

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**INDAGINI SPERIMENTALI SULLA SINTERIZZAZIONE
DI POLVERI A BASE FERRO PREALLIGATE
AL CROMO**

Relatore: **Prof. Manuele Dabalà**

Correlatore: **Ing. Pierluigi Zingale**

Collaboratore aziendale: **Dott. Alessio Moressa**

Laureando: **Giulio Segato**

ANNO ACCADEMICO 2015-2016

Riassunto

Obiettivo del presente lavoro di tesi è la messa a punto di un'atmosfera adeguata alla sinterizzazione di polveri a base Ferro prealligate al Cromo. Le polveri al Cromo costituiscono una valida alternativa alle polveri da sinterizzazione contenenti Nichel (e altri elementi quali Cu e Mo), per una serie di motivi:

- minore costo di acquisto (crescente costo del Ni negli ultimi anni e in futuro);
- minore sensibilità alle fluttuazioni di mercato;
- limitazione dell'utilizzo del Ni per motivi ambientali e di salute;
- miglioramento di temprabilità, durezza e resistenza meccanica rispetto alle polveri standard a parità di contenuto di elementi in lega;
- acciai al Cromo sono più facilmente riciclabili di quelli contenenti Ni e Cu.

La presenza del Cromo in lega, elemento altamente affine verso l'Ossigeno, richiede tuttavia l'impiego di atmosfere di sinterizzazione sufficientemente inerti. Secondo la letteratura, la scelta ideale per la sinterizzazione di polveri al Cromo prevede l'utilizzo di miscele N_2-H_2 (90/10) o, in alternativa, l'impiego di un'atmosfera a base di azoto, con modiche aggiunte (0.05-0.2%) di idrocarburi (metano, propano) per controllare il tenore di Carbonio nei pezzi. Queste miscele hanno carattere riducente nei confronti degli ossidi superficiali delle polveri e non decarburante nei confronti del Carbonio contenuto nei pezzi. Atmosfere a base di endogas, sono invece sconsigliate per via del punto di rugiada troppo elevato e, quindi, per il loro carattere altamente ossidante nei confronti del Cromo.

La prima fase sperimentale, svolta presso i laboratori del DII dell'Università degli studi di Padova, ha riguardato l'esecuzione di prove di sinterizzazione in azoto puro, in un forno tubolare da laboratorio. I risultati hanno dimostrato che solo l'impiego di un forno adeguatamente stagno nei confronti dell'ingresso d'aria ha permesso una accettabile sinterizzazione dei campioni; in caso contrario si è prodotta una spessa scaglia sulla superficie dei campioni oltre ad una pesante decarburazione.

Per quanto riguarda il lavoro svolto in azienda (miniGears SpA di Camin (PD)), è stata svolta una prima fase di test di sinterizzazione in endogas per verificare se questa atmosfera fosse effettivamente inadeguata per le polveri al Cromo. Le due prove di sinterotempra effettuate hanno dimostrato l'ottima temprabilità di due tipi di polvere al Cromo (P1 e P3), che hanno mostrato durezza paragonabili alla polvere STD. La composizione P2 ha mostrato invece una scarsa temprabilità. Le prove di rottura sui denti hanno indicato tuttavia un calo di resistenza

di quasi il 50% di tutte le composizioni al Cromo rispetto allo STD. Questa scarsa resistenza è stata ricondotta alla formazione di ossidi a bordo grano, come verificato al microscopio.

La seconda fase di test, ha riguardato l'esecuzione di prove di sinterizzazione in azoto con modiche aggiunte di metano (0.1-0.25% del totale). I pezzi sono sempre risultati più o meno variamente ossidati in superficie e decarburati. Solo in occasione del 2° test si sono ottenuti risultati incoraggianti in termini di decarburazione (0.47-0.59% C residuo partendo da 0.7% C nelle polveri). Quando si è cercato di riprodurre queste ultime condizioni sperimentali nel corso del 3° test, il forno ha restituito pezzi pesantemente decarburati (<0.2% C residuo) e ossidati. Il forno quindi si è dimostrato particolarmente instabile e poco riproducibile da un test al successivo.

Come ultima attività, sono stati presi alcuni campioni decarburati del 3° test e sono stati sottoposti ad un lungo trattamento di cementazione in metano-ammoniaca, seguito da tempra in olio a 100°C e rinvenimento a 160°C per 1h e 30 minuti: l'obiettivo era il ripristino del Carbonio perduto e la riduzione degli ossidi prodotti in fase di sinterizzazione. I campioni hanno risposto bene alla tempra, manifestando durezza anche molto elevate. Tuttavia, le prove di rottura hanno mostrato valori molto bassi, al di sotto dei requisiti minimi indicati a disegno e inferiori a quelli dei pezzi sinterotemprati in endogas. L'analisi al microscopio ha rivelato l'inefficacia del trattamento nella riduzione degli ossidi e la presenza di ossidazione intergranulare che ha impedito la corretta sinterizzazione delle particelle di polvere, pregiudicando le proprietà meccaniche.

Per quanto riguarda la struttura della presenti tesi, nel primo Capitolo viene introdotta la tecnologia della Metallurgia delle Polveri e vengono esposti i limiti e le potenzialità connesse alla presenza del Cromo all'interno delle polveri metalliche. Nel secondo Capitolo viene trattato in dettaglio il ciclo della Metallurgia delle Polveri, passando in rassegna tutte le fasi produttive che lo compongono. Nel terzo Capitolo vengono dapprima descritte le caratteristiche tecnologiche delle polveri utilizzate nel corso del lavoro; quindi, vengono descritti i tre campioni considerati nello studio assieme alle modalità di ottenimento e alle tecniche di caratterizzazione dei campioni una volta sinterizzati. Il Capitolo 4 è dedicato all'attività sperimentale e all'analisi dei risultati ottenuti, a partire dalle prove di sinterizzazione in azoto puro nei laboratori universitari, passando alle prove di sinterizzazione in azienda, prima in endogas e poi ai tre test in azoto-metano. Infine, nell'ultimo Capitolo sono riassunti i principali risultati conseguiti e vengono delineati i possibili sviluppi futuri.

Indice

RIASSUNTO	I
CAPITOLO 1 – Introduzione	1
1.1. La Metallurgia delle Polveri	1
1.2. Richiami sulle polveri al Cromo	4
1.2.1. Effetti della presenza del Cromo in lega.....	4
1.2.2. Interazione tra elementi di lega e atmosfere.....	6
1.2.3. Ruolo del potenziale ossigeno e del Dew Point.....	7
1.2.4. Effetto del Dew Point sul contenuto di Ossigeno e di Carbonio.....	9
1.2.5. Effetto dell’addizione di idrocarburi all’atmosfera.....	10
1.2.6. Effetto della temperatura di sinterizzazione.....	11
1.2.7. Effetto del tipo di atmosfera sulle caratteristiche meccaniche.....	12
1.3. La sinterotempra	13
1.4. Presentazione azienda ospitante	13
CAPITOLO 2 - Il ciclo della Metallurgia delle Polveri	15
2.1 Produzione di polveri metalliche	16
2.1.1 Processi meccanici.....	16
2.1.2 Processi metallurgici.....	17
2.1.3 Processi chimici.....	20
2.2 Miscelazione	21
2.2.1 Obiettivi della miscelazione e ruolo dei lubrificanti.....	21
2.2.2 Metodi di alligazione.....	23
2.2.2.1 Processo Distaloy®.....	24
2.2.2.2 Processo Starmix.....	26
2.3 Proprietà delle polveri	27
2.3.1 Distribuzione dimensionale.....	27
2.3.2 Superficie specifica.....	28
2.3.3 Massa volumica apparente.....	28
2.3.4 Scorrevolezza.....	29
2.3.5 Comprimibilità.....	29

2.3.6 Resistenza al verde.....	31
2.4 Pressatura.....	33
2.4.1 Riempimento della matrice.....	33
2.4.2 Addensamento della polvere.....	34
2.4.3 Estrazione dallo stampo e <i>spring back</i>	36
2.5 Sinterizzazione.....	38
2.5.1 Principi fisici alla base, stadi della sinterizzazione e meccanismi di trasporto.....	38
2.5.2 Sinterizzazione in fase solida di materiali eterogenei.....	42
2.5.3 Sinterizzazione in presenza di fase liquida transiente.....	43
2.5.4 Sinterizzazione attivata.....	44
2.5.5 Aspetti termodinamici della sinterizzazione.....	45
2.5.5.1 Gli equilibri di ossidoriduzione ed il diagramma di Ellingham Richardson.....	45
2.5.5.2 Sistemi misti.....	49
2.5.6 Atmosfere di sinterizzazione.....	50
2.5.6.1 Funzione dell'atmosfera e criteri di scelta.....	50
2.5.6.2 Atmosfere di sinterizzazione industriali.....	51
2.5.6.3 Idrogeno e ammoniaca dissociata.....	52
2.5.6.4 Endogas.....	52
2.5.6.5 Azoto.....	54
2.5.6.6 Tecniche di controllo delle atmosfere di sinterizzazione.....	55
2.5.7 Fasi principali del processo di sinterizzazione.....	56
2.6 Operazioni secondarie.....	57
2.6.1 Ripressatura, calibratura e coniatura.....	58
2.6.2 Infiltrazione e impregnazione	58
2.6.2.1 Infiltrazione con metalli.....	58
2.6.2.2 Impregnazione con polimeri.....	59
2.6.3 Protezione dalla corrosione. Ossidazione a vapore e fosfatazione.....	59
2.6.4 Sbavatura e pulitura.....	60
2.6.5 Lavorazioni meccaniche.....	60
2.6.6 Trattamenti termici.....	61
2.6.6.1 Tempra degli acciai sinterizzati.....	61
 CAPITOLO 3 – Materiali e metodi.....	 63
3.1 Polveri utilizzate nella campagna sperimentale.....	63
3.1.1 Distaloy DH-1.....	64
3.1.2 Astaloy CrM.....	64

3.1.3 Astaloy CrA.....	67
3.1.4 Temprabilità dei materiali Astaloy® e Distaloy®.....	70
3.2 Fasi di ottenimento dei campioni.....	73
3.2.1 Tipologie di campioni e ambiti di applicazione.....	73
3.2.2 Forze di compattazione e densità al verde dei campioni.....	74
3.2.3 Caratteristiche e modalità di funzionamento del forno di sinterizzazione.....	75
3.3 Tecniche di caratterizzazione dei campioni sinterizzati.....	77
3.3.1 Preparazione metallografica dei provini.....	77
3.3.1.1 Taglio.....	77
3.3.1.2 Inglobatura in resina.....	78
3.3.1.3 Spianatura e lucidatura (<i>Grinding and polishing</i>).....	79
3.3.2 Misure di densità.....	81
3.3.3 Misure di durezza.....	82
3.3.3.1 Definizioni e generalità.....	82
3.3.3.2 Durezza Vickers e Rockwell.....	83
3.3.3.3 Misura della durezza dello strato superficiale.....	84
3.3.4 Determinazione della % di Carbonio.....	85
3.3.5 Prove di rottura denti.....	86
3.3.6 Osservazione al microscopio ottico.....	87
3.3.7 Osservazione al SEM.....	88
CAPITOLO 4 – Attività sperimentale e analisi dei risultati.....	89
4.1 Prove di sinterizzazione in N₂ puro presso laboratori DII.....	89
4.1.1 1 ^a prova di sinterizzazione in N ₂ puro.....	89
4.1.1.1 Condizioni sperimentali.....	89
4.1.1.2 Osservazione microstrutturale.....	92
Composizione P1.....	92
Composizione P2.....	94
Composizione P3.....	95
4.1.1.3 Microdurezze rilevate in sezione.....	96
4.1.2 2 ^a prova di sinterizzazione in N ₂ puro.....	97
4.1.2.1 Condizioni sperimentali.....	97
4.1.2.2 Macro e microdurezze superficiali.....	98
4.1.2.3 Densità.....	99
4.1.2.4 Osservazione microstrutturale.....	100
Composizione P1.....	100
Composizione P2.....	101
Composizione P3.....	103
Composizione STD.....	104

4.2 Prove di sinterotempra in endogas	107
4.2.1 Condizioni sperimentali.....	107
4.2.2 Macro e microdurezze prova F4.....	109
4.2.2.1 Campione 985.....	109
4.2.2.2 Campione 728.....	111
4.2.3 Macro e microdurezze prova F6.....	111
4.2.3.1 Campione 985.....	111
4.2.3.2 Campione 728.....	113
4.2.3.3 Campione 993.....	114
4.2.3.4 Profili di microdurezza HV0.1 su sezioni di 728. Prova F6.....	114
Composizione P1.....	115
Composizione P2.....	115
Composizione P3.....	116
Composizione STD.....	117
4.2.4 Variazioni dimensionali.....	117
4.2.4.1 Campione 993.....	117
4.2.4.2 Campione 985.....	118
4.2.5 Prove di rottura denti.....	119
4.2.5.1 Campione 728. Prove F4 e F6.....	119
4.2.5.2 Campione 985. Prove F4 e F6.....	121
4.2.6 Osservazione microstrutturale.....	123
4.2.6.1 Campioni prova F4.....	123
Composizione P1.....	123
Composizione P2.....	125
Composizione P3.....	126
4.2.6.2 Campioni prova F6.....	128
Composizione P1.....	128
Composizione P2.....	130
Composizione P3.....	132
Composizione STD.....	134
4.2.7 Osservazione al SEM e spettri EDS su campioni prova F6.....	136
4.2.7.1 Composizione STD.....	136
4.2.7.2 Composizione P1.....	139
4.2.7.3 Composizione P2.....	142
4.2.7.4 Composizione P3.....	145
4.3 1° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$	149
4.3.1 Condizioni sperimentali.....	149
4.3.2 Variazioni dimensionali.....	151

4.3.3 Durezza.....	152
4.3.4 Densità.....	154
4.3.5 Osservazione microstrutturale.....	154
4.3.5.1 Composizione STD.....	154
4.3.5.2 Composizione P1.....	156
4.3.5.3 Composizione P2.....	158
4.3.5.4 Composizione P3.....	159
4.3.6 Determinazione della %C superficiale.....	161
4.3.7 Osservazione al SEM.....	161
4.3.7.1 Composizione P1.....	161
4.3.7.2 Composizione P2.....	165
4.3.7.3 Composizione P3.....	167
4.3.7.4 Composizione STD.....	169
4.4 2° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$.....	173
4.4.1 Condizioni sperimentali.....	173
4.4.2 Variazioni dimensionali.....	176
4.4.2.1 Campione 985 1 ^a carica.....	177
4.4.2.2 Campione 993 3 ^a carica.....	177
4.4.3 Densità.....	178
4.4.3.1 Campione 985.....	178
4.4.3.2 Campione 993.....	178
4.4.4 Macrodurezze in funzione della carica.....	179
4.4.5 Determinazione della %C superficiale.....	180
4.4.6 Osservazione microstrutturale.....	181
4.4.6.1 Osservazione campioni 2 ^a carica.....	182
Composizione P2.....	182
Composizione P3.....	184
4.4.6.2 Osservazione campioni 5 ^a carica.....	185
Composizione P1.....	185
Composizione P3.....	187
4.4.7 Osservazione al SEM campioni 5 ^a carica.....	188
4.4.7.1 Composizione P1.....	188
4.4.7.2 Composizione P3.....	192
4.5 3° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$.....	196
4.5.1 Condizioni sperimentali.....	196
4.5.2 Determinazione della %C superficiale.....	199
4.5.3 Durezza.....	200

4.5.3.1 Campione 993 1 ^a e 3 ^a carica.....	200
4.5.3.2 Campione 985 3 ^a carica.....	201
4.5.4 Osservazione microstrutturale.....	202
4.5.4.1 Composizione P1.....	203
4.5.4.2 Composizione STD.....	205
4.6 Trattamento di cementazione e tempra su campioni sinterizzati	
del 3° test.....	207
4.6.1 Condizioni sperimentali.....	208
4.6.2 Durezze.....	209
4.6.2.1 Campione 993.....	209
4.6.2.2 Campione 985.....	210
4.6.2.3 Campione 728.....	212
4.6.3 Prove di rottura denti.....	214
4.6.3.1 Campione 985.....	214
4.6.3.2 Campione 728.....	215
4.6.4 Osservazione microstrutturale.....	217
4.6.4.1 Composizione P1.....	217
4.6.4.2 Composizione STD.....	220
CAPITOLO 5 – Conclusioni.....	223
Riferimenti bibliografici.....	229
Ringraziamenti.....	233

Capitolo 1

Introduzione

1.1 La Metallurgia delle Polveri

La Metallurgia delle Polveri è una tecnologia di produzione di componenti metallici di medio-piccole dimensioni aventi forma anche molto complessa, che risulta competitiva rispetto alle tradizionali tecnologie di produzione (fusione, forgiatura, lavorazioni meccaniche). Tale tecnologia presenta alcuni vantaggi che ne giustificano il successo riscontrato negli ultimi anni e che possono essere così riassunti:

- Possibilità di realizzare componenti *net shape* o *near net shape*, ossia pezzi aventi una forma finita o quasi che eliminano o riducono lavorazioni successive all'utensile;
- Possibilità di ottenere elevate finiture e tolleranze dimensionali;
- Minore consumo di materie prime e di energia per unità di prodotto: infatti circa il 95% delle polveri metalliche viene convertito in prodotto finito, con una conseguente notevole riduzione di sfridi rispetto ad altri processi produttivi;

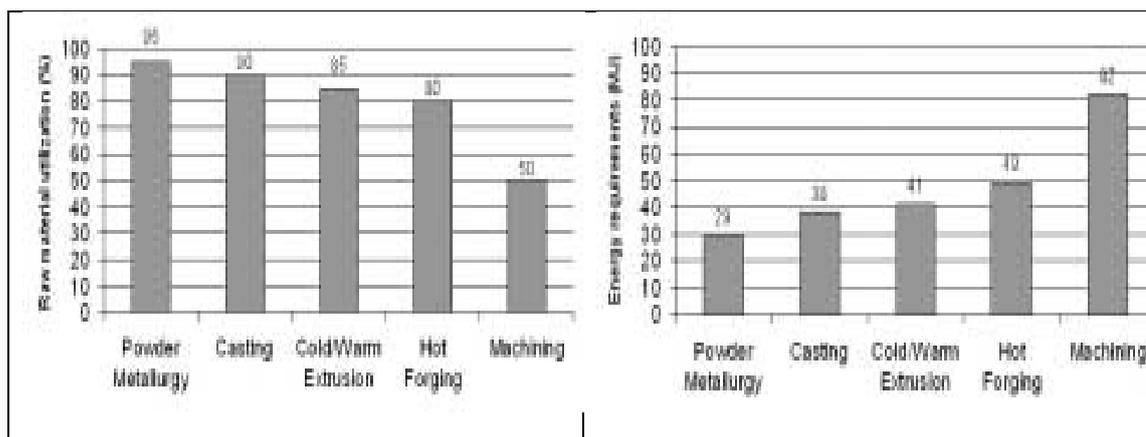


Figura 1.1.1: confronto tra i consumi di materie prime (a sx) e di energia (a dx) richiesti dalla Metallurgia delle Polveri e dalle altre principali tecnologie di produzione dei metalli (colata, estrusione, forgiatura a caldo, lavorazioni meccaniche)

- Grazie alla porosità intrinseca dei materiali sinterizzati, c'è la possibilità di realizzare ingranaggi e supporti autolubrificanti (boccole, bronzine, cuscinetti) riempiendo i pori con opportune sostanze lubrificanti (olio) in grado di essere rilasciate gradualmente durante l'esercizio;
- Possibilità di lavorare metalli difficilmente processabili con le usuali tecnologie perché aventi alto punto di fusione (ad es. il Tungsteno dei filamenti delle lampadine) o per altri motivi; alcune leghe metalliche possono essere processate esclusivamente per Metallurgia delle Polveri;
- La Metallurgia delle Polveri rappresenta un processo facilmente automatizzabile che ben si presta alla produzione di serie, con elevata produttività;
- Possibilità di realizzare componenti di geometria molto complicata che risulterebbero difficoltosi da ottenere con le tecniche convenzionali o che richiederebbero numerose lavorazioni successive.

A fronte dei suddetti vantaggi, esistono tuttavia degli aspetti più critici di cui tenere conto:

- Gli impianti e le attrezzature (soprattutto gli stampi) sono particolarmente costosi e giustificano l'investimento solo per adeguati volumi produttivi (produzioni di serie);
- Le polveri metalliche sono costose e sono delicate da maneggiare ed immagazzinare: avendo un'elevata superficie specifica, risultano molto reattive, pertanto devono essere manipolate e conservate con cautela; in caso contrario sussiste il rischio di infiammabilità e di esplosioni;
- Impossibilità di realizzare componenti di grandi dimensioni e massa (in genere non si superano i 2-3 kg), per le forze di pressatura che sarebbero necessarie;
- Pezzi di forma particolarmente complessa richiedono un'attenta progettazione delle attrezzature e del processo, fattore questo da non sottovalutare;
- La fase di compattazione risulta critica in pezzi di forma complessa, in quanto le polveri possono fluire in maniera differente nelle varie sezioni e ciò può portare a gradienti di densità nel pezzo sinterizzato.

I prodotti della Metallurgia delle Polveri trovano applicazione in svariati settori, che spaziano dall'*automotive* (settore più importante di destinazione, che copre circa il 70% dei volumi), al *motorbike*, all'hobbistica ed elettroutensili, al giardinaggio, alle macchine tessili e per ufficio, fino agli elettrodomestici e a svariate applicazioni in campo industriale (movimentazione di materiali, attuatori per HVAC, idropulizia, medicale). I principali settori di destinazione dei prodotti della Metallurgia delle Polveri sono indicati nel grafico a torta di Figura 1.1.2.

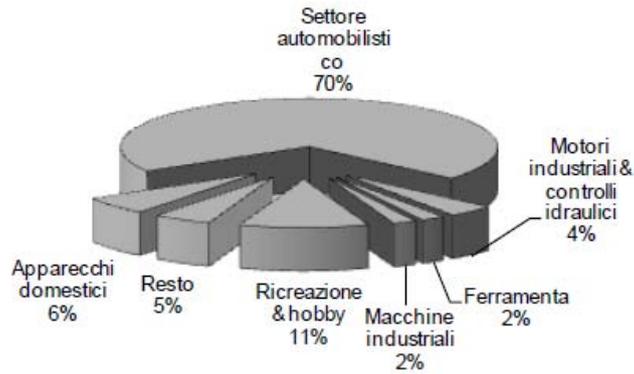


Figura 1.1.2: principali settori di applicazione dei prodotti ottenuti per Metallurgia delle Polveri

In Figura 1.1.3 sono riportati alcuni esempi di componenti strutturali prodotti per sinterizzazione di polveri a base Ferro.



a.



b.



c.



d.

Figura 1.1.3: esempio di componenti strutturali sinterizzati: a) puleggia per cinghia di distribuzione; b) flangia di scarico; c) mozzo sincronizzatore; d) componente per serrature

1.2 Richiami sulle polveri al Cromo

Negli ultimi decenni lo sviluppo di nuove formulazioni di polvere e l'introduzione di innovative tecnologie di produzione, ha portato ad un incremento delle proprietà meccaniche degli acciai sinterizzati insieme ad un miglioramento della precisione dimensionale. Al fine di ottenere acciai sinterizzati con queste proprietà, sono stati introdotti nelle miscele, in opportune quantità, elementi quali Ni, Cu e Mo, i cui effetti sul rafforzamento e sulla stabilità dimensionale sono ben noti. Questi elementi alliganti possono essere sfruttati in praticamente tutti i processi di sinterizzazione senza generare problemi di ossidazione. Tuttavia, il costo di questi elementi (specialmente il Ni e il Mo) è cresciuto rapidamente negli ultimi anni e si stima che possa continuare a crescere anche negli anni a venire. Questo fatto, oltre alla necessità di soddisfare normative sempre più stringenti in materia ambientale e sanitaria, ha stimolato la ricerca di elementi alliganti più economici e sicuri, ma che garantissero uguali prestazioni in termini di resistenza meccanica e di stabilità dimensionale. Il Cromo ed il Manganese sono due elementi che rappresentano la soluzione forse più economica alle esigenze sopra espresse. Oltre alla riduzione dei costi, questi elementi permettono una migliore riciclabilità degli acciai in cui sono presenti e recepiscono in pieno le ultime normative in merito alla tossicità dei metalli (a differenza del Nichel). Tuttavia è ben nota la loro elevata affinità nei confronti dell'Ossigeno, motivo per cui è necessario scegliere opportunamente l'atmosfera di sinterizzazione e i principali parametri di processo in modo da garantire la loro protezione contro fenomeni ossidativi.

1.2.1 Effetti della presenza del Cromo in lega

La presenza di elementi in lega in soluzione solida nel Ferro, comporta un effetto di rafforzamento, che si traduce in un aumento di durezza e delle caratteristiche resistenziali (resistenza a trazione). Inoltre, come è noto, la presenza di determinati elementi in lega è necessaria per migliorare la temprabilità dei materiali, grazie allo spostamento verso destra delle curve di raffreddamento degli acciai. Di seguito si riporta in tre grafici (Figura 1.2.1) l'effetto della concentrazione in peso dei principali elementi leganti sulla durezza, sulla resistenza a trazione e sulla temprabilità (espressa come fattore moltiplicativo).

Come si può vedere, il Cromo ed il Manganese (assieme al Molibdeno) sono gli elementi che promuovono maggiormente la temprabilità di un acciaio. Dal punto di vista della durezza, il Manganese ha un'ottima influenza già in bassi tenori, mentre il Cromo è, tra gli elementi considerati, quello che produce durezza inferiori a parità di concentrazione. Il Cromo migliora la durezza non tanto per dissoluzione nel reticolo della ferrite, quanto per la formazione di carburi dispersi.

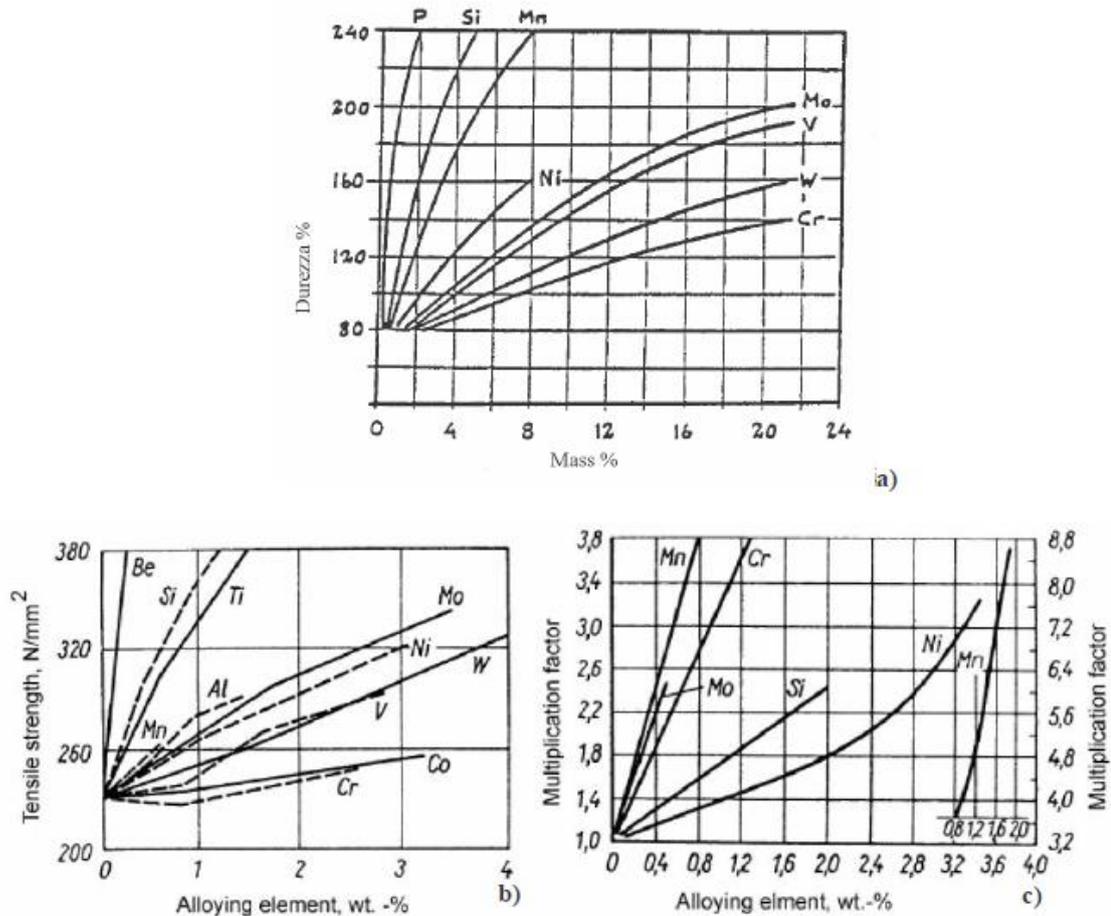


Figura 1.2.1: influenza della concentrazione degli elementi in lega sulla durezza (in alto), sulla resistenza a trazione (a sinistra) e sulla temprabilità (a destra)

Come già anticipato, il Cromo (al pari del Manganese) è un elemento che possiede una spiccata affinità nei confronti dell'Ossigeno. Un film di ossido si viene a creare inevitabilmente durante l'atomizzazione a causa dell'interazione tra le gocce di fuso e l'acqua. Dopo atomizzazione le polveri vengono di solito sottoposte ad un ciclo di ricottura in atmosfera riducente, in cui avviene la riduzione parziale degli ossidi superficiali. Tuttavia, nelle successive fasi del processo, quando le polveri vengono in contatto con l'aria, un sottile strato di ossidi si viene sempre a riformare sulla superficie delle particelle. Se questi ossidi non riescono a venire ridotti durante la sinterizzazione, essi, ostacolando la diffusione atomica, possono inibire la formazione di colli di giunzione tra le particelle di polvere e possono ritrovarsi nella matrice metallica come inclusioni. Ciò avrà chiaramente un'influenza negativa sulle proprietà meccaniche del prodotto sinterizzato.

In particolare, lo sviluppo di ossidi di Cromo (del tipo Cr_2O_3) conduce alle seguenti conseguenze:

- la formazione di Cr_2O_3 impoverisce la matrice ferrosa di Cromo, riducendo la frazione di quest'ultimo disponibile per migliorare temprabilità e durezza;

- gli ossidi di Cromo originatisi sulla superficie delle particelle di polvere, si accumulano durante la compattazione all'interfaccia delle singole particelle, realizzando catene di precipitati particolarmente deleterie;
- le particelle di ossido di Cromo fungono da nuclei per la formazione di vuoti che si sviluppano durante la deformazione plastica. Il numero di vuoti prodotti risulta direttamente proporzionale alla densità degli ossidi presenti;
- il tenore di Ossigeno, in relazione alla concentrazione di precipitati di Cr_2O_3 , controlla lo sforzo di frattura locale dei colli di sinterizzazione, durante l'applicazione di carichi sia statici che dinamici.

1.2.2 Interazione tra elementi di lega e atmosfere

La sinterizzazione di componenti compattati con polveri basso legate a base Ferro, è normalmente condotta a temperature inferiori a 1150°C in atmosfera protettiva. L'atmosfera può essere costituita da un gas inerte, che previene l'interazione del materiale con gli agenti ossidanti, o da un gas attivo che invece reagisce con il materiale da sinterizzare. Tra i gas inerti propriamente detti, si citano l'azoto e l'argon puri, anche se il loro utilizzo pratico è piuttosto raro. A livello industriale si preferisce impiegare miscele gassose quali endogas, exogas, ammoniaca dissociata, miscele azoto-idrogeno (90/10 o 95/5). Idrocarburi possono essere aggiunti per controllare il tenore di Carbonio dei pezzi ed evitarne la decarburazione.

Il tenore di elementi in lega e il metodo di alligazione hanno un forte impatto sulla reattività degli elementi stessi con l'atmosfera di sinterizzazione: chiaramente, polveri contenenti minori concentrazioni di elementi alliganti saranno meno suscettibili all'ossidazione. Per quanto riguarda il metodo di alligazione, sarebbe preferibile l'impiego di polveri prelegate alle polveri premiscelate: nel primo caso infatti gli elementi, quali Cr e Mo, si trovano omogeneamente legati all'interno delle particelle di polvere in seguito all'atomizzazione; nelle polveri premiscelate invece, gli elementi di lega vengono aggiunti tramite ferroleghie (con elevati tenori di Cr e Mn), che poi vengono miscelati alla polvere di Ferro assieme a determinate quantità di grafite e di lubrificante. In questo secondo caso quindi, gli elementi di lega sono maggiormente soggetti a fenomeni di ossidazione.

Già prima della sinterizzazione, ossia nei pezzi al verde, ciascuna particella di polvere sarà circondata da un sottile film di ossido sviluppatosi a causa dell'esposizione in aria. Questo strato di ossido tenderà poi a crescere quando i pezzi vengono riscaldati fino alla temperatura di sinterizzazione, se sussistono determinate condizioni favorevoli. Pertanto, dato che le polveri si trovano già in partenza ad essere ossidate in superficie, l'obiettivo che ci si pone non è tanto quello di adottare un'atmosfera che prevenga completamente l'ossidazione degli elementi in lega, quanto quello di minimizzare l'ulteriore apporto di Ossigeno attraverso

l'atmosfera e, una volta raggiunta la temperatura di sinterizzazione, garantire condizioni favorevoli alla riduzione degli ossidi preesistenti.

1.2.3 Ruolo del potenziale ossigeno e del Dew Point

Il fattore che determina l'ossidazione di un metallo piuttosto che la riduzione del relativo ossido in una certa atmosfera, è il potenziale ossigeno dell'atmosfera stessa. L'equilibrio metallo-ossido metallico ad un definito potenziale ossigeno, come ogni reazione chimica, dipende fortemente dalla temperatura. Come è noto dal diagramma di Ellingham Richardson (si veda §2.5.5.1), praticamente ogni ossido metallico può essere ridotto al di sopra di una certa temperatura. Ossidi di Cromo e di Manganese possono essere ridotti a temperature di circa 1250°C (*High Temperature Sintering*). La temperatura di sinterizzazione è in genere scelta in funzione dei materiali utilizzati per la costruzione dei forni: solitamente non si superano i 1150°C poiché queste sono le temperature massime di esercizio per muffole e nastri realizzati in materiali metallici. Pertanto, non potendo intervenire sulla temperatura di processo, l'unica variabile su cui agire resta il potenziale ossigeno dell'atmosfera. Il potenziale ossigeno può essere ridotto limitando il contenuto di Ossigeno dell'atmosfera (per esempio riducendo il tenore di vapore acqueo dei gas facendoli passare attraverso setacci molecolari) oppure, se ciò non fosse possibile, impiegando un altro tipo di gas. Di conseguenza, la possibilità di ridurre ossidi di Cromo e di Manganese alle usuali temperature di sinterizzazione è direttamente correlata alla qualità dell'atmosfera di sinterizzazione prodotta.

Il potenziale ossigeno di un gas o di una miscela di gas ad una certa temperatura può essere facilmente calcolato (nota la pressione parziale di Ossigeno), per poi essere inserito nel diagramma di Ellingham Richardson; quest'ultimo poi fornirà indicazioni sulla possibilità di riduzione o meno dell'ossido metallico in questione.

Nella seguente Tabella 1.2.1 sono riportati i potenziali ossigeno (espressi come $RT \ln p_{O_2}$) di quattro comuni atmosfere di sinterizzazione alla temperatura di 1120°C; i calcoli eseguiti considerano punti di rugiada realisticamente ottenibili in forni di sinterizzazione in buone condizioni: 0°C per l'endogas e -20°C per gli altri gas.

Atmosfera	Dew point (°C)	$RT \ln p_{O_2}$ (kcal) a T=1120°C
Endogas	0	-102.5
H_2	-20	-118
Ammoniaca dissociata	-20	-117
95% N_2 + 5% H_2	-20	-102

Tabella 1.2.1: valori calcolati di potenziale ossigeno (espresso come $RT \ln p_{O_2}$) per quattro tipiche atmosfere di sinterizzazione industriali aventi i Dew Point indicati

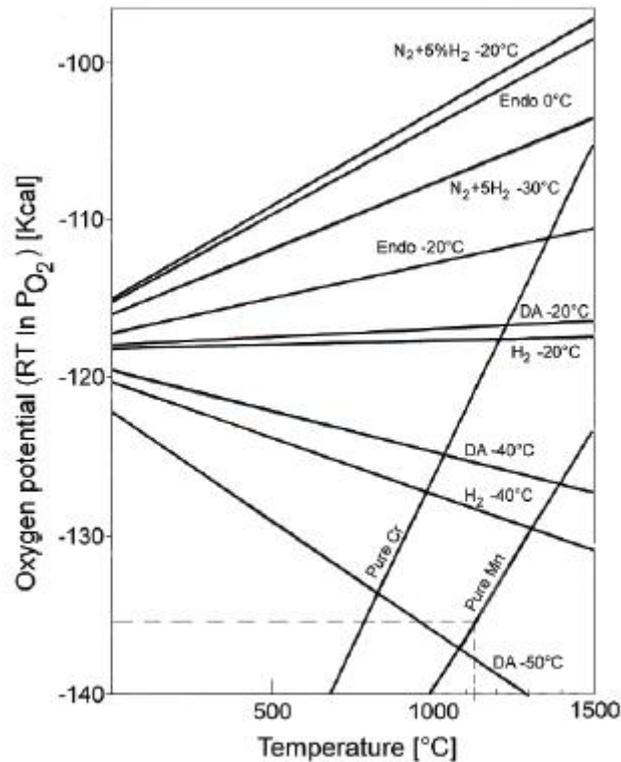


Figura 1.2.2: potenziale ossigeno in funzione della temperatura per atmosfere costituite da endogas, ammoniaca dissociata (DA), H_2 e N_2-H_2 (95/5); per ciascuna atmosfera sono considerati due diversi Dew Point

Dall'incrocio dei dati esposti in Tabella 1.2.1 con il grafico rappresentato in Figura 1.2.2 (che rappresenta un ingrandimento del diagramma di Ellingham Richardson, si veda §2.5.5.1) si è trovato che nessuna delle atmosfere considerate è in grado di ridurre ossidi preesistenti o di evitare l'ulteriore ossidazione del Cr e del Mn a 1120°C. Analiticamente si è determinato che occorrerebbero potenziali ossigeno minori di -121 kcal per ridurre ossidi di Cromo e minori di -135 kcal per ridurre ossidi di Manganese. Come si osserva dal grafico riportato in Figura 1.2.2, questi valori di potenziale ossigeno corrisponderebbero a punti di rugiada inferiori a -40°C, difficilmente raggiungibili con le suddette atmosfere nei comuni forni di sinterizzazione.

Come si può notare dal grafico in Figura 1.2.3, sistemi contenenti elementi di lega quali Ni e Mo, presentano dei requisiti non particolarmente stringenti in termini di Dew Point o, che è lo stesso, di rapporti H_2/H_2O , se confrontati con sistemi contenenti Cr e Mn per esempio.

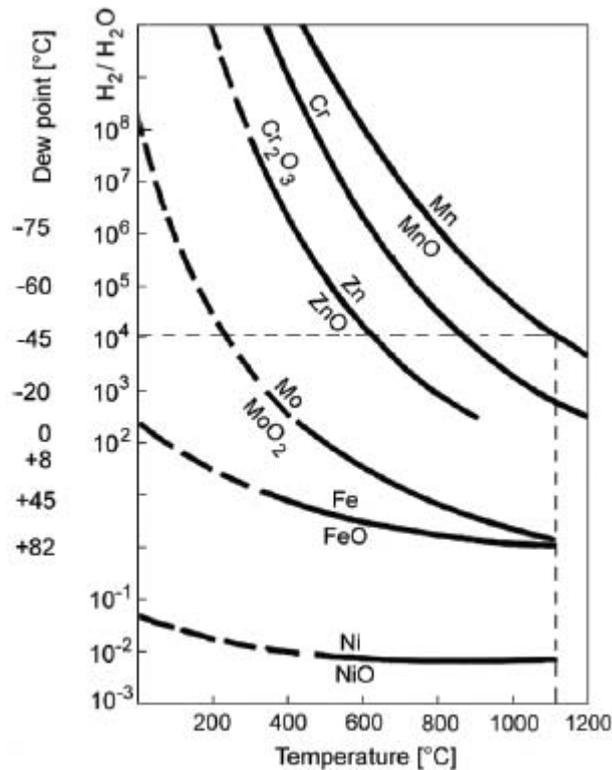


Figura 1.2.3: valori di equilibrio del rapporto H_2/H_2O e valori di Dew Point in funzione della temperatura, per alcuni comuni sistemi metallo-ossido

Lo scopo pertanto, sarà quello di determinare un'atmosfera che fornisca il minore contributo di Ossigeno ai pezzi compattati; il basso apporto di Ossigeno da parte dell'atmosfera si traduce in un modesto tasso di ossidazione. Inoltre, la dissoluzione degli elementi in lega durante la sinterizzazione ne diminuisce l'attività, e ciò contribuisce a rallentare l'eventuale ulteriore ossidazione.

In conclusione dunque, un certo livello di ossidazione degli elementi in lega può essere tollerato a patto che gli ossidi formati non pregiudichino le proprietà del sinterizzato e che gli elementi non ancora ossidati siano in grado di contribuire al miglioramento delle proprietà desiderate.

1.2.4 Effetto del Dew Point sul contenuto di Ossigeno e di Carbonio

La presenza di Ossigeno nell'atmosfera di sinterizzazione è responsabile non solo dell'ossidazione, ma anche della decarburazione. L'Ossigeno può avere diverse origini: può derivare da infiltrazioni incontrollate di aria tra le pareti del forno e gli elementi di collegamento (flange, tubi di alimentazione, condotte di gas, sistemi di raffreddamento), può essere presente sotto forma di ossidi sul nastro trasportatore dei pezzi, oppure può entrare attraverso gli stessi pezzi compattati: questi ultimi infatti, essendo porosi, incamerano all'interno delle porosità un certo volume di aria che poi, durante il riscaldamento, tende

spontaneamente a fuoriuscire. Inoltre, l'Ossigeno può essere presente all'interno dei pezzi in qualità di ossidi (sulla superficie delle particelle di polvere) che, come noto, costituiscono un vero polmone di Ossigeno. Tutte queste fonti di Ossigeno condurranno ad una decarburazione dei pezzi anche in presenza di atmosfere cosiddette "inerti". Il Carbonio e l'Ossigeno presentano un andamento inversamente proporzionale in funzione del Dew Point, come si può percepire dal grafico di Figura 1.2.4: al crescere di quest'ultimo, il tenore di Ossigeno aumenta esponenzialmente (passa dallo 0.06% a -20°C allo 0.15% a $+10^{\circ}\text{C}$) mentre il Carbonio diminuisce proporzionalmente (da 0.58% a 0.43%). All'esame metallografico di sezioni di campioni contenenti 2% Cr e 0.7% C, si è osservato che con Dew Point pari a -15°C o inferiori, la decarburazione superficiale risulta difficilmente rilevabile, mentre punti di rugiada superiori a -10°C aumentano drasticamente la decarburazione.

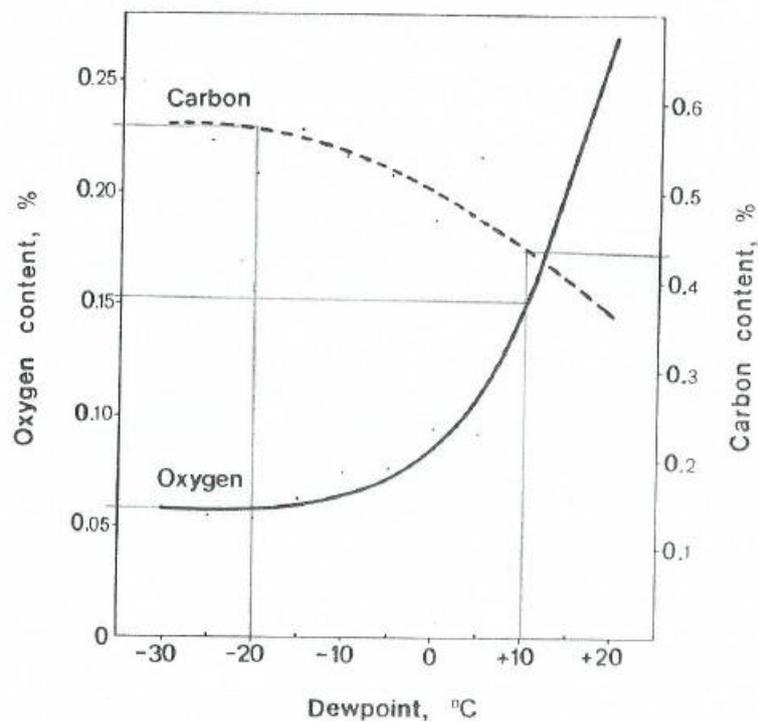


Figura 1.2.4: tenori di Ossigeno e di Carbonio in funzione del Dew Point di un'atmosfera N_2-H_2 (95/5). Materiale costituito da polvere ASC100.29+2%Cr+0.7%C sinterizzato a 1120°C per 30 minuti

1.2.5 Effetto dell'aggiunzione di idrocarburi all'atmosfera

Al fine di controllare il tenore di Carbonio dei materiali da sinterizzare, invece di mantenere punti di rugiada estremamente bassi e difficilmente raggiungibili con i normali impianti di sinterizzazione, è possibile aggiungere l'atmosfera a base di azoto-idrogeno con piccole aggiunte di idrocarburi¹. Metano, propano o miscele di idrocarburi leggeri rappresentano la

¹ H.S. Nayar, Progress in Powder Metallurgy, Vol. 33, 1977, pg. 197-211

sceita ideale per prevenire la decarburazione superficiale dei pezzi sinterizzati. Le aggiunte ottimali di idrocarburi variano nel range 0.05-0.2%² della portata di gas totale; tenori superiori allo 0.3% comportano il rischio concreto di deposizione di fuliggine. Gli idrocarburi aggiunti, reagendo con l'Ossigeno presente in atmosfera, producono CO e H_2 incrementando il potere riducente dell'atmosfera. L'esame al microscopio di campioni contenenti 2% Cr e 0.7% C, ha dimostrato l'effetto benefico dell'introduzione di 0.1% di CH_4 ad un'atmosfera costituita da 95% N_2 +5% H_2 nell'evitare la decarburazione superficiale.

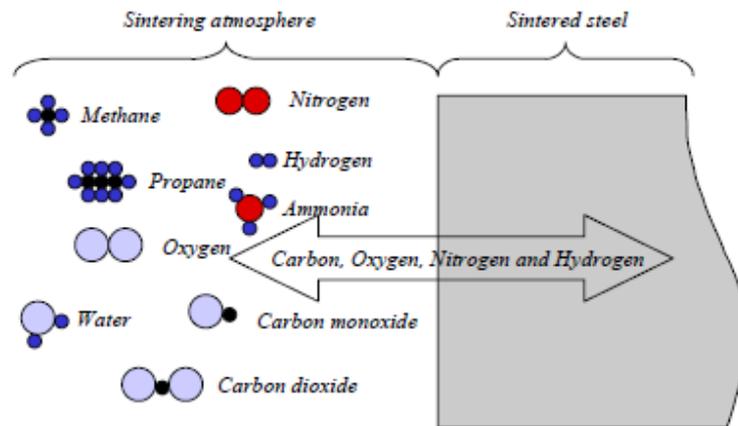


Figura 1.2.5: formazione di specie gassose in un'atmosfera costituita da N_2 - H_2 - C_xH_y e meccanismi di scambio con l'acciaio sinterizzato

1.2.6 Effetto della temperatura di sinterizzazione

Finora ci si è sempre riferiti alla sinterizzazione convenzionale, praticata a temperature comprese tra 1100 e 1150°C. Al di sopra di queste temperature non risulta possibile operare per via dei materiali metallici con cui sono realizzate le muffole e i nastri trasportatori. La sinterizzazione ad elevata temperatura (*High Temperature Sintering*), condotta a temperature superiori a 1200°C, dovrebbe essere sufficiente per la riduzione di ossidi di Cr e Mn, a patto che sia presente Carbonio solido (in forma di grafite)³. A queste temperature tuttavia, il Carbonio risulterà già in gran parte diffuso nel reticolo dell'austenite. Ci saranno comunque delle microzone localizzate in cui sarà ancora presente della grafite indisciolta, che potranno quindi espletare la riduzione degli ossidi presenti nelle vicinanze.

² Cap. 6.4 *Atmosfere di sinterizzazione* tratto da Vol. 2, *Produzione dei componenti sinterizzati*, Manuali Höganäs per componenti sinterizzati, 2014

³ A. Salak, M. Selecka, *Thermodynamic conditions for the Mn-O system in sintering of Manganese steels*, Cap. 2 del volume *Manganese in Powder Metallurgy Steels*, Cambridge International Science Publishing, 2012

La temperatura superiore di sinterizzazione inoltre, si traduce in un' aumentata velocità di diffusione e quindi in un miglior grado di omogeneità degli elementi alliganti; ciò si verifica purchè non ci siano impedimenti alla diffusione atomica, quali strati di ossido non ancora ridotti sulla superficie delle particelle. Si è visto poi sperimentalmente che la presenza di Ni agevola la distribuzione omogenea del Cr in miscele costituite da Fe-Cr-Cu-Ni-C. La composizione dell'atmosfera gassosa impiegata invece non esercita particolari influenze sulla distribuzione del Cr nella matrice.

In Figura 1.2.6 è rappresentato l'effetto della temperatura sul tenore di Ossigeno (sotto forma di ossidi di Cromo) di un materiale costituito da polvere SC100.26+2%Cr+0.5%C: all'aumentare della temperatura nel range 1100-1150°C si nota come migliori l'effetto riducente dell'atmosfera.

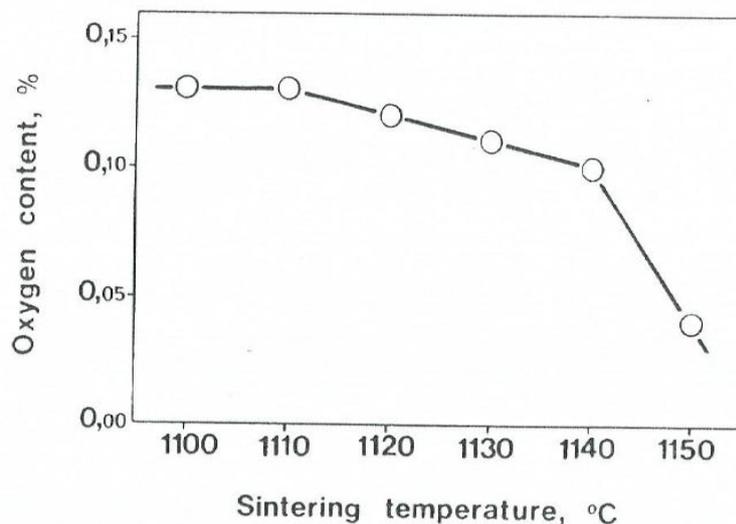


Figura 1.2.6: tenore di Ossigeno (legato al Cromo) di un materiale costituito da polvere SC100.26+2%Cr+0.5%C sinterizzato per 30 minuti a differenti temperature in atmosfera $N_2+5\%H_2+1\%CH_4$ con Dew Point di $-15^\circ C$

1.2.7 Effetto del tipo di atmosfera sulle caratteristiche meccaniche

Sperimentalmente è stata riscontrata una differenza dell'ordine di 200-300 MPa per quanto riguarda la UTS (*Ultimate Tensile Strength*) tra i campioni sinterizzati in idrogeno (resistenze più elevate) e quelli sinterizzati in endogas e atmosfere a base di azoto. Il decremento di resistenza riscontrato a seguito della sinterizzazione in atmosfere contenenti azoto (tra le quali figura l'endogas), è spiegabile attraverso la formazione di nitruri di Cr, in accordo con il diagramma di fase N-Cr a temperature intorno ai $1120^\circ C^4$. Questi nitruri, analogamente agli ossidi di Cr, fungono da nuclei per la formazione di vuoti che si sviluppano durante la

⁴ D. Sienel, *Fourth European Symposium for Powder Metallurgy*, May 1975, Vol. 1, N°3-4

deformazione plastica e impoveriscono di Cromo la matrice ferrosa, riducendo la frazione di quest'ultimo disponibile per garantire temprabilità e durezza.

1.3 La sinterotempra

La sinterotempra rappresenta un processo molto comune nel campo della Metallurgia delle Polveri. Si tratta di una tecnologia sviluppata per aumentare la produttività di processo. Infatti, la sinterotempra prevede l'esecuzione dei due stadi di sinterizzazione e di tempra in diverse sezioni dello stesso forno continuo a nastro; anche il rinvenimento viene di solito effettuato a valle della sezione di raffreddamento rapido. In tal modo i pezzi che escono dal forno, al netto di eventuali operazioni secondarie, hanno praticamente concluso il loro ciclo di produzione, effettuando l'intero trattamento termico all'interno di un unico impianto. La sinterotempra permette di ottenere un'unica combinazione di proprietà nel prodotto sinterizzato, quali durezza, resistenza e tenacità, attraverso il controllo accurato dei principali parametri di processo. Tuttavia, la sinterotempra richiede l'uso di polveri opportune, cosiddette "a temprabilità diretta" (*direct hardening powders*). Queste polveri devono contenere un tenore sufficiente di Carbonio (>0.5%) e di elementi di lega (Cu, Ni, Mo, Cr, Mn) in grado di garantire una buona temprabilità e quindi di sviluppare una struttura più o meno martensitica a cuore.

1.4 Presentazione azienda ospitante

Il presente lavoro di tesi è frutto del tirocinio svolto presso l'azienda miniGears SpA di Camin (Padova). miniGears progetta e realizza ingranaggi di medio-piccole dimensioni per i settori automobilistico, motociclistico, del giardinaggio, degli elettrotensili e industriale. Lo stabilimento di Padova ha due linee di produzione di ingranaggi, una dedicata all'acciaio tagliato (lavorazioni meccaniche) e una dedicata al sinterizzato (Metallurgia delle Polveri): quest'ultima rappresenta il *core business* dell'azienda in termini di volumi produttivi. La linea del sinterizzato si compone di una serie di presse idrauliche e meccaniche da 16 a 500 ton per la compattazione delle polveri metalliche, 5 forni di sinterizzazione (due dei quali possono effettuare anche la sinterotempra), una serie di forni di trattamento termico post sinterizzazione e impianti dedicati all'esecuzione di lavorazioni secondarie di finitura.

Nel 2015 miniGears è entrata a far parte, assieme alla consociata tedesca Herzog, del gruppo *hGears*. Il gruppo detiene tre stabilimenti produttivi (Italia, Germania e Cina), conta 1000 dipendenti e nel 2015 ha registrato un fatturato pari a 130 milioni di Euro. *hGears* attualmente è controllata dal fondo di investimento tedesco Finatem.

Capitolo 2

Il ciclo della Metallurgia delle Polveri

In questo Capitolo verrà descritta in dettaglio ciascuna fase componente il ciclo della Metallurgia delle Polveri, a partire dai metodi di produzione delle polveri metalliche fino alle operazioni secondarie post sinterizzazione. Secondo uno schema generale, i processi di cui si compone il ciclo di produzione verranno trattati nel seguente ordine:

1. Produzione di polveri metalliche
2. Miscelazione
3. Pressatura
4. Sinterizzazione
5. Operazioni secondarie



Figura 2.1: schema del ciclo di produzione di un componente sinterizzato

2.1 Produzione di polveri metalliche

Esistono essenzialmente tre metodi atti alla produzione di polveri metalliche:

- a) processi meccanici;
- b) processi metallurgici o fisici;
- c) processi chimici.

2.1.1 Processi meccanici

I processi meccanici sono i più antichi e attualmente non rivestono grande importanza nella Metallurgia delle Polveri, mentre sono ancora utilizzati nell'industria ceramica e cementizia. Essi si basano sulla macinazione di "pezzi" metallici e pertanto risultano molto dispendiosi in termini energetici, data l'elevata plasticità dimostrata dalla maggior parte dei metalli. Tuttavia esistono delle classi di metalli, quali composti intermetallici e ferroleghie, che presentano minore plasticità e quindi si prestano maggiormente alla macinazione.

Per mezzo della macinazione, il limite minimo dimensionale raggiungibile delle particelle varia tra 0.1 e 1 μm , infatti al diminuire delle dimensioni delle particelle aumentano le risposte elastiche ed elastoplastiche, e aumentano di conseguenza le forze necessarie alla separazione di due superfici. Inoltre, più piccole sono le particelle, maggiore risulta il rapporto superficie/volume e più alta diventa la probabilità di produrre saldature a freddo tra le superfici delle particelle che impattano.

Come già anticipato, l'efficienza di un processo di macinazione è molto bassa, in quanto solo lo 0.1% dell'energia totale viene sfruttata per la generazione di nuove superfici. Il resto dell'energia viene dissipato in fenomeni di attrito e in calore. Nei processi ad alta energia si può raggiungere occasionalmente l'1% di efficienza.

I principali mulini di macinazione utilizzati nell'industria sono i mulini a palle e i mulini a martelli. I mulini a palle sono costituiti da un cilindro parzialmente riempito con corpi macinanti duri, resistenti all'abrasione e di forma cilindrica o sferica. In un mulino a palle, le sfere occupano il 40-50% del volume totale e hanno dimensioni di circa 20 volte superiori a quelle della polvere iniziale. Il cilindro rotante presenta un diametro che può variare da pochi centimetri a qualche metro, con capacità variabili tra pochi grammi e qualche tonnellata. I mulini possono lavorare sia a secco sia ad umido, sebbene sia preferibile quest'ultimo metodo. L'utilizzo di un mezzo liquido infatti (idrocarburi, alcoli o sostanze organiche) risulta vantaggioso in quanto raffredda le particelle e si frappone tra loro riducendone la deformabilità plastica e la loro risaldata. Uno dei problemi della macinazione risiede nell'usura dei componenti del mulino e nella conseguente possibilità di inquinare le polveri tramite le impurezze prodotte dall'abrasione. Inoltre, le polveri ottenute per comminazione

sono molto disomogenee in termini di dimensioni e devono pertanto essere separate in diverse frazioni dimensionali.

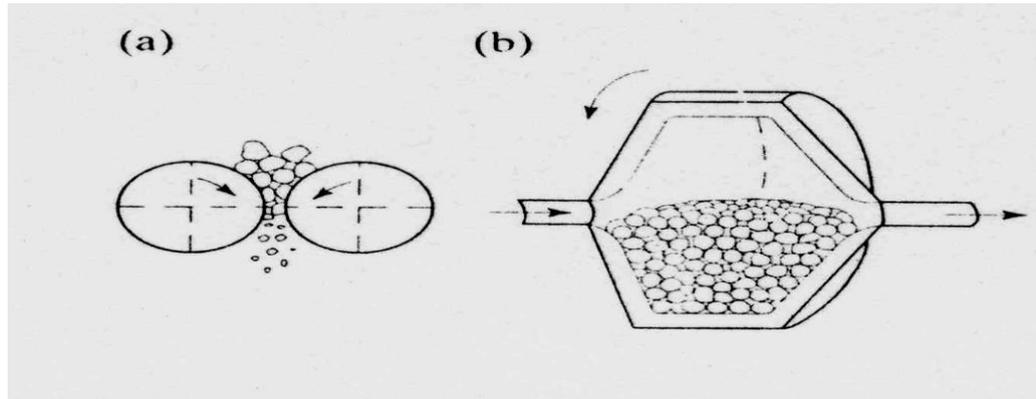


Figura 2.1.1: mulino a rulli (a sinistra) e mulino a palle (a destra)

2.1.2 Processi metallurgici

L'atomizzazione rappresenta il processo in assoluto più impiegato per la produzione di polveri metalliche a livello industriale. Si parte da un metallo liquido della desiderata composizione prodotto in un forno elettrico ad arco; il fuso viene colato in paniera e da questa una vena di metallo, di portata costante, viene immessa nella camera di atomizzazione. Qui la vena di metallo fuso viene investita da un getto fluido ad alta pressione che frantuma il flusso in goccioline, le quali solidificano rapidamente e vengono raccolte sotto forma di polvere nella parte inferiore della camera. In Figura 2.1.2 è schematizzato il processo appena descritto.

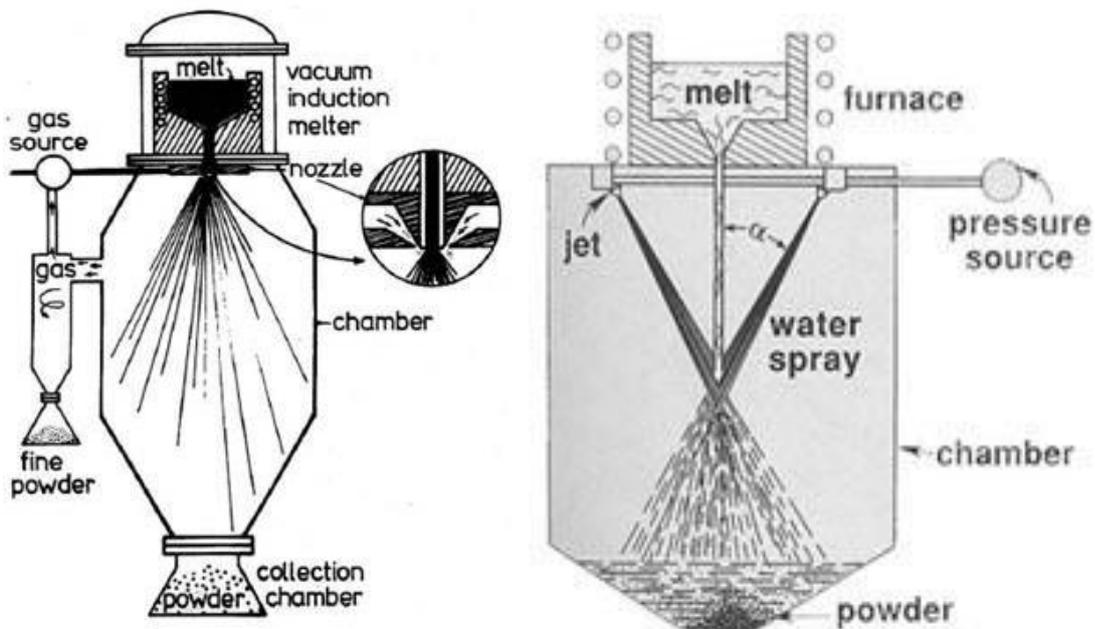


Figura 2.1.2: schema del processo di atomizzazione ad aria (a sinistra) e ad acqua (a destra)

A seconda del fluido utilizzato si parla di atomizzazione ad acqua (liquido maggiormente impiegato) e di atomizzazione a gas (aria o gas inerti come argon e azoto). In realtà esistono anche delle varianti meno diffuse che si distinguono per il mezzo di raffreddamento utilizzato o per la tecnologia adottata; tra questi metodi si citano: l'atomizzazione sotto vuoto, centrifuga, a disco rotante, ad ultrasuoni. Tramite atomizzazione si possono realizzare polveri costituite da tutti i metalli che sia possibile fondere; in particolare, si ottengono buoni risultati con Al e sue leghe, ottoni, acciai di vario genere (inox, acciai per utensili, ecc.) e superleghe.

L'atomizzazione ad acqua consiste nell'impiego di un getto d'acqua ad alta pressione che disintegra la vena di metallo fuso. L'acqua presenta alcuni vantaggi rispetto ad altri fluidi di processo: essa è economica, ha un'alta viscosità e un'elevata capacità di raffreddamento, non è infiammabile né tossica e può essere riciclata alla fine del processo. L'acqua tuttavia non può essere utilizzata per atomizzare metalli particolarmente reattivi a contatto con essa, quali Mg e Ti.

L'atomizzazione a gas sfrutta invece un flusso di gas ad alta pressione che disintegra la vena di metallo liquido. Tipicamente si utilizzano gas inerti (Ar, He, N_2 , loro miscele) per prevenire l'ossidazione superficiale delle particelle. Le polveri una volta formatesi vengono raccolte in una vasca e devono essere separate tramite un ciclone. Tramite atomizzazione a gas si ottengono in genere particelle di forma sferica poiché il gas, avendo una capacità termica inferiore rispetto ai liquidi, produce una solidificazione più lenta e offre alle particelle maggior tempo per assumere la forma sferica a minima energia. Tuttavia, proprio per il maggiore tempo di solidificazione richiesto, l'atomizzazione a gas prevede impianti di dimensioni maggiori a parità di capacità della paniera.

Le caratteristiche delle particelle di polvere prodotta, in termini di dimensioni, forma, purezza, grado di ossidazione, dipendono dai parametri di processo adottati. I parametri più influenti risultano essere:

- natura del mezzo atomizzante;
- pressione e velocità del mezzo atomizzante;
- rapporto tra portata di metallo fuso e mezzo atomizzante;
- geometria della camera e disposizione degli ugelli;
- temperatura di colata e tensione superficiale del metallo fuso;
- proprietà chimico-fisiche del metallo.

La natura del mezzo atomizzante influisce sulla tipologia di metallo che è possibile atomizzare: ad esempio, acciai basso legati possono essere atomizzati in acqua, mentre acciai inox, acciai per utensili e superleghe devono essere necessariamente atomizzati in gas inerti data l'elevata affinità dei loro elementi costituenti con l'Ossigeno. Il tipo di fluido atomizzante impiegato influisce anche sulla forma delle particelle ottenibili: come si è già detto, l'atomizzazione in gas porta ad ottenere particelle di forma sferica o comunque regolare

grazie alla minore velocità di raffreddamento tipica dei gas. L'atomizzazione ad acqua al contrario, produce particelle dalle forme più irregolari: ciò è dovuto all'elevata velocità di raffreddamento che fa congelare la forma delle goccioline prodotta dalla frammentazione della vena liquida, impedendo loro di assumere forme termodinamicamente più stabili. Una forma irregolare delle particelle consente una maggiore resistenza al verde del prodotto compattato, come si vedrà in seguito.

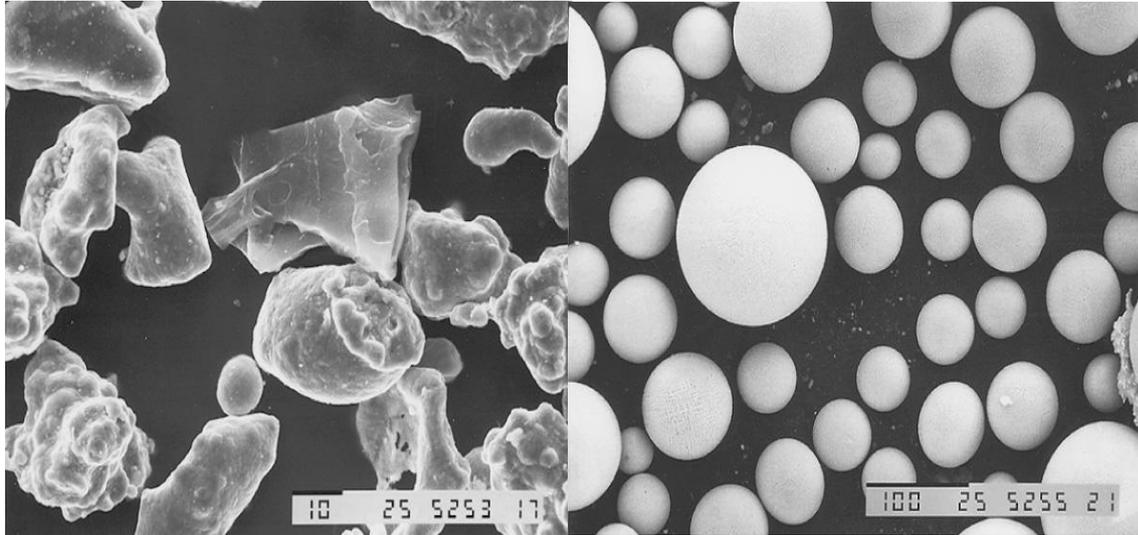


Figura 2.1.3: immagine al SEM di particelle irregolari atomizzate ad acqua (a sx) e di particelle sferiche atomizzate a gas (a dx)

Per quanto concerne la dimensione delle particelle, il parametro più determinante risulta essere la velocità del fluido atomizzante e la sua orientazione: si è trovato che all'aumentare della componente ortogonale della velocità del getto al flusso di metallo liquido, la dimensione delle particelle diminuisce secondo la relazione: $d_p = \frac{k}{v_w \cdot \cos \alpha}$ (2.1) dove v_w è la velocità del fluido, α è l'angolo di incidenza del getto di fluido atomizzante con la vena di metallo e k è una costante. Altri fattori che consentono l'ottenimento di particelle fini sono: piccoli diametri della vena di metallo fuso, alti rapporti tra portata di metallo e portata di fluido atomizzante, alta densità, bassa viscosità e tensione superficiale del fuso.

Nel caso si utilizzi acqua quale fluido atomizzante, una volta avvenuta l'atomizzazione si deve procedere alla separazione delle particelle di polvere dall'acqua: questa operazione viene effettuata facendo passare la miscela prima su un letto a filtri e poi su un essiccatore rotante al fine di eliminare le ultime tracce di umidità. A questo punto è possibile operare un ciclo di ricottura sulle polveri ottenute, allo scopo di diminuirne la durezza e incrementarne la duttilità. Durante il passaggio in forni a nastro, dotati di atmosfere riducenti (costituite in genere da idrogeno o da ammoniaca dissociata) a temperature di 800-1000°C, avviene anche la riduzione degli ossidi superficiali formatisi durante l'atomizzazione. Dopo questo

trattamento di riduzione/ricottura, il contenuto di Ossigeno risulta inferiore allo 0.1% e quello di Carbonio dell'ordine dello 0.01%.

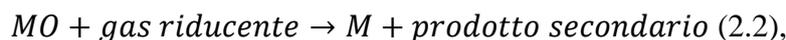
Come ultima operazione in genere si effettua una setacciatura delle polveri a mezzo di setacci vibranti o di cicloni, al fine di garantire la desiderata distribuzione granulometrica; quest'ultima infatti risulta molto ampia in seguito all'atomizzazione e andrebbe ad influire negativamente su proprietà quali densità apparente, scorrevolezza, comprimibilità, pregiudicando in ultima analisi le caratteristiche del sinterizzato. Si capisce quindi l'importanza di eseguire le fasi di setacciatura e di miscelazione, come verrà spiegato nel prossimo paragrafo.

In definitiva, i principali vantaggi che caratterizzano il processo di atomizzazione sono:

- possibilità di produrre polveri costituite da un'ampia varietà di metalli e leghe;
- possibilità di produrre leghe ad alta purezza partendo dal fuso;
- assenza di impurezze nelle particelle;
- possibilità di controllare la forma e le dimensioni delle particelle;
- elevatissima capacità produttiva.

2.1.3 Processi chimici

I metodi chimici sono utilizzati per produrre polveri di metalli che per varie ragioni non possono essere sintetizzate tramite processi meccanici e fisici. Si tratta sostanzialmente di reazioni di riduzione di ossidi in polvere mediante l'impiego di gas riducenti (CO e H_2). La reazione generale può essere così schematizzata:



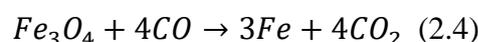
dove M rappresenta il generico metallo e MO il relativo ossido. Di seguito si riportano alcuni esempi di processi di riduzione chimica.

- Produzione di polvere di Tungsteno mediante idrogeno a 900-1000°C:

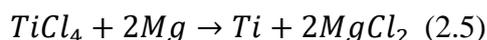


Quello appena descritto rappresenta l'unico metodo possibile per ridurre il W in polvere, dato il suo elevatissimo punto di fusione. In modo analogo si opera per la produzione di polveri di Mo.

- Produzione di spugna di Ferro mediante CO a 650-700°C:



- Riduzione metallo-termica per la sintesi di polvere di Titanio (Processo Kroll):



Il Ti è difficilmente atomizzabile in quanto da fuso reagisce con i refrattari e tende ad acquistare impurezze.

Per quanto riguarda il processo di riduzione elettrochimica, si può citare la produzione di polvere di Cu mediante elettrolisi di soluzioni di solfato di Cu. Attraverso il passaggio di correnti molto elevate si ottiene una rapida crescita di uno strato di Cu che assume una struttura dendritica; per mezzo dell'agitazione della soluzione, queste strutture si spaccano e migrano in soluzione dalla quale vengono poi filtrate, ottenendo così la polvere di Cu.

2.2 Miscelazione

2.2.1 Obiettivi della miscelazione e ruolo dei lubrificanti

In genere la polvere metallica non è quasi mai utilizzata singolarmente per la produzione di sinterizzati, ma necessita dell'aggiunta di particolari additivi ed elementi leganti che facilitino il processo di sinterizzazione e che permettano di raggiungere determinate caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche. Pertanto è necessario effettuare un processo di miscelazione, tramite il quale si realizza una massa omogenea avente distribuzione dimensionale e composizionale uniforme. Per quanto riguarda l'aspetto dimensionale, risulta fondamentale l'impiego di polveri né troppo grosse né troppo fini: nel primo caso infatti, dato il basso rapporto superficie/volume, i fenomeni diffusivi in sinterizzazione risulterebbero sfavoriti; polveri troppo fini invece, oltre alla possibile perdita in fase di trasporto e manipolazione, possono causare problemi di riempimento degli stampi. Pertanto è conveniente utilizzare una miscela costituita da una frazione più grossolana e da una frazione più fine (distribuzione bimodale), in modo tale da assicurare un efficace riempimento del volume degli stampi. Le particelle più fini infatti possono posizionarsi negli interstizi lasciati dalle particelle più grossolane. Inoltre, nel caso in cui si debba impiegare polveri di metalli differenti (prodotte tramite processi diversi), queste possono presentare dimensioni e forme differenti, per cui diventa anche in tal caso indispensabile procedere alla miscelazione.

Per quanto riguarda l'aspetto composizionale, scopo della miscelazione è la realizzazione di una miscela il più possibile omogenea tra il metallo base, il lubrificante e gli eventuali elementi in lega; questi ultimi vengono di solito aggiunti in forma di polvere elementare, poiché risultano maggiormente comprimibili di una polvere già prelegata. Inoltre, l'utilizzo di polveri premiscelate permette una riduzione dei costi di produzione. In alcuni casi tuttavia, l'utilizzo di polveri prelegate diventa imprescindibile (es. negli acciai inox).

E' estremamente importante raggiungere il massimo grado di miscelazione tra i vari componenti, in modo da assicurare caratteristiche chimico-fisiche il più possibili omogenee e in modo da evitare fenomeni che potrebbero pregiudicare le fasi successive, quali:

- presenza di grumi: eliminando il lubrificante in fase di sinterizzazione si creerebbero dei vuoti pericolosi per l'integrità del pezzo finito e per le sue proprietà funzionali;
- effetti di segregazione o di agglomerazione: le particelle di polvere costituenti le materie prime (polvere base, elementi in lega, lubrificante) hanno di solito dimensioni e proprietà fisiche diverse;
- effetti di incrudimento e di macinazione delle particelle: l'alterazione delle caratteristiche fisiche potrebbe pregiudicare il comportamento nella fase di pressatura.

A livello industriale, la miscelazione viene condotta in appositi impianti, i miscelatori. Tipicamente i miscelatori presentano due geometrie caratteristiche: a "Y" e a doppio cono. La miscelazione si effettua generalmente in aria o in gas inerte se si vuole evitare l'ossidazione; può essere talvolta realizzata in mezzi liquidi (principalmente liquidi organici) per agevolare il processo, per evitare la perdita di frazioni fini e per ridurre il rischio di esplosioni nel caso di polveri molto reattive in aria.

Una volta uscita dal miscelatore, la polvere deve possedere una densità apparente e un tempo di scorrimento contenuti in un range molto limitato. Una ristretta densità apparente (della polvere non impaccata) è necessaria per garantire una costanza nel riempimento delle cavità degli stampi, che è realizzato di solito con un dosaggio volumetrico; il tempo di scorrimento misura invece l'abilità della polvere miscelata a riempire in modo omogeneo e riproducibile le cavità degli stampi, comprese le zone difficilmente accessibili come vani profondi e sottosquadri.

I lubrificanti impiegati in Metallurgia delle Polveri sono allo stato solido e si trovano essi stessi sotto forma di polveri. Nella maggior parte delle applicazioni i lubrificanti vengono premiscelati alla polvere base, e sono costituiti da stearati di Zn o Li, acido stearico e cere sintetiche. La selezione dei lubrificanti più idonei viene svolta sulla base della loro capacità di aderire alle superfici metalliche. La quantità ottimale di lubrificante dipende da molti fattori, tra i quali la forma, la dimensione e la durezza delle particelle, la pressione utilizzata in fase di pressatura e il tipo di materiale costituente gli stampi; al contempo, la quantità di lubrificante influenza numerose caratteristiche sia della miscela di polvere (scorrevolezza, comprimibilità) sia del prodotto compattato (resistenza al verde, *spring back* del pezzo in fase di estrazione).

In genere i lubrificanti vengono aggiunti in quantità inferiori al 5%, in quanto concentrazioni superiori pregiudicherebbero la resistenza al verde dei compattati (specie in fase di estrazione dallo stampo) e la comprimibilità delle polveri ad alte pressioni (cfr. Figura 2.2.2 curva di comprimibilità), risultando quindi in una minore densità al verde. Tuttavia la presenza di lubrificante si rende necessaria per ridurre l'usura degli stampi e per diminuire l'attrito mutuo

tra le particelle di polvere, e ciò risulta fondamentale in fase di compattazione. In assenza di lubrificante, oltre alla maggiore usura di matrici e punzoni (attrezzature più costose di tutto il processo), si produrrebbe anche una scarsa qualità superficiale.

2.2.2 Metodi di alligazione

Come già anticipato, in Metallurgia delle Polveri si aggiungono alla polvere base degli elementi di lega necessari a conferire determinate proprietà chimico-fisiche e meccaniche al prodotto sinterizzato. L'aggiunta degli elementi in lega viene di solito effettuata mediante i seguenti due metodi:

- a) atomizzazione della ferrolega liquida, che conduce ad una polvere prelegata; gli elementi (eccettuato il Carbonio) sono aggiunti in acciaieria nel bagno fuso e si trovano omogeneamente distribuiti nelle particelle in seguito all'atomizzazione;
- b) miscelazione meccanica della polvere di Ferro con i rispettivi elementi leganti in forma anch'essi di polvere, per cui il processo vero e proprio di alligazione avverrà durante la sinterizzazione dei componenti pressati.

Vediamo ora di esaminare quali siano i vantaggi e gli svantaggi che caratterizzano questi due metodi di alligazione.

a) Polveri prelegate per atomizzazione:

Vantaggi:

- non si ha segregazione degli elementi in lega durante la manipolazione e il trasporto della polvere;
- i componenti sinterizzati sono totalmente ed omogeneamente legati, dando luogo a strutture altamente omogenee.

Svantaggi:

- si ha una diminuzione della comprimibilità della polvere dovuta al rafforzamento per alligazione;
- per cambiare o correggere, anche di poco, la composizione di una polvere prealligata è necessario realizzare una nuova colata;
- i costi di produzione sono più elevati rispetto al processo di premiscelazione.

b) Polveri premiscelate:

Vantaggi:

- si ha una migliore comprimibilità della polvere;

- non sono necessarie operazioni di miscelazione aggiuntive, poiché si deve aggiungere il lubrificante in ogni caso;
- la composizione chimica della miscela di polveri può essere facilmente modificata o corretta.

Svantaggi:

- si verifica una peggiore distribuzione degli elementi in lega all'interno del pezzo sinterizzato, in quanto, eccetto il Carbonio, gli altri elementi solitamente introdotti (elementi sostituzionali quali Ni, Cu, Mo, Cr) diffondono molto lentamente e risultano eterogeneamente distribuiti nella matrice ferrosa;
- gli elementi di lega, essendo introdotti sotto forma di polveri, tendono a segregare quando la miscela viene trasportata e manipolata.

Al fine di ridurre i problemi di segregazione che possono nascere nelle polveri premiscelate, la Höganäs (azienda fornitrice di polveri per miniGears) ha messo a punto due speciali tecnologie per la produzione di miscele di polveri esenti da segregazione. I due processi, che verranno di seguito trattati, sono il processo Distaloy® e il processo Starmix®.

2.2.2.1 Processo Distaloy®

I principali elementi di lega utilizzati sono Cu, Ni e Mo in forma di polveri molto fini. Il processo prevede la pesatura della polvere di Fe e degli elementi di lega secondo le proporzioni prestabilite, e in seguito la miscelazione delle polveri in un miscelatore a doppio cono; speciali accorgimenti vengono adottati all'atto dello scarico del miscelatore, al fine di prevenire la segregazione della miscela. La miscela così ottenuta viene trattata termicamente in un forno continuo operante con atmosfera riducente e riscaldato ad una temperatura leggermente inferiore al punto di fusione dell'elemento più basso fondente. Durante questo trattamento termico, le particelle fini degli elementi leganti si saldano sulla superficie delle particelle più grosse della polvere base attraverso la formazione di colli di giunzione (vedi Figura 2.2.1).

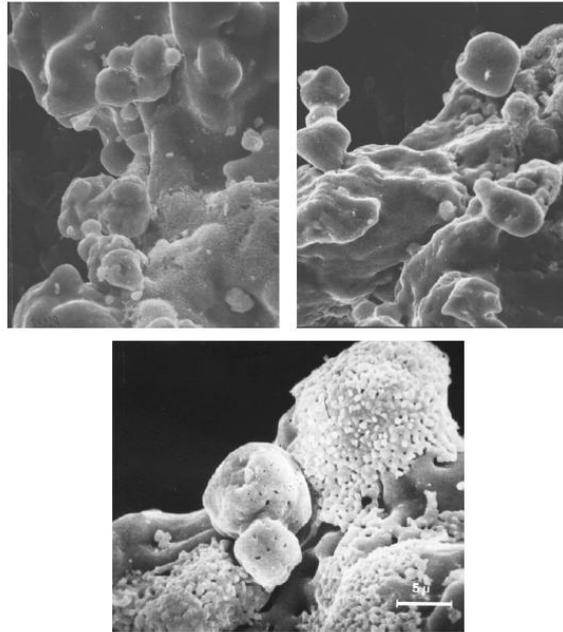


Figura 2.2.1: foto al SEM che mostrano le particelle fini di Cu, Ni e Mo agglomerate sulla superficie di particelle di polvere di Fe, a seguito del processo Distaloy®.

La miscela di polveri così ottenuta contiene gli elementi di lega, assai fini, distribuiti nel modo più uniforme possibile ed è del tutto esente da segregazione. Durante il trattamento termico, i fenomeni interd diffusivi fanno sì che le particelle di Ferro diventino localmente prelegate. Tuttavia questa parziale alligazione non ha praticamente alcun effetto sulla comprimibilità della miscela. Infatti, come si osserva in Figura 2.2.2, la comprimibilità di una polvere Distaloy® risulta solo di poco inferiore a quella di una miscela convenzionale e molto migliore della comprimibilità di una miscela prelegata di uguale composizione.

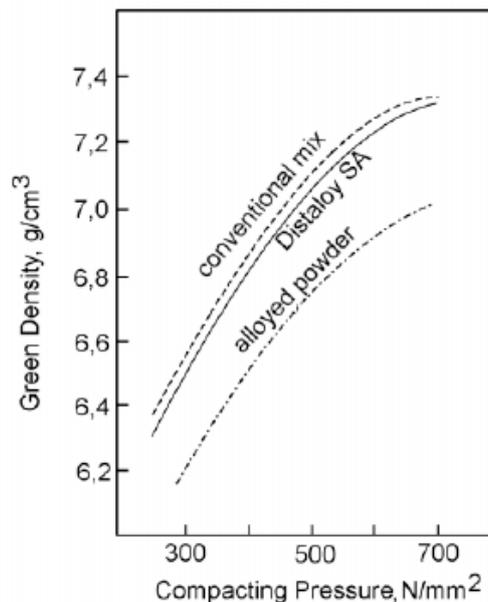


Figura 2.2.2: curve di comprimibilità di 3 polveri a base Fe prodotte in modo diverso (premiscelate, diffusion bonded e prealligate) ma con la medesima composizione chimica: 1.75% Ni, 1.5% Cu, 0.5% Mo, resto Fe

Il processo Distaloy® consiste sostanzialmente in una sinterizzazione arrestata in fase embrionale così da impedire l'alligazione del Fe ed il conseguente rafforzamento per soluzione solida, il quale peggiorerebbe la comprimibilità della miscela. La grafite ed i lubrificanti non vengono introdotti nel corso del processo Distaloy®, in quanto durante il trattamento termico la grafite carburerebbe le particelle di ferro, pregiudicando la comprimibilità, mentre i lubrificanti brucerebbero. Questi due additivi vengono pertanto aggiunti un secondo momento.

In Figura 2.2.3 sono riportate schematicamente le tre tipologie di alligazione sfruttate in Metallurgia delle Polveri: dall'alto verso il basso si distingue la premiscelazione (*admixed*), la diffusione parziale tramite processo Distaloy® (*partially alloyed*) e la prealligazione (*prealloyed*).

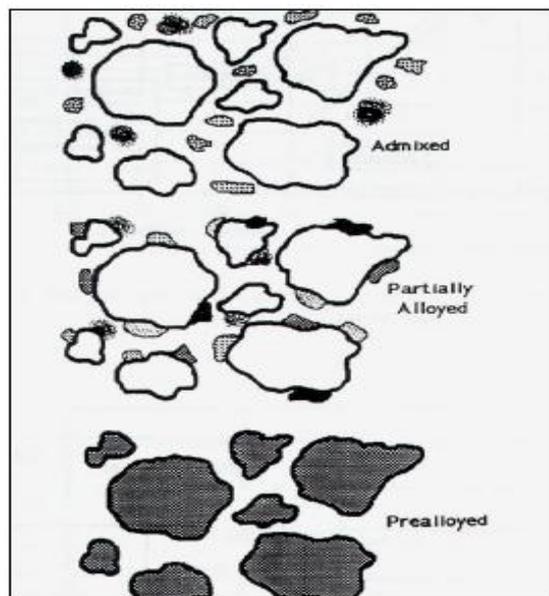


Figura 2.2.3: rappresentazione dei tre principali metodi di alligazione, dall'alto verso il basso: premiscelazione, diffusione parziale e prealligazione

2.2.2.2. Processo Starmix®

Questo processo consiste nell'impiego di opportuni leganti organici che permettono l'adesione stabile della grafite, dei lubrificanti e degli elementi di lega alle particelle base quando si effettua la miscelazione. Il processo Starmix® può essere applicato normalmente sia a comuni miscele di polvere di Ferro sia a polveri Distaloy®, ottenendo in entrambi i casi miscele pronte all'uso e resistenti alla segregazione.

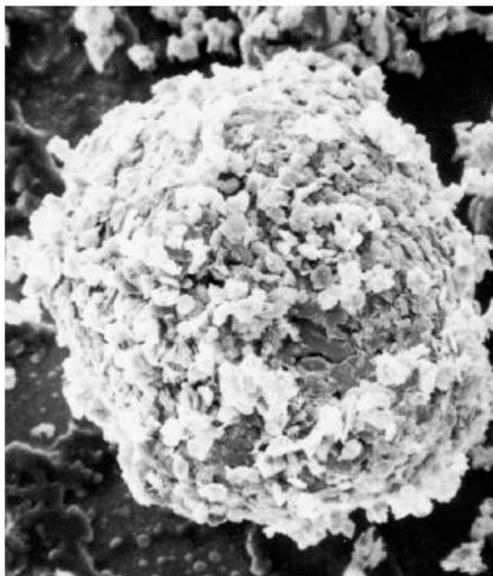


Figura 2.2.4: foto al SEM che raffigura particelle fini di grafite aderite alla particella più grossa di Fe tramite il processo Starmix[®]

2.3 Proprietà delle polveri

2.3.1 Distribuzione dimensionale

La distribuzione dimensionale rappresenta l'insieme delle dimensioni delle particelle costituenti la polvere. Questo parametro esercita un effetto significativo sul comportamento delle polveri nel processo di trasformazione. La distribuzione viene normalmente determinata tramite l'uso di setacci o sfruttando la diffrazione di un fascio laser.

Nel caso della setacciatura si classificano le particelle facendole passare attraverso setacci disposti uno sopra l'altro, aventi maglie progressivamente più strette. I setacci vengono fatti vibrare tramite una combinazione di impulsi a bassa e ad alta frequenza per favorire il passaggio delle particelle tra le maglie. Il processo può essere svolto a secco o ad umido nel caso si voglia evitare fenomeni di aggregazione tra polveri molto fini. Alla fine si pesa la quantità di polvere trattenuta dai vari setacci e si determinano le frazioni dimensionali delle particelle.

L'altra tecnica di caratterizzazione, prevede che un flusso di polvere venga fatto scorrere davanti ad un detector, sul quale risulta focalizzato un fascio laser. Nel momento in cui una particella passa attraverso il fascio laser, provoca fenomeni di *scattering* (diffrazione di Fraunhofer) la cui entità è inversamente proporzionale alle dimensioni della particella stessa. Il segnale viene acquisito da un fotodiodo, trasferito ad un computer ed elaborato al fine di costruire la curva di distribuzione granulometrica. Anche in tal caso si può operare a secco o ad umido in ragione delle dimensioni prevalenti della polvere e della loro attitudine ad agglomerarsi.

2.3.2 Superficie specifica

Le polveri sono caratterizzate da elevata superficie rapportata al loro volume e, pertanto, possiedono elevata energia e reattività. La superficie specifica è definita come la quantità di superficie per unità di volume (S_v) o per unità di peso (S_p), e dipende dalle dimensioni delle particelle. Se si considera una particella sferica di diametro d , si avrà:

$$S_v = \frac{6}{d} \quad (2.6) \quad \text{e} \quad S_p = \frac{6}{\rho d} \quad (2.7),$$

dove ρ è la densità del materiale. Si tiene conto dello scostamento dalla forma ideale sferica tramite un fattore di forma α (>1). Dunque, tanto più piccole risultano le particelle, tanto maggiore sarà la loro superficie specifica, fattore questo cruciale durante il processo di sinterizzazione. Le tecniche di caratterizzazione della superficie specifica si basano su metodi di adsorbimento di gas e di permeabilità di fluidi viscosi.

2.3.3 Massa volumica apparente

Si definisce massa volumica apparente (o densità apparente) il rapporto tra la massa di una polvere non addensata ed il volume da essa occupato. Poiché il volume di una polvere dipende dall'impaccamento, il quale a sua volta dipende dal modo di riempire il volume stesso, dalla dimensione del contenitore, da eventuali vibrazioni, tutti questi fattori devono essere mantenuti costanti durante la misura. La determinazione della massa volumica apparente si basa sulla normativa ISO 3923/1. Essa prevede l'utilizzo di un flussimetro di Hall (Figura 2.3.1) attraverso il quale viene fatta fluire la polvere, che viene poi raccolta in un cilindro di volume definito. La polvere scendendo per gravità deve riempire il cilindro fino all'orlo; dalla massa della polvere contenuta nel cilindro e dal suo volume si risale facilmente alla densità apparente (polvere non impaccata).

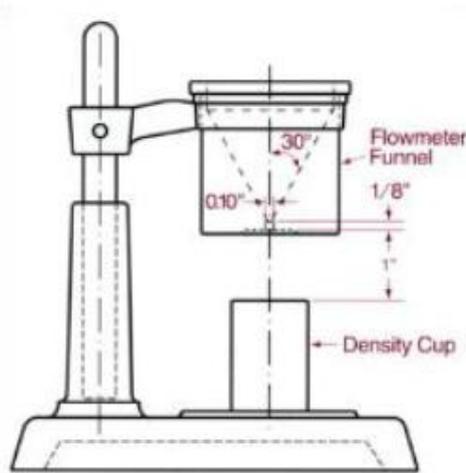


Figura 2.3.1: schema di un flussimetro di Hall per la misurazione della densità apparente e della scorrevolezza delle polveri.

2.3.4 Scorrevolezza

La scorrevolezza di una polvere rappresenta la sua capacità di fluire liberamente attraverso un orifizio. L'apparecchiatura per la sua determinazione è la medesima descritta per la massa volumica apparente (riportata qui sopra in Figura 2.3.1). Secondo la normativa ISO 4490, la prova consiste nel misurare il tempo impiegato (in s) da 50 g di polvere per fluire attraverso l'apertura di un flussimetro. Si tratta di una proprietà tecnologica molto importante per garantire rapidi e omogenei riempimenti degli stampi.

2.3.5 Comprimibilità

La comprimibilità è definita come la densità del compatto raggiunta in seguito all'applicazione di una determinata pressione; essa rappresenta quindi la capacità di una polvere di addensarsi quando sottoposta a pressione durante la compattazione ed è molto importante controllarla in quanto determina le proprietà finali del prodotto sinterizzato. Secondo la normativa ISO3927, la comprimibilità si misura valutando la densità di 3 barrette di dimensioni specificate, ottenute applicando una pressione di 600 MPa. Dai dati sperimentali così ottenuti si costruisce un diagramma *Densità vs Pressione*. Più ci si avvicina alla densità teorica, più si avrà una estesa superficie di contatto tra le particelle, favorendo pertanto i fenomeni diffusivi in fase di sinterizzazione.

In Figura 2.3.2 è riportata una tipica curva di comprimibilità. All'aumentare della pressione la densità del compatto tende asintoticamente ad un valore limite, dato dalla densità teorica. Ciò è dovuto al fatto che aumentando le pressioni di compattazione, crescono l'incrudimento delle particelle e le saldature reciproche, diminuendo così la possibilità di un'ulteriore deformazione. Si osservi, poi, come la polvere grossa risulti più comprimibile di quella fine. Inoltre, la curva verde mostra che a basse pressioni la presenza del lubrificante (curva verde) rende la densità maggiore di quella del pezzo privo di lubrificante (curva blu): ciò è dovuto al fatto che il lubrificante, essendo più denso dell'aria, occupa gli spazi che sarebbero vuoti (porosità); all'aumentare della pressione tuttavia, i vuoti presenti vengono in gran parte ridotti o eliminati, il lubrificante occupa lo spazio che dovrebbe occupare il metallo e di conseguenza la densità risulta minore (cfr curva verde con curva blu).

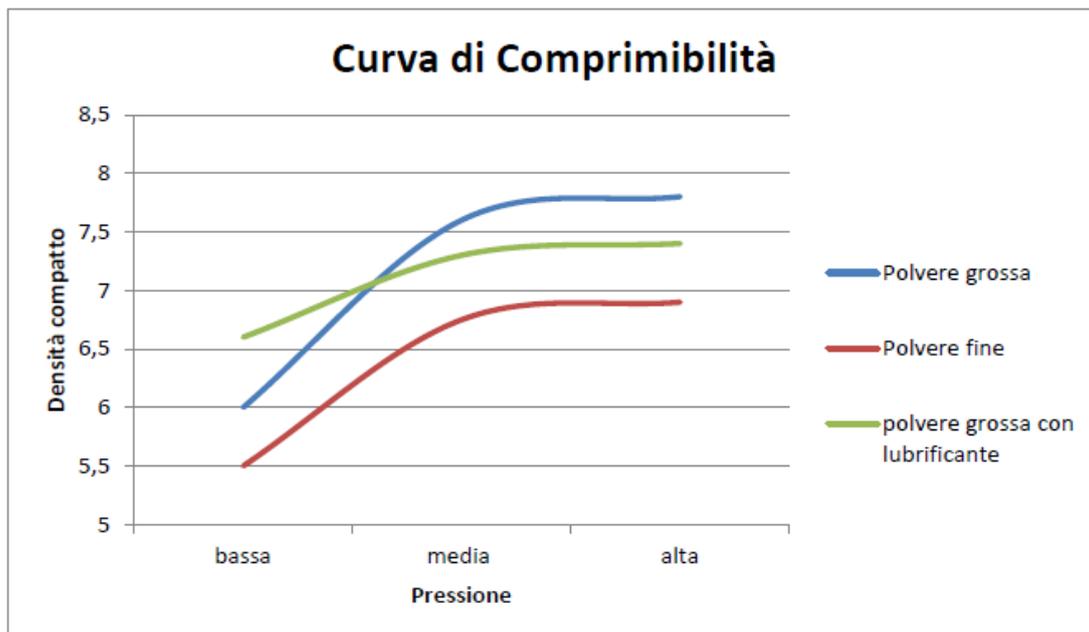


Figura 2.3.2: tipica curva di comprimibilità esibita da un pezzo compattato a diverse pressioni

La comprimibilità è una proprietà che risulta influenzata da diversi fattori, tra i quali figurano: la rugosità superficiale delle particelle, la densità apparente, la durezza, la composizione chimica, la distribuzione dimensionale. Ora si cercherà di illustrare in breve gli effetti prodotti da ciascuno di questi fattori.

Particelle con superfici lisce risultano più comprimibili di quelle aventi superfici rugose, in quanto queste ultime tendono a piegare le asperità e creare dello spazio vuoto.

Maggiore è la densità di una particella, maggiore risulta la sua comprimibilità, in quanto i pori all'interno delle particelle richiedono maggiore energia per essere eliminati.

Particelle più tenere sono di norma meglio comprimibili di quelle più dure: infatti più duttile è una particella, più facilmente essa si deforma e si adatta allo spazio a disposizione. Tuttavia, particelle dure e fragili hanno maggiore tendenza alla rottura e quindi a favorire la comprimibilità.

La polvere costituita da metallo puro risulta più comprimibile rispetto alla polvere metallica contenente elementi in lega o impurezze; la presenza di ossidi (prodottisi nel caso di atomizzazione ad acqua) diminuisce la plasticità delle particelle e quindi la comprimibilità.

Per quanto riguarda la forma, particelle di forma irregolare si impaccano meglio rispetto a particelle sferiche in quanto riescono a compenetrarsi e a deformarsi più facilmente.

All'aumentare delle dimensioni delle particelle si riesce a raggiungere una densità più simile a quella del materiale puro; la distribuzione granulometrica è preferibile che sia ampia

(particelle piccole interposte negli interstizi tra particelle più grandi) per migliorare la comprimibilità.

Una maggiore scorrevolezza delle polveri determina una migliore comprimibilità, in quanto le particelle per muoversi tra loro producono minori forze di attrito e richiedono minori forze durante la pressatura.

La comprimibilità è strettamente legata ad un'altra proprietà caratteristica, la resistenza al verde, che verrà trattata nel prossimo paragrafo.

2.3.6 Resistenza al verde

La resistenza al verde è una proprietà fondamentale per assicurare l'integrità dei pezzi nel passaggio dalla fase di compattazione a quella di sinterizzazione. I pezzi, una volta estratti dallo stampo, vengono manipolati e trasportati nei forni di sinterizzazione: in queste operazioni è importante che i pezzi abbiano una resistenza sufficiente in modo da non provocare la formazione di cricche o rotture che porterebbero poi allo scarto dei componenti. La resistenza al verde è legata essenzialmente a due fattori:

- estensione dell'interconnessione meccanica o incastro mutuo tra le particelle quando vengono pressate;
- estensione delle saldature a freddo tra le particelle accostate.

La resistenza al verde viene valutata tramite una prova di flessione a tre punti secondo la normativa ISO 3995. Essa prevede l'utilizzo di tre provini rettangolari compattati ad una pressione di 600 MPa (analoghi a quelli del test di comprimibilità) e aventi dimensioni nominali specificate. I campioni, una volta misurate l'altezza w e la larghezza b , vengono sottoposti ad un test di flessione a tre punti: essi vengono posizionati su due appoggi distanti L e sormontati da una barretta collegata alla cella di carico. Misurando la forza F_{rott} necessaria a rompere il provino e una volta note le dimensioni prima specificate, si ricava il carico di rottura tramite la formula seguente:

$$\sigma_R = \frac{3LF_{rott}}{2bw^2} \quad (2.8).$$

Il valore così ottenuto rappresenta la resistenza al verde del provino testato.

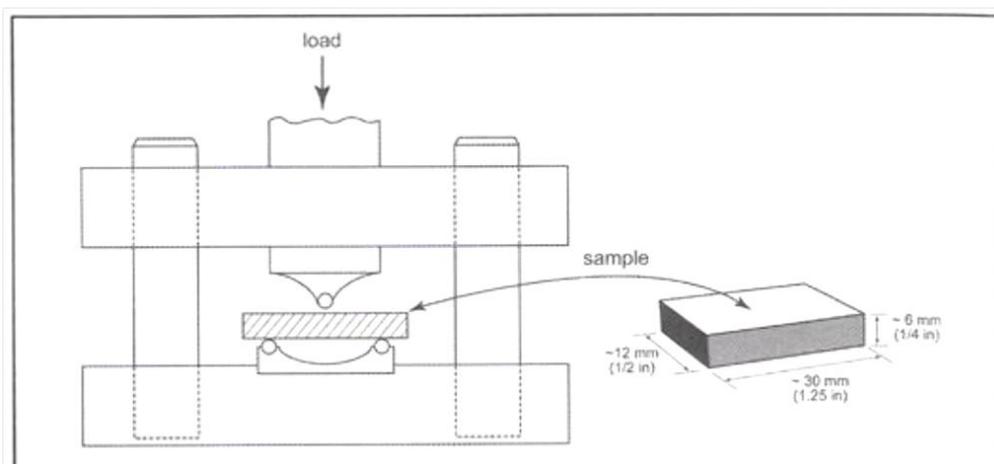


Figura 2.3.3: raffigurazione della modalità di prova di un test di flessione a tre punti su un provino verde

Anche la resistenza al verde (RV), al pari della comprimibilità, risulta influenzata da molti fattori, tra i quali: forma e dimensione delle particelle, durezza, composizione chimica, pressione di compattazione.

