

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**



**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**Laurea Magistrale**

**in**

**INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**Tesi di Laurea**

***STUDIO SULLA DINAMICA DI PRECIPITAZIONE DI CARBURI  
IN UN ACCIAIO AL MANGANESE***

Relatore: Chiar.<sup>mo</sup> Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Claudio Maranzana

Correlatore: Ing. Rodrigo Lencina

Laureando: Claudio Cason

**ANNO ACCADEMICO 2012 - 2013**



# INDICE GENERALE

---

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>1. Acciai austenitici al manganese</b> .....	3
1.1 Effetto della composizione chimica sulla segregazione.....	6
1.2 Proprietà fisiche e meccaniche.....	7
1.2.1 Limite di snervamento .....	9
1.2.2 Incrudimento.....	10
1.2.3 Allungamento a frattura.....	11
1.2.4 Resilienza.....	12
1.2.5 Resistenza a ossidazione e corrosione .....	14
1.2.6 Durezza.....	15
1.2.7 Resistenza all'usura .....	15
1.2.7.1 Usura abrasiva.....	16
1.2.7.2 Usura da cavitazione .....	17
1.2.7.3 Usura a fatica.....	19
1.2.7.4 Fretting wear .....	20
1.2.7.5 Misura dell'usura .....	22
1.3 Incrudimento .....	23
1.3.1 Trasformazione martensitica .....	25
1.4 Meccanismi di infragilimento .....	28
1.4.1 Effetto della temperatura .....	28
1.4.2 Effetto di ossidi e nitruri.....	28
1.4.3 Effetto del fosforo.....	29
1.4.4 Effetto dei carburi.....	29
1.4.5 Effetto della deformazione plastica .....	32
1.5 Elementi alfa e gamma .....	34
<b>2. Descrizione del processo di frantumazione e macinazione</b> .....	38
2.1 Frantumazione.....	39
2.1.1 Frantoi a mascelle .....	40
2.1.2 Frantoi rotativi .....	41
2.1.3 Frantoi a cilindri .....	41
2.1.4 Frantoi a martelli.....	42
2.2 Macinazione .....	43

2.2.1 Mulini a barre .....	43
2.2.2 Mulini a sfere .....	43
2.2.3 Mulini a martelli.....	43
<b>3. Precipitazioni di fasi secondarie .....</b>	<b>46</b>
3.1 Carburi .....	46
3.2 Nitruri e azoturi .....	47
3.3 Influenza della composizione .....	49
3.4 Influenza sulle proprietà meccaniche .....	51
<b>4. Strumentazione.....</b>	<b>53</b>
4.1 Forno da laboratorio .....	53
4.2 Troncatrice.....	53
4.3 Inglobatrice.....	55
4.4 Levigatrice .....	56
4.5 Microscopio ottico.....	58
4.6 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	60
4.7 Pendolo di Charpy .....	63
<b>5. Parte Sperimentale.....</b>	<b>66</b>
5.1 Caratterizzazione e preparazione campioni .....	66
5.2 Trattamento termico .....	68
5.3 Lucidatura e attacco.....	71
5.4 Campioni cilindrici (1° set) .....	72
5.4.1 Analisi micrografica.....	72
5.4.2 Analisi al SEM.....	91
5.4.3 Diagrammi TTT .....	101
5.5 Campioni cubici (2° set).....	104
5.5.1 Analisi micrografica.....	104
5.5.2 Analisi al SEM.....	117
5.5.3 Diagrammi TTT .....	121
5.6 Prove di Resilienza .....	122
5.6.1 Analisi Micrografica .....	126
5.7 Analisi della superficie di frattura .....	136
<b>Commenti e conclusioni.....</b>	<b>139</b>
<b>Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>141</b>
<b>Ringraziamenti .....</b>	<b>145</b>





## INTRODUZIONE

Lo scopo di questo lavoro, realizzato presso i laboratori del dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova e in collaborazione con l'azienda FAR S.p.A., è quello di effettuare un primo studio della microstruttura di un acciaio austenitico al manganese da loro brevettato, dopo trattamento di solubilizzazione e tempra.

I materiali utilizzati per la produzione di macchinari dedicati alla lavorazione di inerti devono rispondere a caratteristiche ben definite e, a volte, difficili da far coesistere come, la grande tenacità affiancata ad un'elevata resistenza ad usura. Importantissima perciò risulterà essere l'affidabilità che l'azienda produttrice garantisce al proprio prodotto e la costanza che tali caratteristiche si mantengano inalterate in tutti i pezzi prodotti.

Questa tesi andrà a ricercare quali possono essere i difetti, presenti all'interno della struttura, dovuti ad una fase produttiva non ottimale che andranno a minare la qualità del materiale riducendone fatalmente le caratteristiche meccaniche che lo rendono così adatto a tali utilizzi.

La nostra attenzione si concentrerà soprattutto sull'analisi della formazione a bordo grano del network di carburi precipitati, lo studio della dinamica di tale fenomeno è fondamentale al fine di poter capire come, al variare delle caratteristiche del bordo e dei composti ivi presenti, variano le proprietà del materiale e con queste la sua versatilità e performabilità nelle più svariate applicazioni.

Per riuscire a tracciare i diagrammi TTT, ai quali ci affideremo per valutare dai dati in nostro possesso la possibile influenza che i precipitati hanno sul materiale, abbiamo sottoposto il grezzo di partenza prima ad un trattamento di solubilizzazione e poi a raffreddamenti caratterizzati da tempi e temperature diversi, in modo da poter distinguere le diverse fasi del fenomeno riprecipitativo.

Durante le varie tipologie di trattamento la riprecipitazione dei diversi composti subisce importanti modifiche, se non controllata, questa, può creare problemi durante le successive lavorazioni con possibile peggioramento prestazionale.

Le caratteristiche del metallo possono venire a volte migliorate ed a volte peggiorate in base alle composizioni ed ai rapporti tra i vari elementi e composti, legati gli uni agli altri, presenti all'interno dell'acciaio.

L'analisi microstrutturale di cui si è precedentemente parlato sarà seguita da delle prove di resilienza al fine di riuscire a determinare una correlazione tra la precipitazione di carburi a bordo grano e l'infragilimento del materiale, valutando così la possibile pericolosità

strutturale dovuta al fenomeno e il grado di sensibilità che l'acciaio austenitico in questione dimostra nei confronti di tali precipitati.

Lo studio così condotto cercherà di individuare l'andamento della dinamica di riprecipitazione dei carburi nell'acciaio austenitico al manganese in modo da delineare un'idea generale sul comportamento dei getti colati in azienda, durante le fasi di raffreddamento dopo solubilizzazione, al fine di rendere possibile un'ottimizzazione del processo, volta, a ridurre il numero dei getti scartati in fase di produzione e il numero di pezzi rotti in fase di utilizzo.

## 1. ACCIAI AUSTENITICI AL MANGANESE

I primi acciai legati ad essere prodotti, resistenti all'usura, furono gli acciai austenitici al manganese. Creati da Hadfield nel 1882, questi acciai sono utilizzati in moltissime applicazioni poiché godono di un'elevata capacità d'indurimento e di un'elevata resistenza ad impatto e all'abrasione.

Tra le diverse applicazioni, le più importanti prevedono l'uso di tali acciai per la realizzazione di componenti per diversi tipi di frantoi nell'industria mineraria, per attrezzature di movimentazione dei terreni e per ferrovie.

Le proprietà che rendono questi acciai unici non dipendono esclusivamente dalla loro composizione chimica ma anche dal modo in cui vengono prodotti e, successivamente, anche dai trattamenti che subiscono in fase di lavorazione.

La tipologia standard proposta da Hadfield, caratterizzata dall' 1,2% di carbonio e dal 12% di manganese, è stata ampiamente utilizzata. Si è visto però che, in applicazioni nelle quali si cercano dei compromessi tra tenacità e resistenza all'usura abrasiva, acciai con tenori di carbonio e manganese diversi, ed un'aggiunta di particolari elementi in lega, forniscono risultati migliori.

Gli acciai austenitici al manganese trovano impiego pure in altri settori grazie a particolari proprietà:

- Materiali amagnetici per la produzione di anelli di rinforzo per alternatori e applicazioni militari;
- Materiali ad elevato limite di snervamento, migliore saldabilità e lavorabilità per la produzione di equipaggiamenti, motori e veicoli a levitazione magnetica (studi di fisica nucleare effettuati negli anni '70);
- Materiali a basso coefficiente d'espansione per applicazioni criogeniche.
- Materiali ad elevata resistenza all'ossidazione e alla corrosione (grazie all'introduzione di cromo e alluminio) per la realizzazione di valvole di scarico, utensili per lavorazioni a caldo ed eliche per navi.

Il successo degli acciai Hadfield per la produzione di componenti resistenti ad usura è il risultato di due proprietà: durezza superficiale e tenacità.

La capacità d'incrudimento mostrata da tali acciai è rimasta un mistero per molto tempo e ancor oggi non si conosce completamente, le deformazioni causate da stati tensionali di

trazione o compressione generano meccanismi diversi di cui, tuttora, non si sono ben comprese l'importanza relativa e l'interazione esistente.

Una spiegazione basata su forze uniassiali non può essere applicata in questo caso alla deformazione superficiale mostrata da questi materiali poiché tali acciai, in servizio, sono caratterizzati da una durezza molto superiore a quella raggiungibile dopo semplice deformazione (sotto trazione o compressione), nella quale il limite è rappresentato dalla frattura.

Gli acciai austenitici al manganese sono molto sensibili ai fenomeni di infragilimento intergranulare, che sono la causa della maggior parte degli scarti in fase di produzione e dei fallimenti in servizio.

L'effetto che ha la massa sulla segregazione dendritica è molto importante, la concentrazione degli elementi negli spazi interdendritici influenza direttamente la tenacità e, indirettamente, modifica la reazione comportamentale del materiale a trattamento termico cioè, fondamentalmente, la cinetica di trasformazione dell'austenite.

Gli acciai austenitici al manganese presenti comunemente in commercio sono molti e vengono suddivisi in base al loro utilizzo, ciò evidenzia come composizioni diverse siano più o meno idonee a soddisfare dei ben precisi requisiti di progetto.

La tabella (*tab. 1*) nella pagina seguente riporta vari tipi di acciai, loro composizione e impiego.

La composizione chimica delle leghe, interessanti per le loro applicazioni industriali, è caratterizzata da una concentrazione di manganese compresa tra 6 ÷ 30% e di carbonio tra 0,4 ÷ 1,5%. Per queste leghe l'intervallo di solidificazione supera di circa il 50% quello che si avrebbe, con lo stesso tenore di C, per gli acciai al carbonio, perciò hanno una forte tendenza ad essere soggette a fenomeni di segregazione e formazione di microritiri [1].

La temperatura e il tenore di carbonio della composizione eutettoïdica aumentano entrambi al calare del contenuto di manganese, ad esempio il punto eutettoïdico di un acciaio austenitico al 18% di Mn è situato in corrispondenza di una concentrazione di C pari a 0,23% alla temperatura di 544 °C a differenza di un acciaio con il 6% di Mn dove il tenore di C è pari a 0,56% e la temperatura sfiora i 676 °C [2].

In *figura 1* è rappresentato il diagramma raffigurante il dominio di stabilità della fase  $\gamma$ , stabilito dallo studioso Nikolín, per un acciaio Hadfield a temperatura ambiente ed a -196 °C, dopo un raffreddamento in acqua a partire da 1100 °C. L'effetto del carbonio sulla stabilità dell'austenite è molto marcato, un tenore di C pari a 0,4% risulta sufficiente per stabilizzare, a temperatura ambiente, un acciaio austenitico col 12% di manganese.

NOME		COMPOSIZIONE CHIMICA										
Normativa	Commerciale	C%	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Mo%	V%	Ni%	Al%	N%
<b>Resistenza all'abrasione</b>												
ASTM A128A		1,05-1,35	11,0									
ASTM A128B1		0,9-1,05	11,5-14,0									
ASTM A128B2		1,05-1,20	11,5-14,0									
ASTM A128B3		1,12-1,28	11,5-14,0									
ASTM A128B4		1,20-1,35	11,5-14,0									
ASTM A128C		1,05-1,35	11,5-14,0				1,5-2,5					
ASTM A128D		0,70-1,30	11,5-14,0							3,0-4,0		
ASTM A128E1		0,70-1,30	11,5-14,0					0,9-1,20				
ASTM A128E2		1,05-1,45	11,5-14,0					1,8-2,10				
ASTM A128F		1,05-1,35	6,0-8,0					0,9-1,20				
ASTM A128G		1,00-1,35	15,0-18,0				3,0					
<b>Applicazioni ferroviarie</b>												
UIC		0,95-1,30	11,5-14,0				Mn10C					
<b>Applicazioni amagnetiche</b>												
ASTM289B		0,50	18,0	0,42	8,0	2,5	5,0			≤2,0		
DIN-X40MnCr18		0,40	18,0	0,55			4,0					
DIN-X55MnCr(N)18K		0,55	18,0	0,50	50,0	10,0	4,5		0,12	1,0		≥0,05
	RM711	0,70	15,0	0,28	45,0	4,0	0,24			1,1		
	RM720	0,71	15,7	0,32	47,0	3,0	21,0		0,59	1,2		
	RM711FW	0,72	15,6	0,25	15,0	51	0,25			1,1	0,011	
	Non-magn. 30	0,60	14,0	0,30			2,0			2,0		
	AM2	0,46	19,2	0,34	20,0	0,1	5,3					
	0,9C14Mn	0,90	14,2	0,43	50,0	5,0						
	18M1	0,50	18,5	0,43	14,0	6,0	2,48			1,22		
	NM.11	0,74	15,9	0,40	24,0	5,0	1,82					
	MSE	0,60	17,0	1,0			6,0		2,0			
<b>Applicazioni criogeniche</b>												
	RM801FW	0,60	24,6	0,21	48,0	8,0	6,0					
<b>Resistenza all'abrasione, corrosione e ossidazione</b>												
SAE EV11	SII.746	0,7	6,3	0,56			21,0			1,9		0,23
SAE EV12	21.2 N	0,55	9,0	0,25			21,0					0,30
SAE EV13	Garman H	0,53	11,5	2,6			21,0					0,40
	21.4 N	0,50	9,0	0,25			21,5			4,0		0,40
	G 192	0,60	8,5	0,50			22,0	3,0				0,35
GOST20G28Yu9MBV		0,90	28,0								9,0	
		0,8-1,0	28,0-32,0	0,8-1,0							8,0-11,0	
GOST45G17Yu3		0,45	17,0				14,0-16,0	0,30			3,0	
		≤1,0	5,0-10,0									

Tab. 1 – Acciai austenitici, composizione e loro impiego

Negli acciai austenitici contenenti più del 10% di Mn e meno dello 0,5% di C, dopo aver subito tale trattamento, si nota la presenza di una fase martensitica  $\epsilon$  oltre alla fase  $\gamma$ . All'aumentare del tenore di carbonio e al diminuire di quello di manganese la fase che andrà a formarsi oltre all'austenite sarà  $\alpha$  martensitica. Il dominio di stabilità dell'austenite si riduce considerando il caso di raffreddamento fino a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  in favore dei domini  $\alpha$ ,  $\epsilon$  e di una fase intermedia  $\epsilon'$ .

Considerando ora l'introduzione nel bagno di lega di possibili elementi formatori di carburi come cromo, vanadio, niobio e titanio, si osserva che questi influenzano notevolmente la solubilità del carbonio nell'austenite causandone un brusco calo. Con l'aggiunta di uno di questi elementi, mantenendo costante il tenore di C, la temperatura alla quale la lega fonde completamente aumenta. Test industriali mostrano, come esempio, che al fine di assicurare la dissoluzione dei carburi negli acciai Hadfield ai quali è stato aggiunto un 2% di cromo, (altri esperimenti riportano risultati analoghi con un 1% di vanadio), risulta necessario un aumento sia della temperatura di trattamento termico di 50 ÷ 100 °C sia del tempo di permanenza della lega a tale temperatura [4].

### **1.1 Effetto della composizione chimica sulla segregazione**

Tutti gli acciai austenitici al manganese utilizzati nel settore industriale presentano una composizione ipereutettoïdica. Il loro intervallo di solidificazione aumenta da 90 °C a 220 °C in corrispondenza di un aumento del tenore di carbonio da 0,5% a 1,3% e, di conseguenza, aumenta pure la segregazione di questo elemento.

Il carbonio però non è l'unico elemento che subisce l'effetto della segregazione, in particolare, si possono osservare anche notevoli segregazioni di fosforo, cromo e molibdeno. La segregazione di questi elementi genera fenomeni di infragilimento caratterizzati dalla comparsa di cricche a caldo intergranulari, queste sono la causa della presenza di difetti che possono provocare lo scarto di un numero considerevole di pezzi in fase di produzione.

Pericolose sono le impurezze a bordo grano costituite da atomi di fosforo, carburi intergranulari e fasi eutettiche a basso punto di fusione.

Nei getti grezzi di grandi sezioni il maggior contenuto di carbonio si traduce con una maggior segregazione di carburi e fasi eutettiche a bordo grano, questo poi è amplificato dall'eventuale presenza di cromo in lega; inoltre è spesso difficile identificare chiaramente se i carburi intergranulari si formano preferibilmente al termine del processo di solidificazione o se precipitano a bordo grano durante la fase di raffreddamento. Un ruolo importante, nell'infragilimento di getti di grandi sezioni, è svolto dal silicio che, in tenori dell'ordine dello 0,5 ÷ 1,0 %, oltre ad aumentare l'attività del carbonio nell'austenite influenza la cinetica di precipitazione dei carburi a bordo grano [5]. Il fosforo forma un eutettico a basso punto di fusione che appare nei bordi grano primari a seconda del contenuto di P e della dimensione del grano cristallino, questo si nota nei getti di sezioni contenute con un tenore di P pari a 0,12% e nei getti di grandi sezioni con un tenore minimo di 0,7%.

L'eutettico presenta morfologie differenti a seconda del contenuto di fosforo e di molibdeno: con bassi tenori del primo, la struttura eutettica ha una forma ovale e il suo interno è circondato da uno strato di carburi precipitati che si estendono attorno sottoforma di aghi. Con l'aumento del tenore di molibdeno questa struttura e i carburi aghiformi scompaiono, lasciando il posto ad un eutettico di forma lamellare di pochi micron di larghezza.

Le celle eutettiche ovali e lamellari non hanno la stessa composizione chimica, le prime sono più ricche di fosforo mentre le seconde hanno un maggior contenuto di carbonio e molibdeno. All'aumentare del tenore di fosforo, i carburi aghiformi e lo strato precipitato scompaiono mentre la fase eutettica forma una rete continua che si distribuisce lungo i bordi grano.

La segregazione di elementi quali fosforo, carbonio e molibdeno può provocare fenomeni di liquefazione, durante il trattamento termico, negli acciai in cui questi sono presenti in tenori nominali relativamente elevati. Ulteriore causa di tali fenomeni risulta essere l'elevata temperatura raggiunta nel trattamento termico di acciai Hadfield ad alto tenore di C contenenti cromo.

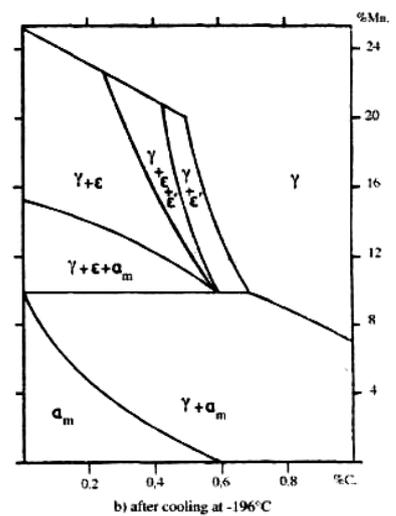
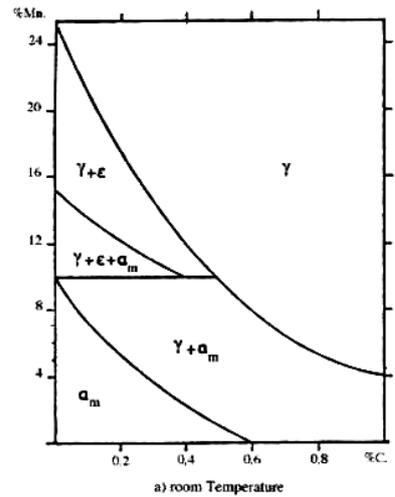


Fig. 1 – Dominio di stabilità della fase  $\gamma$  dopo raffreddamento ad acqua [3].

## 1.2 Proprietà fisiche e meccaniche

Le caratteristiche fisiche maggiormente importanti di tali acciai, ai fini applicativi, sono la permeabilità magnetica e il coefficiente di espansione  $\alpha$ .

E' generalmente riconosciuto che la permeabilità magnetica degli acciai austenitici al manganese, utilizzati in applicazioni amagnetiche, deve essere inferiore a 1,02 H/m. Gli acciai che rientrano nel dominio della fase  $\gamma$  e  $\gamma + \epsilon$  (mostrati in figura 1 dopo raffreddamento da 1100 °C) soddisfano pienamente tale criterio e la precipitazione nella fase austenitica di carburi  $M_3C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  e  $MC$  non cambia la permeabilità magnetica che, inoltre, aumenta con la comparsa della fase perlitica. Altra proprietà importante è, come detto sopra, il

coefficiente d'espansione  $\alpha$  che, tra 0 e 100 °C, è dato come funzione della composizione chimica dell'acciaio e della percentuale di martensite  $\varepsilon$  dall'equazione seguente:

$$\alpha = 19,72 + 2,32 \text{ C\%} + 1,39 \text{ N\%} - 0,31 \text{ Mn\%} + 0,028 (\text{Cr\%})^2 - 0,41 \text{ Cr\%} + 0,14 \varepsilon\%$$

Solitamente però si utilizza un' equazione semplificativa che tiene conto esclusivamente del contenuto di carbonio e di manganese:

$$\alpha = 17,66 + 3,82 \text{ C\%} - 0,22 \text{ Mn\%} (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$$

in un intervallo di concentrazioni ben definito che va tra 10 ÷ 50 % per Mn e tra 0,02 ÷ 1 % per C [7].

Le precedenti equazioni mostrano come sia possibile regolare il coefficiente d'espansione intervenendo sul tenore degli elementi in lega, abbassando il contenuto di carbonio e aumentando viceversa quello di manganese si possono ottenere degli acciai austenitici al manganese con un  $\alpha$  inferiore a quello degli acciai al carbonio utilizzati a scopi costruttivi.

Il basso valore del coefficiente di espansione negli acciai Hadfield è dovuto all'effetto magnetostrittivo sul volume esercitato dalla deformazione che subiscono quando soggetti a sollecitazione , al di sotto della temperatura di Néel<sup>[1]</sup>, che cancella le variazioni di volume dovute alla vibrazione del reticolo atomico.

I coefficienti d'espansione degli acciai Hadfield e di alcuni acciai austenitici al manganese con basso tenore di carbonio sono mostrati nella tabella sottostante (tab. 1.2).

Intervallo di temperatura (°C)	0/100	0/200	0/400	0/600	0/800	0/1000
<b>Hadfield Steels</b>	18,0	19,4	21,7	19,9	21,9	23,1
<b>0,6 C – 30 Mn</b>	11,0					
<b>0,6 C – 14 Mn – 2 Ni – 2 Cr – 0,002 N</b>	16,2					
<b>0,6 C – 18 Mn – 1 Cr – 1 Ni – 1 V – 0,003 N</b>	13,0	20,0		22,0		
<b>AISI 304</b>	17,3					

Tab. 1.2 [6]

[1] La temperatura di Néel,  $T_N$ , è la temperatura a cui un materiale antiferromagnetico diventa paramagnetico: vale a dire la temperatura a cui l'ordinamento macroscopico dei domini magnetici cristallini nel materiale viene distrutto. La temperatura di Néel è analoga alla Temperatura di Curie,  $T_C$ , per i materiali ferromagnetici.

Prendendo ora in considerazione le proprietà meccaniche che andranno a caratterizzare il comportamento in utilizzo di tali materiali, osserveremo come la composizione chimica, la presenza di particolari elementi e le condizioni ambientali influiscano pesantemente su queste.

### 1.2.1 Limite di snervamento

La resistenza a snervamento degli acciai austenitici al manganese obbedisce all'equazione di Petch:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_i + k \cdot d^{-\frac{1}{2}}$$

che mette in relazione lo snervamento ( $\sigma_{0.2}$ ) con la dimensione dei grani (d) [8][9].

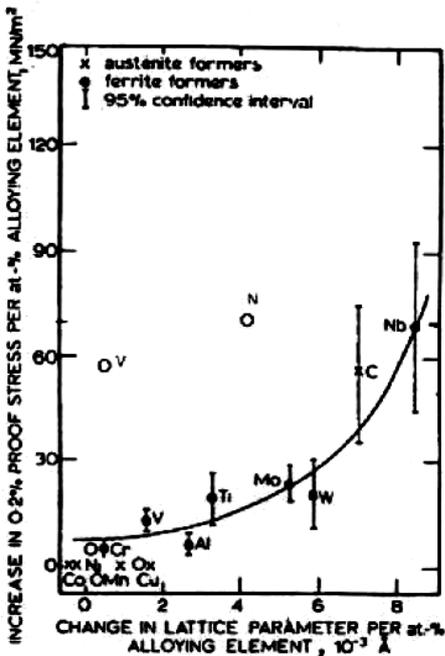


Figura 1.2.1 – Rapporto tra la variazione dei parametri reticolari e l'aumento dello snervamento dovuti agli elementi in lega [10].

Da diversi studi effettuati sugli acciai Hadfield si è riscontrato che gli elementi in lega che producono il maggior incremento del limite di snervamento sono l'azoto, il carbonio e il vanadio seguiti da titanio, molibdeno, cromo e alluminio a differenza del nichel che non ha alcun effetto e del manganese che ha un effetto leggermente negativo.

L'aumento della resistenza a snervamento dovuto alla presenza di elementi in soluzione mostra come i loro diametri atomici modifichino i parametri reticolari della fase austenitica. La figura 1.2.1 (a lato) mostra come sia possibile rappresentare su una singola curva le variazioni dei parametri reticolari e dello snervamento di acciai al manganese e al nichel-cromo, dovuti all'aggiunta di un 1 % di elementi leganti. E' facile osservare che esistono due eccezioni rappresentate nel grafico, per un reticolo delle stesse dimensioni azoto e vanadio producono un aumento di snervamento superiore a quello osservato per gli altri elementi in lega. Lo strano effetto che l'azoto ha su questa proprietà, negli acciai al manganese, può essere dovuto alla formazione di cluster o di nitruri mentre, per il vanadio, alla formazione di carburi. L'aggiunta di azoto agli acciai Hadfield, con l'eccezione di quelli utilizzati per applicazioni

amagnetiche e nella produzione di valvole, non è molto comune, anche se tale elemento offre la possibilità di ottenere un notevole aumento del limite di snervamento.

Per getti di sezioni elevate la dimensione dei grani aumenta, i carburi precipitano durante il processo di tempra e il valore di sovrasaturazione di carbonio nell'austenite cala; ciò si traduce in un valore più basso della resistenza a snervamento e in un calo della tenacità.

L'utilizzo di elementi formatori di carburi come cromo, vanadio e titanio va tenuto sotto controllo a causa del loro effetto negativo sulla tenacità che aumenta all'aumentare delle dimensioni dei getti. Un'eccezione è rappresentata dal molibdeno poiché rallenta le cinetiche di precipitazione dei carburi fornendo un aumento di resistenza allo snervamento lasciando inalterata la tenacità del materiale.

Le possibilità di intervenire sulla composizione della lega, per compensare un'insufficiente resistenza del materiale, sono limitate e non sempre garantiscono di evitare una deformazione pericolosa in fase di esercizio. Si può ricorrere anche a processi di incrudimento o di indurimento attraverso precipitazione di carburi, purché la perdita di tenacità sia compatibile con l'utilizzo previsto. La perdita di tenacità causata dall'incrudimento può essere compensata in certa misura dall'aumento del tenore di manganese o attraverso l'aggiunta in soluzione di elementi gammageni come il nichel e il rame.

Come detto precedentemente l'indurimento degli acciai Hadfield attraverso la precipitazione di carburi provoca un aumento del limite di snervamento e un calo della tenacità, si devono tenere in considerazione però due diverse tipologie di acciai: gli acciai forgiati e i getti. I primi, a parità di durezza, hanno una maggiore resistenza allo snervamento e un maggiore allungamento.

La necessità di tale divisione è giustificata, ampiamente, dallo studio della microstruttura che mostra, per gli acciai forgiati, una distribuzione omogenea dei carburi e una loro assenza dalle zone intergranulari, mentre, per i getti colati, si osserva un'ampia precipitazione di carburi intergranulari, a bordo grano e nelle zone circostanti.

### ***1.2.2 Incrudimento***

L'incrudimento è valutato con l'ausilio di diversi criteri, i più citati nella letteratura tecnica valutano l'incremento della tensione, o della durezza, dopo una data deformazione. Le condizioni di prova variano: la tensione a cui il corpo è soggetto può essere di trazione, di compressione o dovuta a laminazione e la quantità di deformazione può variare da meno dell'1% al 50% dello stato iniziale. I dati numerici ottenuti da questi test non sono confrontabili tra autori diversi ma consentono soltanto di valutare l'effetto qualitativo che alcuni parametri

hanno sul processo di incrudimento, in funzione di ben determinati valori di deformazione (indipendenti dalle deformazioni superficiali che entrano in gioco con l'usura abrasiva e lo scorrimento).

La temprabilità degli acciai incruditi aumenta con la diminuzione della dimensione dei grani e con l'aumento dell'instabilità della fase austenitica, cioè, con la diminuzione del contenuto di manganese e carbonio [9]. Elementi come il molibdeno, che rendono l'austenite instabile, promuovono la temprabilità degli acciai austenitici a differenza dell'alluminio che ha un effetto negativo diminuibile, in parte, con l'aumento del contenuto di carbonio in lega.

### ***1.2.3 Allungamento a frattura***

Gli acciai Hadfield, la cui struttura è caratterizzata da grani fini, hanno proprietà a trazione migliori di quelli con grani di elevate dimensioni, sia allo stato fuso sia dopo tempra [11][12]. L'allungamento ( $\epsilon\%$ ) diminuisce all'aumentare delle dimensioni dei grani in accordo con la seguente relazione, stabilita per acciai Hadfield fusi a diverse temperature in modo da ottenere diametri compresi tra 0,06 e 0,82 mm:

$$\epsilon \% = 44 - 6,61 \frac{1}{\sqrt{d}}$$

dove  $\epsilon$  = allungamento,  $d$  = diametro dei grani

L'effetto che la dimensione dei grani ha sull'allungamento degli acciai fusi è legato alle condizioni di solidificazione, che governano sia l'accrescimento dei grani sia la segregazione dendritica.

Il rapporto superficie/volume dei grani e la segregazione dendritica del fosforo cambiano con un aumento della granulometria. Le trasformazioni termomeccaniche hanno una grossa influenza sulla struttura di questi acciai, permettendo una maggiore omogeneizzazione dell'austenite, una migliore uniformità nella distribuzione del fosforo e la neutralizzazione dell'effetto negativo che questo esercita sulle forze di coesione tra i bordi grano indipendentemente, entro certi limiti, dal suo tenore in soluzione.

Il manganese migliora considerevolmente la duttilità stabilizzando la struttura austenitica. Con l'aumentare del tenore di manganese aumenta sia il tasso di deformazione necessaria per indurre una trasformazione martensitica negli acciai caratterizzati da una fase austenitica metastabile sia la quantità di carburi negli acciai austenitici ad alto tenore di carbonio; la

rottura prematura, avviata dalla presenza di martensite o dei carburi, viene ritardata fino ad un valore di deformazione significativo.

Un aumento della sezione, che favorisce la segregazione dendritica e rallenta la velocità di raffreddamento durante la tempra, riduce notevolmente le proprietà meccaniche mentre le trasformazioni termomeccaniche, in grado di neutralizzare l'effetto negativo della segregazione, consentono di mantenere elevati valori delle proprietà fintanto che, la velocità di raffreddamento durante la tempra sia sufficientemente elevata da evitare la precipitazione intergranulare di carburi.

Considerando l'effetto che alcuni elementi di lega hanno sugli acciai austenitici al manganese, si nota che un alto contenuto di nichel permette di migliorare leggermente l'allungamento, ma, allo stesso tempo, promuove la precipitazione di carburi che, presumibilmente, avranno un effetto negativo su pezzi di grandi spessori [13]. Il molibdeno non ha alcun effetto sulla tenacità, fino ad un contenuto pari al 2%, a differenza del cromo che con lo stesso tenore provoca un abbassamento considerevole dell'allungamento. L'introduzione in lega di titanio, vanadio e alcuni elementi appartenenti alle terre rare riducono notevolmente l'allungamento se non con bassi tenori e in pezzi di piccole dimensioni dove, l'affinazione delle dimensioni del grano e la riduzione della segregazione dendritica compensano l'effetto negativo dell'elemento aggiunto [14]. Il miglioramento scompare con un aumento di sezione del pezzo e con una temperatura di fusione eccessivamente elevata [15].

#### ***1.2.4 Resilienza***

La contraddizione tra i diversi risultati sperimentali ottenuti studiando le relazioni esistenti tra la granulometria, la temperatura di transizione vetrosa e la resistenza ad impatto degli acciai Hadfield può essere giustificata considerando il comportamento fragile di questi acciai in presenza di una grana fine [16].

La composizione chimica ha un effetto determinante sulle caratteristiche di duttilità del materiale, acciai austenitici al manganese, sottoposti a prove di resilienza a temperatura ambiente, hanno mostrato un aumento sia di resistenza ad impatto che di allungamento proporzionale all'aumento del tenore di Mn in lega. La temperatura di transizione duttile/fragile degli acciai col 12% di manganese è praticamente indipendente dal contenuto di carbonio tra 0,7 ÷ 1,4%. Gli elementi formatori di carburi come cromo, vanadio, titanio e boro abbassano la resistenza ad impatto del materiale e provocano l'aumento della temperatura di transizione. La resilienza diminuisce proporzionalmente all'aumento di concentrazione di

questi elementi che, in ordine di pericolosità sono: Ti, B, V, Cr. Tali elementi, come precedentemente detto, causano l'aumento della temperatura di transizione ad impatto che poi sembra giungere ad un valore di stabilità [17].

Nello studio della resilienza degli acciai austenitici al manganese la considerazione delle dimensioni delle sezioni trasversali dei getti colati introduce altri due parametri che governano i fattori fragilizzanti: la segregazione dendritica e la cinetica di trasformazione dell'austenite durante la fase di raffreddamento. Numerosi esperimenti hanno permesso di valutare la suscettibilità all'infragilimento durante la tempra misurando l'energia di impatto dopo una brusca interruzione del ciclo di tempra a 1000 e 600 ° C mediante raffreddamento drastico. Utilizzando tale metodo, studi su acciai austenitici con diversi contenuti di carbonio e manganese hanno mostrato che acciai con un tenore di Mn pari al 12% e C pari a 0,8% non subiscono infragilimento in queste condizioni, mentre acciai con un contenuto di carbonio maggiore diventano fragili ad una temperatura che aumenta all'aumentare del tenore di C.

I risultati ottenuti rimangono in ogni modo indicativi, poiché la maggior parte dei test sperimentali possono essere effettuati esclusivamente su campioni prelevati da provini ottenuti da getti di grandi dimensioni fusi a fini commerciali. Questo complica ulteriormente il già difficile lavoro di individuare l'effetto globale causato dai diversi parametri sulle proprietà massive del materiale.

Qui di seguito vengono riportati, come esempio, i valori delle proprietà meccaniche sopra trattate per due acciai austenitici caratterizzati da un diverso contenuto di manganese e sottoposti uno a bonifica e uno ad incrudimento.

Composizione e chimica	$\sigma_B$ (MPa)		$\sigma_{0,2}$ (MPa)		A%		KCU (dJ/cm <sup>2</sup> )			
	NWH	WH	NWH	WH	NWH	WH	NWH	WH	NWH	WH
<b>C ≈ 1,10%</b> <b>Mn ≈ 18%</b>	901	1348	421	1150	60,7	11,2	338	81	287	49
<b>C ≈ 1,10%</b> <b>Mn ≈ 13%</b>	751	1250	402	1160	30,0	5,5	290	52	136	21

Tab. 1.2.4 – Proprietà meccaniche di acciai austenitici con 13 e 18% di Mn allo stato bonificato a 1100 °C e allo stato incrudito (25% di deformazione) NWH = bonificato WH = incrudito

### 1.2.5 Resistenza a ossidazione e corrosione

Gli acciai austenitici al manganese sono caratterizzati da una bassa resistenza sia a corrosione sia all'ossidazione e per rimediare a questo solitamente si aggiunge in lega del cromo o dell'alluminio con silicio. L'effetto del cromo sulla resistenza a corrosione in ambiente clorurato ossidante è ben conosciuto, sono stati studiati numerosi acciai contenenti C < 1%, Mn 5 ÷ 10%, Cr 14 ÷ 16% e Mo 0 ÷ 3,0% al fine di riuscire a fornire un'elevata resistenza

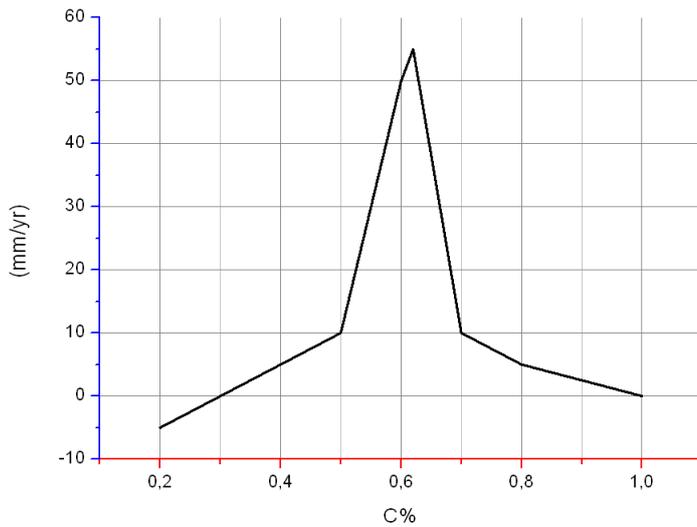


Figura 1.2.5 – Effetto del contenuto di carbonio sulla velocità di corrosione in un acciaio immerso in acqua di mare.

aumenta col tenore di cromo finché questo non raggiunge un valore pari al 10%, durante la tempra tra i 500 e i 700 °C ha luogo la precipitazione dei carburi di cromo a bordo grano negli acciai Hadfield che contengono più del 3% di cromo. Il materiale, dopo raffreddamento, diventa fragile e la possibilità che sia sottoposto a sollecitazioni aumenta considerevolmente il pericolo di tensocorrosione. Una diminuzione del contenuto di carbonio, accompagnata da un aumento del contenuto di cromo, riduce considerevolmente la precipitazione intergranulare di carburi e, di conseguenza, riduce l'infragilimento e la suscettibilità alla tensocorrosione.

Gli acciai al manganese, utilizzati per la produzione di valvole per motori a combustione e per stampi per la forgiatura del titanio, fanno parte di una famiglia di acciai commerciali contraddistinta da un contenuto di cromo pari al 21%, un contenuto di carbonio relativamente basso (0,5 ÷ 0,7%) e un tenore di manganese (6 ÷ 11%) mantenuto mediante l'aggiunta di azoto e talvolta di nichel. Questi acciai hanno un'eccellente resistenza a corrosione a caldo, provocata dai gas di combustione dei prodotti petroliferi utilizzati nei motori, e un'ottima resistenza a corrosione a contatto con ambienti ricchi di gas sulfurei.

all'abrasione nell'ipotesi di utilizzo del materiale in ambiente ostile.

Acciai con 1% C, 30% Mn, 1% Si, 10% Al sono dotati di un'eccellente resistenza a corrosione in acqua di mare e un'ottima resistenza a cavitazione, ciò ha permesso di proporre tali materiali come sostituti degli ottoni utilizzati per la produzione di eliche navali [18] [19].

La resistenza a ossidazione degli acciai austenitici al manganese

### ***1.2.6 Durezza***

Gli acciai austenitici al manganese esibiscono, in condizioni di lavoro, un'elevata resistenza ad usura quando sottoposti ad indurimento a causa di sollecitazioni cicliche o ad elevate pressioni superficiali.

L'usura severa in superficie conduce ad un aumento della durezza da un valore di 200 HB ad un valore in servizio di 600 HB.

Gli strati sottostanti a quello superficiale non induriti permettono di mantenere un'eccellente resistenza agli urti e una duttilità elevata in modo da impedire la rottura fragile del materiale.

### ***1.2.7 Resistenza all'usura***

Tutti i materiali d'impiego ingegneristico possono essere soggetti, in esercizio, a sollecitazioni di tipo tribologico. In ogni tipo d'impiego è quindi necessario verificare la capacità del materiale selezionato di resistere convenientemente alle sollecitazioni tribologiche. Per resistere al meglio a queste sollecitazioni, soprattutto in applicazioni dove sono particolarmente gravose, sono stati sviluppati diversi materiali con specifiche proprietà.

Variando la composizione chimica e realizzando opportuni trattamenti termici (anche superficiali) è possibile ottenere una gamma di materiali con diverse proprietà di resistenza e tenacità alla frattura.

Durante l'interazione tribologica si possono avere, presso le zone di contatto, fenomeni di deformazione plastica e di dissipazione di energia, con conseguente innalzamento locale di temperatura. Nel caso degli acciai, sia la deformazione plastica sia l'innalzamento di temperatura locale possono dare luogo a modifiche microstrutturali molto importanti (ricristallizzazione, rinvenimento, incrudimento, indurimento per precipitazione...).

Generalmente la superficie di un pezzo è caratterizzata da proprietà e sollecitazioni notevolmente diverse da quelle del materiale più interno. Sebbene le proprietà meccaniche globali di un componente siano determinate in modo significativo dal materiale base, la superficie influenza direttamente molte proprietà e caratteristiche importanti, quali ad esempio:

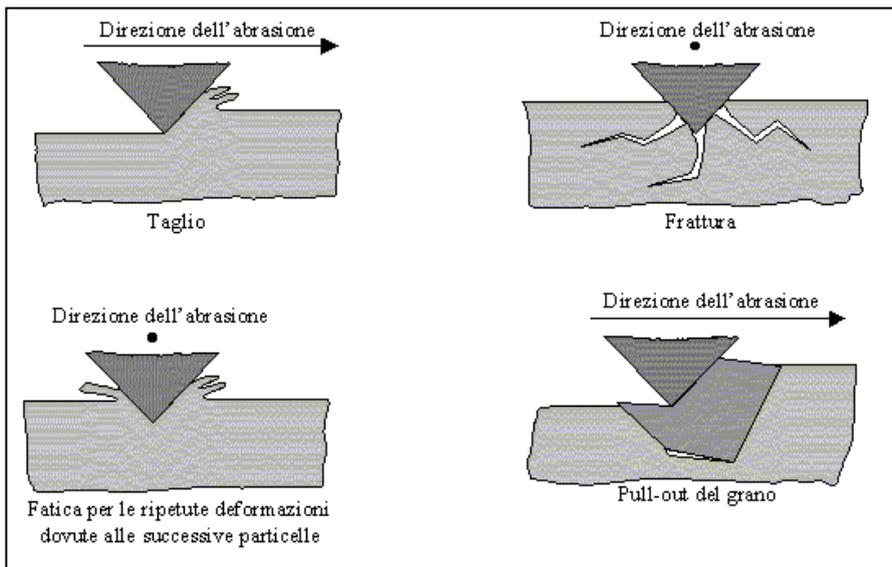
- l'attrito e l'usura nelle diverse fasi del ciclo di lavorazione del prodotto, sia nella fase di produzione che in quella di esercizio;
- l'efficacia dei lubrificanti durante i processi di lavorazione e nell'utilizzo finale;

- l'aspetto e la topografia della superficie;
- la generazione di cricche a causa della presenza di difetti superficiali che possono portare all'indebolimento e al cedimento prematuro del pezzo per fatica o altri meccanismi di frattura;
- la conducibilità elettrica e termica all'interfaccia di due corpi a contatto.

L'usura può essere definita come un fenomeno di perdita o rimozione progressiva di materiale superficiale. Tale fenomeno è molto rilevante, sia dal punto di vista economico che tecnologico, poiché può alterare la forma delle interfacce dei pezzi, utensili e stampi, influenzando negativamente sul processo produttivo, sulla qualità dei prodotti e sulla vita in esercizio. Il fenomeno dell'usura comprende tutti i fenomeni che comportano un danneggiamento sulla superficie di due corpi solidi che sono in contatto ed in movimento relativo tra loro, ma all'interno di questa fenomenologia si possono distinguere diversi tipi di meccanismi [20].

### 1.2.7.1 Usura abrasiva

L'usura abrasiva si genera quando una superficie dura e rugosa striscia contro un'altra superficie oppure, quando un oggetto solido viene investito da particelle di un materiale con



durezza uguale o superiore a quella del solido stesso. Il problema dell'usura abrasiva è molto più diffuso di quello che si possa pensare, ogni materiale può esserne soggetto se sono presenti delle particelle più dure.

Fig. 1.2.7.1 – Meccanismi di usura da abrasione

Risulta estremamente

difficile prevenire e controllare tale fenomeno anche per il fatto che il termine usura abrasiva non descrive con precisione il meccanismo agente sul materiale. Dopo numerose analisi volte allo studio microstrutturale del materiale si sono individuati molti meccanismi indiretti, oltre

al taglio, che causano questo tipo di fenomeno, il materiale viene rimosso attraverso microtagli, microfratture, pull-out di grani o per fatica dovuta alle ripetute deformazioni [21]. In presenza di usura causata dal taglio il materiale viene rimosso come detrito e la superficie sottostante alla parte abrasa è caratterizzata da una notevole deformazione plastica, che porta ad un incrudimento del materiale e ad una riduzione dell'usura. Superata la soglia di fragilità si ha la rottura della superficie causata dall'avanzamento delle cricche. Nel caso in cui le particelle che abradono la superficie non sono spigolose i fenomeni di taglio sono sfavoriti, la superficie è soggetta a deformazioni ripetute e i detriti derivano da fenomeni di fatica. Tale usura è considerata comunque debole rispetto all'usura abrasiva tradizionale poiché il numero di particelle necessario per non rendere trascurabile il fenomeno è molto elevato. Un ulteriore meccanismo definito pull-out prevede il distacco o l'espulsione dei grani.

L'acciaio al manganese Hadfield è caratterizzato da una buonissima resistenza all'usura abrasiva e dimostra contemporaneamente anche un'elevata tenacità grazie all'elevato contenuto di Mn che permette di mantenere l'acciaio, virtualmente, puramente austenitico. Tale acciaio perciò risulta essere tanto duro quanto resistente all'abrasione e perciò adatto a macinare e tritare rocce e pietra. La concentrazione di carbonio in lega ha un'enorme importanza, la diminuzione del tenore di C incide negativamente sulle proprietà di resistenza dello strato indeformato del materiale, che si manifesta in una diminuzione della resistenza effettiva all'abrasione dello strato superficiale dell'acciaio. Ciò riduce il valore dell'energia necessaria, e quindi del lavoro specifico di abrasione, per portare a rottura la superficie dell'acciaio diminuendo, corrispondentemente, la resistenza ad usura del materiale.

Inoltre un acciaio contenente carburi possiede una resistenza superiore al corrispondente acciaio privo di carburi, il massimo di resistenza abrasiva si ha con un volume di carburi pari al 30%, oltre tale livello l'acciaio infragilisce.

#### 1.2.7.2 Usura da cavitazione

L'usura da cavitazione è conosciuta per il danneggiamento alle palette delle eliche o delle turbine operanti in vapore umido e alle valvole di regolazione. L'usura procede con formazione di una serie di cavità sulla superficie sottoposta a cavitazione. L'intero pezzo meccanico può essere distrutto da questo processo, ma comunque le prestazioni del componente sono spesso limitate dalle rilevanti vibrazioni causate dal danneggiamento per cavitazione. La cavitazione è caratterizzata dalla ciclica formazione, e, conseguente collasso di bolle su una superficie solida in contatto con un fluido. La formazione delle bolle è causata

dal rilascio di gas disciolti dal liquido, dove questo presenta una pressione vicina allo zero o negativa. Quando una bolla collassa su una superficie il liquido circostante alla bolla viene dapprima accelerato e poi bruscamente decelerato appena collide con la superficie. La collisione tra liquido e solido genera grossi sforzi che possono danneggiare il solido. Nei materiali con bassa durezza la cavitazione produce sulla superficie un cratere. Nei materiali più duri nelle stesse condizioni la formazione di profonde cavità è sfavorita: frattura e frammentazione sono i meccanismi predominanti dell'usura di materiali duri e fragili. Benché la cavitazione coinvolga un processo di collisione tra liquido e solido simile a ciò che avviene nell'erosione da liquidi, ci sono delle significative differenze. L'usura da cavitazione è un processo molto più blando dell'usura da erosione. Quando la cavitazione avviene in un mezzo corrosivo la stress corrosion cracking accentua il processo di usura, ne è un esempio la differenza tra le velocità di usura da cavitazione tra acqua dolce e salata. L'usura da cavitazione può essere accelerata dalla simultaneità con l'usura erosiva, in altre parole è possibile la sinergia tra questi due meccanismi di usura. Se il fluido cavitante contiene particelle erosive, allora le bolle collassanti inducono le particelle a colpire la superficie erosa ad alta velocità e la velocità di usura risulta maggiore che per la cavitazione o l'erosione da sole.

L'acciaio Hadfield e gli acciai al Mn tra gli austenitici sono in genere quelli che presentano la miglior resistenza alla cavitazione. Quando si utilizza la ghisa in applicazioni soggette a fenomeni di cavitazione, si cerca di minimizzare il contenuto di carbonio in lega, al fine di diminuire la quantità di carburi liberi che vengono a formarsi.

Tramite diversi studi è stato trovato che le velocità di usura da cavitazione di molti materiali possono essere correlate attraverso un parametro di sforzo a fatica detto sforzo di rottura a fatica modificato. Questo parametro è dato dal prodotto tra lo sforzo nominale di rottura a fatica a zero cicli, estrapolato da dati sperimentali, e un indice dell'aumento di sforzo durante la deformazione plastica ciclica [22].

La relazione tra la resistenza ad usura da cavitazione, espressa in termini di massimo spessore perso, e lo sforzo di rottura a fatica modificato è mostrata in *figura 1.2.7.2*.

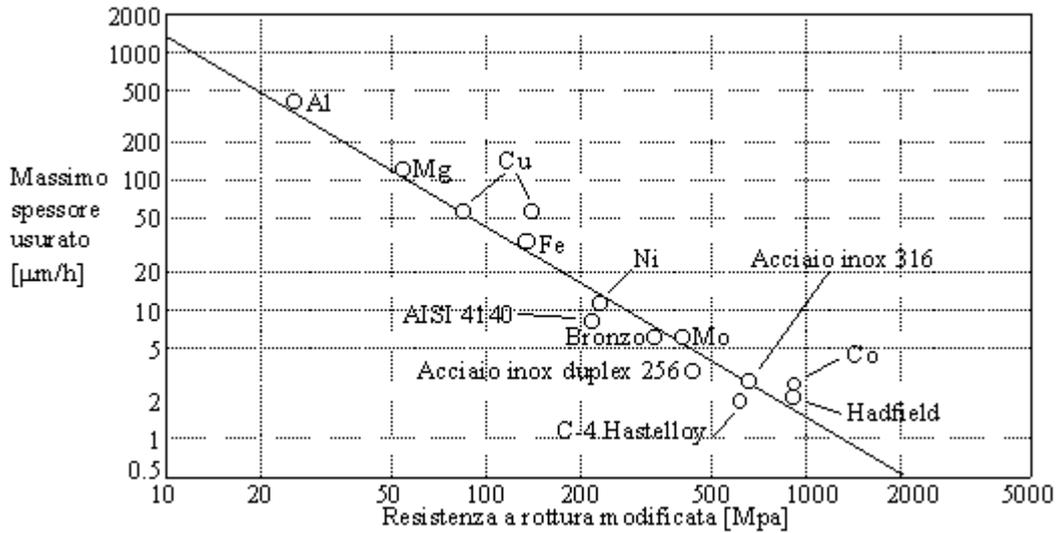


Fig. 1.2.7.2 - Relazione tra la resistenza ad usura da cavitazione espressa in termini di massimo spessore perso e lo sforzo di rottura a fatica modificato

### 1.2.7.3 Usura a fatica

Questo fenomeno è causato dalle deformazioni subite dalle asperità e dagli strati superficiali del corpo usurato quando sono in contatto con le asperità dell'altra superficie. I contatti tra asperità, accompagnati da sforzi locali molto elevati, si ripetono per un gran numero di volte nel corso di uno strisciamento o di un rotolamento, e le particelle d'usura sono generate dalla propagazione di cricche di fatica, da cui il termine usura a fatica. L'usura in queste condizioni è determinata dai meccanismi di iniziazione, crescita della cricca e frattura. La superficie erosa contiene un livello molto alto di deformazione plastica se paragonata alla superficie non erosa [23]. Questa deformazione e la conseguente modificazione della microstruttura del materiale hanno un effetto rilevante sul processo di usura. Studiando le superfici erose in sezione si può osservare l'intensa deformazione del materiale appena sotto la superficie stessa, ad esempio la deformazione causata dalle azioni di taglio nello strisciamento è mostrata in figura 1.2.7.3.1.

