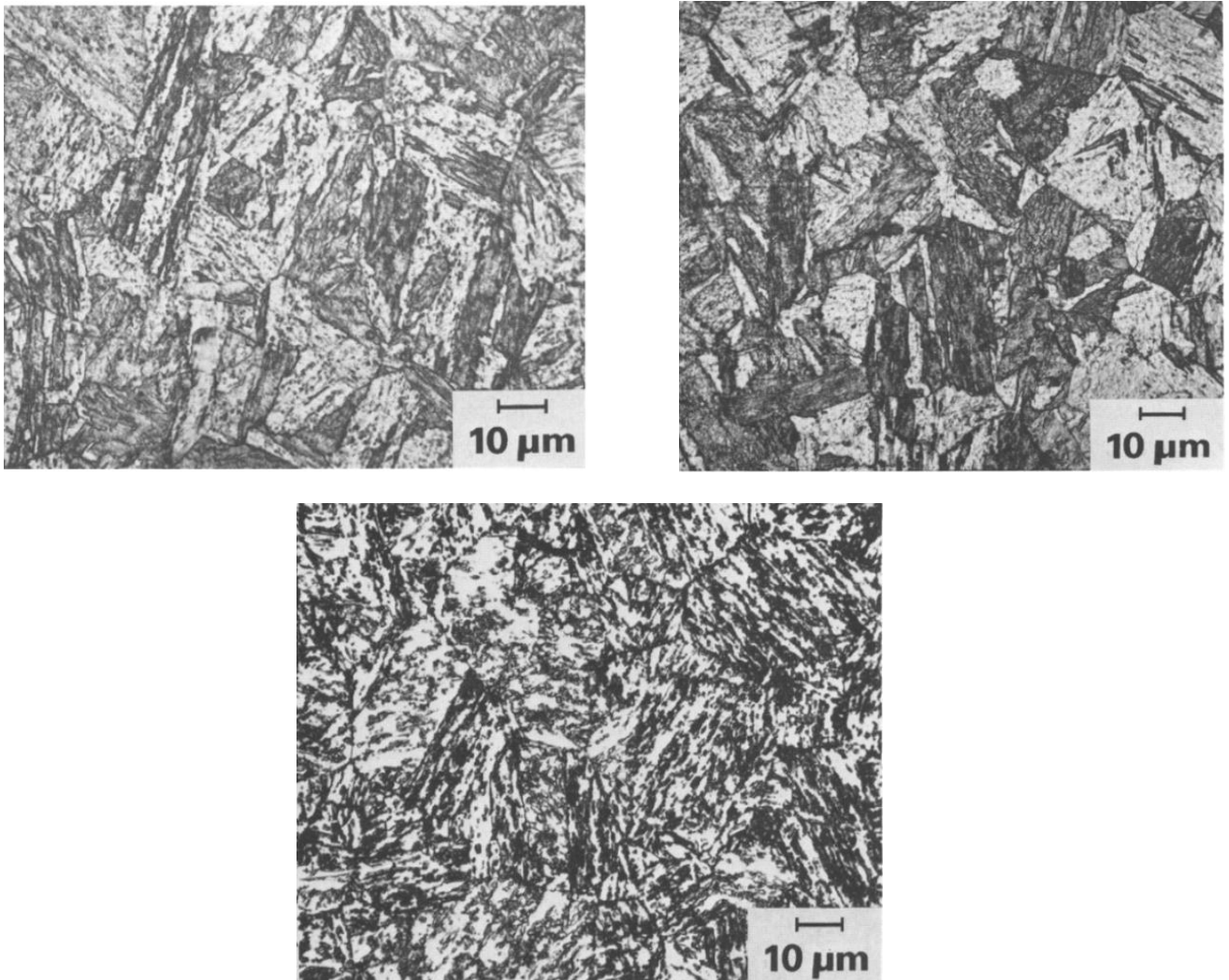


Figure 1.11 a, b, c Microstrutture dell'acciaio invecchiato per 1 h a: a) 470°C, b) 510°C, c) 610°C

L'invecchiamento conduce al rinvenimento della martensite e porta allo sviluppo della struttura tipica della martensite rinvenuta. In particolare l'invecchiamento a 470 °C mostra una microstruttura in cui le porzioni di martensite sono ben evidenti grazie alla decorazione di precipitati dei bordi di grano tra le diverse porzioni. All'aumentare della temperatura di invecchiamento le porzioni martensitiche divengono sempre più definite: ciò grazie alla sempre più maggiore quantità di precipitati, la cui formazione viene favorita.

Nelle immagini al TEM della lega invecchiata a 510°C per 30 minuti sono identificabili gli insiemi di dislocazioni (frecche in figura 1.12)

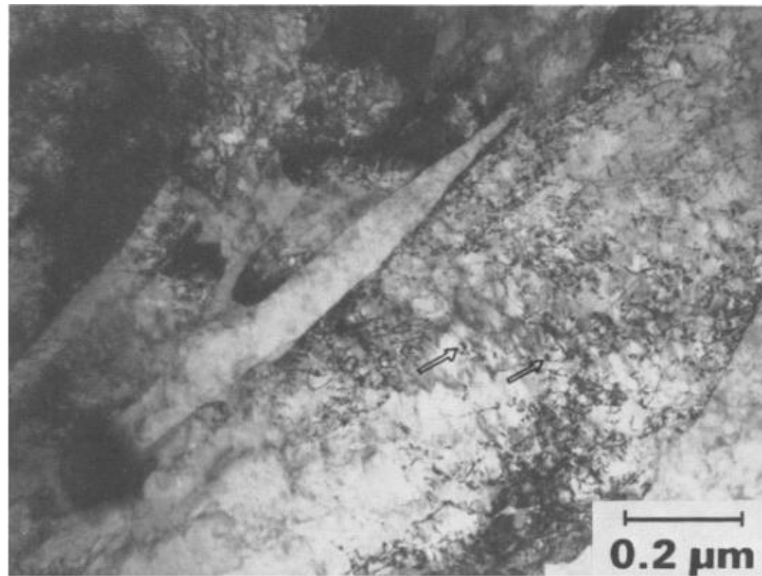


Figura 1.12 Dislocazioni nella lega invecchiata a 510°C per 30 minuti

Ciò evidenzia che durante l'invecchiamento si ha una distensione o *recovery* del materiale, che si manifesta con una riduzione della densità dislocazioni, che diventano così visibili.

Un invecchiamento di 2 ore a 510° C porta all'identificazione di particelle molto fini ed omogenee nella distribuzione, con un diametro medio di 15 nm. Tale precipitati danno origine a punti di diffrazione tipici di una struttura F.C.C. con costante di reticolo $a = 3,6 \text{ \AA}$, tipica del Rame.

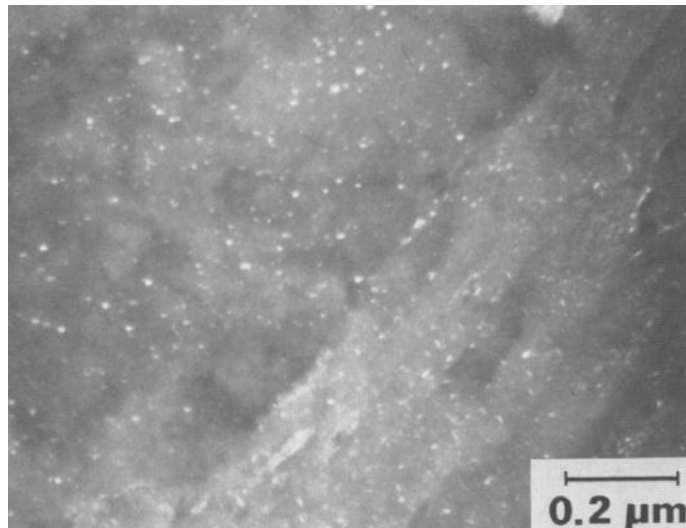


Figura 1.13 Micrografia in cui sono evidenti riflessioni che mostrano precipitati fini e omogenei di rame nella matrice martensitica

Tale microstruttura conferisce alla lega il massimo valore della durezza, come mostrato dal profilo di durezza seguente (figura 1.14):

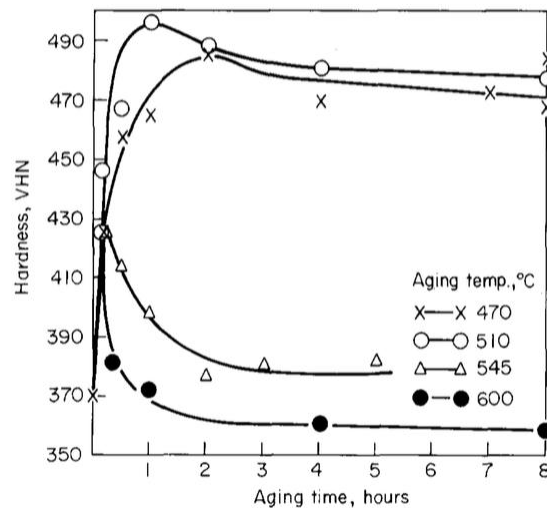


Figura 1.14 Profilo di durezza al variare della temperatura e del tempo di invecchiamento

Interessante è osservare il comportamento per la temperatura di invecchiamento di 600°C: si nota un forte calo della durezza dopo l'iniziale aumento. L'analisi al TEM mostra 3 caratteristiche:

- precipitazione omogenea di particelle quasi sferiche e di dimensione uniforme di fase secondaria tra le placchette di martensite
- formazione di strati sottili di una nuova fase lungo i bordi delle placchette che mostrano riflessioni tipiche della struttura FCC
- formazione di regioni squadrate di fase secondaria all'interno delle placchette che mostrano anch'esse riflessioni della struttura FCC

Poiché la frazione volumetrica dei precipitati nella matrice risulta simile a quella del rame presente nella lega, è possibile affermare che, in queste condizioni di sovrainvecchiamento, quasi tutto il rame presente in soluzione solida è precipitato.

Inoltre, dal momento in cui la frazione in volume della fase presente ai bordi delle placchette e al loro interno è elevata, il costituente non può essere rame. Pertanto deve essere austenite. La figura 1.15 mostra una micrografia di riflessione che rivela i precipitati nella matrice, lo strato sottile di austenite attorno alle placchette e le pozze di austenite all'interno.

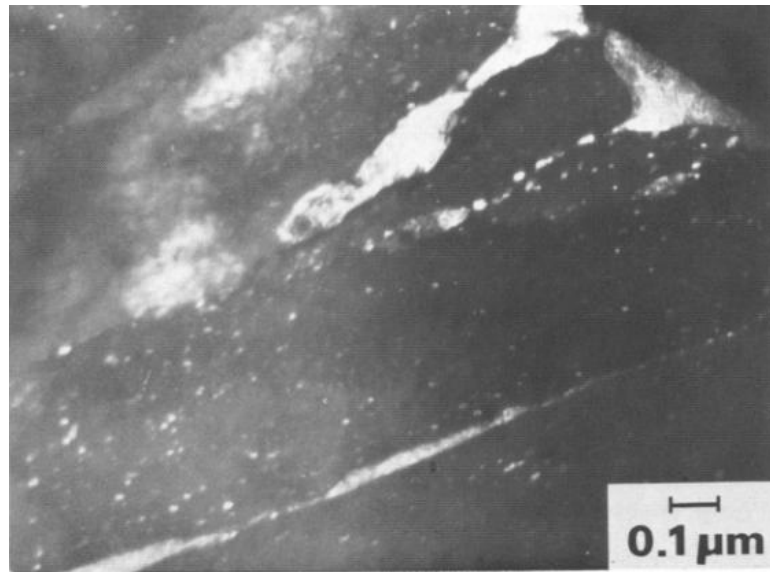


Figura 1.15 Micrografia TEM della lega sovrainvecchiata che mostra i costituenti a struttura FCC: precipitati nella matrice, strato di austenite attorno alle placchette martensitiche, pozze di austenite interne alle placchette

1.3.3 Commenti sulla microstruttura

La formazione di martensite a placchette visibile nell'acciaio solubilizzato può essere spiegata in termini all'elevata temperatura di M_{start} (temperatura a cui comincia la trasformazione dell'austenite in martensite durante il raffreddamento) e del basso contenuto di carbonio nella lega. Infatti se M_{start} è alta, l'austenite permette la deformazione associata alla formazione di martensite. Poiché la formazione di placchette di martensite impilate parallelamente minimizza l'energia di deformazione associata alla formazione stessa, tale morfologia la si ritrova nella microstruttura.

Per ciò che riguarda i precipitati di rame, la precipitazione comincia con la formazione di zone sferiche ricche in rame con struttura cubica a corpo centrato (B.C.C.). Nonostante tali zone non siano visibili al TEM, la loro presenza è testimoniata da un aumento rapido della durezza della lega. Al raggiungimento di una dimensione critica, le zone non mantengono più la coerenza con la matrice e si ha trasformazione della loro struttura in cubica a facce centrate (F.C.C.), probabilmente per meccanismo che coinvolge sforzi di taglio (*shear process*). L'invecchiamento prolungato a 510° C mostra precipitati di circa 15 nm di diametro, la cui forma sferica è dovuta alla diminuzione di energia superficiale che tale morfologia consente. Un fenomeno di importanza rilevante è la formazione di austenite durante il processo di invecchiamento. Mentre l'austenite residua (*remaining*) è quella non trasformata durante la tempra e la si può trovare lungo quelli che erano i bordi di grano dell'austenite, quella che si forma durante il trattamento di invecchiamento si tratta di una forma di ritorno (*reverted*). Il

meccanismo di formazione non è del tutto chiaro, ma si ipotizza che durante il trattamento termico la temperatura di austenitizzazione si riduca drasticamente in regioni localizzate a causa della segregazione di elementi stabilizzanti dell'austenite, come rame, nichel e carbonio. In particolare le particelle di rame sembrano essere un sito favorevole di nucleazione per l'austenite di ritorno, in quanto entrambi hanno stessa struttura FCC, con un simile parametro reticolare. La letteratura evidenzia come tale austenite non si trasformi in martensite durante il raffreddamento dalla temperatura di invecchiamento e rimanga pertanto stabile a temperatura ambiente. Mentre in alcuni studi si è evidenziata una sua partecipazione all'aumento della tenacità durante il sovrainvecchiamento, in altri non si è riscontrata.

Capitolo 2

Il processo di pressatura isostatica a caldo

In questo capitolo vengono fornite le informazioni generali sulla pressatura isostatica a caldo (*Hot Isostatic Pressing*): generalità del processo, confronto con il processo di sinterizzazione, fenomeni alla base, fasi preliminari.

2.1 Generalità del processo

Il processo di pressatura isostatica a caldo consiste nell'applicazione simultanea di alta pressione e alta temperatura al componente in speciali *vessel*. Gli utilizzi principali riguardano la densificazione di componenti provenienti da fusione, di componenti presinterizzati, di polveri, nonché l'aumento del legame interparticellare nel materiale. Poiché la pressione è applicata tramite un mezzo gassoso inerte, si parla di *pressatura isostatica*. Le condizioni sono tali per cui i pori o gli eventuali difetti interni collassano. Il risultato è un aumento delle proprietà meccaniche e una riduzione della dispersione dei loro valori.

Tecnologicamente si pone come valida alternativa a processi più tradizionali, come la colata, e la forgiatura. Tra i principali vantaggi rispetto a questi ultimi ci sono:

- una migliore omogeneità nella composizione chimica
- una migliore uniformità microstrutturale, che porta a isotropia nelle proprietà
- una grana più fine, che porta ad un miglior comportamento meccanico

Nonostante i costi di processo siano maggiori, a causa soprattutto delle fasi preliminari, parte di essi vengono recuperati considerando il minimo spreco di materiale associato. Con questa tecnologia si ottengono infatti prodotti *near net shape* o addirittura *net shape*, evitando così di effettuare tutte le operazioni di rifinitura a valle dei metodi tradizionali.

In metallurgia delle polveri l'impiego principale che ne viene fatto è per la rimozione delle porosità generate durante impaccamento delle polveri stesse. La *driving force* che permette la densificazione è la riduzione dell'area superficiale dei pori e quindi della loro energia di superficie.

La pressione isostatica nell' Hipping deriva dalla collisione delle molecole del gas con la superficie del componente da trattare: pertanto ciascuna interazione molecola - componente agisce come una microscopica forgia a caldo. Si possono raggiungere velocità delle molecole di 900 m/s e 10^{30} collisioni al secondo per ogni metro quadrato di superficie. Indipendentemente dalla forma del componente, gli atomi del gas raggiungono tutte le superfici e poiché il numero medio di collisioni è lo stesso per tutti i punti del pezzo, la pressione è la stessa e agisce perpendicolarmente alla superficie.

Nella pressatura unidirezionale tradizionale la pressione è applicata lungo un unico asse al componente contenuto in uno stampo, pertanto essa viene trasmessa dal contatto tra le superfici dello stampo e il componente. In questo caso, a causa degli attriti presenti con le pareti, si ha una variazione della pressione lungo il pezzo, da cui una densificazione non uniforme. Nell'Hipping tutto ciò viene evitato, non essendo presenti presse e stampi e quindi forze di attrito.

Se si ha l'esigenza di ottenere una forma specifica, la polvere viene messa in una capsula sigillata, sottoposta a vuoto e formata, costituita da un materiale che possa deformare plasticamente durante il processo di pressatura isostatica a caldo. Solitamente si utilizza acciaio dolce, mentre più raramente viene utilizzato vetro. Durante la densificazione la polvere compattata si ritira uniformemente in tutte le direzioni e viene seguita dalla capsula.

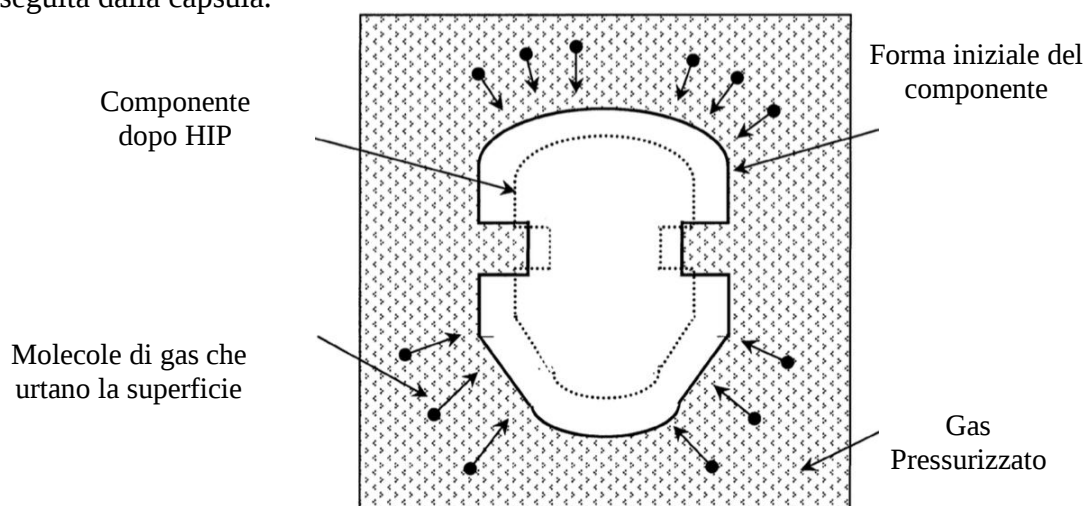


Figura 2.1 Riduzione di volume durante l'Hot Isostatic Pressing

La natura isostatica della pressione permette il mantenimento delle forme, siano anche complesse, nonché la rimozione totale delle porosità. Le temperature di processo variano in base al materiale da trattare: in generale sono comprese tra 0,7 e 0,8 T_m (temperatura di fusione espressa in Kelvin). Esse devono essere tali da abbassare il carico di snervamento del

materiale e aumentare la diffusività sufficientemente per permettere la chiusura dei pori in tempi ragionevoli.

Le pressioni tipiche sono attorno ai 100 MPa per gli acciai e fino a 140 MPa per le superleghe.

Rispetto alla sinterizzazione in cui viene applicata solamente una elevata temperatura, i meccanismi di densificazione sono modificati ed essi sono dipendenti dalla temperatura, dalla stessa pressione, dalla dimensione dei pori e dalla loro posizione: come verrà esposto in seguito porosità connesse con la superficie non possono essere rimosse con l'HIPping, pertanto occorre minimizzarle. La capsula consente di risolvere il problema.

Poiché la pressatura isostatica a caldo ha radici tecnologiche nel processo di sinterizzazione senza pressione, si è ritenuto opportuno dedicare a quest'ultima la sezione seguente e successivamente affrontare l'*Hot Isostatic Pressing*, evidenziando analogie e differenze tra i due.

2.2. Il processo di Sinterizzazione

La sinterizzazione è un fenomeno che si verifica quando si applica calore ad una polvere o a un corpo contenente porosità. Il fenomeno che guida il processo è la riduzione dell'energia superficiale associata alle polveri e ai pori: il risultato è che, partendo da una polvere, i grani coalescono fino ad ottenere una fase sempre più interconnessa, tipica di un solido resistente e denso.

Le forze responsabili sono quelle capillari dovute alle tensioni superficiali e interfacciali delle superfici libere e delle interfacce tra i grani. La diminuzione di energia superficiale viene ottenuta mediante:

- una riduzione effettiva della superficie
- la trasformazione di interfacce solido – gas, ad elevata energia, in interfacce solido – solido, a minore energia, e quindi termodinamicamente favorite

Poiché i bordi di grano e le dislocazioni sono zone ad elevata energia rispetto al *bulk* cristallino, anche essi giocano un ruolo importante nel processo.

Benché dal punto di vista termodinamico il primo step per ridurre l'energia superficiale sia la rimozione dei pori, in quanto l'energia superficiale associata ai pori è maggiore di quella associata ai bordi di grano, durante la sinterizzazione il processo di eliminazione dei bordi di grano, ovvero l'accrescimento, avviene prima che il processo di eliminazione dei pori sia completato.

La sinterizzazione può essere suddivisa in 3 stadi principali:

1. **Stadio iniziale:** le particelle in contatto si uniscono a dare il collo di giunzione, mediante diffusione di atomi attraverso la superficie di contatto, con conseguente diminuzione dell'energia superficiale. Il collo di giunzione cresce, dando luogo a una struttura solida interconnessa, ma in cui i pori continuano ad essere interconnessi tra di loro. Si parla di porosità *aperta*.
2. **Stadio intermedio:** avviene l'aumento della densità. Si ha la contrazione dei pori aperti e l'accrescimento dei grani.
3. **Stadio finale:** si ha l'isolamento dei pori e la loro eventuale eliminazione, mentre prosegue l'accrescimento regolare o abnorme dei grani

2.2.1 Stadio iniziale

Il primo stadio, consistente nella formazione e nella crescita dei colli, avviene grazie ad un trasporto netto di materia dalle particelle verso il collo, grazie alla particolare forma della superficie:

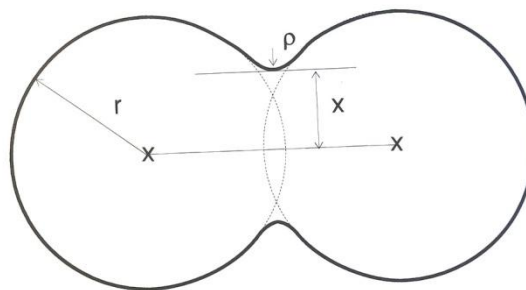


Figura 2.2 Collo di giunzione tra due particelle

Si osservano due raggi di curvatura caratteristici, X e ρ con:

$$\left\{ \begin{array}{l} X > 0 \\ \rho < 0 \end{array} \right.$$

con $X < r$, dove r è il raggio di curvatura delle particelle e con $|\rho| \ll X$.

Si viene pertanto a creare una differenza di pressione tra la superficie curva e la superficie piana.

Tale differenza di pressione è data da:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{X} + \frac{1}{\rho} \right)$$

ΔP si instaura tra la superficie curva del collo, determinata dal valore a dal segno di ρ , e la superficie delle particelle, caratterizzata dal raggio r . Tale differenza di pressione fa sì che la prima abbia una minore tensione di vapore rispetto alla superficie delle particelle e pertanto una maggiore concentrazione di vacanze. Il collo si comporta analogamente ad una buca di potenziale per gli atomi e ciò consente il loro trasferimento verso di esso. La figura seguente illustra i principali meccanismi di trasporto di materia verso il collo di giunzione:

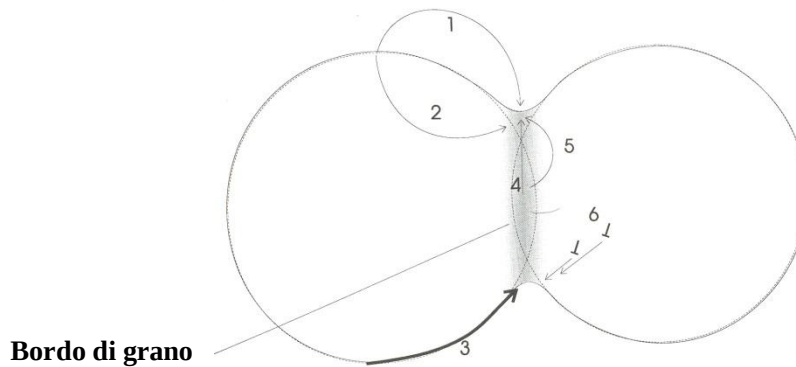


Figura 2.3 Meccanismi di trasporto di materia nella sinterizzazione

I meccanismi di trasporto di materia sono principalmente 3:

- Evaporazione – condensazione (1)
- Diffusione (2, 3, 4, 5)
- Scorrimento plastico (6)

La diffusione a sua volta può avvenire con 4 modalità:

- dalla superficie della particella, attraverso il reticolo cristallino (2)
- dalla superficie delle particelle, attraverso la superficie della particella (3)
- dal bordo di grano, attraverso il bordo di grano (4)
- dal bordo di grano, attraverso il reticolo (*lattice*) cristallino (5)

È importante notare come i meccanismi 1, 2 e 3 non portino ad un avvicinamento dei centri delle particelle, ma solamente ad un “riarrangiamento” della materia, in quanto tutto ciò che va nel collo proviene dalla superficie. Non si ha pertanto una densificazione effettiva, ma solo un cambiamento di forma, che vede un aumento del rapporto X/r , con conseguente rinforzo del legame tra le particelle.

Invece i meccanismi 4, 5 e 6 in cui si ha trasporto dall’interno del grano o dal bordo di grano verso il collo, provocano un avvicinamento effettivo dei centri, da cui un addensamento.

Poiché sia il rapporto X/r che la riduzione di volume durante la contrazione risultano proporzionali a $1/r^n$, con n dipendente dal meccanismo di trasporto, si vede che tanto più le particelle sono piccole, tanto più rapida è la sinterizzazione.

Da una analisi delle varie modalità di trasporto si può osservare che:

- per quanto riguarda il meccanismo 1, essendo legato a fenomeni di evaporazione e condensazione, risulta efficace solo a temperature elevate, vicine a quella di fusione del materiale
- per quanto riguarda il meccanismo di scorrimento plastico (6), nella sinterizzazione senza pressione esso è possibile solamente nelle fasi iniziali in cui le lunghezze di contatto tra le particelle sono sufficientemente piccole e pertanto gli stress sono sufficienti a generare scorrimento plastico
- tutti gli altri implicano diffusione tramite superficie dei pori, bordo di grano, o reticolo cristallino. Risulta quindi evidente che la diffusione rappresenta il fenomeno più rilevante. Essa è un processo termicamente attivato descritto da una relazione di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 e^{(-\frac{Q}{RT})}$$

dove D è il coefficiente di diffusione, D_0 è un fattore pre esponenziale, Q è l’energia di attivazione del processo diffusivo, R è la costante del gas ideale e T è la temperatura.

Come già accennato, la diffusione è consentita dal gradiente di concentrazione di vacanze nel *lattice* cristallino presente tra zone ad alta curvatura, in cui si ha una maggiore concentrazione, e zone piatte in cui la concentrazione è inferiore. A ciò corrisponde un trasporto netto di materia in senso opposto.

Oltre ai gradienti di curvatura, anche eventuali gradienti di stress contribuiscono a creare differenze nella concentrazione di vacanze.

Poiché le superfici sono regioni a disordine relativamente elevato, le energie di attivazione per la diffusione sono inferiori. In corrispondenza dei bordi di grano è più elevata e ancora maggiore in corrispondenza del reticolo.

Pertanto, a basse temperature, la diffusione in superficie è dominante rispetto alle altre due. Al crescere della temperatura diventa prevalere la diffusione a bordo di grano e a temperature ancora maggiori il reticolo diventa il principale mezzo di diffusione, come mostrato in figura 2.4:

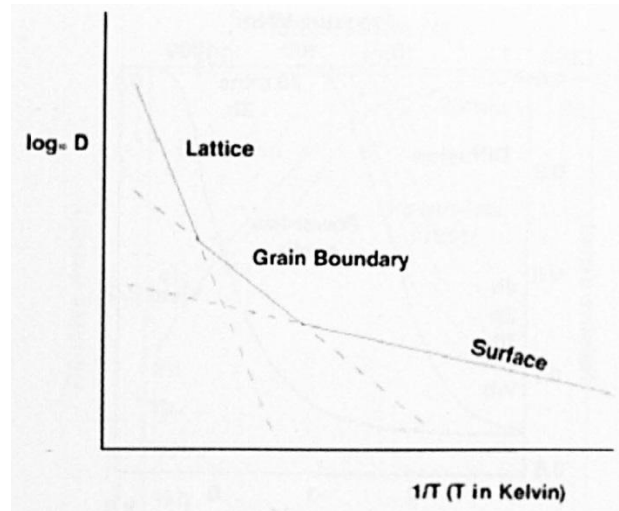


Figura 2.4 Meccanismi di diffusione dominanti al variare della temperatura

Questi ultime due tipologie sono quelle che più contribuiscono alla rimozione della porosità: in particolare il cambiamento da un meccanismo all'altro dipende dall'area della sezione disponibile per la diffusione a bordo di grano: un materiale a grana fine si avrà elevata superficie di bordo grano, pertanto la diffusione via reticolo cristallino prevarrà e temperature più elevate.

2.2.2 Stadio intermedio

L'accrescimento del collo di giunzione durante il primo stadio porta le particelle, da essere sferiche, ad assomigliare ad un ottaedro a cui sono tagliati i vertici. Ogni poliedro è legato ai poliedri che lo circondano attraverso le facce, ma all'intersezione di tre grani rimangono dei pori cilindrici interconnessi. Durante il secondo stadio i pori diminuiscono progressivamente di diametro, con l'apporto di materia dal grano verso le pareti dei pori e un contemporaneo flusso inverso di vacanze. Tale processo si auto accelera, poiché il gradiente di concentrazione di vacanze tra bordo di grano e poro aumenta all'aumentare del raggio di curvatura del poro stesso. Tuttavia il processo non continua fino alla scomparsa dei pori perché ad un certo punto, quando i canali sono diventati molto lunghi e stretti, divengono

instabili e generano una fila di pori isolati. Le instabilità sono intrinsecamente presenti nel sistema: poiché i canali non sono perfettamente cilindrici, ma contengono molteplici curvature, si creano molteplici ΔP che provocano perturbazioni, da cui la rottura del flusso e la formazione dei pori isolati. Il fenomeno è illustrato in figura 2.5:

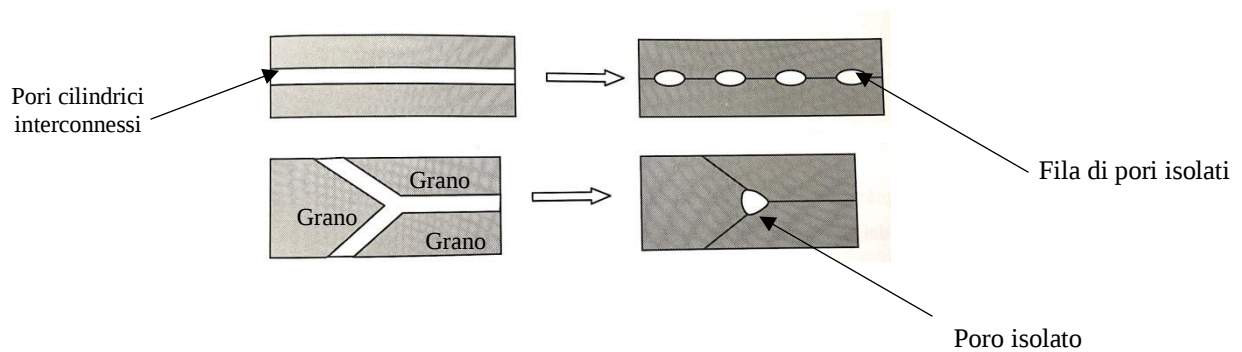


Figura 2.5 Transizione dallo stadio intermedio a quello finale

2.2.3 Stadio finale

Nel terzo ed ultimo stadio i pori vengono a trovarsi isolati nella matrice solida. In questa fase i meccanismi in funzione sono solamente la diffusione lungo il bordo di grano e la diffusione attraverso il reticolo dal bordo di grano al poro, come mostrato in figura 2.6:

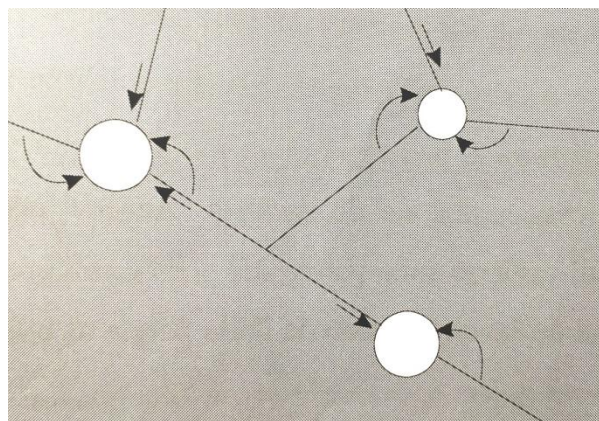


Figura 2.6 Diffusione lungo i bordi di grano e attraverso il reticolo dal bordo di grano al poro

L'eliminazione dei pori non è scontata in quanto essi possono diventare termodinamicamente stabili se certe condizioni sono soddisfatte.

