

### UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

### Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

## EFFETTO DEI TRATTAMENTI TERMICI SU COMPONENTI FORGIATI IN ACCIAIO AD ALTA RESISTENZA

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Laureanda: ELIZABETH SFAMELI 1130851

Anno Accademico 2016/2017

## Sommario

Questo elaborato vuole presentare l'evoluzione della microstruttura di due acciai bassolegati ad alta resistenza, in conseguenza dei trattamenti termici cui sono sottoposti.

Il materiale analizzato è stato fornito dalla FOC-Ciscato S.p.a a seguito dei processi di fucinatura e trattamento termico. Attraverso microscopia ottica ed elettronica, è stato possibile confrontare le strutture dei materiali sottoposti a trattamenti termici innovativi con quelli attualmente forniti dall'azienda allo stato bonificato.

L'obiettivo dei trattamenti è migliorare la tenacità dell'acciaio senza comprometterne la durezza; la variazione di queste proprietà è presentata in relazione alle modifiche strutturali subite dal metallo. Inoltre, attraverso l'analisi delle superfici di frattura dei provini esposti ai test di resistenza all'impatto, si è verificato il comportamento meccanico dei materiali a diverse temperature, valutando la soglia di transizione duttile-fragile.

L'acciaio strutturale EN 10025-6 S690, che in seguito a bonifica si presenta in forma bainitica, è stato sottoposto a doppio rinvenimento. Il processo non ha prodotto grandi variazioni strutturali, ma ha provocato una modifica nella forma dei carburi precipitati, migliorando la resistenza all'impatto e producendo una diminuzione della temperatura di transizione duttilefragile.

L'acciaio A182 F11, anch'esso generalmente fornito allo stato bonificato, è stato sottoposto a tempra, tempra intercritica e rinvenimento. Questo lungo e complesso trattamento ha permesso la formazione di un acciaio bifasico composto da ferrite e martensite rinvenuta. La struttura dalla grana molto fine e di forma prevalentemente lamellare si è rivelata notevolmente più efficace di quella sorbitica, portando ad un aumento di tenacità nell'acciaio.

In entrambi i casi si può dire che il fine dei trattamenti è stato raggiunto, anche se in diversa misura. Ciò che in futuro determinerà la tecnologia più opportuna saranno le necessità applicative e la rispondenza del materiale alle richieste progettuali.

### Abstract

The aim of this paper is to present the effect that some unconventional thermal treatments produce on the microstructure of two high-strength low-alloy steels.

The specimens were provided by FOC-Ciscato S.p.a after the forging and heat treatment processes. Through optical and electronic microscopy, it was possible to compare the structure of the steels and to consider their mechanical behavior in function of the heat treatment adopted. The variation of the conditions of the heat treatments are discussed, together with the effect that produced on the microstructure. All with the aim of improving the steel toughness without compromising its hardness. The new methods are presented in comparison with the quenching and tempering cycle, actually adopted by the company.

Structural steel EN 10025-6 S690, which shows a bainitic structure, was subjected to double tempering. The process did not produce evident structural variations, but caused a coarsening of precipitated carbides, and an increase in their content. The tempering process caused the distension of dislocations in the ferritic phase with a release of carbon stored inside of them. Consequently, the carbides changed to a more spherical shape, and enriched with many different alloying elements becoming harder, while the ferrite results poor in carbon and for this reason very soft. The result is a reduction of the ductile-brittle transition temperature and an increase of toughness without a loss of hardness.

Otherwise F11 steel, after quenching, has been subjected to an intercritical quenching before the common tempering treatment. The microscopy showed the structure of a very fine dualphase steel made up of lamellar ferrite and tempered martensite. The structure thus obtained has been found to be significantly more effective than the conventional one. Infact the presence of ferrite allows the metal to behave like a composite: the harder phase support the load, while the softer phase collects the energy. It has been found that in this structure the crack nucleates and grows at the interface between martensite and ferrite. This kind of introduced preferencial path for the propagation of the crack, consists in a way to increase the energy storage, resulting in the increase of toughness.

The ductile-brittle transition temperature was investigated through the observation of fracture surfaces of the specimens subjected to the impact resistance test compared with the data

provided by the same test. The mechanical behavior of materials was investigated at different temperatures and plotted in toughness diagrams.

In both cases, it can be said that the goal of treatments has been achieved, although in different ways. Further investigations can possibly produce other improvements but the necessities of the industrial practice will decide the better treatment to adopt.

# Indice

INTROI	DUZIONE	1
CAPITO	LO 1- Metodo di misura	3
1.1 DE	SCRIZIONE DEL METODO E DEFINIZIONE DELLE PROPRIETÀ	3
1.1.1	La tenacità all'intaglio	5
1.1.2	La temperatura di transizione duttile-fragile	6
1.1.3	Microscopia	9
1.1.4	Diffrattometria XRD	11
1.1.5	La microdurezza	11
1.2 ELA	BORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI	12
CAPITO	DLO 2 – Il doppio rinvenimento della struttura bainitica	15
2.1 IL N	IATERIALE	15
2.2 LA	FORGIATURA O FUCINATURA	21
2.3 I TH	RATTAMENTI TERMICI	22
2.3.	La tempra e la formazione della bainite	
2.3.	2 I rinvenimenti	26
2.4 LA	MICROSTRUTTURA	
2.5 LE I	PROPRIETÀ MECCANICHE	
2.5.	La microdurezza	34
2.5.2	2 La tenacità e la temperatura di transizione	35
CAPITO	DLO 3 – La tempra intercritica	41
3.1 IL N	IATERIALE	41
3.2 LA	FORGIATURA	44
3.3 I TH	RATTAMENTI TERMICI	45
3.3.1	La bonifica	46
3.3.2	La tempra intercritica	46
3.4 LA	MICROSTRUTTURA	50
3.5 LE I	PROPRIETÀ MECCANICHE	53
3.5.	La microdurezza	55
3.5.2	2 La tenacità e la transizione duttile-fragile	56
CONCL	USIONI	61
RIFERI	MENTI BIBLIOGRAFICI	63

## Introduzione

In questo elaborato ci si propone di delineare l'evoluzione microstrutturale di due tipi di acciaio bassolegati ad alta resistenza in conseguenza di trattamenti termici alternativi al processo di bonifica al quale sono solitamente sottoposti. L'obiettivo del lavoro è quello di individuare la combinazione di trattamenti termici che meglio assicuri il connubio tra tenacità e resistenza.

I materiali trattati trovano solitamente impiego strutturale per la produzione di tubazioni, piattaforme off-shore, impianti termoelettrici e altro. Per motivi di sicurezza, quindi il materiale deve garantire ottime prestazioni di resistenza alle sollecitazioni statiche in ambienti moderatamente corrosivi e in opportuni range di temperature.

I campioni esaminati sono stati forniti dalla FOC-Ciscato S.p.a. a seguito delle prove di impatto. Poiché sono stati estratti dai rispettivi componenti successivamente alle operazioni di fucinatura e trattamento termico, le prove eseguite si identificano come prove da prolungamento.

Di seguito vengono presentati nel dettaglio i materiali, i trattamenti termici cui sono stati sottoposti e gli effetti che questi provocano sulla microstruttura.

Nel primo capitolo sono definite le proprietà meccaniche su cui si è posta maggiore attenzione e le tecniche sperimentali con cui queste sono state misurate secondo le normative specificate. Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione dell'acciaio S690, conforme allo standard europeo espresso nella norma EN 10025-6, e l'effetto che il <u>doppio rinvenimento</u> produce sulla sua struttura bainitica. Vengono presentate diverse alternative possibili riguardo la scelta delle temperature e dei tempi di trattamento, confrontando i risultati con le caratteristiche del materiale bonificato. Sono, inoltre, descritte le proprietà meccaniche attese in seguito alle modifiche della struttura e quelle misurate sperimentalmente.

Nel capitolo successivo vengono delineate le caratteristiche dell'A182 F11 su cui, dopo tempra, sono stati eseguiti una <u>tempra intercritica</u> e un rinvenimento. Le variazioni strutturali rispetto al materiale bonificato sono particolarmente evidenti in questo caso e la loro influenza sulle proprietà meccaniche dell'acciaio sono degne di nota.

In conclusione sono riassunti i risultati ottenuti ed indicati possibili spunti per studi futuri insieme a proposte per eventuali modifiche ai cicli termici sperimentati.

## Capitolo 1

## Metodo di misura

Dopo la forgiatura e il trattamento termico dei prodotti di interesse, sono stati estratti dei campioni, tagliati sia in direzione longitudinale che trasversale rispetto al componente. Questa scelta è dovuta all'anisotropia delle proprietà introdotta dalle lavorazioni. In realtà la deformazione a caldo e i numerosi trattamenti termici praticati hanno contribuito all'omogeneizzazione della struttura e, di conseguenza, delle proprietà.

#### 1.1 Descrizione del metodo e definizione delle proprietà

I suddetti campioni sono stati sottoposti a prove di resistenza all'impatto, condotte a basse temperature inferiori 0°C. Queste sono state ottenute mediante mantenimento dei provini in alcool e ghiaccio secco per 10 minuti assieme alle pinze necessarie al posizionamento nella macchina di prova. I test sono stati eseguiti su tre provini per ciascun materiale e per ciascun trattamento termico.

Per i materiali europei come l'EN 10025-6 S690 si fa riferimento alla norma ISO 148-1 2009. Il test è stato effettuato con un Pendolo Galbadini da 300J con coltello EN. La prova viene eseguita su un campione del materiale con un intaglio a V dalle dimensioni specifiche e bloccato come in *Figura 1.1*.



Figura 1.1: Schema di posizionamento del provino intagliato per la prova di tenacità

Il pendolo di Charpy, schematizzato in *Figura 1.2*, viene portato ad una altezza definita (H) e lasciato cadere in modo che colpisca il campione sull'asse indicato dalla freccia in *Figura 1.1*.



Figura 1.2: Schema del pendolo di Charpy

L'energia KV (in Joule) misurata nella prova corrisponde alla quantità:

$$KV = P(H - h) \tag{1.1}$$

In cui P è il carico imposto (in Newton), H è l'altezza iniziale del pendolo, h è l'altezza finale (come da *Figura 1.2*). Questa quantità è il lavoro necessario a rompere il provino, per ottenere la tenacità all'intaglio, ovvero una energia per unità di superficie, la quantità suddetta va divisa per l'area del provino.

Per gli acciai americani come l'A182 F11 la norma vigente è la ASTM A370, molto simile a quella europea in termini di definizioni e di esecuzione del test. Per questo secondo materiale la prova è stata condotta con un Pendolo Hoytom da 450J con coltello ASTM.

Secondo quanto esposto in entrambe le norme, oltre alla tenacità del materiale, da questa prova si possono ricavare informazioni secondarie come la temperatura alla quale l'acciaio passa da un comportamento duttile a fragile chiamata *temperatura di transizione duttile-fragile*.

#### 1.1.1 La tenacità all'intaglio

La tenacità è l'energia, per unità di superficie, che il materiale può assorbire prima della rottura. Sul grafico sforzo-deformazione di *Figura 1.3*, questa quantità è rappresentata dalle aree colorate.



Figura 1.3: Rappresentazione della tenacità per un materiale fragile e duttile sul grafico sforzo-deformazione per un materiale

Facendo riferimento alla *Figura 1.3*, l'area rossa è caratteristica di un materiale fragile la cui rottura avviene in campo elastico; l'area blu, invece, è associata a materiali duttili, che sono in grado di accumulare energia per deformazione plastica. In senso stretto la *tenacità* è misurata per carichi statici, ovvero mediante prove di trazione. Essa risulta proporzionale al valore:

$$\int_0^{\varepsilon_r} \sigma \, d\varepsilon \,\simeq A_n R_m \tag{1.2}$$

dove  $A_n$  è l'allungamento percentuale a rottura, e  $R_m$  è il carico di rottura.

L'area sottesa alla sola parte elastica della curva sforzo-deformazione rappresenta la resilienza del materiale nella sua accezione generale e corrispondente al termine inglese *resilience*. In metallurgia solitamente i due concetti si sovrappongono, utilizzando il termine resilienza in riferimento alla proprietà in questa sede indicata come tenacità all'intaglio (o all'impatto, traducendo dall'inglese *impact toughness*). La differenza sostanziale sta nel fatto che attraverso

la prova di impatto non si può distinguere tra la parte elastica e plastica della frattura, per cui la quantità misurata effettivamente è la tenacità all'intaglio.

#### 1.1.2 La temperatura di transizione duttile-fragile

Questa proprietà è tutt'ora di difficile definizione. Le stesse norme cui si è fatto riferimento non indicano una temperatura precisa, ma suggeriscono diversi metodi per selezionarne una sul grafico energia assorbita-temperatura e trovare un riscontro sperimentale.