Particelle di forma irregolare conferiscono al pezzo una maggiore RV di quelle sferiche, dato che possono interpenetrarsi più facilmente e possiedono quindi una maggiore superficie di contatto. Analogamente, maggiore è la superficie specifica di una polvere, maggiori sono i punti di contatto che si possono stabilire tra le particelle in fase di pressatura e quindi maggiore sarà la RV.

Minore è l'ossidazione superficiale, maggiore risulta la RV in quanto gli ossidi ostacolano la formazione delle saldature a freddo tra le particelle.

Maggiore è la pressione di compattazione e maggiore risulta la RV.

Una frazione troppo elevata di particelle fini peggiora la RV in quanto si formano ponti metastabili determinati solo per attrito e non per saldatura; questi ponti poi impediscono alle particelle ulteriori movimenti di assestamento. Inoltre, particelle di piccole dimensioni sono anche meno comprimibili giacché richiedono maggiore forza per la loro deformazione.

L'effetto della durezza sulla RV è alquanto complesso. Infatti particelle molto dure e fragili si frantumano più facilmente e assicurano una migliore comprimibilità, però non riescono a saldarsi reciprocamente. Particelle molto tenere d'altro canto, hanno una buona deformabilità e saldabilità, ma non assicurano una buona resistenza al verde. Particelle con durezze non troppo elevate (intermedie) possiedono un buon compromesso tra saldabilità, deformabilità e comprimibilità, riuscendo a garantire un'accettabile RV.

La porosità interna alle particelle influisce negativamente sulla RV: elevate porosità interne (polveri spugna) non possono essere eliminate facilmente, e oltre ad essere poco comprimibili portano anche ad una bassa RV a causa dell'amplificazione degli sforzi; pertanto conviene

utilizzare polveri aventi bassa o nulla porosità interna se si cerca di aumentare la comprimibilità e la RV.

2.4 Pressatura

Il ciclo di pressatura può essere schematizzato in 3 fasi:

1. riempimento della matrice;
2. addensamento della polvere;
3. estrazione del pezzo compattato dalla matrice.

La miscela di polveri ottenuta a seguito del processo di miscelazione, viene inviata alle tramogge di caricamento delle presse: da qui, in sincronia con i movimenti che la pressa imprime ai vari componenti dello stampo, la polvere riempie per gravità la cavità della matrice. Una volta riempita la matrice, i punzoni compiono le corse prestabilite per formare il particolare, il quale viene poi espulso tramite il movimento relativo dei punzoni stessi rispetto alla matrice e viene infine allontanato automaticamente dal piano dello stampo. Nel frattempo nuova polvere riempie la cavità affinché il ciclo si ripeta.

Analizziamo ora più nel dettaglio ciascuna delle tre fasi di cui si compone la pressatura.

2.4.1 Riempimento della matrice

La polvere caricata all'interno della tramoggia cade per gravità entro la cavità della matrice. Per garantire un agevole scorrimento della polvere ed un riempimento soddisfacente della matrice, la dimensione laterale più piccola della cavità della matrice deve risultare molto maggiore (almeno cinque volte superiore) della dimensione delle particelle più grandi. Poiché le polveri metalliche di uso comune presentano particelle di granulometria compresa tra 20 e 200 μm circa, si ritiene che parti strutturali aventi dimensioni laterali inferiori ad 1 mm circa non siano adatte ad essere ottenute per pressatura delle polveri. Infatti, se la sezione da riempire è molto stretta, c'è la possibilità concreta che le polveri formino dei ponti e dei vuoti all'interno della sezione stessa, producendo quindi un irregolare riempimento della cavità della matrice.



Figura 2.4.1: formazione di ponti e vuoti quando si riempiono cavità aventi sezioni ridotte

Nei casi in cui la cavità della matrice presenti più zone con diversi profili ed altezze, la densità di riempimento della polvere in queste zone può non essere omogenea a causa della scorrevolezza variabile della polvere e, di conseguenza, della sua capacità di riempimento. Tutte queste variazioni della densità di riempimento si traducono in variazioni di densità del componente pressato, che possono a loro volta avere effetti negativi sulla resistenza al verde, sulla precisione dimensionale e sulle caratteristiche meccaniche dopo sinterizzazione e trattamento termico del componente. Per compensare queste variazioni di densità di riempimento tra diverse zone della cavità della matrice, l'altezza di riempimento deve essere preventivamente stabilita in fase di progettazione.

2.4.2 Addensamento della polvere

Durante la fase di pressatura vera e propria (cioè in seguito all'azione esercitata dai punzoni) avviene una sequenza di meccanismi che portano all'ottenimento del pezzo compattato (verde). Inizialmente, la polvere introdotta nella cavità della matrice presenta la cosiddetta *densità apparente*, ovvero la densità della polvere non impaccata. In questo stato, la polvere possiede un volume molto maggiore del reale a causa della presenza di vuoti interparticellari. Una vibrazione impressa al recipiente che contiene la polvere provoca un maggiore impaccamento (fattore d'impaccamento del 60-65%) e può ridurre il volume dei vuoti al 35-40% del totale. Cominciando ad applicare pressione, le particelle si ridistribuiscono e scorrono reciprocamente in modo da occupare tutto lo spazio a loro disposizione. In questa fase di addensamento, la pressione esercitata è irrilevante e l'aumento di densità è modesto, minore del 15-20%. Continuando ad applicare pressione, le particelle iniziano a deformarsi

elasticamente; sebbene la pressione media sia relativamente bassa, localmente essa può superare il limite di snervamento delle particelle, le quali si deformano plasticamente. In questa fase si verificano aumenti di densità del 30-40% rispetto alla densità apparente. Fino a questo punto non si ha ancora coesione tra le particelle e la polvere ritorna allo stato originario se tolta dallo stampo; si possono comunque osservare degli incrudimenti localizzati che provocano aumenti di durezza delle particelle. Aumentando ulteriormente la pressione esercitata, segue una fase di deformazione plastica diffusa: le particelle si aggrovigliano e compenetrano tra loro mediante le mutue asperità. Inoltre, quasi tutte le particelle si deformano plasticamente, incrudiscono e ciò porta ad una riduzione della velocità di addensamento (l'incrudimento comporta pressioni sempre crescenti). L'incremento di densità è superiore al 40% e si riesce al limite a misurare la resistenza meccanica del pezzo pressato; tuttavia l'adesione tra le particelle è affidata solo alla mutua compenetrazione meccanica. Un successivo aumento della pressione comporta un ulteriore incrudimento delle particelle ed una loro deformazione plastica estesa. Si osserva una notevole e sempre maggiore resistenza all'addensamento dovuta all'estensione dell'area che si oppone all'azione della pressione. L'aumento di densità osservabile è superiore al 100% e può giungere anche al 300%; in questo stadio il materiale acquista coerenza in tutto il volume.

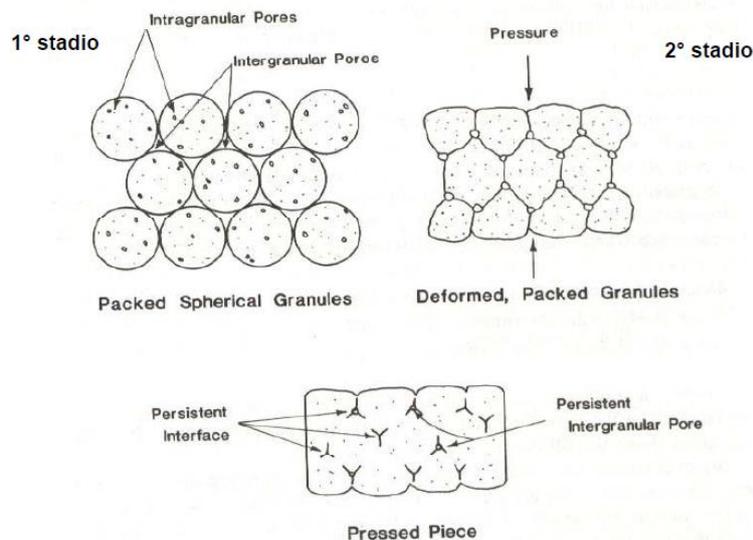


Figura 2.4.2: evoluzione di forma delle particelle di polvere nelle varie fasi della pressatura

Il passaggio dallo stato sciolto a quello coeso, coerente, avviene in maniera graduale: il processo inizia in alcune “isole” in qualche modo più sollecitate rispetto alla restante massa di polvere (ad esempio all'interfaccia stampo-polvere). All'aumentare della pressione applicata, queste isole tendono a crescere e a diffondersi nel volume circostante secondo la distribuzione degli sforzi, fino ad interessare tutto il volume. Prima di questo momento, se il compatto viene espulso dallo stampo si osservano solo alcuni punti coesi, e il pezzo non è in grado di resistere anche a modeste sollecitazioni. Quando invece si raggiunge una certa coesione in

tutta la massa di polvere, è necessaria una certa forza minima per poter rompere il compatto. Si può pertanto definire “soglia di coesione” lo stato in cui il materiale addensato presenta una resistenza minima su un volume limitato; in questa condizione le isole di coesione sono disperse in una matrice di polvere allo stato “sciolto”. La soglia di coesione risulta molto importante in formatura di pezzi dalla forma complessa in cui la fase di pressatura si articola in più stadi successivi; in questi casi è fondamentale non raggiungere subito la soglia di coesione, altrimenti non risulta possibile saldare porzioni di materiale pressate in momenti diversi. La soglia di coesione può essere stimata a partire dalle curve di comprimibilità.

2.4.3 Estrazione dallo stampo e *spring back*

L'applicazione della pressione tramite i punzoni provoca sia la riduzione dei vuoti interparticellari sia la deformazione plastica delle particelle stesse, con comparsa di microsaldature a freddo per effetto della forza di attrito sviluppata. Questo fenomeno delle microsaldature a freddo, in aggiunta alle interconnessioni che si formano tramite le irregolarità di forma delle particelle, è in gran parte responsabile della resistenza al verde dei pezzi pressati; ciò consente la loro estrazione dallo stampo senza passare di nuovo allo stato incoerente.

Al termine della fase di pressatura, la matrice e i punzoni inferiori scorrono l'una rispetto agli altri in modo tale che il pezzo pressato venga spinto verso l'alto per uscire fuori dalla matrice. E' fondamentale che, durante questa operazione, i punzoni inferiori non si muovano l'uno rispetto all'altro in modo tale da generare cricche nel pezzo compattato. Appena il verde esce dalla matrice, la sua porzione sporgente, libera dalla sollecitazione a compressione laterale imposta dalla matrice, si espande radialmente, mentre la porzione restante all'interno della matrice rimane compressa da quest'ultima. In questa fase di transizione si generano elevate sollecitazioni di taglio che possono produrre cricche orizzontali nel pezzo pressato. Al fine di contenere queste sollecitazioni a taglio, la matrice di solito è leggermente rastremata all'uscita ed il suo orlo è arrotondato (Figura 2.4.4).

Questo fenomeno è noto come *ritorno elastico* o *spring back* ed è provocato dal recupero della deformazione elastica da parte del pezzo all'atto della sua estrazione. Se lo sforzo elastico prodotto risulta superiore alla resistenza al verde del pezzo, partirà una cricca; si tenga presente infatti che lo sforzo di estrazione che si viene a creare può raggiungere facilmente valori vicini a 15-20 MPa.

Inoltre, maggiore è la forza di pressatura adottata, maggiore risulterà lo sforzo residuo radiale. I fenomeni appena descritti rendono bene l'idea della delicatezza della fase di estrazione dallo stampo.

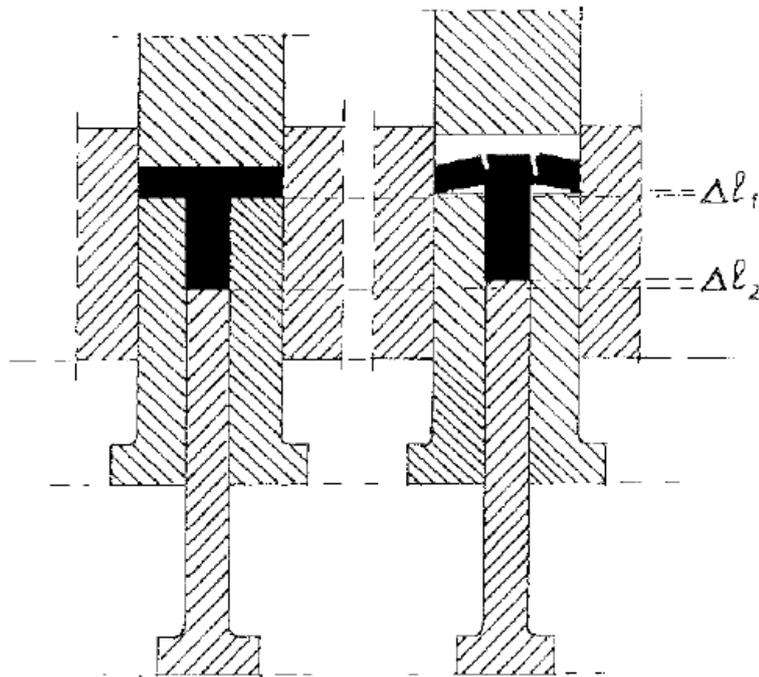


Figura 2.4.3: formazione di cricche causata dalle differenti espansioni elastiche dei due punzoni inferiori quando il punzone superiore viene sollevato

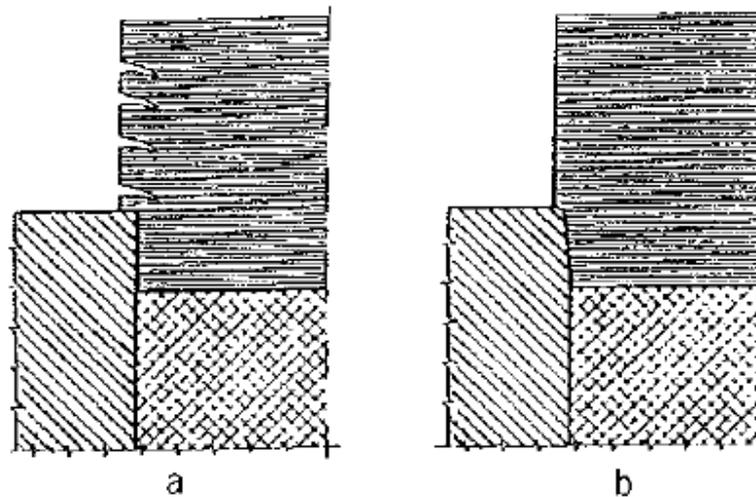


Figura 2.4.4: a) formazione di cricche quando il pezzo compattato supera lo spigolo vivo dell'orlo superiore della cavità; b) eliminazione delle cricche mediante rastremazione della parte superiore della matrice ed arrotondamento dell'orlo superiore della cavità

Per controllare l'entità di questo fenomeno è possibile intervenire sul coefficiente di attrito μ tra pareti dello stampo e pezzo, cercando di abbassarlo tramite l'aggiunta di lubrificanti. Come già visto in precedenza tuttavia, l'aggiunta di lubrificanti è vincolata al limite massimo del 5%, in caso contrario la comprimibilità delle polveri diminuirebbe ad elevate pressioni e anche la resistenza al verde peggiorerebbe. Altro fattore di influenza è dato dalla porosità che

amplifica la componente elastica della deformazione; a tal proposito si dovrebbe aumentare la pressione in modo da ridurre il contributo della porosità, ma, come già notato, aumentando la pressione aumenta lo sforzo radiale residuo del pezzo. E' chiaro quindi che non esiste una ricetta standard per eliminare lo *spring back*, ma si cerca di agire di volta in volta sulla polvere, sul lubrificante, sulla progettazione degli stampi, sulla fase di pressatura cercando di trovare un giusto compromesso tra questi fattori concorrenti che permetta di minimizzare il fenomeno.

Il ritorno elastico viene valutato mediante misure di variazioni dimensionali in seguito all'estrazione del compatto, secondo la normativa ISO4492. I parametri di riferimento sono la lunghezza nel caso di provini a parallelepipedo o il diametro nel caso di provini cilindrici.

La pressione esercitata dai punzoni si traduce in un altro fenomeno importante: esso riguarda l'attrito che si viene a creare contro le pareti della matrice e delle eventuali anime, con una pressione radiale esercitata che ammonta a circa il 50-70% della pressione assiale imposta dai punzoni. Ciò implica la necessità di impiegare un lubrificante nella miscela di polveri per ridurre l'usura degli elementi costitutivi dello stampo.

Gli aspetti su citati indicano quanto importante sia la corretta progettazione non solo del particolare da realizzare, ma anche (e soprattutto) dello stampo destinato a formarlo, tutto ciò in funzione della tipologia di pressa adoperata.

2.5 Sinterizzazione

2.5.1 Principi fisici alla base, stadi della sinterizzazione e meccanismi di trasporto

La sinterizzazione è un processo chimico-fisico mediante il quale un aggregato di particelle tenute insieme solo per aggancio meccanico e microsaldature a freddo e, in quanto tale, incapace di resistere ad importanti sollecitazioni meccaniche, si trasforma in un solido resistente e denso. La sinterizzazione consiste in un trasporto di materia attraverso vari meccanismi la cui forza motrice risiede nella diminuzione dell'energia superficiale associata a:

- diminuzione della superficie totale conseguente alla coalescenza di grani più piccoli a formare grani più grossi;
- sostituzione dell'interfaccia solido-gas con l'interfaccia meno energetica solido-solido.

Il processo di sinterizzazione si può suddividere in tre stadi:

- a) Uno stadio iniziale durante il quale due particelle in contatto si uniscono, dando luogo ad un collo di giunzione, tramite diffusione atomica attraverso la superficie di contatto. Questo collo di giunzione comincia poi a crescere originando una struttura solida interconnessa in cui i pori continuano a rimanere interconnessi. Nel

- corso di questo stadio le particelle risultano ancora distinguibili l'una dall'altra; inoltre si verifica un aumento modesto della densità, che passa dal 60 al 65% circa.
- b) Uno stadio intermedio in cui si assiste ad una contrazione dei pori aperti (che continuano a rimanere interconnessi) e ad un lento accrescimento dei grani; in questa fase avviene un significativo aumento della densità.
 - c) Nello stadio finale viene a mancare l'interconnessione dei pori, i quali rimangono dapprima isolati e poi vengono eventualmente eliminati. Contemporaneamente si assiste ad un processo di accrescimento della grana cristallina.

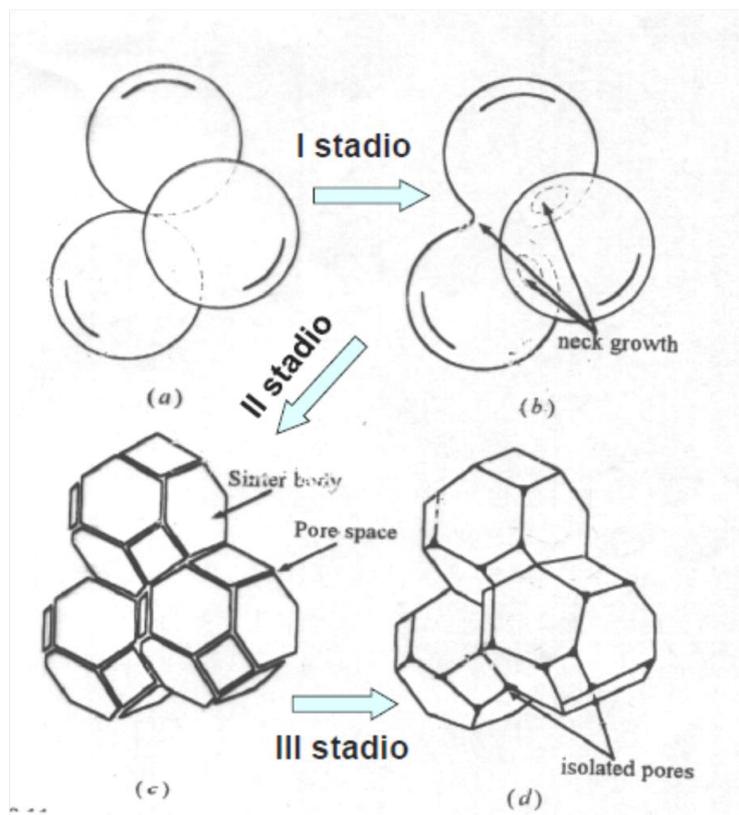


Figura 2.5.1: evoluzione microstrutturale di una polvere compattata nei tre stadi della sinterizzazione

Nel corso del primo stadio, la crescita del collo di giunzione è determinata da un trasporto di materia verso di esso, dovuto alla peculiare forma della sua superficie. Quest'ultima è caratterizzata da due raggi di curvatura, x positivo (superficie convessa) e minore del raggio di curvatura R delle particelle, e ρ , negativo (superficie concava) ed assai più piccolo in valore assoluto di x (si veda la Figura 2.5.2). Secondo la Legge di Laplace, la differenza di pressione tra la superficie curva del collo ed una superficie piana, è descritta dalla seguente equazione:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right) \approx \frac{1}{\rho} \quad (2.9)$$

La differenza di pressione che si viene a creare tra la superficie concava del collo e la superficie convessa delle particelle, fa sì che la prima possieda una minore tensione di vapore

della seconda ed una maggiore concentrazione di vacanze. Pertanto, il collo di giunzione costituisce una sorta di buca di potenziale per gli atomi che ne giustifica il trasferimento verso di esso.

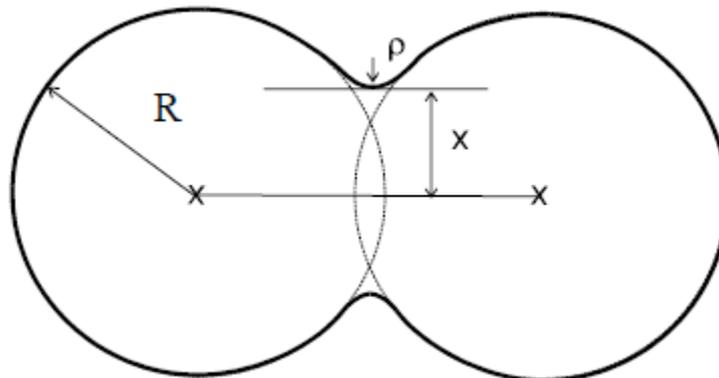


Figura 2.5.2: schema del collo di giunzione che si realizza tra due particelle a contatto, con i principali raggi di curvatura considerati nell'equazione di Laplace (2.9)

Esistono sostanzialmente 6 meccanismi di trasporto di materia che agiscono in fase di sinterizzazione allo stato solido. E' conveniente distinguere questi meccanismi in base alla fonte dalla quale la materia proviene e al cammino che essa percorre per raggiungere il collo di giunzione.

Meccanismo di trasporto	Origine	Percorso
1) sublimazione-condensazione	superficie della particella	fase gassosa
2) diffusione	superficie della particella	superficie della particella
3) diffusione	superficie della particella	reticolo cristallino
4) diffusione	bordo di grano	bordo di grano
5) diffusione	bordo di grano	reticolo cristallino
6) diffusione	dislocazioni	reticolo cristallino

Tabella 2.5.1: sei meccanismi di trasporto di materia coinvolti in sinterizzazione allo stato solido, con indicazione dell'origine e del percorso effettuato dagli atomi

Ogni meccanismo in cui la sorgente di materia è la superficie delle particelle ed il bacino di raccolta è il collo di giunzione non può condurre a densificazione in quanto non permette ai centri delle particelle di avvicinarsi tra loro: la materia si redistribuisce rimanendo sulla superficie. Questi meccanismi (1, 2 e 3 in Figura 2.5.3) non portano dunque ad una riduzione della porosità, ma determinano una variazione nella forma dei pori ed un ingrossamento dei grani. Nei meccanismi che prevedono invece il trasporto di massa dall'interno delle particelle o dal bordo grano verso il collo (meccanismi 4, 5 e 6 in Figura 2.5.3), si verifica un addensamento, ossia una riduzione di volume, determinati dalla progressiva riduzione della porosità.

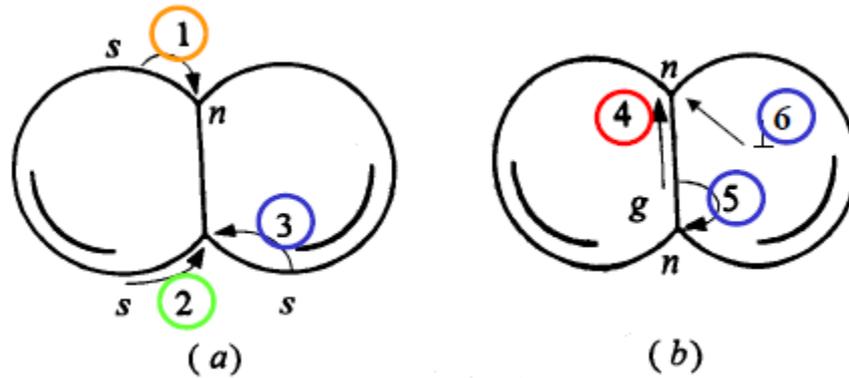


Figura 2.5.3: sei meccanismi di trasporto di materia possibili in sinterizzazione allo stato solido; solo i meccanismi 4, 5 e 6 (indicati sulla destra) conducono ad un effettivo addensamento

Come si può osservare nel seguente diagramma (Figura 2.5.4), la diffusione superficiale avviene più rapidamente della diffusione a bordo grano, la quale a sua volta risulta più veloce della diffusione di volume.

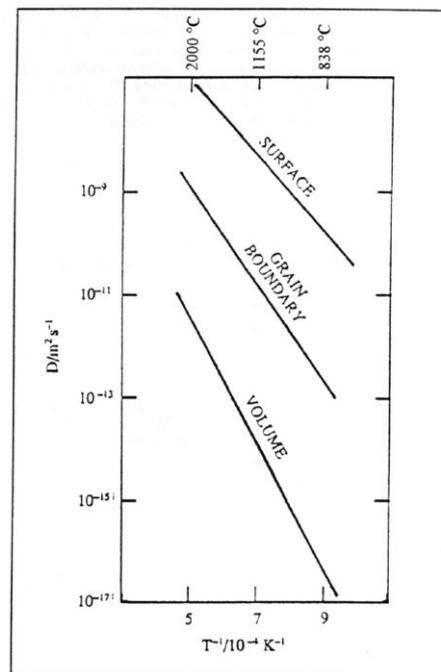


Figura 2.5.4: coefficienti di diffusione in funzione di 1/T per la diffusione superficiale, a bordo grano e reticolare

Per quanto riguarda le polveri metalliche, nel primo stadio di sinterizzazione predomina la diffusione di volume. Nell'ultimo stadio di sinterizzazione la diffusione di volume è responsabile dell'arrotondamento dei pori: alla superficie di questi ultimi infatti, le vacanze migrano dalle zone a maggior curvatura a quelle a minor curvatura. In realtà le vacanze, spostandosi dalla superficie di un poro, non migrano interamente verso la superficie esterna del pezzo, ma possono sia "condensare" sulla superficie dei pori vicini più grossi sia venire

intrappolati al bordo grano, dove si accumulano formando fila di pori isolati che successivamente collassano per scorrimento plastico. In aggiunta, pori aventi grande numero di coordinazione, cioè circondati da molti grani, è probabile che si ingrossino a spese di quelli più piccoli, i quali invece tenderanno a scomparire.

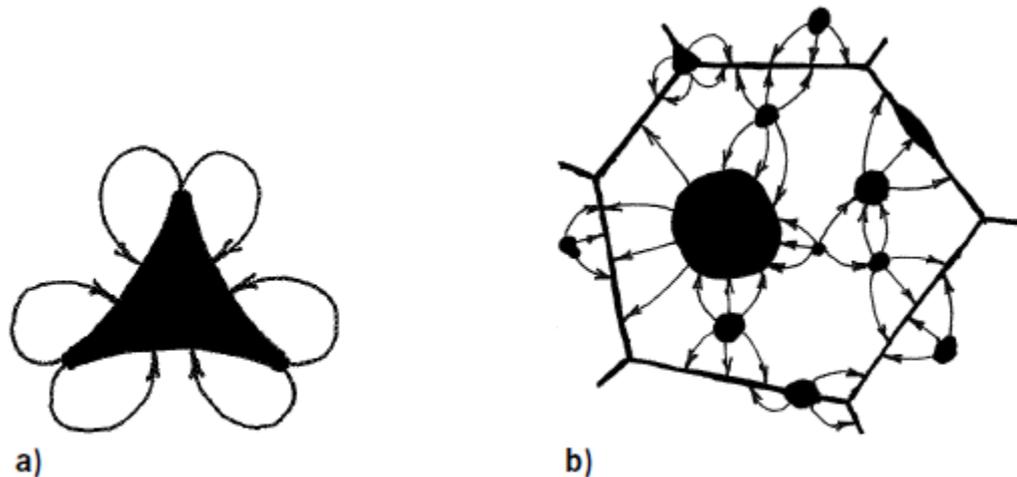


Figura 2.5.5: migrazione di vacanze a) da zone a maggior curvatura a zone a minor curvatura alla superficie dei pori; b) da pori più piccoli verso pori più grandi e verso i bordi grano

2.5.2 Sinterizzazione in fase solida di materiali eterogenei

Nelle miscele di polveri di Ferro commerciali, le particelle di polvere degli elementi di lega sono generalmente molto più piccole di quelle di polvere base (Ferro). Infatti, mentre il diametro medio delle particelle di Ferro si attesta sui 100 μm , per gli elementi alliganti il diametro medio può essere anche inferiore ai 20 μm . Quando una miscela di polveri elementari di due distinti metalli viene fatta sinterizzare, l'alligazione chimica avviene ai ponti di sinterizzazione tra i grani di diversa natura metallica. La velocità di crescita del ponte di sinterizzazione dipende non solo dalla velocità di diffusione nei due metalli puri ma anche dalla diversa velocità di diffusione nelle fasi che si vengono a creare da ciascun lato del ponte. All'inizio del processo di sinterizzazione la distribuzione degli elementi di lega risulta molto disomogenea. Durante la sinterizzazione, gli atomi degli elementi alliganti diffondono dalla superficie verso il cuore delle particelle della polvere di Ferro. La velocità di omogeneizzazione dipende dai rispettivi coefficienti di diffusione, che a loro volta dipendono dalla temperatura. In Figura 2.5.6 sono riportati i coefficienti di diffusione dei principali elementi di lega nel Ferro in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

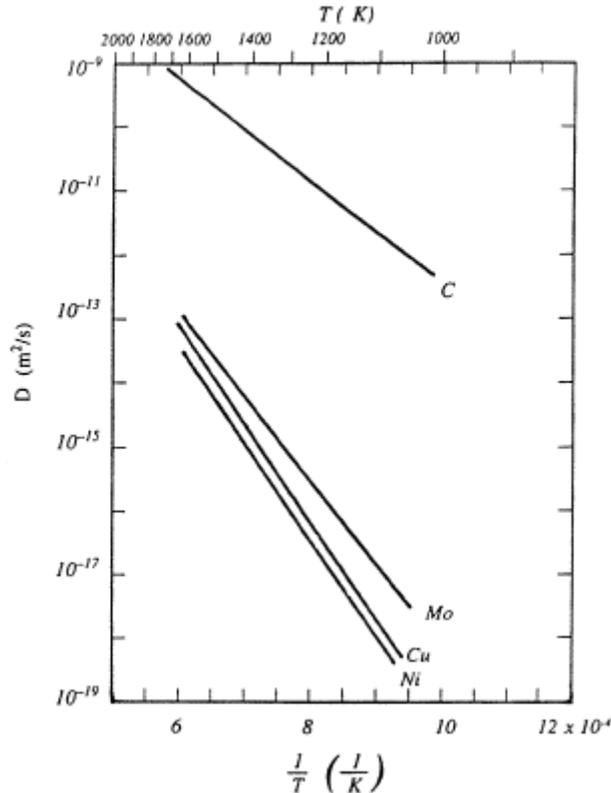


Figura 2.5.6: coefficienti di diffusione nel Ferro di Carbonio, Molibdeno, Rame e Nichel in funzione dell'inverso della temperatura assoluta

Come si può vedere in Figura 2.5.6, elementi interstiziali come il Carbonio diffondono molto rapidamente nel Ferro, a differenza degli elementi sostituzionali (quali Ni, Cu e Mo) che diffondono più lentamente a causa delle loro dimensioni maggiori. Gli elementi sostituzionali richiedono dunque più tempo per omogeneizzarsi nella matrice rispetto al Carbonio, e ciò si traduce in una distribuzione eterogenea di fasi microstrutturali dopo sinterizzazione. Si noti poi come il Cu presenti un coefficiente di diffusione maggiore del Ni in quanto presenta una minore temperatura di fusione (e quindi una maggiore mobilità atomica); d'altra parte, il Mo diffonde più velocemente di Ni e Cu poiché distorce maggiormente il reticolo del Fe ed inoltre stabilizza il reticolo C.C.C., il quale possiede una maggiore autodiffusione rispetto al Fe C.F.C..

2.5.3 Sinterizzazione in presenza di fase liquida transiente

Si consideri la sinterizzazione di una miscela di polveri costituita da due diversi metalli. Se uno dei due componenti possiede la temperatura di fusione inferiore alla temperatura di sinterizzazione, esso fonde; la fase liquida formata si viene inizialmente richiamata per capillarità entro gli spazi tra le particelle di polvere solide, massimizzando l'area di contatto tra le due fasi. Il componente più basso fondente lascia dei vuoti di grandi dimensioni laddove erano presenti le particelle. Successivamente, inizia il processo di alligazione in cui il componente in fase liquida inizia a diffondere all'interno delle particelle solide. Nel tempo la

quantità di fase liquida tenderà a diminuire fino a scomparire del tutto, mentre la struttura delle particelle solide aumenta di volume in proporzione alla quantità di fase liquida dissolta.

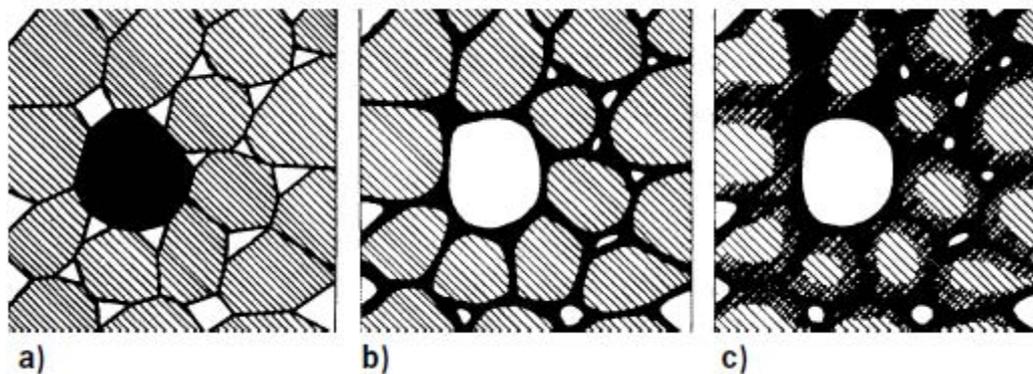


Figura 2.5.7: sinterizzazione in presenza di fase liquida transiente. a) Aggregato di polveri eterogeneo; b) fusione del componente più basso fondente con formazione di porosità e infiltrazione della fase liquida negli spazi interparticellari; c) alligazione finale tra fase liquida e fase solida

Un tipico esempio di sinterizzazione in presenza di fase liquida è costituito dalle miscele Ferro-Rame sinterizzate ad una temperatura superiore alla temperatura di fusione del Cu ($T_f=1086^\circ\text{C}$). Il Rame liquido non solo si infila tra le particelle di polvere di Ferro, ma penetra anche lungo il bordo grano del Ferro grazie alla minimizzazione dell'energia libera di interfaccia. Durante la sinterizzazione, le particelle di Ferro vengono in un primo momento arricchite in Carbonio, con conseguente formazione di cementite ai bordi grano, i quali sono austenitici in prossimità della superficie delle particelle. In seguito il Rame fuso, penetrando attraverso l'interfaccia austenite-cementite, provoca una disgregazione parziale della superficie delle particelle di Ferro e un conseguente collasso della struttura rigida che queste componevano. Questo meccanismo di collasso contrasta l'espansione delle particelle dovuta alla diffusione di Cu al loro interno. Pertanto, l'aggiunta di Cu a miscele di polveri ferrose, può determinare sia un modesto ritiro del componente durante la sinterizzazione, sia una certa espansione, a seconda che prevalga rispettivamente l'effetto di disgregazione o di rigonfiamento delle particelle base.

2.5.4 Sinterizzazione attivata

In Metallurgia delle Polveri, specie nella produzione di metalli pesanti, si sfrutta un particolare tipo di sinterizzazione, detta *sinterizzazione attivata*. In tal caso la polvere base è miscelata con una modesta quantità di un altro metallo o composto metallico, il quale presenta o una temperatura di fusione inferiore alla temperatura di sinterizzazione o forma una lega eutettica basso fondente con il metallo base. Il metallo o composto metallico addizionato viene chiamato *attivante*. Durante la sinterizzazione gli atomi dell'attivante diffondono all'interno delle particelle del metallo base fintantoché quest'ultimo non inizia a fondere superficialmente. La formazione di fase liquida in superficie aumenta notevolmente la

diffusione e la formazione di ponti tra le particelle del metallo base. Mentre l'attivante continua a diffondere in profondità nel metallo base, la fase liquida eutettica scompare.

Nella produzione di Tungsteno, l'aggiunta di una bassa percentuale di Nichel produce un liquido eutettico transiente ricco in Tungsteno a 1495°C; piccole quantità di Nichel si accumulano alle superfici di contatto delle polveri di Tungsteno e penetrano nei bordi grano. Si verifica quindi un aumento dell'autodiffusione del W lungo i bordi grano e questo permette di un aumento della velocità di sinterizzazione.

Anche la sinterizzazione di polveri di Ferro può essere attivata mediante piccole aggiunte (circa 3% in peso) di polveri molto fini di fosforo di Ferro (Fe_3P). Ad una temperatura di 1050°C, il Fe e il Fe_3P formano un eutettico al 2.6% in peso di Fosforo, portando alla fusione superficiale delle particelle di Ferro. In aggiunta, per concentrazioni di Fosforo comprese tra lo 0.5% e il 2.6%, le superfici ferrose cambiano la propria struttura cristallografica da austenite a ferrite; quest'ultimo reticolo cristallino (C.C.C.) possiede un coefficiente di autodiffusione circa 300 volte superiore rispetto all'austenite (C.F.C.) e accelera dunque il fenomeno di sinterizzazione.

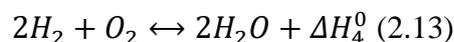
2.5.5 Aspetti termodinamici della sinterizzazione

2.5.5.1 Gli equilibri di ossidoriduzione ed il diagramma di Ellingham Richardson

L'ossidazione di metalli e la riduzione di ossidi metallici in atmosfera di sinterizzazione possono decorrere (in un senso o nell'altro) secondo le seguenti tre reazioni generali:



A queste si aggiungono gli equilibri tra H_2 e H_2O e tra CO e CO_2 , ovvero rispettivamente:



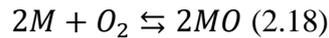
dove i ΔH_i^0 sono le entalpie relative alle reazioni di ossidazione. La variazione di energia libera di ossidazione di un metallo, ΔG_i^0 , è esprimibile tramite una delle seguenti tre equazioni (corrispondenti alle tre reazioni (2.10)-(2.12) di cui sopra) in funzione del tipo di agente ossidante:

- se l'unico agente ossidante è l' O_2 : $\Delta G_1^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{metal}}}{P_{\text{oxide}}} \cdot P_{O_2} \right)$ (2.15)
- se l'unico agente ossidante è l' H_2O : $\Delta G_2^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{metal}} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{\text{oxide}} \cdot P_{H_2}^2} \right)$ (2.16)

- se l'unico agente ossidante è la CO_2 : $\Delta G_3^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{metal} \cdot P_{CO_2}^2}{P_{oxide} \cdot P_{CO}^2} \right)$ (2.17)

dove R = costante universale dei gas, T = temperatura assoluta, P_{metal} e P_{oxide} sono le tensioni di vapore del metallo puro e del relativo ossido, P_{O_2} , P_{H_2O} , P_{CO_2} , ecc., sono le pressioni parziali dei gas costituenti l'atmosfera.

Torniamo ora a considerare la reazione di formazione di un ossido metallico (o la sua riduzione), con riferimento ad una mole di Ossigeno, ossia una reazione del tipo:



Le due fasi metallo ed ossido siano nel loro stato di riferimento, ad attività pari a 1. In tal caso l'equilibrio della suddetta reazione è rappresentato dall'inverso della pressione Ossigeno:

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (2.19)$$

e vale la relazione:

$$\Delta G_0 = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} = RT \ln P_{O_2} \quad (2.20)$$

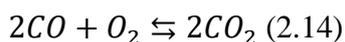
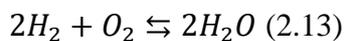
Abbassando la pressione Ossigeno al di sotto del valore di equilibrio, avviene la decomposizione dell'ossido in metallo più Ossigeno. Viceversa, il metallo si ossida fino a scomparsa della fase metallica per valori della pressione Ossigeno superiori a quelli di equilibrio.

La relazione (2.20) è alla base del diagramma di Ellingham-Richardson (vedi Figura 2.5.8): quest'ultimo rappresenta in modo efficace l'andamento dell'energia libera standard di formazione dei principali ossidi (in kcal/mole O_2) in funzione della temperatura. La stabilità dei diversi ossidi risulta decrescente al crescere dell'energia libera standard di formazione (valori meno negativi). Dal diagramma è anche possibile visualizzare immediatamente la stabilità relativa degli ossidi: questi si ordinano in una successione di crescente stabilità dall'alto verso il basso, nel senso che ogni elemento agisce da riducente nei confronti di quelli che si trovano a livelli superiori di energia libera di formazione, per una data temperatura. I valori ΔG_0 sono crescenti con la temperatura: la pendenza delle rette (espressa da $-\Delta S_0$) è positiva, dato che la formazione degli ossidi avviene in genere con variazione negativa di entropia (fa eccezione solo la reazione di formazione del CO).

Nel diagramma di Ellingham-Richardson sono tracciabili anche le linee a pressione di Ossigeno costante: esse costituiscono un fascio di rette passante per il centro di rotazione O (posto sulla linea verticale a sinistra in corrispondenza dello zero assoluto). Congiungendo il punto O con i punti rappresentativi dei diversi valori P_{O_2} , riportati in nomogramma a scala logaritmica sulla destra, si ottengono le rette a pressione di Ossigeno costante. Questa

rappresentazione grafica consente di ricavare comodamente il valore della pressione Ossigeno di equilibrio per ogni ossido a diverse temperature.

Nel diagramma sono pure tracciabili, sempre sotto forma di nomogramma logaritmico, le rette a rapporto CO_2/CO ed H_2O/H_2 costante, in base alle seguenti reazioni (già viste in precedenza):



Tali rette sono ottenibili congiungendo i rispettivi centri di rotazione, C ed H, posti sempre sulla linea verticale a sinistra del diagramma, con i punti rappresentativi del rapporto CO_2/CO ed H_2O/H_2 riportati pure essi in scala logaritmica alla destra del diagramma.

In sostanza, ad ogni temperatura e per ciascun sistema metallo-ossido, è associata una determinata pressione parziale di Ossigeno e un preciso valore dei rapporti CO_2/CO e H_2O/H_2 .

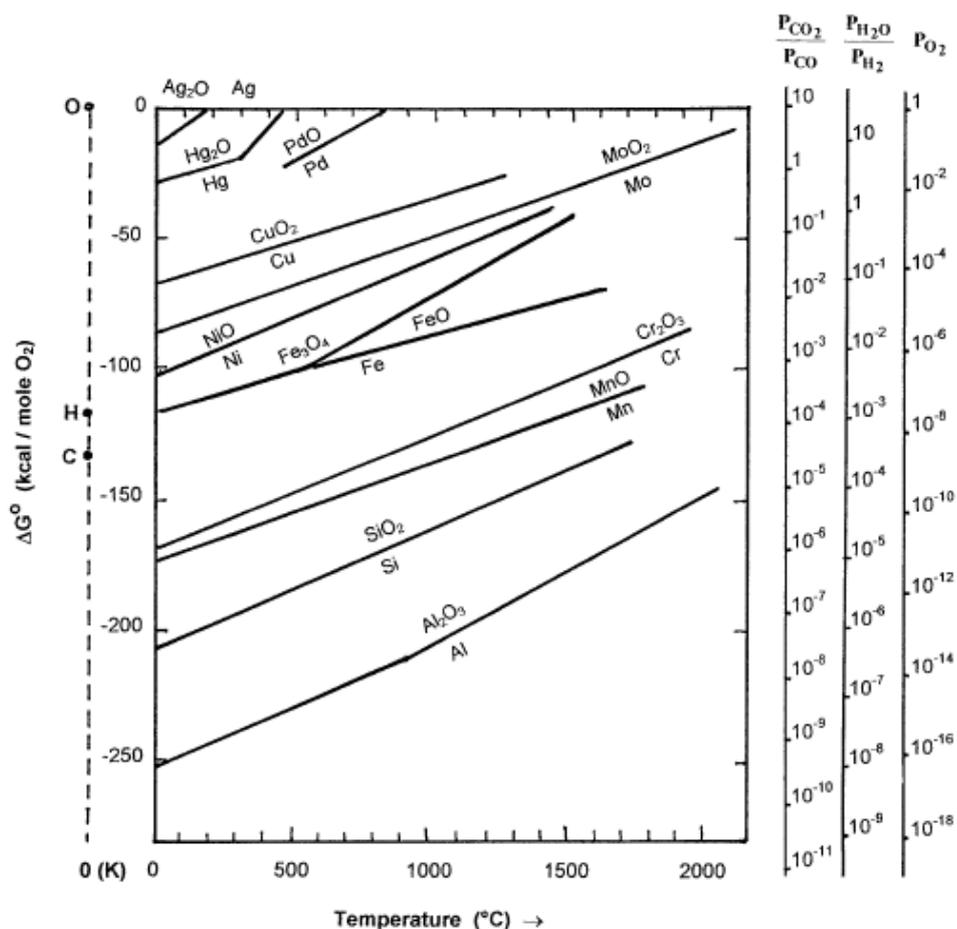


Figura 2.5.8: diagramma di Ellingham Richardson in cui è rappresentata l'energia libera standard di formazione dei principali ossidi metallici in funzione della temperatura

Il diagramma suddetto si presta a importanti considerazioni termodinamiche che permettono di stabilire se un determinato metallo si ossiderà ad una certa temperatura in presenza di una determinata atmosfera o viceversa se un ossido tenderà a ridursi e a formare il rispettivo metallo.

La Figura successiva 2.5.9 mostra le pressioni parziali di equilibrio per il sistema $Cr-Cr_2O_3$, utile per investigare il comportamento delle nostre polveri al Cromo. Come si può vedere, il Cromo a $T=1140^\circ C$ non si ossida per pressioni parziali $p_{O_2} < 10^{-17} atm$, così come non si ossida per rapporti $p_{H_2O}/p_{H_2} < 10^{-3}$ e $p_{CO_2}/p_{CO} < 10^{-3.5}$. Già da queste indicazioni puramente termodinamiche, si capisce che l'ossidazione del Cromo può essere scongiurata solo per pressioni parziali estremamente basse di elementi ossidanti, quali appunto Ossigeno, vapor d'acqua e anidride carbonica.

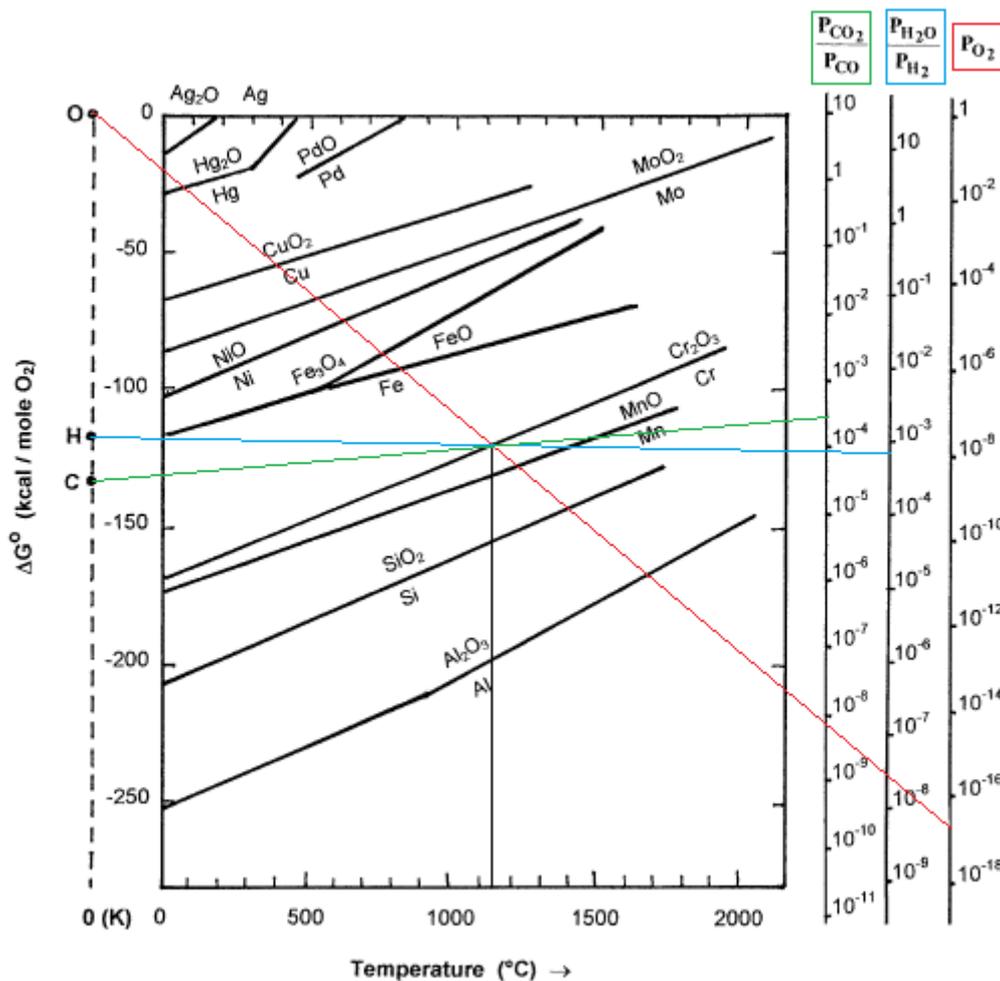


Figura 2.5.9: diagramma di Ellingham Richardson relativo all'equilibrio $Cr-Cr_2O_3$ a $T=1140^\circ C$

2.5.5.2 Sistemi misti

Nella pratica industriale è frequente che le atmosfere siano costituite da una miscela di più gas, come nel caso dell'endogas; in tali casi si verificano interazioni complesse, dipendenti dalla temperatura, tra le varie specie componenti la miscela. Il diagramma riportato in Figura 2.5.10 mostra come una stessa miscela gassosa possa presentare caratteristiche ossidanti, riducenti, carburanti o decarburanti in funzione dei rapporti delle pressioni parziali P_{H_2O}/P_{H_2} , P_{CO_2}/P_{CO} e P_{CH_4}/P_{H_2} . Dal diagramma si deduce che alle usuali temperature di sinterizzazione è praticamente impossibile controllare il potenziale di Carbonio nei componenti sinterizzati; a queste temperature infatti, anche minime variazioni dei rapporti fra le pressioni parziali possono mutare il carattere di un'atmosfera da carburante a decarburante o da riducente a ossidante. Questo problema non si pone a temperature inferiori a circa 800°C, sotto le quali le curve iniziano a diventare meno pendenti e le varie zone del diagramma risultano ben distinte: pertanto si riesce ad esercitare un maggior controllo sulle caratteristiche della miscela. Questo comportamento permette di predisporre nei forni di una zona di ri-carburazione, ad una temperatura di circa 800°C, tra la zona di sinterizzazione e la zona di raffreddamento.

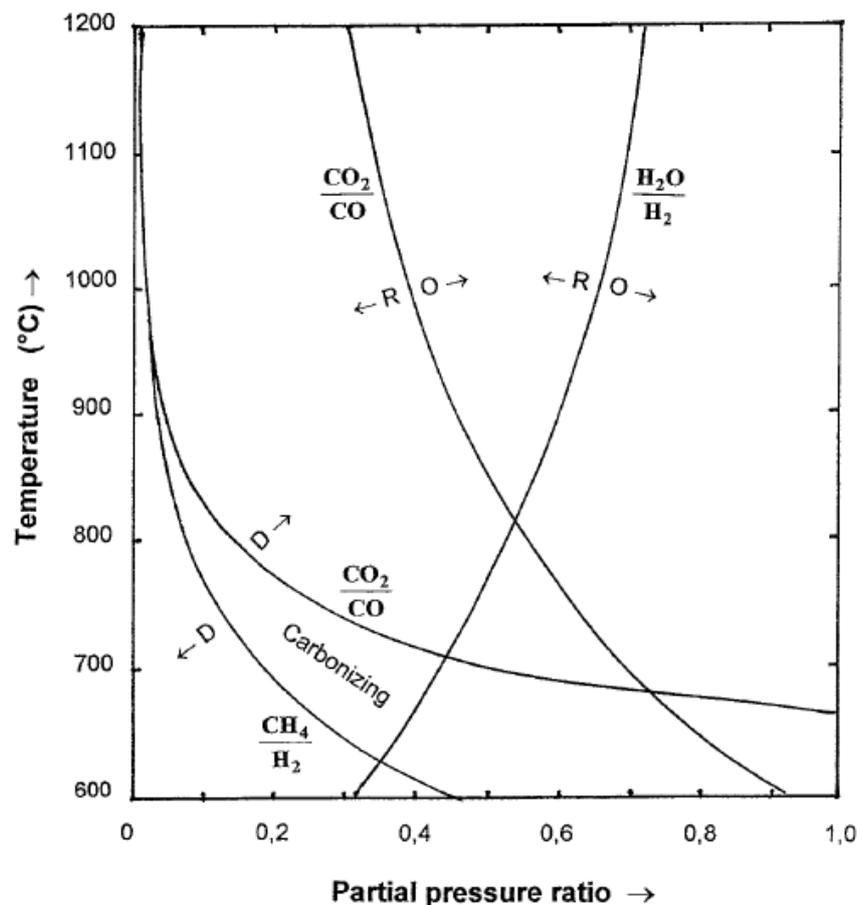


Figura 2.5.10: influenza della temperatura e dei rapporti fra le pressioni parziali dei gas sulle caratteristiche di una miscela gassosa. R=riducente, C=carburante, D=decarburante, O=ossidante

2.5.6 Atmosfere di sinterizzazione

2.5.6.1 Funzione dell'atmosfera e criteri di scelta

La funzione principale dell'atmosfera di sinterizzazione è quella di proteggere il materiale da sinterizzare dall'ossidazione e di ridurre gli ossidi superficiali residui in modo da favorire il contatto metallico tra le polveri. Un ulteriore compito espletato dall'atmosfera è quello di evitare la decarburazione di pezzi pressati contenenti Carbonio (grafite). Vi sono principalmente tre tipologie di atmosfere di sinterizzazione impiegate nella Metallurgia delle Polveri:

1. tipo *riducente/decarburante*: idrogeno (H_2), ammoniaca dissociata (75% H_2 , 25% N_2);
2. tipo *riducente/carburante*: endogas (32% H_2 , 23% CO, 0-0.2% CO_2 , 0-0.5% CH_4 , resto N_2);
3. tipo *neutro*: azoto criogenico (N_2), con eventuali addizioni di idrogeno (per ridurre ossidi residui) o di idrocarburi quali metano o propano (per mantenere il tenore di Carbonio e/o ripristinare le eventuali perdite).

Ad una prima analisi superficiale, la scelta dell'atmosfera più idonea sembrerebbe essere facile: atmosfere riducenti per miscele senza grafite e atmosfere non decarburanti o neutre per miscele contenenti grafite. In realtà, sia la scelta che il controllo dell'atmosfera di sinterizzazione risultano di difficile realizzazione a causa di una serie di circostanze di natura tecnica e termodinamica.

I problemi di natura tecnica sono connessi al corretto controllo della quantità e distribuzione del flusso di gas in forni di sinterizzazione continui. Un moderno forno continuo è suddivisibile in quattro zone fondamentali (Figura 2.5.11):

1. la zona di de-lubrificazione (*burn-off zone*), in cui il lubrificante presente nel pezzo viene combusto ed allontanato dallo stesso tra 250 e 700°C;
2. la camera di sinterizzazione (*hot zone*), in cui ha luogo la sinterizzazione del particolare a 1120-1150°C;
3. la zona di ri-carburazione (*carbon restoring zone*), in cui le superfici eventualmente decarburate vengono ri-carburate tra 900 e 800°C;
4. la zona di raffreddamento (*cooling zone*), in cui i componenti sinterizzati vengono raffreddati più o meno rapidamente fino a 250-150°C prima di essere esposti all'aria.

Idealmente, ciascuna di queste quattro zone dovrebbe disporre di una composizione dell'atmosfera, di una portata e di una direzione di flusso specifiche. Tuttavia, all'atto pratico non è possibile soddisfare appieno queste condizioni: i costruttori di forni di sinterizzazione industriali si occupano di progettare sistemi che forniscano un compromesso accettabile tra i diversi requisiti presentati.

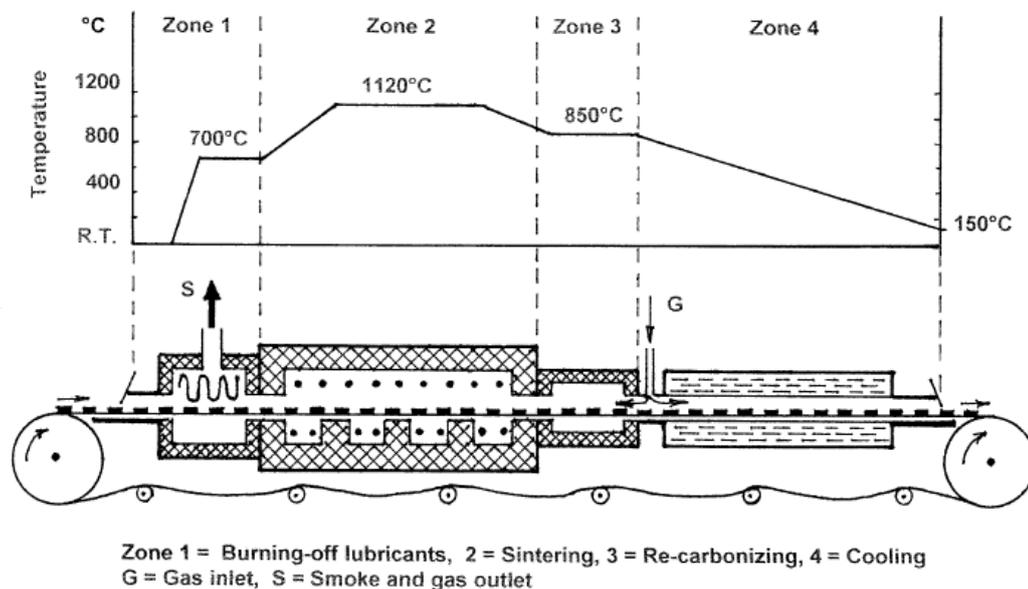


Figura 2.5.11: schema funzionale di un forno di sinterizzazione continuo con il profilo di temperatura che caratterizza le quattro zone

Problemi di natura termodinamica nascono dal fatto che l'atmosfera di sinterizzazione avente una determinata composizione, cambia comportamento al variare della temperatura. Per esempio: atmosfere a base di endogas modificano il loro carattere da carburante a decarburante all'aumentare della temperatura, mentre atmosfere a base di idrogeno (se contenenti tracce di vapore) mutano comportamento da riducente ad ossidante per temperature decrescenti. Inoltre, l'atmosfera di sinterizzazione modifica la propria composizione via via che essa reagisce con il materiale che subisce il trattamento. La riduzione degli ossidi residui accresce il tenore di vapore nell'atmosfera, mentre la decarburazione dei pezzi ne accresce la frazione di monossido di carbonio.

2.5.6.2 Atmosfere di sinterizzazione industriali

A livello industriale, la scelta dell'atmosfera di sinterizzazione più opportuna è dettata da diversi fattori, tra i quali le specifiche condizioni di lavoro, il tipo di materiale da sinterizzare e valutazioni di carattere economico. Una scelta appropriata è di notevole importanza non solo per ottenere un prodotto di qualità, ma anche per contenere i costi di produzione. Di seguito si riporta una carrellata delle principali atmosfere di sinterizzazione diffuse industrialmente.

2.5.6.3 Idrogeno e ammoniaca dissociata

Atmosfere a base di idrogeno puro, prodotto per via elettrolitica o criogenica, sono l'ideale per la sinterizzazione di componenti ferrosi senza Carbonio. Tuttavia, l'alto costo di produzione dell'idrogeno ne restringe l'utilizzo per sinterizzare prodotti di alto valore aggiunto, quali magneti AlNiCo e acciai inox. Un'eccellente alternativa all'idrogeno puro è rappresentata dall'ammoniaca dissociata, costituita dal 75% di idrogeno e 25% di azoto. L'ammoniaca dissociata ha un elevato potere riducente, utile a ridurre gli ossidi residui delle polveri, ma presenta anche una forte azione decarburante (al pari dell'idrogeno puro) che ne impedisce l'impiego nella sinterizzazione di polveri ferrose contenenti Carbonio. L'idrogeno e l'ammoniaca dissociata, oltre a non essere atmosfere particolarmente economiche, possono formare miscele esplosive con l'aria; pertanto, la sinterizzazione può essere condotta solo in forni dotati di muffola a tenuta di gas.

2.5.6.4 Endogas

Miscela relativamente economiche si ottengono, tramite un generatore speciale, dalla combustione parziale di una miscela di combustibile gassoso e aria, in presenza di un catalizzatore metallico. Combustibili tipicamente impiegati sono il metano, il propano o miscele di idrocarburi leggeri. Il prodotto della combustione è una miscela costituita da H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 e N_2 in proporzioni variabili. Queste ultime variano con il rapporto aria/combustibile e la miscela ottenuta può essere riducente, ossidante, carburante, decarburante o inerte, come esemplificato nel diagramma di Figura 2.5.11. Rapporti aria/combustibile alti danno luogo al cosiddetto *esogas*, mentre rapporti più bassi (usualmente compresi tra 2.4 e 3) danno luogo all'*endogas* vero e proprio. Attualmente l'impiego di *esogas* nella Metallurgia delle Polveri non è molto frequente, a differenza dell'*endogas* che invece è estremamente diffuso.

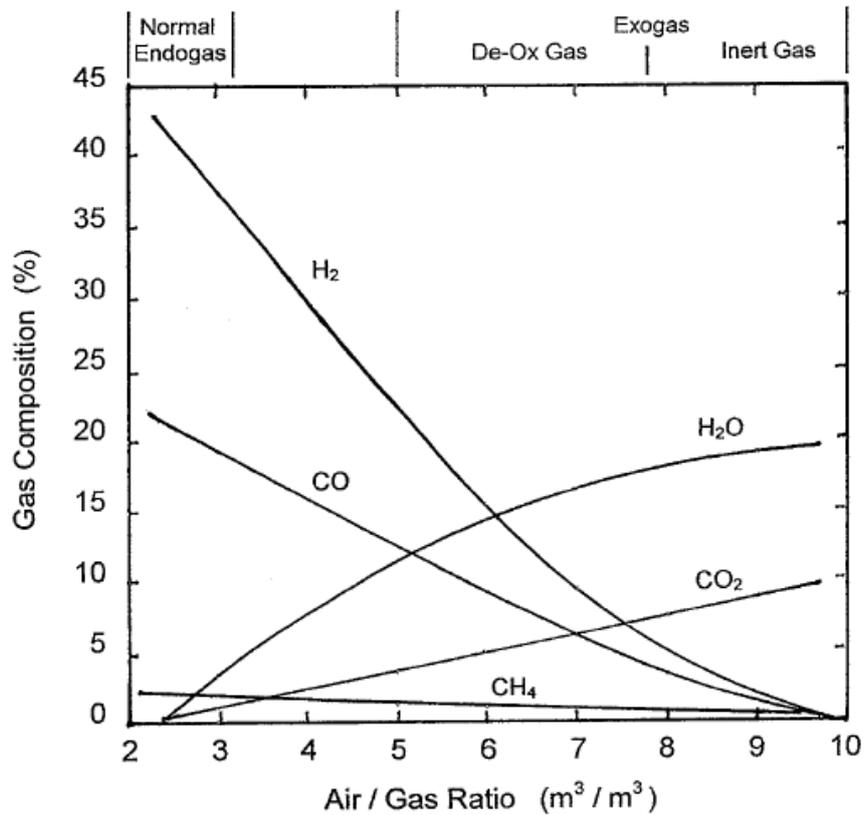


Figura 2.5.11: influenza del rapporto aria/gas e della composizione chimica della miscela sul carattere delle atmosfere di sinterizzazione

Il generatore di endogas produce una miscela che può arrivare a contenere fino al 4% di vapor d'acqua, che la rende fortemente decarburante. Per rendere la miscela adatta alla sinterizzazione di polveri di Ferro contenenti Carbonio, la si deve rendere più secca (utilizzando un refrigerante o un agente disseccante, come il gel di silice o setacci molecolari) in modo tale che contenga meno dello 0.2% di H_2O . Il diagramma riportato in Figura 2.5.12 illustra l'influenza del punto di rugiada e della temperatura di un'atmosfera a base di endogas, sulla % di Carbonio presente in un acciaio.

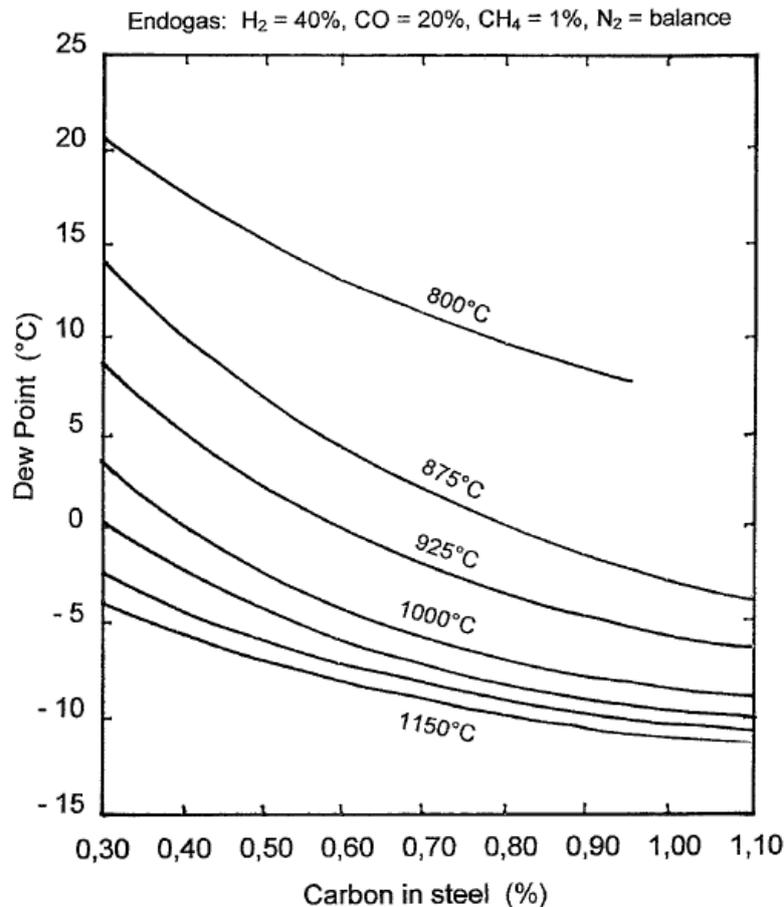


Figura 2.5.12: relazione tra Dew Point e % di Carbonio di un acciaio in funzione della temperatura, per un'atmosfera a base di endogas, la cui composizione è riportata al di sopra del diagramma

Nelle atmosfere a base di endogas avvengono reazioni molto complesse tra i vari costituenti gassosi. La temperatura varia nelle diverse fasi della sinterizzazione e la composizione della fase gassosa cambia anch'essa in ragione delle reazioni chimiche con gli ossidi di Ferro residui, con la grafite aggiunta o con l'aria infiltratasi all'interno del forno. Tutto ciò rende molto complesso prevedere, sulla base dei diagrammi su riportati, l'opportuna composizione del gas che garantisca un certo contenuto di Carbonio nel pezzo. La pratica industriale si basa essenzialmente su ricette messe a punto nel tempo a seguito di esperimenti e verifiche dirette sui pezzi sinterizzati. Anche l'endogas, come l'idrogeno, forma miscele esplosive con l'aria e inoltre è dannoso nei confronti degli elementi riscaldanti del forno; di conseguenza, anche l'endogas richiede forni provvisti di muffola a tenuta di gas.

2.5.6.5 Azoto

Atmosfere a base di azoto rappresentano una valida alternativa per la sinterizzazione di polveri di Ferro contenenti Carbonio. La grafite contenuta nei pezzi, reagendo con gli ossidi residui delle polveri base e con l'aria penetrata accidentalmente all'interno del forno, realizza condizioni sufficientemente riducenti e carburanti. L'azione riducente di questa atmosfera può essere regolata, se necessario, introducendo piccole quantità di idrogeno umido o secco

all'interno della camera calda. Analogamente, la sua azione carburante può essere controllata immettendo modiche quantità di metano (0.05-0.2% della portata totale) subito a valle della zona di sinterizzazione (zona di ri-carburazione). L'azoto, nonostante non sia la scelta più economica, presenta alcuni indubbi vantaggi rispetto all'endogas: non è velenoso e non forma miscele esplosive con l'aria; inoltre, non reagisce con gli elementi riscaldanti né con nessun altro elemento costitutivo del forno. Pertanto, le sinterizzazioni in azoto non necessitano di forni a muffola a tenuta di gas.

2.5.6.6 Tecniche di controllo delle atmosfere di sinterizzazione

Le due proprietà fondamentali che caratterizzano un'atmosfera di sinterizzazione sono il punto di rugiada, dipendente dal rapporto P_{H_2O}/P_{H_2} , ed il potenziale di Carbonio, dipendente dai rapporti P_{CO_2}/P_{CO} e P_{CH_4}/P_{H_2} . La composizione chimica delle atmosfere dovrebbe essere analizzata in continuo nelle diverse zone del forno di sinterizzazione, in modo da avere un feed-back in tempo reale e in modo da poter correggere eventuali squilibri, intervenendo tempestivamente sulle portate dei gas in ingresso. Sezioni del forno interessanti da cui prelevare campioni di gas, sono:

- a valle del generatore di gas (o a valle del serbatoio);
- nel punto a temperatura massima (in zona di sinterizzazione);
- nella zona di ri-carburazione;
- in prossimità dell'uscita del forno.

La determinazione del punto di rugiada si può basare su principi fisici diversi, tra i quali è utile citare:

- Metodo 1: si basa sull'espansione di un gas compresso e sul suo conseguente abbassamento di temperatura; al raggiungimento del punto di rugiada del gas, il vapor d'acqua eventualmente presente, condensa.
- Metodo 2: l'analizzatore del Dew Point è collegato ad uno specchio che può essere raffreddato fino ad una certa temperatura. Quando il gas lambisce lo specchio, un film d'acqua condensa sullo specchio stesso alla temperatura di rugiada.
- Metodo 3: sfrutta la variazione di resistività elettrica esibita da alcuni sali al variare dell'umidità atmosferica e della temperatura. Se la temperatura viene mantenuta costante, un misuratore del punto di rugiada si può basare sulla variazione di resistività elettrica del sale impiegato.

La determinazione delle quantità di CO , CO_2 e CH_4 si basa sull'assorbimento da parte dei gas suddetti della radiazione infrarossa. Il principio di base è che ciascun gas assorba ad una lunghezza d'onda specifica nel range dell'IR e che l'assorbimento sia proporzionale alla concentrazione di gas contenuto nella miscela (Legge di Lambert Beer). Per quanto riguarda il contenuto di Ossigeno nell'atmosfera, esso può essere misurato in situ mediante una cella all'ossido di Zirconio; quest'ultima lavora confrontando la pressione parziale dell'Ossigeno

nell'atmosfera con quella di un gas di riferimento. Il gas da analizzare è in contatto con un lato della cella, mentre il gas di riferimento è in contatto con l'altro. La differenza tra le due pressioni parziali produce una differenza di potenziale elettrico che viene registrata e convertita in potenziale di Carbonio tramite determinate tabelle di conversione (segnale della sonda in mV-Temperatura-Potenziale di Carbonio). Chiaramente, il prelievo dell'atmosfera va effettuato direttamente dalla corrente principale di gas e non dai punti in cui possano aversi ristagni (zone morte).

2.5.7 Fasi principali del processo di sinterizzazione

La sinterizzazione è il processo mediante il quale i pezzi compattati (al verde) vengono trasformati in solidi coerenti a temperature inferiori a quella di fusione. Durante la sinterizzazione, le particelle di polvere si legano tra loro mediante colli di giunzione generati dalla diffusione atomica, dando luogo a componenti dotati di una certa resistenza meccanica e aventi diversi gradi di porosità.

I pezzi pressati al verde provenienti dalle presse, sono convogliati ai forni adibiti alla sinterizzazione, opportunamente disposti su mattonelle refrattarie. Nella maggior parte dei casi i forni sono del tipo continuo a nastro e possono essere suddivisi in tre sezioni fondamentali:

1. sezione di eliminazione del lubrificante: l'innalzamento della temperatura determina la liquefazione dei lubrificanti e la successiva evaporazione, che consente l'abbandono delle sostanze attraverso i pori.
2. sezione di sinterizzazione: si raggiunge qui la massima temperatura del ciclo (1120-1150°C), la quale viene mantenuta per un tempo sufficiente al completamento dei fenomeni diffusivi (di solito 30 minuti).
3. sezione di raffreddamento: la temperatura dei pezzi viene più o meno rapidamente abbassata (a seconda del tipo di processo e delle polveri impiegate) fino alla temperatura ambiente.

A queste tre zone se ne può aggiungere una quarta (come già visto nel § 2.5.6.1), la cosiddetta zona di ri-carburazione (*carbon restoring zone*), in cui le superfici eventualmente decarburate vengono ri-carburate tra 900 e 800°C, prima del raffreddamento conclusivo.

L'eliminazione del lubrificante è una fase che, se correttamente eseguita, di solito non presenta particolari problemi. Come già anticipato, il lubrificante abbandona i pezzi in fase gassosa attraverso i pori rimasti tra le particelle. Il ciclo termico deve essere tale da non provocare la chiusura dei pori superficiali in questa prima fase, fenomeno che impedirebbe l'evoluzione dei gas all'esterno.

La rimozione del lubrificante di pressatura avviene secondo meccanismi diversi. Nel corso del riscaldamento dei pezzi compattati, si forma una fase liquida quando viene raggiunto il punto di fusione o di rammollimento del lubrificante. A seconda della geometria e della porosità del

particolare, una parte del lubrificante può filtrare attraverso i pori e gocciolare dal fondo. A temperature più elevate (tra 300 e 600°C) il lubrificante residuo si decompone formando idrocarburi pesanti, quali esadecano ed eptadecano. Questi ultimi composti sono instabili e si decompongono a loro volta in prodotti gassosi più leggeri, fino al metano. Sia la vaporizzazione sia la decomposizione generano dei gas che possono rimanere intrappolati all'interno dei pori se il riscaldamento è troppo rapido; in tal caso, lo sviluppo di pressioni anche elevate dovute ai gas intrappolati può condurre a lesioni all'interno del componente, che non ha ancora acquisito una sufficiente resistenza data dalla sinterizzazione.

I meccanismi di scambio termico prevalenti durante il processo di sinterizzazione, sono la convezione e l'irraggiamento, mentre la conduzione è da ritenersi pressoché trascurabile. La convezione predomina sotto gli 800°C, l'irraggiamento invece prevale al di sopra degli 800°C. Questi campi di temperatura dimostrano che la composizione dell'atmosfera risulta determinante sia in fase di raffreddamento sia in fase di riscaldamento. Gli ossidi costituenti gli strati che ricoprono le polveri possono reagire con il Carbonio della grafite. L'entità della perdita di Carbonio dipende dal tipo di polvere in esame (proprietà intrinseca) ed è definita "perdita in idrogeno" (*hydrogen loss*).

Fra i costituenti solidi delle miscele di polvere e l'atmosfera che li circonda e può permearli attraverso il reticolo delle porosità, possono decorrere svariate reazioni chimiche. La porosità può essere responsabile di gradienti chimici, indipendentemente dalle forze guida e dagli equilibri "apparenti" esterni. La diffusione degli elementi di lega deve essere preceduta dalla riduzione completa degli strati di ossido che ricoprono le particelle di polvere. Se, al contrario, dei residui di ossido sopravvivono per un'incompleta riduzione, e vengono inglobati nella microstruttura, si avrà un'influenza sfavorevole sulle proprietà meccaniche del sinterizzato. Le microstrutture si formano durante la fase di raffreddamento dei pezzi e dipendono strettamente dalla composizione chimica locale e dalla velocità di raffreddamento adottata. Nella fase di discesa di temperatura, lo scambio termico dipende anche dal tipo di miscela gassosa che circonda i pezzi e che ne permea la porosità.

2.6 Operazioni secondarie

I componenti sinterizzati, una volta usciti dal forno di sinterizzazione, raramente risultano finiti e pronti alla spedizione. Il più delle volte sono previste delle operazioni secondarie che servono a migliorare determinate proprietà dei sinterizzati e a conferirne di nuove. Tra questi trattamenti secondari, si possono citare:

- ripressatura, calibratura, coniatura;
- infiltrazione e impregnazione;
- ossidazione a vapore;

- burattatura, sbavatura, sabbiatura;
- pallinatura e placcatura;
- lavorazioni alle macchine utensili.

2.6.1 Ripressatura, calibratura e coniatura

La *ripressatura* ha lo scopo di aumentare la densità dei componenti presinterizzati (dal 5 al 20%) prima della loro sinterizzazione finale. In questo processo avviene una considerevole deformazione plastica e sono richieste forze paragonabili a quelle necessarie in fase di pressatura.

La *calibratura* viene effettuata per ottenere un'elevata precisione dimensionale al fine di compensare la distorsione o altri difetti dimensionali occorsi in fase di sinterizzazione. Avviene una modesta deformazione plastica che diminuisce la frazione e il volume dei pori. Si ottengono in genere incrementi di densità inferiori al 5%. Uno svantaggio è dato dal fatto che la calibratura non è in grado di correggere la posizione o l'eccentricità di fori presenti in pezzi forati.

La *coniatura* ha un duplice scopo: non solo permette di migliorare le tolleranze dimensionali e le finiture superficiali, ma consente anche di ottenere determinate peculiarità di forma impossibili da ottenere tramite la pressatura delle polveri. Inoltre, per via delle elevate forze impiegate, permette di aumentare la densità nell'ordine del 10-12%, avvicinando così il valore di densità teorica. A causa del notevole incrudimento che avviene durante la coniatura, la resistenza a trazione e la durezza dei componenti aumentano proporzionalmente, mentre l'allungamento a rottura diminuisce.

2.6.2 Infiltrazione e impregnazione

2.6.2.1 Infiltrazione con metalli

La porosità interconnessa dei componenti di Ferro sinterizzati può essere infiltrata con un metallo basso fondente, come il Rame e le sue leghe. L'infiltrazione si effettua disponendo piccoli dischi di polvere pressata del materiale basso fondente, al di sopra e al di sotto del pezzo sinterizzato da infiltrare, il quale viene quindi introdotto in un forno a nastro ad una temperatura appena superiore a quella di fusione del metallo basso fondente. Calibrando opportunamente la quantità di materiale infiltrante ed applicando una certa pressione, i pori assorbono completamente il materiale e vengono quindi chiusi. Grazie a questo trattamento si ottiene un miglioramento delle proprietà meccaniche (in particolare la resistenza a fatica), aumenta leggermente la densità, il componente risulta essere impermeabile e stagno agli agenti esterni, per cui migliora anche la resistenza a corrosione. Tuttavia, si ha una peggiore precisione dimensionale ed il costo del trattamento non è propriamente trascurabile.

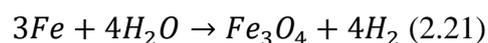
2.6.2.2 Impregnazione con polimeri

Al fine di rendere un pezzo impermeabile a gas e fluidi, si può ricorrere all'impregnazione con polimeri liquidi termoindurenti. I pezzi sinterizzati e il polimero vengono posti in una camera a bassa pressione; attuando il vuoto, l'aria presente nella porosità dei pezzi viene estratta e quindi i componenti vengono immersi nel polimero liquido, riportando nel contempo la camera a pressione atmosferica. I pori vengono in tal modo impregnati con il polimero liquido ed un successivo riscaldamento permette l'indurimento della resina. L'impregnazione rende i pezzi porosi compatibili con trattamenti galvanici di finitura e migliora la lavorabilità all'utensile. Come già detto, rende i pezzi stagni a gas e fluidi e pertanto amplia gli ambiti di applicazione dei prodotti sinterizzati. Questo trattamento inoltre risulta meno costoso rispetto all'infiltrazione con metalli. L'impiego alternativo dell'olio anziché dei polimeri termoindurenti, rende i pezzi sinterizzati autolubrificanti, dal momento che l'olio trattenuto nelle porosità viene via via rilasciato durante l'esercizio (es. cuscinetti e boccole autolubrificanti).

2.6.3 Protezione dalla corrosione. Ossidazione a vapore e fosfatazione

I materiali sinterizzati ferrosi, essendo intrinsecamente porosi, sono particolarmente suscettibili a fenomeni corrosivi. Pertanto, nel caso di impiego in ambienti corrosivi, i componenti sinterizzati devono essere opportunamente protetti. Industrialmente, i due metodi più adottati per la protezione dalla corrosione sono l'ossidazione a vapore e la fosfatazione.

L'*ossidazione a vapore* prevede l'esposizione dei componenti sinterizzati ad un vapore surriscaldato a circa 550°C. In tali condizioni, sulla superficie ferrosa può aver luogo la seguente reazione di ossidazione:



La magnetite (Fe_3O_4) che si forma, produce uno strato superficiale nero, compatto, molto aderente, in grado quindi di conferire una buona impermeabilità agli agenti esterni oltre che migliorare la resistenza all'usura. Questo strato di magnetite è in grado di svilupparsi anche all'interno della porosità interconnessa, garantendo quindi un'efficace protezione anche agli strati sottostanti la superficie del pezzo. L'idrogeno prodotto dalla reazione precedente diluisce costantemente il vapore acqueo in atmosfera; se la concentrazione di idrogeno presente in prossimità dei pezzi cresce troppo velocemente, la reazione su citata procede nel verso opposto e l'ossido superficiale (magnetite) tende a ridursi. Per prevenire questa evenienza, è importante mantenere una buona agitazione del vapore acqueo, evitare di posizionare i pezzi in "zone morte" della camera del forno e immettere nella camera stessa determinate quantità di aria o di ossigeno in modo da limitare la concentrazione dell'idrogeno ad un livello accettabile. E' fondamentale inoltre non eccedere troppo la temperatura di 550°C, nel qual caso la reazione su citata verrebbe rimpiazzata dalla seguente:



la quale porta alla produzione di un deposito grigio, lamellare e poco aderente di wüstite (FeO). Quest'ossido, a differenza della magnetite, non garantisce alcuna protezione contro la corrosione.

La *fosfatazione* è un trattamento che consiste nel rivestire i materiali sinterizzati ferrosi con un film di fosfati di ferro. I componenti vengono immersi in una soluzione acquosa di acido fosforico e sulla superficie dei pori avviene la reazione di formazione di fosfati ferrosi, più la produzione di idrogeno come sottoprodotto.

2.6.4 Sbavatura e pulitura

Solitamente i particolari sinterizzati presentano bave agli spigoli, originate dalla polvere estrusa tra il punzone e la matrice oppure in seguito a successive lavorazioni meccaniche. Inoltre, le superfici e i pori stessi possono risultare contaminati dagli oli, dai grassi e dai lubrificanti impiegati durante la calibratura o altre operazioni secondarie. Per tali motivi, i pezzi devono essere opportunamente sbavati e puliti, tramite uno dei seguenti trattamenti.

La *barilatura* è un'operazione di sbavatura che impiega un cilindro rotante all'interno del quale vengono posti a rotolare i componenti sinterizzati, in presenza o meno di liquidi e di sostanze abrasive.

Nel processo di *sabbiatura*, i pezzi sinterizzati vengono colpiti da particelle abrasive sparate tramite un getto di aria compressa.

Per quanto riguarda la *pulitura*, essa può essere effettuata in un bagno ad ultrasuoni sfruttando le onde ultrasoniche generate da un trasduttore per rimuovere particelle e liquidi contaminanti dalle superfici; alternativamente, si può adottare una pulitura elettrochimica che sfrutta un processo elettrolitico in soluzione molto basica: in tal modo, i sinterizzati vengono puliti in profondità ed eventuali strati di ossido vengono rimossi.

2.6.5 Lavorazioni meccaniche

In generale i componenti sinterizzati sono prodotti in modo da avere direttamente la forma finale e le dimensioni richieste, senza ricorrere a ulteriori lavorazioni successive, sfruttando quindi il punto di forza che offre la Metallurgia delle Polveri. Tuttavia esistono alcune eccezioni: fori trasversali, filettature, scanalature o incavi trasversali alla direzione di pressatura non possono essere ottenuti mediante pressatura e pertanto devono essere eseguiti successivamente. In alcuni casi, come per esempio forme cilindriche con profilo a livelli multipli, può risultare conveniente realizzare alcuni dei diametri tramite una successiva tornitura, invece di utilizzare punzoni e stampi particolarmente delicati e complessi. Ultimamente stanno acquistando crescente interesse le lavorazioni al verde, condotte quindi sui componenti semplicemente pressati. Questa categoria di lavorazioni sono molto promettenti, in quanto consentono di ricavare particolari *features geometriche* impossibili o

comunque molto complicate da ottenere tramite pressatura, e permettono una significativa riduzione nel consumo degli utensili. Tuttavia, il problema maggiore è dato dalla scarsa resistenza dei pezzi al verde, i quali tendono naturalmente a “sbriciolarsi” quando vengono a contatto con l’utensile, rendendo difficoltoso l’ottenimento di elevate tolleranze dimensionali e di forma.

2.6.6 Trattamenti termici

I materiali sinterizzati possono essere trattati termicamente al pari degli acciai convenzionali al fine di ottenere determinate caratteristiche funzionali. Tuttavia, la presenza di porosità e in alcuni casi di eterogeneità della composizione chimica nei sinterizzati, provocano un comportamento diverso da quello tipico degli acciai convenzionali. Pertanto, dal punto di vista pratico, sono necessari cicli di trattamento e accorgimenti particolari.

2.6.6.1 Tempra degli acciai sinterizzati

La tempra seguita da rinvenimento (bonifica) consente di ottenere ottime caratteristiche meccaniche di resistenza (anche all’usura) a scapito delle proprietà plastiche; resta invece invariato il modulo elastico, che è funzione solo della densità del pezzo.

La temprabilità degli acciai sinterizzati risulta inferiore a quella degli acciai compatti, sostanzialmente per due ragioni:

- una legge di raffreddamento meno rapida a causa della minore conducibilità termica, data la presenza dei pori, e del minor scambio termico con il fluido temprante;
- l’assenza nei sinterizzati di alcuni elementi in lega, come il Si e il Mn, che negli acciai convenzionali sono di solito presenti e che migliorano la temprabilità.

La temprabilità degli acciai convenzionali, così come quella degli acciai sinterizzati, può essere sensibilmente aumentata ricorrendo ad opportuni elementi di lega, quali Cu, Ni, Mo e Cr. Diversi mezzi di riscaldamento possono essere utilizzati per portare i pezzi in campo austenitico, ivi compreso quello ad induzione. Dalla temperatura di austenitizzazione i componenti vengono poi temprati per far avvenire la trasformazione austenite-martensite. Gli acciai convenzionali vengono spesso temprati in acqua o in soluzioni acquose saline per aumentare la drasticità di tempra. I componenti sinterizzati invece vengono preferibilmente temprati in olio o in aria poiché, a causa della porosità, l’impiego di mezzi tempranti troppo severi può portare a distorsioni o anche a rotture nei casi più gravi. Inoltre, dato che il mezzo temprante penetra attraverso i pori aperti, le soluzioni saline potrebbero provocare intensi fenomeni corrosivi.

Alla tempra segue quasi sempre un rinvenimento al fine di eliminare le tensioni interne prodotte dalla trasformazione dell’austenite in martensite. La temperatura di rinvenimento (compresa tra 150 e 550°C) viene scelta di volta in volta in maniera tale da bilanciare resistenza meccanica, durezza e tenacità.

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Polveri utilizzate nella campagna sperimentale

Nel corso dell'attività sperimentale, sono state utilizzate quattro diverse polveri metalliche da sinterotempra. Tre di queste polveri sono a base Ferro prealligate con Cromo e contengono tenori crescenti di Carbonio: esse sono state denominate P1, P2 e P3. La P1 contiene il 3% di Cr, lo 0.5% di Mo e lo 0.5% di C; la P2 contiene l'1.7% di Cr, il 2% di Cu libero (in forma di particelle da 70 μm non *diffusion bonded*) e lo 0.6% di C; la P3 contiene solo l'1.8% di Cr oltre allo 0.7% di C. La quarta polvere considerata, sempre a base Ferro, è esente da Cromo e contiene l'1.5% di Mo in lega, il 2% di Cu *diffusion bonded* (sempre in forma di particelle da 70 μm) e lo 0.6% di Carbonio: questa polvere è stata battezzata STD (Standard) in quanto rappresenta il nostro riferimento, dato che viene impiegata normalmente in produzione. In tutte le polveri prese in esame esclusa la P1, il Carbonio è presente sotto forma di grafite UF-4 miscelata alla polvere base tramite il processo Starmix[®], cioè la grafite viene incollata per mezzo di leganti organici alle particelle base per evitarne la dispersione. Nel caso della polvere P1, essendo il tenore di Carbonio un po' inferiore (0.5%), la grafite è stata semplicemente miscelata senza far uso di leganti organici. Le polveri al Cromo sono state miscelate con lo 0.6% di lubrificante Lube E, mentre la polvere STD presenta lo 0.7% di Kenolube.

Le polveri al Cromo sono note con il nome commerciale di Astaloy CrM (P1) e Astaloy CrA (P2 e P3), mentre la polvere Standard è nota come Distaloy DH-1. Nella seguente tabella è riportata la composizione chimica delle quattro polveri considerate.

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	%Lubrificante
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5	0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2		0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8			0.6 “
STD	Distaloy DH-1	0.6		2	1.5	0.7 Kenolube

Tabella 3.1.1: composizione chimica delle quattro polveri considerate nell'attività sperimentale

Di seguito si riporta una breve descrizione delle polveri su citate oltre alle schede tecniche che illustrano le principali caratteristiche tecnologiche, quali densità apparente, scorrevolezza, distribuzione granulometrica, comprimibilità, resistenza al verde e composizione chimica. Le polveri impiegate in questo studio (come tutte le miscele utilizzate da miniGears) sono state fornite da Höganäs, compagnia svedese tra i maggiori produttori mondiali di polveri metalliche.

3.1.1 Distaloy DH-1

La Distaloy DH-1 (DH=*Direct Hardening*) è una polvere basso legata che dopo sinterizzazione esibisce un'eccellente temprabilità. Essa viene prodotta legando parzialmente la polvere Astaloy Mo (polvere prelegata e atomizzata ad acqua contenente l'1.5% di Mo) con il 2% di Cu, attraverso un processo di diffusione parziale. Questa tecnica di alligazione (processo Distaloy[®]) garantisce una buona comprimibilità e una bassa variazione dimensionale. L'aggiunta del Cu aumenta la temprabilità della polvere rispetto all'Astaloy Mo, rendendola adatta a tutti i comuni trattamenti termici. La Distaloy DH-1 addizionata con grafite, se sinterotemprata, permette di ottenere una durezza molto elevata ed omogenea, così come una buona resistenza meccanica.

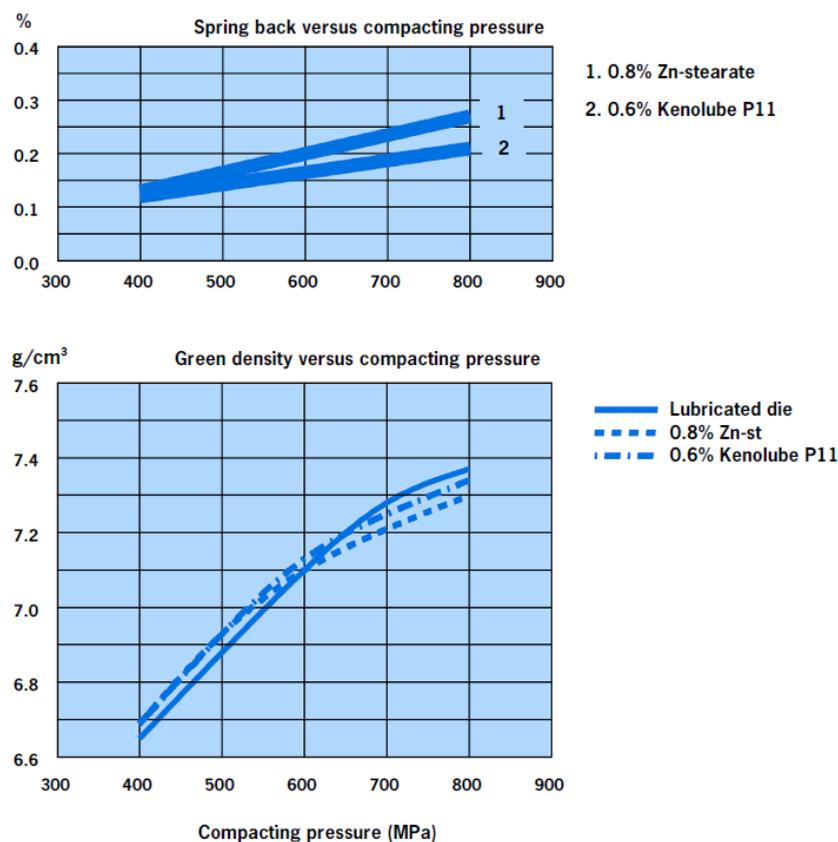


Figura 3.1.1: ritorno elastico e densità al verde in funzione della pressione di compattazione per la polvere Distaloy DH-1

Apparent density, g/cm ³	Flow, sec/50g
3.1	25

Sieve analysis, %

+ 250 µm	0
+ 150 µm	14
- 45 µm	18

Compressibility, g/cm³

Compacting pressure	Lubricated die	0.6% Kenolube P11	0.8% Zn-st
400 MPa	6.65	6.69	6.69
600 MPa	7.1	7.13	7.10
800 MPa	7.37	7.34	7.30

Green strength, N/mm²

Compacting pressure	Lubricated die	0.6% Kenolube P11	0.8% Zn-st
400 MPa		8	6
600 MPa	24	14	10
800 MPa		17	13

Chemical analysis, %

Carbon	< 0.01
H ₂ -loss	0.1
Copper	2.00
Molybdenum	1.47

Tabella 3.1.2: densità apparente, scorrevolezza, granulometria, comprimibilità, resistenza al verde e composizione chimica della polvere Distaloy DH-1

3.1.2 Astaloy CrM

L'Astaloy CrM è una polvere di Fe prelegata con il 3% di Cr e lo 0.5% di Mo ottenuta tramite atomizzazione in acqua. Durezza e resistenze meccaniche molto elevate sono raggiungibili dopo sinterizzazione anche adoperando basse velocità di raffreddamento, grazie all'eccellente temprabilità. Il ridotto contenuto di Ossigeno conferisce una buona comprimibilità e la composizione chimica completamente prelegata produce una microstruttura molto omogenea. In Tabella 3.1.3 sono illustrate le principali caratteristiche tecnologiche di questa polvere.

Apparent density, g/cm ³	Flow, sec/50g
2.85	25

Sieve analysis, %

+ 212 µm	0
+ 150 µm	4
- 45 µm	24

Compressibility, g/cm³

Compacting pressure	Lubricated die	0.8% Amide wax	0.6% Kenolube P11
400 MPa	6.48	6.56	6.56
600 MPa	6.98	6.98	7.03
800 MPa	7.28	7.14	7.21

Green strength, N/mm²

Compacting pressure	Lubricated die	0.8% Amide wax	0.6% Kenolube P11
400 MPa		10	9
600 MPa	35	14	15
800 MPa		15	18

Chemical analysis, %

Carbon	< 0.01
O-tot.	< 0.25
Chromium	3.00
Molybdenum	0.50

Tabella 3.1.3: densità apparente, scorrevolezza, granulometria, comprimibilità, resistenza al verde e composizione chimica della polvere Astaloy CrM

Come si può notare, la comprimibilità dell'Astaloy CrM è inferiore rispetto a quella della Distaloy DH-1, a causa del differente metodo di alligazione: infatti, a 600 MPa e in presenza di 0.6% di Kenolube P11, l'Astaloy CrM esibisce una densità pari a 7.03 g/cm³, mentre la Distaloy DH-1 arriva a 7.13 g/cm³ (vedi anche le curve di comprimibilità in Figura 3.1.4). La densità apparente (della polvere sciolta, non impaccata) è pure inferiore rispetto alla polvere Distaloy (2.85 vs 3.1 g/cm³), mentre la scorrevolezza è equivalente (25 sec/50 g). Si può inoltre evidenziare un maggiore contenuto di Ossigeno nelle polveri Astaloy CrM (<0.25% O-tot) rispetto a quanto mostrato dalla Distaloy DH (H₂ loss 0.1%): ciò evidentemente è dovuto alla presenza del Cromo che ha una maggiore tendenza a formare

ossidi nelle varie fasi del processo di produzione e, una volta che questi si formano, diventa più difficile la loro riduzione.

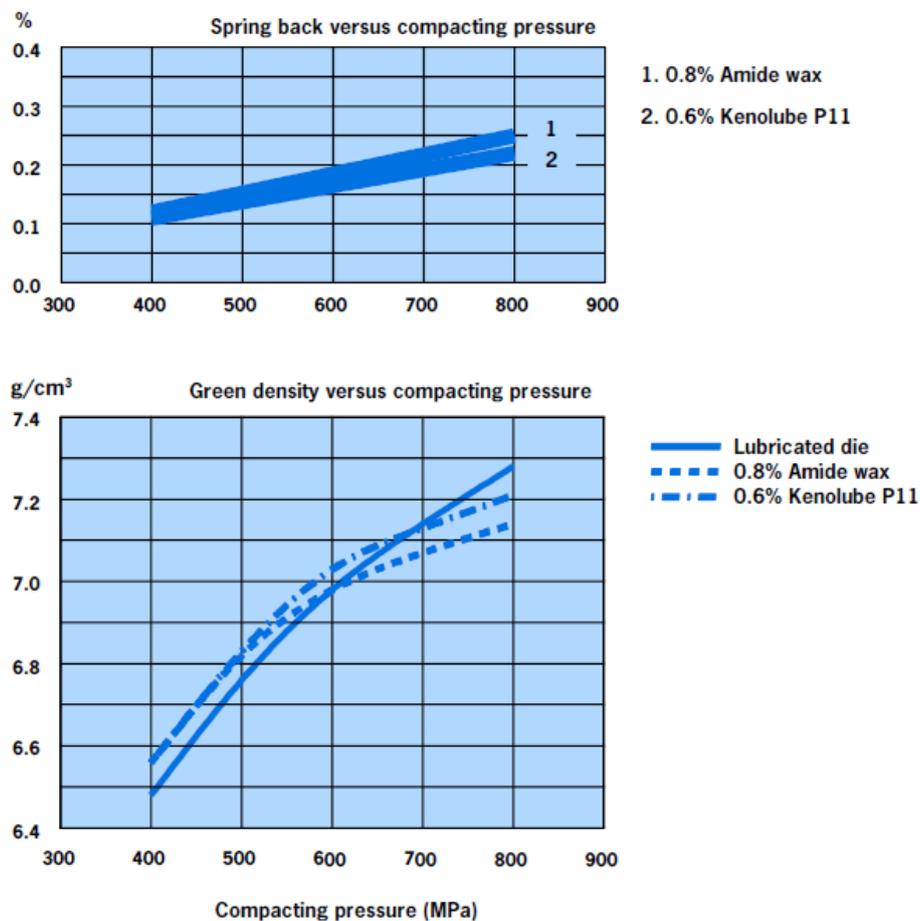


Figura 3.1.2: ritorno elastico e densità al verde in funzione della pressione di compattazione per la polvere Astaloy CrM

3.1.3 Astaloy CrA

L'Astaloy CrA è una polvere prelegata con l'1.8% di Cr prodotta per atomizzazione in acqua, che presenta buone performance in un ampio range di utilizzo. In applicazioni in cui è richiesta medio-alta resistenza meccanica, legata solo con Carbonio, esibisce una fine struttura perlitica. Questo tipo di polvere si presta pure alla carbonitrurazione, grazie a cui si ottengono elevate resistenze all'usura. Già in condizione sinterotemperata si possono raggiungere ottime resistenze, specie se vengono aggiunti piccoli tenori di Cu e Ni alla polvere base. La struttura risultante a seguito della sinterotemperata è prevalentemente martensitica.