Consideriamo le situazioni seguenti:

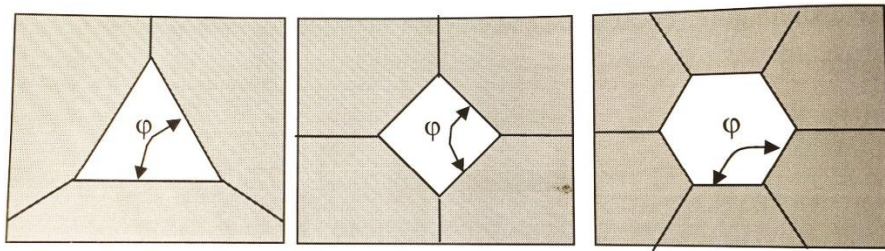


Figura 2.7 Porosità con diversi numeri di coordinazione

La figura 2.7 mostra tre porosità comprese rispettivamente tra 3, 4 e 6 grani. 3, 4, 6, rappresentano quindi i numeri di coordinazione della porosità: gli angoli φ sono rispettivamente 60° , 90° , 120° e sono dettati dalla geometria dei pori.

Consideriamo adesso l'angolo diedro ϕ tra i grani: esso è dettato dall'equilibrio tra le tensioni interfacciali, come mostrato in figura 2.8:

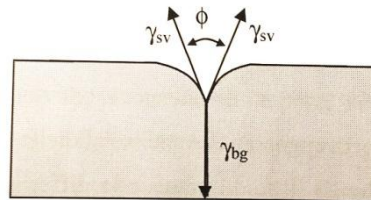


Figura 2.8 Tensioni interfacciali tra grano e poro

Solo quando gli angoli φ e ϕ sono uguali, le pareti dei pori sono superfici piane, altrimenti sono curvate. In particolare:

- se $\varphi > \phi$ le superfici sono convesse, viste dall'interno del poro
- se $\phi > \varphi$ le superfici sono concave, viste dall'interno del poro

Poiché, come già detto, una curvatura si traduce in un gradiente di concentrazione vacanze, se la superficie è convessa la concentrazione di vacanze sulla parete del poro è minore di quella sul bordo di grano. Si ha pertanto una diffusione di materia dalla parete al bordo di grano, con conseguente ingrossamento del poro. Il poro pertanto permane (figura 2.9):

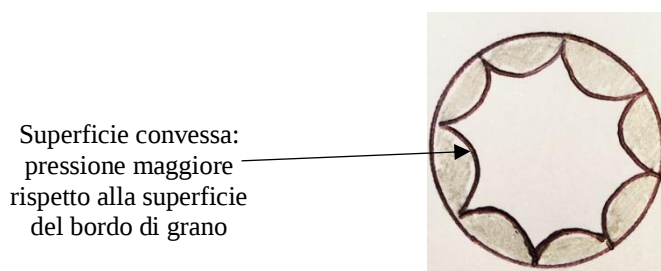


Figura 2.9 Poro permanente

Se la superficie è concava la concentrazione di vacanze sulla parete del poro è maggiore di quella sul bordo di grano. Il risultato è un trasporto netto di materia dal bordo grano alla parete del poro e la sua conseguente contrazione (figura 2.10):

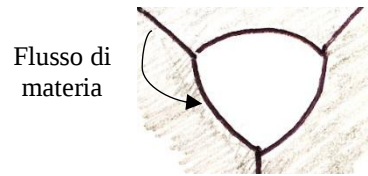


Figura 2.10 Poro che si chiude

Ne deriva che se si hanno aggregati non ben compattati, i pori sono circondati da tante particelle e ci si viene a trovare in una condizione analoga alla prima descritta, sfavorevole per la chiusura delle porosità.

Il processo può essere anche affrontato considerando le variazioni di energia in gioco (figura 2.11):

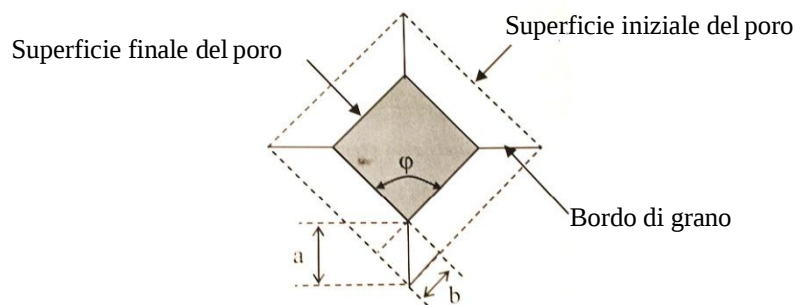


Figura 2.11 Poro che si riduce di dimensioni: approccio energetico

Nella contrazione l'interfaccia solido - gas si è ridotta di un valore pari a $8b$, mentre la superficie di bordo grano aumenta di un valore pari a $4a$.

Se l'energia interfacciale solido - vapore è γ_{sv} e quella di bordo grano è γ_{bg} , si ha che la riduzione del poro comporta che:

- l'energia superficiale si riduce di una quantità $E_r = 8b \gamma_{sv}$
- l'energia di bordo grano aumenta di una quantità $E_i = 4a \gamma_{bg}$

Il poro si ridurrà spontaneamente se l'energia complessiva diminuisce, cioè per $E_r > E_i$, mentre se $E_r = E_i$ il poro è stabile.

Da cui la condizione di riduzione è:

$$\frac{8b \gamma_{sv}}{4a \gamma_{bg}} \geq 1$$

$$\text{Essendo: } \frac{b}{a} = \cos \frac{\varphi}{2} \quad \text{e} \quad \gamma_{bg} = 2 \gamma_{sv} \cos \frac{\phi}{2}$$

Sostituendo il valore di γ_{bg} nella prima equazione si ha che la condizione di riduzione è verificata per:

$$\cos \frac{\varphi}{2} \geq \cos \frac{\phi}{2}$$

pertanto per $\varphi > \phi$ il poro si ingrandisce, per $\varphi = \phi$ il poro è stabile, per $\varphi < \phi$ il poro si ingrandisce.

La condizione sfavorevole $\varphi > \phi$ è tanto più probabile tanto maggiore è φ , di conseguenza tanto maggiore è il numero di coordinazione del poro.

2.2.3.1 Accrescimento della grana cristallina

Durante l'ultimo stadio del processo di sinterizzazione il materiale è ormai denso e subisce il processo di accrescimento della grana cristallina. I grani più grossi si accrescono a spese di quelli più piccoli. La *driving force* del processo è in questo caso la diminuzione di energia libera associata alla superficie dei bordi di grano: la superficie specifica diminuisce al crescere della dimensione media dei grani.

Il meccanismo di accrescimento è ancora legato alle curvature delle superfici: poiché attraverso una superficie curva si ha una variazione di pressione, esiste una variazione di energia libera.

Gli atomi vicini ad un bordo di grano curvo si spostano verso dove l'energia è inferiore e il fenomeno è tanto più accentuato quanto minore è il raggio di curvatura. La figura 2.12 mostra 3 possibili situazioni:

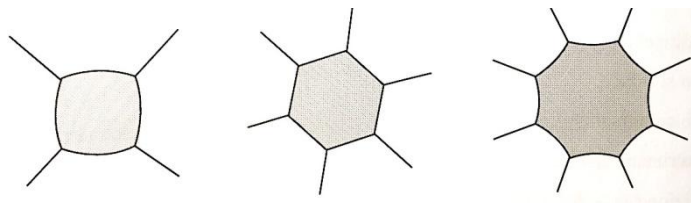


Figura 2.12 Possibili situazioni riscontrabili al momento dell'accrescimento dei grani

Grani con meno di 6 lati hanno superfici convesse, se si osserva il grano dall'esterno, grani con più di 6 lati hanno superfici concave. La figura intermedia rappresenta un grano con 6 lati: i bordi di grano si incontrano con angoli di 120° e ciò permette di ottenere pareti del grano piane. Tale situazione si presenta quando le interfacce dei grani hanno tutte la stessa energia.

Poiché grani piccoli hanno un numero inferiore di lati rispetto a quelli grandi, la materia tenderà a diffondere dai grani piccoli (convessi, con un numero di lati inferiore a 6) in cui la concentrazione di vacanze è inferiore, a quelli grandi (concavi, con un numero di lati superiore a 6) in cui è presente una maggiore concentrazione. La conseguenza è la scomparsa dei grani piccoli a favore di quelli grandi. Tale fenomeno è definito *Ostwald ripening* (maturazione di Ostwald): poiché le particelle piccole hanno maggiore energia superficiale, esse sono più reattive e quindi energicamente sfavorite rispetto a quelle grandi. Sono queste ultime quindi a permanere.

Ulteriori fattori che influenzano l'accrescimento sono:

- presenza di precipitati a bordo di grano: inibiscono l'accrescimento rallentando il movimento dell'interfaccia
- presenza di una fase liquida a bordo di grano: facilita l'accrescimento

I pori che si formano nello stadio finale della sinterizzazione sono situati ai bordi del grano. Durante l'accrescimento il bordo si sposta e può spostare con sé i pori, se la velocità di accrescimento non è eccessiva. In caso contrario i pori vengono inglobati dal grano e non è più possibile eliminarli, se non con tempi estremamente lunghi, in quanto il trasporto di massa deve avvenire mediante il *lattice* cristallino.

Poiché i pori stessi (soprattutto i più piccoli) funzionano da blocco per i bordi di grano, la fase più delicata è la finale in cui i pori sono quasi del tutto eliminati e i bordi di grano sono liberi di migrare verso configurazioni energetiche inferiori.

2.2.4 Ingrossamento delle particelle e competizione con il processo di densificazione

Un altro fenomeno che prevede un aumento della dimensione della grana cristallina è quello dell'ingrossamento, o *coarsening*. A differenza dell'accrescimento, che avviene nelle ultime fasi del processo di densificazione, l'ingrossamento avviene inizialmente quando le particelle non sono ancora tra loro interconnesse. Il *coarsening* interessa sia le particelle che i pori e pertanto è in competizione con i meccanismi di riduzione delle porosità.

Avviene mediante trasporto di materia attraverso la superficie, dalle particelle più piccole a quelle più grandi, per mezzo di:

- diffusione superficiale
- evaporazione - condensazione
- dissoluzione in eventuale fase liquida e successiva riprecipitazione

i quali sono tutti meccanismi non densificanti.

Può quindi succedere che l'ingrossamento possa impedire la densificazione in quanto i pori ingranditi nella fase iniziale non possono essere più rimossi. Invece, come già detto, l'accrescimento ha luogo a densificazione quasi completa e contribuisce ad aumentare ulteriormente la densità con l'eliminazione dei pori residui presenti a bordo grano.

2.2.5 Visione di insieme del processo

Pertanto 3 fenomeni determinano lo sviluppo microstrutturale durante il processo:

- 1- ingrossamento delle particelle e dei pori (*coarsening*)
- 2- sinterizzazione: formazione del collo di giunzione, suo ingrossamento, riduzione ed eventuale scomparsa delle porosità
- 3- accrescimento dei grani: movimento dei grani e dei pori rimasti e ulteriore modesto aumento della densità

I grafici seguenti danno una visione di insieme (figura 2.13):

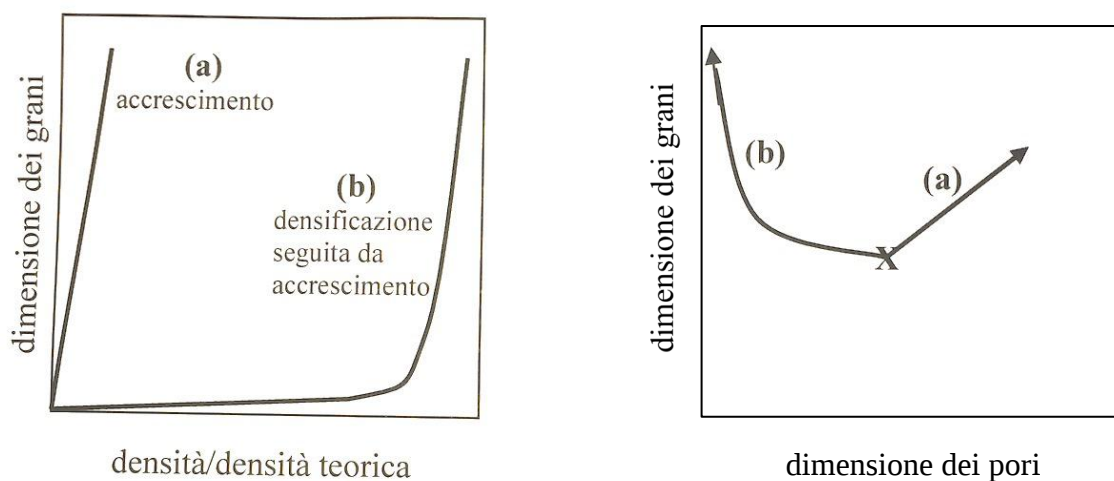


Figura 2.13 Evoluzione dei grani e dei pori in processi in cui: a) l'ingrossamento prevale sulla densificazione, b) la densificazione prevale sull'ingrossamento

2.3 Il processo di HIPping

I principali effetti dell'HIPping sulla microstruttura sono la rimozione della porosità e l'accrescimento della grana cristallina. Tuttavia la combinazione di pressione e temperatura consente di ottenere densità elevate e temperature ben inferiori di quelle richieste dalla sola sinterizzazione, in cui le uniche *driving forces* sono quelle capillari. Poiché il fenomeno di ingrossamento del grano può essere descritto dalla seguente relazione:

$$G_t^n - G_0^n = Kt$$

dove G_t è la dimensione del grano al tempo t , G_0 la dimensione iniziale, t il tempo e K è pari a:

$$K = C e^{(-Q/RT)}$$

dove C è una costante, Q l'energia di attivazione del processo di migrazione a bordo grano, R è la costante del gas ideale e T è la temperatura, si osserva come una temperatura più alta porti ad un accrescimento della grana cristallina, da cui un decremento delle proprietà meccaniche.

Inoltre il processo permette di evitare l'eventuale introduzione di additivi basso fondenti, spesso utilizzati in sinterizzazione, i quali possono ridurre la resistenza del materiale in esercizio.

Tra i fenomeni ulteriori, secondari e spesso poco influenti, si ritrovano anche cambiamenti nella distribuzione dei precipitati e delle eventuali segregazioni, in quanto le alte pressioni influenzano le trasformazioni di fase e i punti di fusione.

Nell'HIPping la pressione addizionale esterna sovrasta quella dovuta all'azione capillare vista nel processo di sinterizzazione e comporta la dissoluzione del gas presente nei pori nella matrice. Solo quando i pori divengono estremamente piccoli la *driving force* dovuta all'energia superficiale può essere comparabile a quella dovuta alla pressione applicata esternamente.

Eventuali film di ossido sulle particelle di polvere vengono rotti a causa degli sforzi e si creano quindi nuovi percorsi per i fenomeni diffusivi. Allo stesso tempo la temperatura è sufficientemente elevata da permettere il *recovery* delle dislocazioni e quindi di limitare l'incrudimento.

Si ha inoltre il collasso dei pori più grandi che, in assenza di pressione, non riuscirebbero ad essere rimossi. È opportuno notare come, rispetto alla sinterizzazione, a seguito di un

successivo riscaldamento a pressione atmosferica, il gas che viene disciolto nel metallo durante il trattamento, possa tornare stabile e comportare la cosiddetta porosità termo-indotta. Risulta quindi fondamentale minimizzare il gas presente nelle porosità mediante un preventivo processo di degasaggio della polvere. A questa e alle altre operazioni preliminari, sarà dedicata una sezione successivamente.

2.3.1 Fenomeni caratteristici del processo

I fenomeni alla base della pressatura isostatica a caldo sono fondamentalmente tre:

- flusso plastico
- scorrimento viscoso (creep)
- diffusione

Poiché le condizioni di HIPping sono scelte in modo che la pressione applicata dal gas sia maggiore del carico di snervamento del materiale alla temperatura di processo, lo scorrimento plastico risulta avere un ruolo molto più rilevante rispetto alla sinterizzazione in assenza di pressione. Quest'ultimo e i fenomeni di scorrimento viscoso, rappresentano i principali processi alla base della pressatura isostatica a caldo. Nelle sezioni seguenti vengono analizzati singolarmente.

2.3.1.1 Il fenomeno del creep

Il fenomeno del creep consiste nella deformazione nel tempo che si verifica in un componente sottoposto a carico costante, quando questo viene a trovarsi ad una temperatura superiore almeno a $0,5 T_m$, dove T_m rappresenta la temperatura di fusione del materiale espressa in Kelvin. Viene rappresentato mediante grafici deformazione (ϵ) – tempo (t) del tipo in figura 2.14:

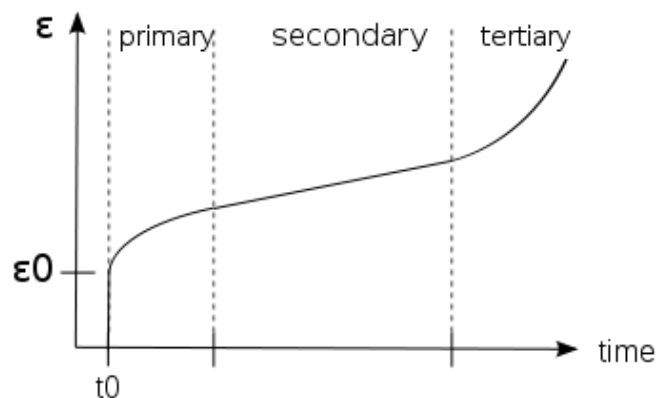


Figura 2.14 Curva di creep

Si identificano 3 porzioni nella curva:

- I: Creep primario: dopo una deformazione elastica istantanea (ε_0) si ha una deformazione a velocità decrescente
- II: Creep secondario o stazionario: la deformazione avviene a velocità costante
- III: Creep terziario: la velocità di deformazione torna a crescere fino alla rottura

Il fenomeno è tanto più accentuato quanto maggiori sono la temperatura o lo sforzo applicato. La regione più importante è la seconda in cui la velocità di deformazione è legata allo sforzo mediante la relazione:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \Gamma \sigma^p$$

dove Γ è una costante dipendente dalla temperatura e p è un esponente che varia in base al meccanismo di creep. I principali sono:

- Creep diffusivo

Prevede la diffusione di vacanze da regioni sottoposte a trazione, in cui si ha maggiore concentrazione di vacanze, a regioni in cui si ha compressione. Il flusso netto di materia è quindi opposto:

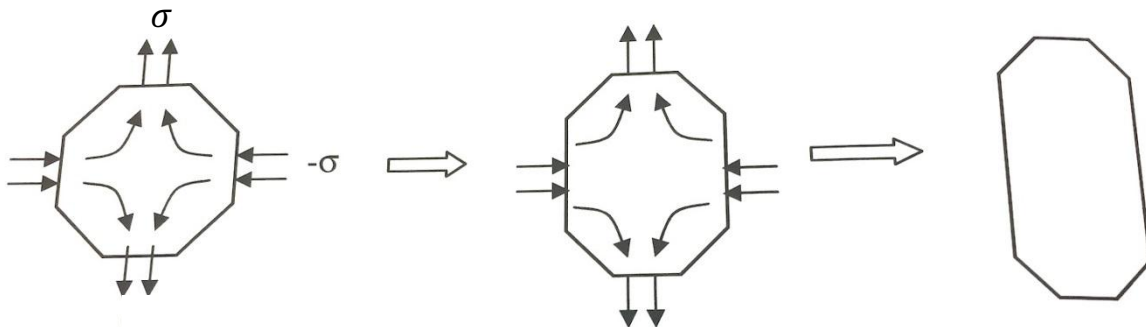


Figura 2.15 Schematizzazione del creep diffusivo

Se la diffusione avviene più velocemente all'interno del grano, cosa che si ha a temperature più alte, la deformazione è descritta dalla relazione di Nabarro – Herring:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\alpha \Omega D_i}{d^2 kT} \sigma$$

in cui α è una costante, σ è lo sforzo applicato, Ω è il volume della specie diffondente, D_i è il coefficiente di diffusione e d è il diametro medio del grano. Il creep è tanto più accentuato quanto più è fine la grana, secondo un fattore $1/d^2$.

Se la diffusione dominante è quella a bordo di grano, cosa che si verifica a temperature più basse o per grane molto fini, la deformazione è descritta dalla relazione di Coble:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\psi \Omega D_{bg} \delta_{bg}}{d^3 kT} \sigma$$

dove ψ è una costante, D_{bg} è il coefficiente di diffusione a bordo di grano e δ_{bg} è lo spessore del bordo di grano. In questo caso la dipendenza dalla dimensione media del grano è data da un fattore $1/d^3$.

Per quanto riguarda la dipendenza della velocità di deformazione dallo sforzo, in entrambi i casi è lineare (l'esponente è $p = 1$).

Le relazioni appena viste valgono per materiali monofasici, dove il coefficiente di diffusione è unico. In sistemi più complessi occorre considerare un D che tenga conto delle varie fasi e dei diversi percorsi diffusivi.

- Creep plastico

Si presenta a seguito dell'applicazione di tensioni sufficientemente elevate e prevede o lo spostamento coordinato di porzioni di materia attraverso lo scivolamento (*glide*) delle dislocazioni sul loro piano di scorrimento, oppure il salto (*climb*) delle dislocazioni stesse che porta ad una perdita o ad un'aggiunta di una fila di atomi. In questo caso l'esponente p nelle relazioni varia tra 3 e 5.

- Creep viscoso

Un'altra tipologia è quella del creep viscoso, ma si verifica in presenza di fasi vetrose che non compaiono nella pressatura di polveri metalliche.

L'espressione generalizzata per il creep secondario può essere così definita:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{CDGb}{KT} \left(\frac{b}{d}\right)^r \left(\frac{\sigma}{G}\right)^p$$

dove C è una costante, D è il coefficiente di diffusione, G il modulo tangenziale, b il modulo del vettore di Burgers, d la dimensione media del grano, r l'esponente della dimensione del grano e p è l'esponente dello sforzo.

Diversi tipi di meccanismi si hanno diversi valori di p e di r.

Meccanismo di creep	p	r
<i>Creep diffusivo Nabarro Herring</i>	1	2
<i>Creep diffusivo Coble</i>	1	3
<i>Creep plastico</i>	3-5	0

Tabella 2.1 Valori degli esponenti al variare del meccanismo di creep

Si vede come le variabili principali siano 4: velocità di deformazione, tensione applicata, temperatura e dimensione dei grani. Inoltre, per alti valori di σ in il regime dominante è quello plastico, non si ha più dipendenza dalla dimensione del grano d (l'esponente r ha valore 0).

Riportando il valore del logaritmo naturale della velocità di deformazione in funzione di una variabile mantenendo costanti le altre due, si ottengono i grafici seguenti:

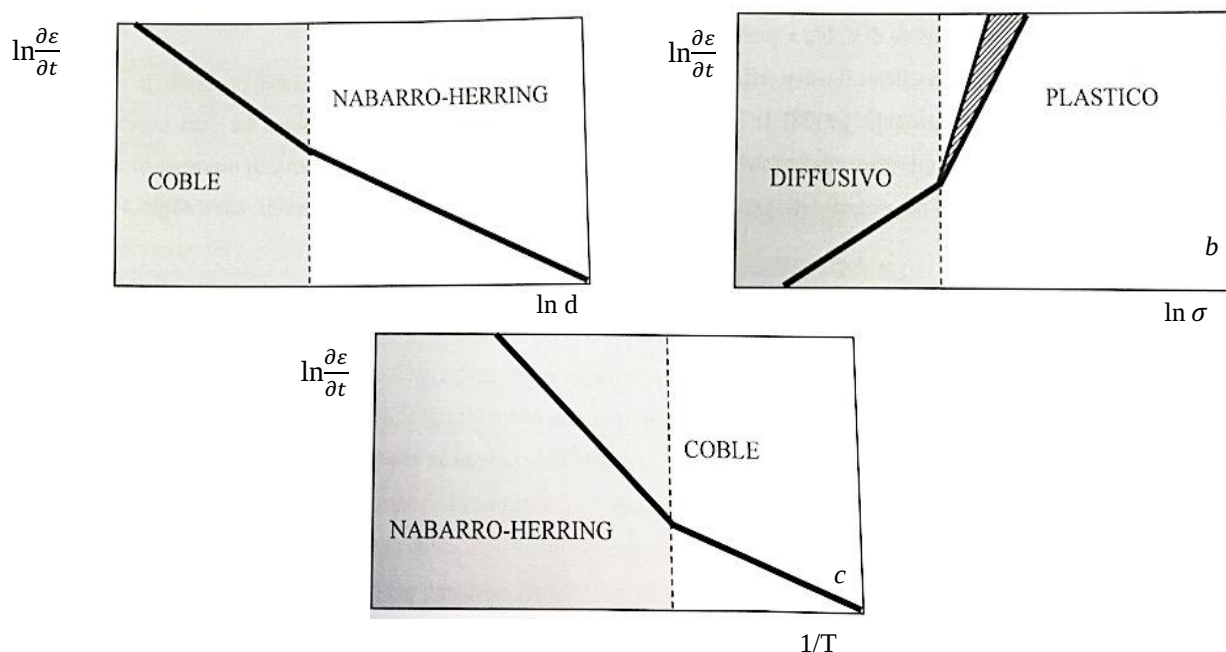


Figure 2.16 a, b, c Transizioni tra diversi regimi di creep in funzione dei parametri principali coinvolti

Il grafico *a* mette in evidenza la transizione dal regime diffusivo di Coble a quello di Nabarro - Herring, in funzione della dimensione media della grana cristallina, nell'ipotesi che il meccanismo dominante sia il creep diffusivo. Si osserva il cambio di pendenza dato dal valore di r .

Il grafico *b* si vede l'influenza della tensione applicata: al crescere di essa si passa da regime diffusivo ($p = 1$) a regime plastico ($p = 3-5$).

Il grafico *c* mostra come all'aumentare della temperatura prevalga il meccanismo di Nabarro - Herring su quello di Coble. All'aumentare della T si passa da un meccanismo a bassa energia di attivazione ad uno a più alta energia di attivazione: come già anticipato, il meccanismo di Coble prevede la diffusione a bordo di grano per la quale l'energia di attivazione è inferiore rispetto a quella all'interno del grano, prevista del meccanismo di Nabarro - Herring.

Per i diversi campi di temperatura e sforzo si possono evidenziare i meccanismi prevalenti mediante mappe del tipo in figura 2.17:

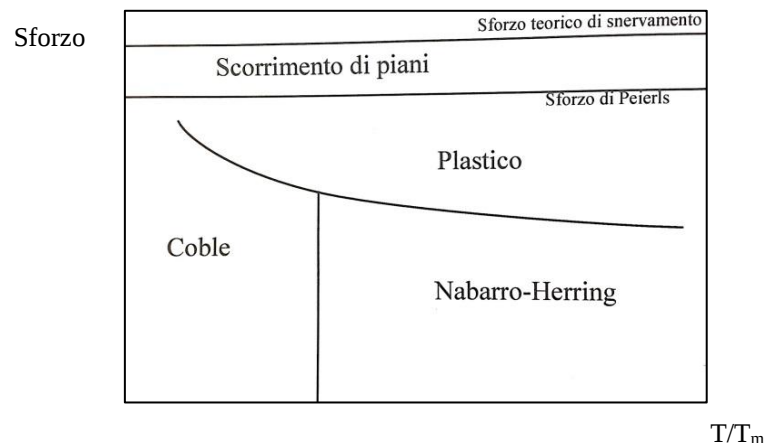


Figura 2.17 Mappa dei meccanismi di creep al variare dello sforzo e della temperatura

dove lo sforzo di Peierls rappresenta lo sforzo minimo necessario ad innescare una dislocazione su un piano di facile scorrimento.

2.3.2 Cenni sulla modellazione del processo

Per quanto riguarda la simulazione del processo, mirata a valutare la velocità di densificazione, sono stati elaborati dei modelli che predicono il contributo di ciascun meccanismo alla densificazione, sulla base di considerazioni semplificative che vengono qui di seguito riportate:

- particelle tutte della stessa dimensione, sferiche e disposte in un impacchettamento denso e casuale
- temperature e pressione costanti
- ritiro isotropico

Le relazioni usate nella modellazione sono abbastanza complesse, ma trovano le radici nei fenomeni finora esposti. La tabella 2.2 racchiude le equazioni del modello:

Mechanism/Stage	Equation	Symbol	Description
Plastic yield			
Stage 1	$D_y = \left(\frac{(1 - D_0)P}{1.3\sigma_y} + D_0^3 \right)^{1/3}$	A	constant in creep equation
Stage 2	$D_y = 1 - \exp \left(\frac{-3 \left(P - P_0 \frac{(1 - D_c)D}{(1 - D_y)D_c} \right)}{2\sigma_y} \right)$	D	relative density
Power-law creep			
Stage 1	$\dot{D} = 5.3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{D - D_0}{1 - D_0} \right)^{1/2} A \left(\frac{P_{1eff}}{3} \right)^n$	D_c	relative density at which pores close
Stage 2	$\dot{D} = \frac{3}{2} A \frac{D(1 - D)}{(1 - (1 - D)^{1/n})} n \left(\frac{P_{1eff}}{2n} \right)^n$	D_0	initial relative density
Boundary diffusion			
Stage 1	$\dot{D} = 43 \left(\frac{1 - D_0}{D - D_0} \right) \frac{\delta D_b}{R^3} P_{1eff} \frac{\Omega}{k_B T}$	D_y	relative density due to yield
Stage 2	$\dot{D} = 4 \frac{\delta D_b}{R^3} P_{2eff} \frac{\Omega}{k_B T}$	D_v	lattice diffusion coefficient
Volume diffusion			
Stage 1	$\dot{D} = 32 (1 - D_0) \frac{D_y}{R^2} P_{1eff} \frac{\Omega}{k_B T}$	δD_b	boundary thickness $\times$ boundary diffusion coefficient
Stage 2	$\dot{D} = 3 \left(\frac{1 - D}{6D} \right)^{1/2} \frac{D_y}{R^2} P_{2eff} \frac{\Omega}{k_B T}$	G	grain size
Diffusional flow			
Stage 1	$\dot{D} = \frac{14.3}{D} \left(\frac{1 - D_0}{D - D_0} \right)^{1/2} \left(\frac{D_y}{G^2} + \frac{\pi \delta D_b}{G^3} \right) \frac{\Omega}{k_B T} P_{1eff}$	P	external pressure
Stage 2	$\dot{D} = 32(1 - D) \left(\frac{D_y}{G^2} + \frac{\pi \delta D_b}{G^3} \right) \frac{\Omega}{k_B T} P_{2eff}$	P_0	Outgassing pressure
Effective pressures			
Stage 1	$P_{1eff} = \frac{P(1 - D_0)}{D^2(D - D_0)} + \frac{3\gamma_{sv}}{R} D^2 \left(\frac{2D - D_0}{1 - D_0} \right)$	P_{1eff}, P_{2eff}	effective pressure on a neck during stage 1 or 2
Stage 2	$P_{2eff} = P + \frac{2\gamma_{sv}}{R} \left(\frac{6D}{1 - D} \right)^{1/3} - P_0 \frac{(1 - D_c)D}{(1 - D)D_c}$	R	particle radius
		T	absolute temperature
		Ω	molecular volume
		γ_{sv}	specific surface energy
		σ_y	yield stress
		k_B	Boltzmann's constant
		n, n_a, n_b, n_c	creep exponent

a

b

Tabelle 2.2 a, b a) Equazioni che modellano le velocità di densificazione e le pressioni effettive in corrispondenza dei colli durante la pressatura isostatica a caldo, b) identificazione delle grandezze utilizzate

Nonostante la densificazione sia continua, a causa dell'entità della variazione dimensionale, la modellazione viene valutata in due stage: il primo in cui sono presenti ancora porosità aperte (tipicamente densità relative $< 0,9$) e il secondo in cui non sono più connesse (tipicamente per densità relative $> 0,9$). Per ciascuno stage, ogni meccanismo ha una equazione che descrive la velocità di densificazione: la velocità totale si ottiene sommando quelle di ciascun processo (flusso plastico, creep, diffusione).