Per questo lavoro si è scelto di definire la <u>temperatura di transizione</u> duttile-fragile come la temperatura alla quale si raggiunge un valore di energia assorbita pari al 50% del limite massimo.

Il meccanismo di deformazione plastica richiede una grande quantità di energia per l'attivazione dei piani di scorrimento e il movimento delle dislocazioni all'interno del cristallo singolo.

I piani di scorrimento sono quelli di massimo addensamento atomico (*Figura 1.4*), con il più piccolo vettore di Burgers, insieme alle direzioni di scorrimento costituiscono i sistemi di scorrimento.



Figura 1.4: Piani di scorrimento per la struttura cubica a facce centrate (FCC) e cubica a corpo centrato (BCC) . Le frecce rappresentano i vettori di Burgers.

Nel metallo policristallino il moto delle dislocazioni è ostacolato dai bordi di grano, dunque l'energia necessaria per produrre una quantità di deformazione plastica pari a quella del monocristallo è molto maggiore. Allo spostamento delle dislocazioni (*Figura 1.5*) consegue la formazione e la coalescenza di microvuoti che lentamente porta alla frattura di tipo duttile.



Figura 1.5: Rappresentazione progressiva del moto delle dislocazioni.

La frattura fragile, invece, si manifesta attraverso la propagazione di cricche in modo transgranulare, che procedono secondo specifici piani detti di *clivaggio*, oltrepassando i bordi di grano (*Figura 1.6*). Se il processo di lavorazione del materiale ha introdotto effetti di infragilimento del bordo grano, la frattura fragile può presentarsi come intergranulare, con il distacco netto tra due grani adiacenti.



Figura 1.6: Rappresentazione grafica di una frattura per clivaggio

La transizione duttile-fragile avviene soltanto in metalli dal reticolo cubico a corpo centrato (BCC) come quello della ferrite. Questo tipo di struttura richiede, infatti, una elevata temperatura per attivare i piani di scorrimento, per questo è più resistente alla deformazione plastica.

Quando la temperatura è bassa il sistema non è in grado di deformarsi e lo sforzo esterno provoca la formazione di microcricche che molto velocemente portano alla rottura del pezzo in maniera fragile. Strutture cristalline dal reticolo cubico a facce centrate (FCC), come l'austenite, non sono soggette al fenomeno della transizione duttile fragile in quanto la mobilità

delle dislocazioni non è influenzata dalla temperatura tanto quanto quella della struttura cubica a corpo centrato..

Essendo diversi i meccanismi che portano alla sua formazione, la superficie di frattura ha un aspetto diverso a seconda che si sia formata in maniera duttile o fragile. Dunque dall'osservazione delle superfici di frattura a seguito delle prove di impatto è possibile definire, per quella temperatura, la natura della frattura stessa.

Le indagini in tal senso possono essere condotte attraverso osservazioni macroscopiche o microscopiche dei campioni, identificando le peculiarità della frattura secondo quanto riassunto in *Tabella 1.1*.

	Ingrandimenti	Frattura duttile	Frattura fragile
Osservazione	1-50	°Distorsione in direzione	°Distorsione leggera o assente
ottica		compatibile con il carico	
		applicato	°Superficie di frattura piana
		° Superficie ruvida e fibrosa	°Superficie brillante, granulosa
		°Shear lips	°Le creste puntano all'origine della
			frattura
Microscopia	20-10000	°Microvuoti (dimples)	°Clivaggio o frattura intergranulare
elettronica		elongati in direzione del	
SEM		carico	°L'area di origine può presentare
			difetti o concentrazione di stress
		°Assenza di diramazioni	

Tabella 1.1: schema di identificazione della modalità di frattura per sovraccarico (overload)

La transizione da duttile a fragile può essere evidenziata facilmente attraverso il test di impatto Charpy V-notch. Essa si manifesta con la diminuzione dell'espansione laterale e dall'eliminazione dello *shear lip* al decrescere della temperatura alla quale è condotta la prova. Con l'abbassamento della temperatura di prova si riduce l'energia che l'acciaio può assorbire, quindi insieme alla tenacità diminuisce la duttilità del materiale.

A temperature prossime alla regione di transizione, la frattura avviene secondo entrambi i meccanismi, sia per coalescenza dei microvuoti che per quasi-clivaggio, mostrando le caratteristiche delle due modalità di frattura.

Attraverso un confronto delle superfici di frattura dei campioni con quelle in *Figura 1.7*, estratta dalla norma ASTM A370, è stata valutata qualitativamente la percentuale dell'area in cui la frattura si è sviluppata in maniera duttile.



Figura 1.7: Valutazione qualitativa della percentuale di frattura duttile dall'osservazione della superficie di frattura

#### 1.1.3 Microscopia

I campioni pervenuti in laboratorio sono stati tagliati, inglobati e levigati a mezzo di carte abrasive. L'attacco chimico con Nital 2% ha successivamente messo in risalto la microstruttura, rendendo le fasi distinguibili al microscopio ottico. Con l'utilizzo di un microscopio ottico LEICA DMRE si sono effettuate micrografie ad ingrandimenti fino a 1000x. Ingrandimenti più spinti, ottenuti tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) Cambridge Stereoscan D400, hanno consentito una migliore osservazione della struttura e l'identificazione della forma e delle dimensioni dei carburi presenti.

Il microscopio elettronico a scansione SEM offre diverse possibilità di analisi. A differenza del microscopio ottico, non utilizza la luce per indagare il campione, ma un fascio di elettroni. Per questo il campione da analizzare deve essere conduttivo. Il microscopio è dotato di tre diversi sensori (*detectors*) che sfruttando principi fisici diversi forniscono differenti informazioni sulla struttura del campione.

Elettroni secondari → Analisi morfologica
 Il campione investito dal fascio elettronico emette a sua volta elettroni (secondari) che vengono ricevuti dall'apposito detector. L'intensità del flusso dipende dalla morfologia della superficie del campione.

- Back Scattering → Distinguere elementi e fasi in superficie
   Quando gli elettroni colpiscono il nucleo degli atomi del materiale analizzato vengono respinti indietro con un'intensità che dipende dall'elemento incontrato. Materiali più "pesanti" che emettono di più appaiono più chiari.
- Microanalisi Energy Dispersive Spectroscopy Attraverso l'apposito rivelatore di raggi X è possibile eseguire l'analisi elementale di piccole zone del campione.



Figura 1.8: Schema del microscopio elettronico a scansione SEM

#### 1.1.4 Diffrattometria XRD

L'analisi diffrattometrica (X-Ray Diffraction) non consente di eseguire un'analisi chimica del campione, ma di individuare le fasi cristalline presenti nei primi 20 µm di superficie. L'indagine si basa sulla soddisfazione della legge di Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 (1.3)

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio incidente, d è la distanza interatomica nel reticolo cristallino,  $\theta$  è l'angolo che il raggio emesso forma col piano cristallino.

Quando la condizione di Bragg è soddisfatta il rivelatore individua in corrispondenza dell'angolo  $\theta$  un picco di intensità della radiazione emessa.



Figura 1.9: Schema dell'analisi diffrattometrica XRD

L'analisi consente di verificare la presenza di austenite residua negli acciai secondo la norma ASTM E975-03.

#### 1.1.5 La microdurezza

L'acquisizione dei dati di <u>microdurezza</u> ( $HV_{02}$ ) è stata effettuata con l'utilizzo di un microdurometro Leitz con un carico di 200gf (ovvero 1.962 N), come prescrive la norma ISO 6507-1:2005 per i materiali metallici. La durezza è la capacità di un materiale di resistere alla penetrazione superficiale ed è sulla base di questa definizione che viene misurata. Le prove si distinguono in macrodurezza se effettuate con grandi carichi su grandi volumi di materiale, e microdurezza se, come in questo caso, il volume di materiale testato è piccolo e i carichi utilizzati sono minimi.

Il test consiste nell'utilizzo di un penetratore diamantato di forma piramidale (nel caso del test Vickers) per formare un'impronta sul materiale da testare (*Figura 1.8*).



Figura 1.10: Forma dell'impronta lasciata dal penetratore piramidale Vickers durante la prova di durezza

Noti la geometria del penetratore e il carico applicato, dalla misura della diagonale dell'impronta è possibile definire la durezza HV del materiale secondo la formula:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{0.102 * 1.8544 * F}{d^2}$$
(1.4)

In cui F è il carico applicato espresso in Newton, S è la superficie dell'impronta di cui, facendo riferimento alla *Figura 1.10*, d è la diagonale misurata in millimetri.

La procedura di misurazione è stata ripetuta per 7 volte per ogni campione al fine di ottenere una certa variabilità statistica.

#### 1.2 Elaborazione dei dati sperimentali

Poiché la caratterizzazione appena descritta consiste in prove distruttive, non è stato possibile eseguire un elevato numero di misurazioni. I dati raccolti, quindi, costituiscono un insieme statistico scarso, che può comunque essere considerato tenendo conto della perdita di precisione dei valori sperimentali ottenuti. Ai fini del lavoro, il cui obiettivo principale è la presentazione qualitativa dei fenomeni che avvengono durante i trattamenti termici una valutazione corretta, seppur non rigorosa, delle quantità espresse è da ritenersi sufficiente.

I valori numerici riportati rappresentano la media aritmetica x' degli N risultati sperimentali x<sub>i</sub>, ovvero la quantità:

$$x' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i$$
 (1.5)

L'errore è stato considerato pari allo scarto quadratico medio s, valutato secondo la relazione:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - x')^2}{N}}$$
(1.6)

i cui elementi seguono la nomenclatura valida per la precedente equazione (1.5).

Per quanto riguarda la temperatura di transizione duttile- fragile essa è stata definita a partire dai risultati dei test di impatto Charpy conferiti dall'azienda ed elaborati in funzione della temperatura ricreando il grafico temperatura-energia assorbita a partire da una quantità esigua di valori discreti. L'analisi delle superfici di frattura, d'altro canto, offre un metodo qualitativo efficace per definire il passaggio da una tipologia all'altra di frattura. Si può, risalire ad una temperatura approssimativa attraverso il confronto tra i due metodi di valutazione descritti.

# Capitolo 2

# Il doppio rinvenimento della struttura bainitica

Il rinvenimento è un trattamento termico comunemente eseguito su acciai temprati al fine di ridurne la fragilità intrinseca della struttura martensitica. Rinvenimenti multipli vengono tipicamente effettuati per ridurre la quantità di austenite residua qualora un solo rinvenimento non fosse sufficiente a promuoverne la trasformazione in una fase più stabile (solitamente bainite).

In questo capitolo si vuole descrivere l'effetto che questo tipo di trattamento produce sull'acciaio strutturale S690 che, presentando una struttura bainitica, conserva una buona tenacità anche dopo un solo rinvenimento.

#### 2.1 II materiale

Informazioni importanti sul tipo di acciaio possono essere ricavate direttamente dalla sua denominazione: EN 10025-6 S690. La lettera S indica che il materiale è impiagato per componenti strutturali, mentre i numeri che seguono indicano la tensione di snervamento pari a 690 MPa. Nel caso specifico questo metallo viene utilizzato per la costruzione di piattaforme offshore.

Questo acciaio ad alta resistenza non contiene alte percentuali di elementi alliganti, ma il loro effetto è notevole: oltre a definire la modalità di trasformazione, determinano in maniera rilevante le proprietà meccaniche del materiale.

Gli elementi alliganti, in generale, possono essere presenti nel metallo in diversi stati:

- In soluzione solida (Si, Ni, Co, Cu, Mn)
- Sotto forma di carburi (Mn, Cr, Mo, W, Ti, Nb)
- In composti non metallici (S, P, Mn, Si, Al, Ca)
- Allo stato elementale, se non hanno alcuna affinità con altri elementi.

Nella trattazione che segue gli effetti che gli elementi hanno sulla struttura e sulle proprietà meccaniche sono analizzate in maniera individuale, senza tener conto degli effetti sinergici che possono derivare dalla compresenza di elementi affini tra loro. Si pone, inoltre, maggiore attenzione ai meccanismi di rafforzamento dovuti alla combinazione della specifica composizione e dei trattamenti termici eseguiti.