Chemical composition

Cr	Fe
1.8%	balance

Powder properties

Apparent density	Flow (Hall)
2.85 g/cm ³	27 s/50g

Green density

P (MPa)	Lubricated die (g/cm ³)	Intralube® E mix 0.6% lube (g/cm ³)
400	6.52	6.56
600	7.04	7.02
800	7.34	7.24

Tabella 3.1.4: composizione chimica, densità apparente, scorrevolezza e comprimibilità della polvere Astaloy CrA

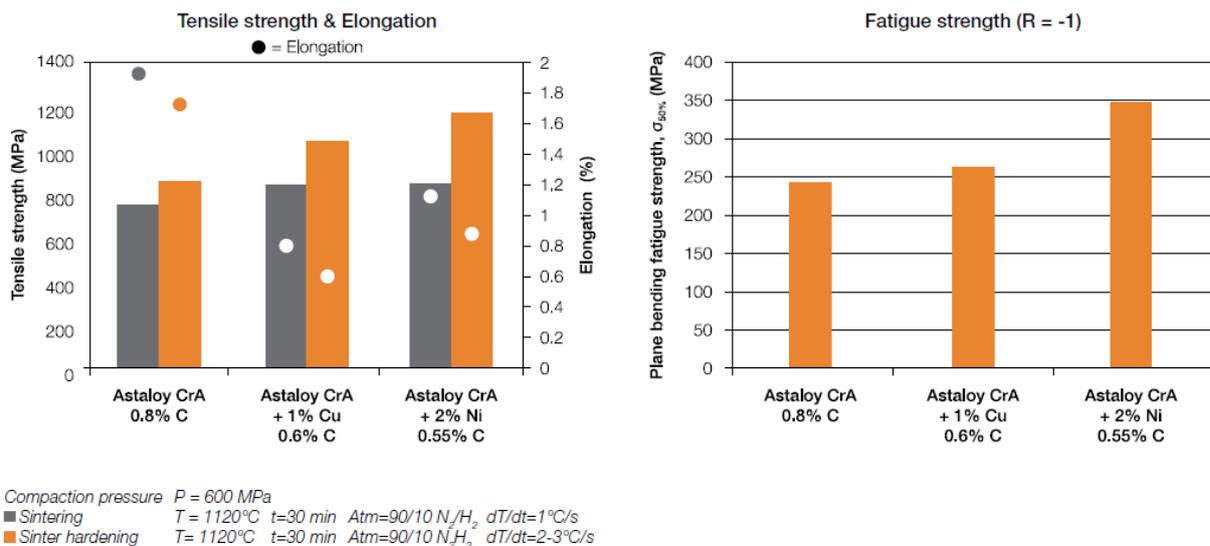


Figura 3.1.3: resistenza a trazione e allungamento a rottura (a sx) e resistenza a fatica flettente (a dx, R=-1) per diverse tipologie di Astaloy CrA, sinterizzate e sinterotemprate

La comprimibilità è molto simile a quella dell'Astaloy CrM (vedi Figura 3.1.4) sebbene l'Astaloy CrA contenga meno Cr in lega (1.8%). Anche la densità apparente (2.85 g/cm³) e la scorrevolezza (27 sec/50 g) sono comparabili a quelle mostrate dall'Astaloy CrM. Dai grafici riportati in Figura 3.1.3 si può osservare come l'aggiunta di 1% Cu e, ancor più, di 2% Ni permetta un miglioramento di resistenza sia statica sia dinamica.

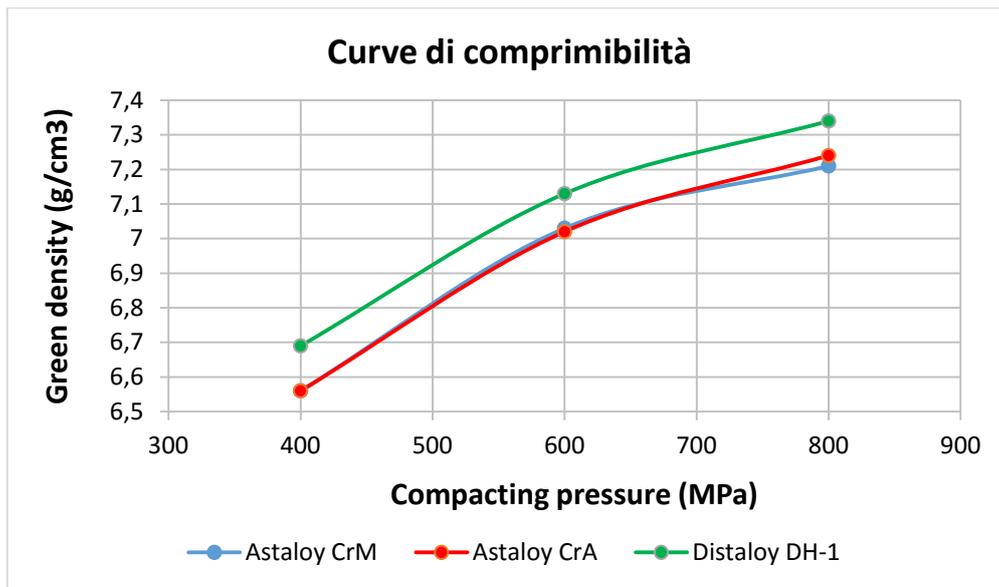


Figura 3.1.4: curve di comprimibilità per le polveri Astaloy CrM, Astaloy CrA e Distaloy DH-1

Eccellente resistenza all'usura viene acquisita dall'Astaloy CrA in seguito a carbonitrurazione: la presenza del Cromo in lega produce nitruri di Cromo e un ben definito strato di composti in superficie, seguito da uno strato diffuso avente durezza progressivamente decrescente verso il cuore.

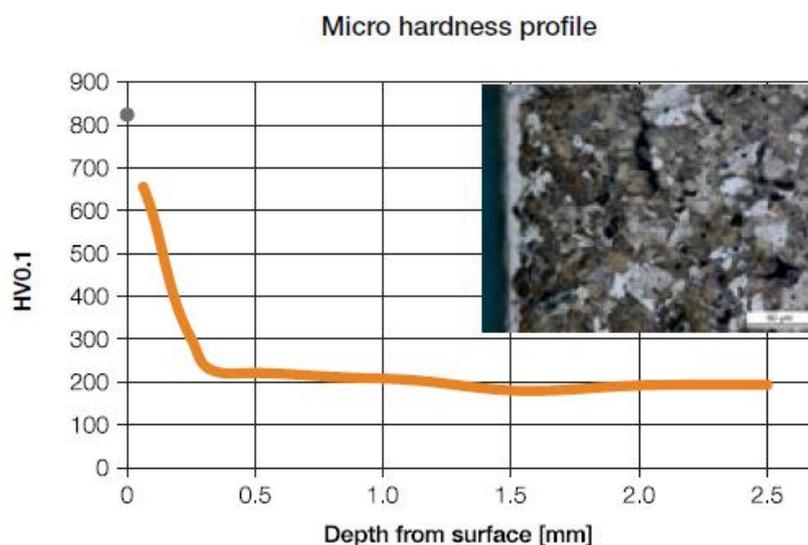


Figura 3.1.5: profilo di microdurezza per un acciaio Astaloy CrA carbonitridato

Alcuni vantaggi derivanti dall'uso delle polveri Astaloy CrM e CrA sono di seguito riassunti:

- risparmio nel costo di produzione grazie alla presenza del Cr;
- scarsa sensibilità alle fluttuazioni delle quotazioni degli elementi in lega (grazie alla presenza del Cr si può ridurre il tenore degli altri elementi alliganti, quali il Ni);
- processo robusto;
- ottimo rapporto costo/prestazioni;

- eccellente resistenza all'usura dopo nitrurazione.

3.1.4 Temprabilità dei materiali Astaloy[®] e Distaloy[®]

La resistenza meccanica dei materiali sinterizzati con polveri Astaloy[®] e Distaloy[®] può venire significativamente aumentata sottoponendo i pezzi ad un trattamento termico post sinterizzazione. Le polveri Astaloy[®] e Distaloy[®], come già anticipato, mostrano un'eccellente temprabilità, come si può osservare nei diagrammi riportati in Figura 3.1.6.

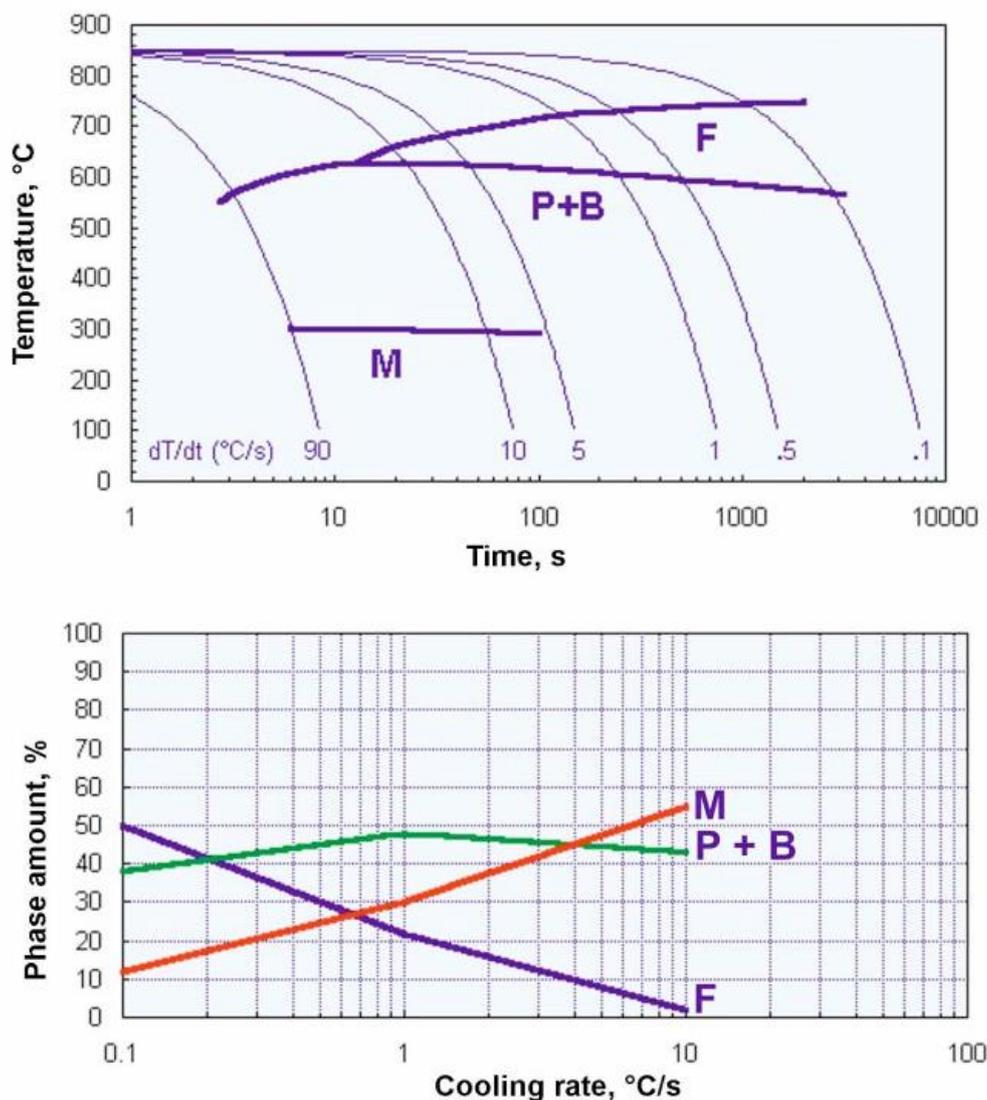


Figura 3.1.6: diagramma CCT (in alto) e quantità di fasi presenti in funzione della velocità di raffreddamento (in basso) per la polvere Distaloy SA+0.45%C sinterizzata a 1120°C per 30' in endogas, raffreddamento da 850°C. F=ferrite, P=perlite, B=bainite, M=martensite

La parte alta della figura raffigura un diagramma CCT per la polvere Distaloy SA+0.45%C, mentre nella parte sotto è rappresentata la ripartizione % delle fasi formatesi in funzione di diverse velocità di raffreddamento. Come si può notare, al crescere della velocità di raffreddamento la microstruttura è costituita sempre più da martensite e bainite, mentre il

contenuto di ferrite decresce progressivamente. La frazione di perlite + bainite in particolare, si mantiene abbastanza stabile per velocità superiori a $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

La costruzione di questi diagrammi richiede moltissimi dati sperimentali e un lavoro non indifferente; tuttavia, una stima di massima della temprabilità di un materiale sinterizzato può ottenersi realizzando un profilo di microdurezza su una determinata sezione di un campione, e confrontando questi dati con le relative microstrutture osservate al microscopio.

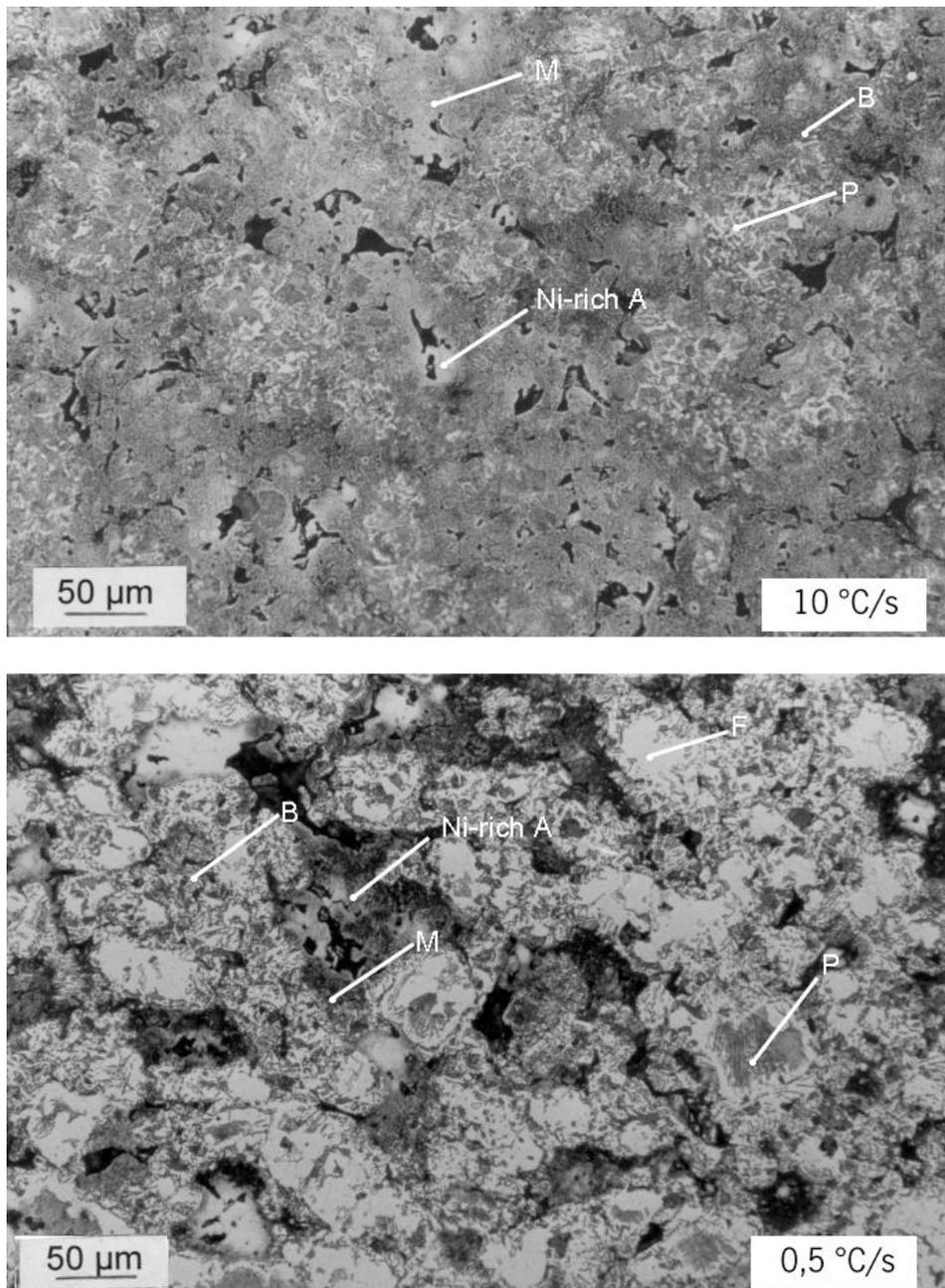


Figura 3.1.7: microstrutture relative al Distaloy SA+0.45%C raffreddato da 850°C , a 10°C/s (sopra) e a $0,5^{\circ}\text{C/s}$ (sotto)

Di seguito si riportano analoghe curve di raffreddamento ricavate per il materiale Astaloy Mo+0.6%C, accompagnati dalle relative microstrutture osservate.

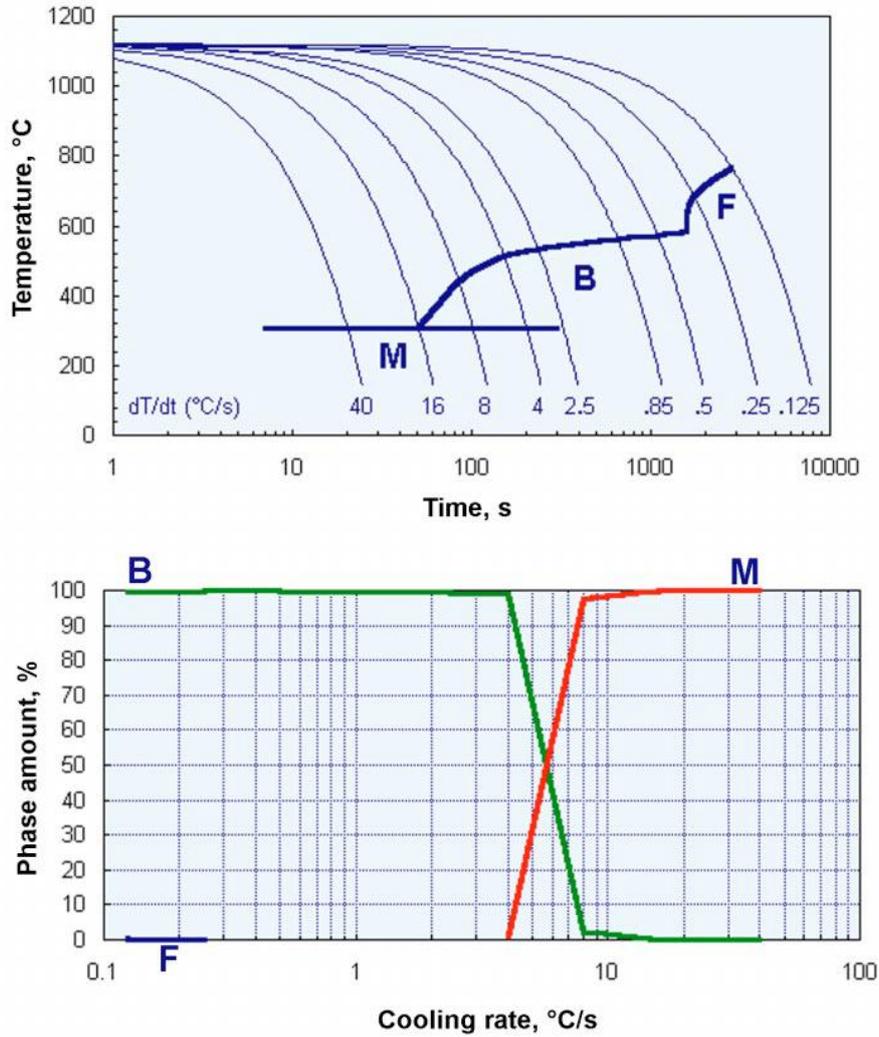


Figura 3.1.8: diagramma CCT (in alto) e quantità di fasi presenti in funzione della velocità di raffreddamento (in basso) per la polvere Astaloy Mo+0.6%C sinterizzata a 1120°C per 30' in endogas, raffreddamento da 1120°C. F=ferrite, B=bainite, M=martensite

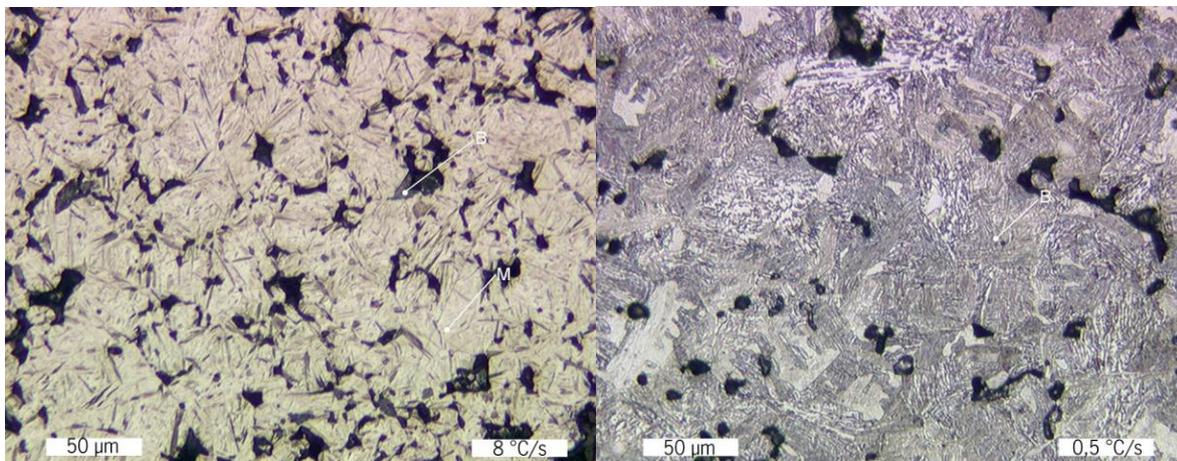


Figura 3.1.9: microstrutture relative all'Astaloy Mo+0.6%C, raffreddato da 1120°C, a 8°C/s (sx) e a 0.5°C/s (dx)

3.2 Fasi di ottenimento dei campioni

3.2.1 Tipologie di campioni e ambiti di applicazione

Nel corso dell'attività sperimentale sono stati sinterizzati tre distinti particolari, rappresentati da ingranaggi di piccole dimensioni e denominati in questa sede con i codici utilizzati in produzione. Di seguito sono illustrati i tre particolari e i rispettivi settori di applicazione.

Il componente “985” è un ingranaggio cilindrico doppio che trova applicazione in attuatori elettrici installati su sistemi di controllo nel settore del riscaldamento, ventilazione e refrigerazione industriale (HVAC).

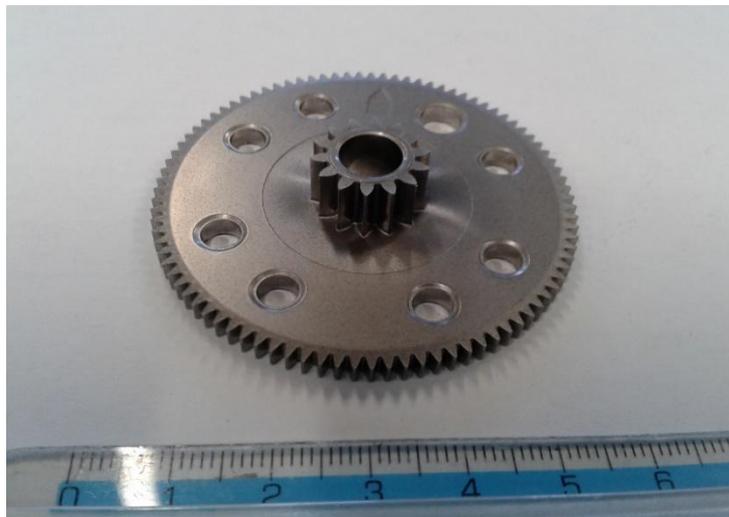


Figura 3.2.1: foto del componente “985”

Il componente “728” è un ingranaggio cilindrico elicoidale che viene installato nei motori di elettroutensili (trapani, seghetti alternativi).



Figura 3.2.2: foto del componente “728”

Il componente “993” è un rocchetto catena che viene impiegato nella pompa dell’olio di cambi automatici, nel settore dell’*automotive*.



Figura 3.2.3: foto del componente “993”

3.2.2 Forze di compattazione e densità al verde dei campioni

Campione	Composizione	Polvere	Densità al verde (g/cm^3)	Forza di compattazione (kN)
993	P1A	Astaloy CrM	6.96	992
993	P2A	Astaloy CrA+2% Cu	6.92	992
993	P3A	Astaloy CrA	6.92	992
993	STD	Distaloy AB	7.11	992
993	P1B	Astaloy CrM	7.01	1186
993	P2B	Astaloy CrA+2% Cu	6.99	1190
993	P3B	Astaloy CrA	7.02	1195
985	P1	Astaloy CrM	6.92	1131
985	P2	Astaloy CrA+2% Cu	6.92	1134
985	P3	Astaloy CrA	6.93	1134
985	STD	Distaloy DH-1	7.08	1129
728	P1	Astaloy CrM	6.90	/
728	P2	Astaloy CrA+2% Cu	6.96	/
728	P3	Astaloy CrA	6.99	/

Tabella 3.2.1: forze di compattazione e densità al verde per i tre campioni considerati in funzione della composizione

Per quanto riguarda il campione 993, come si può vedere dalla Tabella 3.2.1, sono stati stampati dei campioni P.A e dei campioni P.B. I campioni P.A sono stati compattati a pari forza rispetto alla polvere standard (STD, Distaloy AB) e infatti esibiscono densità inferiori, essendo le polveri al Cromo prelegate e quella STD *diffusion bonded*. I campioni 993 P.B sono invece stati stampati a pari densità rispetto alla polvere standard (7.11 g/cm^3) con il limite massimo del +20% di forza rispetto alla forza applicata alla polvere STD (1190 kN). Si può notare che i campioni P.B hanno raggiunto densità superiori rispetto ai P.A, ma ancora ben inferiori a quella del campione STD. I campioni 985 sono stati compattati a pari forza rispetto alla polvere STD e anche in questo caso hanno raggiunto valori inferiori (-2.26%) a quello della composizione STD (7.08 g/cm^3), essendo quest'ultima *diffusion bonded*. I campioni 728 possiedono densità comprese tra i 6.90 g/cm^3 della composizione P1 e i 6.99 g/cm^3 della P3; in questo caso non sono disponibili le forze di compattazione.

Per compattare tutti i particolari appena descritti sono state impiegate presse idrauliche da 140 ton, attrezzando opportunamente gli stampi e le presse stesse di volta in volta.

3.2.3 Caratteristiche e modalità di funzionamento del forno di sinterizzazione

Il forno utilizzato per condurre le prove di sinterizzazione è un forno continuo a nastro da sinterotempra. Esso è costituito da quattro zone: una zona di deceratura rapida (*rapid burn off*), una zona di sinterizzazione, una zona di raffreddamento rapido e un'ultima zona dedicata al rinvenimento dei pezzi prima della loro uscita dal forno.

La zona di deceratura rapida viene riscaldata attraverso bruciatori a gas metano che permettono il raggiungimento di una temperatura compresa fra 600 e 700°C. I pezzi al verde attraversano questa zona nell'arco di una decina di minuti. Successivamente, il forno è dotato di elementi riscaldanti elettrici, disposti trasversalmente al nastro trasportatore, sopra e sotto di questo: queste resistenze elettriche innalzano progressivamente la temperatura fino a 1120-1140°C, ovvero fino alla temperatura di sinterizzazione vera e propria. Questa temperatura è mantenuta per un tempo pari a 30 minuti circa. La zona di sinterizzazione è costituita da una cappottatura in acciaio saldato a tenuta di gas, rivestita internamente con un materiale isolante e munita di una muffola in ceramica. Il gas costituente l'atmosfera standard (endogas) viene generato dalla combustione parziale di una miscela di metano e aria; detta miscela viene introdotta all'interno di una storta dove, grazie all'azione di un catalizzatore a base di Nichel, avviene la reazione chimica tra combustibile e aria e la generazione dell'endogas. Quest'ultimo viene poi immesso direttamente nella camera calda del forno. All'interno della storta è integrata una sonda O_2 all'ossido di Zirconio, che fornisce un valore di differenza di potenziale elettrico (mV) inversamente proporzionale al contenuto di Ossigeno presente in atmosfera. Esistono determinate tabelle in letteratura che correlano i valori di d.d.p. rilevati dalla sonda O_2 con il potenziale di Carbonio dell'atmosfera (e quindi con il contenuto di Carbonio dell'acciaio da sinterizzare). Nel mantello esterno del forno viene garantita la

copertura contro l'ingresso di aria tramite immissione di un piccolo flusso di azoto. La zona di raffreddamento rapido ha il compito di abbassare repentinamente la temperatura dei pezzi sinterizzati in modo da far loro subire una tempra. In questa zona, il gas inerte riscaldato viene aspirato tramite un aspiratore e raffreddato mediante passaggio in uno scambiatore di calore raffreddato ad acqua; quindi, il gas inerte viene soffiato sui sinterizzati. Sia la quantità di gas inerte in circolazione che la capacità raffreddante possono essere variate per mezzo di valvole di tiraggio oppure regolando il numero di giri dell'aspiratore. Alla zona di raffreddamento rapido segue il tronchetto di rinvenimento, in cui i pezzi temprati vengono riscaldati nuovamente a temperature comprese tra 160 e 400°C a seconda delle necessità, al fine di rimuovere le tensioni interne sviluppate in fase di tempra ed ottenere particolari microstrutture nei prodotti sinterizzati. Nelle bocche di ingresso e di uscita del forno sono posizionati dei bruciatori pilota che servono a impedire l'ingresso d'aria, la quale viene bloccata nel momento in cui avviene la combustione.

Di seguito viene riportato il profilo termico del forno utilizzato per condurre le nostre prove. Sono indicate solo le fasi di deceratura (scalino ben distinto a 600°C circa) e di sinterizzazione, mentre la fase di raffreddamento è variabile a seconda del ciclo adottato. La velocità del nastro è di solito fissata pari a 115 mm/min.

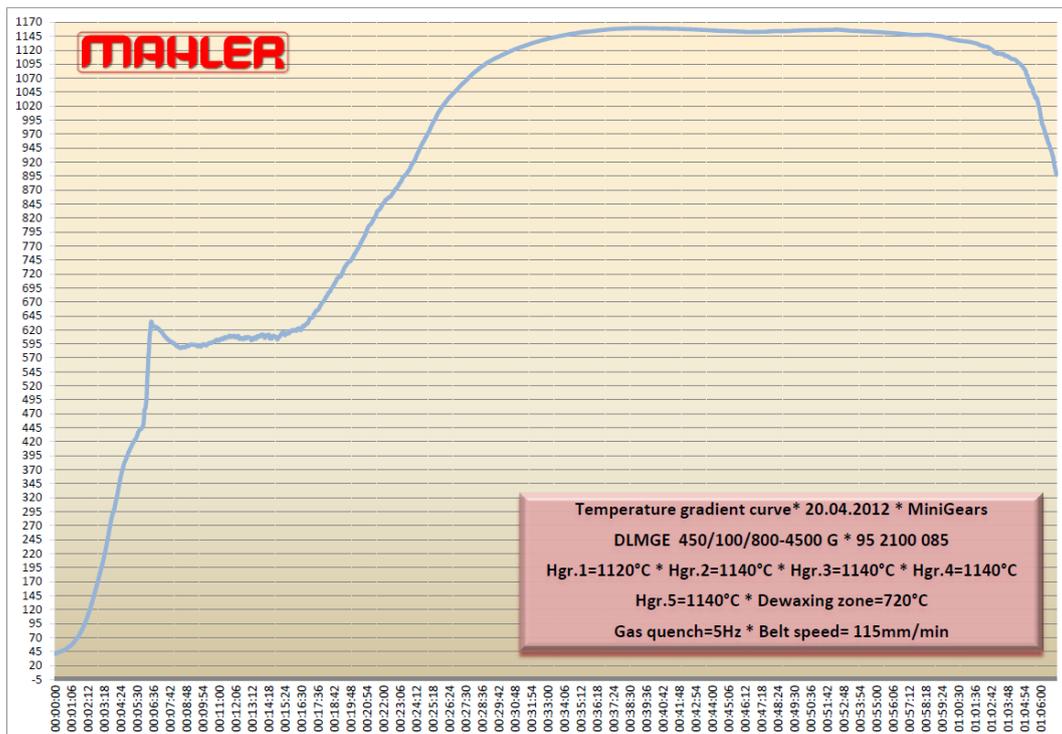


Figura 3.2.4: profilo termico del forno da sinterotempra utilizzato per condurre le nostre prove



Figura 3.2.5: foto di alcuni componenti al verde disposti su mattonelle, pronti all'ingresso in forno

3.3 Tecniche di caratterizzazione dei campioni sinterizzati

3.3.1 Preparazione metallografica dei provini

Scopo della preparazione metallografica dei campioni è quello di rivelare la reale struttura del materiale che si sta studiando. I materiali ottenuti dalla Metallurgia delle Polveri si differenziano dai metalli tradizionalmente intesi per la presenza della porosità. Questo aspetto deve essere attentamente considerato in fase di preparazione metallografica, in quanto la frazione, la distribuzione e la morfologia delle porosità devono costituire una rappresentazione quanto più possibile fedele del materiale che si sta investigando. Durante la fase di sgrossatura e levigatura infatti, i pori vengono inizialmente occlusi, tant'è vero che la superficie del campione appare lucida e riflettente esattamente come quella di un metallo "compatto". Solo dopo un'accurata e sapiente fase di lucidatura, i pori occlusi vengono aperti e si può osservare la loro forma e la loro distribuzione. Si capisce quindi l'importanza di una corretta preparazione del provino per l'osservazione al microscopio al fine di valutare l'esatta frazione di porosità, ovvero eventuali variazioni di densità all'interno della sezione considerata. Una scorretta preparazione metallografica può condurre a errate valutazioni in merito alla porosità e, in ultima analisi, alla densità del campione. Ad esempio, un'insufficiente fase di lucidatura può far sembrare la superficie in oggetto più densa di quanto realmente sia, perché una certa frazione di pori non è stata ancora fatta emergere e la struttura appare dunque più compatta.

3.3.1.1 Taglio

La preparazione metallografica inizia con la fase di taglio delle sezioni di interesse del campione in esame. La sezione di taglio deve essere sufficientemente piccola da poter essere inglobata in un provino, ma al contempo grande abbastanza da essere rappresentativa del campione. Il pezzo da sezionare viene fissato tramite un'apposita morsa nella posizione desiderata all'interno di una troncatrice. Una volta assicurato il pezzo, si aziona un disco abrasivo (in Carburo di Silicio) mettendolo in rapida rotazione, il quale viene fatto scendere

manualmente tramite una leva fino a portarlo a contatto con il componente da tagliare. Nel frattempo viene azionato un flusso di liquido lubro-refrigerante, che viene indirizzato nella zona di taglio all'interfaccia tra la lama e il pezzo. Il fluido è a base acquosa con piccole percentuali di additivi ed assolve a diverse funzioni: raffredda il disco e ne riduce l'usura; riduce l'attrito tra il tagliente e la superficie del pezzo; raffredda la sezione di taglio che potrebbe surriscaldarsi e subire trasformazioni strutturali non volute; aiuta la rimozione dei trucioli. Una volta ultimato il taglio, la porosità aperta avrà assorbito il liquido lubro-refrigerante oltretutto l'eventuale olio utilizzato durante la tempra o durante lavorazioni meccaniche precedenti. Queste sostanze contaminanti vanno rimosse ponendo il campione tagliato in un estrattore-condensatore: questo apparecchio sfrutta l'evaporazione di un solvente basso bollente (toluene o acetone), il quale condensa a contatto con il tubo dell'acqua fredda e gocciola all'interno del sifone in cui sono contenuti i pezzi da pulire.

3.3.1.2 Inglobatura in resina

Una volta terminata l'operazione di taglio, la sezione ottenuta (o le sezioni) deve essere inglobata in resina termoindurente per realizzare un provino destinato all'osservazione. Si impiega a tal fine una macchina inglobatrice costituita da un sistema cilindro-pistone che, tramite l'azione combinata del calore e della pressione, permette di liquefare la resina termoindurente in granuli e, al raffreddamento, di ottenere un cilindretto del diametro di 40 mm e di altezza 20 mm circa. Il pezzo (o i pezzi) tagliato viene posizionato sulla testa di un pistone inferiore scorrevole; quest'ultimo viene fatto scendere a fine corsa e il volume al di sopra viene riempito con due tipi di resina in granuli. Dapprima si introduce una resina epossidica rinforzata con fibre di vetro per un terzo circa del volume. Questa resina deve assicurare una buona adesione dei pezzi metallici e deve permettere la formazione di una superficie piana durante la spianatura; inoltre questa resina, dato che non deve risultare troppo tenera per non essere eccessivamente asportata in fase di spianatura e lucidatura, viene appunto caricata con fibre di vetro. I restanti due terzi del volume libero vengono riempiti con una seconda resina (fenolica) che funge da riempitivo e che costituirà la superficie inferiore di appoggio del provino. Dopodiché, si chiude lo strumento avvitando il pistone superiore e una volta impostate la temperatura (150-180°C) e la forza di pressatura (30 kN) desiderate, si aziona la macchina. Il ciclo prevede una prima fase di riscaldamento (9 minuti) a cui segue una fase di raffreddamento (6 minuti).

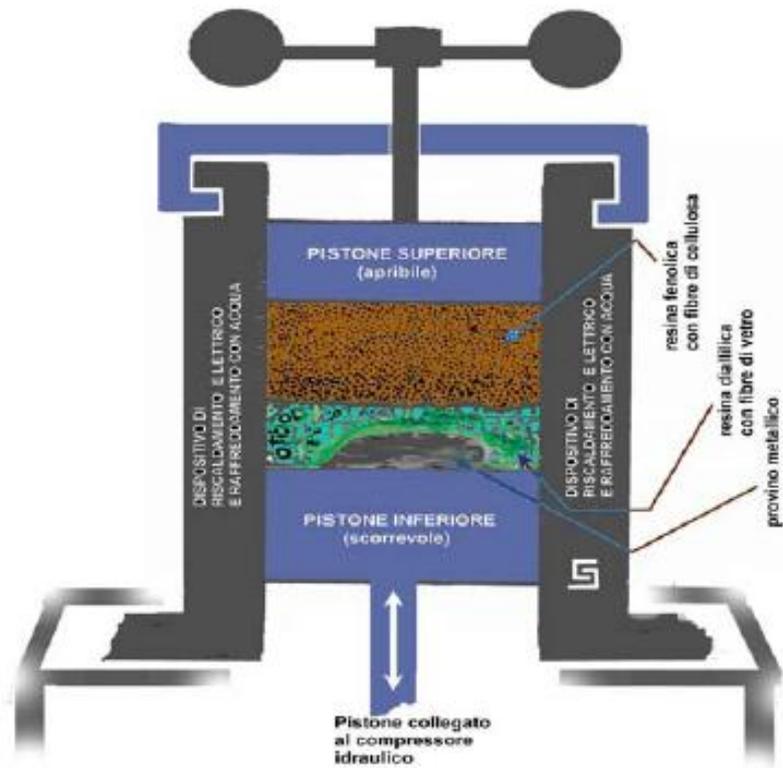


Figura 3.3.1: schema funzionale di una pressa inglobatrice per la realizzazione di provini metallografici



Figura 3.3.2: a sinistra, rappresentazione schematica di un provino metallografico; a destra, come si presentano realmente alcuni provini

3.3.1.3 Spianatura e lucidatura (*Grinding and polishing*)

Una volta realizzato il provino tramite la macchina inglobatrice, esso deve essere spianato e quindi lucidato. La spianatura viene eseguita utilizzando una sequenza di carte abrasive in Carburo di Silicio a grana via via decrescente; queste carte sono assicurate su dei dischi rotanti e dotati di un piccolo getto d'acqua che agevola l'asportazione dei detriti e riduce l'usura delle carte stesse.

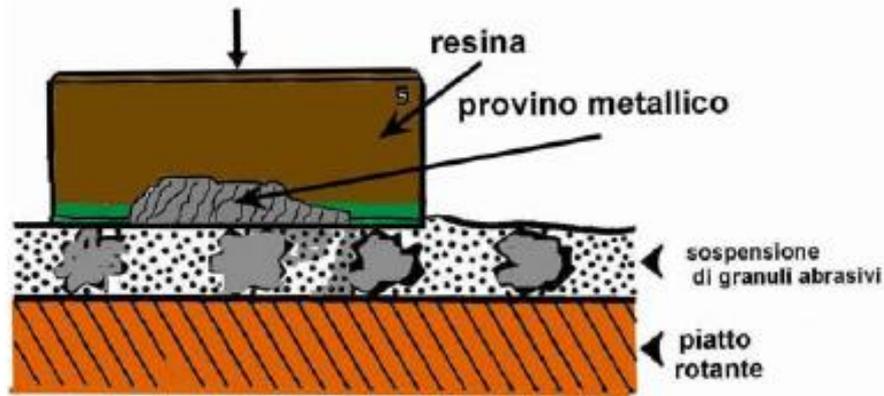


Figura 3.3.3: meccanismo d'azione dei granuli abrasivi in fase di lucidatura

La spianatura si divide in una prima fase di sgrossatura, in cui vengono smussati i bordi del cilindretto polimerico e viene prodotta una superficie piana, in modo che tutte le sezioni inglobate si trovino sullo stesso piano. La sgrossatura viene solitamente eseguita con carte da 120-180 grit. Successivamente si passa ad una spianatura più fine (*fine grinding*), grazie a cui si introduce una limitata quota di deformazione che può essere rimossa poi in fase di lucidatura. Si utilizzano carte da 320-500-800-1200 grit. Vale la regola generale per cui ogni carta deve essere in grado di rimuovere i solchi prodotti dalla carta precedente.

Dopo spianatura, i pori in superficie saranno quasi completamente occlusi, tant'è vero che la superficie appare lucidata a specchio. Lo scopo della lucidatura (*polishing*) è quello di aprire i pori, rivelando quindi la reale distribuzione e morfologia delle porosità; inoltre, eventuali solchi e rigature prodotte in fase di spianatura dovranno essere rimossi. E' fondamentale che in questa fase la pressione esercitata sia la minore possibile, tanto inferiore quanto più tenera è la matrice; pressioni di lucidatura eccessive possono infatti portare di nuovo alla chiusura dei pori o alterarne la forma (per es. la rotondità). Anche il tempo di lucidatura deve essere per quanto possibile ridotto. La lucidatura viene eseguita a mezzo di panni imbevuti di una sospensione colloidale diamantata; si utilizzano panni da 6 μm e da 1 μm con sospensioni relative (es. panno da 6 μm con sospensione da 6 μm). Tra un panno e il successivo (stesso discorso dicasi per le carte) il provino deve essere sciacquato accuratamente con acqua calda e sapone detergente, in modo da rimuovere i detriti presenti che altrimenti potrebbero contaminare i panni e le carte utilizzate e pregiudicare le successive fasi di lucidatura. E' consigliabile anche il passaggio in un bagno ad ultrasuoni per facilitare la rimozione dei detriti dall'interno dei pori.

Il provino così ottenuto è pronto per l'osservazione metallografica della porosità e della microstruttura (previo attacco chimico), e per l'esecuzione di misure di microdurezza.

3.3.2 Misure di densità

Per determinare la densità geometrica dei campioni sinterizzati, si impiega un metodo basato sul noto Principio di Archimede. Il principio afferma che *“un corpo immerso in un mezzo liquido riceve una spinta verso l’alto pari al peso del volume di liquido da esso spostato”*. In pratica, si determina dapprima la massa del campione in aria e in seguito la massa del campione immerso in acqua, opportunamente sospeso tramite un gancio o un cestello collegati attraverso un filo al piatto di una bilancia elettronica. Dalla differenza tra le due masse rilevate (equazione (3.3)), si risale al volume del campione in esame (essendo la densità dell’acqua distillata pari a 1), e dal rapporto tra la massa in aria e il volume così determinato, si ottiene la densità geometrica. Per la precisione, si possono scrivere le seguenti equazioni di bilancio:

$$(m - m') \cdot g = \rho_l \cdot V \cdot g \quad (3.1)$$

$$m - m' = \rho_l \cdot V \quad (3.2)$$

$$V = m - m' \quad (3.3)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.4)$$

essendo m la massa in aria, m' la massa in acqua, g l’accelerazione di gravità, $\rho_l = \rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ la densità dell’acqua distillata, V il volume geometrico del campione e ρ la sua densità. A questo punto è utile precisare che, per poter determinare l’effettivo volume geometrico del campione, quest’ultimo deve essere impregnato. L’impregnazione, effettuata immergendo rapidamente i pezzi in etere con olio silconico al 3%, serve a chiudere i pori esterni aperti che altrimenti assorbirebbero l’acqua durante la misurazione della massa immersa. In tal modo, occludendo la porosità esterna, il volume che viene determinato è quello geometrico, al netto quindi della porosità interconnessa.

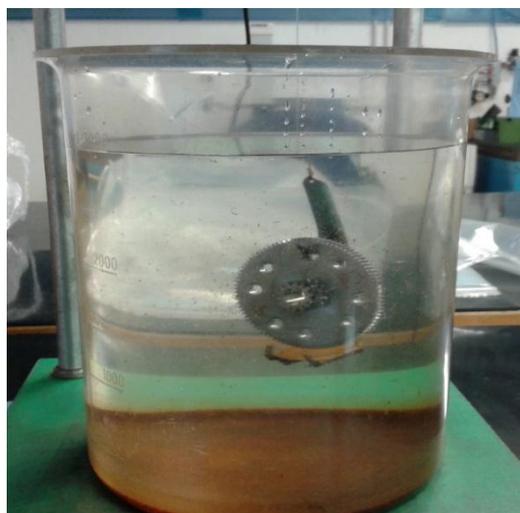


Figura 3.3.4: apparato per la misura della densità dei campioni tramite Principio di Archimede

3.3.3 Misure di durezza

3.3.3.1 Definizioni e generalità

Esistono varie definizioni e diversi significati della proprietà “durezza” a seconda del punto di vista adottato.

Dal punto di vista *metallurgico*, si definisce durezza “*la resistenza che un materiale oppone alla penetrazione di un corpo duro di forma e dimensioni prestabilite (penetratore)*”

Dal punto di vista *meccanico*, quindi per il progettista, la durezza rappresenta indirettamente la resistenza a trazione di un materiale.

Tribologicamente la durezza invece assume il significato di resistenza all’usura.

Tecnologicamente infine, la durezza rappresenta la resistenza al taglio e quindi la lavorabilità alle macchine utensili.

La misura di durezza viene effettuata come controllo della qualità della produzione in quanto è una prova veloce, che non richiede particolare preparazione dei campioni (eccetto che per l’esecuzione di profili di microdurezza in cui è richiesta la preparazione di un provino metallografico) e non è una prova distruttiva (anche se l’impronta lasciata dal penetratore, specie con elevati carichi applicati, può rendere il componente non più utilizzabile). Si distinguono prove di microdurezza e di macrodurezza.

- *Macroductezza*: in queste prove il carico applicato varia da 2 N a 30 kN e l’impronta lasciata dal penetratore è di grandi dimensioni e visibile ad occhio nudo. La durezza, in tal caso, dipende dall’insieme dei cristalli che costituiscono la struttura metallica e anche dalla porosità nel caso di materiali sinterizzati. Per questo tale durezza è spesso indicata come durezza “apparente”.
- *Microductezza*: in queste prove i carichi applicati sono generalmente intorno ai 2 N (secondo la norma UNI ISO 4516 inferiori a 10 N) e l’impronta lasciata dal penetratore è di piccolissime dimensioni, interessa generalmente un solo cristallo ed è visibile solo tramite microscopio ottico.

Le misure di durezza si eseguono per mezzo di strumenti detti durometri. Le misure consistono, nella loro generalità, nel far penetrare nel pezzo in esame un penetratore (diverso nella forma e nel materiale in base al metodo utilizzato) mediante un carico F (anch’esso variabile a seconda del metodo applicato) e nel misurare la lunghezza media delle diagonali o la profondità dell’impronta lasciata sulla superficie del pezzo dopo aver rimosso il carico. I metodi più noti e comunemente utilizzati sono Brinell, Rockwell e Vickers.

3.3.3.2 Durezza Vickers e Rockwell

La prova Vickers consiste nel far penetrare, nel pezzo di cui si vuol saggiare la durezza, un penetratore formato da una punta di diamante a vertice acuto, con forma di piramide retta a base quadrata e angolo al vertice di 136° , sul quale viene applicata una forza F per un intervallo prestabilito di tempo. Il carico di prova va applicato gradualmente, senza interruzioni, e una volta raggiunto il carico massimo, questo va mantenuto per un tempo non inferiore a 10-15 secondi. Dopo aver rimosso il carico con delicatezza, si misura la lunghezza delle due diagonali lasciate dal penetratore (con l'ausilio di un microscopio integrato e di un nonio) e se ne calcola la media; attraverso specifiche tabelle è poi possibile risalire al valore della durezza Vickers. La superficie del particolare di cui si misura la durezza deve essere opportunamente lucidata. Si passano quindi in sequenza tutte le carte abrasive fino al panno da $6\ \mu\text{m}$, fino a che la porosità del sinterizzato non sia apparsa in modo evidente. Prima della misurazione delle dimensioni delle impronte è necessario verificare visivamente che le impronte effettuate con il microdurometro siano simmetriche; in caso contrario significa che la misura è stata effettuata sopra una porosità non emersa dopo lucidatura, per cui è necessario ripetere l'impronta e/o la fase di lucidatura.

Nella zona circostante un impronta il materiale risulta incrudito, per cui la sua durezza aumenta; pertanto, eventuali misure condotte in vicinanza di altre impronte o anche in prossimità del bordo del pezzo (a causa del cedimento del materiale), darebbero luogo a valori sfalsati. Le norme UNI prescrivono che la distanza minima da osservare tra il centro di due impronte contigue deve essere maggiore o uguale a 3 volte la diagonale dell'impronta.

Per quanto riguarda i carichi di prova, le norme UNI prescrivono l'utilizzo di una forza compresa tra 9-980 N (corrispondente a 1-100 kg). Per la prova Vickers si adottano usualmente carichi pari a 1, 2, 5, 10, 30 kg.

Si parla invece di *microdurezza* quando vengono impiegati carichi di prova inferiori a quelli su citati e compresi di norma tra 100 g (1 N=> HV0,1) e 1 kg (10N=>HV1). Nella misura di microdurezza, solo un piccolo volume di materiale è interessato dall'impronta e di solito si parla di durezza "reale" del materiale sinterizzato, ossia di durezza misurata sulla porzione compatta (esente da pori) di materiale. Nel presente lavoro sono state effettuate misure di microdurezza HV0.1 e HV0.2 sia sulla superficie dei componenti (per verificare la conformità rispetto a quanto riportato a disegno) sia a cuore e a diverse profondità dalla superficie per costruire i profili di microdurezza; in questi ultimi due casi ovviamente, le misure sono state condotte su sezioni del componente opportunamente inglobate e lucidate.

La *macrodurezza* corrisponde alla durezza "apparente" del pezzo sinterizzato, dal momento che l'impronta interessa sia zone compatte sia zone porose del particolare. Nel presente lavoro sono state effettuate misure di macrodurezza HRA60 (Rockwell 60 kg) e HRC150 (Rockwell 150 kg). Questa misura non richiede particolare preparazione del pezzo da misurare, se non

una semplice sgrossatura della superficie di appoggio del pezzo sul piatto del durometro, in modo da renderla parallela alla superficie su cui viene condotta la misura.

3.3.3.3 Misura della durezza dello strato superficiale

La presenza intrinseca della porosità nei sinterizzati impone una procedura specifica per la misura della durezza superficiale. In accordo con la normativa ISO 4498, si definisce una durezza apparente del metallo sinterizzato, riferendosi o alla durezza Vickers HV5 (carico 5 kg) o alla durezza Rockwell HR15N (carico 15 kg). Si adoperano valori di carico non particolarmente elevati in quanto per i metalli sinterizzati la durezza diminuisce all'aumentare del carico applicato. Inoltre, quanto più elevato è il carico e quanto minore risulta la densità, tanto più elevata è la probabilità che la punta dell'indentatore penetri ad una profondità maggiore di quella dello strato superficiale. La durezza reale dello strato superficiale, indipendente dalla porosità del sinterizzato, può essere determinata unicamente tramite misure di microdurezza, quali HV0.1 o HV0.05.

Per quanto riguarda la profondità di indurimento di un componente sinterizzato, essa è definita come la distanza dalla superficie per la quale la microdurezza media è pari a 550 HV0.1. E' fondamentale rimarcare l'accento sulla microdurezza *media*, dal momento che gli acciai sinterizzati presentano una eterogeneità strutturale maggiore rispetto agli acciai convenzionali. Come conseguenza, per qualsiasi distanza dalla superficie, i valori di microdurezza risultano molto più dispersi nel caso di un acciaio sinterizzato rispetto ad un acciaio comune; infatti, occasionalmente può succedere che il penetratore interessi zone costituite da ferrite pura o austenite residua in una matrice di martensite o bainite (essendo la superficie del campione semplicemente lucidata), dando luogo a durezza molto più basse. E' chiaro che questi valori, se molto distanti dalla media delle altre impronte effettuate, vanno debitamente scartati al fine di non condizionare al ribasso la microdurezza media.

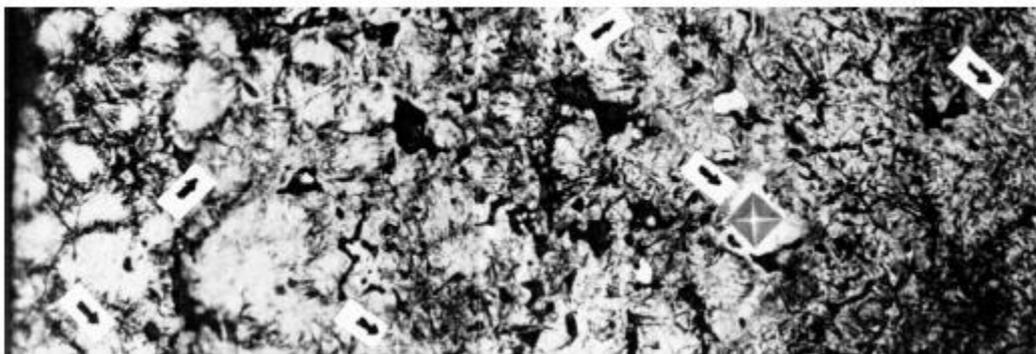


Figura 3.3.5: dispersione delle impronte di microdurezza HV0.05 nella microstruttura in prossimità della superficie in un acciaio basso legato cementato (Distaloy AB)

La Figura seguente (3.3.6) illustra i tipici profili di microdurezza per due provini sinterizzati aventi diverse densità (6.7 e 7.2 g/cm³) e per un provino in acciaio al Carbonio (SAE 1017);

tutti i campioni sono stati carburati per due ore a 850°C in endogas e sono stati temprati poi in olio caldo a 50°C.

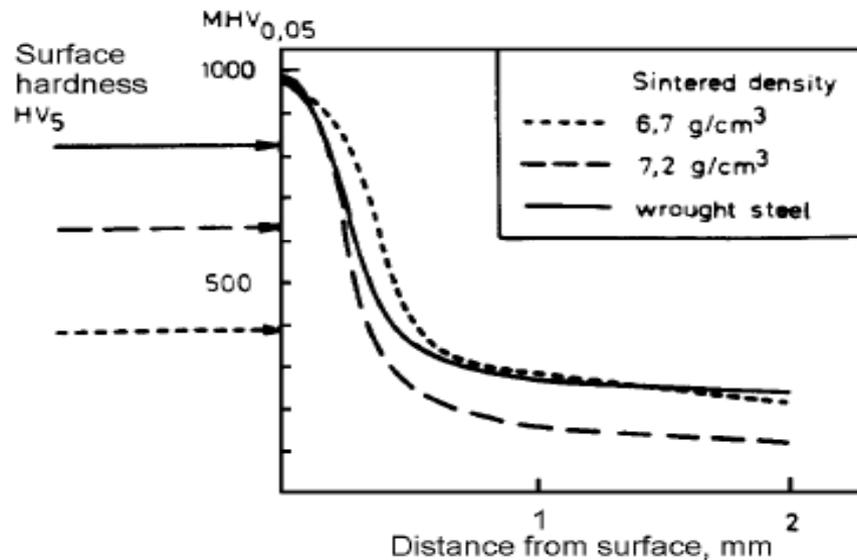


Figura 3.3.6: profili di microdurezza relativi a due acciai sinterizzati aventi diversa densità e ad un acciaio al C convenzionale (*wrought steel*)

Dai profili si può notare come il Carbonio penetri maggiormente in profondità nei sinterizzati a minor densità (in quanto più porosi), mentre la penetrazione risulta minore nell'acciaio pieno e nel sinterizzato a maggiore densità. Come conseguenza, gli acciai sinterizzati aventi più bassa densità esibiscono una maggior profondità di cementazione ed una maggiore durezza a cuore rispetto a quelli con densità più elevata.

3.3.4 Determinazione della % di Carbonio

Ai fini della determinazione del potenziale di Carbonio di un'atmosfera, si utilizzano sottili fogli di acciaio dolce (allo 0.1% di C) che vengono introdotti in forno assieme ai pezzi da sinterizzare e che compiono il ciclo previsto. Questi lamierini durante il ciclo termico giungeranno in equilibrio con il potenziale di Carbonio dell'atmosfera assorbendo una determinata percentuale di Carbonio. Una volta usciti dal forno, l'analisi del Carbonio assorbito dai lamierini permetterà di risalire all'effettivo potenziale di Carbonio presente in atmosfera di sinterizzazione. L'analisi viene condotta per mezzo di un analizzatore Carbonio-Zolfo a raggi infrarossi. Il Carbonio contenuto nel campione viene convertito in anidride carbonica tramite combustione in un flusso di Ossigeno; successivamente, l'anidride carbonica viene rilevata tramite assorbimento di raggi infrarossi. Questa procedura viene effettuata ogniqualvolta si debba reimpostare il forno, ad esempio quando si debba cambiare particolare da sinterizzare (avente una diversa % di Carbonio), quando si debba ripartire con la produzione dopo un fermo impianto, oppure quando durezza fuori tolleranza misurate a

campione possono far sospettare un potenziale di Carbonio non adeguato dell'atmosfera. In alternativa all'introduzione dei lamierini di acciaio dolce, si può determinare il Carbonio direttamente sui pezzi sinterizzati, tornendo un sovrametallo dalla superficie e analizzando i trucioli così ricavati.

Praticamente, la procedura consiste nel prelevare circa 0.5 g di materiale da analizzare (in forma di lamierino o di trucioli torniti), e nell'introdurre questo materiale in aggiunta a 1.5 g di acceleratore di combustione (Tungsteno granulare) all'interno di un crogiolo in materiale refrattario. Dopo aver pesato con l'ausilio di una bilancia elettronica le quantità di materiale da analizzare, il crogiolo viene introdotto in un'apposita sede all'interno dell'analizzatore e viene quindi fatta partire la combustione. Una volta completata la misura, su un display viene visualizzato il risultato dell'analisi in termini di % di Carbonio.

3.3.5 Prove di rottura denti

Per determinare il carico di rottura dei denti dei particolari sinterotemperati, sono stati utilizzati degli appositi assiemi di rottura, specifici per ciascun componente testato. In sostanza, i denti sono sottoposti ad un carico di flessione applicato a metà fianco dente e il cedimento avviene alla base del dente, ovvero nella sezione maggiormente sollecitata.

Per quanto riguarda il particolare 728 (ingranaggio cilindrico elicoidale) è stata utilizzata una chiave dinamometrica manuale che, tramite l'applicazione di momenti crescenti, permette di giungere al cedimento del dente. Nell'istante in cui si avverte il cedimento, bisogna prestare attenzione a rimuovere immediatamente l'azione applicata e registrare quindi il valore di momento di rottura (Nm) registrato sul display dello strumento.



Figura 3.3.7: a sx, particolare dell'assieme di rottura impiegato per il campione 728; a dx, chiave dinamometrica impiegata per imprimere la coppia ai denti

Per quanto riguarda il campione 985 (ingranaggio cilindrico doppio), si è utilizzata una macchina per prove di rottura Galdabini, che permette l'esecuzione di prove di trazione, di compressione e di flessione a seconda delle necessità, modificando opportunamente l'attrezzatura di prova e il tipo di campione da testare. Nel nostro caso, è stata utilizzata la modalità di compressione: la velocità di discesa della testa della macchina è stata impostata a 2 mm/min, mentre il precarico è stato settato pari a 500 N.

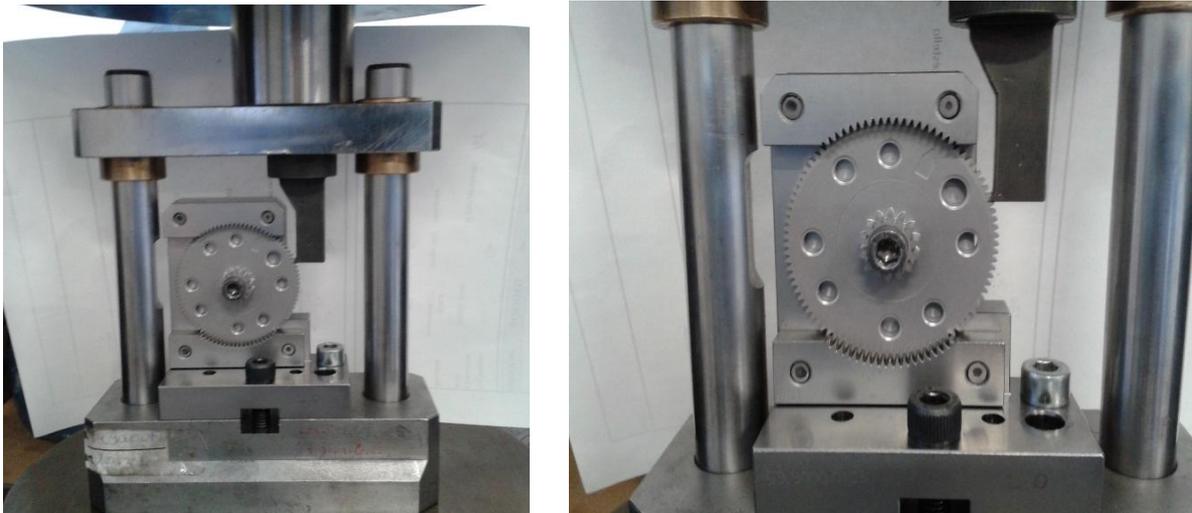


Figura 3.3.8: assieme utilizzato per le prove di rottura denti sul 985; l'attrezzatura è collocata sul piatto inferiore di una pressa Galdabini

Il pezzo in questione viene assicurato all'interno di uno stampo dentato che presenta il negativo della dentatura del particolare. Un punzone dentato viene posizionato in modo tale che il suo dente vada a spingere a metà fianco del dente da rompere. Quando viene azionata la cella di carico, il punzone viene fatto scendere dal piatto superiore della pressa fintantoché il dente non cede; a questo punto la corsa si interrompe e viene visualizzato il valore di forza e di corsa al momento della rottura del dente. La forza applicata ai campioni viene convertita in segnale elettrico da un trasduttore e il segnale viene poi acquisito ed elaborato da una centralina elettronica. Un software ad essa collegato permette poi la costruzione di un grafico *Forza vs Corsa* e la registrazione dei dati acquisiti.

3.3.6 Osservazione al microscopio ottico

L'osservazione della microstruttura è stata condotta per mezzo di un microscopio ottico Leica Q550MW, dotato di 5 ingrandimenti. Lo strumento è collegato ad una fotocamera che consente di riprodurre sullo schermo di un PC le immagini osservate dal vivo all'oculare; un software permette l'acquisizione delle foto, la loro elaborazione e successiva archiviazione. Gli ingrandimenti più bassi, 50x e 100x, sono stati utilizzati per avere una visione d'insieme

della porosità e della struttura, evidenziando dopo attacco chimico eventuali zone superficiali decarburate o ossidate. Un ingrandimento intermedio a 200x è stato utilizzato per avere una visione più dettagliata della struttura, consentendo di rilevare il grado di omogeneità e la distribuzione dei costituenti strutturali. Ingrandimenti più elevati, quali 500x e 1000x, sono stati indispensabili per evidenziare i costituenti microstrutturali in maniera altamente dettagliata e con elevata risoluzione.

Come da prassi, i provini di campioni sinterizzati sono stati dapprima osservati senza attacco, semplicemente lucidati, per esaminare la porosità (frazione, distribuzione, forma, dimensioni) ed evidenziare determinati tipi di ossidi, inclusioni ed eventuali cricche. In un secondo momento, si è proceduto con l'attacco chimico, indispensabile per mettere in evidenza i costituenti microstrutturali, la struttura dei grani, il grado di distribuzione degli elementi in lega. I provini sono stati attaccati con Nital 2 (soluzione alcolica di acido nitrico al 2%), versandovi sopra la soluzione in quantità sufficiente da coprire tutta l'area interessata, per un tempo pari a 10-12 secondi.

3.3.7 Osservazione al SEM

L'analisi al SEM è stata condotta sui provini lucidati e non attaccati con un duplice intento: da un lato si è voluto indagare la struttura dei campioni (in termini di porosità e omogeneità) ad alti ingrandimenti e con maggiore risoluzione rispetto a quanto concesso dal microscopio ottico; dall'altro si è voluto identificare la natura delle inclusioni rilevate già tramite il microscopio ottico e la distribuzione degli elementi in lega contenuti nei campioni. Per soddisfare quest'ultima esigenza si è sfruttata la radiazione X emessa dal campione bombardato dal fascio primario di elettroni, che è stata analizzata tramite analisi dispersiva di energia (EDS). La tecnica EDS prevede che i raggi X prodotti vengano inviati ad un rivelatore a stato solido, il quale genera degli impulsi di ampiezza proporzionale all'energia dei fotoni incidenti. Tali impulsi vengono analizzati in ampiezza determinando l'energia associata alla radiazione X e quindi permettendo di identificare gli elementi di provenienza. Questo tipo di analisi è stata condotta sia su porzioni più o meno estese della matrice sia focalizzando il fascio elettronico su strutture particolari di interesse (come appunto inclusioni, ossidi, carburi), di cui si voleva investigare la natura (microanalisi). Il risultato di quest'analisi è costituito da uno spettro in cui in ordinata è rappresentata l'intensità (in unità arbitrarie) del segnale e in ascissa è riportata l'energia (in keV), che permette l'identificazione degli elementi.

Sono state ottenute immagini sia tramite elettroni secondari sia tramite elettroni retrodiffusi (*backscattered*), a partire da 100x (visione globale) per passare poi a 500x e infine a 1000x per condurre la microanalisi. Sia per ottenere le immagini sia per realizzare gli spettri EDS è stata impiegata una tensione di alimentazione del fascio primario pari a 25 kV. Il microscopio elettronico impiegato per le analisi è un Leica Cambridge Stereoscan 440.

Capitolo 4

Attività sperimentale e analisi dei risultati

4.1 Prove di sinterizzazione in N_2 puro presso laboratori DII

4.1.1 1^a prova di sinterizzazione in N_2 puro

Le prime prove di sinterizzazione sono state svolte presso i laboratori del DII dell'Università di Padova, in quanto il forno aziendale adibito ai test era inutilizzabile a causa di manutenzione straordinaria. Le uniche due atmosfere inerti ricreabili in laboratorio erano costituite da azoto e da argon. Si è scelto di utilizzare azoto in quanto atmosfera più simile a quella che si sarebbe utilizzata successivamente nel forno industriale presso miniGears. Non c'è stata possibilità di introdurre metano o idrogeno in aggiunta all'azoto per indisponibilità di questi gas nei laboratori universitari, pertanto è stata utilizzata un'atmosfera costituita da azoto puro prodotto criogenicamente.

4.1.1.1 Condizioni sperimentali

Il forno utilizzato in laboratorio è un forno tubolare riscaldato mediante resistenze elettriche che può raggiungere i 1200°C (vedi Figura 4.1.1). E' noto che il forno in questione non è perfettamente stagno e non garantisce quindi un'atmosfera totalmente inerte, tuttavia si è deciso di provare a sinterizzare ugualmente i nostri pezzi al Cr, verificando direttamente l'effettivo stato del forno. Sono stati sinterizzati pezzi del particolare 728, essendo questo l'unico dei tre particolari stampati al Cromo (993, 985 e 728) che, grazie alle sue ridotte dimensioni, riusciva ad essere introdotto all'interno del tubo. Di seguito si riporta la composizione chimica delle tre polveri al Cromo utilizzate per compattare i campioni in esame.

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	Lubrificante %
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5	0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2		0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8			0.6 “

Tabella 4.1.1: composizione chimica delle 3 polveri utilizzate

Prendendo spunto dal profilo termico tipico di un forno di sinterizzazione industriale, si è cercato di riprodurlo entro i limiti concessi dal forno di laboratorio. Il ciclo termico è stato impostato nel seguente modo:

- riscaldamento a $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura max = 1140°C (T_{sint});
- mantenimento a $T=1140^{\circ}\text{C}$ per 30 minuti;
- raffreddamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($0.17^{\circ}\text{C}/\text{s}$) fino a T_{amb} .

I pezzi sono stati introdotti a forno spento e sono stati appoggiati su crogioli refrattari a forma di vaschetta; tramite un'asta di ferro sono stati posizionati al centro del tubo. Una volta sigillate le estremità, si è acceso il forno e si è iniziato a fluxare azoto. Di seguito sono riportate due foto che ritraggono il forno tubolare utilizzato. Il diametro interno del tubo è inferiore ai 5 cm.

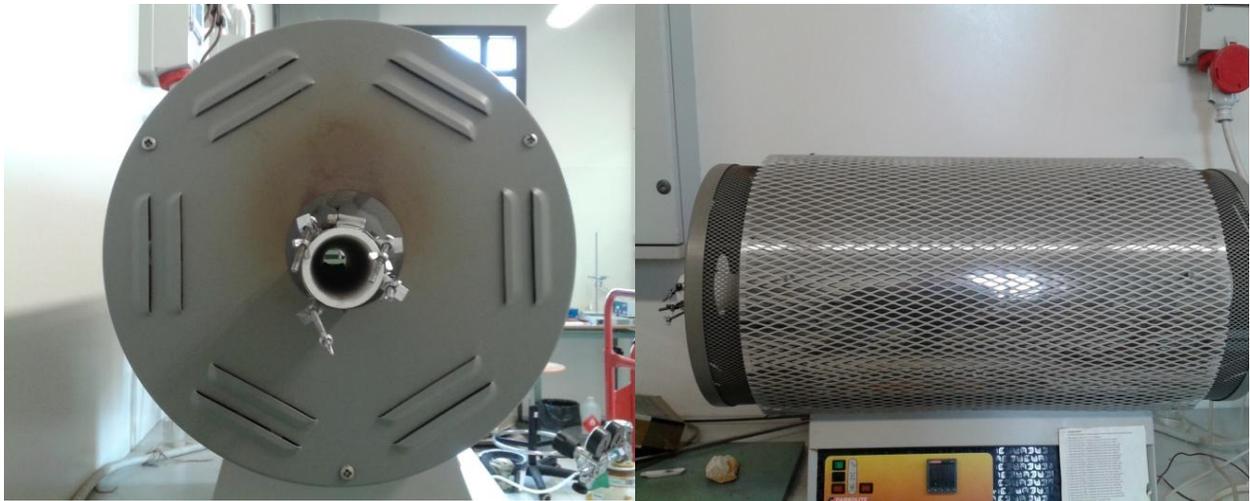


Figura 4.1.1: foto del forno tubolare utilizzato in laboratorio per la sinterizzazione dei campioni

Una volta completato il ciclo termico, i pezzi sono stati estratti dal forno. Questi visivamente sono sembrati molto ossidati, con la formazione di una spessa scaglia superficiale. Sulla superficie inferiore dei pezzi, di appoggio sui supporti refrattari, questa scaglia si sbriciola e può essere rimossa con facilità. Al di sotto di questa crosta superficiale, l'aspetto è grigio-bluastro e non si intravede l'acciaio riflettente, segno che l'ossidazione ha interessato un importante spessore dei pezzi. Questa scaglia è cresciuta a tal punto che si sono persi tutti i dettagli geometrici del particolare. Lo strato di ossido superficiale (scaglia) si presenta lucente e di colore argenteo, è scarsamente aderente, la finitura superficiale è cattiva. Di seguito si riportano alcune foto dei campioni delle tre composizioni P1, P2 e P3.



Figura 4.1.2: foto di tre campioni P1, P2, P3 ritratti dalla superficie superiore



Figura 4.1.3: particolare di un campione P2, a sx lato di appoggio su crogiolo, a dx lato superiore

Da queste foto è evidente che l'ossidazione avvenuta è pesante, segno che il forno, come era stato già anticipato, non ha garantito una perfetta tenuta all'aria. La causa dell'ossidazione è da attribuire pertanto all'aria rimasta all'interno del forno prima di insufflare l'azoto e all'aria accidentalmente penetrata attraverso le guarnizioni alle due estremità del tubo.

Su questi primi pezzi sinterizzati si è deciso di non effettuare misure di durezza superficiale, di densità e dimensionali, dal momento che lo spesso strato di ossido e la superficie particolarmente irregolare avrebbero impedito l'esecuzione di prove attendibili. Ci si è limitati a realizzare un provino per l'osservazione metallografica e ad eseguire alcune misure di microdurezza sulle sezioni inglobate.

4.1.1.2 Osservazione microstrutturale

Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

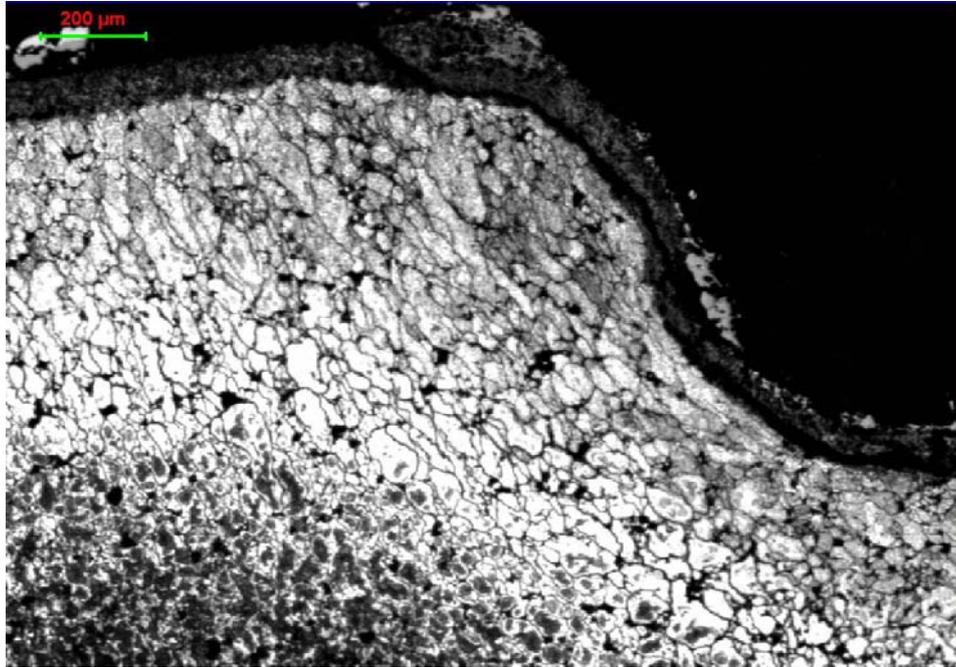


Figura 4.1.4: superficie superiore del campione P1 osservata a 50x

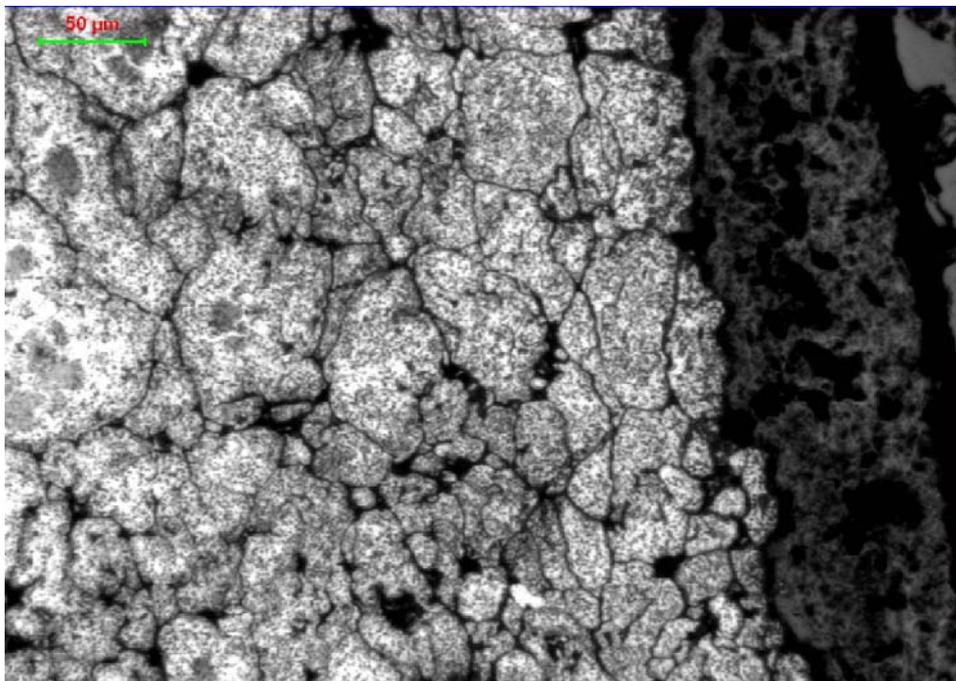


Figura 4.1.5: particolare a 200x della scaglia (sulla parte dx) seguita dal substrato decarburato e ossidato (sulla sx)

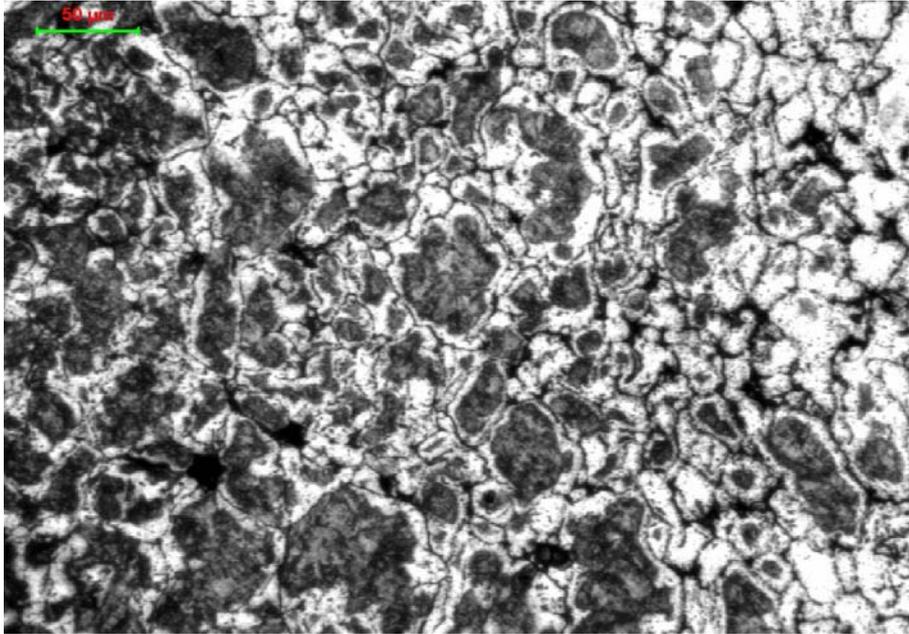


Figura 4.1.6: immagine a 200x dello strato intermedio tra superficie (sulla dx) e cuore (sulla sx) del pezzo

Dalle prime foto riportate (Figure 4.1.4-4.1.6) è evidente la presenza della scaglia in superficie, che interessa uno spessore pari a circa 100 μm . Si noti poi come questo strato sia assai poroso e come non sia perfettamente aderente al substrato metallico. Al di sotto di questa coltre si evidenzia uno strato a grano ferritico disseminato di ossidi che si spinge verso il cuore del pezzo. Via via che si procede verso l'interno del pezzo si possono notare delle formazioni più scure al centro dei grani, mentre il bordo dei grani continua ad apparire più chiaro. Le due immagini successive (Figura 4.1.7), scattate a 200x e a 500x, dimostrano come il cuore si sia parzialmente trasformato (isole più scure), presumibilmente in perlite data la bassa velocità di raffreddamento adottata, mentre parzialmente sia rimasta ferrite (isole più chiare).

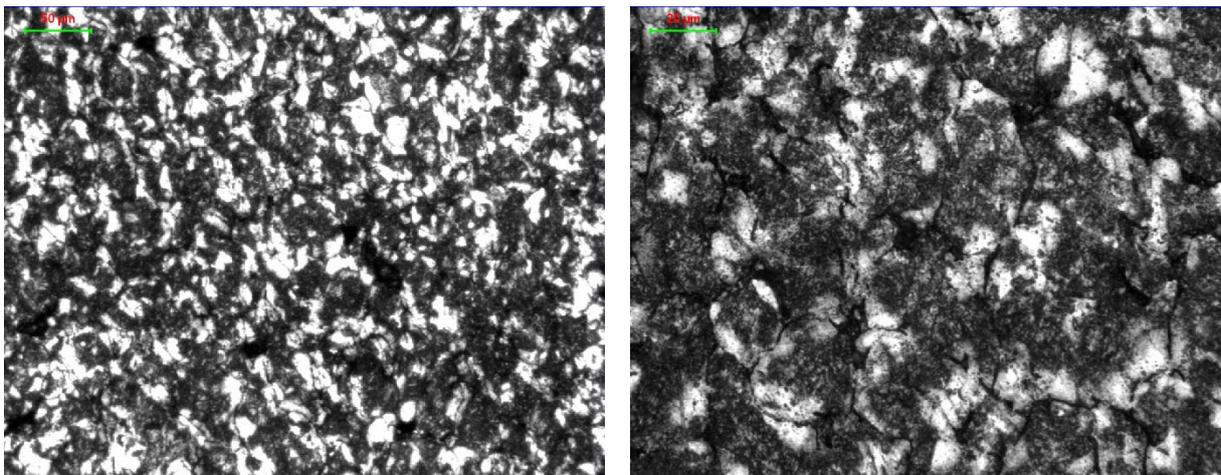


Figura 4.1.7: struttura mista presente a cuore, vista a 200x (sx) e a 500x (dx)

Composizione P2 (0.6% C, 1.7% Cr, 2% Cu)

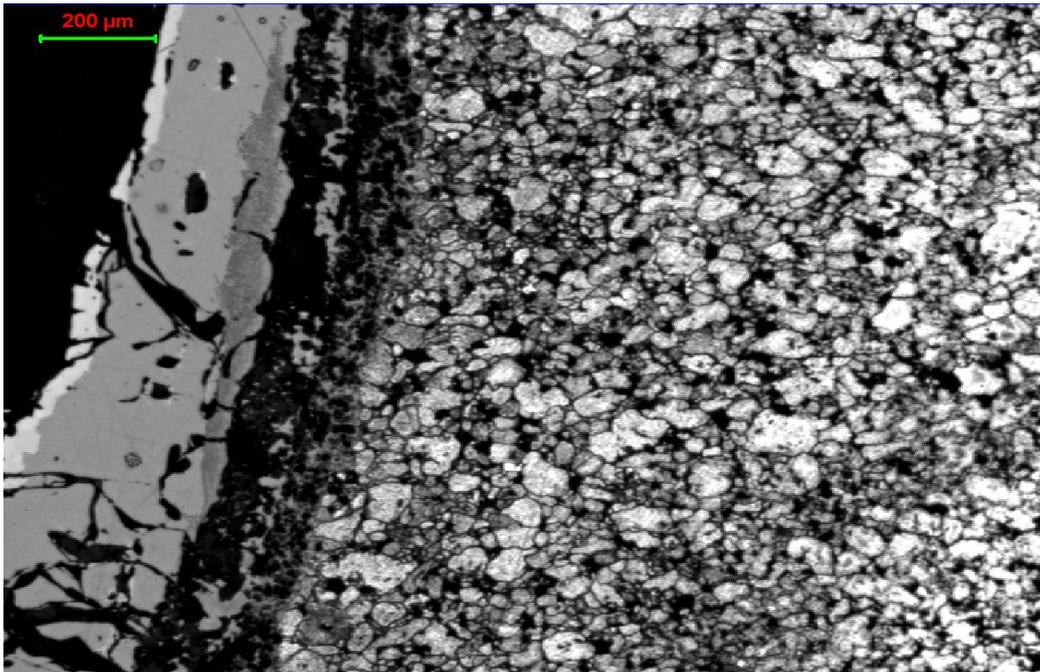


Figura 4.1.8: immagine a 50x della superficie laterale del pezzo; si noti lo spessore pronunciato della scaglia

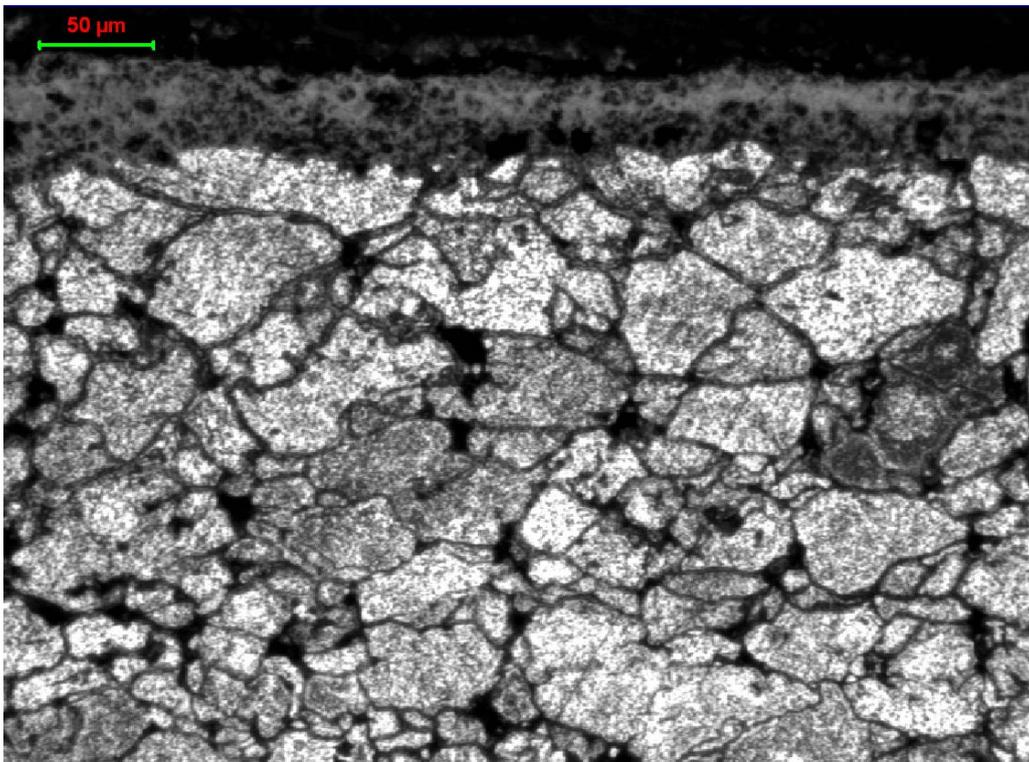


Figura 4.1.9: scaglia e strato sottostante decarburato e ossidato osservati a 200x

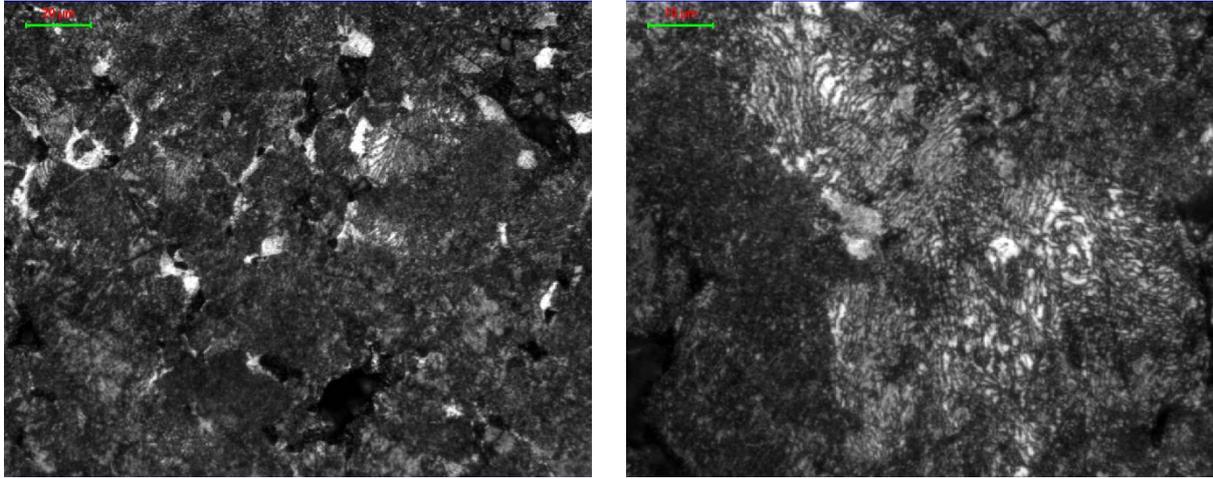


Figura 4.1.10: struttura del cuore a 500x (sx) e isola di perlite lamellare a 1000x (dx)

Anche per quanto riguarda la composizione P2 si possono esprimere le stesse considerazioni svolte nel caso della P1. La scaglia, il cui spessore varia da 50 a 200 μm a seconda della zona, è seguita da uno strato decarburato a grano ferritico; all'interno dei grani è possibile riscontrare la presenza di ossidi. A mano a mano che ci si addentra verso il cuore, la struttura è costituita prevalentemente da perlite, che si distingue in forma lamellare in alcune aree meno attaccate.

Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

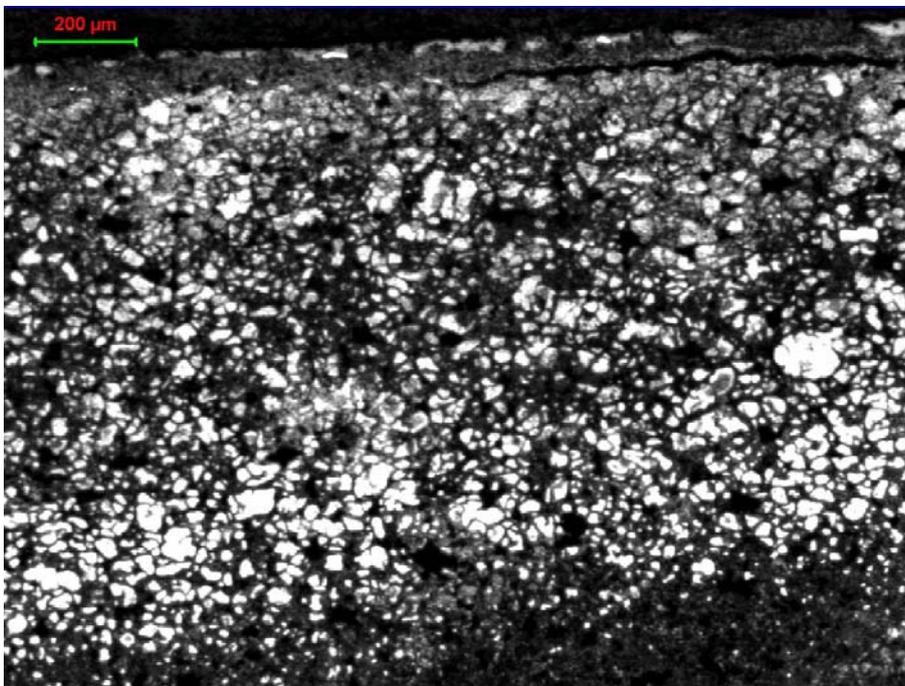


Figura 4.1.11: superficie inferiore di appoggio sul refrattario a 50x

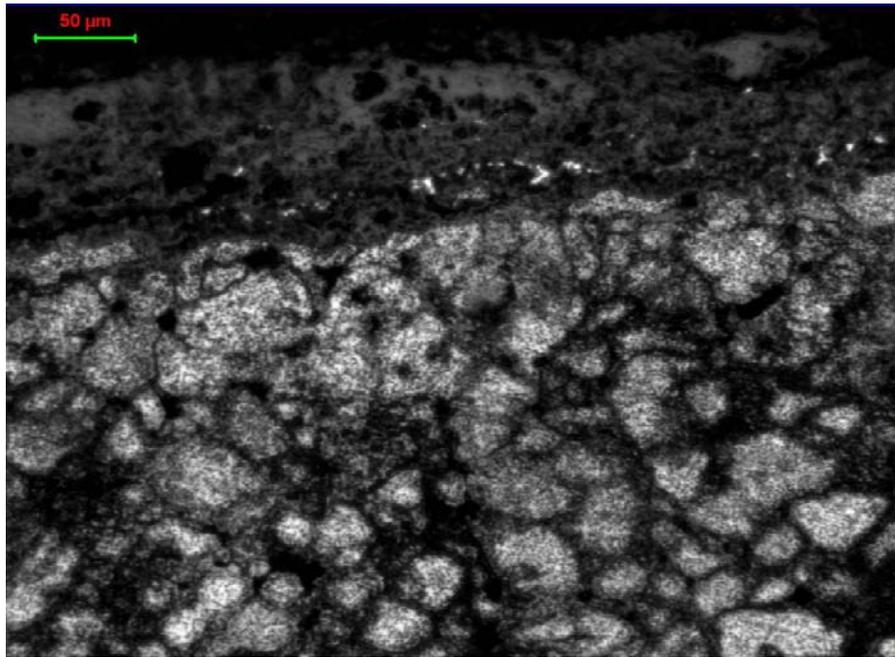


Figura 4.1.12: immagine a 200x della scaglia e del sottostante substrato decarburato e ricco di ossidi

Per quanto concerne la composizione P3, si osserva ancora la scaglia superficiale, sotto la quale si estende un'ampia zona decarburata e ricca di ossidi, non solo all'interno dei grani ma anche al loro contorno; questa zona osservata a 50x appare molto eterogenea.

4.1.1.3 Microdurezze rilevate in sezione

Composizione	HV0.1 a cuore	HV0.1 strato decarburato sotto scaglia
P1	329	156
P2	282	147
P3	287	134

Tabella 4.1.2: microdurezze HV0.1 rilevate sulle sezioni inglobate, a cuore e sullo strato decarburato sotto scaglia

Le microdurezze rilevate in sezione confermano la decarburazione occorsa nello strato sottostante la scaglia, caratterizzato da grano prevalentemente ferritico. A cuore invece, le durezze sono ben superiori e si attestano sui 330 HV0.1 per la composizione P1, e sui 280-290 HV0.1 per la P2 e la P3; queste durezze sono compatibili con quelle di una microstruttura perlitica, come di fatto è stato rilevato a cuore.

In conclusione di questo primo test, i pezzi sono risultati fortemente ossidati e decarburati a causa dell'ingresso incontrollato di aria all'interno del forno. L'Ossigeno dell'aria ha reagito con la grafite contenuta nelle polveri compattate, impoverendo uno strato consistente al di sotto della superficie. La struttura in superficie appare ferritica ed è caratterizzata da un'elevata concentrazione di ossidi, mentre la sezione a cuore dei campioni ha mostrato una parziale trasformazione in perlite.

4.1.2 2^a prova di sinterizzazione in N_2 puro

4.1.2.1 Condizioni sperimentali

Un secondo test di sinterizzazione in azoto puro è stato condotto in un forno tubolare analogo a quello utilizzato nel primo test (Figura 4.1.1), ma caratterizzato da una migliore tenuta. Inoltre, prima di accendere il forno, è stato praticato il vuoto per tre volte, intervallate dall'immissione di un flusso di azoto al fine di lavare il forno dall'aria in esso contenuta. Dopodiché è stato acceso il forno, immettendovi un piccolo flusso di azoto, regolato opportunamente tramite un gorgogliatore, in modo da garantire una copertura costante durante l'intero periodo (durata del ciclo pari a 6 h) senza comportare un eccessivo consumo di gas inerte. Il ciclo termico impiegato è analogo al precedente, salvo che in questo secondo test si sono adottate velocità di riscaldamento e di raffreddamento leggermente più basse, e la temperatura di sinterizzazione è stata impostata a 1100°C (quindi 40°C inferiore) ed è stata mantenuta per 35 minuti.

Per la precisione, il ciclo termico adottato è così composto:

- riscaldamento a 6.5°C/min fino a $T=1100^\circ\text{C}$ (T_{sint});
- mantenimento a 1100°C per 35 minuti;
- raffreddamento a 7°C/min (0.12°C/s) fino a T_{amb} .

Sia in questo test sia nel precedente, non è stato effettuato lo step intermedio a 600-700°C di solito attuato nei cicli di sinterizzazione industriali per la delubrificazione; il motivo risiede nel fatto che la bassa velocità di riscaldamento adottata in laboratorio avrebbe consentito ugualmente un'efficace eliminazione del lubrificante.

Oltre ai campioni 728 sinterizzati nel corso del 1° test, questa volta è stato possibile sinterizzare anche un particolare 985 compattato con la polvere STD (0.6% C, 1.5% Mo, 2% Cu), grazie al diametro maggiore del tubo del forno. All'estrazione dei pezzi dal forno ci si è accorti che essi non erano stati posizionati esattamente a metà della lunghezza del forno e quindi è presumibile che i pezzi non abbiano rilevato i 1100°C del target, ma probabilmente al massimo 950-1000°C.

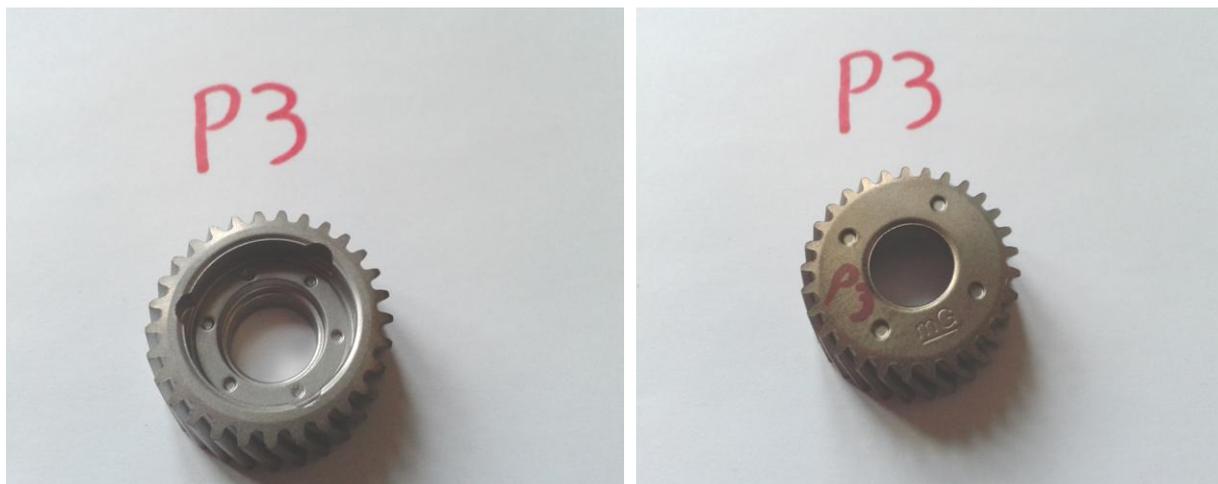


Figura 4.1.13: faccia superiore (sx) e faccia inferiore (dx) del campione 728 di composizione P3



Figura 4.1.14: superficie di appoggio sul crogiolo del pezzo 985 STD

Come si può vedere dalle foto sopra riportate, i campioni sono risultati lucidi sulla superficie superiore (esposta all'atmosfera protettiva), mentre sulla faccia inferiore appoggiata al supporto refrattario, sono apparsi degli aloni di color bruno. Questi aloni non interessano tutta la superficie ma solo una porzione più o meno circoscritta della superficie di appoggio. La formazione di questa “brunitura” è probabilmente da attribuire alla rimozione del lubrificante e ad una parziale schermatura dei pezzi da parte del crogiolo refrattario.

4.1.2.2 Macro e microdurezze superficiali

Campione	Composizione	HRA 60	HRC 150	HV 0.1
728	P1	52.7	6.3	284
728	P2	49.6	2.4	
728	P3	50.9	2.8	

Tabella 4.1.3: macro e microdurezze superficiali misurate sui tre campioni 728

Campione	Composizione	HRA 60	HRC 150	HV 0.1
985	STD	50.6	2.5	312

Tabella 4.1.4: macro e microdurezze superficiali misurate sul campione 985

Le durezze HRA60 si attestano sui 50-53 punti per tutte le composizioni e sono compatibili con quelle di un pezzo solo sinterizzato, con raffreddamento molto lento fino a temperatura ambiente. Le durezze HRC150 e HV0.1 sono anch'esse molto basse, come era lecito attendersi.