La modellazione permette di ottenere delle mappe che mostrano il meccanismo predominante al variare di pressione e temperatura, come quelle nelle figure 2.19 a e b:

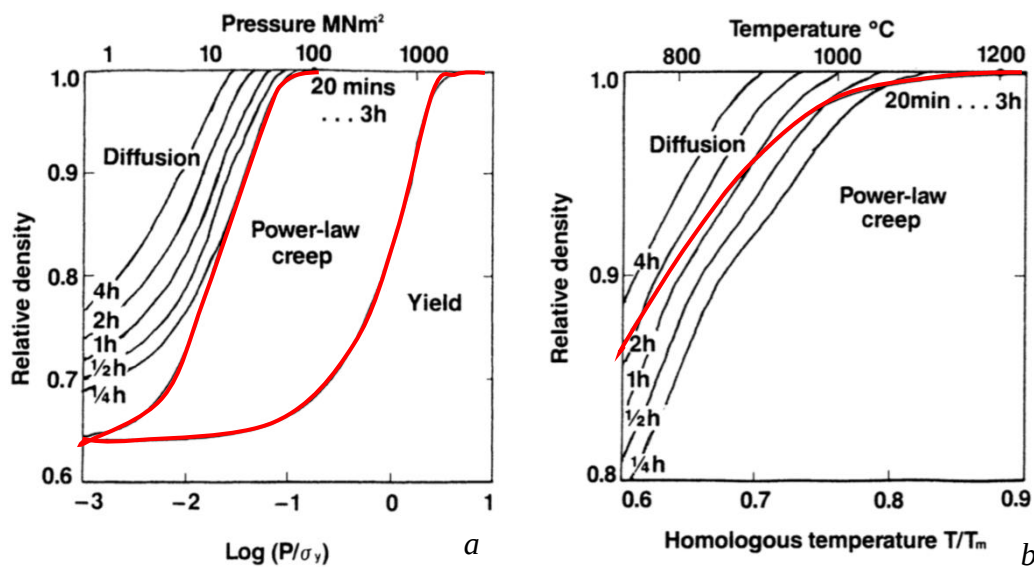


Figura 2.19 Mappe di densificazione che mostrano: a) la densità relativa in funzione della pressione normalizzata (P/σ_{sn}) a temperatura costante, b) la densità relativa in funzione della temperatura omologa a pressione costante (100 MPa)

Le curve rosse delineano il passaggio da un meccanismo dominante ad un altro, mentre quelle nere sono curve a tempo costante.

La mappa seguente mostra la pressione necessaria al variare della temperatura per ottenere una densità del 99% per due dimensioni medie delle particelle (di raggio 25 e 50 micron), figura 2.20:

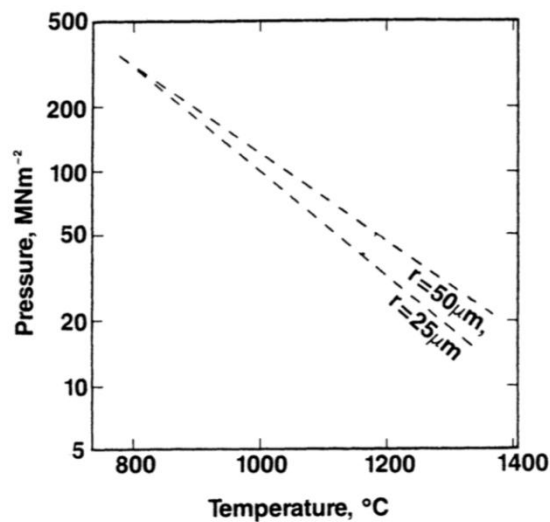


Figura 2.20 Combinazioni di temperatura e pressione necessarie a ottenere una densità del 99% per due valori di dimensione delle particelle

Particelle più grandi, a parità di temperatura, hanno bisogno di pressioni maggiori perché si ottenga una densità relativa del 99%.

Molto esplicativi sono i grafici in figura 2.19. Le curve a tempo costante evidenziano quanto sia ridotto il tempo necessario alla rimozione della maggior parte delle porosità.

Nel caso mostrato si raggiunge il 70 % di densità relativa dopo un quarto d'ora per un valore di $\log \frac{P}{\sigma_{sn}} = -3$ e quasi il 97 % per $\log \frac{P}{\sigma_{sn}} = -1$.

La densificazione rapida che si ha nelle fasi iniziali è dovuta a meccanismi dislocativi (flusso plastico), facilitato dalle ridotte superfici di contatto inizialmente presenti tra le particelle e dalle elevate pressioni. Tale processo si completa abbastanza rapidamente a causa della istantaneità intrinseca al meccanismo.

Successivamente il materiale entra nello stato in cui la chiusura dei pori si basa sul processo di creep: la velocità di densificazione dipende dalla pressione applicata elevata ad un esponente dipendente dal materiale e dalle condizioni di processo.

Nello stadio finale, quando sono state raggiunte elevate densità, i pori rimanenti sono riempiti mediante meccanismi diffusivi.

2.3.3 Considerazioni sul ritiro

Si è ritenuto opportuno dedicare una sezione a proposito del ritiro che risulta uno dei fenomeni più significativi e complessi del processo. Studi dilatometrici consentono di ottenere dei profili della densificazione nel corso del processo, monitorando pressione e

temperatura. Nell'analisi seguente viene considerato uno studio effettuato su una superlega a base cobalto che evidenzia bene gli aspetti sopra citati.

Si consideri la figura 2.21:

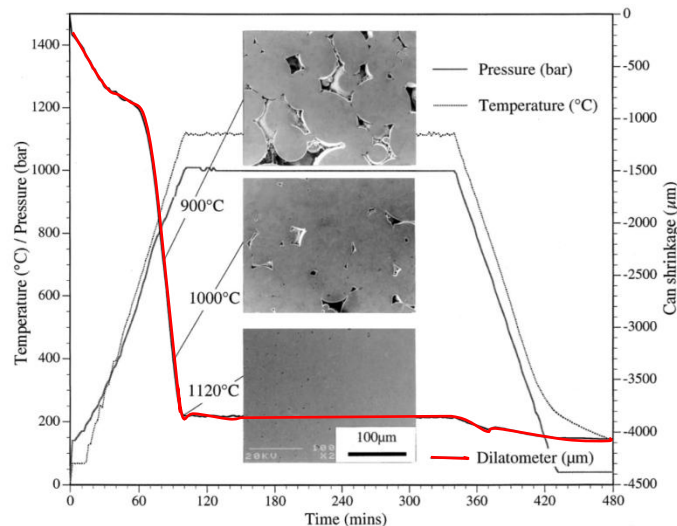


Figura 2.21 Profilo dilatometrico che mostra il comportamento durante la densificazione di una superlega a base cobalto e l'evoluzione delle porosità

Nella figura vengono mostrati i profili di temperatura, di pressione e del ritiro della capsula (*can shrinkage*) durante il processo di HIPping.

Si osserva che la velocità di ritiro aumenta fortemente per temperature superiori a 600°C e che la densificazione è completa già prima che siano raggiunte le stazionarietà di pressione e temperatura. Ciò è confermato dalle immagini al SEM catturate a seguito dell'interruzione del processo in diversi momenti durante la salita a 900 °C, 1000 °C e 1120 °C. I dati evidenziano come il periodo di mantenimento (*dwelling*) non involva densificazione, ma piuttosto esso risulta fondamentale per lo sviluppo microstrutturale della lega, permettendo l'interdiffusione di materia tra le particelle di polvere ormai compattate e l'eliminazione degli ex bordi delle particelle (*prior particle boundaries*). Questi ultimi rappresentano uno dei problemi principali nei componenti *HIPpati*: durante il periodo di mantenimento, durante cui si ha anche l'accrescimento della grana cristallina, non sempre i bordi di grano riescono a superare i bordi delle particelle in quanto questi agiscono come barriere alla crescita. In tal caso il bordo di grano può coincidere con l'ex bordo particella ed esso può rappresentare un facile cammino per la propagazione di una eventuale cricca e influenzare le caratteristiche meccaniche del materiale.

Un'altra possibilità è che il grano, accrescendosi, superi il bordo della particella e la inglobi: in questo caso è possibile che, a seguito di successivi trattamenti di invecchiamento, si abbia la formazione di decorazioni di precipitati in corrispondenza degli ex bordi particella, i quali rappresentano siti preferenziali per la nucleazione di carburi, in quanto soggetti ad

ossidazione. Se sufficientemente continui, tali decorazioni possono rappresentare cammini per fratture, in questo caso transgranulari.

Pertanto, nonostante la piena densità sia raggiunta rapidamente, il periodo di mantenimento è importante per rompere la morfologia originale della polvere e per cercare di limitare il più possibile i *PPB*.

Pertanto, nonostante la piena densità sia raggiunta rapidamente, il periodo di mantenimento è importante per rompere la morfologia originale della polvere.

Risulta quindi necessaria un'ottimizzazione del processo, oltre che dal punto di vista delle proprietà meccaniche, anche in termini economici: un mantenimento troppo prolungato, oltre ad essere svantaggioso economicamente, può portare ad un'eccessiva crescita del grano e al conseguente calo delle proprietà meccaniche.

2.3.4 Selezione del processo, descrizione tecnologica, fasi preliminari

La ricerca di un compromesso tra vincoli economici, di tempo, di caratteristiche meccaniche e di applicazione porta alla selezione del processo. Rispetto ad un processo tradizionale, come può essere la colata, la metallurgia delle polveri consente di limitare le segregazioni, di ottenere una grana più fine e una struttura intrinsecamente più equiassica. La fine dispersione di precipitati inoltre contribuisce ad alzare le proprietà meccaniche.

In particolare, rispetto alla metallurgia delle polveri tradizionale l'*Hot Isostatic Pressing* risulta molto efficiente quando:

- sono richiesti particolari requisiti sulle proprietà del componente
- le forme, le dimensioni, lo spessore e la complessità del componente sono elevati
- sono richieste particolari tolleranze e finiture superficiali

Come già accennato precedentemente, nonostante i costi complessivi di processo siano maggiori rispetto ai metodi tradizionali, parte della spesa viene recuperata considerando che lo scarto di materiale viene minimizzato, così come i tempi di inattività legati agli altri processi. In generale le principali fonti di costo nell' *HIPping* sono rappresentate dalla polvere e dalla sua preparazione, dalla produzione della capsula, dall'efficienza del forno autoclave di HIP e da eventuali processi a valle del consolidamento.

La sezione seguente è dedicata a una descrizione degli step del processo dal punto di vista tecnologico e successivamente viene data una panoramica delle fasi preliminari.

2.3.4.1 Step tecnologici del processo

1. Le capsule riempite di polvere vengono messe nell' autoclave
2. Il vessel viene riempito con gas inerte in modo che sia rimossa ogni traccia di umidità e di aria
3. Un gas molto puro, solitamente Argon è successivamente immesso nel vessel
4. La pressione è aumentata mediante un compressore fino al raggiungimento del valore ottimale. Nella maggior parte dei casi il riscaldamento avviene durante la pressurizzazione e ciò contribuisce ulteriormente al raggiungimento della pressione
5. La temperatura massima di residenza è legata al tipo di materiale, mentre i tempi dipendono soprattutto dalla dimensione del componente
6. Completato il ciclo, il componente può essere raffreddato in 3 modi:
 - il forno viene spento e l'intero sistema viene lasciato raffreddare
 - si può programmare il raffreddamento in modo che si evitino eccessivi stress termici
 - si può raffreddare rapidamente il forno mediante circolazione di un gas raffreddante. Quest'ultima scelta consente di ridurre i tempi e migliorare l'efficienza di processo.
7. Rimozione del componente dal forno

L'infinità varietà di cicli possibili può essere classificata in tre categorie principali:

- riscaldamento e successiva pressurizzazione
- pressurizzazione e successivo riscaldamento
- riscaldamento e pressurizzazione simultanei

La scelta della sequenza è importante perché ricade sulla forma del pezzo a valle del processo, pertanto è necessario che la riproducibilità nelle varie fasi sia il più affidabile possibile.

2.3.4.2 Fasi preliminari del processo

Quando una polvere metallica è consolidata mediante *HIP* è richiesto un incapsulamento che agisca da barriera tra il gas ad alta pressione e la polvere in modo che si crei un gradiente di sforzo che deformi plasticamente la polvere. Il container è tipicamente un acciaio dolce di dimensione superiore rispetto a quella desiderata per il pezzo.

Tre sono i processi principali preliminari a quello di pressatura isostatica a caldo:

- produzione della polvere
- produzione della capsula
- produzione del compattato

Produzione della polvere

Le polveri più comunemente utilizzate sono quelle pre alligate ottenute mediante atomizzazione a gas (solitamente argon o azoto). La rapidissima solidificazione permette di ottenere una polvere con elevata omogeneità chimica, molto superiore a quella ottenibile con processi di colata.

La produzione mediante macinatura del materiale massivo è raramente utilizzata in quanto dà polveri a bassa densità di impacchettamento e molto disomogenee in termini di composizione. La polvere viene successivamente sottoposta a separazione dimensionale mediante *screening* con vibrazioni o con l'utilizzo di separatori ciclonici ad aria: la distribuzione utile viene impiegata nel processo, mentre quella non idonea viene rifiuta e riprocessata.

Produzione della capsula

Oltre a garantire requisiti dimensionali e di applicabilità al processo, la capsula deve soddisfare le seguenti caratteristiche:

- essere sufficientemente resistente da mantenere la forma durante il processo
- non risentire delle variazioni di pressione
- deformare plasticamente e essere inerte
- non contaminare la polvere
- essere compatibile con il materiale da compattare e garantire una minima integrazione con la polvere mediante processi diffusivi
- essere facilmente removibile mediante asportazione, macinazione, o dissoluzione chimica

I tubi di riempimento, evacuazione e sigillatura devono essere dimensionati in modo da evitare rotture durante la sigillatura stessa e fenomeni di *buckling* della capsula.



Figura 2.22 Billetta cilindrica sottoposta ad HIPping dopo e prima del processo. Sulla superficie superiore si osserva il tubo di riempimento, evacuazione e sigillatura.

Fattori legati alla capsula che possono portare a distorsioni durante la pressatura sono:

- insufficiente rigidezza della capsula
- variazioni di spessore e geometria
- tipologia e posizione delle saldature

La progettazione deve tenere conto di tutti questi fattori, oltre a quelli esterni legati alla temperatura e alla pressione. Occorre inoltre considerare i ritiri dovuti al fatto che la *tap density* non supera il 70%.

La capsula assolve un ulteriore ruolo fondamentale: permette di chiudere le porosità connesse con la superficie che non riuscirebbero ad essere eliminate durante il processo.

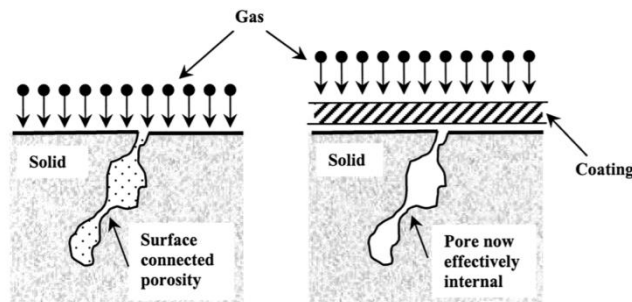


Figura 2.23 Chiusura delle porosità connesse con la superficie da parte della capsula

Produzione del compattato

- Riempimento della capsula: il riempimento con la polvere della capsula preformata e sigillata può avvenire in aria, sotto gas inerte o sottovuoto. Quasi sempre viene effettuato in atmosfera protetta in modo da garantire la pulizia delle polveri e la sicurezza degli operatori con una strumentazione del tipo mostrato in figura 2.23.

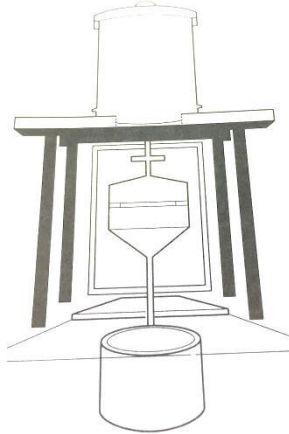


Figura 2.23 Strumentazione per il riempimento delle capsule

È importante che il riempimento consenta il raggiungimento della desiderata densità iniziale in tutte le parti del componente e l'utilizzo di vibrazioni aiuta allo scopo. Un incompleto riempimento porta ad una perdita del controllo della forma e ad un collasso della capsula sottoposta alle elevate pressioni. Si osservi la figura 2.24:

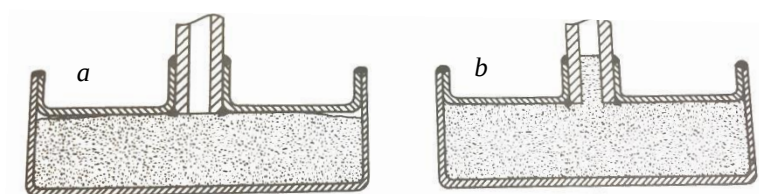


Figura 2.24 Possibili riempimenti della capsula: a) non corretto, b) corretto

Il parziale riempimento anche del tubo assicura il controllo della geometria e il sicuro riempimento della capsula.

- Degasaggio: il degasaggio della polvere incapsulata è un processo fondamentale necessario per la rimozione dell'atmosfera interna e del vapore d'acqua libero ed assorbito dalla polvere. Occorre infatti evitare il più possibile la formazione di film di ossidi e nitruri superficiali che sono deleteri per le proprietà meccaniche.

Il ciclo consiste in un riscaldamento sottovuoto a temperature di circa 300 °C e pressioni di 10^{-5} Bar.

Controllando la composizione dell'aria si ha una valutazione dello stato di avanzamento del processo di degasaggio.

Per evitare l'eventuale perdita di polvere si possono utilizzare dei tappi costituiti da lana di acciaio come mostrato in figura 2.25:

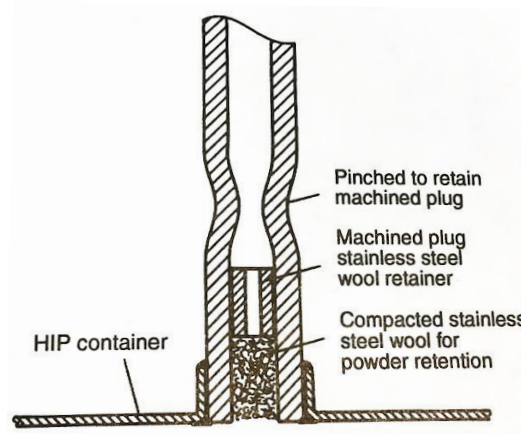


Figura 2.25 Inserimento di tappi di lana di acciaio

Al completamento del ciclo di degasaggio il tubo di riempimento ed evacuazione viene riscaldato in corrispondenza di una sezione e sigillato mediante l'utilizzo di una crimpatrice. In questo modo la capsula riempita di polvere è sigillata sottovuoto e pronta per il trattamento di *HIPping*.

Capitolo 3

Procedura sperimentale

In questo capitolo viene esposta la procedura sperimentale seguita: materiale di fornitura, trattamenti di pressatura isostatica a caldo, trattamenti termici effettuati, preparazione metallografica dei campioni, principi di funzionamento delle tecniche di microscopia ottica, di microscopia elettronica a scansione e di diffrazione a raggi X utilizzate nelle analisi, modalità di esecuzione e principi di funzionamento della prova di resilienza, utile anche a stabilire le curve di transizione duttile - fragile (*fracture appearance transition temperature (FATT)*).

3.1 Materiale di fornitura

La procedura sperimentale ha previsto come punto di partenza l'utilizzo di due polveri di acciaio 17 - 4 PH di due diversi fornitori, in modo da poter valutare la scelta più idonea per una futura applicazione nella produzione di un componente meccanico. Le due polveri sono state atomizzate con gas diversi: la polvere di tipo 1 è stata atomizzata utilizzando Argon, la polvere di tipo 2 utilizzando Azoto. Non si sono potute mostrare le composizioni esatte delle polveri per motivi confidenziali, tuttavia nella tabella seguente sono mostrati i valori normalizzati rispetto al massimo per ciascun elemento, in modo da avere un'idea delle differenze tra le due tipologie.

Elemento	C	Cr	Ni	Mn	Nb + Ta	Si
<i>Polvere 1</i>	0,14	0,94	0,8	0,15	0,88	0,1
<i>Polvere 2</i>	1	1	1	1	1	1

Elemento	Cu	P	N	O	S
<i>Polvere 1</i>	1	=	0,43	1	=
<i>Polvere 2</i>	0,94	=	1	0,44	=

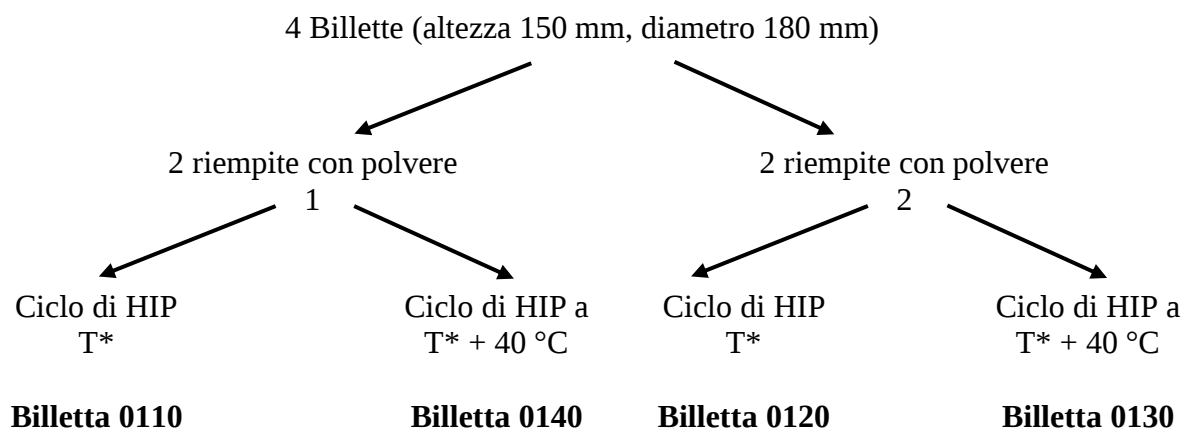
Tabella 3.1 Composizioni delle due polveri (valori normalizzati rispetto al massimo per ciascun elemento)

Quattro capsule cilindriche in acciaio dolce di altezza 150 mm e diametro 180 mm sono state riempite, due con la polvere 1 e due con la polvere 2 seguendo le procedure precedentemente definite, a cui sono seguiti il processo di degasaggio e la sigillatura del tubo di riempimento, come mostrato nelle precedenti sezioni.

3.2 Trattamenti di pressatura isostatica a caldo e denominazione delle billette

Le quattro capsule sigillate contenenti le due polveri sono state successivamente sottoposte al trattamento di pressatura isostatica a caldo a due diverse temperature, in modo da poter valutarle entrambe e scegliere di conseguenza la migliore soluzione.

Per la denominazione delle billette si è seguito il seguente schema:



Dopo il corrispondente trattamento di pressatura, ciascuna billetta è stata suddivisa in 4 porzioni: 2 porzioni sono state utilizzate nei trattamenti termici, mentre le altre due sono state messe da parte per eventuali successivi trattamenti, come mostrato in figura 3.2:

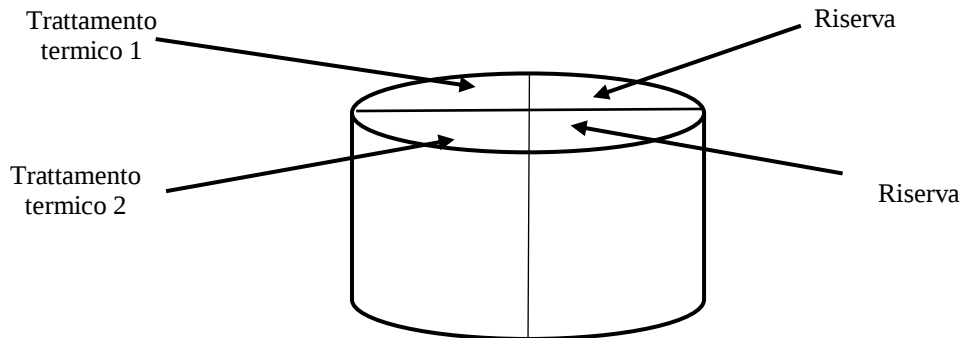
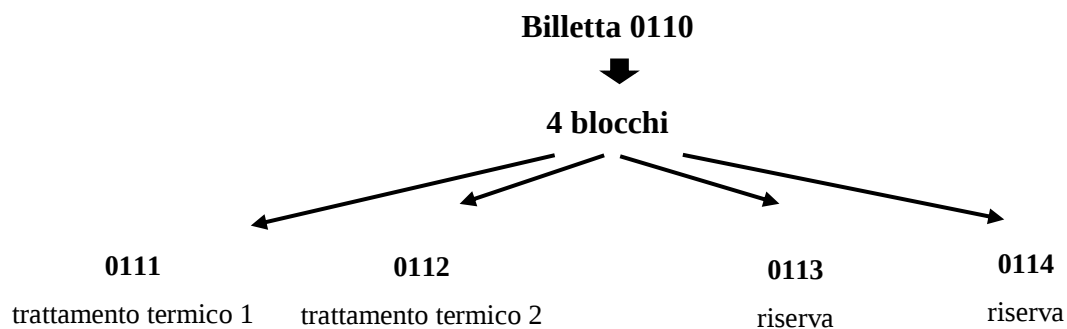


Figura 3.2 Piano di taglio delle billette

Per ogni singola billetta si sono così definiti 4 blocchi identificati secondo lo schema seguente, mostrato per la billetta 0110, ma valido analogamente anche per le altre:



I blocchi 1 e 2 di ciascuna billetta sono stati utilizzati per i trattamenti termici di seguito esposti, mentre i blocchi 3 e 4 sono stati messi da parte.

3.3 Trattamenti termici effettuati

Si sono scelti due trattamenti termici di seguito definiti:

	<i>Trattamento termico 1</i>	<i>Trattamento termico 2</i>
<i>Solubilizzazione</i>	T, 2 h	T, 2 h
<i>Trattamento intermedio</i>	T', 2 h	T', 2 h
<i>Invecchiamento</i>	600°C, 4 h	540°C, 4 h

Tabella 3.2 Trattamenti termici effettuati

Per motivi confidenziali i valori assoluti delle temperature di solubilizzazione non sono mostrati.

Si osservi che, a differenza dei trattamenti standard del 17 - 4 PH mostrati in precedenza, si è effettuato un trattamento intermedio prima dell'invecchiamento. Per quanto riguarda l'*aging*, il trattamento termico 1 può essere assimilato all'H 1100, mentre il trattamento termico 2 all'H 1025.

3.4 Preparazione dei campioni per le prove

Da ciascun blocco trattato termicamente sono stati estratti i provini necessari per le prove di caratterizzazione: 2 provini per la prova di trazione dimensionati secondo normativa *ASTM E8 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials* e 3 provini dimensionati secondo normativa *ASTM E23 Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*. Alle caratteristiche dimensionali dei provini sarà dedicata una sezione successivamente.

Da una delle porzioni dei provini impattati sono stati ricavati i campioni per l'analisi metallografica mediante microscopia ottica: il materiale è stato inglobato in una resina polimerica e lucidato con carte abrasive.

L'attacco metallografico chimico è stato effettuato con il reagente Vilella, la cui composizione è indicata nella tabella seguente. Lo scopo dell'attacco chimico è quello di evidenziare la struttura, permettendo, attraverso un'azione selettiva, la differenziazione dei componenti cristallini della lega. Ciò grazie alle diverse velocità con cui diverse fasi subiscono l'attacco.

<i>Componente</i>	<i>Quantità</i>
<i>Acido Picrico</i>	1 g
<i>HCl</i>	5 ml
<i>Etanolo</i>	100 ml

Tabella 3.3 *Composizione del reagente utilizzato per l'attacco metallografico*

3.5 Microscopia ottica

Nella microscopia ottica il campione viene analizzato per riflessione: l'obiettivo del microscopio raccoglie la luce riflessa dalla superficie del provino. La luce può essere inviata al campione perpendicolarmente o obliquamente a seconda delle condizioni di osservazione.

Ciò che si ottiene è quindi una indagine superficiale. Per una corretta osservazione è fondamentale una accurata preparazione della superficie e una opportuna durata dell'attacco metallografico.

3.6 Stereomicroscopia ottica

Rispetto alla microscopia ottica, la stereomicroscopia consente una visione tridimensionale della superficie e risulta particolarmente utile nell'osservazione di superfici di frattura a seguito di prove di trazione uniassiale e di prove di resilienza. Lo stereomicroscopio osserva il campione da due angoli leggermente differenti, pertanto con angolazione prospettica lievemente diversa, ed ottiene le due immagini necessarie per la visione stereoscopica tridimensionale.

L'osservazione avviene per mezzo della luce riflessa e il suo ingrandimento ($8 - 50 \times$) è molto inferiore rispetto a quello del microscopio ottico, tuttavia lo stereomicroscopio offre dei vantaggi, oltre a quello già citato di far apprezzare le profondità:

- la semplicità di utilizzo
- la possibilità di osservare in modo più approfondito un target che è già visibile ad occhio nudo
- possiede elevate distanza di lavoro e profondità di campo (le quali sono inversamente proporzionali al potere risolutivo. Quest'ultimo rappresenta la capacità dello strumento di distinguere due punti adiacenti, separati da una certa distanza: minore è la distanza, maggiore è il potere risolutivo)
- assenza di preparazione del campione per l'osservazione

3.7 Microscopia elettronica a scansione

Per l'analisi delle superfici di frattura dei provini di trazione e di resilienza ci si è avvalsi della microscopia elettronica. A differenza del microscopio ottico in cui si utilizza la radiazione della luce visibile, la microscopia elettronica sostituisce quest'ultima con un fascio di elettroni. Il risultato è un notevole miglioramento del potere risolutivo dello strumento grazie alla diminuzione della lunghezza d'onda del fascio incidente, unita a una grande profondità di campo.

Il fascio elettronico emesso (primario) non è fisso, ma viene fatto scandire: viene pilotato in sequenza su piccole aree del campione. L'alta risoluzione spaziale è funzione del diametro del fascio elettronico e ad essa è legato l'ingrandimento che può raggiungere valori molto elevati, superiori a $100000 \times$.

Il fascio elettronico molto fine scansiona e linee parallele tutta la superficie da analizzare. A seguito dell'interazione del fascio primario con gli atomi costituenti il campione, si ha l'emissione di numerose particelle, tra cui gli elettroni secondari appartenenti al materiale, secondo angoli particolari. L'immagine della superficie viene quindi ricostruita misurando l'intensità degli elettroni secondari, in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione. Il potere di risoluzione raggiunge normalmente i 5 nm.

Altri segnali che sono emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio possono essere utilizzati per determinare gli elementi chimici presenti e il loro numero atomico.

Il campione deve essere conduttivo, o reso tale mediante metallizzazione, per evitare la sua polarizzazione e il disturbo nella rilevazione. La figura seguente mostra uno schema dell'interazione tra fascio elettronico e campione:

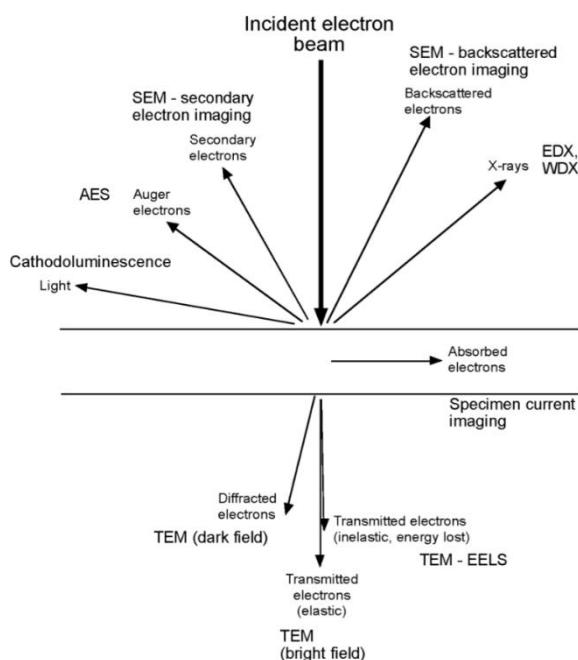


Figura 3.3 Interazione tra fascio elettronico e campione durante la microscopia elettronica

Gli elettroni secondari vengono generati dal trasferimento di energia proveniente dal fascio primario e diffondono dalla superficie con energia molto inferiore rispetto a quelli primari.