È da sottolineare come il contributo di alcuni elementi alla resistenza sia considerevole. Il suo aumento, in buona parte è dovuto all'effetto delle soluzioni solide sostituzionali degli elementi in lega aggiunti in piccola quantità. Si stima che si ottengono approssimativamente 3 MPa con 0.1% di manganese, 7 MPa per 0.01% di fosforo e 8.5 MPa con lo 0.1% di silicio. (<sup>1</sup>) La sua composizione specifica è riportata in *Tabella 2.1*:

Tabella 2.1: Composizione dell'acciaio S690 (wt%)

С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	V
0,14	1,29	0,31	1,11	1,11	0,27	0,044

Gli elementi in lega in un acciaio modificano i punti di trasformazione, agendo da stabilizzanti per la fase austenitica (elementi gammageni, come nichel e manganese) o per la fase ferritica (elementi alfageni come cromo, silicio, molibdeno, vanadio).

Il tenore di <u>carbonio</u> influisce notevolmente sulla trasformazione, assumendo un ruolo attivo. L'aumento della concentrazione di carbonio produce un sensibile miglioramento di durezza e resistenza, a scapito della duttilità. Risultano penalizzate anche la temprabilità e la fucinabilità del materiale. Per questo motivo un basso tenore di carbonio è favorevole ai fini dei trattamenti termici previsti per questo materiale. In particolare una concentrazione così bassa consente di ritardare in modo efficace la formazione della cementite. Infatti in acciai legati con più dello 0,4% wt C è difficile ritardare la precipitazione di carburi durante il raffreddamento continuo alle velocità di raffreddamento tipiche di pezzi massivi (<sup>2</sup>). I carburi costituiscono la parte dura e fragile dell'acciaio per cui la loro precipitazione, se da un lato favorisce la durezza dall'altro riduce la tenacità.

Il <u>manganese</u> esercita una forte azione gammagena abbassando la temperatura critica  $A_3$ . Esso riducendo la velocità critica di tempra, ne favorisce la penetrazione e riduce le deformazioni da essa derivanti in particolar modo se il contenuto di carbonio è ridotto. In piccole quantità favorisce l'indurimento della ferrite e una più fine dispersione dei precipitati, provocando un rilevante aumento della resistenza complessiva.

La presenza di <u>silicio</u>, preferenzialmente in soluzione solida sostituzionale nella ferrite, ha un effetto alfageno. Non avendo affinità con il carbonio, ha l'effetto di ritardare la formazione della cementite e favorisce l'arricchimento dell'austenite residua di carbonio (<sup>2</sup>). In questo modo risulta semplificata la formazione della struttura bainitica. La sua presenza in quantità variabili tra 0.3% e 0.7% favorisce la tenacizzazione del metallo. Il silicio riduce il tempo di decomposizione dell'austenite, aumenta la temprabilità ma riduce la deformabilità a caldo. Per questo motivo non può essere aggiunto in elevate percentuali. Provocando un forte effetto di indurimento della ferrite (rafforzamento per soluzione solida sostituzionale), aumenta la resistenza e il limite elastico riducendo la tenacità del metallo. Inoltre la tendenza al surriscaldamento, quindi all'ingrossamento del grano riduce ulteriormente la possibilità di tenacizzazione e di riduzione della temperatura di transizione ottenibili con una struttura dalla grana fine.

Il <u>cromo</u> presenta un'elevata affinità con il carbonio, col quale forma carburi misti (Fe,Cr)<sub>3</sub>C, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, o Cr<sub>7</sub>C<sub>6</sub> molto stabili. Poiché questi sono estremamente complessi risultano di difficile solubilizzazione e molto lenti a precipitare. Ciò comporta un rallentamento di tutte le trasformazioni e un innalzamento della T di austenitizzazione, vale a dire uno spostamento verso destra della curva di trasformazione (<sup>3</sup>). La presenza di cromo favorisce anche la *stabilità al rinvenimento*, ovvero un rallentamento della trasformazione della martensite durante questo trattamento.

Anche il <u>nichel</u>, come il manganese ha un forte effetto gammageno, abbassando la temperatura  $A_3$  e determinando, di conseguenza, la possibilità di scegliere temperature di trattamento più basse. Esso favorisce l'affinamento della grana cristallina e, non formando carburi stabili, è sempre presente in soluzione nella ferrite o nell'austenite. La presenza di questo elemento aumenta notevolmente la tenacità del metallo soprattutto a basse temperature, risultando in un abbassamento della temperatura di transizione duttile-fragile.

Il <u>molibdeno</u>, come il silicio, favorisce la formazione della bainite grazie alla sua azione alfagena. Inoltre favorisce la formazione di carburi di forma tondeggiante.

L'effetto che il <u>vanadio</u> ha sulla struttura è molto simile a quella del cromo, favorendo la precipitazione di carburi stabili del tipo VC di difficile dissoluzione nell'austenite. È un potente alfageno che promuove un notevole affinamento della grana già in concentrazioni piuttosto basse, comprese tra 0.05 e 0.2%. La sua presenza è spesso richiesta negli acciai strutturali di qualità proprio per il suo benefico effetto sulla grana cristallina che comporta una diminuzione della temperatura di transizione duttile-fragile.

La *Tabella 2.2* riassume alcuni degli effetti apportati dalla presenza degli elementi presenti nella nell'acciaio S690.

	Affinamento grana	Duttilità/tenacità	Resistenza	Fase stabilizzata (α/γ)	Formatore di carburi
Mn			+	γ	si
Si	-	-	+	α	
Cr					si
Ni			+	γ	
Mo				α	si
V	+	+	+	α	si

Tabella 2.2: Alcuni effetti, positivi (+) o negativi (-), prodotti dagli elementi indicati sulle proprietà dell'acciaio specificate

A partire dalla composizione è possibile calcolare in modo approssimato le temperature alle quali avvengono le trasformazioni di fase secondo le relazioni sperimentali riportate di seguito.

La temperatura di trasformazione eutettoidica austenite  $\leftarrow \rightarrow$  perlite: A<sub>c1</sub> [°C] = 723 + 29.1 Si - 10.7 Mn +16.9 Cr -16.9 Ni +6.4 W ±11.5 +290 As (<sup>3</sup>) (2.1)

La temperatura alla quale si ha la trasformazione austenite  $\leftarrow \rightarrow$  ferrite: A<sub>c3</sub> [°C] = 911 - 203 $\sqrt{C}$  + 44.7Si - 30Mn + 11Cr - 15.2Ni + 31.5Mo+13.1W +104V -20Cu+ +(700P+400Ti +400Al+120As) ±16.7 (<sup>3</sup>) (2.2)

Le temperature di inizio (s) e fine (f) trasformazione martensitica:  $M_{S}[^{\circ}C] = 539 - 423C - 30.4Mn + 12.1Cr - 7.7Mo - 17.7Ni \pm 20$  (<sup>3</sup>) (2.3)  $M_{F}[^{\circ}C] = M_{s} - 215 \pm 15$  (<sup>3</sup>) (2.4)

Si ottengono le temperature critiche riportate in Tabella 2.3.

A <sub>c1</sub> =718.187°±11.5 °C	A <sub>c3</sub> =818.62° ±16.7 °C	M <sub>s</sub> =432.27° ±20 °C	$M_f=217.27^{\circ} \pm 15 {}^{\circ}C$
$A_{c1}$ = 991.34 ±11.5 K	$A_{c3}$ =1091.77 ±11.5 K	$M_s$ =705.42 ±20 K	$M_f$ =490.42 ±15 K

Tabella 2.3 – Temperature caratteristiche per l'acciaio S690

In *Figura 2.1* è rappresentato il diagramma di stato Fe-Fe<sub>3</sub>C (ferro - cementite) che riporta, al variare della percentuale di carbonio, le temperature alle quali l'acciaio passa da una fase all'altra. La cementite è un composto metastabile con una lenta tendenza a decomporsi in ferro e grafite. La presenza di elementi grafitizzanti come il silicio permette di ritardare la formazione della cementite.

L'immagine raffigura una condizione ideale di equilibrio in assenza di elementi in lega al di fuori del carbonio. Le trasformazioni da una fase all'altra corrispondono a quelle del grafico se i trattamenti che le producono, in raffreddamento o riscaldamento, sono eseguiti lentamente in condizioni per le quali la diffusione del carbonio non è ostacolata e può proseguire secondo quanto previsto dalla teoria.



Figura 2.1: Diagramma metastabile ferro-cementite

Su questo diagramma non è possibile rappresentare trasformazioni di non equilibrio come quella martensitica e bainitica che avvengono in totale o parziale assenza di diffusione da parte del carbonio. Nella pratica industriale risultano di maggiore utilità i grafici di raffreddamento continuo (CCT, Continuous Cooling Transformation) in cui è possibile seguire le trasformazioni per diverse velocità di raffreddamento.

Questi diagrammi sono ricavati in modo sperimentale per ciascun tipo di acciaio variando la velocità di raffreddamento e tenendo nota del tempo e della temperatura al quale le trasformazioni iniziano e finiscono.

Il grafico di *Figura 2.2* è stato ottenuto mediante l'utilizzo di un programma di simulazione (JMatPro) a partire dalla composizione e dalla temperatura di austenitizzazione specifiche del componente in esame. In esso le curve colorate descrivono le condizioni di temperatura e tempo alle quali hanno inizio e fine le trasformazioni ferritica (nera), perlitica (verde) e bainitica (blu). La loro forma e la posizione sul grafico dipendono strettamente dalla composizione dell'acciaio. Le temperature di inizio e fine della trasformazione martensitica, invece, sono rappresentate da linee orizzontali in quanto sono indipendenti dal tempo. Le curve grigie sulla sinistra del diagramma sono le curve di raffreddamento continuo rappresentate per diverse velocità di raffreddamento tra 100 e 0.1 °C/s.



Figura 2.2: Diagramma di raffreddamento continuo per l'acciaio S690, ottenuto a partire dalla temperatura di austenitizzazione di 890°C

Dall'osservazione del grafico si nota che, essendo il campo di trasformazione bainitica spostato verso sinistra, questa fase è favorita nella sua formazione anche ad elevate velocità di raffreddamento.

### 2.2 La forgiatura o fucinatura

L'operazione di formatura per deformazione plastica a caldo viene solitamente eseguita in corrispondenza della trasformazione austenite-ferrite, a temperature prossime ad A<sub>3</sub>.



Figura 2.3: Operazione di fucinatura

In queste condizioni il metallo possiede un'elevata plasticità e può essere lavorato per compressione senza produrre incrudimento (*Figura 2.3*).

Il metallo viene, così, formato in un cilindro cavo di diametro esterno  $\Phi_e$ = 1400mm, diametro interno  $\Phi_i$ =660mm, altezza h=690mm.

La forgiatura favorisce l'affinamento dei grani e il loro orientamento in direzione ortogonale a quella di compressione.

Ad elevate temperature, alla deformazione, segue un immediato recupero, per cui non si produce un aumento di durezza o di resistenza, né stress residui. La tenacità del materiale, dipende dalla dimensione dei grani e risulta migliore nei componenti forgiati rispetto al materiale non deformato.

#### 2.3 I trattamenti termici

Per conferire ai componenti fucinati le proprietà meccaniche richieste, sono necessari dei trattamenti termici. Solitamente il materiale di riferimento viene bonificato, ovvero si esegue un ciclo di tempra e rinvenimento. Nello specifico si effettua la serie di trattamenti schematizzata in *Figura 2.4*.



Figura 2.4: Grafico tempo-temperatura che rappresenta il trattamento termico di bonifica effettuato

Il ciclo termico completo può essere riassunto nei seguenti passaggi:

- Riscaldamento a 890 °C (1163,15 K) con mantenimento per 4 ore,
- Tempra in acqua,
- Rinvenimento a 590 °C (863,15 K) per 6 ore,
- Raffreddamento in aria.

In questo caso con la tempra il materiale assume una struttura detta bainite superiore, costituita da fini placchette alternate di ferrite e cementite. Più le placchette sono sottili più la struttura finale risulta tenace e resistente, per questo la bainite, anche non rinvenuta, gode di ottime proprietà meccaniche.

#### 2.3.1 La tempra e la formazione della bainite

Con un raffreddamento lento, il passaggio da austenite a ferrite avviene con diffusione di carbonio, ciò non comporta modifiche dimensionali del reticolo e quindi non produce tensioni.



Figura 2.5: Celle elementari Cubica a Facce Centrate (austenite) e Cubica a Corpo Centrato (ferrite)

Il processo di tempra, invece, prevede un repentino abbassamento della temperatura, in modo da conferire a temperatura più basse una struttura che compete a temperature maggiori. Aumentando la velocità di raffreddamento si impedisce la diffusione del carbonio per cui la trasformazione martensitica avviene completamente in maniera adiffusionale, con una distorsione del reticolo (*Figura 2.6*).