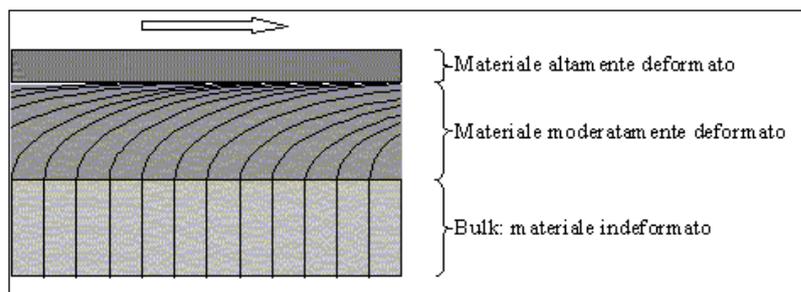


Fig. 1.2.7.3.1 - Livelli di deformazione superficiale

Vicino alla superficie si ha perciò che la struttura della grana viene sottoposta a trazione e orientata parallelamente alla superficie usurante. Questa deformazione è causata dalle forze di attrito quindi, ovviamente, con un basso coefficiente di attrito, come quando si ha una buona lubrificazione, questo fenomeno è minore o assente. La deformazione indotta dallo scorrimento porta eventualmente alla rottura della struttura cristallina originale sulla superficie e quindi alla formazione di dislocazioni. Questo fatto a seguito di deformazioni successive porta alla formazione di cricche e quindi alla frattura. Durante il rotolamento gli sforzi di contatto locali sono molto elevati, concentrati su una piccola area e ripetitivi; il meccanismo di usura è determinato per lo più dalle caratteristiche del materiale e dalle condizioni operative. Per i metalli si possono avere generalmente due casi:

- In assenza di lubrificazione l'usura dei metalli o di altri solidi ossidabili procede per frammentazione ciclica del film d'ossido e la sua susseguente riformazione ( *fig. 1.2.7.3.II a*);
- Quando si ha lubrificazione l'usura procede a fatica con formazione di cricche superficiali ed eventualmente di particelle di usura staccate dalla superficie ( *fig. 1.2.7.3.II b*).

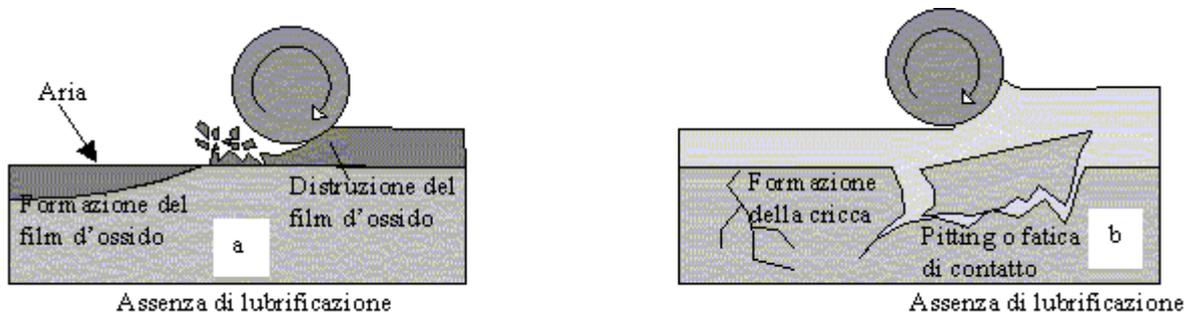


Figura 1.2.7.3.II – meccanismi di usura durante il rotolamento

#### 1.2.7.4 Fretting wear

Il fenomeno del fretting si ha ogni qual volta che scorrimenti alternativi di piccola ampiezza tra due superfici in contatto avvengono per un gran numero di cicli. Questo porta a due forme di danneggiamento: usura superficiale e deterioramento a fatica. L'estensione dell'usura e del danneggiamento superficiale è molto più grande di quanto faccia pensare l'ordine di grandezza delle distanze di scorrimento. Movimenti reciproci di ampiezza piccola, anche 0,1

$\mu\text{m}$ , possono portare alla rottura del componente quando lo scorrimento è continuato per un milione di cicli o più [24].

Contatti che sembrano essere privi di movimenti relativi, come connessioni ad interferenza, permettono movimenti relativi dell'ordine dei nanometri quando sono applicati carichi alternati e oscillanti. Tali movimenti sono molto difficili da eliminare e il risultato a cui portano è il fretting. Usura e fatica da fretting sono presenti in quasi tutte le macchine e sono la causa della rottura di molti diversi componenti robusti. Una delle caratteristiche fondamentali del fretting è che i detriti prodotti dall'usura sono spesso trattenuti all'interno della zona di contatto a causa della piccola ampiezza dello scorrimento. L'accumulo di detriti separa gradualmente le due superfici e, in alcuni casi, può contribuire ad accelerare il processo. Il fenomeno del fretting può essere accelerato ulteriormente dalla corrosione, dalla temperatura e da altri effetti.

Da studi su questi fenomeni è stato rilevato che, diversamente da altre forme di usura, l'incidenza dei problemi di fretting nelle macchine non è diminuita nel corso del decennio passato. La fatica da fretting rimane un importante, ma largamente sconosciuto, fattore nella frattura di componenti caricati ad un basso livello di sforzi. Una conoscenza del fretting è quindi essenziale per ogni ingegnere o tecnico interessato all'affidabilità di macchine che quasi sempre contengono un gran numero di contatti di scorrimento di piccola ampiezza.

In termini semplici le cause della fatica di contatto possono essere spiegate come dovute alle limitazioni nel rotolamento del materiale, alla lubrificazione, o alle condizioni operative. I materiali per contatto di rotolamento devono essere di qualità molto alta, in quanto ogni imperfezione presente può essere un sito di iniziazione di una cricca.

Quindi, riassumendo, le principali caratteristiche di tali acciai al manganese sono:

- Elevata capacità di incrudimento;
- Elevata resistenza all'usura nel caso siano sottoposti a sollecitazioni superficiali tali da provocare incrudimento;
- Elevata tenacità allo stato solubilizzato;
- La possibile amagneticità per l'applicazione in particolari campi;
- Buona saldabilità con particolari elettrodi a minor contenuto di C, dove la struttura austenitica viene mantenuta grazie all'aggiunta di altri elementi (ad es. Nichel);

- Lavorabilità alle macchine utensili nulla e perciò si usano in quei casi dove il pezzo finito è prodotto in getti oppure attraverso lavorazioni a caldo o di mola;
- Presenza di riprecipitazione alle elevate temperature.

Con tali proprietà, le applicazioni principali per cui questi acciai vengono prodotti sono per costruzione di macchine o di parti di macchinari per l'industria edile e mineraria, per le cave, per le trivellazioni, per cementifici, per la fabbricazione di laterizi e per parti di frantoi, draghe, macine, granulatori, casseforti, sfere e corone di mulini, cingoli, aghi per scambi ferroviari etc. [25]

#### 1.2.7.5 Misura dell'usura

Esistono molti metodi per osservare e misurare l'usura. Sebbene non sia quantitativo, il metodo più semplice è quello dell'ispezione visiva e tattile. Alcuni metodi più accurati sono la misura delle variazioni dimensionali, la misura di profili e la misura del peso, anche se quest'ultimo metodo non è adatto per parti molto pesanti oppure per utensili o stampi.

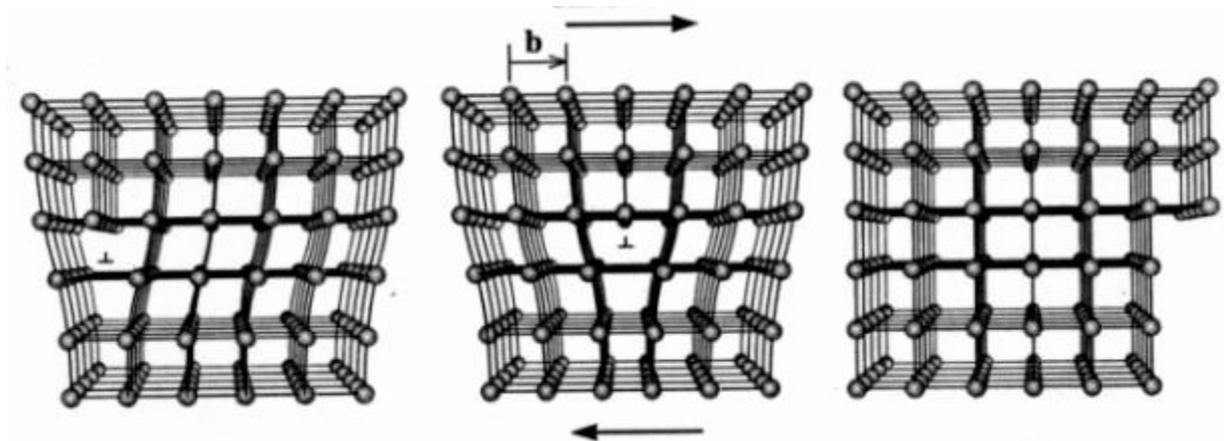
Altre tecniche permettono di monitorare le prestazioni e il livello di rumore emesso dai macchinari in funzione, dal momento che i macchinari usurati emettono maggiori vibrazioni e rumore rispetto a quelli nuovi.

### 1.3 Incrudimento

Per incrudimento di un materiale metallico si intende l'aumento di sforzo necessario per continuare la deformazione di un materiale che sia stato preventivamente deformato. Si definisce tasso di incrudimento la pendenza della curva tensione - deformazione.

Gli acciai austenitici al manganese hanno la capacità di indurirsi per deformazione plastica a freddo più di un qualsiasi altro acciaio austenitico; tale effetto, che è tanto più grande quanto è più elevata la sollecitazione a cui sono soggetti, permette di raggiungere durezza superficiali di oltre 500 HB. Tra le diverse ragioni che portano a questo indurimento superficiale vi sono sicuramente da annoverare la formazione di martensite o di altre fasi lungo i piani di scorrimento.

La prima teoria dell'incrudimento si deve a Taylor (1934): assunto che la plasticità di un materiale dipende dal movimento delle dislocazioni (difetti lineari la cui origine è contemporanea alla solidificazione della lega), e poiché a seguito di una deformazione plastica il materiale incrudisce, si intuì che l'incrudimento risultava da un più difficile movimento delle dislocazioni, *fig. 1.3*.



*Fig. 1.3 - Movimento di una dislocazione*

Le proprietà delle dislocazioni, in particolare la loro capacità di moltiplicarsi sotto l'azione di una sollecitazione applicata e di interagire tra loro o con altri effetti dei cristalli (atomi di soluto, precipitati e bordi grano) sono determinanti per alcune proprietà meccaniche come lo snervamento, l'incrudimento, l'allungamento e la resistenza al creep.

Da tutto ciò si deduce che un cristallo esente da difetti dovrebbe possedere elevatissime caratteristiche resistenziali, prossime ai valori teorici.

Si è visto che la deformabilità plastica di un materiale metallico è correlata alla presenza in esso di dislocazioni, e che uno scorrimento plastico macroscopico corrisponde

all'attraversamento del cristallo da parte di un gran numero di quest'ultime, la maggior parte delle quali si formano nel corso della deformazione stessa.

Al crescere dello sforzo applicato, in un materiale policristallino, diventano attivi in contemporanea più sistemi di scorrimento. In condizioni di rapido incrudimento le dislocazioni che agiscono su un sistema di scorrimento possono interagire con quelle di altri sistemi, con formazione di barriere (ad esempio dislocazioni di Lomer-Cottrell), che si oppongono al moto di altre dislocazioni. Un'eventuale interruzione della sollecitazione consentirà di evidenziare al microscopio elettronico bande di scorrimento più brevi rispetto a quelle che si osservano all'inizio della deformazione, poiché le dislocazioni non riescono a muoversi su grandi distanze a causa del gran numero di barriere che esse incontrano su altri sistemi di scorrimento. Le bande sono anche più spesse rispetto alle linee di scorrimento. All'aumentare della deformazione la lunghezza media delle bande di scorrimento diminuisce e un numero sempre maggiore di dislocazioni rimane bloccato entro il cristallo con conseguente aumento dello sforzo locale interno. L'incremento del tasso di incrudimenti dipende dalle interazioni tra dislocazioni che scorrono su sistemi di piani diversi. Le interazioni che hanno luogo possono essere di tipo diverso: intersezioni di dislocazioni con formazione di jog, intersezioni di dislocazioni con formazioni di dislocazioni immobili o barriere, di difetti di impilamento e di foreste di dislocazioni. Pertanto lo sforzo applicato deve essere in grado di far muovere le dislocazioni nonostante l'aumento di resistenza provocato dalla presenza di queste nuove irregolarità strutturali.

Questo fenomeno deformativo fu inizialmente interpretato sulla base di tre distinte teorie:

1. la teoria della foresta di dislocazioni;
2. la teoria delle barriere di Lomer-Cottrell o dell'impilamento;
3. la teoria delle dislocazioni contenenti jog.

La teoria della foresta di dislocazioni ipotizza che dislocazioni che vengono ad interagire su piani che si intersecano possono formare dei nodi fissi. Questa rete ostacola il moto delle altre dislocazioni. Il modello della foresta di dislocazioni è nato dall'osservazione al microscopio elettronico di reti di dislocazioni, piuttosto che di impilamenti delle stesse. L'incrudimento è pertanto da attribuirsi ai valori di sollecitazione necessari per superare tale ostacolo.

La teoria di Lomer-Cottrell ipotizza che per reazioni di dislocazioni si può avere formazione di dislocazioni con vettore di Burgers non giacente nel piano di scorrimento. Queste sono incapaci di scorrere e pertanto si bloccano e bloccano anche le successive dislocazioni emesse

dalle sorgenti. Contro di esse si accumulano le successive dislocazioni. Lo sforzo necessario per aumentare la deformazione cresce notevolmente perché deve riuscire a far muovere le dislocazioni bloccate contro le barriere.

La teoria dei jog è dovuta al fatto che nelle interazioni tra dislocazioni che scorrono su diversi sistemi di scorrimento, si può avere intersezione di dislocazioni con formazione di jog, che si muovono con difficoltà rallentando il movimento globale delle dislocazioni e quindi aumentando lo sforzo globale per la deformazione.

Attualmente le tre teorie sono state unificate e si ritiene che il fenomeno dell'incrudimento sia l'effetto di tutti e tre i fattori.

Ciò che importa sottolineare, e che riveste un'importanza pratica enorme, è che l'incrudimento porta ad un progressivo indurimento a causa del reciproco bloccaggio delle dislocazioni: ciò comporta che per far procedere la deformazione bisognerà applicare carichi via via crescenti, fino a giungere eventualmente alla rottura del materiale.

Nei processi d'incrudimento dei materiali metallici policristallini la struttura del bordo dei grani assume un'importanza preponderante, le dislocazioni possono muoversi facilmente finché rimangono nell'ambito di un grano, essendo assai difficile il loro passaggio in un grano adiacente a causa della grande differenza di orientazione cristallografica esistente tra un grano e l'altro.

Quando in uno dei grani si ha il movimento di una dislocazione avente una ben determinata orientazione, una volta giunta nel bordo del grano stesso, non può proseguire al grano adiacente, che presenta i piani di scorrimento diversamente orientati, e pertanto si blocca. Se sul piano di scorrimento sono in movimento altre dislocazioni, anche queste arriveranno al bordo di grano, fermandosi e realizzandovi un impilaggio di dislocazioni.

### ***1.3.1 Trasformazione martensitica***

Durante il loro impiego, come abbiamo visto precedentemente, gli acciai austenitici al manganese possono essere soggetti a sollecitazioni assai elevate; queste provocano superficialmente la deformazione plastica del materiale che, incrudendo, causa la trasformazione microstrutturale dalla fase austenitica a quella martensitica.

Le trasformazioni  $\gamma \rightarrow \epsilon$  e  $\gamma \rightarrow \alpha_m$ , indotte dalla deformazione, subiscono uno step intermedio dove si ha la formazione di un agglomerato costituito da un impilamento di difetti reticolari (dislocazioni).

Gli acciai austenitici possono essere divisi in due gruppi a seconda della tipologia di fase generata dall'incrudimento:

1. acciai con alto contenuto di manganese e basso contenuto di carbonio, che presentano allo stato incrudito martensite  $\epsilon$ ,
2. acciai con alto contenuto di carbonio e basso contenuto di manganese, che presentano allo stato incrudito martensite  $\alpha_m$ .

Le strutture caratterizzate dalla compresenza della fase austenitica e della  $\epsilon$ -martensitica sono interessanti per la loro amagneticit  e buona saldabilit , quelle che presentano invece la fase austenitica e la  $\alpha_m$ -martensitica per la loro ottima resistenza all'usura e all'abrasione.

In letteratura non sembrano esserci molti articoli sulla cinetica di trasformazione  $\gamma \rightarrow \epsilon$  durante deformazione, mentre la cinetica che caratterizza la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha_m$    stata oggetto di numerosi studi e pubblicazioni [26] [27].

All'inizio della deformazione il volume della fase  $\alpha_m$  aumenta lentamente, come conseguenza della differenza di densit  tra la fase  $\alpha_m$  e

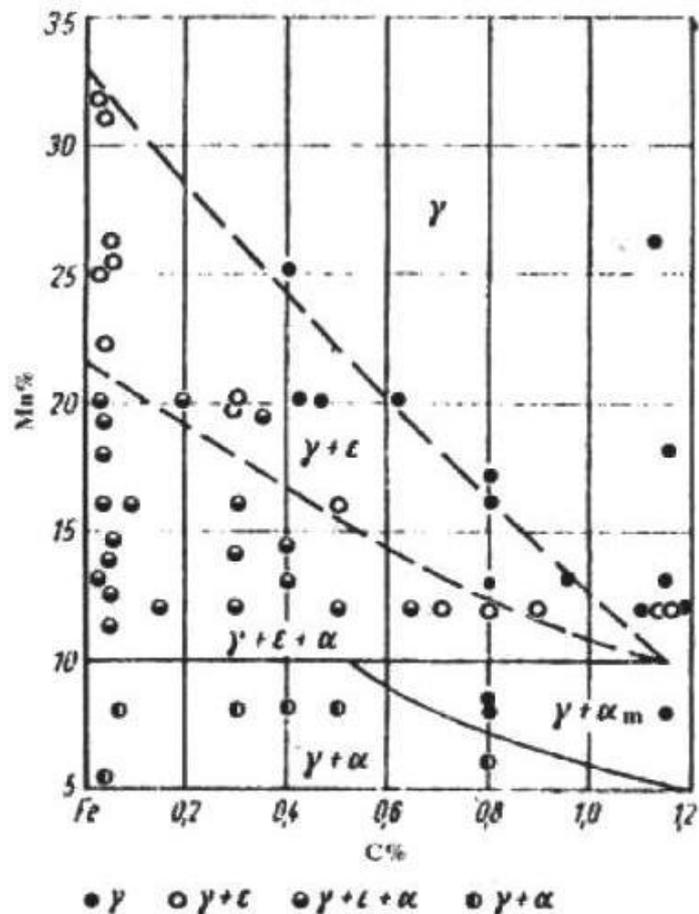


Figura 1.3.1 – Diagramma Fe-Mn-C dopo deformazione plastica a temperatura ambiente

l'austenite questo aumento volumetrico di martensite provoca l'instaurarsi di tensioni nel materiale. Aumentando lo stato tensionale viene favorita ancor di pi  la trasformazione martensitica e la percentuale di fase  $\alpha_m$  cresce rapidamente. Con il continuare di tale processo la percentuale di austenite nel materiale cala causando, inevitabilmente, una diminuzione dei siti di nucleazione della fase martensitica e portando perci  ad una situazione di saturazione.

La cinetica di trasformazione e la percentuale di martensite formatasi a saturazione dipendono dall'instabilit  della fase austenitica, dalla velocit  di deformazione e dalla temperatura alla

quale tale deformazione viene effettuata. Si è verificato che al calare di questa temperatura esse aumentino.

La presenza di martensite indotta negli acciai Hadfield risulta essere un argomento ancora molto dibattuto, idee diverse da quella trattata in precedenza partono dall'assunto che la deformazione non modifichi la struttura austenitica dell'acciaio e che, nei casi in cui sia stata rilevata la presenza di martensite indotta, questa sia stata causata da un fenomeno di decarburazione o dalla segregazione di elementi gammageni (Mn, Ni, C). La fase martensitica  $\alpha_m$ , indotta attraverso incrudimento a temperatura ambiente o ottenuta dopo raffreddamento al di sotto della temperatura del punto  $M_s$ , si presenta in forma di piastrine facili da osservare al microscopio ottico.

## **1.4 Meccanismi di Infragilimento**

L'infragilimento degli acciai austenitici al manganese è dato da una combinazione di fenomeni interdendritici, intergranulari e, a volte, transgranulari. I fattori infragilizzanti hanno solamente un effetto minore sulla forma della curva di trazione, la sollecitazione di snervamento e il coefficiente d'incrudimento<sup>[2]</sup> mantengono praticamente lo stesso valore, ma la rottura del prodotto avviene ad una resistenza alla trazione e allungamento che diminuiscono sempre più man mano che l'infragilimento aumenta. La diminuzione della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura è accompagnata da una variazione di aspetto della superficie di frattura, si riesce ad individuare una progressiva alterazione passando da una modalità di frattura duttile ad una modalità fragile.

### ***1.4.1 Effetto della Temperatura***

La transizione da una frattura di tipo duttile ad una frattura di tipo fragile, con la diminuzione della temperatura, è progressiva e, contemporaneamente, sia la resistenza a snervamento che quella a rottura aumentano. Di conseguenza la relazione, individuata tra la resistenza e l'allungamento a temperatura ambiente, è nettamente diversa da quella ottenuta in condizioni diverse. In accordo coi risultati di diversi studi su questo argomento si è giunti ad ottenere la seguente equazione che lega l'allungamento al variare della resistenza:

$$\varepsilon \% = 3.952\sigma - 364$$

Dove  $\sigma$  è misurata in dN.

### ***1.4.2 Effetto di Ossidi e Nitruri***

Le inclusioni di silicati e ossidi sono particolarmente dannose quando sono presenti all'interno del materiale come aggregati (cluster) a bordo grano; alcuni test di lenta piegatura effettuati su questo tipo di acciai hanno rivelato che queste inclusioni sottoposte a sforzi di trazione, causano la nascita e la propagazione di cricche in superficie con valori di deformazione che vanno dal 5 al 25%, a seconda delle loro dimensioni. Inclusioni isolate e di

---

[2] Il coefficiente d'incrudimento è pari alla pendenza del tratto lineare della zona di deformazione plastica della curva sforzo-deformazione, esso stima la capacità di un materiale di sopportare profonde deformazioni a freddo.

grandi dimensioni non danno inizio alla propagazione di cricche prima che il tasso di deformazione raggiunga valori del 30%, a meno che non raggiungano i bordi grano, nel qual caso tale fenomeno prende avvio a valori di deformazione notevolmente inferiori. Meno pericolose per la formazione di cricche sono le inclusioni sferiche di piccole dimensioni distribuite regolarmente nel volume del materiale, queste non danno grossi problemi di infragilimento nemmeno quando, sottoponendo l'acciaio ad elevati sforzi tensionali, si raggiungono valori di deformazione notevoli.

Per quanto riguarda i nitruri, quelli che causano una non trascurabile diminuzione di duttilità sono quelli di alluminio presenti in forma di particelle fini sia in centro che a bordo grano, l'allungamento a frattura subisce un notevole calo quando il loro tenore nel materiale aumenta [28].

#### ***1.4.3 Effetto del Fosforo***

Il fosforo contribuisce all'aumento della fragilità interdendritica, un incremento del suo tenore entro i limiti di solubilità dell'austenite ha, come effetto primario, il passaggio da un comportamento duttile a fragile del materiale a temperature decisamente più elevate.

Al fine di neutralizzare l'effetto di tale elemento sulla durezza e contemporaneamente rendere la composizione chimica della microstruttura più omogenea, è consigliabile operare una riduzione delle sezioni trasversali tramite forgiatura a caldo o laminazione [29]. La duttilità, a temperatura ambiente, diminuisce rapidamente quando nella microstruttura compaiono i primi fosfuri eutettici, e precipita a valori molto bassi quando questi formano una soluzione continua.

#### ***1.4.4 Effetto dei Carburi***

L'infragilimento provocato dai carburi intergranulari non dipende solamente dalla loro percentuale volumetrica ma anche dalle dimensioni dei grani, all'aumentare di queste la duttilità del materiale diminuisce (*figura 1.4.4*).

Come si nota dalla figura, ad esempio, ad una percentuale di carburi precipitati pari al 1,8% e una dimensione dei grani iniziale pari a 0,017 mm, l'allungamento percentuale raggiunge il valore del 45% mentre la tenacità si attesta sui 48J a differenza del valore nullo che caratterizza tale proprietà quando la dimensione dei grani aumenta fino a 0,835 mm. All'interno della microstruttura esistono svariate fonti da cui la formazione dei carburi può

avere inizio come, una non completa dissoluzione di carburi preesistenti durante il trattamento di solubilizzazione, la precipitazione durante la fase di raffreddamento o nel processo di riscaldamento del materiale.

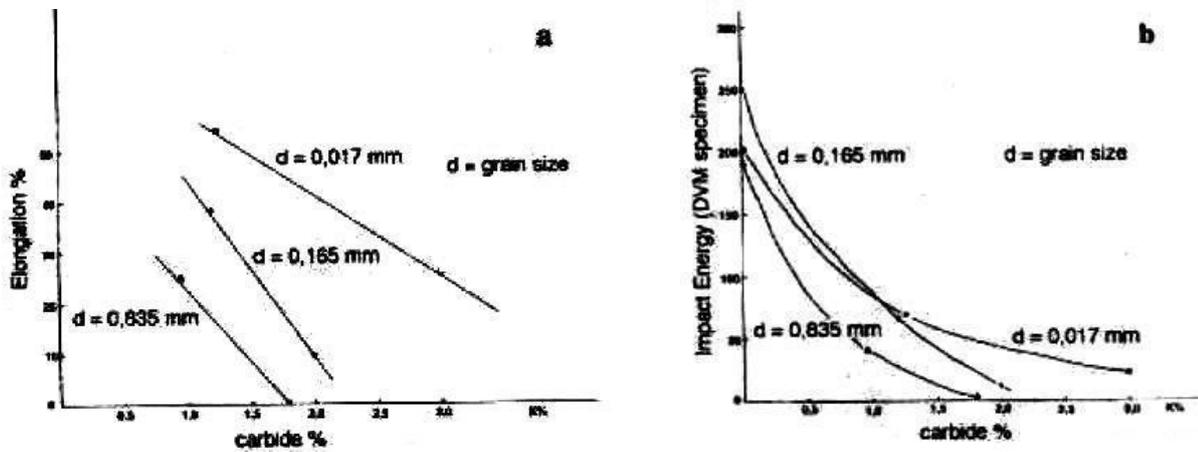


Figura 1.4.4 – Effetto della percentuale di carburi e della dimensione dei grani sull’allungamento a frattura e l’energia ad impatto.[9]

- a) effetto della percentuale di carburi sull’allungamento per dimensioni di grani diverse
- b) effetto della percentuale di carburi sull’energia assorbita a frattura (test Charpy di resilienza per dimensioni di grani diverse)

Le cause della presenza di carburi sono attribuite o a delle condizioni di trattamento termico non corrette, o ad una velocità di raffreddamento inferiore rispetto a quella critica o ad un ciclo di riscaldamento inadeguato, tenendo conto della cinetica di precipitazione dei carburi in condizioni isotermitiche.

Da alcuni lavori, condotti da studiosi diversi, si evince che il trattamento di solubilizzazione migliora considerevolmente le proprietà del materiale dopo colata, D. E. Diesburg ha dimostrato, in uno studio comprendente l’analisi di tre diversi acciai per frantoi [30], che la distribuzione e la tipologia di carburi presenti sia nel bulk che a bordo grano risultano essere determinanti.

Alla stato iniziale i tre acciai austenitici presentavano tenori uguali di Mn (12%) e di Mo (1%) e contenuti di carbonio diversi (1,19% - 1,29% - 1,44%), la microstruttura era caratterizzata dalla presenza di un network continuo di carburi a bordo grano mentre le proprietà meccaniche come la durezza, la tenacità, la resistenza ad impatto e l’allungamento a rottura si stabilivano tutte su valori molto bassi. Dopo un trattamento di solubilizzazione per 2 ore a 1090 °C gli unici carburi presenti erano carburi intergranulari isolati, non c’era presenza alcuna di strutture dendritiche e la tenacità era notevolmente migliorata (Tabella 1.4.4).

L’infragilimento che si sviluppa durante il trattamento di tempra dipende, direttamente, dalle cinetiche di trasformazione dell’austenite nel corso del raffreddamento, al di sotto di un certo

spessore critico non si verifica nessun fenomeno di infragilimento o di perdita di tenacità causati dalla precipitazione di carburi intergranulari.

Anche se l'esperienza industriale ha permesso di individuare e dimostrare l'effetto fragilizzante di svariati elementi (carbonio, silicio, cromo, vanadio...), in letteratura, sfortunatamente, non sono molti gli studi disponibili nei quali vengono affrontati questi problemi e viene data una rappresentazione della trasformazione microstrutturale durante il trattamento di tempra, attraverso le curve CCT, valevole anche per getti di elevati spessori.

Prendendo in considerazione l'effetto che la composizione chimica della lega ha sul fenomeno di infragilimento negli acciai Hadfield, dopo un trattamento di tempra, si può compiere una suddivisione generale tra elementi che hanno un effetto positivo, elementi che hanno un effetto negativo ed elementi per i quali non si nota alcun particolare cambiamento sulla fragilità del materiale:

- carbonio, cromo, vanadio, titanio e nichel hanno un effetto negativo sulla tenacità poiché favoriscono e accelerano la precipitazione dei carburi;
- il molibdeno ha un effetto positivo poiché inibisce sia la precipitazione dei carburi sia la trasformazione perlitica della matrice;
- il manganese non ha alcuna influenza significativa per contenuti compresi tra 11 ÷ 14%.

C %	Resistenza a snervamento (N/mm <sup>2</sup> )	Resistenza a frattura (N/mm <sup>2</sup> )	Allungamento (%)	Durezza HB500	Resistenza ad impatto* (J)	Tenacità a frattura K <sub>Ic</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )	Solubilizzazione 2h-1090°C (sezione 76 mm) e tempra in acqua		Solubilizzazione 2h-1090°C (sezione 13 mm) e tempra in acqua			
							Resistenza ad impatto* (J)	Tenacità a frattura K <sub>Ic</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )	Resistenza ad impatto* (J)	Tenacità a frattura K <sub>Ic</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )		
1.19	616	636	2.25	175	11	32	168	88	137	85		
							95	88			98	92
							83	76				
1.29	371 354	398 413	2.5 8.0	170	45	25 51	94	91	141	84		
							92	88			145	97
							83	81				
1.44	402 415	470 474	6.5 6.5	183	11 14	54 56	80	68	90	77		
							62	71			152	77
							100	66				

Tabella 1.4.4 – Proprietà meccaniche per getti contenenti 12% Mn e 1% Mo [30].  
\* Charpy EDM

#### 1.4.5 Effetto della Deformazione Plastica

Come già visto precedentemente, quando gli acciai austenitici al manganese vengono sottoposti a sollecitazioni si ha il passaggio dalla fase austenitica a quella martensitica a causa della deformazione plastica indotta. Il valore della resistenza meccanica all'interfaccia austenite/martensite è molto basso ed è causa dell'infragilimento rilevato per questo tipo di acciai. Tale fenomeno è principalmente di tipo intergranulare, colpisce in modo minore il grano e si concentra sui bordi grano dove la deformazione localmente è maggiore, è favorita sia la formazione della fase martensitica sia la formazione di cricche che portano alla frattura del materiale prima ancora di raggiungere il limite di deformazione del grano. La fase martensitica risulta essere molto meno dannosa per la fragilità del materiale quando sottoposto a compressione piuttosto che a tensione; le cricche che si formano ad inizio deformazione, quando il materiale è soggetto ad uno sforzo di compressione che causa una deformazione critica, continuano a propagarsi portando il materiale a rottura a valori di tensione nettamente superiori a quelli che si avrebbero se lo stato tensionale fosse di trazione.

L'allungamento a rottura raggiunto da tali acciai allo stato incrudito dipende dal tasso di incrudimento applicato inizialmente, al diminuire dell'incrudimento il valore della duttilità residua aumenta.

Per applicazioni industriali, a bassa temperatura, che utilizzano acciai austenitici preincruditi o che saranno soggetti a deformazione in fase di servizio, la struttura austenitica deve mantenere una buona tenacità alla temperatura di utilizzo. Un incremento nel contenuto di manganese o un aggiunta in lega di altri elementi gammageni come nichel, rame, azoto o cromo oltre a ridurre la diffusione di carbonio nell'austenite permettono di evitare un aumento della temperatura di transizione eccessivamente rapido e di mantenere un valore di tenacità accettabile alle basse temperature[31][32].

## 1.5 Elementi Alfageni e Gammageni

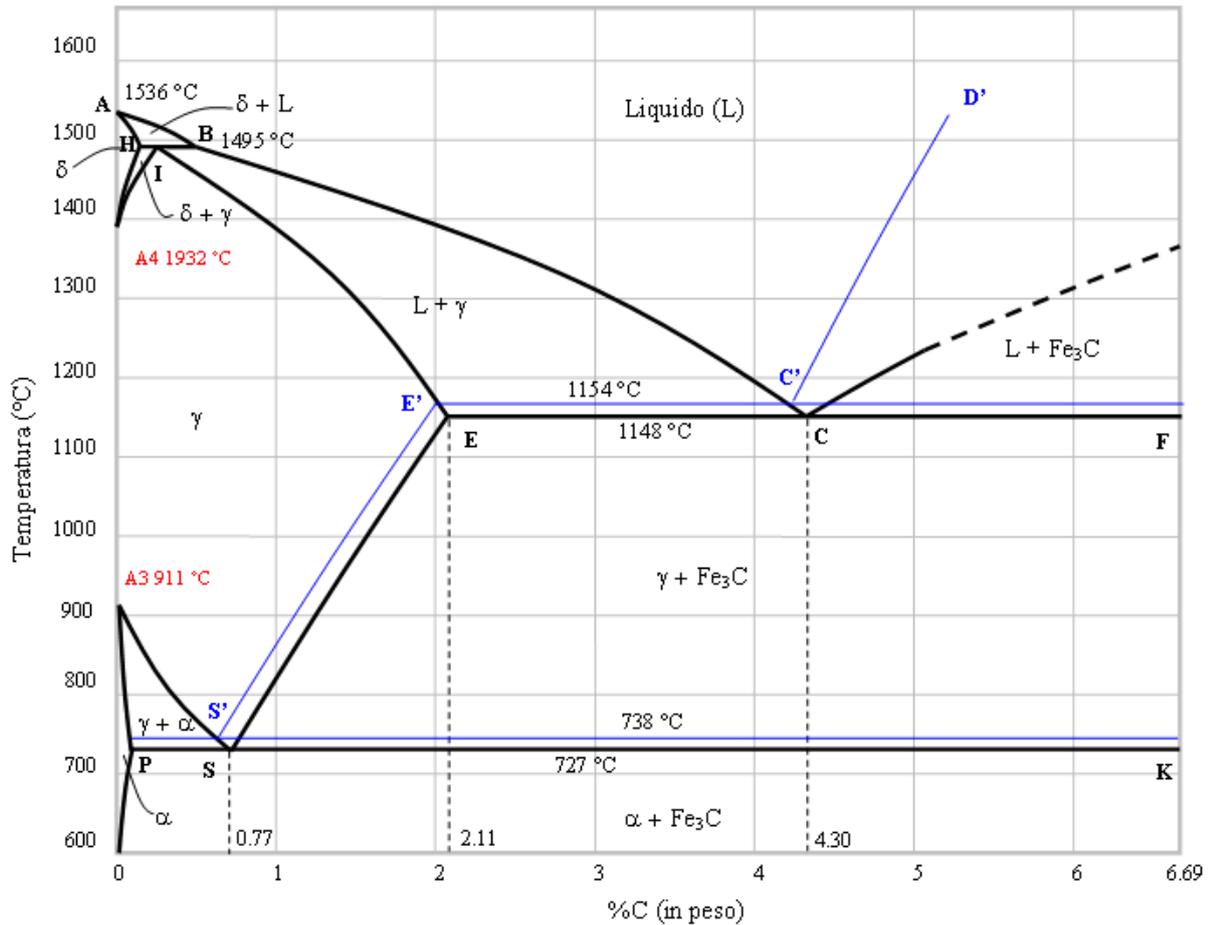


Fig. 1.5.I - Diagramma Fe - C

Gli elementi presenti all'interno della lega ferrosa sono i più svariati e si possono suddividere in elementi alfageni (ferritizzanti) ed elementi gammageni (austenitizzanti), risulta necessario evidenziare questa distinzione poiché la presenza di questi elementi può favorire la stabilità del ferro  $\alpha$  oppure quella del ferro  $\gamma$  modificando considerevolmente le proprietà del materiale.

Tali elementi, oltre ad avere una pesante influenza sulle trasformazioni di fase, influiscono pure sui punti critici  $Ac_m$ ,  $Ac_1$  e  $Ac_3$ <sup>[3]</sup> modificandone il valore, questi punti subiscono variazioni in seguito ad un'interazione degli elementi presenti secondo la loro azione alfagena o gammagena, cioè secondo la capacità che hanno questi elementi di spostare l'equilibrio estendendo il campo di esistenza della ferrite o dell'austenite (figura 1.5.II).

[3]  $Ac_m$ : temperatura corrispondente all'equilibrio austenite - tracce di cementite;  $Ac_1$ : temperatura alla quale, durante il riscaldamento, inizia la formazione di austenite;  $Ac_3$ : temperatura alla quale, durante il riscaldamento, termina la trasformazione della ferrite in austenite.

Sulla base delle osservazioni pratiche sono state proposte formule empiriche per valutare l'entità degli scostamenti in funzione degli elementi di lega presenti, tra queste hanno trovato sufficiente rispondenza con i valori determinati sperimentalmente le seguenti formule:

$$Ac_1 = 723 + 140,8Si - 5,5Mn - 2,5Ni + 2Cr + 30Mo - 172,9Si^2 - 4,7Mn^2 + 0,3Ni^2 - 6,2Cr^2 - 18,1Mo^2$$

$$Ac_3 = 10 - 93,2C - 142,3Si - 159,5Mn - 8,4Ni - 24,4Cr + 28,4Mo + 78,4C^2 + 483,1Si^2 + 89,8Mn^2 + 1,5Ni^2 + 9,6Cr^2 + 46Mo^2$$

nelle quali i simboli chimici indicano le rispettive percentuali.

Gli elementi intenzionalmente aggiunti, per conferire all'acciaio particolari attitudini e proprietà fisiche, meccaniche e tecnologiche, sono moltissimi; i loro effetti sono variabilissimi, in special modo quando sono consequenziali alla sovrapposizione di due o più elementi aggiunti.

La classificazione più sistematica degli elementi di alligazione del ferro è quella che si riferisce agli effetti stabilizzanti delle fasi fondamentali. Pertanto si diranno:

1. *Elementi gammageni* quelli che si solubilizzano nell'austenite allo stato solido (Ni, Mn, Co, Pt, Pa, Ru, Rh, Os, Ir) o che estendono il campo dell'austenite sia aumentando il punto A<sub>4</sub> sia diminuendo il punto A<sub>3</sub> (C, N, Cu, Zn ...);
2. *Elementi alfageni* quelli che si solubilizzano nella ferrite, la stabilizzano e ne estendono il campo (Cr, Ti, P, V, Mo, Al, Si ...);

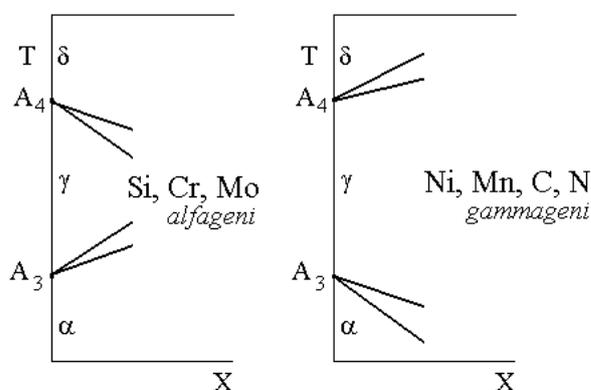


Fig. 1.5.II - Influenza degli elementi alfageni e gamma geni sui punti A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>.

L'effetto di innalzamento e abbassamento dei punti sopra citati può far giungere, per una certa percentuale, a far chiudere completamente il campo di esistenza di una determinata fase. Come detto precedentemente l'azione di 2 o più elementi gammageni o altrettanti elementi alfageni si somma; se in presenza di solo Mn il punto A<sub>3</sub> si abbassa fino a temperatura ambiente

con il 30% di tale elemento, introducendo pure del carbonio lo stesso fenomeno avviene con una percentuale di Mn inferiore (15-20%), variabile a seconda di C.

Viceversa se in lega sono presenti 2 elementi, uno gammageno e uno alfageno, l'azione dell'uno contrasta quella dell'altro, se con la presenza del solo Cr per un tenore pari al 13% si ha la chiusura della fase gamma introducendo anche carbonio lo stesso punto si sposta su percentuali del 15-24% di cromo (a seconda del contenuto di C).

Viene così introdotto il concetto di forza alfagena e gammagena:

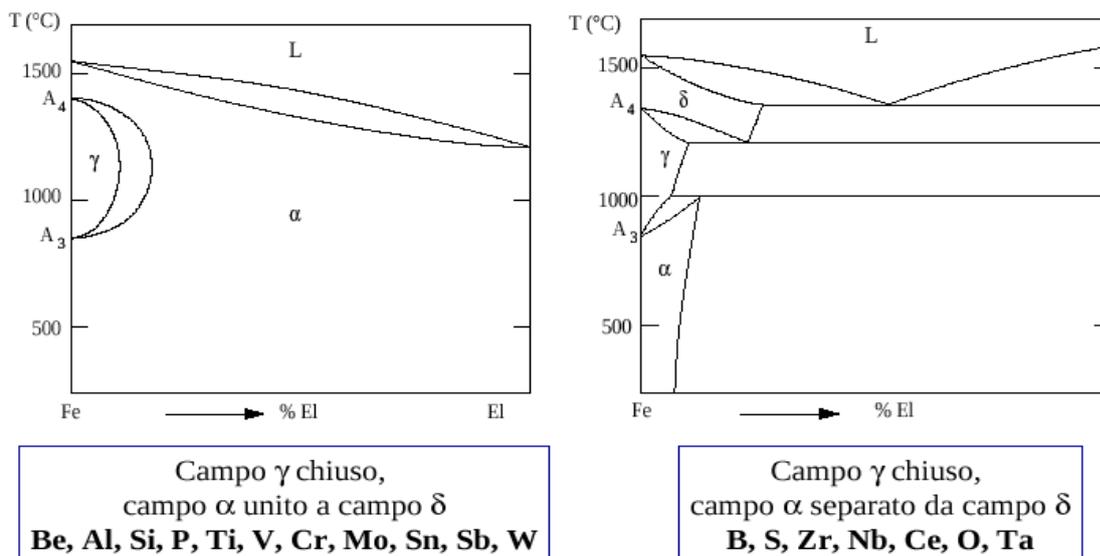


Figura 1.5.III – Elementi fortemente alfageni (sinistra) e debolmente alfageni (destra)

Il vanadio, ad esempio, chiude il campo gamma con una percentuale pari all' 1,1%, per questo è considerato un elemento fortemente stabilizzatore della fase alfa; il cromo invece, per il quale la determinazione della fase gamma si ottiene con un tenore del 13% è considerato debolmente alfageno.

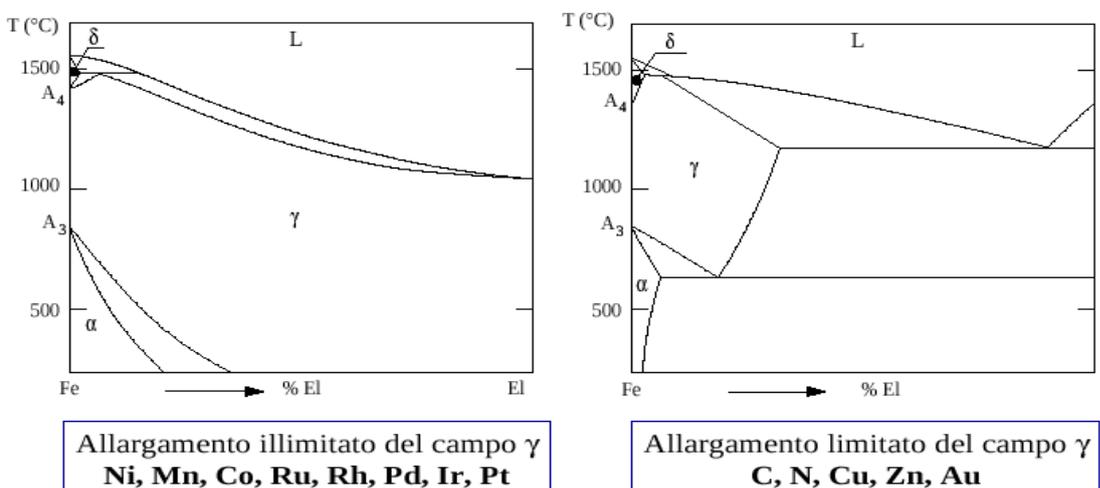


Figura 1.5.IV – Elementi fortemente gammageni (sinistra) e debolmente gammageni (destra)

Il silicio, alfangeno, non si usa in quantità superiori al 4,5% poiché oltre tale percentuale la fase ferritica si stabilizza a tutte le temperature, ovviamente tra le due fasi esiste una zona di transizione dove queste coesistono.

Il Mn, gammageno, abbassa la temperatura di passaggio dalla fase alfa alla fase gamma a temperature prossime a quella ambiente, questo elemento è molto solubile in entrambe le fasi ma, se nella lega la presenza di carbonio diventa considerevole, può legarsi ad esso per dar vita a carburi ( $Mn_3C$ ) isomorfi con la cementite.

Una ulteriore distinzione per questi elementi, la cui presenza risulta essere fondamentale per l'analisi della struttura e delle proprietà degli acciai, è la seguente:

3. *Elementi grafitizzanti* quelli che favoriscono l'instabilità della cementite e pertanto la sua decomposizione (Si, Cu, Al, Ni ...);
4. *Elementi carburigeni* quelli che si solubilizzano nella cementite, la stabilizzano o formano carburi complessi. La solubilità nella cementite avviene sostituendo in essa una parte di ferro con l'elemento carburigeno (X):  $Fe_3C \rightarrow (FeX)_3C$  con la conservazione della rete ortorombica della cementite (Mn, Cr, W, Mo, V, Ti, Zr, Ta, Nb ...).

La suddetta considerazione non si deve intendere in senso assoluto poiché ogni elemento, in relazione alla sua percentuale e a quella del carbonio, formerà miscele della cementite con carburi speciali [33]. Per esemplificare si citano i seguenti casi:

- sistema Fe-C-Cr: fino al 3% di Cr la cementite si modifica in  $(FeCr)_3C$  partecipando con la ferrite  $\alpha$  alla struttura dell'acciaio. Per percentuali più elevate di Cr si formano i carburi  $(CrFe)_7C_3$  e  $(CrFe)_{23}C_6$ ;
- sistema Fe-C-Mo: fino all'1% di Mo la ferrite è frammista al carburo  $Fe_3C[(FeMo)_3C]$  proporzionalmente alla percentuale di carbonio. Per percentuali maggiori di Mo si formano i carburi più complessi;
- sistema Fe-C-W: fino all'1% di W si hanno miscele di cementite normale  $Fe_3C$  con cementite modificata  $(FeW)_3C$ , mentre per percentuali superiori di W si scindono i carburi come  $(FeW)_3C$ .

## 2. DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI FRANTUMAZIONE E MACINAZIONE

L'obiettivo di questo capitolo è quello di introdurre alcuni concetti fondamentali legati al campo della preparazione dei materiali rocciosi, nei quali trovano applicazione gli acciai austenitici analizzati in questo lavoro. L'estrazione di un minerale, da una cava o da una miniera, richiede una serie di operazioni successive che permettano al materiale considerato di diventare prodotto finito o comunque materia prima impiegabile all'interno di particolari processi industriali.

Il termine comminazione o frammentazione sta a significare l'insieme delle operazioni aventi lo scopo di ridurre dimensionalmente un materiale e di suddividerlo in più corpi solidi distinti attraverso l'applicazione di energia meccanica. La frammentazione, a seconda delle dimensioni finali del materiale considerato, può essere suddiviso in due processi distinti: la frantumazione (permette di ottenere materiali con particelle di dimensioni fino al millimetro) e la macinazione (applicabile alle granulometrie più fini che vengono così ridotte fino a pochi micron).

Le motivazioni che conducono alla necessità di svolgere tali operazioni sono diverse:

- esigenze di mercato: la vendita può risultare infatti possibile solo realizzando materiali caratterizzati da particolari dimensioni e classificati secondo criteri richiesti a livello commerciale;
- esigenze funzionali: lo scopo della riduzione dimensionale può essere quello di favorire la manipolazione, il trasporto o lo stoccaggio del materiale;
- necessità di estrarre un particolare componente: un agglomerato roccioso può essere formato da più componenti, la separazione delle varie specie mineralogiche può essere realizzata a partire dalla scomposizione di un ammasso di roccia in parti di dimensioni minori;
- necessità di aumentare la superficie specifica di un materiale: questo si vuole quando ad esempio si devono favorire alcuni processi di trattamento del materiale come, ad esempio, l'avvenimento di una particolare reazione chimica.

La rottura del materiale, con conseguente riduzione dimensionale, è causata da forze che possono agire sia singolarmente che in maniera combinata; in tali processi industriali si possono avere compressione, taglio, flessione ed urto. In un primo tempo una roccia sottoposta a questi particolari tipi di sforzi subisce, in varie entità, deformazioni di tipo

elastico, elastoplastico e plastico. Quando la deformazione raggiunta supera un certo valore limite avviene la rottura del materiale.

## **2.1 Frantumazione**

La frantumazione è un'operazione meccanica, a secco, che permette di ridurre le dimensioni di un materiale in frammenti più piccoli applicabile sia a blocchi unici sia a solidi già frammentati di cui si vuole ridurre ulteriormente il volume (fino al millimetro di diametro).

Analizzando più approfonditamente il processo lo si può suddividere in una serie di operazioni:

- frantumazione primaria o pre-frantumazione, prodotto di dimensione uguale o maggiore di 100 mm
- frantumazione, si basa sull'utilizzo di macchinari chiamati frantoi che danno in uscita un materiale delle dimensioni comprese tra 25 e 100 mm
- granulazione, il diametro del prodotto realizzato varia tra i 6 e i 25 mm.

### Macchine: i frantoi

Il processo precedentemente trattato viene compiuto da questi macchinari, gli impianti che prevedono la realizzazione di tale riduzione dimensionale sono generalmente composti da una serie più o meno numerosa di frantoi che consentono di partire da blocchi di roccia molto grandi fino ad arrivare a granulometrie finali anche molto piccole. I frantoi sono suddivisibili in più classi:

- frantoi a compressione: ne fanno parte i frantoi a mascelle, i frantoi rotativi e i frantoi a cilindri,
- frantoi a urto: principalmente i frantoi a martelli

La scelta della tipologia di macchina più idonea per un certo impiego dipende da numerosi parametri, uno tra i più importanti risulta essere la fase di alimentazione. In base alle caratteristiche di quest'ultima, in ingresso al processo, è doveroso tenere conto che materiali duri richiedono l'uso di frantoi a compressione, materiali poco abrasivi possono essere trattati con frantoi a urto, materiali agglomeranti necessitano di frantoi a cilindri o di frantoi a urto.

Analizziamo ora i diversi tipi di macchine sopra riportati ponendo particolare attenzione al principio di funzionamento che le caratterizza [34].

### 2.1.1 Frantoi a Mascelle

I frantoi a mascelle sono macchine che operano per compressione lenta, applicano sforzi di compressione sul materiale in modo da superare il suo limite elastico e generarne così la rottura.