Le altre particelle caratteristiche sono:

- Elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*): sono gli elettroni appartenenti al fascio primario che vengono riflessi a seguito dell'interazione. La loro intensità è legata al numero atomico medio degli elementi presenti nel volume di campione che ha

interagito con gli elettroni primari. Sono rilevabili mediante analisi BSD (*Backscattered Electron detector*)

- Elettroni trasmessi: se lo spessore del campione è sufficientemente piccolo, parte degli elettroni attraversa il campione mantenendo la direzione del fascio primario
- Elettroni deviati per effetto diffrattometrico: parte degli elettroni che attraversano il campione possono essere deviati da fenomeni di diffrazione

Inoltre si ha la formazione di luce, calore, raggi X (rilevabili mediante analisi EDX, *Energy dispersive X-ray analysis*, chiamata anche EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) e elettroni di *Auger*. Questo ultimo fenomeno si verifica quando un elettrone di energia sufficientemente elevata colpisce un atomo del campione. Può avvenire che un elettrone appartenente agli strati più interni (elettrone di *core*) venga espulso generando una vacanza elettronica. Un elettrone appartenente ad un livello energetico più alto va ad occupare la vacanza creata con conseguente rilascio di energia.

Tale energia può essere emessa sotto forma di onda elettromagnetica (raggi X), oppure essere ceduta ad un terzo elettrone del guscio più esterno che riesce a raggiungere il livello di vuoto e uscire dalla materia: si parla di emissione di *Auger* e l'elettrone espulso è definito *elettrone di Auger*. Tale tipo di emissione viene spesso utilizzata per identificare la composizione chimica del campione, in quanto le lunghezze d'onda dell'emissione sono caratteristiche dell'elemento eccitato.

Tecnologicamente il SEM è costituito da una sorgente di emissione degli elettroni (*gun*) e da un dispositivo che accelera il fascio di elettroni emessi, sottoponendoli ad una elevata tensione. La focalizzazione del fascio, che viene guidato da bobine di scansione, la si ottiene mediante un sistema di lenti elettromagnetiche. Si riesce a esplorare il campione per punti, in una successione di linee orizzontali.

L'analisi avviene in condizioni di vuoto in quanto le molecole di gas interferirebbero con gli elettroni causando la deviazione del fascio primario e originando un'immagine sfocata.

Una schematizzazione dell'apparecchiatura è data nella figura seguente:

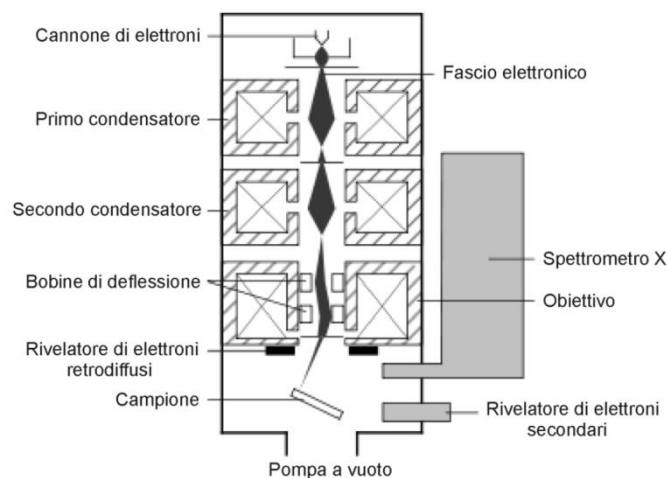


Figura 3.4 Schematizzazione di un microscopio a scansione

La sorgente di emissione consiste in un filamento di tungsteno: il tungsteno è normalmente usato perché ha il più alto punto di fusione e la più bassa tensione di vapore fra tutti i metalli. Lenti elettromagnetiche e diaframmi permettono di focalizzare il fascio sul campione e di controllare l'intensità.

Il sistema di rilevazione è costituito da uno spettrometro che, in risposta ad un fotone incidente, produce un segnale elettrico proporzionale all'energia del fotone.

L'immagine viene acquisita ed elaborata agendo su luminosità, contrasto e bilanciamento in modo da meglio evidenziare gli aspetti interessanti.

3.8 Diffrattometria a raggi X

Per i campioni che hanno mostrato migliori proprietà è stata utilizzata la tecnica della diffrazione dei raggi X per determinare la presenza di austenite nella microstruttura. Tale indagine si basa sul fenomeno dello *scattering*, nel corso del quale la radiazione incidente viene diffusa nella materia e le onde elettromagnetiche associate cambiano direzione di propagazione. Macroscopicamente la diffrazione nasce dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Affinché si abbia diffrazione è pertanto necessario che nel materiale sia presente un ordine reticolare, come si ha nei metalli.

In questi ultimi gli atomi occupano nello spazio posizioni che si riproducono con regolarità geometrica, dando luogo ad una struttura che è risultato della ripetizione di un modulo base, detto cella elementare. Tale struttura che si viene a definire è il reticolo cristallino. All'interno di esso è possibile individuare famiglie di piani, paralleli tra loro, sui quali giacciono gli atomi del reticolo e per essi è possibile definire una distanza interplanare.

Quest'ultima è funzione della struttura, pertanto misurandola è possibile discriminare la presenza di austenite, avendo questa una diversa struttura cristallina dalla martensite e dalle altre forme del ferro.

La diffrattometria permette di misurare la distanza interplanare d . Questa è legata alla lunghezza d'onda della radiazione incidente λ e all'angolo di incidenza θ dalla *legge di Bragg*:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

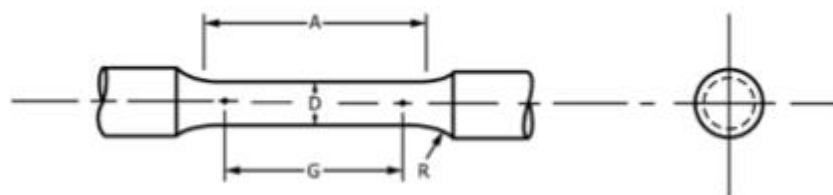
dove n è un numero intero.

Il generatore del fascio incidente e il rilevatore del fascio diffratto vengono fatti ruotare in maniera sincrona così da variare con continuità l'angolo di incidenza e identificare l'ampiezza per cui la radiazione diffratta sia massima. Si ottiene un grafico in cui si osserva un picco in corrispondenza di un preciso angolo. Determinato tale angolo si risale alla distanza interplanare e quindi alla struttura presente nel materiale analizzato. Se nell'area analizzata dal fascio di raggi X sono presenti due diverse tipologie di strutture, nel grafico si evidenzieranno due diversi picchi, in corrispondenza di due valori diversi di angolo. La distribuzione percentuale delle due strutture nel materiale è legata al rapporto tra le aree sottese alla curva in corrispondenza dei due picchi. Si noti che l'indagine è in grado di analizzare volumi spaziali dell'ordine del centinaio di mm^3 e può risultare utile anche nella discriminazione di tensioni superficiali rispetto al cuore del materiale.

3.9 Prova di trazione

La prova di trazione è stata effettuata secondo normativa *ASTM E8 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. Tale prova è usata molto frequentemente nella caratterizzazione dei materiali in quanto rappresenta il più semplice e veloce test a disposizione e perché consente di ottenere un numero notevole di proprietà, nonché di ricavare anche la legge costitutiva del materiale.

La procedura prevede l'applicazione di una forza di trazione crescente nel tempo fino a portare a rottura il provino. Poiché il carico viene applicato lentamente, la rottura avviene in condizioni quasi statiche, a differenza di ciò che accade nella prova di resilienza. Il campione utilizzato è cilindrico e dimensionato secondo normativa, come mostrato in figura 3.5:



Dimensions, mm [in.]					
For Test Specimens with Gauge Length Four times the Diameter [E8]					
	Standard Specimen	Small-Size Specimens Proportional to Standard			
	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3	Specimen 4	Specimen 5
G—Gauge length	50.0 ± 0.1 [2.000 ± 0.005]	36.0 ± 0.1 [1.400 ± 0.005]	24.0 ± 0.1 [1.000 ± 0.005]	16.0 ± 0.1 [0.640 ± 0.005]	10.0 ± 0.1 [0.450 ± 0.005]
D—Diameter (Note 1)	12.5 ± 0.2 [0.500 ± 0.010]	9.0 ± 0.1 [0.350 ± 0.007]	6.0 ± 0.1 [0.250 ± 0.005]	4.0 ± 0.1 [0.160 ± 0.003]	2.5 ± 0.1 [0.113 ± 0.002]
R—Radius of fillet, min	10 [0.375]	8 [0.25]	6 [0.188]	4 [0.156]	2 [0.094]
A—Length of reduced parallel section, min (Note 2)	56 [2.25]	45 [1.75]	30 [1.25]	20 [0.75]	16 [0.625]

Figura 3.5 Geometria del provino di trazione a sezione circolare secondo normativa ASTM E8

Secondo normativa il carico viene applicato imponendo una velocità costante di traslazione parallelamente all'asse del provino, calcolata in base al materiale e alla lunghezza del tratto utile. Un estensimetro misura l'allungamento tra due punti del tratto utile. Quella che si ottiene è una curva forza – allungamento. Dividendo i valori di forza registrati per l'area iniziale e l'allungamento per la lunghezza iniziale, si ottiene la curva ingegneristica sforzo - deformazione. Da essa si ottengono i seguenti dati fondamentali per la caratterizzazione del materiale:

- modulo elastico: $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ (identificabile nel tratto iniziale di comportamento elastico del materiale)
- carico di snervamento: $\sigma_{sn} = \frac{F_{sn}}{A_0}$
- carico di rottura: $\sigma_R = \frac{F_R}{A_0}$
- allungamento a rottura: $A\% = \frac{L_{fin} - L_0}{L_0} \cdot 100$
- coefficiente di strizione: $R\% = \frac{A_{fin} - A_0}{A_0} \cdot 100$

La strizione è una diminuzione localizzata della sezione resistente. In corrispondenza di essa si ha il valore massimo raggiunto dalla forza durante la prova. Sebbene a tale punto il provino non risulti ancora separato in due metà, esso viene considerato nominalmente il punto di rottura del materiale.

3.10 Prova di resilienza

Tale prova permette di valutare l'energia necessario per portare a rottura un provino standard mediante applicazione di un carico istantaneo, cioè un impatto. Tali condizioni rappresentano una modalità di condurre a frattura il materiale opposta a quella quasi statica della prova di trazione uniassiale e accentuano il comportamento fragile del materiale.

Per le analisi ci si è avvalsi della prova *Charpy* che prevede di portare a rottura, mediante flessione per urto centrale, una barretta intagliata e misurare l'energia assorbita dall'urto.

L'intaglio è a forma di V ed è situato sul lato più lungo in corrispondenza della metà. La rottura viene provocata utilizzando una macchina a pendolo che urti il provino con energia sufficiente a provocarne la rottura con un singolo impatto, dalla parte non intagliata.

La strumentazione è mostrata nella figura seguente (figura 3.6):

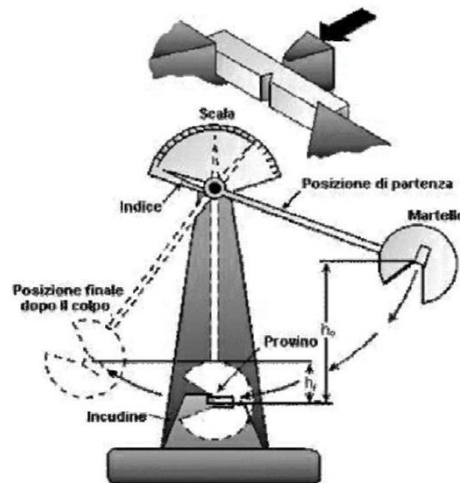


Figura 3.6 Strumentazione per prova di resilienza

La resilienza misurata rappresenta il lavoro espresso in Joule necessario a rompere il provino. Nei materiali fragili il campione si rompe di schianto senza mostrare deformazioni macroscopiche, mentre materiali tenaci, come possono essere gli acciai a temperatura ambiente, evidenziano una deformazione più o meno accentuata. In presenza di materiali molto tenaci può non verificarsi la rottura.

Nella pratica la rottura fragile avviene per distacco netto ed improvviso dei piani cristallografici (decoesione) e la frattura si presenta brillante e cristallina. Tale tipologia di rottura assorbe pochissima energia in quanto implica assenza di deformazione plastica.

La frattura tenace invece mostra una rottura per scorrimento plastico che comporta un aspetto fibroso della superficie. Uno stesso provino può mostrare la prevalenza di uno dei due aspetti o la presenza contemporanea di essi.

La figura 3.7 mostra i possibili comportamenti:

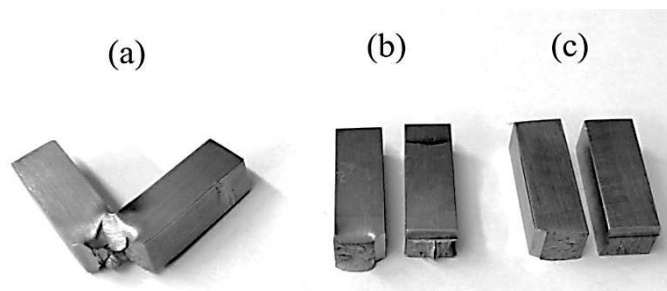


Figura 3.7 Tipologie di frattura a seguito della prova di resilienza:
a) provino non giunto a frattura, b) frattura duttile, c) frattura fragile

3.10.1 Variabili influenzanti la prova

Le variabili che influenzano la prova sono:

- 1- variabili relative alla macchina (massa del pendolo, velocità dell'urto, ecc.)
- 2- variabili relative al provino (caratteristiche dell'intaglio: raggio di curvatura, profondità, ecc.)
- 3- variabili relative al materiale (grado di incrudimento, purezza, ecc.)
- 4- variabili relative all'ambiente (temperatura di prova)

In particolare quest'ultima gioca un ruolo fondamentale ed è responsabile della transizione dal comportamento duttile a quello fragile in alcune tipologie di acciaio, tra cui il 17 - 4 PH. La procedura sperimentale ha previsto l'esecuzione della prova sia a temperatura ambiente che a - 40°C per poter analizzare il comportamento dell'acciaio in esame.

3.10.2 Caratteristiche dei provini

I campioni per la prova sono dimensionati secondo normativa, la quale specifica anche le dimensioni del martello e dei supporti.

I provini sono parallelepipedi di dimensione 10×10×55 mm provvisti di un intaglio a V in mezzzeria profondo 2 mm sul lato più lungo.

Il disegno è mostrato in figura 3.8:

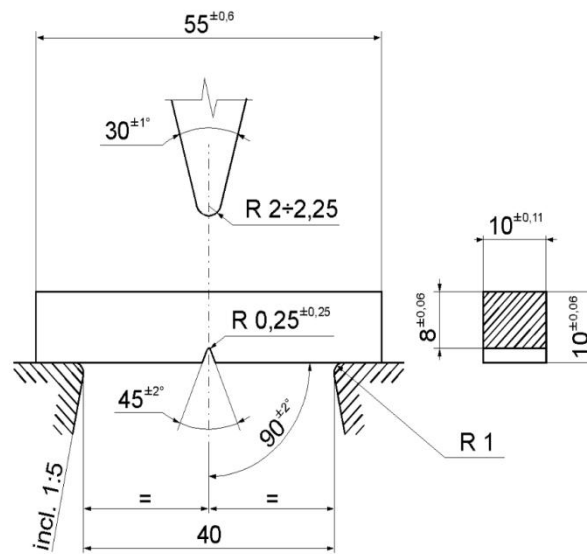


Figura 3.8 Dimensioni unificate per provino di resilienza

L'energia meccanica impattante che provoca la rottura del materiale viene calcolata sperimentalmente mediante la differenza tra l'energia potenziale gravitazionale associata al pendolo ad inizio corsa e quella a fine corsa. L'energia ottenuta, al netto degli attriti, è l'energia di frattura del materiale.

3.11 Analisi delle superfici di frattura

In questa sezione vengono evidenziate le principali caratteristiche delle tipologie di fratture osservabili nei provini sottoposti alle prove sopra descritte.

3.11.1 Superficie di frattura a seguito della prova di trazione

Per quanto riguarda la prova di trazione, gli acciai presentano una frattura di tipo duttile. Essa si verifica a seguito di evidenti segni di deformazione plastica, visibili anche ad occhio nudo, quali distorsioni, strizioni, allungamenti. A differenza di ciò che avviene nella modalità fragile, la superficie di frattura duttile non è generalmente correlata con la direzione di applicazione del carico. La superficie appare opaca e fibrosa.

Le principali evidenze di tale rottura sono:

- la strizione elevata, che indica la presenza di allungamenti considerevoli concentrati particolarmente vicino alla frattura

- le sollecitazioni principali che governano la deformazione e la rottura sono quelle di taglio. Ciò è evidenziato dal fatto che il piano di massimo scorrimento è inclinato di 45° rispetto all'asse di applicazione del carico. Spesso tale orientazione è riscontrabile sulla superficie di rottura
- le due porzioni presentano la classica conformazione a coppa - cono causata dalla distribuzione delle tensioni sulla sezione durante la sollecitazione

Gli stadi caratteristici sono principalmente tre:

- 1) inizio della strizione sul provino e nucleazione di microvuoti all'interno della zona strizionata
- 2) coalescenza e unione di microvuoti a formare una cricca al centro del provino che propaga verso la superficie ortogonalmente allo sforzo applicato
- 3) quando la cricca si avvicina alla superficie la direzione si inclina di 45° rispetto all'asse di trazione e si ha una rottura di tipo coppa - cono

Il risultato è una superficie di frattura costituita da una zona centrale dall'aspetto fibroso e una laterale inclinata di 45° , direzione su cui insiste la massima tensione tangenziale e pertanto direzione lungo cui avvengono i massimi scorrimenti.

La figura 3.10 rappresenta le varie fasi della frattura duttile per un provino sottoposto a trazione uniassiale:

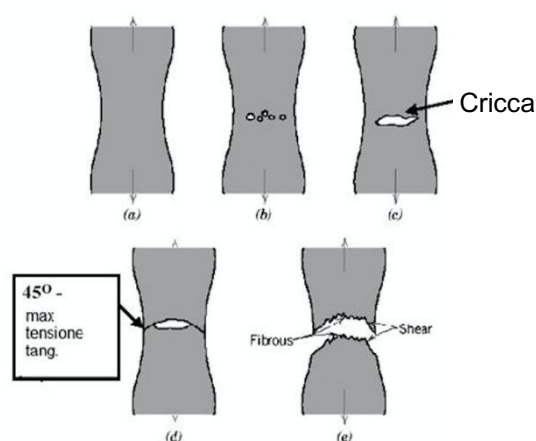


Figura 3.10 Fasi della frattura duttile in provino sottoposto a trazione uniassiale

3.11.2 Superficie di frattura a seguito della prova di resilienza

Per quanto riguarda le superfici di frattura da prova di resilienza è possibile discriminare due tipi di comportamento da parte dell'acciaio: duttile e fragile. Come detto in precedenza sono molteplici i fattori che influenzano la tipologia di frattura in una prova di resilienza, tuttavia tendenzialmente gli acciai mostrano una frattura prevalentemente duttile in prove a temperatura ambiente: il meccanismo è quello della coalescenza di microvuoti che si formano in corrispondenza di discontinuità nella matrice (ad esempio bordi di grano, inclusioni, fasi secondarie).

Le caratteristiche tipiche sono:

- deformazione plastica visibile sui lati del provino, con possibile espansione laterale dal lato sottoposto a compressione
- superficie di frattura fibrosa e opaca costituita da avvallamenti semisferici
- presenza di “*shear lips*” ai bordi della superficie di frattura

Le figure seguenti illustrano le caratteristiche sopra citate:

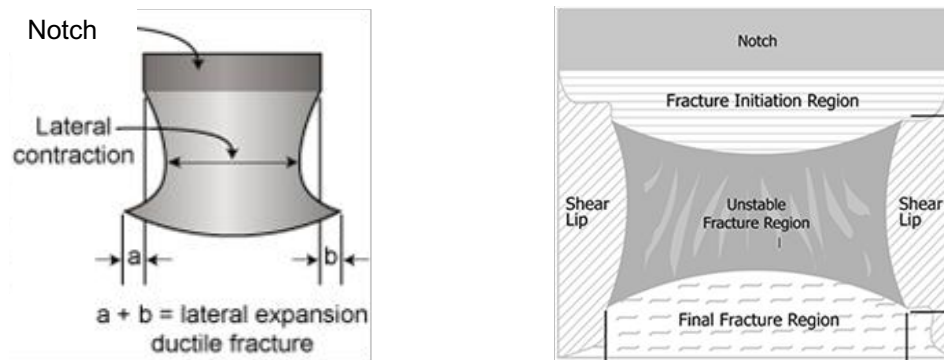


Figure 3.10 a, b Caratteristiche della superficie di frattura da impatto:
a) comportamento duttile, b) identificazione delle regioni caratteristiche

La frattura fragile è favorita da basse temperature di esercizio, da elevate velocità di deformazione, da fenomeni di concentrazione degli sforzi e dalle condizioni ambientali. È caratterizzata da:

- una deformazione plastica molto ridotta e non macroscopicamente visibile
- un aspetto granulare o cristallino molto riflettente

Microscopicamente si può manifestare con vari meccanismi, tra cui:

- Transgranulare (clivaggio): le superfici di frattura seguono determinate direzioni preferenziali del cristallo, tipiche dei piani atomici a più bassa densità. Le superfici brillanti e riflettenti sono appunto quelle di clivaggio dei vari grani. Ai bordi di grano, dove il fronte della cricca passa da un grano all'altro si formano delle linee di lacerazione (*river patterns*) perpendicolari al fronte della cricca.
- Intergranulare: avviene per decoesione dei grani cristallini lungo i bordi di grano a causa di segregazioni di impurità, fasi fragili o fenomeni corrosivi che lì si verificano. La superficie di frattura appare brillante in quanto sono visibili i bordi di grano, ma non sono riscontrabili le superfici piane di clivaggio.

3.11.3 Analisi al SEM della superficie di frattura

Il microscopio elettronico consente una accurata analisi della superficie di frattura, fornendo informazioni sul tipo di carico che ha portato a rottura e sulla sua direzione di propagazione.

Una frattura duttile è caratterizzata da fossette ("*dimples*") equiasiche o semisferiche se la deformazione è uniforme, mentre avvallamenti parabolici sono generati da una deformazione plastica non uniforme, dovuta a tensioni di taglio.

Fratture fragili transgranulari, come quelle di clivaggio, si presentano come composte da una serie di sfaccettature, riflettenti la luce, che al SEM si presentano come superfici piatte. Le loro orientazioni, come accennato in precedenza, seguono la struttura cristallografica.

Le fratture fragili intergranulari si presentano molto brillanti e di facile identificazione.

Capitolo 4

Analisi e discussione dei risultati

In questo capitolo vengono mostrati, analizzati e discussi i risultati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione: profili dei trattamenti termici, prove di trazione uniassiale, prove di resilienza a temperatura ambiente e a freddo, micrografia ottica, stereo microscopia ottica e microscopia elettronica delle superfici di frattura. I risultati delle prove meccaniche sono stati normalizzati rispetto al valore massimo ottenuto per la singola proprietà.

È opportuno evidenziare che, a seguito dei risultati ottenuti dalle prove meccaniche, l'analisi delle superfici di frattura è stata effettuata sui campioni che hanno mostrato le migliori proprietà.

4.1 Esiti dei trattamenti termici effettuati

Come definito nella sezione relativa alla procedura sperimentale, la solubilizzazione e il trattamento intermedio sono stati condivisi da tutti i blocchi; successivamente si sono effettuati i due trattamenti di invecchiamento, diversi per i due gruppi. Le curve relative ai profili di riscaldamento hanno evidenziato un andamento che soddisfa i requisiti prefissati, relativamente alle velocità di riscaldamento, alle temperature e ai tempi di permanenza. Nella figura seguente sono mostrati i blocchi pronti per i trattamenti termici.



Figura 4.1 Blocchi pronti per i trattamenti termici

4.2 Risultati delle prove di trazione uniassiale

Nelle tabelle seguenti vengono mostrati i risultati relativi alle prove di trazione uniassiale sui provini estratti dai blocchi, normalizzati rispetto al valore massimo trovato per ciascuna proprietà. Per una migliore accuratezza e affidabilità dei risultati sono state effettuate due prove per ogni blocco. Le grandezze ricavate dai test sono:

- Valore del carico per valore della deformazione di 0,02 %
- Valore del carico per valore della deformazione di 0,2 %
- Allungamento % a rottura
- Riduzione % della sezione a rottura
- Modulo elastico
- Carico di rottura (*ultimate tensile strenght, UTS*)

La tabella seguente 4.1 mostra tutti i risultati ricavati dalla prova, normalizzati rispetto al valore più alto, unitamente alle caratteristiche dimensionali iniziali dei provini: lunghezza iniziale del tratto utile considerato e diametro iniziale in corrispondenza del tratto utile D_0 .

D_0 [mm]	D_f (norm.)	L_0 [mm]	L_f (norm.)	UTS (norm.)	Y_s 0.2% (norm.)	Y_s 0.02% (norm.)	Modulo elastico (norm.)	Allungamento 4D (norm.)	Riduzione in sezione (norm.)	# ID	Trattamento Termico Effettuato
5.98	0.931	25	0.988	0.812	0.772	0.757	0.884	0.934	0.954	0111	1
5.97	0.926	25	0.984	0.812	0.770	0.726	1.000	0.911	0.959	0111	1
5.99	0.936	25	0.992	0.921	0.878	0.812	0.990	0.953	0.951	0121	1
5.98	0.931	25	0.993	0.922	0.879	0.857	0.995	0.962	0.954	0121	1
5.98	0.901	25	0.997	0.906	0.844	0.763	0.957	0.986	0.992	0131	1
5.99	0.903	25	1.000	0.904	0.841	0.771	0.990	1.000	0.991	0131	1
5.98	0.906	25	0.993	0.801	0.740	0.694	0.894	0.962	0.986	0141	1
5.99	0.896	25	0.994	0.798	0.740	0.711	0.961	0.967	1.000	0141	1
5.97	0.967	25	0.982	0.882	0.861	0.851	1.000	0.897	0.908	0142	2
5.98	0.962	25	0.987	0.882	0.861	0.836	0.995	0.925	0.916	0142	2
6	0.959	25	0.984	1.000	1.000	1.000	0.986	0.906	0.924	0122	2
6	0.959	25	0.980	0.997	0.998	0.995	0.966	0.887	0.924	0122	2
5.99	0.934	25	0.984	0.993	0.990	0.983	0.981	0.906	0.954	0132	2
5.99	0.929	25	0.983	0.993	0.979	-	-	0.901	0.960	0132	2
5.99	0.992	25	0.977	0.901	0.887	0.886	0.797	0.869	0.879	0112	2
5.99	1.000	25	0.981	0.901	0.887	0.890	0.957	0.892	0.870	0112	2

Tabella 4.1 Risultati delle prove di trazione uniassiale: panoramica dei valori normalizzati rispetto al valore massimo

I risultati evidenziati non mostrano valori corretti a causa di errate letture dell'estensimetro, tuttavia avendo effettuato due prove per ogni blocco si è ovviato al problema.

Con il trattamento termico 1 si hanno:

- Valori normalizzati di **carico di rottura** (UTS) compresi **tra 0,798 e 0,922**
- Valori normalizzati di **carico di snervamento** ($Y_{S\ 0,2\%}$) compresi **tra 0,74 e 0,879**
- Valori normalizzati di **allungamento a rottura** compresi **tra 0,911 e 1**
- Valori normalizzati di **riduzione della sezione a rottura** compresi **tra 0,951 e 1**

Sebbene non si siano potuti mostrare i valori assoluti, si può dire che questi ultimi sono risultati soddisfacenti se comparati al materiale massivo trattato H 1100, che conferisce all'acciaio le proprietà di seguito mostrate:

<i>Trattamento</i>	<i>Carico di rottura (MPa)</i>	<i>Carico di snervamento (MPa)</i>	<i>Allungamento a rottura %</i>	<i>Riduzione in sezione %</i>
H 1100	965	795	14	45

Tabella 4.2 Proprietà dell'acciaio massivo a seguito del trattamento termico H1100 (da letteratura)

Con il trattamento termico 2 si hanno:

- Valori normalizzati di **carico di rottura** (UTS) compresi **tra 0,882 e 1**
- Valori normalizzati di **carico di snervamento** ($Y_{S\ 0,2\%}$) compresi **tra 0,861 e 1**
- Valori normalizzati di **allungamento % a rottura** compresi **tra 0,869 e 0,925**
- Valori normalizzati di **riduzione % della sezione a rottura** compresi **tra 0,87 e 0,96**

Sebbene non si siano potuti mostrare i valori assoluti, questi ultimi sono risultati soddisfacenti se comparati al materiale massivo trattato H 1025, che conferisce all'acciaio le proprietà di seguito mostrate:

<i>Trattamento</i>	<i>Carico di rottura (MPa)</i>	<i>Carico di snervamento (MPa)</i>	<i>Allungamento a rottura %</i>	<i>Riduzione in sezione %</i>
H 1025	1070	1000	12	45

Tabella 4.3 Proprietà dell'acciaio massivo a seguito del trattamento termico H1025 (da letteratura)

Come previsto, un invecchiamento a temperatura maggiore (trattamento termico 1) porta ad un acciaio meno resistente e più deformabile, così come avviene nel materiale massivo.

Per una maggiore chiarezza si raccolgono in un'altra tabella le caratteristiche meccaniche normalizzate principali, così da mostrare in modo più compatto i risultati e associarli alle due tipologie di polvere e alle temperature di HIPping:

<i>Tipo di polvere</i>	<i>Temperatura di HIP</i>	<i>Trattamento termico</i>	<i>Carico di snervamento (Ys 0.2%) normalizzato</i>		<i>Allungamento a rottura normalizzato</i>		<i># Ident</i>
			Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
1	T*	TT1	0.772	0.770	0.934	0.911	0111
		TT2	0.887	0.887	0.869	0.892	0112
	T* + 40 °C	TT1	0.740	0.740	0.962	0.967	0141
		TT2	0.861	0.861	0.897	0.925	0142
			Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	N°
2	T*	TT1	0.878	0.879	0.953	0.962	0121
		TT2	1.000	0.998	0.906	0.887	0122
	T* + 40 °C	TT1	0.844	0.841	0.986	1.000	0131
		TT2	0.990	0.979	0.906	0.901	0132

Tabella 4.4 Proprietà principali divise per tipo di polvere, trattamento di HIP e trattamento termico.: valori normalizzati rispetto a quello massimo

Quest'ultima risulta fondamentale per mettere in evidenza alcuni aspetti:

- 1) La polvere 2 dà performance superiori alla 1 in termini di resistenza. Il motivo di tale discrepanza può essere attribuito ad una maggiore percentuale di elementi di impurezze nella seconda, che agiscono come rinforzo della matrice. Per quanto riguarda l'allungamento % a rottura le differenze sono minime, comunque non tali da poter evidenziare una decisa prevalenza di una polvere sull'altra.
- 2) A parità di polvere e di trattamento termico di invecchiamento, la temperatura di HIPping non sembra influenzare in modo significativo le proprietà: ciò che si riscontra è un leggerissimo calo della resistenza e un piccolo aumento dell'allungamento % a rottura al crescere della temperatura di HIP, come è lecito aspettarsi.
- 3) Analogamente a quanto osservato nel materiale massivo, la temperatura di invecchiamento risulta uno dei fattori più influenzanti le proprietà tensili.
- 4) I risultati delle prove di trazione hanno dispersioni minime e in alcuni casi assenti, soprattutto per quanto riguarda i valori di resistenza. Tale comportamento è molto frequente in materiali ottenuti in metallurgia delle polveri ed è possibile grazie ad una

altissima omogeneità delle composizioni, ad una pressoché assenza di segregazioni e all'elevata isotropia microstrutturale intrinseca al processo.