Figura 2.6: Cella elementare tetragonale rappresentativa della martensite

I grani martensitici contengono un'elevatissima quantità di dislocazioni; un metallo con questo tipo di struttura è molto duro e fragile, per questo motivo generalmente alla tempra di durezza fa seguito il rinvenimento.

Nella trasformazione bainitica, invece, la ferrite segue un processo di nucleazione con una limitata diffusione del carbonio che non comporta la distorsione del reticolo, ed una crescita adiffusionale. Questa trasformazione, avviene a temperature più elevate rispetto a quella martensitica per cui la mobilità del carbonio risulta limitata ma sicuramente più elevata rispetto alla martensite, ciò ne consente la diffusione permettendo la formazione della ferrite e partizionando il carbonio nell'austenite.

La crescita della ferrite può essere ancora bilanciata mediante la deformazione plastica dell'austenite circostante. Ciò comporta la nascita di un consistente numero di dislocazioni che contribuiscono notevolmente al rafforzamento della struttura e costituiscono un luogo preferenziale per l'alloggiamento degli atomi di carbonio (atmosfere di Cottrell).

Man mano che si forma la ferrite, la concentrazione di carbonio nell'austenite aumenta fino alla sovrasaturazione. In queste condizioni il meccanismo favorito per abbassare l'energia libera del sistema è la precipitazione della cementite (Fe<sub>3</sub>C).

Essendo l'acciaio S690 molto povero in carbonio e presentando elementi in lega che ritardano la formazione della cementite, si ha prevalentemente la formazione di carburi sottili di forma globulare allungata. La quantità di carbonio bloccato dalle dislocazioni è ancora molto elevato poiché tra la precipitazione in forma di cementite e la formazione delle atmosfere di Cottrell, il secondo meccanismo avviene in maniera preferenziale (<sup>4</sup>).

Si distinguono due tipi di bainite: superiore e inferiore. Le loro modalità di formazione sono schematizzate in *Figura 2.7*. La prima si forma a più alte temperature, le sue proprietà meccaniche non sono particolarmente elevate.



Figura 2.7: Schema della formazione della bainite superiore a) e inferiore b)

La bainite inferiore, invece, ha una struttura più fine, molto più resistente e tenace della bainite superiore. Si forma per elevati sottoraffreddamenti e presenta un' elevata quantità di dislocazioni.

La formazione delle due fasi, martensitica e bainitica, dipende dalla velocità con cui viene raffreddato l'acciaio. Affinché durante la tempra si formi martensite il raffreddamento deve procedere con una velocità superiore a quella critica di tempra. Fissata la composizione e la temperatura di austenitizzazione l'efficacia del processo, ovvero la penetrazione di tempra, dipende dalla drasticità del mezzo temprante. L'immersione in acqua è una modalità di spegnimento piuttosto drastica che consente il raggiungimento di velocità significative. Esso presenta, però, delle caratteristiche che rendono il processo difficile da controllare.

Se da una parte il mezzo è di ampia disponibilità e consente di evitare lavaggi successivi, d'altro canto prevede un processo di raffreddamento non uniforme che attraversa i tre stadi rappresentati in *Figura 2.8*.



Figura 2.8: Fasi del raffreddamento mediante tempra in acqua

Si distinguono:

- Primo stadio: *calefazione*. Si forma una pellicola di vapore sulla superficie del pezzo in immersione. Il raffreddamento è relativamente lento.
- Secondo stadio: La guaina di vapore si rompe permettendo a nuovo liquido di giungere sulla superficie ed asportare altro calore. Questo è lo stadio più efficace del raffreddamento.
- Terzo stadio: la temperatura del pezzo diventa molto vicina a quella di ebollizione del bagno e il raffreddamento per convezione procede molto lentamente.

Il tempo di permanenza del pezzo in uno stadio piuttosto che in un altro può determinare la quantità delle fasi che si formano.

Una maggiore durata del primo stadio di raffreddamento con permanenza a temperature più elevate favorisce la formazione della bainite piuttosto che della martensite.

Una maggiore penetrazione di tempra, invece, è favorita da una prevalenza del secondo stadio di raffreddamento. e darebbe luogo ad una maggiore quantità di martensite.

Procedendo quindi dall'esterno verso l'interno del pezzo si assiste ad una graduale diminuzione della percentuale di martensite ed aumento della bainite. Nel caso specifico, per quanto detto in precedenza riguardo la composizione, quest'ultima fase è favorita nella sua formazione. La struttura si presenta prevalentemente bainitica fino al cuore del pezzo.

#### 2.3.2 I rinvenimenti

Il rinvenimento è un trattamento solitamente associato alla martensite, eseguito per limitarne durezza e fragilità. Consiste in un riscaldamento ad una temperatura inferiore a quella di trasformazione ( $A_{c1}$ ), ma che consente la distensione delle tensioni e la trasformazione dell'eventuale austenite residua in bainite. È preferibile eseguire il trattamento immediatamente dopo la tempra, anche senza attendere che il materiale sia giunto a temperatura ambiente.

I fattori determinanti per l'efficacia del trattamento sono la <u>temperatura di rinvenimento</u> e il <u>tempo di permanenza</u>. La velocità di riscaldamento e raffreddamento, invece, non risultano particolarmente incisive sulla microstruttura del mezzo, in quanto questo non subisce variazioni strutturali in questa fase (T< $A_{c1}$ ). Tuttavia è preferibile un raffreddamento moderato, possibilmente in aria, in modo da non introdurre tensioni che potrebbero provocare distorsioni indesiderate.

Per quanto concerne il tempo di permanenza del pezzo in temperatura dipende da diversi fattori, in particolare dalla quantità di elementi presenti contemporaneamente in forno e dalle dimensioni di ciascuno di essi. Inoltre il basso tenore di carbonio va ad aumentare la stabilità al rinvenimento della martensite, ovvero produce una certa lentezza della martensite a trasformarsi, con la necessità di prolungare il mantenimento.

Riguardo la scelta della temperatura, per gli acciai al solo carbonio si fa riferimento a 4 stadi di rinvenimento:

- Primo stadio: T<250°C. In questa fase si ha una trasformazione della martensite in una forma meno fragile e meno dura. Si ha una diminuzione delle tensioni interne, con un leggero aumento della tenacità.
- Secondo stadio: T<400°C. Si ha la trasformazione dell'austenite residua in bainite inferiore, composta da ferrite e carburo ε. Poiché la trasformazione interessa piccole quantità del materiale, questo stadio viene poco scelto. Lo stesso risultato, infatti, viene raggiunto anche a temperature maggiori.
- Terzo stadio: 400-450°C. Si verifica la formazione della *troostite* di rinvenimento: una struttura allungata dalle ottime proprietà di resistenza a fatica.
- Quarto stadio: Fino ad A<sub>c1</sub>. Verso i 600°C si ha la trasformazione della martensite in *sorbite* di rinvenimento, che gode delle migliori proprietà di lavorabilità. Inoltre si verifica una notevole riduzione della quantità di dislocazioni.
- Negli acciai legati, in presenza di elementi carburigeni (indicati come M) in concentrazione complessiva minore del 5%, si evidenzia un quinto stadio del rinvenimento. Ad una temperatura superiore ai 500°C la mobilità degli elementi diventa importante e si ha la precipitazione di carburi dei soli elementi M, invece dei carburi misti del tipo (Fe,M)<sub>3</sub>C. Ciò comporta un aumento della durezza (*durezza secondaria*).

In questo studio si è voluto esaminare l'effetto di varie condizioni di rinvenimento sulla particolare struttura bainitica dell'S690.

In genere la bainite superiore e la perlite fine formatesi per raffreddamento continuo rispondono al rinvenimento semplicemente con una crescita e coalescenza dei carburi. (<sup>4</sup>)

Il riscaldamento alla temperatura indicata di 590°C, provoca la *poligonizzazione* e/o l'annichilimento delle dislocazioni con conseguente rilascio del carbonio costretto in esse. Questo, durante il mantenimento in temperatura, può diffondere e contribuire all'accrescimento della cementite e alla precipitazione di carburi secondo il processo descritto nel quinto stadio. La concentrazione complessiva degli elementi carburigeni è pari al 2.71% in peso, godono quindi di una certa mobilità. Nel caso più semplice di un rinvenimento singolo a 590°C per 6 ore (*Figura 2.4*) si ha la precipitazione di carburi di forma allungata ben dispersi nella matrice. Questa particolare conformazione è molto vantaggiosa per le proprietà meccaniche dell'acciaio: per gli acciai ad alta resistenza la tenacità all'impatto del metallo con struttura bainitica non dipende dalla forma dei cristalli ma prevalentemente dalla presenza di carburi segregati e dalla stabilità dell'austenite residua. (<sup>5</sup>) Infatti l'austenite che può essere presente, stabilizzata dall'eccesso di carbonio in essa disciolto, consiste in una fase duttile rispetto alla ferrite e apporta quindi un contributo favorevole alla tenacità complessiva del materiale. La sua trasformazione con il rinvenimento porta ad un'inevitabile rafforzamento della struttura a discapito della duttilità.

Rinvenimenti a temperature elevate, 550-650°C, causano considerevole perdita di resistenza nella matrice ferritica e possono portare all'aumento della resistenza all'impatto. In ogni caso, indagini al microscopio elettronico hanno mostrato che rinvenimenti ad alta temperatura di acciai con struttura iniziale bainitica comportano un aumento della disomogeneità in diverse sezioni per quanto riguarda il carbonio, causate dalla trasformazione bainitica in sé, e ciò causa un intenso accrescimento dei carburi preesistenti, che intensifica l'effetto di infragilimento. (<sup>5</sup>) Poiché l'austenitizzazione iniziale non è stata effettuata ad una temperatura molto lontana da A<sub>3</sub>, a seguito del rinvenimento non è presente austenite residua. La previsione teorica ha trovato pieno riscontro sperimentale mediante analisi diffrattometrica (XRD), infatti non è stata trovata una quantità apprezzabile di austenite in nessuno dei campioni esaminati.

Per evidenziare l'effetto del tempo di trattamento in questa fase uno studio si fa riferimento ad uno studio precedente sullo stesso materiale (<sup>6</sup>).



Figura 2.9: Rappresentazione tempo-temperatura del trattamento termico con doppio rinvenimento

Test eseguiti su campioni rinvenuti a diverse temperature comprese tra i 550°C e i 590°C hanno dimostrato che il trattamento migliore è composto da un rinvenimento a 590°C per 6 ore seguito da un secondo alla stessa temperatura per altre 4 ore. Il processo è rappresentato in *Figura 2.9* e in *Tabella 2.4* sono riassunti i risultati del lavoro sperimentale.

	Т	Tempo	ENERGIA ASSORBITA	MICRODUREZZA
IKATIAMENIO	[°C]	[ore]	[J]	HV <sub>0.2</sub>
Bonifica	570°	6	220	276
II rinvenimento	550°	4	243	273
II rinvenimento	580°	2	258	278
II rinvenimento	580°	4	271	273
II rinvenimento	580°	6	256	278
II rinvenimento	590°	2	270	279
II rinvenimento	590°	4	282	272
			Ottenuti da una media di 2 prove a	Ottenuti da una media di
			temperatura ambiente	5 prove

Tabella 2.4: Risultati di riferimento di esperimenti condotti su provini esposti a diverse condizioni di trattamento termico

Da quanto esposto si nota che al crescere della temperatura del secondo rinvenimento aumenta l'energia che il provino è in grado di assorbire. Mentre a parità di temperatura, aumentando il tempo di permanenza sopra le 4 ore si assiste ad una diminuzione della tenacità.

I valori di microdurezza si presentano tutti simili, con un calo di soli 4 HV tra il massimo e il minimo, variazione trascurabile se si considera un errore di misura di circa 10 HV.

Un ulteriore confronto tra campioni sottoposti a 10 ore di trattamento consecutive e divise in due rinvenimenti successivi di 6 e 4 ore ha evidenziato una notevole differenza nell'evoluzione dei precipitati.

Un rinvenimento prolungato favorisce l'accrescimento dei carburi già esistenti, accentuando il processo di degradazione bainitica. Infatti la precipitazione dei carburi si riduce nel tempo con il mantenimento a temperatura costante (<sup>3</sup>)

La variazione termica introdotta procedendo con due rinvenimenti (a parità di durata complessiva del trattamento) favorisce la nucleazione di nuove particelle piuttosto che la crescita delle preesistenti.

Durante questo trattamento i carburi subiscono le seguenti variazioni rispetto a quanto ottenuto dal primo rinvenimento:

• <u>Quantità</u>: la precipitazione di nuovi carburi ostacola la crescita della grana cristallina e aumenta ulteriormente la resistenza del materiale.