Sono composti principalmente da due superfici rettangolari, dette mascelle, tra le quali viene interposto il materiale da frantumare. Una di queste,

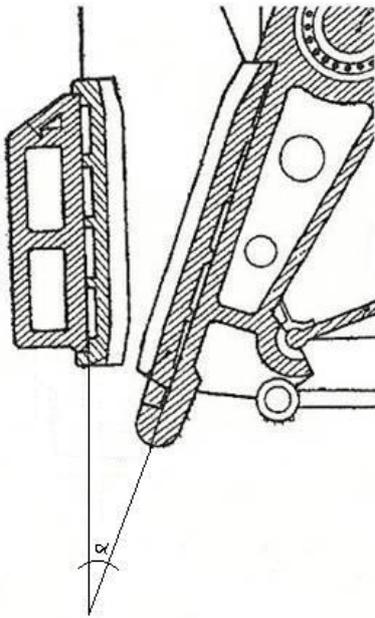


Figura 2.1.1.1 – Angolo di presa  $\alpha$  formato dalle mascelle

detta mascella fissa, è collegata al telaio del frantoio, l'altra, detta mobile, si muove grazie ad un albero di comando che le imprime un movimento oscillatorio attorno ad un asse orizzontale. L'avvicinamento delle due superfici permette di far avvenire la rottura del materiale, lo spazio in cui questo si trova è detto camera di frantumazione. Il ritorno della mascella mobile alla posizione di partenza consente ai frammenti ottenuti di scivolare verso la parte inferiore della macchina dove subiranno, con un nuovo ritorno della mascella mobile, un'ulteriore compressione. I prodotti della frantumazione escono da un'apertura presente nella parte inferiore del frantoio, la fuoriuscita

del materiale è permessa solo quando le dimensioni raggiunte sono tali da garantirne il passaggio attraverso il foro d'uscita. Come si può osservare nella *figura 2.1.1.1* la camera di frantumazione ha una forma particolare data dall'inclinazione della mascella mobile rispetto a quella fissa, l'angolo  $\alpha$  formato dalle due superfici è detto angolo di presa. L'angolo  $\alpha$  è un parametro molto importante, per riuscire ad avere una certa stabilità del materiale tra le due mascelle, e realizzare così una buona frantumazione deve verificarsi che:

$$\alpha \leq 2\varphi$$

dove  $\varphi$  è l'angolo d'attrito, se tale disequazione non è soddisfatta il materiale sottoposto a carico scivolerà verso l'alto. L'angolo  $\alpha$  tipicamente è compreso tra  $22 \div 33^\circ$ .

I frantoi a mascelle si possono suddividere a loro volta in diversi tipi, i più importanti sono quelli a semplice effetto e quelli a doppio effetto (o di Blake). Il primo tipo di macchina prevede che il punto fisso della mascella mobile sia imperniato direttamente all'albero e una rotazione completa di questo faccia compiere alla superficie che si muove una sola corsa avanti e indietro mentre, il secondo tipo, prevede che la mascella mobile si apra e si chiuda due volte per un movimento dell'albero di comando pari a 360°.

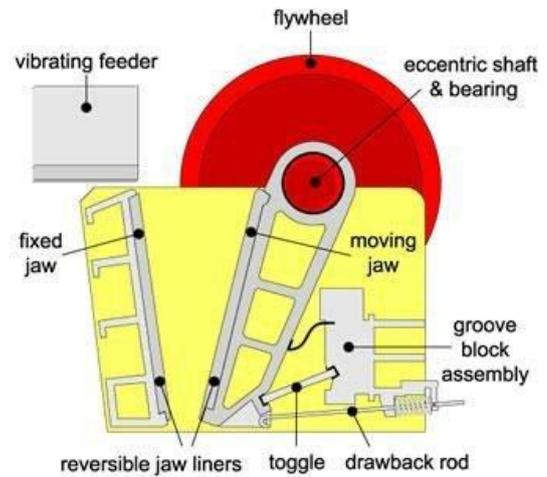


Figura 2.1.1.II – Schema di un frantoio a semplice effetto

### 2.1.2 Frantoi rotativi

I frantoi rotativi sono macchine in cui il materiale da frantumare, rotto per schiacciamento, viene posto tra una parete fissa di forma conica o cilindro-conica ad asse verticale e un corpo conico, dotato di un movimento eccentrico, posto all'interno dello spazio delimitato dalle pareti. Il cono mobile compie un movimento tale da essere prima avvicinato e poi allontanato dalla parete concava fissa, una volta che il materiale viene frantumato scende per gravità in una zona inferiore del frantoio dove viene così sottoposto ad una nuova compressione.

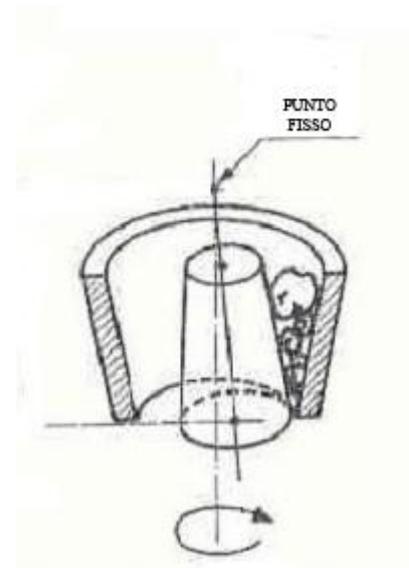


Figura 2.1.2 – Schema di un frantoio rotativo

### 2.1.3 Frantoi a cilindri

I frantoi a cilindri presentano una camera di frantumazione che si forma nello spazio compreso tra due cilindri, questi ruotano l'uno verso l'altro attorno ai loro assi orizzontali, la distanza tra questi due corpi ruotanti determina le dimensioni del materiale frantumato. La

compressione lenta esercitata dai cilindri porta alla rottura del materiale frantumandolo nelle dimensioni desiderate.

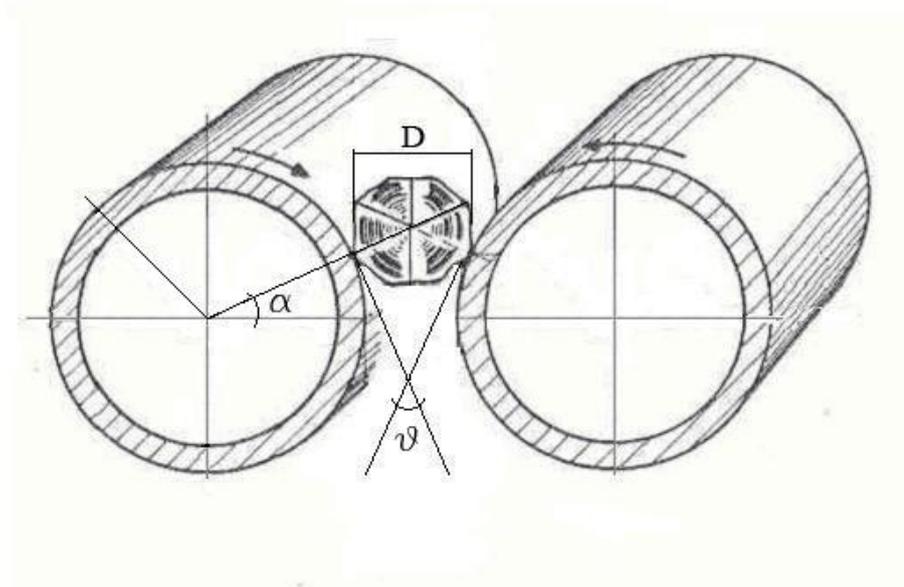


Figura 2.1.3 – Schema di un frantoio a cilindri

Solitamente i cilindri utilizzati in tali macchinari sono realizzati in acciaio, non esistono però esclusivamente frantoi a rulli lisci ma anche, ad esempio, frantoi a rulli dentati dove diverse possono essere le forme di dentatura: sporgenze alternate, lame di coltelli, punte più o meno aguzze, piramidi tronche, denti di squalo, ondulazioni, scanalature diritte o incrociate. L'utilizzo di dentature molto elaborate è il risultato ultimo della ricerca di una frantumazione perfettamente regolare, con produzione di un minimo di materiale molto fine.

#### **2.1.4 Frantoi a martelli**

La riduzione del materiale, oltre che per forze di compressione, può avvenire anche a causa di un effetto di shock dovuto ad un urto, l'energia necessaria per sviluppare la forza sufficiente per la frattura del materiale viene immagazzinata in volani rotanti ad elevata velocità dotati di protuberanze che urtano violentemente contro il materiale roccioso. Questo viene frantumato sia per azione dinamica che statica, la prima è causata dall'urto con i martelli mentre la seconda è dovuta al contatto con le pareti del macchinario sulle quali è proiettato il materiale. I martelli possono essere montati secondo diverse configurazioni e avere quindi una disposizione a 90°, 180° o 270° tra loro.

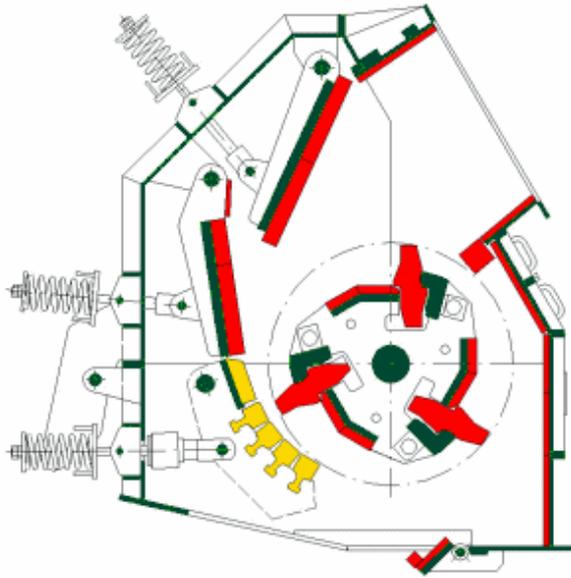


Figura 2.1.4 – Schema di un frantoio a martelli

Tali macchinari sono normalmente impiegati negli stadi più avanzati del processo di frantumazione vista la necessità di avere un materiale già ridotto al fine di ottimizzare l'efficacia del processo. L'applicazione di una forza d'urto genera, rispetto al caso di una sollecitazione di compressione, una risposta del materiale più fragile; grazie allo sviluppo e al conseguente impiego di nuovi materiali per la produzione dei martelli e delle piastre di rivestimento si è raggiunto un miglioramento significativo nella lavorazione dei materiali maggiormente abrasivi.

## **2.2 Macinazione**

La macinazione è un'operazione meccanica che permette di raggiungere un livello di finezza dimensionale maggiore rispetto alla frantumazione (si arriva fino all'ordine dei micrometri) e, a differenza di quest'ultima, può essere effettuata sia a secco che ad umido.

La macinazione può essere suddivisa in più sottoprocessi:

- Macinazione primaria, permette di ottenere un prodotto con dimensioni comprese tra 0,5 e 6 mm,
- Macinazione secondaria o fine, si raggiungono polveri fino all'ordine del centinaio di micrometri,
- Micronizzazione o polverizzazione, il prodotto in uscita ha dimensioni pari o inferiori al micrometro.

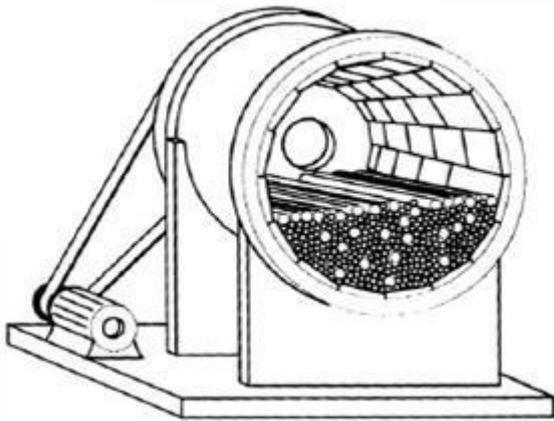
Passiamo ora all'analisi del funzionamento delle principali macchine utilizzate in tale processo.

### **Macchine: i mulini**

Questi macchinari hanno, generalmente, una forma cilindrica ad asse orizzontale e ruotano ad una velocità elevata. Il materiale in ingresso viene ridotto in particelle più fini per effetto dei

corpi macinanti presenti all'interno del mulino che agiscono attraverso forze diverse come compressione, urto, taglio e abrasione. Solitamente questi corpi, dediti alla macinazione del materiale roccioso, sono di tipologie e dimensioni diverse e risultano essere tanto più piccoli quanto minori sono le dimensioni del materiale in entrata.

### **2.2.1 Mulini a barre**



*Figura 2.2.1 – Schema di un mulino a barre*

I mulini a barre constano in un cilindro cavo, ad asse orizzontale, avente all'interno delle barre metalliche pesanti che, per mezzo della rotazione, cadono ripetutamente sul materiale da frantumare macinandolo.

Il grado di finezza del prodotto che si desidera ottenere può essere modificato regolando il peso dei corpi interni e la velocità di rotazione. La lavorazione può avvenire in ciclo aperto o in ciclo chiuso: nel

primo caso il materiale entra nel tamburo ed esce senza controllo delle dimensioni raggiunte, nel secondo caso il sistema è dotato di un classificatore che rinvia al mulino le pezzature ancora troppo grandi rispetto a quanto desiderato.

Le sabbie ottenute con i mulini qui considerati risultano essere caratterizzate da una curva granulometrica abbastanza stretta e la percentuale di fini e finissimi è limitata.

### **2.2.2 Mulini a sfere**

I mulini a sfere sono macchine in cui vengono utilizzati corpi macinanti sferici che in seguito all'urto con il materiale da macinare ne provocano la rottura, le sfere possono riempire il mulino fino a quasi la metà e possono essere costruite in acciaio o in ghisa, il funzionamento è del tutto analogo ai mulini a barre precedentemente trattati.

### **2.2.3 Mulini a martelli**

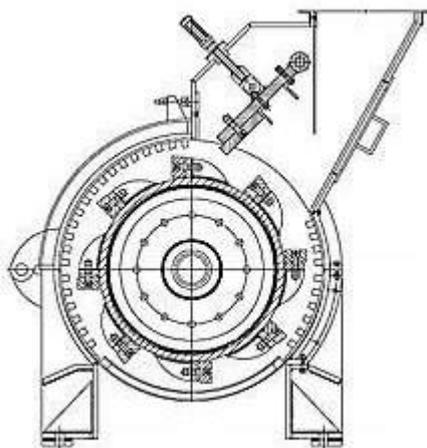
Molto simili ai frantoi ad urto, il materiale da macinare viene proiettato contro le pareti della macchina da un rotore e questo ne causa la disgregazione in pezzi più piccoli.

Non sono tuttavia strutturalmente uguali ai frantoi ad urto a causa di alcune differenze:

- presentano una camera di frantumazione chiusa inferiormente da delle griglie caratterizzate da una ben precisa apertura delle maglie che determina le dimensioni del materiale in uscita,
- i martelli del rotore sono liberi di oscillare attorno ad un perno di fissaggio,
- le piastre a copertura della carcassa sono fisse e provviste di denti.

Il materiale che non passa attraverso le maglie delle griglie, e che perciò non ha subito una riduzione dimensionale sufficiente, viene ripescato dai martelli e riprocessato.

Questa tipologia di mulini si presta bene ad applicazioni industriali in innumerevoli campi.



*Figura 2.2.3 – Schema di un mulino a martelli*

### 3. PRECIPITAZIONE DI FASI SECONDARIE

#### 3.1 Carburi

La precipitazione è quel fenomeno che consiste nella separazione allo stato solido o in soluzione liquida di una o più fasi, cioè regioni fisicamente distinte dalla fase iniziale e con composizione chimica e microstruttura propria.

Negli acciai austenitici al manganese dopo colata, durante la fase di raffreddamento, si verifica il fenomeno di precipitazione. I precipitati così formati vengono ridisciolti nella matrice attraverso un processo di solubilizzazione e a seguito di un attento raffreddamento si separano dalla matrice dell'acciaio vari composti come carburi, azoturi e carboazoturi.

Queste fasi secondarie che si verranno a creare si disporranno sia a centro grano che, principalmente, a bordo e nel seguito ne analizzeremo la struttura, i ruoli che essi svolgono all'interno di tali acciai e le modifiche che possono causare alle proprietà meccaniche degli stessi.

I carburi che tratteremo saranno quelli che, come ben sappiamo, vengono a formarsi durante la fase di raffreddamento, successiva alla fusione dell'acciaio, e che possono essere eliminati solamente mantenendo il materiale ad una temperatura sufficientemente elevata da riuscire a mandare in soluzione i carburi (principalmente quelli di cromo e manganese). Questo processo, detto solubilizzazione, sarà seguito da un repentino raffreddamento in modo da prevenire la precipitazione spontanea degli stessi nell'intervallo di temperature  $450 \div 850$  °C.

Tale trattamento può essere influenzato da alcuni fattori come la temperatura, la durata del trattamento e la velocità di raffreddamento. Solitamente la temperatura a cui viene eseguito il trattamento è compresa tra i 1000 e i 1150 °C e la permanenza a tale temperatura è stabilita in funzione dello spessore del pezzo, maggiore sarà lo spessore maggiore sarà il tempo necessario per uniformare la struttura di tutto il materiale. A temperature eccessivamente elevate e per tempi di permanenza eccessivamente lunghi c'è però il rischio di provocare un ingrossamento della grana indesiderato, dato che non comporta beneficio di alcun genere.

Generalmente il carbonio, avendo una bassa solubilità nell'acciaio a temperatura ambiente, al raffreddamento si separa dall'austenite e forma composti con gli elementi metallici presenti. Tale fenomeno prende il nome di sensibilizzazione e consiste nella precipitazione dei carburi, in questa tipologia di acciai i carburi più diffusi sono del tipo  $M_xC_y$  come  $M_{23}C_6$ , MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ .

Il carburo  $M_{23}C_6$  è il più diffuso tra questi nelle leghe ferrose e spesso è presente nella forma  $Cr_{23}C_6$  anche se altri elementi possono sostituire parzialmente il cromo, la sua precipitazione è favorita a bordo grano (tra i 500 e i 950 °C) poiché l'energia libera di formazione è più bassa rispetto che nella matrice.

Tutto questo poi sarà più o meno enfatizzato in base alla composizione chimica dell'acciaio e alla presenza di determinati elementi che possono favorire o meno la diffusività del carbonio:

- nichel e manganese incrementano la diffusibilità del carbonio e quindi favoriscono la precipitazione data la loro natura gammagena,
- titanio e niobio presentano un'elevata affinità col carbonio e durante il raffreddamento tenderanno ad unirsi ad esso dando vita a carburi MC, meno nocivi, che sottraggono così il carbonio alla matrice e limitano la formazione del carburo di cromo infragilente.

Negli acciai che contengono molibdeno il carburo maggiormente favorito è l'  $M_6C$ , anche se la sua formazione richiede tempi di permanenza alle elevate temperature molto lunghi e l'intervallo di precipitazione risulta essere molto ristretto.

Negli acciai contenenti manganese, invece, i carburi solitamente osservati sono del tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  che si formano in un range di temperature che si estende dai 1050 °C in giù, i tempi di nucleazione sono relativamente brevi e man mano che aumenta il tempo di permanenza si formano ugualmente ma a temperature inferiori.

Gli acciai Hadfield sono contraddistinti da una percentuale di carbonio abbastanza elevata, (superiore all'1%), e questo comporta una notevole influenza dei carburi sulle proprietà dell'acciaio anche se questi non risultano essere sempre dannosi come nel caso dei carburi di titanio. Il carbonio presente in lega forma col titanio dei composti, anche misti col Cr e il Mo, che precipitando internamente al grano conferiscono al materiale maggiori proprietà meccaniche e una maggiore resistenza ad usura visto l'impedimento al moto delle dislocazioni che essi stessi rappresentano.

### **3.2 Nitruri e Azoturi**

Elemento non metallico interstiziale viene aggiunto come elemento legante, in quantità al limite della sua solubilità (0,15 ÷ 0,40%), poiché migliora la saldabilità e la resistenza a corrosione localizzata del materiale ritardando inoltre la precipitazione di fasi intermetalliche.

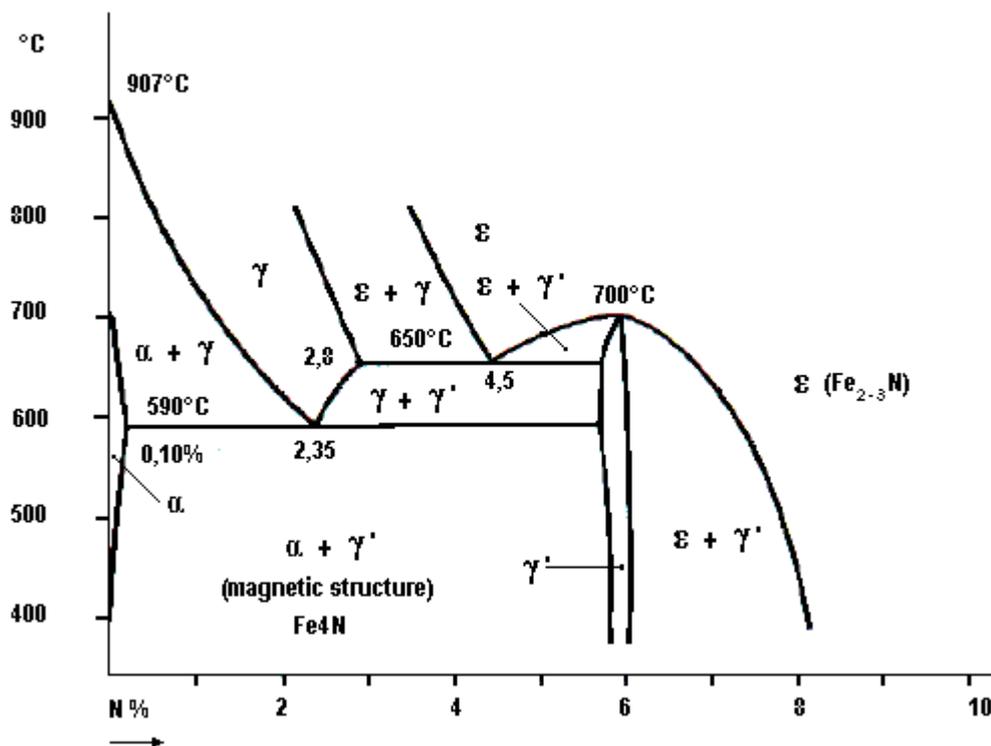


Figura 3.2 – Diagramma Fe - N

In acciai comuni il suo tenore è solitamente inferiore allo 0,01%, incrementandone la percentuale all'interno del metallo si provoca l'aumento della precipitazione dei nitruri di cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

La presenza di particolari elementi in lega, anche a basse temperature, ha un effetto marcato sulla precipitazione di nitruri tipo  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ ; la solubilità dell'azoto aumenta o meno a seconda del coefficiente di attività [35]. Carbonio e silicio ne diminuiscono la solubilità aumentando il valore del coefficiente di attività col diminuire della temperatura, mentre molibdeno e manganese hanno l'effetto contrario.

L'azoto nell'acciaio liquido è solubile mentre nell'acciaio solido è presente, in parte, sottoforma di azoturi, la precipitazione di questi può avvenire durante la decomposizione dell'austenite, il rinvenimento della martensite etc.

Durante la decomposizione dell'austenite l'unico azoturo di ferro che viene a formarsi è il nitruro  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ , tale composto si presenta per periodi prolungati entro i 650 °C e la decomposizione per formare azoto molecolare è inibita dalla lentezza della reazione  $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ .

Considerando ora invece il processo di rinvenimento dell'austenite, questa (sotto i 200 °C) si decompone dando vita a ferrite più  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ , ma al di sotto di tale temperatura fa la sua comparsa un precipitato intermedio, denominato  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , la cui crescita è molto lenta e la

cui presenza permane anche a temperature più elevate. Dopo la nucleazione di tale composto il nitruro  $\text{Fe}_4\text{N}$  può accrescere dal trasferimento di azoto dalle particelle del precipitato intermedio che si dissolvono nella matrice.

Analizzando gli acciai prodotti dall'azienda con la quale si è collaborato per la realizzazione di questo studio si è riscontrata la presenza, in posizione intergranulare, di nitruri di titanio aventi forma trapezoidale. La differente posizione di precipitazione di questi, rispetto soprattutto ai carburi di cromo, comporta un aumento delle caratteristiche di durezza rappresentando un ulteriore ostacolo al movimento delle dislocazioni durante il processo di incrudimento e non causa alcun fenomeno di infragilimento.

Il titanio ha la tendenza di fissare l'azoto presente nel bagno metallico, riducendo la possibilità di formazione di soffiature provocate dalla permanenza dell'azoto nell'acciaio.

Tali nitruri, come d'altronde pure i carburi di titanio, hanno maggiore solubilità nella fase liquida che in quella austenitica perciò è possibile effettuare i trattamenti di solubilizzazione senza che  $\text{TiN}$  e  $\text{TiC}$  vadano in soluzione nell'austenite.

Durante la solidificazione dopo colata e durante il trattamento di solubilizzazione c'è la possibilità che si formino anche dei composti tra l'azoto e l'alluminio presente in lega, questi nitruri di alluminio non sono altro che finissime segregazioni che si formano in primis sui giunti e poi all'interno del grano e aumentano all'aumentare del tenore di C.

Come per i carburi, la precipitazione dei composti dell'azoto a bordo grano è la più dannosa per le proprietà del materiale mentre la dispersione di questi in all'interno dei grani risulta essere meno deleteria e a volte perfino benefica [36].

### **3.3 Influenza della composizione**

L'equilibrio microstrutturale dell'austenite dipende da ogni singolo elemento presente all'interno della lega, il controllo della composizione perciò sarà essenziale per determinare il comportamento delle fasi intermetalliche. Il raggiungimento di una ben prefissata composizione chimica è doveroso al fine di garantire delle caratteristiche del materiale idonee dopo un opportuno trattamento termico.

Gli elementi ai quali gli acciai Hadfield sono più sensibili sono il cromo e il manganese, l'equilibrio tra le quantità di fasi austenitica e ferritica viene regolato attraverso la valutazione delle percentuali di elementi alfa-genici (Si, P, Cr, Mo) e gamma-genici (Mn, C, N, Cu) tenendo presente che un contenuto di Mn superiore al 12% garantisce quasi completamente la presenza a temperatura ambiente della totalità di austenite.

Gli elementi presenti all'interno di qualsiasi lega non si distribuiscono indifferentemente tra la fase  $\alpha$  e la fase  $\gamma$  ma si stabiliscono in base alla tendenza alla stabilizzazione di una delle due fasi, la scelta della composizione durante la colata sarà importantissima per le fasi successive al trattamento termico.

L'integrità della struttura austenitica garantirà le proprietà di tenacità di tali acciai, la maggior presenza di titanio (a scapito di quella del cromo) aumenterà la quantità di fasi secondarie precipitate intergrano e nel frattempo diminuirà quelle precipitate a bordo grano che passeranno più facilmente in soluzione.

Le proprietà meccaniche entro certi limiti risentono delle eventuali variazioni nella composizione, si è dimostrato che queste diminuiscono all'aumentare del tenore di carbonio mentre aumentando il contenuto di Mn il miglioramento è notevole, come si evince dalla seguente tabella che riporta dati ottenuti da barrette temprate in acqua da una temperatura di  $1000 \div 1100$  °C.

Composizione		Rm [Kg/mm <sup>2</sup> ]	Rs [Kg/mm <sup>2</sup> ]	A %
C%	Mn%			
0,93	12,05	97	39	63
0,91	13,2	100	41	42
0,96	14,5	100	39	60
1,08	11,44	88	44	48
1,25	12,01	87	38	45
1,48	12,21	82	32	46

Tab. 3.3 – Andamento delle proprietà meccaniche di acciai austenitici al manganese al variare del tenore di C e Mn [36]

La lavorabilità di questi acciai è limitata dalle grandi capacità di incrudimento che dimostrano, dopo un tempo relativamente breve il materiale si oppone a qualsiasi ulteriore penetrazione dell'utensile.

Non è ancora del tutto dimostrato che l'aggiunta di cromo, in qualche punto percentuale, porti vantaggi alle caratteristiche meccaniche del materiale poiché esso non influisce pesantemente sulla struttura austenitica e, d'altronde, si è visto che la massima resistenza ad abrasione si ottiene in assenza di carburi di tale tipo. All'aumento del tenore di Cr nel getto aumenta la presenza di carburi aciculari, la matrice s'impoverisce in carbonio ed è facilitata la formazione di martensite con conseguente aumento di fragilità del materiale

Negli acciai dove il tenore di nichel raggiunge il 2 ÷ 3% si ha la presenza su tutto il materiale della fase austenitica già dopo fusione rendendo così non necessario alcun trattamento termico, la lavorabilità del pezzo è migliorata e il tenore di manganese però è leggermente più basso del normale.

Il molibdeno impedisce la formazione di carburi aciculari e ritarda la formazione di carburi a bordo grano, questo a volte consente di non dover operare un trattamento di tempra su getti raffreddati lentamente.

Il silicio, in tenori inferiori al 2%, migliora i valori del limite di snervamento mentre lo zolfo (presente in basse quantità visto l'elevato tenore di Mn) non ha alcuna influenza sul materiale. In questi acciai è facile riscontrare tenori di fosforo superiori allo 0,1% dato che la ferrolega in questione è piuttosto ricca di tale elemento, già a tali tenori sono dannosi per tutte le caratteristiche meccaniche e per la possibile formazione di strappi a caldo nel getto. L'obiettivo è quello di limitarne il contenuto al di sotto dello 0,07% al fine di evitare spiacevoli inconvenienti in fase di utilizzo.

### **3.4 Influenza sulle proprietà meccaniche**

Lo studio dei precipitati negli acciai Hadfield è necessario per determinare l'effetto che questi hanno sulle proprietà del materiale, in base alla posizione e al tipo di composti che vengono a formarsi possiamo definire il miglioramento o il peggioramento che questi causano alla struttura del materiale in questione. All'incremento del tenore di carbonio segue una maggiore formazione di carburi che, se precipitati intergrano, comportano un aumento di durezza, un aumento del limite di snervamento e una maggiore resistenza ad usura mentre, se precipitati a bordo grano, causano una diminuzione dei valori di allungamento e di resilienza.

Considerando il rapporto Mn/C si può affermare che all'aumentare del suo valore aumentano pure i valori di alcune caratteristiche meccaniche del materiale, viceversa la durezza derivante dall'incrudimento del materiale per deformazione plastica aumenta all'aumentare del tenore del solo carbonio. Tale contenuto però deve essere inferiore all'1,5% per evitare un eccessivo infragilimento del materiale causato dalla formazione del network di carburi a bordo grano.

Esistono, per i metalli cubici a facce centrate, diverse fasi di deformazione quando vengono sottoposti a sollecitazioni a temperatura ambiente, partendo da un singolo sistema di scorrimento si passa ad un sistema a più piani finendo (durante la terza fase di deformazione) con la nascita di una struttura cellulare, o sub-grano, composta da più linee di scorrimento, o dislocazioni, che interagiscono tra loro. La deformazione raggiunta è già la massima possibile

e perciò se il materiale viene sollecitato ulteriormente il movimento delle dislocazioni è impedito ed incominciano a formarsi le prime cricche che porteranno alla rottura inevitabile del materiale.

## 4. STRUMENTAZIONE

In questo capitolo si andranno ad elencare gli strumenti utilizzati in laboratorio per la realizzazione di questa tesi.

### 4.1 Forno da Laboratorio

Tutti i provini analizzati sono stati sottoposti a trattamento termico all'interno di vari forni elettrici da laboratorio dotati sia di regolazione automatica che di regolazione manuale dei cicli termici.



*Fig. 4.1 - Forno da laboratorio Nabertherm*

### 4.2 Troncatrice

L'utensile è costituito da una mola a disco flessibile molto sottile ( $\approx 2$  mm) con un diametro che varia dai 100 ai 200 mm. I dischi di troncatura sono costituiti da un legante nel quale è inserita una sostanza abrasiva, i leganti normalmente impiegati sono la gomma e la bachelite. Considerando invece gli agenti abrasivi, i più diffusi per tali utilizzi sono l'ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), il carburo di silicio (SiC) e le polveri di diamante. La qualità di taglio di un disco si determina dalla grossezza del grano dell'agente abrasivo, dalla sua forma e dalla sua distribuzione mentre la sua resistenza all'usura dipende dalle caratteristiche dell'agglomerato. Il grano abrasivo che perde la sua capacità di taglio per usura, deve distaccarsi durante il taglio e l'agglomerato deve rapidamente permettere che un nuovo grano abrasivo diventi operante. Un disco è considerato molle quando il suo agente abrasivo si distacca facilmente durante il taglio, ed è considerato duro quando è ben solidale all'agglomerato perciò, i dischi

teneri si usureranno più velocemente di quelli duri. Un disco opera nel modo più redditizio quando il grano abrasivo si distacca immediatamente dopo che ha perso la sua capacità di taglio.

La troncatura è influenzata da molteplici fattori:

- a) la natura e la grossezza del grano abrasivo
- b) la durezza dell'agglomerato
- c) la durezza, le dimensioni e le caratteristiche del campione da tagliare
- d) la forza con la quale il disco è premuto contro il campione
- e) il tipo e la quantità del fluido da taglio
- f) la qualità e le condizioni della macchina operatrice (vibrazioni, giochi ...)
- g) la correttezza del bloccaggio del campione

Nella scelta del disco è doveroso verificare che esso risponda a delle ben precise caratteristiche, quali:

- capacità del disco di troncare rapidamente
- capacità del disco di troncare una grande varietà di metalli
- capacità del disco di resistere ad usura

La regola generale per scegliere il disco più appropriato prevede l'accoppiamento tra dischi dolci per la lavorazione di campioni caratterizzati da durezza elevate e dischi duri per la lavorazione di campioni con durezza basse. Normalmente il disco più duro assicurerà un taglio impeccabile per ogni tipo di materiale e l'avanzamento del taglio risulterà



Fig. 4.2 - Trancatrice

essere tanto più basso quanto più duro è il materiale da tagliare.

Particolare attenzione va data alla temperatura nella zona di taglio, al fine di minimizzare l'alterazione della struttura del provino occorre non riscaldare eccessivamente il campione

durante l'operazione di troncatura e per questo la troncatrice è già predisposta per operare con un flusso considerevole di fluido refrigerante.

### **4.3 Inglobatrice**

I campioni, opportunamente ricavati da componente meccanico, vengono sezionati ed inglobati in una resina termoindurente dovendo rispondere alle seguenti esigenze:

1. impossibilità di manipolare il provino nel caso di piccole dimensioni
2. esigenza di effettuare l'esame microscopico sui bordi del campione (rivestimenti elettrochimici, trattamenti termochimici di diffusione, ...)
3. utilizzo di impianti automatici di preparazione dei provini
4. necessità di individuare facilmente il provino in esame (n° provino, n° protocollo, annotazioni, ...)
5. facilità di archiviazione



*Fig. 4.3 - Inglobatrice*

Il campione dopo essere stato inserito nell'opportuno cilindro viene compresso, assieme alla resina in polvere, tramite un pistone che elimina la porosità del blocco e mantiene la pressione anche durante il riscaldamento che consente alla resina di fondere. Alla fine del raffreddamento il risultato che si ottiene non è altro che un disco compatto sulla cui base compare la faccia del campione che verrà successivamente sottoposto a lucidatura.

Oltre a quelle tradizionali, esistono resine bicomponenti per inglobatura a freddo, utilizzate per non alterare termicamente i campioni (nel caso per esempio di campioni in materiale plastico). Per una buona riuscita del campione occorre spazzolare la superficie in prossimità del taglio per rimuovere trucioli e bave, dopo di che, per favorire l'adesione resina/campione, è consigliabile sgrassare la superficie esterna dello stesso con solventi tipo acetone o solvente al nitro.

#### 4.4 Levigatrice



*Fig. 4.4.1 - Levigatrice automatica*

La superficie del provino grezzo è lucidata a specchio tramite una levigatrice automatica orizzontale a dischi, in modo da eliminare qualsiasi difetto superficiale e ottenere la minima rugosità. Questa fase è di fondamentale importanza per la riuscita della prova, poiché una superficie ad alto grado di rugosità, o non perfettamente rifinita, non consente una visione ottimale a causa della distorsione dei fasci luminosi dovuti ai piccoli rilievi presenti sul piano posto in

esame. Inoltre vi sono essenziali parametri da prendere in considerazione come la scelta dei dischi abrasivi, che devono presentare una durezza maggiore del campione, la progressività e velocità della levigatura, perché i dischi (con grani abrasivi sempre più sottili) devono essere sostituiti man mano che la superficie viene perfezionata.

Questa fase della preparazione dei campioni permette di eliminare quasi tutte le alterazioni strutturali subite dal metallo durante il taglio, generalmente quando il pezzo è inglobato si effettua una smerigliatura o prelucidatura e in seguito si passa alla vera e propria lucidatura. Anche se non è poi tanto evidente il confine fra queste due fasi successive solitamente si considerano separatamente la spianatura (smerigliatura e prelucidatura) e la lucidatura. Entrambe comunque servono ad asportare spessori di materiale sempre più sottili facendo uso di abrasivi via via più fini.

I campioni vengono posizionati su appositi portacampioni a sei posizioni; nella sistemazione è opportuno distribuire omogeneamente i provini in funzione della superficie da lucidare e della durezza del materiale. Il portacampione viene alloggiato sull'apparecchiatura dotata del software dedicato alla scelta e all'attuazione del ciclo di lucidatura il quale regola automaticamente la pressione e il tempo delle varie fasi operative. Il portacampioni, innestato sull'albero del motore, viene messo in rotazione e posto a contatto con i piatti abrasivi rotanti in senso opposto.

Per la spianatura si usano carte o tele abrasive, a granulometria decrescente, disposte sul disco rotante di una levigatrice per campioni metallografici. L'operazione viene eseguita seguendo una procedura ben definita:

- in presenza di acqua corrente al fine di minimizzare il riscaldamento del campione e lavare la polvere metallica che si deposita tra i grani abrasivi riducendo l'efficacia del processo,
- la pressione esercitata sul campione deve essere sufficiente a permettere con discreta rapidità l'asportazione del materiale senza apportare danneggiamenti alla superficie,
- nel passaggio da una carta all'altra bisogna lavare bene il campione in acqua corrente per togliere eventuali grani abrasivi della carta precedente che fossero rimasti attaccati e che andrebbero a contaminare la carta seguente e per eliminare possibili tracce di sporco (si utilizzano anche detergenti e trattamenti con ultrasuoni).

Per il processo di levigatura gli abrasivi più usati sono: carburo di silice, ossido d'alluminio, smeriglio, materiali ceramici compositi e diamante. Tali materiali sono sempre legati a supporti, come cinghie, dischi e fogli, che possono essere di carta, di tessuto o polimerici. Gli ultimi passaggi del processo di preparazione del provino prevedono la fase di lucidatura, l'abrasivo durante questa fase viene spruzzato sottoforma di sospensione su dei panni. Gli abrasivi maggiormente usati per questa parte del processo sono l'ossido di alluminio, il diossido di silice amorfa e il diamante e, ad eccezione di quest'ultimo, sono tutti sospesi in acqua distillata. Nell'eventualità che l'utilizzo di acqua non fosse compatibile col campione si possono usare alcol, glicol etilenico etc.



*Fig. 4.4.II - Levigatrice manuale*

Se in quest'ultima fase si utilizza come abrasivo il diamante è necessario l'utilizzo di un lubrificante, la scelta di questo come pure della tipologia di panno e della granulometria dell'abrasivo stesso dipendono dalle caratteristiche del materiale che si sta lucidando.

Solitamente per la lucidatura finale si utilizzano panni più morbidi e lubrificanti più viscosi rispetto alle fasi iniziali del processo.

In questo caso la sequenza di carte e panni utilizzati per la lavorazione del campione è stata la seguente: P80, P120, P220, P320, P500, P800, P1200 e finale sui panni di 6 $\mu$ m prima e 1  $\mu$ m poi.

Nel caso di campioni singoli o particolari, e per ritoccare campioni fallati ottenuti tramite lucidatura semiautomatica non perfettamente eseguita, si utilizza fundamentalmente la lucidatura manuale che si suddivide anch'essa in più fasi.

Una buona lucidatura del campione è estremamente importante, perché se ciò non avvenisse, potrebbe portare ad aspetti visivi ingannevoli durante l'interpretazione al microscopio ottico.

#### **4.5 Microscopio Ottico**



*Fig. 4.5 - Microscopio ottico*

La microscopia ottica è il metodo d'indagine fondamentale per l'analisi strutturale dei materiali. La possibilità d'ingrandire una sezione del materiale opportunamente trattato consente di indagare sulla storia termica del preparato dal momento della sua solidificazione in fonderia. La tipologia della struttura dà preziose e, quasi sempre, complete informazioni circa l'impiego del materiale, in quanto essa determina le proprietà meccaniche, la resistenza alla corrosione e all'usura del materiale stesso. La tecnica risulta particolarmente efficace per lo studio delle anomalie derivanti da un trattamento termico, per la valutazione delle inclusioni, per l'interpretazione delle rotture e per la valutazione delle saldature e dei

rivestimenti. Il microscopio ottico è un dispositivo che interpone opportunamente delle lenti, dette oculare ed obiettivo, di materiale trasparente tra l'oggetto da osservare e l'occhio umano. Per ragioni fisiche legate alla differente densità ottica tra le lenti e l'aria, la luce che attraversa tale mezzo viene deviata (rifratta) con angoli dipendenti, tra l'altro, dalla geometria del mezzo stesso. Usando quindi lenti di geometria controllata, di forma convessa, è possibile concentrare i raggi luminosi riflessi dalla superficie del campione in esame in un punto preciso detto fuoco. Ponendo l'occhio in quel punto sarà possibile vedere l'oggetto sotto un certo angolo solido e il risultato sarà quello di riuscire ad ingrandire virtualmente il preparato. Generalmente i microscopi hanno più obiettivi caratterizzati ognuno da un diverso potere d'ingrandimento, questi sono collocati sulla torretta portaobiettivi girevole.

La luce di una sorgente ad elevata intensità è centrata e collimata da diaframmi e condensatori ed incide su uno specchio semiriflettente che la devia verso la superficie del campione attraverso la lente obiettivo. La luce riflessa dalla superficie in esame attraversa nuovamente, in senso contrario lo specchio e si concentra nel fuoco della lente obiettivo; in questo punto viene posto un prisma deflettore in grado di deviare totalmente o parzialmente il segnale luminoso verso la lente oculare che permette la visione ingrandita del preparato. Il segnale può infine essere deviato da uno specchio ed inviato allo schermo fotografico o ad una telecamera per la documentazione.

La struttura di sostegno del microscopio (comprendente la base di appoggio, il tavolo portacampioni e il supporto per il tubo portalenti) è denominata stativo. Sul supporto appena citato sono posizionate due viti: una detta macrometrica e l'altra micrometrica, La prima serve per la messa a fuoco iniziale, più approssimativa, mentre la seconda serve per la messa a fuoco più precisa e definitiva e va usata continuamente con piccoli movimenti fino ad ottenere un'immagine il più nitida possibile.

Quando noi ci riferiamo al potere di risoluzione dell'occhio umano intendiamo la capacità del singolo osservatore di distinguere due punti molto vicini tra loro come separati, la massima distanza alla quale possiamo posizionare due oggetti e vederli ancora distinti, coi nostri occhi, è pari a 0,075 mm. Grazie alla possibilità di ingrandire l'immagine, fornitaci dall'obiettivo del microscopio ottico, riusciamo a distinguere due punti vicini tra loro fino ad una distanza pari a 0,3  $\mu\text{m}$  coincidente con il potere di risoluzione dello strumento. Questo è il suo limite massimo, oggetti posti a distanze inferiori non possono essere distinti poiché la luce visibile non lo consente. Uno dei limiti più penalizzanti però della microscopia ottica è la bassa profondità di campo, ovvero l'incapacità di mettere a fuoco in modo ottimale le parti di campione che giacciono anche solo leggermente al di fuori del piano focale ottimale. Ciò costringe il metallografo a lucidare una faccia o una sezione del campione in modo tale da esporre all'osservazione una porzione piana di preparato.

## 4.6 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Disponibile commercialmente dagli anni '60, il microscopio elettronico a scansione si è rapidamente affermato in un vastissimo campo di applicazioni, rivelandosi un potente strumento d'indagine.

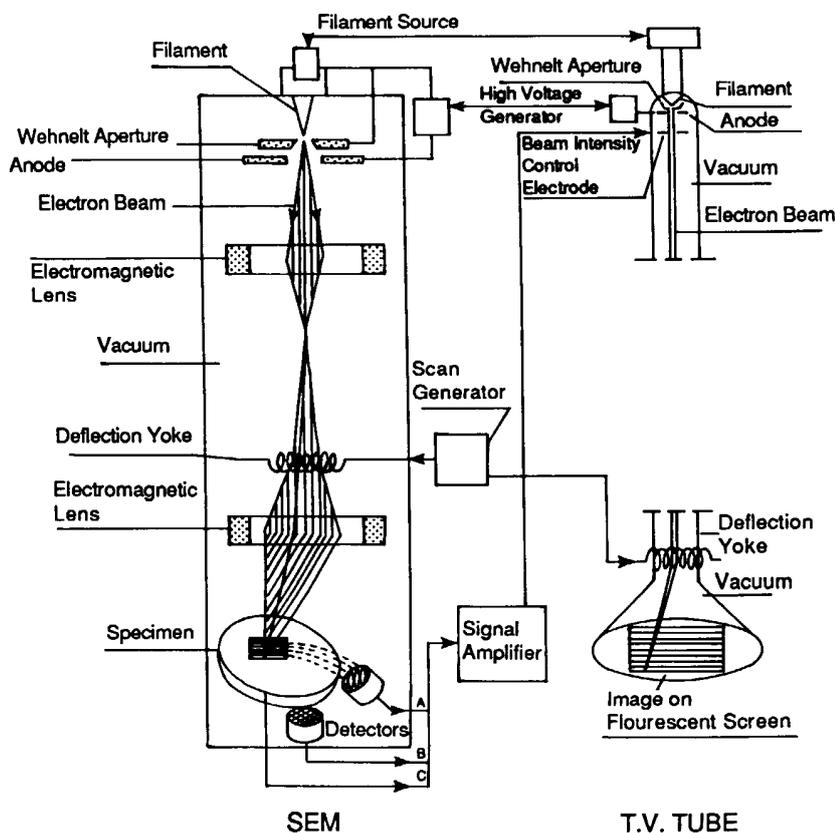


Fig. 4.6.I - Schema del microscopio elettronico a scansione

Esso permette di osservare agevolmente campioni massivi, ottenendo immagini caratterizzate da ottima risoluzione e notevole profondità di campo, trasmettendo le informazioni con grande immediatezza. L'impiego in coppia con un sistema di microanalisi amplia molto le possibilità di operare: si possono ottenere informazioni qualitative e anche quantitative riguardo agli elementi presenti su una data zona del campione.

La struttura del microscopio in questione è composta dai seguenti sistemi:

- una sorgente di elettroni (costituita da un filamento di tungsteno riscaldato che emette elettroni per effetto termoionico),
- un sistema che permette di accelerare gli elettroni (la tensione di accelerazione è solitamente compresa tra 0,5 e 50 kV) e focalizzarli sulla superficie del campione,

- un sistema di deflessione della sonda elettronica (con spostamento della stessa nell'area del campione ovvero "scansione"),
- un sistema di rivelazione dei segnali emessi dal campione,
- un sistema di presentazione dell'immagine in sincronismo con il movimento e la posizione della sonda lungo la scansione,
- un sistema di trasmissione dal rivelatore al gruppo di presentazione dell'immagine.

Il campione (che deve essere conduttore) e i rivelatori dei segnali emessi sono contenuti in una camera porta campioni. Nella zona del cannone elettronico, della colonna ottica e della camera porta campioni è richiesto un grado di vuoto pari ad almeno  $10^{-2}$  Pa. In questa sede risulta utile presentare in qualche dettaglio il sistema di scansione della sonda elettronica, i principi base ai quali è possibile raccogliere ed interpretare i segnali prodotti dall'interazione sonda elettronica-campione, il monitor di osservazione e quello fotografico

Il sistema di scansione è generalmente costituito da due coppie di bobine di deflessione o solenoidi poste in prossimità dell'asse ottico, usate per muovere la sonda di elettroni sul campione: la sonda si muove, in sincronismo con il fascio elettronico di un tubo catodico (monitor di osservazione), con un moto alternativo lungo linee parallele ed equidistanti; una coppia di bobine provvede a muovere la sonda, giunta al termine di una linea, al principio della linea successiva, parallela alla precedente. Il sistema di scansione prevede velocità basse per la ripresa fotografica e velocità più elevate per l'osservazione visiva.

Quando un fascio elettronico accelerato impatta la superficie di un campione, interagisce con gli atomi degli strati superficiali del campione stesso, cambiando direzione e/o perdendo parte della propria energia. Principalmente l'interazione è di due tipi:

- diffusione anelastica, il processo da cui hanno origine tutti i segnali ad eccezione di quelli riflessi, ed avviene in seguito ad urti degli elettroni incidenti sia con i nuclei che con gli elettroni degli atomi del materiale. Gli elettroni accelerati, interferendo con i nuclei generano l'emissione X del continuum (Bremsstrahlung), interferendo con gli elettroni delle orbite più esterne ne provocano l'espulsione, generando elettroni cosiddetti secondari, elettroni Auger, raggi X caratteristici. Gli elettroni espulsi possiedono bassa energia, e riescono ad emergere dal campione solo se generati negli strati superficiali (distanza dalla superficie dell'ordine dei nm).

- diffusione elastica, dovuta all'interazione degli elettroni della sonda con i nuclei degli atomi del campione. Il fenomeno può essere suddiviso in due tipi di eventi: scattering singolo (urto a grande angolo, cioè con conseguente grande variazione della traiettoria) e scattering multiplo (molti urti elastici a piccolo angolo, che provocano comunque alla fine grande variazione di direzione). Entrambi gli eventi possono far sì che gli elettroni incidenti ritornino verso la superficie e lascino il campione (backscattering o effetto di retrodiffusione). La distanza massima coperta da un elettrone prima che intervenga una variazione ad alto angolo è legata alla sezione d'urto dell'atomo colpito, e cresce con il quadrato del numero atomico: elettroni che colpiscono materiali con basso numero atomico generano pochi elettroni retrodiffusi e viceversa.

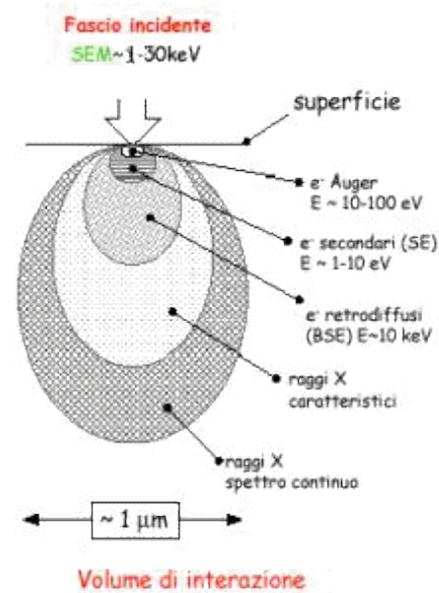


Fig. 4.6.II - Volumi di emissione dei vari segnali generati da un campione eccitato con una sonda elettronica

Per lo studio della morfologia dei campioni si usano tipicamente immagini ad elettroni secondari. Il contrasto nelle immagini così ottenute dipende dalle variazioni relative del numero di elettroni secondari rilevati, cui contribuiscono due effetti: variazione del numero di elettroni emessi dal campione e variazione della frazione di elettroni raccolti dal rivelatore. Per quanto riguarda il primo effetto, il numero di elettroni secondari emessi è sempre proporzionale al numero di elettroni primari incidenti mentre, per quanto concerne il secondo effetto, la frazione di elettroni raccolta dal rivelatore dipende solo dall'angolo di incidenza. La combinazione dei due effetti discussi comporta che il numero di elettroni secondari rilevati dipenda essenzialmente dall'angolo di incidenza locale della sonda, quindi dalla topografia del campione.

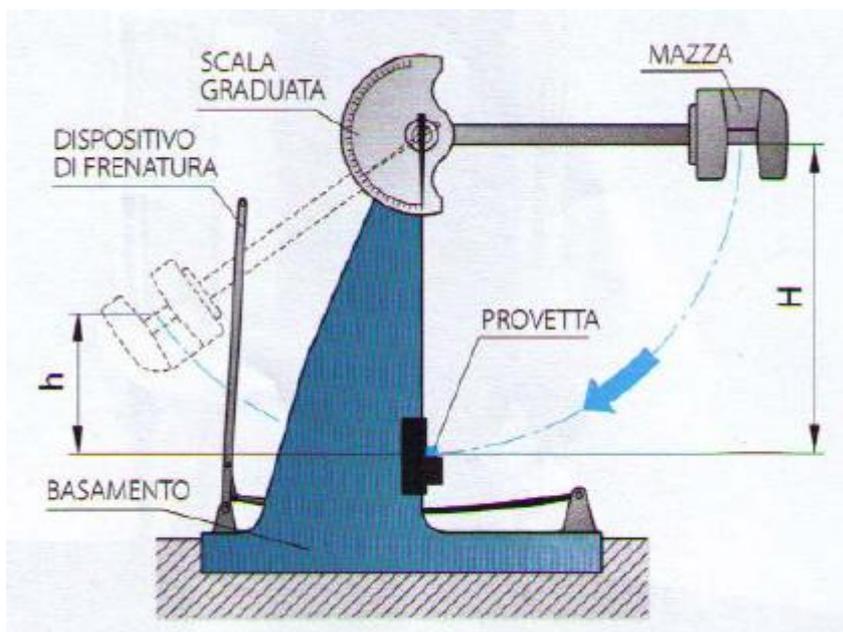
Il contrasto nelle immagini ad elettroni retrodiffusi è dovuto in misura quasi uguale al materiale di cui è costituito il campione e alla sua topografia di superficie, il coefficiente di retrodiffusione infatti è funzione del numero atomico del campione. Risulta possibile utilizzare per la rivelazione di elettroni retrodiffusi rivelatori cosiddetti "allo stato solido",

formati da una giunzione p-n realizzata su un substrato di silicio mediante diffusione, e posizionati ai lati della sonda elettronica, sotto la lente obiettivo.