4.3 Risultati delle prove di resilienza

Per quanto riguarda le prove di resilienza, la tabella 4.5 seguente mostra i risultati delle energie di rottura da impatto a temperatura ambiente e a - 40°C. I valori sono stati ancora una volta normalizzati rispetto al valore massimo ottenuto a temperatura ambiente e a - 40°C rispettivamente:

Tipo di polvere	T di HIP	Tratt. Term.	Temperatura ambiente (21°C)				A freddo (- 40°C)				# Ident
			Test 1	Test 2	Test 3	Valore medio	Test 1	Test 2	Test 3	Valore medio	N°
1	T*	TT1	0.729	0.661	0.678	0.689	0.559	0.559	0.610	0.576	0111
		TT2	0.508	0.508	0.475	0.497	0.305	0.322	0.322	0.316	0112
	T*+40 °C	TT1	0.932	0.932	0.949	0.938	0.678	0.627	0.746	0.684	0141
		TT2	0.695	0.729	0.678	0.701	0.373	0.356	0.356	0.362	0142
2	T*	TT1	0.627	0.610	0.593	0.610	0.475	0.475	0.458	0.469	0121
		TT2	0.508	0.525	0.475	0.503	0.339	0.356	0.339	0.345	0122
	T*+40 °C	TT1	1.000	0.949	0.881	0.944	0.576	0.559	0.610	0.582	0131
		TT2	0.695	0.661	0.695	0.684	0.373	0.373	0.390	0.379	0132

Tabella 4.5 Risultati delle prove di resilienza a temperatura ambiente e a freddo (-40°C)

Sebbene non si siano potuti mostrare i valori assoluti, è possibile affermare che in questo caso i risultati non sono pienamente soddisfacenti, in quanto, rispetto al materiale massivo, mostrano valori inferiori. Tale comportamento era prevedibile in quanto si tratta di un materiale ottenuto in metallurgia delle polveri. Seppure mediante pressatura isostatica a caldo si riescano ad eliminare tutte le porosità, il legame interfacciale che si viene a creare durante il processo può non essere sufficiente a garantire prestazioni analoghe al materiale massivo. Si riportano di seguito (tabella 4.6), i valori di resilienza a temperatura ambiente e a - 40°C ricavati da letteratura per il materiale massivo, a seguito dei trattamenti termici analoghi a quelli effettuati.

<i>Trattamento termico</i>	<i>Resilienza a temperatura ambiente (da letteratura)</i> (J)	<i>Resilienza a -40°C (da letteratura)</i> (J)
H 1100	68	- (*)
H 1025	54	47

Tabella 4.6 Valori di resilienza a temperatura ambiente e a freddo (-40°C) per il materiale massivo (*) per il trattamento termico H 1100 non si sono trovati in letteratura valori per la resilienza a freddo, tuttavia è lecito supporre che risulti maggiore rispetto a quella del materiale trattato H 1025)

Gli aspetti che meritano di essere evidenziati sono:

- 1) Risulta evidente come in questo caso, a parità di tipologia di polvere e di trattamento termico, ci sia una influenza della temperatura del processo di HIPping: in particolare il trattamento più caldo porta a valori più alti dell'energia di frattura soprattutto a temperatura ambiente.
- 2) Non si nota una particolare influenza da parte del tipo di polvere: a parità di trattamento di invecchiamento e di temperatura di HIPping, le differenze sui valori di resilienza sono minime.
- 3) Il trattamento termico di invecchiamento risulta uno degli aspetti maggiormente influenzanti la resilienza, così come avviene nel materiale massivo: a parità di polvere e temperatura di HIPping, il trattamento 1 porta a valori più alti dell'energia di frattura di una quantità compresa tra il 20 % e il 30 % rispetto al 2, sia a caldo che a freddo.

I valori che sembrano più penalizzare il materiale sono quelli relativi alla resilienza freddo che risultano quasi dimezzati rispetto a quelli a temperatura ambiente. Ciò che è evidente è che si abbia avuto uno spostamento della curva di transizione duttile - fragile verso valori maggiori di temperatura.

4.4 Micrografia ottica

Vengono qui di seguito mostrate le micrografie ottiche delle varie strutture, ottenute utilizzando un ingrandimento di 500 ×. Sulle immagini sono identificate con la temperatura di HIPping, il trattamento termico subito dal materiale (TT1 o TT2) e la misura della dimensione media dei pacchetti di martensite, calcolata utilizzando la procedura del cerchio singolo di Hilliard per la misura del grano cristallino, secondo lo standard *ASTM E112: "Standard Methods for Determining Average Grain Size"*.

POLVERE 1

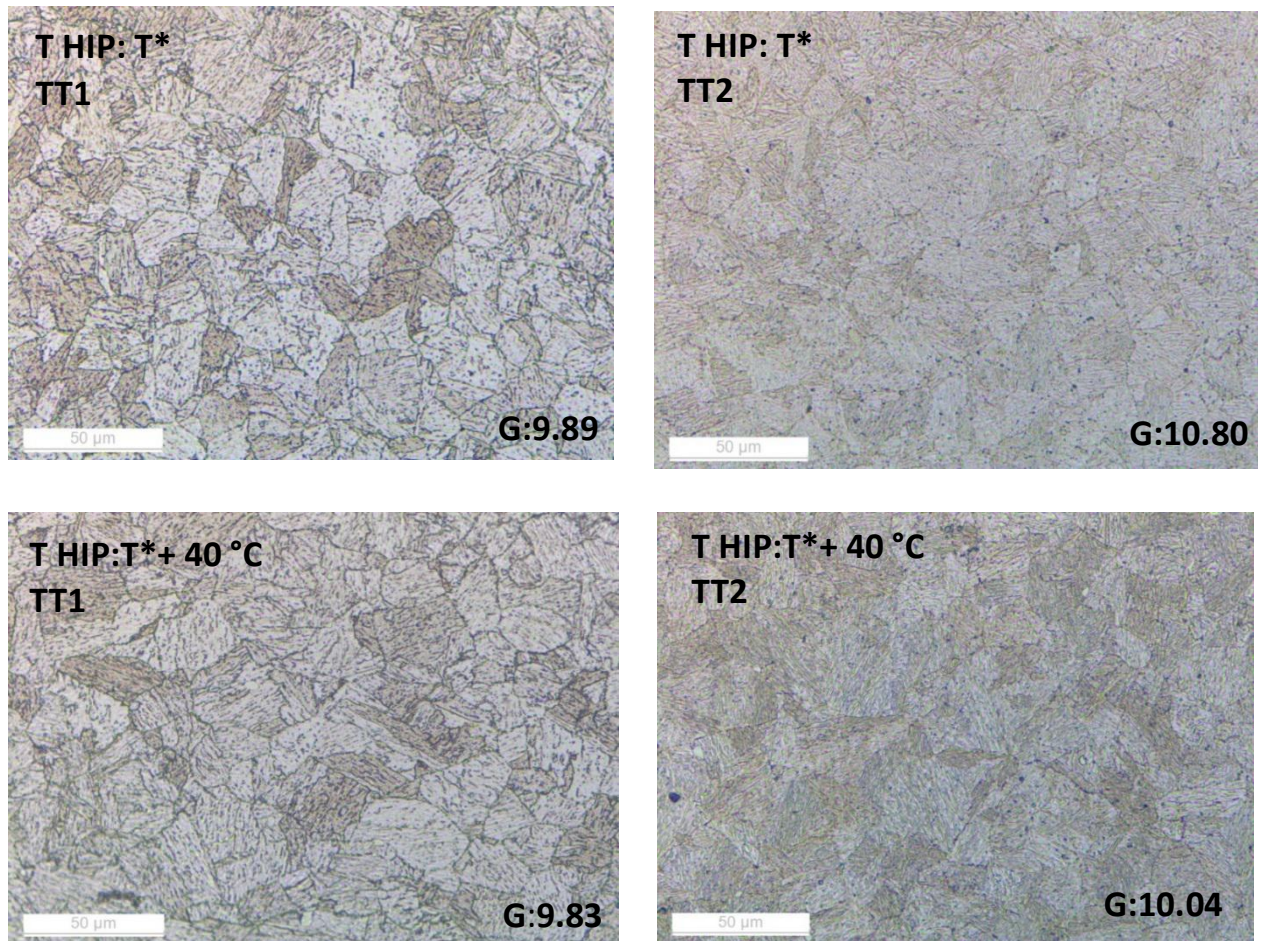


Figure 4.2 a, b, c, d Micrografie ottiche del materiale costituito da polvere 1 al variare delle temperature di HIP e di trattamento termico, secondo quanto indicato in didascalia

POLVERE 2

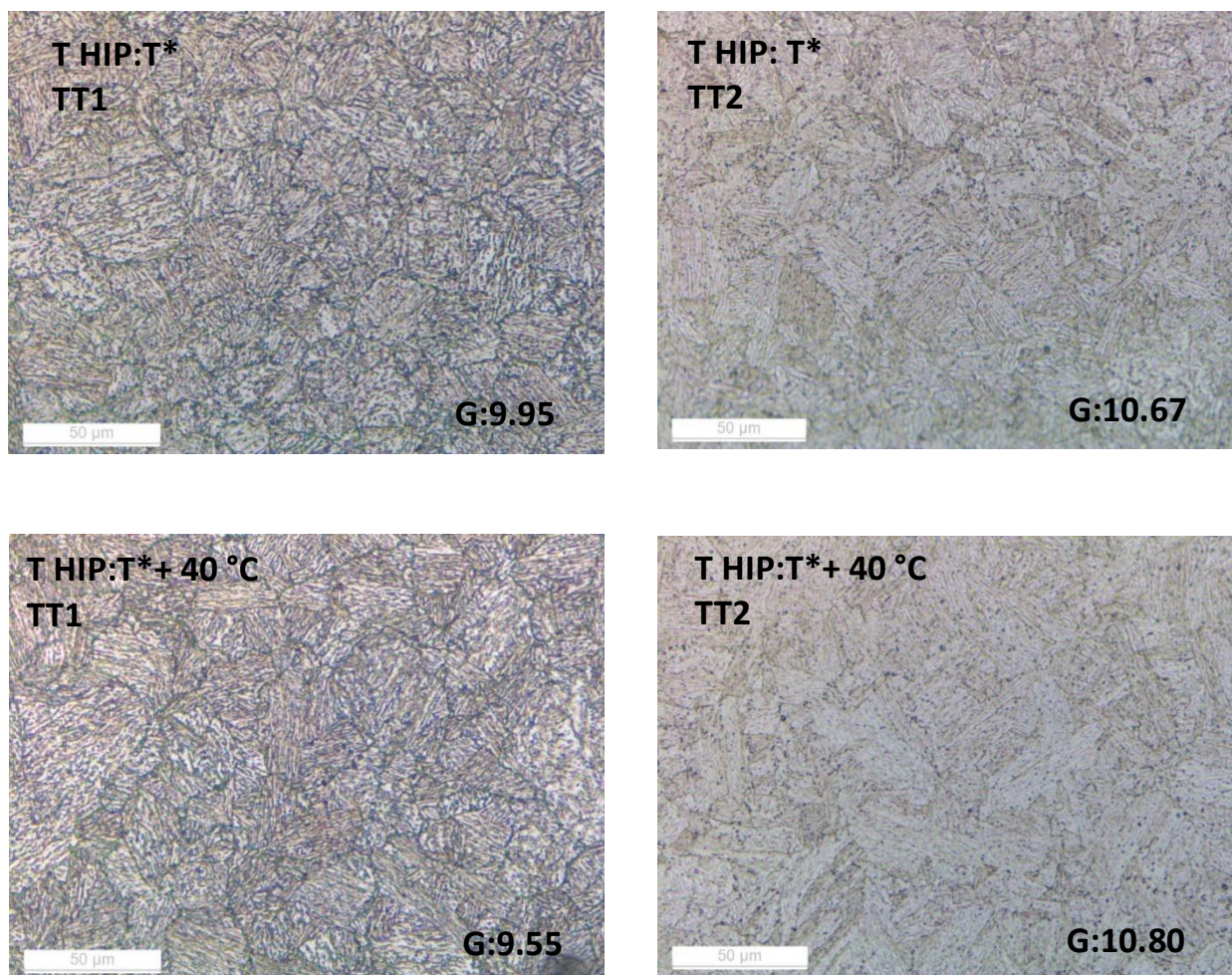


Figure 4.3 a,b,c,d Micrografie ottiche del materiale costituito da polvere 2 al variare delle temperature di HIP e di trattamento termico, secondo quanto indicato in didascalia

Si riportano qui di seguito delle immagini più dettagliate e i confronti tra le polveri a parità di temperatura di HIPping:

T HIPping: T*

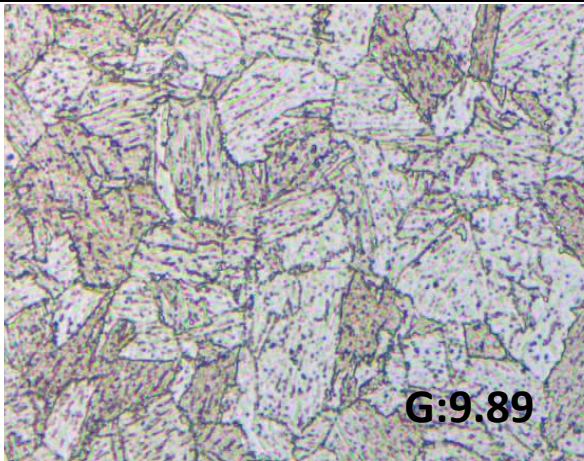
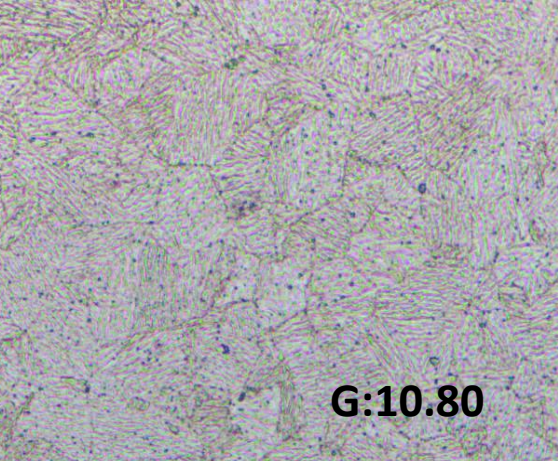
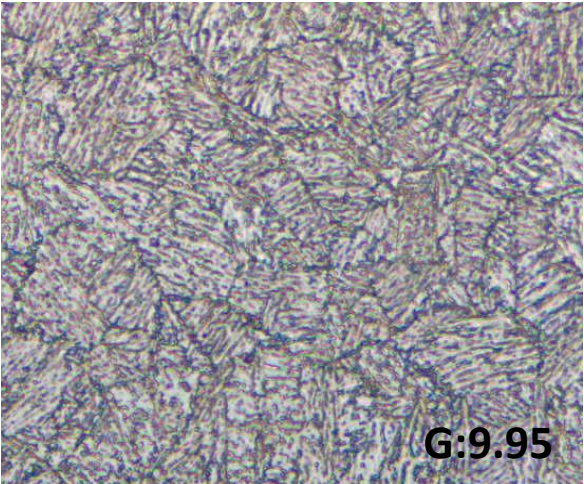
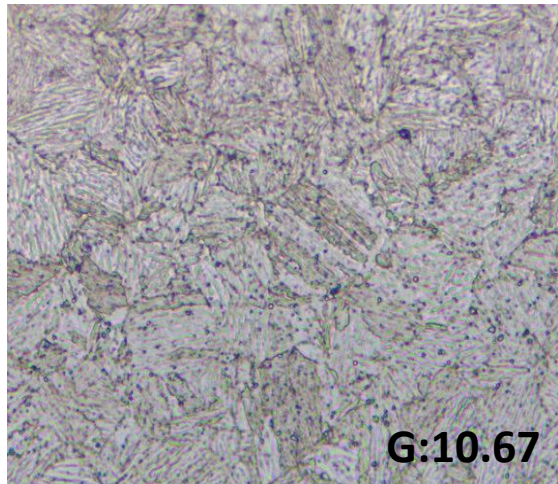
	Trattamento termico 1	Trattamento termico 2
P O L V E R E 1	 G:9.89	 G:10.80
P O L V E R E 2	 G:9.95	 G:10.67

Figure 4.4 a, b, c, d Confronto dei dettagli delle microstrutture a parità di temperatura di HIPping

T HIPping: $T^* + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

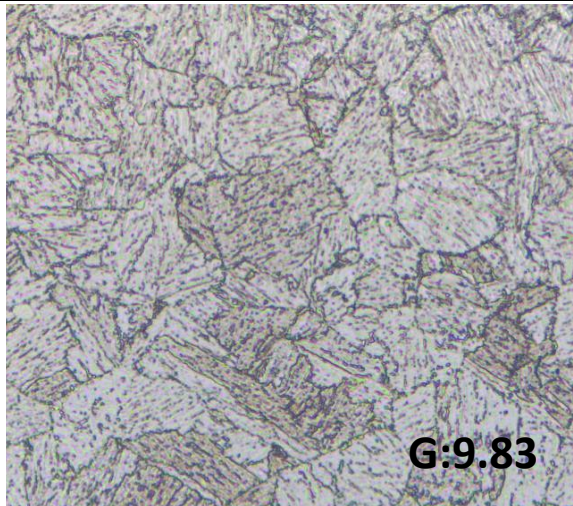
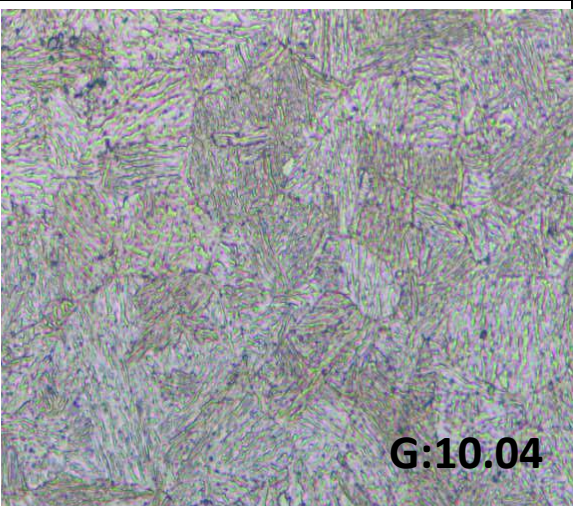
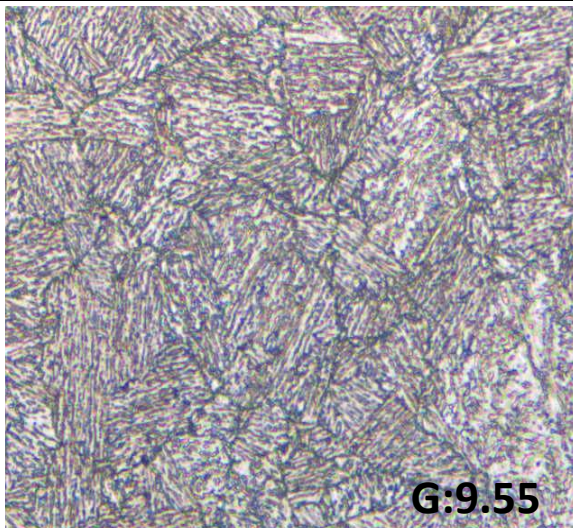
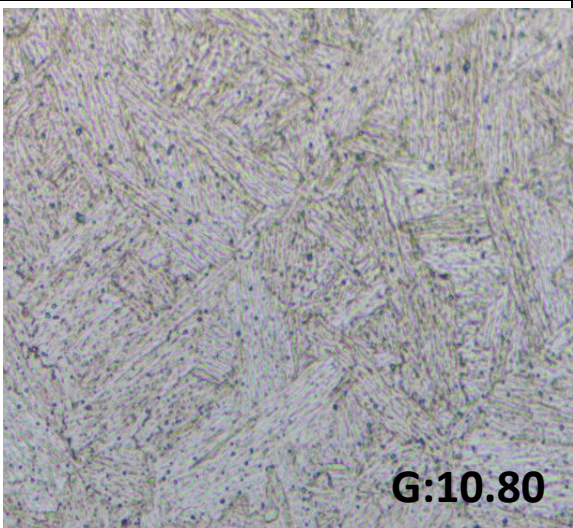
	Trattamento termico 1	Trattamento termico 2
P O L V E R E 1	 G:9.83	 G:10.04
P O L V E R E 2	 G:9.55	 G:10.80

Figure 4.4 a, b, c, d Confronto dei dettagli delle microstrutture a parità di temperatura di HIPping

Le micrografie ottiche e il loro confronto evidenziano alcuni aspetti molto importanti:

- 1) Si ha totale assenza di porosità. Come previsto, il trattamento di pressatura isostatica a caldo ha condotto ad una densità relativa pari a 1.
- 2) La microstruttura è, indipendentemente dalle variabili considerate, pienamente martensitica, caratterizzata da martensite a placchette, analogamente al materiale massivo. Non si osservano tracce di ferrite delta, talvolta presente in questa tipologia di acciaio.
- 3) Il grano austenitico precedente non è di facile individuazione. Sono invece identificabili i pacchetti (*packets*), caratterizzati da diverse orientazioni e, al loro interno, le placchette (*laths*).
- 4) Gli ex bordi particella (*prior particles boundaries, PPB*) non sono facilmente identificabili. È tuttavia possibile che in alcuni casi coincidano con i bordi dei pacchetti.
- 5) La struttura è equiassica e omogena. Tali qualità sono intrinsecamente legate al processo, come già accennato in precedenza.
- 6) L'analisi della dimensione dei pacchetti evidenzia come la temperatura di HIPping abbia poca influenza, mentre risulta più importante la temperatura di trattamento termico: si passa da un grano compreso tra 9,5 e 10 a un grano compreso tra 10 e 10,8.
- 7) I campioni invecchiati a temperatura più elevata mostrano una struttura più definita, dovuta ad un attacco più efficace, legato ad una maggiore quantità di precipitati.
- 8) La polvere 2 mostra una maggiore quantità di precipitati a bordo placchette, probabilmente a causa di una percentuale maggiore di Carbonio, da cui una più evidente precipitazione.

Da una valutazione globale delle micrografie si può dire che siano soddisfacenti: in particolare dal punto di vista della totale assenza di porosità, della completa trasformazione della struttura in martensite e della omogeneità.

OSSERVAZIONE: alla luce dei risultati ottenuti nelle prove meccaniche, in particolare relativi alle proprietà tensili, l'analisi che segue si è limitata al materiale che ha subito la pressatura isostatica a caldo a $T^* + 40\text{ °C}$ costituito dalla polvere 2, nelle due varianti di trattamento termico. Pertanto saranno considerati i campioni 0131 e 0132.

4.5 Stereomicroscopia ottica

Di seguito vengono mostrate le fotografie dei campioni rotti e le immagini delle superfici di frattura dei provini di trazione e dei provini di resilienza ottenute allo stereomicroscopio.

4.5.1 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di trazione uniassiale



Figure 4.5 a, b Fotografie dei provini rotti mediante prova di trazione uniassiale:
a) provino sottoposto a trattamento termico 1, b) provino sottoposto a trattamento termico 2

Lato coppa

Porzione fibrosa

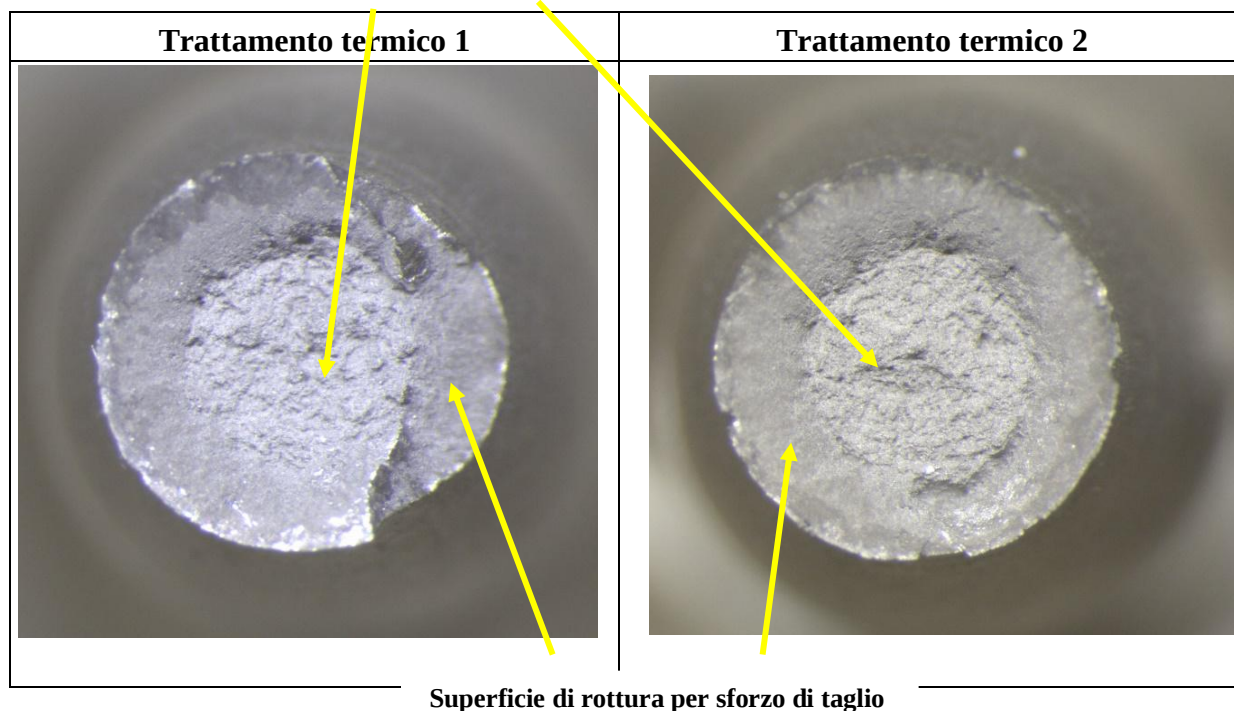


Figure 4.6 a,b Stereomicroscopia delle superfici di frattura dei provini sottoposti a trazione a seguito dei due diversi trattamenti termici (lato coppa)

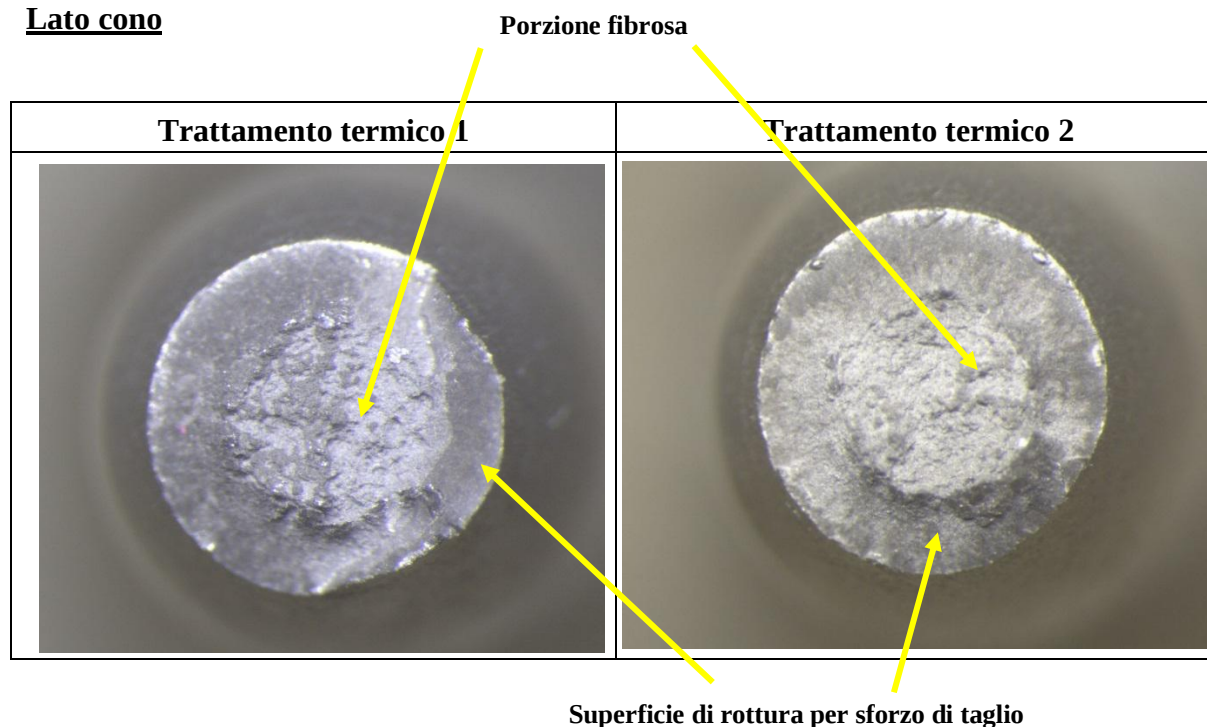
Lato cono

Figure 4.6 c, d Stereomicroscopia delle superfici di frattura dei provini sottoposti a trazione a seguito dei due diversi trattamenti termici (lato cono)

Come è bene osservabile dalle immagini, la prova di trazione a temperatura ambiente porta, per entrambi i trattamenti termici di invecchiamento effettuati, ad una frattura di tipo duttile, con importanti segni di deformazione plastica. In particolare si riscontrano le principali evidenze di rottura evidenziate nel capitolo precedente:

- Strizione elevata a seguito di allungamenti considerevoli concentrati in corrispondenza della frattura
- Deformazione governata da sollecitazioni di taglio, caratterizzata dal piano di scorrimento inclinato a circa 45° rispetto alla direzione di applicazione del carico
- Aspetto della frattura a coppa – cono, causata dalla distribuzione delle tensioni sulla sezione durante la sollecitazione

La formazione di microvuoti nella zona centrale e la propagazione della cricca a seguito della loro coalescenza comporta l'aspetto fibroso caratteristico della zona centrale. La zona esterna è inclinata secondo la direzione su cui insiste la massima tensione tangenziale e lungo la quale avvengono i maggiori scorrimenti per effetto delle tensioni di taglio.

4.5.2 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza

4.5.2.1 Provini di resilienza a temperatura ambiente

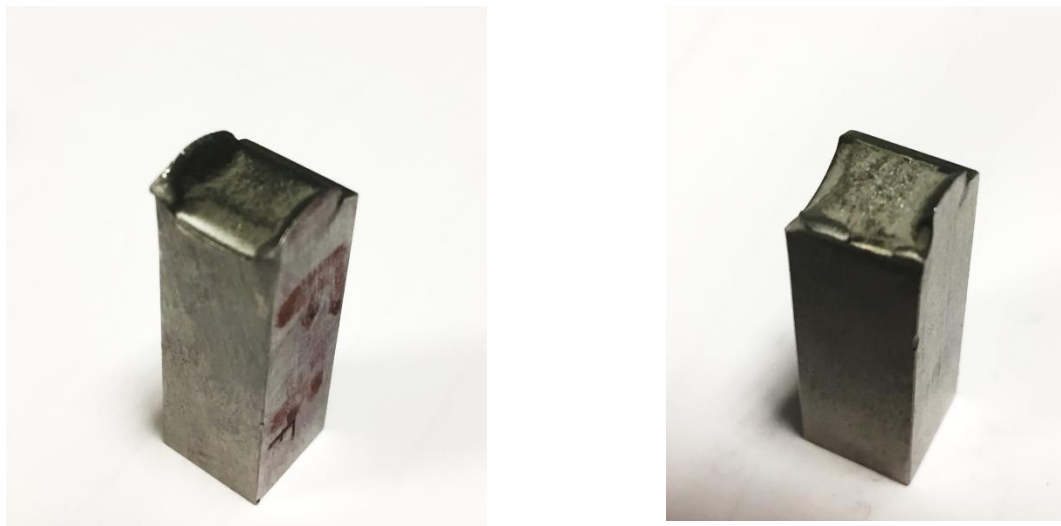


Figure 4.7 a,b Fotografie di una delle porzioni provini rotti mediante prova di resilienza a temperatura ambiente a) provino sottoposto a trattamento termico 1, b) provino sottoposto a trattamento termico 2

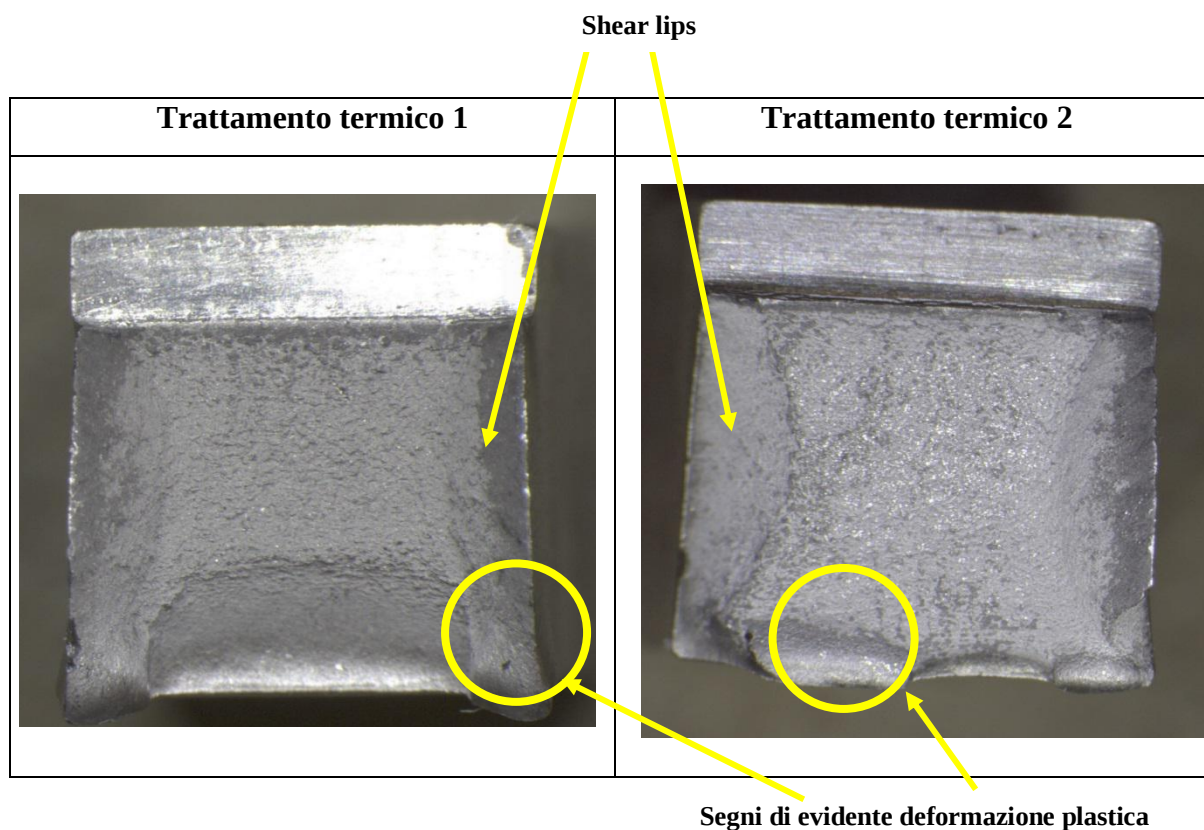


Figure 4.8 a,b Stereomicroscopia delle superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a temperatura ambiente a seguito dei due diversi trattamenti termici

L'analisi delle superfici di frattura evidenzia un comportamento duttile alla rottura da impatto da parte dell'acciaio per entrambi i trattamenti termici. Si ritrovano le caratteristiche anticipate nella precedente sezione:

- Deformazione plastica visibile sui lati del provino, con espansione laterale del lato sottoposto a compressione durante l'impatto
- Superficie di frattura fibrosa e opaca
- Presenza di *shear lips* ai bordi della superficie di frattura

Il comportamento osservato è buono: la deformazione plastica è notevole. Sebbene il materiale sia ottenuto mediante metallurgia delle polveri e la modalità della prova la accentui, non si è osservata una eccessiva fragilità dovuta ad un insufficiente legame tra le particelle di polvere o alla presenza di un facile cammino per la frattura costituito dagli ex bordi particella.