4.1.2.3 Densità

Campione	Composizione	Densità verde (g/cm^3)	Densità sinterizzato (g/cm^3)	Δ Densità % (verde-sint)
728	P1	6.90	6.96	+0.87
728	P2	6.96	7.04	+1.14
728	P3	6.99	6.96	-0.43
985	STD	7.08	7.00	-1.13

Tabella 4.1.5: densità dei componenti al verde e sinterizzati e variazione % (verde-sint)

I campioni 728 presentano una densità al verde compresa tra i $6.90 g/cm^3$ della composizione P1 e i $6.99 g/cm^3$ della P3; dopo sinterizzazione si osservano modesti incrementi di densità per la P1 e la P2, che raggiungono i $6.96 g/cm^3$ e i $7.04 g/cm^3$ rispettivamente, mentre la polvere P3 fa registrare un leggero calo, passando da 6.99 a $6.96 g/cm^3$. Per quanto riguarda il campione 985, di composizione STD, questo subisce un calo dell'1.13% nel passaggio da verde a sinterizzato, raggiungendo i $7.00 g/cm^3$. Contrariamente a quanto si possa pensare, sulla base della teoria fisica della sinterizzazione, nella pratica non si assiste a significativi incrementi di densità nel passaggio da verde a sinterizzato; anzi in qualche caso, come si è appurato, si può assistere anche ad una leggera diminuzione di densità. Questo comportamento, per quanto possa apparire strano, è frequente nella pratica, come risulta dai dati di densità riportati in letteratura^{5,6}. Ad ogni modo, l'entità della variazione di densità dipende da un insieme di fattori facilmente prevedibili quali la composizione e le caratteristiche della polvere, la geometria del componente e le condizioni sperimentali di sinterizzazione.

⁵ M. Sulowski, A. Cias, *The effect of sintering atmosphere on the structure and mechanical properties of sintered Fe-Mn-Cr-Mo-C structural steels*, Powder Metallurgy Progress, Vol. 11, n°1-2, 2011

⁶ S. Berg, S. Wiberg, A. Malas, *Boost in Performance by Control of the Sintering Atmosphere*, Höganäs AB, Sweden, presented at EURO PM 2013 in Gothenburg on September 17, 2013

4.1.2.4 Osservazione microstrutturale

Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

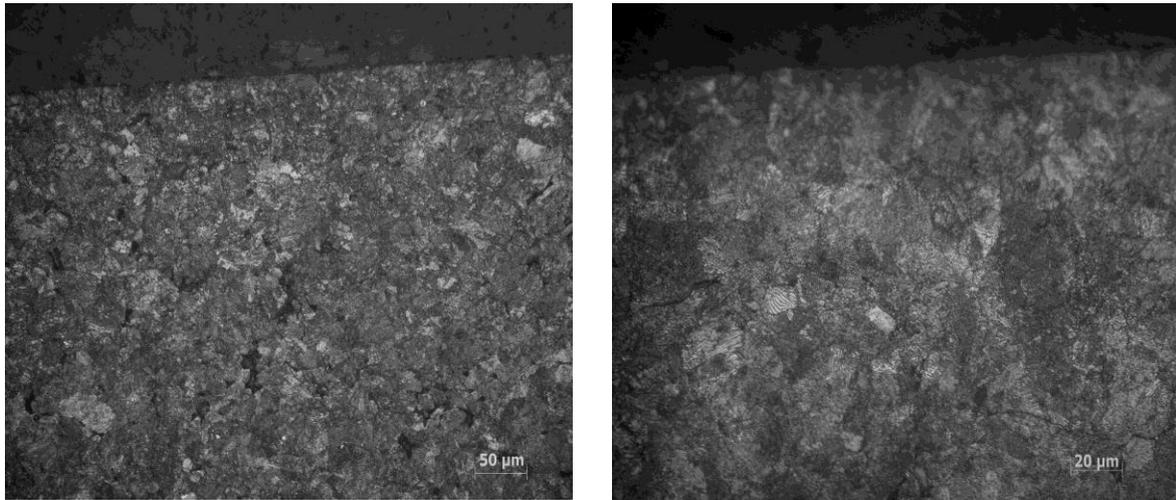


Figura 4.1.15: superficie osservata a 200x (sx) e a 500x (dx)

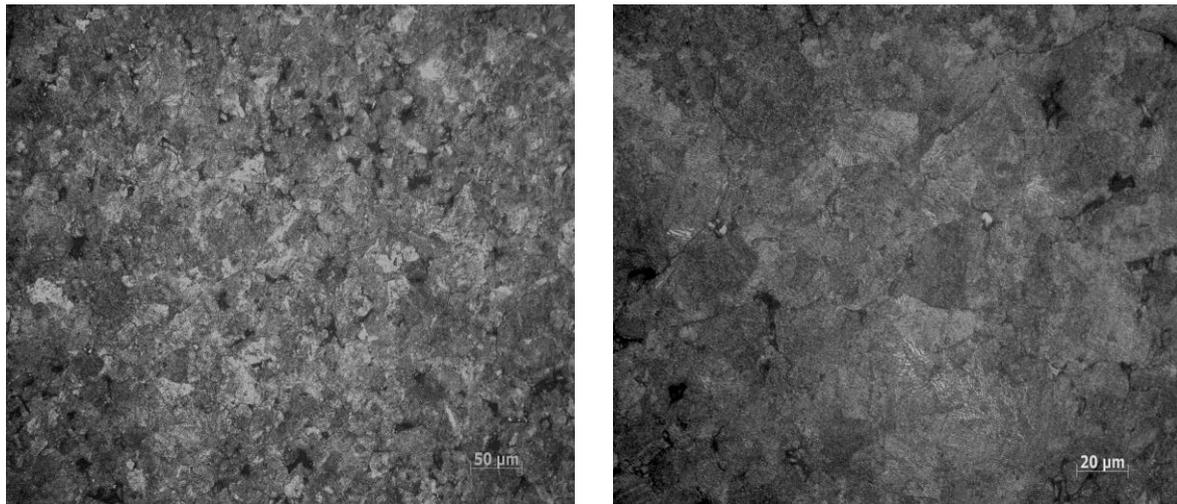


Figura 4.1.16: struttura a cuore a 200x (sx) e a 500x (dx)

La struttura si presenta simile sia in superficie che a cuore ed è costituita prevalentemente da perlite; qualche isola di perlite lamellare si può distinguere nelle foto a 500x. Si può inoltre notare, dalle foto a 200x, come la struttura globalmente si presenti alquanto omogenea e ben sinterizzata, soprattutto se confrontata con le strutture rilevate nel 1° test di sinterizzazione. Dalle foto su riportate non si apprezzano strati decarburati né tantomeno ossidati.

Composizione P2 (0.6% C, 1.7% Cr, 2% Cu)

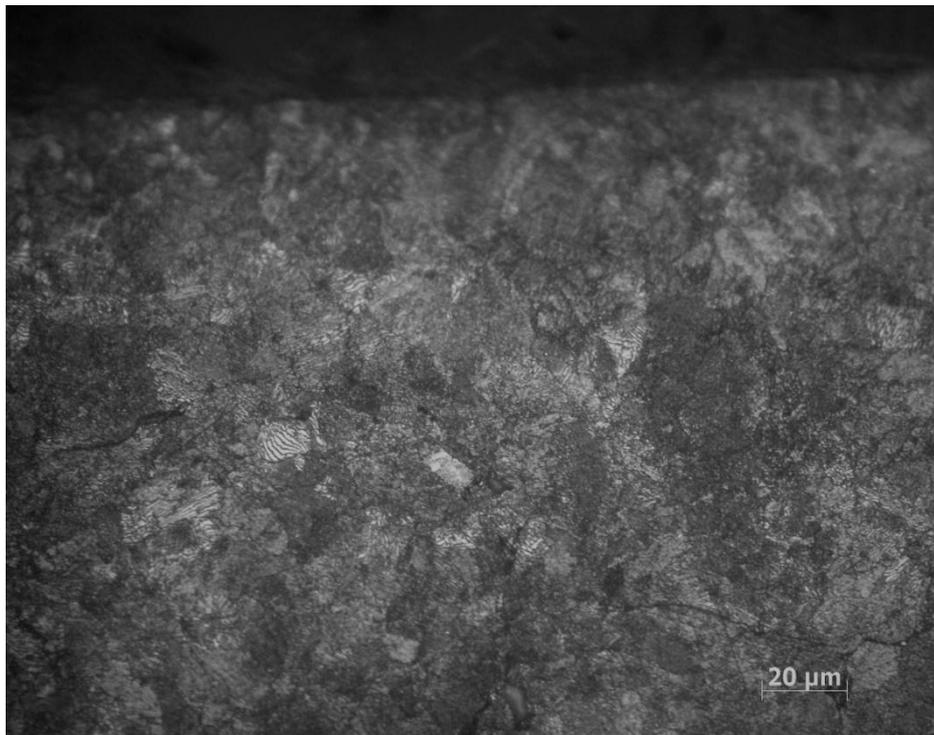


Figura 4.1.17: superficie superiore vista a 500x

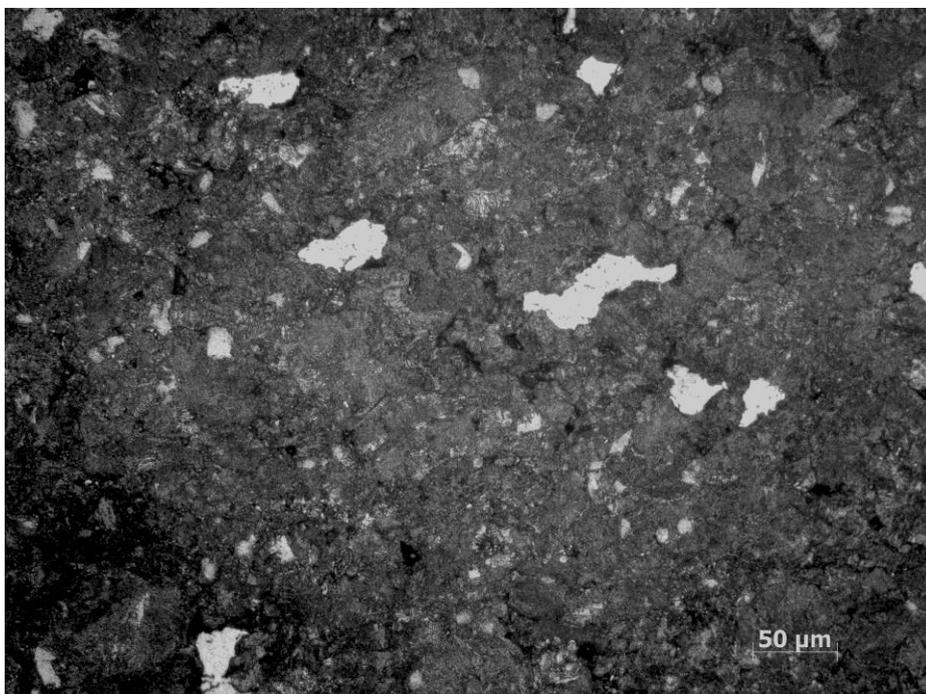


Figura 4.1.18: immagine a cuore a 200x. Si noti la presenza di particelle bianche, verosimilmente si tratta di Cu indissolto per la temperatura di sinterizzazione non sufficientemente elevata (<1100°C)

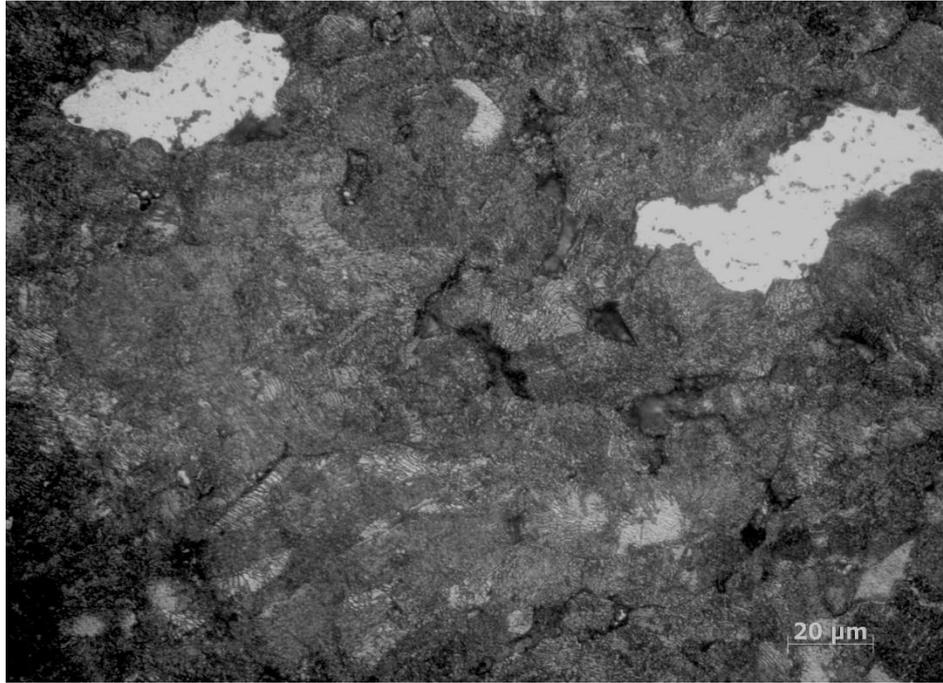


Figura 4.1.19: ingrandimento a 500x delle particelle indissolte di Cu e della struttura perlitica lamellare

Anche in questo caso la struttura che si riconosce è quella della perlite lamellare sia in superficie che a cuore. In particolare a cuore si notano delle particelle bianche di dimensioni fino ai 50 µm: verosimilmente si tratta di particelle di polvere di Cu (presenti solo nella composizione P2) che non sono riuscite a fondere in quanto non è stata raggiunta la temperatura di fusione del Cu ($T_f = 1086^\circ\text{C}$) durante l'esecuzione del ciclo termico. Fatta eccezione per queste particelle di Cu indissolte, la struttura appare assai uniforme sia in superficie che a cuore.

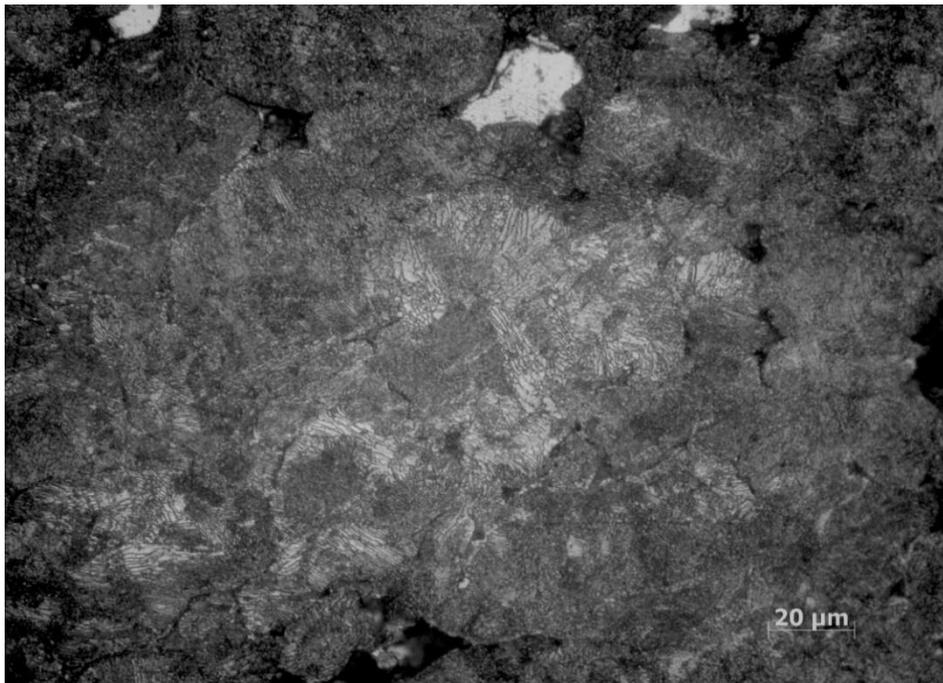


Figura 4.1.20: altra immagine a 500x raffigurante la struttura a cuore. Si notano chiaramente le lamelle di perlite

Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

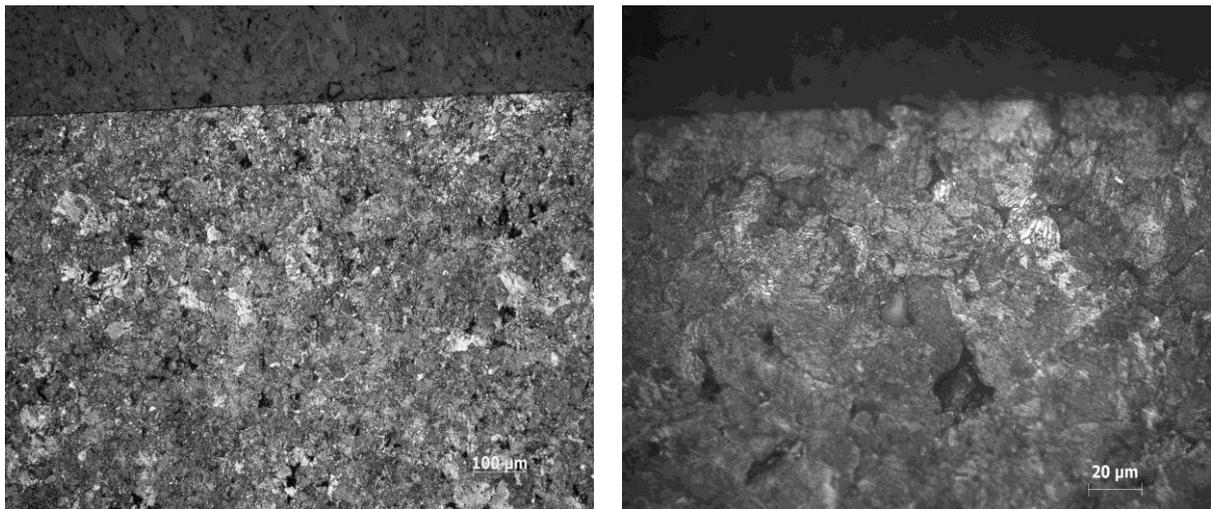


Figura 4.1.21: immagini a 100x (sx) e a 500x (dx) della superficie superiore del pezzo

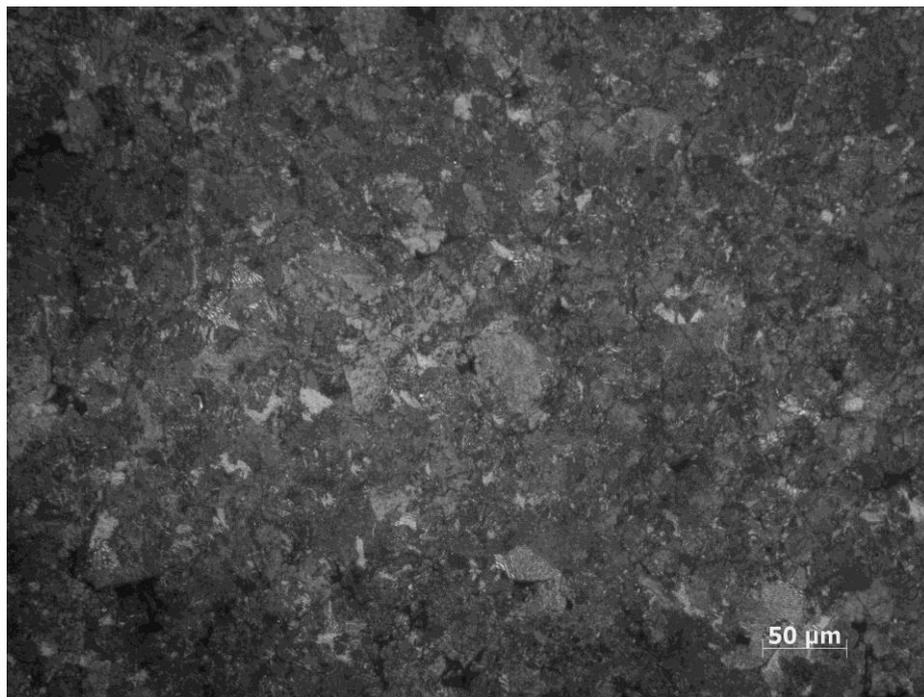


Figura 4.1.22: immagine a 200x del cuore del pezzo

Per la composizione P3, come per le altre due composizioni al Cromo, la struttura si presenta relativamente omogenea, con qualche isola ferritica in più nella zona superficiale; si possono notare pure qui delle isole perlitiche emergere dalla matrice più scura, tanto in superficie quanto a cuore. Non si notano zone decarburate e/o ossidate; le aree più chiare all'interno della matrice sarebbero costituite da ferrite, probabilmente per una distribuzione non perfettamente omogenea del Carbonio in fase di sinterizzazione. Come nelle tre composizioni

precedenti, anche in tal caso non si distinguono strutture martensitiche e bainitiche, data la bassissima velocità di raffreddamento adottata. Si può ritenere dunque che la struttura sia in gran parte perlitica pure nelle aree più scure (si tenga presente che la perlite è naturalmente disposta in tutte le direzioni dello spazio e pertanto non è sempre distinguibile come lamelle in sezione).

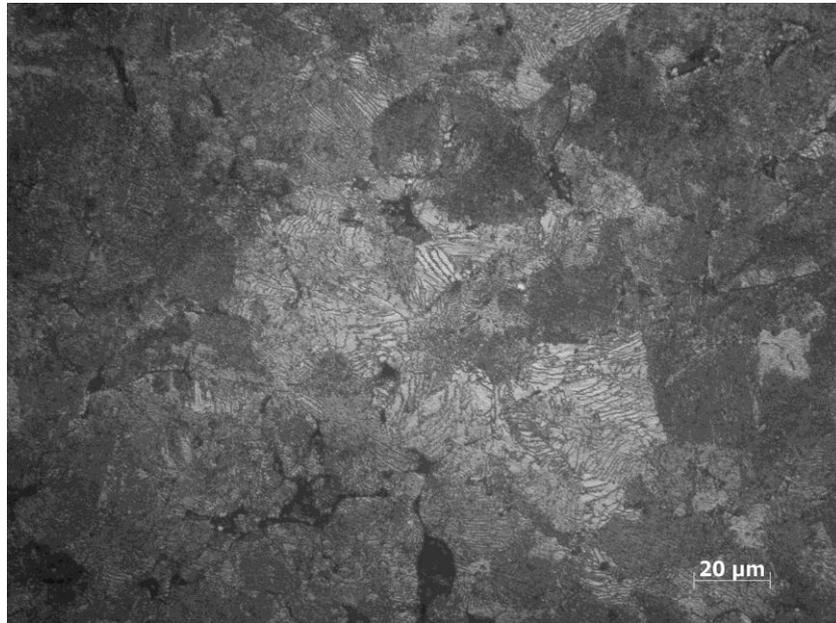


Figura 4.1.23: immagine a 500x che rivela una struttura perlitica lamellare a cuore

Composizione STD (0.6% C, 1.5% Mo, 2% Cu)

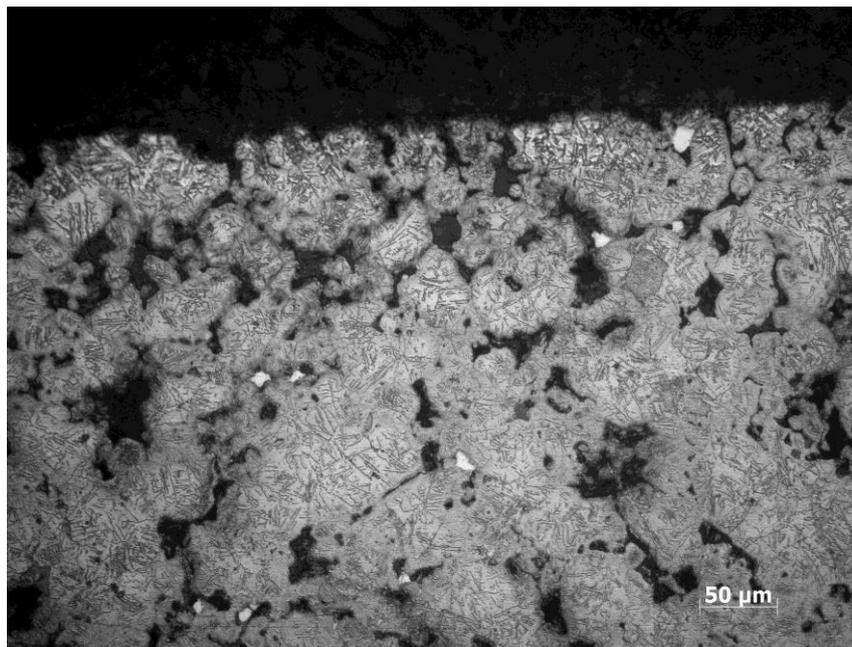


Figura 4.1.24: osservazione a 200x della superficie

Si osservano in superficie delle strutture a forma di bastoncini che si estendono progressivamente verso il cuore del pezzo. Questa struttura appare sostanzialmente diversa da quelle rilevate sulle polveri al Cromo (P1, P2 e P3) ed è riconducibile ad una forma di bainite. E' probabile che nella composizione STD, la presenza dell'1.5% di Mo abbia consentito la formazione di bainite anche senza adottare velocità di raffreddamento molto elevate. Infatti il Mo, presente in quantità abbastanza elevata, interviene spostando le curve di Bain verso destra e promuovendo la formazione di bainite-martensite anche a cuore. La polvere in questione è chiamata commercialmente Distaloy DH, dove "DH" sta per "*Direct Hardening*", proprio ad indicare la sua "temprabilità diretta"; le sue curve di raffreddamento CCT indicano la formazione di quasi il 100% di bainite già per velocità di raffreddamento molto basse (0.1°C/s) come quelle adottate in questi primi test. Per velocità superiori a 0.5°C/s, la frazione di bainite diminuisce in favore della martensite, che aumenta proporzionalmente. La struttura inoltre appare uniforme sia in superficie sia a cuore ed è costituita in entrambi i casi da bainite.

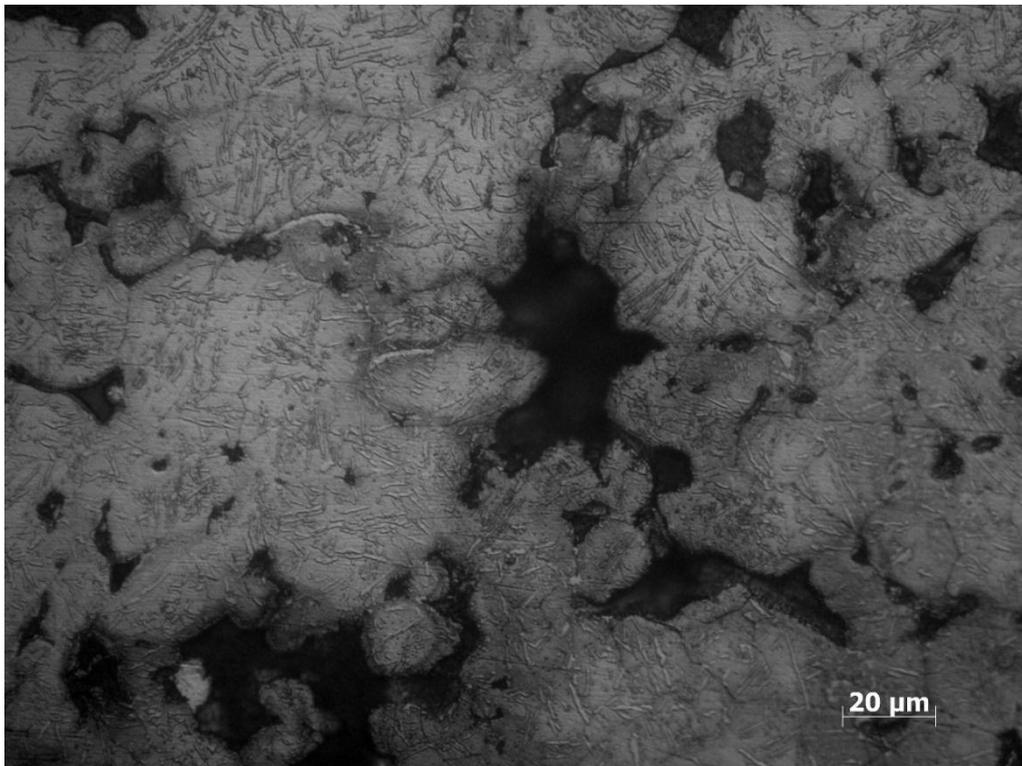


Figura 4.1.25: osservazione a 500x della superficie

A cuore del pezzo, come si può osservare dalle successive figure, la struttura non si differenzia molto rispetto alla zona superficiale e si può distinguere anche in tal caso una moltitudine di bastoncini bianchi variamente orientati nella matrice. Si noti infine, come nel caso della composizione P2, la presenza di qualche particella bianca di Rame indisciolta, soprattutto a cuore della sezione.

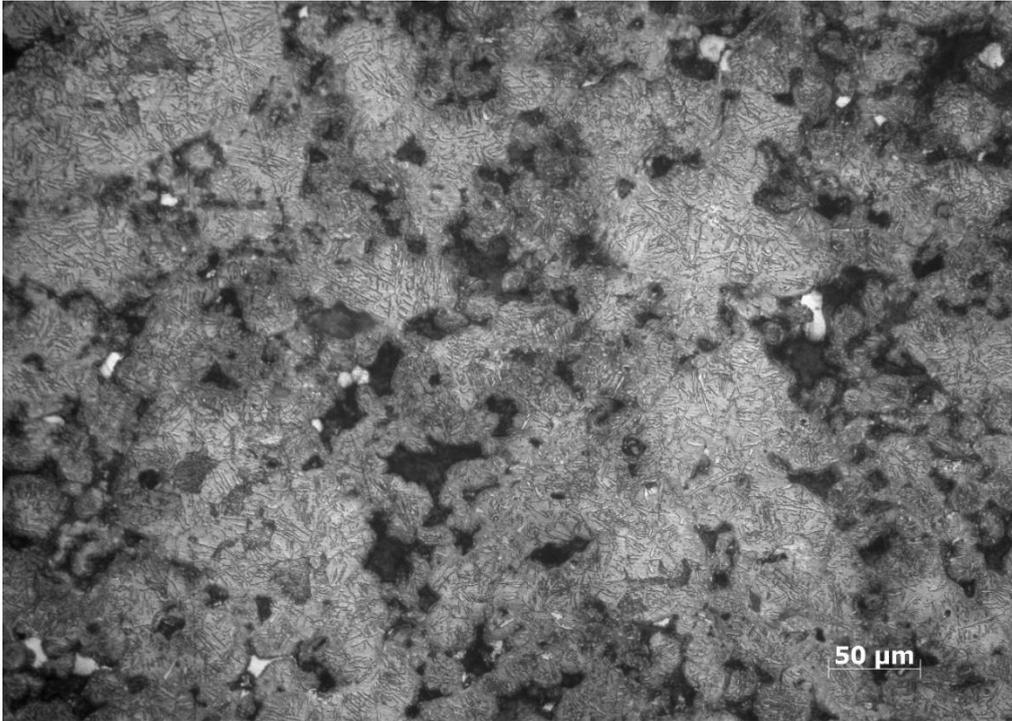


Figura 4.1.26: osservazione a 200x del cuore

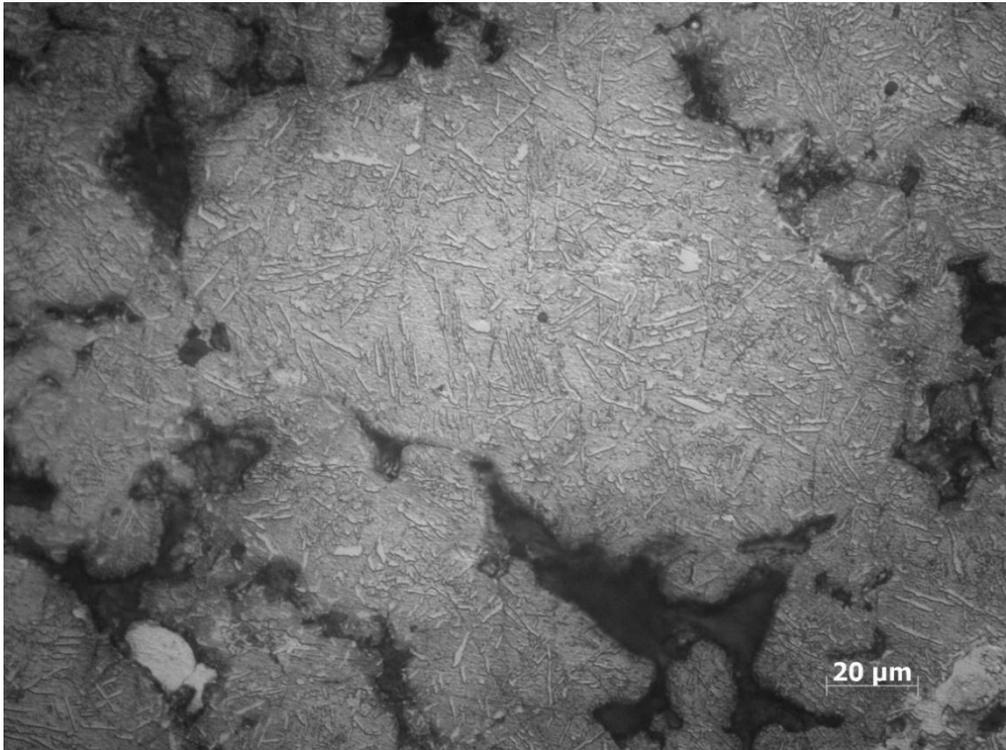


Figura 4.1.27: osservazione a 500x del cuore

4.2 Prove di sinterotempra in endogas

Sono state effettuate due prove di sinterizzazione in endogas sui pezzi compattati con polveri al Cromo. I campioni testati hanno subito il ciclo completo di sinterotempra, costituito da sinterizzazione, tempra e rinvenimento finale. Pur essendo l'atmosfera a base di endogas sconsigliata per la sinterizzazione delle polveri al Cromo per il suo punto di rugiada troppo elevato⁷, e quindi per il suo marcato carattere ossidante, si è voluto testare l'effetto di questo tipo di atmosfera sulle proprietà dei pezzi compattati al Cromo.

Le due prove si differenziano per le diverse velocità di raffreddamento rapido e le diverse temperature di rinvenimento adottate. Di seguito sono riportati i principali parametri di processo utilizzati nel corso delle due prove.

4.2.1 Condizioni sperimentali

La prova F4 è caratterizzata da una velocità di raffreddamento moderata e da una temperatura di rinvenimento intermedia. Nella prova F6 invece è stata adottata una più drastica velocità di raffreddamento ed una temperatura di rinvenimento più bassa. In entrambi i casi la temperatura di sinterizzazione è stata pari a 1140°C e i forni sono stati impostati allo 0.6% di Carbonio (l'analisi delle foglie, come riportato in seguito, ha fornito in realtà valori un po' più elevati). Inoltre, in ambo i casi sono state utilizzate le seguenti portate di gas: 25 m³/h di aria e 10 m³/h di gas naturale (metano), per un rapporto aria/gas pari a 2.5:1. La portata di endogas generata è risultata pari a 41 m³/h.

Parametri di prova F4:

- Potenziale di Carbonio: 0.65% C
- Temperatura di sinterizzazione = 1140°C
- Frequenza ventole rapid cooling: 19 Hz
- Temperatura di rinvenimento = 320°C

Parametri di prova F6:

- Potenziale di Carbonio: 0.73% C
- Temperatura di sinterizzazione = 1140°C
- Frequenza ventole rapid cooling: 30 Hz
- Temperatura di rinvenimento = 175°C

Sono stati infornati pezzi compattati con le tre usuali polveri al Cromo (P1, P2, P3) e con la polvere standard (STD, confronto); di seguito si riporta la composizione chimica delle polveri da sinterotempra impiegate.

⁷ J. Lewenhagen, *Chromium steel powders for components*, Höganäs AB, Sweden

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	Lubrificante %
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5	0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2		0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8			0.6 “
STD	Distaloy DH-1	0.6		2	1.5	0.7 Kenolube

Tabella 4.2.1: composizione chimica delle 4 polveri utilizzate

Nelle seguenti Figure 4.2.1 e 4.2.2 sono rappresentate due foto che ritraggono alcuni campioni, dei codici 728 e 985, sinterotemperati tramite i due cicli F4 e F6. Da una prima analisi visiva, non sembra esserci alcuna differenza tra i campioni contenenti polvere al Cromo e i campioni Standard; tutti i pezzi risultano esteriormente lucenti sia sulla superficie superiore esposta all’atmosfera sia sulla superficie di appoggio su mattonella. Non compaiono inoltre segni indicativi di ossidazione.

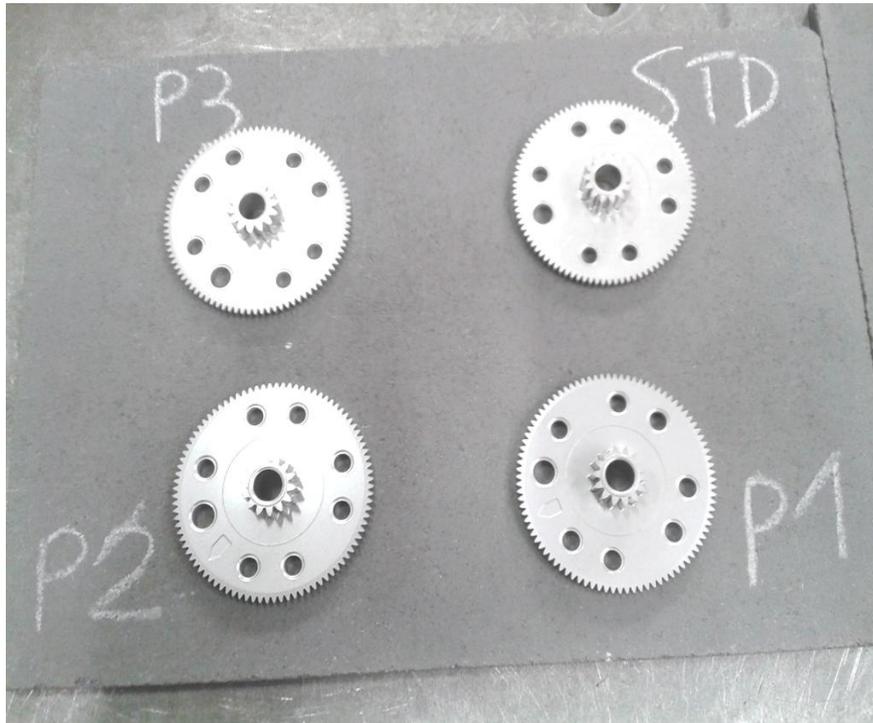


Figura 4.2.1: foto di campioni 985 delle quattro composizioni P1, P2, P3 e STD trattati con il ciclo F4

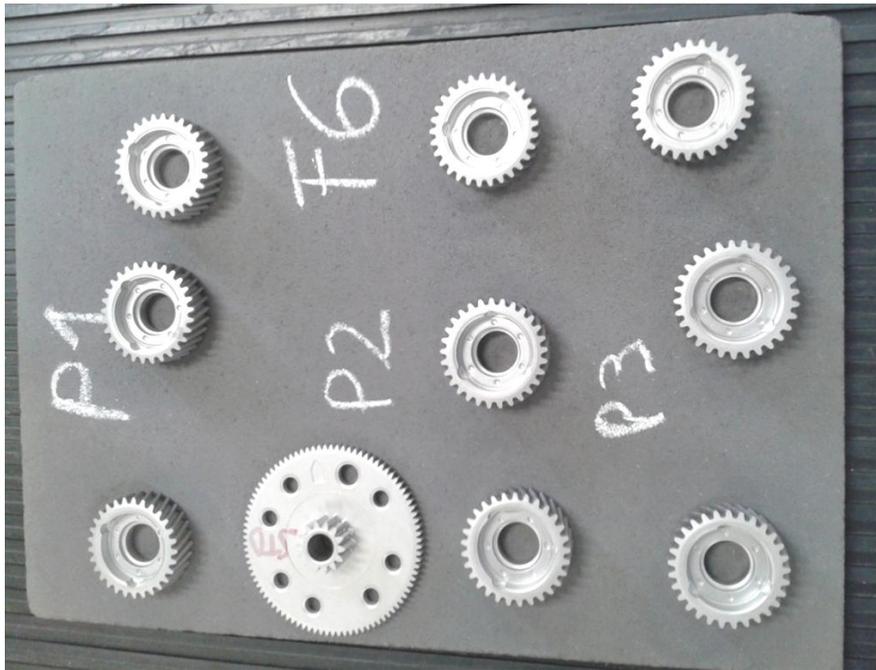


Figura 4.2.2: foto di campioni 728 delle tre composizioni al Cromo P1, P2, P3 e di un 985 STD, trattati con il ciclo F6

4.2.2 Macro e microdurezze prova F4 (forno a C=0.65%, ventole 19 Hz, Trinv=320°C)

Di seguito si riportano le misure di macrodurezza e microdurezza effettuate sui campioni 985 e 728, per ciascuna delle quattro composizioni considerate.

4.2.2.1 Campione 985



Composizione	HRA 60 (su denti)	HRC 150 (su piano)	HV0.2 superficie	HV0.2 a cuore
STD	70,8	35,2	697	
P1	70,2	34,6	731	591
P2	59,6	18,7	401	406
P3	68,9	31,4	713	586

Tabella 4.2.2: macrodurezze HRA60, HRC150 e microdurezze HV0.2 superficiali e a cuore del campione 985. Prova F4

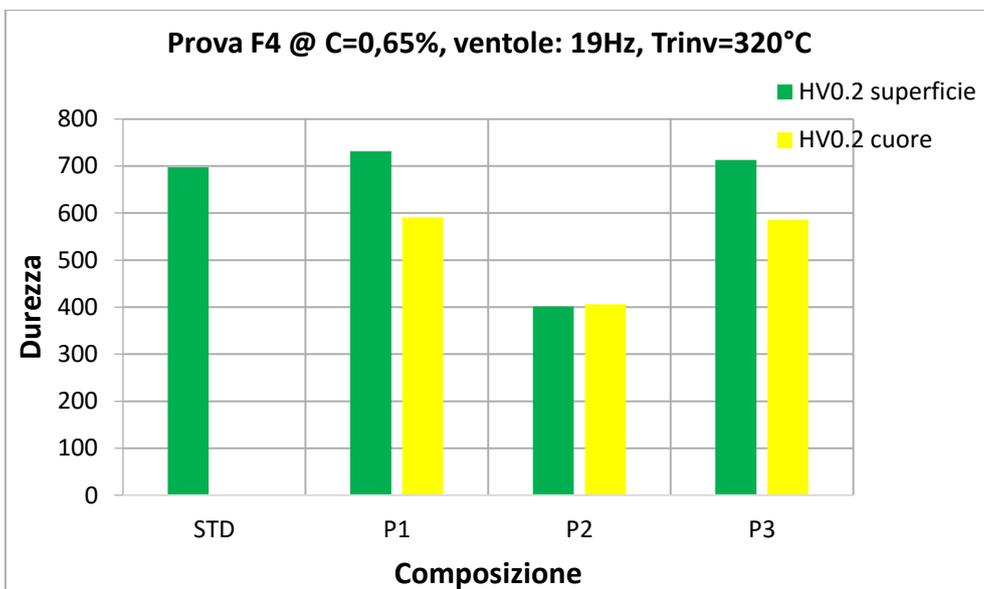
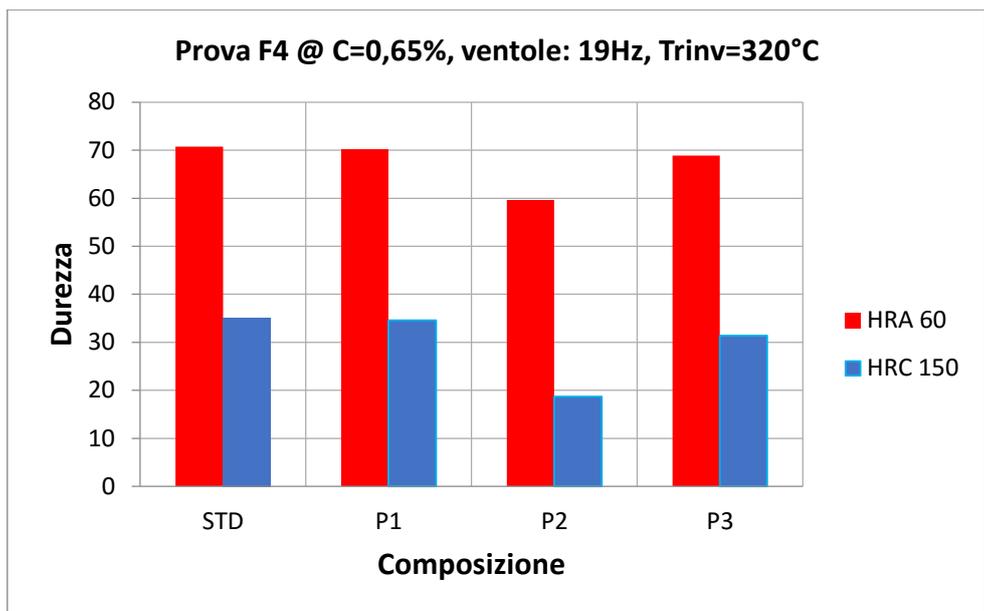


Figura 4.2.3: macrodurezze HRA60 e HRC150 (sopra) e microdurezze HV0.2 superficiali e a cuore (sotto) del campione 985. Prova F4

Le polveri P1 e P3 si avvicinano in scala HRA60 alla durezza della polvere STD, in particolare la P1 è quasi equivalente mentre la P3 esibisce 2 punti in meno. La polvere P2 invece mostra una diminuzione di durezza HRA di 11 punti rispetto alla STD. Anche le durezze HRC 150 confermano questo trend: P1 e P3 si avvicinano come prestazioni alla polvere di riferimento, mentre la P2 evidenzia ancora durezze sensibilmente minori. Per quanto riguarda le microdurezze superficiali, le polveri al Cromo P1 e P3 sono, seppur di poco, superiori alla polvere Standard: tutte tre le polveri mostrano durezze comprese tra 700 e 730 HV0.1, quindi le prestazioni sono confrontabili. La polvere P2 invece, esibisce durezze medie pari a 400 HV0.2, a ulteriore conferma che questa composizione è scarsamente temprabile.

4.2.2.2 Campione 728



Composizione	HRA 60 (su piano inferiore)	HRC 150 (su piano inferiore)
P1	69,8	36,7
P2	62,3	28,0
P3	69,0	37,2

Tabella 4.2.3: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 del campione 728. Prova F4

Per quanto riguarda il campione 728, le polveri P1 e P3 fanno registrare durezze sui 69-70 HRA, paragonabili quindi a quelle rilevate sul 985; la P2 fa registrare un valore di 3 punti superiore rispetto al caso precedente, comunque sempre 7 punti HRA inferiore alle polveri P1 e P3. Le durezze HRC150 confermano la tendenza, ovvero 37 HRC per le P1 e P3 e 28 punti HRC per la P2; quest'ultima guadagna 10 punti HRC rispetto al 985, probabilmente per la maggiore densità posseduta in superficie dal particolare 728. La minore durezza fatta registrare dalla polvere P2 testimonia comunque la peggiore temprabilità di questa composizione (2% Cu, 1.7% Cr) se paragonata alle altre due polveri P1 e P3.

4.2.3 Macro e microdurezze prova F6 (forno a C=0.73%, ventole 30 Hz, Trinv=175°C)

4.2.3.1 Campione 985



Composizione	HRA 60 (su denti)	HRC 150 (su piano)	HV0.2 superficie	HV0.2 a cuore
STD	72,4	36,5	795	585
P1	73,8	39,3	816	690
P2	58,0	12,0	384	396
P3	72,3	35,2	800	695

Tabella 4.2.4: macrodurezze HRA60, HRC150 e microdurezze HV0.2 superficiali e a cuore del campione 985. Prova F6

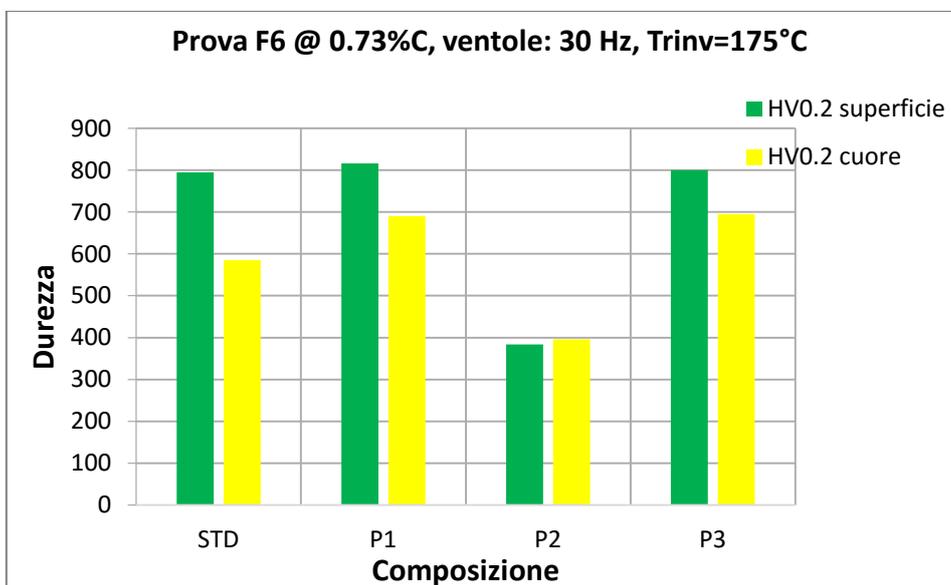
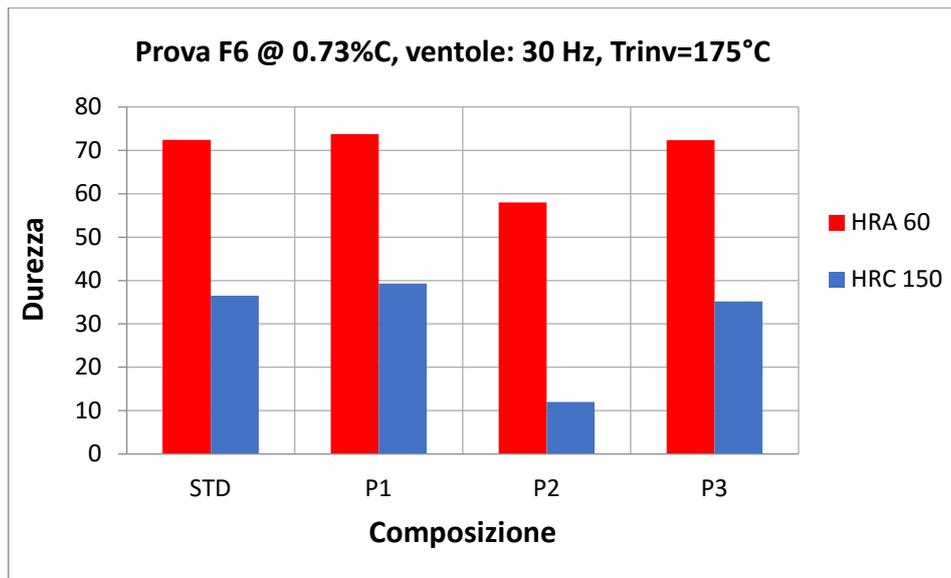


Figura 4.2.4: macrodurezze HRA60 e HRC150 (sopra) e microdurezze HV0.2 superficiali e a cuore (sotto) del campione 985. Prova F6

Le durezze HRA delle polveri P1 e P3 risultano paragonabili a quelle dello STD, e si attestano sui 72-74 HRA; anche le durezze HRC sono abbastanza paragonabili e sono comprese tra i 35,2 della P3 e i 39,3 della P1, mentre lo STD ha una durezza intermedia (36,5). La polvere P2 mostra ancora un netto calo di durezze, che si attestano sui 58 HRA e 12 HRC. Rispetto al trattamento precedente (Prova F4), ora si nota un guadagno di 2-3 punti HRA e 4-5 punti HRC per quanto riguarda le polveri P1, P3 e STD: in questo caso si è utilizzato un raffreddamento più drastico (30 Hz vs 19 Hz) ed una temperatura di rinvenimento più bassa (175°C vs 320°C). La polvere P2 al contrario, subisce pure una leggera diminuzione di durezza a seguito della prova F6. Per quanto riguarda le microdurezze superficiali HV0.2, anche in tal caso le polveri P1 e P3 sono confrontabili con la polvere STD

e si attestano sugli 800 HV0.2; la polvere P2 non raggiunge nemmeno i 400 HV0.2. Rispetto al trattamento precedente, ora si evidenzia un aumento di 100 punti HV0.2 per le polveri P1, P3 e STD, mentre la polvere P2 sembra non aver risentito del diverso trattamento effettuato dato che mostra all'incirca le stesse durezze. Le durezze HV0.2 a cuore fanno registrare un calo di un centinaio di punti rispetto alle durezze superficiali per le composizioni P1 e P3, mentre il calo appare più sensibile per la polvere STD (duecento punti HV0.2 inferiore a cuore); la polvere P2 non presenta alcuna differenza tra superficie e cuore, e in entrambi i casi la durezza si attesta poco al di sotto di 400 HV0.2.

4.2.3.2 Campione 728



Composizione	HRA 60 (su piano inferiore)	HRC 150 (su piano inferiore)	HV0.2 superficie	HV0.2 a cuore
P1	73,5	44,3	834	690
P2	61,8	25,8	373	396
P3	73,7	46,6	825	695

Tabella 4.2.5: macrodurezze superficiali HRA60, HRC150 e microdurezze HV0.2 in superficie e a cuore del campione 728. Prova F6

Le durezze HRA sono confrontabili con quelle rilevate sul 985 e si attestano sui 73-74 HRA per le P1 e P3, e circa sui 62 HRA per la P2 (+4 punti HRA). Le durezze HRC 150 mostrano un aumento sensibile per le P1 e P3 (rispetto al 985 a pari condizioni di trattamento) e fanno registrare valori compresi tra 44 e 46 HRC. Anche la P2 mostra un valore più elevato (più del doppio del 985) arrivando a circa 26 HRC. Questo guadagno sensibile è rilevabile solo nella scala HRC e non in quella HRA, ed è probabilmente dovuto ad una maggiore densificazione a livello superficiale avvenuta nel 728: infatti la durezza HRC risulta fortemente influenzata da variazioni di porosità poiché l'impronta va ad interessare un importante volume di materiale. Le durezze "reali" (microdurezze HV0.2), non influenzate dal contributo della porosità, sono tuttavia in pieno accordo con quelle rilevate sul 985, sia in superficie che a cuore.

4.2.3.3 Campione 993



Composizione	HRA60	HRC150	HV0.1 (superficie mozzo)
P1A	68,7	39,2	973
P2A	65,4	33,0	584
P3A	68,5	37,6	876
P1B	71,6	44,1	934
P2B	67,7	36,3	548
P3B	69,7	41,9	852

Tabella 4.2.6: macrodurezze HRA60 e HRC150; microdurezze superficiali HV0.1 misurate sul mozzo per i campioni 993

Per le composizioni P1 e P3 si possono osservare durezze HRA leggermente inferiori rispetto a quelle determinate sui campioni 728 e 985 a parità di trattamento termico. La composizione P2 esibisce durezze sempre inferiori alle P1 e P3, ma questa volta il gap risulta di soli 3-4 punti HRA; a livello di durezza reale (HV0.1 superficiale) tuttavia, cioè misurando la durezza della microstruttura al netto delle porosità, la polvere P2 fa registrare durezze ancora 300-400 punti inferiori a P1 e a P3: in particolare si sono rilevati 584 HV0.1 sulla P2A e 548 sulla P2B. Inoltre, è possibile notare macrodurezze leggermente più elevate sui campioni P.B rispetto ai campioni P.A: infatti, i campioni P.B sono stati compattati a pari densità rispetto alla polvere STD, mentre quelli P.A sono stati stampati a pari forza rispetto allo STD. E' logico quindi che i campioni P.B siano più densi (anche in superficie) dei corrispettivi P.A, e quindi la minore frazione di porosità superficiale faccia incrementare le macrodurezze (HRA60 e HRC150) rilevate.

4.2.3.4 Profili di microdurezza HV0.1 su sezioni di 728. Prova F6

Si riportano di seguito i profili di microdurezza HV0.1 realizzati su sezioni inglobate del 728, trattato con il ciclo F6, relativi alle tre composizioni P1, P2 e P3; per la composizione STD si è utilizzata una sezione di 985 per realizzare le misure di microdurezza. Sono state considerate sei quote diverse alle quali effettuare le impronte di durezza: 0 mm (superficie), 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mm (cuore); per ciascuna quota sono state effettuate sette impronte, i valori letti più grande e più piccolo sono stati scartati e dei restanti cinque valori è stata calcolata la media. La procedura di misura seguita è descritta dalla normativa ISO4498:2010.

Composizione P1 (0.5%C, 3%Cr, 0.5%Mo)

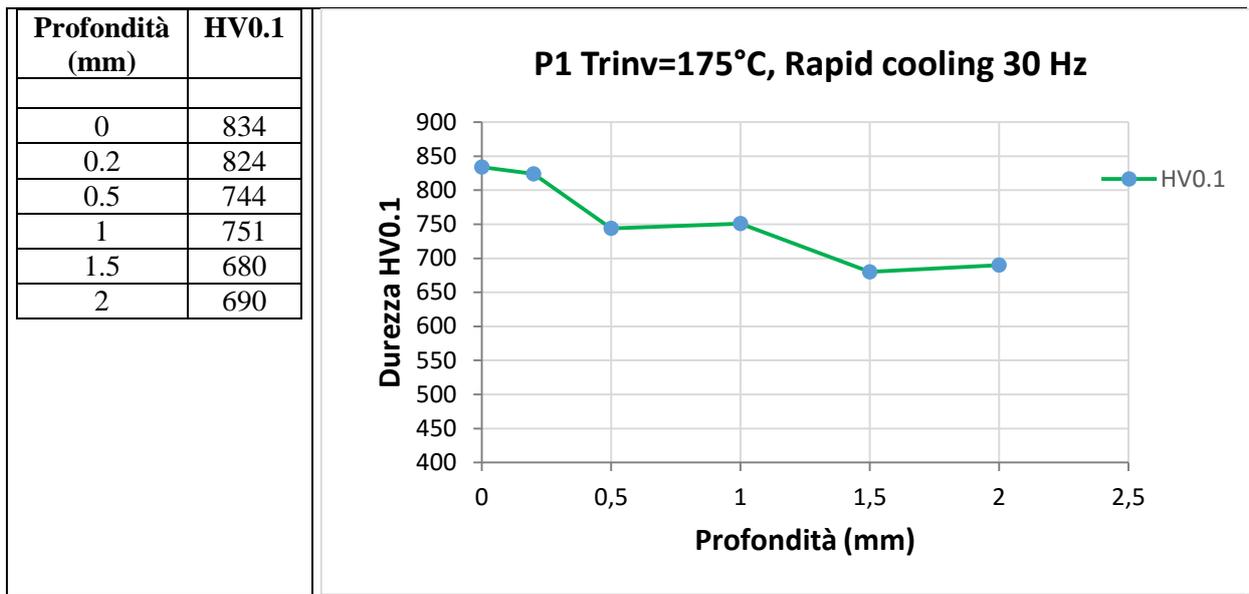


Figura 4.2.5: profilo di durezza HV0.1 per il campione P1

La composizione P1 mostra un profilo di durezza dall'andamento abbastanza regolare, privo di sbalzi repentini. Dalla superficie a 0.2 mm la durezza resta quasi invariata, subisce un calo di 80 punti passando a 0.5 mm (744), per poi mantenersi circa costante a 1.0 mm (751). Infine, procedendo verso il cuore del pezzo, la durezza si stabilizza attorno ai 680-690 HV0.1. Si può affermare che dalla superficie verso il cuore, le durezze sono relativamente uniformi e sono comprese in un range ristretto (680-834 HV0.1), indice che anche la struttura presente dovrebbe essere molto omogenea.

Composizione P2 (0.6%C, 1.7%Cr, 2%Cu)

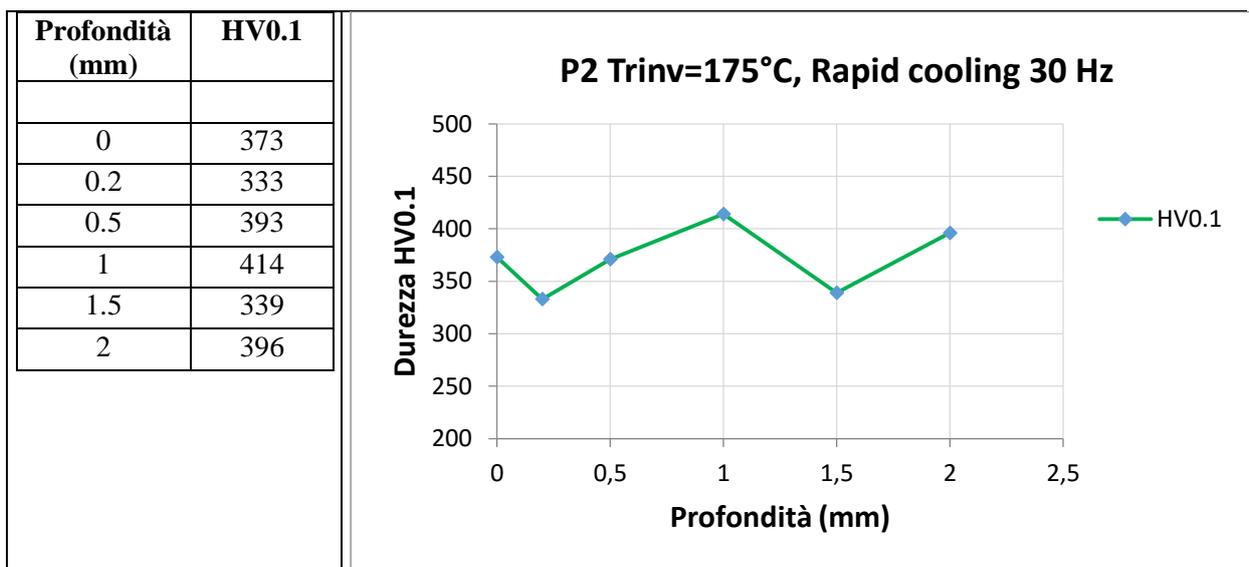


Figura 4.2.6: Profilo di durezza HV0.1 per il campione P2

Per quanto riguarda la composizione P2, si notano subito i valori nettamente più bassi rispetto alle altre tre composizioni: in questo caso le durezze si attestano tra i 330 e i 415 HV0.1. Non si evidenzia un andamento regolare procedendo dalla superficie a cuore, tuttavia le variazioni di durezza da una quota all'altra sono dell'ordine di 60-70 punti al massimo, pertanto non si osservano rilevanti differenze. La polvere P2 quindi mostra durezze molto simili in superficie e a cuore, e ciò dovrebbe riflettersi in una struttura omogenea a carattere perlitico

Composizione P3 (0.7%C, 1.8%Cr)

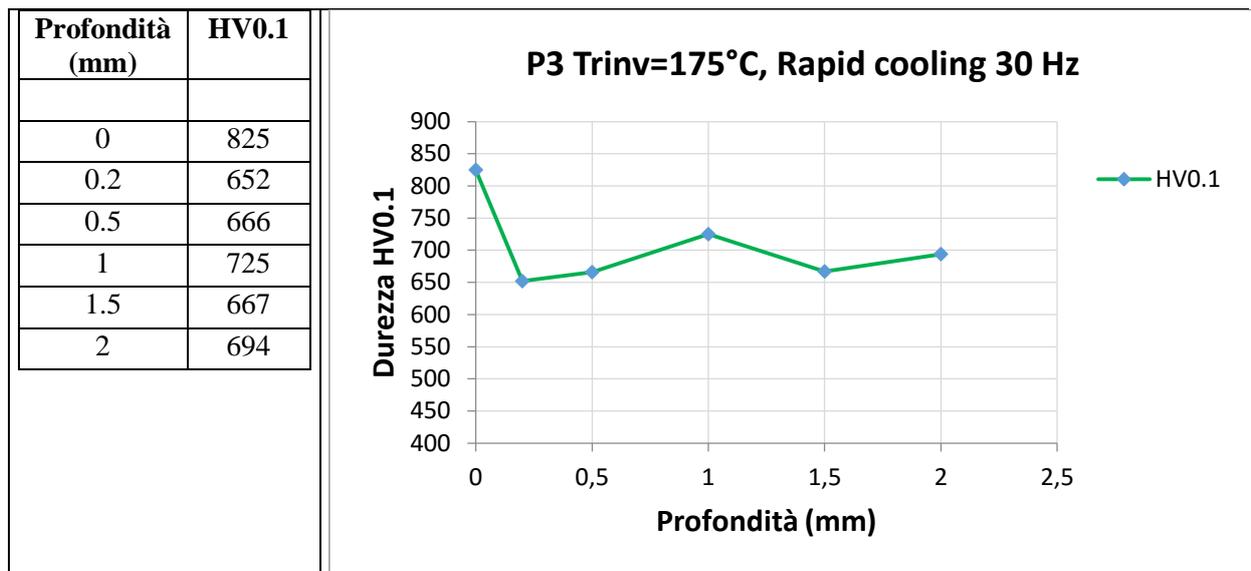


Figura 4.2.7: Profilo di durezza HV0.1 per il campione P3

Il campione di composizione P3 esibisce un brusco calo di durezza nel passaggio dalla superficie (825) a 0.2 mm (652), quindi rimane quasi costante a 0.5 mm, per poi tornare a salire di 60 punti HV0.1 a 1.0 mm (725). A 1.5 mm scende nuovamente a 667 e infine risale a 694 HV0.1 a cuore. L'andamento del profilo, come si può osservare, non è propriamente regolare, segno che la struttura stessa non cambia con continuità e ad una stessa quota ci può essere una moltitudine di strutture. Ad ogni modo i valori di durezza superficiale (825 HV0.1) e durezza a cuore (694 HV0.1) sono simili a quelli già riscontrati per la composizione P1 e testimoniano comunque una buona temprabilità.

Composizione STD (0.6%C, 2%Cu, 1.5%Mo)

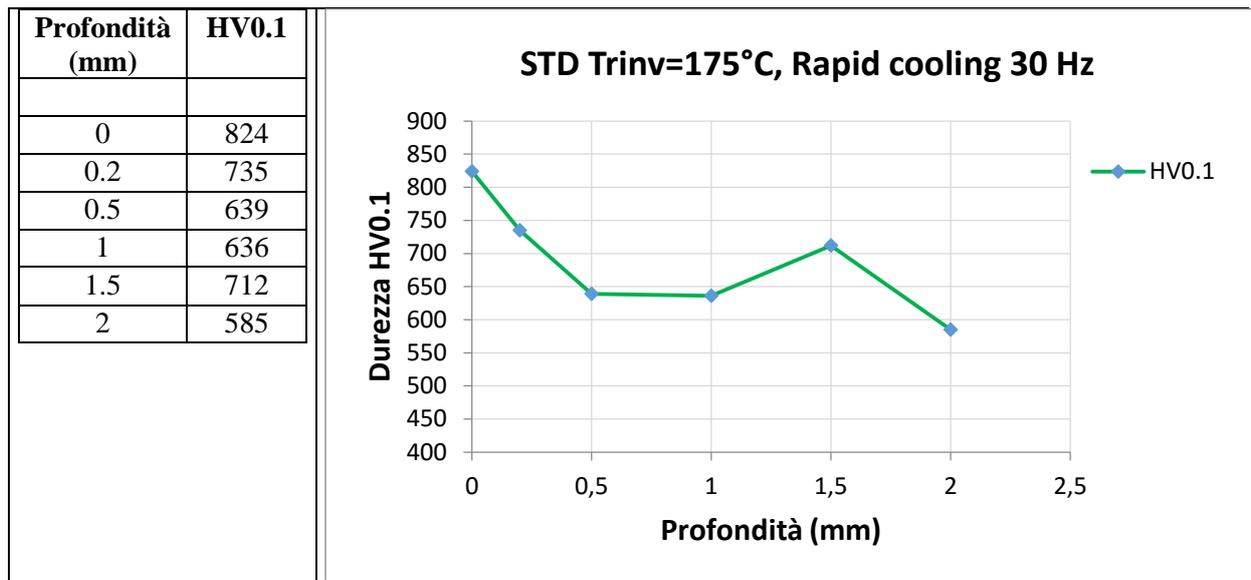


Figura 4.2.8: profilo di durezza HV0.1 per il campione STD

La polvere STD mostra una diminuzione continua di durezza dalla superficie a 0.5 mm, un mantenimento a circa 640 HV0.1 fino a 1.0 mm; poi la durezza riprende a crescere per portarsi a 712 HV0.1 a 1.5 mm e infine essa scende di nuovo fino a valori inferiori a 600 HV0.1 a cuore. Aldilà del picco di durezza manifestato a 1.5 mm, anche in questo caso la durezza superficiale (824) risulta simile a quella delle composizioni P1 e P3, mentre la durezza a cuore risulta un centinaio di punti più bassa (585).

4.2.4 Variazioni dimensionali

In questo paragrafo si esaminano le variazioni dimensionali avvenute in fase di sinterizzazione sui campioni 993 e 985, sinterotemperati tramite ciclo F6 (Ventole rapid cooling: 30 Hz, Temperatura di rinvenimento: 175°C). Le quote che sono state misurate sono indicate in rosso nei disegni rispettivi.

4.2.4.1 Campione 993

Composizione	Δ green-sintered (%)				
	H tot	Salto	Spessore dente	Q. rulli zona piena	Q. rulli zona vuota
P1A	+0.34	+0.35	+0.97	+0.22	+0.19
P2A	-0.35	-0.47	-0.65	-0.06	+0.01
P3A	+0.43	+0.94	+1.02	+0.22	+0.17

Tabella 4.2.7: variazioni dimensionali di alcune quote caratteristiche rilevate su campioni 993

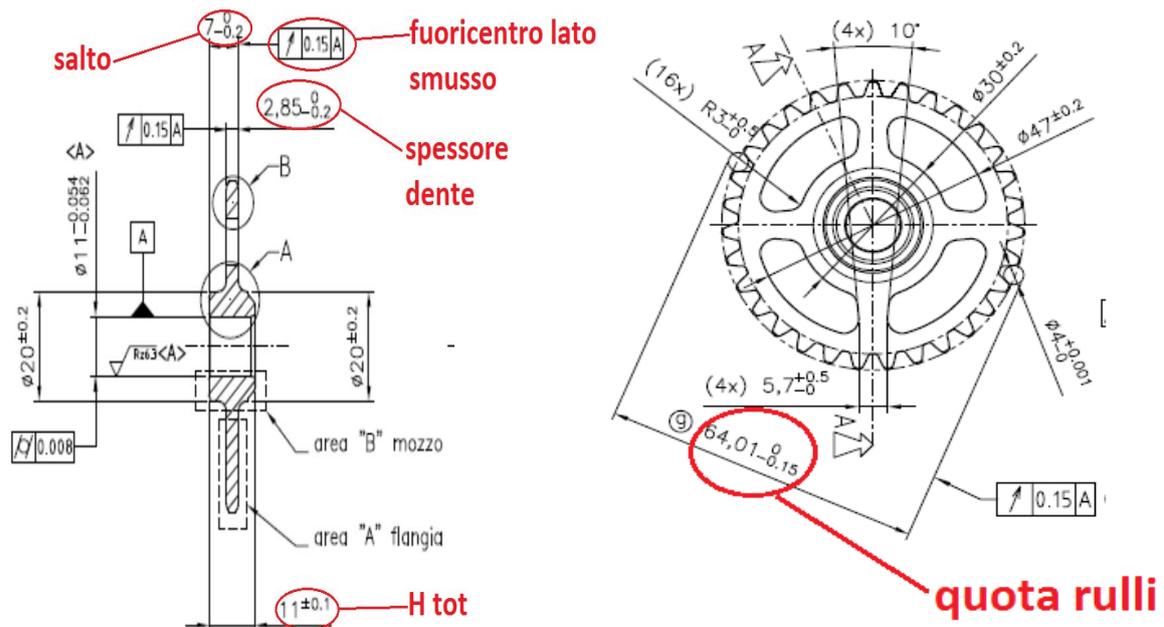


Figura 4.2.9: vista in sezione (a sx) e in pianta (a dx) del particolare 993 con le quote evidenziate in rosso che sono state misurate prima e dopo sinterizzazione

Dai rilievi dimensionali riportati in Tabella 4.2.7, il primo fatto da sottolineare è che le polveri P1 e P3 subiscono un'espansione dimensionale in fase di sinterizzazione, mentre la polvere P2 è caratterizzata da una contrazione. Per quanto riguarda l'altezza totale (H_{tot}) non sussistono particolari variazioni tra le tre composizioni; per quanto riguarda il "salto", la polvere P3 fa registrare un'espansione di quasi l'1%, mentre la P1 e la P2 sono al di sotto dello 0.5%; lo spessore dente subisce una variazione maggiore per le polveri P1 e P3 rispetto alla P2, che comunque manifesta un ritiro del -0.65%; infine, per quanto concerne la quota rulli, sia la polvere P1 sia la P3 esibiscono un aumento di dimensioni compreso tra lo 0.17% e lo 0.22%, la polvere P2 invece mostra una variazione dimensionale quasi trascurabile sia nella zona piena (corrispondente alle 4 razze, -0.06%) sia in quella vuota (+0.01%). Le variazioni maggiori si registrano per quanto riguarda lo spessore dente, in cui ci si avvicina all'1%; in tutti gli altri casi, le variazioni sono inferiori all'1%.

4.2.4.2 Campione 985

Composizione	Δ green-sintered (%)		
	H1	H2	H3
P1	+0.12	+1.53	+42.4
P2	-0.95	-1.89	-32.61
P3	+0.30	+0.76	+23.53
STD	-0.37	+0.23	+4.11

Tabella 4.2.8: variazioni dimensionali di alcune quote caratteristiche rilevate su campioni 985

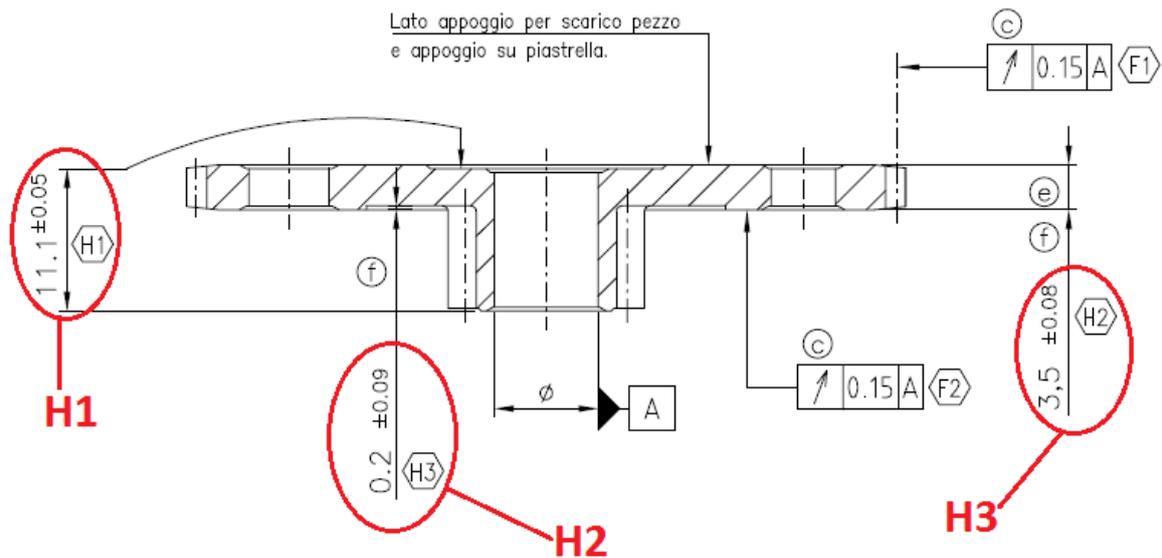


Figura 4.2.10: vista in sezione del 985 con le quote H1, H2 e H3 che sono state misurate prima e dopo sinterizzazione

Anche nel caso del 985 si può apprezzare che le polveri P1 e P3 si espandono in fase di sinterizzazione, mentre la polvere P2 subisce un ritiro; la polvere STD, a seconda della dimensione particolare considerata, produce un ritiro o un'espansione del componente. Per quanto riguarda la quota H1, ovvero l'altezza totale del pezzo, le variazioni dimensionali sono abbastanza contenute per tutte le composizioni, e sono comprese tra il +0.12% della P1 e il -0.95% della P2. Per quanto riguarda la quota H2, le variazioni dimensionali sono maggiori per la P1 e P2 (+1.53% e -1.89% rispettivamente) e risultano più contenute per la P3 e la STD (+0.76% e +0.23%). La quota H3 fa registrare delle variazioni molto importanti per tutte le composizioni: si va dal +4.11% della polvere STD (variazione minima), al +23.53% della P3, al -32.61% della P2, fino al +42.3% della P1. Pur essendo la quota H3 la più piccola delle tre esaminate (0.2 ± 0.09 mm), essa è quella che in proporzione subisce le variazioni più rilevanti. In conclusione, la polvere che si mostra nel complesso più stabile dimensionalmente, sembra essere quella Standard.

4.2.5 Prove di rottura denti

4.2.5.1 Campione 728. Prove F4 e F6

In questo paragrafo si riportano i dati ottenuti dalle prove di rottura sui denti del campione 728. Il ciclo di produzione abituale di questo componente prevede la compattazione con polvere avente 0.2% C, la sinterizzazione in forno impostato allo 0.2% C, la cementazione seguita da tempra e rinvenimento finale.

Dal momento che il 728 è stato stampato unicamente con le polveri al Cromo (P1, P2 e P3) e non con la polvere Standard, non è possibile stabilire un utile termine di paragone. Pertanto, si

confronteranno le prestazioni delle tre polveri al Cromo in funzione dei due trattamenti adottati (F4 e F6) e si valuterà se queste polveri da sinterotempra siano in grado di soddisfare i requisiti minimi di resistenza previsti a disegno.

- **Prova F4: forno a C=0.65%, ventole rapid cooling 19 Hz, Trinv=320°C**

Composizione	Momento di rottura (Nm)
P1	66,4 ± 3,7
P2	59,3 ± 4,6
P3	63,2 ± 4,9

Tabella 4.2.9: momento di rottura misurato sui campioni 728 dopo prova F4

- **Prova F6: forno a C=0.73%, ventole rapid cooling 30 Hz, Trinv=175°C**

Composizione	Momento di rottura (Nm)
P1	59,9 ± 4,1
P2	54,7 ± 6,0
P3	65,6 ± 10,2

Tabella 4.2.10: momento di rottura misurato sui campioni 728 prova F6

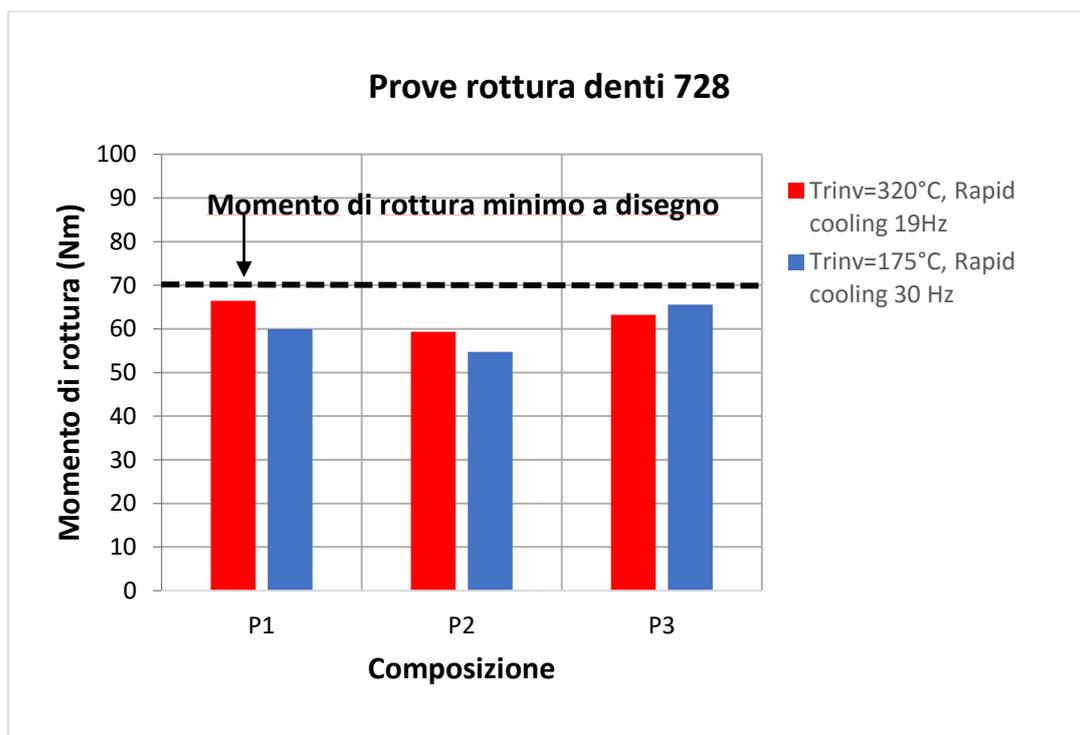


Figura 4.2.11: momento di rottura per il campione 728 in funzione del trattamento termico e della composizione

Il primo fatto che emerge dall'istogramma di Figura 4.2.11 è che tutte le tre polveri al Cromo considerate, indipendentemente dal trattamento effettuato, non raggiungono il momento di

rottura minimo specificato a disegno (70 Nm). Le polveri che più si avvicinano al target sono la P1 e la P3, che fanno registrare momenti di rottura compresi tra 60 e 66 Nm in entrambe le prove, mentre la P2 esibisce resistenze del 10% circa più basse. Si può notare inoltre come le polveri P1 e P2 manifestino un decremento di resistenza pari al 10% passando dal trattamento F4 (in rosso) al F6 (in blu); la polvere P3 invece mostra un debole incremento di resistenza (+3.6%) a seguito del trattamento di tempra più drastico e della temperatura di rinvenimento più bassa.

4.2.5.2 Campione 985. Prove F4 e F6

In questo paragrafo sono riportati i dati di rottura ricavati sui campioni 985. Questa volta, oltre alle tre polveri al Cromo, è stato possibile valutare anche la resistenza della polvere Standard, che abbiamo preso come riferimento. Come per il 728, anche per il 985 è stata tracciata la retta indicante la minima forza di rottura richiesta a disegno. Per la dentatura esterna (Z=91 denti), di cui è stata testata la resistenza, a disegno è prevista una forza di rottura del dente maggiore di 1500 N.

- **Prova F4: forno a C=0.65%, ventole 19 Hz, Trinv=320°C**

Composizione	Forza di rottura (N)
P1	1270 ± 108
P2	1339 ± 57
P3	1385 ± 93
STD	2339 ± 134

Tabella 4.2.11: forza di rottura denti per il campione 985 prova F4

- **Prova F6: forno a C=0.73%, ventole 30 Hz, Trinv=175°C**

Composizione	Forza di rottura (N)
P1	1046 ± 82
P2	1012 ± 68
P3	1172 ± 104
STD	1824 ± 163

Tabella 4.2.12: forza di rottura denti per il campione 985 prova F6

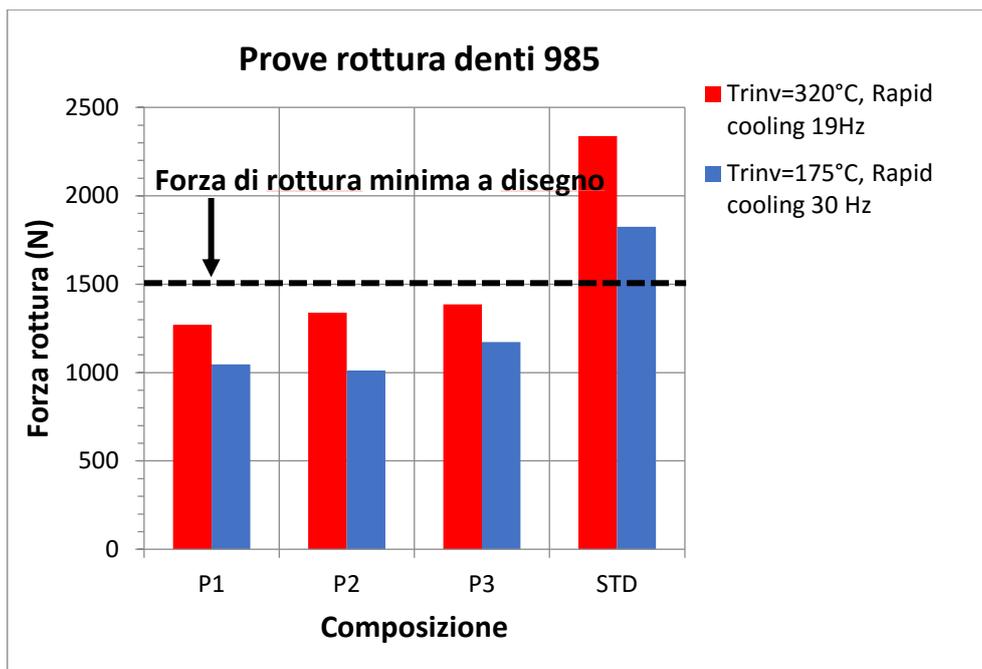


Figura 4.2.12: forza di rottura denti per il campione 985 in funzione del trattamento termico e della composizione

Dall'osservazione del grafico riportato in Figura 4.2.12 si deduce che le tre polveri al Cromo non raggiungono la minima forza di rottura richiesta (1500 N); quest'ultima viene invece abbondantemente superata dalla polvere STD. I valori maggiori di forza di rottura sono stati ottenuti a seguito della prova F4 (in rosso) e sono compresi tra i 1270 N della polvere P1 e i 1385 N per la polvere P3; la polvere STD fa registrare un valore medio pari a 2339 N, cioè quasi il 50% superiore a quello rilevato con le polveri al Cromo. Il trattamento F6 (in blu), comprendente una più bassa temperatura di rinvenimento, produce forze di rottura in tutti i casi inferiori rispetto al trattamento F4. Le polveri al Cromo (prova F6) esibiscono valori compresi tra 1000 e 1200 N circa, con ribasso rispettivamente del 17.6% per la P1, del 31.5% per la P2 e del 22.0% per la P3. Anche la polvere STD subisce un moderato calo di resistenza, stimabile in un -22%; ciononostante, fa registrare una forza di rottura (1824 N) ancora superiore a quella minima indicata a disegno.

Questo calo generalizzato di forza di rottura a seguito del trattamento F6, può essere spiegato con la velocità di raffreddamento più elevata in fase di tempra (30 Hz vs 19 Hz) e con la minore temperatura di rinvenimento adottata (175°C vs 320°C): ciò può aver prodotto una struttura eccessivamente dura e fragile, in larga parte martensitica, che per la bassa temperatura di rinvenimento non sarebbe riuscita a trasformarsi in prodotti più tenaci. Queste supposizioni andranno tuttavia verificate in seguito tramite osservazione al microscopio della microstruttura. Resta da spiegare pure la netta differenza riscontrata tra i campioni contenenti Cromo in lega (P1, P2, P3) e quelli esenti da Cromo (STD): indipendentemente dal trattamento effettuato, i pezzi contenenti Cromo hanno mostrato una scarsa resistenza,

inspiegabile se si considera l'effetto di rafforzamento fornito dal Cromo in lega, che avrebbe quantomeno dovuto eguagliare la resistenza offerta dalla polvere Standard.

4.2.6 Osservazione microstrutturale

L'osservazione al microscopio della struttura è stata condotta su sezioni del 728 per quanto riguarda le tre polveri al Cromo, e su una sezione di 985 per quanto riguarda la composizione STD. Nella figura seguente è indicata la sezione di taglio del 728 e la denominazione di alcune zone di interesse richiamate in sede di analisi delle strutture.

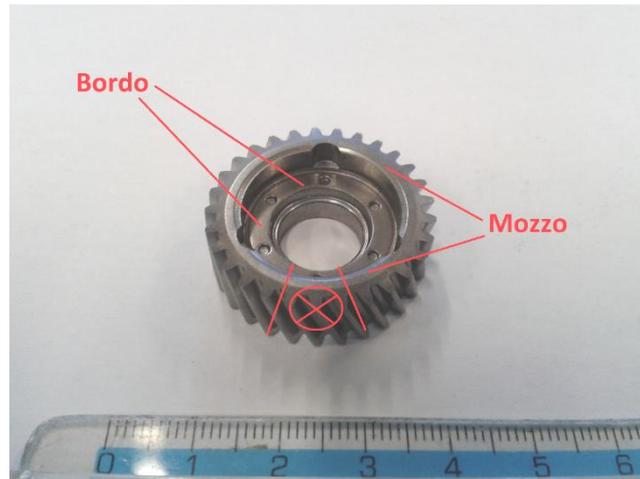


Figura 4.2.13: indicazione delle zone del mozzo e del bordo considerate in sede di analisi microstrutturale. La sezione di taglio è pure indicata

4.2.6.1 Campioni prova F4

Composizione P1 (0.5%C, 3%Cr, 0.5%Mo)

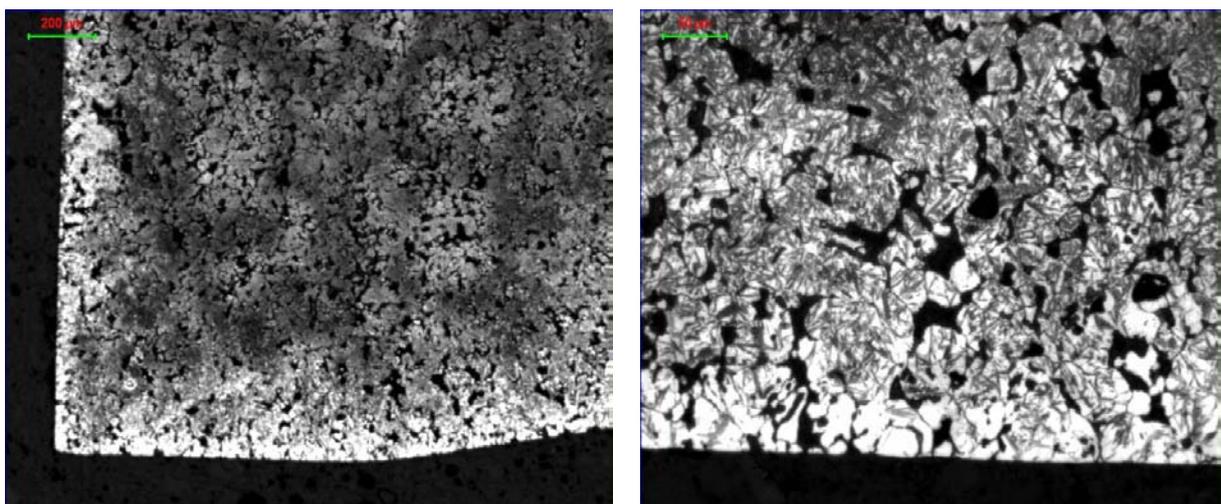


Figura 4.2.14: superficie del bordo a 50x (sx) e a 200x (dx)

Da queste prime due foto a 50x e a 200x sembra che la superficie del pezzo abbia subito una certa decarburazione, data la presenza del caratteristico strato chiaro superficiale. Procedendo

verso l'interno, la struttura appare (relativamente) più omogenea. Dall'immagine a destra a 200x si può dedurre che lo strato a ridosso della superficie, per i primi 50 μm , è caratterizzato in realtà da austenite residua con ridotta presenza di martensite; a mano a mano che ci si addentra verso l'interno della sezione, gli aghetti di martensite si fanno sempre più frequenti fino a interessare quasi tutta la superficie osservata. L'individuazione dello strato decarburato non trova di fatto conferma nelle misure di microdurezza eseguite, in quanto uno strato del genere dovrebbe dar luogo a durezza sensibilmente più basse degli 800 HV0.1 rilevati.

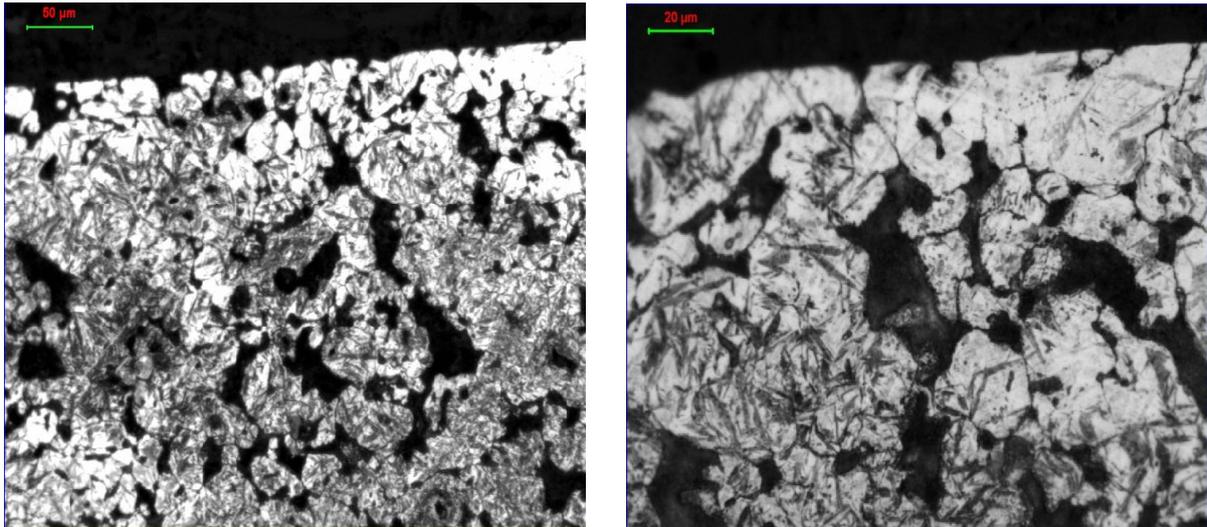


Figura 4.2.15: superficie del mozzo a 200x (sx) e a 500x (dx)

Dalle foto su riportate si deduce che questo graduale mutamento di struttura da superficie a cuore (austenite residua-martensite) è presente anche in altre zone del campione, nel caso specifico ad esempio nella zona del mozzo.

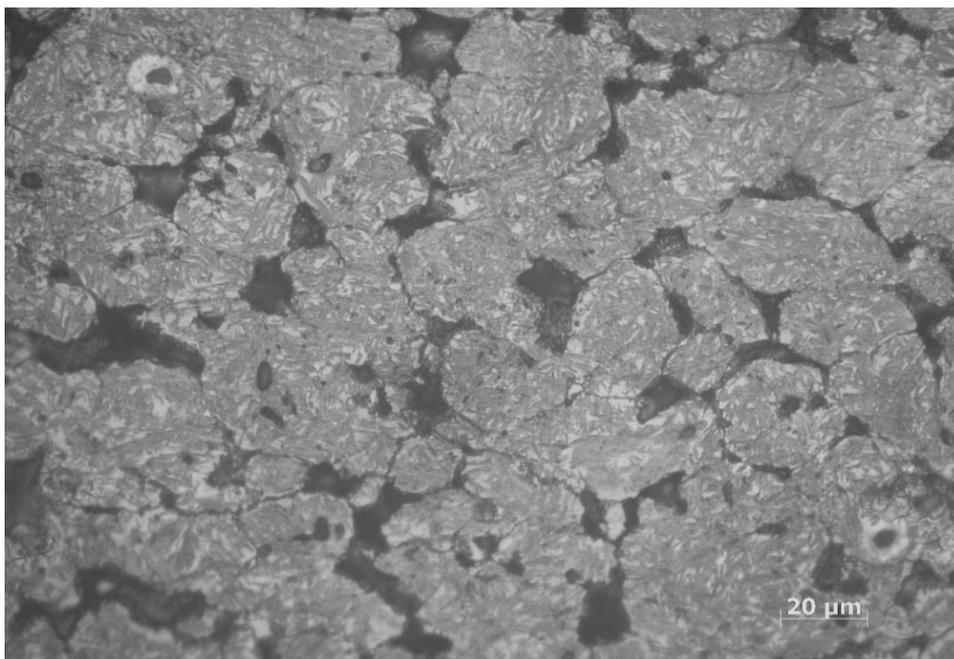


Figura 4.2.16: zona intermedia tra superficie e cuore osservata a 500x

In Figura 4.2.16 è rappresentata una zona intermedia tra la superficie e il cuore del pezzo: si vede che la struttura è prevalentemente martensitica ad aghetti, seppure compaia ancora qualche zona di matrice più chiara (austenite residua), specie a ridosso delle porosità.

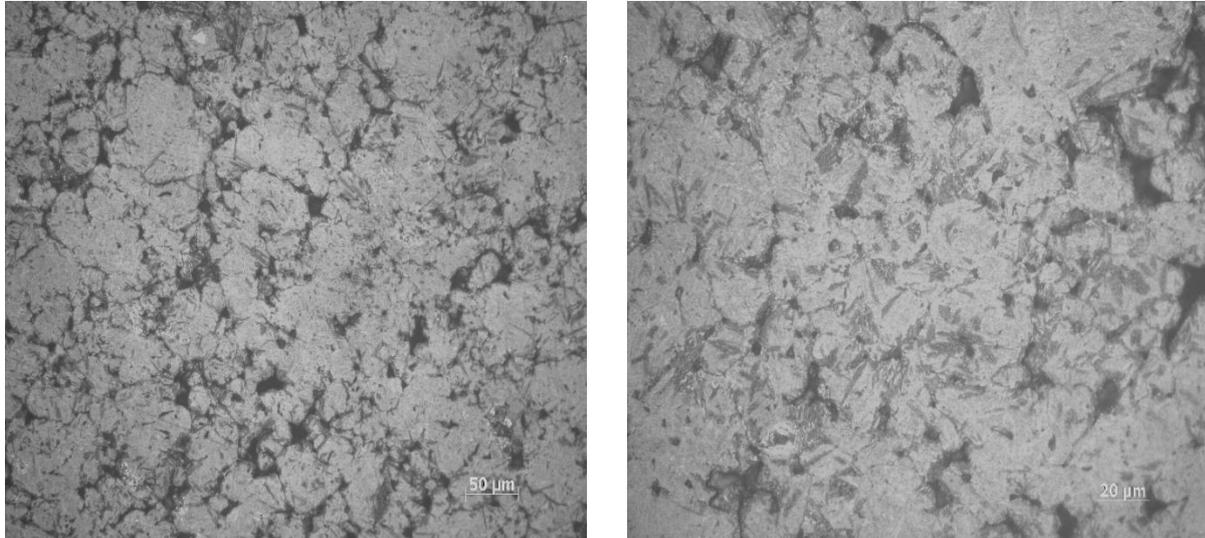


Figura 4.2.17: raffigurazione del cuore a 200x (sx) e a 500x (dx)

La struttura a cuore si presenta perlopiù bainitica con qualche traccia di martensite aciculare ancora distinguibile.

Composizione P2 (0.6%C, 1.7%Cr, 2%Cu)

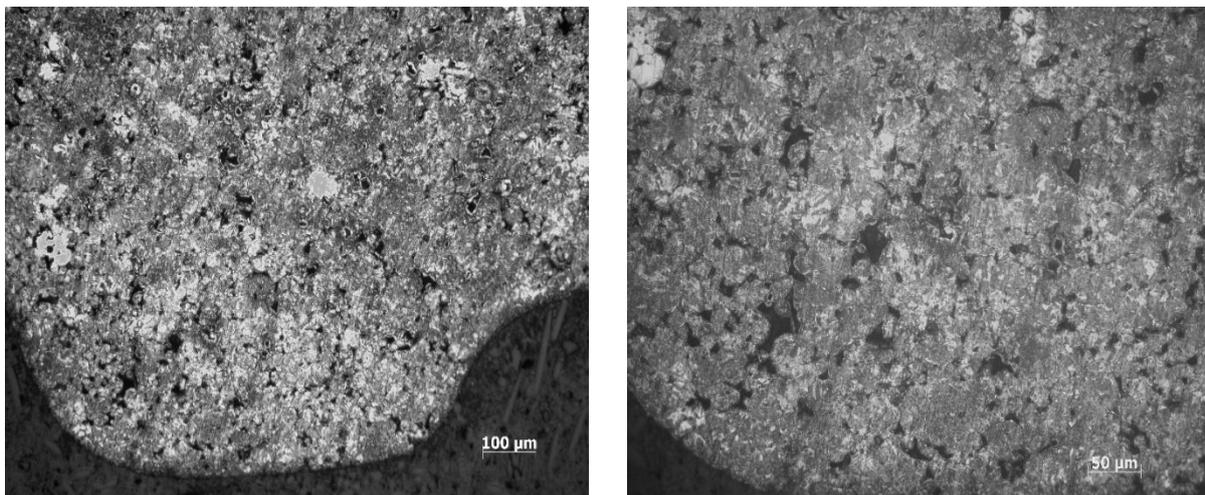


Figura 4.2.18: visione della superficie del bordo a 100x (sx) e a 200 (dx)

La zona superficiale non appare molto omogenea e si possono notare diverse isole chiare emergere in una matrice più scura. Non compaiono comunque neanche in questo caso evidenti segni di decarburazione in prossimità della superficie.