La qualità dell'immagine finale dipende dal potere risolutivo dello strumento, nel SEM la risoluzione ottenibile in ogni modo di operare dipende dalla sezione della sonda elettronica, dagli effetti di penetrazione e diffusione all'interno del campione, dal rapporto segnale/disturbo, dalla presenza accidentale di campi di disturbo esterni, dalla presenza di vibrazioni. In ogni caso, la risoluzione non potrà essere inferiore al diametro della sonda stessa. Senza entrare nel dettaglio, si può dire in generale che la risoluzione, con strumenti commerciali, risulta 10-30 nm nelle immagini da elettroni secondari, mentre è peggiore (50-200 nm) in quelle ad elettroni retrodiffusi.

A parità di ingrandimento, la profondità di campo del SEM risulta essere almeno 100 volte maggiore rispetto a quella del microscopio ottico.

#### **4.7 Pendolo di Charpy**



*Fig. 4.7.1 - Schema dell'impianto del pendolo di Charpy*

Le prove di resilienza sono state eseguite utilizzando un pendolo di Charpy sui campioni trattati termicamente.

Il metodo di misura si basa sulla determinazione del valore di energia, espressa in joule, necessaria per rompere un provino in determinate condizioni. Essendo nota l'energia potenziale della mazza, che varia in

funzione della sua forma, peso e dell'angolo di sgancio, ne consegue che misurando l'angolo di risalita della mazza dopo l'impatto, si può determinare l'energia assorbita dal provino per la sua rottura. I metodi di prova generalmente utilizzati vengono comunemente denominati Charpy, Izod ed impatto trazione. Questi tre metodi si differenziano tra di loro per il modo in cui viene trattenuto il provino e come viene applicata la sollecitazione su di esso.

Nelle prove secondo il metodo Charpy , il provino è supportato come una trave orizzontale e viene rotto da una singola oscillazione della mazza del pendolo, con la linea di impatto centrata tra i due supporti.

Il provino non è altro che una barretta a sezione quadrata con un intaglio centrale a forma di U o di V, l'intaglio a forma di U può avere profondità fino a 5 mm nel caso di metalli ferrosi, mentre è profondo 2 mm nel caso di metalli non ferrosi (leghe di Al e Cu). Per tale tipo di prove la resilienza è caratterizzata dal simbolo KCU a differenza del simbolo KV che la contraddistingue quando si valuta tale proprietà per materiali ferrosi con intaglio a V profondo 2 mm.

La macchina per le prove di resilienza consiste in una incastellatura che sostiene una mazza oscillante che può essere bloccata a una data altezza, dopo avere posizionato la provetta in un apposito alloggiamento e con l'intaglio rivolto dal lato opposto alla mazza, si libera la mazza che in caduta libera urta contro la provetta.

Dopo la rottura la mazza continua il moto pendolare fino a una certa altezza che la macchina è in grado di registrare mediante un indice angolare, esso viene azzerato prima della prova e indica sul quadrante

l'angolo di risalita del pendolo. Per la sicurezza del personale che effettua la prova lo strumento è dotato di un freno per le oscillazioni e di alcuni dispositivi di protezione.

La resilienza viene calcolata mediante la seguente relazione:

$$K = L/S \quad (\text{J/cm}^2)$$

In cui L è il lavoro speso per spezzare il campione e S l'area della sua sezione.

Il valore di S è noto: 0,8 cm<sup>2</sup> oppure 0,5 cm<sup>2</sup> a seconda della tipologia di intaglio, dalla prova invece bisogna rilevare i dati che consentono di calcolare il lavoro L inteso come differenza tra il lavoro che la mazza compie prima dell'urto (pari alla forza peso) e il lavoro residuo che le consente di risalire dopo l'urto. Il valore di risalita, h, è fornito dalla macchina mediante l'angolo di risalita ( $\alpha$ ) segnalato dall'indice sul quadrante e attraverso il valore di R (raggio di oscillazione del pendolo).

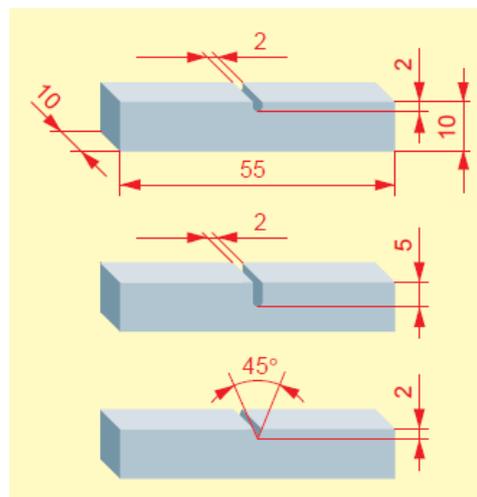


Fig. 4.7.II - Forma e dimensioni dei diversi provini

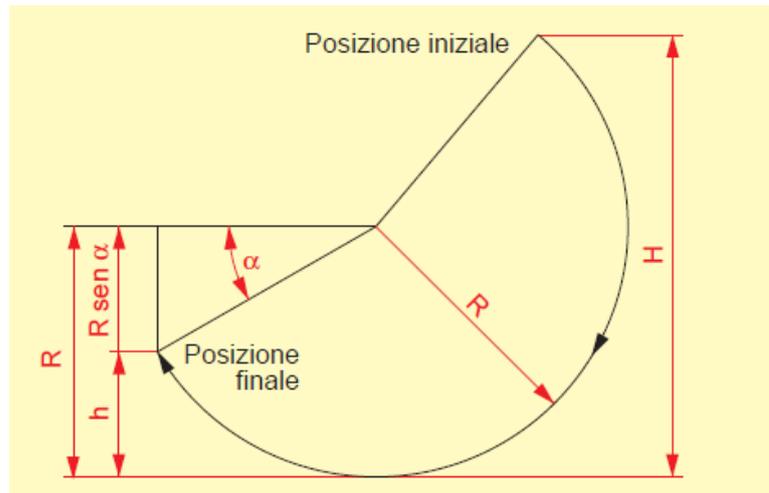


Fig. 4.7.III - Schema per il calcolo della resilienza

Per quanto riguarda gli acciai austenitici al manganese tale prova è molto importante in quanto l'attrezzatura viene impiegata per conoscere il possibile comportamento degli acciai soggetti a sforzi dinamici e verificarne i limiti d'impiego.

Lo strumento utilizzato in azienda per effettuare il test di resilienza è un pendolo per prove Charpy da 300 J della Hoytom.

## 5. PARTE SPERIMENTALE

Gli acciai Hadfield utilizzati nella produzione di mascelle per macine sono materiali per i quali sono richieste particolari proprietà meccaniche, tra queste fondamentali sono l'ottima resistenza ad usura, resistenza ad impatto e durezza mantenendo comunque una buonissima tenacità nelle zone non soggette a deformazione plastica. Al fine di soddisfare tali richieste, questo studio si pone come obiettivo quello di individuare e definire gli step del trattamento termico che tali acciai devono subire per limitare la riprecipitazione di carburi infragilenti a bordo grano attraverso opportune analisi microscopiche della struttura e alcune prove meccaniche.

Per la realizzazione di questo studio sono stati forniti dalla fonderia F.A.R. Spa di Reana del Rojale (UD) alcuni campioni di acciaio Hadfield brevettato utilizzato nella produzione di coni, martelli, mascelle per macine adibite alla frantumazione di materiale da cava.

### 5.1 Caratterizzazione e preparazione campioni

L'acciaio in questione, risultato degli studi condotti dai laboratori di ricerca dell'azienda, presenta proprietà di incrudimento, di resistenza ad usura e ad impatto maggiori dei normali acciai al manganese raggiungendo, poi, durezze in esercizio vicine ai 700 HV.

La sua composizione è rappresentata nella tabella sottostante:

C%	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%	Cu%	Al%	Sn%	Ti%	Pb%
1.46	12.50	0.53	0.030	0.00	1.46	0.20	0.10	0.18	0.13	0.014	0.445	0.019

Tab. 5.1 – Composizione chimica analizzata tramite spettrometro ad emissione ottica Thermo ARL 3460 Metals Analyzer.

La realizzazione di questo studio si è sviluppata effettuando opportuni trattamenti su 2 set distinti di campioni, questo perché dopo lo studio micrografico della struttura dei primi, e la realizzazione dei seguenti diagrammi TTT, si è notato che per una più completa rappresentazione grafica della dinamica di riprecipitazione si necessitava di nuovi trattamenti e perciò di un numero maggiore di campioni.

### 1° Set di campioni



Fig. 5.1.I - Campioni del grezzo iniziali



Fig. 5.1.II - Provini ottenuti dopo il taglio

I provini sono stati tagliati tramite una troncatrice in cilindri più piccoli di diametro e altezza uguali, pari a 15 mm. 4 cilindretti per ogni pezzo mostrato in foto più uno di altezza minore per un totale di 17 provini.

Successivamente i campioni così realizzati sono stati sottoposti a trattamento termico.

### 2° Set di campioni



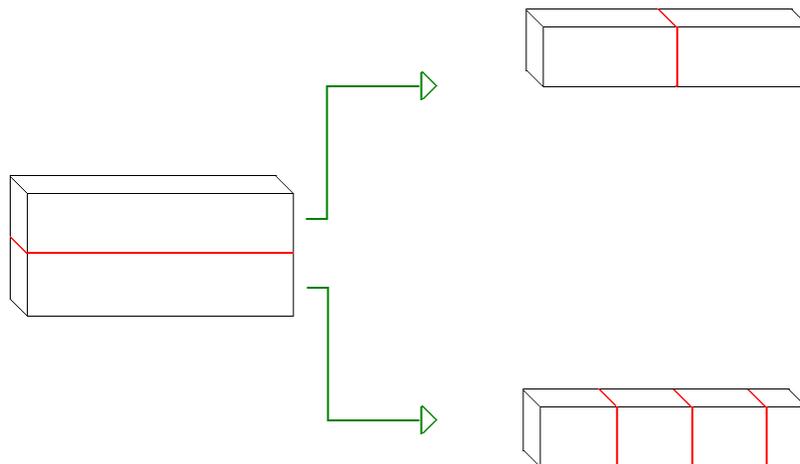
Fig. 5.1.III - Provini cubici



Fig. 5.1.IV - Campioni grezzi di partenza

Il secondo set di campioni è stato tagliato come in precedenza tramite una troncatrice, qui però invece di realizzare dei cilindri (facilmente ottenibili previa tornitura nel primo caso) si sono ottenuti dei cubi di 15 mm di lato dalla parte inferiore del grezzo, destinati al trattamento termico e all'analisi micrografica, e dei parallelepipedi dalla parte superiore destinati al trattamento e successivamente alla realizzazione dei provini per i test meccanici. Le

dimensioni dei provini cubici permettono di avere un volume confrontabile coi campioni precedenti e di mantenere una buona maneggiabilità necessaria negli spostamenti tra i forni durante il successivo trattamento termico. Dal materiale fornito dall'azienda si sono ottenuti 12 campioni di forma cubica e 7 campioni destinati alle prove di resilienza. Qui sotto è rappresentato lo schema dell'operazione di taglio.

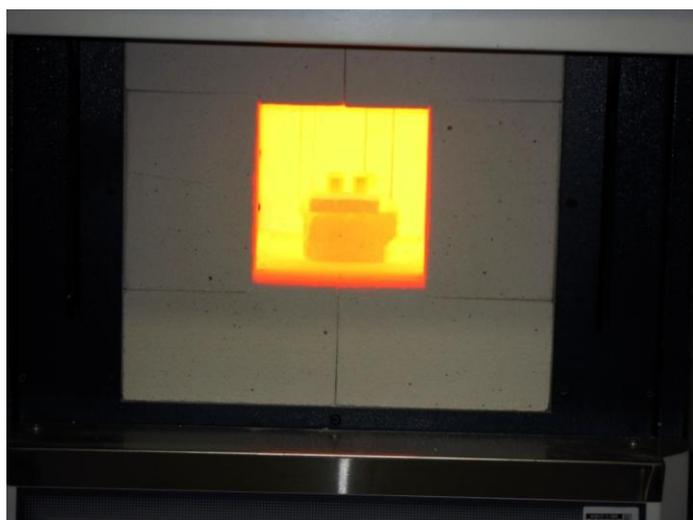


*Fig. 5.1.V - Schema della realizzazione dei provini mediante troncatura*

## **5.2 Trattamento termico**

I campioni ottenuti dai pezzi iniziali subiscono un trattamento termico che prevede l'utilizzo di 2 forni e la permanenza, in questi, a temperature e tempi diversi.

Per le prime analisi sono stati trattati i campioncini cilindrici che, 4 alla volta, sono stati posti su di una piastra ceramica cosparsa di polvere di allumina al fine di evitare l'adesione di questi al supporto e inseriti nel primo forno. Qui hanno subito un trattamento di solubilizzazione a 1120 °C per 2 ore con



*Fig. 5.2.I - Forno a 1120°C, trattamento di solubilizzazione*

l'obiettivo di ottenere la completa soluzione dei carburi, formati a seguito della

precipitazione avvenuta durante il lento raffreddamento dopo la colata, nella matrice austenitica. Sono state scelti i 120 minuti come tempo di riferimento dopo aver osservato i risultati di altri studi effettuati in azienda sulle caratteristiche ottimali del processo di solubilizzazione.

Passato questo tempo prestabilito ha inizio la seconda fase, questa prevede il passaggio dei campioni dal primo forno al secondo nel quale la temperatura è stata settata ad un valore inferiore, il tempo di mantenimento a tale temperatura non è uguale per tutti i campioni. Ad intervalli regolari di 5 minuti questi vengono estratti e raffreddati in una bacinella piena d'acqua a temperatura ambiente con dimensioni di 29 x 29 x 29 cm.

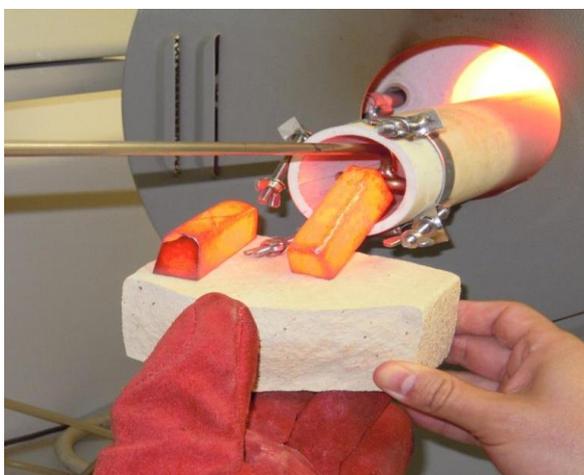
Il campioncino di spessore inferiore, realizzato in precedenza, subisce invece un trattamento diverso e dopo solubilizzazione viene temprato direttamente tramite raffreddamento in acqua. Nel caso del secondo set di campioni il procedimento termico rimane lo stesso, variano le temperature di permanenza all'interno del secondo forno e, inoltre, è stato utilizzato come forno per il trattamento di solubilizzazione un forno tubolare.



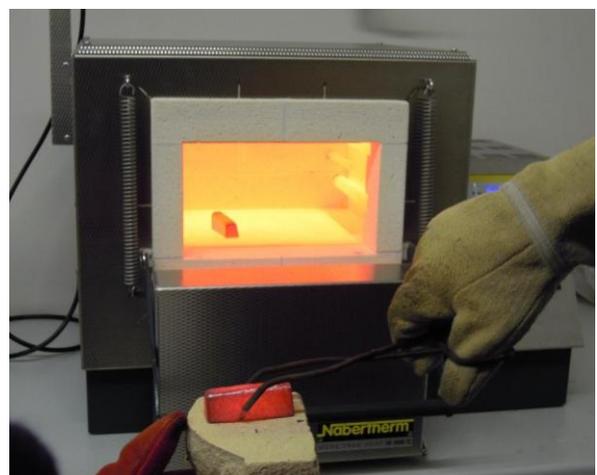
*Fig. 5.2.II - Forno tubolare*



*Fig. 5.2.III - Forno da laboratorio*



*Fig. 5.2.IV - Estrazione campioni dopo solubilizzazione*



*Fig. 5.2.V - Inserimento campioni nel forno di mantenimento*

Riassumendo i trattamenti effettuati sui campioni ottenuti dai pezzi iniziali, tutti seguiti da raffreddamento in acqua agitata, sono i seguenti:

Campioni cilindrici (1° set)

Campione di tempra → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, raffreddamento istantaneo in acqua.

1° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 1000 °C per:

- campione 1.5: 5 minuti
- campione 1.10: 10 minuti
- campione 1.15: 15 minuti
- campione 1.20: 20 minuti

2° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 950 °C per:

- campione 2.5: 5 minuti
- campione 2.10: 10 minuti
- campione 2.15: 15 minuti
- campione 2.20: 20 minuti

3° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 875 °C per:

- campione 3.5: 5 minuti
- campione 3.10: 10 minuti
- campione 3.15: 15 minuti
- campione 3.20: 20 minuti

4° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 800 °C per:

- campione 4.5: 5 minuti
- campione 4.10: 10 minuti
- campione 4.15: 15 minuti
- campione 4.20: 20 minuti

### Campioni cubici (2° set)

5° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 750 °C per:

- campione 5.5: 5 minuti
- campione 5.10: 10 minuti
- campione 5.15: 15 minuti
- campione 5.20: 20 minuti

6° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 700 °C per:

- campione 6.5: 5 minuti
- campione 6.10: 10 minuti
- campione 6.15: 15 minuti
- campione 6.20: 20 minuti

7° trattamento → solubilizzazione a 1120 °C per 2h, permanenza a 650 °C per:

- campione 7.5: 5 minuti
- campione 7.10: 10 minuti
- campione 7.15: 15 minuti
- campione 7.20: 20 minuti

### **5.3 Lucidatura e attacco**

Dopo aver liberato i campioni dalla scaglia formatasi durante il trattamento, questi sono stati sezionati in modo tale che la faccia selezionata per essere preparata per le analisi successive non appartenga alla superficie esterna ma provenga dalla parte centrale del singolo provino.

I provini vengono tagliati con una mola abrasiva e al fine di scongiurare l'eccessivo innalzamento delle temperature, che potrebbero provocare una modificazione strutturale del materiale, si fa uso di un liquido refrigerante. Durante tale operazione si ha come obiettivo quello di non incrudire l'acciaio poiché un aumento della sua durezza comporterà una maggiore difficoltà di taglio.

Il passo successivo ha previsto l'inglobamento di questi campioni in una matrice resinosa termoindurente al fine di migliorarne la maneggiabilità per la successiva lucidatura, il

processo operato dall'inglobatrice automatica con la spiegazione dei passaggi è descritto nel capitolo precedente.

La fase di lucidatura è stata compiuta attraverso l'ausilio di una lucidatrice automatica in primis e poi, per la parte finale, si è ricorsi a quella manuale per il perfezionamento del risultato. Si sono utilizzate diverse carte abrasive con numeri di grana crescenti il cui elenco è riportato qui sotto:

P80, P120, P220, P320, P500, P800, P1200.

Gli ultimi passaggi sono stati effettuati su dei panni sui quali sono state spruzzate delle polveri diamantate prima di 6 µm di diametro e poi di 1 µm per eliminare le possibili imperfezioni presenti. Tra un passaggio e l'altro i campioni sono stati sempre lavati con del sapone liquido e poi alcool al fine di eliminare possibili tracce di sporco in superficie (nel primo set di provini viste le numerose cavità di ritiro dovute ad una non perfetta colata sono stati effettuati, a volte, pure dei passaggi agli ultrasuoni per pulire al meglio la superficie).

I campioni così lucidati sono stati attaccati (su metà della superficie disponibile) con un reagente denominato Cogne Unico composto da:

- 1,2 cc acido acetico,
- 0,4 g acido picrico,
- 2cc acido cloridrico,
- 20 cc alcol etilico.

per un tempo, indicativamente, di 10 secondi circa (risultato di numerose prove dedite ad individuare le tempistiche ottimali per le quali l'acido risultasse efficiente).

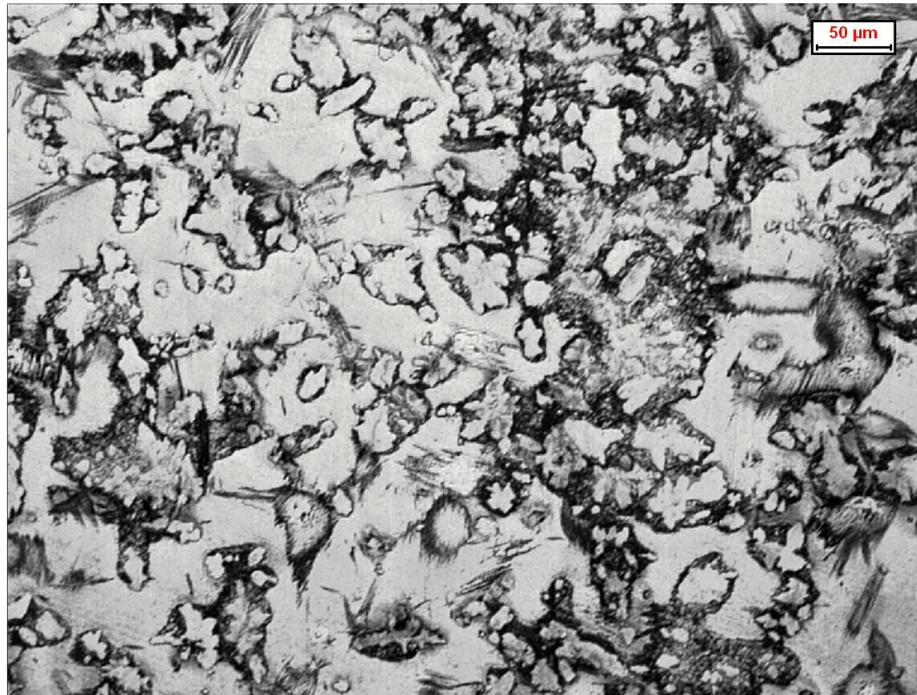
Lo scopo dell'attacco è quello di mettere in evidenza i bordi grano al fine di meglio analizzare al microscopio i precipitati ivi diffusi.

## **5.4 Campioni Cilindrici (1° Set)**

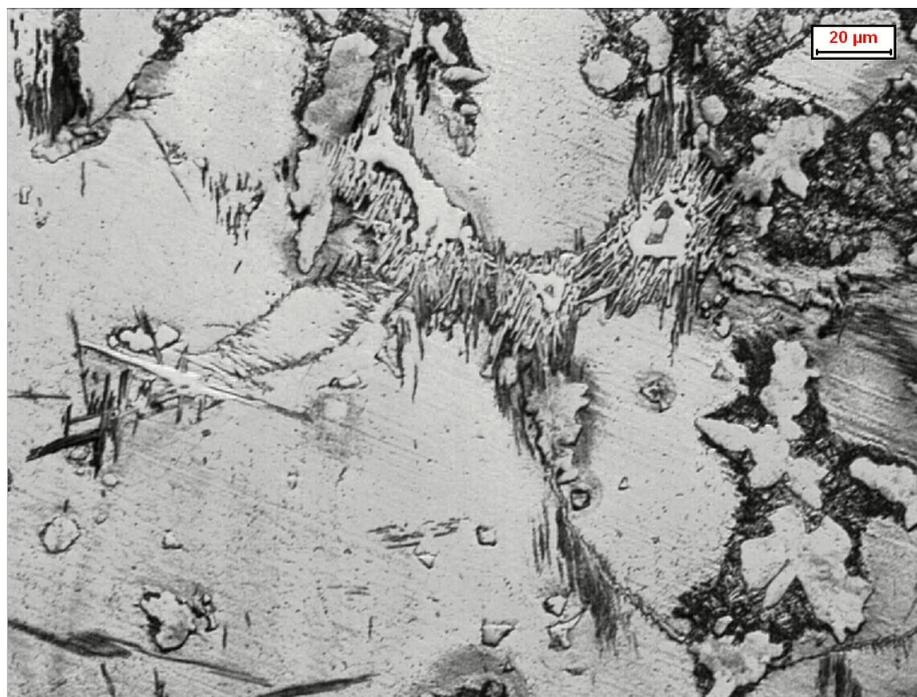
### ***5.4.1 Analisi micrografica***

La struttura reagisce in maniera diversa all'attacco permettendo così un'efficace analisi della parte a noi interessata. Qui di seguito sono riportate le micrografie per ogni singolo campione dopo l'attacco a diversi ingrandimenti.

GETTO GREZZO (colata in stampo e raffreddamento in aria)



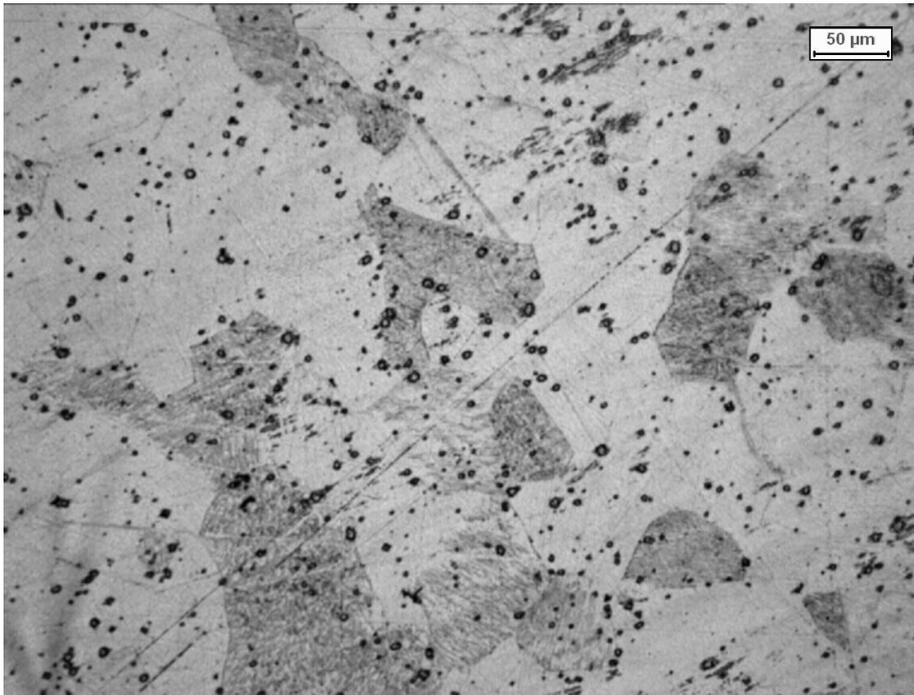
*Fig. 5.4.1.I – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



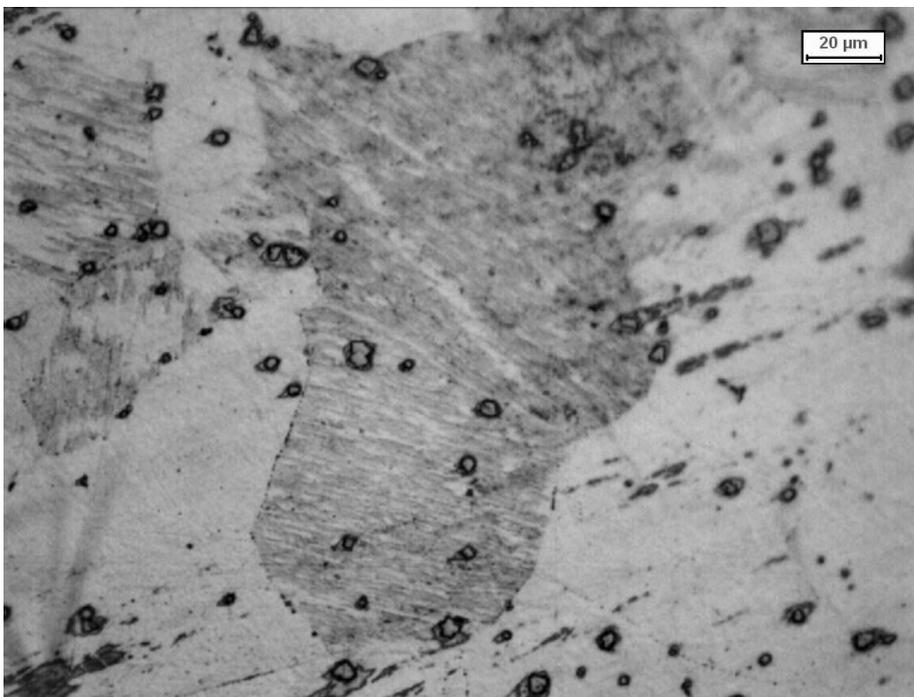
*Fig. 5.4.1.II – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Presenza di colonie di carburi distribuiti sia all'interno della matrice austenitica sia nei bordi grano e nei punti tripli, le proprietà dell'acciaio in assenza di trattamento termico non sono minimamente soddisfacenti.

CAMPIONE DI TEMPRA (solubilizzazione a 1120 °C e raffreddamento istantaneo in acqua)



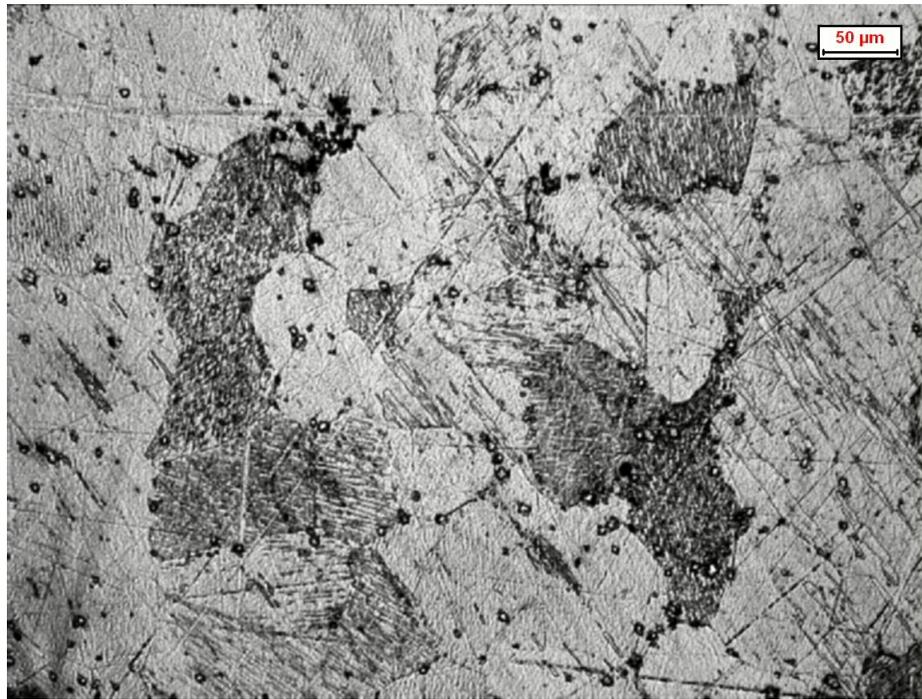
*Fig. 5.4.1.III – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



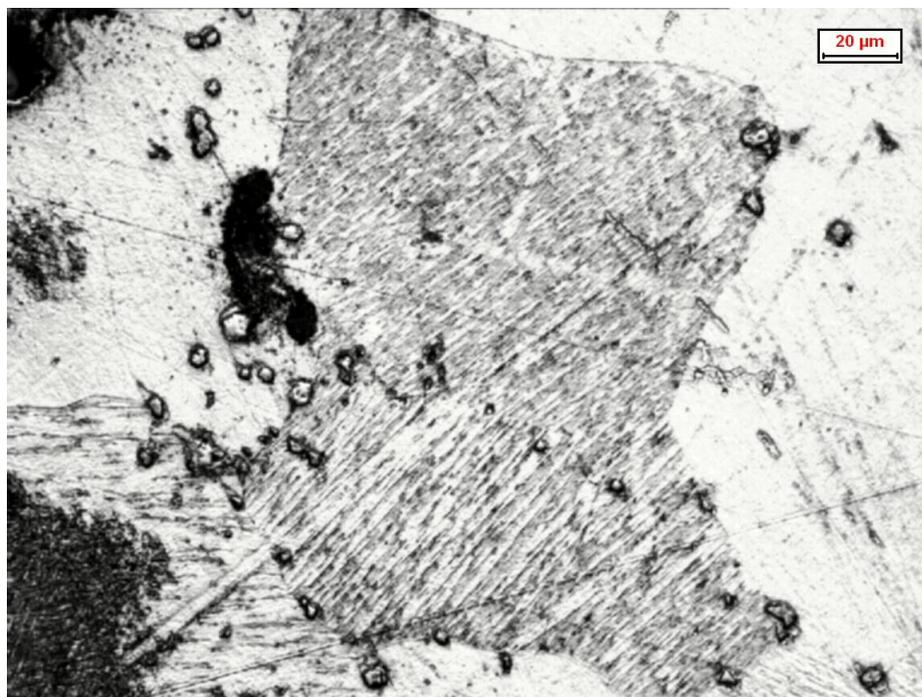
*Fig. 5.4.1.IV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Il bordo grano risulta pulito, i carburi presenti sia in centro al grano che dispersi nella matrice non derivano dalla riprecipitazione ma sono esclusivamente insoluti diffusi.

CAMPIONE 1.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 1000 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



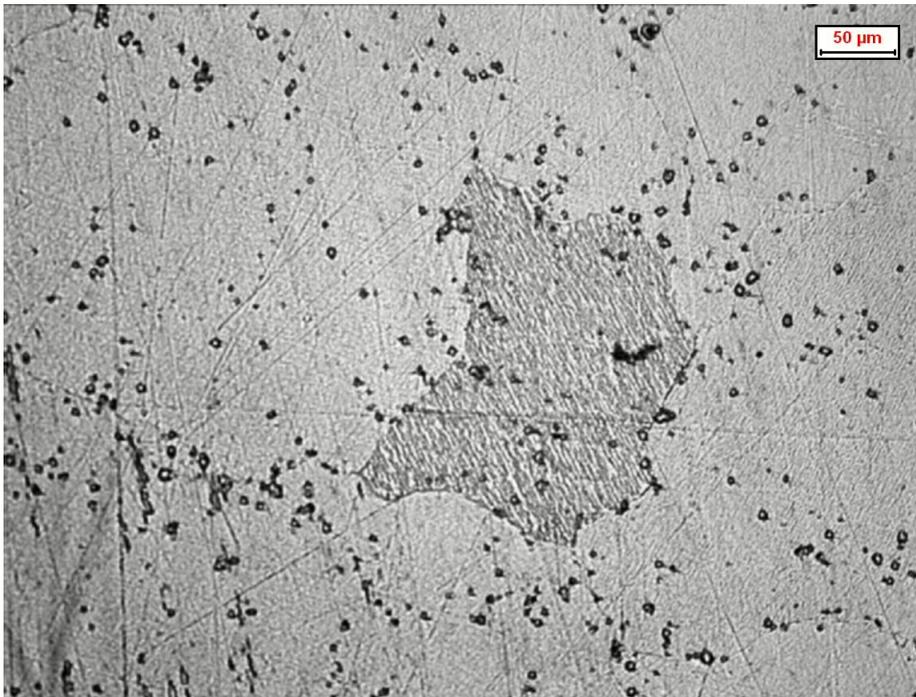
*Fig. 5.4.1.V – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



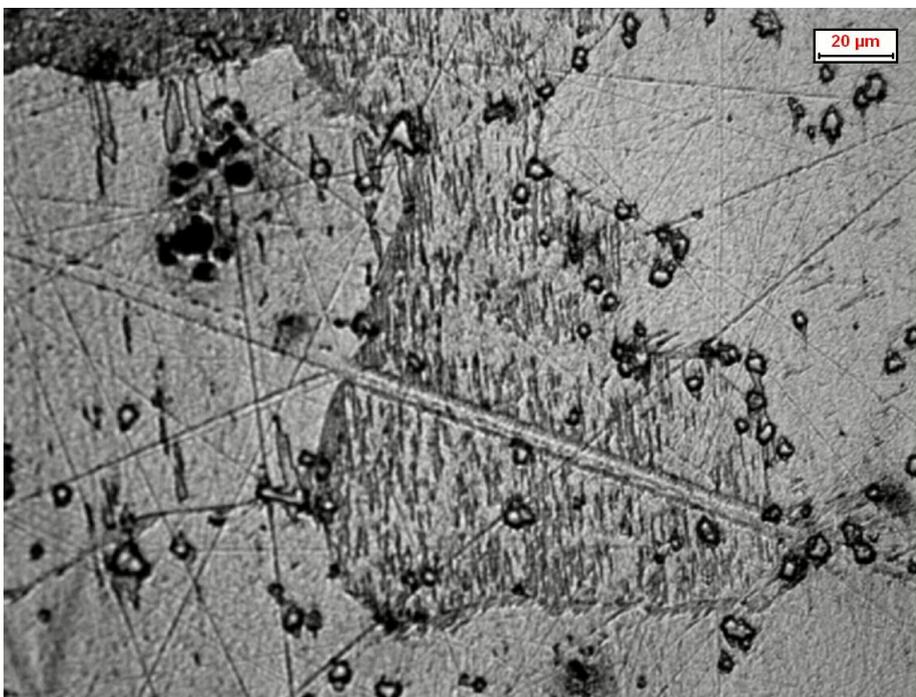
*Fig. 5.4.1.VI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Dopo una permanenza di 5 minuti a 1000 °C si notano solamente agglomerati di carburi insoliti diffusi.

CAMPIONE 1.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 1000 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)

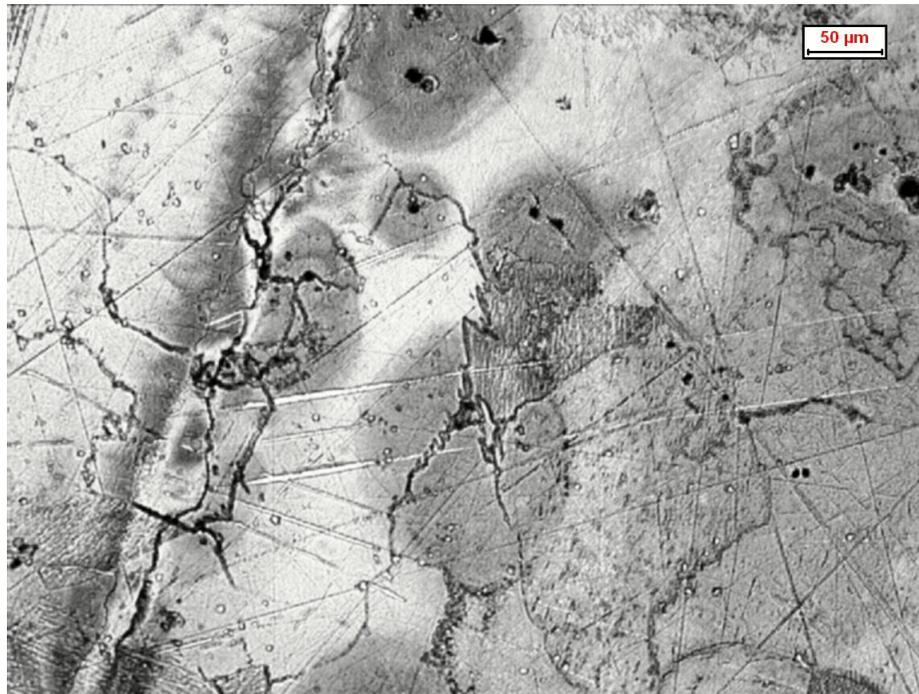


*Fig. 5.4.1.VII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



*Fig. 5.4.1.VIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 1.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 1000 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)



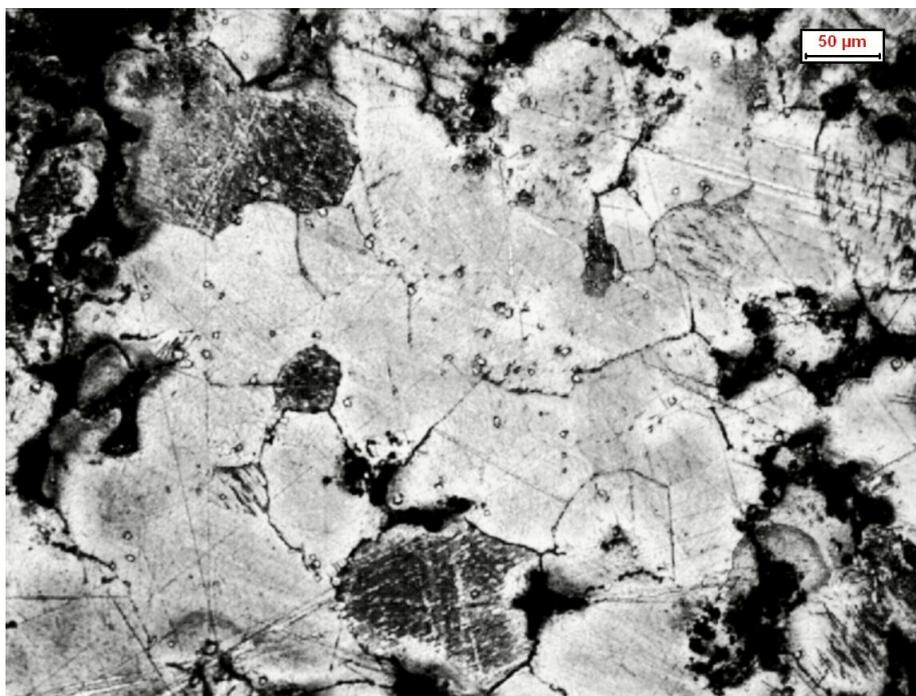
*Fig. 5.4.1.IX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



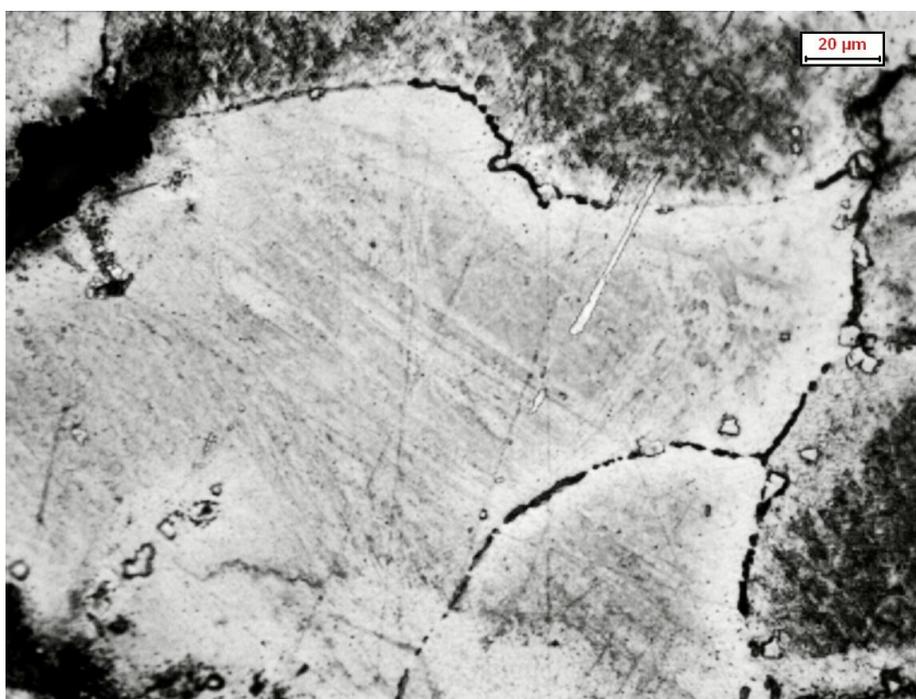
*Fig. 5.4.1.X – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

Dopo 15 minuti a 1000 °C rimangono insoluti diffusi sia all'interno del grano che nei punti tripli, oltre a questi inizia a scorgersi pure una diffusione crescente di carburi riprecipitati a bordo grano e nei punti tripli.

CAMPIONE 1.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 1000 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)



*Fig. 5.4.1.XI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

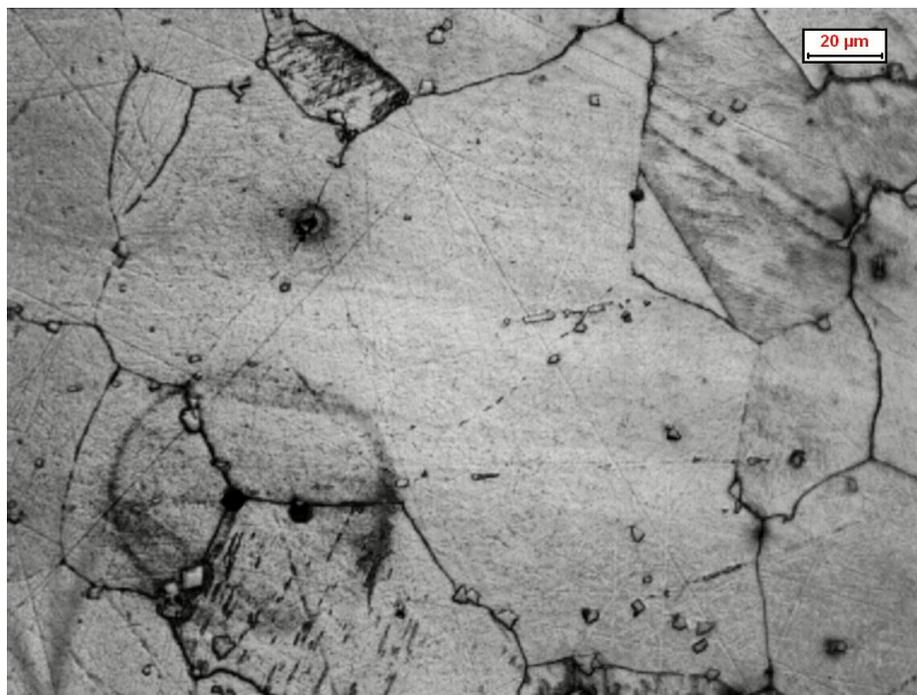


*Fig. 5.4.1.XII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 2.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 950 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



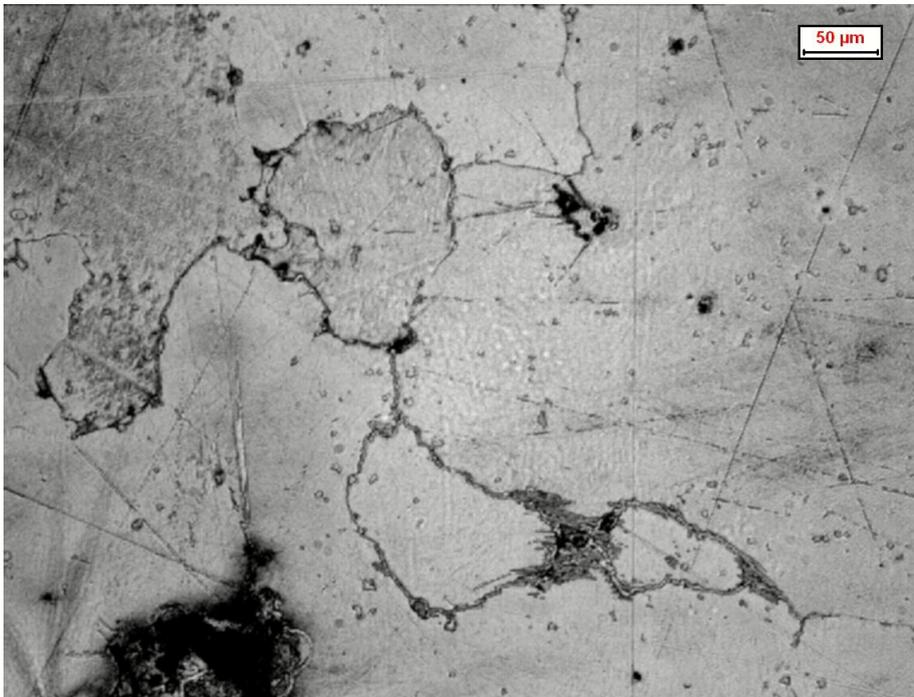
*Fig. 5.4.1.XIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



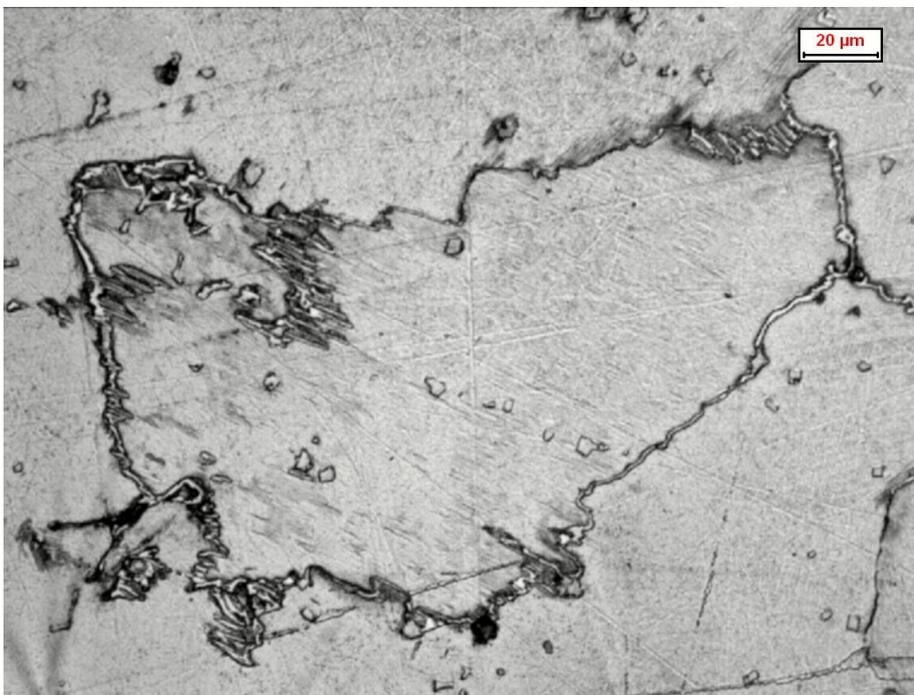
*Fig. 5.4.1.XIV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

I bordi grano risultano puliti e i carburi insoluti sono diffusi principalmente in certo grano e in vicinanza del bordo. Il fenomeno riprecipitativo non è ancora avvenuto.

CAMPIONE 2.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 950 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)



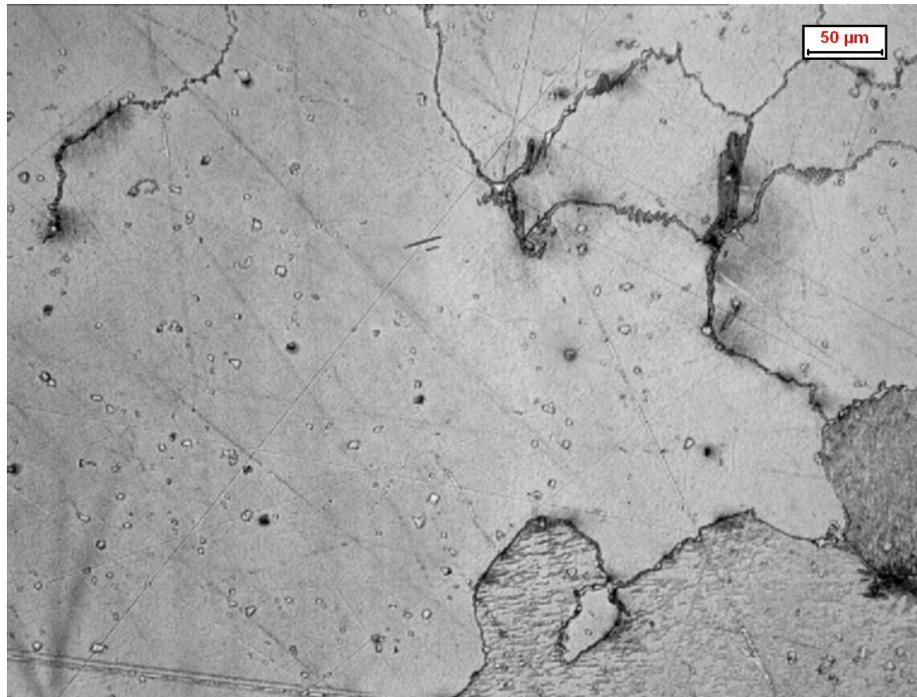
*Fig. 5.4.1.XV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



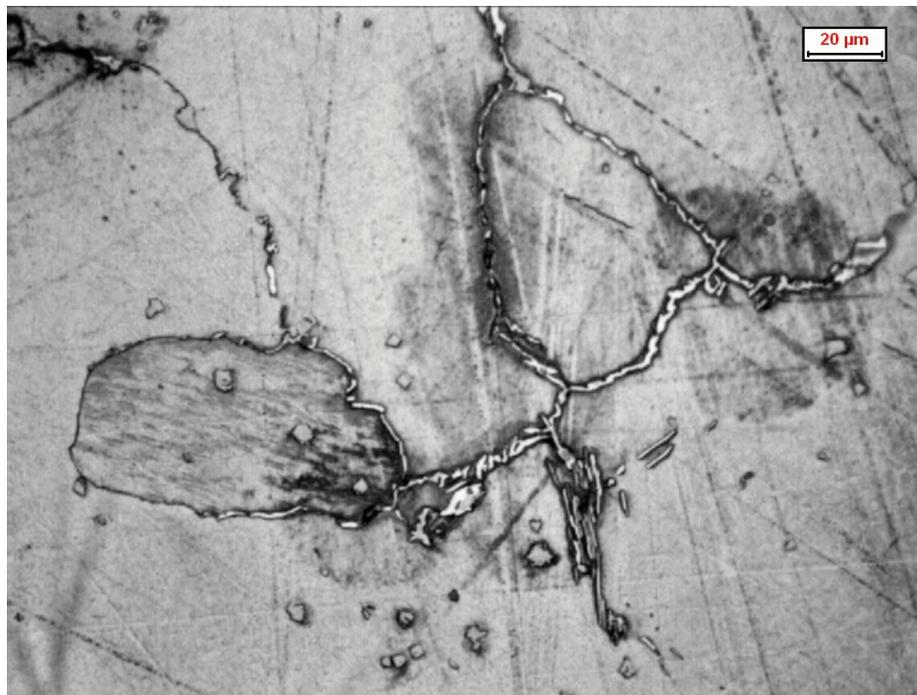
*Fig. 5.4.1.XVI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

In queste foto vediamo come a questo punto del trattamento la riprecipitazione ha già avuto inizio e il network infragile si estende lungo tutti i bordi grano e i punti tripli espandendosi perfino, in alcuni punti, verso il centro del grano.