4.5.2.2 Provini di resilienza a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

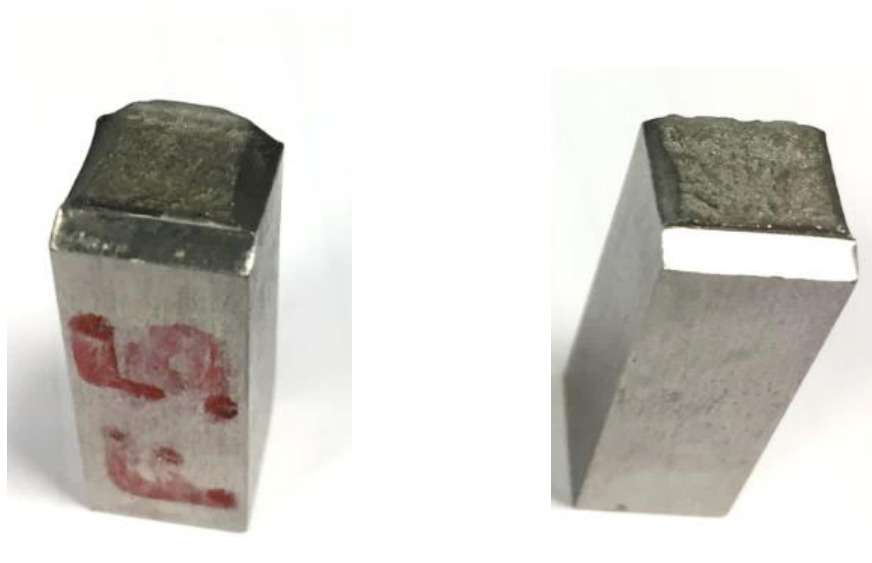


Figure 4.9 a,b Fotografie di una delle porzioni dei provini rotti mediante prova di resilienza a -40°C
a) provino sottoposto a trattamento termico 1, b) provino sottoposto a trattamento termico 2

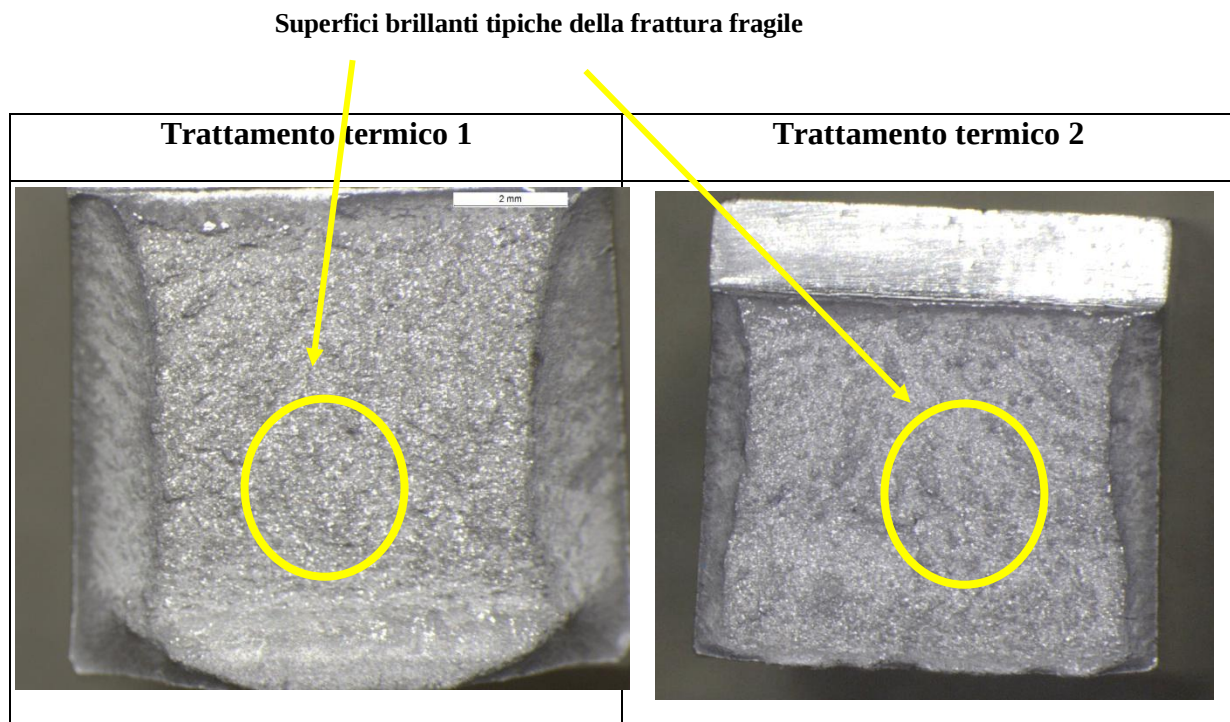


Figure 4.10 a, b Stereomicroscopia delle superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a - 40°C a seguito dei due diversi trattamenti termici

L'analisi delle superfici di frattura evidenzia un comportamento fragile alla rottura da impatto da parte dell'acciaio, per entrambi i trattamenti termici. Si ritrovano le caratteristiche anticipate nella precedente sezione:

- una deformazione plastica molto ridotta ed eventualmente non macroscopicamente visibile
- un aspetto granulare o cristallino molto riflettente

Una parziale componente duttile, evidenziata da una modesta deformazione laterale, è ancora presente. Tuttavia l'estensione è molto inferiore rispetto alla prova a temperatura ambiente. Le superfici brillanti e riflettenti identificano i piani di clivaggio dei vari grani.

4.6 Microscopia elettronica

Di seguito vengono mostrate le immagini delle superfici di frattura dei provini di trazione e dei provini di resilienza ottenute al microscopio elettronico a scansione, mediante l'utilizzo degli elettroni secondari.

4.6.1 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di trazione uniassiale

Materiale invecchiato a 600°C (panoramica 200 × e 500×)

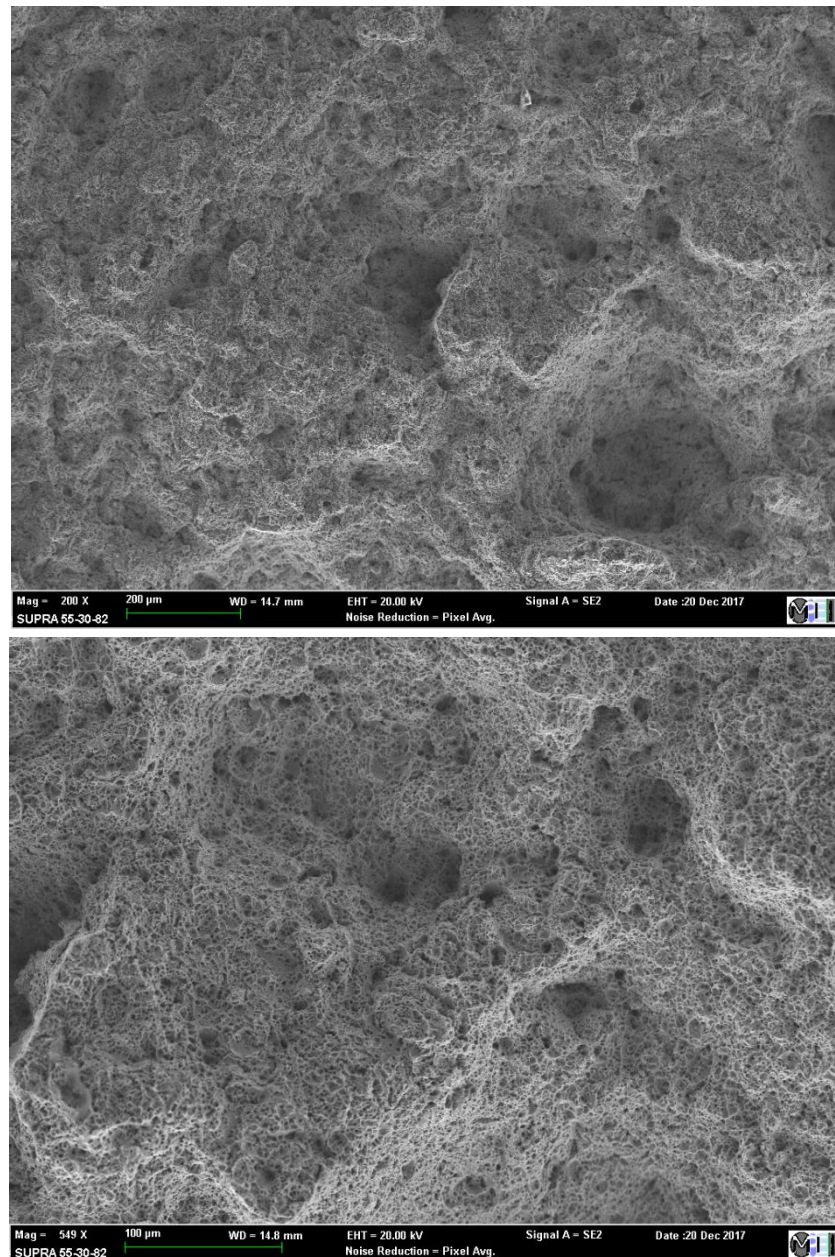


Figure 4.11 a,b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura del materiale invecchiato a 600°C: a) ingrandimento 200 ×, b) ingrandimento 500×

Materiale invecchiato a 540 °C (panoramica 200 × e 500×)

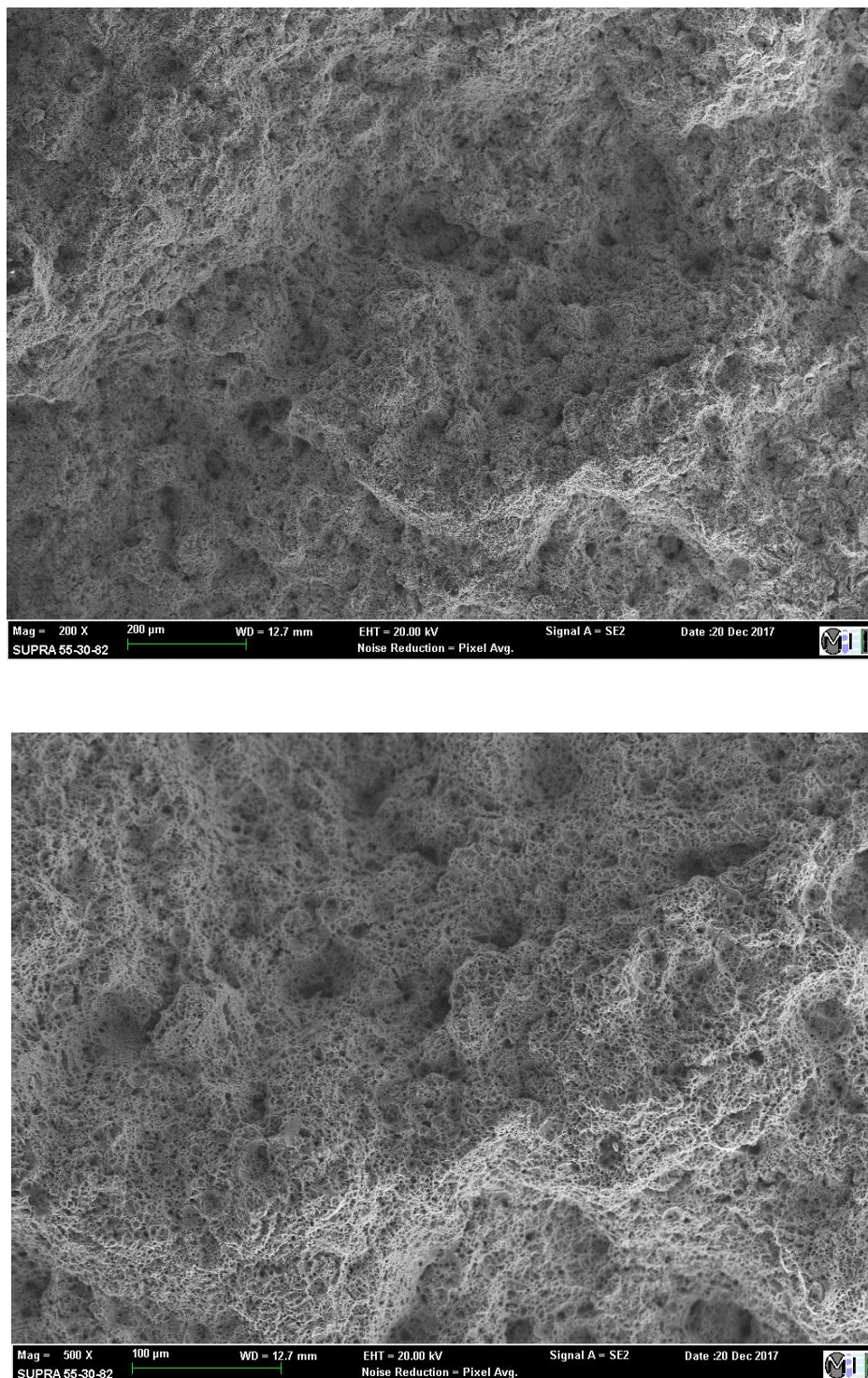


Figure 4.11 a,b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura del materiale invecchiato a 540°C: a) ingrandimento 200 ×, b) ingrandimento 500 ×

Confronto tra i due trattamenti termici (dettaglio) 500×

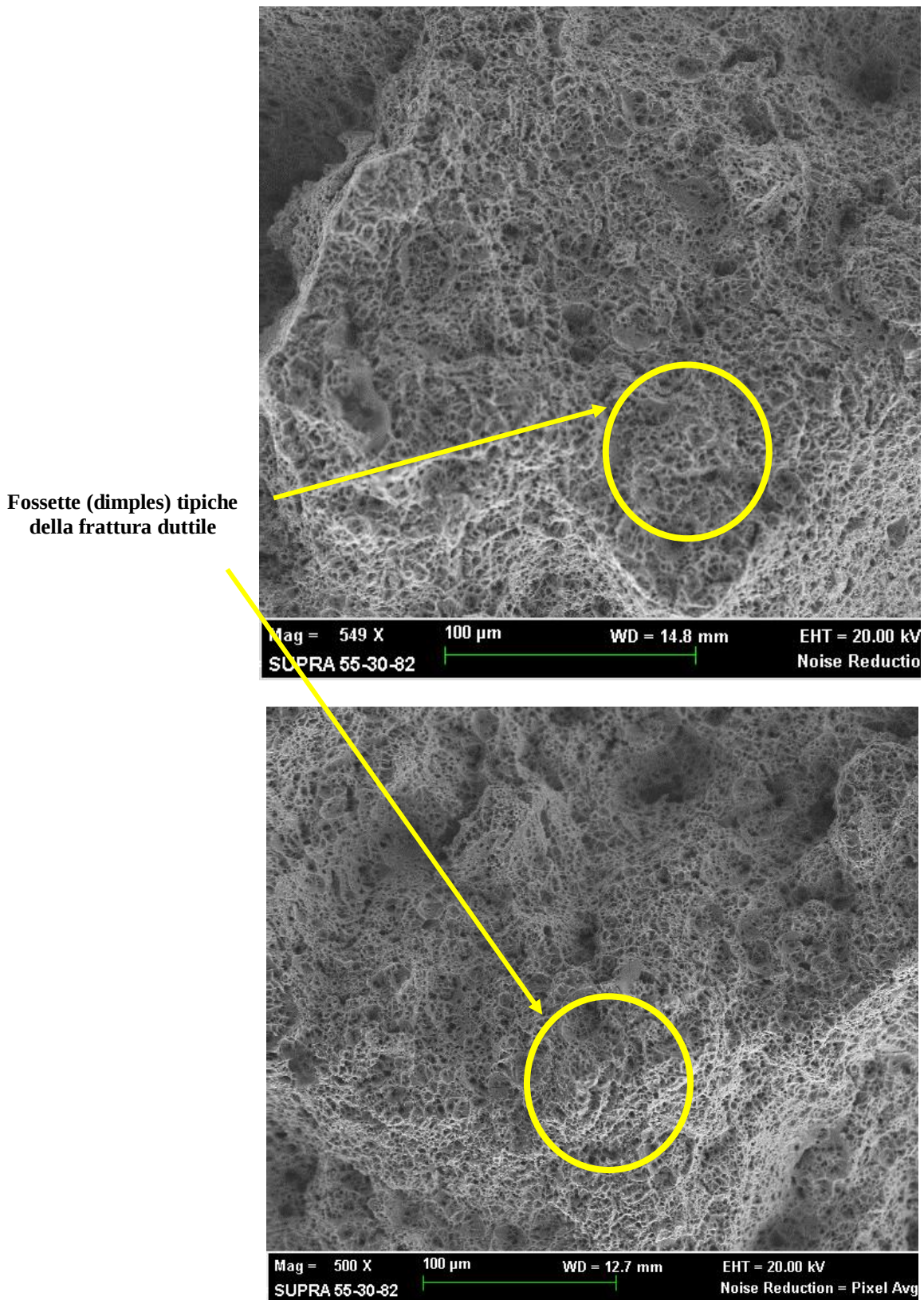


Figura 4.12 a,b Immagini che mostrano i dettagli delle superfici di frattura per i due trattamenti termici
a) invecchiamento a 600°C, b) invecchiamento a 540°C

La serie di immagini mostrate evidenzia chiaramente il comportamento duttile del materiale quando questo viene portato a cedimento mediante trazione uniassiale.

Per entrambi i trattamenti termici si osserva una superficie di frattura che ha i dettagli caratteristici della rottura duttile: fossette equiassiche o semisferiche causate da una deformazione uniforme in direzione del carico applicato (*dimples*), conseguenza della formazione e della coalescenza di microvuoti. Non si evidenziano differenze sostanziali tra i due trattamenti

Le zone esterne che risultano sottoposte a sforzo di taglio evidenziano l'effetto di tale fenomeno, mostrando un allungamento nella direzione dello sforzo stesso (figure 4.13 a, b):

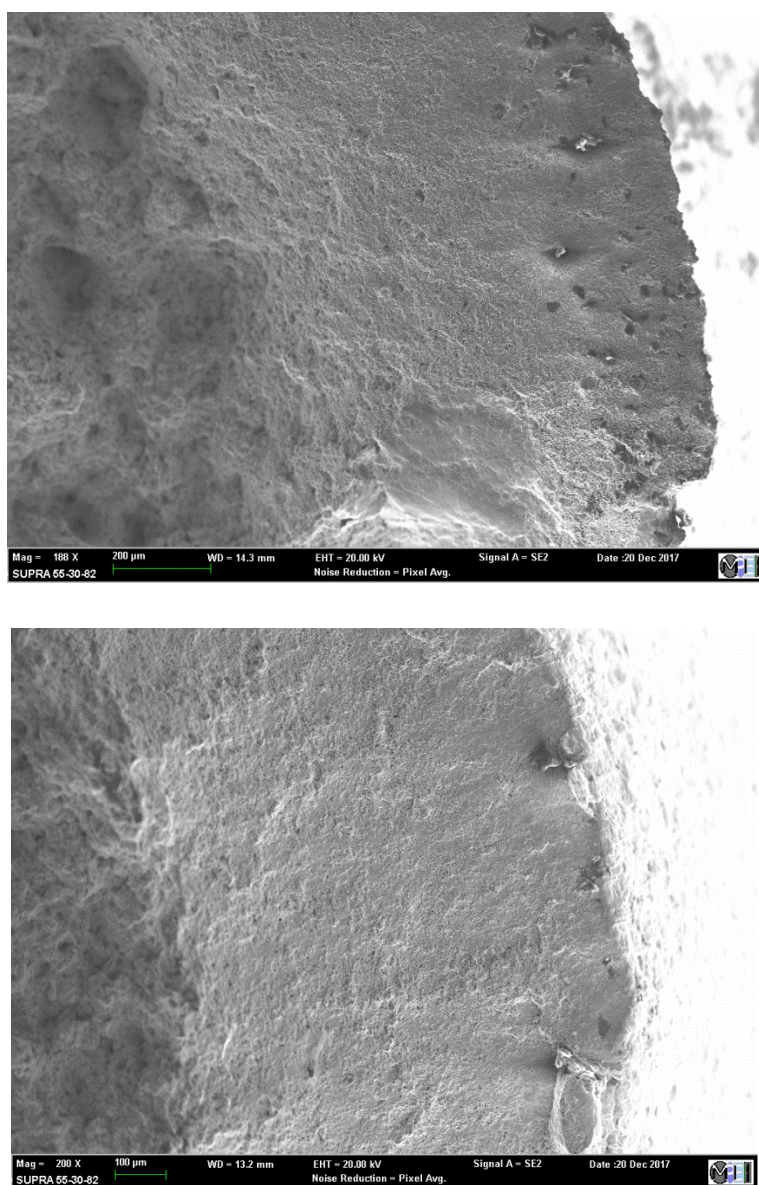


Figure 4.13 a,b Porzioni esterne delle superfici di frattura sottoposte a sforzo di taglio, ingrandimento $200 \times$
a) campione invecchiato a 600°C , b) campione invecchiato a 540°C

Immagine ad elevato ingrandimento (materiale invecchiato a 540°C)

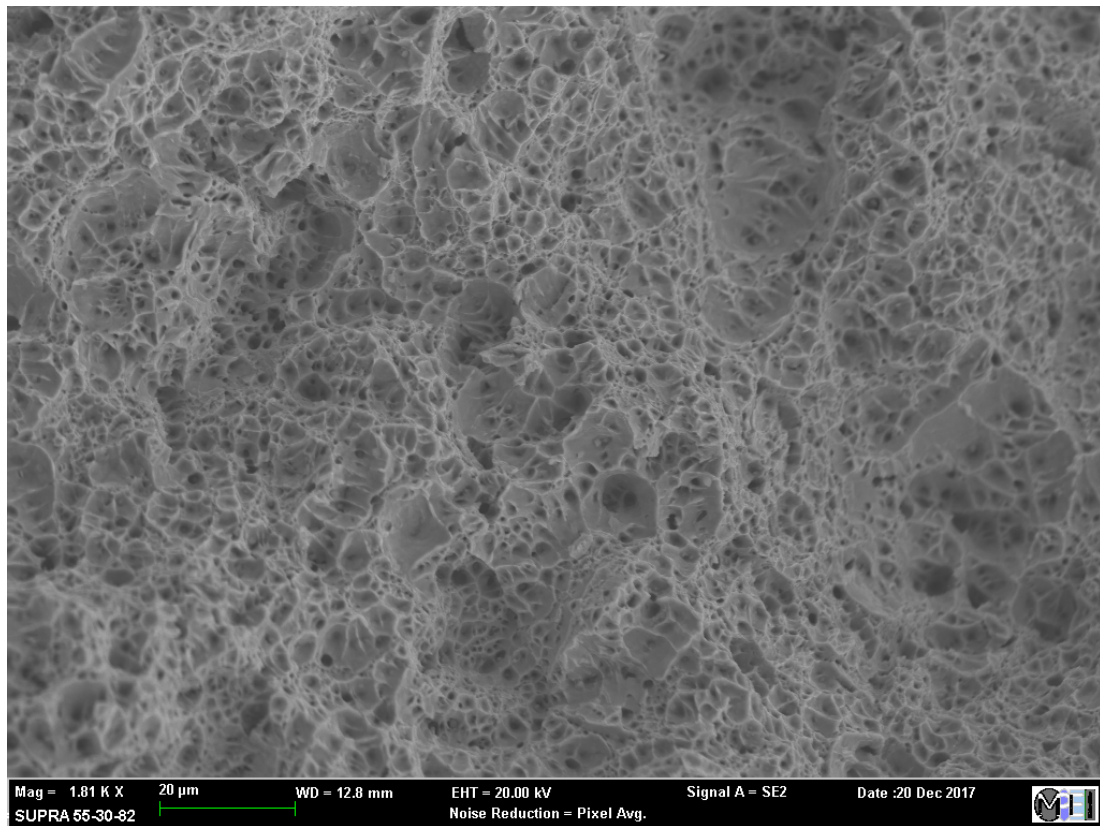


Figura 4.13 Immagine ad elevato ingrandimento ($1000\times$) che mostra in dettaglio i dimples nel materiale trattato a 540°C

4.6.2 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a temperatura ambiente

Materiale invecchiato a 600°C (panoramica 200 × e 500×)

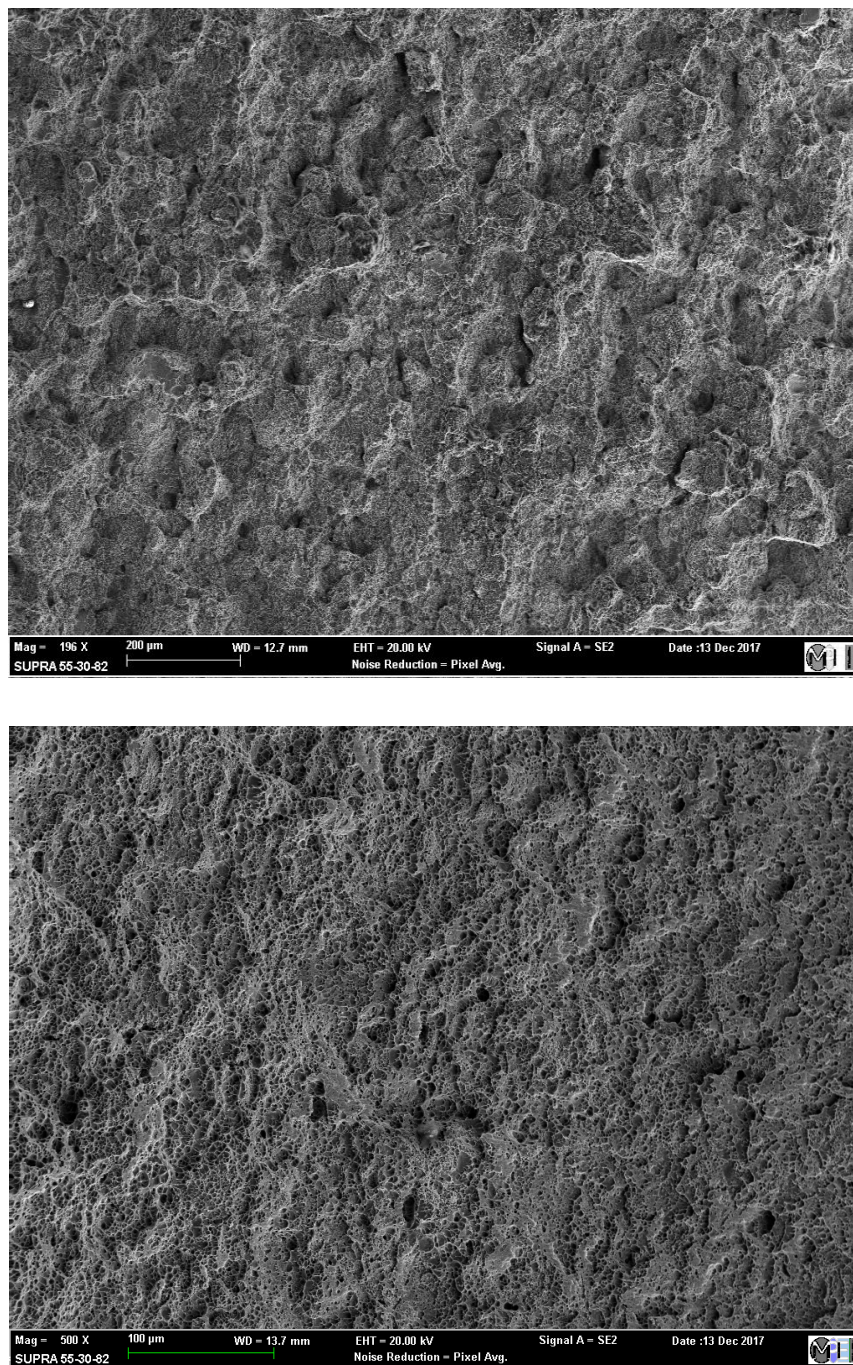


Figure 4.14 a,b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura del materiale invecchiato a 600°C: a) ingrandimento 200 ×, b) ingrandimento 500 ×

Materiale invecchiato a 540°C (panoramica 200 × e 500×)

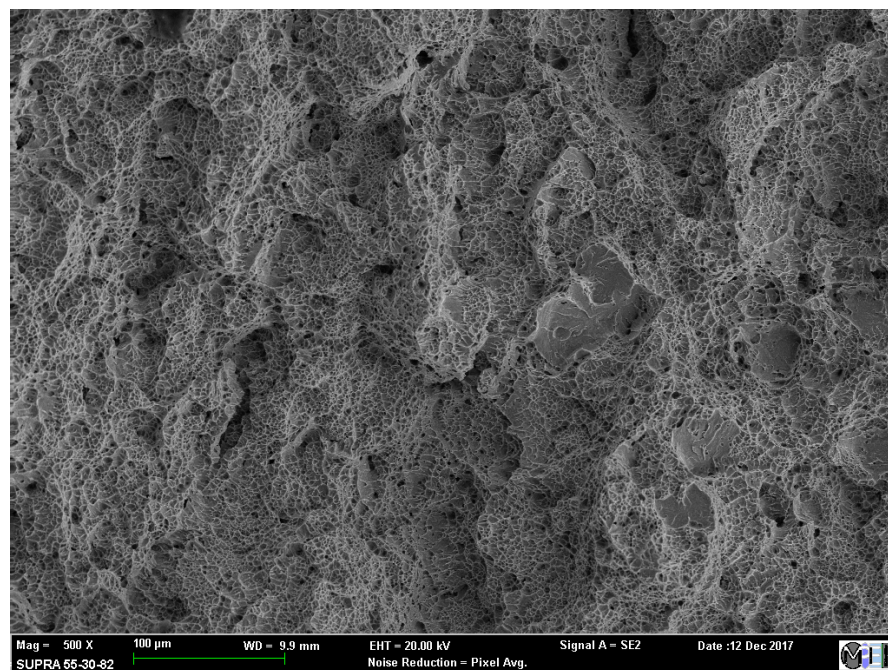
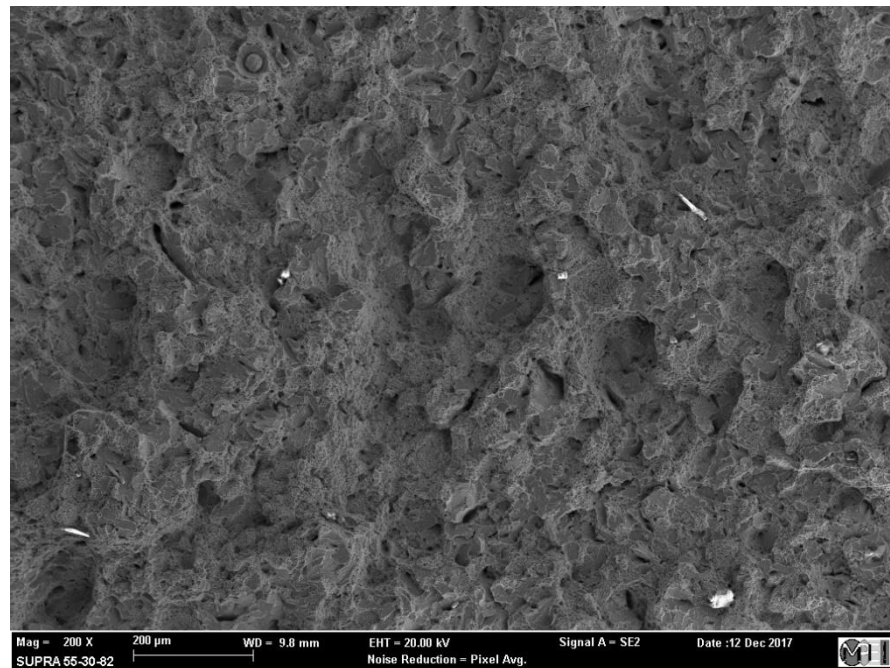