- Forma: i carburi passano da una forma allungata a sferica.
- <u>Composizione</u>: l'ordine di precipitazione e di variazione dei carburi è rappresentato schematicamente di seguito (<sup>4</sup>):

 $M_2C \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C + M_7C_3 \rightarrow M_6C$ 

Mentre un rinvenimento prolungato a 10 ore non ha prodotto miglioramenti sulle proprietà meccaniche, un secondo rinvenimento si è rivelato più efficace nell'aumento della tenacità.

#### 2.4 La microstruttura

Tutti i fattori sopra esposti concorrono a determinare la struttura dell'acciaio e da essa dipendono le proprietà meccaniche.

In questo elaborato si confrontano le strutture e le prestazioni relative ai trattamenti elencati:

- a) 1 rinvenimento a 590° per 6 ore;
- b) 1 rinvenimento a 590° per 10 ore;
- c) 2 rinvenimenti a 590° per 6 e per 4 ore;
- d) 2 rinvenimenti:  $590^{\circ}$  per 6 ore e  $570^{\circ}$  per 4 ore.

Le Figure 2.10 e 2.11 rappresentano le micrografie ottenute al microscopio ottico a 200 ingrandimenti dei materiali sottoposti ai trattamenti esaminati, ordinate secondo la stessa nomenclatura.



Figura 2.10: Microstruttura dell'acciaio ricotto a 590° per 6 ore (a) e per a 10 ore (b)



Figura 2.11: Microstruttura dell'acciaio dopo il doppio rinvenimento di cui il secondo è avvenuto a 590° (c) e a 570° (d) per 4 ore

Le microstrutture non differiscono molto l'una dall'altra, se non per un leggero affinamento dei grani nel caso dei campioni rinvenuti due volte. In tutti i casi le placchette di bainite si presentano molto sottili, orientate in diverse direzioni, distribuite in maniera omogenea. Poiché la struttura bainitica è già formata al primo rinvenimento, essa si conserva inalterata dopo il secondo rinvenimento, in accordo con quanto previsto nella teoria.

L'affinamento dei grani ha un effetto positivo sia sulla tenacità che sulla resistenza, quindi, in generale si può affermare che il risultato costituisce già un miglioramento prestazionale.

In *Figura 2.12*, è presentato il confronto tra le microstrutture dell'acciaio bonificato a 590° per 6 ore (*a*) e di quello sottoposto ad un secondo rinvenimento a 590°C per 4 ore (b). Le strutture non appaiono dissimili neppure ad ingrandimenti superiori in quanto si differenziano principalmente per l'aspetto e la distribuzione dei carburi che non sono osservabili attraverso microscopia ottica.



Figura 2.12: Micrografie a 1000 ingrandimenti ottenute con microscopio ottico. Confronto tra acciaio dopo bonifica a) e doppio rinvenimento b)

Immagini di maggiore interesse sono state ricavate con l'ausilio dei microscopi elettronici. Il microscopio elettronico a scansione (SEM) consente di visualizzare la distribuzione dei carburi nei campioni. Come si nota in *Figura 2.13*, non sono presenti carburi all'interno delle lamelle di ferrite. L'analisi della composizione dei carburi tramite EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ha consentito di verificare l'effettiva presenza dei carburi di composizione  $M_6C$ 

ed M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, prevista nel modello teorico.



Figura 2.13: Immagine SEM del materiale a seguito del doppio rinvenimento. Le lamelle di ferrite presentano particelle di cementite prevalentemente all'interfaccia con la matrice.

L'effetto di accentuata segregazione dei carburi è dovuto essenzialmente al basso tenore di carbonio della lega. Essa determina un diverso comportamento al rinvenimento della ferrite povera di carburi rispetto all'esterno.

La forma dei carburi è stata evidenziata al microscopio elettronico a trasmissione (TEM).

Dal confronto tra il materiale temprato e rinvenuto a 590°C per 6 ore (*Figura 2.14 a*) e quello rinvenuto alla stessa temperatura per 10 ore (*Figura 2.14 b*) si può notare il notevole ingrossamento dei carburi. La prima immagine, infatti, mostra carburi molto sottili e allungati, dalla distribuzione dimensionale piuttosto omogenea. Nella seconda si può notare una maggiore disomogeneità nonché una maggiore concentrazione di particelle di dimensioni maggiori.



Figura 2.14: Particolare della forma dei carburi dopo rinvenimento a 590°C per 6 ore (a) e per 10 ore (b)

A seguito del secondo rinvenimento si nota, invece, che i carburi, presenti in quantità nettamente maggiore sono disposti in modo molto più ravvicinato e presentano una forma tendenzialmente globulare (*Figura 2.15*). La notevole vicinanza tra le particelle favorisce il loro accorpamento.



Figura 2.15: Particolare dei carburi a seguito del doppio rinvenimento a 590°C per 6 e 4 ore.

Difetti quali i precipitati costituiscono un ostacolo al moto delle dislocazioni (*pinning effect*) provocando un aumento della resistenza e riducendo la duttilità. Nella ferrite, invece, povera di carburi le dislocazioni possono muoversi con più facilità e accumularsi all'interfaccia. Dunque, per effetto del trattamento termico la resistenza diminuisce nella ferrite, ma aumenta per effetto dell'aumentata concentrazioni di carburi. Per questo motivo il doppio rinvenimento risulta più efficace di quello singolo.

#### 2.5 Le proprietà meccaniche

Per questo studio si è posta maggiore attenzione alla valutazione della microdurezza e dei risultati della prova di resilienza. Si è, inoltre, voluto indagare sulla temperatura di transizione duttile-fragile che interessa questo tipo di acciaio impiegato a basse temperature. Per quanto riguarda la resistenza allo snervamento si può dire che il materiale risulta conforme

allo standard ( $\sigma_y$ =690 MPa).

#### 2.5.1 La microdurezza

Come già sottolineato il materiale in esame è costituito da lamelle sottili di ferrite e carburi di vari elementi. Questi ultimi costituiscono la fase più dura e resistente. La prova di microdurezza è stata effettuata su quattro campioni diversi; i risultati sono esposti in forma grafica in *Figura 2.16*.



Figura 2.16: Microdurezza HV valutata per il materiale bonificato per 6 ore, bonificato per 10 ore, con secondo rinvenimento a 590°C e con secondo rinvenimento a 570°C

Il materiale rappresentato in giallo è stato rinvenuto una sola volta a 590°C per 6 ore, per quello raffigurato in verde il rinvenimento è stato prolungato a 10 ore, la colonna rossa e quella blu indicano la microdurezza del materiale su cui è stato effettuato un secondo rinvenuto rispettivamente a 590°C e a 570° C per 4 ore.

Confrontando i valori medi di microdurezza Vickers ottenuti ed esposti in *Tabella 2.5*, si nota un calo di durezza di 13 HV tra il massimo e il minimo dei valori misurati. Essendo tale variazione prossima all'errore legato alla prova, si può assumere che la durezza resti invariata.

Tabella 2.5: Valori della microdurezza valutata per il materiale, in ordine: bonificato per 6 ore, bonificato per 10 ore, con secondo rinvenimento a 590°C per 4 ore e con secondo rinvenimento a 570°C per 4 ore.

	1R 6H	1R 10H	2R 6+4H	2R (570°)
HV <sub>02</sub>	271	279	266	268
scarto	11	7.6	9.3	8

#### 2.5.2 La tenacità e la transizione duttile-fragile.

Questa proprietà è stata valutata mediante prove di impatto in cui è stata misurata l'energia necessaria a rompere il provino a diverse temperature. Le informazioni riguardo il comportamento meccanico del materiale che si possono ricavare da questo tipo di test sono molteplici. La principale è senz'altro il valore della tenacità. I valori tratti da prove eseguite a diverse temperature sono sintetizzati in *Tabella 2.6* e rappresentati in forma grafica in *Figura 2.17*.



Figura 2.11: Grafico a colonne indicante la tenacità, con le relative barre d'errore, al variare della temperatura di esecuzione della prova d'impatto

		Energia assorbita [J]							
T [°C]	T [K]	1R 6H	1R 10H	2R 6+4H	2R (570°)				
-120	153,15	54,67	51,67	53,33	42				
-100	173,15	43,67	44,33	51	38,33				
-80	193,15	150,33	129,67	168,67	133				
-60	213,15	188,33	186,33	186,33	196,33				
-20	253,15	231	253,33	256,33	248				

Tabella 2.6: Valori medi della tenacità

Si può notare che diminuendo la temperatura di prova l'energia assorbita diminuisce notevolmente. Ciò indica il graduale passaggio del materiale da un comportamento di tipo duttile ad uno di tipo fragile. La superficie di frattura presenta una deformazione plastica tanto più grande quanto più il materiale è duttile. Un elemento che ha subito un cedimento di tipo fragile mostra, invece una superficie irregolare a causa della propagazione delle microcricche e conserva la forma e le dimensioni della superficie iniziale. In *Figura 2.18* sono presentate le superfici di frattura ordinate secondo la temperatura d'esecuzione della prova di tenacità.



Figura 2.18: Superfici di frattura dopo il test di impatto alle temperature riportate

Si noti come procedendo da destra a sinistra, verso temperature più basse la superficie presenti sempre meno segni di deformazione plastica fino alla frattura completamente fragile alla temperatura di 153,15 K (-120°C).

L'andamento descritto è riscontrabile in tutti i provini analizzati, in proporzione diversa.

In *Tabella 2.7* sono riassunti valori approssimativi di percentuale di area deformata e quindi sottoposta a frattura duttile.

		Ū		-	
T [°C]	T [K]	1R 6H	1R 10H	2R	2R (570°)
-120°	153.15	<10%	<10%	<10%	<10%
-100°	173.15	<10%	<10%	<10%	<10%
-80°	193.15	60%	70%	80%	70%
-60°	213.15	90%	90%	90%	80%
-20°	253.15	90%	90%	90%	100%

Tabella 2.7: Valori di area deformata da valutazione ottica qualitativa

La percentuale di frattura duttile nella prova a 253,15 K è superiore 90% per tutti i campioni, mentre a 193,15 K si riduce al 60% nei campioni bonificati e resta intorno all'80% in quelli sottoposti a doppio rinvenimento.

Per avere un ulteriore riscontro quantitativo riguardo la duttilità della frattura alle diverse temperature è possibile fare riferimento all'espansione laterale creatasi durante la prova. I valori riportati in *Tabella 2.8* sono stati misurati con l'ausilio di un calibro centesimale.

			ESPANSIONE LATERALE [mm]									
		15	R 6H	1R 10H		2R		2R (570°)				
T [°C]	T [K]	MEDIA	SCARTO	MEDIA	SCARTO	MEDIA	SCARTO	MEDIA	SCARTO			
-120	153,15	0,5	0,30	0,5	0,10	0,5	0,10	0,4	0,10			
-100	173,15	0,3	0,00	0,4	0,20	0,3	0,10	0,3	0,10			
-80	193,15	1,5	0,20	2,0	0,20	1,6	0,06	1,3	0,15			
-60	213,15	1,8	0,20	1,8	0,10	1,8	0,16	1,9	0,22			
-20	253,15	1,9	0,10	2,0	0,20	2,1	0,08	2,0	0,07			

Tabella 2.8: Espansione laterale in mm riscontrata sui provini dopo la prova d'impatto

Se una deformazione plastica superiore al 90% è associata ad una espansione laterale del 20% rispetto al lato iniziale del provino (di 1 cm), si può assumere che per le prove eseguite a -80°C, in cui l'espansione laterale supera il 10%, la frattura è ancora più del 50% duttile. La temperatura di transizione duttile-fragile è compresa tra -80 °C e -100 °C.

L'intervallo di transizione può essere visualizzato con più chiarezza tracciando la curva di transizione. Per un acciaio dolce questa assume tipicamente una forma sinusoidale caratterizzata da un limite superiore nella parte destra del grafico, relativa a temperature più alte, e un limite inferiore alle temperature più basse.

La curva di *Figura 2.19* delinea l'andamento dell'energia assorbita al variare della temperatura di prova.