CAMPIONE 2.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 950 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)



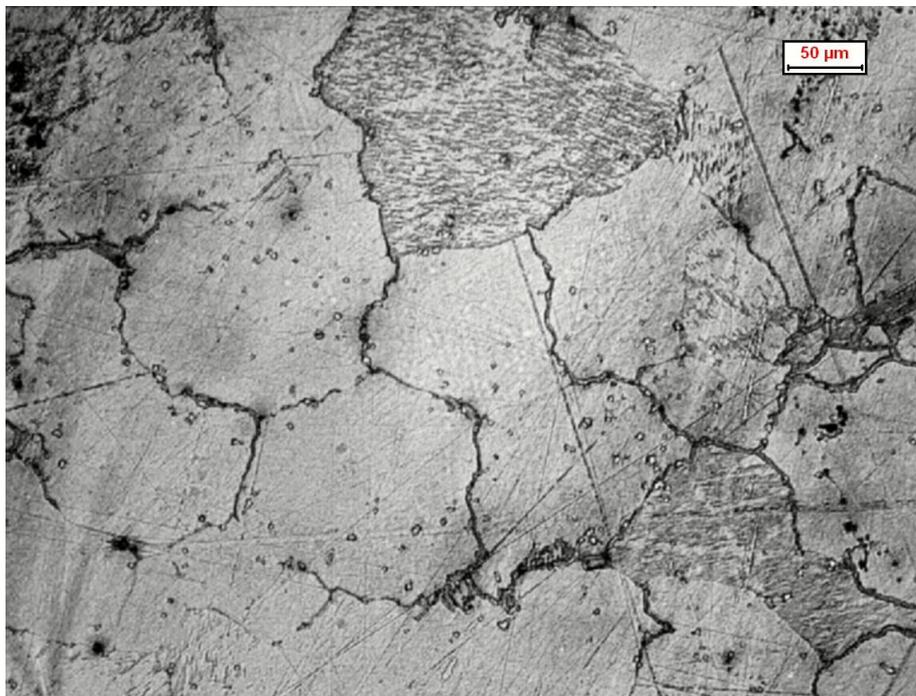
*Fig. 5.4.1.XVII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



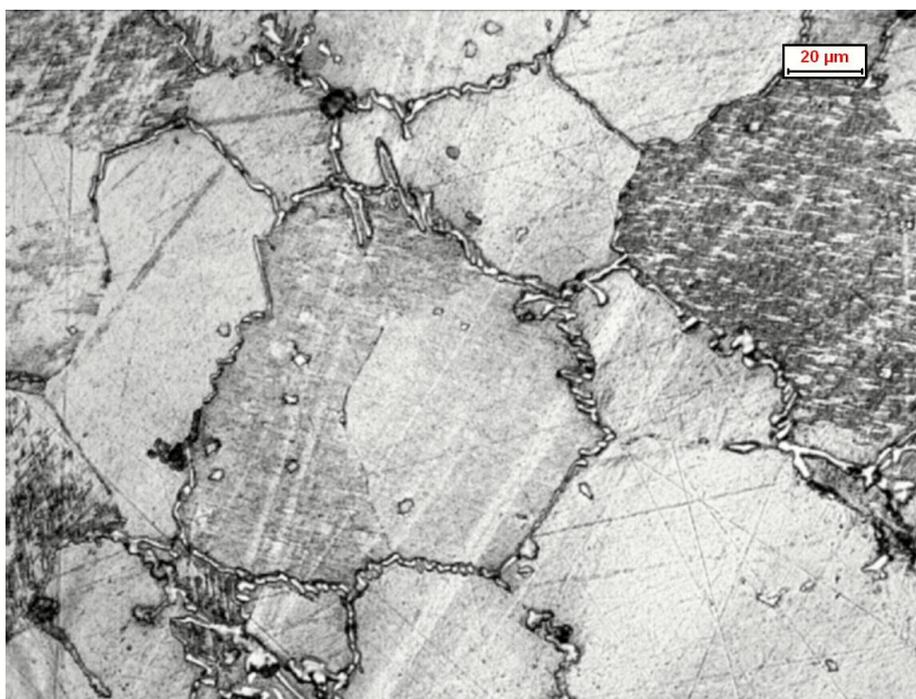
*Fig. 5.4.1.XVIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Gli insoliti permangono a centro grano e dispersi nella matrice mentre la struttura del materiale ormai è decisamente interessata dalla formazione del reticolo di carburi riprecipitati che ha raggiunto uno spessore considerevole.

CAMPIONE 2.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 950 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)

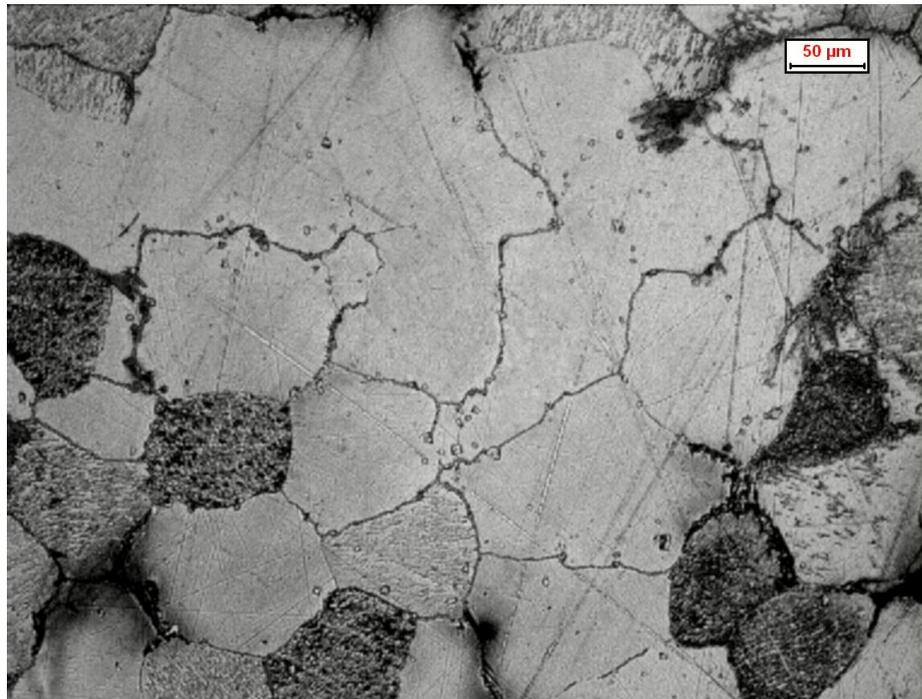


*Fig. 5.4.I.XIX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

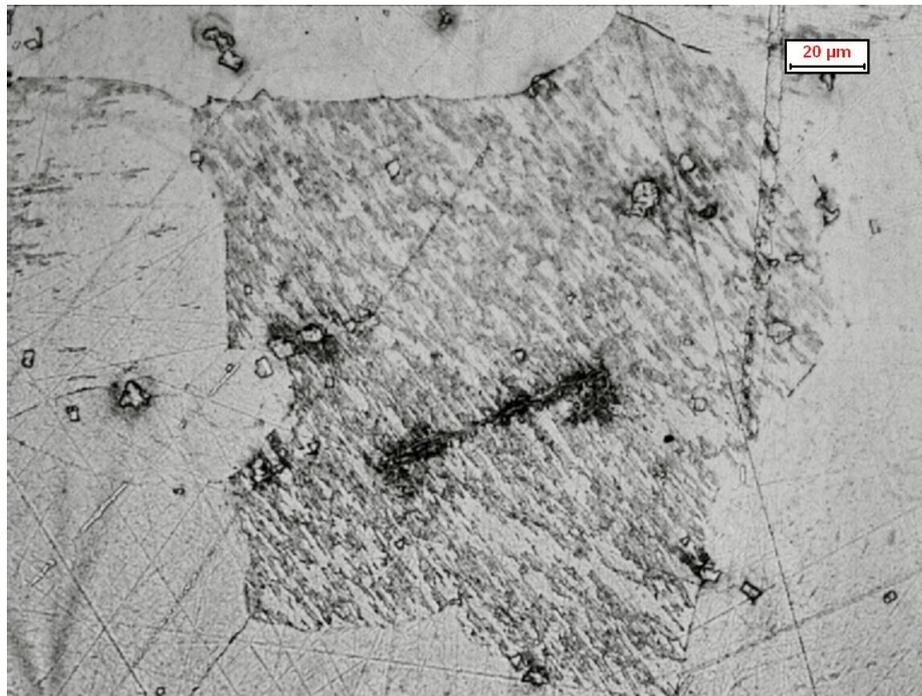


*Fig. 5.4.I.XX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 3.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 875 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



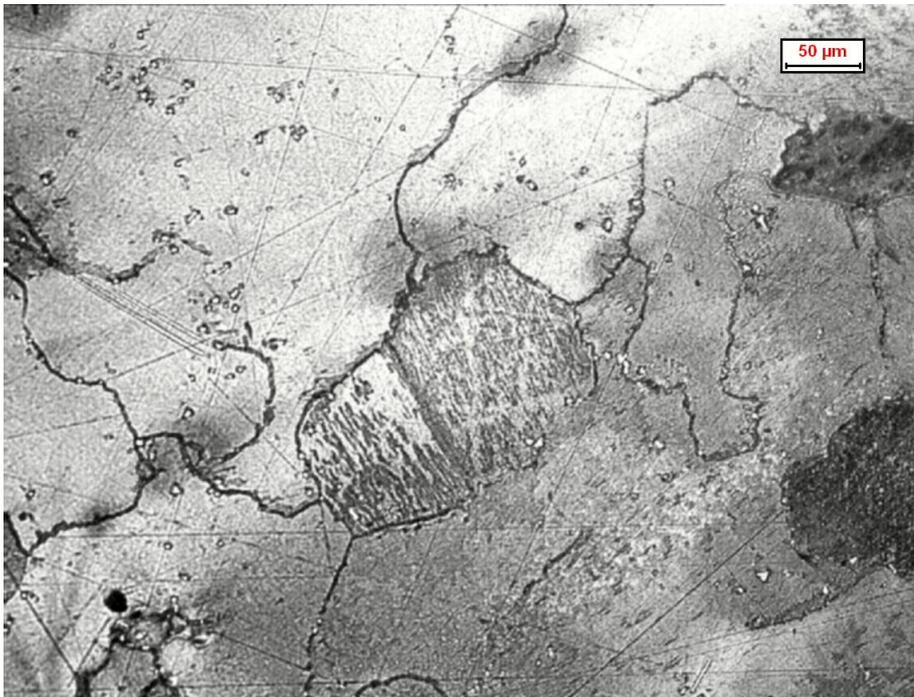
*Fig. 5.4.1.XXI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



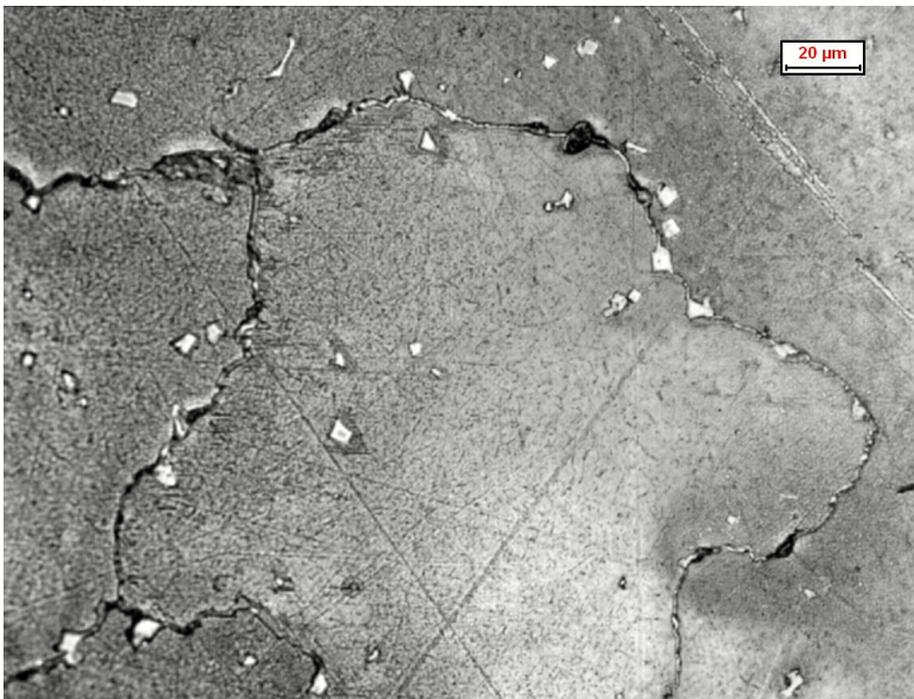
*Fig. 5.4.1.XXII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Presenza di insoliti diffusi mentre il bordo grano risulta essere ancora pulito e privo di precipitati.

CAMPIONE 3.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 875 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)



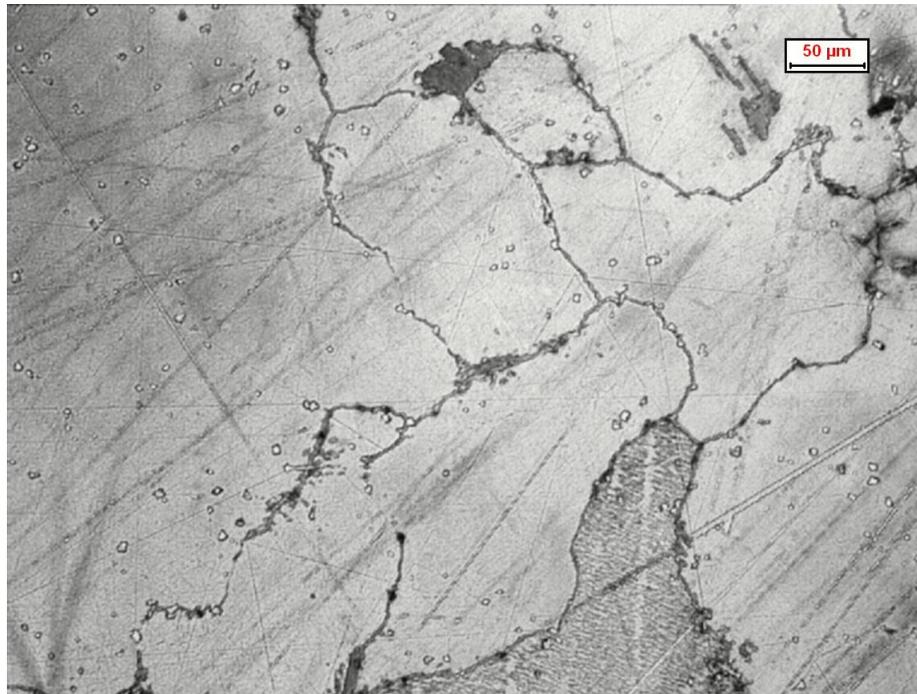
*Fig. 5.4.1.XXIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



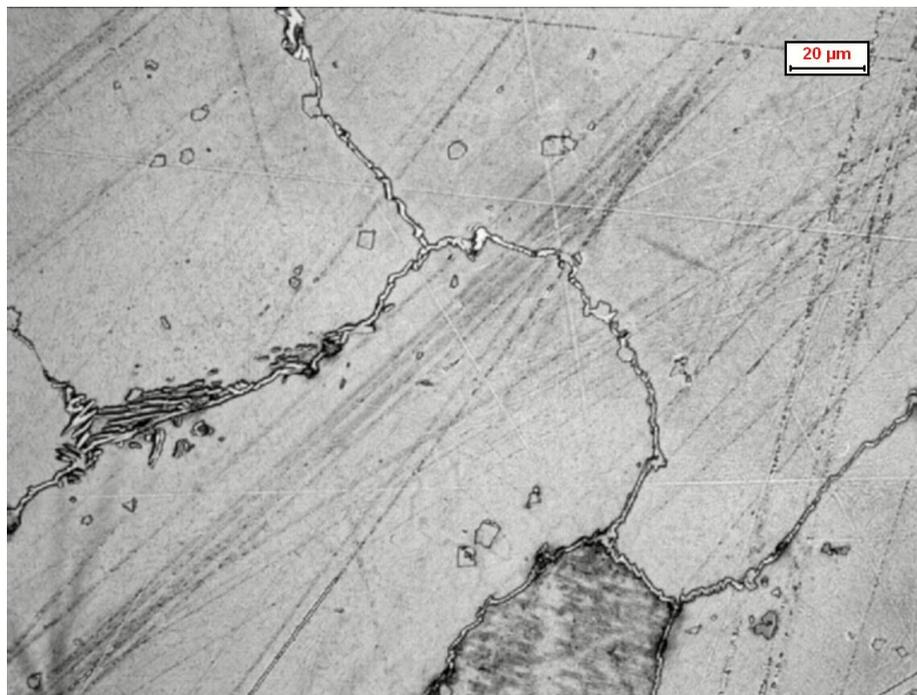
*Fig. 5.4.1.XXIV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Si vede chiaramente come lungo il bordo grano e i punti tripli il reticolo di precipitati inizia a prendere forma.

CAMPIONE 3.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 875 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)



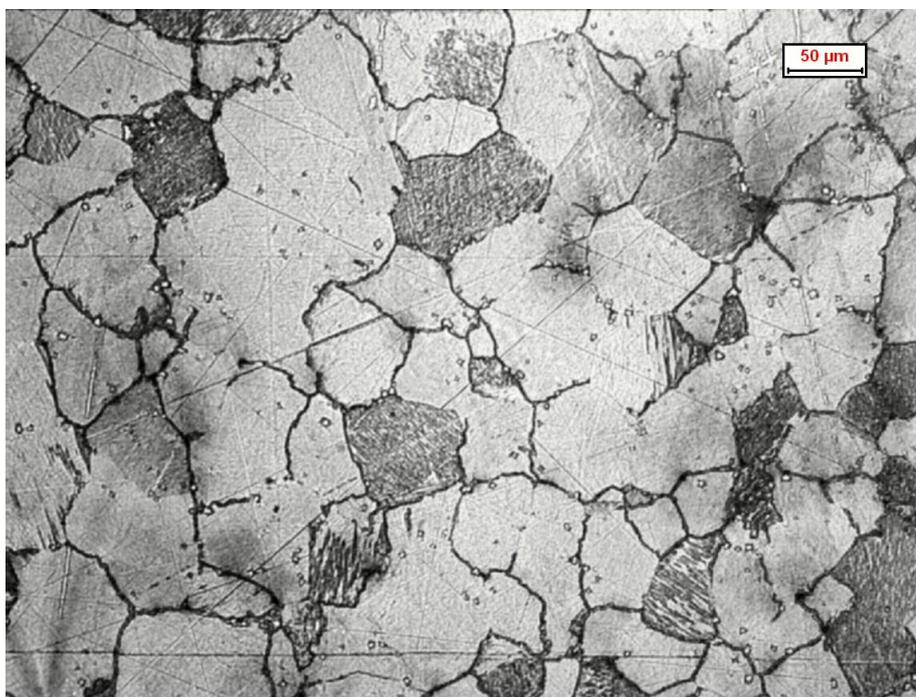
*Fig. 5.4.1.XXV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



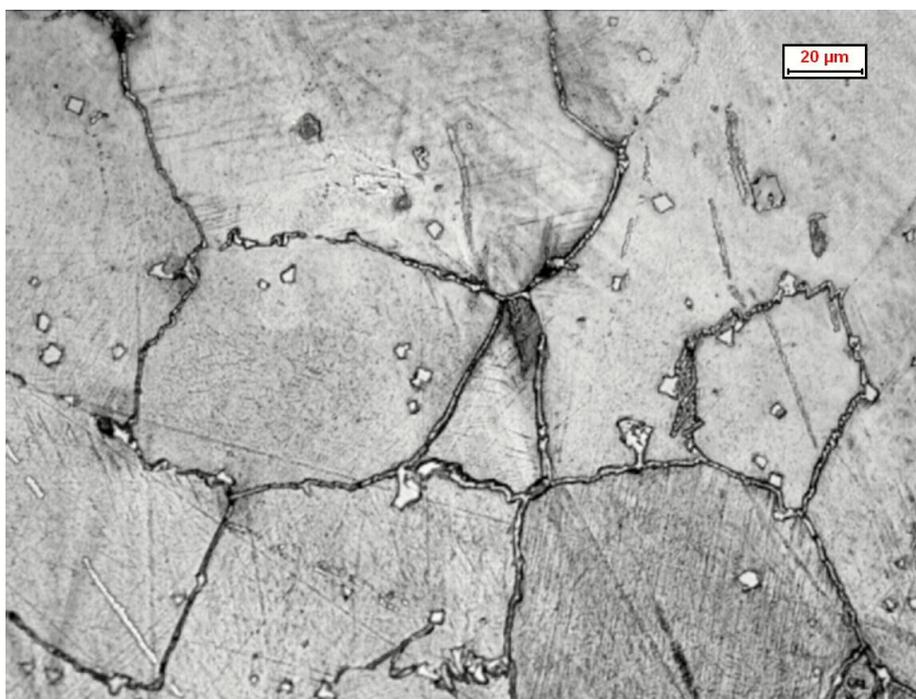
*Fig. 5.4.1.XXVI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Il network di riprecipitati è completamente formato e in alcuni punti si ha raggiunto l'inglobamento anche dei carburi insoluti situati nei pressi del bordo grano.

CAMPIONE 3.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 875 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)

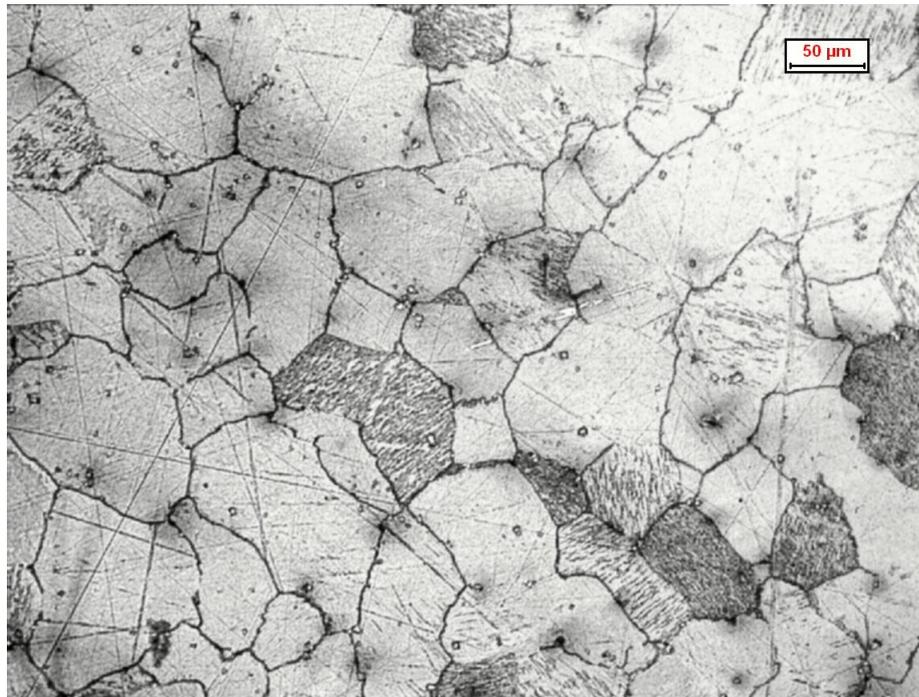


*Fig. 5.4.1.XXVII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

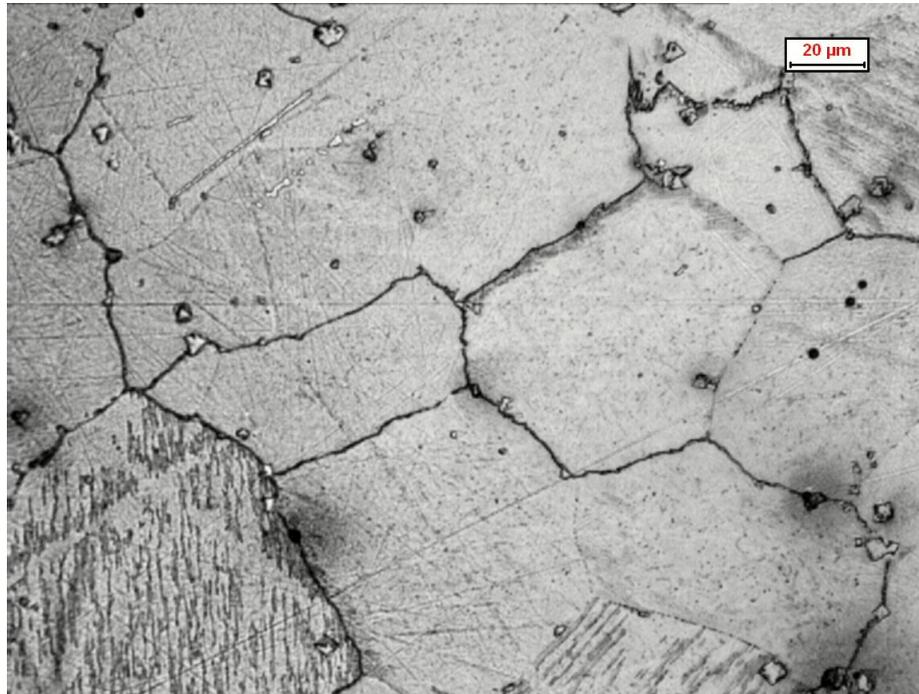


*Fig. 5.4.1.XXVIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 4.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 800 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



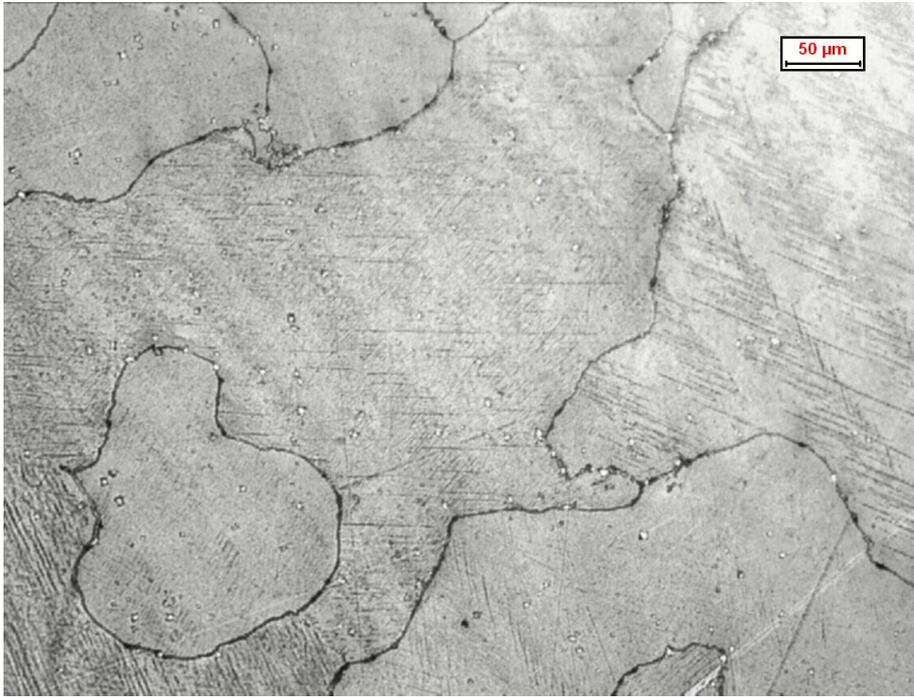
*Fig. 5.4.1.XXIX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



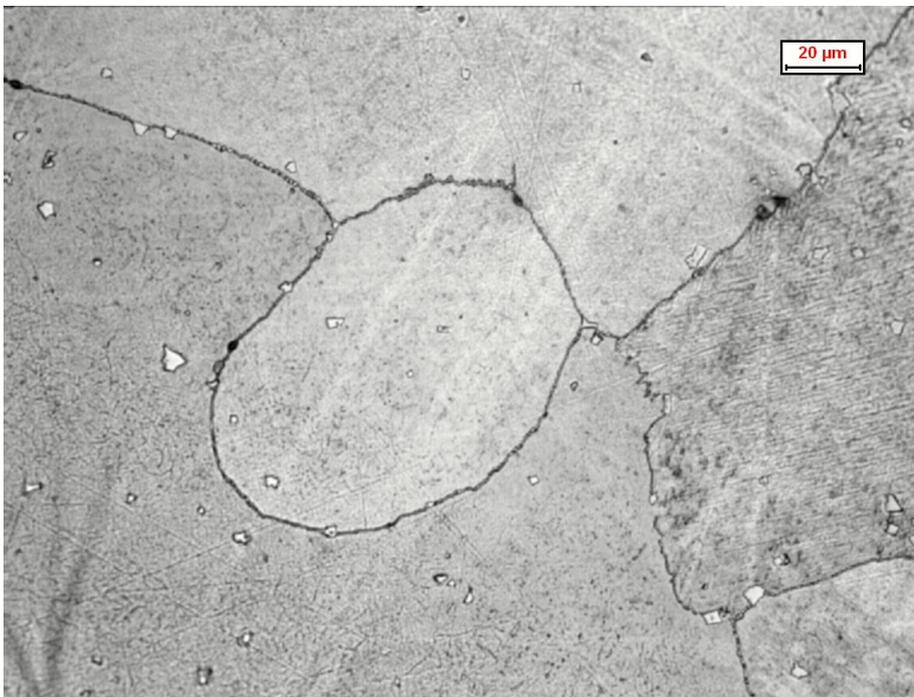
*Fig. 5.4.1.XXX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Già dopo 5 minuti di permanenza a 800 °C i bordi grano non risultano perfettamente puliti, particolari sono le striature all'interno di alcuni grani che denotano la trasformazione da austenite a martensite a causa del processo di incrudimento causato dalla lucidatura superficiale.

CAMPIONE 4.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 800 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)



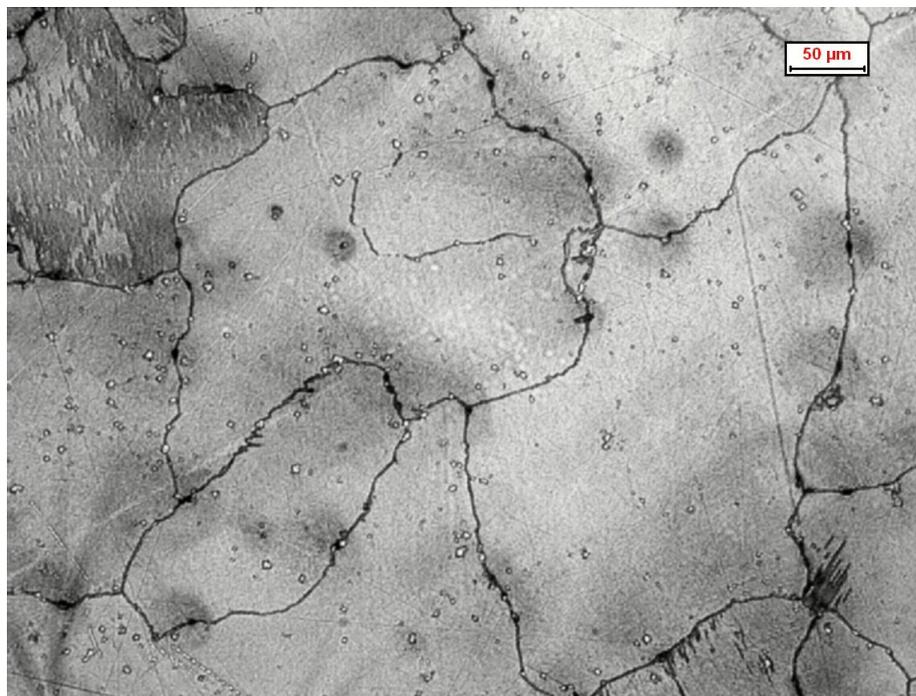
*Fig. 5.4.1.XXXI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



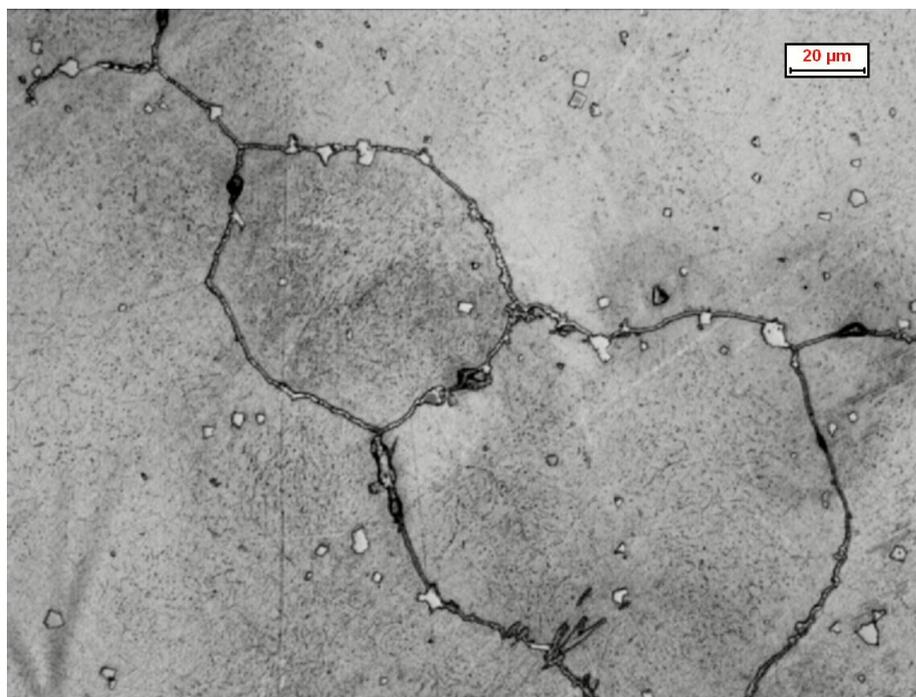
*Fig. 5.4.1.XXXII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Il network infragranulare a bordo grano e nei punti tripli risulta ben visibile.

CAMPIONE 4.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 800 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)

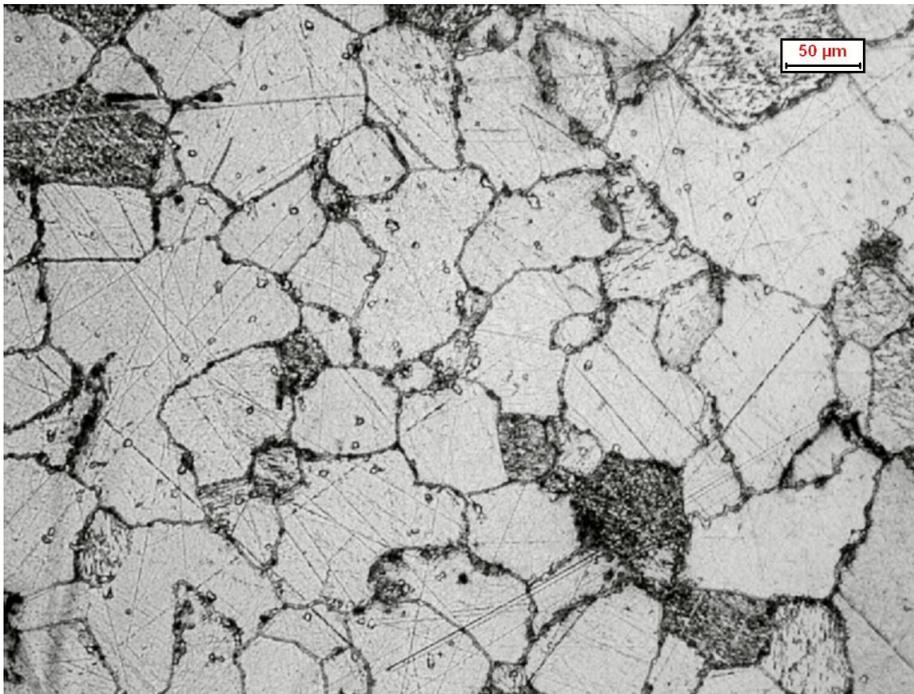


*Fig. 5.4.1.XXXIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



*Fig. 5.4.1.XXXIV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 4.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 800 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)



*Fig. 5.4.1.XXXV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



*Fig. 5.4.1.XXXVI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Il fenomeno riprecipitativo ha preso piede e tutti i bordi grano e i punti tripli sono caratterizzati dalla presenza di carburi infragilenti di spessore considerevole. I carburi insoliti dopo solubilizzazione sono situati principalmente in centro grano.

#### 5.4.2 Analisi al SEM

Allo studio mediante microscopio ottico è stata affiancata un'analisi qualitativa e quantitativa degli elementi presenti su opportune zone di alcuni campioni presi come esemplificativi (1.15, 2.20, 4.5, 4.15) mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM). Nel nostro caso le aree prese in considerazione sono, oltre al network infragilente a bordo grano, i carburi isolati presenti sia a bordo grano che dispersi nel bulk.

Per lo studio della morfologia dei campioni si sono usate immagini da elettroni secondari, qui di seguito sono riportate le foto (con indicata la posizione precisa del passaggio del fascio elettronico sulla superficie) e i risultati dell'analisi quantitativa.

#### CAMPIONE 1.15



Fig. 5.4.2.1 - Carburo nel bulk

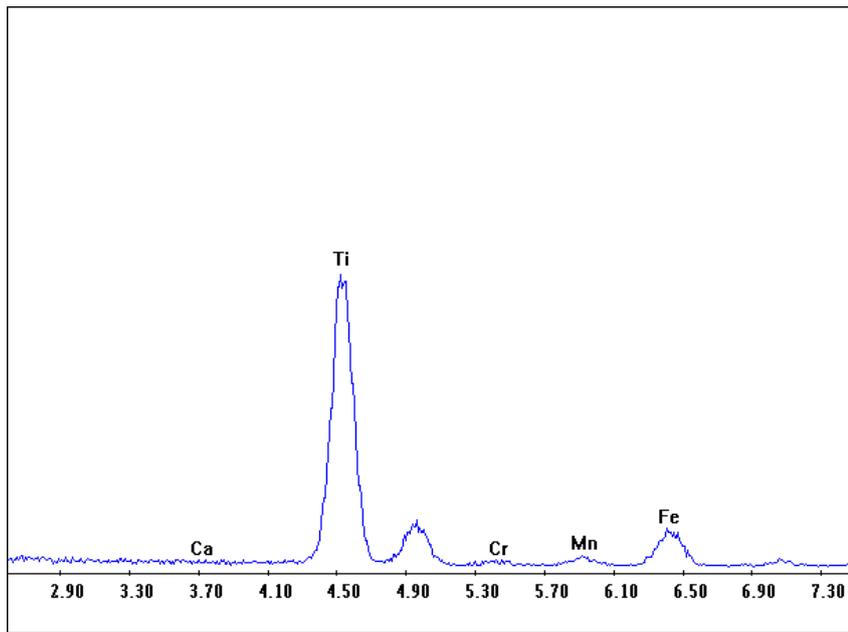


Fig. 5.4.2.II - Analisi del carburo nel bulk

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo</b>	8.91	0.36	0.39	0.44	5.65	0.13	62.48	1.47	3.19	15.99	1.00

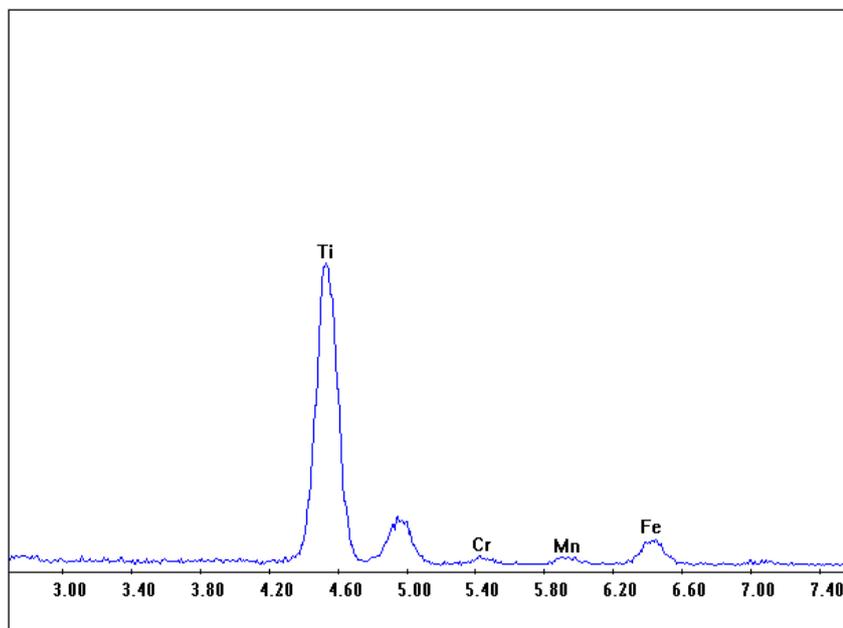


Fig. 5.4.2.III - Analisi del carburo sul bordo grano

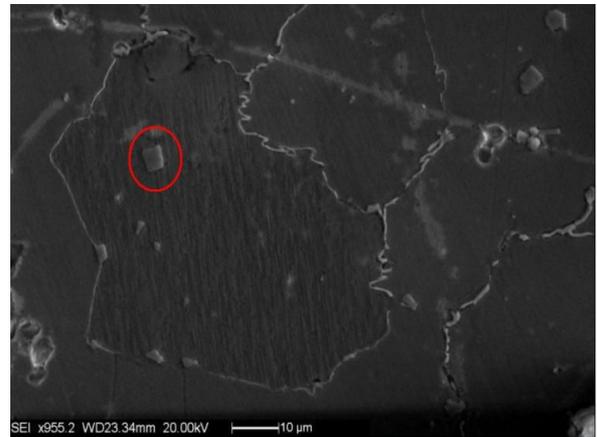
Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Bordo grano</b>	/	/	/	/	3.39	/	77.47	2.54	3.22	13.38	/

Si può notare come l'analisi degli insolubili a bordo grano dimostri un elevato tenore di titanio indice della presenza di carburi di tale elemento oltre che di Cr, Mn e Fe. La loro presenza è dovuta ad una mancata solubilizzazione causata dalla temperatura troppo bassa o dal tempo insufficiente di permanenza a 1120 °C, temperature e tempi maggiori non sono stati presi in analisi vista la bassa realizzabilità nei processi industriali. Si rileva una maggiore presenza di cromo a bordo grano rispetto al centro, dovuta alla presenza di elementi formatori di carburi che provocano la riprecipitazione di questi a bordo dove sono termodinamicamente più stabili.

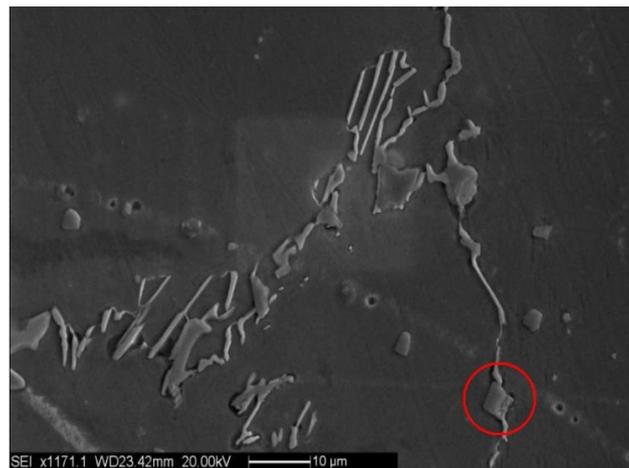
*CAMPIONE 2.20*



*Fig. 5.4.2.IV - Network infragranite*



*Fig. 5.4.2.V - Carburo nel bulk*



*Fig. 5.4.2.VI - Carburo sul bordo grano*

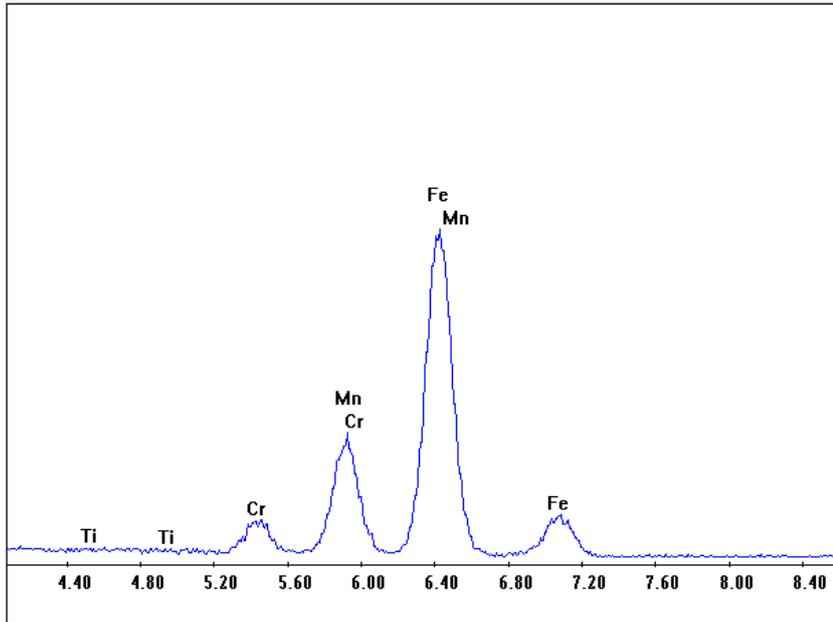


Fig. 5.4.2.VII - Analisi del network infragliente

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Network infragliente</b>	3.73	0.35	0.40	0.54	0.69	0.00	0.12	4.00	20.54	68.54	1.09

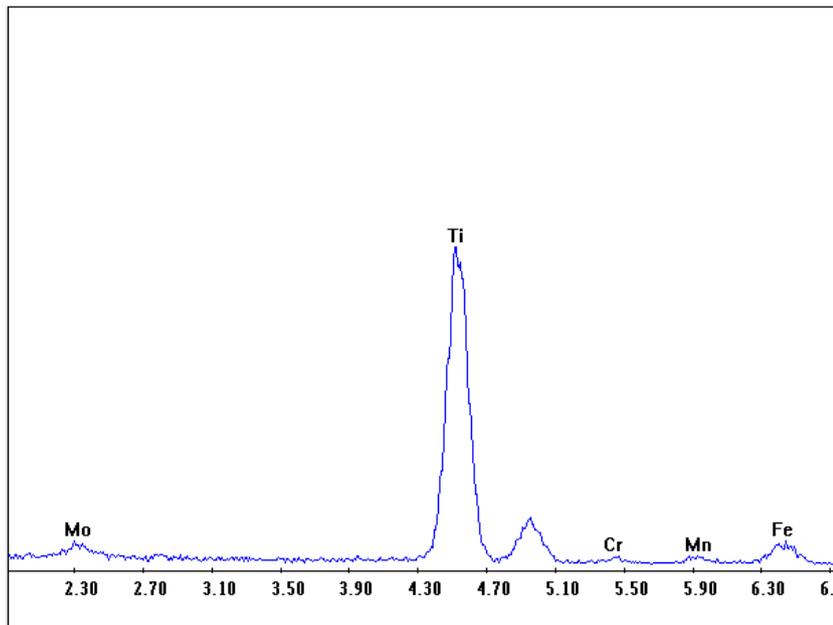


Fig. 5.4.2.VIII - Analisi del carburo nel bulk

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo</b>	6.14	0.27	0.38	0.33	3.89	0.00	73.49	1.77	2.58	10.03	1.13

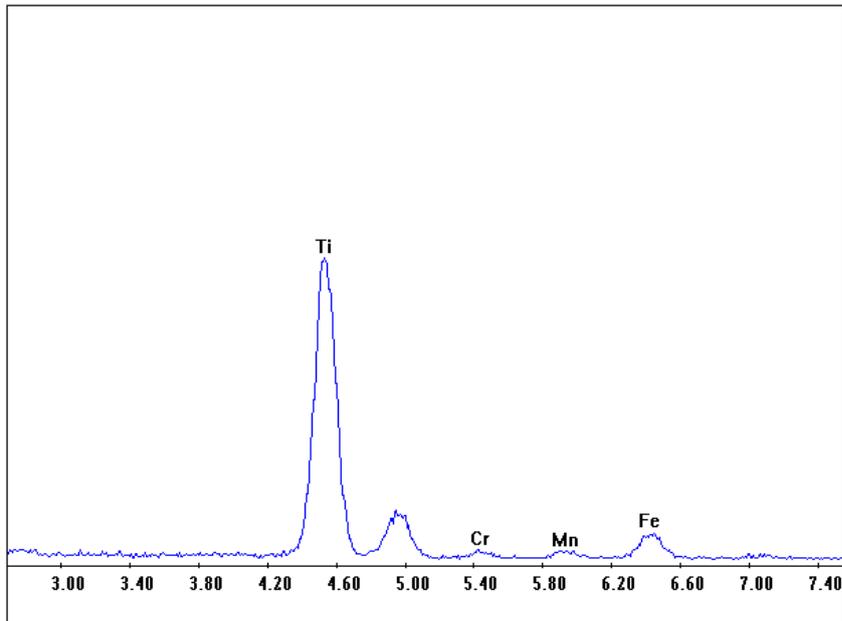


Fig.5.4.2.IX - Analisi del carburo sul bordo

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo sul bordo</b>	/	/	/	/	3.39	/	77.47	2.54	3.22	13.38	/

In questo caso il tenore di titanio è elevato solo nei dati riguardanti l'analisi dei carburi isolati a bordo grano e nel bulk, a differenza del network infragranite che, invece, è costituito da carburi contenenti notevoli quantità di Fe, Mn e Cr.

Le analisi relative ai carburi insoluti dimostrano che, nel caso del carburo a centro grano il tenore di cromo e manganese è considerevolmente inferiore rispetto a quando, la stessa tipologia di carburo, è situata nei pressi del bordo. Ciò è indice della presenza di riprecipitati all'interno del materiale, a bordo grano, causati da una cinetica di raffreddamento eccessivamente lenta che ne favorisce la formazione in tempi relativamente brevi.