Figure 4.15 a,b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura del materiale invecchiato a 540°C: a) ingrandimento 200 ×, b) ingrandimento 500×

Confronto tra i due trattamenti termici (dettaglio) 500×

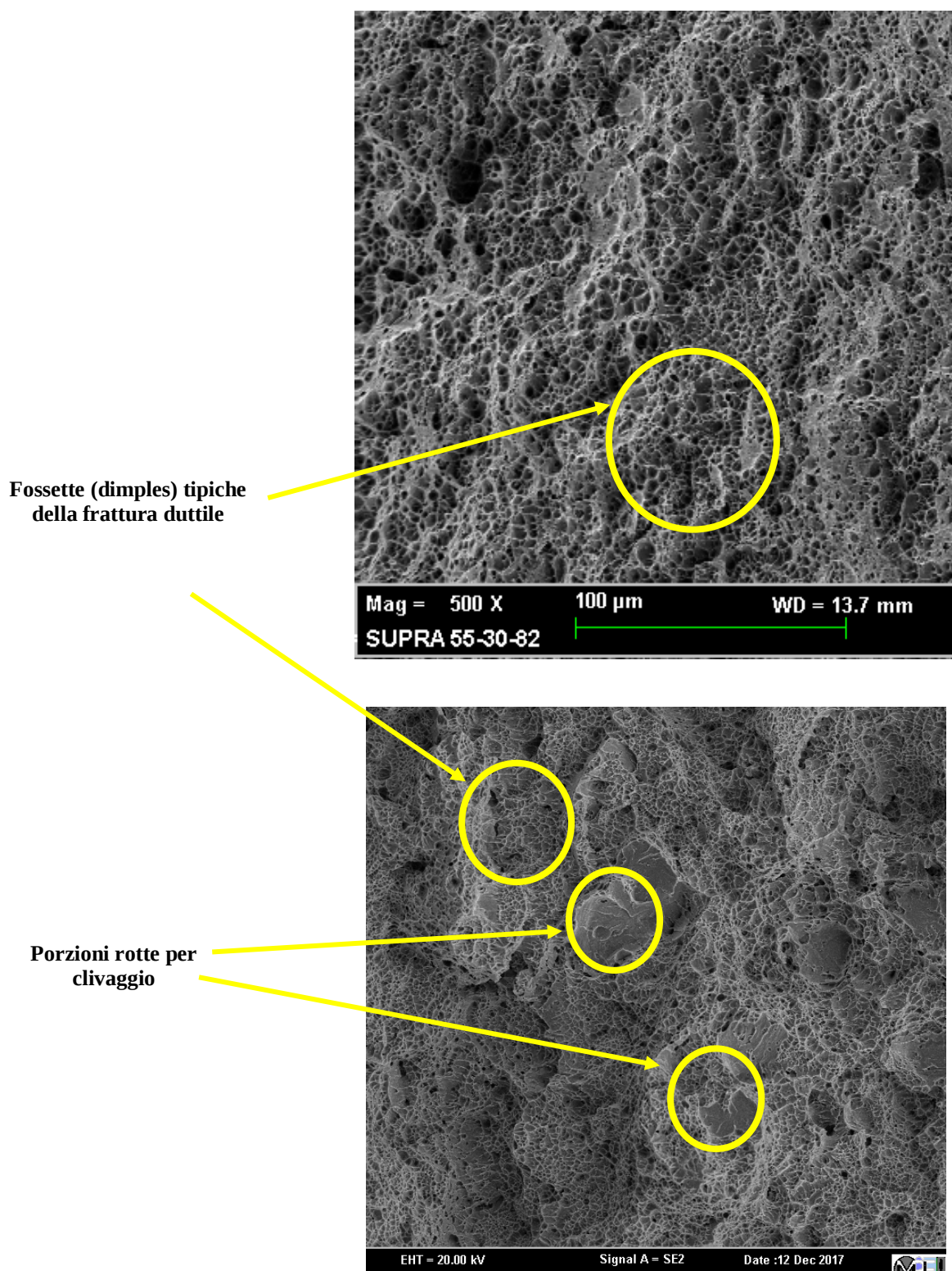


Figura 4.16 a,b Immagini che mostrano i dettagli delle superfici di frattura per i due trattamenti termici
a) invecchiamento a 600°C, b) invecchiamento a 540°C

La frattura a temperatura ambiente mostra una rottura quasi totalmente duttile per entrambi i trattamenti termici: i *dimples*, dovuti alla nucleazione, alla crescita e alla coalescenza di microvuoti, sono gli elementi caratteristici di questo tipo di frattura.

Delle piccole porzioni di rottura per clivaggio sono riscontrabili, in particolare nel materiale trattato a temperatura inferiore, nelle zone vicine all'intaglio. Allontanandosi da esso la componente duttile diventa l'unica presente.

Immagine ad elevato ingrandimento (materiale invecchiato a 540°C)

La figura seguente mostra un ingrandimento molto elevato della superficie di frattura del materiale tratto a 540°C

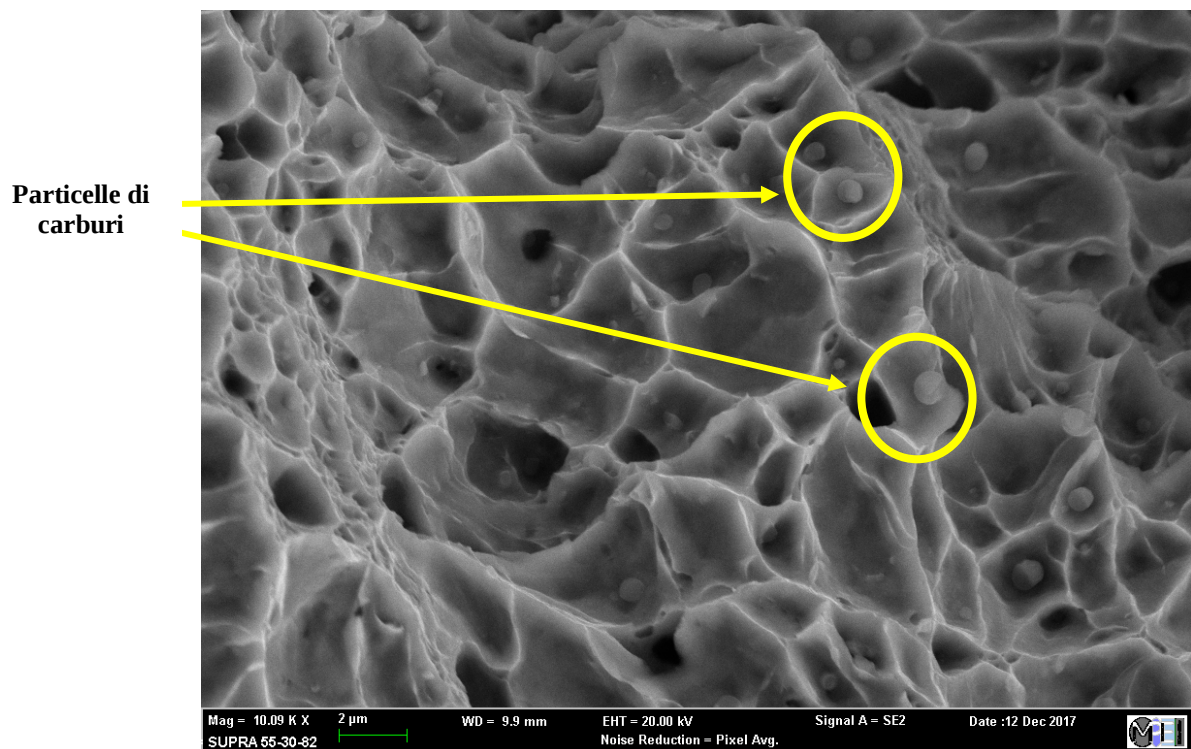


Figura 4.17 Immagine ad elevato ingrandimento (10000 ×) che mostra in dettaglio i dimples e le particelle di carburi nel materiale trattato a 540° C

4.6.3 Superfici di frattura dei provini sottoposti a prova di resilienza a -40°C

Materiale invecchiato a 600°C (panoramica $200\times$ e $500\times$)

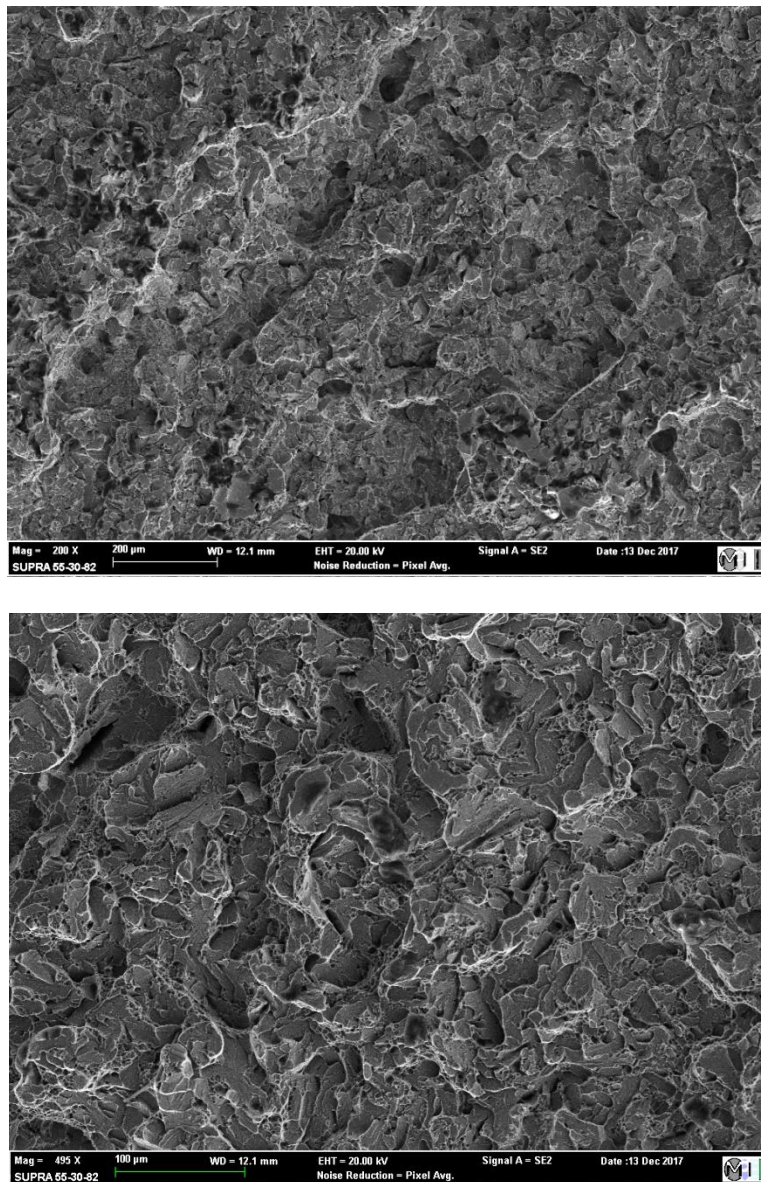


Figure 4.18 a, b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura a -40°C del materiale invecchiato a 600°C : a) ingrandimento $200\times$, b) ingrandimento $500\times$

Materiale invecchiato a 540 °C (panoramica 200 × e 500 ×)

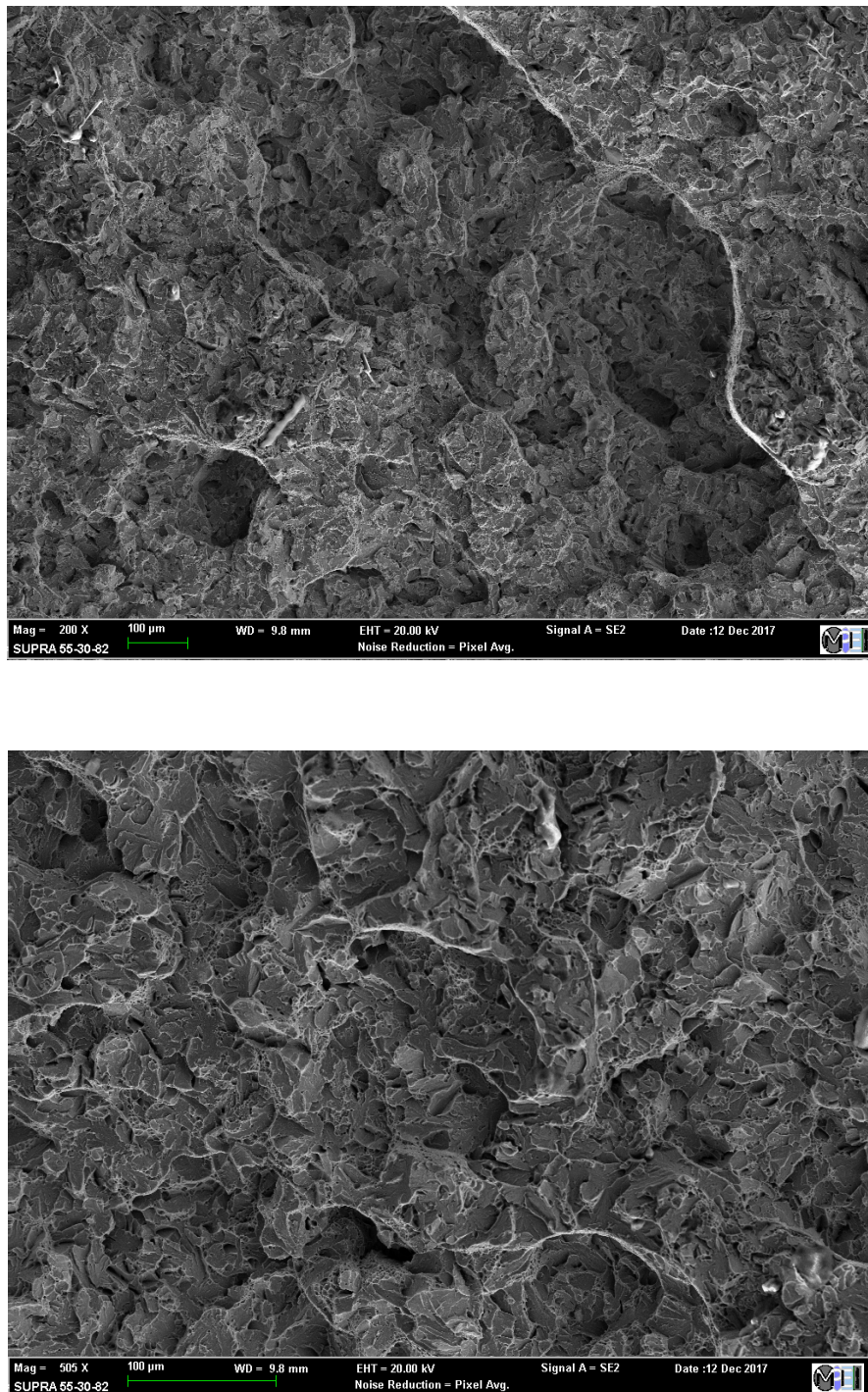


Figure 4.19 a,b Immagini al microscopio elettronico della superficie di frattura a -40°C del materiale invecchiato a 540°C: a) ingrandimento 200 ×, b) ingrandimento 500 ×

Confronto tra i due trattamenti termici (dettaglio) 500×

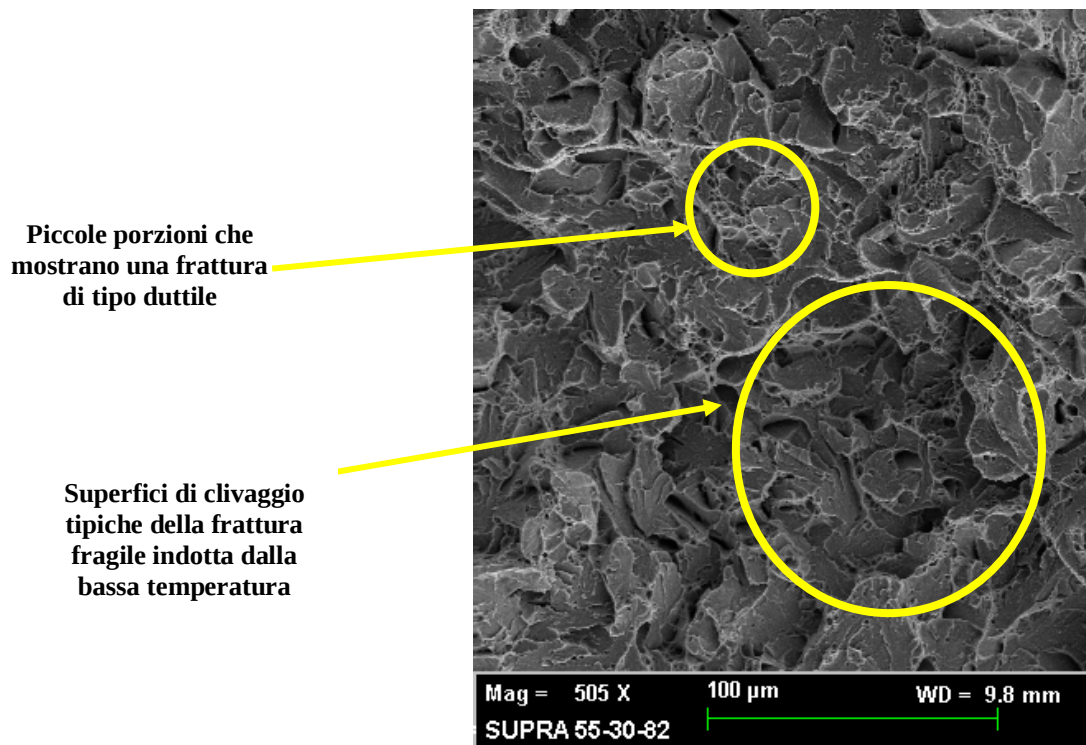
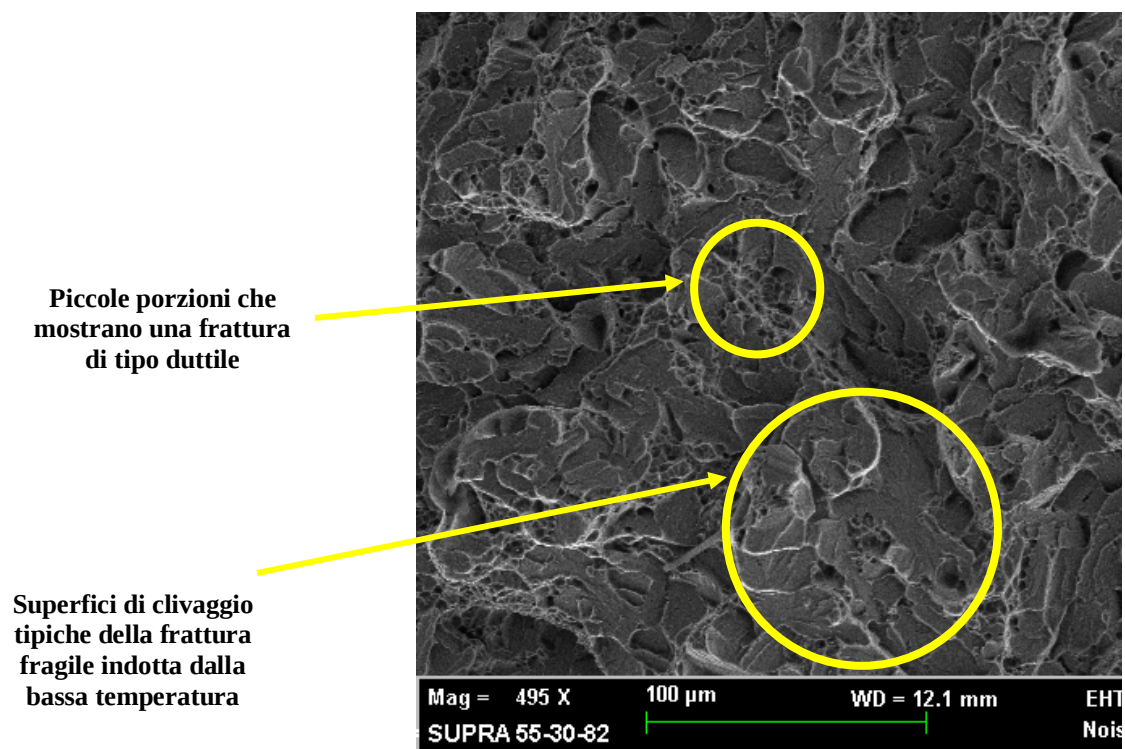


Figura 4.20 a,b Immagini che mostrano i dettagli delle superfici di frattura a -40°C per i due trattamenti termici
a) invecchiamento a 600°C , b) invecchiamento a 540°C

La frattura a -40°C evidenzia un comportamento prevalentemente fragile da parte dell'acciaio per entrambi i trattamenti termici. Sono ben visibili le superfici piane di clivaggio: la frattura è transgranulare e procede lungo i piani a bassa densità atomica. Il risultato è una superficie di frattura costituita da sfaccettature. Delle piccole porzioni duttili, caratterizzate da *dimples*, sono comunque identificabili, soprattutto lontano dall'intaglio.

4.7 Test di FATT sul materiale invecchiato a 540°C

A seguito delle eccellenti proprietà tensili mostrate, si è ritenuto opportuno effettuare una prova di *Fracture Appearance Transition Temperature* per il materiale invecchiato a 540°C (trattamento termico 2) in modo da meglio delineare l'andamento della resilienza in funzione della temperatura.

I risultati, normalizzati rispetto al valore massimo misurato, sono mostrati in tabella 4.7:

	<i>Energia Temp. di impatto (norm.)</i>	<i>#ID</i>
20	1	0132
0	0.853659	0132
-20	0.658537	0132
-40	0.609756	0132
-60	0.439024	0132
-80	0.243902	0132

Tabella 4.7 Valori dell'energia di impatto, dell'area duttile residua e dell'espansione laterale a seguito di prove di resilienza a temperature comprese tra 20°C e -80°C per il materiale invecchiato a 540°C

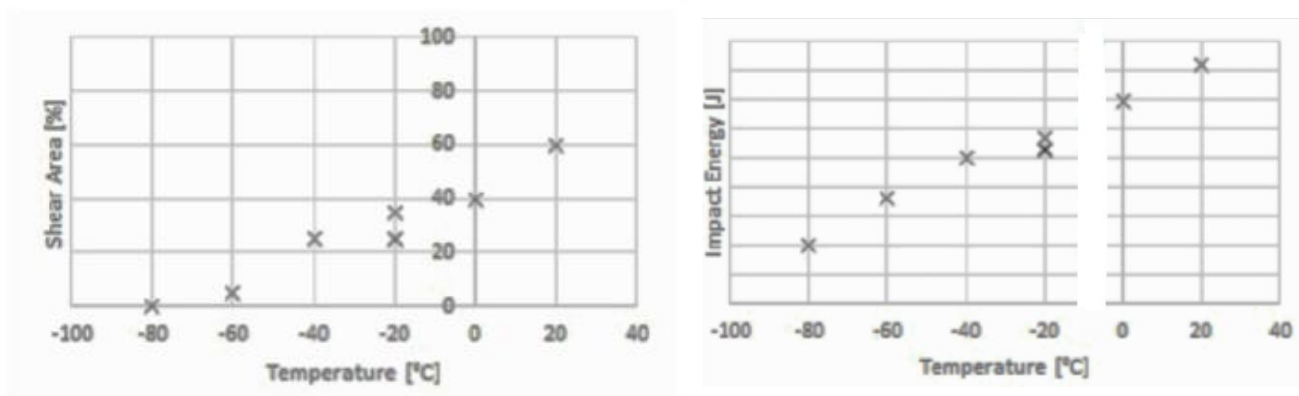


Figure 4.21 a, b Grafici che mostrano l'andamento: a) della frazione di area duttile residua e b) dell'energia di impatto, al variare della temperatura della prova di resilienza

I dati mostrano che posto 1 il massimo valore dell'energia di impatto, che si ha a temperatura ambiente, quest'ultimo cala all' 85% del valore massimo a 0 °C, si dimezza a circa - 50°C e si riduce ad un quarto del valore iniziale a - 80°C.

La *FATT*, cioè la temperatura a cui la superficie di frattura è 50 % fragile e 50 % duttile, è compresa nell'intervallo 0 °C – 20 °C ed è attribuibile più o meno alla temperatura di 10 °C.

4.8 Commenti sui risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono, nel complesso, soddisfacenti. Per quanto riguarda le proprietà tensili si può affermare che, rispetto al materiale forgiato, i valori siano comparabili, soprattutto per la tipologia di polvere 2.

Così come avviene nel materiale massivo, un invecchiamento a temperatura maggiore (trattamento termico 1) porta ad un acciaio meno resistente e più deformabile, mentre una temperatura di *aging* inferiore porta a valori maggiori della resistenza a spese della duttilità. Viceversa la temperatura di HIPping non influenza in modo significativo le proprietà tensili. I valori hanno dispersioni minime e in alcuni casi assenti, soprattutto per quanto riguarda i valori di resistenza.

Le proprietà di impatto mostrano valori inferiori rispetto al materiale massivo. Tale comportamento era prevedibile in quanto si tratta di un materiale ottenuto in metallurgia delle polveri.

A parità di tipologia di polvere e di trattamento termico, l'influenza della temperatura del processo di HIPping è, in questo caso, più rilevante.

Non si nota un particolare effetto da parte del tipo di polvere, mentre il trattamento termico di invecchiamento risulta uno degli aspetti maggiormente influenzanti la resilienza, così come avviene nel materiale massivo, comportando valori dell'energia di frattura più alti del 20 % - 30 % per il materiale trattato a temperatura più alta.

Le micrografie ottiche evidenziano aspetti importanti, tra cui:

- la totale assenza di porosità
- la microstruttura completamente martensitica, omogenea ed equiassica
- la maggiore presenza di precipitati nei materiali invecchiati a temperature maggiori
- la maggiore presenza di precipitati nella polvere 2 contenente più carbonio
- l'assenza di *prior particle boundaries*, sebbene sia possibile che alcuni di essi coincidano con i bordi dei pacchetti

A seguito della selezione del materiale migliore, basata sulle proprietà tensili, l'analisi allo stereomicroscopio delle superfici di frattura dei provini di trazione evidenzia una frattura di tipo duttile, con importanti segni di deformazione plastica, per entrambi i trattamenti termici, così come l'analisi delle superfici di frattura dei provini di resilienza.

La superficie di frattura, a seguito di impatto a freddo, evidenzia un comportamento fragile per entrambi i trattamenti termici.

Una parziale componente duttile, evidenziata da una modesta deformazione laterale, è ancora presente.

L'analisi al SEM conferma quanto già osservato: la prova di trazione porta ad una frattura completamente duttile per entrambi i trattamenti termici.

Le prove di resilienza portano, a temperatura ambiente ad una rottura quasi totalmente duttile, con porzioni molto piccole e circoscritte di rottura per clivaggio nelle aree più vicine all'intaglio. A $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ la frattura mostra le superfici piane di clivaggio con piccole aree duttili.

Dalle analisi effettuate quello che più emerge è la necessità di incrementare la resilienza, sia a temperatura ambiente che a freddo, in quanto è la proprietà che più è stata penalizzata rispetto alle prestazioni del materiale massivo. Il capitolo seguente è dedicato al tentativo di miglioramento delle energie di impatto.

Capitolo 5

Ottimizzazione del materiale

Nel capitolo seguente viene fornita una panoramica sui fattori influenzanti la tenacità dell'acciaio 17 - 4 PH e degli acciai martensitici in generale. In seguito vengono mostrati e discussi i risultati delle prove di trazione e di resilienza effettuate sul materiale costituito da polvere 2 e *HIPpato* a $T^* + 40$ °C (che ha mostrato i risultati migliori nelle prove fino a qui effettuate), a seguito di trattamenti termici che vedono variazioni sulle temperature e mirati all'aumento della resilienza.

5.1 Fattori influenzanti la tenacità

Da un'analisi della letteratura si elencano di seguito i parametri influenzanti la tenacità, relativamente al 17-4 PH e agli acciai martensitici in generale.

I fattori che più condizionano sono:

- Temperatura di invecchiamento: la tenacità mostra un minimo per l'invecchiamento a 480°C (H 900), per il quale si ha una tipologia di frattura di quasi clivaggio anche a temperatura ambiente. Viceversa il materiale solubilizzato mostra una frattura completamente duttile
- Sovrainvecchiamento: porta ad una maggiore tenacità. La precipitazione di particelle incoerenti aumenta notevolmente la tenacità, rispetto alle condizioni di invecchiamento di punta
- Austenite di ritorno: secondo alcuni studi contribuisce all'aumento della tenacità, attraverso l'addolcimento della struttura martensitica e il suo contributo all'affinamento del grano e alla separazione dei *packets* martensitici
- Dimensione della grana: grani più fini portano ad una più alta tenacità. Riducendo la dimensione dei grani dell'austenite precedente, si riducono le dimensioni dei pacchetti e dei blocchi martensitici e lo stress critico per l'innesco del clivaggio aumenta

- Chimica: i carburi di Niobio e Tantalio agiscono come inibitori della crescita del grano. Percentuali inferiori allo 0,07% di Carbonio consentono di evitare fenomeni di sensibilizzazione causati da carburi di Cromo. Il Niobio contribuisce notevolmente a sopprimere la formazione di questi ultimi in quanto è in grado di formare a sua volta carburi stabili. Azoto e Vanadio agiscono come rinforzo addizionale: Nb e V hanno una forte tendenza a formare composti con l'azoto. Il Nichel contribuisce fortemente all'abbassamento della temperatura di transizione e all'aumento della tenacità a bassa temperatura
- Porosità (dimensione e forma): agiscono con intensificatori dello sforzo e come sito favorevole per l'innescio e la propagazione della frattura. Inoltre comportano riduzione del volume di deformazione, inducono deformazione plastica prematura e riducono il lavoro di deformazione plastica prima della frattura
- Pulizia dei bordi di grano: è fondamentale per ridurre il rischio di frattura fragile di tipo intergranulare

Per quanto riguarda la dimensione del campione, in letteratura non si sono trovati effetti sulla tenacità.

Quello che merita un piccolo approfondimento è il fenomeno della transizione duttile – fragile, che, dai risultati ottenuti, sembra essere uno dei maggiori responsabili della bassa tenacità.

Come già osservato nella sezione relativa alla microstruttura del materiale massivo, la martensite a placchette caratteristica dell'acciaio 17 - 4 PH può essere spiegata dal fatto che tale morfologia minimizza l'energia di deformazione associata alla trasformazione. La struttura della martensite a placchette è gerarchica: il grano precedente di austenite è diviso in pacchetti (*packets*), a loro volta costituiti da blocchi (*blocks*) paralleli.

All'interno dei blocchi si trovano le placchette (*laths*), pressoché parallele tra di loro, con piccole variazioni di angolo reciproco, come mostrato in figura 5.1:

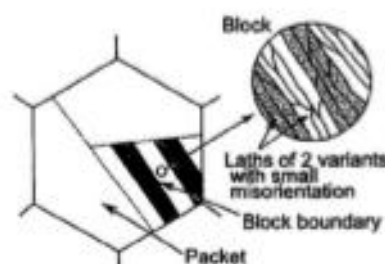


Figura 5.1 Struttura gerarchica della martensite a placchette

La frattura fragile negli acciai martensitici è transgranulare per clivaggio e propaga lungo i piani a bassa densità atomica, che per i materiali B.C.C. sono gli (100). Poiché blocchi diversi hanno diversa orientazione dei piani (100), la dimensione caratteristica che influenza il comportamento a clivaggio è quella dei blocchi. Ne deriva che introdurre discontinuità nelle orientazioni di questi ultimi porta ad un aumento della resistenza al fenomeno.