Figura 2.19: Curva di transizione

Dal grafico risulta evidente la variazione di comportamento meccanico tra -60° e -100°C. Tale risposta ai test può essere in generale definita positiva, in quanto tutti i campioni godono di una struttura fine, caratteristica che permette di ottenere una temperatura di transizione bassa. All'interno dell'intervallo di temperature indicato si nota che la curva rappresentativa dell'acciaio sottoposto a doppio rinvenimento (curva rossa) è spostata verso valori più bassi rispetto alle altre e si presenta leggermente più "piatta" e per questo più stabile. Per il calcolo della temperatura di transizione duttile-fragile, secondo la definizione esposta nel capitolo precedente (paragrafo § 1.1.2) si ricerca il valore di temperatura alla quale l'energia assorbita si dimezza rispetto al limite massimo. Facendo riferimento alle curve di *Figura 2.19* il trattamento che assicura la temperatura di transizione più bassa è il doppio rinvenimento a 590  $^{\circ}$ C per 4 ore (circa -81  $^{\circ}$ C, 192.15 K). Seguono la bonifica tradizionale (-80  $^{\circ}$ C ovvero circa 193 K), il doppio rinvenimento con il secondo a 570  $^{\circ}$ C (-74  $^{\circ}$ C) e infine in rinvenimento singolo per 10 ore (-66  $^{\circ}$ C).

Le temperature appena elencate devono considerarsi indicative, poiché sono state calcolate attraverso un fitting dei dati con la curva costruita.

Come si può notare, infatti, i dati sperimentali relativi alla temperatura di -80 °C sono tutti sopra la curva tracciata, ma sono anche quelli soggetti al maggiore errore. Il risultato in realtà è significativo perché tale temperatura è prossima a quella di transizione.

Sebbene la misura non goda di elevata accuratezza si può sostenere che il risultato ottenuto sia soddisfacente in quanto complessivamente, a parità di temperatura di prova, l'acciaio doppiamente rinvenuto presenta una maggiore tenacità rispetto agli altri.

In definitiva il doppio rinvenimento, pur non comportando un'apprezzabile variazione strutturale determina un cambiamento nei meccanismi determinanti per le proprietà meccaniche:

- Risulta favorita la formazione di grani fini comportando un miglioramento sia della tenacità che della resistenza.
- La riduzione della resistenza della fase ferritica è adeguatamente compensata dall'aumento di resistenza e durezza dei carburi presenti a bordo grano.

L'affinamento dei grani, infatti, consente un più facile spostamento delle dislocazioni favorendo il meccanismo di frattura duttile anche a temperature più basse, ovvero un abbassamento della temperatura di transizione.

Il meccanismo attivo in campo fragile invece, è l'abbondante presenza di carburi. Questi, infatti, oltre ad ostacolare il moto delle dislocazioni, deviano il percorso delle cricche, aumentando l'energia necessaria al loro avanzamento, quindi da fornire per la frattura.

La frattura di un acciaio dalla struttura bainitica può essere considerata simile alla frattura di un materiale composito; ovvero una struttura più solida ha una più alta resistenza allo snervamento, mentre una fase più duttile assorbe l'energia fino alla propagazione della cricca. (<sup>2</sup>)

Il doppio rinvenimento, dunque, non determina un miglioramento netto di prestazioni, ma offre un migliore bilanciamento delle proprietà di tenacità e resistenza dell'acciaio rispetto a quanto ottenuto con il trattamento di bonifica.

# Capitolo 3

## La tempra intercritica

Il materiale che di seguito viene presentato è l'A182 F11 secondo la classificazione americana ASTM. Esso è un acciaio dolce, ad alta resistenza al cromo-molibdeno; è un acciaio molto tenace adatto alla forgiatura che solitamente viene impiegato allo stato bonificato.

In questa sede si confronta la struttura comune ottenuta mediante bonifica con quella derivante da un più lungo processo che prevede l'inserimento della tempra intercritica tra le operazioni di tempra e rinvenimento.

La tempra intercritica non è un trattamento termico convenzionale, ma è la tecnica più economica per la produzione di acciai "bifasici" o Dual Phase.

#### 3.1 II materiale

La composizione dell'acciaio, riportata in *Tabella 3.1*, presenta diversi elementi in lega aggiunti in piccole quantità.

С	Mn	Si	Р	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Sn	Al	V	Nb	Ti
0.10	0.46	0.55	0.005	0.001	0.08	1.29	0.18	0.56	0.006	0.032	0.003	0.005	0.002

Tabella 3.1: Composizione dell'acciaio A182 F11

Per quanto riguarda gli elementi principali questo acciaio non differisce molto dall' S690 analizzato nel capitolo precedente (vedi paragrafo §2.1).

La bassa concentrazione di carbonio, manganese, molibdeno e cromo riducono la temprabilità del materiale, costringendo ad elevate velocità di raffreddamento.

La resistenza risulta favorita dalla presenza di silicio, fosforo e manganese che contribuiscono all'aumento della stessa nella misura già espressa per quanto riguarda l'8690.

Anche in questo caso sono presenti elementi formatori di carburi (cromo, molibdeno, vanadio, niobio, titanio) i quali contribuiscono all'aumento della durezza complessiva.

Il titanio, inoltre contribuisce all'affinamento della grana austenitica.

Il <u>manganese</u>, oltre a migliorare la lavorabilità a caldo e la temprabilità, ha un ruolo fondamentale nella formazione di un acciaio bifasico.

Dal grafico di *Figura 3.1* si può vedere come la possibilità di ottenere un acciaio dual phase sia legata strettamente alla concentrazione di manganese e alla velocità di raffreddamento.



Figura 3.1: Concentrazione di manganese richiesta per l'ottenimento di un acciaio bifasico

Per gli acciai contenenti manganese la tempra intercritica ha effetti positivi solo se il tenore di carbonio è minore di 0.1%. Con contenuti maggiori di carbonio e più del 2-3% di manganese il trattamento è inefficace. (<sup>7</sup>)

Per il suo noto potere infragilente (*fragilità al rosso*) il f<u>osforo</u> deve essere quanto più possibile ridotto. Il quantitativo presente in questo caso è buono, molto inferiore allo 0.035% che costituisce il limite di accettabilità per gli acciai speciali.

Anche <u>zolfo</u>, va evitato per lo stesso motivo, anche se la sua azione viene inibita dal manganese, anch'esso presente in lega. La concentrazione molto limitata non costituisce un problema durante i trattamenti termici.

Il <u>rame</u> è un elemento gammageno solubile nella ferrite. Può tendere a segregare ai giunti di grano andando a penalizzare la duttilità del materiale.

L'<u>alluminio</u> è frequentemente utilizzato in concentrazioni comprese tra 0.03 e 0.07% in peso, per il calmaggio (eliminazione dell'ossigeno) degli acciai. Tale concentrazione ha anche un benefico effetto affinante della grana cristallina. L'azione grafitizzante di questo elemento tende a limitare la diffusione del carbonio

Il <u>niobio</u> produce carburi stabili dalla scarsa tendenza ad andare in soluzione. Per assolvere a questa funzione solitamente viene aggiunto in quantità dell'ordine dello 0.1%. La sua scarsità in questo caso non comporta la limitazione alla temprabilità dell'acciaio, ma la sua azione carburigena viene altresì ridotta.

Infine il <u>titanio</u> è in genere un elemento alfageno, presente anch'esso in concentrazione troppo bassa per avere un effetto importante sulle temperature di trasformazione. La sua fortissima affinità col carbonio lo rende uno degli elementi più carburigeni in assoluto.

Nonostante la blanda alligazione, l'effetto che la composizione produce sulle temperature critiche dell'acciaio può essere comunque valutato. Queste sono state ricavate mediante le relazioni (2.1), (2.2) e (2.3) del capitolo precedente e riassunte in *Tabella 3.2*.

A <sub>c1</sub> =752.84±11.5 °C	A <sub>c3</sub> =902.97±16.7 °C	Ms=490.83 °C	M <sub>f</sub> =275.83 °C
A <sub>c1</sub> =1025.99±11.5 K	A <sub>c3</sub> =1176.12±16.7 K	M <sub>s</sub> =763.98 K	M <sub>f</sub> =548.98 K

 Tabella 3.2: Temperature critiche calcolate per l'acciaio A182 F11

Al fine di seguire meglio l'effetto dei trattamenti termici sulla struttura, si rende necessario l'utilizzo dei diagrammi di raffreddamento continuo (CCT). In questo modo si può almeno in parte prevedere la microstruttura ottenibile per determinate velocità di raffreddamento. Con l'ausilio del software di simulazione JMatPro è stato ricavato il diagramma di raffreddamento continuo CCT di *Figura 3.2*. Esso è stato determinato considerando l'effettiva temperatura di austenitizzazione scelta per il trattamento, equivalente a 920°C.

Come mostra la *Figura 3.2*, per velocità di raffreddamento superiori a 10°C/s, si può ottenere una struttura prevalentemente martensitica. Tale raffreddamento è senz'altro compatibile con lo spegnimento in acqua agitata praticata sul componente. Una velocità molto elevata si rende indispensabile per la formazione della struttura bifasica a causa della bassa concentrazione di manganese.



Figura 3.2: Diagramma di raffreddamento continuo dell'acciaio A182 F11

### 3.2 La forgiatura

La deformazione a caldo in questo caso ha consentito di formare l'acciaio in un blocco delle dimensioni 300 x 300 x 670mm.



Figura 3.3: Esempio di forgiatura

L'operazione è stata eseguita a caldo, quando il materiale è in fase austenitica. L'elevata temperatura consente la deformazione per compressione senza provocare incrudimento. II processo permette di introdurre un affinamento dei grani che si conserva con i trattamenti termici successivi.

#### 3.3 I trattamenti termici

L'acciaio così formato viene sottoposto comunemente a tempra e rinvenimento secondo il ciclo di trattamento semplificato come segue:

- Austenitizzazione a 920°C per 5 ore,
- Tempra in acqua agitata,
- Rinvenimento a 710° per 10 ore.

La bonifica appena descritta è schematizzata in Figura 3.4.



Figura 3.4: Rappresentazione del ciclo termico di bonifica dell'acciaio A182 F11

#### 3.3.1 La bonifica

La temperatura di austenitizzazione di  $920^{\circ}$ C risulta essere poco superiore a quella di trasformazione A<sub>c3</sub>. Ciò riduce la presenza di austenite residua a fine trattamento. In generale questa va evitata perché risulta instabile a temperatura ambiente e tende a trasformarsi con un'espansione che può causare distorsioni nel pezzo finito o addirittura in servizio.

Durante la tempra, l'agitazione del bagno permette la rottura dello strato di vapore caratteristico del primo stadio di raffreddamento, raggiungendo prima il secondo stadio (vedi § 2.3.1).

In questa fase il calore viene estratto dal componente in maniera più efficace e la trasformazione dell'austenite avviene più rapidamente. Rispetto al trattamento esposto riguardo l'S690, il mezzo di spegnimento risulta più drastico. La microstruttura dopo tempra risulta prevalentemente martensitica anche in parti più interne del pezzo, ad indicare anche una buona penetrazione.

La temperatura scelta per il rinvenimento è piuttosto inusuale: essendo molto vicina ad  $A_{c1}$  è particolarmente elevata. La scelta di tale condizione, insieme al prolungato mantenimento in temperatura è sicuramente dato da una certa stabilità al rinvenimento mostrata dalla martensite. Il trattamento così eseguito assicura la totale eliminazione sia delle tensioni interne che dell'austenite residua. Inoltre una temperatura tanto elevata favorisce la trasformazione della martensite in una forma di sorbite molto fine ed omogenea. Questa è costituita da ferrite e cementite in forma globulare finemente dispersa. Una struttura di questo tipo offre ottime prestazioni di resistenza e per questo trova grande applicazione.

In alternativa a questo trattamento, con l'intento di migliore la tenacità del materiale, si è effettuata una tempra intercritica successivamente alla prima tempra da 920°C.

#### 3.3.2 La tempra intercritica

Il trattamento prende questo nome perché viene effettuato a partire da una temperatura compresa tra  $A_{c1} e A_{c3}$ , in campo di coesistenza tra la fase austenitica e ferritica (*Figura 3.5*). La struttura determinata da questo tipo di trattamento dipende fortemente non solo dalle modalità con cui viene eseguito, ma soprattutto dai trattamenti che lo precedono.



Figura 3.5: Rappresentazione schematica, sul diagramma ferro carbonio, della temperatura intercritica per la percentuale di carbonio pari allo 0.1% in peso.

Per chiarire le trasformazioni che portano, come già accennato, all'ottenimento dell'acciaio Dual Phase di seguito viene presentato (*Figura 3.6*) l'intero ciclo termico:

- Austenitizzazione a 920°C per 5 ore,
- Tempra in acqua agitata,

:

- Riscaldamento alla "temperatura intercritica" di 840°C per 5 ore,
- Tempra in acqua agitata,
- Rinvenimento a 710° per 10 ore.



Figura 3.6: Ciclo termico comprendente la tempra intercritica eseguito sul componente forgiato in A182 F11

La prima tempra, essendo eseguita con le stesse modalità delineate per quanto riguarda la bonifica semplice, dà luogo alla stessa struttura martensitica.