CAMPIONE 4.5

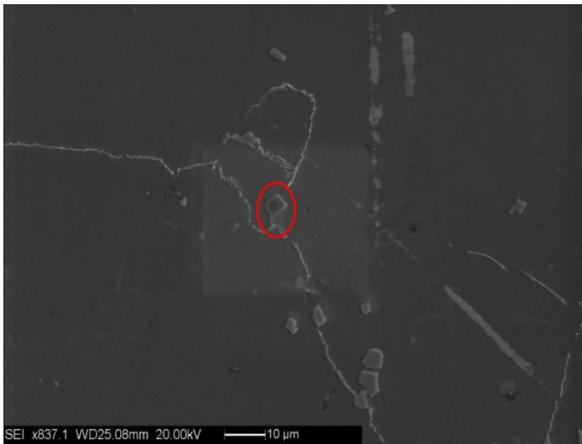


Fig. 5.4.2.X - Carburo

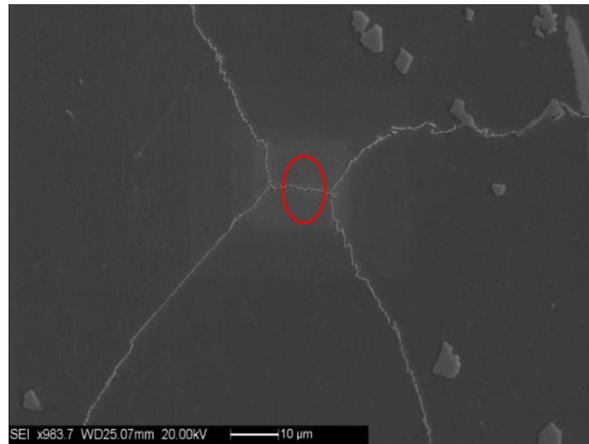


Fig. 5.4.2.XI - Bordo grano nei pressi di un punto triplo

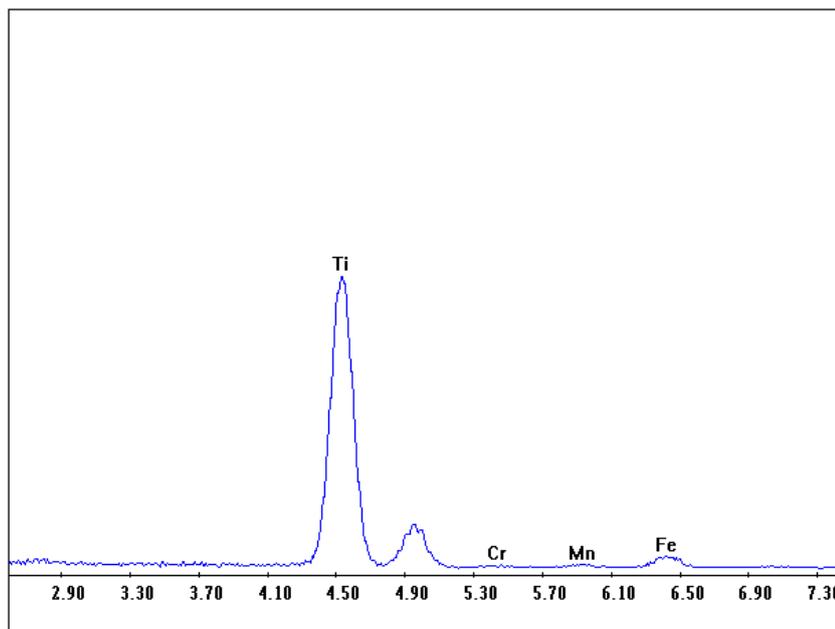


Fig. 5.4.2.XII - Analisi del carburo

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo</b>	/	/	/	0.72	/	4.40	85.00	1.07	1.66	7.16	/

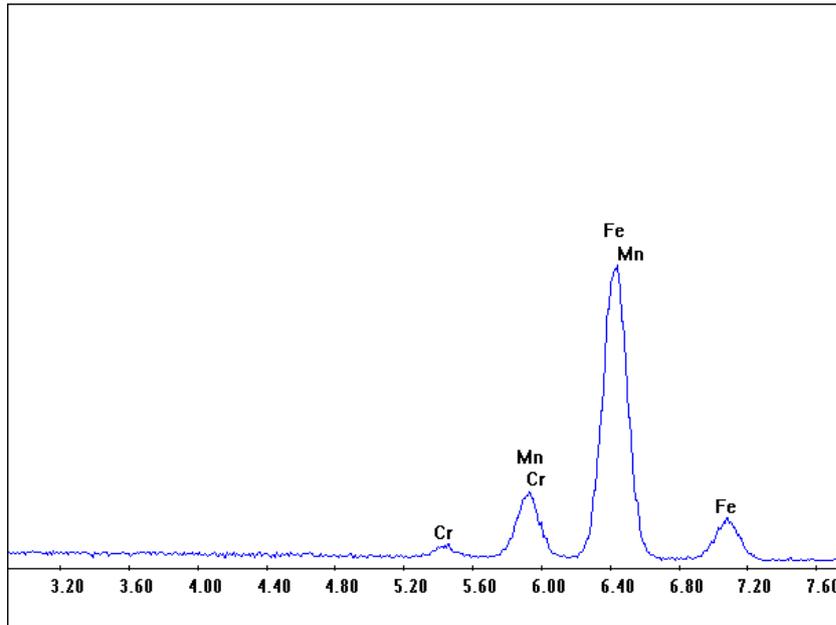


Fig. 5.4.2.XIII - Analisi del bordo grano

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Bordo grano</b>	/	/	/	/	/	/	/	1.73	15.65	82.62	/

Si nota come a bordo grano gli elementi maggiormente presenti sono quelli formatori di carburi mentre la quantità di titanio presente in lega si concentra, invece, nei carburi geometrici dispersi nel bulk.

CAMPIONE 4.15



Fig. 5.4.2.XIV - Carburo sul bordo grano e bordo grano stesso

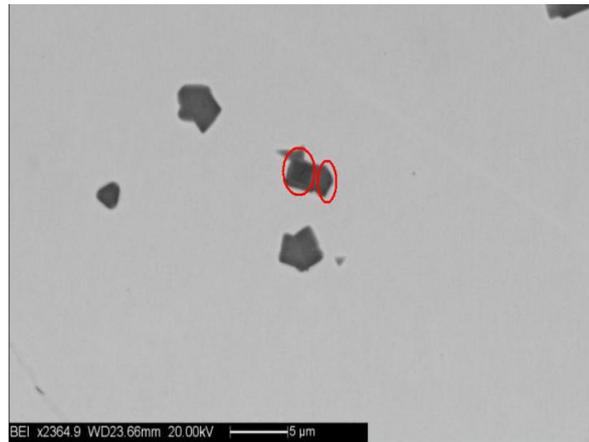


Fig. 5.4.2.XV - Due diversi carburi uno interno all'altro (scuro sx, chiaro dx)

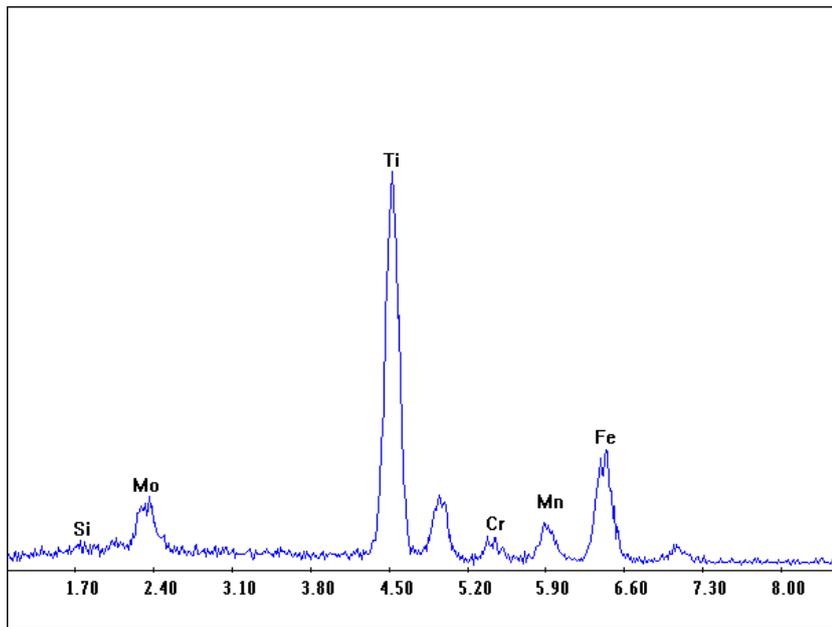


Fig. 5.4.2.XVI - Analisi carburo sul bordo grano

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo sul bordo</b>	/	/	/	0.53	8.73	/	48.95	3.88	8.35	29.56	/

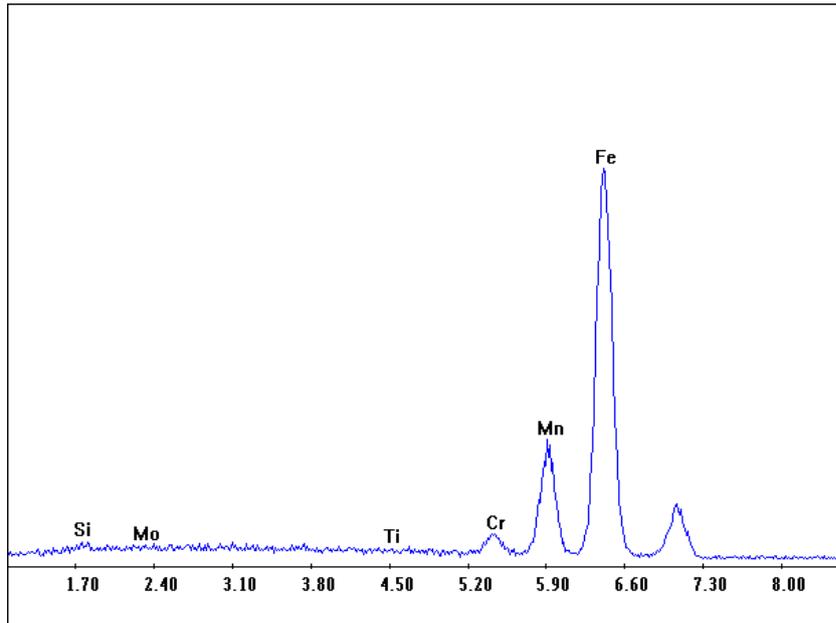


Fig. 5.4.2.XVII - Analisi a bordo grano

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Bordo grano</b>	/	/	/	0.55	0.49	/	0.25	2.42	18.28	78.02	/

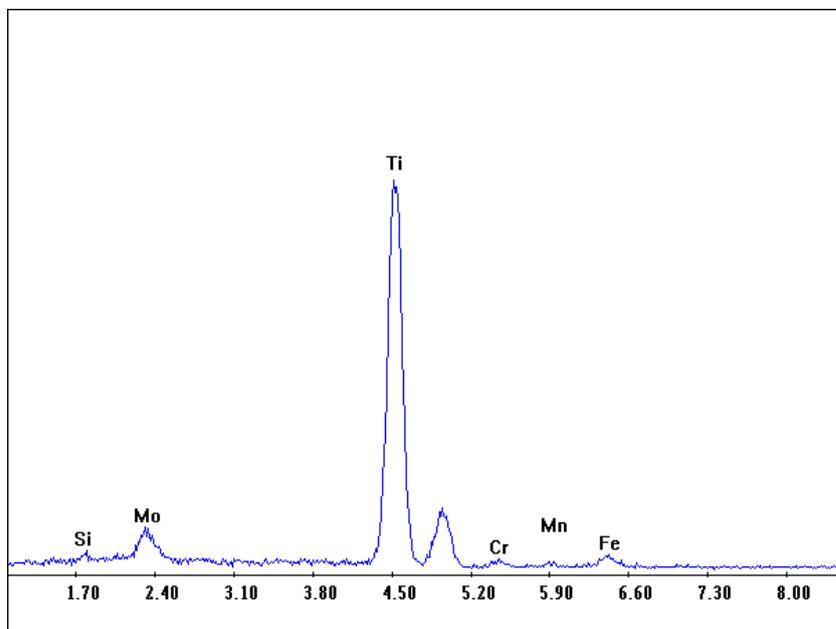


Fig. 5.4.2.XVIII - Analisi del carburo scuro sx

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo scuro sx</b>	/	/	/	0.57	7.88	/	85.72	1.00	0.74	4.09	/

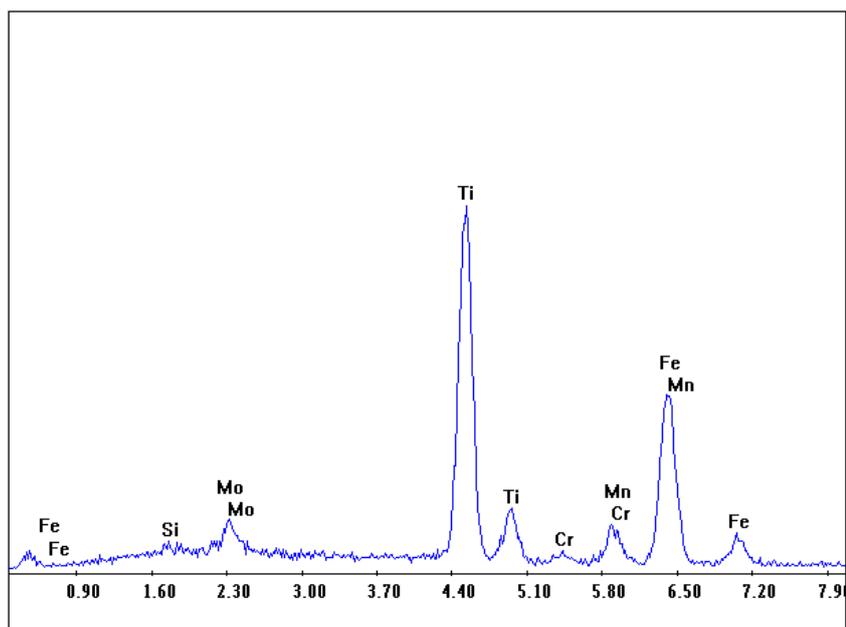


Fig. 5.4.2.XIX - Analisi del carburo chiaro dx

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburo chiaro dx</b>	/	/	/	0.72	5.11	/	42.43	1.32	7.77	42.65	/

Anche in questa analisi, come in quelle precedenti, si evidenzia un bordo grano quasi del tutto privo di tracce di titanio e ricco in Fe e Mn a differenza dei carburi sparsi nel bulk e presenti isolatamente a bordo grano.

L'analisi al microscopio ottico, affiancata a quella all'elettronico, mostra come, nel caso in cui i bordi grano dopo trattamento termico risultino puliti, la presenza di composti dispersi nella matrice è dovuta esclusivamente alla mancata solubilizzazione dei carburi di titanio.

I carburi che formano il reticolo infragile formatosi dopo un periodo di permanenza a determinate temperature presentano tenori di cromo e manganese considerevoli, perciò risulta semplice dedurre che il pericolo per l'efficienza dell'acciaio in fase di utilizzo è rappresentato proprio dalla riprecipitazione dopo solubilizzazione dei composti di questi elementi.

### 5.4.3 Diagrammi TTT

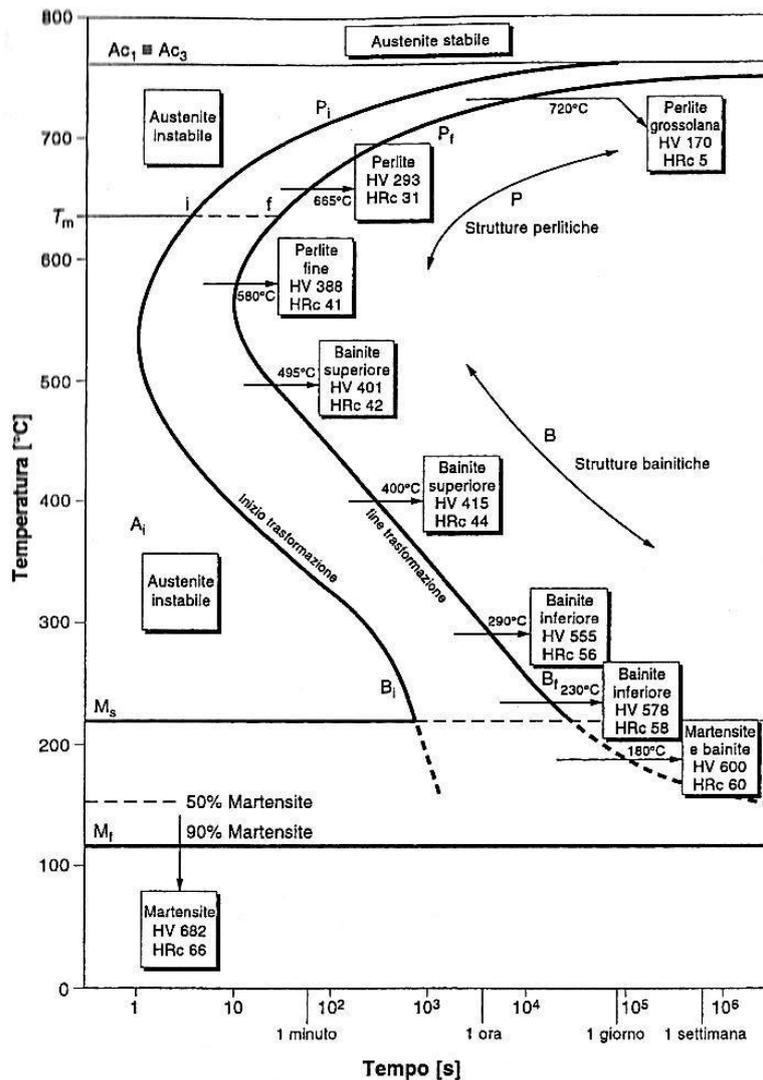


Fig. 5.4.3.1 - Diagramma di trasformazione isoterma di un acciaio eutettoidico.

Conosciuti anche come curve TTT o di Bain, questi diagrammi permettono di conoscere i tempi e le temperature alle quali si ha la trasformazione dell'austenite nelle diverse fasi. Se in un diagramma riportiamo la temperatura in ordinata e il logaritmo del tempo in ascissa si otterrà: la prima curva a sinistra che ci dà il tempo di incubazione della trasformazione dell'austenite alle varie temperature, mentre la curva a destra dello stesso diagramma rappresenta il luogo dei punti indicanti i tempi di fine trasformazione. La forma e la posizione di tali curve sono pesantemente influenzate dalla dimensione del grano austenitico, dalla disomogeneità di composizione del materiale e dalla presenza di fasi disperse che, indipendentemente dalla loro natura, abbreviano i tempi di trasformazione. Ad esempio, modeste concentrazioni di elementi che non si sciolgono nell'austenite in quanto presenti come carburi stabili (Ti, Nb, V e altri), azoturi (Ti, Nb, Al), inclusioni non metalliche (Al, S, Ce) o allo stato elementare (Pb) spostano verso sinistra le curve TTT.

In questo caso, durante il trattamento termico non si è riscontrata alcuna trasformazione di fase poiché anche se i campioni analizzati vengono temprati in acqua il contenuto di manganese nell'acciaio è sufficiente a mantenere l'austenite stabile anche a temperatura ambiente.

La suddivisione data dalla singola curva risultante sarà centrata esclusivamente sulla presenza o meno di carburi a bordo grano e sulla loro tipologia, permettendo così di realizzare una descrizione dettagliata della dinamica di riprecipitazione dei carburi.

L'analisi del bordo grano dei diversi campioni dell'acciaio prodotto dalla FAR S. p. A., dopo il trattamento, ha permesso di costruire un diagramma rappresentativo dell'andamento del fenomeno riprecipitativo dopo solubilizzazione.

Le temperature indagate non sono state scelte a caso, al di sotto dei  $600 \div 650$  °C l'acciaio studiato, dopo essere stato solubilizzato a 1120 °C per 2 ore e temprato in acqua fino a tale temperatura, raffreddando in aria non ha mostrato alcun segnale di cambiamento del bordo grano che è rimasto pulito. Questo ha condotto alla scelta di volgere l'analisi verso lo studio delle cinetiche di raffreddamento lento alle alte temperature poiché è proprio in questo intervallo che avviene la formazione del network infragilente che comporta la nascita di tutti quei difetti dannosi per il materiale.

Il risultato è mostrato nel grafico seguente:

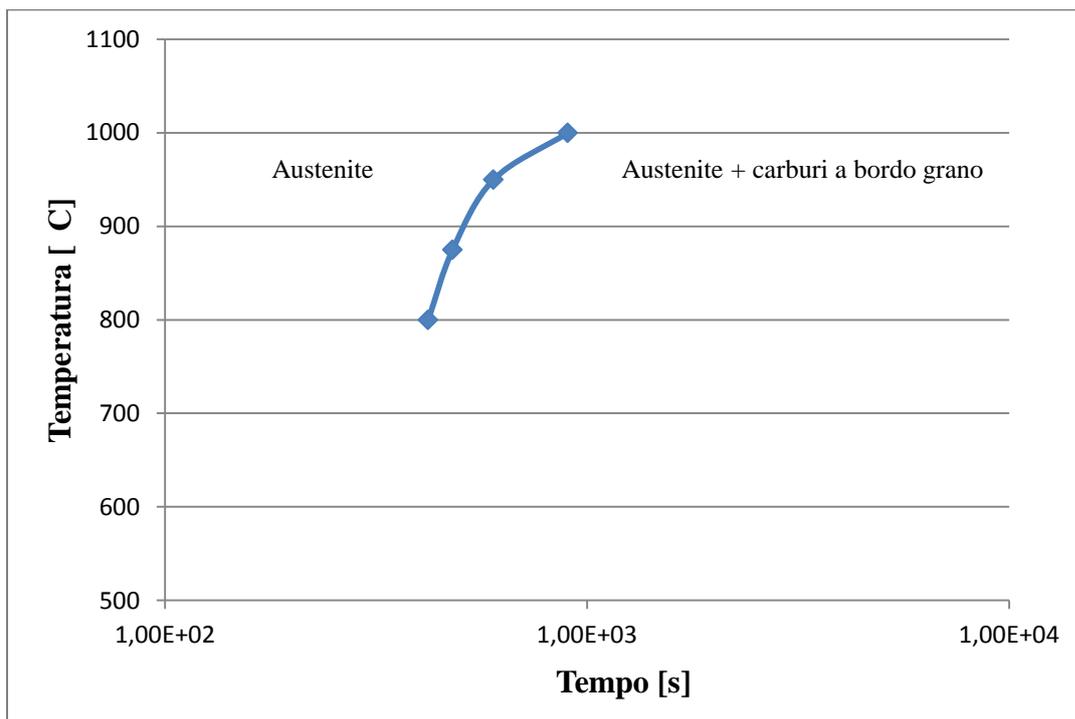


Fig. 5.4.3.II - Curva TTT di riprecipitazione dei carburi durante il raffreddamento dopo solubilizzazione per il 1° set di campioni. I punti rappresentano il momento di inizio formazione del reticolo infragilente.

Confrontando il grafico ottenuto con quelli presenti in letteratura si nota che, con i trattamenti effettuati, si è raggiunta una delineazione della dinamica di riprecipitazione incompleta,

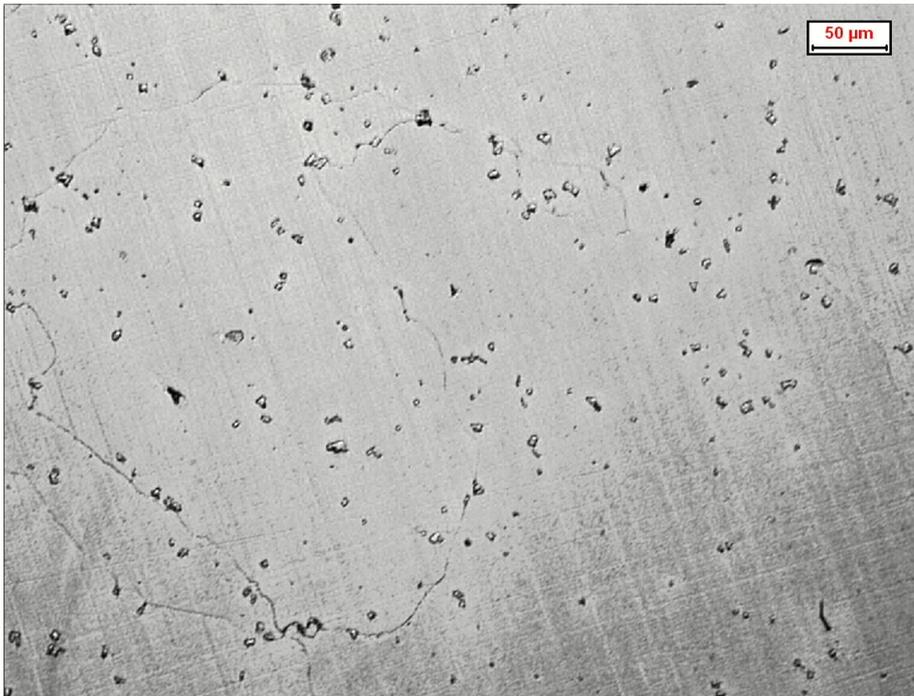
dall'inclinazione della curva si intuisce che ci si sta avvicinando al naso della stessa ma non si riesce a valutarne l'andamento completo.

L'obiettivo dei trattamenti effettuati sul secondo set di campioni è appunto quello di cercare l'andamento della curva di riprecipitazione nella parte finale in modo da individuare la dinamica complessiva.

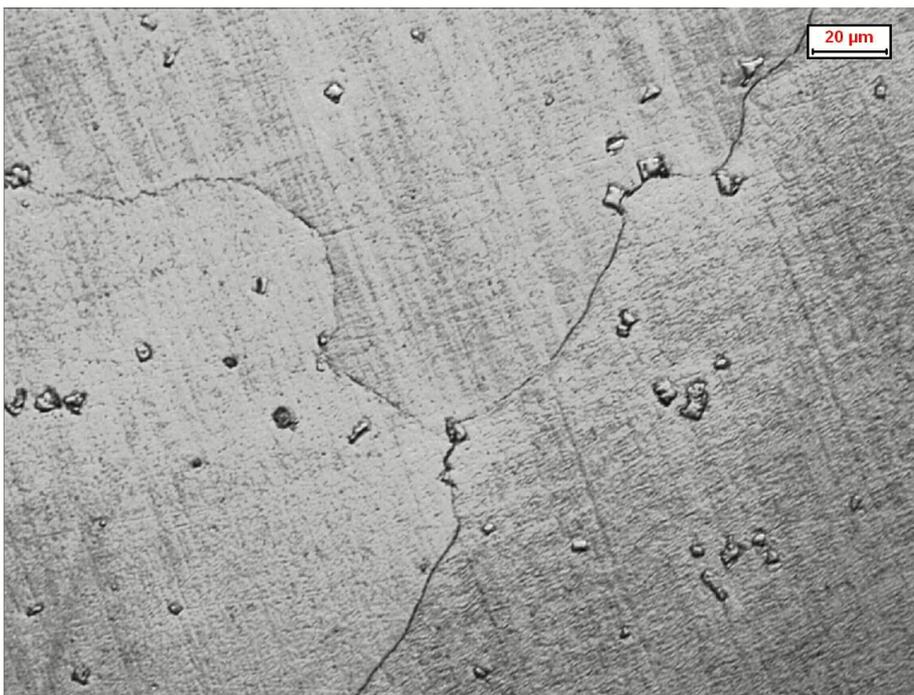
## 5.5 Campioni Cubici (2° Set)

### *5.5.1 Analisi micrografica*

CAMPIONE DI TEMPRA (solubilizzazione a 1120 °C e raffreddamento istantaneo in acqua)

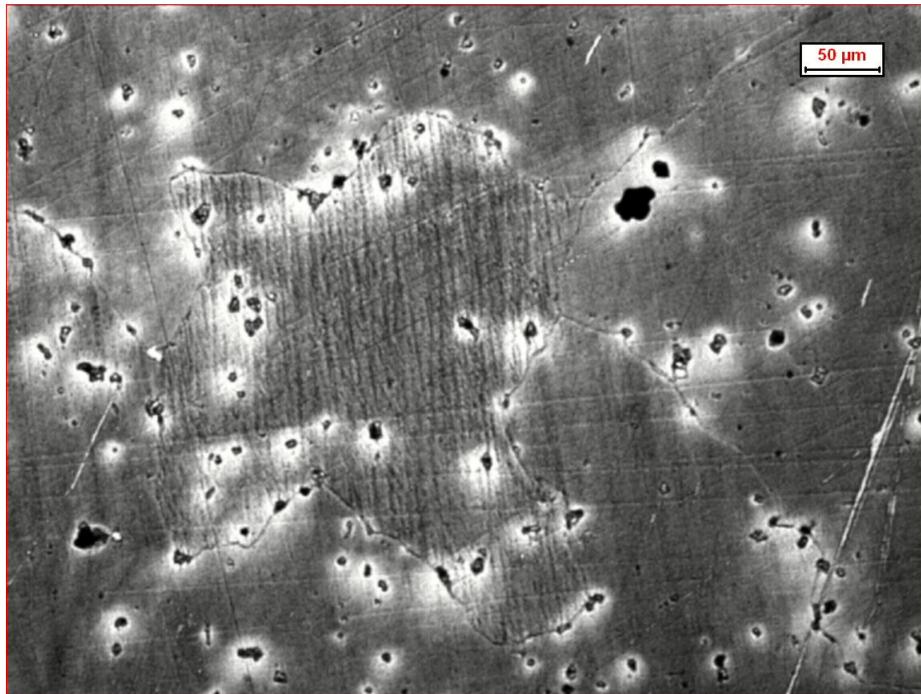


*Fig. 5.5.1.I – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

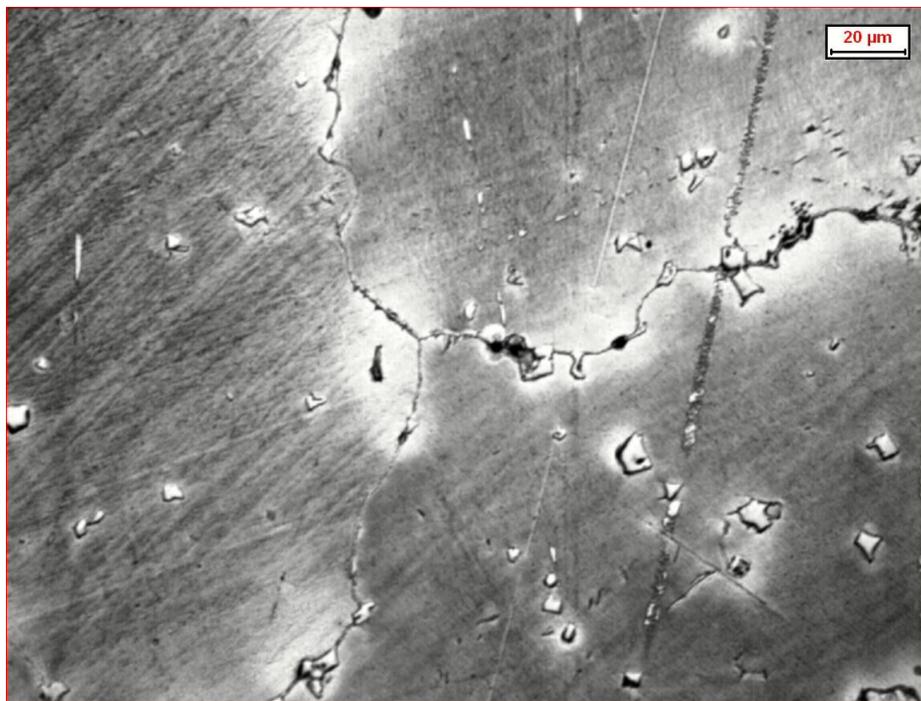


*Fig. 5.5.1.II – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 5.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 750 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



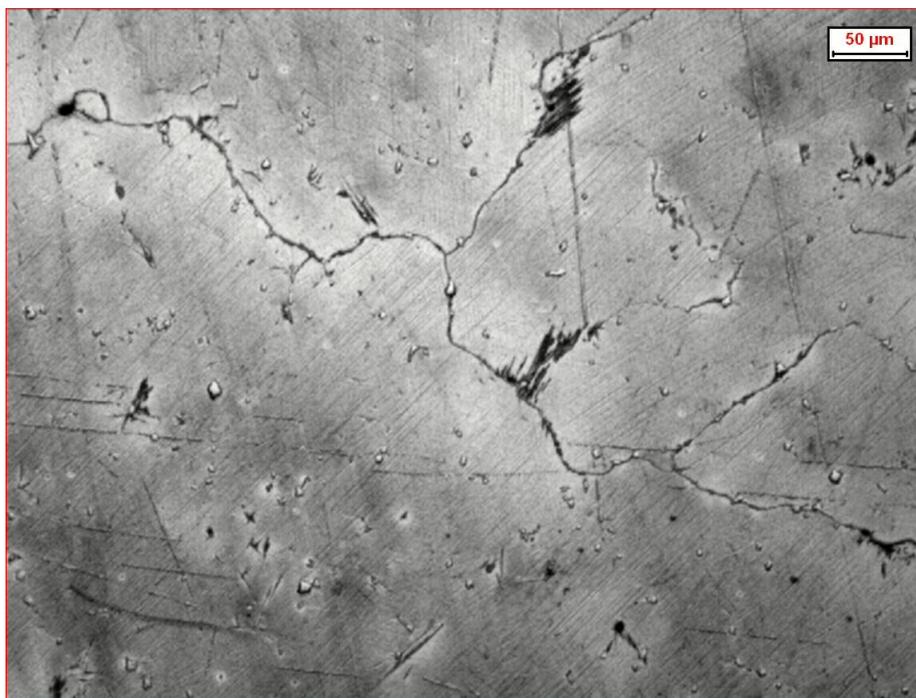
*Fig. 5.5.1.III – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



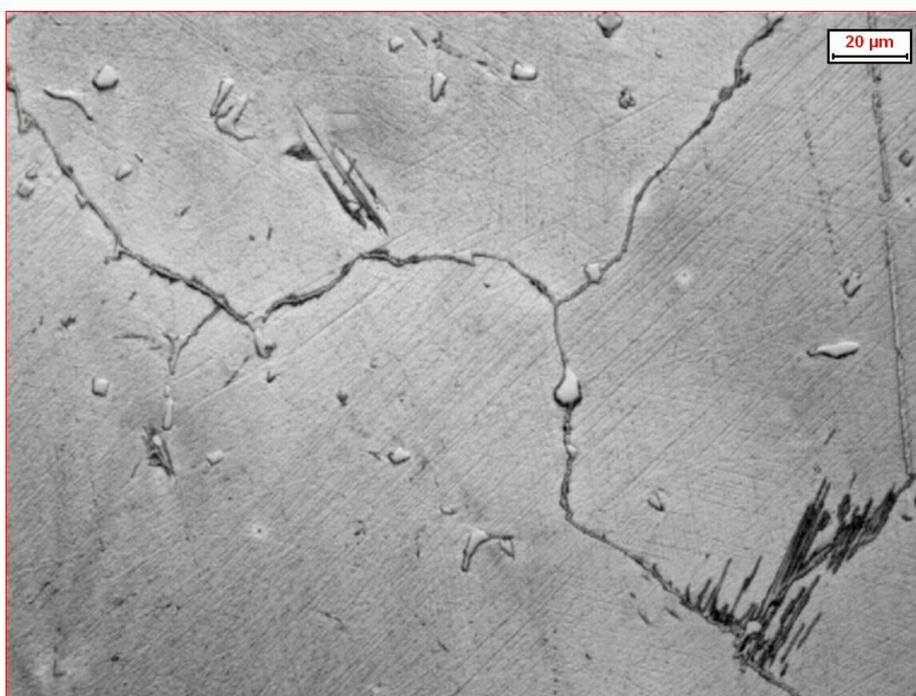
*Fig. 5.5.1.IV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

I carburi geometrici sono quelli derivanti da una mancata solubilizzazione all'interno della matrice austenitica mentre al bordo grano si nota già la comparsa dei riprecipitati infragilenti.

CAMPIONE 5.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 750 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)

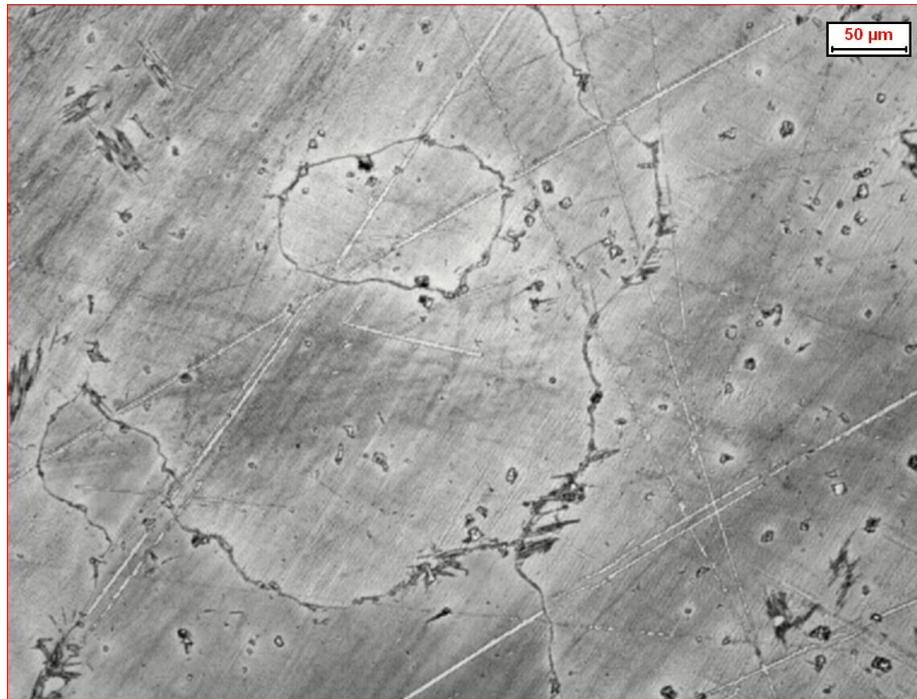


*Fig. 5.5.1.V – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

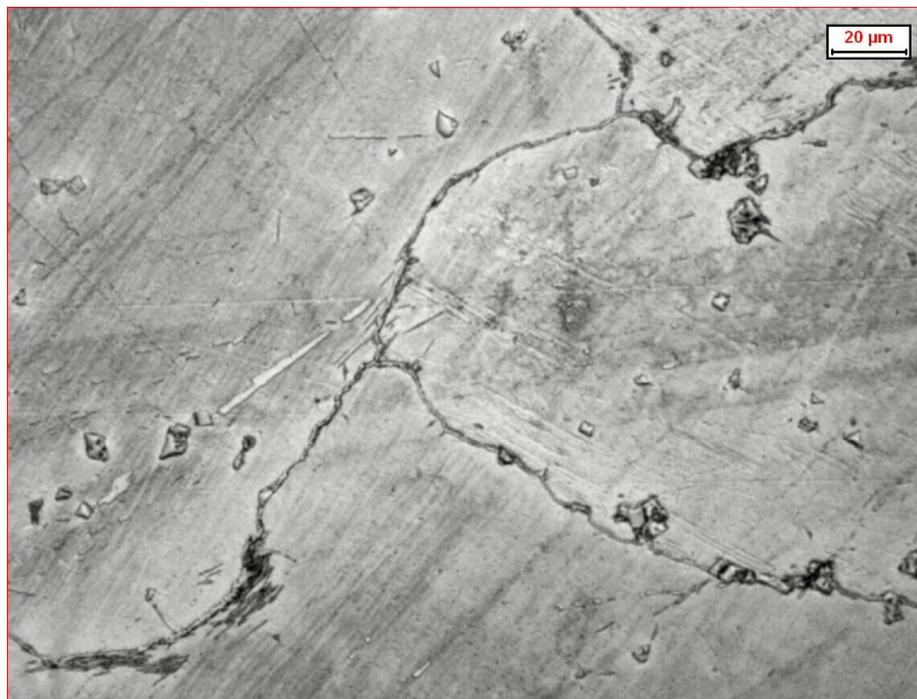


*Fig. 5.5.1.VI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 5.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 750 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)



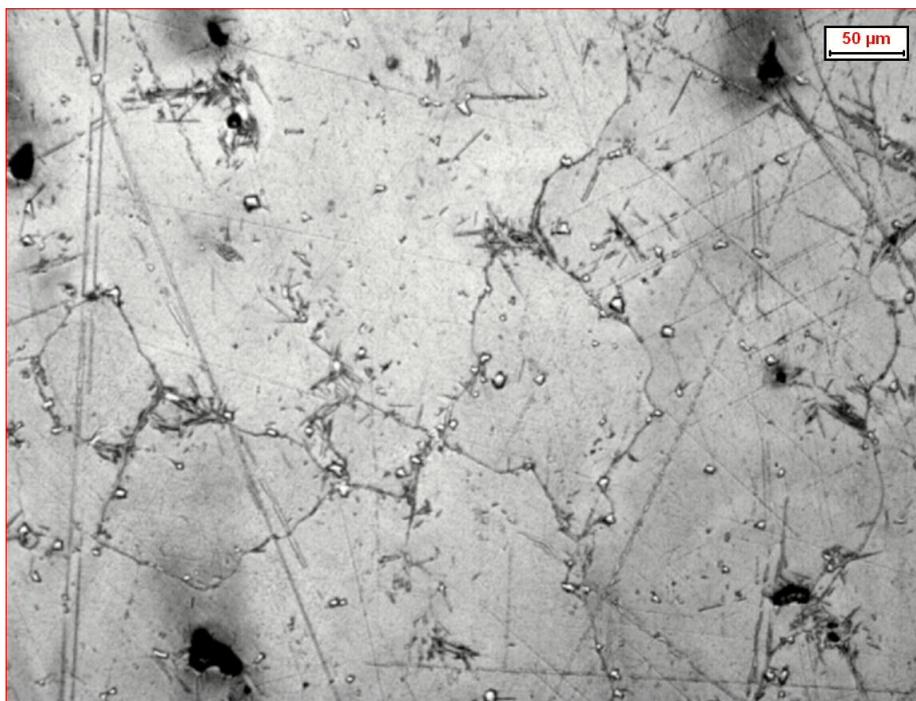
*Fig. 5.5.1.VII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



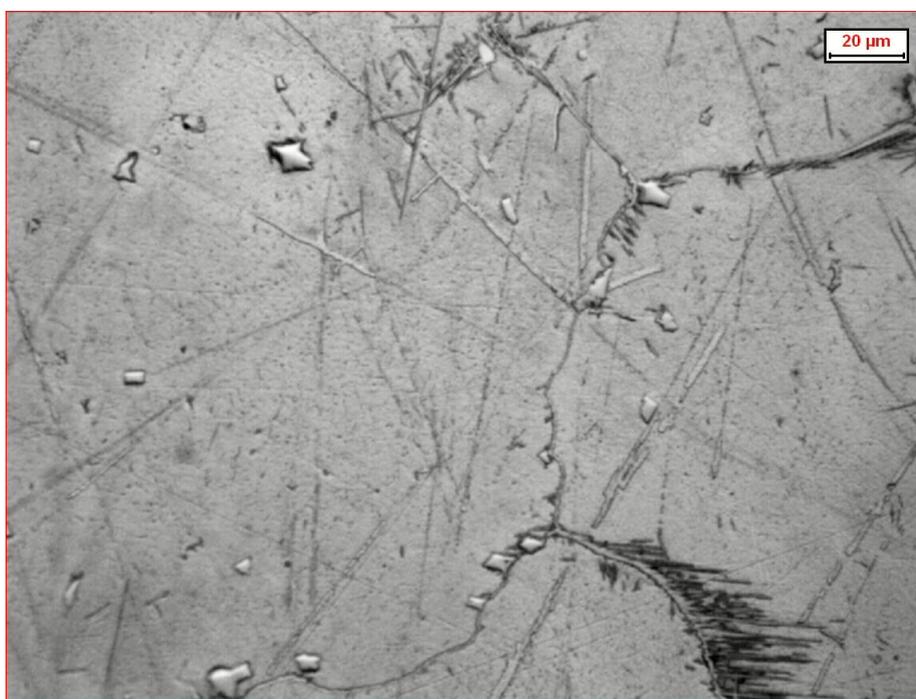
*Fig. 5.5.1.VIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Il reticolo a bordo grano è completamente formato, all'interno del grano si può vedere esclusivamente la presenza dei carburi di titanio geometrici.

CAMPIONE 5.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 750 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)

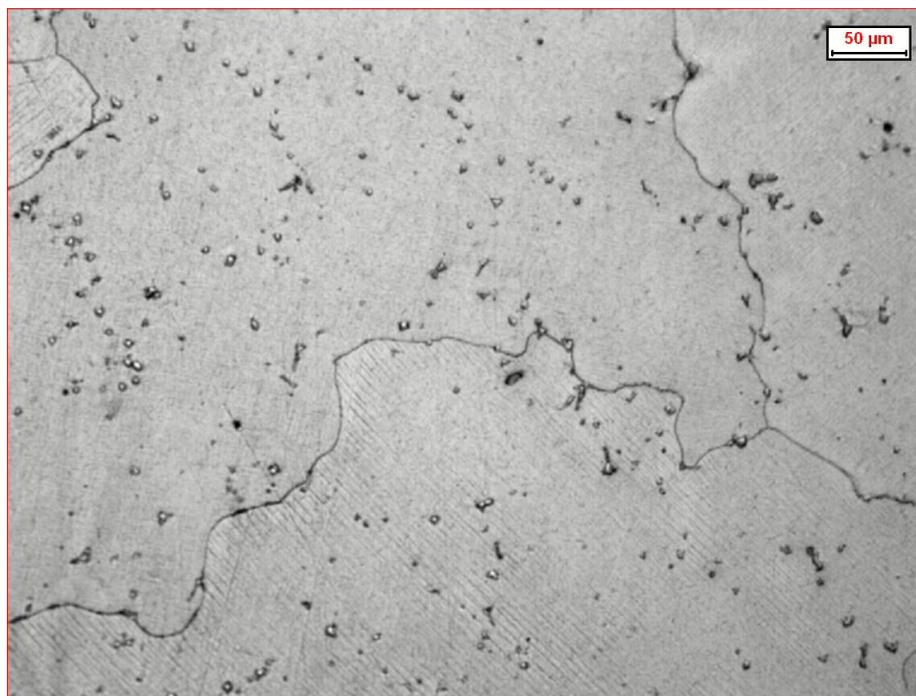


*Fig. 5.5.1.IX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

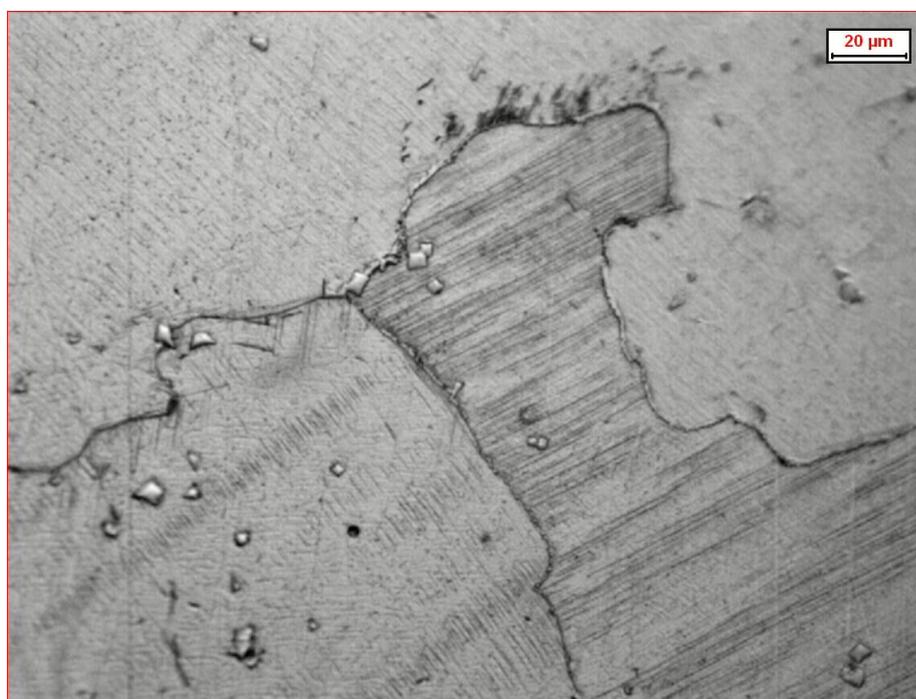


*Fig. 5.5.1.X – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 6.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 700 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)

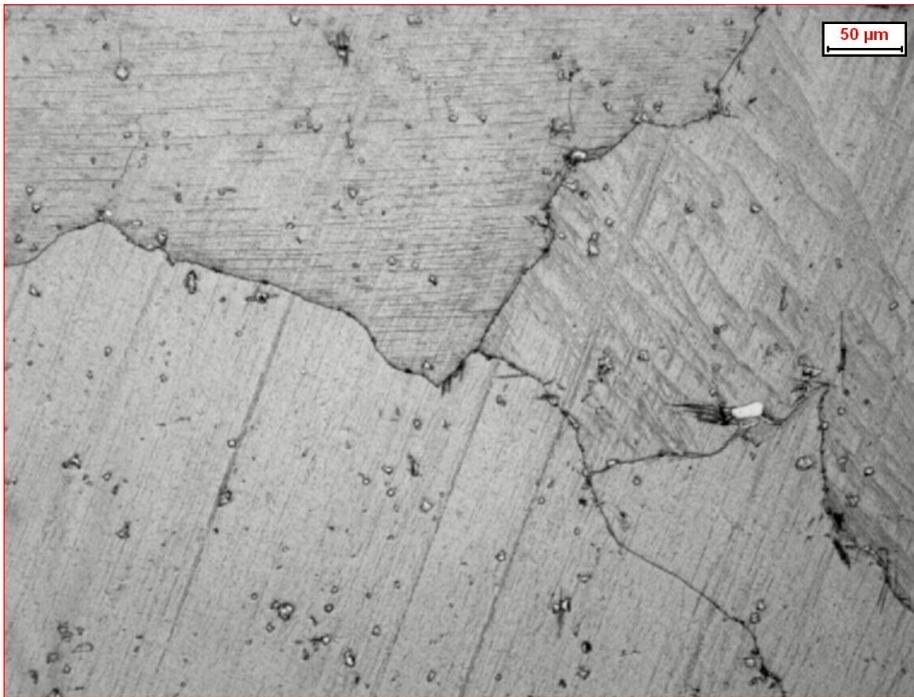


*Fig. 5.5.1.XI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

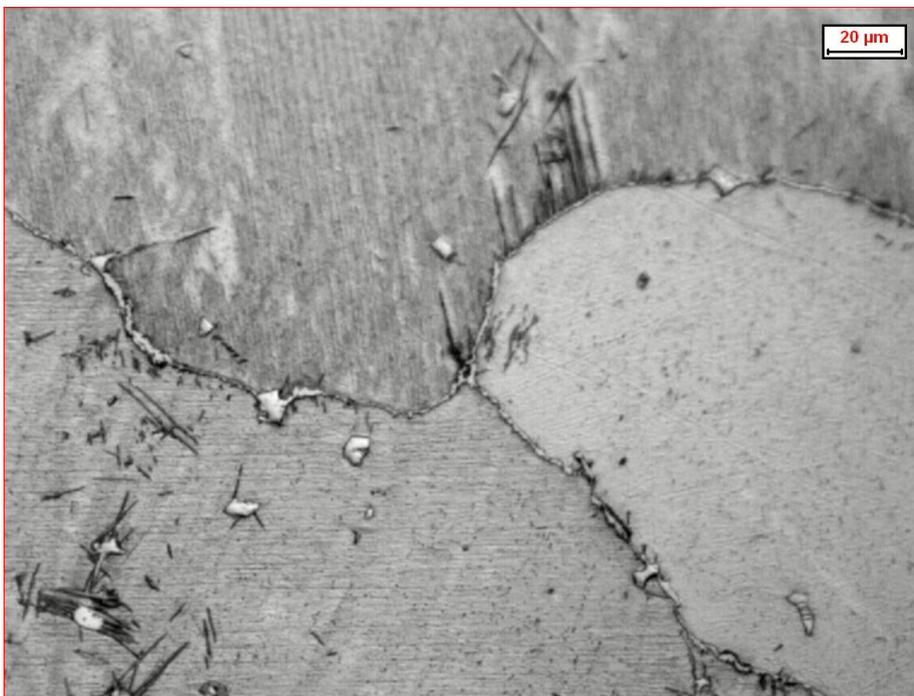


*Fig. 5.5.1.XII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 6.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 700 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)



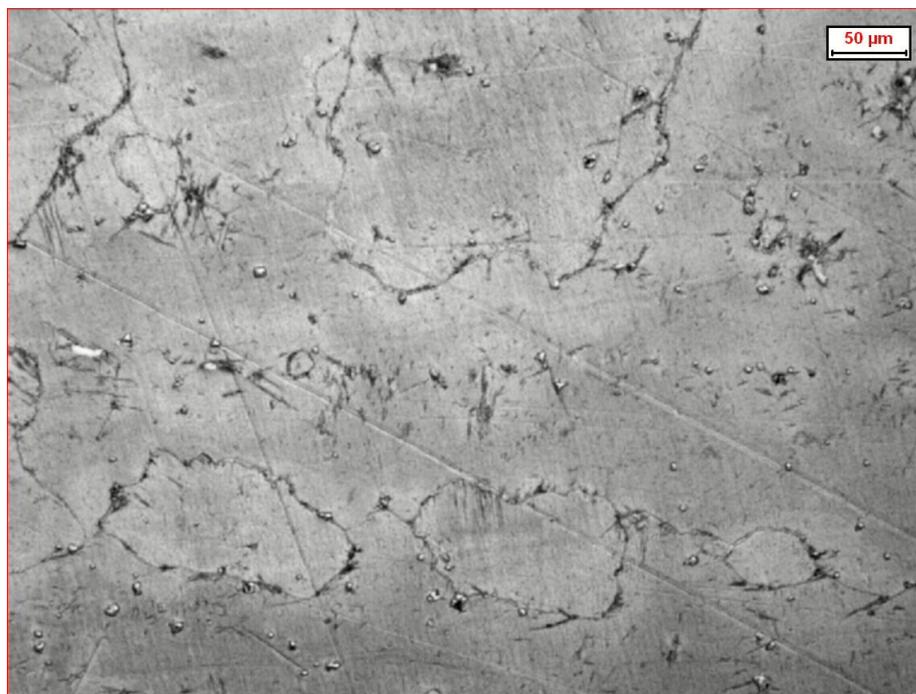
*Fig. 5.5.1.XIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



*Fig. 5.5.1.XIV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Con l'aumentare del tempo di permanenza la situazione peggiora sempre più e i riprecipitati, cambiando forma, iniziano a diffondersi anche verso il centro del grano.