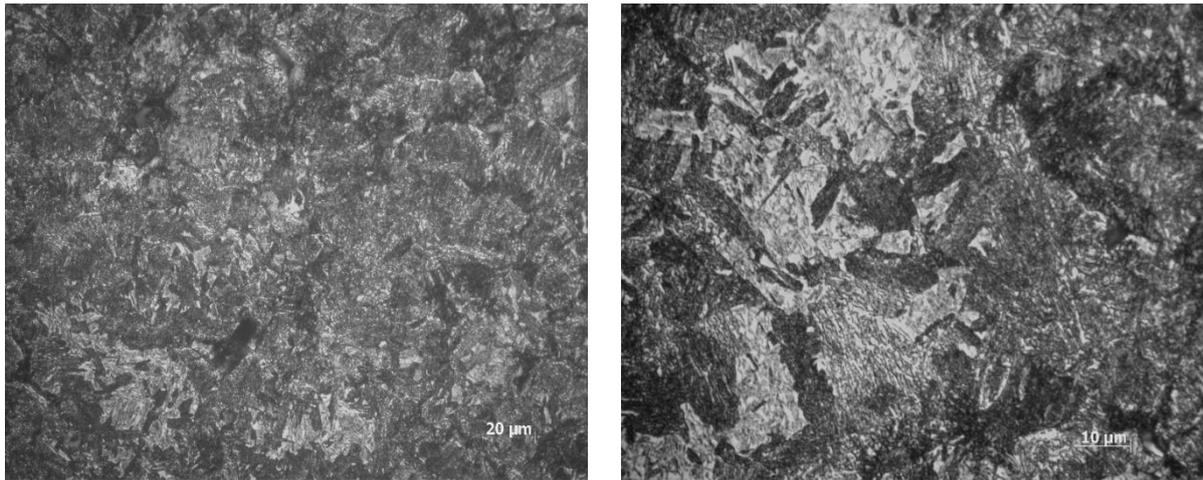


Figura 4.2.19: cuore a 500x (sx) e a 1000 (dx)

Anche a cuore la struttura non si presenta affatto uniforme, piuttosto è costituita da un misto di ferrite e perlite. Le durezze rilevate in superficie e a cuore, attorno i 400 HV0.2, sono in accordo con la struttura rilevata; non si riconoscono invece strutture martensitiche o bainitiche.

Composizione P3 (0.7%C, 1.8%Cr)

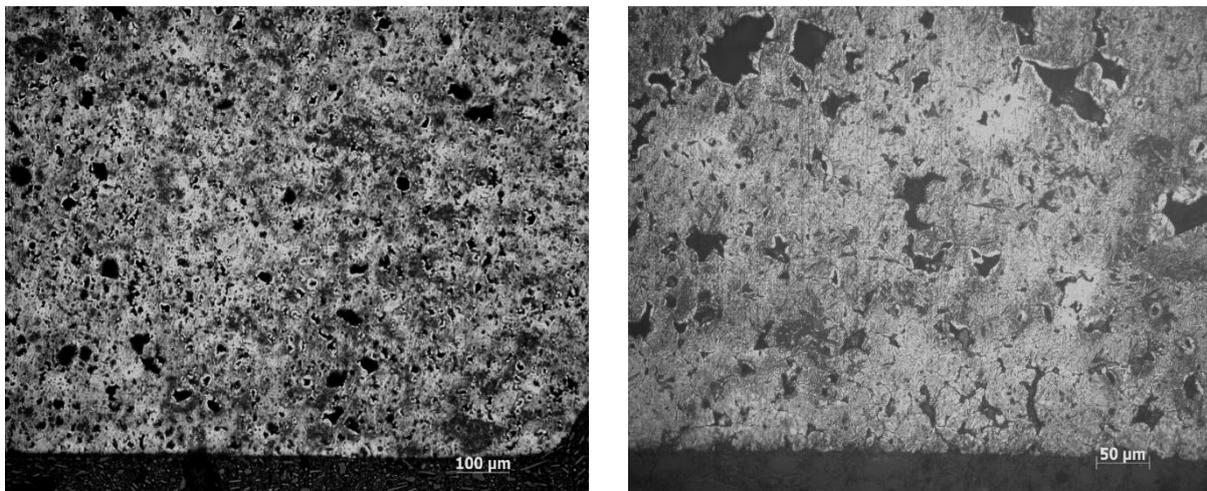


Figura 4.2.20: superficie del bordo osservata a 50x (sx) e a 200x (dx)

Dalle immagini d'insieme rappresentanti la superficie, non si riconoscono strati decarburati né segni particolari di ossidazione. La struttura globalmente non appare del tutto omogenea.

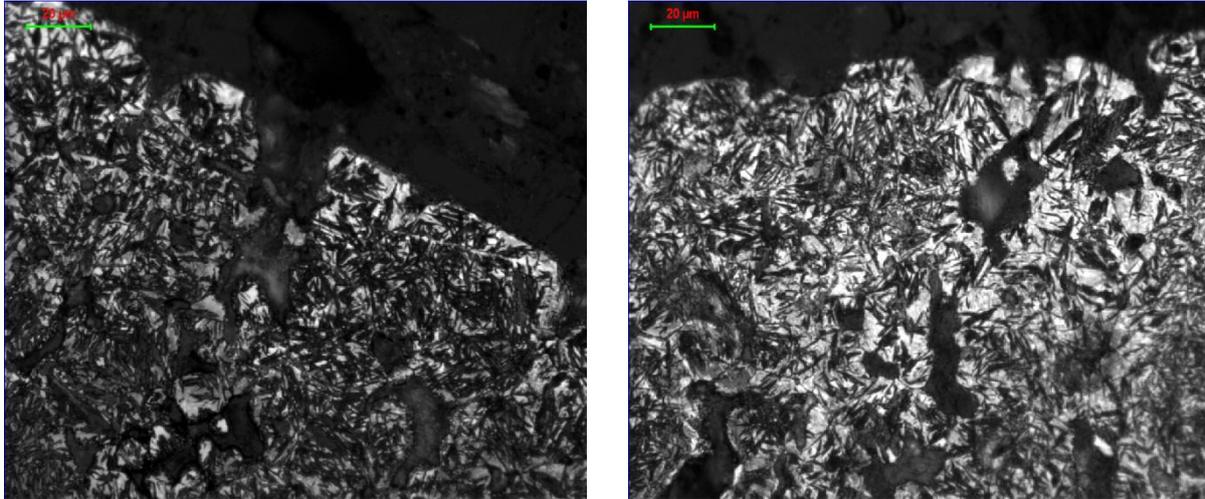


Figura 4.2.21: due immagini a 500x raffiguranti la struttura nei pressi della superficie

Le immagini in Figura 4.2.21 a 500x permettono di apprezzare chiaramente la formazione di martensite aghiforme a ridosso della superficie, accompagnata da una certa frazione di austenite ritenuta, e la transizione a bainite procedendo verso l'interno.

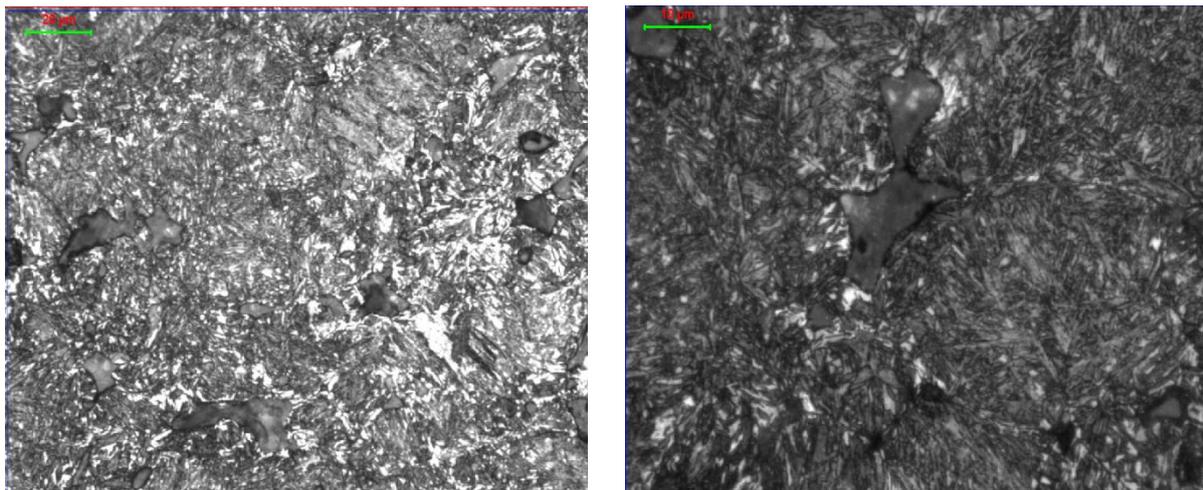


Figura 4.2.22: struttura del cuore a 500x (sx) e a 1000x (dx)

A cuore la struttura si presenta molto omogenea ed è costituita essenzialmente da martensite rinvenuta, di aspetto differente da quella riscontrata in superficie.

4.2.6.2 Campioni prova F6

Composizione P1 (0.5%C, 3%Cr, 0.5%Mo)

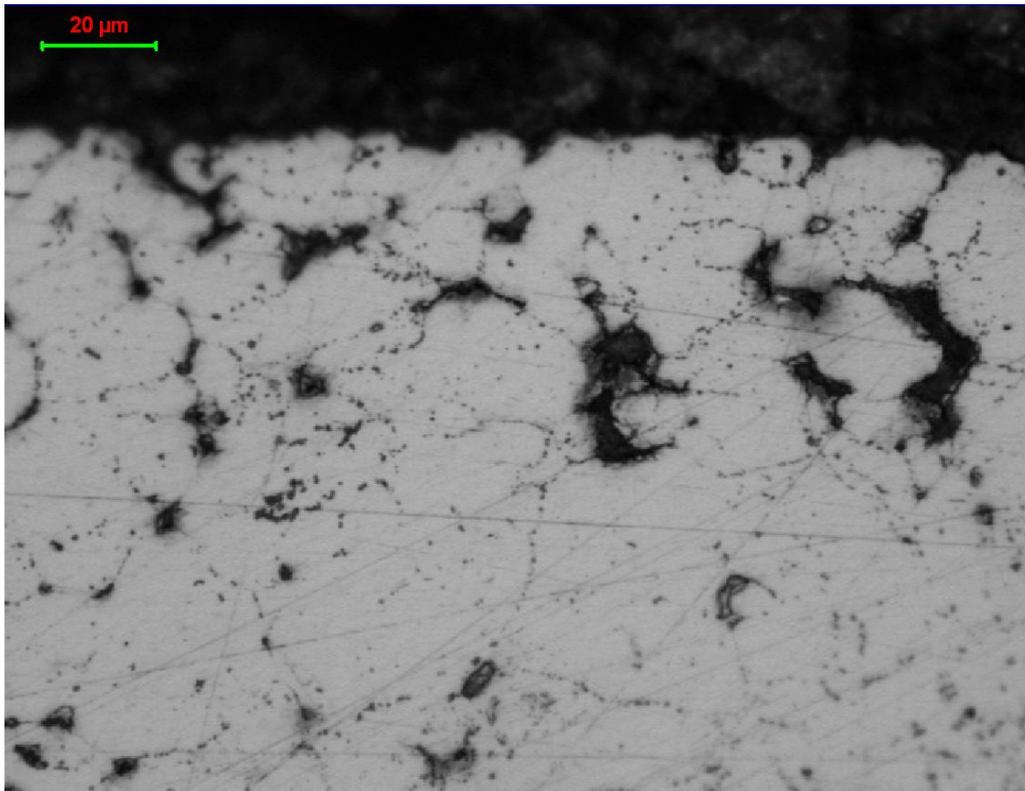


Figura 4.2.23: superficie del bordo vista a 500x

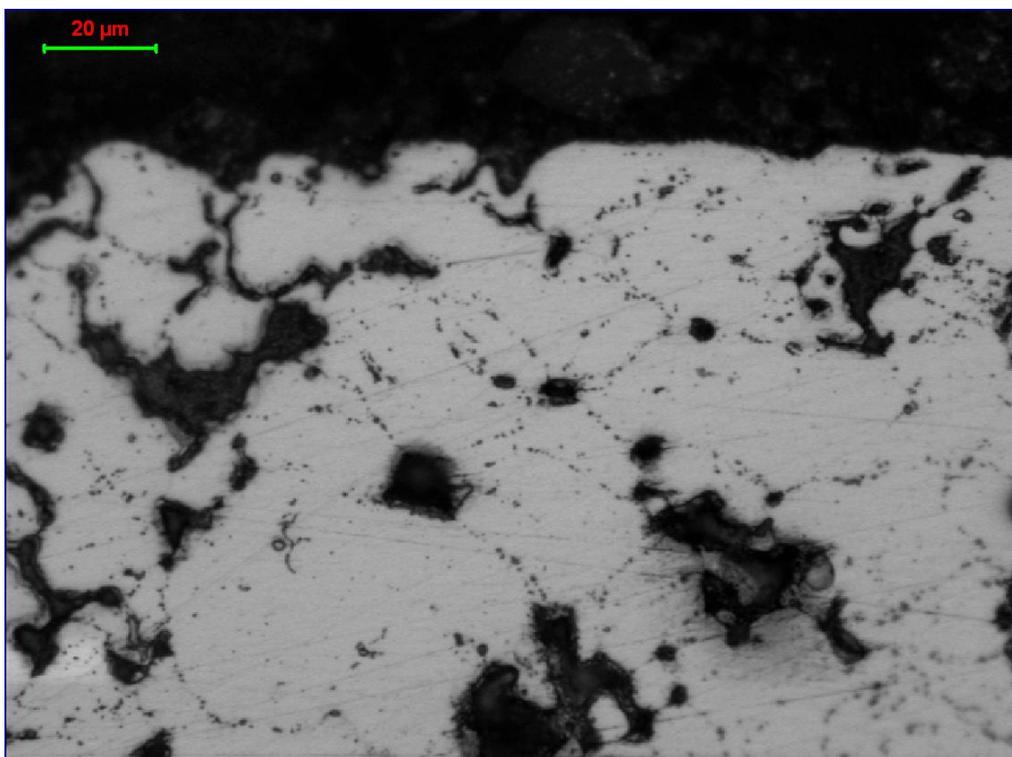


Figura 4.2.24: superficie del mozzo osservata a 500x. Si distinguono parecchi ossidi

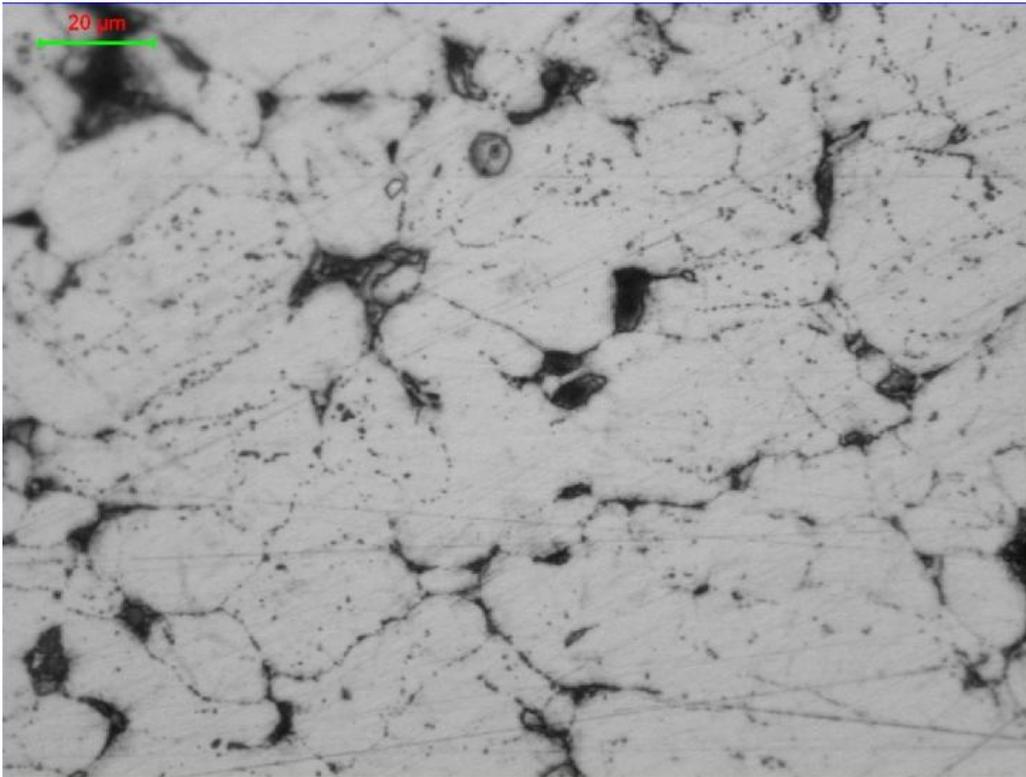


Figura 4.2.25: immagine del cuore a 500x. Anche qui vi sono abbondanti ossidi

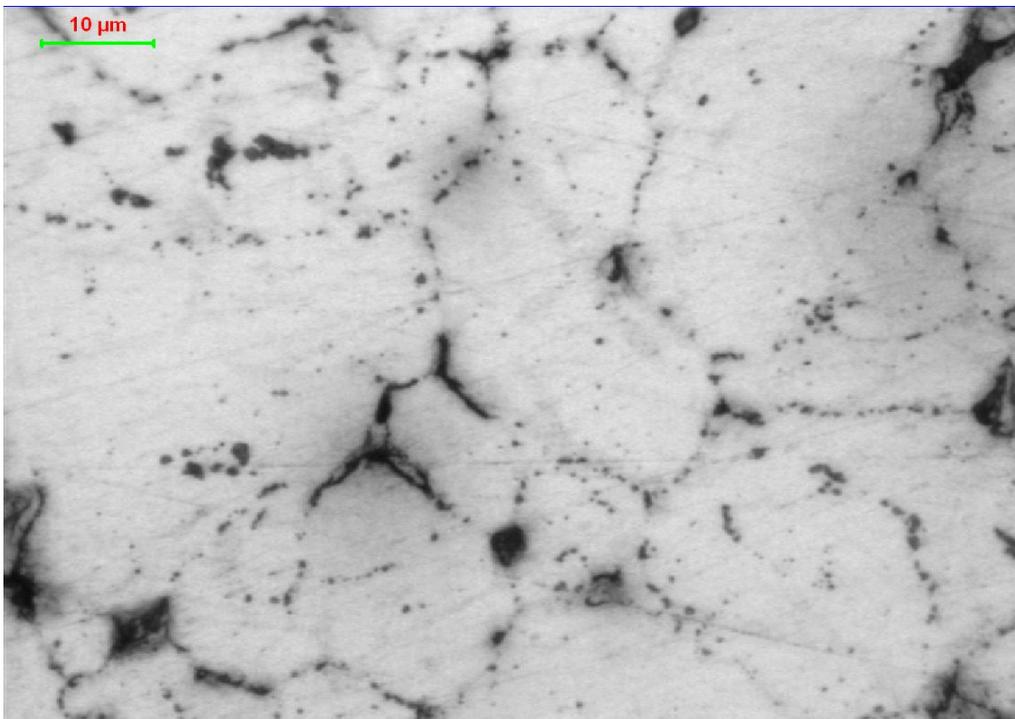


Figura 4.2.26: rappresentazione del cuore a 1000x; si notino le catene allineate di ossidi

Da queste immagini si evidenzia la formazione di numerosi pallini scuri tanto nella zona superficiale quanto a cuore. Queste formazioni sarebbero identificabili con ossidi di Cromo e ossidi misti (Fe, Cr, Mn), come si vedrà in seguito con la microanalisi effettuata al SEM. Alcuni di essi sono distribuiti casualmente all'interno della matrice, altri invece sono allineati e sembrano riprodurre il contorno dei grani. Queste immagini quindi testimoniano la presenza di ossidazione intergranulare, aspetto che non era ancora emerso nei campioni osservati in precedenza (prova F4). Nonostante l'esecuzione di attacchi ripetuti con Nital 2, non si è riusciti a mettere in evidenza la microstruttura del campione P1; solo l'ossidazione è emersa nitidamente.

Composizione P2 (0.6%C, 1.7%Cr, 2%Cu)

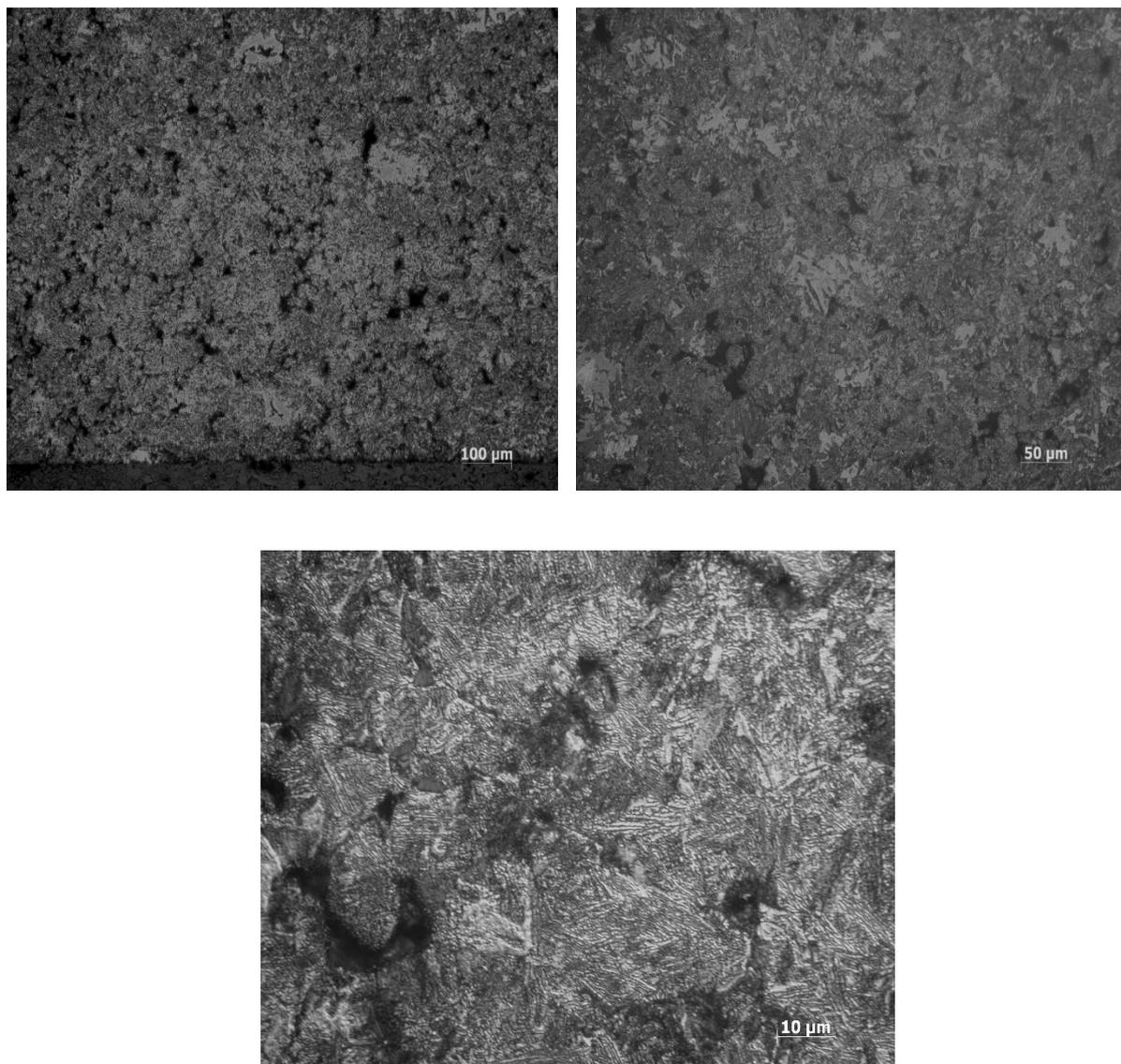


Figura 4.2.27: tre immagini della superficie, riprese a 100x (alto sx), a 200x (alto dx) e a 1000x (basso)

La superficie è costituita principalmente da perlite con alcune regioni disperse, più o meno grandi e dalla forma spigolosa, di tipo ferritico. Non si segnalano particolari decarburazioni, né la presenza di ossidi come nel campione P1.

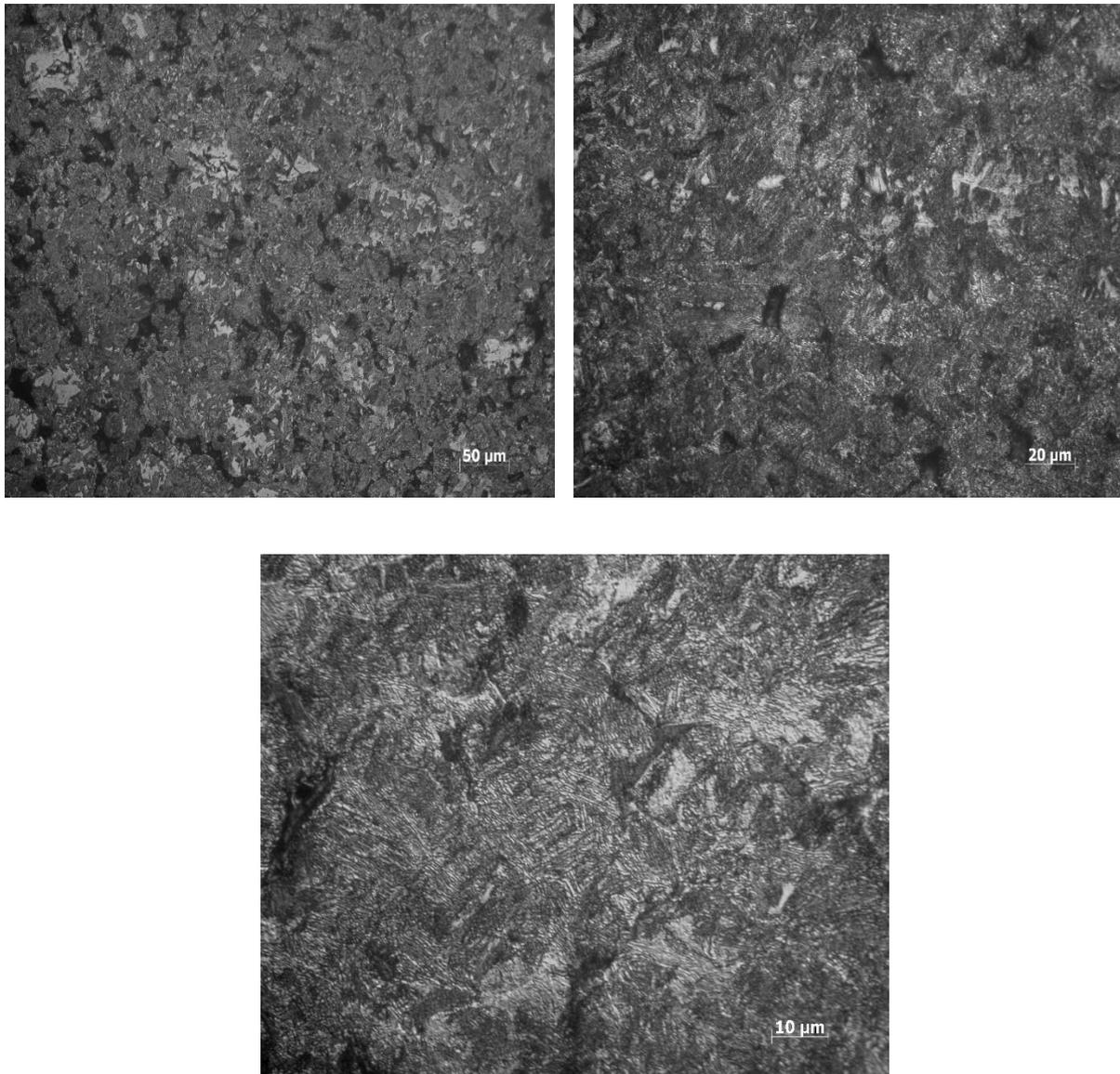


Figura 4.2.28: tre immagini del cuore, riprese a 200x (alto sx), a 500x (alto dx) e a 1000x (basso)

A cuore la struttura si presenta molto simile a quella già incontrata in superficie; anche qui compare qualche area chiara ferritica, mentre per il resto la matrice è di natura perlitica. Questa omogeneità di strutture incontrate in superficie e a cuore, spiega l'uniformità di durezze misurate in sezione nel campione P2 (728 F6).

Composizione P3 (0.7%C, 1.8%Cr)

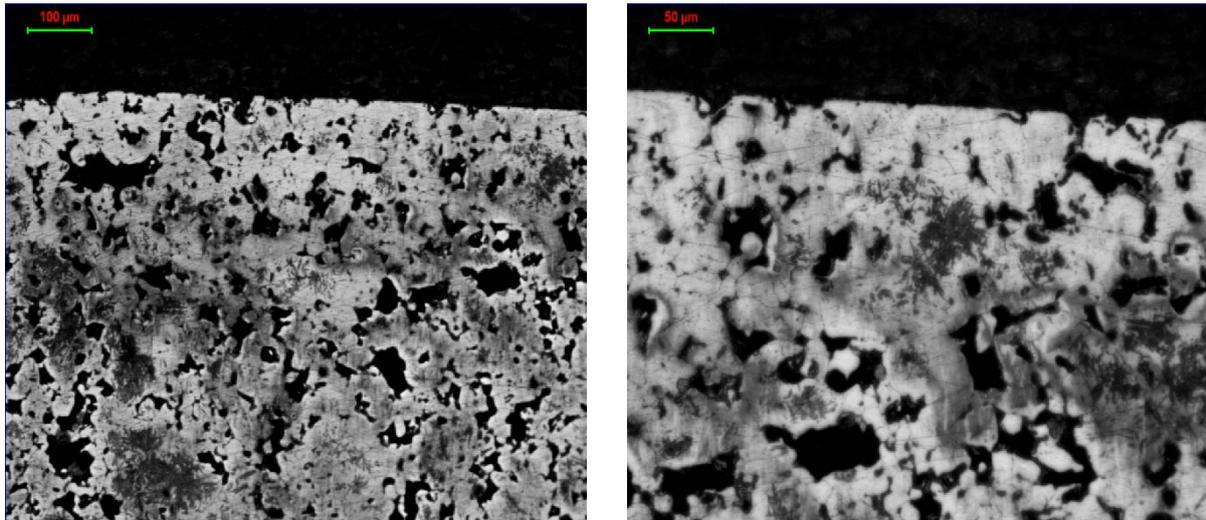


Figura 4.2.29: superficie del mozzo osservata a 100x (sx) e a 200x (dx)

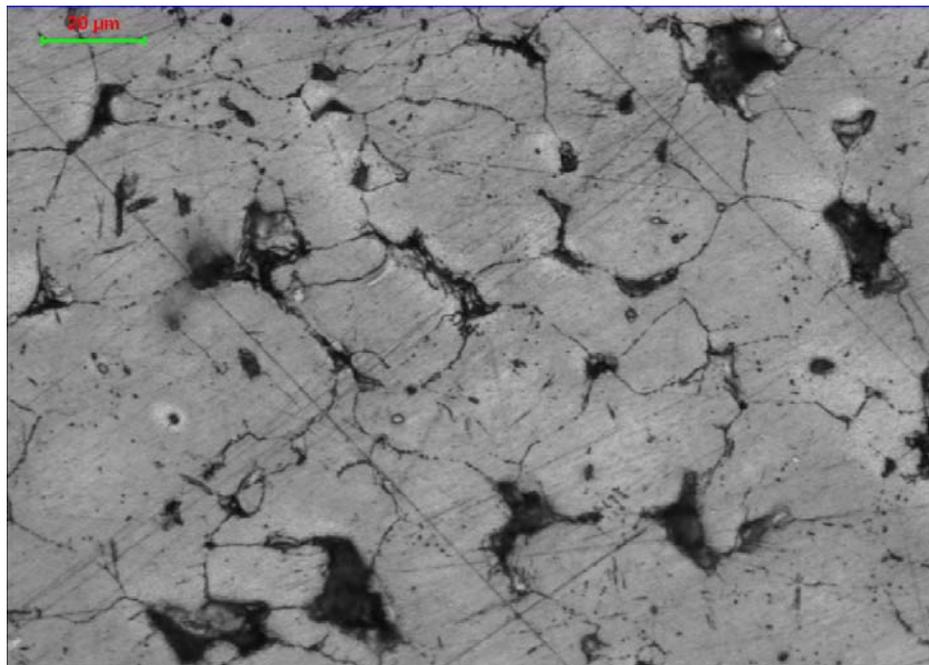


Figura 4.2.30: superficie del mozzo vista a 500x

Le prime due immagini della superficie riportate in Figura 4.2.29, non mostrano una struttura particolarmente omogenea; nello specifico, si riconoscono alcuni agglomerati di martensite (mazzetti) distribuiti in modo casuale all'interno della matrice. Dall'immagine a maggiori ingrandimenti si può osservare che i bordi grano sono stati evidenziati dall'attacco; a differenza del campione P1, in questo caso si apprezzano molti meno ossidi, che solo in parte seguono il contorno dei grani. In effetti è lecito pensare che la composizione P3, avendo un tenore di Cr in lega inferiore rispetto alla P1 (1,8% Cr vs 3% Cr), abbia avuto meno Cromo in

grado di reagire con i componenti ossidanti dell'atmosfera e quindi minori possibilità di sviluppare ossidi.

Dalle immagini a 100x e 200x si può notare che la struttura a cuore è solo parzialmente trasformata; si riconoscono infatti dei mazzetti di martensite comparire in alcune zone da una matrice più chiara. Inoltre si noti come la stessa matrice non sia uniforme, ma abbia un'alternanza di zone più chiare e di zone più scure.

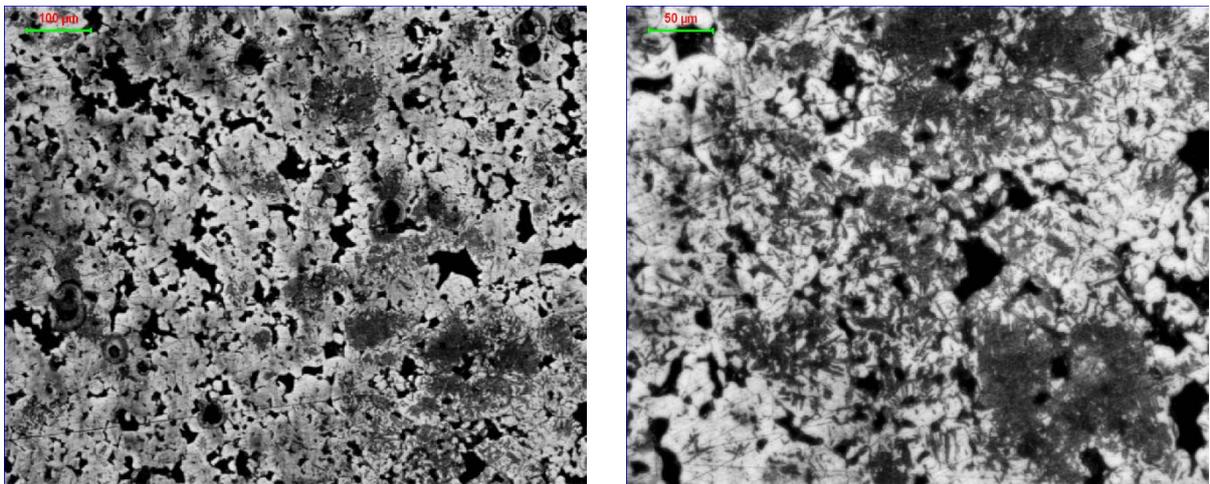


Figura 4.2.31: cuore del mozzo a 100x (sx) e a 200x (dx)

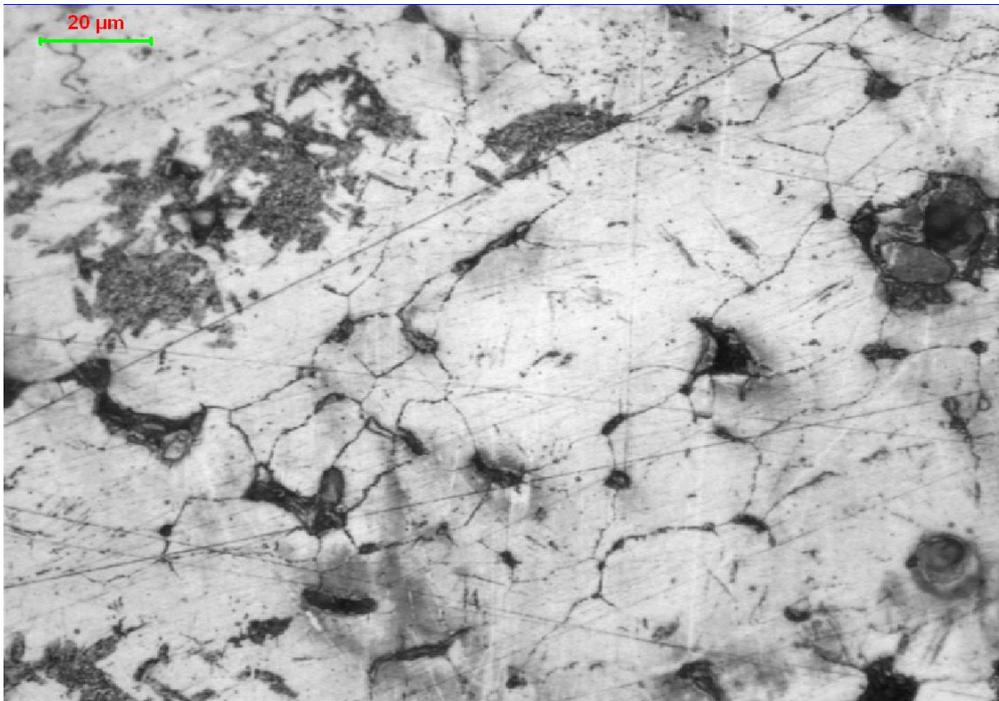


Figura 4.2.32: cuore del mozzo rappresentato a 500x

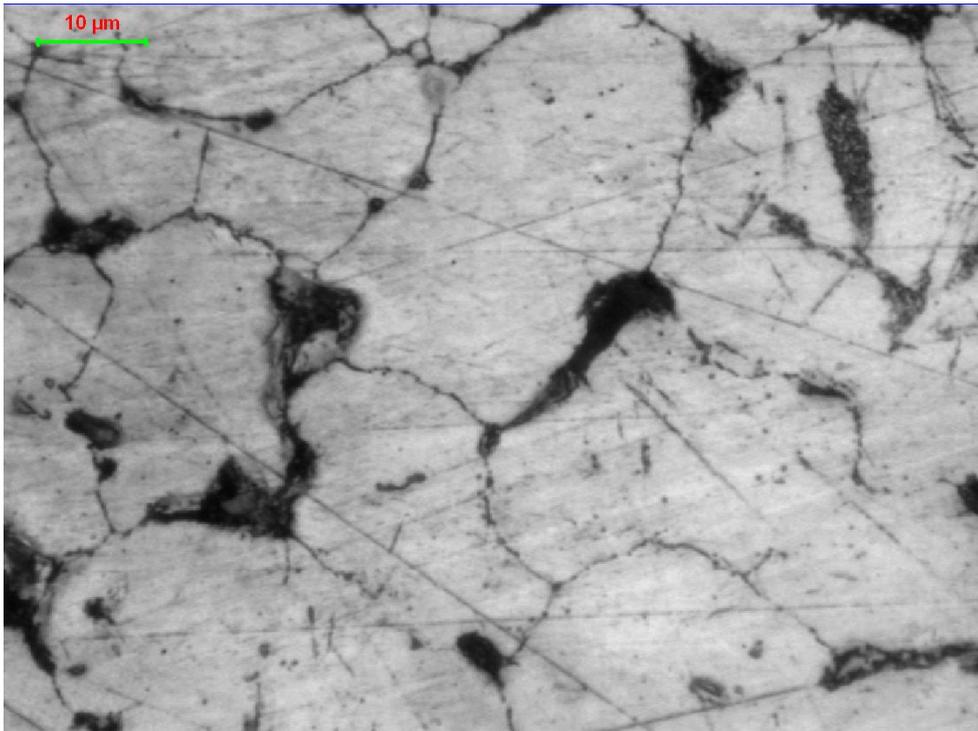


Figura 4.2.33: particolare dei bordi grano a cuore a 1000x

Anche a cuore si possono notare chiaramente i bordi grano messi in evidenza dall'attacco chimico; tuttavia non si avverte la massiccia presenza di ossidi come avvenuto nel caso P1 e l'acciaio appare relativamente "più pulito". Dall'immagine a 200x si osserva ancora una parziale trasformazione del cuore in martensite e una parziale permanenza di austenite residua. La sensazione è che in fase di sinterizzazione non sia avvenuta un'omogenea distribuzione degli elementi in lega, i quali avrebbero in qualche misura segregato.

Composizione STD (0.6%C, 2%Cu, 1.5%Mo)

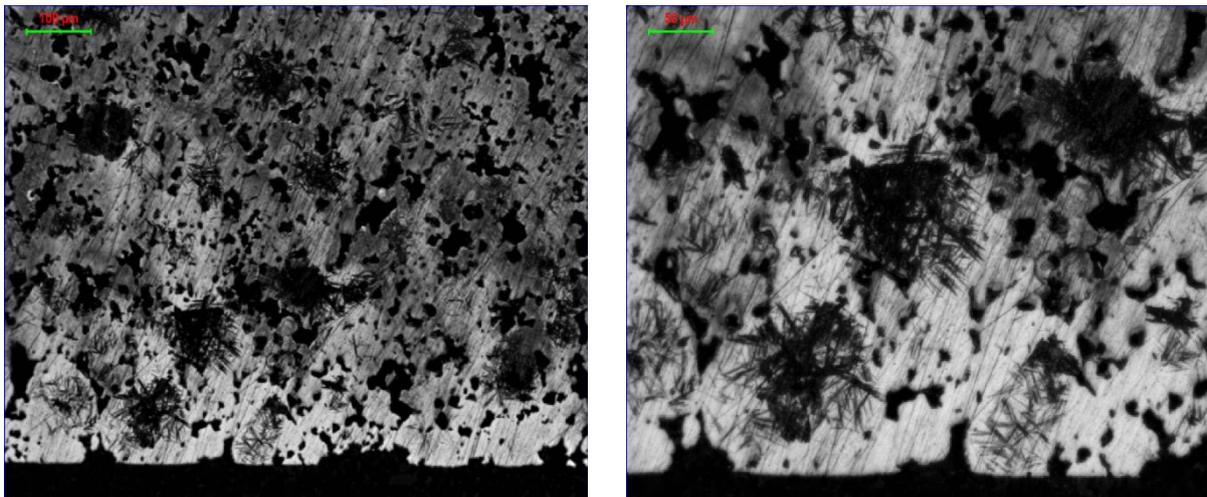


Figura 4.2.34: immagini della superficie d'appoggio del campione a 100x (sx) e a 200x (dx)

Come si può vedere dalle prime due immagini, sulla superficie inferiore del pezzo compare un bordo chiaro, dello spessore di 100 μm circa, che farebbe pensare ad una decarburazione. Si può notare inoltre la presenza di aghetti di martensite, raggruppati a formare dei mazzetti, sia nello strato superficiale sia procedendo verso l'interno, dove la matrice si fa progressivamente più scura. Da rilevare la distribuzione casuale dei mazzetti di martensite.

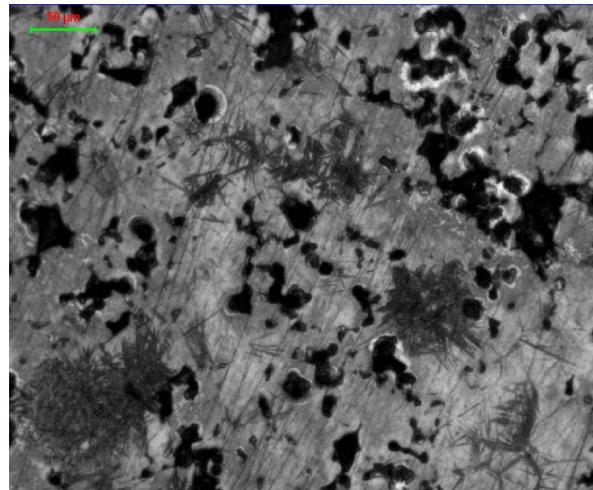
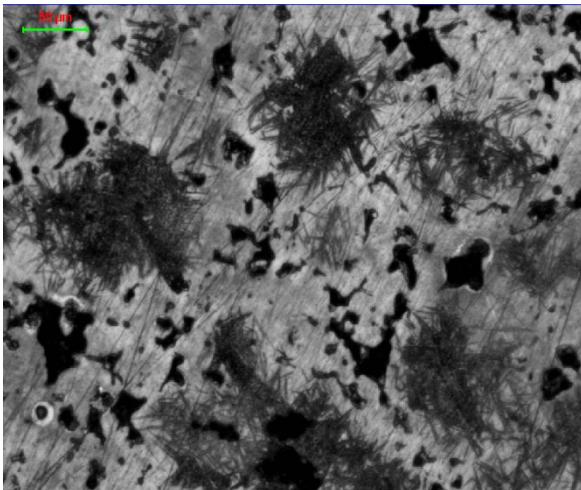
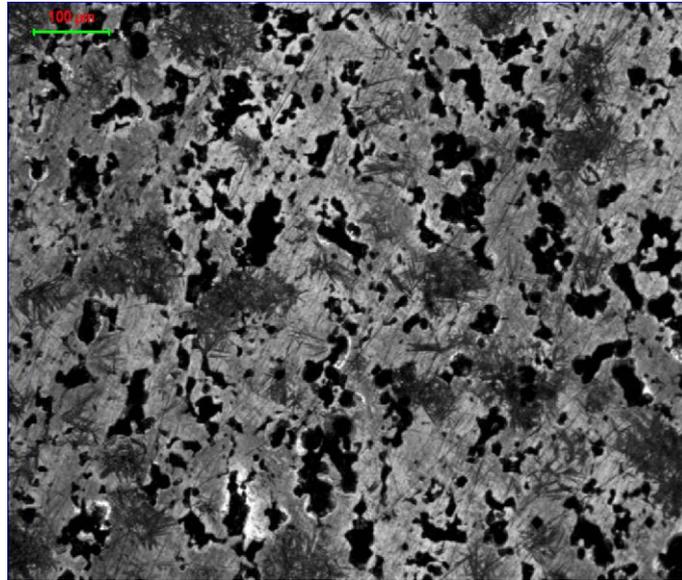


Figura 4.2.35: visione d'insieme del cuore a 100x (sopra) e due visioni a 200x (sotto)

A cuore della sezione la struttura non si differenzia molto da quella rilevata in superficie: anche in tal caso si osservano dei mazzetti di martensite aghiforme dispersi casualmente nella matrice, e un colore più chiaro della matrice stessa localizzato al contorno dei pori. La struttura ad ogni modo non appare del tutto uniforme pure a cuore.

4.2.7 Osservazione al SEM e spettri EDS su campioni prova F6

In questo paragrafo vengono analizzate al microscopio elettronico a scansione alcune sezioni dei campioni trattati durante la prova F6. In particolare, si intende rivelare la presenza di strutture particolari (ossidi, carburi, inclusioni) nella matrice e identificarne la natura tramite microanalisi con la sonda EDS. Inoltre, viene indagata la composizione della matrice per osservare la distribuzione dei principali elementi alliganti e identificare eventuali segregazioni. Per ciascuna struttura evidenziata e per alcune porzioni di matrice vengono riportati gli spettri EDS e, a complemento, l'analisi della composizione chimica. E' bene chiarire che l'analisi chimica fornita è semi-quantitativa, quindi non è da ritenere accuratissima; quello che interessa, al di là dei valori precisi, è avere un'idea qualitativa degli elementi maggiormente presenti.

4.2.7.1 Composizione STD (0.6% C, 1,5% Mo, 2% Cu)

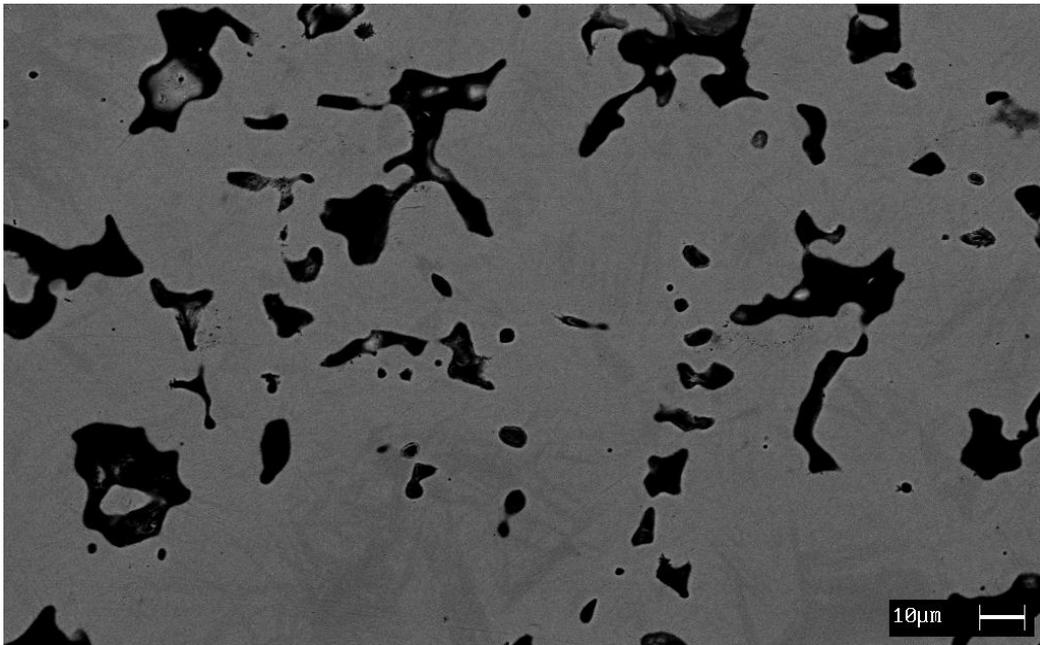


Figura 4.2.36: foto a 500x ad elettroni retrodiffusi del campione STD

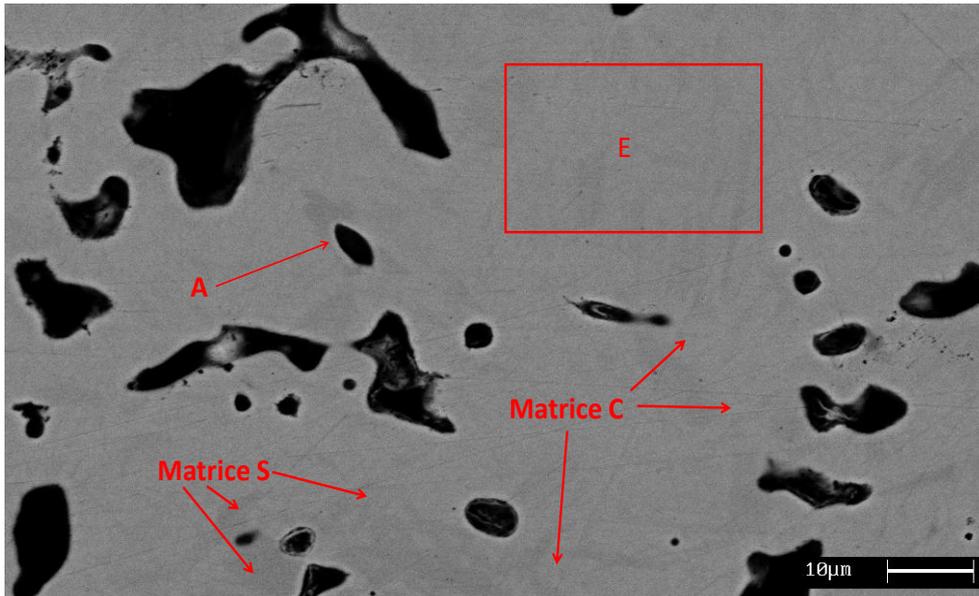
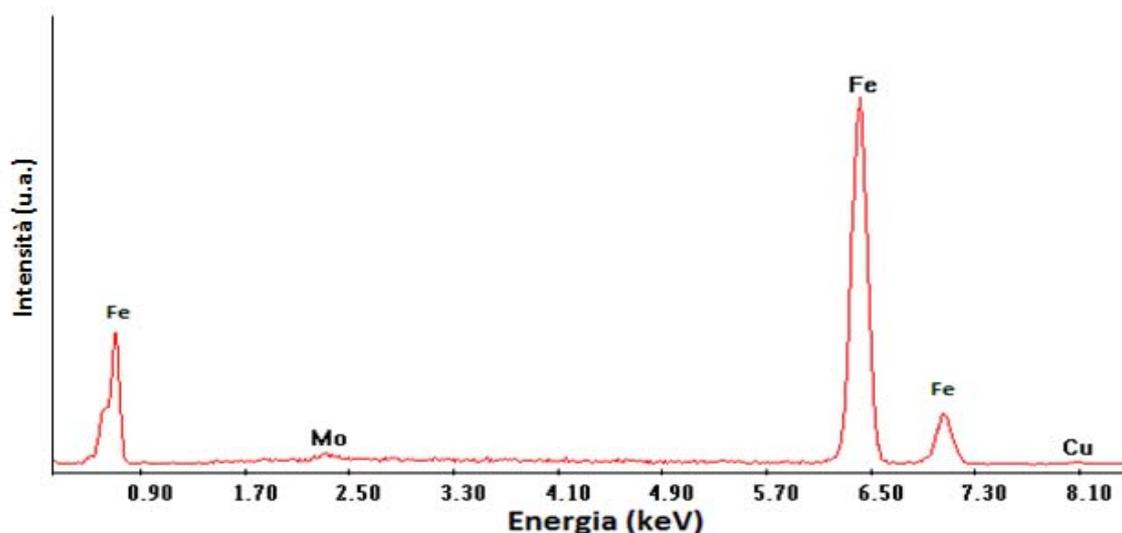


Figura 4.2.37: foto a 1000x ad elettroni retrodiffusi della zona di analisi del campione STD

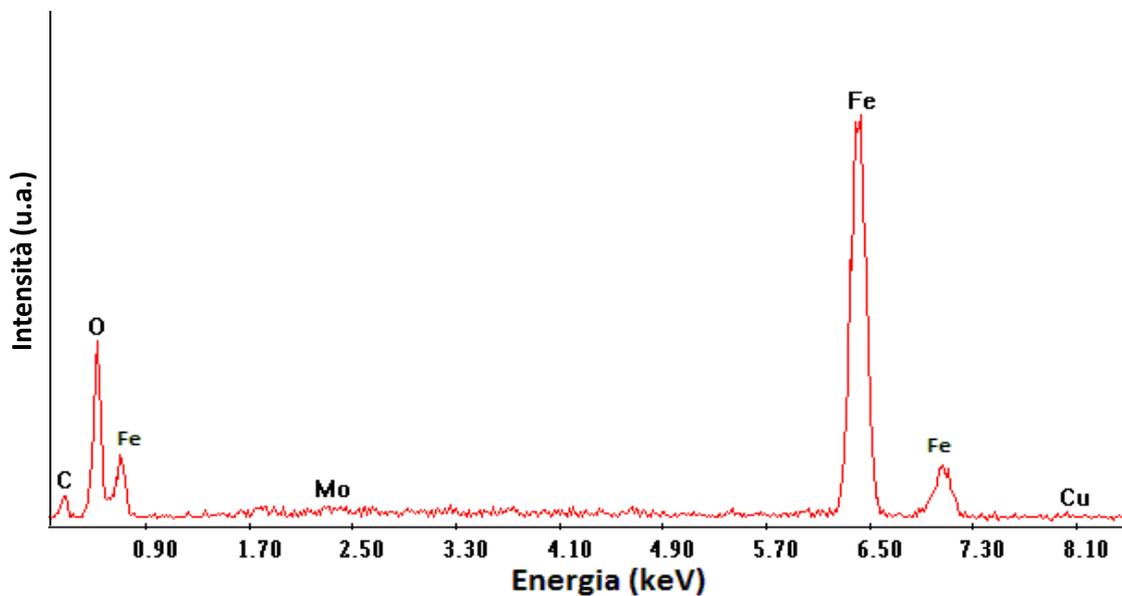
Si può notare, in particolare dalla prima foto ottenuta da elettroni retrodiffusi a 500x, la presenza di due fasi all'interno della matrice: una fase più chiara (Matrice C) ed una più scura (Matrice S). La microanalisi effettuata su queste due fasi e su una zona estesa della matrice (E) comprendente entrambe le fasi, non ha fatto registrare particolari differenze di composizione. Si riporta di seguito lo spettro EDS ricavato sulla zona estesa della matrice (riquadro E), essendo quelli della Matrice C ed S equivalenti. La microanalisi effettuata sulla zona E ha rilevato la presenza di poco meno del 2% di Cu e di Mo, risultati in accordo con la effettiva composizione della polvere STD; il resto è costituito da Fe.



%Mo	%Cu	%Fe
1.9	1.95	96.15

Figura 4.2.38: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa "E"

L'inclusione a goccia indicata con "A" nella parte centro-sinistra dell'immagine contiene anche dell'Ossigeno (28% secondo l'analisi quantitativa), oltre a tenori dell'1% circa di Mo e Cu.



%Mo	%Cu	%C	%O	%Fe
1.1	1.1	15.6	28.4	53.8

Figura 4.2.39: spettro EDS e analisi quantitativa dell'inclusione a goccia "A" al centro sinistra dell'immagine

Ad una visione globale, l'acciaio di composizione STD si presenta abbastanza "pulito" e non si evidenziano particolari impurezze nella matrice.

4.2.7.2 Composizione P1 (0.5% C, 3% Cr, 0.5% Mo)

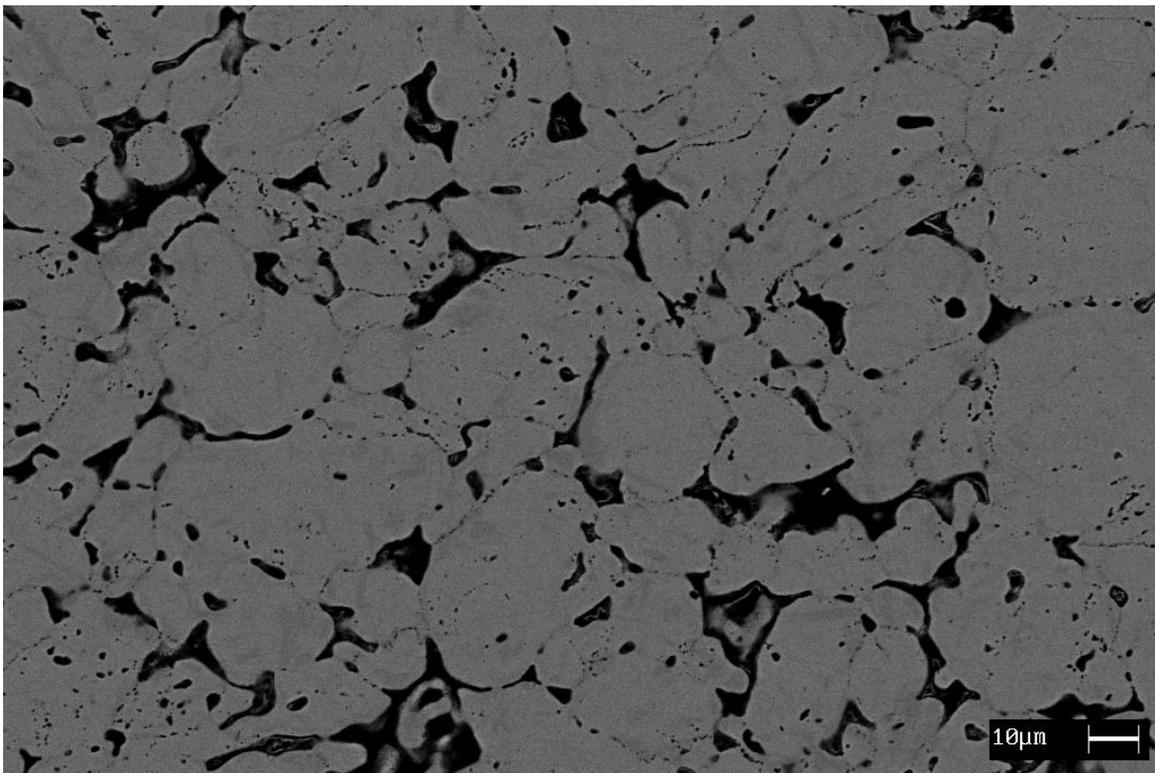


Figura 4.2.40: immagine a 500x ottenuta tramite elettroni retrodiffusi

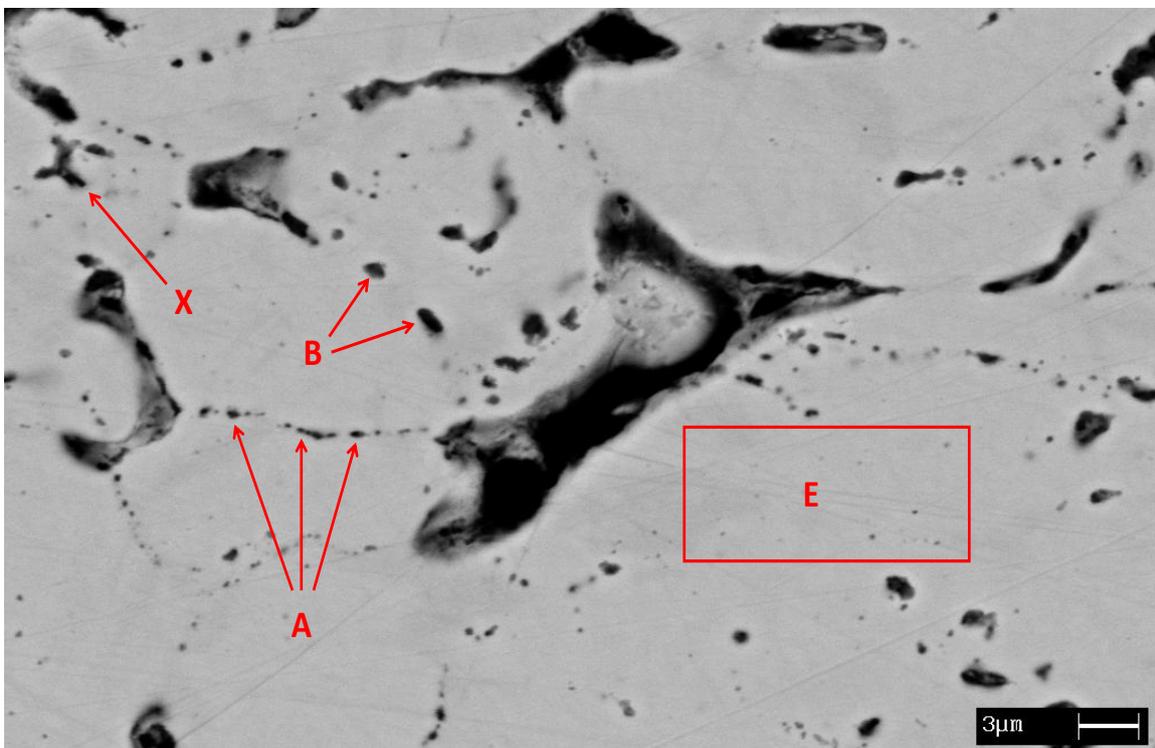
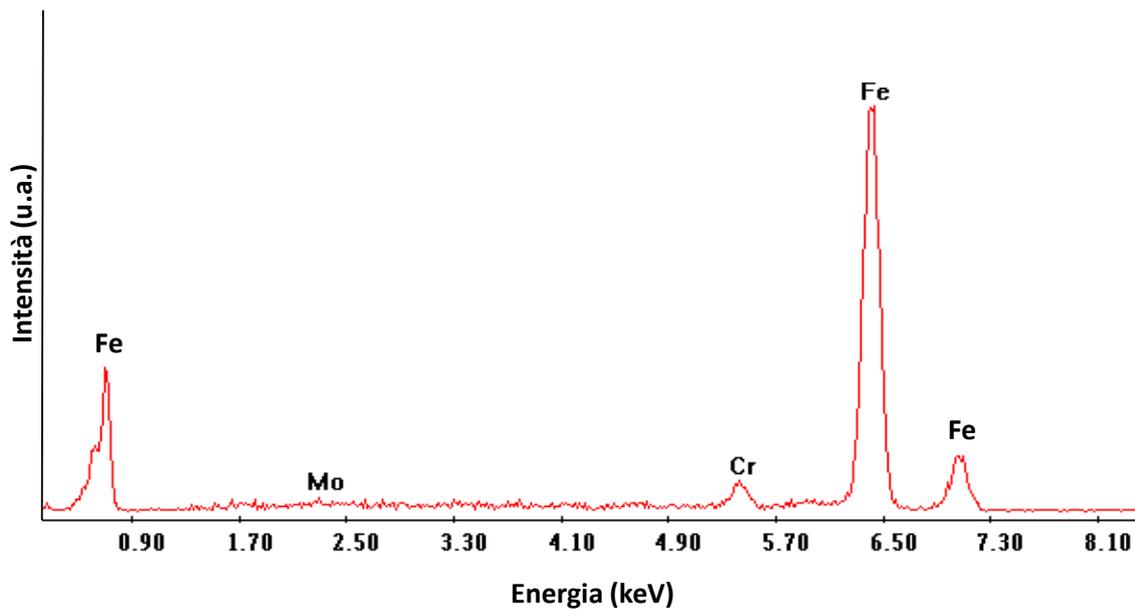


Figura 4.2.41: immagine a 2000x della zona di analisi ottenuta tramite elettroni retrodiffusi

L'immagine a 500x evidenzia che il campione P1 è molto ricco di inclusioni, sia allineate (sembrano ricalcare il contorno dei grani) sia raggruppate in alcune zone della matrice. Anche in questo caso si può notare la presenza di aloni più chiari e più scuri all'interno della matrice; la microanalisi effettuata sulle due fasi e su una zona estesa della matrice (E) non ha evidenziato differenze significative di composizione. Lo spettro relativo alla matrice estesa (E) rivela la presenza di Cromo (3% secondo la microanalisi) e di Molibdeno (1.4%); quest'ultimo risulta un po' sovrastimato rispetto a quanto previsto dalla composizione della polvere (0.5% Mo).

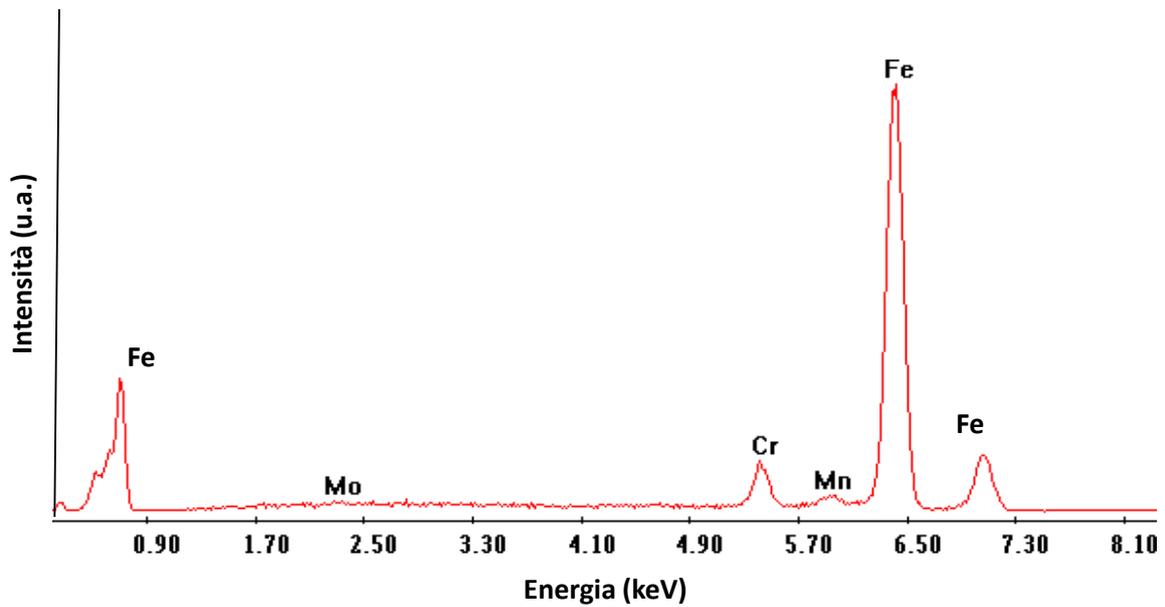


%Mo	%Cr	%Fe
1.4	2.9	95.7

Figura 4.2.42: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa "E"

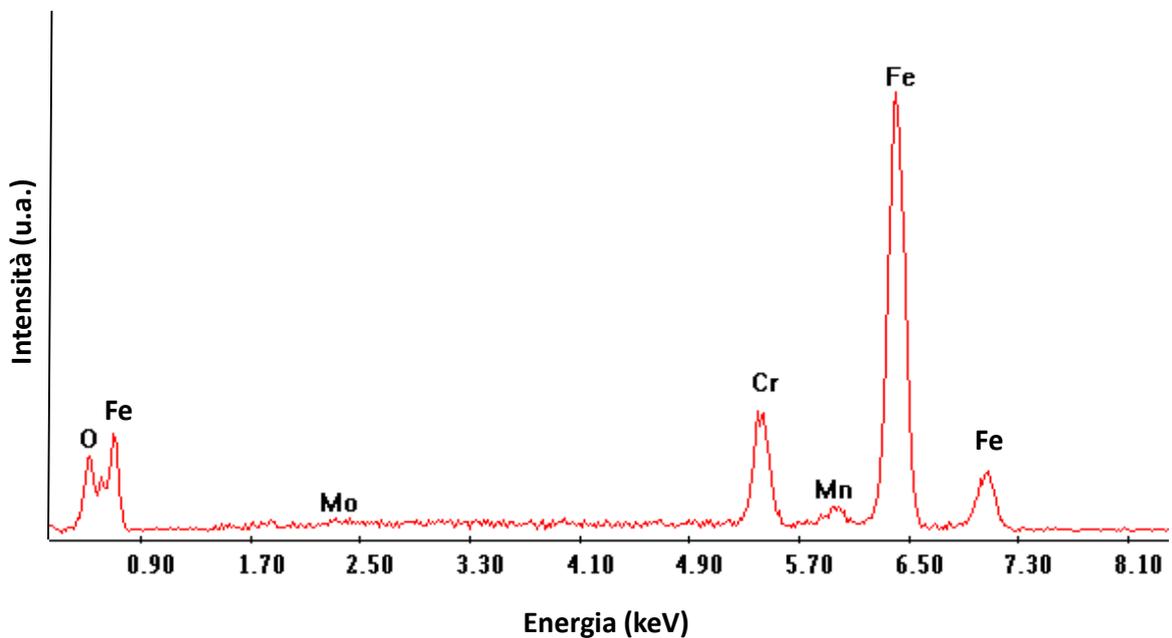
L'inclusione a forma di "X" in alto a sinistra nell'immagine contiene in larga parte Fe e, nell'ordine, quantità decrescenti di Cr (5.4%), Mn (1.6%) e Mo (0.7%).

Lo spettro relativo al gruppo di inclusioni allineate indicate con "A", indica la maggiore presenza di Cromo rispetto all'inclusione a "X", accompagnato dalla presenza di Ossigeno. L'analisi quantitativa segnala il 13% di O e quasi il 12% di Cr; Mo e Mn sono invece presenti in tenori inferiori all'1%. Potrebbe trattarsi quindi di ossidi misti di Fe-Cr. Uno spettro analogo, seppur con un picco più intenso del Mn (quasi 5%), è attribuibile anche alle due particelle ovaliformi indicate con "B" in Figura 4.2.41.



%Mo	%Mn	%Cr	%Fe
0.7	1.6	5.4	92.3

Figura 4.2.43: spettro EDS e analisi quantitativa dell'inclusione "X" nel margine alto a sinistra



%Mn	%Mo	%Cr	%O	%Fe
0.6	0.9	11.8	13.0	73.6

Figura 4.2.44: spettro EDS e analisi quantitativa delle inclusioni allineate "A" nella zona centrale-sinistra

4.2.7.3 Composizione P2 (0.6% C, 1.7% Cr, 2% Cu)

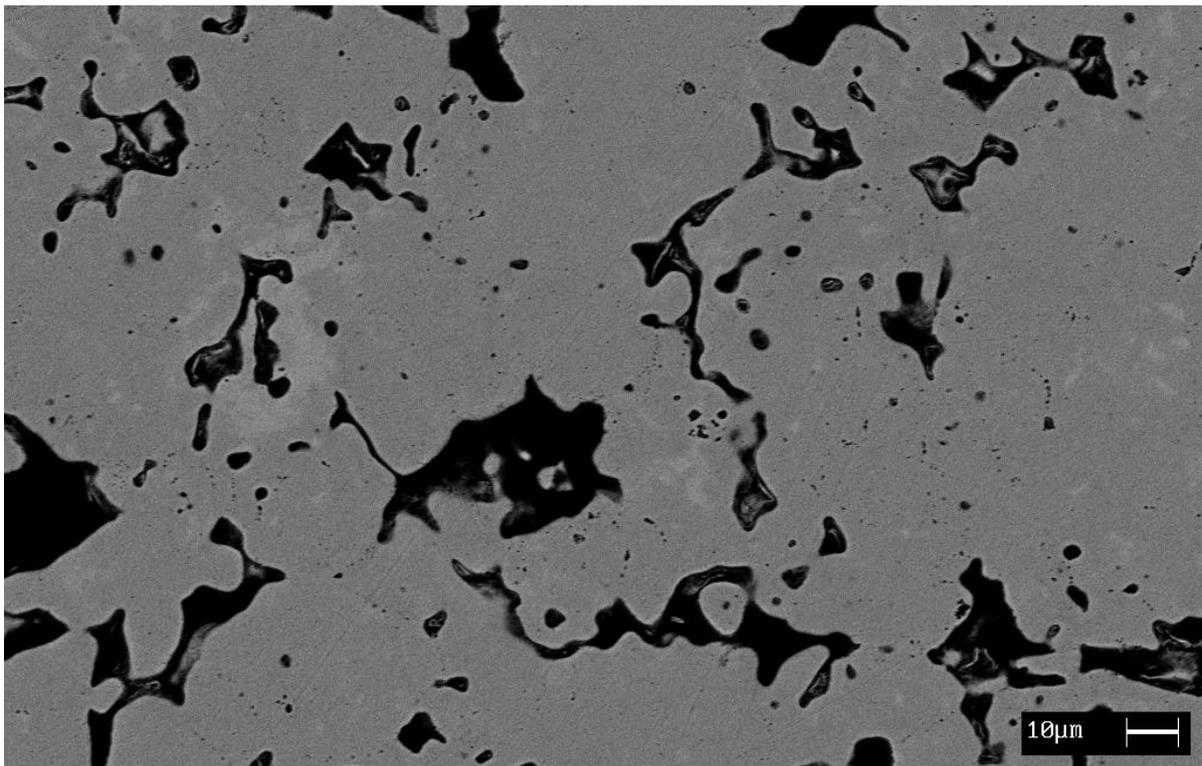


Figura 4.2.45: foto a 500x ad elettroni retrodiffusi del campione P2

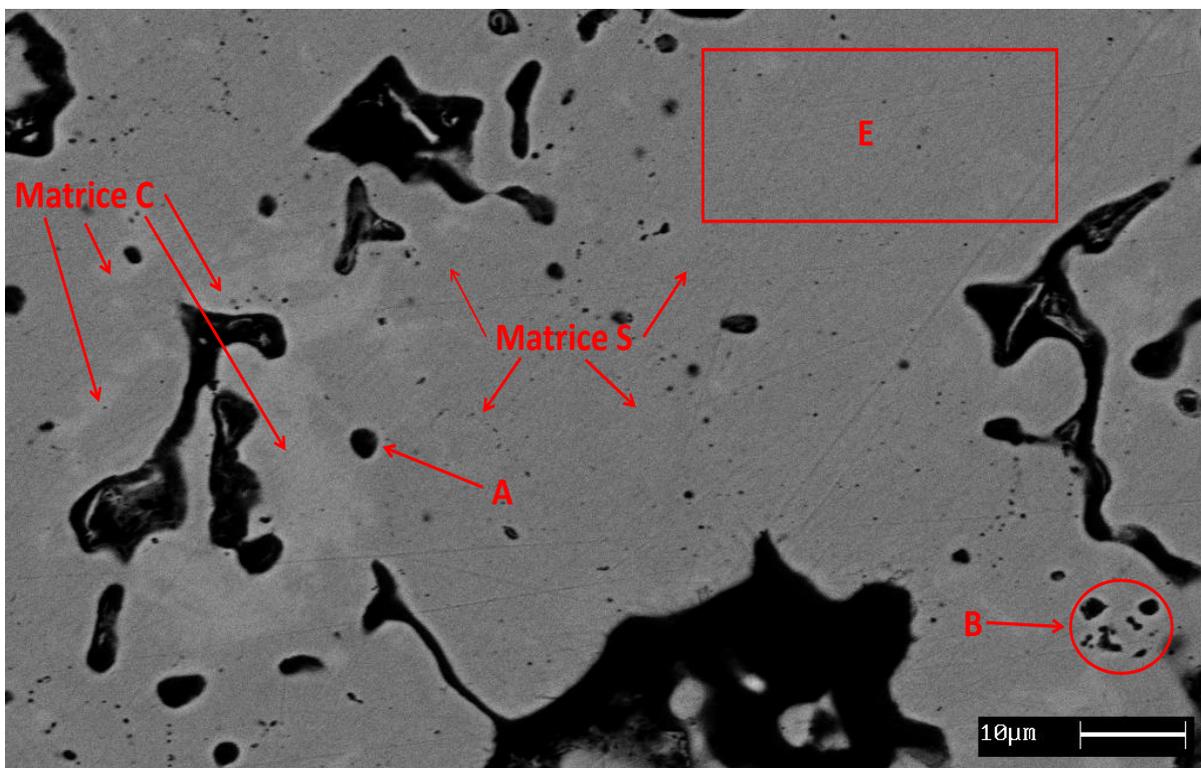
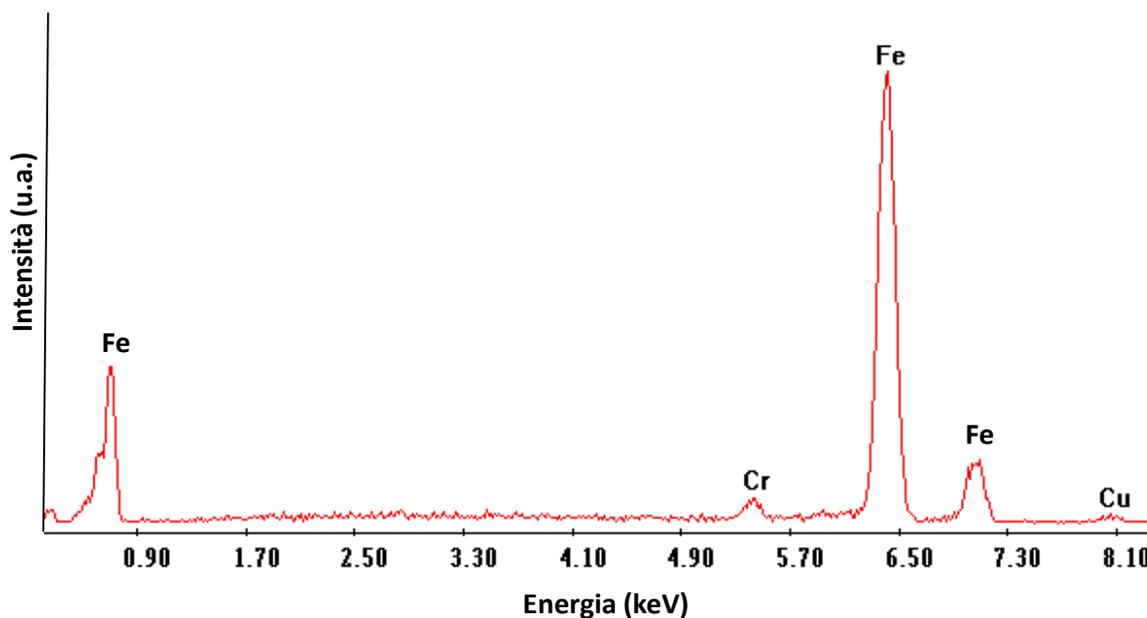


Figura 4.2.46: foto a 1000x ad elettroni retrodiffusi della zona del campione P2 analizzata

L'analisi quantitativa svolta sulla matrice scura (S) e sulla matrice chiara (C), denota una certa segregazione del Cu. Quest'ultimo è presente per il 3.25% nella matrice chiara, mentre nella matrice scura ne è stato rilevato l'1.65%, cioè circa la metà. Sulla matrice estesa (E), il contenuto di Cu è intermedio (2.65%). In tutte tre le matrici analizzate, il tenore di Cr si attesta attorno al 2%, quindi abbastanza in linea con il tenore di Cr contenuto nella polvere P2 (1.8%).

La microanalisi svolta sulla particella sferica "A" indica la presenza di circa l'11% di Ossigeno e circa il 4% di Cromo; non è stato rilevato invece Cu. L'analisi condotta sul gruppo di particelle di forma irregolare "B" poste in basso a destra, mostra la presenza di Ossigeno al 14%, Cromo al 4%, Silicio al 4.7% e Manganese al 2.5%. Si tratterebbe quindi di ossidi misti di Cr, Si e Mn.

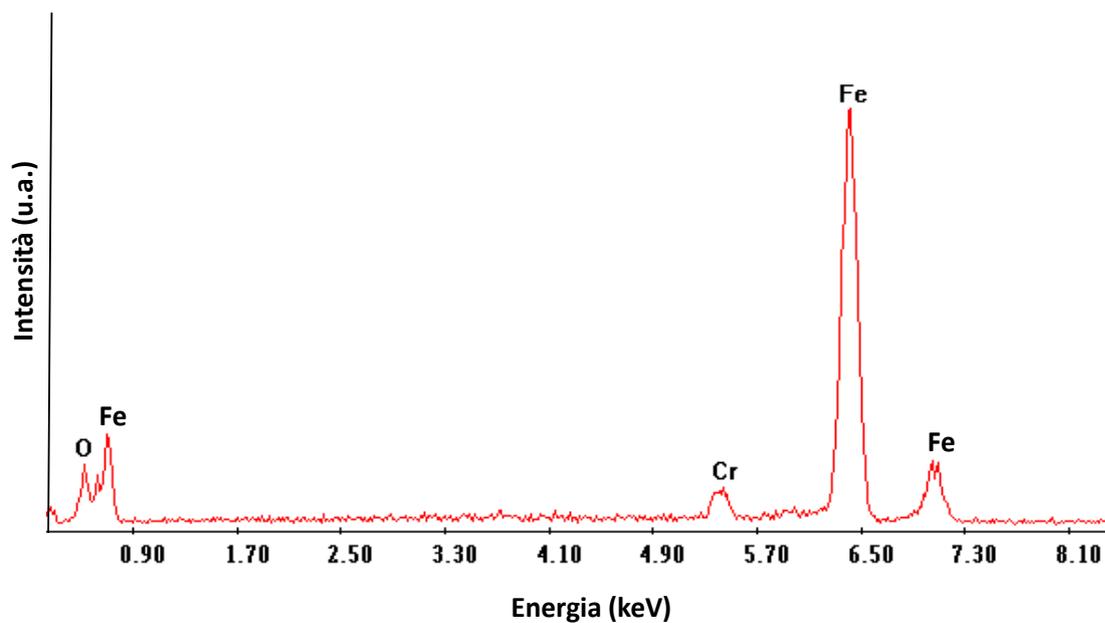


%Cr	%Cu	%Fe
2.4	2.65	94.95

Figura 4.2.47: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa. **2.65% Cu**. Gli spettri relativi alla matrice chiara e scura sono sostanzialmente identici a questo e il picco del Cu varia in modo quasi impercettibile

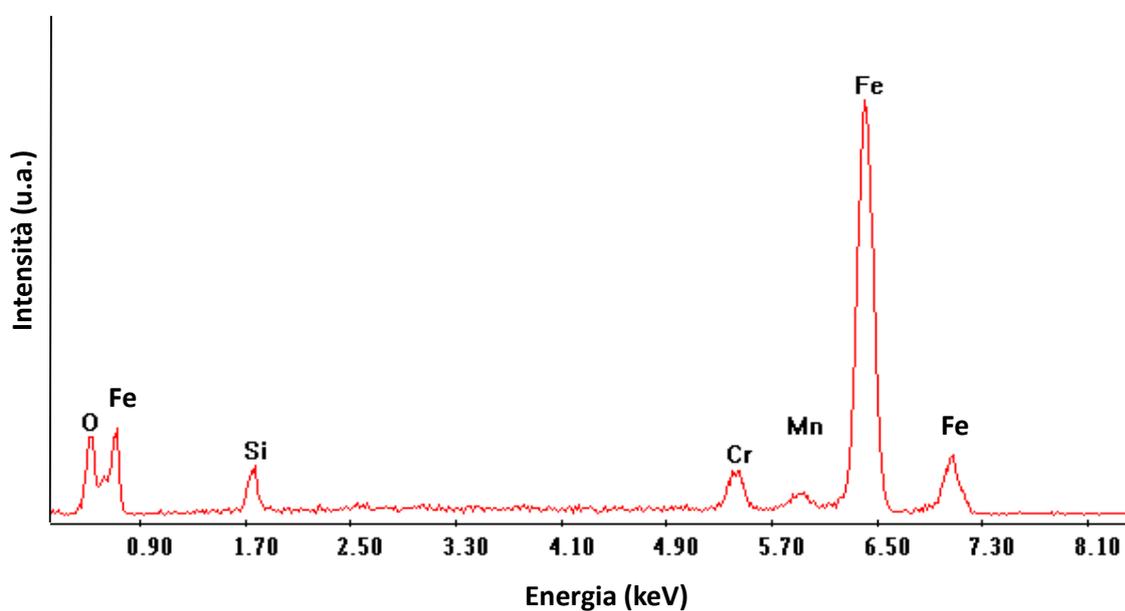
	%Cr	%Cu	%Fe
Matrice chiara (C)	2.0	3.25	94.75
Matrice scura (S)	1.3	2.0	92.1
Matrice estesa (E)	2.4	2.65	94.95

Tabella 4.2.13: analisi quantitativa effettuata sui tre tipi di matrice evidenziati in Figura 4.2.46; si noti la diversa distribuzione di Cu



%Cr	%O	%Fe
3.95	10.9	85.15

Figura 4.2.48: spettro EDS e analisi quantitativa della particella sferica “A” al centro-sinistra dell’immagine



%Mn	%Cr	%Si	%O	%Fe
2.45	4.35	4.65	14.85	73.65

Figura 4.2.49: spettro EDS e analisi quantitativa del gruppo di particelle “B” in basso a destra nell’immagine

4.2.7.3 Composizione P3 (0,7% C, 1,8% Cr)

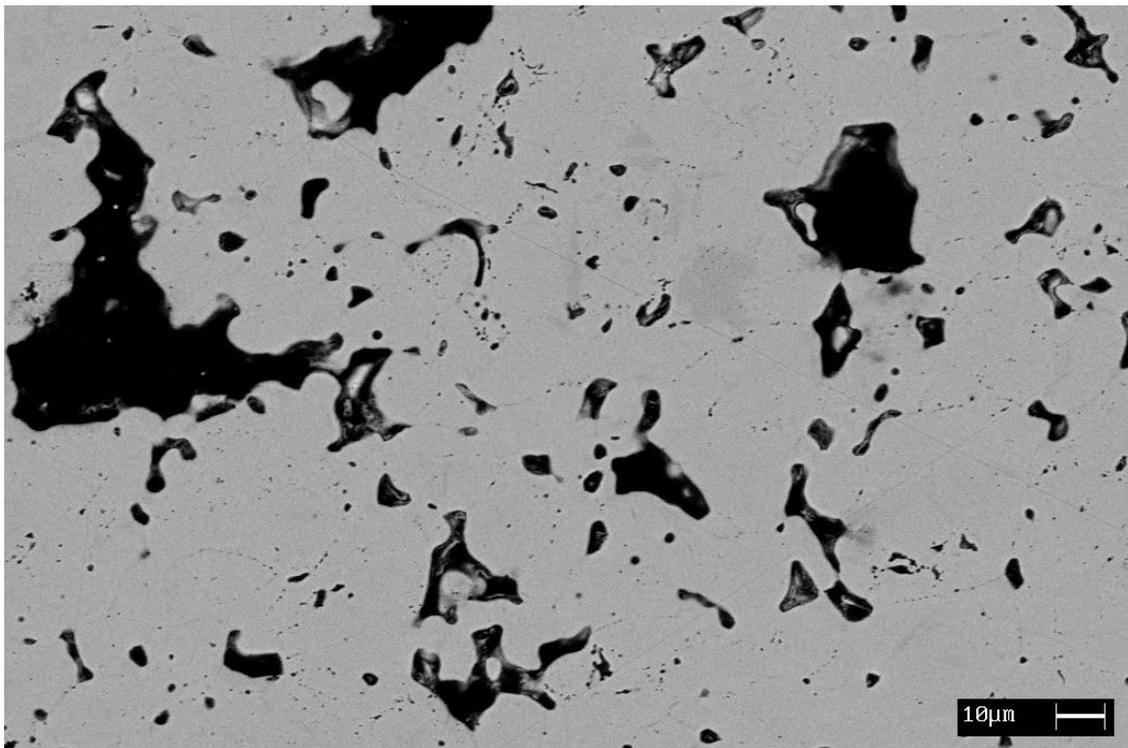


Figura 4.2.50: foto a 500x ad elettroni retrodiffusi del campione P3

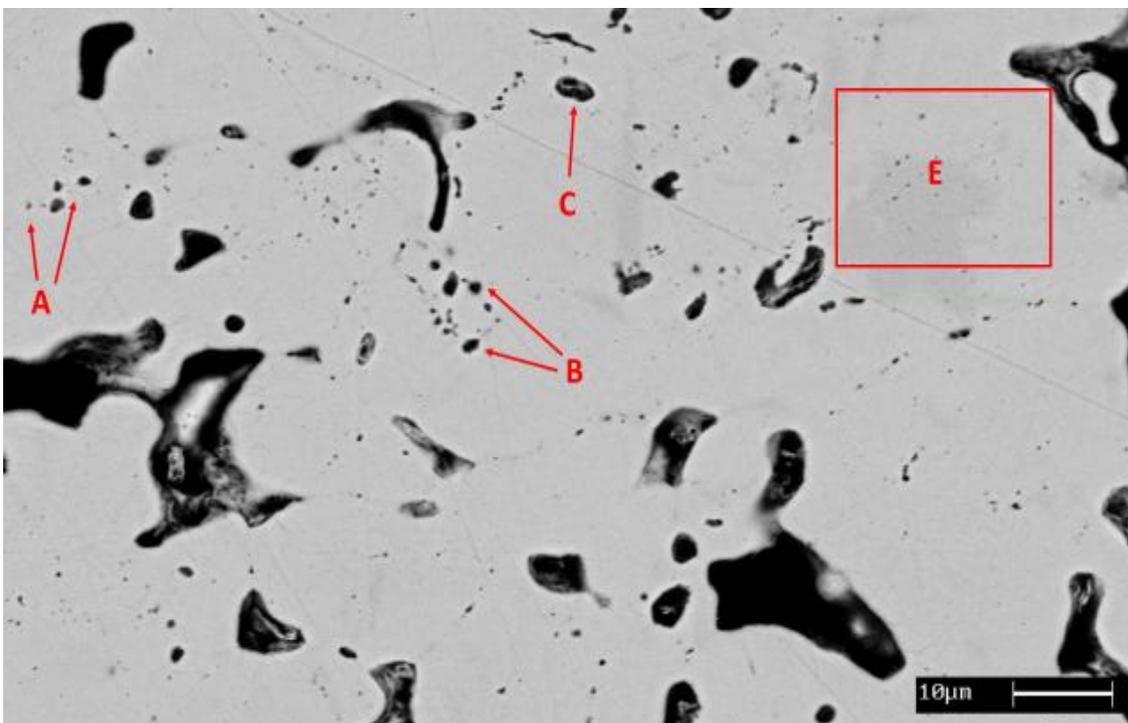
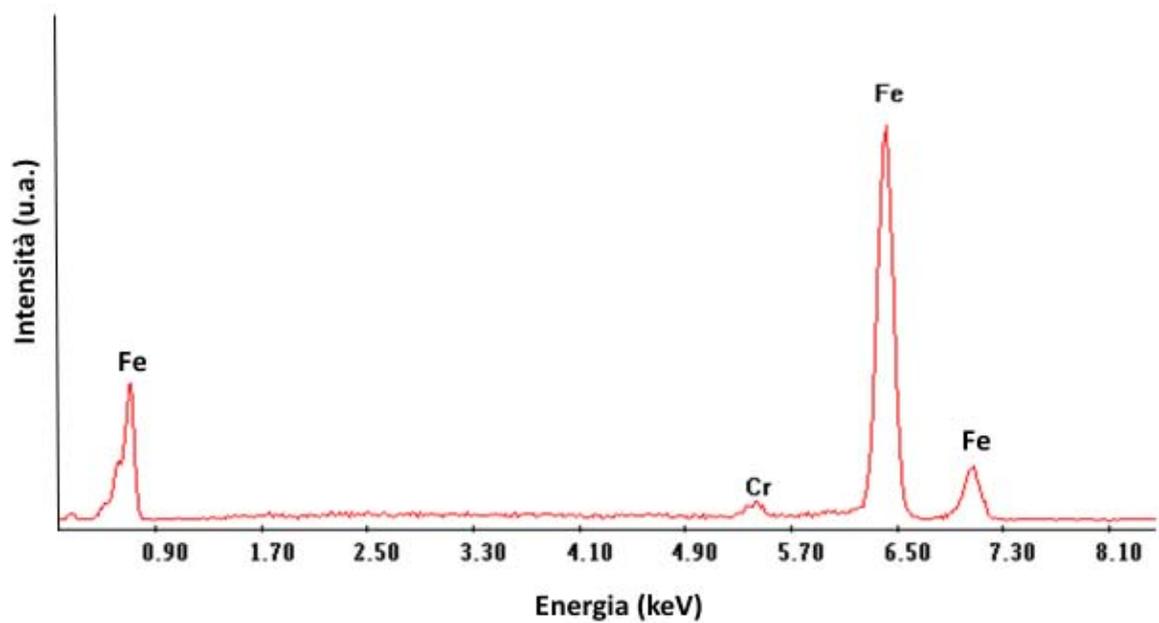
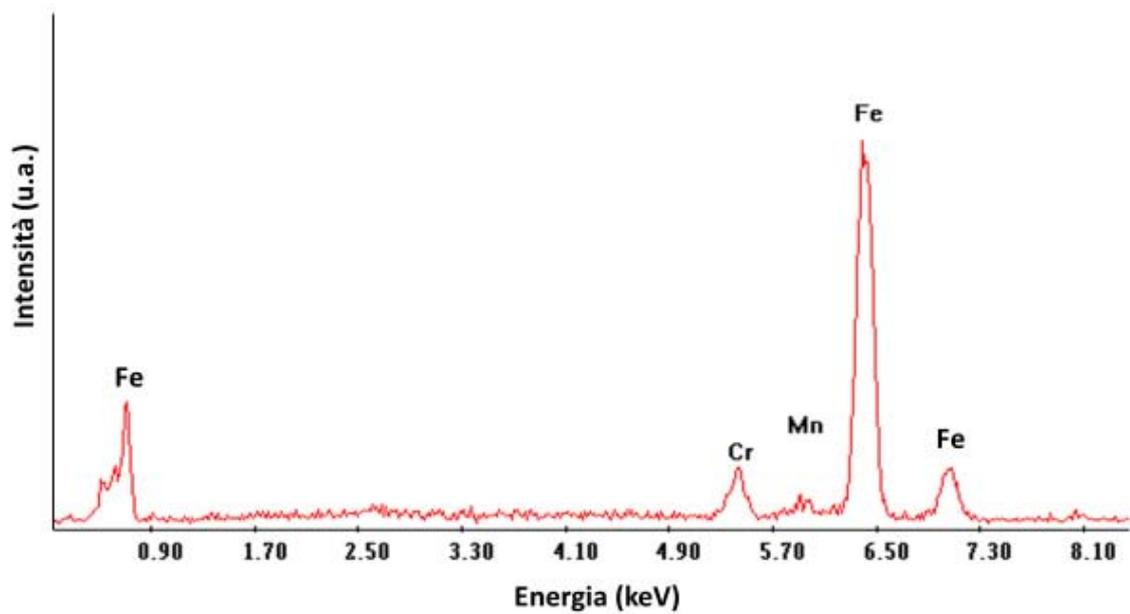


Figura 4.2.51: foto a 1000x ad elettroni retrodiffusi della zona di analisi del campione P3



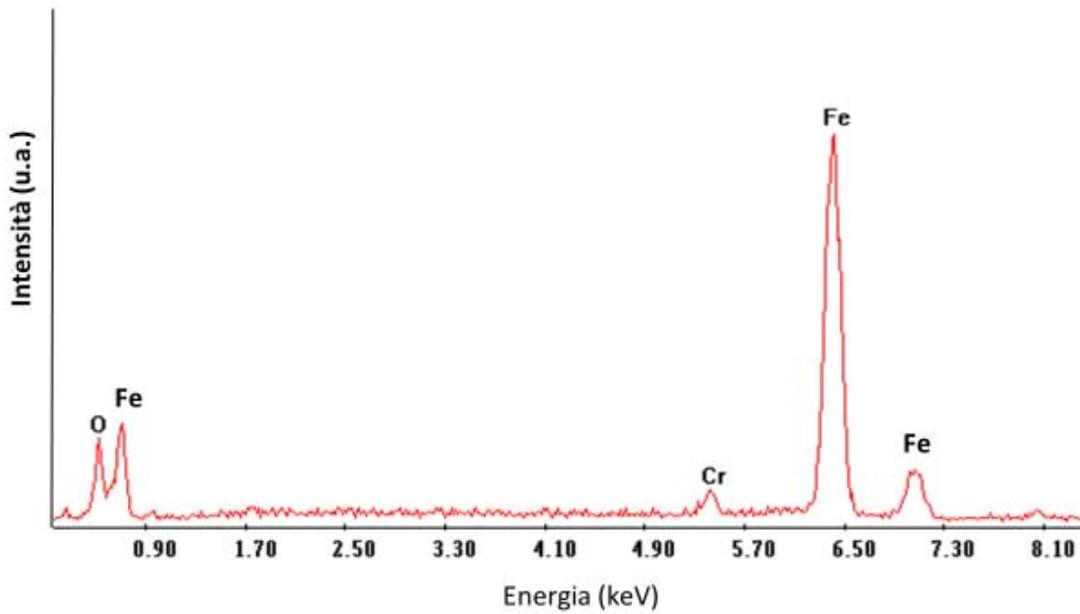
%Cr	%Fe
2.4	97.6

Figura 4.2.52: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa (E)



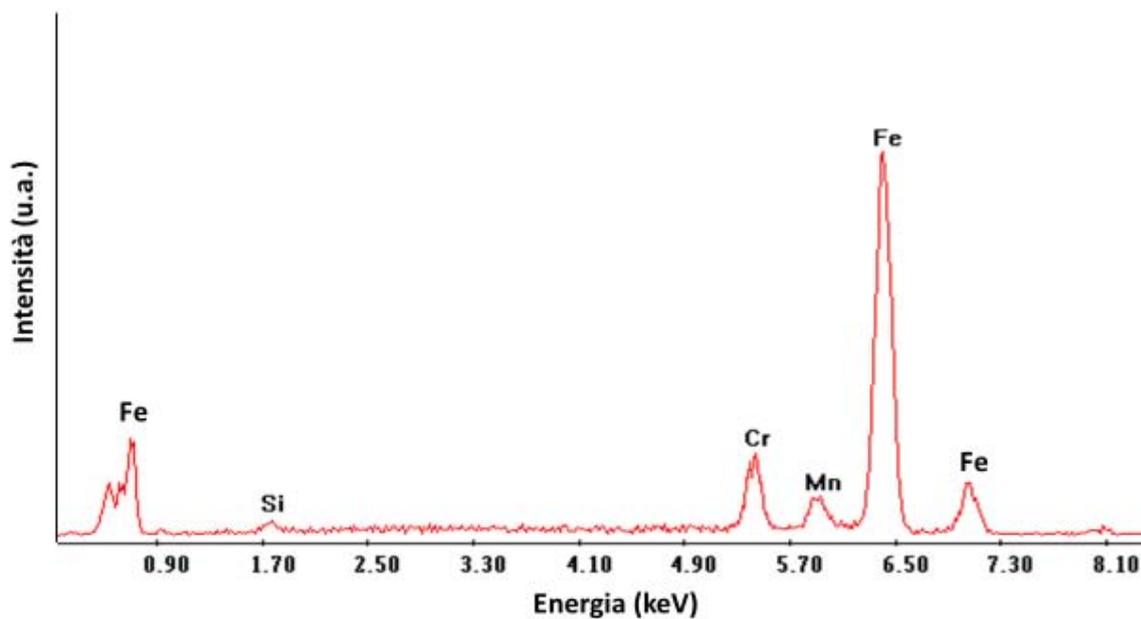
%Mn	%Cr	%Fe
3.1	6.0	91.1

Figura 4.2.53: spettro EDS e analisi quantitativa delle inclusioni "A" all'estremità in alto a sinistra



%Cr	%O	%Fe
2.9	14.4	82.7

Figura 4.2.54: spettro EDS e analisi quantitativa delle inclusioni “B” nella zona centrale dell’immagine



%Si	%Mn	%Cr	%Fe
1.7	5.2	9.5	83.6

Figura 4.2.55: spettro EDS e analisi quantitativa della particella “C” nella parte alta al centro dell’immagine

Nell’immagine del campione P3 non si nota un’evidente differenza di fasi all’interno della matrice, come accadeva invece per le altre composizioni. La matrice in questo caso appare più

omogenea e la microanalisi svolta su un'area abbastanza estesa (E in figura) indica la presenza solo di Cr al 2.4% ed il resto Fe; ciò è in accordo con la composizione della polvere P3, contenente solo l'1.8% di Cr in lega. Sono poi stati ricavati gli spettri su alcune formazioni di interesse. Le piccole particelle contrassegnate con "A" in alto a sinistra sono costituite da 6% di Cr, 3% di Mn ed il resto Fe. Le particelle di forma e dimensioni analoghe ad "A", poste al centro dell'immagine (B), contengono un tenore inferiore di Cromo (2.8%) oltre al 14% di Ossigeno. Per concludere, l'analisi quantitativa svolta sulla particella a goccia "C" in alto nell'immagine, rivela la presenza di 1.7% di Si, 5.2% di Mn e ben il 9.5% di Cr; non è presente neanche in questo caso Ossigeno.