Il riscaldamento e mantenimento isotermo alla temperatura intercritica di 840° C per 5 ore comporta la parziale austenitizzazione dell'acciaio: la martensite si dissocia gradualmente in ferrite ed austenite.

Raffreddando molto rapidamente utilizzando come mezzo acqua agitata, la parte di acciaio che si trova allo stato austenitizzato si trasforma nuovamente in martensite. La struttura che si ottiene in questo stadio è composta, quindi, da *ferrite intercritica* e martensite.

La zona intercritica  $\alpha+\gamma$  può essere raggiunta anche raffreddando dalla temperatura di austenitizzazione, per poi temprare. Il trattamento termico specifico sarebbe caratterizzato dallo stesso tipo di trasformazioni, ma "la forma e il numero di fasi può differire". (<sup>7</sup>)

Nel caso in cui la temperatura intercritica venga raggiunta in raffreddamento la struttura ottenuta presenterebbe la ferrite accumulata ai bordi grano e tra i grani (<sup>7</sup>), invece che distribuita omogeneamente in forma aciculare. Ciò ha un enorme impatto sulle proprietà meccaniche, specialmente sulla tenacità. Infatti l'effetto della tempra intercritica è osservato solo con una struttura cristallograficamente ordinata in origine, che assicura precipitati di ferrite fini e aciculari, orientati uniformemente. (<sup>7</sup>)

Risulta chiaro il ruolo della tempra preventiva nel conferire all'acciaio una struttura omogenea sulla quale la tempra intercritica va ad agire modificando la forma della ferrite intercritica e procedendo alla trasformazione dell'austenite circostante in martensite.

La presenza della ferrite intercritica durante la trasformazione martensitica impedisce il suo accrescimento favorendo la formazione di una struttura che è tanto più fine e assottigliata quanto più è spinta la dispersione delle fasi da cui ha origine.

In realtà la modalità per cui viene favorita la formazione della struttura lamellare tutt'ora non è ben chiara. Una delle possibili ragioni potrebbe essere il ritardo della ricristallizzazione della ferrite durante il riscaldamento alla temperatura intercritica provocata dal niobio che forma particelle non solubili NbC. (<sup>8</sup>)

Infine, a seguito della tempra intercritica, il materiale è sottoposto ad un rinvenimento di 10 ore a 710°C, così come previsto per i campioni bonificati. L'effetto del rinvenimento consiste nella trasformazione della martensite in sorbite, con le stesse modalità descritte nel paragrafo precedente. La struttura definitiva consiste di sottili lamelle di ferrite, che non subisce trasformazioni strutturali, intervallate da sorbite. Ad essa è dovuto il miglioramento delle proprietà meccaniche, poiché la ferrite assicura una buona duttilità e la più dura martensite (rinvenuta) ricopre il ruolo di elemento portante, formando un particolare esempio di materiale composito. (<sup>8</sup>)

Le prestazioni di un materiale composito non sono semplici da esaminare in quanto non sono sempre riconducibili ad un'espressione semplice, funzione delle prestazioni delle fasi che lo costituiscono. In questo caso si può identificare la ferrite come matrice, sia perché è la parte meno prestazionale, sia perché è presente in maggiore quantità, mentre la martensite costituisce il rinforzo. Le quantità delle rispettive fasi sono definite dalla scelta della temperatura intercritica: al suo aumento, cresce la quantità di austenite che si forma e di conseguenza la frazione volumetrica di martensite ( $V_M$ ) che si ottiene col raffreddamento.

Con l'aumento della temperatura intercritica si assiste anche ad una riduzione della concentrazione di carbonio nell'austenite e quindi nella successiva martensite. Ovvero la scelta di una temperatura intercritica più elevata comporta la formazione di una maggiore quantità di austenite contenente meno carbonio.

È noto che la resistenza della martensite, che in questo caso costituisce il rinforzo, è proporzionale al suo contenuto di carbonio. Ciò costituisce un limite per le proprietà dell'acciaio: la scelta della temperatura costituisce un'inevitabile compromesso tra il volume percentuale di rinforzo e la sua efficacia.

Anche se la resistenza (microdurezza) della fase martensitica diminuisce con l'aumentare della sua frazione volumetrica  $V_M$  a causa della diminuzione del contenuto di carbonio con l'aumentare della temperatura di tempra, quella della fase ferritica aumenta con  $V_M$ . (<sup>8</sup>)

Infatti il carbonio che non diffonde nell'austenite resta nella fase ferritica aumentandone la durezza.

Al contempo una fase ferritica povera di carbonio presenta una maggiore duttilità contribuendo in modo essenziale alla tenacizzazione della struttura nel suo complesso, una risposta duttile alle prove d'impatto. Ciò comporta un abbassamento della temperatura di transizione duttile-fragile. Inoltre, diversi studi sugli acciai dual-phase hanno affermato che i microvuoti, caratteristici della frattura duttile, nucleano preferenzialmente all'interfaccia tra ferrite e martensite o in presenza dei precipitati nella ferrite. (<sup>9</sup>)

Inoltre, la microstruttura di un acciaio bifasico esibisce una efficace resistenza alla propagazione delle cricche una volta che queste abbiano nucleato. (<sup>9</sup>)

In presenza di una cricca da frattura fragile, infatti, la struttura consente la propagazione della stessa attraverso la ferrite per deviarla in presenza della dura martensite.



Questa modalità di comportamento viene schematizzata in Figura 3.7.

Figura 3.7: Schema semplificativo che mostra le direzioni preferenziali di propagazione della cricca di frattura fragile nella struttura composta da ferrite e sorbite dell'acciaio Dual-Phase (9)

Nella Figura 3.7 è evidente come la cricca segua percorsi preferenziali lungo la direzione dei grani ferrite (a) o lungo le interfacce tra ferrite e martensite rinvenuta (b).

Anche per quanto riguarda l'aspetto di criticità dell'interfaccia tra le due fasi, l'acciaio dualphase presenta il tipico comportamento dei materiali compositi dall'interfaccia molto forte.

In generale, quindi, la tempra intercritica di un acciaio strutturale legato con cromo, silicio e nichel risulta in una maggiore tenacità all'impatto, riduce la suscettibilità all'infragilimento da tempra e abbassa la soglia di transizione duttile-fragile; ma al contempo riduce le caratteristiche di durezza e di resistenza al confronto con gli acciai temprati a temperature sopra  $A_{C3}$ . (<sup>7</sup>)

#### 3.4 La microstruttura

In questo paragrafo vengono confrontate le strutture esaminate a seguito dei trattamenti appena descritti. In particolare si presentano le micrografie a 200 ingrandimenti dei campioni bonificati (*Figura 3.8*) e quelli sottoposti a tempra intercritica (*Figura 3.9*) secondo le modalità descritte nel paragrafo precedente.

Le figure affiancate mostrano campioni estratti dallo stesso componente, ma a profondità diverse. In particolare i campioni di sinistra (*Figure 3.8a e 3.9a*) sono estratti a 75 mm dal bordo, mentre quelli di destra (*Figure 3.8b e 3.9b*) sono ricavati a 20 mm dal bordo.



Figura 3.1: Micrografie a 200x dell'acciaio A182 F11 bonificato. Campioni estratti a 75mm (a) e a 20mm (b) dalla superficie



Figura 3.2: Micrografie a 200x dell'acciaio A182 F11 esposto a tempra, tempra intercritica e rinvenimento. Campioni estratti a 75mm (a) e a 20mm (b) dalla superficie

La differenza microstrutturale tra i campioni è evidente.

I campioni bonificati (*Figura 3.8*) mostrano una struttura tipicamente sorbitica che si presenta molto fine ed omogenea in entrambi i casi. *L'immagine 3.8b*, relativa al campione più superficiale conferma un'elevata dispersione delle fasi dovuta alla maggiore efficacia della tempra. La stessa caratteristica si può riscontrare dal confronto tra le *Figure 3.9a e 3.9b*.

La struttura dell'acciaio bifasico è notevolmente definita. La fase ferritica è prevalente, come prevedibile, essendo la temperatura intercritica di 840°C non molto vicina ad  $A_{C3}$ . Nel campione superficiale, dove sia la prima che la seconda tempra sono più efficaci il volume di martensite è maggiore, così come la distribuzione delle fasi che deriva da una struttura previamente ben dispersa.

L'effetto è sicuramente positivo comportando una maggiore resistenza (proporzionale al volume di martensite  $V_M$ ) nella parte esterna del componente.

Essendo più evidente il confronto tra le strutture più superficiali, nel seguito di questa trattazione si propongono le micrografie dei soli campioni appena indicati.

La microstruttura è ben evidenziata anche ad ingrandimenti maggiori. La *Figura 3.10* mostra il confronto tra campioni sorbitici (a) e Dual Phase (b) a 500 ingrandimenti, mentre la successiva *Immagine 3.11* ripropone lo stesso confronto a 1000x.



Figura 3.40: Micrografie ottiche a 500x di un campione bonificato (a) prevedente la tempra intercritica (b)



Figura 3.31: Micrografie ottiche a 1000x di un campione bonificato (a) prevedente la tempra intercritica (b)

In queste immagini si nota una concentrazione dei precipitati nella sorbite, a discapito della ferrite che si presenta povera di carburi. L'effetto è dovuto al basso contenuto di carbonio il quale, mentre nell'acciaio bonificato è distribuito più omogeneamente, durante la tempra intercritica segrega secondo le condizioni imposte dalla temperatura scelta. In questo caso, con una temperatura di 840°C si ha una struttura con un moderato volume di martensite ma più ricca di carbonio rispetto alla ferrite.

La segregazione dei precipitati è ancora più evidente nel confronto al microscopio elettronico a scansione (SEM) proposto in *Figura 3.12*.

Tale disposizione delle fasi, per i motivi descritti nel paragrafo precedente, favoriscono l'aumento della quantità di energia che il materiale può assorbire nella prova d'impatto.



Figura 3.5: Microscopia elettronica di un campione bonificato (a) prevedente la tempra intercritica (b)

#### 3.5 Le proprietà meccaniche

In questo paragrafo si presentano i risultati delle prove meccaniche condotte per testare le proprietà di tenacità e resistenza dell'acciaio Dual-Phase al confronto con quello bonificato.

Si vedrà che mentre l'acciaio sottoposto a tempra e rinvenimento offre migliori prestazioni di resistenza, la struttura Dual-Phase, ottenuta grazie alla tempra intercritica, migliora la tenacità e riduce la temperatura di transizione senza rinunciare alla resistenza.

I campioni esaminati sono stati estratti sia in direzione longitudinale che trasversale del componente. In *Tabella 3.3* sono presentati i risultati delle prove di impatto e di trazione sui campioni distinguendo le due direzioni di taglio. Le prove di impatto, per tutti i campioni sono state eseguite alla temperatura di -20 °C (253.15 K) e sono rappresentativi della media di tre prove.

Dal confronto dei dati in tabella si può notare che la differenza tra i campioni estratti in direzione longitudinale e trasversale è minima anche se leggermente maggiore nel caso dei provini da tempra intercritica. Questo comportamento si può spiegare considerando che la struttura bonificata è senz'altro più omogenea nelle tre direzioni, mentre la struttura oblunga dei grani ferritici introduce una direzione preferenziale sia per le deformazioni che per la propagazione delle cricche.

TT	Profondità	Direzione	S [MPa]	R [MPa]	A%	Z%	S/R %	KV[J]	scarto	Espansione laterale	scarto
Bonifica	75	L	417	547	33.2	76.2	76%	18.3	4	0.13	0.06
	15	Т	419	552	31	75.4	76%	41	49.4	0.5	0.69
	20	L	434	563	31.4	76.2	77%	133.7	74.5	1.63	0.8
	20	Т	430	560	32	77	77%	48.3	35.4	0.57	0.57
Tempra intercritica	75	L	322	499	37	77.7	65%	163.7	17.5	2.27	0.15
	15	Т	312	489	38	78.5	64%	178.7	54.5	2.13	0.46
	20	L	354	512	37.4	79.9	69%	255	63	2.27	0.06
		Т	321	495	38.8	77	65%	152	130	1.6	1.04
Minimo richiesto			310	515	18	40		54		0.38	

 Tabella 1.3: Tabella riassuntiva di prove meccaniche eseguite su campioni tagliati in direzione trasversale (T) e

 longitudinale(L) del pezzo.Le prove di impatto (KV) sono state condotte a -20°C.

L'anisotropia introdotta è mitigata dal fatto che le lamelle di ferrite, sono orientate in molteplici direzioni nello spazio, provvedendo ad omogeneizzare le proprietà nel complesso.