L'affinamento dei pacchetti, da cui l'affinamento dei blocchi, è pertanto una possibilità per aumentare la resistenza a clivaggio.

Le possibilità sono:

- Affinare il grano dell'austenite precedente
- Creare discontinuità inserendo una seconda fase (solitamente austenite) lungo i bordi delle placchette, in modo che essa agisca addolcendo la struttura e contribuendo ad affinare la grana

Partendo da queste considerazioni si sono apportate modifiche ai trattamenti termici mostrati nella prima parte di sperimentazione, con lo scopo di incrementare la resilienza del materiale

5.2 Piano di taglio del blocco

Partendo dal blocco di materiale costituito da polvere 2 e *HIPpato* a $T^{*} + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ si sono effettuati 3 diversi trattamenti termici su tre porzioni del blocco ricavate secondo lo schema seguente:

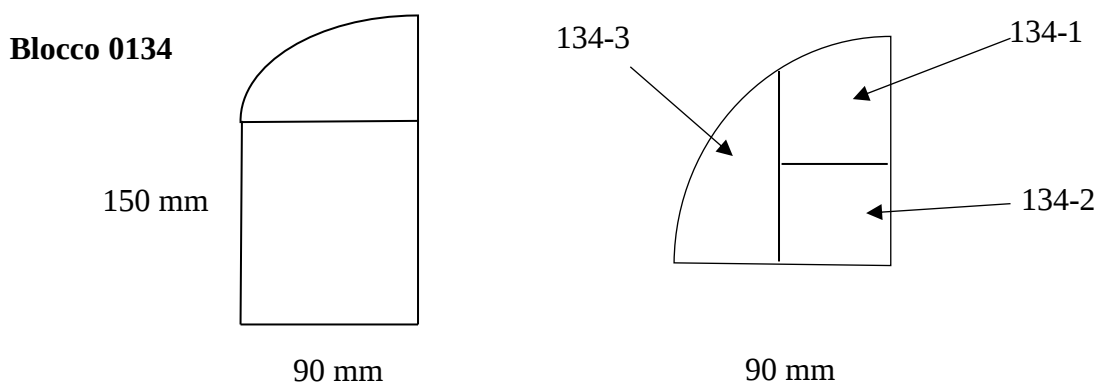


Figura 5.2 Piano di taglio del blocco 0134

5.3 Trattamenti termici di ottimizzazione effettuati

Sulle porzioni estratte sono stati effettuati i seguenti trattamenti termici:

	<i>Trattamento termico A (134-1)</i>	<i>Trattamento termico B (134-2)</i>	<i>Trattamento termico C (134-3)</i>
Solub.	T, 2h	$T'' < T$, 2h	$T'' < T$, 2h
Interm.	$T''' < T'$, 2h	T' , 2h	$T''' < T'$, 2h
Invecc.	600 °C, 4h	600 °C, 4h	600 °C, 4h

Tabella 5.1 Trattamenti termici di ottimizzazione effettuati

Come è possibile osservare, i trattamenti prevedono le varie combinazioni possibili, considerando variazioni nelle temperature di solubilizzazione e di trattamento intermedio. L'abbassamento della temperatura di solubilizzazione (da T a T'') è mirato al tentativo di affinare la grana dell'austenite. La riduzione della temperatura di trattamento intermedio (da T' a T''') è invece pensata con l'intento di stabilizzare l'austenite, inserendola come seconda fase nella struttura martensitica e consentendole di affinare la microstruttura e addolcirla: una temperatura inferiore arricchisce l'austenite di elementi che in essa sono più facilmente solubili (quali il Nichel) e che permettono un aumento della tenacità, nonché la stabilizzazione ulteriore dell'austenite stessa.

Le curve relative ai profili di riscaldamento hanno evidenziato un andamento soddisfacente i requisiti prefissati, relativamente alle velocità di riscaldamento, alle temperature e ai tempi di permanenza.

5.4 Risultati delle prove di trazione uniassiale

La tabella seguente mostra i risultati normalizzati delle prove di trazione sui materiali ottimizzati. Come valori di normalizzazione si sono utilizzati quelli relativi al trattamento termico 1, che prevede la stessa temperatura di invecchiamento. Ancora una volta si sono effettuate due prove di trazione per ciascuna porzione, in modo da avere una migliore accuratezza.

D_0 [mm]	S_0 [mm ²]	L_0 [mm]	UTS (norm.)	Y_s 0.2% (norm.)	Y_s 0.02% (norm.)	Allungamento (norm.)	Riduzione sezione (norm.)	# ID	Trattamento termico
4.01	12.6	16	0.989	0.973	1.010	1.543	1.015	134-1	TTA
4	12.6	16	0.989	0.931	1.017	1.419	0.969	134-1	TTA
3.99	12.5	16	0.995	0.949	1.031	1.314	1.015	134-2	TTB
4.01	12.6	16	0.995	0.949	1.031	1.276	1.000	134-2	TTB
4.01	12.6	16	0.984	0.925	1.010	1.343	0.985	134-3	TTC
4	12.6	16	0.984	0.931	1.017	1.257	0.969	134-3	TTC

Tabella 5.2 Risultati delle prove di trazione uniassiale: panoramica dei valori (normalizzati rispetto ai valori del TT1)

Per una maggiore chiarezza si raccolgono nella tabella 5.3 le caratteristiche meccaniche principali: carico di snervamento e allungamento a rottura.

Trattamento termico	Y_s 0.2% (norm.)		Allungamento a rottura (norm.)		ID #
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
TTA	0.97	0.93	1.54	1.42	134-1
TTB	0.95	0.95	1.31	1.28	134-2
TTC	0.92	0.93	1.34	1.26	134-3

Tabella 5.3 Valori delle proprietà principali per i diversi trattamenti termici ottimizzati (normalizzati rispetto ai valori del TT1)

Da una prima osservazione dei risultati si può vedere come l'allungamento a rottura sia notevolmente aumentato rispetto alla prima batteria di trattamenti termici effettuati.

Di seguito vengono analizzati singolarmente i risultati di ciascun trattamento termico ottimizzato, normalizzati rispetto al TT1 che, si ricorda, ha previsto la sequenza:

	Trattamento termico 1
Solubilizzazione	T, 2 h
Trattamento intermedio	T', 2 h
Invecchiamento	600°C, 4 h

Tabella 5.4 Sequenza prevista dal trattamento termico 1

- Confronto tra TTA e TT1

Trattamento termico	Ys 0.2% (norm.)		Allungamento a rottura (norm.)		ID #
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
TTA	0.97	0.93	1.54	1.42	134-1

Tabella 5.5 Confronto delle proprietà tensili tra il trattamento termico A e il trattamento termico 1 (normalizzati rispetto al valore medio misurato per il TT1)

Quello che emerge è un deciso incremento della duttilità, testimoniato dall'aumento dell'allungamento a rottura. Si osserva un calo nel carico di snervamento come è lecito aspettarsi.

- Confronto tra TTB e TT1

Trattamento termico	Ys 0.2% (norm.)		Allungamento a rottura (norm.)		ID #
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
TTB	0.95	0.95	1.31	1.28	134-2

Tabella 5.6 Confronto delle proprietà tensili tra il trattamento termico B e il trattamento termico 1 (normalizzati rispetto al valore medio misurato per il TT1)

Anche in questo caso si osserva un aumento della duttilità, seppure meno marcato rispetto al TTA, unito ad un calo della resistenza.

- Confronto tra TTC e TT1

Trattamento termico	Ys 0.2% (norm.)		Allungamento a rottura (norm.)		ID #
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	
TTC	0.92	0.93	1.34	1.26	134-3

Tabella 5.7 Confronto delle proprietà tensili tra il trattamento termico C e il trattamento termico 1 (normalizzati rispetto al valore medio misurato per il TT1)

Si osservano un incremento nell'allungamento e un calo della resistenza, entrambi analoghi a quelli dati dal TTB.

Pertanto, dal punto di vista delle proprietà tensili, tutti e tre i trattamenti termici di ottimizzazione aumentano la duttilità del materiale: un più marcato effetto lo si ha da parte del TTA, che è quello che comporta una maggiore temperatura di solubilizzazione e l'abbassamento della T di trattamento intermedio.

5.5 Risultati delle prove di resilienza

La tabella seguente mostra i risultati delle prove di resilienza a -40°C compiute sui campioni di materiale ottimizzato. Essi sono normalizzati rispetto al valore medio di resilienza misurato per il TT1.

Trattamento termico	Energie di impatto (norm.)				Temperatura del test	ID #
	Test 1	Test 2	Test 3	Valore medio		
TTA	0.971	1.529	1.294	1.265	-40°C	134-1
TTB	1.143	1.071	1.161	1.125	20°C	134-2
TTC	1.294	1.382	1.294	1.324	-40°C	134-3

Tabella 5.8 Valori della resilienza a seguito dei trattamenti termici ottimizzati (normalizzati rispetto al valore medio del TT1)

Si osservi che le prove relative al materiale trattato TTB sono state erroneamente effettuate a temperatura ambiente. I valori emersi non hanno quindi termine di paragone diretto con quelli dei trattamenti TTA e TTC, tuttavia consentono comunque di apprezzare l'incremento della resilienza anche in condizioni ordinarie. Si osserva un valore medio 1,125 superiore a quello dato dal TT1.

Di seguito vengono confrontati singolarmente i risultati del TTA e del TTC con il TT1:

- Confronto tra TTA e TT1

Trattamento termico	Energie di impatto (norm.)				Temperatura del test	ID #
	Test 1	Test 2	Test 3	Valore medio		
TTA	0.971	1.529	1.294	1.265	-40°C	134-1

Tabella 5.9 Confronto dei valori di resilienza tra il trattamento termico A e il trattamento termico 1 (normalizzati rispetto al valore medio misurato per il TT1)

L'incremento della resilienza è marcato: il valore medio è aumentato di una quantità pari al 26 % del dato di partenza. Si ricordi che il TTA, rispetto al TT1, prevede l'abbassamento della temperatura di trattamento intermedio.

- Confronto tra TTC e TT1

<i>Trattamento termico</i>	<i>Energie di impatto (norm.)</i>				<i>Temperatura del test</i>	<i>ID #</i>
	<i>Test 1</i>	<i>Test 2</i>	<i>Test 3</i>	<i>Valore medio</i>		
TTC	1.294	1.382	1.294	1.324	-40°C	134-3

Tabella 5.10 Confronto dei valori di resilienza tra il trattamento termico C e il trattamento termico 1 (normalizzati rispetto al valore medio misurato per il TT1)

Anche in questo caso si è avuto un incremento di una quantità pari al 32 % del dato di partenza. Si ricordi che il TTC, rispetto al TT1, prevede l'abbassamento sia della temperatura di solubilizzazione che di quella di trattamento intermedio.

Ciò che quindi sembra più influenzare la resilienza a freddo è l'abbassamento della temperatura di trattamento intermedio. Ciò potrebbe confermare le ipotesi che hanno portato ad effettuare le variazioni sul trattamento termico di partenza.

5.6 Risultati dell'analisi di diffrazione a raggi X

Come precedentemente accennato si è utilizzata la diffrazione a raggi X con lo scopo di verificare se l'aumento di tenacità sia correlato o meno ad una variazione nel contenuto di austenite nell'acciaio. L'analisi è stata condotta sul materiale che ha subito il trattamento termico 1 (# ID 0131) e sul materiale che ha subito il trattamento termico C (# ID 134-3) il quale ha mostrato il più marcato miglioramento della resilienza tra i trattamenti ottimizzati. Nella pagina seguente sono mostrati gli spettri per i due campioni (figura 5.3).

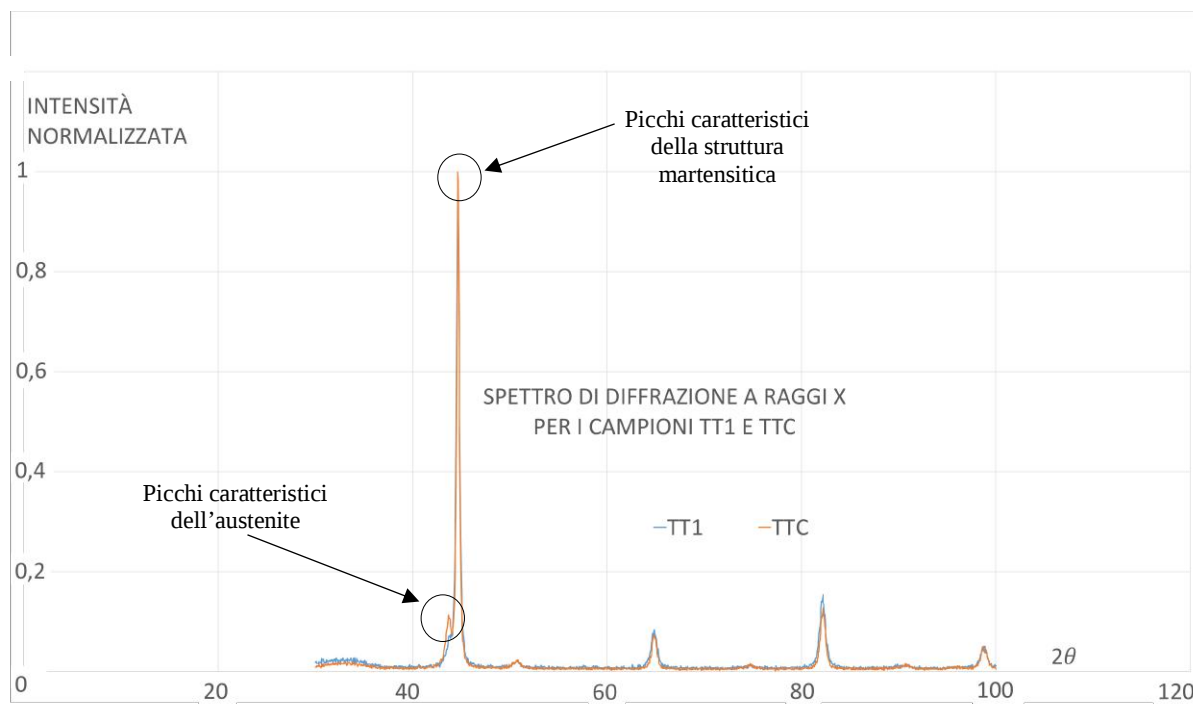


Figura 5.3 Spettro di diffrazione a raggi X per i campioni trattati TT1 e TTC

I picchi ad elevata intensità che si sovrappongono (si osservano cioè per entrambi i materiali) sono quelli caratteristici della struttura martensitica. Come è evidente quest'ultima è dominante.

Ma quello che è più interessante sono i picchi minori a sinistra di quelli ad alta intensità, di cui si riporta il dettaglio di seguito:

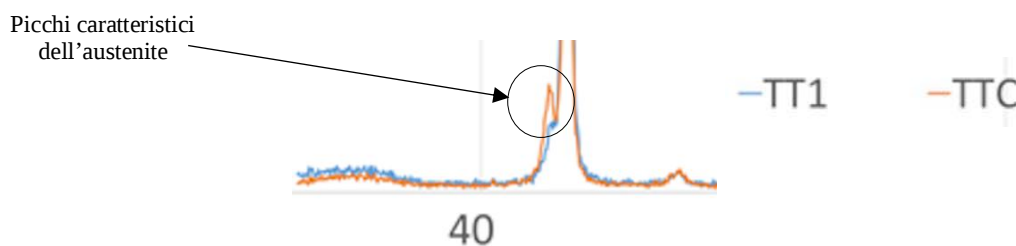


Figura 5.4 Dettaglio dello spettro di diffrazione a raggi X che evidenzia i picchi caratteristici dell'austenite

Come si può vedere il segnale mostrato dal materiale trattato TTC è decisamente più pronunciato di quello del materiale trattato TT1. Poiché l'intensità dei picchi, in particolare l'area ad essi sottesa, è proporzionale alla quantità di fase presente nel campione, si può affermare che nel campione trattato TTC, che mostra una maggiore tenacità, è presente una quantità di austenite superiore rispetto all'altro. L'analisi quantitativa ha mostrato valori di 5,5 % e 7,4 % rispettivamente.

Questo risultato è rilevante in quanto evidenzia come una possibile spiegazione dell'aumento della duttilità sia proprio il maggiore tenore di austenite nell'acciaio, provocato dall'ottimizzazione del trattamento termico.

5.7 Commenti ai risultati dei trattamenti ottimizzati

I trattamenti ottimizzati hanno portato ai risultati che si erano auspicati: sebbene le proprietà tensili abbiano evidenziato un calo compreso tra il 5 % e il 10 %, si è osservato un deciso aumento della duttilità, testimoniato da incrementi dell'allungamento a rottura tra il 30 % e il 45 %.

Anche per quanto riguarda le resilienze a freddo si è osservata una crescita dei valori di una quantità compresa tra il 26 % e il 32 %.

L'indagine con la spettroscopia a raggi X ha evidenziato, per il materiale ottimizzato, un maggiore tenore di austenite alla quale, con buona approssimazione, possono essere attribuiti gli aumenti di duttilità e di resilienza riscontrati.

È comunque importante evidenziare che, sebbene i risultati siano soddisfacenti e rappresentino un buon punto di partenza, la loro attribuzione alle ipotesi precedentemente elencate, cioè il *refining* della grana cristallina e l'effetto dell'austenite lungo i bordi delle placchette, resta ancora da verificare a pieno e richiede ulteriori indagini.

Conclusioni

Il lavoro svolto ha avuto come obiettivo la caratterizzazione di un acciaio inossidabile 17 – 4 indurente per precipitazione ottenuto mediante un processo non convenzionale quale la pressatura isostatica a caldo di polveri. La necessità di tale studio è legata da un lato alle qualità mostrate da questa tipologia di acciaio, dall'altro ai vantaggi che il processo di produzione comporta.

La trattazione è stata organizzata in modo da dedicare una sezione iniziale alle caratteristiche generali, alle proprietà meccaniche e a quelle microstrutturali dell'acciaio ottenuto con metodi convenzionali. La sezione successiva ha visto una descrizione generale del processo di pressatura isostatica a caldo, evidenziando analogie e differenze con il processo di sinterizzazione a cui esso si ispira, descrivendone i fenomeni alla base e le fasi preliminari. Gli scopi principali dell'utilizzo dell' *HIPping* sono la migliore omogeneità nella composizione chimica e nella microstruttura, il vantaggio di ottenere una grana più fine (da cui migliori proprietà meccaniche) e la possibilità di ottenere prodotti *net shape*, evitando di effettuare operazioni di rifinitura successive. La modalità di processo e la natura isostatica della pressione consentono una densificazione uniforme e il mantenimento delle forme. Le temperature sono sufficienti ad abbassare il carico di snervamento del materiale, a garantire una adeguata velocità dei processi diffusivi e a consentire di evitare l'incrudimento. La combinazione di pressione e temperatura permette di ottenere densità elevate a temperature ben inferiori a quelle della sinterizzazione, con conseguente limitazione dell'accrescimento della grana cristallina. I meccanismi di cui si avvale il processo sono il flusso plastico (scivolamento e salto di dislocazioni), il creep e la diffusione. A questi e alla loro incidenza nelle varie fasi della densificazione, è stata dedicata una sezione da cui emerge la predominanza del meccanismo plastico nelle prime fasi di processo, a cui segue un marcato effetto da parte del meccanismo di creep e, nella fase finale a densificazione quasi ultimata, da parte della diffusione.

Ad una presentazione generale della tecnologia e delle fasi preliminari del processo è seguita la descrizione della procedura sperimentale: sono stati analizzati due tipi di polveri diverse, a seguito di due temperature di pressatura isostatica diverse, sottoposte a due differenti tipi trattamenti di invecchiamento. La caratterizzazione meccanica è stata effettuata mediante prove di trazione uniassiale secondo normativa *ASTM E8* e mediante prove di resilienza a temperatura ambiente e a freddo secondo *ASTM E23*.

Dal punto di vista delle proprietà tensili i risultati evidenziano dei valori paragonabili a quelli del materiale massivo. In particolare una polvere ha mostrato valori superiori all'altra e analoghi al materiale ottenuto da processi convenzionali.

A parità di polvere e di trattamento termico di invecchiamento, la temperatura di *HIPping* non sembra influenzare in modo significativo le proprietà a trazione, mentre, analogamente a quanto osservato nel materiale massivo, la temperatura di invecchiamento risulta uno dei fattori più decisivi, con valori più elevati di resistenza per il trattamento a temperatura inferiore.

Relativamente alle proprietà ad impatto si è riscontrata una maggiore influenza della temperatura del processo di *HIPping*. Non si è notato un particolare effetto da parte del tipo di polvere e ancora una volta il trattamento termico di invecchiamento risulta uno degli aspetti maggiormente influenti, con energie di impatto decisamente inferiori nel materiale trattato a temperatura più bassa.

Ci si è avvalsi della microscopia ottica per l'osservazione delle microstrutture: essa ha evidenziato la totale assenza di porosità, la completa trasformazione in martensite della struttura e l'assenza della indesiderata delta ferrite, nonché la difficile identificazione dei bordi particella precedenti (*PPB*). Inoltre è emerso come la temperatura di *HIPping* abbia poca influenza sulla dimensione dei *packets* martensitici, la quale risente di più della temperatura del trattamento termico.

Per i campioni che hanno mostrato migliori proprietà tensili si è effettuata l'analisi delle superfici di frattura mediante stereomicroscopia e microscopia elettronica a scansione (*SEM*), confrontando gli effetti delle due varianti di trattamenti termici a disposizione.

Le prove di trazione a temperatura ambiente hanno portato a una rottura completamente duttile per entrambi i trattamenti.

Le superfici di frattura da impatto a temperatura ambiente hanno mostrato una caratteristica quasi totalmente duttile per entrambi i trattamenti termici, con piccole porzioni di rottura per clivaggio riscontrabili nel materiale invecchiato a temperatura inferiore in prossimità dell'intaglio.

La frattura a -40°C ha evidenziato un comportamento prevalentemente fragile da parte dell'acciaio per entrambi i trattamenti termici, risultato di una rottura per clivaggio: la frattura è transgranulare e procede lungo i piani a bassa densità atomica. Delle piccole porzioni duttili sono comunque identificabili, soprattutto lontano dall'intaglio.

Dalla prima serie di sperimentazioni effettuate quello che è emerso è stata la necessità di incrementare la resilienza sia a temperatura ambiente che a freddo, in quanto è la proprietà che più è stata penalizzata rispetto alle prestazioni del materiale massivo. Pertanto il capitolo conclusivo è stato dedicato alla ottimizzazione delle proprietà all'impatto mediante variazioni sulle temperature dei trattamenti termici, mirate all'affinamento della grana austenitica precedente e all'addolcimento della microstruttura. I risultati hanno mostrato un calo della

resistenza accettabile, accompagnato da un aumento della duttilità, testimoniato da una crescita dell'allungamento a rottura compreso tra il 30 % e il 45 % rispetto al valore dato dalla prima serie di esperimenti.

La resilienza a freddo è cresciuta di una quantità compresa tra il 26 % e il 32 %, portandosi a valori pur sempre inferiori al materiale massivo, ma accettabili. L'indagine con la spettroscopia a raggi X ha evidenziato, per il materiale ottimizzato, un maggiore tenore di austenite. A questa, con buona approssimazione, possono essere attribuiti gli aumenti di duttilità e di resilienza riscontrati.

È comunque importante evidenziare che, sebbene i risultati siano soddisfacenti e rappresentino un buon punto di partenza, la loro attribuzione alle ipotesi precedentemente elencate, cioè il *refining* della grana cristallina e l'effetto dell'austenite lungo i bordi delle placchette, resta ancora da verificare a pieno e richiede ulteriori indagini.

Il presente lavoro ha dunque visto il raggiungimento degli obiettivi prefissati, mostrando come il materiale in esame, ottenuto mediante pressatura isostatica a caldo, possa rappresentare una valida alternativa a quello ottenuto con processi convenzionali. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche statiche i valori risultano comparabili al materiale massivo, mentre le proprietà ad impatto, seppure discrete, possono essere migliorate. La presente trattazione ha evidenziato come l'ottimizzazione dei trattamenti termici possa rappresentare una fonte di incremento. Sviluppi futuri potrebbero riguardare la correzione di altri parametri (riguardanti ad esempio la tipologia di polvere e la sua distribuzione dimensionale, il processo di *HIPping*, ulteriori trattamenti termici diversi da quelli qui testati), mirati ad un ulteriore incremento della resilienza.

Riferimenti bibliografici

- Ashworth M.A. & M.H. Jacobs: “Interfacial precipitation in hot isostatically pressed diffusion bonds of 17-4 PH stainless steel”, *Materials Science and Technology*, 1990
- Ashworth M.A., M.H. Jacobs, S. Davies: “Basic mechanisms and interface reactions in HIP diffusion bonding”, *Materials and Design*, 2000
- ASTM E112 “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”
- ASTM E23” *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*
- ASTM E8 “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”
- Atkinson H.V. and S. Davies: “Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview”, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 31, December 2000
- Bhambroo Rajan , S.Roychowdhury, Vivekanand Kain, V.S.Raja: “Effect of reverted austenite on mechanical properties of precipitation hardenable 17-4 stainless steel”, *Materials Science and Engineering*, 2013
- Bressan J.D., D.P. Daros, A. Sokolowski, R.A. Mesquita, C.A. Barbosa: “Influence of hardness on the wear resistance of 17-4 PH stainless steel evaluated by the pin-on-disc testing”, *Journal of materials processing technology* 205, 2008
- Broeckmann Christoph: “Hot isostatic pressing of near net shape components – process fundamentals and future challenges”, *Powder Metallurgy*, Vol.55, 2012
- Chichi Francesco: “La determinazione dell’austenite residua nei getti di acciaio”, *Fonderia*, Giugno 2015

- Chunfang Wang, Maoqiu Wang, Jie Shi, Weijun Hui, Han Dong: “Effect of microstructural refinement on the toughness of low carbon martensitic steel”, *Scripta Materialia*, Vol. 58, Pages 492-495, March 2008
- Couturier Laurent, Frédéric De Geuser, Marion Descoins, Alexis Deschamps: “Evolution of the microstructure of a 15-5 PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment”, *Materials and design*, 2017
- Draney C., F.H. (Sam) Froes, J. Hebeison, C. Draney, F.H. (Sam) Froes & J. Hebeisen: “Hot Isostatic Pressing: Reaching Maturity”, *Materials Technology Advanced Performance Materials*, August 2016
- Facchini Luca, Tesi di dottorato: “Microstructure and mechanical properties of biomedical alloys produced by rapid manufacturing techniques”, 2010
- Gentzbittel J.M., Chu H.Burlet: “The effect of hot isostatic pressing parameters on microstructure and mechanical properties of Eurofer powder HIPed material”, *Journal of Nuclear Materials, Volumes 307–311, Part 1*, December 2002
- Guglielmi M., “Scienza e tecnologia dei materiali ceramici”
- Guma Yeli, Maria A. Auger, Keith Wilford, George D.W. Smith, Paul A.J. Bagot, Michael P. Moody: “Sequential nucleation of phases in a 17-4 PH steel: microstructural characterization and mechanical properties”, *Acta Materialia* 125, 2017
- Hsiao C.N. , C.S.Chiou, J.R.Yang: “Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel”, *Materials Chemistry and Physics*, 2002
- Jui-Hung Wu and Chih-Kuang Lin: “Tensile and Fatigue Properties of 17-4 PH Stainless Steel at High Temperatures”, *Metallurgical and materials transactions*, Vol. 33a, June 2002

- Jui-Hung Wu, Chih-Kuang Lin: “Effect of strain rate on high-temperature low-cycle fatigue of 17-4 PH stainless steels”, *Materials science and engineering*, 2005
- Kazior Jan & Szewczyk-Nykiel, Aneta & Pieczonka, T & Hebda, Marek & Nykiel: “Properties of Precipitation Hardening 17-4 PH Stainless Steel Manufactured by Powder Metallurgy Technology”, *Advanced Materials Research*, 2013
- Loh N.L. and K.Y. Sia: “An overview of hot isostatic pressing”, *Journal of Materials Processing Technology*, 30, 1992
- Marcenta Mattia, Tesi di laurea: “Trasformazione di fase e tenacità a frattura di un acciaio inossidabile duplex 2507 trattato termicamente”, 2011
- Mirzadeh H. , A.Najafizadeh: “Aging kinetics of 17-4 PH stainless steel”, *Materials Chemistry and Physics*, 2009
- Misra R.D.K., C.Y. Prasad, T.V. Balasubramanian, P. Rama Rao, “On variation of impact toughness in 17-4 Precipitation Hardened stainless steel”, *Scripta Metallurgica*, Vol. 21, 1987
- Morris J.W.Jr., Kinney C, Pytlewski K, Adachi Y: “Microstructure and cleavage in lath martensitic steels”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013
- Morris John William, Jr.: ”On the Ductile-Brittle Transition in Lath Martensitic Steel”, *The Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 51, 2011
- Murayama Y. Katayama and K. Hono: “Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C “, *Metallurgical and Materials Transactions A*, February 1999
- Murthy Arpana S., Doctoral dissertation:” Role of additions on strengthening in 17 – 4 PH stainless steel”, 2012
- Prasan K. Samal and Joseph W. Newkirk, ASM Handbook, Volume 7: “Powder Metallurgy”, 2015

- Rack H.J. and David Kalish, “The strength, fracture toughness and low cycle behavior of 17-4 PH stainless steel”, *Metallurgical transactions*, Vol.5, July 1974
- Radomir Irinel, Virgil Geaman, Maria Stoicanescu: “Densification mechanisms made during creep techniques applied to the hot isostatic pressing”, *Procedia Social and Behavioral Sciences* 62, 2012
- Reardon Brian J.: “Optimizing the Hot Isostatic Pressing Process”, *Materials and Manufacturing Processes*, 2003
- Steiner Rudolf , ASM Handbook Volume 1: “Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys”, 1990
- Suri P., B.P. Smarslok, Randall M. German, “Impact properties of sintered and wrought 17-4 PH stainless steel”, *Powder Metallurgy*, March 2006
- Swinkels, F.B. & Wilkinson, David & Arzt, Eduard & F. Ashby, Michael: “Mechanism of Hot Isostatic Pressing”, *Acta Metallurgical*, 1983
- Viswanathan U.K. , S.Banerjee, R.Krishnan: “Effects of aging on the microstructure of 17-4 PH stainless steel”, *Materials Science and Engineering*, 1988
- Yoo Wee-Do, Jong-Hoon Lee, Kuk-Tae Youn, Young-Mok Rhyim: “Study on the Microstructure and Mechanical Properties of 17-4 PH Stainless Steel depending on Heat Treatment and Aging Time”, *Solid State Phenomena*, Vol. 118, 2006

Sitografia:

- http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/17-4_ph_data_sheet.pdf
- <http://www.ing.unitn.it/~colombo/IRIDIO/1superleghe.htm>
- <http://www.interlloy.com.au/our-products/stainless-steel/630-17-4-precipitation-hardening-stainless-steel-bar/>

- <http://www.organiditrasmisione.it/2013/06/05/metallurgia-delle-polveri-utilizzo-dell'acciaio-indurente-per-precipitazione/>
- <http://www.ing.unitn.it/~colombo/6056/indur.htm>
- <http://sm-nitk.vlabs.ac.in/exp6/index.html>
- https://www.ingegneria.unisalento.it/c/document_library/get_file?folderId=6985501&name=DLFE-49620.pdf
- https://www.ingegneria.unisalento.it/c/document_library/get_file?folderId=6985501&name=DLFE-159087.pdf

Ringraziamenti

Alla fine di questo percorso vorrei dedicare alcune righe a chi ha contribuito a renderlo concreto.

Ringrazio il Prof. Manuele Dabalà per la sua disponibilità e per avermi dato l'opportunità di intraprendere il lavoro di tesi in una realtà aziendale, quale la Nuovo Pignone.

Tutto il dipartimento *MPE (Materials and Process Engineering)*: l'Ing. Massimo Giannozzi, l'Ing. Marco Magnasco e il gruppo *LTM (Low Temperature Materials)* per gli utili consigli che mi hanno dispensato in questi mesi. Un grazie particolare al Dott. Piergiorgio Stella che mi ha seguito da vicino nella stesura di questo lavoro: la sua calma e la sua pazienza mi saranno da esempio in futuro.

I laboratori dell'Università di Padova, delle società Pontlab e RTM Breda, a cui sono state affidate le prove sperimentali contenute nel lavoro.

Ringrazio la mia famiglia per il sostegno morale ed economico durante tutti questi anni, per i consigli che mi hanno consentito di arrivare fino a qui e che da qui mi aiuteranno a ripartire.

Grazie ai miei amici, in particolare ai Pirati, per le avventure passate insieme.

Grazie a te Benedetta per la tua presenza costante, ma mai invadente. In questi ultimi anni hai rappresentato il punto fermo per me indispensabile.

Federico Scarpellini