CAMPIONE 6.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 700 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)

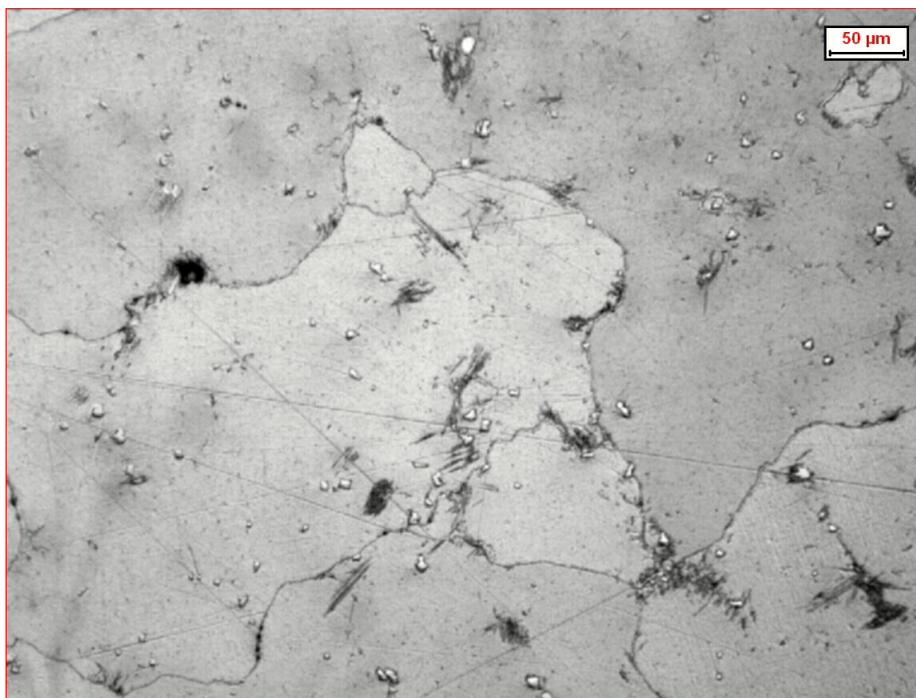


*Fig. 5.5.1.XV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

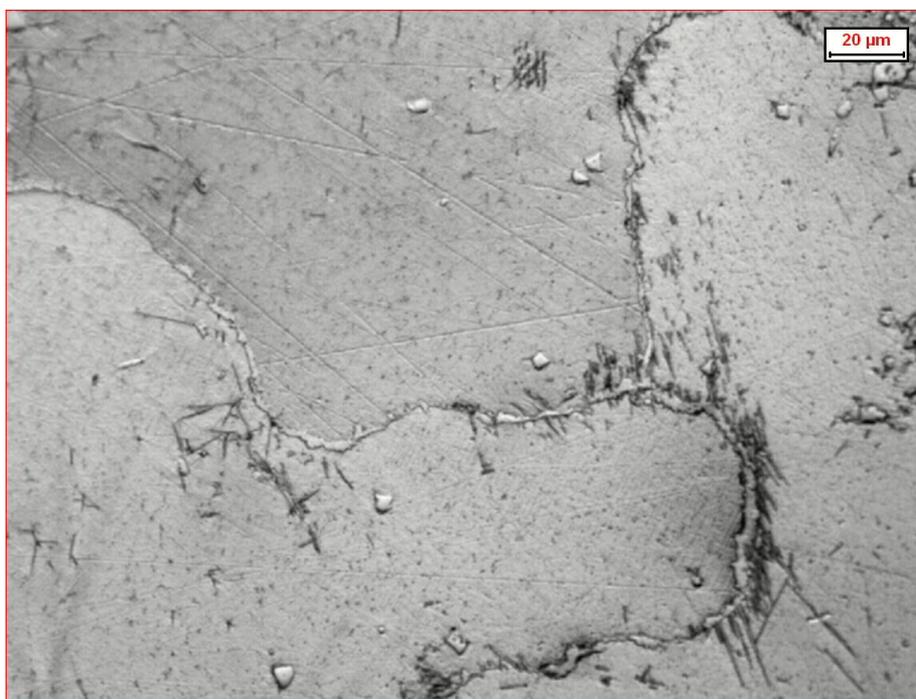


*Fig. 5.5.1.XVI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 6.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 700 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)

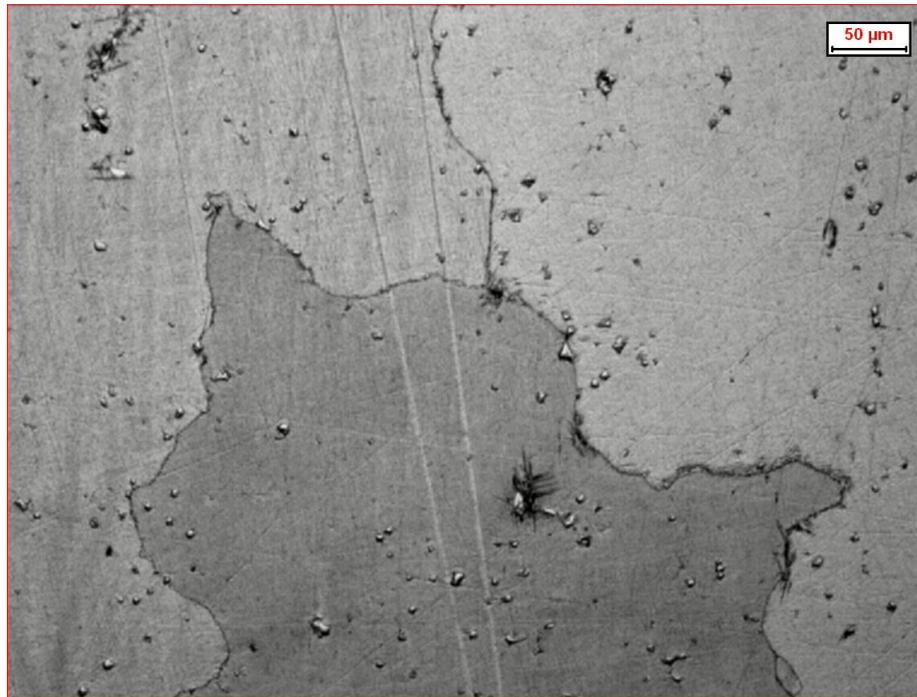


*Fig. 5.5.1.XVII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

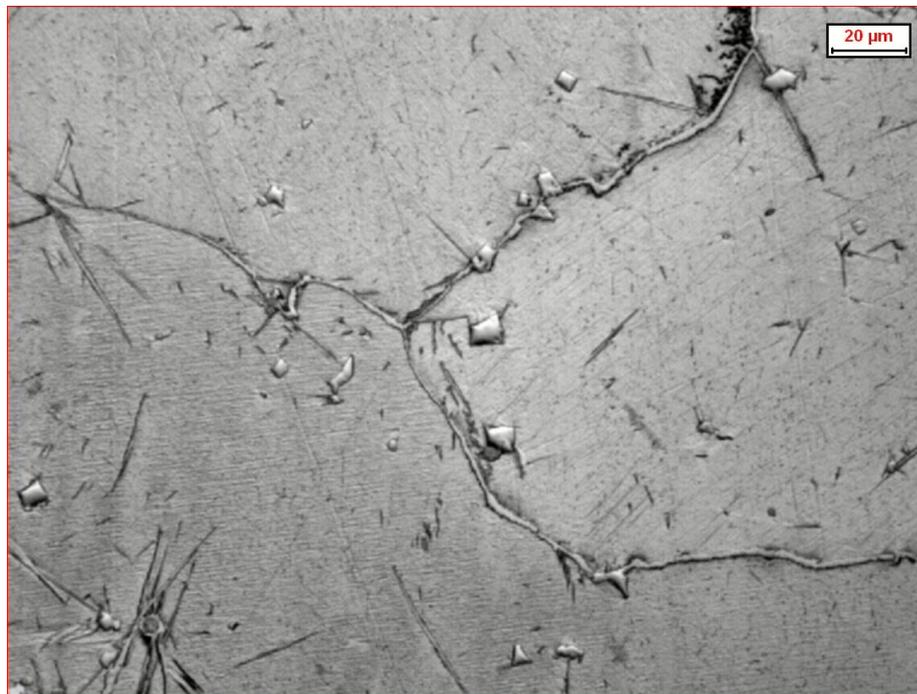


*Fig. 5.5.1.XVIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 7.5 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 650 °C – 5 min e raffreddamento in acqua)



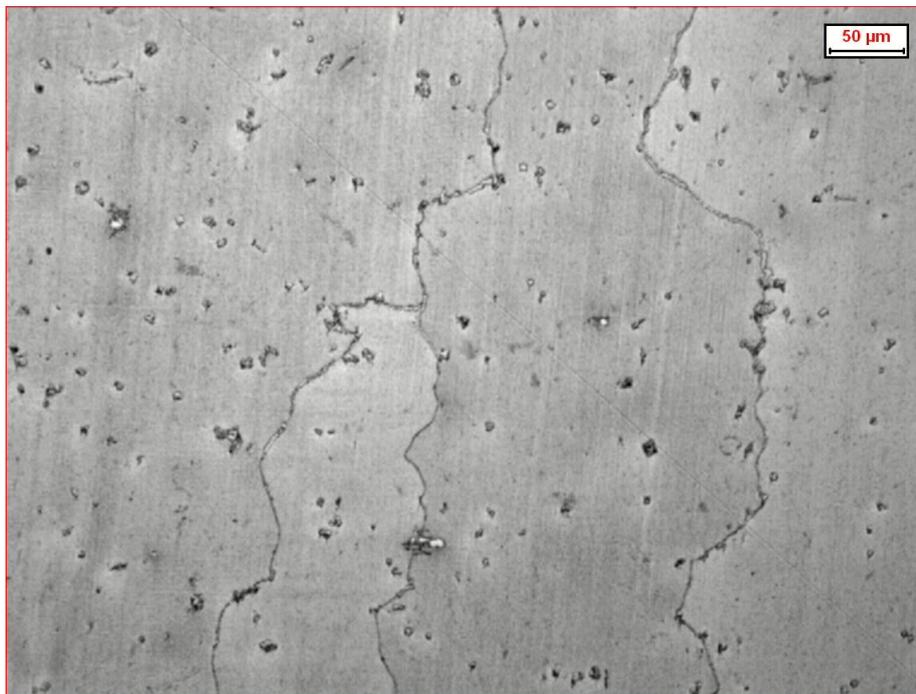
*Fig. 5.5.1.XIX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



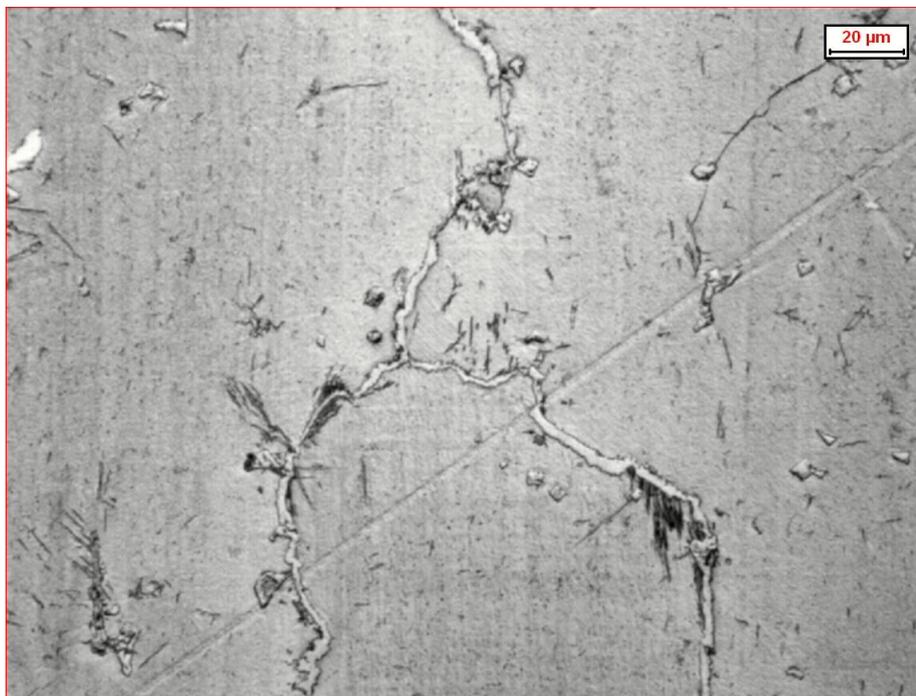
*Fig. 5.5.1.XX – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

In alcuni punti lungo il brodo grano e nei pressi dei punti tripli inizia a prendere forma e ad ingrossarsi il network carburico.

CAMPIONE 7.10 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 650 °C – 10 min e raffreddamento in acqua)



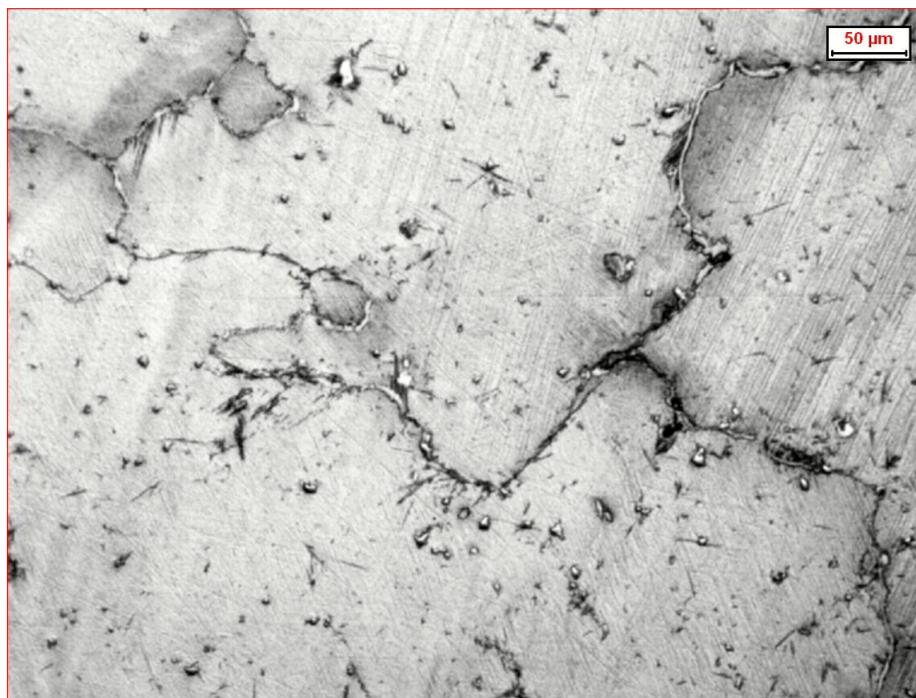
*Fig. 5.5.1.XXI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



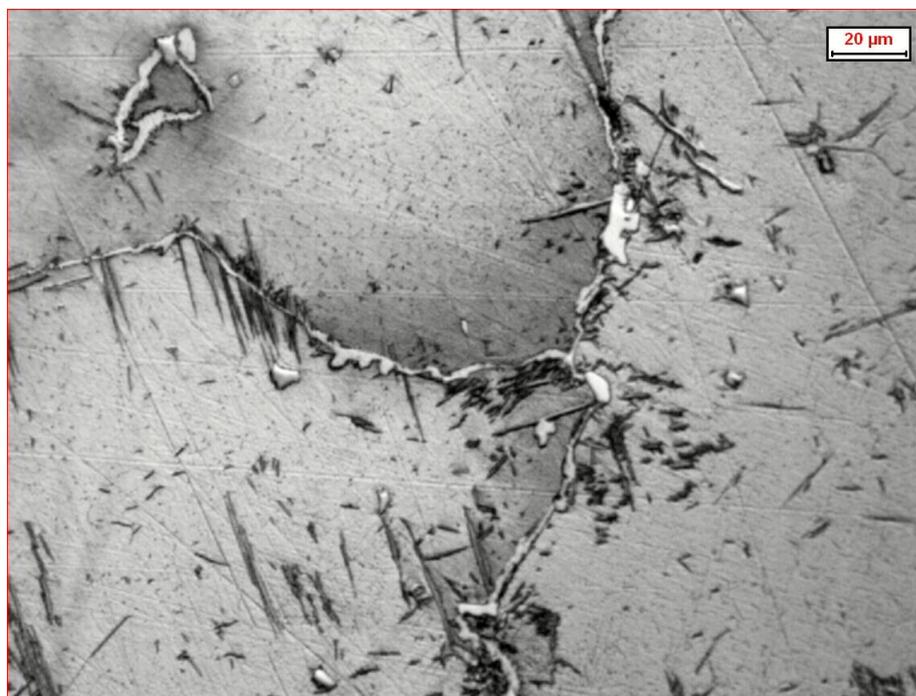
*Fig. 5.5.1.XXII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

Si è raggiunta la completa formazione del reticolo e i riprecipitati iniziano ad allungarsi verso il centro del grano.

CAMPIONE 7.15 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 650 °C – 15 min e raffreddamento in acqua)

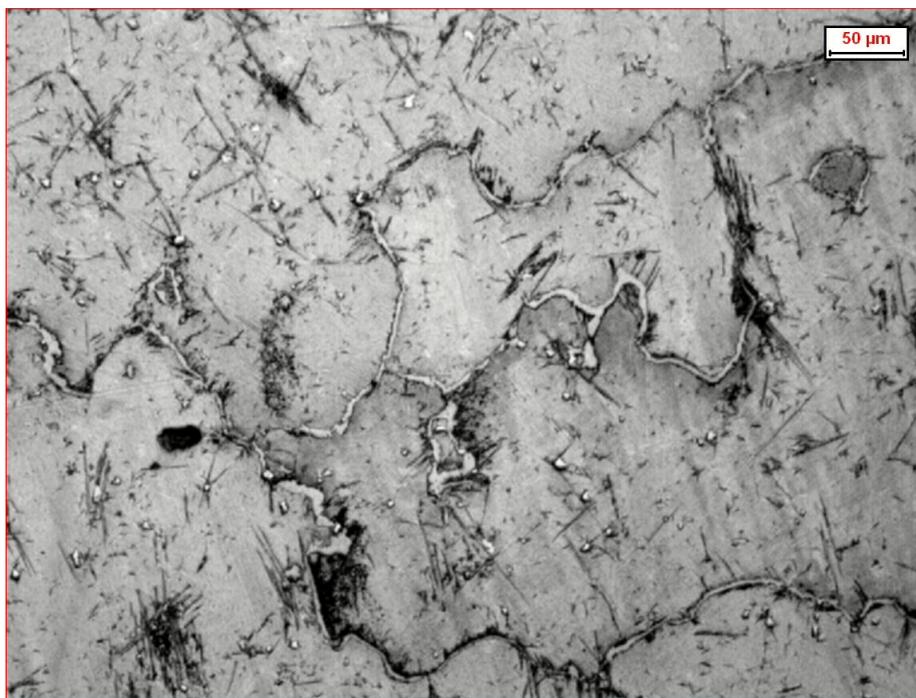


*Fig. 5.5.1.XXIII – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*

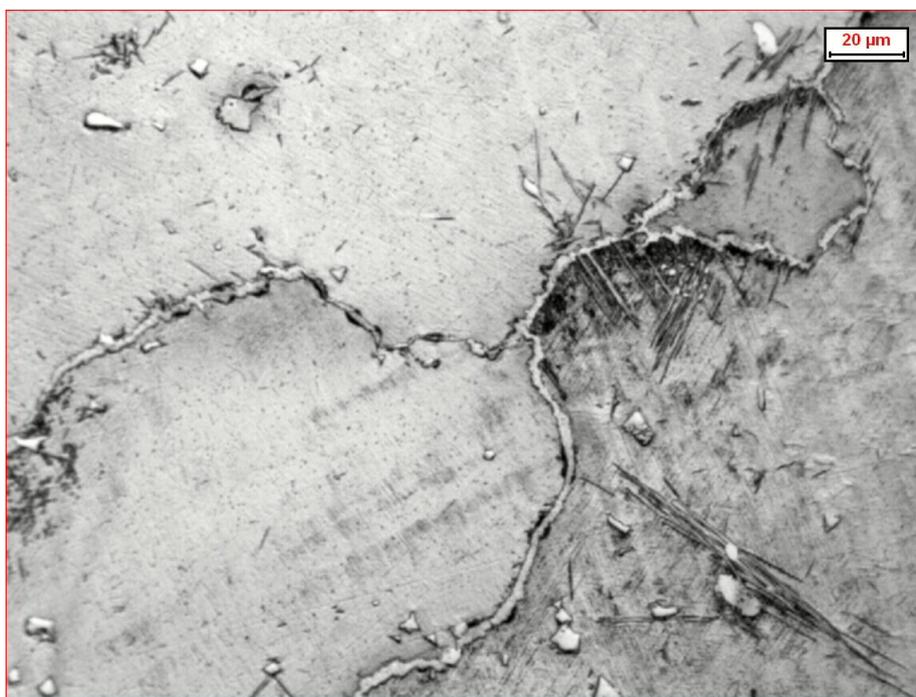


*Fig. 5.5.1.XXIV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

CAMPIONE 7.20 (solubilizzazione a 1120 °C, tratt. a 650 °C – 20 min e raffreddamento in acqua)



*Fig. 5.5.1.XXV – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 200X*



*Fig. 5.5.1.XXVI – Analisi microstrutturale al microscopio ottico 500X*

### 5.5.2 Analisi al SEM

Dei campioni appartenenti al secondo set sono stati analizzati come rappresentativi i provini 5.20 e 7.15, l'analisi come in precedenza si è concentrata principalmente sui bordi grano e sui precipitati ivi diffusi.

Le immagini riportate nel capitolo sono ottenute da elettroni retrodiffusi (backscattering).

#### CAMPIONE 5.20

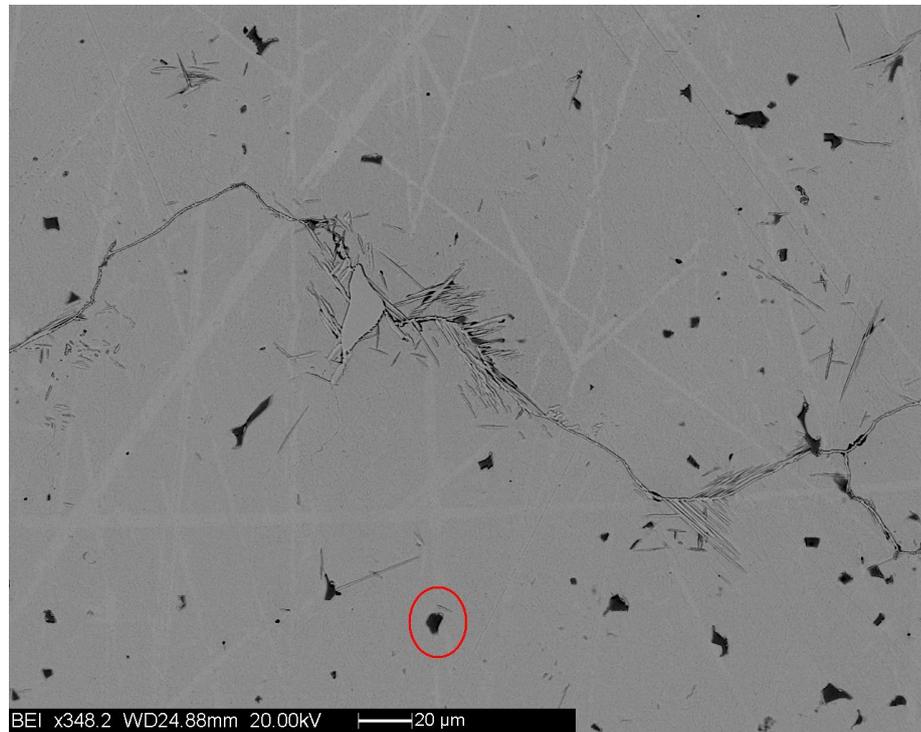
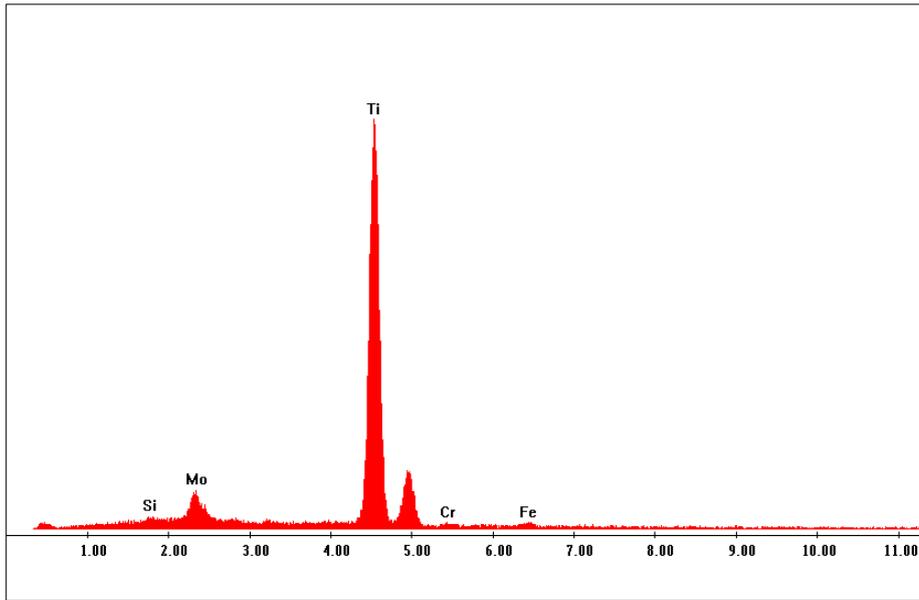


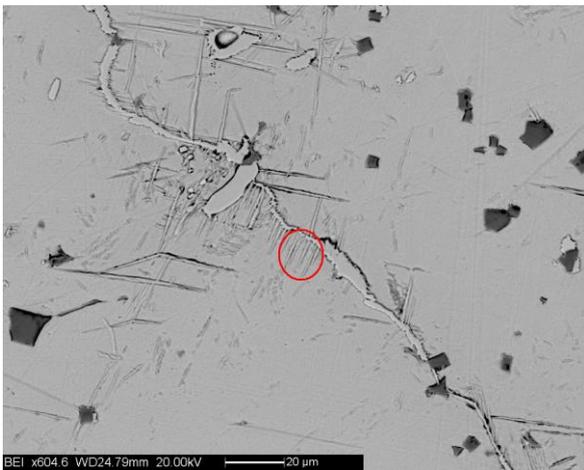
Fig. 5.5.2.1 – Carburo in centro grano



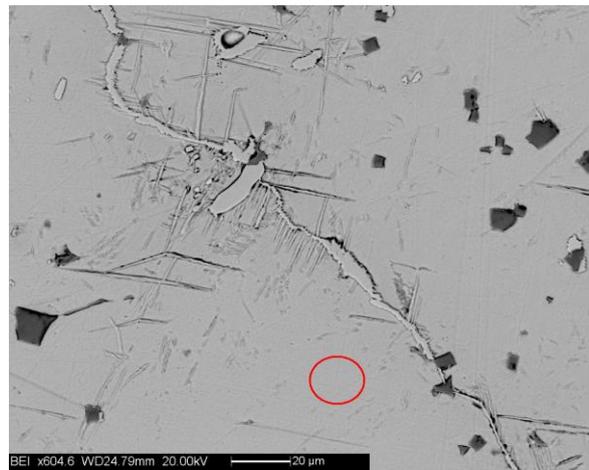
*Fig. 5.5.2.II – Analisi del carburo in centro grano*

Come nei campioni appartenenti al 1° set di trattamenti i carburi geometrici dispersi nel bulk sono carburi di titanio che non si sono ridisciolti nella matrice durante il trattamento di solubilizzazione

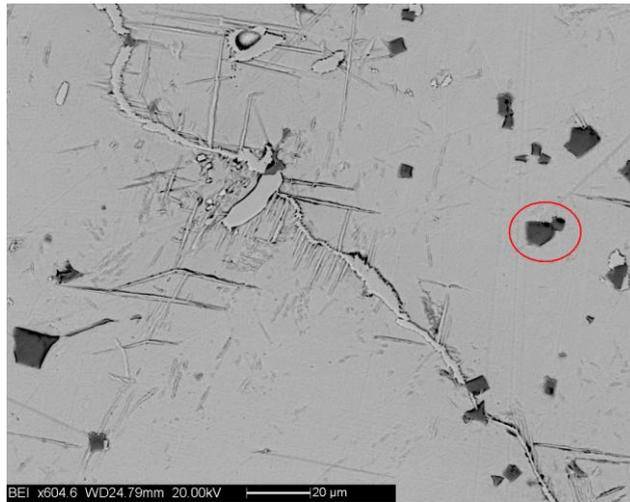
*CAMPIONE 7.15*



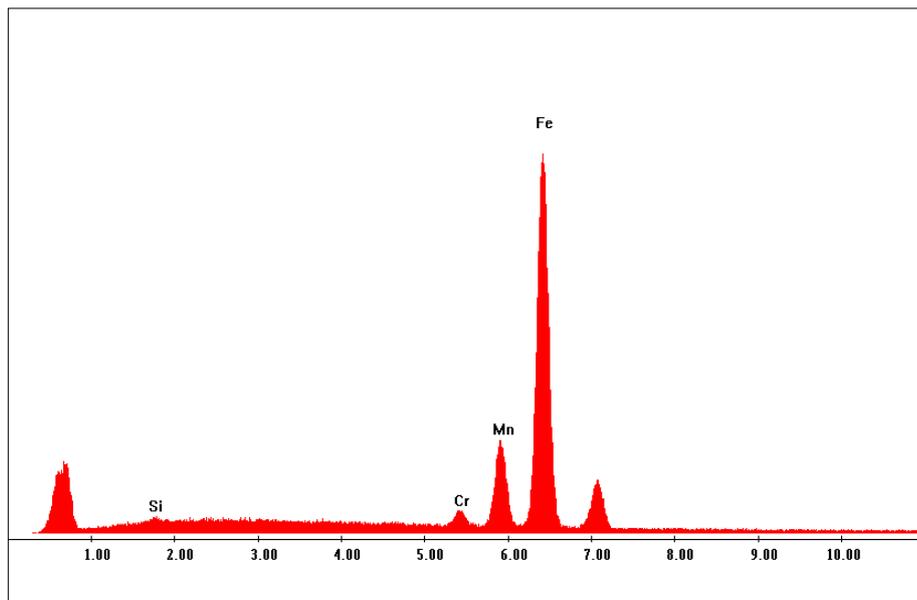
*Fig.5.5.2.III – Carburi aciculari riprecipitati*



*Fig.5.5.2.IV – Matrice*

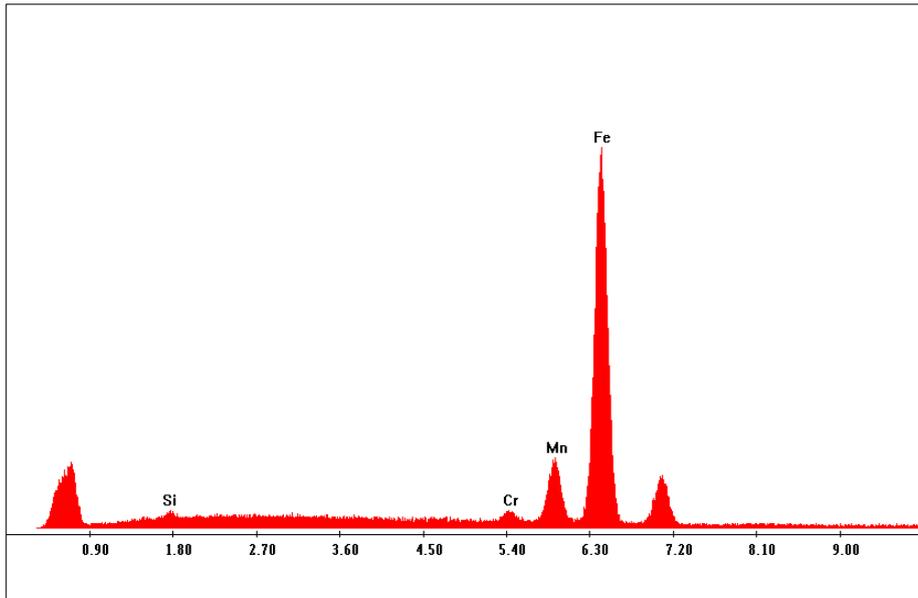


*Fig.5.5.2. V – Carburo in centro grano*

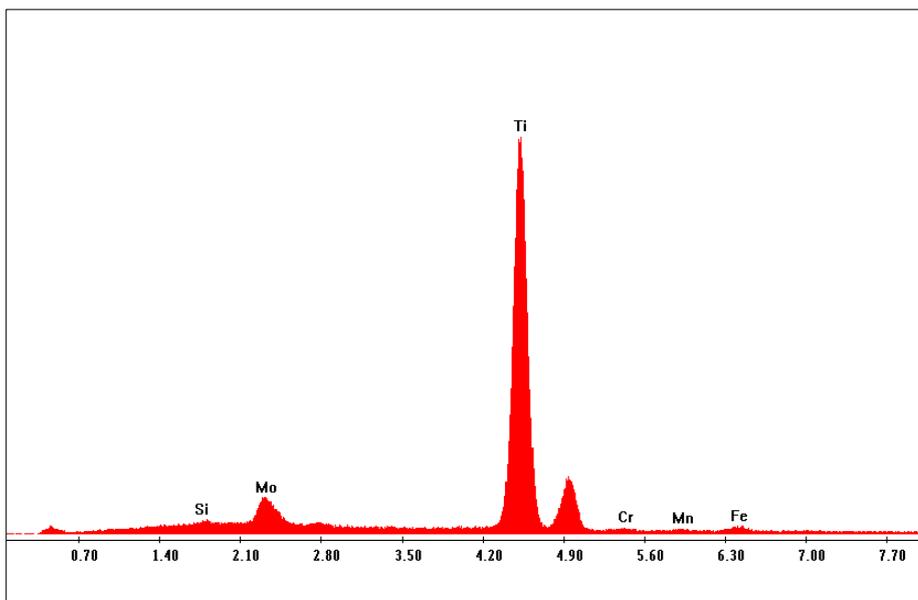


*Fig.5.5.2.VI – Analisi dei carburi aciculari riprecipitati*

Wt%	O	Mg	Al	Si	Mo	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn
<b>Carburi aciculari</b>	/	/	/	0.41	/	/	/	1.97	16.13	81.50	/



*Fig.5.5.2.VII – Analisi della matrice*



*Fig.5.5.2.VIII – Analisi del carburo in centro grano*

Dall'analisi qualitativa eseguita, la matrice compare più povera in Mn e Cr rispetto al bordo grano, ciò è indice dell'avvenuta riprecipitazione di carburi di tali elementi favorita sia termodinamicamente sia a causa della riduzione della solubilità del carbonio nell'austenite. I riprecipitati di forma allungata presenti nella matrice e quelli che dipartono dal bordo grano e si estendono verso il centro risultano essere carburi dello stesso tipo di quelli formanti il reticolo.

### 5.5.3 Diagrammi TTT

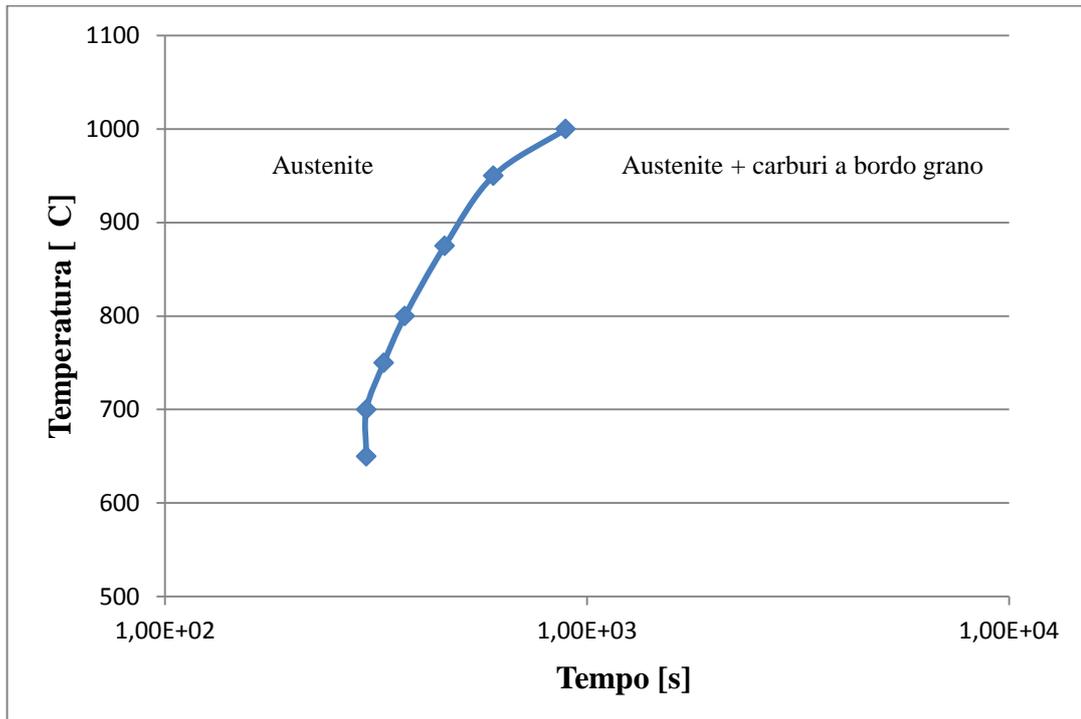


Fig. 5.5.3 - Curva TTT finale di riprecipitazione dei carburi durante il raffreddamento dopo solubilizzazione

La curva raffigurata nel grafico permette di delineare l'andamento generale della dinamica di riprecipitazione dei carburi a bordo grano per l'acciaio austenitico al manganese analizzato, i punti che ne hanno permesso l'individuazione rappresentano il tempo al quale a tale temperatura si ha la completa formazione del reticolo infragilente che circonda i grani.

Si è riusciti a costruire l'andamento fino al raggiungimento del naso della curva (in linea coi risultati presenti in letteratura), l'indagine è stata condotta all'interno di questo range di temperature poiché esso rappresenta l'intervallo vero e proprio di interesse dell'azienda. Come detto in precedenza raffreddamenti lenti a temperature inferiori (dopo tempra iniziale del pezzo fino a 600 ÷ 650 °C) non causano riprecipitazione a bordo grano e quindi si è scelto di soffermarci principalmente sulla prima parte della curva, situazione comunque più vicina alle caratteristiche del reale impiego e movimentazione dei getti, all'interno dell'azienda, dal forno di solubilizzazione alla vasca di raffreddamento e tra i diversi reparti.

Per l'andamento della dinamica di riprecipitazione dopo solubilizzazione a temperature inferiori ai 650 °C si può ipotizzare, entro certi limiti, che la curva si sviluppi in modo analogo a quelle già presenti in letteratura e assuma la caratteristica forma a C.

## 5.6 Prove Di Resilienza

Il trattamento termico di solubilizzazione, nella produzione degli acciai Hadfield, ha come scopo il miglioramento della tenacità di questi. I carburi eutettici e quelli precipitati a bordo grano durante la fase di raffreddamento dopo colata vengono ridisciolti nella matrice austenitica e il repentino raffreddamento che ne segue permette di bloccare la riprecipitazione di tali composti. La tenacità è correlata al grado di riprecipitazione, man mano che il reticolo infragilente a bordo grano prende forma cala il valore dell'energia assorbita ad impatto dal materiale e, come vedremo successivamente, si passa da una frattura transgranulare di tipo duttile ad una intergranulare di tipo fragile.

Al fine di minimizzare il fenomeno di riprecipitazione dei carburi a bordo grano è necessario considerare tre parametri fondamentali: la composizione chimica dell'acciaio, la velocità di raffreddamento e lo spessore del getto.

La scelta di utilizzare tali materiali per impieghi nel settore minerario, per la lavorazione di inerti etc. è dovuta non tanto alla loro resistenza all'abrasione, che seppur elevata è paragonabile a quella di altri acciai temprati, ma soprattutto alla loro tenacità che risulta essere molto più elevata di altri acciai resistenti all'abrasione [37].

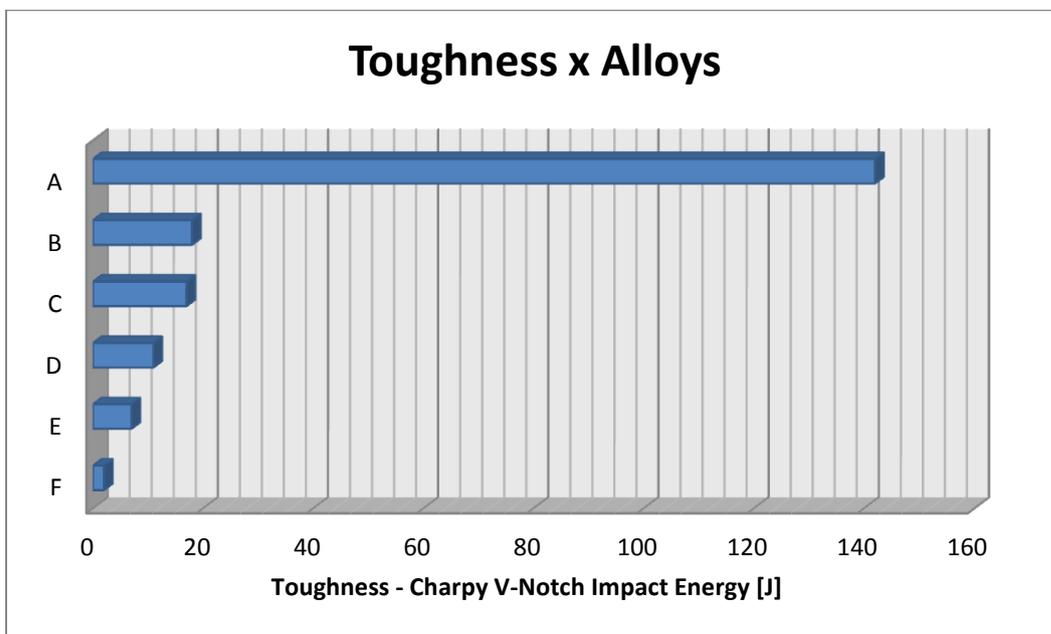


Fig. 5.6.I – Caratteristiche di tenacità di diverse leghe adottate in applicazioni abrasive: A – Acciaio Hadfield; B – Tenore di manganese basso; C – Acciaio martensitico basso legato con 0,3% di C; D – 0,6% C-Cr-Mo lega perlitica; E – Acciaio martensitico basso legato con 0,4% di C; F – Ghisa bianca ad alto tenore di Cr [37].

Dalle foto analizzate nei paragrafi precedenti si è visto come, allo stato grezzo, il materiale prima di essere temprato presenti una struttura ricca di precipitati sia in centro che a bordo grano a causa dell'elevata presenza, nel bagno, di elementi formatori di carburi.

La fragilità di questa struttura viene migliorata col successivo trattamento termico dove la rapidità della fase di raffreddamento e la stabilità dell'austenite a temperatura ambiente scongiurano il pericolo della riprecipitazione e della formazione di cricche.

Il valore di tenacità risultante sarà influenzato enormemente dal grado di riprecipitazione presente che dipende dallo spessore dei getti, all'aumentare di questo aumenta il pericolo della presenza di carburi dannosi, e dalle caratteristiche di raffreddamento. La formazione del network infragilente a bordo grano è favorita al di sotto degli  $800 \div 850$  °C a causa della diminuzione della solubilità del carbonio nell'austenite, con conseguente aumento della tendenza a precipitare dei carburi di ferro, cromo e manganese.

Le tipologie di carburi riprecipitati che influenzano, più o meno pesantemente, la tenacità dell'acciaio al manganese sono principalmente:

- Carburi discontinui con morfologia perlitica,
- Carburi aciculari che si estendono all'interno della matrice austenitica,
- Carburi continui a formare un reticolo lungo il bordo grano.

L'ultima tipologia di carburi è la più dannosa per le proprietà meccaniche, soprattutto per quanto riguarda la tenacità perché provoca un pesante infragilimento del materiale. Quello che analizzeremo attraverso le prove di resilienza sarà il legame esistente tra la tipologia di riprecipitazione presente all'interno della struttura e il valore di tenacità ottenuto, lo scopo è quello di determinare la sensibilità del materiale al variare delle caratteristiche del reticolo di carburi a bordo grano.

Dai provini di partenza forniti dall'azienda sono state selezionate alcune combinazioni di tempo e temperatura relative al trattamento termico subito dopo solubilizzazione al fine di valutare come al variare della struttura indagata varia il valore della tenacità del materiale.

Per ogni tipologia di provino sono state effettuate tre prove, i campioni utilizzati sono stati tagliati tramite troncatrice in parallelepipedi di dimensioni 10 x 10 x 55 mm. Qui di seguito viene riportata la classificazione dei campioni in questione e i relativi risultati della prova di resilienza senza intaglio (valutati come media tra i valori ottenuti dalle tre prove).

CAMPIONI	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]	TENACITA' [J]
A	1000	5	191
B	1000	10	137,3
C	950	5	183,7
D	950	10	132,1
E	875	10	45,8
F	800	10	34,6
G	750	15	17,9

Tab. 5.6 – Valori di tenacità relativi ai campioni trattati termicamente

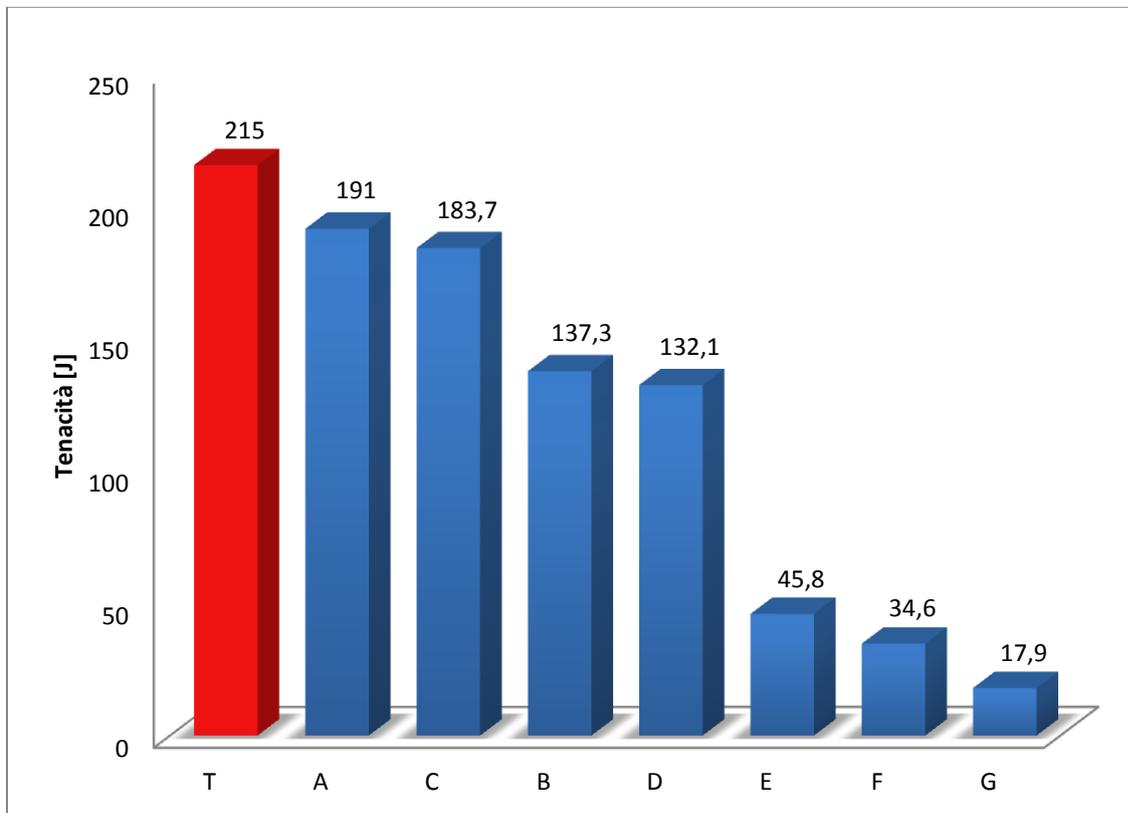


Fig. 5.6.II – Valori di tenacità ottenuti dalle prove di resilienza

La tenacità del materiale mantiene valori elevati finché il fenomeno riprecipitativo non porta alla formazione del reticolo infragilente a bordo grano. Nel grafico è stato riportato pure il valore di tenacità dell'acciaio temprato direttamente in acqua dopo solubilizzazione (" T " colonna rossa – dati forniti dall'azienda). Dalla curva di Bain ottenuta sperimentalmente sappiamo che nei campioni B e D il network di carburi a bordo grano si è

già formato ma, date le alte temperature, la solubilità del carbonio nell'austenite rimane sufficientemente elevata e la quantità di carburi che precipitano non è fondamentalmente drastica.

Nei campioni E, F e G invece, l'azione combinata delle basse temperature, che influenzano la solubilità del carbonio abbassandola, con i tempi di permanenza più lunghi causa una diminuzione di tenacità del materiale considerevole.

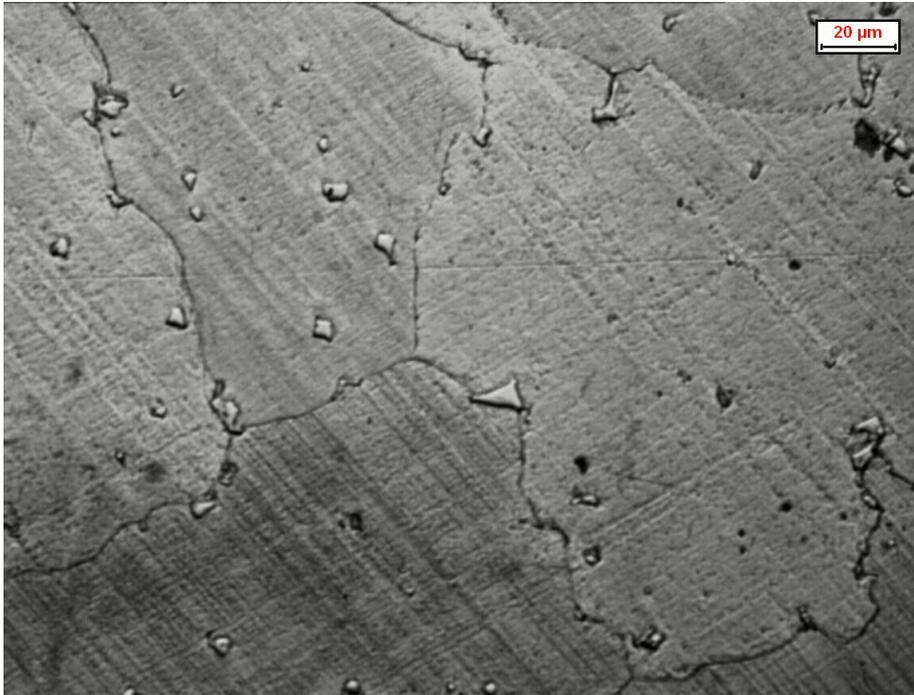
L'interesse principale di tali prove rimane quello di considerare il legame esistente tra la struttura dell'acciaio e il valore di tenacità corrispondente ottenuto attraverso le prove di resilienza, ciò ci permetterà di valutare quanto la fragilità del materiale sia sensibile alla variazione delle caratteristiche del fenomeno riprecipitativo.

Come effettuato già in precedenza, i campioni rotti durante la prova sono stati sezionati, inglobati, lucidati, attaccati e ne è stata studiata la struttura al microscopio ottico.

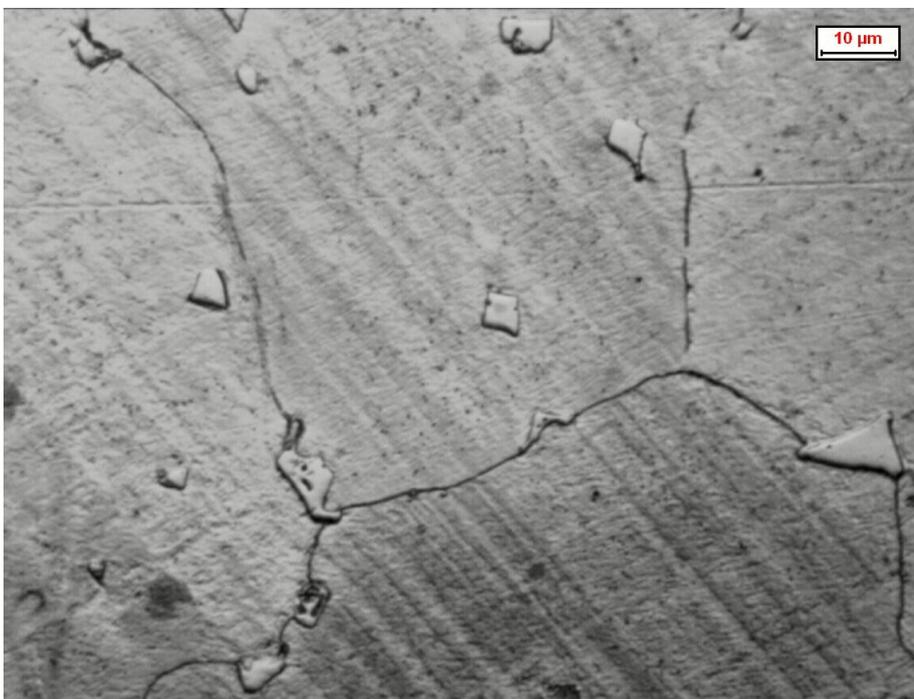
L'attacco in questo caso è stato portato utilizzando lo stesso reagente per un tempo di 8 secondi circa.