Nei quattro campioni analizzati, la presenza di aloni chiari e scuri nella matrice non è sempre stata accompagnata da un'effettiva segregazione di elementi. Solo il campione P2 presenta una certa disomogeneità di distribuzione del Cu, il quale risulta più concentrato nella matrice chiara (3.25%) rispetto alla matrice scura (1.65%). Il campione P1, contenente la maggior concentrazione di Cr (3%), è quello che presenta maggiori inclusioni, specialmente allineate lungo i contorni dei grani. Le inclusioni sono costituite prevalentemente da ossidi misti di Cromo-Manganese, con tenori dal 5 al 14% di Cr e dall'1% al 5% di Mn. Per quanto riguarda il campione P2, oltre alla già citata segregazione del Cu, si sono trovate inclusioni con minori tenori di Cr (max 4%), accompagnate anche in questo caso da altri elementi come Si e Mn. Il campione P3 non presenta particolari segregazioni all'interno della matrice; sono presenti anche qui delle inclusioni miste di Cr, Mn e Si, che non sono sempre riconducibili ad ossidi.

4.3 1° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$

Una volta appurato che l'atmosfera costituita da endogas non fosse la soluzione ottimale, si è deciso di condurre delle prove di sinterizzazione utilizzando azoto con piccole aggiunte di metano (0.05-0.1% della portata totale). L'azoto rappresenta infatti un'atmosfera inerte per eccellenza, mentre le modiche aggiunte di metano sono state concepite in modo da controllare l'azione riducente e carburante dell'atmosfera. Il metano infatti, dissociandosi ad alta temperatura, produrrebbe idrogeno, utile per aiutare la riduzione degli ossidi sulle particelle di polvere, e Carbonio, utile a ripristinare eventuali perdite dovute a ossidazione-decarburatione. Chiaramente, il metano è stato introdotto appositamente in piccole quantità per evitare la possibile deposizione di fuliggine sui pezzi.

Il forno utilizzato per questo e per i successivi due test in azoto-metano, è il forno da sinterotempra impiegato nel corso della prova F6 in endogas. Tuttavia, i campioni sono stati solo sinterizzati e non hanno subito quindi il raffreddamento rapido ed il successivo rinvenimento, poiché l'obiettivo primario era quello di valutare la bontà di questa nuova atmosfera. Una volta messa a punto l'atmosfera ottimale per la sinterizzazione delle polveri al Cromo, si sarebbe proceduto con il ciclo completo di sinterotempra.

4.3.1 Condizioni sperimentali

Di seguito si riportano le condizioni sperimentali impiegate nel corso del 1° test di sinterizzazione in azoto-metano.

- Forno in condizioni di lavaggio con N_2 a $T=1140^\circ\text{C}$, per due ore antecedenti il test;
- portate gas di processo: $50\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 + 40 l/h di CH_4 ;
- gas di copertura: $4-5\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 in controcassa (mantello esterno del forno);
- ventole di bilanciamento funzionanti a 5 Hz ;
- bruciatore dello steurato acceso, $T=670^\circ\text{C}$;
- bruciatori di esercizio accesi all'ingresso ed uscita del forno.

Sono stati sinterizzati unicamente campioni del codice 993, compattati con le tre polveri al Cromo e con una polvere Standard (STD) di riferimento, a basso Carbonio e contenente Ni, Cu e Mo. Nella tabella seguente sono indicate le composizioni delle quattro polveri adoperate.

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	%Ni	Lubrificante %
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5		0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2			0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8				0.6 “
STD	Distaloy AB	0.2		1.5	0.5	1.75	0.7 Kenolube

Tabella 4.3.1: composizione chimica delle quattro polveri adoperate per compattare i campioni

Si riportano di seguito alcune foto che ritraggono i campioni dopo la sinterizzazione in $N_2 - CH_4$.



Figura 4.3.1: confronto tra 993 STD sinterizzato in endogas (sx) e 993 STD sinterizzato in azoto-metano (dx)



Figura 4.3.2: campioni 993 di tre composizioni diverse: P1A (in alto), P2A (in basso a sx) e P3A (in basso a dx)

Come si può apprezzare dalle foto su riportate, i campioni sinterizzati in azoto-metano presentano un colore bluastro in superficie, indice di una pesante ossidazione occorsa durante la sinterizzazione. L'ossidazione è visibile sia nei campioni contenenti Cromo sia in quello esente da Cromo (STD). Si noti inoltre, in Figura 4.3.1, la differenza di finitura superficiale tra il campione STD sinterizzato in endogas (sulla sx) e lo stesso campione STD sinterizzato in azoto-metano (sulla dx): in quest'ultimo, oltre al colore più scuro, è stata riscontrata una superficie rugosa "a buccia d'arancia", caratteristica di un'ossidazione ad alta temperatura.

4.3.2 Variazioni dimensionali

In Tabella 4.3.2 sono riportate le variazioni dimensionali rilevate sui campioni 993, nel passaggio da verde a sinterizzato; le quote misurate sono indicate in rosso in Figura 4.3.3.

Composizione	Δ green-sintered (%)				
	H. tot	Salto	Spessore dente	Q. rulli zona piena	Q. rulli zona vuota
P1A	-0.27	+0.51	+0.37	-0.06	-0.01
P2A	-0.32	-1.09	-0.56	-0.10	-0.10
P3A	+0.37	+1.54	+1.01	+0.16	+0.11
STD	-0.45	+1.08	+2.87	+0.09	+0.10

Tabella 4.3.2: misure dimensionali effettuate su 4 campioni costituiti dalle 4 polveri diverse P1A, P2A, P3A e STD.

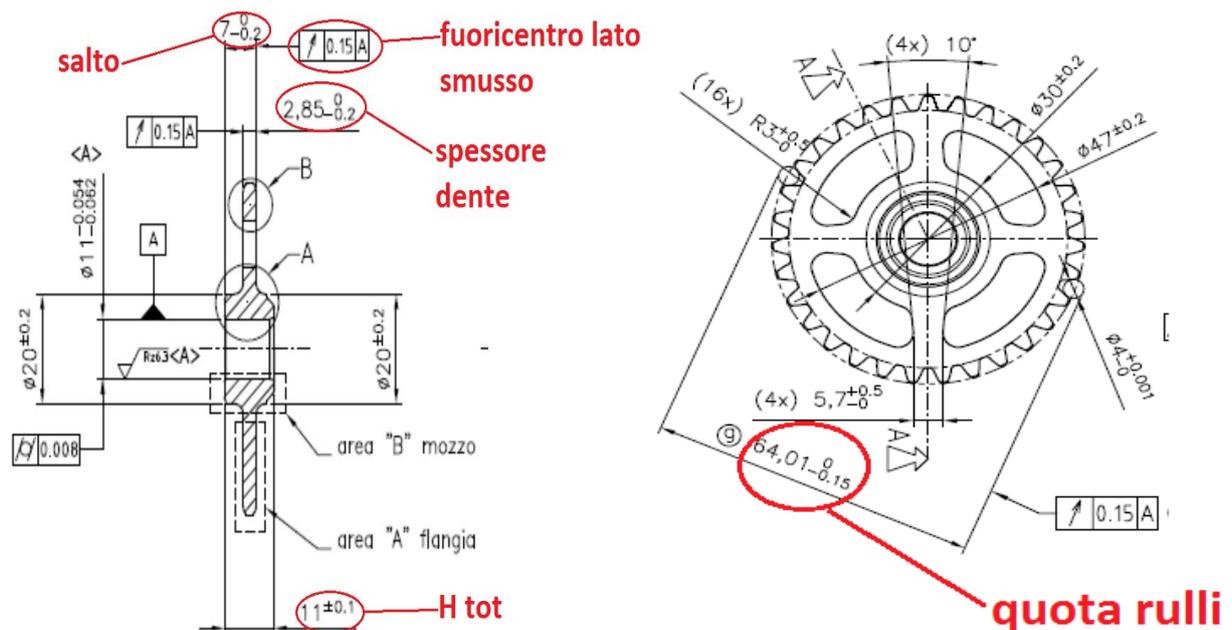


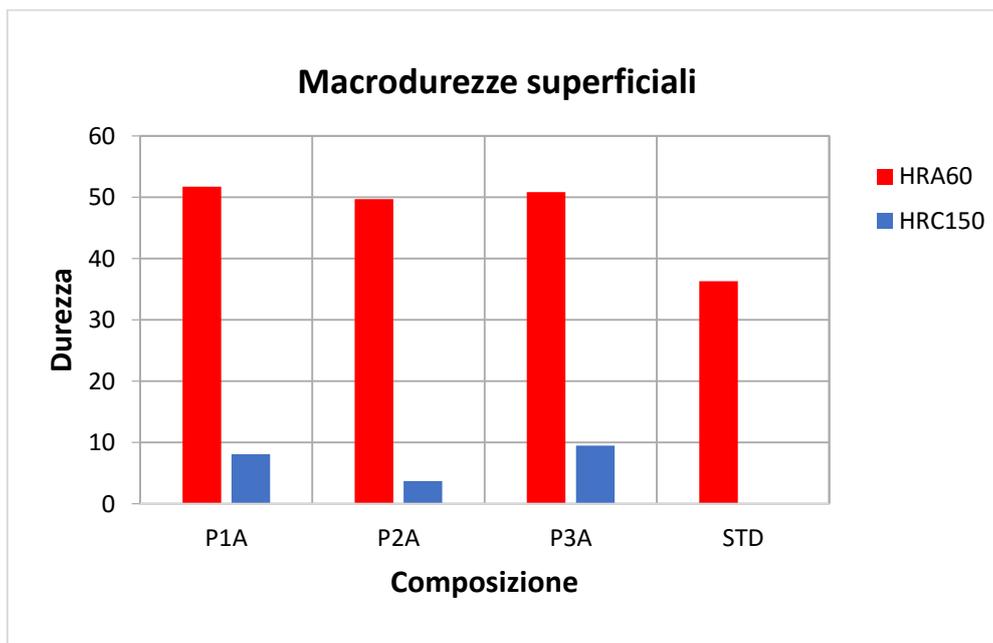
Figura 4.3.3: vista in sezione (a sx) e in pianta (a dx) del componente in esame. In rosso sono indicate le quote caratteristiche che sono state misurate

Dalla Tabella 4.3.2 emerge come la polvere P2 dia luogo ad una contrazione in fase di sinterizzazione, mentre la P3 produca un'espansione; le polveri P1 e STD invece, mostrano sia contrazioni sia espansioni a seconda della quota considerata. Per quanto riguarda le variazioni in valore assoluto, si può notare che solo lo spessore dente ed il salto esibiscono, per alcune composizioni, variazioni superiori all'1%. L'altezza totale e, soprattutto, le quote rulli, dimostrano variazioni molto più contenute. La polvere che realizza migliori prestazioni in termini di stabilità dimensionale, risulta essere la P1, anche se, come già sottolineato, produce deformazioni differenziali (ossia, ritiri ed espansioni) nelle diverse quote misurate.

4.3.3 Durezze

Composizione	HRA 60	HRC 150	HV0.1 superficie	HV0.1 a cuore
STD	36.3	/	145	157
P1A	51.7	8.1	131	571
P2A	49.7	3.7	137	306
P3A	50.8	9.5	158	640

Tabella 4.3.3: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150; microdurezze HV0.1 in superficie e a cuore



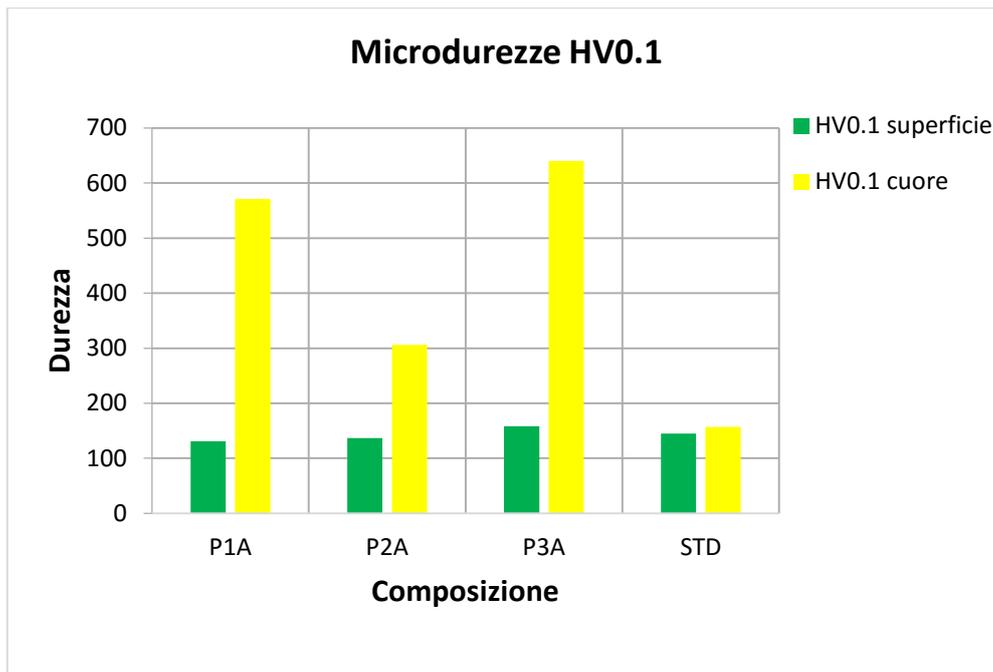


Figura 4.3.4: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 (pagina precedente) e microdurezze HV0.1 in superficie e a cuore (qui sopra)

Dai dati riportati in Tabella 4.3.3 si osserva che non vi sono differenze significative tra le tre polveri al Cromo per quel che riguarda la durezza HRA60, che è compresa tra i 50 e i 52 punti. La polvere STD fa registrare una durezza sensibilmente più bassa, pari a 36 HRA. Per quanto riguarda le microdurezze HV0.1, in superficie le misure rivelano valori molto bassi, compresi tra i 130 e i 160 HV0.1 per tutte le composizioni; a cuore invece, la situazione si presenta ben diversa. Le polveri al Cromo mostrano durezza sensibilmente più elevate di quelle superficiali: dai 306 HV0.1 della P2A (polvere meno temprabile nelle prove di sinterotempra in endogas), ai 571 HV0.1 della P1, fino ai 640 HV0.1 della P3A, valori questi ultimi significativi considerando che non è stato adottato il raffreddamento rapido dopo sinterizzazione. La polvere STD d'altro canto esibisce durezza a cuore paragonabili a quelle superficiali, indice di una struttura uniforme in tutta la sezione. Il fatto che le durezza in superficie siano nettamente inferiori a quelle rilevate a cuore per le polveri al Cromo, farebbe ipotizzare una possibile decarburazione superficiale, visto l'aspetto esteriore dei pezzi notevolmente ossidato. Le durezza inferiori manifestate dalla polvere STD sarebbero riconducibili al basso tenore di Carbonio presente nella polvere (0.2% C), se confrontato con quello delle polveri al Cromo (0.5, 0.6 e 0.7% C); il fatto che in superficie tutte le composizioni ottengano all'incirca gli stessi valori di microdurezza, significherebbe che tutte le polveri abbiano subito una medesima decarburazione, ottenendo valori simili di Carbonio residuo.

4.3.4 Densità

Composizione	Densità verde (g/cm^3)	Densità sinterizzato (g/cm^3)	Δ Densità % (verde-sint)
STD	7,11	7,04	-0.98
P1A	6,96	6,88	-1.15
P2A	6,92	6,88	-0.58
P3A	6,92	6,87	-0.72

Tabella 4.3.4: densità al verde, del sinterizzato e differenza % tra verde e sinterizzato

Si osservano, per tutte le composizioni, leggere diminuzioni di densità nel passaggio verde-sinterizzato. Si noti la densità finale, quasi equivalente ($6.88 g/cm^3$), per le tre composizioni al Cromo, la quale risulta del 2.3% inferiore rispetto alla polvere Standard ($7.04 g/cm^3$): ciò è spiegabile con la migliore comprimibilità offerta dalla polvere Distaloy AB, in cui gli elementi sono parzialmente diffusi, in confronto alla comprimibilità delle polveri Astaloy CrM e CrA, che sono invece completamente prealligate.

4.3.5 Osservazione microstrutturale

4.3.5.1 Composizione STD (0.2% C, 1.5% Cu, 0.5% Mo, 1.75% Ni)

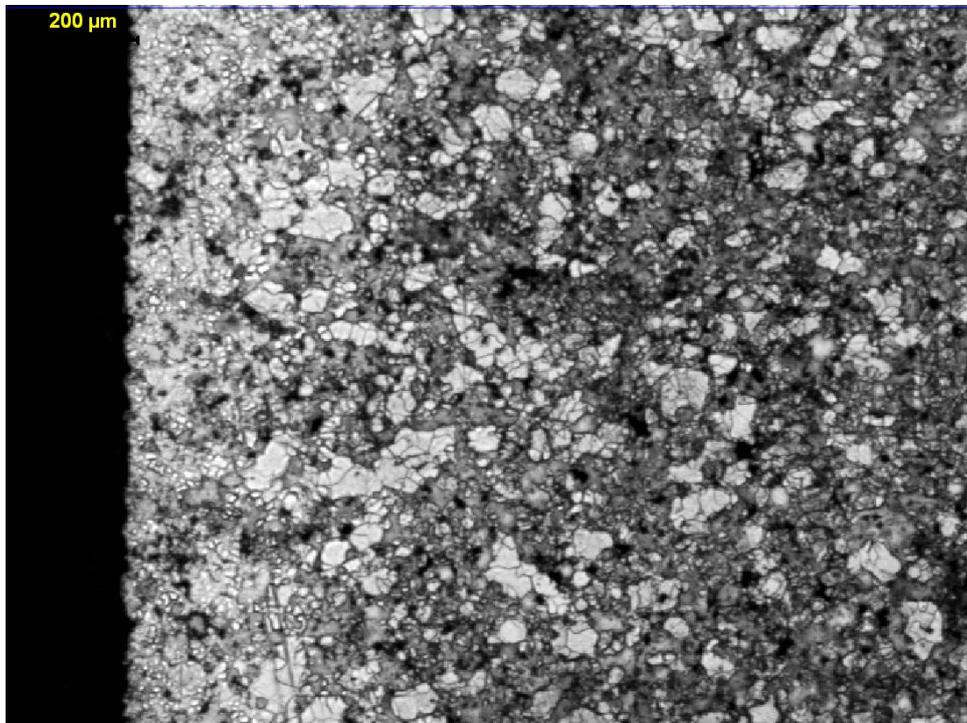


Figura 4.3.5: superficie del foro interno vista a 50x

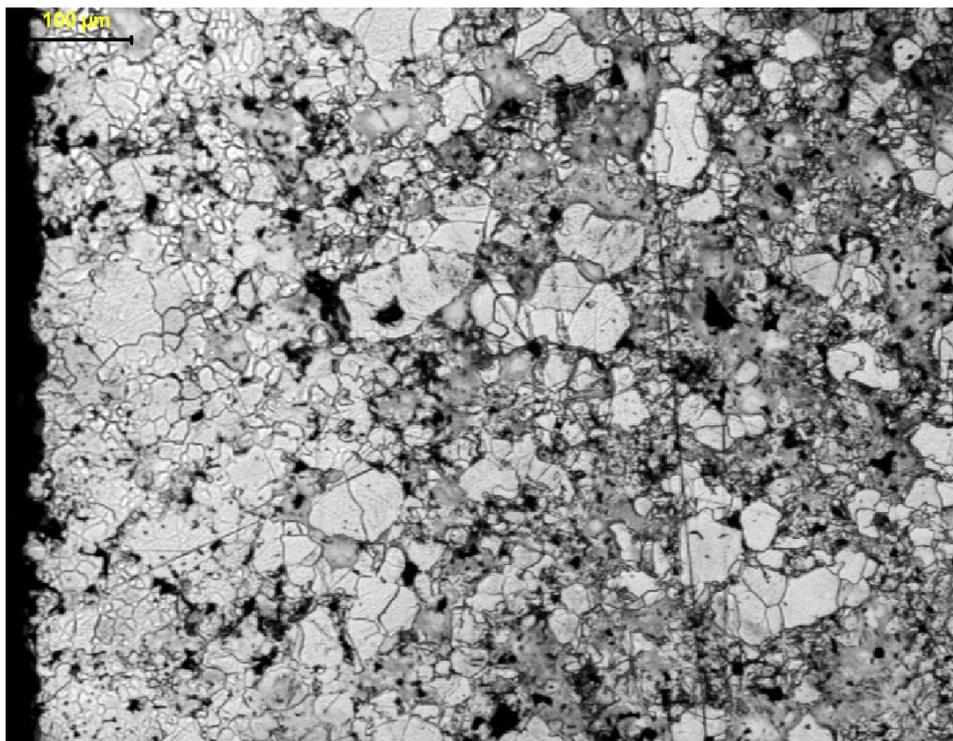


Figura 4.3.6: superficie del foro interno vista a 100x

Si può notare da queste prime foto un'evidente decarburazione che ha interessato prevalentemente lo strato superficiale del campione, ma che si è spinta in parte verso il cuore: infatti anche procedendo verso l'interno del pezzo si incontrano numerose isole ferritiche, alternate ad una struttura perlitica.

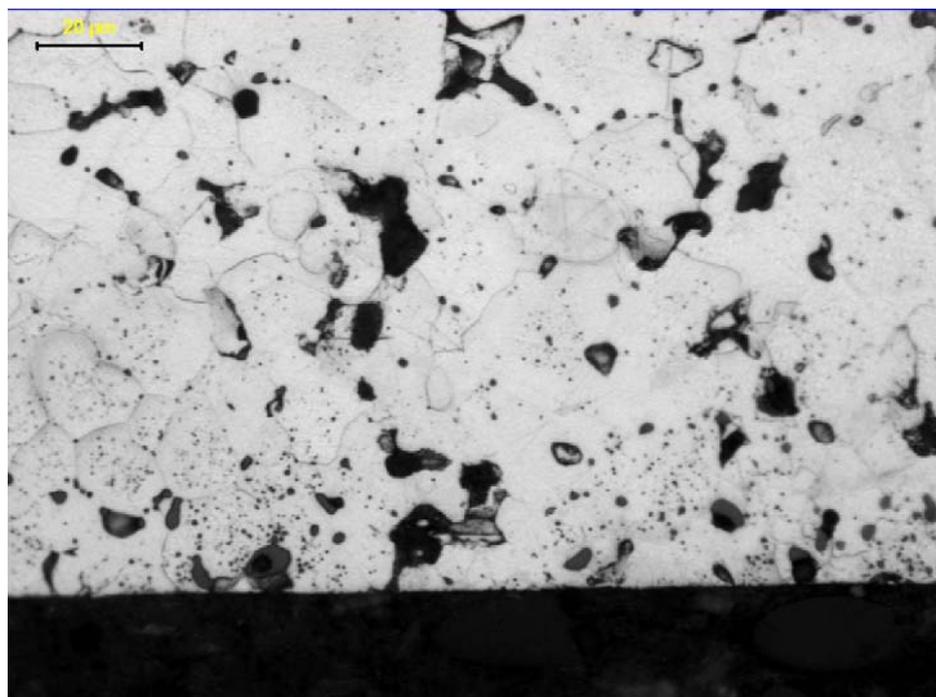


Figura 4.3.7: ossidazione avvenuta sulla superficie inferiore del pezzo. Osservazione a 500x

La foto riportata in Figura 4.3.7 testimonia invece la formazione di ossidi in prossimità della superficie inferiore del pezzo; non si nota comunque la presenza di scaglia, come riscontrato nei primi campioni sinterizzati in N_2 puro.

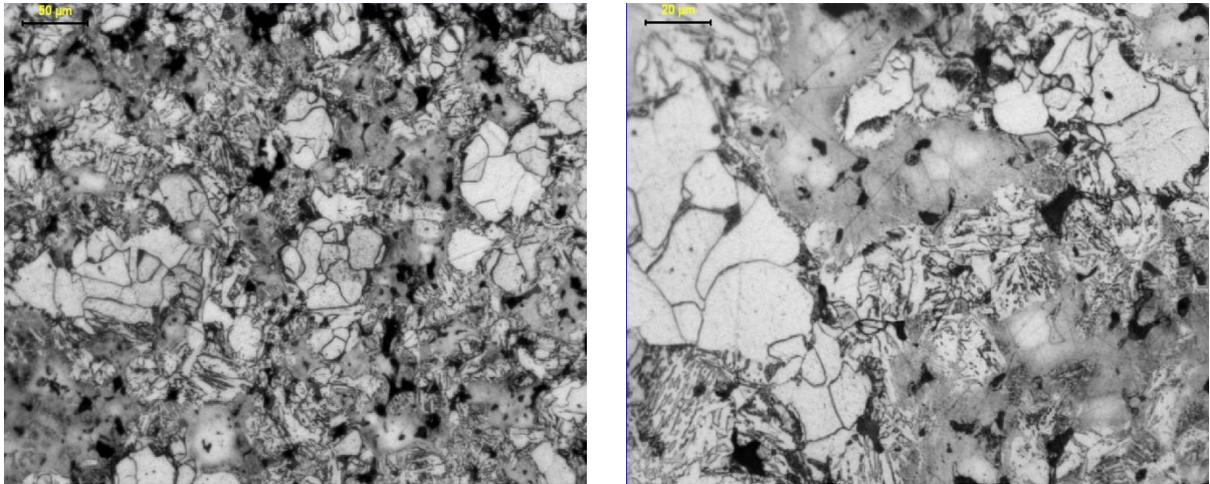


Figura 4.3.8: immagini a 200x (sx) e a 500x (dx) della struttura a cuore

Da queste ultime due immagini, si evince che a cuore la struttura è mista e risulta formata essenzialmente da ferrite e da perlite, con leggera presenza anche di troostite e bainite.

4.3.5.2 Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

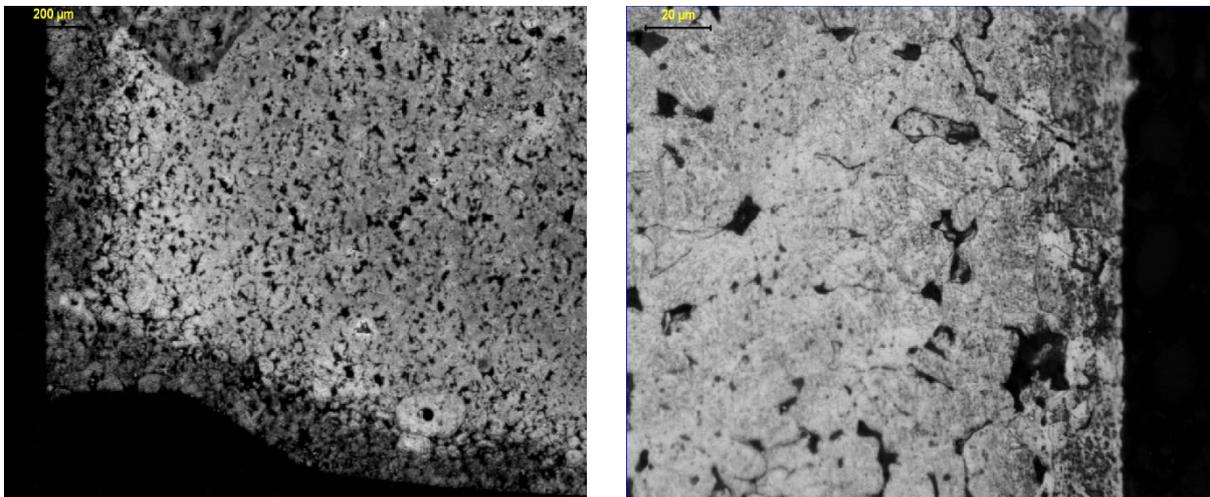


Figura 4.3.9: due immagini di superfici localizzate in diverse zone del campione: a sx, superficie superiore vista a 50x; a dx, superficie del foro interno osservata a 500x

In superficie è presente una fascia scura riconducibile alla formazione di ossidi, come è possibile osservare dalla foto a destra in Figura 4.3.9 scattata a 500x.

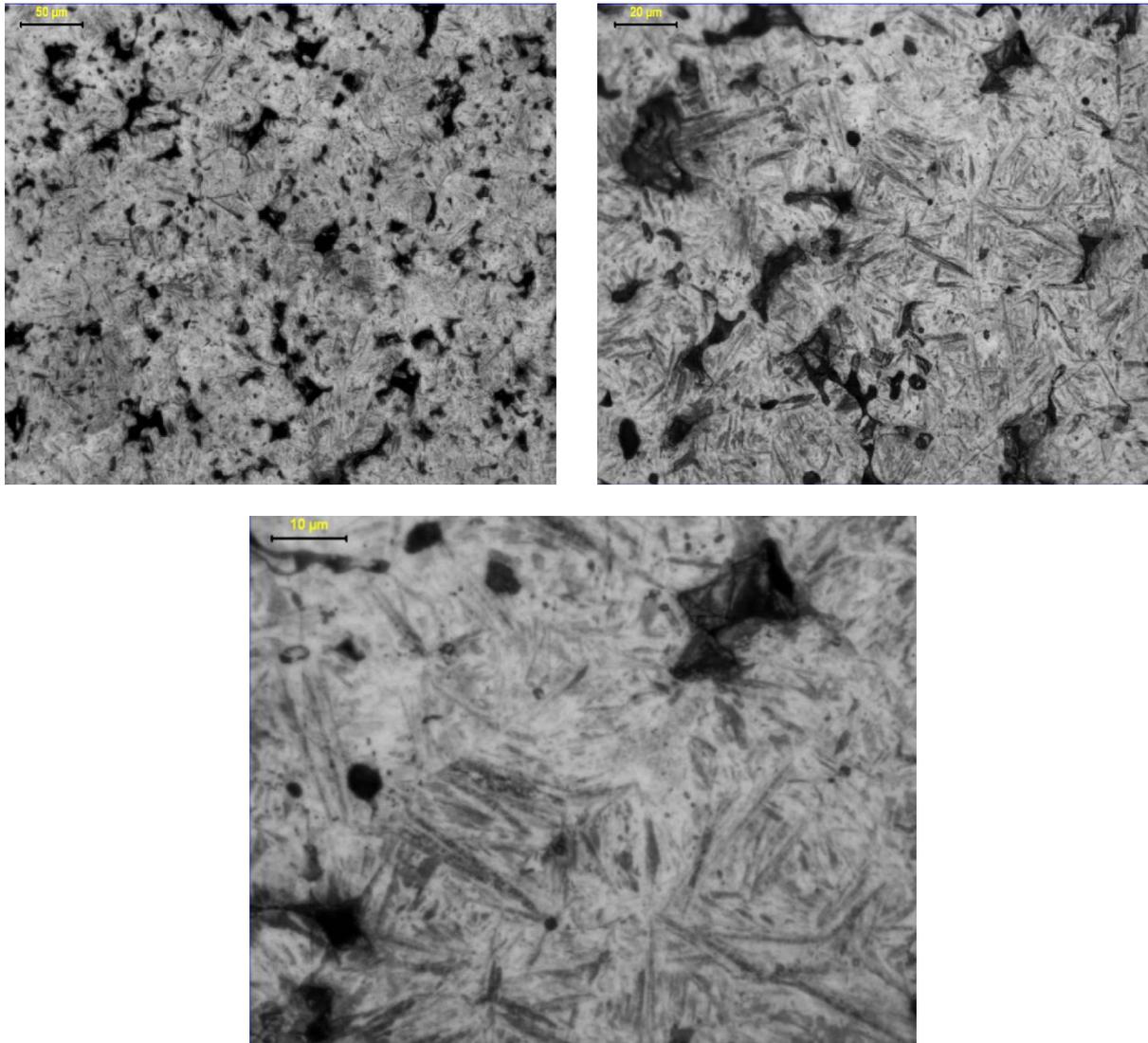


Figura 4.3.10: struttura del cuore osservata a 200x (sopra a sx), a 500x (sopra a dx) e a 1000x (sotto)

La struttura a cuore appare decisamente uniforme ed è costituita da martensite aciculare; nonostante non sia stata attivata la fase di tempra, la velocità di raffreddamento raggiunta è stata sufficiente allo sviluppo della martensite. Si ricorda, infatti, che la polvere in oggetto (Astaloy CrM) così come le altre polveri considerate, sono tutte polveri a temprabilità diretta: esse sviluppano strutture martensitico-bainitiche già a partire da medio-basse velocità di raffreddamento. Dalla comparazione tra le microstrutture rilevate sui nostri campioni e le microstrutture riportate in letteratura⁸, la velocità di raffreddamento adottata dovrebbe essere attorno a 1-2°C/s.

⁸ Manuali Höganäs per componenti sinterizzati (2014): Vol. 6, *Metallography*

4.3.5.3 Composizione P2 (0.6% C, 1.7% Cr, 2% Cu)

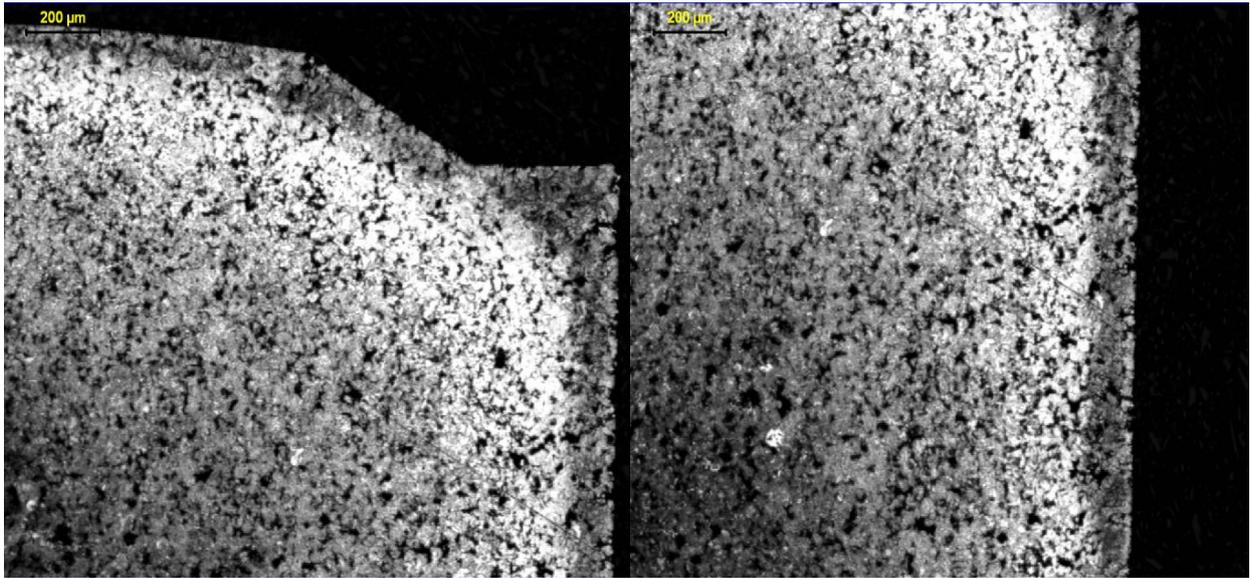


Figura 4.3.11: immagini a 50x della superficie: si notano chiaramente i 3 strati di diversa colorazione procedendo dall'esterno verso l'interno del pezzo

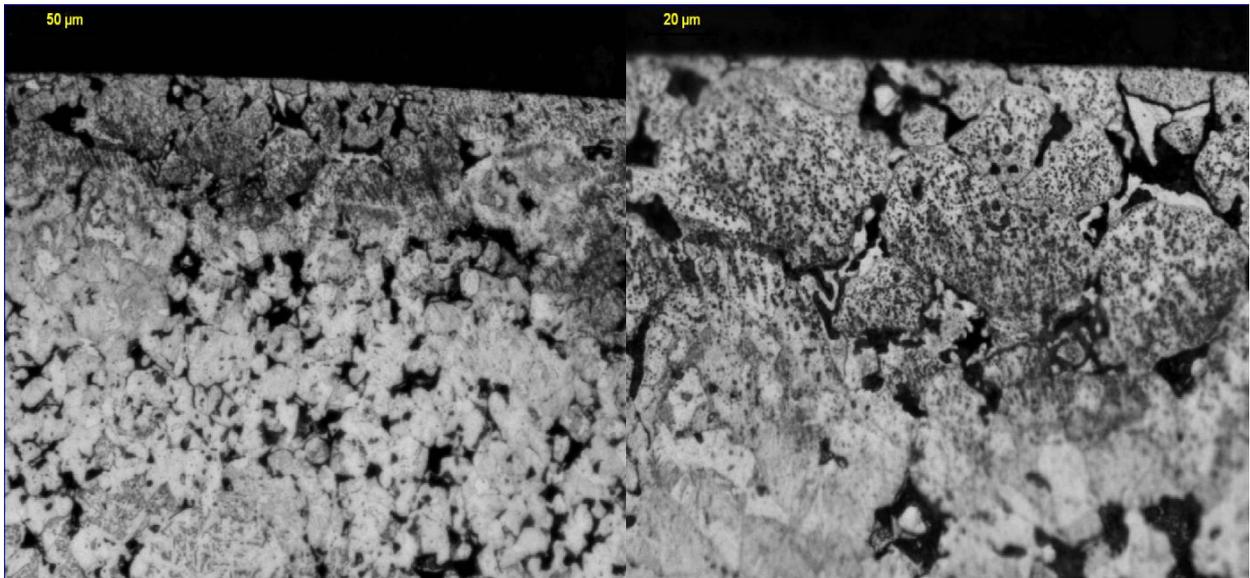


Figura 4.3.12: osservazione a 200x (sx) e a 500x (dx) della superficie superiore del mozzo. Si osserva una zona superiore in cui compaiono dei pallini scuri (strato ossidato), seguita da un'area più chiara a grano ferritico andando verso cuore. Le due zone risultano ben distinte

Anche in questo caso è ben visibile uno strato ossidato, dello spessore di 50-70 μm , seguito verso l'interno da una zona decarburata a grano ferritico. Quest'ultima si trasforma progressivamente procedendo verso il cuore, dove si rileva una struttura perlitico-bainitica molto uniforme (Figura 4.3.13).

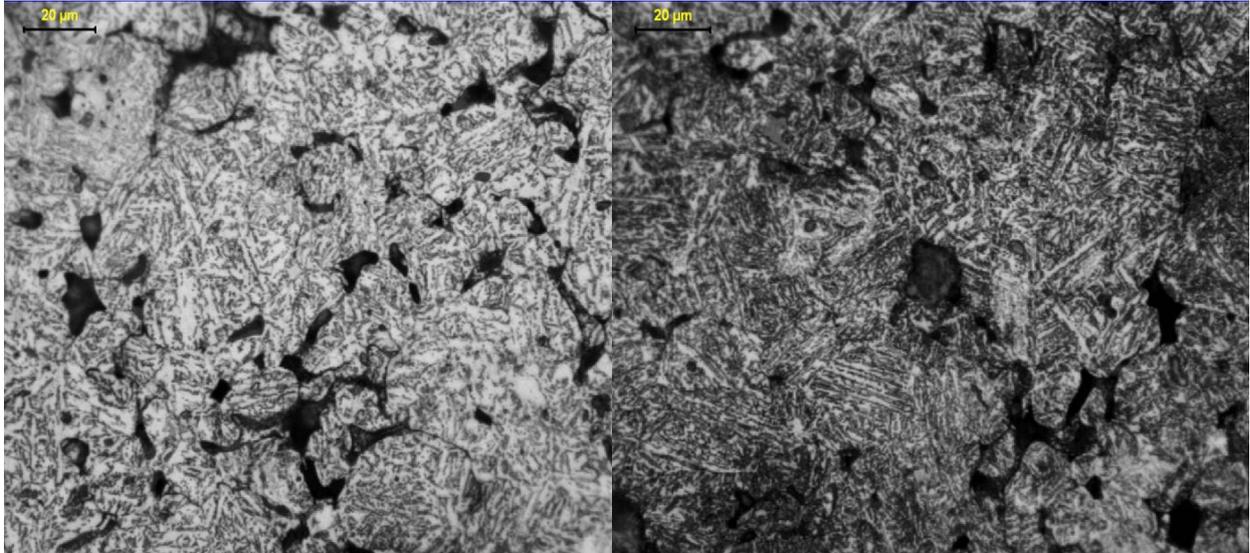


Figura 4.3.13: osservazioni del cuore a 500x. La struttura che emerge è del tipo perlite-bainite

4.3.5.4 Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

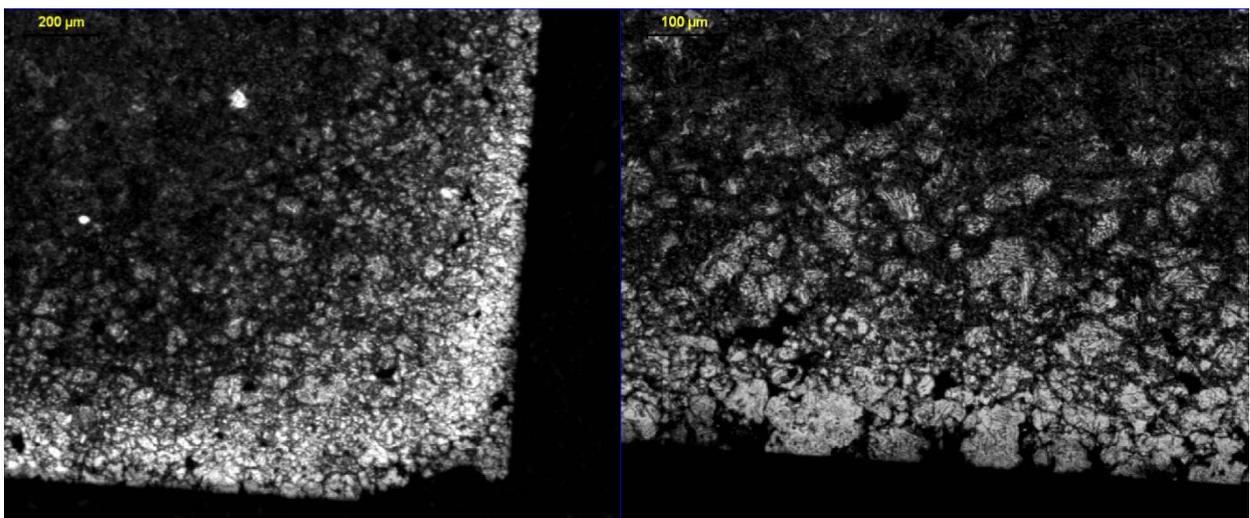


Figura 4.3.14: superficie osservata a 50x (sx) e a 100x (dx). Si noti in evidenza la coltre chiara indice di decarburazione

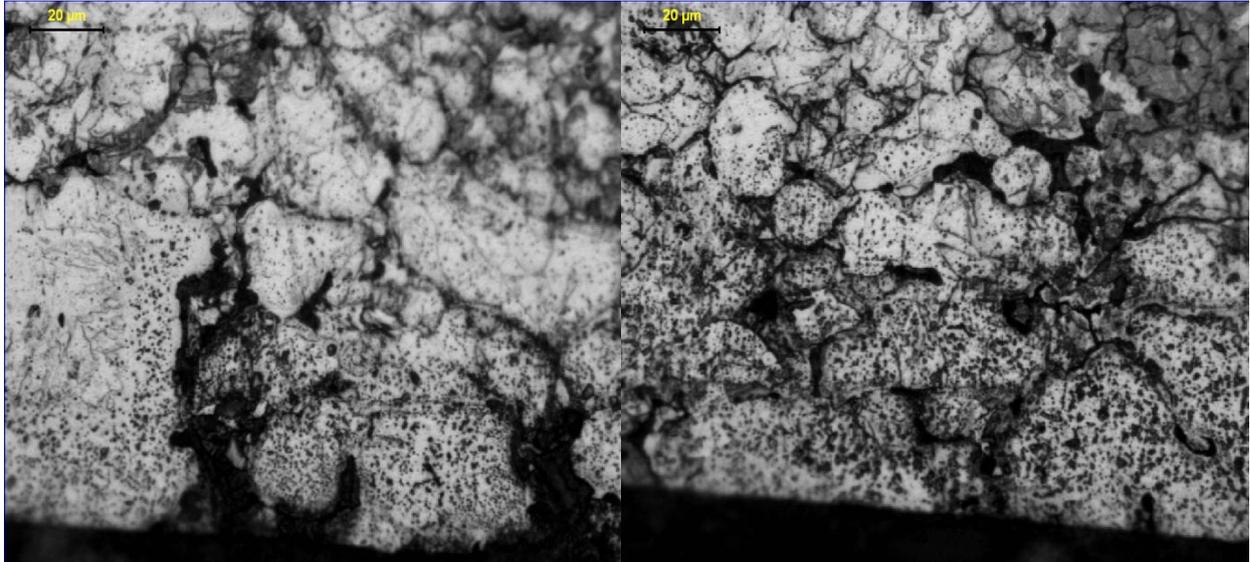


Figura 4.3.15: due osservazioni a 500x dello strato ossidato superficiale. Anche qui si nota chiaramente la ricca concentrazione di pallini scuri (ossidi) nei primi 40-50 µm dalla superficie

L'attacco chimico ha messo in evidenza una superficie ancora una volta ossidata e decarburata, proprio come nelle altre tre composizioni analizzate; si noti in particolare la ricca presenza di ossidi nei primi 40-50 µm al di sotto della superficie e la contestuale struttura ferritica.

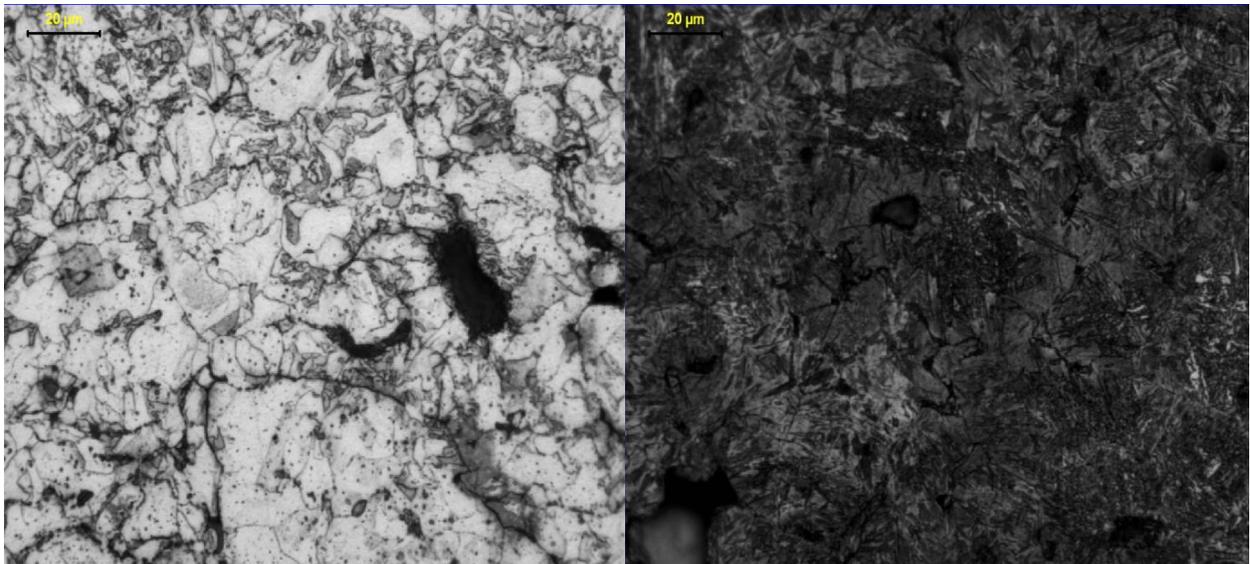


Figura 4.3.16: a sx, immagine della zona sottostante la superficie ossidata che presenta una struttura ferritica; a dx, struttura martensitica rilevata a cuore

Al di sotto dello strato più pesantemente ossidato, compare una zona ancora ferritica, ma in cui la struttura comincia a trasformarsi; si registra anche qui la permanenza di qualche ossido. A cuore invece, la struttura si presenta pressoché martensitica, con la comparsa di qualche carburo di Cromo.

4.3.6 Determinazione della %C superficiale

L'analisi al microscopio della microstruttura, come si è apprezzato dalle immagini precedentemente riportate, ha rivelato su tutti i campioni analizzati la presenza di ossidazione accompagnata da decarburazione. Queste evidenze, ci hanno indotto a verificare l'effettiva entità della decarburazione occorsa durante la sinterizzazione. Il metodo che si è utilizzato, ha riguardato l'analisi della % di Carbonio contenuto sui trucioli, ricavati tornando un sovrametallo dalla superficie dei campioni. In Tabella 4.3.5 sono indicati i risultati ottenuti.

Campione	%C polvere di partenza	%C rilevata in superficie	$\Delta\%C$ (prima-dopo)
STD	0.2	0.05	-0.15
P1A	0.5	0.16	-0.34
P2A	0.6	0.32	-0.28
P3A	0.7	0.18	-0.52

Tabella 4.3.5: %C iniziale nella polvere, %C finale rilevata sulla superficie dei campioni e differenza tra prima e dopo sinterizzazione.

Come si può osservare, tutti i campioni hanno sofferto una pesante decarburazione, ivi compreso quello di composizione STD che conteneva lo 0.2% di C. Presumibilmente, il potenziale di Carbonio dell'atmosfera era molto vicino allo zero, a conferma quindi dell'esito negativo di queste prime prove in azoto-metano.

4.3.7 Osservazione al SEM

4.3.7.1 Composizione P1 (0.5% C, 3% Cr, 0.5% Mo)

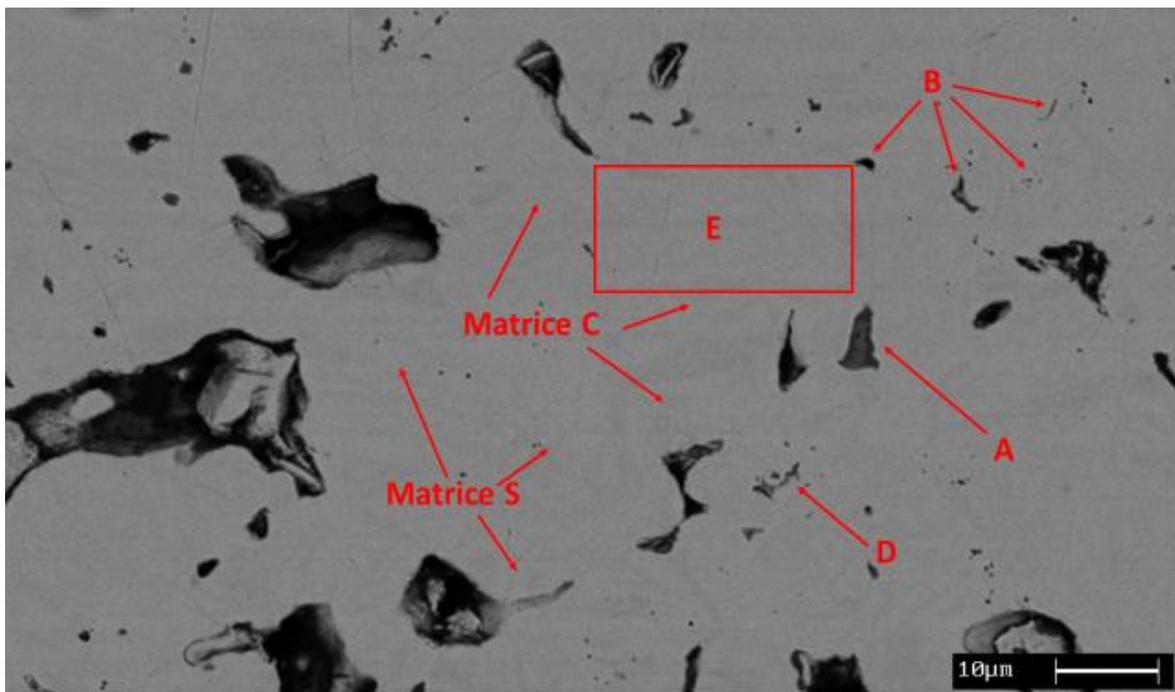
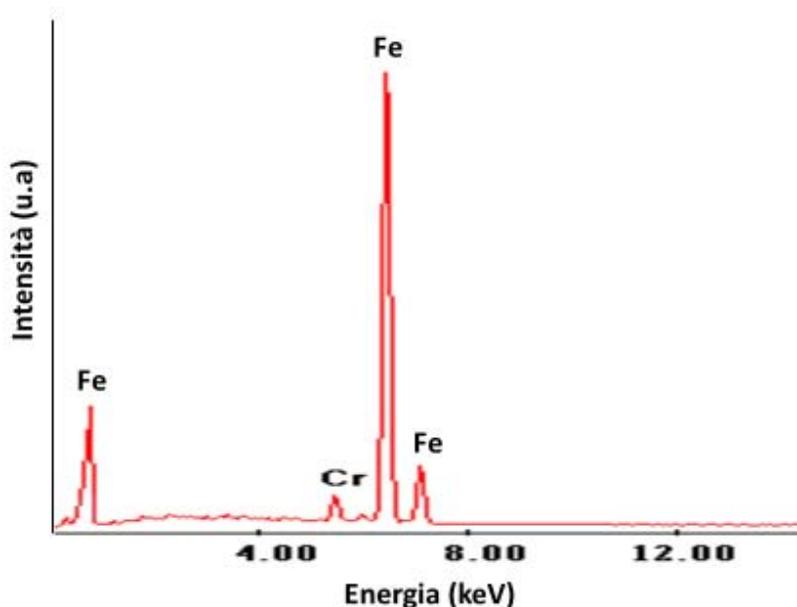


Figura 4.3.17: immagine a 1000x della struttura del campione P1

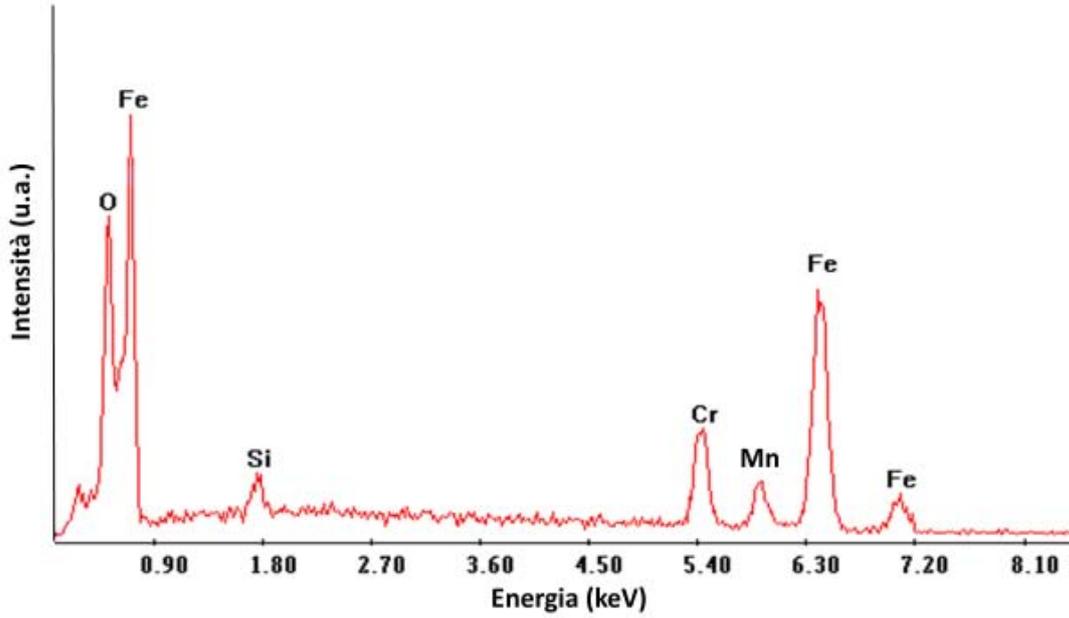
Si può notare che all'interno della matrice vi sono delle aree leggermente più chiare (Matrice C), in particolare al contorno dei pori, e delle aree più scure (Matrice S). Questa diversa distribuzione cromatica potrebbe far pensare alla segregazione di qualche elemento. L'analisi tramite sonda EDS tuttavia non ha rivelato particolari differenze di composizione tra le due fasi della matrice, e tra queste ed una porzione estesa della matrice (E). L'analisi quantitativa ha rilevato poco più del 3% di Cr e il resto Fe per entrambe le fasi chiara e scura, analisi che non si discosta da quella determinata sulla matrice estesa. Di seguito si riporta lo spettro EDS relativo alla matrice estesa del campione P1.



%Cr	%Fe
3.2	96.8

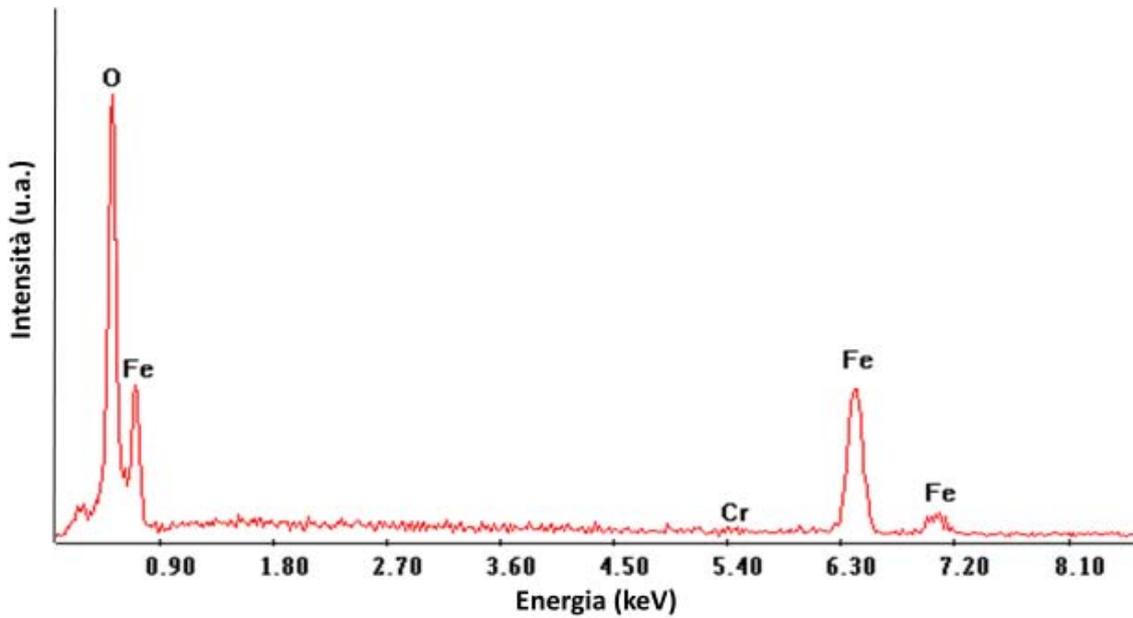
Figura 4.3.18: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa (E) del campione P1

Le inclusioni poste in alto a destra nella foto, contrassegnate con la lettera B, sono sostanzialmente degli ossidi misti di Fe, Cr, Mn e Si in ordine di quantità, come si può dedurre dallo spettro EDS in seguito riportato. La microanalisi condotta sulle particelle D, nella porzione centro-inferiore dell'immagine, mostra una distribuzione analoga degli elementi chimici. Per quanto riguarda la particella allungata e appuntita, designata con la lettera "A", lo spettro ricavato mostra la presenza esclusiva di Ossigeno (in misura maggiore) e di Ferro (in misura minore), per cui si tratterebbe semplicemente di un ossido di Fe.



%Si	%Mn	%Cr	%Fe	%O
3.7	4.8	10.7	39.6	41.3

Figura 4.3.19: spettro EDS e analisi quantitativa delle inclusioni poste in alto a destra (B) nell'immagine



%Cr	%O	%Fe
0.65	34.6	64.75

Figura 4.3.20: spettro EDS e analisi quantitativa della particella allungata "A" sulla parte destra dell'immagine

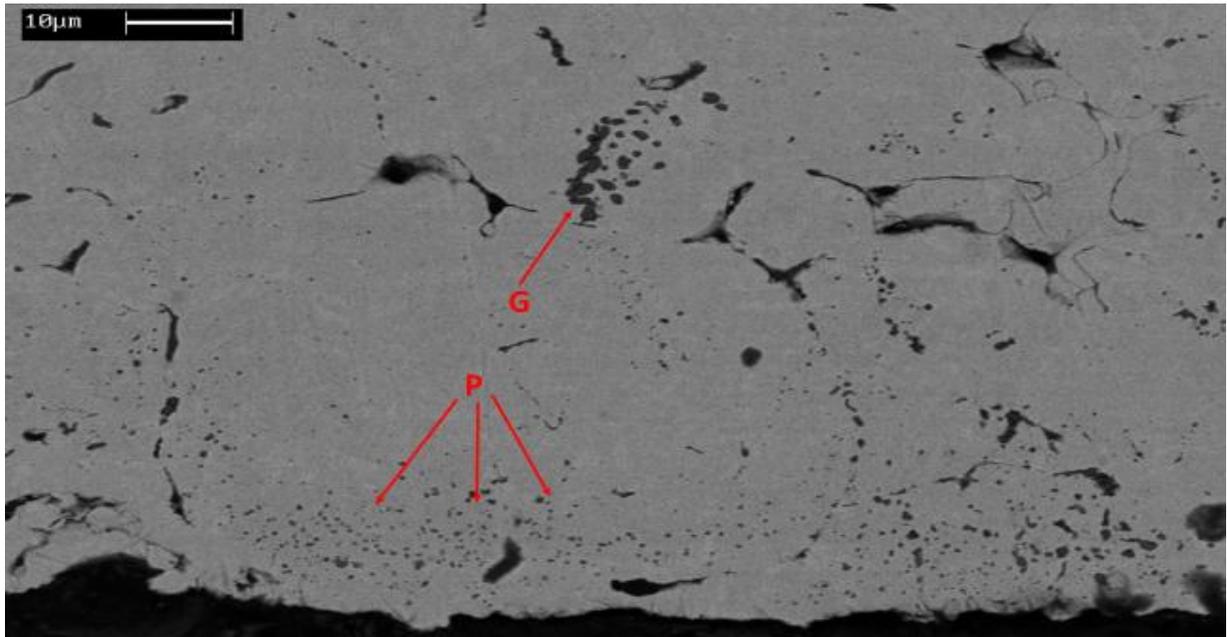
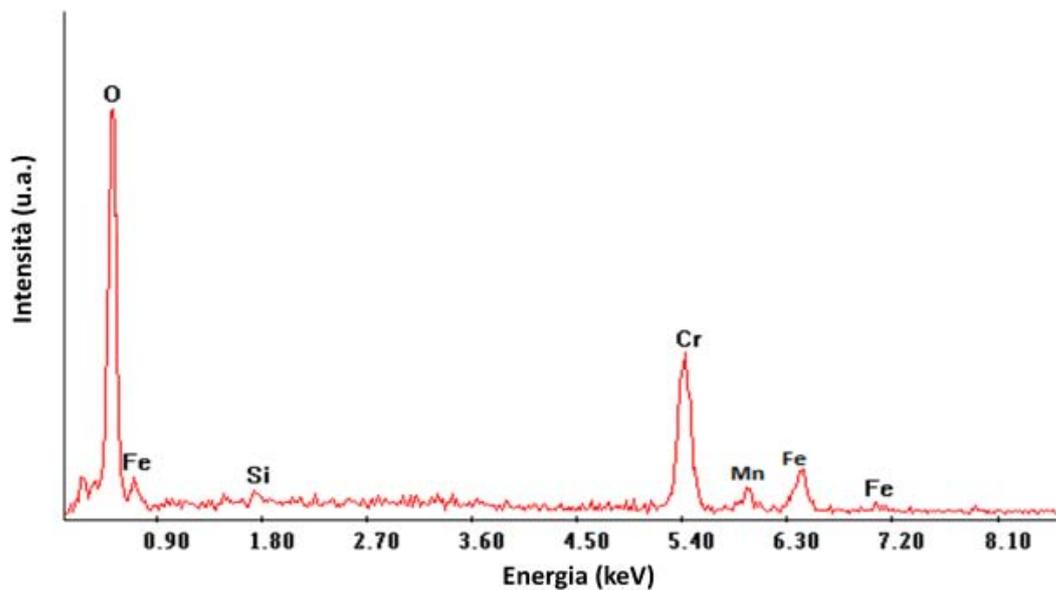


Figura 4.3.21: foto a 1000x realizzata tramite elettroni retrodiffusi della superficie del campione P1

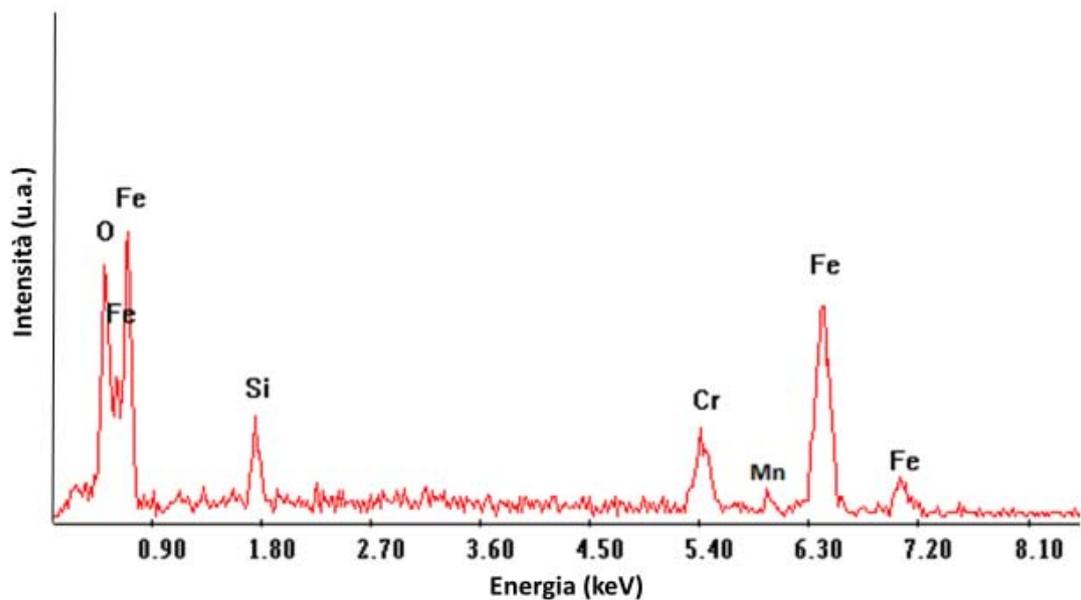
L'immagine a 1000x rappresenta un focus della zona superficiale, che già all'analisi al microscopio ottico aveva rivelato la presenza di inclusioni di vario genere. Ora, tramite la microanalisi, si è cercato di caratterizzare più approfonditamente queste strutture.



%Mn	%Si	%Fe	%Cr	%O
0.4	1.4	9.8	26.4	62.5

Figura 4.3.22: spettro EDS e analisi quantitativa della formazione a grappolo "G" collocata in alto al centro

Le inclusioni raggruppate "G" si dimostrano molto ricche in O e in Cr, mentre il Fe risulta presente in quantità inferiore; emergono inoltre in piccola quantità anche il Si (1.4%) ed il Mn (0.4%). Queste inclusioni sarebbero identificabili pertanto con ossidi di Cromo.



%Mn	%Si	%Cr	%Fe	%O
0.4	7.7	9.3	40.8	41.7

Figura 4.3.23: spettro EDS e analisi quantitativa delle palline “P” situate in prossimità della superficie

Per quanto riguarda le numerose palline scure “P” di piccole dimensioni collocate subito al di sotto della superficie, come si può dedurre dai picchi, in questo caso l’O ed il Fe sono i due elementi presenti in maggior quantità (40% ciascuno); seguono, in tenori inferiori, il Cr ed il Si (8-9%), e infine il Mn in tracce. Si tratterebbe dunque di ossidi misti di Fe, Cr e Si.

4.3.7.2 Composizione P2 (0,6% C, 1,7% Cr, 2% Cu)

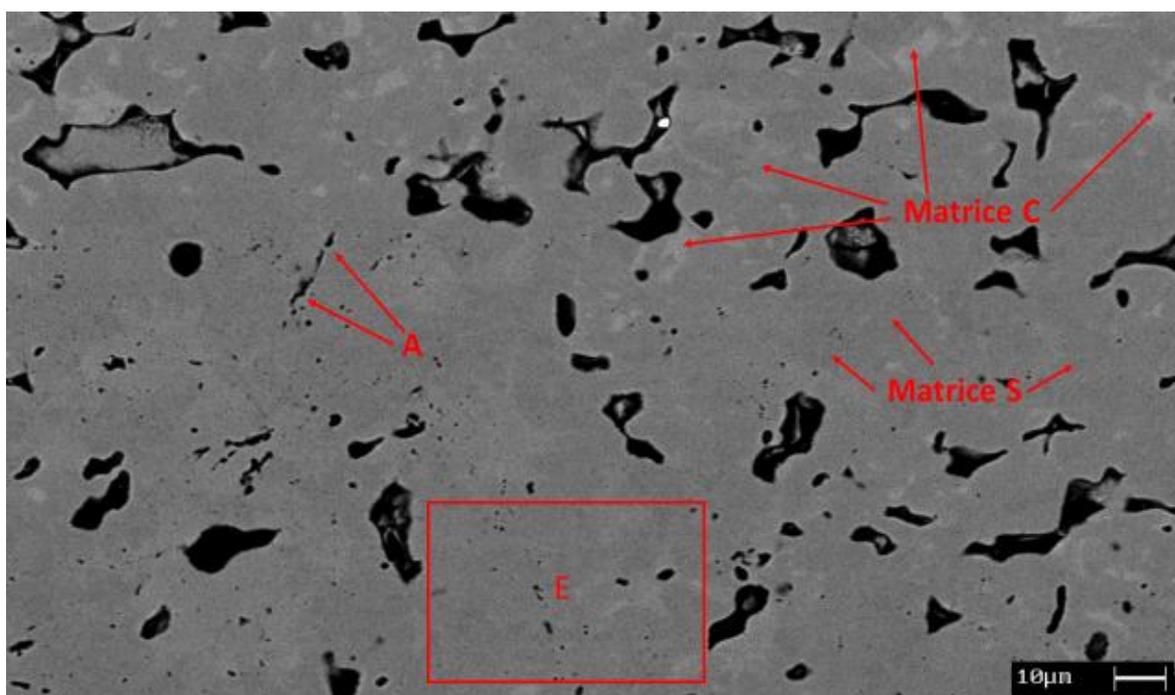
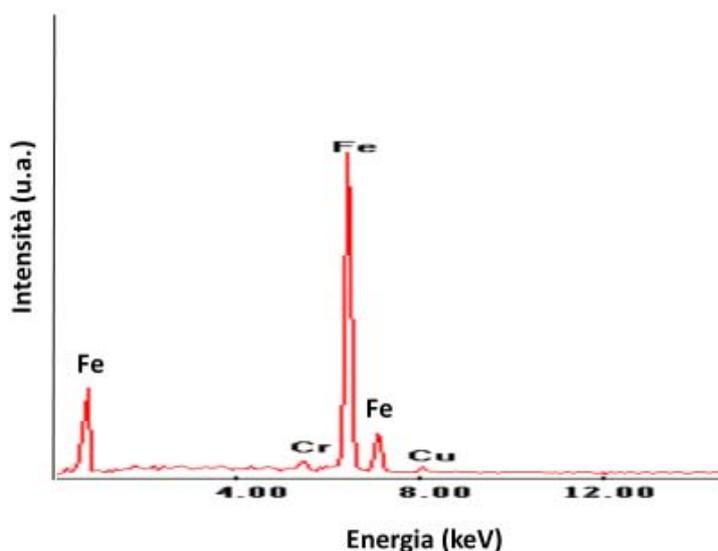


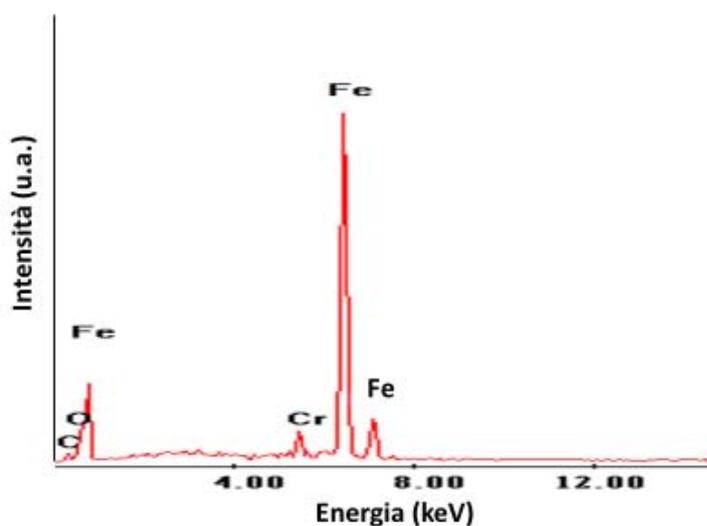
Figura 4.3.24: immagine a 500x da elettroni retrodiffusi della zona di analisi sul campione P2



%Cr	%Cu	%Fe
2.1	3.3	94.6

Figura 4.3.25: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa E

L'analisi quantitativa della matrice estesa mostra la presenza di Fe per la maggior parte, e di quantità inferiori di Cr e di Cu, attorno al 2 e 3% rispettivamente; ciò è in accordo con la composizione della polvere costituente il campione P2. Le sfumature chiaro-scure presenti nella matrice (Matrice S e Matrice C) non rappresentano una diversità di composizione, come già emerso in precedenza, e gli spettri ricavati sulle due fasi sono identici a quello della matrice estesa E su riportata.



%Mn	%Cr	%O	%C	%Fe
1.35	3.65	7.85	9.45	77.7

Figura 4.3.26: spettro EDS e analisi quantitativa delle inclusioni sottili "A" poste nella parte centro-sinistra dell'immagine

La microanalisi svolta sulle inclusioni allungate, contrassegnate con “A”, esibisce uno spettro sostanzialmente simile a quello della matrice estesa, fatta eccezione per il Cu che ora è assente; sono presenti in una certa misura anche O (8%) e C (9%). Potrebbe trattarsi pertanto di ossicarburi di Cr.

4.3.7.3 Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

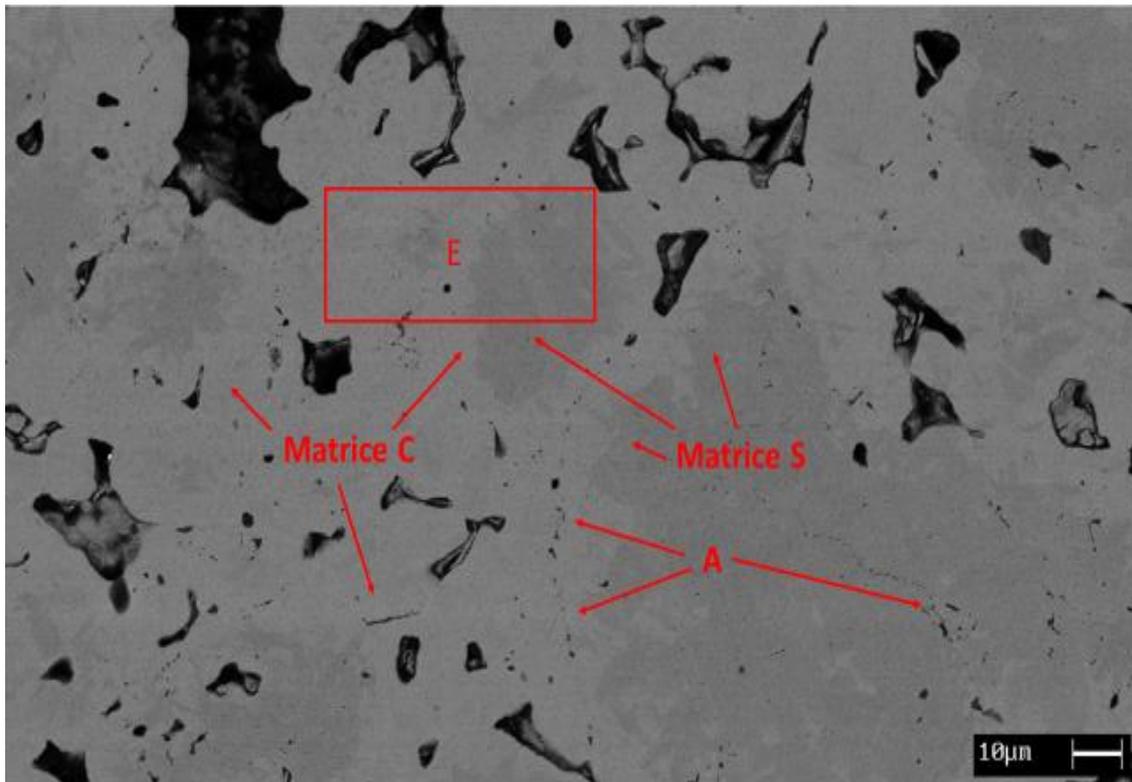
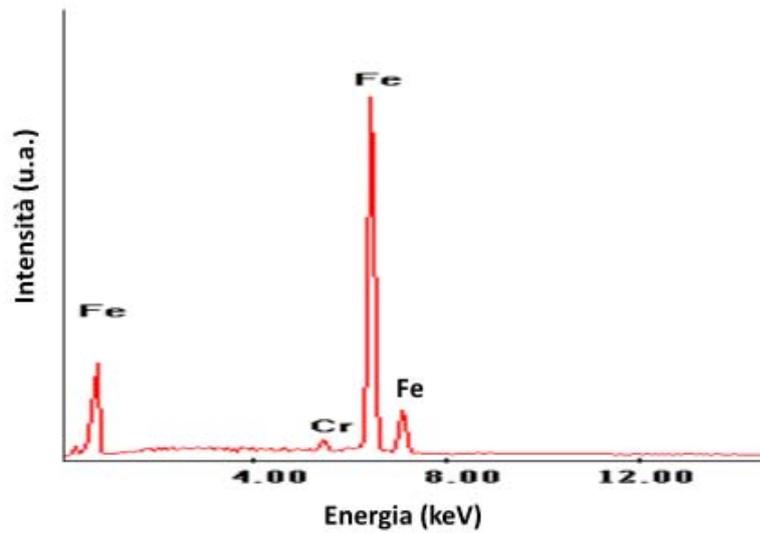


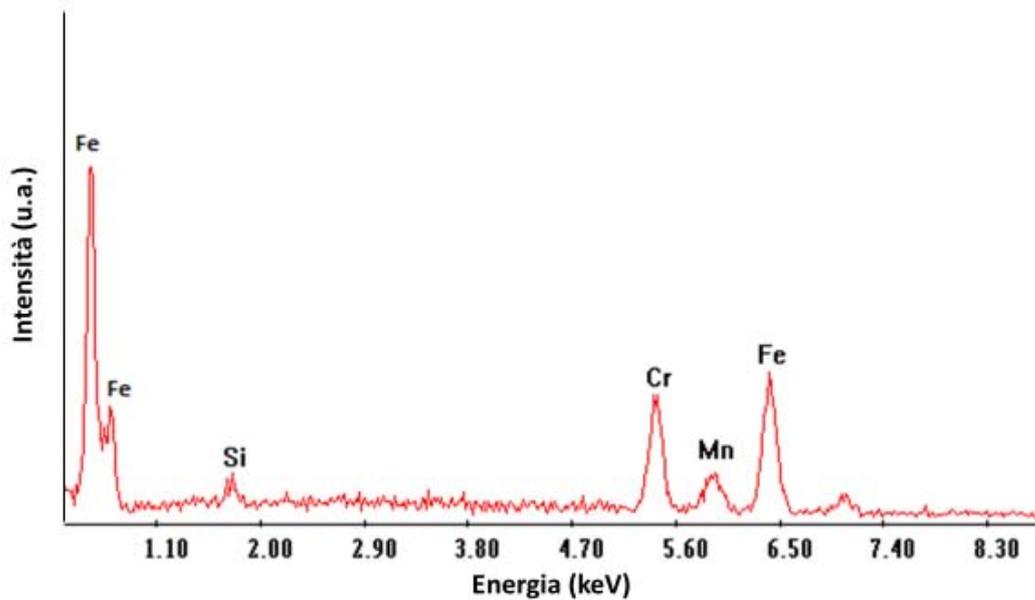
Figura 4.3.27: immagine a 500x della struttura del campione P3

Lo spettro realizzato sulla matrice estesa fa registrare solo la presenza di Ferro e di Cromo, quest'ultimo in concentrazione di poco inferiore al 2% (si ricordi che la composizione P3 possiede l'1.8% di Cr in lega). Anche in questo caso non sussistono differenze di rilievo tra le aree più scure della matrice (Matrice S) e quelle più chiare (Matrice C), e il loro spettro risulta analogo a quello di seguito rappresentato per la matrice estesa “E”.



%Cr	%Fe
1.9	98.1

Figura 4.3.28: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice estesa E del campione P3



%Si	%Mn	%Cr	%Fe
6.9	10.2	28.9	54.1

Figura 4.3.29: spettro EDS e analisi quantitativa delle piccole inclusioni contrassegnate con “A” nella parte centro-inferiore dell’immagine

Le inclusioni contrassegnate con “A” mostrano una massiccia presenza di Cr (quasi 30%) e quantità considerevoli anche di Si e Mn, che si attestano rispettivamente al 10% e al 7%. Non compare questa volta il picco caratteristico dell’Ossigeno.

4.3.7.4 Composizione STD (0.2% C, 1.75% Ni, 1.5% Cu, 0.5% Mo)

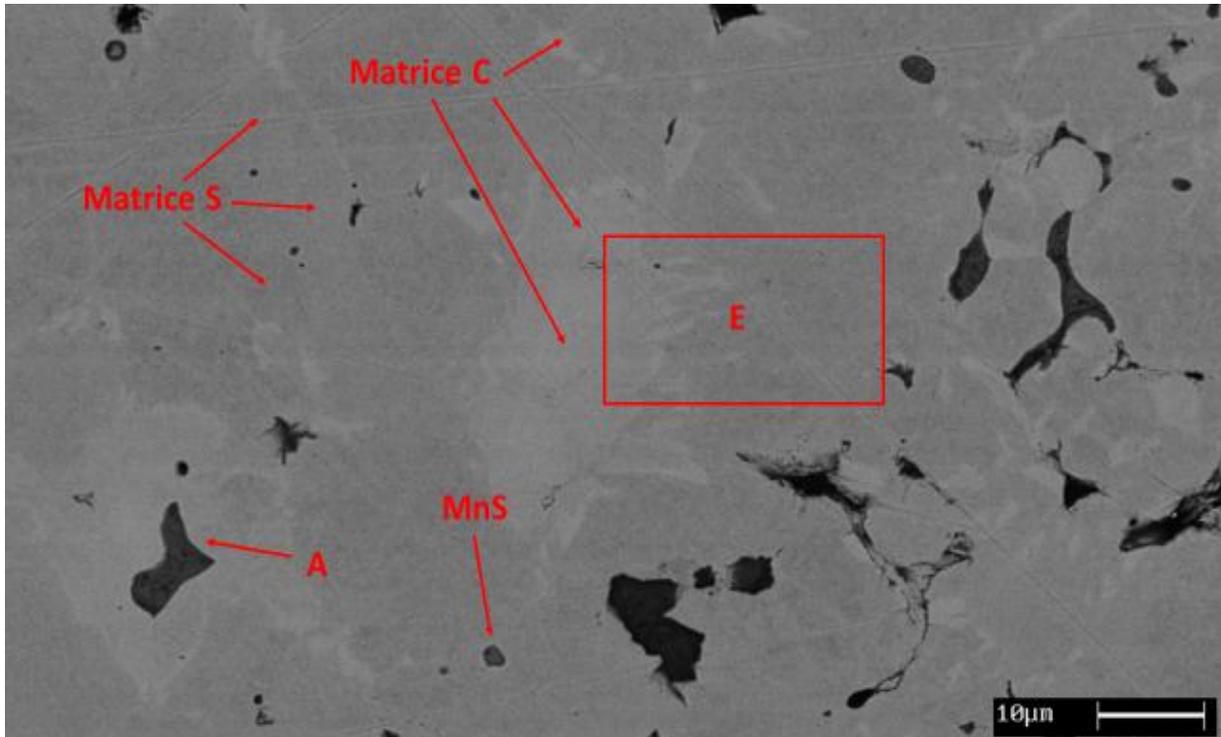


Figura 4.3.30: immagine a 1000x ottenuta tramite elettroni retrodiffusi del campione STD

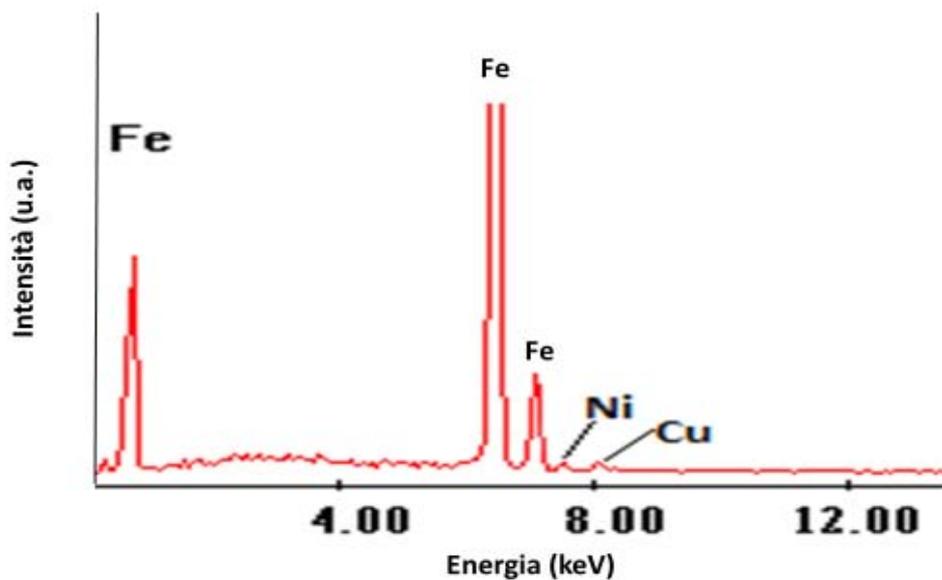
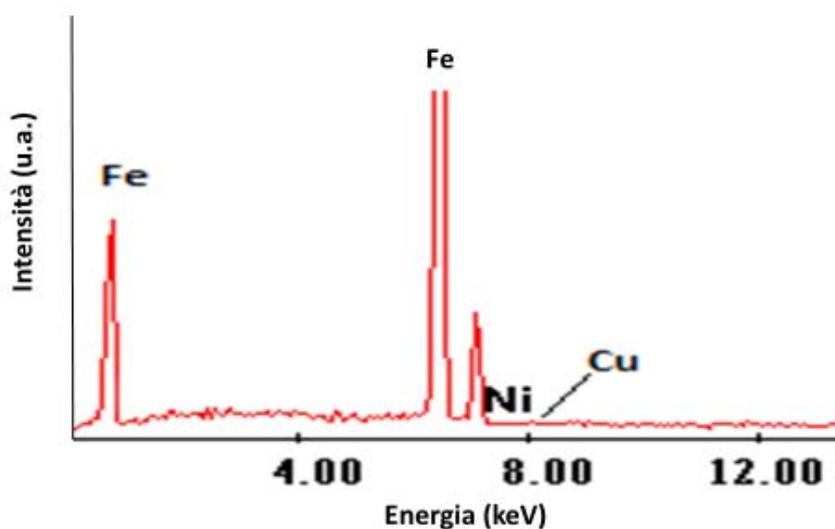


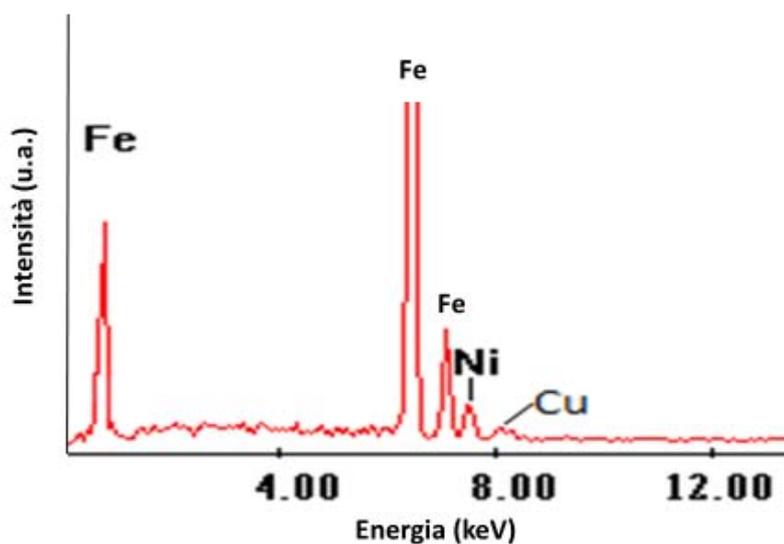
Figura 4.3.31: spettro EDS e analisi quantitativa (pagina successiva) della matrice estesa del campione STD. Focus della zona a basse energie con i picchi di Ni e Cu

%Ni	%Cu	%Fe
1.4	1.55	97.05



%Ni	%Cu	%Fe
0.0	0.45	99.55

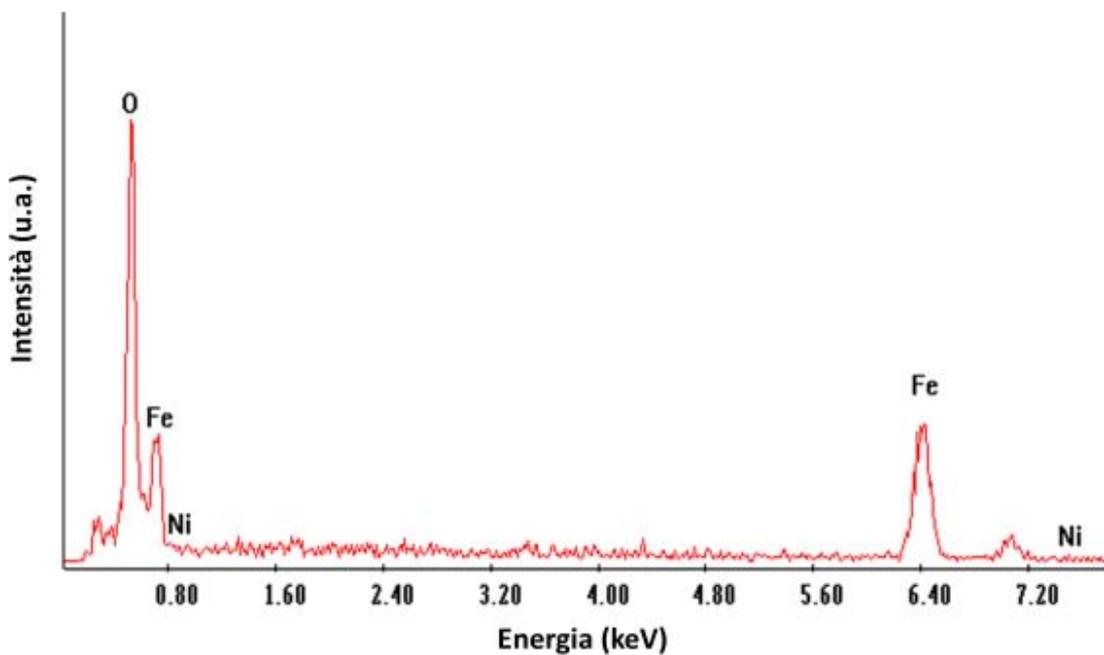
Figura 4.3.32: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice scura (S). Zoom della zona a basse energie



%Cu	%Ni	%Fe
1.8	8.1	90.1

Figura 4.3.33: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice chiara (C). Zoom della zona a basse energie

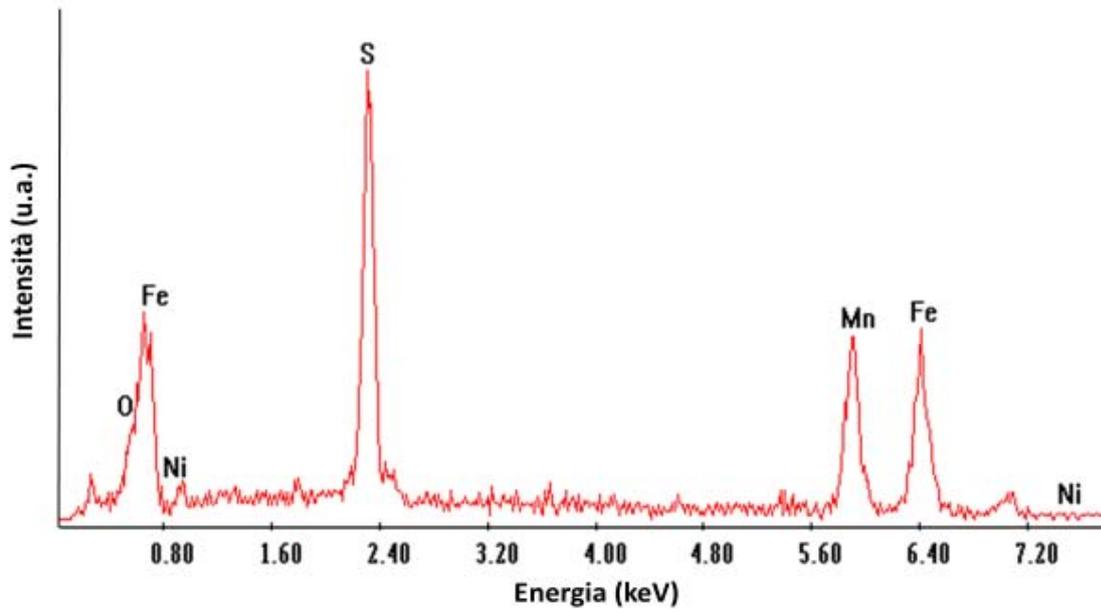
Dagli spettri su riportati, si può osservare come la matrice estesa (E) presenti entrambi i picchi del Ni e del Cu, seppur molto deboli. L'analisi quantitativa effettuata su una zona estesa della matrice segnala la presenza di 1.4% di Ni e 1.55% di Cu. La matrice scura (S) invece non esibisce proprio il picco del Ni, mentre quello del Cu risulta quasi impercettibile; la microanalisi indica la totale assenza di Ni e la presenza di Cu allo 0.45%. La matrice chiara mostra entrambi i picchi, e soprattutto quello relativo al Ni appare più pronunciato; la microanalisi in tal caso fornisce ben l'8.1% di Ni e l'1.8% di Cu. E' palese quindi in questo caso l'esistenza di una segregazione del Ni tra la parte più chiara della matrice, dove risulta più concentrato, e la parte più scura della matrice, dove sembra essere assente. Si ricorda che nella polvere STD, il Ni è presente in concentrazione dell'1.75%, mentre il Cu è all'1.5%; la polvere dovrebbe contenere anche lo 0.5% di Mo, che però dalla microanalisi non è stato rilevato.



%Cu	%Ni	%Fe	%O
0.0	0.45	33.9	65.65

Figura 4.3.34: spettro EDS e analisi quantitativa dell'inclusione indicata con "A" nella zona inferiore sinistra

L'inclusione contrassegnata con "A", risulta costituita prevalentemente da O e da Fe, per cui si tratterebbe di un ossido di Ferro.



%Ni	%O	%Fe	%Mn	%S
0.6	19.45	25.05	25.75	29.2

Figura 4.3.35: spettro EDS e analisi quantitativa dell'inclusione costituita da MnS nella parte inferiore dell'immagine

La piccola formazione tondeggiante in basso al centro è stata indicata con MnS (solfuro di Manganese) non a caso, in quanto dallo spettro è evidente la presenza massiccia sia di Zolfo sia di Manganese. Anche la particella tondeggiante posta in alto a destra presenta uno spettro analogo ed è quindi identificabile con MnS.

L'immagine del campione STD (Figura 4.3.30) mostra che, nonostante la presenza di qualche inclusione di ossido e di MnS, questo acciaio è complessivamente più "pulito" rispetto a quelli analizzati in precedenza (contenenti Cr).

4.4 2° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$

Nel corso di questo secondo test di sinterizzazione sono state effettuate cinque cariche di campioni, ciascuna delle quali caratterizzata da un diverso rapporto tra flussi di azoto e di metano. In tal modo si è cercato di stabilire l'effetto di queste variazioni sulle proprietà dei campioni, in modo da determinare delle condizioni ottimali di sinterizzazione da riprodurre nei test successivi. Come in occasione del primo test, anche in questo caso è stata condotta solo la fase di sinterizzazione dei campioni, rinunciando quindi alla sinterotempra. Tramite l'utilizzo di un opportuno analizzatore, sono stati poi determinati i valori del punto di rugiada (Dew Point) in funzione delle diverse portate di gas realizzate, correlandoli inoltre con i valori forniti dalla sonda ossigeno.

4.4.1 Condizioni sperimentali

Sono stati sinterizzati campioni del 985 (ingranaggio cilindrico doppio) e del 993 (rocchetto catena) costituiti dalle usuali 3 polveri contenenti Cr prelegato (P1, P2, P3) e da una polvere standard (STD, normalmente utilizzata in produzione). La composizione chimica delle polveri utilizzate è riportata nella tabella seguente.

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	Lubrificante %
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5	0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2		0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8			0.6 “
STD	Distaloy DH-1	0.6		2	1.5	0.7 Kenolube

Tabella 4.4.1: composizione chimica delle 4 polveri utilizzate

Il forno dedicato alle prove è il medesimo impiegato nel corso del 1° test; questa volta tuttavia, il forno è stato posto in lavaggio in N_2 a 1000°C per circa 48 h, quindi per un periodo decisamente superiore. Sono stati lasciati spenti i tronchetti di tempra e di rinvenimento così come i bruciatori di esercizio all'ingresso e all'uscita del forno. Le ventole di bilanciamento sono state tenute accese a 5 Hz durante le prime due cariche, mentre nel corso delle ultime 3 cariche sono state spente.

In Tabella 4.4.2 sono indicati i principali parametri di processo che hanno caratterizzato le cinque cariche effettuate. La temperatura di sinterizzazione è stata mantenuta sempre pari a 1140°C ; sono stati inoltre impiegati $4\text{-}5\text{ m}^3/\text{h}$ di azoto in controcassa, in modo da garantire la necessaria copertura alla camera interna del forno ospitante i pezzi.

Carica	CH ₄ (l/h)	N ₂ (m ³ /h)	Ventole bilanciamento	Sonda O ₂ (mV)	Dew Point (°C)
1	50	50	5 Hz	706	-22.6
2	120	25	5 Hz	890	-13.8
3	50	25	off	924	-15.1
4	50	25 (10 in storta)	off	786	-19.9
5	75	30 (10 in storta, 20 in rapid cooling)	off	654 ↓ (in costante discesa)	analizzatore assente

Tabella 4.4.2: principali parametri di processo adottati nel corso delle cinque cariche. I valori di sonda O₂ e di Dew Point sono riferiti al momento di ingresso dei campioni in forno

E' bene precisare che i valori di Dew Point e di sonda O₂ riportati in tabella si riferiscono all'istante di ingresso dei campioni nel forno di sinterizzazione, e nel corso del processo hanno subito variazioni anche importanti. Il Dew Point fornisce una misura della concentrazione di acqua (sotto forma di vapore) che si forma per combinazione di O₂ e H₂ presenti in atmosfera; la sonda O₂ invece rileva la presenza di O₂ libero in atmosfera. Pertanto, quando viene rilevato meno Ossigeno libero in forno (sonda O₂ più bassa) significa che esso si combina per formare acqua (D.P. più elevati) e viceversa. Secondo la definizione appena esposta, ci si dovrebbe attendere una proporzionalità inversa tra i valori di punto di rugiada e di sonda ossigeno. In realtà questa relazione non è stata totalmente rispettata, nel senso che i valori più bassi di Dew Point rilevati (≈ -22°C) non hanno corrisposto con i valori massimi registrati dalla sonda O₂ (900-1000 mV). L'analizzatore ha quindi registrato valori di punto di rugiada (≈ -20°C) e di sonda O₂ (900-1000 mV) anche molto buoni; tuttavia, il problema è dato dalla mancanza di costanza e di stabilità dei valori stessi nel tempo.

Quello che si è potuto apprezzare, al di là delle notevoli fluttuazioni manifestate, è stato il valore iniziale di sonda O₂ registrato dopo il lavaggio in azoto per 48 ore, pari al doppio di quello rilevato all'inizio del test precedente (270 mV vs 130 mV). Inoltre, una volta aperto il flusso di metano, l'indicazione della sonda O₂ è schizzata a valori prossimi a 800 mV.

Nel corso delle prime tre cariche, il flusso di azoto e quello di metano sono stati introdotti dalla zona di raffreddamento rapido (circuito tradizionale) e da qui si sono distribuiti naturalmente nelle varie sezioni del forno secondo i gradienti di pressione incontrati. Prima di effettuare l'ultima carica, è stata apportata una modifica alle tubazioni dei gas, in modo da portare una quota del flusso di azoto direttamente in camera di sinterizzazione, passando attraverso la storta. Questa modifica avrebbe dovuto garantire un miglior bilanciamento dei flussi di gas all'interno del forno.