Si noti che nel metallo sottoposto a tempra intercritica le proprietà a trazione sono peggiori rispetto al bonificato. Infatti, come già accennato la resistenza dipende dalla quantità di martensite rinvenuta presente e dal suo contenuto di carbonio; entrambi i fattori sono minori nel caso della tempra intercritica.

In compenso il trattamento introduce un notevole miglioramento delle proprietà di impatto. Risultano molto più elevate sia la tenacità che l'espansione laterale misurata.

Nei dati presentati di seguito non si effettua più la distinzione tra campioni estratti in senso longitudinale o trasversale, poiché le proprietà sono simili.

#### 3.5.1 La microdurezza

I risultati di misurazione riguardanti la microdurezza Vickers  $HV_{0.2}$  sono presentati in *Tabella* 3.4 e in forma grafica in *Figura 3.13*.



Figura 3.6: Confronto di microdurezza tra i campioni più superficiali bonificati e sottoposti a tempra intercritica

Essi sono relativi ai campioni più superficiali e per questo sono da intendersi come massimi.

Si ricorda che oltre allo scarto quadratico medio è da considerare un errore di misura di circa 10 HV, dovuti alla modalità di misura delle diagonali dell'impronta.

	Bonificato	Tempra intercritica
Microdurezza HV <sub>0.2</sub>	184	160
Scarto	4.4	5.46

Tabella 3.2: Dati di microdurezza calcolati su 7 prove

I risultati confermano quanto ottenuto nelle prove di trazione, ovvero un calo di prestazioni resistenziali del materiale con struttura dual-phase rispetto al bonificato.

La ragione è da ricondursi quindi alla distribuzione non omogenea dei precipitati dall'elevata durezza. Infatti con una preponderanza di ferrite "acarburica" la microdurezza misurata non può che essere bassa (si faccia riferimento alle micrografie del paragrafo precedente considerando che le impronte di indentazione sono di dimensioni comprese tra 45 e 50  $\mu$ m).

#### 3.5.2 La tenacità e la transizione duttile-fragile

Attraverso prove d'impatto eseguite a temperature comprese tra -60 °C e 20 °C (temperatura ambiente) si è valutata la tenacità dei campioni. I risultati sono esposti in *Tabella 3.5* e in *Figura 3.14*. I dati sono rappresentativi delle medie di tre prove a seguito delle quali è stata misurata l'espansione laterale mediante un calibro centesimale.

	T[K]	T [°C]	Energia media [J]	Scarto	Espansione laterale [mm]	Scarto
	293.15	20	239,0	13,1	2.3	0.1
BONIFICA	253.15	-20	153,7	105,1	1.7	1
	243.15	-30	50,7	48,8	0.7	0.6
	127.15	-46	12,8	3,3	0.2	0.1
	213.15	-60	7,0	2,3	0	0.1
TEMPR A	293.15	20	264,3	15,8	2.5	0
INTERCRITICA	253.15	-20	152,0	130,0	1.6	1
	243.15	-30	141,7	111,3	1.6	1.2
	127.15	-46	14,2	9,9	0.1	0.2
	213.15	-60	9,7	2,6	0.1	0.1

Tabella 3.3: Risultati delle prove di impatto Charpy alle temperature indicate



Figura 3.7: Grafico a colonne, con relative barre d'errore. Rappresenta l'energia accumulata durante prove di impatto a diverse temperature, eseguite su campioni bonificati (rosso) e sottoposti a tempra intercritica (blu).

L'energia assorbita dall'acciaio Dual-Phase è maggiore rispetto al bonificato a temperatura ambiente e significativamente alla temperatura di -30 °C. Ciò sta ad indicare una riduzione della temperatura di transizione duttile-fragile che può essere di più semplice visualizzazione nella *Figura 3.15*.



Figura 3.8: Curva di transizione dell'acciaio A182 F11 sottoposto a bonifica (rosso) e a tempra intercritica (blu)

Se, inoltre, si fa riferimento alla definizione espressa nel paragrafo §1.1.2, si può confermare un miglioramento nel comportamento del materiale considerando che l'energia assorbita si dimezza per temperature di circa -25 °C per l'acciaio Dual-Phase e -20 °C per il bonificato, con un miglioramento quindi di 5 °C. La valutazione tiene conto del maggiore errore associato alla prova eseguita a -30 °C.

Sebbene non si possa dare una valutazione quantitativa certa della temperatura di transizione duttile-fragile, si può affermare con sicurezza che ricade nell'intervallo tra -40 °C e -20 °C, e che a parità di temperature in questo range il materiale sottoposto a tempra intercritica mostra un comportamento più duttile.

Le immagini SEM riportate di seguito rappresentano della superficie di frattura a seguito della prova di impatto a -20 °C su un provino di acciaio A182 F11 Dual-Phase.

Esse mostrano chiaramente che la frattura è di tipo misto e presenta in zone diverse le caratteristiche delle diverse modalità di cedimento.



Figura 3.9: Area del provino che mostra accostate le modalità di frattura duttile (in alto) e fragile (in basso)



Figura 3.10: Confronto tra aree del provino fratturate per clivaggio (a) e in modo duttile per (b)

Si noti, nel caso della frattura fragile in *Figura 3.17*, la presenza di piani di clivaggio molto regolari, orientati nella stessa direzione.



Figura 3.11: La frattura fragile si presenta sia transgranulare che intergranulare

In definitiva, quindi, la tempra intercritica modifica profondamente la microstruttura del materiale ottenendo un notevole impatto sul suo comportamento meccanico.

- La resistenza e la durezza risultano proporzionali alla frazione volumetrica di martensite rinvenuta e al suo contenuto di carbonio,
- La tenacità risulta migliorata grazie alla conformazione lamellare della più duttile fase ferritica.

## Conclusioni

In questo testo sono stati discussi gli effetti prodotti dai trattamenti termici di <u>doppio</u> <u>rinvenimento</u> sulla struttura bainitica dell'acciaio EN 10025-6 S690, e di <u>tempra intercritica</u> sull' A182 F11. Entrambi i materiali sono classificati come acciai strutturali bassolegati ad alta resistenza. I suddetti processi sono stati introdotti nel ciclo di trattamento termico successivo alla forgiatura con l'intento di aumentare la tenacità del metallo senza comprometterne la resistenza, ed abbassare la temperatura di transizione duttile-fragile cui è soggetto.

Attraverso analisi di microscopia ottica ed elettronica è stato possibile verificare che la struttura del metallo rispondesse a quanto previsto dal modello teorico. Essendo questo tracciato grazie al confronto con lavori precedenti, condotti su materiali simili. Al contempo i test di impatto e di microdurezza effettuati, nella maggior parte dei casi, hanno confermato il miglioramento delle proprietà meccaniche rispetto agli stessi materiali bonificati.

Per quanto concerne il doppio rinvenimento, esso non ha prodotto una sensibile variazione della microstruttura rispetto a quanto ottenuto dalla bonifica, ma si è dimostrato migliorativo dal punto di vista delle proprietà d'impatto. Di particolare interesse risultano le variazioni introdotte dal nuovo rinvenimento sulle proprietà dei precipitati: incremento di quantità e dimensioni, oltre che una modifica della composizione. La loro espulsione dalla fase ferritica permette la costituzione di un acciaio dal comportamento meccanico simile ad un composito in cui le due fasi rivestono ruoli differenti nella determinazione delle proprietà complessive della struttura. Bilanciando l'aumento di resistenza di una fase con un'eguale diminuzione nell'altra, se ne è conservato inalterato il valore complessivo. La scelta di temperatura e tempo di rinvenimento determinano la proporzione in cui si ottiene l'aumento o la riduzione della resistenza nell'una o nell'altra fase.

Un simile meccanismo di tenacizzazione è stato prodotto nell'acciaio F11 attraverso la tempra intercritica, che ha comportato una notevole variazione microstrutturale del metallo rispetto alla convenzionale struttura sorbitica da bonifica. In questo caso la struttura composta da lamelle di ferrite e martensite rinvenuta è stata prodotta temprando a partire da una temperatura

appartenente alla zana bifasica ferrite-austenite e sottoponendo il componente ad un rinvenimento prolungato. I risultati sperimentali hanno mostrato un incremento considerevole delle proprietà d'impatto con un abbassamento della temperatura di transizione, ma anche una diminuzione delle prestazioni resistenziali del metallo. L'effetto è dovuto alla diminuzione della quantità di martensite, principale responsabile di durezza e resistenza. La stessa quantità, così come la distribuzione del carbonio tra le due fasi che compongono la struttura dipendono dalla scelta della temperatura intercritica.

Un'ipotesi da valutare potrebbe essere la leggera riduzione della suddetta temperatura, che consenta di aumentare la frazione volumetrica di martensite dalla minore resistenza, e un aumento della stessa nella fase ferritica per effetto del maggiore contenuto di carbonio. L'opportuna selezione della temperatura dovrebbe portare ad un aumento della resistenza e una riduzione della tenacità che, se ben bilanciate, possono definire il trattamento complessivamente migliorativo rispetto alla bonifica.

Un limite importante a questa trattazione, ma che può essere di ispirazione per approfondimenti futuri, è costituito dall'esiguo numero di prove di impatto effettuate. Tali prove sono per loro natura dispendiose e dalle condizioni difficili da controllare; ciò comporta un'inevitabile perdita di precisione della misura. L'errore, come si nota, è elevato e perciò il confronto quantitativo tra i campioni si rende difficile. Per avvalorare quanto esposto, soprattutto in merito alle temperature di transizione duttile fragile, si potrebbe incrementare il numero di prove all'intervallo di transizione individuato in questo lavoro, in modo da individuarne la soglia con maggiore precisione.

In conclusione i risultati ottenuti mediante i trattamenti descritti sono da ritenersi soddisfacenti. Sebbene non tutti gli obiettivi posti all'inizio dello studio possano considerarsi raggiunti, l'analisi qualitativa può definirsi complessivamente positiva. Inoltre lo studio dell'evoluzione microstrutturale ha permesso di chiarire i meccanismi che concorrono alla definizione delle proprietà meccaniche, aprendo la strada a possibili modifiche ai trattamenti descritti che possano consentire il raggiungimento delle caratteristiche desiderate.

## **Riferimenti bibliografici**

- 1. ASM Metal handbooks, Vol.4- *Heat treating* (9<sup>th</sup> edition);
- A.Yu. Kaletin, A.G. Ryzhkov, and Yu. V. Kaletina, (2015) Enhancement of Impact Toughness of Structural Steel upon Formation of Carbide-Free Bainite, The Physics of Metals and Metallography, vol.116, No.1, pp109-114;
- G. M. Paolucci (2004), Lezioni di Metallurgia per la laurea in Ingegneria Meccanica (2<sup>a</sup> edizione), Edizioni Libreria Progetto;
- 4. H. K. D. H. Bhadeshia. *Bainite in steels* (2<sup>nd</sup> edition);
- 5. A. Yu. Kaletin, A.G. Ryzhkov, and Yu. V. Kaletina,(1988) *Alloying and heat treatment of steels with bainitic structure*, Plenum publishing corporation;
- M.Toldo, D. Chukin, L.Pezzato, C.Gennari, K.Brunelli, A.Franzo, F.Sella, M.Toniolo, M.Dabalà, Studio dell'effetto di rinvenimenti multipli sulle caratteristiche Meccaniche di un acciaio S690;
- A. M. Polyakova and V. D. Sadovskii, "Intercritical quenching" of structural steels, Institute of Physics of Metals, Academy of Science of USSR. Translated from Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, No 1, pp. 5-8, Gennaio, 1970;
- De-Zhuang Yang, Xue-Wen Sun, Ting-Chuan Lei, Effect of intercritical quenching on microstructure and tensile properties of steels 15 and 15Mn2Nb, Journal of material science 18 (1983);
- J. Kang, C. Wang, G. D. Wang (2012), Microstructural characterization and impact fracture behavios pf a high-strength low-alloy steel treated by intercritical heat treatment. Material Science and Engineering A553, Elsevier;
- 10. ASM Metal handbooks, Vol.11-Failure Analysis and Prevention (9th edition);
- 11. G. A. Filippov, V. I. Izotov, N. A. Komkov, E. Yu. Kireeva, *Effect of tempering temperature* on failure resistance of wheel steel with a structure of martensite and lower bainite;
- J. Cwiek, J. Labanowski, S. Topolska, *The effect of long-term service at elevated temperatures on structure and mechanical properties of Cr-Mo-V steel*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol 49, Maggio 2011, pp 33-39;
- Mengting Fan, Mingyue Sun, Diazhong Li, *Effect of Microstructural Eolution on Mechanical properties of 55NiCrMoV7 Steel*, Advanced Materials Research Vols. 287-290 (2011), pp 848-852.