## 5.6.1 Analisi micrografica

### CAMPIONE A



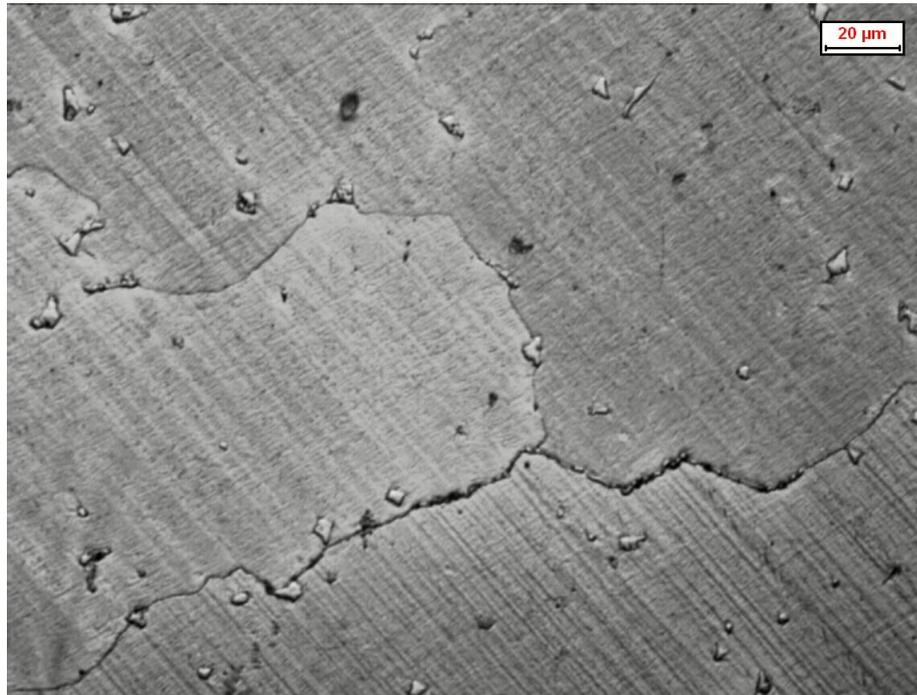
*Fig. 5.6.1.I – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



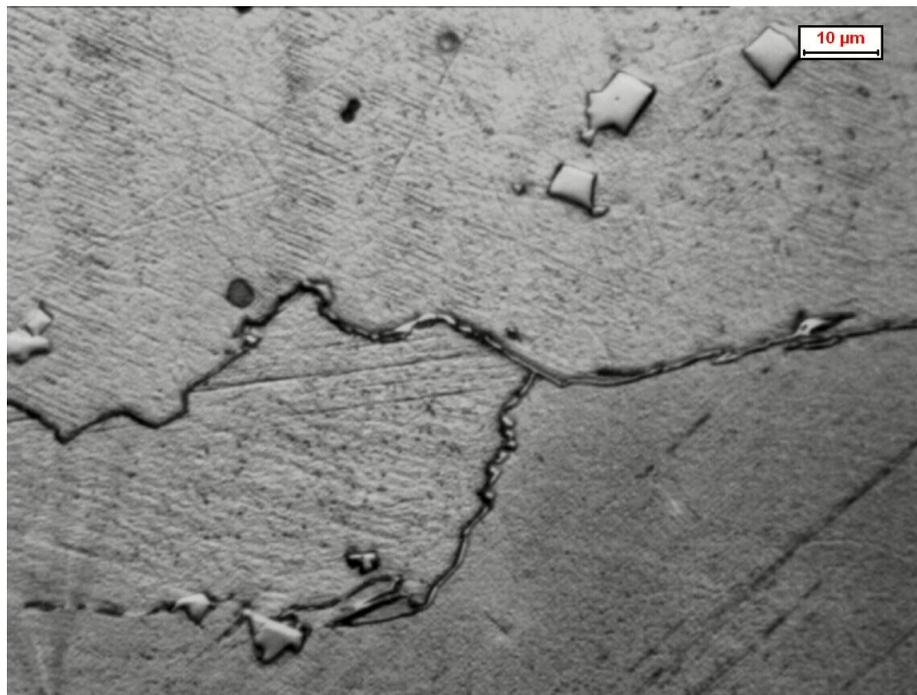
*Fig. 5.6.1.II – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

I bordi grano sono puliti, l'assenza del network di carburi garantisce un ottima tenacità del materiale.

## CAMPIONE B



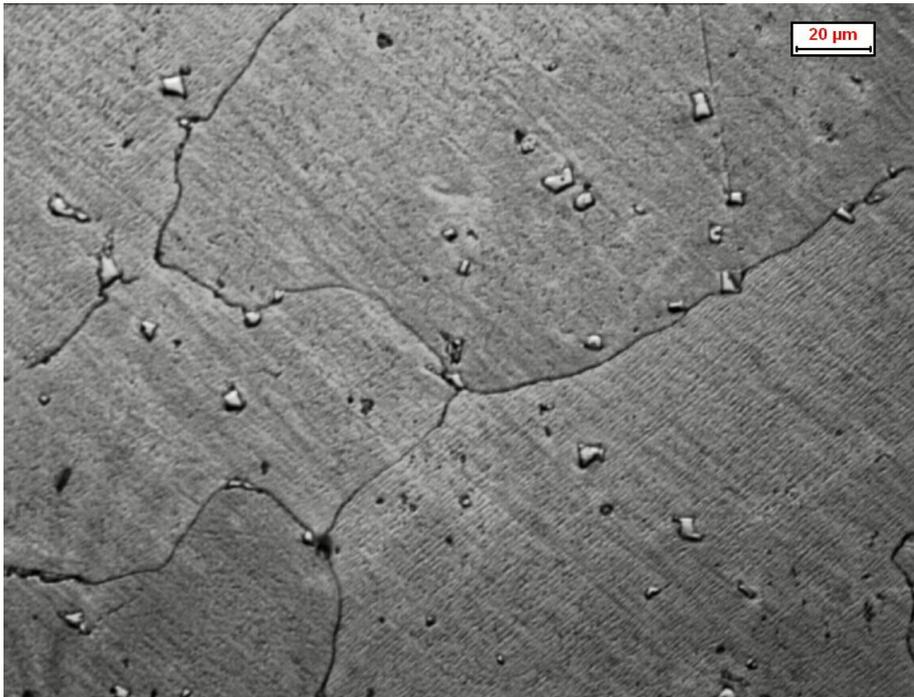
*Fig. 5.6.1.III – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



*Fig. 5.6.1.IV – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

L'aumento di fragilità rilevato durante le prove è dovuto alla comparsa di un reticolo sottile di carburi a bordo grano, i carburi di titanio insolubili sono dispersi in centro e a bordo grano mentre la matrice rimane priva di riprecipitati.

CAMPIONE C



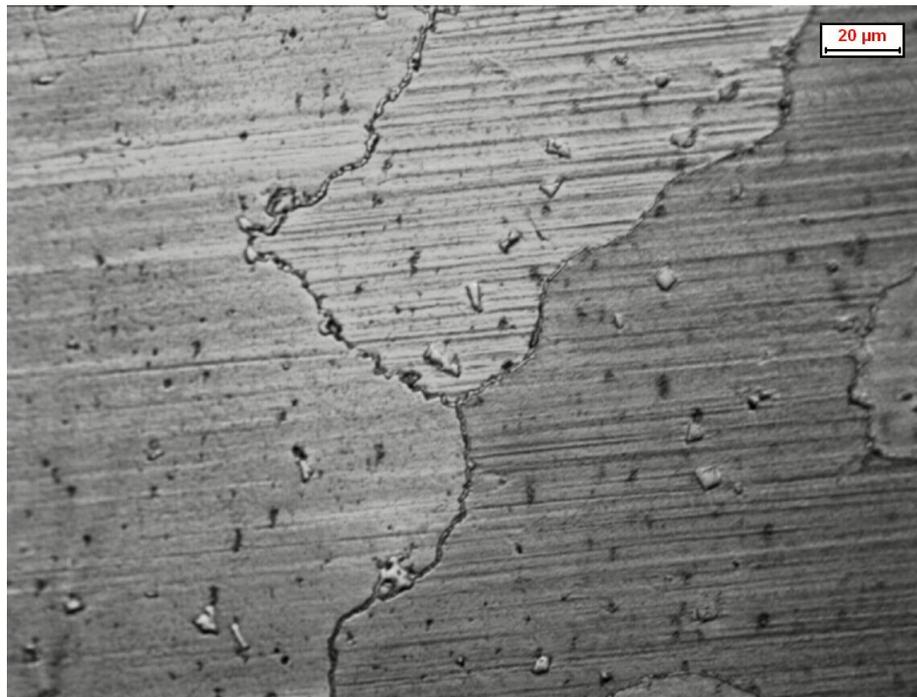
*Fig. 5.6.1.V – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



*Fig. 5.6.1.VI – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

In linea coi risultati ottenuti dal trattamento termico dei primi campioni si nota il bordo grano libero da precipitati come pure la matrice, le proprietà meccaniche sono buone.

CAMPIONE D



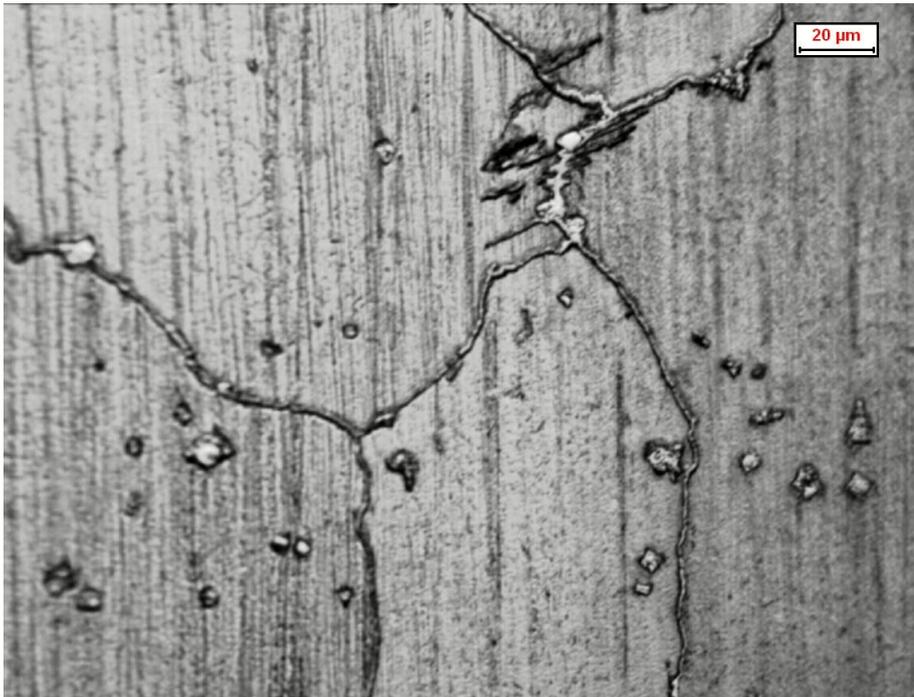
*Fig. 5.6.1.VII – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



*Fig. 5.6.1.VIII – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

La struttura molto simile a quella del campione B comporta un calo non trascurabile del valore della tenacità del materiale.

CAMPIONE E



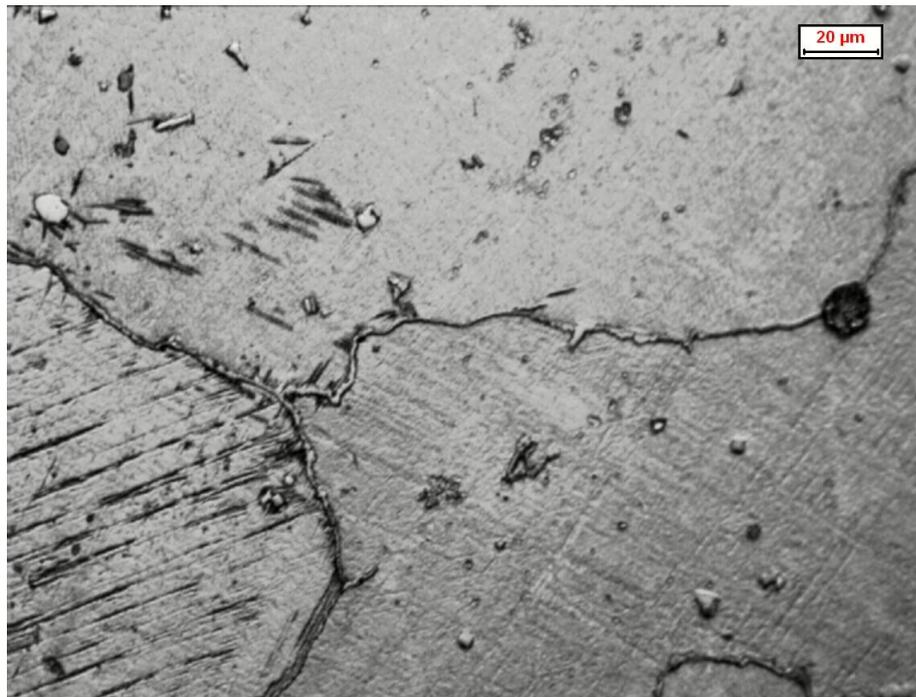
*Fig. 5.6.1.IX – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



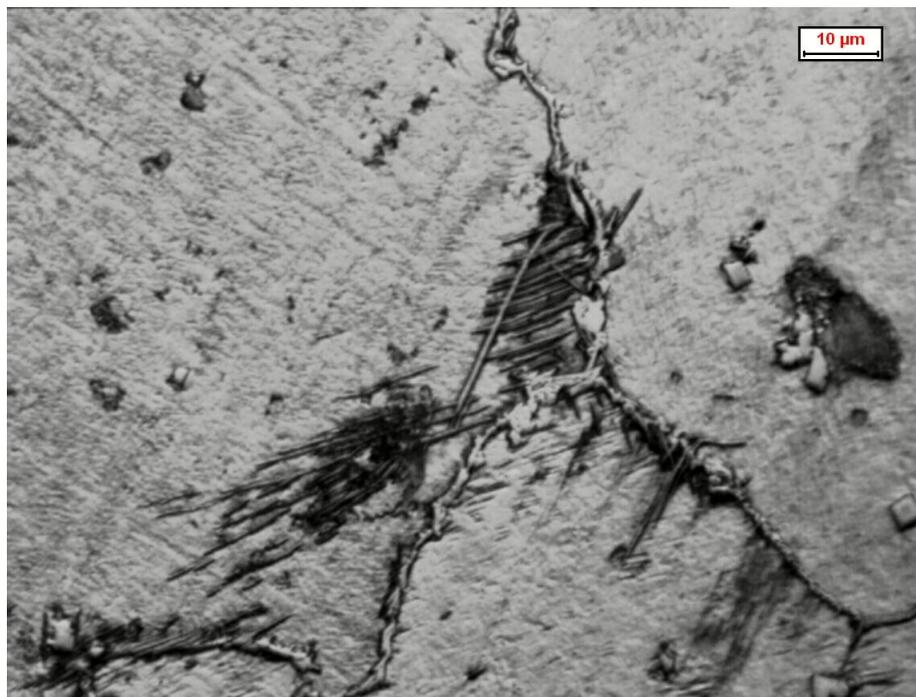
*Fig. 5.6.1.X – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

Le caratteristiche del network a bordo grano cambiano, aumenta lo spessore e compaiono i primi riprecipitati pure all'interno della matrice, tutto ciò comporta un grave infragilimento dell'acciaio.

## CAMPIONE F



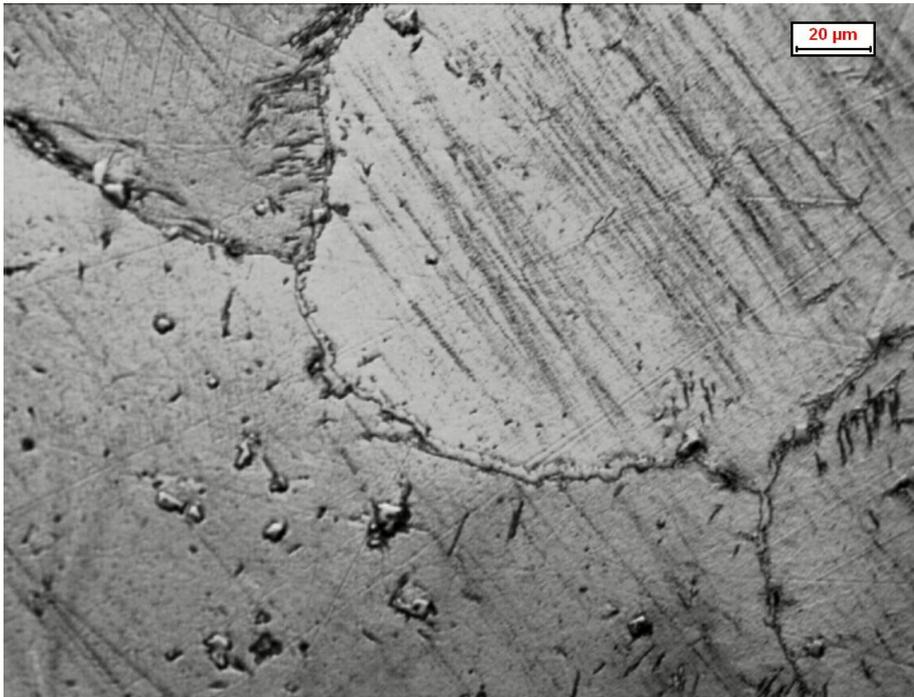
*Fig. 5.6.1.XI – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



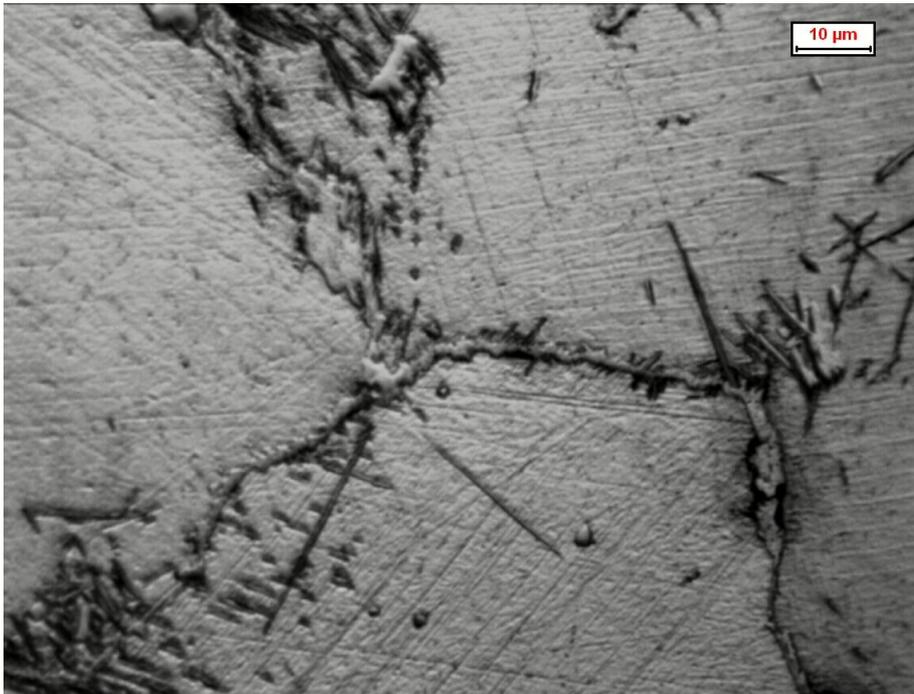
*Fig. 5.6.1.XII – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

La struttura peggiora sempre più e la tenacità ne risente, i carburi aciculari dipartono dal bordo grano e si estendono verso il centro aumentando la fragilità del materiale attestando così il valore di energia assorbita ad impatto dall'acciaio sul valore di qualche decina di joule.

CAMPIONE G



*Fig. 5.6.1.XIII – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 500X*



*Fig. 5.6.1.XIV – Analisi microscopica dopo attacco con Cogne Unico 1000X*

La struttura è caratterizzata da carburi riprecipitati diffusi pesantemente a bordo grano e nella matrice, il materiale presenta valori di tenacità bassissimi e la sua affidabilità in fase di utilizzo ne è completamente compromessa.

Il grafico sottostante evidenzia meglio l'andamento della resistenza ad impatto dell'acciaio al manganese al variare delle caratteristiche microstrutturali.

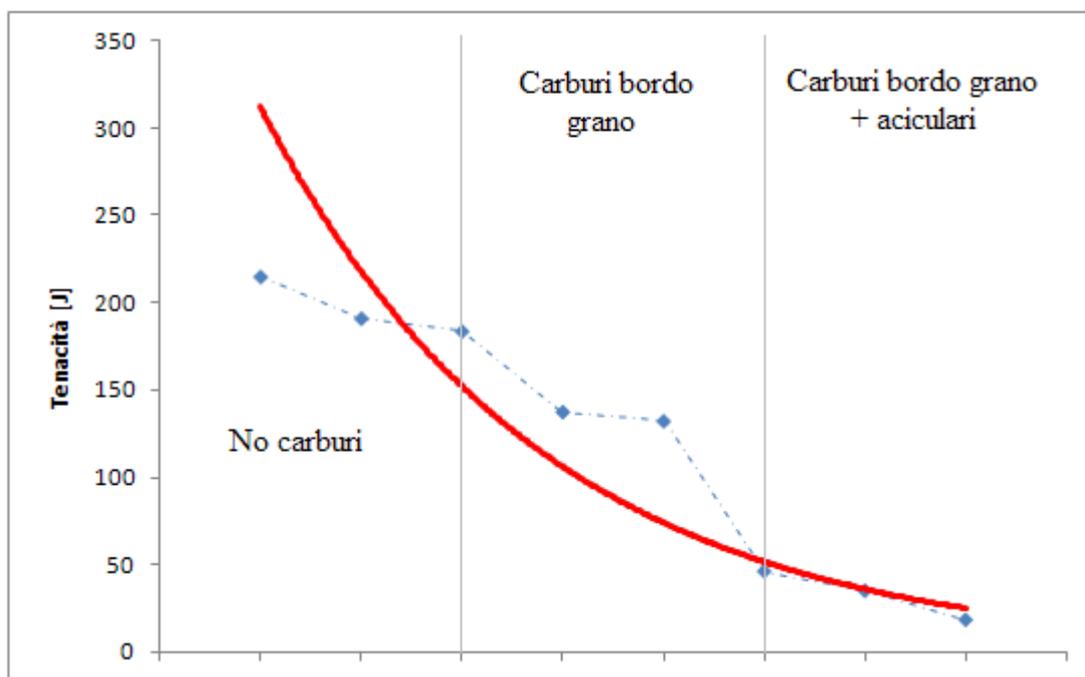


Fig. 5.6.1.XV – Linea di tendenza rappresentante l'andamento della tenacità dell'acciaio studiato in funzione della riprecipitazione.

La differenza tra il campione che subisce il trattamento di tempra dalla temperatura di 1120 °C fino alla temperatura ambiente e i campioni che, dopo permanenze in forno a diverse temperature, non presentano riprecipitati a bordo grano è molto piccola. Il grafico TTT costruito in precedenza mostra che tali campioni sono situati nella zona a sinistra della curva e perciò la loro microstruttura corrisponde a quella ideale desiderabile dopo gli opportuni trattamenti termici.

La comparsa del reticolo di carburi indebolisce in modo considerevole il materiale soprattutto quando questo diventa più spesso e compaiono i carburi massivi dovuti alla coalescenza di riprecipitati vicini tra loro (parte centrale del grafico).

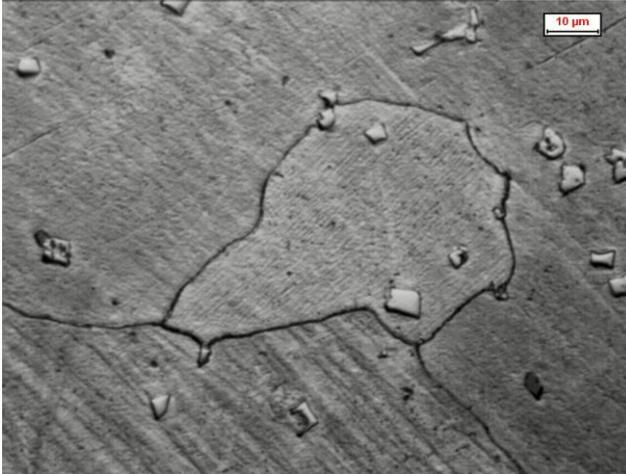
Nella parte finale del grafico, dove la curva di tendenza raggiunge quasi un valore asintotico, le proprietà del materiale crollano definitivamente, i carburi di Cr e Mn a bordo grano iniziano ad allungarsi verso il centro, si formano i carburi aciculari e la tenacità raggiunge i suoi valori limiti.

Interessante sarà ora valutare la sensibilità del materiale all'aggravarsi del fenomeno riprecipitativo, correlando il calo di tenacità dell'acciaio con un'analisi della microstruttura (concentrando l'attenzione sui punti tripli).

MICROSTRUTTURA

VARIAZIONE DELLA TENACITA'

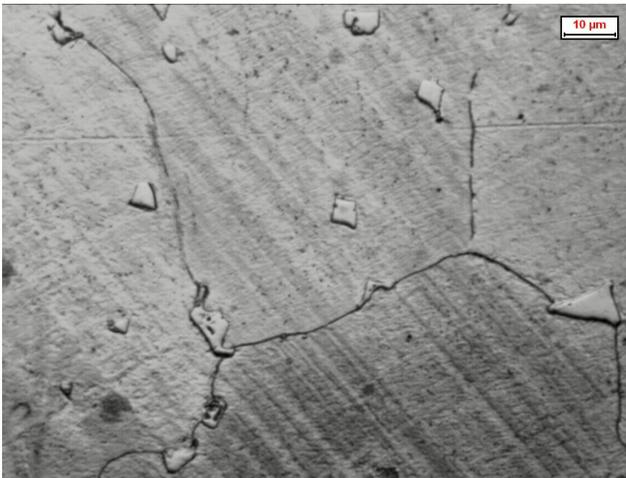
T  
E  
M  
P  
R  
A



**100 %**

Bordi grano liberi da riprecipitati.

A

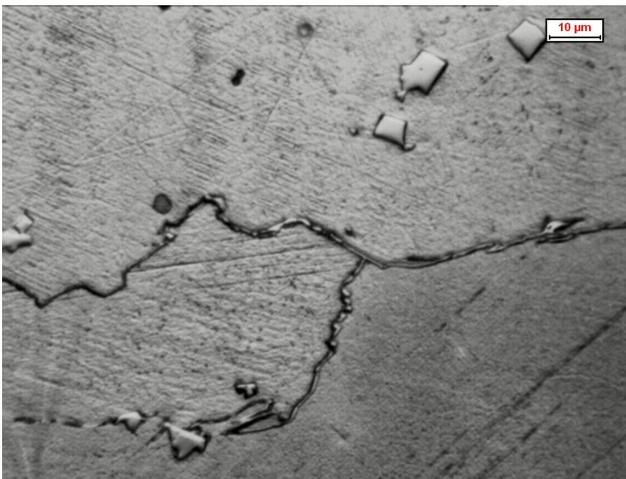


- **10 %**

Minima presenza di carburi  
dispersi a bordo grano.

C

B



- **35 %**

Il network infragilente raggiunge  
uno spessore critico.

D

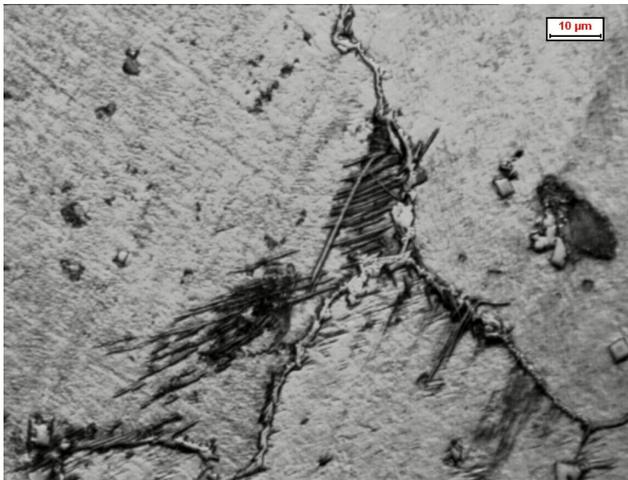
E



- 75 %

Il reticolo raggiunge uno spessore considerevole e si formano i primi carburi massivi.

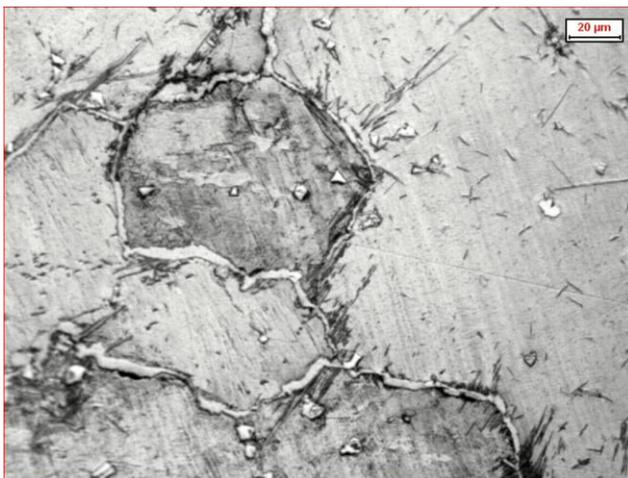
F



- 85 %

Col degradare del bordo grano iniziano a riprecipitare anche i carburi aciculari.

G



- 90 %

Il reticolo a bordo grano è completamente formato, presenza sia di riprecipitati che si estendono dal bordo verso la matrice sia diffusi in centro grano.

Considerando i 215 J del campione temprato come valore massimo di tenacità si è cercato di dare un peso alla gravità della precipitazione valutando il calo percentuale di tenacità riscontrato.

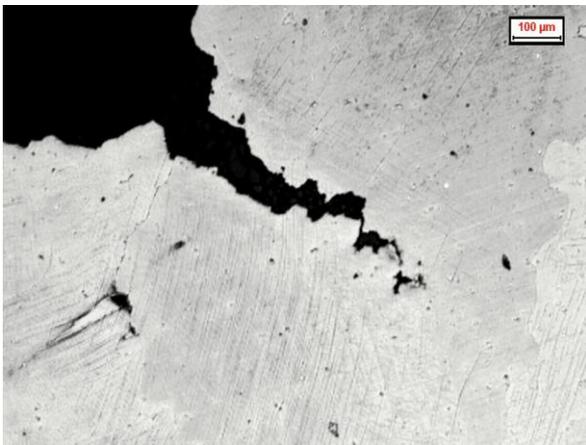
Fintanto che il reticolo infragile non raggiunge uno spessore critico e si ha, successivamente, la formazione dei carburi massivi la diminuzione di tenacità rimane entro un range tollerabile per i parametri di produzione aziendali.

Lo scopo è quello di riuscire ad ottenere nei getti di grandi spessori, fino al cuore, una struttura molto simile a quella dei campioni A e C dove, i bordi grano liberi permettono di mantenere un valore di tenacità elevato.

L' enorme diminuzione di tenacità che caratterizza i campioni E, F e G dimostra come le proprietà meccaniche del materiale calino esponenzialmente a seguito di una cinetica di raffreddamento eccessivamente bassa che promuove la riprecipitazione dei carburi prima a bordo grano, dove termodinamicamente favoriti, e poi pure in centro grano.

### **5.7 Analisi della Superficie di Frattura**

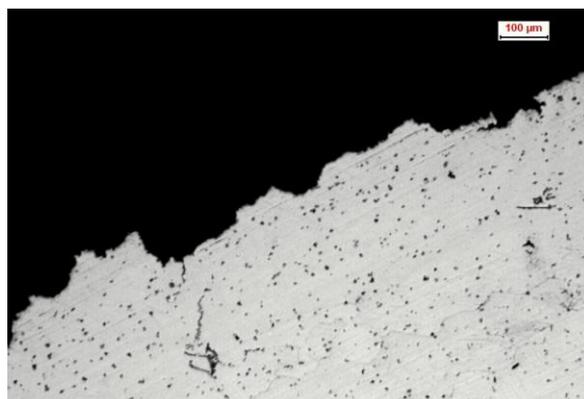
Le caratteristiche di propagazione della frattura nei provini sottoposti al test ad impatto sono mostrate nelle foto seguenti che raffigurano come varia la microstruttura della zona di frattura in funzione dell'aggravarsi della riprecipitazione dei carburi.



*Fig. 5.7.I – Campione A 100X*

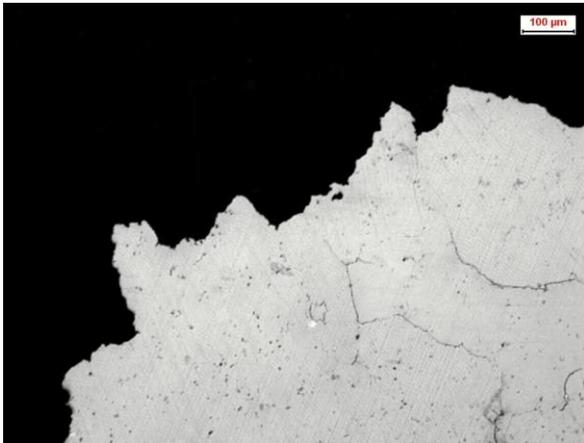


*Fig. 5.7.II – Campione C 100X*



*Fig. 5.7.III – Campione C 100X*

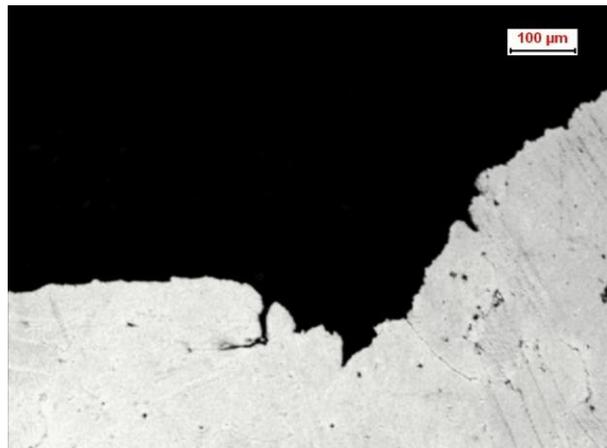
I campioni A e C presentano un aspetto della superficie di frattura tipicamente duttile, numerose depressioni si susseguono lungo l'intero bordo del provino e le cricche che si propagano attraverso il materiale si muovono all'interno del grano e non lungo il bordo a causa della mancata presenza del reticolo di carburi riprecipitati.



*Fig. 5.7.IV – Campione B 100X*



*Fig. 5.7.V – Campione D 100X*



*Fig. 5.7.VI – Campione B 100X*

I campioni che presentano valori di tenacità compresi tra i 130 e i 140 J presentano una superficie di frattura caratterizzata da entrambe le tipologie di frattura. Qui, a regioni in cui sono presenti numerose depressioni e in cui la deformazione colpisce prevalentemente i grani si alternano regioni in cui la parziale copertura dei bordi grano, da parte del reticolo di carburi, comporta un infragilimento del materiale e l'avanzamento intergranulare delle cricche.



*Fig. 5.7.VII – Campione E 100X*

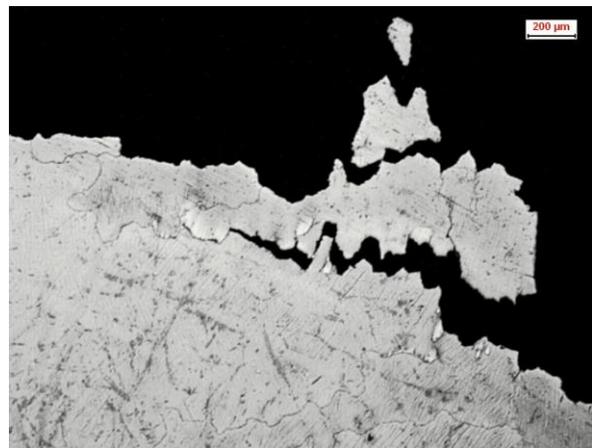


*Fig. 5.7.VIII – Campione E 100X*

I carburi riprecipitati a bordo grano, di morfologia dendritica, nel campione E formano un network continuo che ricopre la maggior parte dei bordi dei grani austenitici e causa una severa diminuzione della tenacità del materiale. Le caratteristiche della frattura sono per lo più fragili e, come si vede dalle foto, le cricche corrono lungo il bordo dei grani promuovendo il distacco di questi dalla matrice.



*Fig. 5.7.IX – Campione F 100X*



*Fig. 5.7.X – Campione G 50X*

I campioni F e G, che presentano i valori minimi di tenacità, sono caratterizzati da una frattura di tipo completamente fragile. Il reticolo di carburi riprecipitati a bordo grano e la presenza dei carburi aciculari, che si estendono verso il centro del grano stesso, riducono la coesione tra i grani e promuovono la propagazione delle cricche intergranulari che si verifica per valori infinitesimali di energia assorbita.

## Commenti e conclusioni

Con questo studio si è riusciti in primis ad individuare e rappresentare graficamente, attraverso la costruzione delle curve TTT, la dinamica del fenomeno di riprecipitazione dei carburi nell'acciaio austenitico al manganese, brevettato dalla FAR S. p. A., che potrebbe essere fonte di problemi nella produzione di componenti di elevato spessore per macchine adibite alla macinazione e frantumazione di inerti.

L'acciaio in questione ha subito un trattamento di solubilizzazione prima e tempra poi, l'analisi della microstruttura ha permesso una valutazione dei precipitati a bordo e in centro grano. Con la serie di trattamenti effettuati in laboratorio si è cercato di riprodurre le fasi del ciclo di lavorazione industriale e, attraverso la variazione dei parametri di processo, la simulazione di raffreddamenti non ideali al fine di riuscire a valutare i possibili problemi causati dalla formazione di riprecipitati all'interno dei getti reali.

L'interesse principale è quello di definire i limiti entro i quali la possibile riprecipitazione non sia causa di ingenti danni all'acciaio e quali siano invece le caratteristiche del network infragilente che condurranno ad una precoce ed inaspettata rottura del pezzo in fase di utilizzo.

Per valutare questo si sono effettuate delle prove di resilienza, i risultati ottenuti hanno dimostrato che i valori di tenacità subiscono un crollo disastroso quando il reticolo di carburi raggiunge lo spessore critico di qualche micron e peggiorano sempre più con la formazione dei carburi massivi a bordo grano e con l'avanzare dei carburi aciculari verso l'interno del grano. Più precisamente si è riscontrato un calo del 35% quando lo spessore del network infragilente è di circa 1  $\mu\text{m}$ , tale calo si attesta sul 75% quando si raggiungono i 2 ÷ 3  $\mu\text{m}$  per poi raggiungere il massimo dell' 85 ÷ 90 % quando il fenomeno riprecipitativo ormai si è diffuso anche in centro grano.

I risultati migliori sono stati riscontrati nel caso in cui il getto dopo solubilizzazione subisce immediatamente un trattamento di tempra in acqua agitata e in quei campioni nei quali la combinazione tra le temperature e il tempo di permanenza a queste dopo solubilizzazione ha mantenuto i bordi grano liberi da carburi ivi riprecipitati.

Una successiva analisi al microscopio ottico della superficie di frattura ha mostrato come, con l'aumentare del fenomeno riprecipitativo, si passi da una frattura di tipo duttile con cricche transgranulari ad una di tipo fragile dove le cricche si propagano intergranularmente e causano il distacco dei grani.

È necessario tener presente che i risultati ottenuti fanno riferimento a provini di spessore pari a 15 mm, lo studio che è stato condotto fa riferimento alla situazione che si potrebbe riscontrare nel cuore di un getto di spessore molto maggiore, da 150 a 200 mm, e ci permette di avere un'idea della tipologia di microstruttura e di composti formatisi al suo interno senza dover ricorrere ad una prova distruttiva sul getto.

Concludendo si può affermare che lo scopo del lavoro di tesi di delineare la dinamica di riprecipitazione dei carburi in un acciaio austenitico al manganese è stato ottenuto ed è del tutto analogo a quello che si manifesta nei getti reali in fase di produzione. L'analisi microstrutturale ci ha condotti ad affermare che il trattamento di tempra nel ciclo industriale non permette velocità di raffreddamento tali da evitare la riprecipitazione a bordo grano soprattutto in getti di spessori considerevoli. Se opportunamente controllato, tale fenomeno porta ad una parziale riduzione delle proprietà meccaniche del materiale ma il pericolo che si abbia una drastica diminuzione di queste, a causa di una repentina degenerazione del bordo grano, è molto elevato e comporta un fatale calo della tenacità. Il reticolo di carburi riprecipitati, che viene a formarsi alle elevate temperature, ha una morfologia tipicamente dendritica e a questo, per i trattamenti effettuati al di sotto degli 800 °C, si affianca la riprecipitazione in centro grano di carburi aciculari dello stesso tipo.

Le variazioni effettuabili nel processo produttivo, al fine di raggiungere un ciclo industriale ottimale, non riguardano la fase di solubilizzazione (già ottimizzata per rispondere al meglio alle esigenze aziendali) ma quella di tempra. Per ridurre le limitazioni, alle geometrie e alle caratteristiche dei componenti prodotti dall'azienda, sarebbe necessario avviare uno studio sulle possibili modificazioni da eseguire sulla vasca e l'impianto di raffreddamento in modo da riuscire a garantire una cinetica di tempra che permetta di rimanere sempre, microstrutturalmente parlando, nella parte del grafico delle curve di Bain dove i carburi riprecipitati sono o del tutto assenti o se presenti, comunque, in quantità minime.

## Riferimenti Bibliografici

- [1] Thermodata, 13.01.1988, Ref. PYC / mm / 88.7, pp. 1-11 (Report for IMI)
- [2] V. G. Rivlin, Inter Metals Review, 1984, Vol. 29 (4) pp. 299-327
- [3] B. J. Nikolin, L. I. Lysak, Yu. N. Nakogon, Fizika Metallov, Metalloved., 1971, 32, pp. 871-874
- [4] Ö. A. Atasoy, Z. Metallkde., 1984, Bd. 75, H6, pp. 463-471
- [5] J. Tasker, Intermountain Minerals Symposium, Vail, Colorado, 1982, 3-6 Aug., pp. 3-19, Ed. Climax Molybdenum Co.
- [6] Kobe Steel Ltd., Kakogawa Works, 1979, Feb., Report N° A-78B20, pp. 1-45
- [7] T. Sasaki, K. Watanabe, K. Nohara, Y. Ono, N. Kindo, S. Sato, Trans. I. S. I. J., 1982, Vol. 22, pp. 1010-1020
- [8] T. Kato, M. Fujikura, S. Yahagi, K. Ispida, Iron and Steels, 1981, 67, pp.587-595
- [9] H. Berns, Gesserei 64, 9, 1977, June, N° 12, pp. 323-328
- [18] R. Wang, F. H. Beek, Metal Progress, 1983, March
- [19] H. Habashi, I. Galland, Fonderie – Fondateurs D’Aujourd’hui, 1986, Dec., 60, pp. 31-44
- [10] M. Fujikura, Matériaux ex Techniques, 1986, July-Aug., pp. 341-354
- [11] H. S. Avery, Austenitic Manganese Steel, Metals Handbook, 1958, pp. 834-842
- [12] A. Schulte, A. I. Korneichuk, A. A. Sherstyuk, V. S. Spersky, Metallurg. H. Gomory Prom., 1971, Vol. 12 (2) pp. 48-50

- [13] M. I. Kurbatov, A. S. Nosenko, Ya. Protsenko, E. G. Zemka, Metal Science and Heat Treatment, 1990, Vol. 32 (9-10) pp. 711-713
- [14] N. A. Svidunovich, A. I. Garost, Liteinoe Prvizvod, 1985 (5), pp. 12-13
- [15] Y. Kataoka, M. Higuchi, K. Murai, IMONO ( J Japan Foundrymen's Soc.) 1989, Vol. 61 (3) Issn 0021-4396, 183
- [16] Z. Krolkowski, W. Ferus, Zeztyty Naukove Politechniki Gdanskiej, 1974 (208) Mechanika XIX, pp. 15-27
- [17] B. B. Vinokur, O. G. Kasatkin, S. E. Kondratyuk, Izv. Akad. Nauk. SSSR Metal, 1990 (2) pp. 81-85
- [25] W. Nicodemi, Introduzione agli acciai inossidabili, 2° Ed., AIM, Milano, 2002
- [20] G.W.Stachowiak, A.W.Batchelor, Engineering Tribology, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, Londra e New York, pp. 2-6
- [21] G.W.Stachowiak, A.W.Batchelor, Engineering Tribology, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, Londra e New York, pp. 557-562
- [22] G.W.Stachowiak, A.W.Batchelor, Engineering Tribology, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, Londra e New York, pp. 603-605
- [23] G.W.Stachowiak, A.W.Batchelor, Engineering Tribology, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, Londra e New York, pp. 657-672
- [24] G.W.Stachowiak, A.W.Batchelor, Engineering Tribology, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, Londra e New York, pp. 684-685
- [26] T. Kato, M. Fujikura, K. Ishido, A. Kimura, Y. Takeuchi, N. Kawasaki, S. Yahagi, Trans. I. S. I. J., 1981, Vol. 21, pp. 852-862

- [27] I. Schimdt, (Proc. Conf.) Int. Conf. Martensitic Transformation, Japan Inst. Of Metal, 1986, pp. 497-502
- [28] E. Schürmann, M. Hoffman, Giesserei, 1974, (12) pp. 375-383
- [29] A. P. Gulyaev, V. M. Chulkova, Metallovedenie I Termicheskaya Obrab. Metallov., 1974 (4), pp. 49-54
- [30] D. E. Diesburg, Climax Molybdenum Report I. S. J. 836, Apr. 1974
- [31] M. S. Mikhalev, A. A. Leitsinger, Liejnoe Proizvodstvo, (1) 6 1988
- [32] J. F. Chinella, ASM High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels Conf. Proc., 1992, pp. 143-153
- [33] A. Gatto, M. E. Pacchioni, Il Nuovo Produzione Metalmeccanica, Vol. 2, 2011
- [34] A. Bonoli, F. Ciancabilla, S. Fabbri, La comminuzione dei minerali, Quarry and Construction, 1986
- [35] L. Fedrizzi, Tesi di Laurea, Studio con spettroscopia Auger di carburi e azoturi in acciai inossidabili al cromo, Università degli studi di Padova, A. A. 1980 – 1981
- [36] H. Berns, Influenza delle dimensioni del grano e delle segregazioni di carburi sulle caratteristiche dell'acciaio austenitico al manganese, Gesserei 64, 1977, N. 12, pp. 323-327
- [37] N. L. Santos, D. Todorov, A. H. Cavalcanti, R. Fuoco, Effect of carbide Re-Precipitation on the Toughness of Hadfield Austenitic Manganese Steel, AFS Transactions 2010, American Foundry Society, Schaumburg, IL USA, Paper 10-117 (09), Metso Minerals, Institute of Technological Research, Brazil (2010)



## **Ringraziamenti**

Desidero, in primis, ringraziare il relatore prof. Manuele Dabalà per avermi dato la possibilità di svolgere questo studio, per i suoi consigli e la grande disponibilità dimostratami.

Ringrazio inoltre l'Ing. Claudio Maranzana, Manager del dipartimento Ricerca e Sviluppo della ditta FAR S.p.A., per la sua competenza e professionalità che mi hanno permesso di portare a compimento questo lavoro.

Un doveroso grazie va all' Ing. Rodrigo Lencina, che mi ha seguito lungo tutto lo sviluppo di questa tesi, la sua conoscenza dell'argomento e la sua esperienza lo hanno reso per me un punto di riferimento e il suo aiuto è risultato fondamentale nella risoluzione dei problemi incontrati.

Un ringraziamento particolare va poi a Luca, Marco, Katya, Massimiliano, Giulia, Caterina e Argelia del Dipartimento di Ingegneria Industriale – laboratorio prove materiali per l'aiuto nella realizzazione della parte sperimentale di questa tesi, le tempestive risposte alle mie continue domande e la pazienza portata.

Sono molti i motivi che rendono difficile scrivere dei ringraziamenti, in primo luogo l'impossibilità di elencare in poche righe tutte le persone che hanno contribuito a formare quello che ora sono, in secondo luogo il fatto che alla gioia del traguardo raggiunto comunque si affianca la "perdita" di un qualcosa di riconoscibile come l'ambiente, i personaggi e la vera e propria esperienza universitaria che rimarrà una passo fondamentale della mia vita e terzo...  
...se già prima non sapevo scrivere bene in questi anni di Ingegneria tra grafici, formule e numeri di sicuro non ho migliorato la mia situazione...

## GRAZIE

*a mia Madre e mio Padre, che non sarà mai abbastanza, per tutto ciò che mi hanno donato in questi 25 anni, la loro continua presenza, i consigli, i valori che mi hanno trasmesso e la fiducia che hanno riposto in me. Se mi è stato possibile raggiungere questo traguardo è in gran parte merito loro e sono fiero di dire che questa non è propriamente la mia laurea ma la "nostra" ...vi ammiro tanto e vi voglio bene.*

*a mio fratello Luca, il secondogenito per antonomasia, per le innumerevoli giornate assieme (non ho dette se belle...), per la pazienza con cui ha condiviso i suoi spazi con me e per avermi sempre trattato con un rispetto che trascende l'amore fraterno. Non dico che sia stata sempre una passeggiata vivere assieme ma una cosa è certa... di lui non ho potuto e non potrò mai farne a meno!*

*ai miei nonni, Rino e Bruna, per essere stati in questi anni un'oasi di tranquillità necessaria al mio riposo dalle "fatiche" universitarie e avermi dimostrato sempre un amore e una bontà incondizionati. Non saprei che altro dirvi se non grazie e di come mi piacerebbe raggiungere la vostra età con almeno metà dell'integrità morale che vi caratterizza. Siete il mio esempio!*

*a mio nonno Romano per l'eternale saggezza.*

*ai miei zii Claudio, Silvana, Giuseppe, Ornella, Plinio, Nadia per avermi ospitato, sfamato e soprattutto sopportato per tutti questi anni.*

*a Carla e Gianluca... come farei senza i miei due cognati preferiti!*

*ai miei cugini Sara, Stefano, Silvia, Simone, Denis, Deborah, Asia, Mara, Alan, Fabio, Riccardo e Maella per avermi sempre considerato il migliore tra tutti loro (par vera...) e avermi incoraggiato a continuare a dare il meglio di me stesso.*

*a Efrem, in particolare, per essere stato un grande amico fin da subito e lo ricordo a parte con stima per la pazienza che porta con mia cugina... tieni duro sei tutti noi!*

*ad Andrea, Marta, Anastasia, Eleonora, Alessandro per i bei momenti passati nel trevigiano e non solo..., per le indimenticabili vacanze, per le innumerevoli sfide al campetto (la maggior parte vinte) e per essere degli amici con la A maiuscola.*

*a Giulia, Francesco, Francesca, Sara, Silvia, Caio, Memobeat, Giulia, Leo, Emanuela, Luca, Gloria, Giulia, Marta... chi conosciuto prima chi dopo ma comunque sempre pronti a sopportarmi nel bene e nel male.*

*a Ricky, Grigolo, Teo, Vale, Comu per la loro compagnia dentro e fuori le aule della facoltà e per tutti i caffè offerti a turno.*

*ad Anna per essere stata presente nei momenti difficili, per la fiducia che mi ha sempre dimostrato e per aver creduto nel nostro rapporto fin dall'inizio. Il cercare di conoscerti ogni giorno di più è stata una bellissima "fatica" e, a scoprirti del tutto, non ci sono ancora riuscito... posso dirti solo che nessun'altra persona sarebbe riuscita a completarmi e a sostenermi come hai fatto tu! Sei unica...*

*a tutti gli amici e i familiari che non sono riuscito a nominare, alle persone che ho conosciuto un po' dappertutto e con cui ho passato momenti estremamente piacevoli e ai prossimi fortunati (o meno) che incontrerò... a tutti infinitamente grazie di cuore.*

*Le poche righe sono diventate, alla fine, molte di più... e ricordare coloro che hanno reso la mia vita tale è stato più che un piacere un onore...*