Si riportano di seguito alcune foto dei campioni sinterizzati per ciascuna carica effettuata.

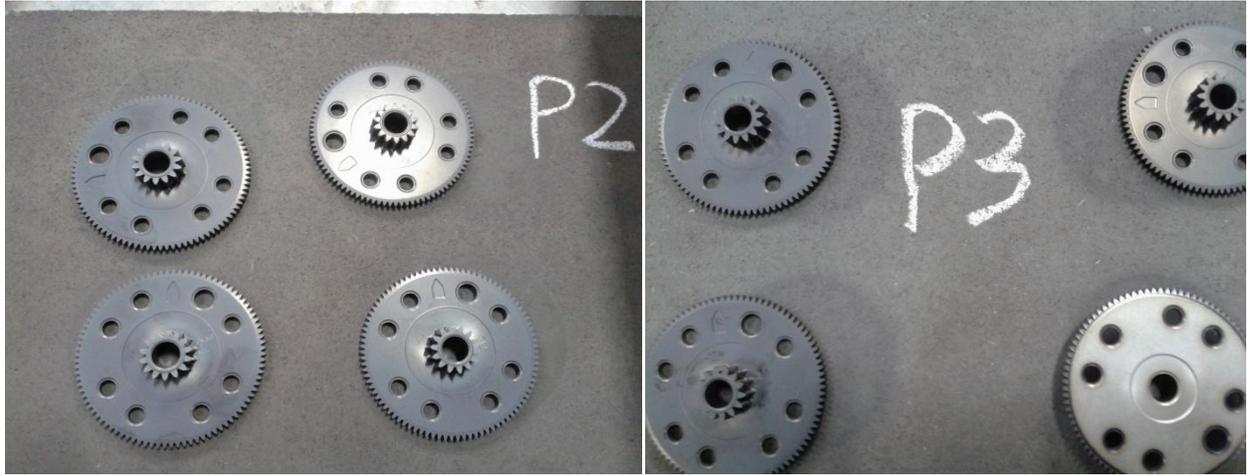


Figura 4.4.1: campioni 985 della 1a carica costituiti dalle polveri P2 e P3

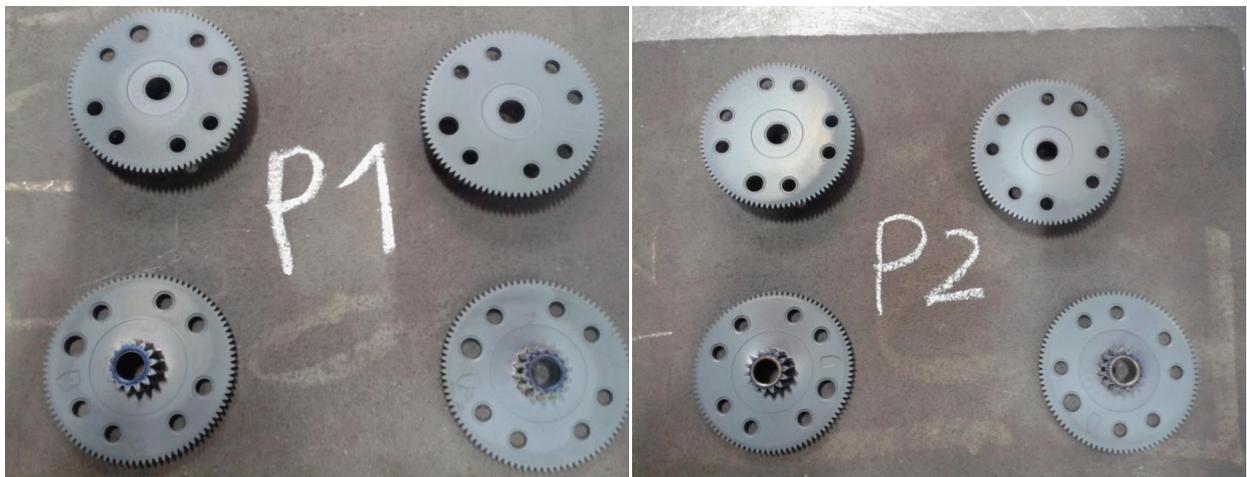


Figura 4.4.2: campioni 985 della 2a carica, costituiti dalle polveri P1 e P2, appoggiati sul mozzo durante sinterizzazione



Figura 4.4.3: particolare del 993 P3B (3a carica), lato superiore esposto all'atmosfera (a sx) e lato d'appoggio su mattonella (a dx)

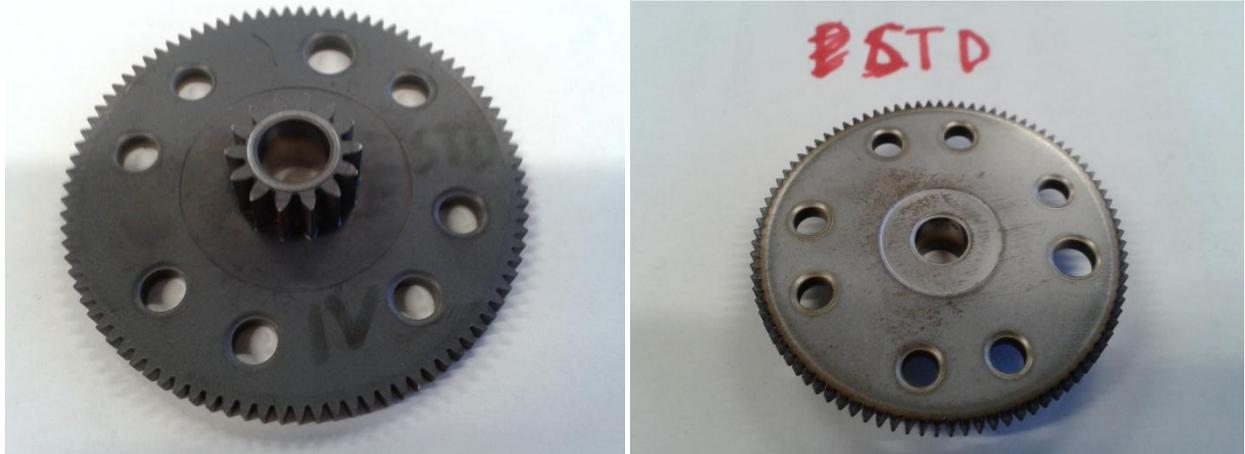


Figura 4.4.4: particolare del 985 (4a carica) compattato con la polvere STD, lato superiore (a sx) e lato d'appoggio su mattonella (a dx)

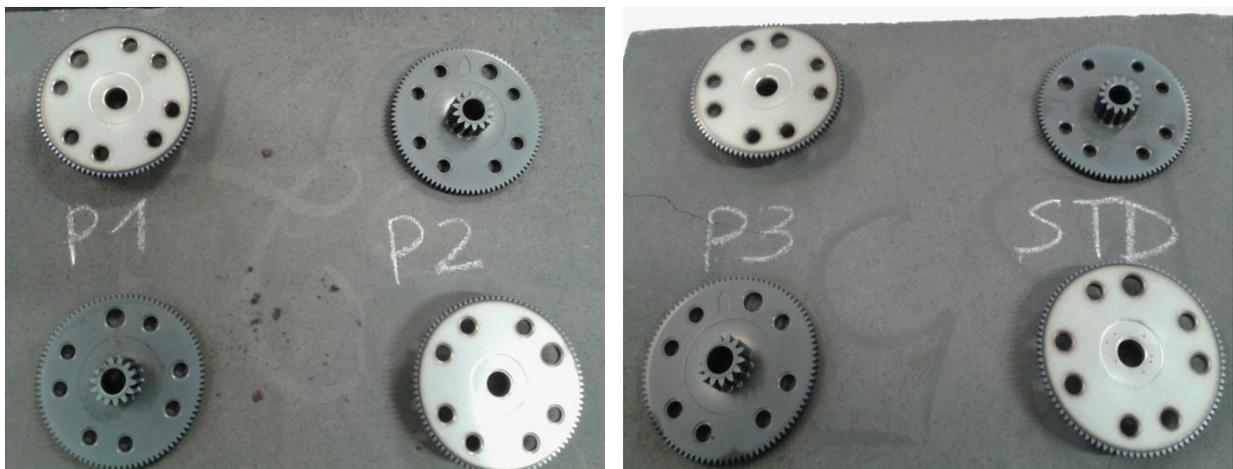


Figura 4.4.5: pezzi di 985 risultanti dalla 5a e ultima carica effettuata, dopo lo split del flusso di N_2 ; il lato di appoggio è quello più chiaro

Come è possibile osservare dalle foto riportate nelle Figure 4.4.1-4.4.5, i campioni sinterizzati sono risultati tutti più o meno variamente ossidati, indipendentemente dalla carica e quindi dalle variabili di processo impostate. Il lato di appoggio dei pezzi su mattonella è risultato sostanzialmente schermato dall'ossidazione, mentre la superficie esposta all'atmosfera è sempre stata più o meno gravemente ossidata. Da una semplice analisi visiva, si può ritenere che l'ossidazione sia stata prodotta in fase di raffreddamento e non ad alta temperatura: in questo caso infatti, i pezzi presenterebbero un colore più scuro ed una cattiva finitura superficiale (sfogliatura).

4.4.2 Variazioni dimensionali

In questo paragrafo sono riportate le variazioni dimensionali rilevate sui campioni 985 sinterizzati durante la prima carica e sui campioni 993 appartenenti alla terza carica.

4.4.2.1 Campione 985 1^a carica

Composizione	Δ green-sintered (%)		
	H1	H2	H3
P1	-0.50	+0.06	+17.6
P2	-1.10	-1.47	-0.72
P3	-0.23	+0.33	+11.76
STD	-0.08	+0.36	+2.74

Tabella 4.4.3: variazioni dimensionali nel passaggio verde-sinterizzato per le tre quote H1, H2 e H3 del 985

Per le quote misurate si faccia riferimento alla Figura 4.4.6. Le maggiori variazioni dimensionali si verificano sulla quota H3, dove raggiungono valori molto elevati (+17% e +11%) per le polveri P1 e P3. Sulle quote H1 e H2 le variazioni sono più contenute, solo la polvere P2 fa registrare deviazioni superiori all'1%. Da notare che la polvere P2, come già osservato nelle precedenti rilevazioni, fa registrare una contrazione in tutte le quote misurate; le altre tre polveri fanno registrare una contrazione nella quota H1 ed una espansione nelle quote H2 e H3: si verificano quindi deformazioni differenziali. La polvere che ottiene variazioni dimensionali più contenute sembra essere la STD (Distaloy DH-1).

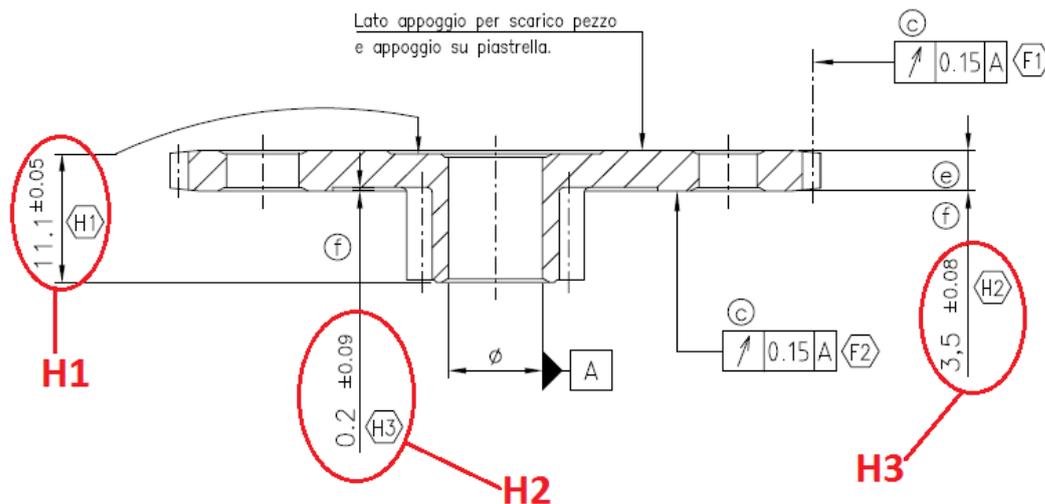


Figura 4.4.6: vista in sezione del 985 con le quote H1, H2 e H3 misurate prima e dopo sinterizzazione

4.4.2.2 Campione 993 3^a carica

Composizione	Δ green-sintered (%)				
	H. tot	Salto	Spessore dente	Q. rulli zona piena	Q. rulli zona vuota
P1B	-0.31	-0.86	-0.33	-0.13	-0.12
P2B	-0.41	-0.50	-0.35	-0.14	-0.13
P3B	+0.23	+0.76	+0.06	+0.09	+0.06

Tabella 4.4.4: variazioni dimensionali rilevate nel passaggio verde-sinterizzato per le quote caratteristiche del 993

Le variazioni dimensionali risultano molto ristrette per tutte le composizioni e per tutte le quote considerate sul 993 (vedi Figura 4.4.7); le composizioni P1B e P2B subiscono un ritiro in fase di sinterizzazione, mentre la P3B subisce un'espansione.

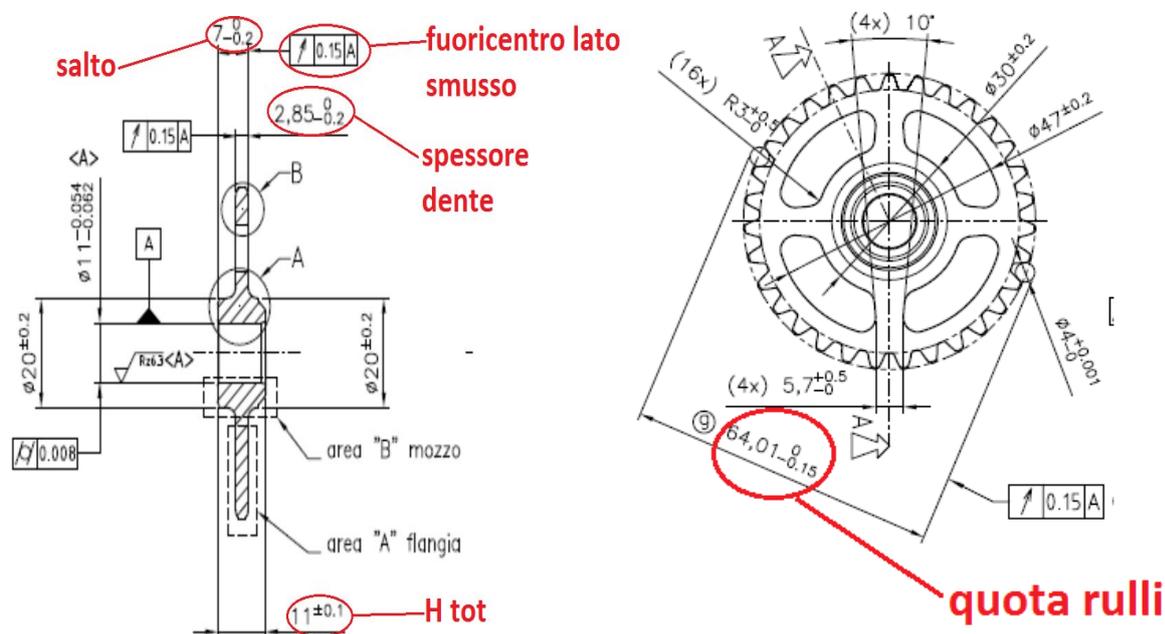


Figura 4.4.7: vista in sezione (a sx) e in pianta (a dx) del componente in esame (993). In rosso sono indicate le quote caratteristiche che sono state misurate

4.4.3 Densità

4.4.3.1 Campione 985

Composizione	Densità verde (g/cm^3)	Densità sinterizzato (g/cm^3)	Δ Densità % (verde-sint)
STD	7.08	7.00	-1.13
P1	6.92	7.01	+1.30
P2	6.92	6.90	-0.29
P3	6.93	6.88	-0.72

Tabella 4.4.5: densità al verde, dopo sinterizzazione e differenza % (verde-sint) per i campioni 985

Le densità dei campioni 985 sinterizzati sono comprese tra i $7 g/cm^3$ delle composizioni STD e P1, e i $6.9 g/cm^3$ delle composizioni P2 e P3. L'unica polvere che fa rilevare un aumento di densità nel passaggio verde-sinterizzato è la P1 (+1.3%), mentre le altre tre polveri mostrano una diminuzione di densità (dal -0.29% della P2 al -1.13% della STD).

4.4.3.2 Campione 993

Composizione	Densità verde (g/cm^3)	Densità sinterizzato (g/cm^3)	Δ Densità % (verde-sint)
P1B	7.01	7.05	+0.57
P2B	7.02	7.10	+1.14
P3B	7.02	6.99	-0.43

Tabella 4.4.6: densità al verde, dopo sinterizzazione e differenza % (verde-sint) per i campioni 993 PB

In questo caso le densità sono comprese tra i 6.99 g/cm^3 della P3B e i 7.1 g/cm^3 della P2B; la P1B esibisce una densità intermedia pari a 7.05 g/cm^3 . Si registrano anche per questi campioni dei leggeri aumenti o diminuzioni di densità nel passaggio verde-sinterizzato, a seconda della composizione. E' interessante confrontare le variazioni di densità del 993 (positive o negative) qui sopra riportate, con le variazioni dimensionali (contrazioni o espansioni) esaminate nel paragrafo precedente. Si può dedurre che le polveri P1B e P2B, che hanno subito un generale ritiro in fase di sinterizzazione, sono quelle che hanno esibito un incremento di densità; un comportamento opposto è assunto invece dalla polvere P3B, che, a fronte di un'espansione dimensionale, ha fatto registrare un calo di densità.

4.4.4 Macrodurezze in funzione della carica

Sono state effettuate misure di macrodurezza HRA60 e HRC150 sui campioni 985 delle quattro composizioni, appartenenti a quattro cariche diverse (la terza carica non è stata considerata in quanto sono stati sinterizzati solo campioni del codice 993).

	1a carica		2a carica		4a carica		5a carica	
Campione	985		985		985		985	
Composizione	HRA	HRC	HRA	HRC	HRA	HRC	HRA	HRC
P1	61.3	29.8	65.0	25.0	57.1	14.6	59.2	17.7
P2	60.1	11.8	60.2	10.1	62.4	10.7	58.0	11.1
P3	56.5	14.2	68.3	23	57.5	9.3	57.8	14.7
STD	49.6	12.2	55.6	15.0	53.1	14.6	53.4	14.2

Tabella 4.4.7: durezze HRA e HRC misurate su campioni 985 sinterizzati in quattro cariche diverse

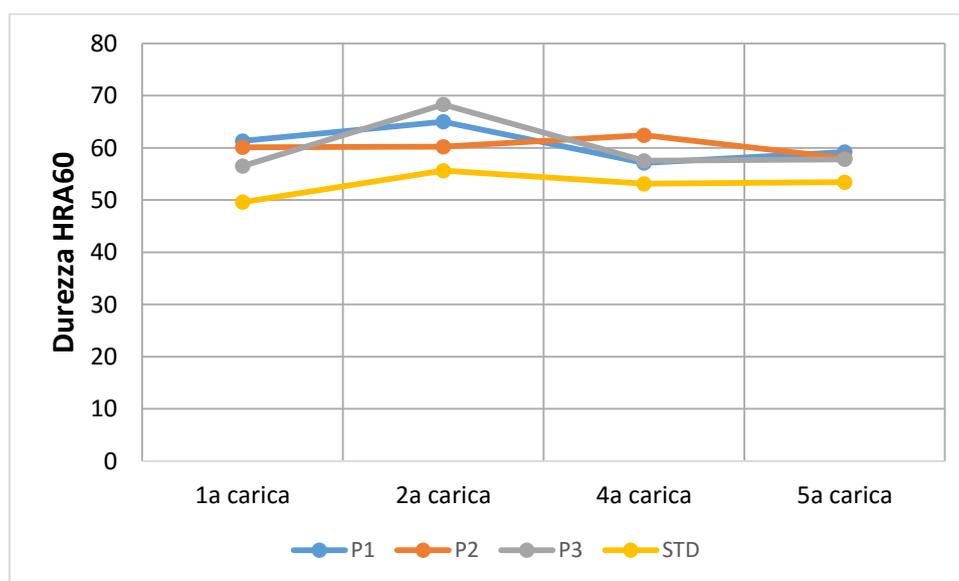


Figura 4.4.8: andamento delle durezze HRA60 in funzione della composizione nel corso delle 4 cariche

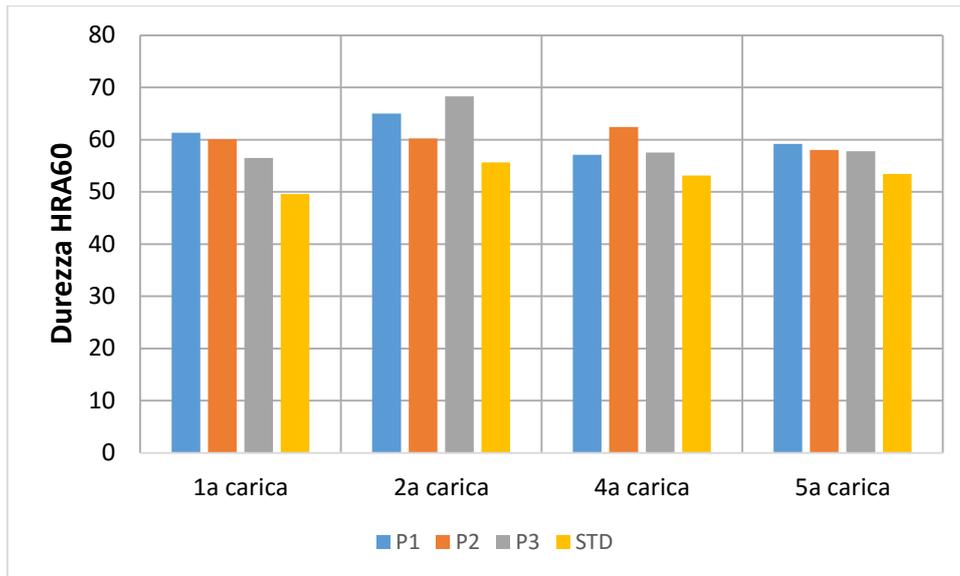


Figura 4.4.9: diversa rappresentazione delle durezza misurate sui campioni 985 al variare delle cariche

Dai grafici su riportati, si assiste ad un sostanziale aumento di durezza nel passaggio tra la prima e la seconda carica, durezza che poi diminuisce nel corso della 4a carica per poi mantenersi relativamente invariata nell'ultima carica. Questo comportamento vale in particolare per le composizioni P1, P3 e STD, mentre la P2 si può vedere che assume un andamento più stabile. Tra le tre diverse composizioni contenenti Cromo non si riesce a stabilire una gerarchia di prestazioni, in quanto una stessa polvere (vedi la P1) in due occasioni fa registrare la massima durezza (nella 1a e 5a carica) mentre ad esempio nella quarta carica esibisce il valore minimo. L'unica costante è data dalla polvere STD, che mostra durezza dai 6 ai 12 punti inferiori a quelle ottenibili con le polveri al Cromo. Questa evidenza sperimentale indica che l'effetto maggiore sulle durezza è dato dalla presenza del Cromo quale elemento alligante, mentre le diverse % di Carbonio contenute nelle polveri di partenza hanno un effetto secondario. Le differenze registrate da una stessa polvere nel corso delle diverse infornate, possono attribuirsi alle differenti portate di gas impiegate, così come alla differente entità di decarburazione avvenuta. La seconda carica ad esempio, che ha permesso di ottenere le durezza più elevate, è stata caratterizzata da un flusso di 120 l/h di CH_4 e da 25 m^3/h di N_2 , per un rapporto CH_4/N_2 pari a 0.48% (il più alto realizzato).

4.4.5 Determinazione della %C superficiale

Prima di procedere con l'osservazione microstrutturale, si è deciso di determinare la % di Carbonio residua sui campioni sinterizzati, come già fatto in occasione del 1° test. Per semplicità, si è scelto un campione di composizione P3 (avente 0.7% C in partenza) e si sono ricavati i trucioli per ciascuna delle 5 cariche effettuate. I risultati delle analisi sui trucioli sono di seguito elencati.

Polvere	Carica	%C _{trucioli}	%C _{polvere}	Rapporto % CH ₄ /N ₂	Note
P3	1 ^a	0.47	0.7	0.1	D.P più bassi raggiunti (-22°C)
P3	2 ^a	0.13	0.7	0.48	pezzi più chiari in superficie in realtà più decarburati.
P3	3 ^a	0.54	0.7	0.2	sonda O2 molto elevata (>900 mV)
P3	4 ^a	0.47	0.7	0.2	sonda O2 molto elevata (>900 mV)
P3	5 ^a	0.59	0.7	0.25	dopo modifica tubi per convogliare 10 m ³ /h di N ₂ in storta su 30 tot. Sonda O2 in cost discesa

Tabella 4.4.8: tenore % di C rilevato sui trucioli ricavati su campioni P3 dopo sinterizzazione in funzione delle 5 cariche

Solamente la seconda carica, che tra l'altro aveva prodotto le durezze più elevate e che visivamente presentava un colore più chiaro, manifesta una pesante decarburazione (solo 0.13% di C rimasto). Tutte le restanti cariche hanno prodotto una minore perdita di Carbonio, dallo 0.47% di C residuo della prima e quarta carica, allo 0.54% C della terza carica, fino allo 0.59% C dell'ultima carica. Questi risultati si sono rivelati particolarmente incoraggianti, dal momento che la grafite introdotta nelle polveri non è costituita per intero da Carbonio, ma possiede un 4-5% di ceneri; inoltre, nelle polveri metalliche sono sempre presenti ossidi superficiali in tenore dello 0.1% circa. Pertanto, se si sottrae dallo 0.7% (C iniziale nelle polveri) questi due contributi appena enunciati, si giungerebbe allo 0.55-0.6% di C circa, valori questi che si sono ottenuti nella terza e nell'ultima carica effettuata. In particolare, sembrerebbe aver dato esiti positivi la modifica apportata per convogliare 10 m³/h di N₂ in zona di sinterizzazione sui 30 totali, avendo la quinta carica fatto registrare il maggiore tenore di Carbonio residuo (0.59% C); la quinta carica è caratterizzata da un rapporto complessivo CH₄/N₂ = 0.25. Per quanto concerne la 2a carica (rapporto CH₄/N₂= 0.48%), il raddoppio della portata di CH₄ (120 l/h) dimezzando quella di N₂ (25 m³/h) rispetto alla prima carica, sembra invece aver prodotto una grave decarburazione sui campioni. I migliori risultati in termini di decarburazione si sono ottenuti per rapporti di flusso CH₄/N₂ compresi tra 0.2 e 0.25%.

4.4.6 Osservazione microstrutturale

In Figura 4.4.10 sono indicati i tagli effettuati per ricavare le sezioni di interesse dei campioni 985. In particolare, sono indicate le zone del mozzo e del piano con i fori, che verranno spesso richiamate in sede di osservazione microstrutturale.

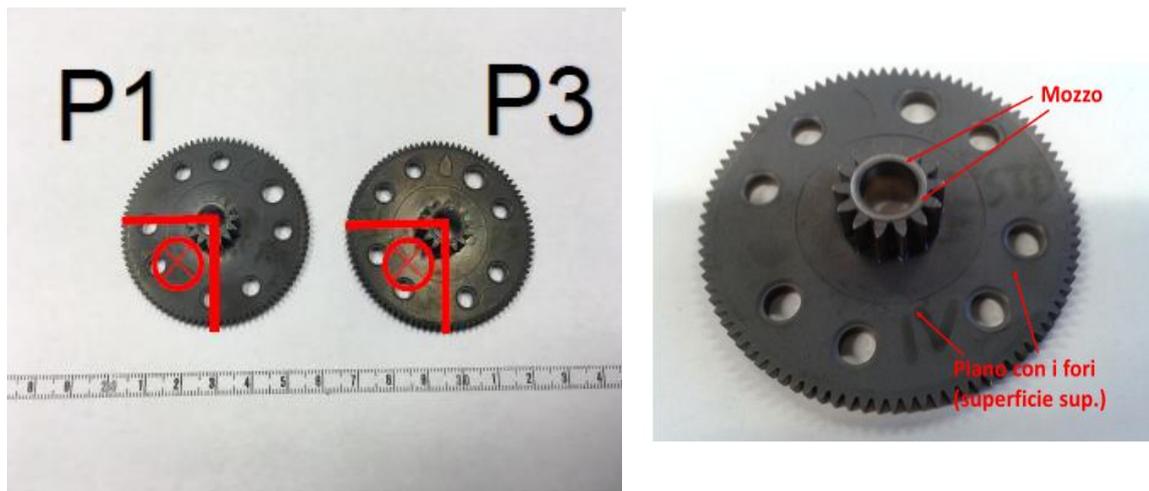


Figura 4.4.10: tagli effettuati per ottenere le sezioni da osservare (sx) e indicazioni delle zone investigate in sezione (dx)

4.4.6.1 Osservazione campioni 2^a carica

Composizione P2 (0.6% C, 1.7% Cr, 2% Cu)

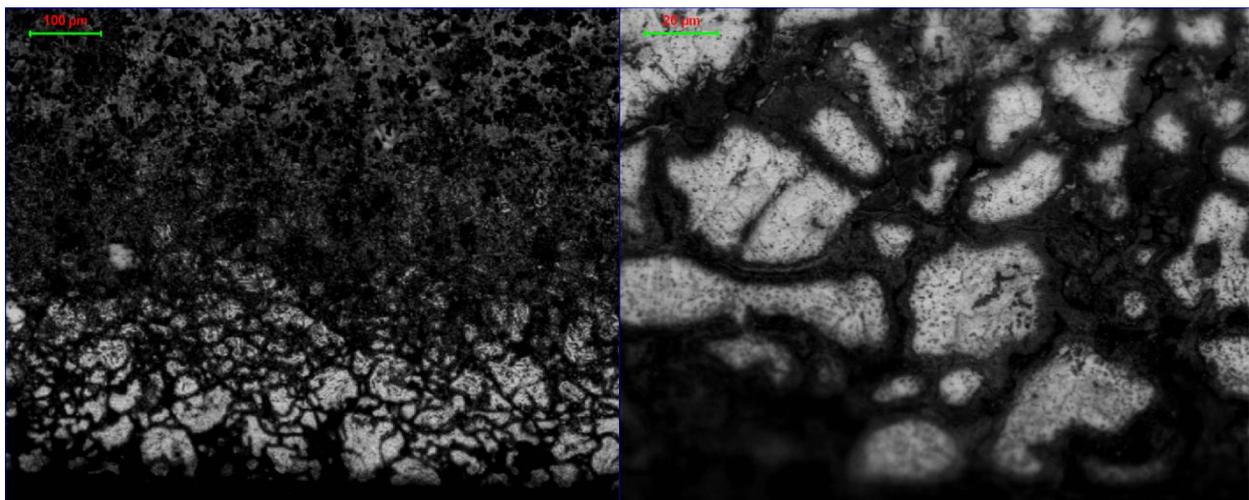


Figura 4.4.11: superficie inferiore del campione vista a 100x (sx) e a 500x (dx)

La superficie inferiore del pezzo appare decarburata oltre che ossidata. Dalla foto a 500x si apprezza la presenza di ossidi non solo al centro dei grani (in forma di pallini scuri) ma anche al bordo di ciascun grano, andando a formare una vasta rete interconnessa. Si osserva chiaramente come l'azione ossidante sia penetrata dall'esterno attraverso le porosità aperte. Lo spessore interessato risulta pari a 100-150 µm.

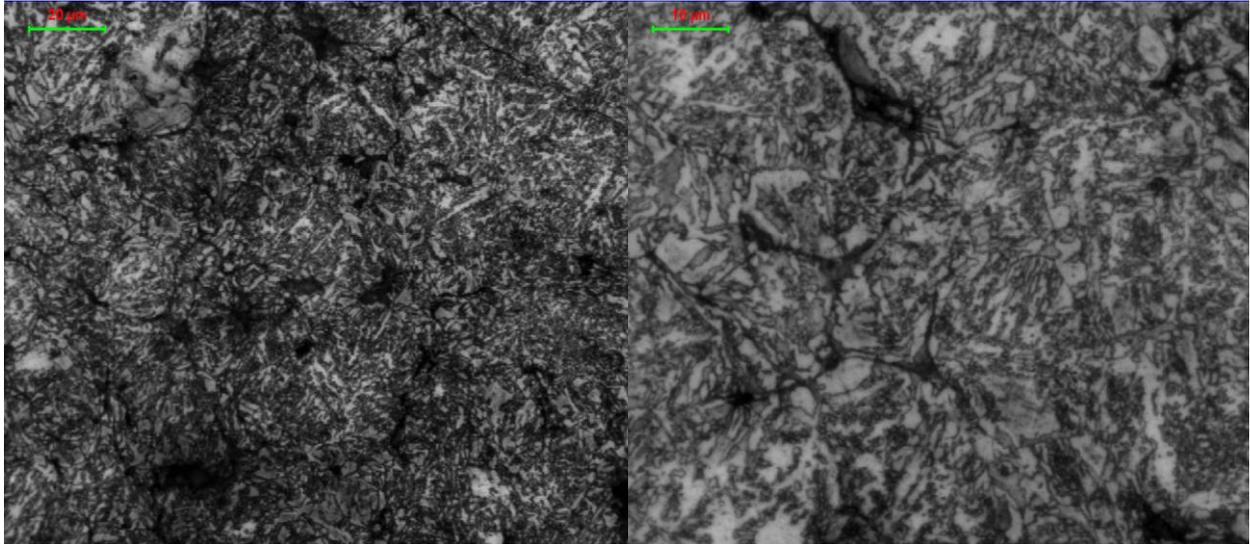


Figura 4.4.12: cuore del mozzo osservato a 500x (sx) e a 1000x (dx)

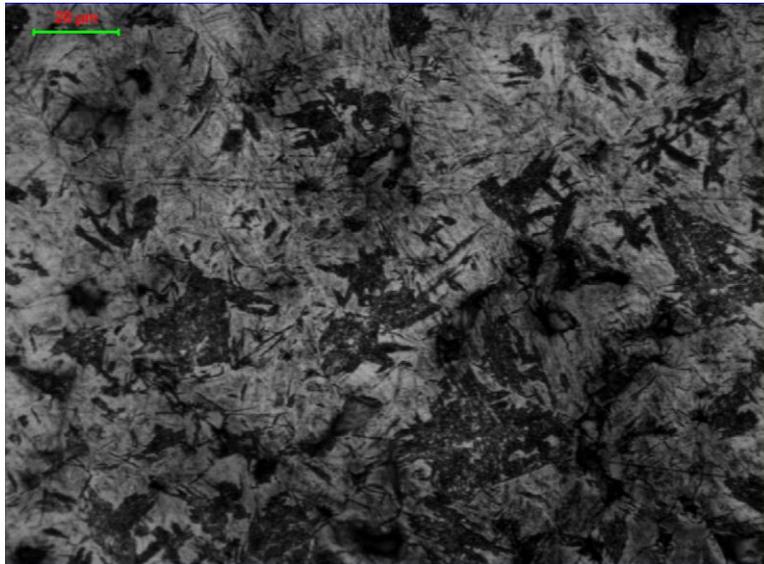


Figura 4.4.13: cuore del piano con i fori visto a 500x

La struttura a cuore si presenta abbastanza uniforme e nella zona del mozzo, più spessa e in rilievo, è costituita da bainite, mentre nella zona del piano, di minore spessore, la struttura è di tipo martensitico con qualche isola perlitica.

Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

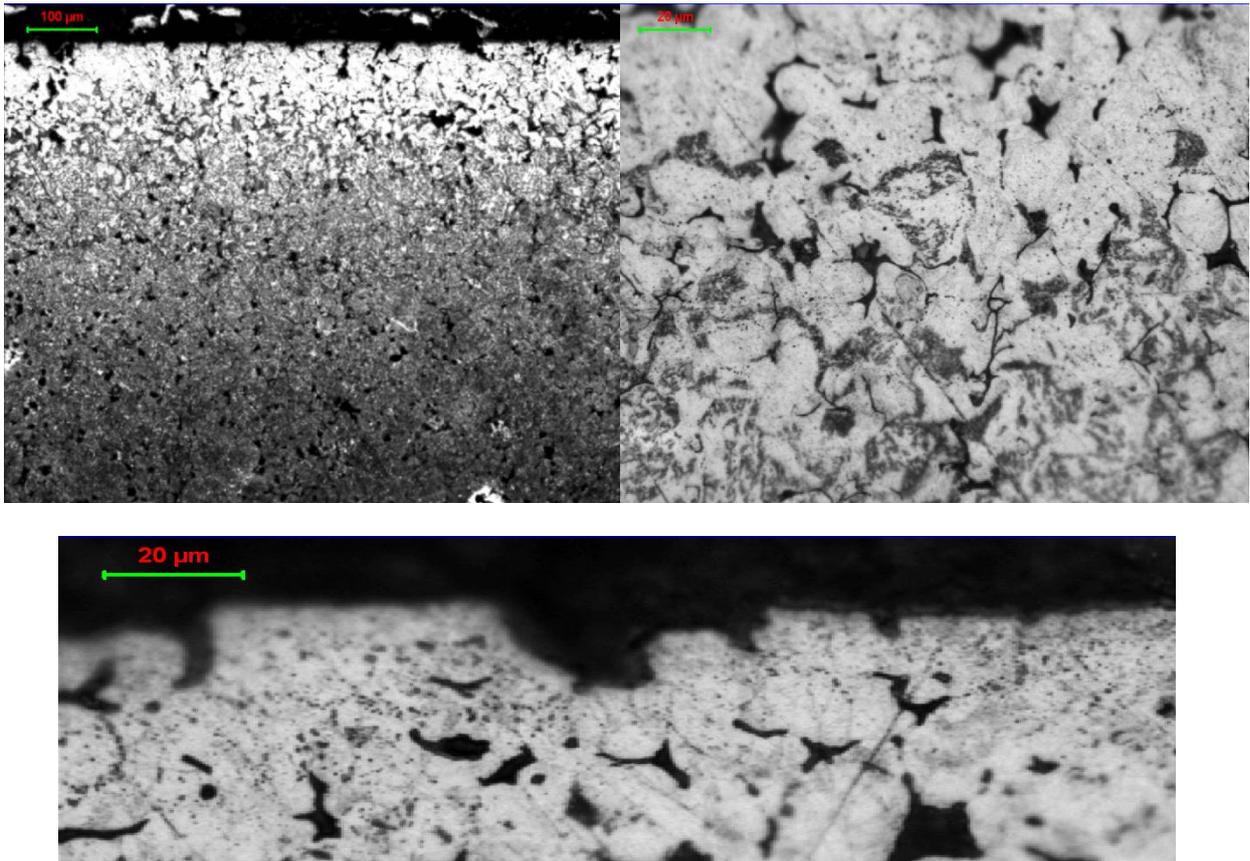


Figura 4.4.14: immagini della superficie superiore del piano con i fori a 50x (sx) e a 500x (dx e in basso): si noti l'ingente presenza di ossidi in prossimità della superficie.

Si riconosce l'evidente decarburazione in superficie, accompagnata pure qui da numerosi ossidi, come indicato nella foto in basso a 500x. La struttura è costituita da ferrite-perlite, con prevalenza di quest'ultima fase a mano a mano che si procede verso il cuore. Misure di microdurezza eseguite sullo strato adiacente alla superficie hanno restituito valori attorno ai 130 HV0.1, compatibili quindi con una struttura ferritica.

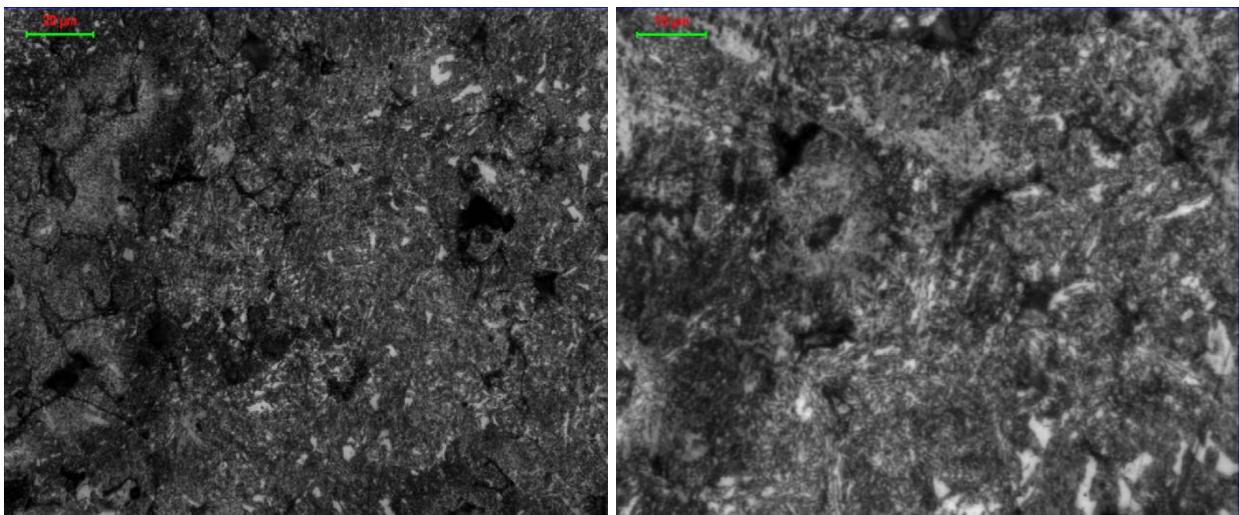


Figura 4.4.15: cuore del mozzo a 500x (sx) e a 1000x (dx)

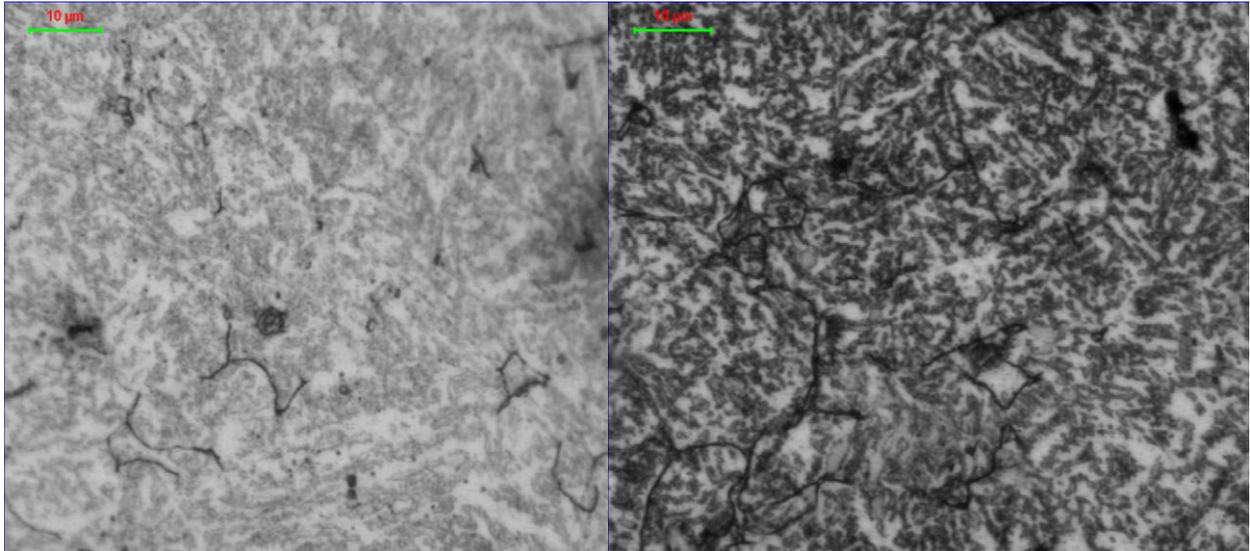


Figura 4.4.16: strutture a cuore del piano con i fori: a sx verso la dentatura esterna, a dx verso il mozzo

A cuore del mozzo la struttura si presenta assai uniforme e costituita da martensite. In Figura 4.4.16 sono riportate le strutture rilevate al cuore del piano con i fori, a sinistra nella sezione più esterna, in prossimità della dentatura, a destra nella sezione centrale della flangia. Al di là della diversa intensità di attacco, la struttura sembra essere la medesima, in entrambi i casi di natura bainitica. Misure di microdurezza effettuate a cuore hanno restituito valori tra i 300 e i 330 HV0.1, in accordo dunque con le strutture in precedenza rilevate.

4.4.6.2 Osservazione campioni 5^a carica

Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

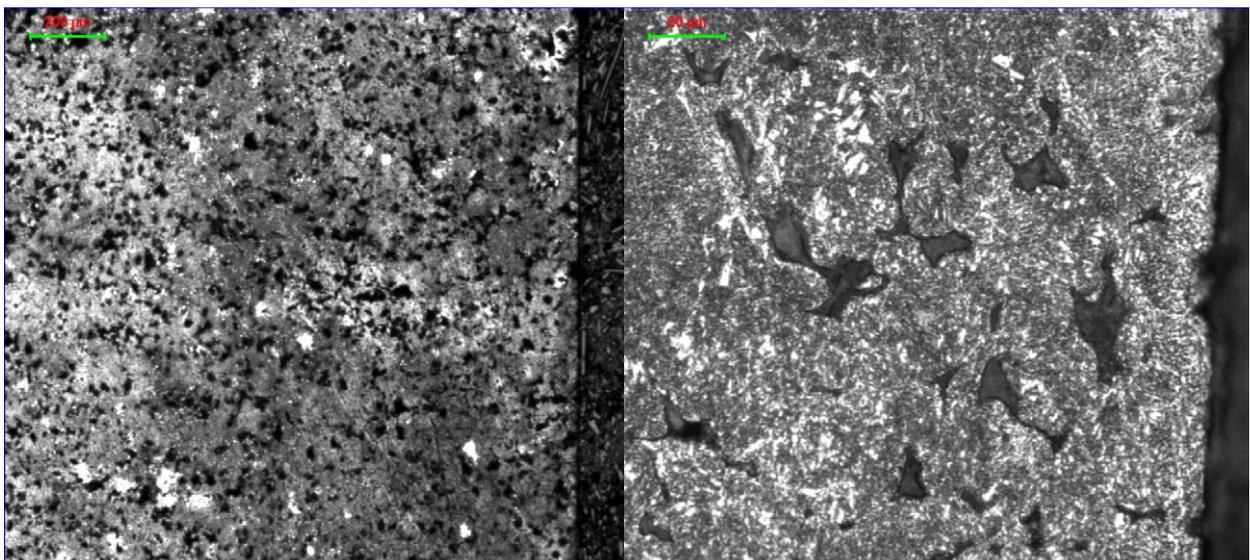


Figura 4.4.17: superficie del piano con i fori a 50x (sx) e a 500x (dx)

In prossimità della superficie non si notano particolari spessori decarburati né ossidati, anche se si possono rilevare delle aree più chiare verso l'interno della sezione.

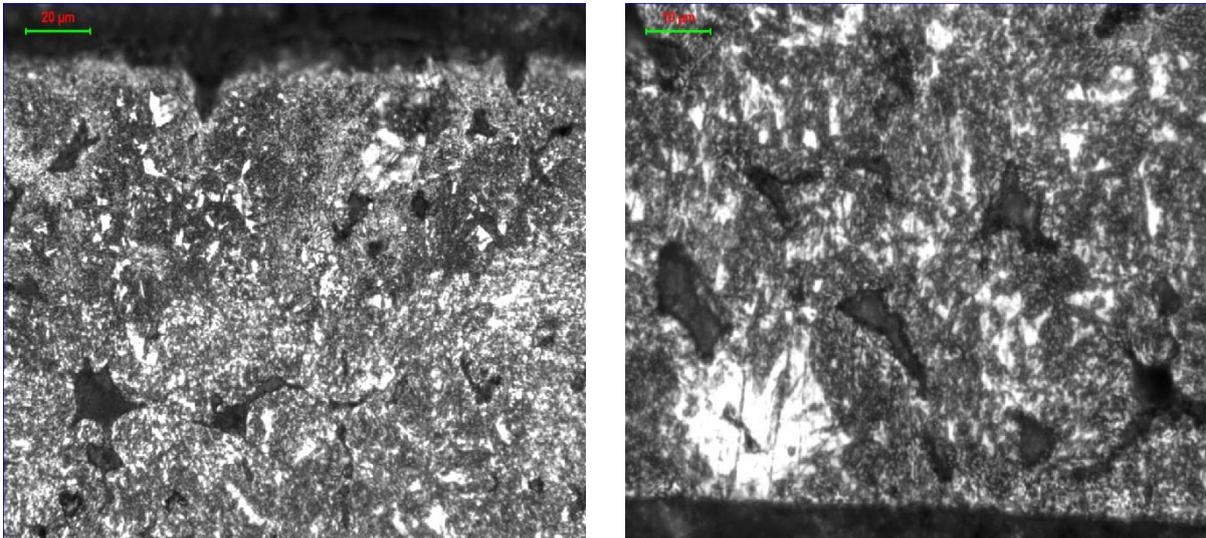


Figura 4.4.18: superficie esterna del mozzo (verso la dentatura) a sx a 500x, superficie interna del mozzo (verso il foro) a dx a 1000x

Pure altre zone superficiali del campione, nel caso di Figura 4.4.18 la zona del mozzo, non presentano segni evidenti di decarburazione. La struttura risulta prevalentemente martensitica con alcune zone di austenite residua.

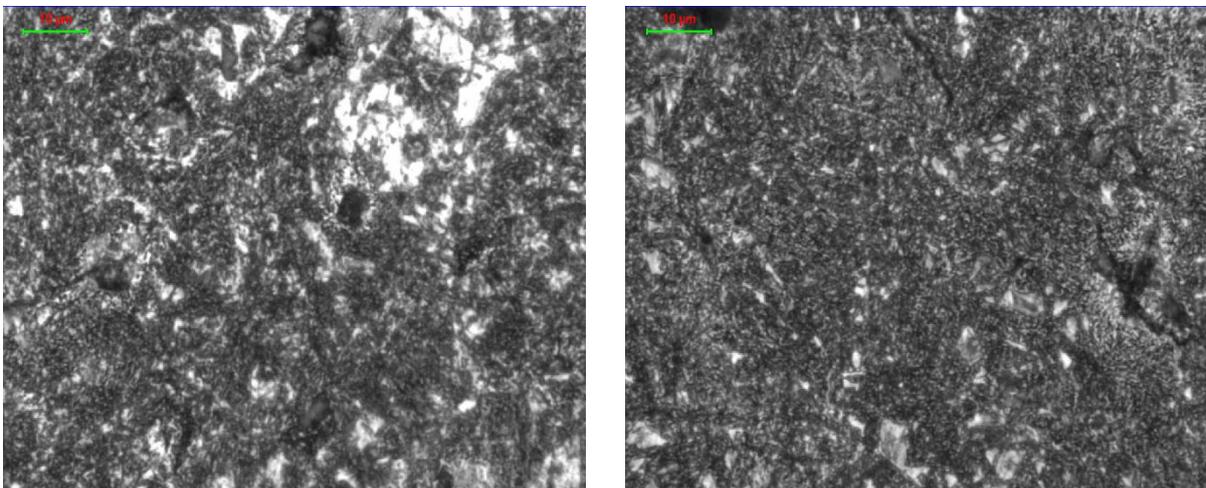


Figura 4.4.19: struttura presente a cuore del mozzo (sx) e del piano con i fori (dx). Osservazione a 1000x

La struttura a cuore (sia del mozzo che del piano) appare molto fine e uniforme, e in entrambi i casi è costituita da martensite con abbondanti carburi dispersi. Nella zona del mozzo sembra esserci maggior contenuto di austenite residua rispetto a cuore del piano (si consideri che il mozzo ha uno spessore maggiore e quindi anche un'inerzia termica più elevata in confronto al piano).

Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

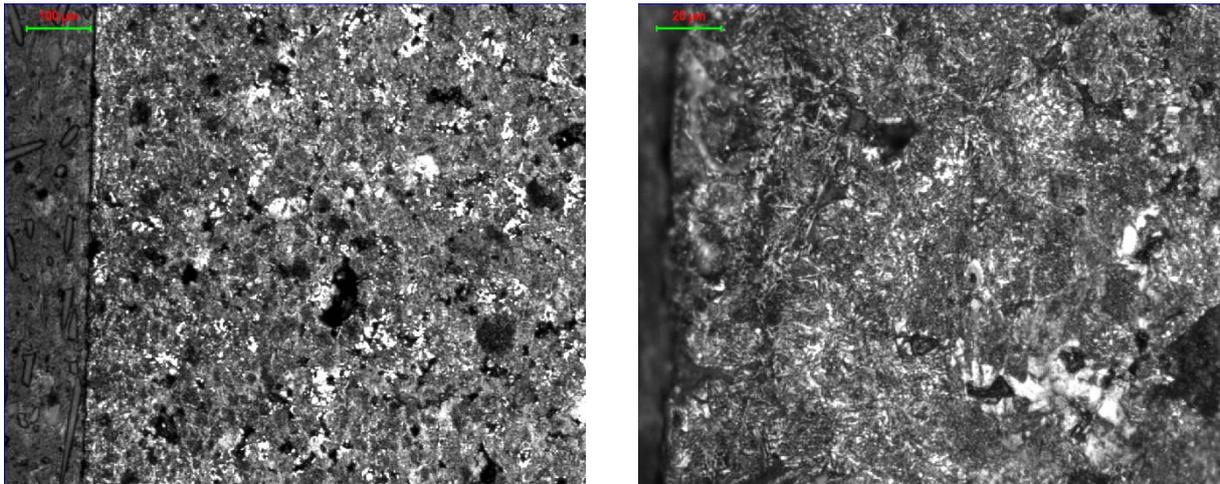


Figura 4.4.20: superficie superiore del piano osservata a 100x (sx) e a 500x (dx)

Per quanto riguarda il campione P3, non compaiono segni di decarburazione né di ossidazione superficiale; la struttura risulta sostanzialmente analoga a quella rilevata nel campione P1.

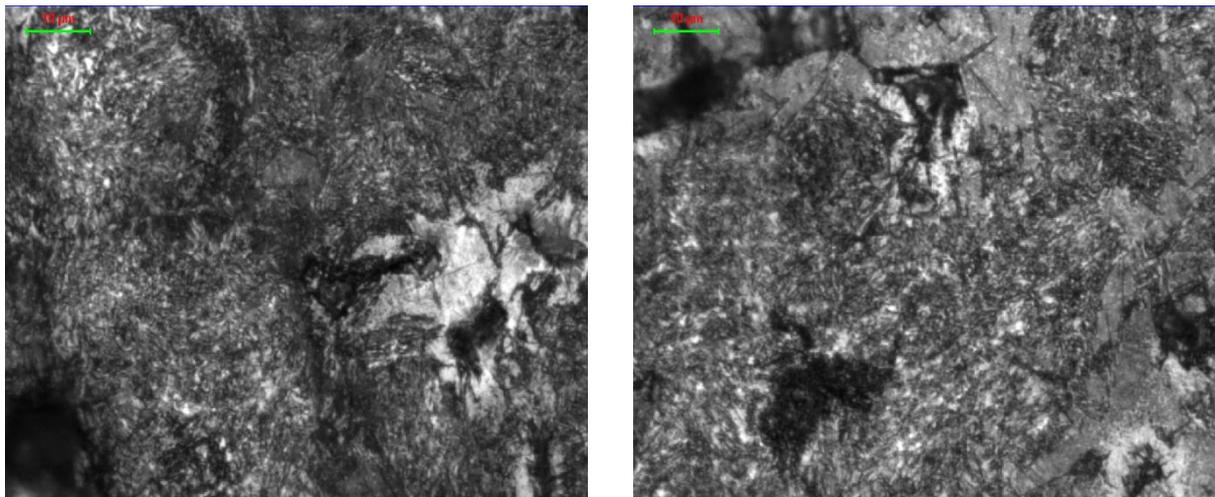


Figura 4.4.21: raffigurazione a cuore a 1000x della struttura del piano (sx) e del mozzo (dx)

Come si può facilmente vedere, le strutture a cuore del piano e del mozzo sono praticamente equivalenti; si tratta di un misto di martensite-bainite con qualche isola di austenite residua in prossimità dei pori.

4.4.7 Osservazione al SEM campioni 5^a carica

4.4.7.1 Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5%Mo)

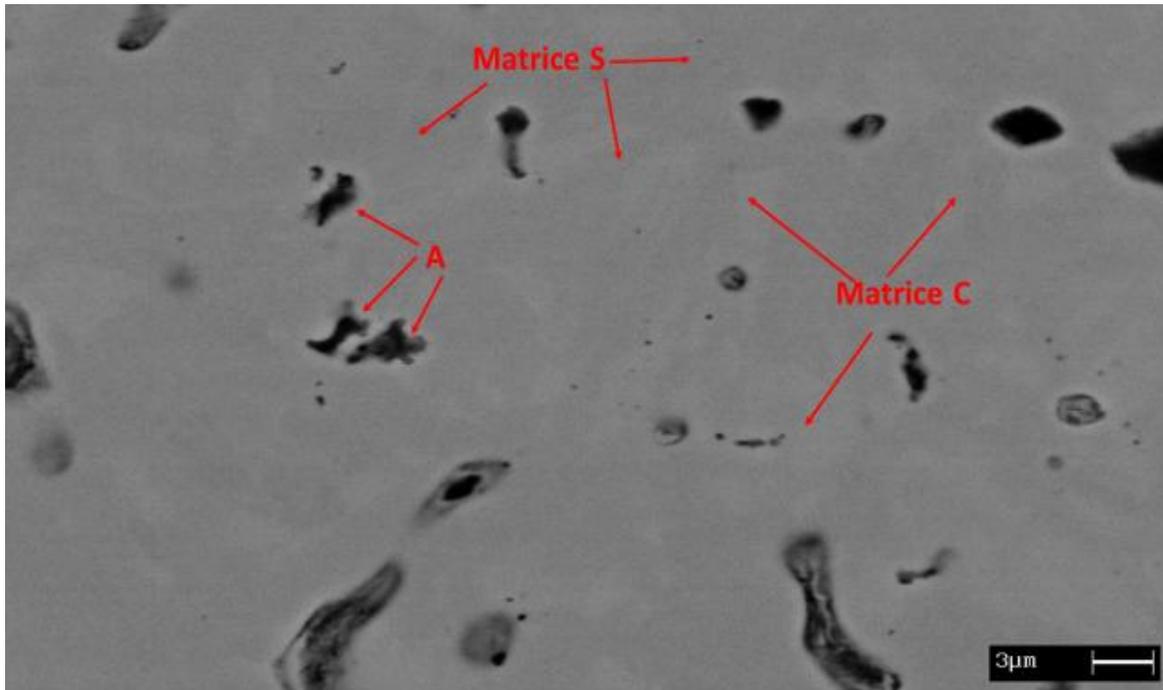
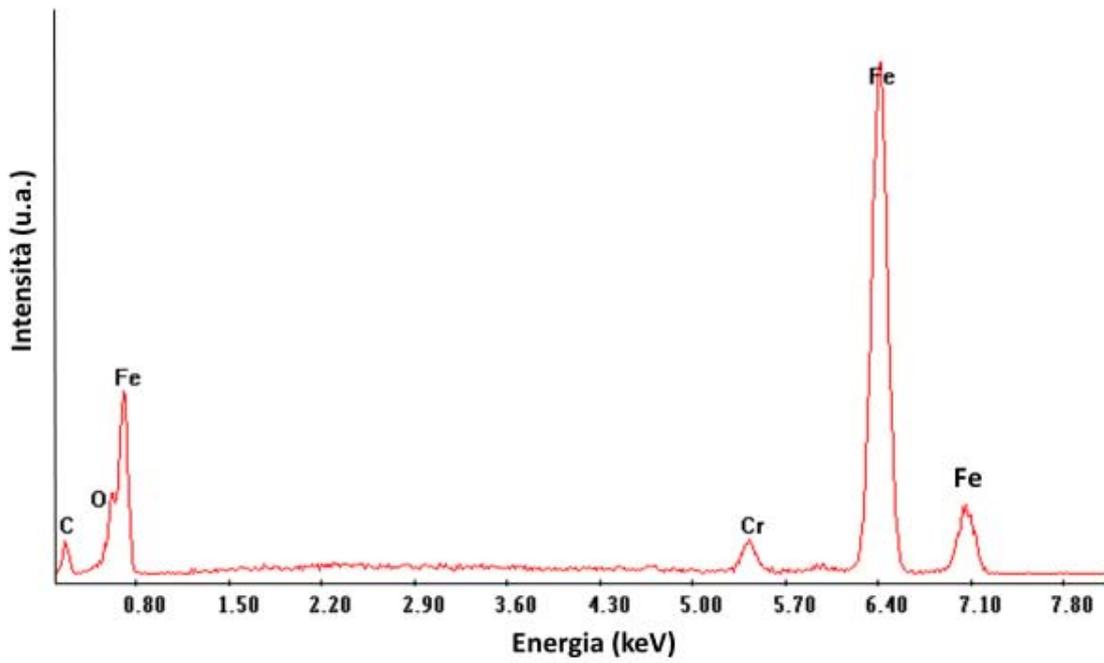


Figura 4.4.22: immagine a 2000x della struttura del campione P1

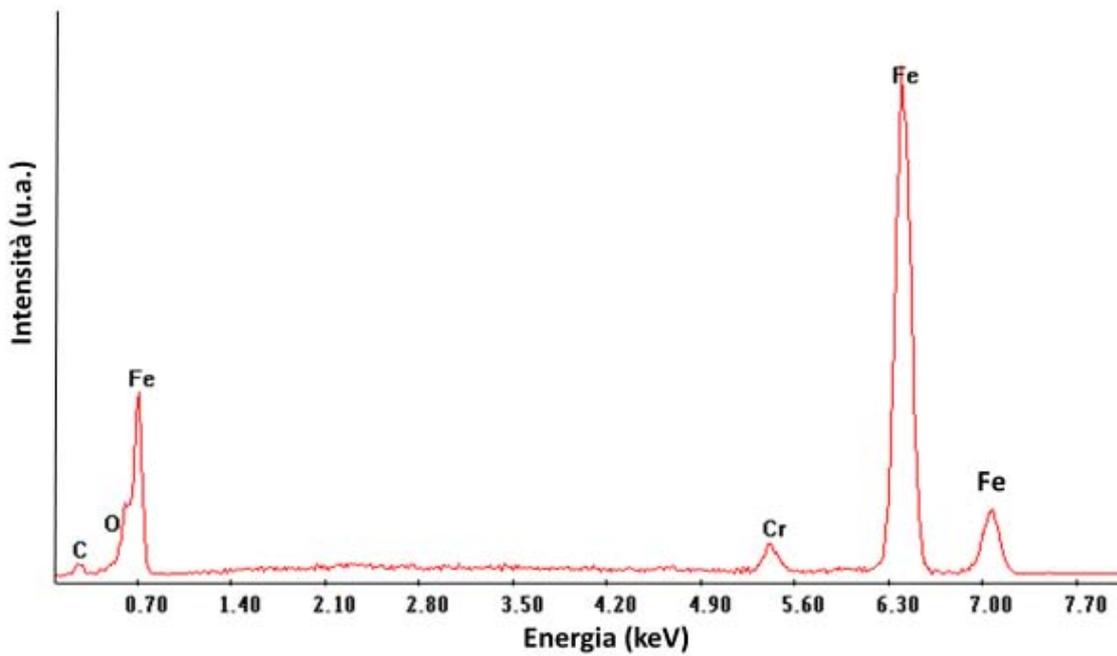
Come già osservato in occasione del 1° test di sinterizzazione, anche ora si può notare all'interno della matrice l'esistenza di alcune aree più chiare (matrice C), in particolare al contorno dei pori, e di altre aree più scure (matrice S). Questa diversa distribuzione potrebbe far pensare alla segregazione di qualche elemento. L'analisi tramite sonda EDS tuttavia non ha rivelato particolari differenze di composizione tra le due fasi della matrice, come si può osservare dagli spettri riportati di seguito; solo il tenore di Carbonio sembra essere sensibilmente più elevato nella matrice S (23%) rispetto alla matrice C (11%). L'analisi quantitativa ha rilevato un 2.5% di Cr e un 3.5% di O per entrambe le fasi chiara e scura, analisi che non si discosta da quella determinata sulla matrice estesa.

Sono inoltre state analizzate le tre formazioni scure di forma irregolare collocate nella parte centrale sinistra dell'immagine e designate con la lettera "A". Dagli spettri EDS si nota subito come l'intensità dei picchi relativi al Cr e all'O sia sensibilmente maggiore rispetto a quelli appartenenti alla matrice; inoltre, in queste strutture è presente anche del Mn, che nella matrice invece non compare. L'analisi quantitativa fa registrare un 13% di Cr, un 18% di O ed un 5% di Mn. Si tratterebbe quindi di inclusioni di ossidi misti di Cromo-Manganese.



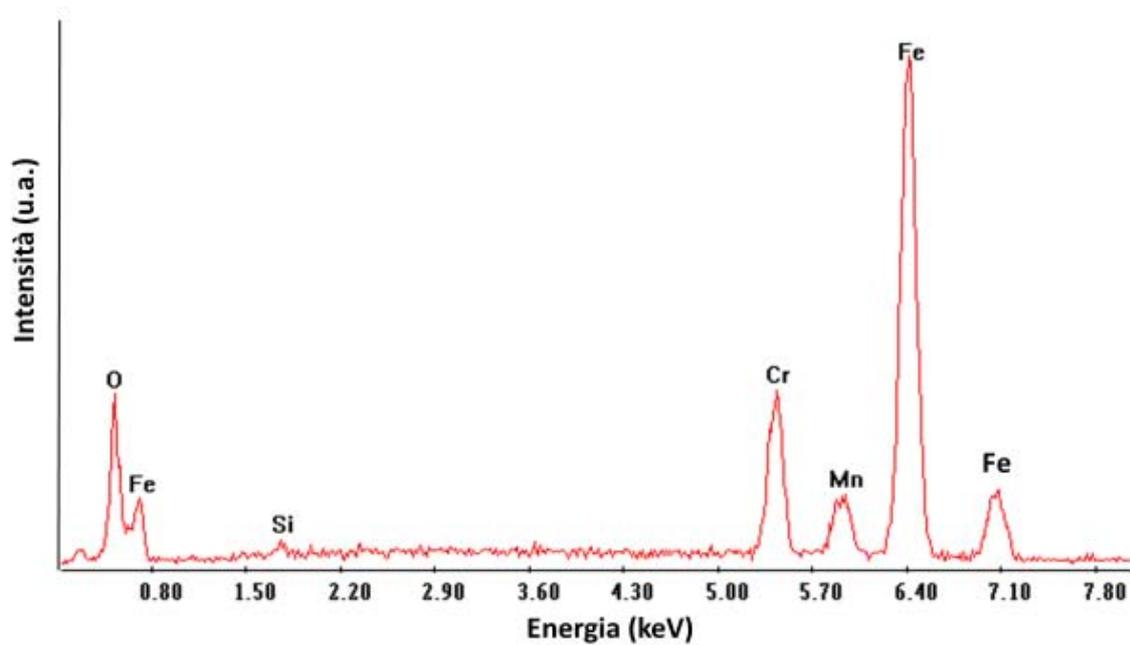
%Cr	%O	%C	%Fe
2.35	3.25	23.2	71.2

Figura 4.4.23: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice S (più scura)



%Cr	%O	%C	%Fe
2.6	3.5	11.5	82.4

Figura 4.4.24: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice C (più chiara)



%Si	%Mn	%Cr	%O	%Fe
1.2	5.0	12.7	17.9	63.2

Figura 4.4.25: spettro EDS e analisi quantitativa delle strutture contrassegnate con “A”

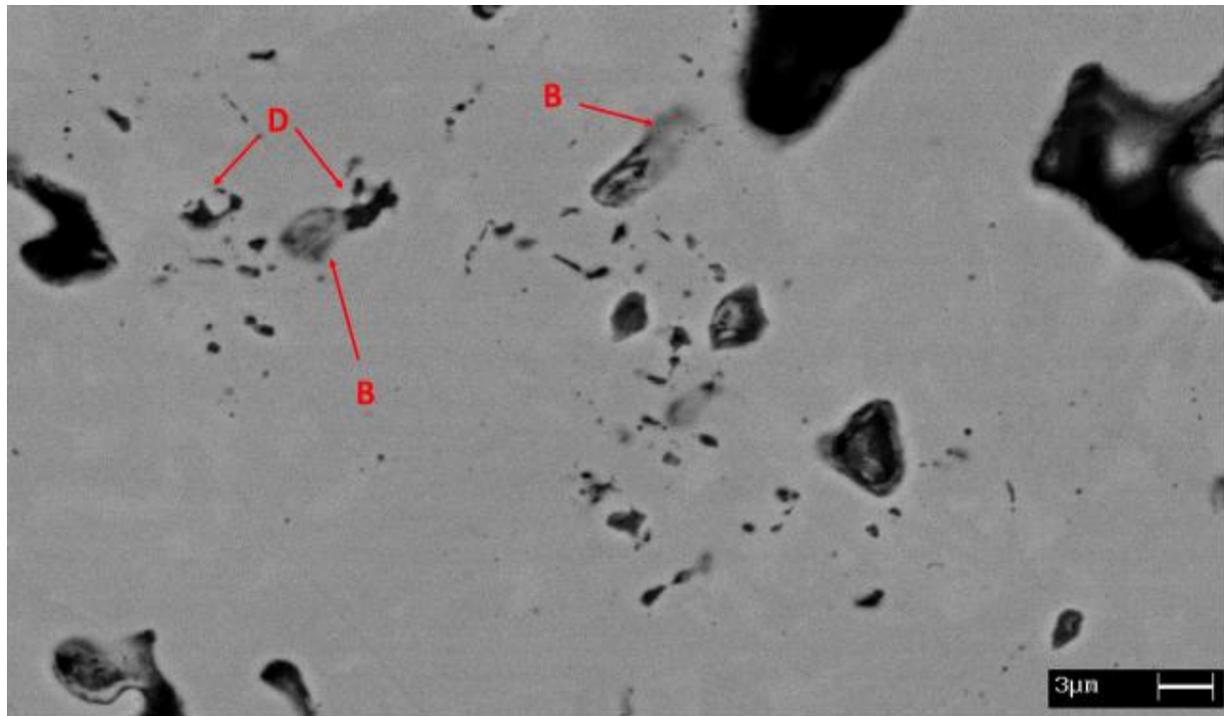
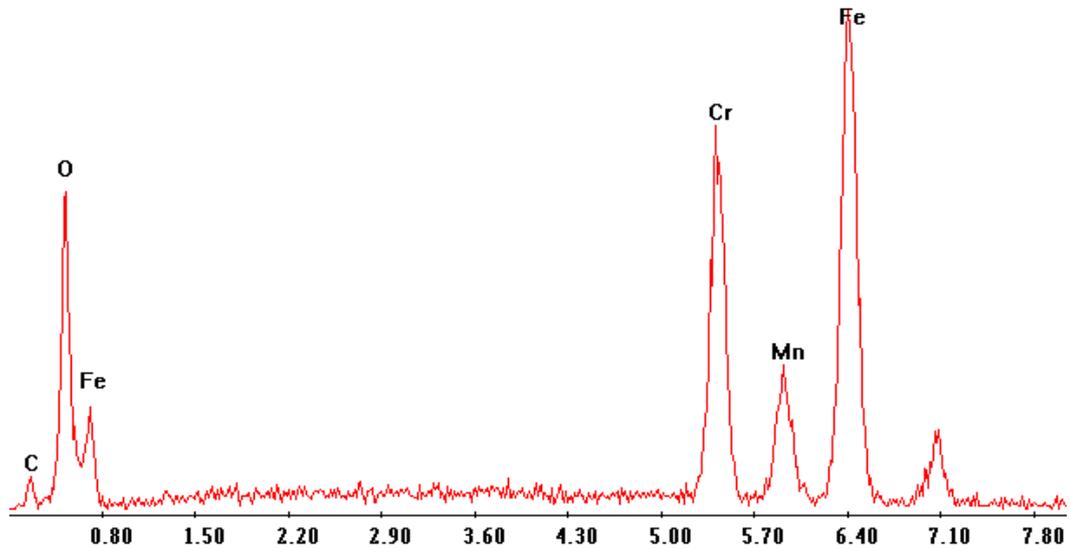


Figura 4.4.26: immagine a 1700x della struttura del campione P1

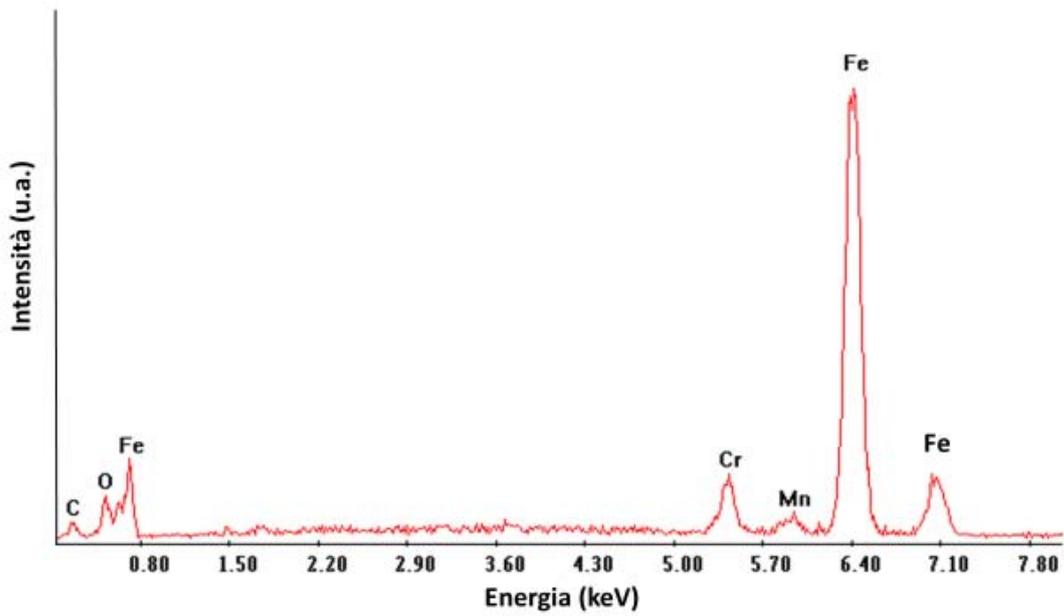
In questa seconda immagine a 1700x del campione P1, ottenuta con elettroni backscattered, è stata analizzata la composizione delle strutture scure informi denominate “D” in alto a

sinistra. Dagli spettri relativi si può notare un'intensità molto elevata dei picchi del Cr e dell'O, che si avvicinano a quella del picco primario del Fe; inoltre, è ben delineato pure il picco del Mn. L'analisi quantitativa ha registrato tenori del 20% circa di Cr, 25% di O e 6% di Mn.



%Mn	%C	%Cr	%O	%Fe
5.8	8.3	19.1	25.6	41.2

Figura 4.4.27: spettro EDS e analisi quantitativa delle due particelle denominate “D” nell’immagine di cui sopra. Ci si è poi concentrati sulle due macchie grigio chiaro di forma tondeggianti “B”, una collocata tra le due particelle “D” e l’altra nella parte alta centrale dell’immagine. Dallo spettro riportato qui sotto, si deduce che la loro composizione non è molto diversa da quella delle matrici (matrice C e matrice S); l’analisi quantitativa indica la presenza di un 5% di Cr, di un 7.5% di O e di piccole quantità di Mn (1.8%).



%Mn	%Cr	%O	%C	%Fe
1.8	5.0	7.5	12.9	72.8

Figura 4.4.28: spettro EDS e analisi quantitativa delle due strutture tondeggianti “B”

4.4.7.2 Composizione P3 (0.7% C, 1.8% Cr)

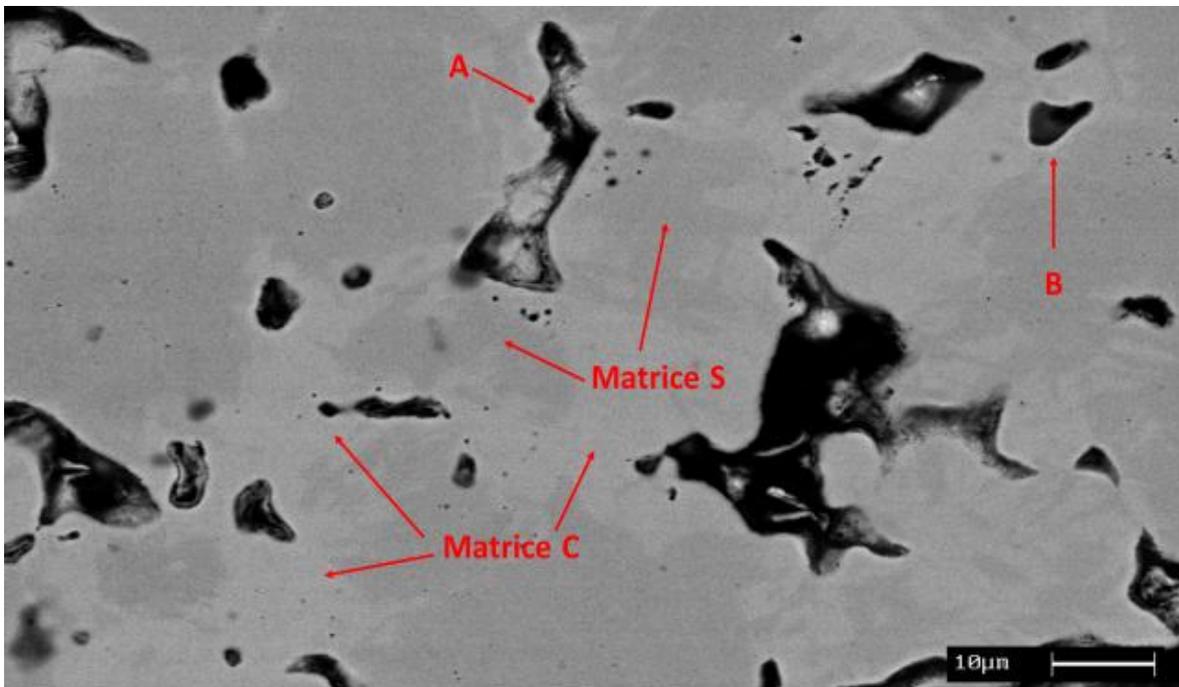
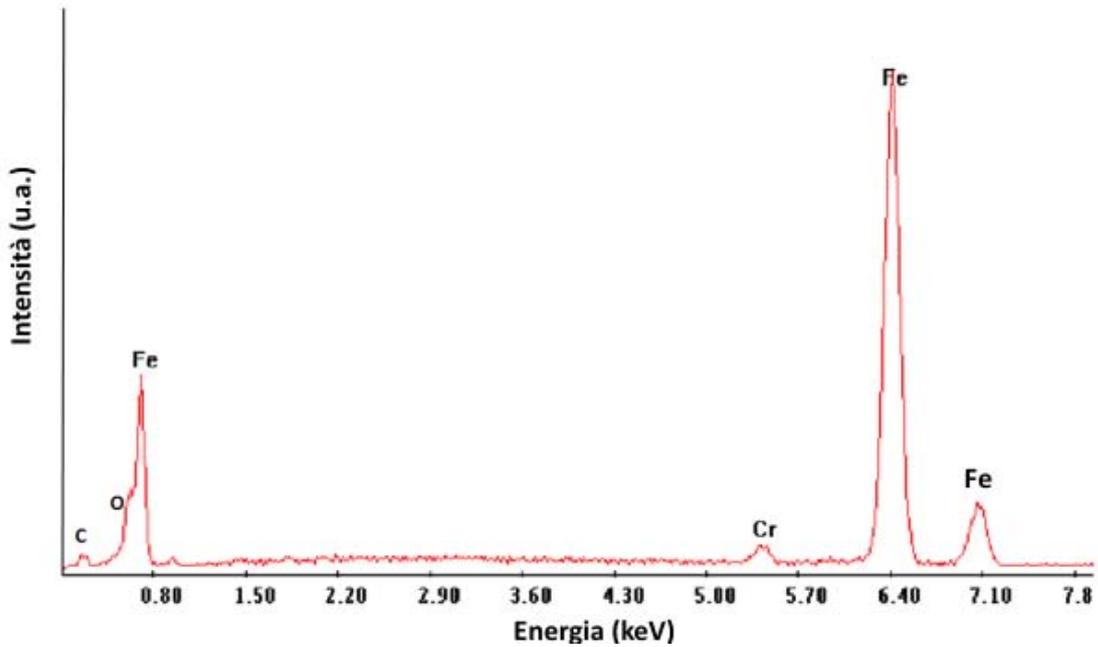
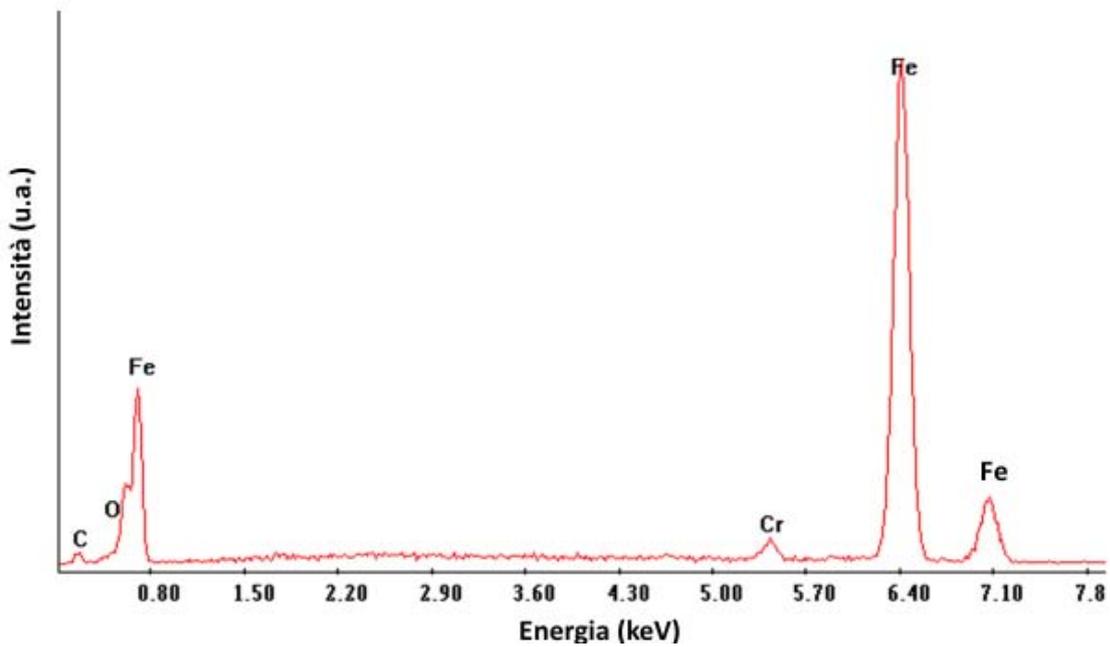


Figura 4.4.29: immagine a 1000x ottenuta con elettroni backscattered del campione P3



%Cr	%Fe
2.0	98.0

Figura 4.4.30: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice chiara (C)

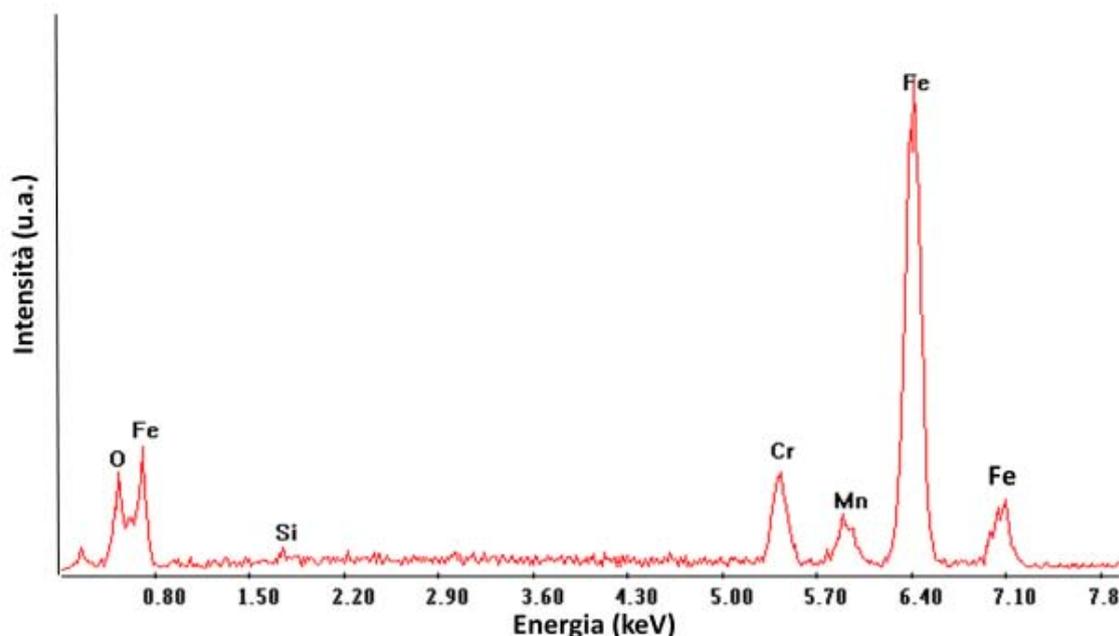


%Cr	%O	%C	%Fe
1.95	3.3	11.4	83.35

Figura 4.4.31: spettro EDS e analisi quantitativa della matrice scura (S)

Anche in questo caso, come già notato in occasione del campione P1, si possono evidenziare degli aloni più chiari e altri più scuri all'interno della matrice. Gli spettri delle due matrici C e S a prima vista risultano equivalenti; l'analisi quantitativa tuttavia, nella matrice chiara rileva

la presenza solo di 2% di Cr ed il resto Fe, mentre nella matrice scura, in aggiunta al 2% circa di Cr viene registrata la presenza di 3.3% di O, 11.4% di C ed il resto Fe. Anche in questo caso quindi, il Carbonio sembra essere più concentrato nella matrice scura.

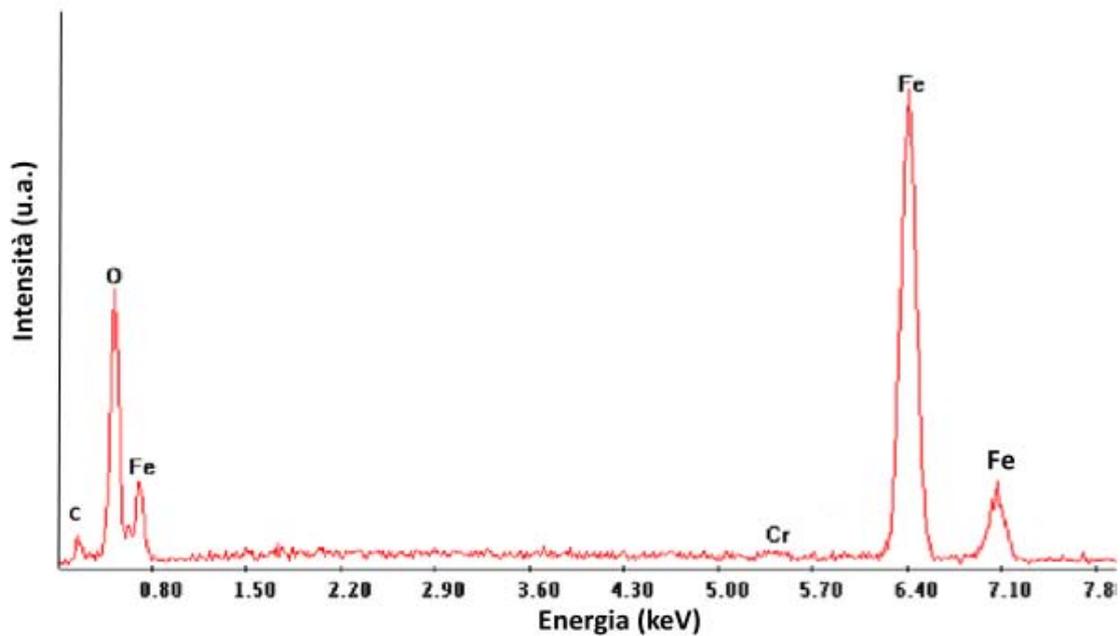


%Si	%Mn	%Cr	%O	%Fe
1.2	4.75	8.2	12.8	73.05

Figura 4.4.32: spettro EDS e analisi quantitativa del gruppo “A” nella parte alta centrale

L’analisi sul gruppo denominato “A” nella sezione alta centrale dell’immagine, rivela l’8% di Cr e il 13% di O, e la presenza di quasi il 5% di Mn e dell’1% circa di Si; potrebbe trattarsi quindi di un ossido misto di Fe-Cr-Mn-Si.

Passando ora ad esaminare la formazione cuneiforme “B” collocata in alto a destra nell’immagine, lo spettro relativo fa registrare un picco molto pronunciato dell’Ossigeno, oltre a quello del Ferro sempre presente: l’analisi quantitativa indica la presenza di ben il 32% di O mentre il resto è costituito quasi esclusivamente da Fe; Cr e Mn risultano ben inferiori all’1%. La formazione “B” è quindi riconducibile ad un ossido di Fe.



%Mn	%Cr	%O	%Fe
0.45	0.65	32.5	66.4

Figura 4.4.33: spettro EDS e analisi quantitativa della formazione cuneiforme “B” in alto a destra

Dalle analisi svolte si evince che le inclusioni sono costituite da ossidi misti di Fe-Cr-Mn e talvolta Si, mentre è difficile riscontrare ossidi esclusivamente di Cromo. Le due fasi più scura e più chiara rilevate sulle matrici di tutti i campioni non sempre sono correlate ad effettive segregazioni. Nei campioni P1 e P3 è stata riscontrata una certa segregazione del Carbonio, che risulterebbe più concentrato nella matrice scura (S); in realtà il Carbonio, essendo un elemento interstiziale, dovrebbe distribuirsi omogeneamente nella struttura finale grazie alla sua elevata velocità di diffusione. Questo fatto potrebbe trovare spiegazione considerando che nella composizione P1 il Carbonio, presente sotto forma di grafite, non è legato sulla superficie delle particelle di polvere base (tramite leganti organici, processo Starmix[®]), ma risulta semplicemente miscelato. Può essere quindi che in fase di compattazione la grafite sia rimasta più concentrata in determinate zone e poi in fase di sinterizzazione sia riuscita a distribuirsi solo parzialmente.

Sul campione STD sinterizzato nel corso del 1° test, la segregazione riguarda il Ni e in parte anche il Cu. Il Ni infatti è praticamente assente nella matrice scura, mentre risulta essercene per l'8% nella matrice chiara. Il Cu invece mostra una distribuzione più omogenea: esso è presente allo 0.45% nella matrice scura e all'1.8% nella matrice chiara. In una porzione di matrice estesa, comprendente entrambe le fasi chiara e scura, sia il Ni che il Cu sono presenti in concentrazioni intermedie e vicine alla effettiva composizione della polvere STD. Queste segregazioni si spiegano con il fatto che il Ni è un elemento sostituzionale che necessita di

lunghi tempi per diffondere e distribuirsi omogeneamente nella matrice; nella nostra composizione STD, sia il Ni che il Cu sono *diffusion bonded* alle particelle di polvere base. Di solito comunque, il Cu mostra una migliore distribuzione del Ni, in quanto alle usuali temperature di sinterizzazione esso fonde, e dà luogo ad una fase liquida transiente che agevola la sua diffusione.

4.5 3° test di sinterizzazione in $N_2 - CH_4$

I risultati ottenuti in occasione del secondo test di sinterizzazione, se da un lato sono stati promettenti in termini di decarburazione, dall'altro sono stati ancora scadenti per quanto riguarda l'ossidazione superficiale. In particolare, si è deciso di riprodurre le condizioni sperimentali adottate durante la quinta e ultima carica effettuata, quando una parte del flusso di azoto era stato deviato in camera calda; questa modifica aveva infatti prodotto la minore decarburazione superficiale sui campioni P3 analizzati (0.59% C residuo). Oltre all'azoto, questa volta si è pensato di introdurre attraverso la storta, e, da qui, in camera di sinterizzazione, anche una quota della portata di metano, che in origine entrava nella seconda metà del forno (verso la zona di raffreddamento per intenderci). L'aggiunta di metano era intesa non solo per mantenere stabile il Carbonio all'interno dei pezzi, ma anche per creare condizioni sufficientemente riducenti (tramite la formazione di idrogeno derivante dalla dissociazione del CH_4) per la riduzione degli ossidi superficiali. Prima di questo test, il forno è stato sottoposto a un intervento di manutenzione straordinaria per la sostituzione della storta e del tronchetto di tempra, durante il quale si è proceduto ad ispezionare il forno stesso e a migliorarne l'isolamento contro eventuali ingressi di aria.

4.5.1 Condizioni sperimentali

Sono stati sinterizzati campioni del 993 (rocchetto catena), del 728 (ingranaggio cilindrico elicoidale) e del 985 (ingranaggio cilindrico doppio): i primi due costituiti unicamente dalle solite polveri contenenti Cr prelegato (P1, P2, P3), il terzo compattato anche con la polvere standard (STD, normalmente utilizzata in produzione). La composizione chimica delle polveri utilizzate viene rammentata nella tabella seguente.

Codice polvere	Polvere base	%C	%Cr	%Cu	%Mo	Lubrificante %
P1	Astaloy CrM	0.5	3		0.5	0.6 Lube E
P2	Astaloy CrA	0.6	1.7	2		0.6 “
P3	Astaloy CrA	0.7	1.8			0.6 “
STD	Distaloy DH-1	0.6		2	1.5	0.7 Kenolube

Tabella 4.5.1: composizione chimica delle 4 polveri utilizzate

Il forno, come da prassi, è stato posto in condizioni di lavaggio in N_2 ($50\text{ m}^3/\text{h}$) a 1000°C per circa 36 h; una volta terminata la produzione normale, è stato effettuato il passaggio diretto da endogas ad azoto, evitando quindi di riempire il forno d'aria prima del lavaggio. Dopo le 36 ore di lavaggio, la sonda O_2 ha fatto registrare un valore molto elevato, pari a 735 mV: valori di questo genere nel corso del 2° test erano stati ottenuti solo dopo l'apertura del flusso di metano, mentre a seguito del lavaggio in azoto si era giunti ad appena 270 mV.

Anche in questo test i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di semplice sinterizzazione (ventole di rapid cooling spente), raggiungendo la temperatura standard di 1140°C ; il ciclo si è poi completato con un lento raffreddamento in atmosfera protetta. I bruciatori di esercizio alle bocche di ingresso e di uscita sono stati mantenuti sempre accesi. Inoltre, sono stati mantenuti gli usuali $5\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 in controcassa come gas di copertura.

Questo 3° test si può utilmente suddividere in tre cariche: le prime due cariche sono equivalenti in termini di portate di gas insufflati (50 l/h di CH_4 in aggiunta a $50\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2), differenziandosi solo per l'accensione del bruciatore dello stearato nella 2a carica. La miscela di gas è stata immessa tramite il circuito originario di tubi, senza quindi attraversare la storta e da questa giungere in camera di sinterizzazione. Durante la terza carica, si è aumentato il flusso di CH_4 a 75 l/h (parte dei quali deviati in zona di sinterizzazione) e, oltre ai $50\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 immessi nella zona di raffreddamento, sono stati introdotti $15\text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 in camera calda.

Nella seguente tabella sono riassunti i principali parametri di processo che caratterizzano le tre cariche.

Carica	$CH_4(\text{l/h})$	$N_2(\text{m}^3/\text{h})$	Ventole bilanciamento	Bruciatore stearato	Sonda $O_2(\text{mV})$	Potenziale di C% (foglia)
1 ^a	50	50	off	off	775	0.05
2 ^a	50	50	off	on ($630^\circ\text{C}\uparrow$)	760	0.019
3 ^a	75 (parte in storta)	62 (15 in storta, 47 in rapid cooling)	off	on (690°C)	1020- 1050 \uparrow	0.025

Tabella 4.5.2: principali parametri sperimentali adottati nel corso delle tre cariche effettuate

Si può rilevare che il potenziale di Carbonio dell'atmosfera si è sempre mantenuto su valori decisamente bassi nel corso di tutte le tre cariche (0.019-0.05% C). Questo, nonostante la sonda O_2 avesse fatto registrare valori molto buoni, soprattutto dopo l'introduzione della miscela gassosa in storta ($>1000\text{ mV}$). Il fatto che il lamierino utilizzato per le analisi (foglia) avesse in partenza lo 0.1% di C, e poi siano stati rilevati tenori di C pressoché dimezzati, sta a significare che esso stesso ha subito una massiva decarburazione. Pertanto, si può facilmente supporre che anche i nostri campioni sinterizzati, portandosi in equilibrio con l'atmosfera, abbiano perso una consistente frazione del loro Carbonio originario.



Figura 4.5.1: campioni 993 compattati con polveri al Cromo, sinterizzati nella prima carica

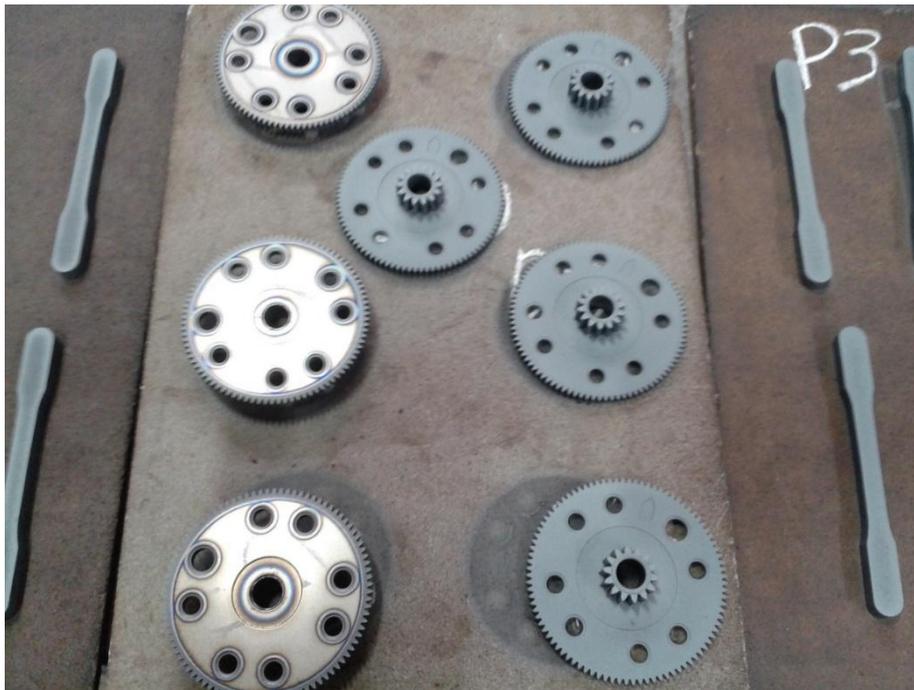


Figura 4.5.2: campioni 985 appartenenti alla seconda carica; lato di appoggio (sx) e lato superiore (dx)

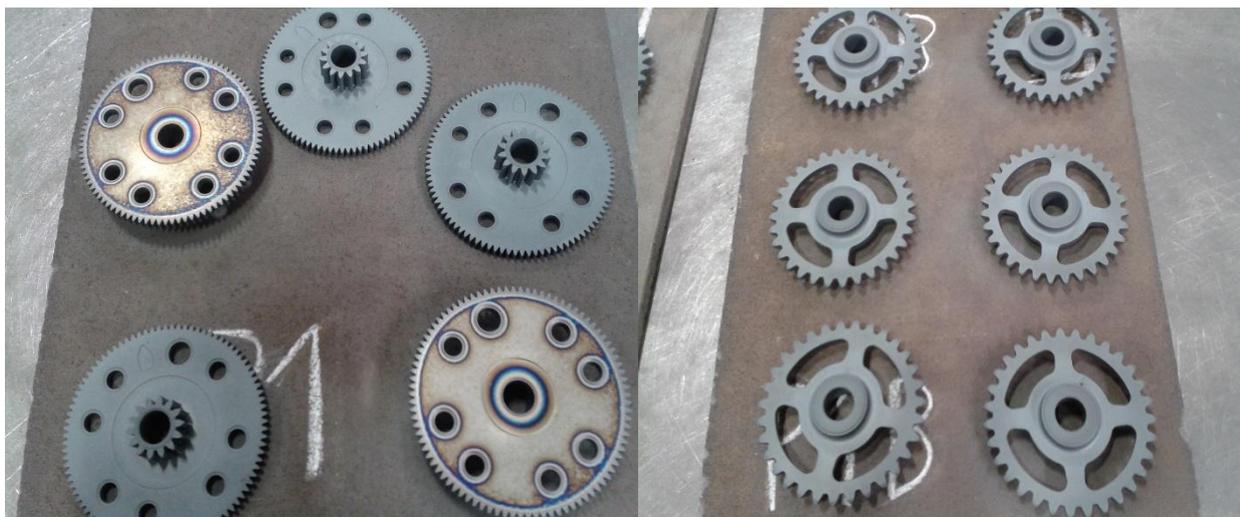


Figura 4.5.3: campioni 985 (sulla sx) e campioni 993 (sulla dx) ottenuti durante la terza carica

Come si vede dalle foto su riportate, tutti i campioni presentano un colore azzurro chiaro sulla faccia esposta all'atmosfera, simile a quello riscontrato sui campioni della 2a carica del secondo test; ciò suggerirebbe una grave forma di decarburazione-ossidazione. Anche la superficie di appoggio fa risaltare l'ossidazione, visibile specie al contorno dei fori con un colore blu acceso.

4.5.2 Determinazione della %C superficiale

In questa occasione, avendo a disposizione i dati poco confortanti circa il potenziale di Carbonio dell'atmosfera, si è proceduto anzitutto a determinare la % di Carbonio residuo sulla superficie dei campioni. Si sono considerati campioni di composizione P3 (0.7% C) su cui sono stati ricavati come al solito dei trucioli. L'analizzatore al C-S ha fornito i seguenti risultati.

Carica	Potenziale di C% (foglia)	Trucioli su P3 (0.7%C)	Sonda O ₂ (mV)	Portate gas
1 ^a (bruciatore stearato off)	0.05%	0.43%	750-800	50 l/h di CH ₄ + 50 m ³ /h di N ₂
2 ^a (bruciatore stearato on)	0.019%	0.19%	750-800	50 l/h di CH ₄ + 50 m ³ /h di N ₂
3 ^a (aperto flusso gas in storta)	0.025%	0.13%	1020-1050	75 l/h di CH ₄ , 62 m ³ /h di N ₂ (47 in rapid cooling, 15 in storta)

Tabella 4.5.3: potenziale di C dell'atmosfera e analisi sui trucioli in funzione delle portate di gas impiegate

Il tenore di Carbonio sui pezzi, ancora accettabile dopo la prima carica (0.43% C), ha subito un deciso calo nel corso delle successive due infornate (0.19% C e 0.13% C rispettivamente), segno che l'atmosfera è diventata progressivamente più decarburante. Il fatto che sembra più strano è che, anche dopo aver introdotto parte della miscela gassosa in zona di sinterizzazione,

diversamente dal 2° test, non ci sia stato alcun miglioramento; sembrerebbe anzi, che questa pratica abbia accentuato la decarburazione dei campioni.

E' chiaro che con un tale tenore di Carbonio residuo all'interno dei pezzi, non si sia potuto attuare il raffreddamento rapido e quindi la sinterotempra sui pezzi stessi.

4.5.3 Durezze

4.5.3.1 Campione 993 1^a e 3^a carica



Composizione	HRA 60		HRC 150	
	1a carica	3a carica	1a carica	3a carica
P1A	57.4	51.2	13.9	7.7
P2A	54.4	46.2	12.4	4.7
P3A	58	48	18.6	6.3

Tabella 4.5.4: macrodurezze HRA60 e HRC150 ottenute a seguito della 1a e della 3a carica

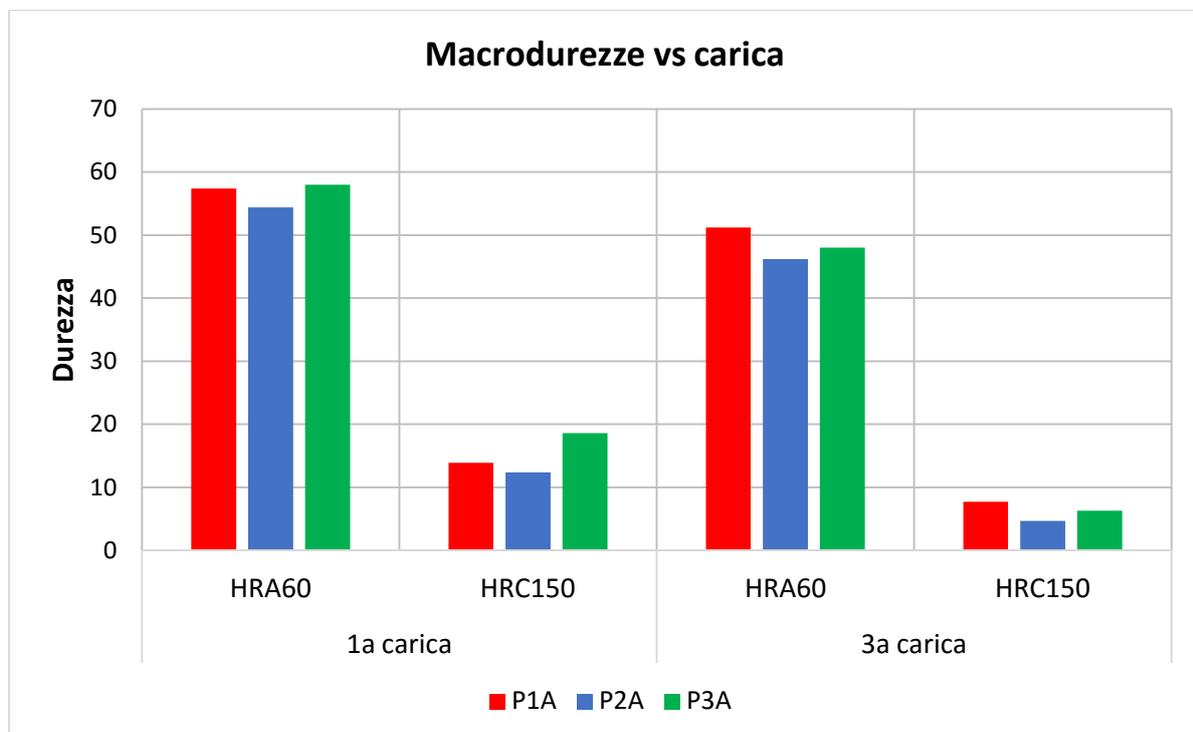


Figura 4.5.4: macrodurezze HRA60 e HRC150 in funzione della carica considerata per le tre composizioni P1, P2 e P3

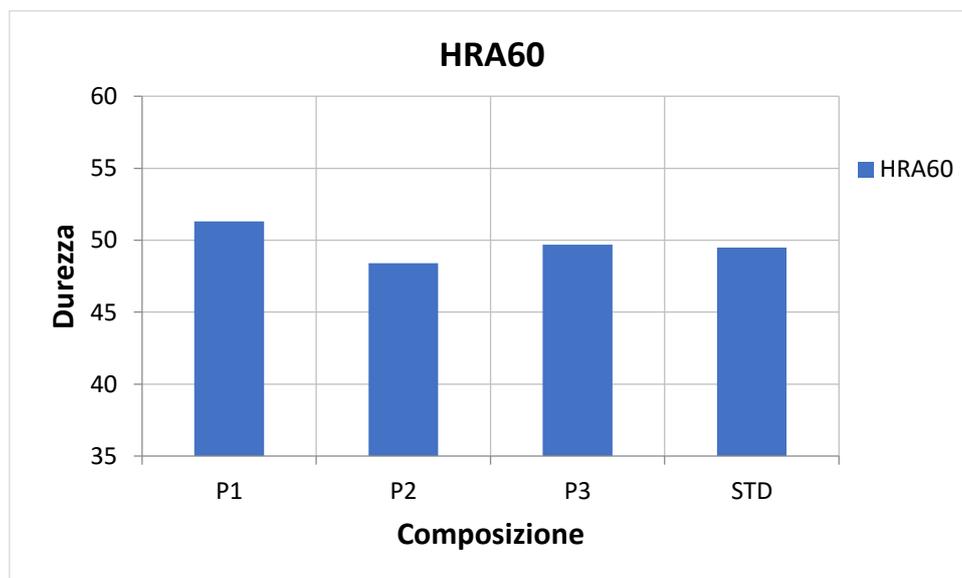
Dagli istogrammi riportati in Figura 4.5.4 si evince che le durezze, sia in scala HRA60 sia in scala HRC150, diminuiscono passando dalla prima alla terza carica. Ciò risulta in accordo con l'analisi sul Carbonio superficiale posseduto dai campioni, che ha indicato una decarburazione maggiore nel corso della 2a e 3a carica. In particolare, i campioni manifestano un decremento di durezze in scala HRA60 compreso tra i 6 punti per la composizione P1 e i 10 punti per la P3. Analoghi cali si osservano a proposito della scala HRC150. Le durezze realizzate sui campioni della prima carica risultano comparabili a quelle rilevate in occasione della quarta e quinta carica del 2° test di sinterizzazione, e infatti queste due cariche avevano fatto registrare il minor tasso di decarburazione. Tra le tre composizioni non si evidenziano particolari differenze, se non qualche punto in meno ottenuto dalla polvere P2 rispetto alla P1 e alla P3.

4.5.3.2 Campione 985 3^a carica



Composizione	HRA60	HV0.1 superficie	HV0.1 cuore
P1	51.3	127	608
P2	48.4	106	
P3	49.7	177	
STD	49.5	137	377

Tabella 4.5.5: durezze HRA60 e HV0.1 in superficie e a cuore, su campioni 985 della 3a carica



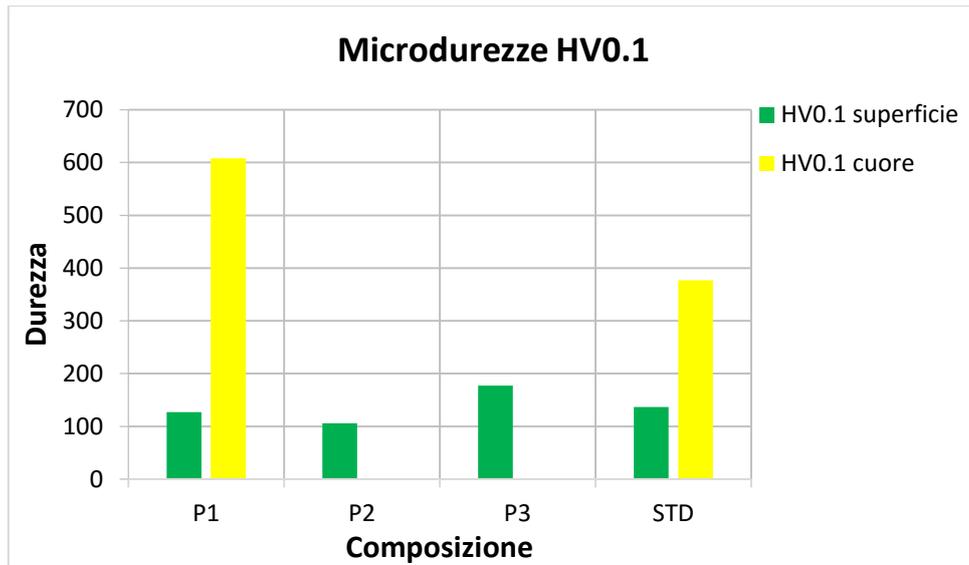


Figura 4.5.5: pag. precedente, macrodurezze HRA60; qui sopra, microdurezze HV0.1 in superficie e a cuore. Misure relative a campioni 985 della 3a carica

Le macrodurezze si attestano anche in questo caso attorno ai 50 HRA per tutte le composizioni considerate, al pari dei campioni 993 della 3a carica. Per quanto concerne le microdurezze superficiali, si osserva che esse sono decisamente basse, comprese tra i 106 HV0.1 della P2 e i 177 HV0.1 della P3. La ragione risiede nell'importante decarburazione superficiale già dimostrata, che a quanto pare ha coinvolto tutte le quattro composizioni. A cuore invece, limitatamente alle composizioni P1 e STD, le durezze sono nettamente più elevate: per la precisione, per la P1 sono stati rilevati 600 HV0.1 circa, mentre la STD ha raggiunto valori poco inferiori ai 400 HV0.1.

4.5.4 Osservazione microstrutturale

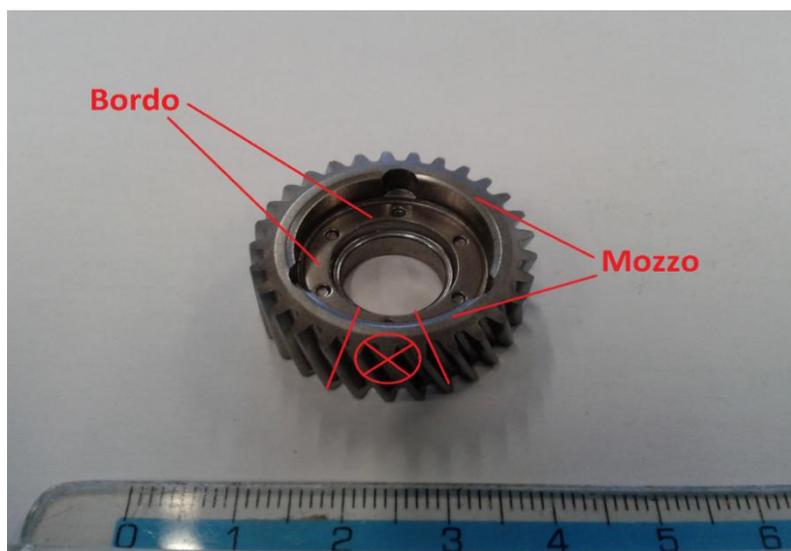


Figura 4.5.6: indicazione delle zone del mozzo e del bordo considerate in sede di analisi microstrutturale. La sezione di taglio è pure indicata

In Figura 4.5.6 sono indicate le zone del mozzo e del bordo interno che saranno spesso richiamate durante l'osservazione della microstruttura.

4.5.4.1 Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

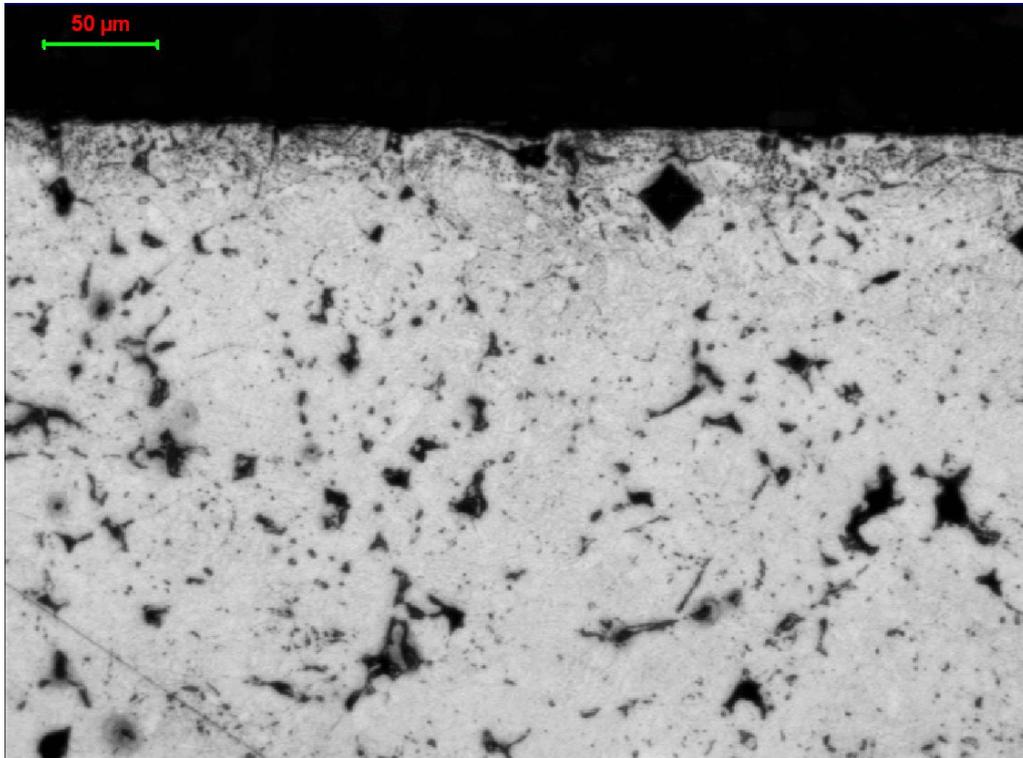


Figura 4.5.7: superficie del bordo vista a 200x

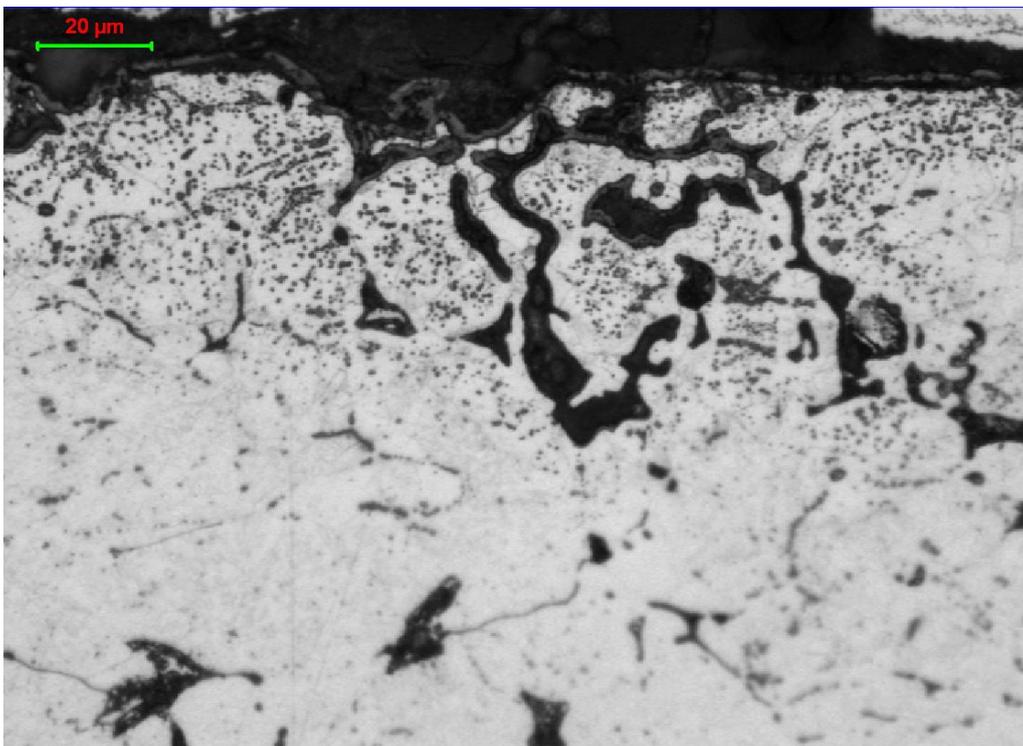


Figura 4.5.8: ossidazione nei pressi della superficie del bordo riscontrata a 500x

Queste prime due foto mostrano la copiosa presenza di ossidi (pallini scuri raggruppati), specialmente nei primi 40-50 μm al di sotto della superficie del bordo; procedendo verso il cuore la concentrazione di ossidi si riduce anche se loro dimensioni sembrano crescere (vedi immagine a 200x). La struttura che emerge dalla matrice a cuore (Figura 4.5.9 a 500x) sembra essere martensite aghiforme.

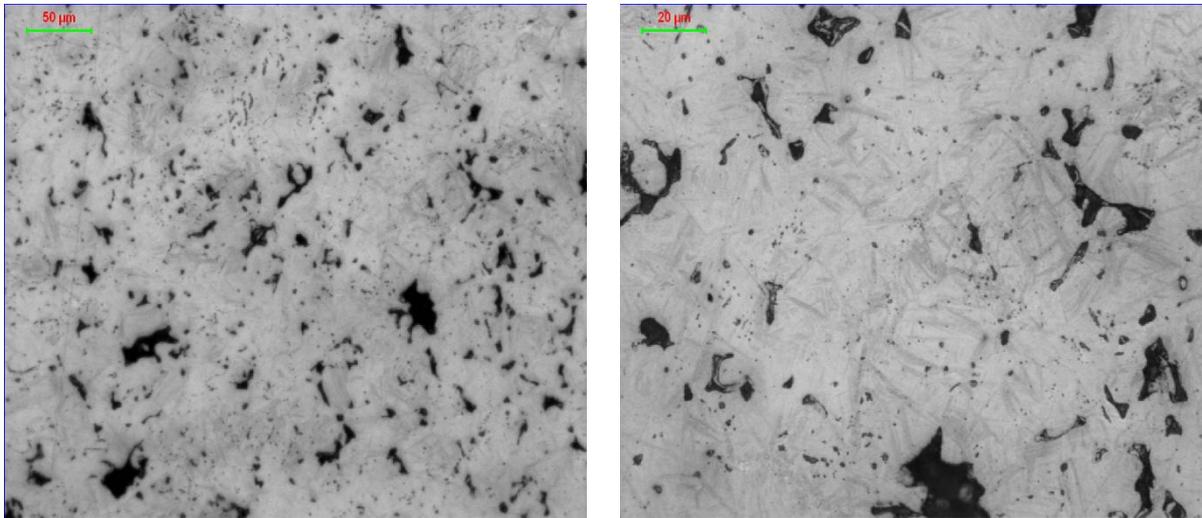


Figura 4.5.9: cuore del bordo visto a 200x (sx) e a 500x (dx)

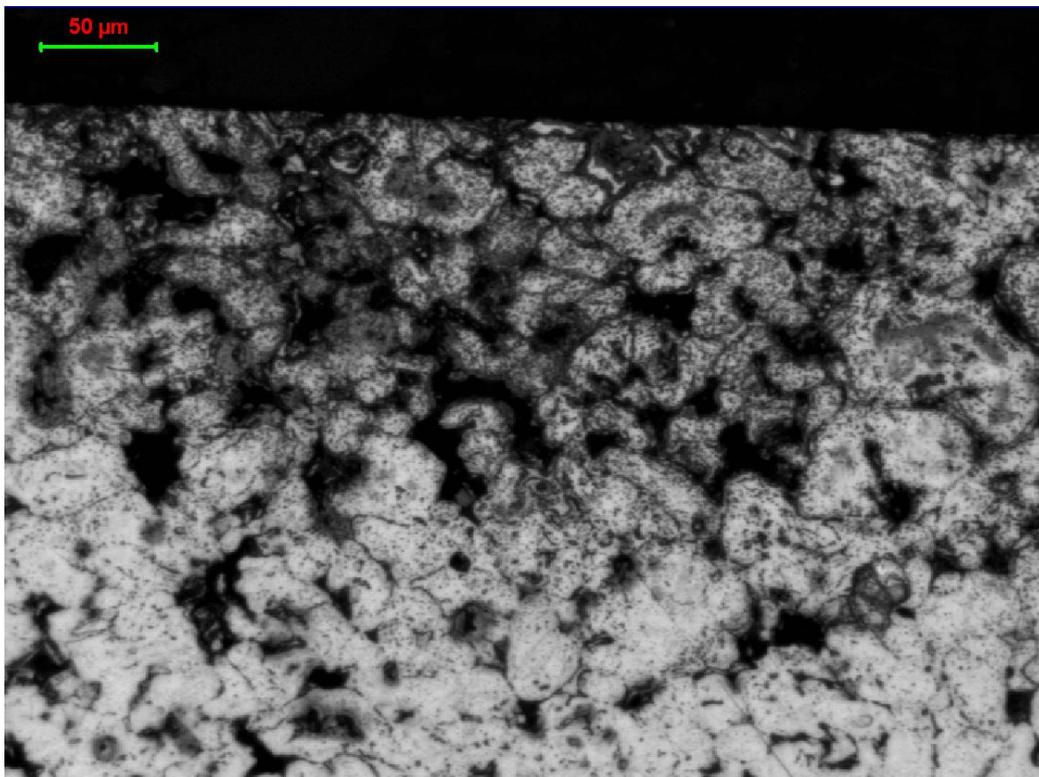


Figura 4.5.10: superficie del mozzo osservata a 200x

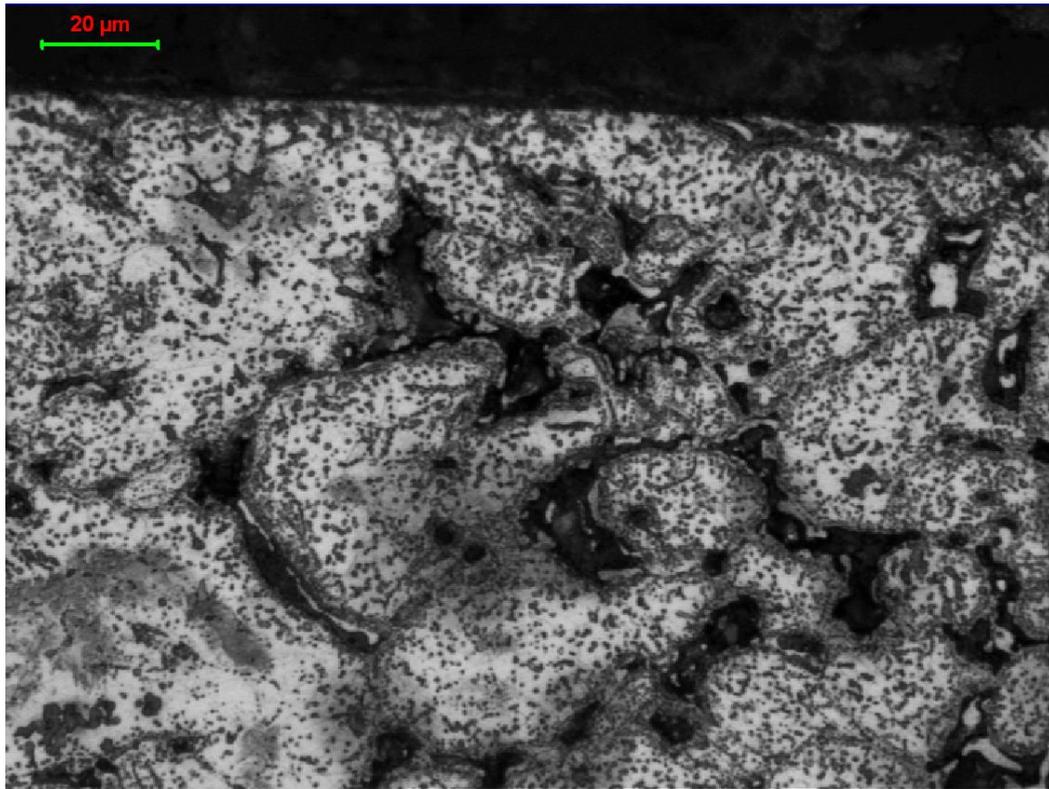


Figura 4.5.11: pesante ossidazione superficiale nella zona del mozzo. Foto a 500x

In quest'altra regione superficiale, corrispondente al mozzo, si nota subito come l'ossidazione sia più grave e interessi uno spessore molto maggiore del caso precedente. Ora la matrice si presenta di colore grigio scuro per uno spessore pari a 150-180 μm dalla superficie: come si osserva dalla foto a 500x, la matrice è letteralmente disseminata di ossidi. Anche gli stessi pori sono contornati da una coltre grigia, ad indicare come l'ossidazione sia penetrata attraverso le porosità interconnesse.

4.5.4.2 Composizione STD (0.6% C, 1.5% Mo, 2% Cu)

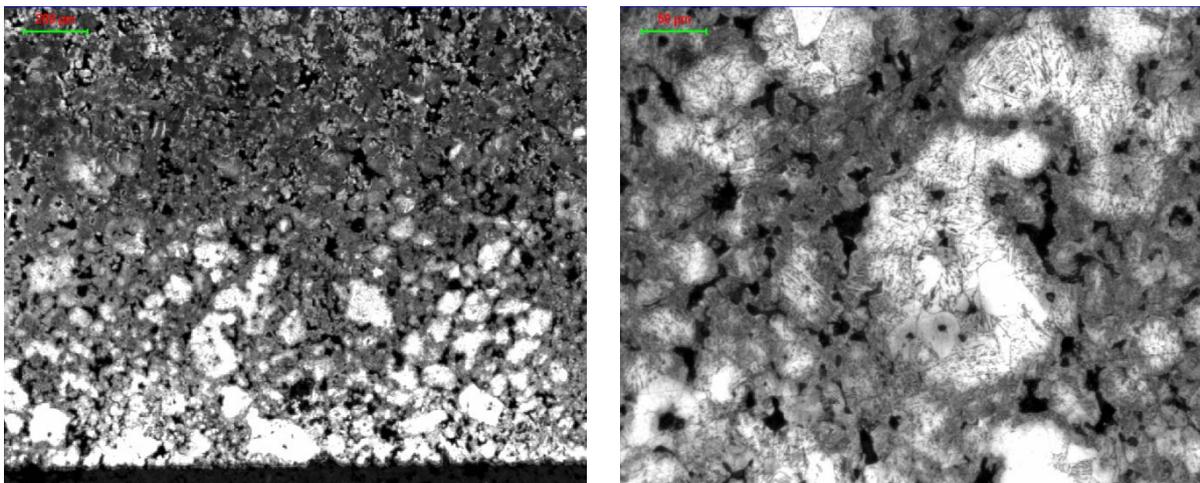


Figura 4.5.12: immagini a 50x (sx) e a 200x (dx) della superficie di appoggio del campione 985 STD

La zona superficiale non appare del tutto omogenea: si può notare uno strato, non del tutto netto e definito, formato da isole chiare, che mano a mano che si procede verso il cuore, lasciano spazio a strutture trasformate. Presumibilmente si tratta di isole ferritiche dovute alla decarburazione, al centro delle quali si può apprezzare la presenza di ossidi dispersi.

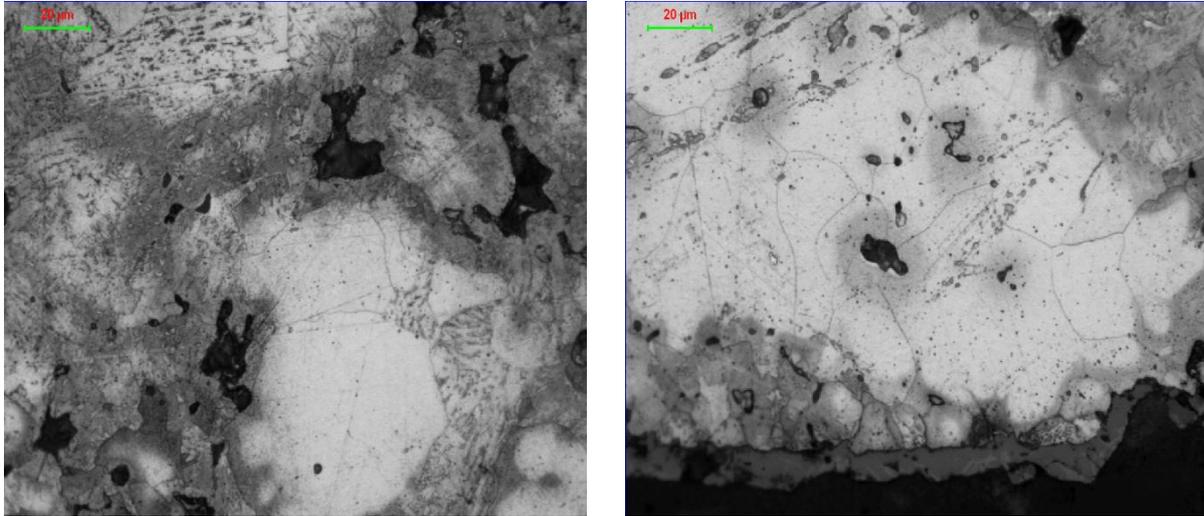


Figura 4.5.13: ingrandimenti a 500x delle isole ferritiche interessate dalla formazione di ossidi. Si noti la coltre superficiale di ossido visibile nell'immagine a destra.

Dall'ultima foto sulla destra ripresa a 500x (Figura 4.5.13), si nota in basso una coltre grigio chiara, dello spessore di qualche micron, aderente alla matrice ferritica. All'interno della matrice si riconoscono ancora ossidi di varia forma e natura.

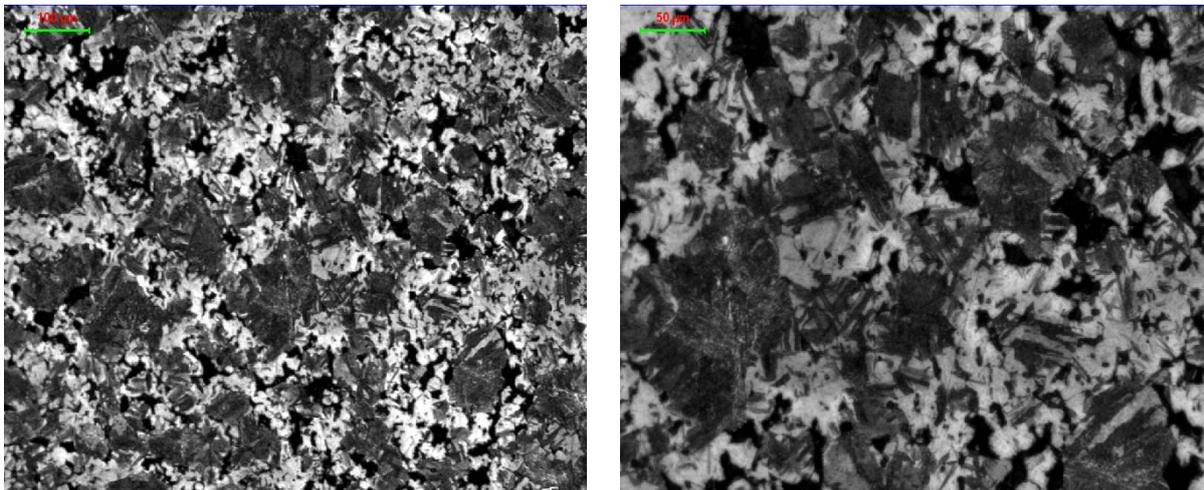


Figura 4.5.14: raffigurazioni d'insieme del cuore a 100x (sx) e a 200x (dx)

La struttura a cuore del pezzo, molto varia e disomogenea, risulta costituita da martensite, austenite residua e perlite.

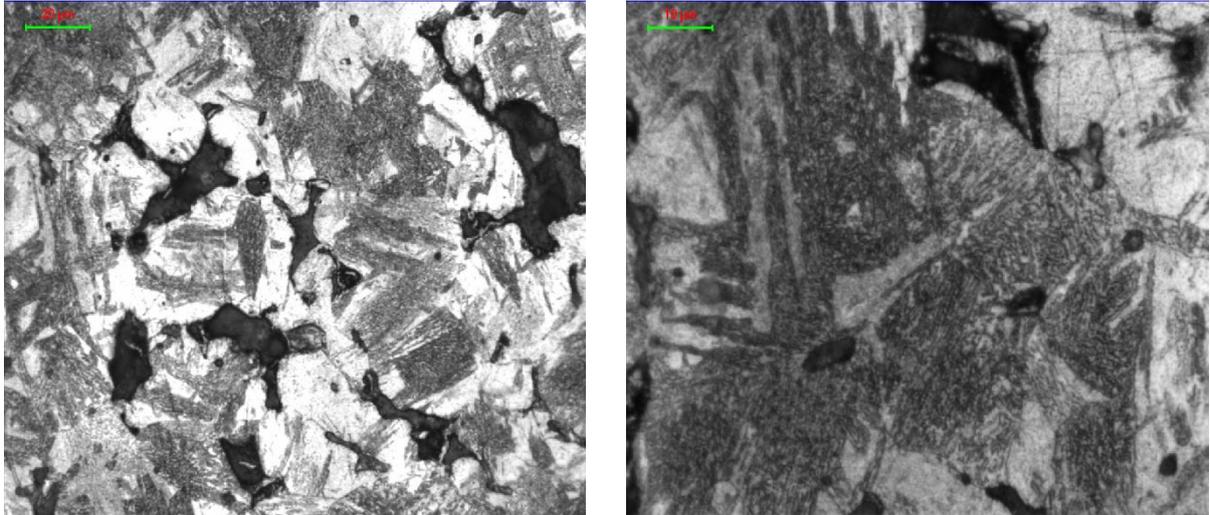


Figura 4.5.15: immagini a maggiori ingrandimenti della struttura presente a cuore. A sx a 500x, a dx a 1000x

Pur non essendoci segnali palesi di ossidazione o decarburazione a cuore, la struttura appare molto disuniforme, come se in fase di sinterizzazione alcuni elementi non si fossero distribuiti omogeneamente nella matrice. Si ricorda che la polvere STD contiene l'1.5% di Mo prelegato ed il 2% di Cu *diffusion bonded*. L'analisi effettuata al SEM su un campione STD (sinterizzato durante il 2° test) aveva rilevato una certa segregazione del Cu, che potrebbe aver promosso la temprabilità nelle zone di maggior concentrazione e averla inibita nelle zone carenti di Cu.

Il terzo e ultimo test di sinterizzazione effettuato, come descritto nel precedente **4.6** **Trattamento di cementazione e tempra su campioni sinterizzati del 3° test**

paragrafo, non ha sortito esiti positivi sia in termini di ossidazione sia in termini di decarburazione. Il Carbonio residuo sui pezzi sinterizzati (specie quelli appartenenti alla seconda e alla terza carica) era del tutto insufficiente per consentire di temprare i campioni, motivo per cui nel corso del test non si è deciso di azionare il dispositivo di raffreddamento rapido.

Come ultima attività a compimento del lavoro di tesi, più per curiosità che per reale interesse dal punto di vista del processo, si è pensato di cementare (in metano-ammoniaca) i pezzi decarburati e di sottoporli poi ad una tempra in olio seguita da un rinvenimento. Si era comunque consci del fatto che un simile trattamento non avrebbe avuto molto senso dal punto di vista produttivo e tecnologico: infatti sinterizzare delle polveri adibite a sinterotempra, produrre la loro decarburazione per poi cementarle e temprarle in altri impianti sarebbe poco razionale, oltre che difficilmente proponibile dal punto di vista del processo. L'intento era quello di verificare la resistenza (tramite prove di rottura denti) dei campioni sinterizzati in azoto-metano, e per far questo l'unica strada percorribile era appunto il trattamento di tempra

preceduto dalla cementazione. Si è pensato di adottare un ciclo di cementazione sufficientemente lungo, con il duplice intento, da un lato di ripristinare il Carbonio perduto in fase di sinterizzazione, e dall'altro di ridurre lo strato di ossidi superficiali. A supporto di questo ciclo ipotizzato, i diagrammi di fase Fe-Cr-O per temperature comuni di cementazione (850-900°C) suggerivano la possibilità, dal punto di vista termodinamico, di riduzione degli ossidi di Cr in atmosfere contenenti gas metano⁹. Chiaramente poi, a livello pratico-industriale, la termodinamica non fornisce garanzie affinché il processo possa realmente avvenire, motivo per cui si dovrebbe considerare la cinetica del processo. E' proprio per questo che si è deciso di attuare un ciclo particolarmente lungo, appunto per consentire agli equilibri di ossidoriduzione di decorrere e portare a compimento le reazioni desiderate.

4.6.1 Condizioni sperimentali

Si elencano di seguito i principali parametri del trattamento termico effettuato:

- Cementazione: 20 min a 820°C a C=0.4% in CH_4
- Cementazione: 1h e 45 min a 880°C a C=0.8% C: 30 min solo in CH_4 , 75 min in CH_4+NH_3
- Cementazione: 20 min a 830°C in CH_4
- Tempra in olio a 100°C
- Rinvenimento a 160°C per 1h e 30 min.

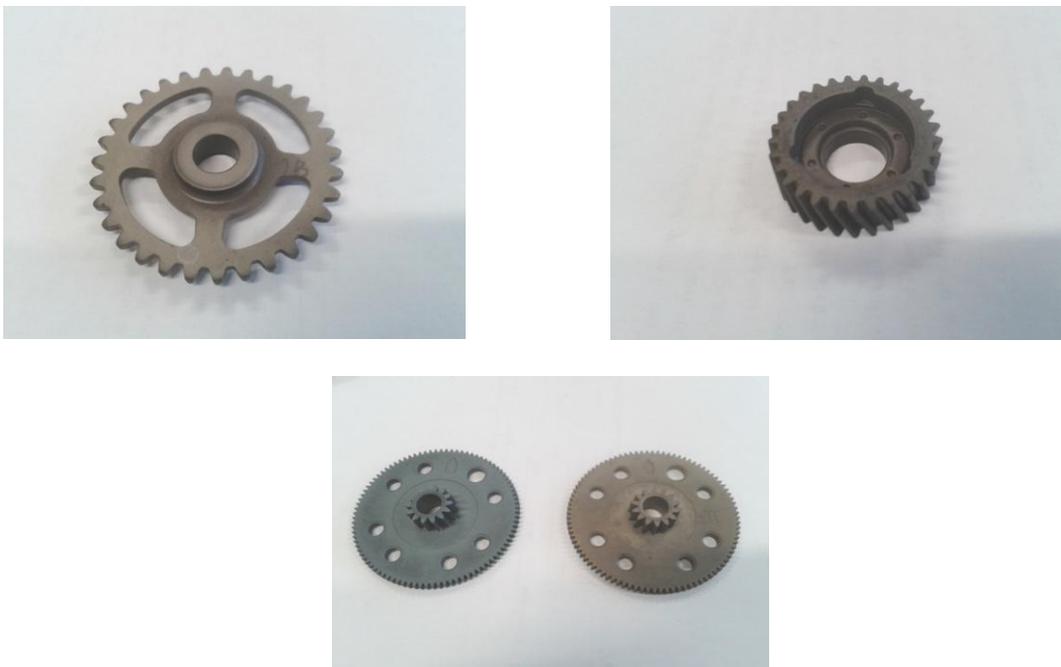


Figura 4.6.1: 993 P1B (alto sx) e 728 P1 (alto dx). Sotto, confronto tra 985 sinterizzato (sx) e dopo trattamento (dx)

⁹ O. Ostrovski, A. Jacobs, N. Anacleto, G. Mckenzie, *Reduction of Chromium Oxide by Methane-Containing Gas*, 2001

Come si può vedere dalle foto riportate, il trattamento non ha restituito pezzi lucidi ed esenti da ossidazione; il colore in superficie è mutato da bluastro a marroncino-bruno. Ciò indicherebbe, a prima vista, che la riduzione sia avvenuta solo parzialmente, anche se il colore può essere stato assunto in seguito alla tempra in olio e al successivo rinvenimento. Solo analisi più approfondite, al di là dell'aspetto visivo, permetteranno di giudicare la bontà o meno del trattamento eseguito.

4.6.2 Durezza

4.6.2.1 Campione 993



Composizione	HRA 60	HRC 150
P1A	75.7	53.0
P2A	75.0	49.8
P3A	73	44.3

Tabella 4.6.1: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 misurate sui campioni 993 trattati

Le durezze rilevate sono molto buone, comprese tra i 73 e 76 HRA, segno che la tempra è andata a buon fine. Altro aspetto da sottolineare sono i valori decisamente elevati fatti registrare in scala HRC150, che anche nelle prove di sinterotempra in endogas difficilmente superavano i 35-40 punti. In questo caso sono state rilevate durezze comprese tra i 44.3 HRC della composizione P3A e i 53 HRC della P1A.

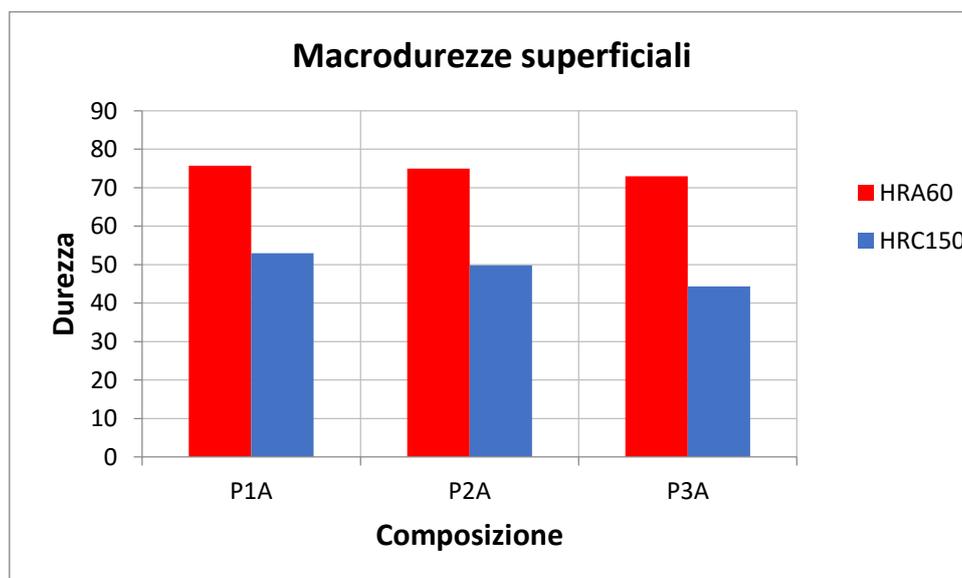


Figura 4.6.2: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 misurate sui campioni 993 trattati

Composizione	HRA60 sint	HRA60 trattati	$\Delta\%$ (sint-trattati)
P1A	51.2	75.7	+47.9
P2A	46.2	75	+62.3
P3A	48	73	+52.1

Tabella 4.6.2: confronto tra durezza HRA60 dei campioni solo sinterizzati e degli stessi campioni dopo trattamento

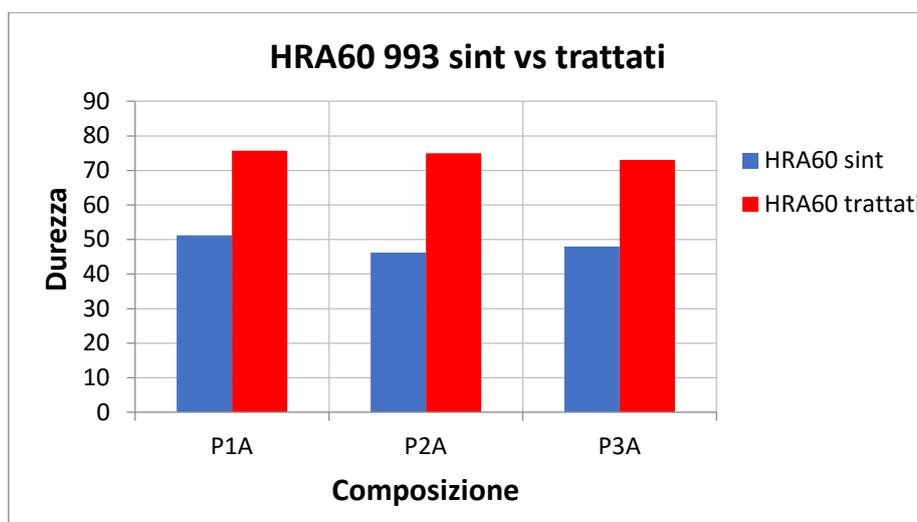


Figura 4.6.3: comparazione grafica tra durezza HRA60 dei campioni 993 sint vs campioni trattati

Il guadagno di durezza in scala HRA60 nel passaggio sinterizzato-trattato, è significativo, come si evince dall'istogramma su riportato: si va da un +48% per la composizione P1A ad un +62% per la P2A. I campioni quindi, durante la cementazione avrebbero riguadagnato buona parte del Carbonio perso in fase di sinterizzazione.

4.6.2.2 Campione 985



Composizione	HRA 60	HRC 150	HV0.1 superficie
P1	74	48.2	805
P2	75.5	45.3	839
P3	73.4	41.9	800
STD	74	46.6	903

Tabella 4.6.3: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150, e microdurezze HV0.1 superficiali misurate sui campioni 985 trattati

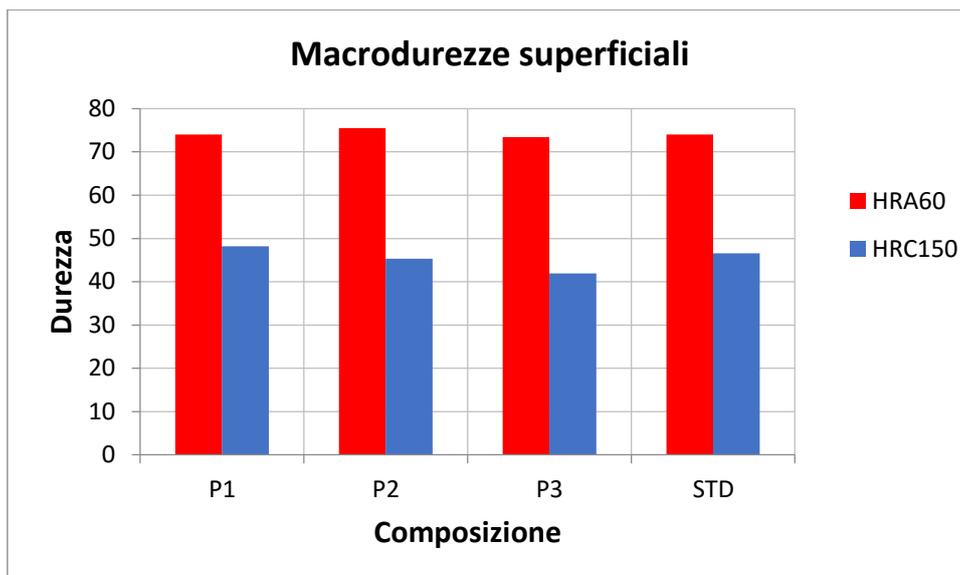


Figura 4.6.4: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 misurate sui campioni 985 trattati

Anche in questo caso le durezze raggiungono i 74-75 HRA per tutte le composizioni, a ulteriore conferma della buona riuscita del trattamento termico. Si noti inoltre come il trattamento svolto tenda ad uniformare le durezze, che dopo sinterizzazione mostravano qualche punto di differenza tra una composizione e l'altra. In particolare la polvere Standard, che tradizionalmente esibiva sempre 5-6 punti HRA in meno rispetto alle polveri al Cr, dopo trattamento risulta del tutto equivalente; in scala HV0.1 la polvere STD mostra perfino 100 punti in più rispetto alle polveri al Cromo (900 contro 800 circa di media per le P1, P2 e P3).

Composizione	HRA60 sint	HRA60 trattati	$\Delta\%$ (sint-trattati)
P1	51.3	74	+44.2
P2	48.4	75.5	+56.0
P3	49.7	73.4	+47.7
STD	46.3	74	+59.8

Tabella 4.6.4: confronto tra durezze HRA60 dei campioni solo sinterizzati e degli stessi campioni dopo trattamento

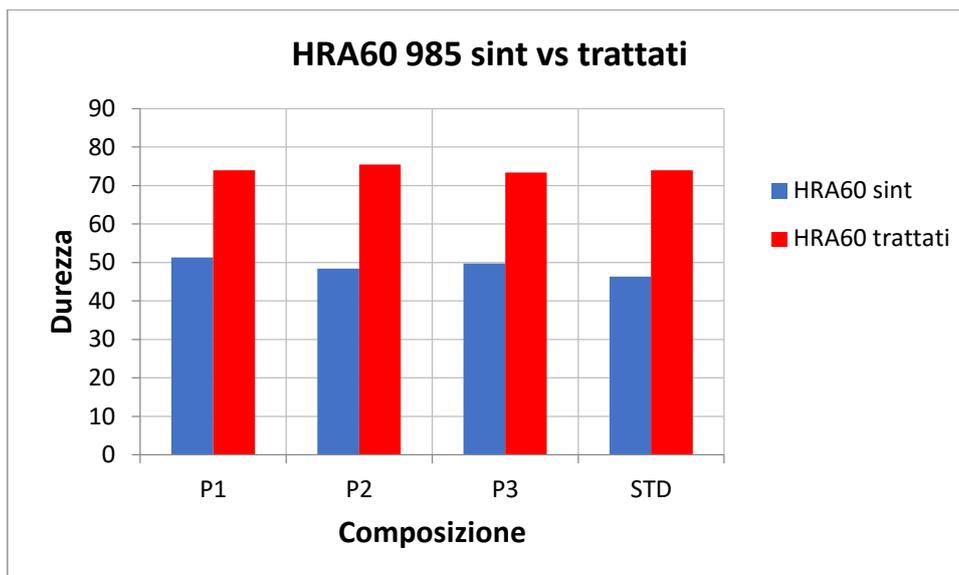


Figura 4.6.5: comparazione grafica tra durezze HRA60 dei campioni 985 sint vs campioni trattati

I guadagni di durezza in termini percentuali sono notevoli e risultano compresi tra il +44% della composizione P1 e il +60% della polvere STD, comparabili quindi con quelli già evidenziati dai campioni 993.

4.6.2.3 Campione 728



Composizione	HRA 60	HRC 150
P1	80.2	58.3
P2	77.5	50.9
P3	76.4	51.6

Tabella 4.6.5: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 misurate sui campioni 728 trattati

Per quanto riguarda il 728, le durezze sono superiori ai 75 HRA, con punte di 80 HRA per i campioni P1. Anche le durezze HRC risultano di qualche punto superiori a quelle misurate sul 993 e sul 985, e sono comprese tra i 51 e 58 HRC. Queste durezze leggermente superiori agli altri campioni sono dovute probabilmente ad una maggiore densità superficiale presente sul campione 728 rispetto ai campioni 985 e 993; una situazione simile era stata riscontrata anche sui campioni 728 sinterotemperati in endogas (si veda §4.2.2.2 e §4.2.3.2).

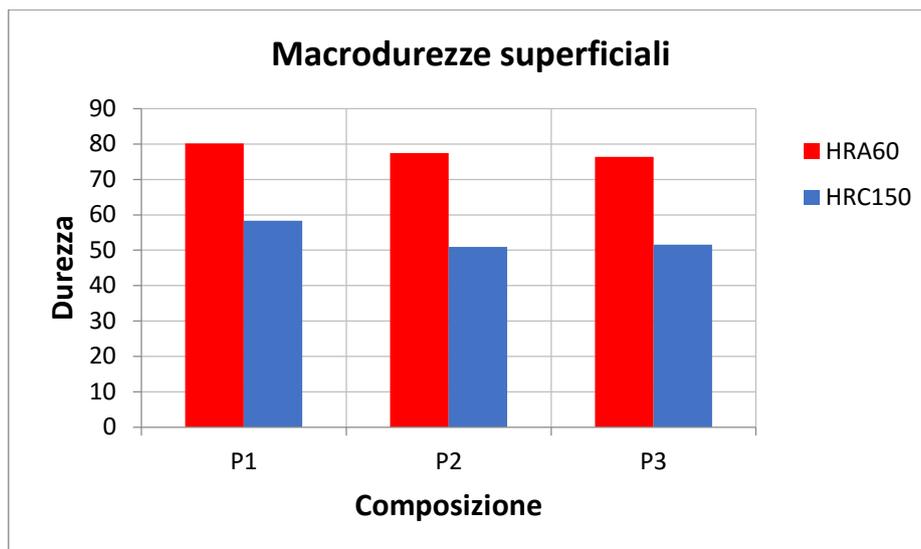


Figura 4.6.6: macrodurezze superficiali HRA60 e HRC150 misurate sui campioni 728 trattati

Composizione	HRA60 sint	HRA60 trattati	$\Delta\%$ (sint-trattati)
P1	64.3	80.2	+24.7
P2	62.4	77.5	+24.2
P3	63.3	76.4	+20.7

Tabella 4.6.6: confronto tra durezze HRA60 dei campioni solo sinterizzati e degli stessi campioni dopo trattamento

L'incremento di durezza in questo caso è stato più moderato, dato che i campioni sinterizzati presentavano durezze già abbastanza elevate, e si attesta comunque tra il +20 e il +25% circa.

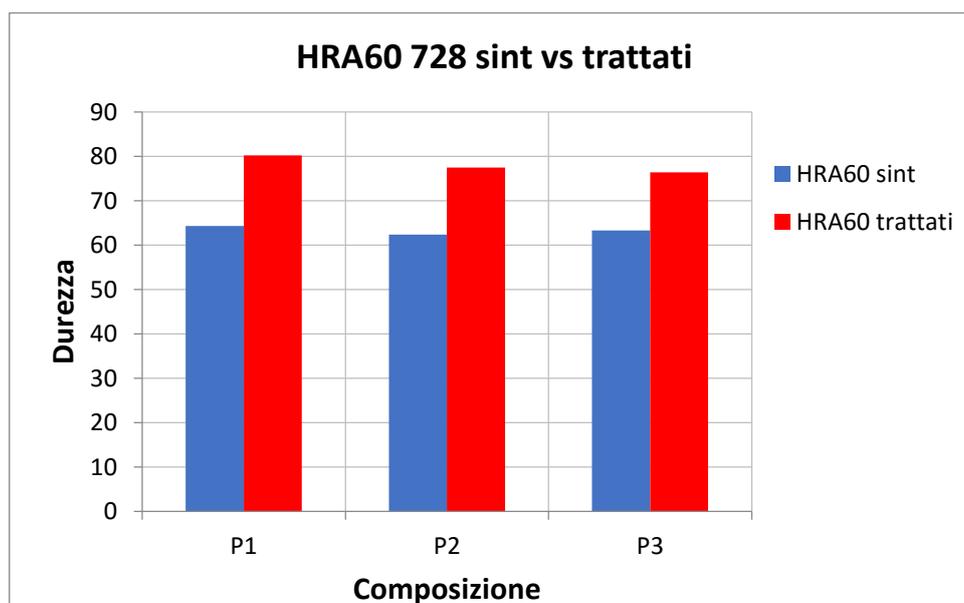


Figura 4.6.7: comparazione grafica tra durezze HRA60 dei campioni 728 sint vs campioni trattati

4.6.3 Prove di rottura denti

In questo paragrafo sono presentati i risultati relativi alle prove di rottura dei denti effettuate sui campioni 985 e 728, a seguito del trattamento di cementazione e tempra.

4.6.3.1 Campione 985

Composizione	Forza di rottura (N)
P1	1082
P2	959
P3	1043
STD	1276

Tabella 4.6.7: forza di rottura dei denti determinata sul 985

Le forze di rottura dei denti rilevate risultano assai modeste, tanto per le composizioni al Cromo, che non raggiungono i 1100 N, quanto per la composizione STD, che fatica ad arrivare a 1300 N. Pertanto, tutte le composizioni non raggiungono il target fissato a disegno pari a 1500 N. Come si apprezza dal grafico in Figura 4.6.9, le forze di rottura dei campioni sinterizzati e poi trattati (barre blu) sono inferiori anche a quelle rilevate sui campioni sinterotemperati in endogas con la prova F4, che risultavano già basse e al di sotto del target. Unica eccezione era costituita dalla composizione STD, che presentava un valore ben superiore (2339 N) all'obiettivo minimo; questa volta invece, anche la polvere STD ha registrato un netto calo, dimezzando quasi le sue prestazioni. E' evidente quindi che questo trattamento non sia stato in grado di ridurre gli ossidi formati in fase di sinterizzazione, i quali avevano molto probabilmente impedito una corretta sinterizzazione delle particelle di polvere e pregiudicato già in partenza la resistenza meccanica dei componenti. Gli ossidi infatti limitano la diffusione atomica e di conseguenza inibiscono la formazione di colli di giunzione tra le particelle adiacenti.

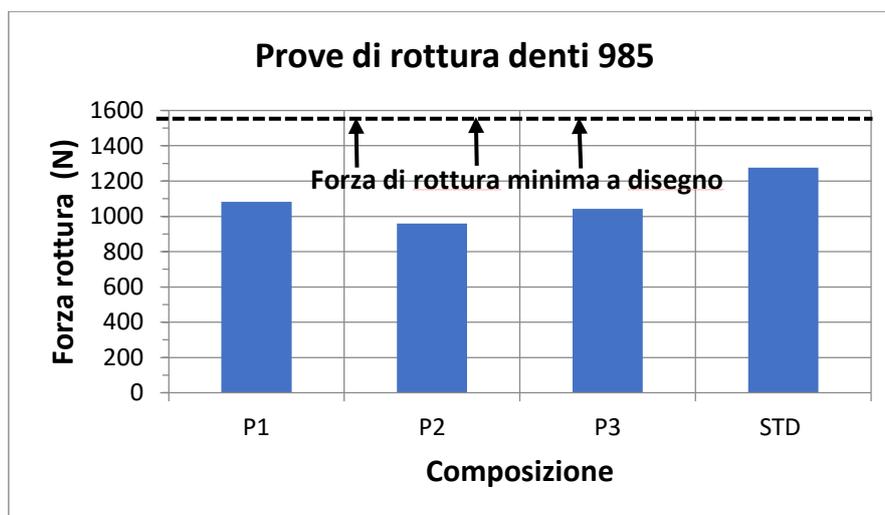


Figura 4.6.8: forza di rottura dei denti del 985 in funzione della composizione. La linea tratteggiata posta a 1500N indica la forza di rottura minima ammissibile a disegno

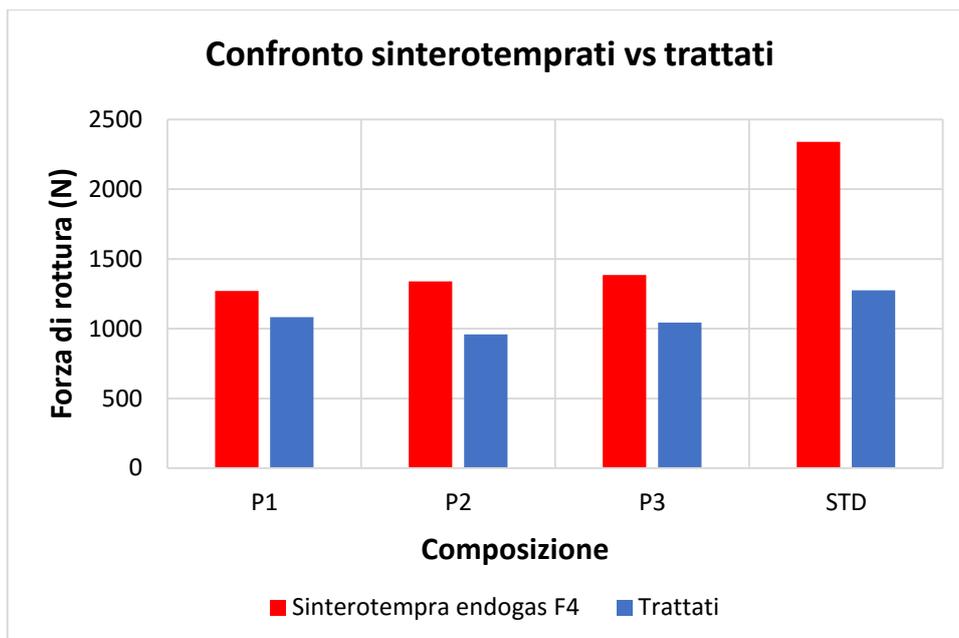


Figura 4.6.9: confronto tra forze di rottura dei campioni sinterotemperati in endogas con la prova F4 (in rosso) e quelle dei campioni sinterizzati e poi trattati (in blu)

4.6.3.2 Campione 728

Composizione	Momento di rottura (Nm)
P1	61.3
P2	56.6
P3	56

Tabella 4.6.8: momento di rottura dei denti determinato sul 728

I momenti di rottura rilevati sul 728 sono tutti (seppur di poco) al di sotto dei 70 Nm, valore minimo accettabile a disegno. Se confrontati con i campioni sinterotemperati in endogas (vedi Figura 4.6.11), i campioni trattati (barre blu) mostrano resistenze perfino inferiori. In particolare si è notata una marcata fragilità dei campioni testati: infatti, dopo la rottura di soli due-tre denti, il campione il più delle volte si crepava e talvolta si rompeva integralmente (si veda Figura 4.6.12). I denti inoltre, venivano letteralmente strappati dalla loro base, mentre solitamente si apprezzava solo la formazione di una cricca, senza avvertire il distacco dei denti stessi. Sembrava quasi che fosse venuta meno la coesione tra i grani e che quindi non si fosse formato un legame stabile e resistente tra le particelle di polvere. Come già anticipato, la causa sarebbe da attribuire alla pesante ossidazione prodotta durante il trattamento di sinterizzazione, che non sarebbe stata rimossa efficacemente nel corso del trattamento successivo di cementazione. Un'altra ragione potrebbe essere un'eccessiva durezza superficiale e la permanenza di tensioni residue provocate durante la tempra, non del tutto

eliminate in fase di rinvenimento, quest'ultimo condotto a 160°C. Ma queste ipotesi andranno ovviamente verificate in sede di osservazione microstrutturale.

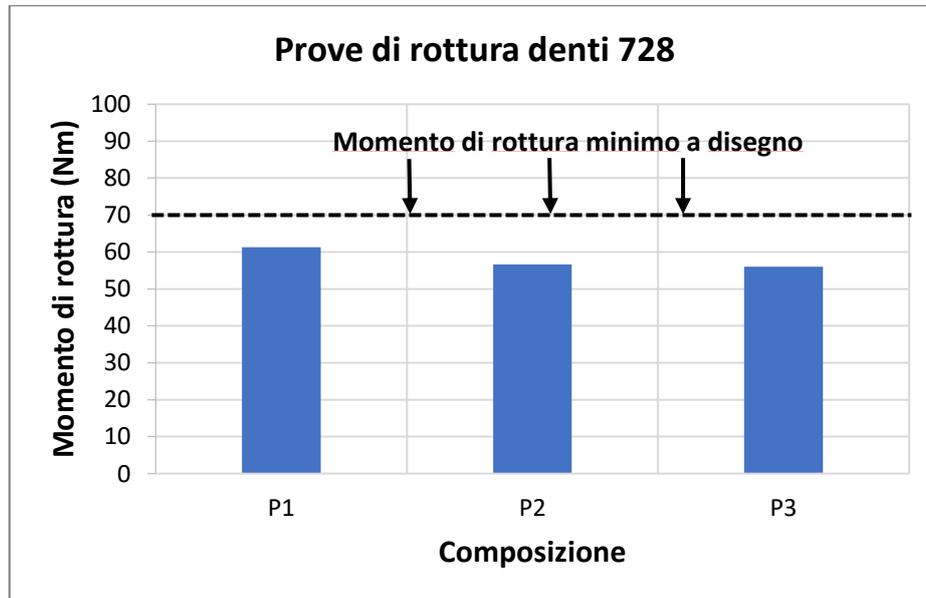


Figura 4.6.10: momento di rottura dei denti del 728 in funzione della composizione. La linea tratteggiata posta a 70 Nm indica il momento di rottura minimo accettabile a disegno

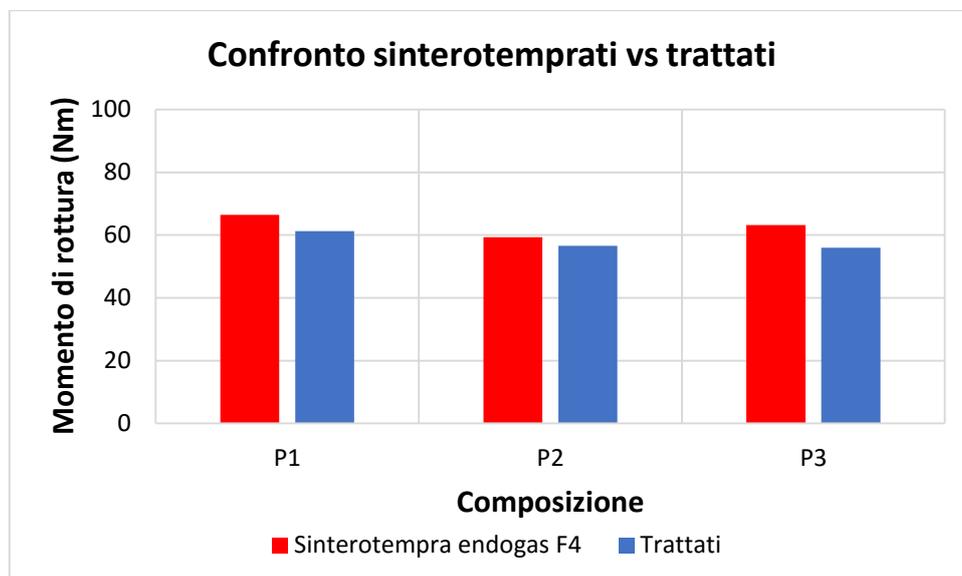


Figura 4.6.11: confronto tra momenti di rottura dei campioni sinterotempri in endogas con la prova F4 (in rosso) e quelli dei campioni sinterizzati e poi trattati (in blu)



Figura 4.6.12: cedimento integrale del campione avvenuto dopo la rottura di due soli denti

4.6.4 Osservazione microstrutturale

4.6.4.1 Composizione P1 (0.5% C, 3.0% Cr, 0.5% Mo)

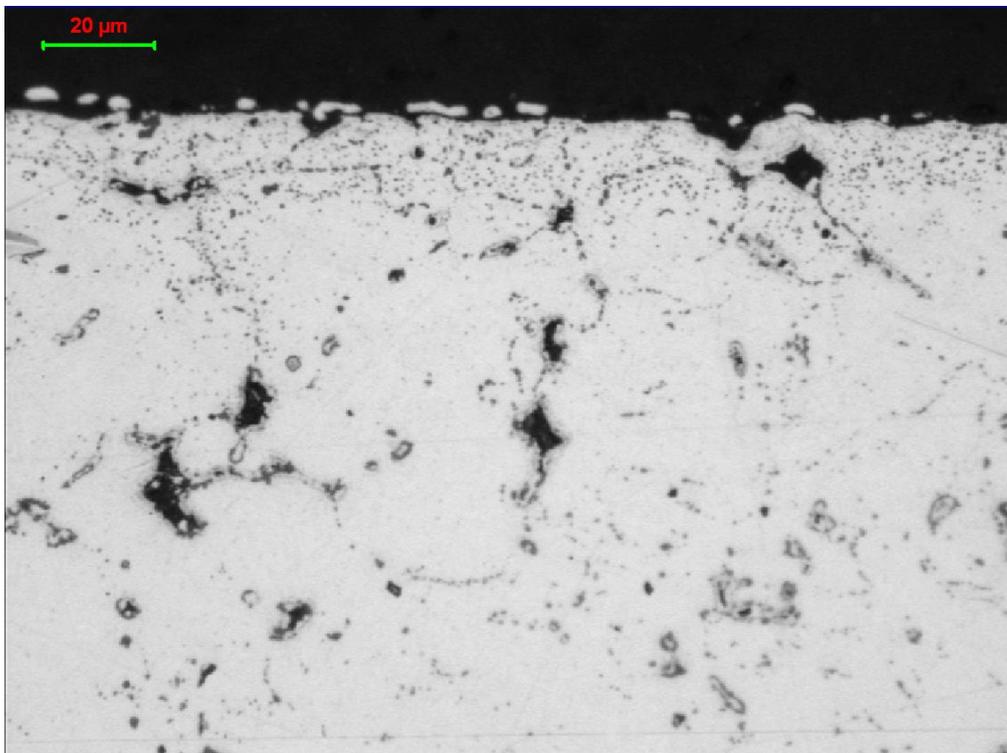


Figura 4.6.13: superficie del bordo in sezione, non attaccata, a 500x

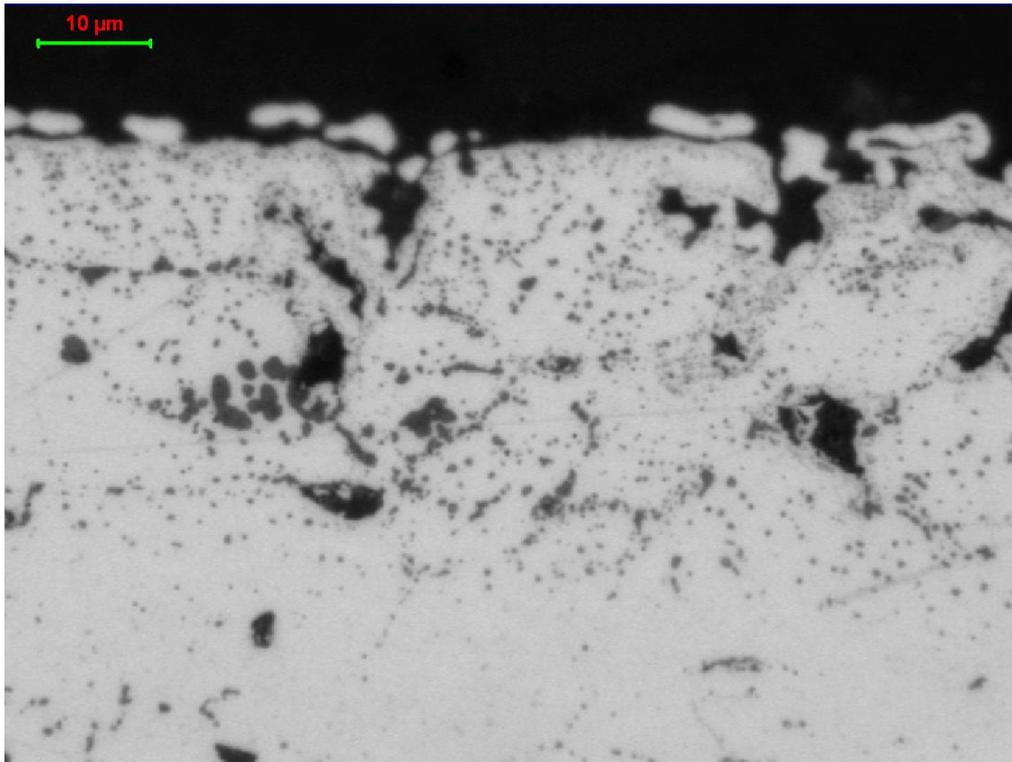
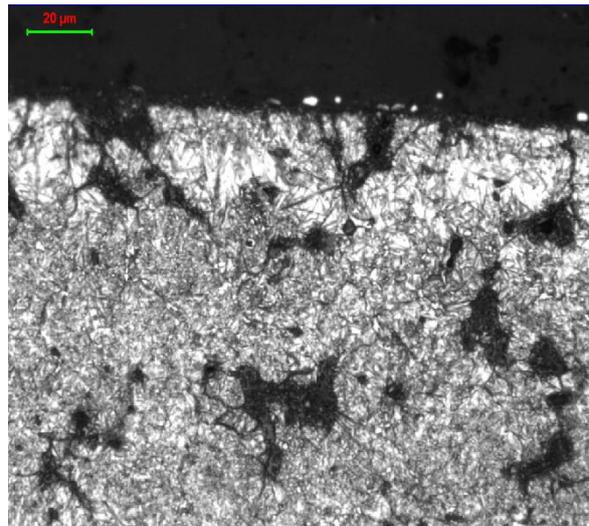
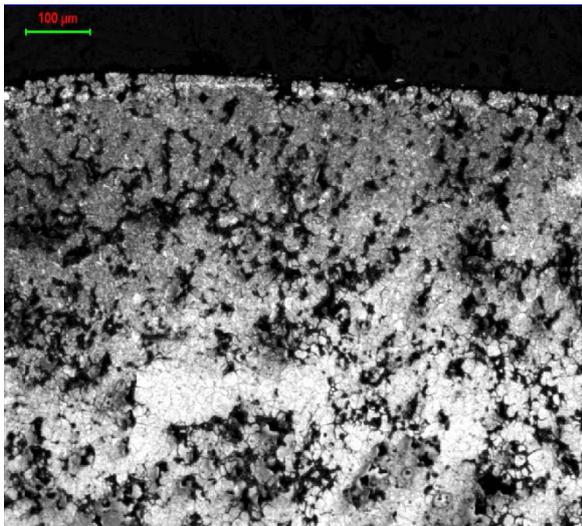


Figura 4.6.14: superficie del bordo in sezione, non attaccata, a 1000x: ingente concentrazione di ossidi

Come si può facilmente apprezzare, nei primi 20-30 μm sotto la superficie sono ancora presenti molti ossidi, alcuni dei quali di dimensioni anche notevoli. La situazione sembra normalizzarsi verso il cuore del pezzo, nonostante qualche catena di ossidi sia sempre visibile. Confrontando queste immagini con quelle relative ai campioni sinterizzati (cfr § 4.5.4.1), ripresi sulla stessa zona superficiale del bordo, non emergono sostanziali differenze; segno, dunque, che la riduzione non è stata efficiente come ci si aspettava.



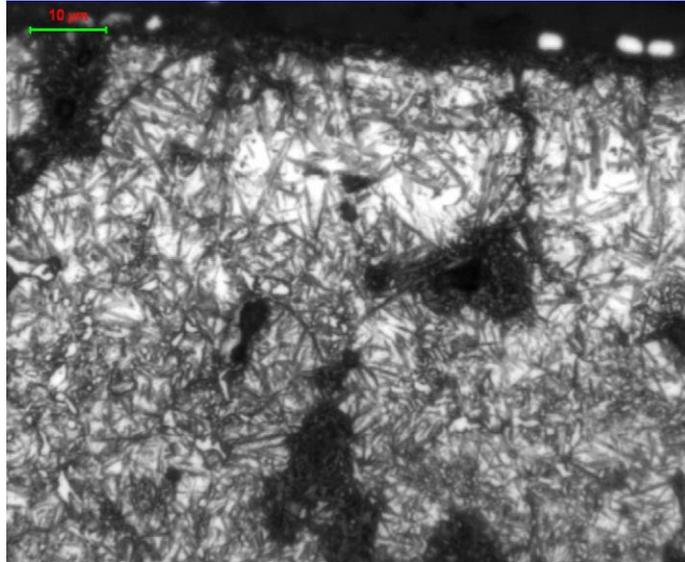


Figura 4.6.15: pag. precedente, struttura della superficie attaccata: a sx, visione globale a 100x; a dx, visione a 500x; qui sopra, particolare a 1000x

In prossimità della superficie non compaiono spessori decarburati o altre condizioni particolari; la struttura che emerge, distinguibile dalle immagini a maggiori ingrandimenti, è di tipo martensitico aciculare, accompagnata da una certa frazione di austenite residua.

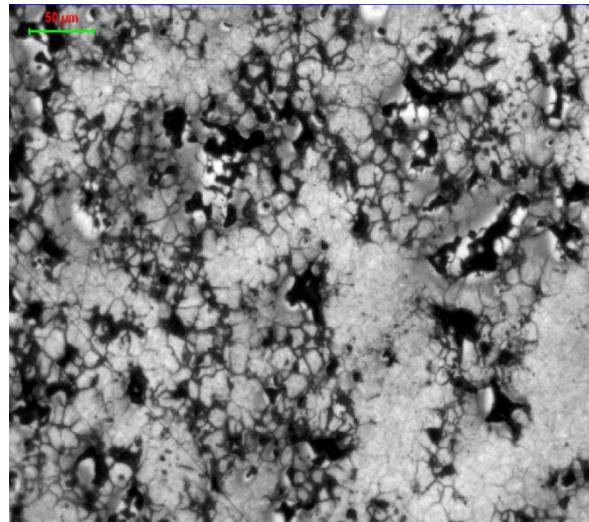
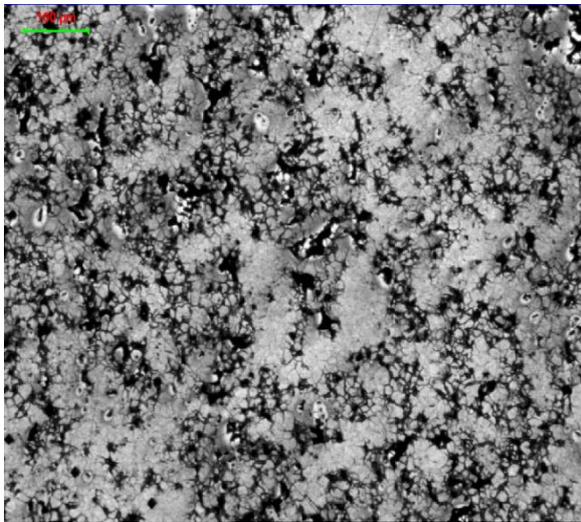


Figura 4.6.16: immagini a 100x (sx) e a 200x (dx) della struttura esistente a cuore

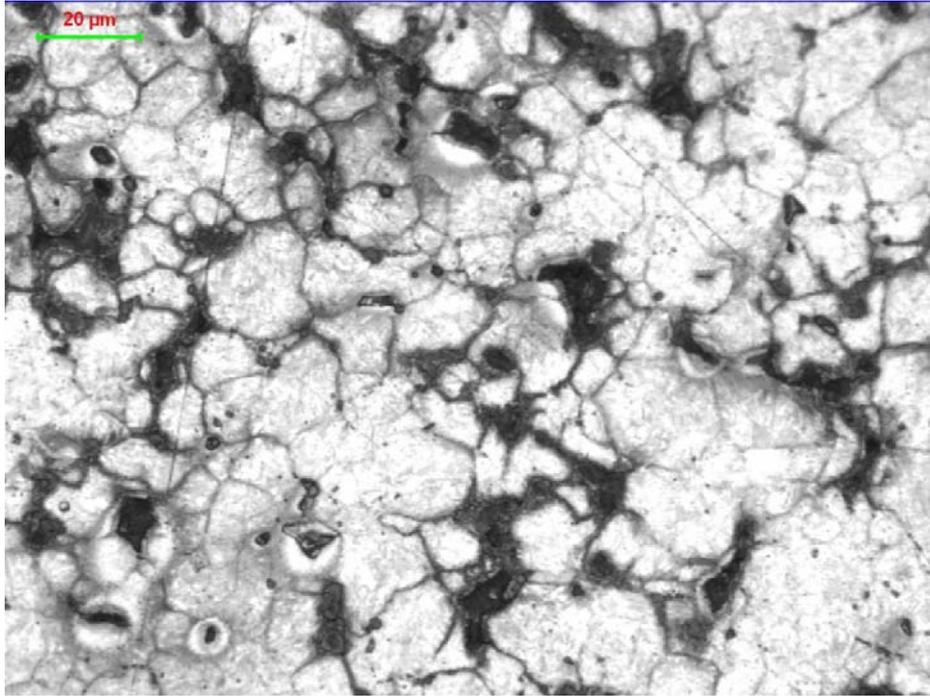


Figura 4.6.17: ossidazione intergranulare a cuore a 500x: spessi gusci scuri circondano i grani

L'attacco, come si vede già dall'immagine a 100x, ha messo in evidenza i grani, i cui bordi sono circondati da spessi gusci scuri in quanto intaccati dall'ossidazione intergranulare. Quest'ultima ha interessato la maggior parte dei grani e ha realizzato una fitta rete interconnessa che coinvolge estese porzioni del materiale. Resta così spiegata la scarsa resistenza registrata nelle prove di rottura dei denti. Sono presenti tuttavia nella matrice delle zone più chiare, riconoscibili nelle foto a 100x e 200x, che non sembrano state intaccate dall'ossidazione intergranulare.

4.6.4.2 Composizione STD (0.6% C, 1.5% Mo, 2% Cu)

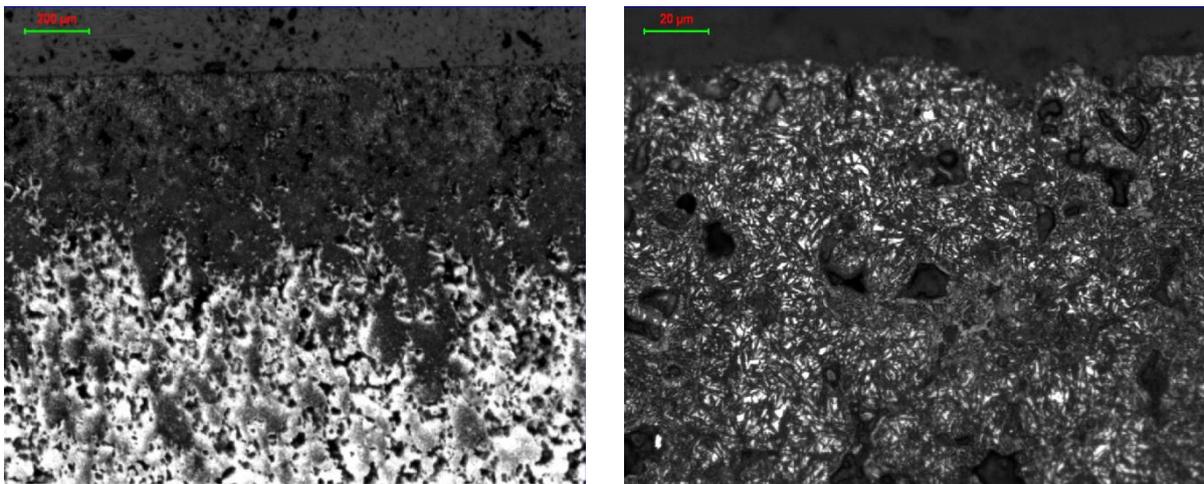


Figura 4.6.18: strato scuro riscontrato sulla superficie superiore a 50x (a sx) e a 500x (a dx)

Nell'immagine a bassi ingrandimenti della superficie superiore, si evidenzia uno strato molto scuro che penetra fino a circa 500 μm di profondità; questo strato lascia poi spazio ad una matrice piú chiara, e la separazione tra le due zone è abbastanza netta. A 500x si deduce che lo strato scuro sottostante la superficie è costituito da martensite aghiforme.

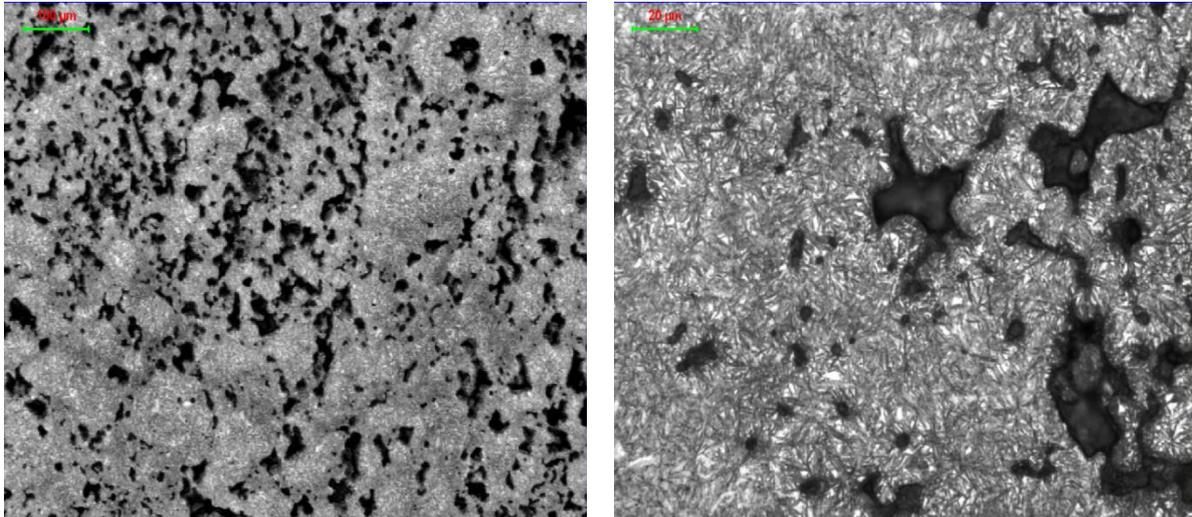


Figura 4.6.19: visioni a 100x (sx) e a 500x (dx) del cuore

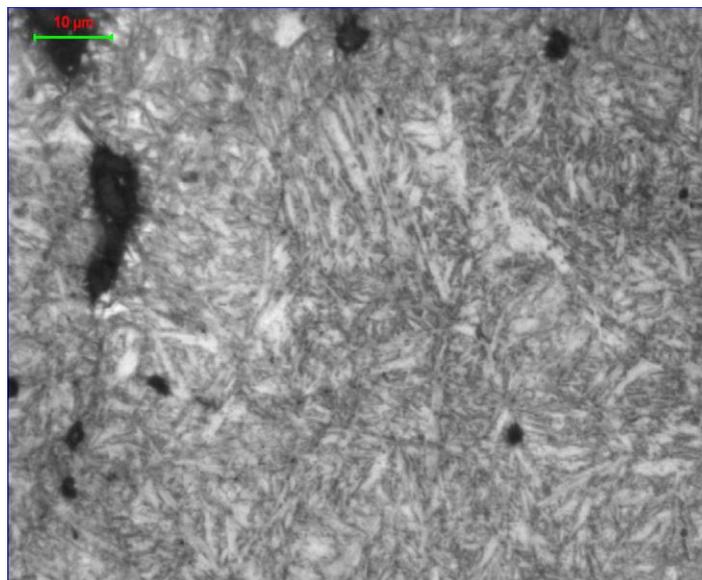


Figura 4.6.20: ingrandimento a 1000x della struttura presente a cuore

A cuore la struttura si presenta piú chiara oltre ad essere molto uniforme. Si noti in particolare la marcata porosità e la sua distribuzione non molto omogenea (foto a sx in Figura 4.6.19). A maggiori ingrandimenti, la struttura che emerge è caratterizzata da martensite rinvenuta, di aspetto diverso da quella riscontrata in superficie. A differenza del campione P1, esaminato in precedenza, questo campione STD non presenta segni di ossidazione a bordo grano. La modesta resistenza mostrata dal campione STD sarebbe attribuibile ad un'insufficiente

sinterizzazione delle polveri (nel corso del 3° test) e ad una struttura eccessivamente dura e fragile (prodotta a seguito dell'ultimo trattamento).

In definitiva quindi, il trattamento di cementazione in metano-ammoniaca non si è rivelato efficiente nel ridurre gli ossidi prodotti in fase di sinterizzazione, i quali sono stati ritrovati soprattutto a livello superficiale nel campione P1. E' probabile comunque che anche la tempra in olio ed il successivo rinvenimento in atmosfera non inerte abbiano influito sulla mancata riduzione degli ossidi e per aver prodotto una struttura non sufficientemente tenace a cuore (soprattutto nel caso STD).

Capitolo 5

Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro di tesi era la definizione di un'atmosfera adeguata alla sinterizzazione di polveri a base Ferro contenenti Cromo prealligato. In particolare, l'atmosfera avrebbe dovuto assicurare protezione nei confronti dell'ossidazione (data l'elevata affinità del Cromo verso l'Ossigeno) e della decarburazione (data la presenza di Carbonio, come grafite, nelle polveri impiegate).

Sono state prese in esame tre polveri (Astaloy CrM e CrA) contenenti diversi tenori di Cr prealligato (dall'1.7% al 3%) e tenori crescenti di Carbonio (0.5%=>P1, 0.6%=>P2 e 0.7%=>P3); queste polveri sono state confrontate con una polvere di riferimento (Distaloy DH, STD) normalmente utilizzata in produzione, contenente 0.6% C, 1.5% Mo e 2% Cu *diffusion bonded*. Con le suddette polveri sono stati compattati tre campioni (993, 985 e 728), costituiti da ingranaggi di piccole dimensioni, che dopo sinterizzazione sono stati caratterizzati sotto i seguenti aspetti: variazioni dimensionali (verde-sinterizzato), densità, macro e microdurezze superficiali e a cuore, prove di rottura dei denti, determinazione della % di Carbonio residuo e osservazione microstrutturale al microscopio ottico ed elettronico.

La prima fase di test è stata svolta in atmosfera di azoto puro criogenico in forni tubolari da laboratorio (presso DII Unipd). Questi test hanno dimostrato che l'azoto rappresenta un'atmosfera inerte per la sinterizzazione delle polveri al Cromo, a patto che il forno utilizzato sia adeguatamente stagno contro l'ingresso di aria. Il primo test infatti, effettuato utilizzando un forno non perfettamente a tenuta, ha dato esiti negativi, producendo sui particolari una spessa scaglia di ossido accompagnata pure da decarburazione. La successiva prova, condotta in un forno tubolare a maggiore tenuta, ha invece restituito i campioni esenti da ossidazioni macroscopiche; la seguente osservazione al microscopio non ha rivelato la formazione di particolari ossidi o strati decarburati e ha messo in evidenza una microstruttura prevalentemente perlitica, data la modesta velocità di raffreddamento adottata (7°C/min). Le durezze superficiali si attestano sui 50 HRA e sui 300 HV0.1 per tutte quattro le composizioni investigate.

La seconda fase di test ha riguardato l'esecuzione di prove di sinterizzazione in endogas in forni industriali presso miniGears. I particolari compattati con le tre polveri al Cromo e con la

polvere Standard di riferimento, hanno subito un ciclo di sinterotempra; sono state effettuate due prove (F4 e F6), che si differenziavano per la velocità di raffreddamento adottata in fase di tempra e per la temperatura di rinvenimento impiegata (F4: ventole rapid cooling: 19 Hz, Temp rinvenimento: 320°C; F6: ventole rapid cooling: 30 Hz, Temp rinvenimento: 175°C). In entrambi i casi la temperatura di sinterizzazione era pari a 1140°C e il potenziale di Carbonio dell'atmosfera era impostato allo 0.6%.

Nel caso della prova F4 le polveri al Cromo P1 e P3 hanno esibito durezza superficiali sui 70 HRA e 700 HV0.2, confrontabili con quelle della polvere Standard, mentre la polvere P2 ha mostrato sempre una decina di punti HRA in meno (60) e microdurezze sui 400 HV0.2 sia in superficie che a cuore. Le microdurezze a cuore delle polveri P1 e P3 si attestano poco al di sotto dei 600 HV0.2. Per quanto riguarda la prova F6, si è assistito ad un guadagno di 2-4 punti HRA (72-74 HRA) e di un centinaio di punti HV0.2 (circa 800 HV0.2) per le polveri P1, P3 e STD, mentre la polvere P2 si è dimostrata insensibile al diverso trattamento (58 HRA e poco meno di 400 HV0.2). Le prove di rottura denti sul campione 728 hanno sancito la non conformità delle tre polveri al Cromo rispetto al momento minimo di rottura indicato a disegno (70 Nm). I migliori risultati sono stati ottenuti a seguito del trattamento F4 e i valori di momento di rottura sono compresi tra i 55 Nm della P2 e i 66 Nm della P1. Il trattamento termico più drastico F6 ha prodotto un generale decremento di resistenza a rottura, stimabile in un 10% circa. Anche per quanto riguarda il campione 985 vale un discorso analogo: tutte le polveri al Cromo (P1, P2 e P3) non hanno consentito il raggiungimento della minima forza di rottura prevista a disegno (1500 N), la quale è stata invece superata dalla polvere STD (2340 N). A seguito del trattamento F6 sono stati osservati cali di resistenza dal 17% al 30% per tutte le composizioni. L'analisi microstrutturale ha confermato la buona riuscita del trattamento di sinterotempra per le composizioni P1 e P3, con la formazione di martensite sia in superficie che a cuore, mentre ha dimostrato la scarsa temprabilità della composizione P2, caratterizzata da una struttura perlitica. L'osservazione al microscopio ha altresì evidenziato la formazione di ossidi, sia dispersi nella matrice sia allineati lungo i bordi grano, particolarmente nel campione P1 (avente il 3% Cr) e in misura minore nei campioni P2 e P3. Questi ossidi, non solo costituiti da Cr ma più spesso di composizione mista (Fe, Cr, Mn) come rilevato tramite sonda EDS, sarebbero responsabili dei modesti carichi di rottura registrati: essi avrebbero infatti impedito la corretta sinterizzazione delle particelle di polvere e avrebbero sottratto Cr dalla matrice ferrosa, indebolendola. Inoltre, le particelle di ossidi costituiscono dei nuclei per lo sviluppo di microcricche durante la deformazione plastica, innescando di fatto la frattura.

Constatato che l'endogas non fosse la scelta idonea per il trattamento di polveri contenenti Cr, per la formazione di ossidazione intergranulare, si è passati all'esecuzione di prove in azoto-metano (come suggerito da numerosi studi in letteratura). In particolare sono stati condotti tre test di sinterizzazione, utilizzando una portata principale di metano e piccole aggiunte di

metano (0.08-0.5% della portata totale) al fine di controllare il potenziale carburante dell'atmosfera e di agevolare la riduzione degli ossidi superficiali.

Il primo test di sinterizzazione, in cui è stato impiegato un flusso di $50 \text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 + 40 l/h di CH_4 , ha dato risultati deludenti: i pezzi infatti hanno mostrato un'evidente ossidazione superficiale unita ad una grave forma di decarburazione: dallo 0.05% di C residuo dei campioni STD (0.2% C iniziale) allo 0.18% C dei campioni P3 (0.7% C iniziale). La decarburazione e l'ossidazione hanno interessato prevalentemente la superficie (struttura ferritica), mentre a cuore si è avuta la trasformazione in perlite, bainite e martensite a seconda della composizione. L'analisi al SEM accompagnata dalla microanalisi EDS ha rivelato la natura mista degli ossidi, costituiti da Fe, Cr, Si e Mn e la loro maggiore presenza nel campione P1 (3% Cr). La composizione STD ha mostrato un acciaio complessivamente più pulito anche se ha subito una certa segregazione del Ni e del Cu. Le durezze rilevate si attestano sui 50 HRA per le polveri al Cr e sui 36 HRA per la polvere STD; le microdurezze risultano più basse in superficie (130-160 HV0.1) che a cuore (300-640 HV0.1) per l'avvenuta decarburazione superficiale. La densità del campione 993 si attesta sui 6.88 g/cm^3 per le tre composizioni al Cromo, inferiore rispetto alla polvere Standard (7.04 g/cm^3), a causa della presenza di Cromo prelegato; leggere diminuzioni di densità si osservano nel passaggio da verde a sinterizzato (-0.5/-1%). Le variazioni dimensionali rilevate nel passaggio *green-sintered* indicano una contrazione per la polvere P2, un'espansione per la P3 e la STD, e deformazioni differenziali per la P1; quest'ultima è la polvere che produce variazioni più contenute (< 0.5% in valore assoluto).

Il secondo test di sinterizzazione è stato caratterizzato da cinque cariche, durante le quali sono state variate le portate di gas in ingresso in modo da determinare le condizioni ottimali di processo; in funzione delle differenti cariche effettuate sono stati monitorati i valori di Dew Point e di sonda ossigeno. Questi ultimi hanno esibito a tratti valori molto promettenti, 900-1000 mV di sonda ossigeno e circa -20°C di Dew Point, tuttavia contraddistinti da un'eccessiva variabilità e instabilità nel tempo. Esattamente come nel primo test, anche questa volta i campioni sono risultati in tutti i casi gravemente ossidati in superficie, tanto quelli contenenti Cromo quanto quelli esenti da Cromo (STD). Nonostante ciò, l'analisi del Carbonio superficiale residuo ha fornito (eccettuata la seconda carica) valori in linea con le aspettative: dallo 0.47% allo 0.59% C (sempre partendo dallo 0.7% C iniziale): quest'ultimo valore (0.59% C), particolarmente incoraggiante, è stato raggiunto impiegando un rapporto $\text{CH}_4/\text{N}_2=0.25$ e introducendo una quota dell'azoto ($10 \text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 su 30 totali) in camera di sinterizzazione. Le variazioni dimensionali su 993 risultano contenute su tutte le quote (<1%), le composizioni P1B e P2B subiscono un ritiro in fase di sinterizzazione, mentre la P3B subisce un'espansione. Le densità dei campioni 993 sono comprese tra i 6.99 g/cm^3 della P3B e i 7.1 g/cm^3 della P2B. Le densità dei campioni 985 sinterizzati sono comprese tra i 7 g/cm^3 delle composizioni STD e P1, e i 6.9 g/cm^3 delle P2 e P3. Per entrambi i campioni si

registrano lievi aumenti o diminuzioni di densità nel passaggio verde-sinterizzato (-0.3/+1.3%). Le macrodurezze HRA misurate sul 985 variano in funzione della carica considerata, e quindi della maggiore o minore decarburazione avvenuta: le composizioni al Cr ottengono durezze comprese nel range 57-65 HRA, mentre la composizione STD si attesta sui 50-56 HRA (5-10 punti in meno). L'osservazione al microscopio dei campioni P2 e P3 della seconda carica, ha evidenziato la decarburazione e l'ossidazione superficiali (100-150 μm di spessore), mentre a cuore ha rivelato una struttura bainitico-martensitica molto uniforme. Sui campioni P1 e P3 appartenenti alla quinta carica, non sono stati rinvenuti segni di decarburazione né di ossidazione; la struttura è molto fine ed uniforme procedendo dalla superficie al cuore, ed è costituita da martensite con qualche isola di austenite residua per entrambe le composizioni. L'analisi condotta al SEM ha riscontrato la presenza di inclusioni composte da ossidi di Fe e ossidi misti di Fe, Cr e Mn; è emersa inoltre una certa segregazione del Carbonio, distinguibile come degli aloni chiari e scuri alternati nella matrice: ciò sarebbe dovuto ad una disomogenea distribuzione della grafite nei pezzi compattati.

Il terzo test di sinterizzazione è stato svolto con l'intento di riprodurre le condizioni sperimentali dell'ultima carica del precedente test, che aveva esibito una minima decarburazione dei campioni (0.59% C residuo partendo dallo 0.7% C). Oltre all'azoto (15 m^3/h) è stato immesso anche una parte del metano (75 l/h di CH_4 totali) in camera di sinterizzazione, oltre ai 50 m^3/h di N_2 immessi nella zona di raffreddamento. Il potenziale di Carbonio ha manifestato sin dalla prima carica (50 l/h di CH_4 + 50 m^3/h di N_2 , in zona di raffreddamento) valori estremamente bassi (0.05% C) che nel tempo sono ulteriormente diminuiti anche dopo l'immissione della miscela gassosa in zona calda (0.025% C). Il tenore di Carbonio residuo sui pezzi ha esibito un andamento analogo, passando dallo 0.47% della prima carica, allo 0.19% della seconda e allo 0.13% finale. Le durezze superficiali hanno risentito della progressiva decarburazione passando dai 54-58 HRA della prima carica, ai 46-51 HRA dell'ultima carica. Le microdurezze superficiali sono comprese nell'intervallo 100-180 HV0.1 e risultano nettamente inferiori a quelle rilevate a cuore (400-600 HV0.1). L'osservazione al microscopio rivela la decarburazione avvenuta ed una copiosa presenza di ossidi nei primi 40-50 μm al di sotto della superficie per la composizione P1. Per quanto riguarda i campioni STD, si apprezza anche qui un'importante decarburazione, sebbene non accompagnata dalla presenza di ingente ossidazione; la struttura a cuore appare assai disomogenea e costituita da martensite, perlite e austenite residua.

Come ultimo passo dell'attività sperimentale, si è deciso di sottoporre i campioni sinterizzati nell'ultimo test (decarburati e ossidati) ad un trattamento di cementazione in metano-ammoniaca, sufficientemente lungo da consentire il ripristino del Carbonio perduto e la riduzione degli ossidi superficiali; in seguito, i campioni hanno subito una tempra in olio caldo ed un rinvenimento finale a 160°C per 1 ora e 30 minuti. L'esecuzione di misure di durezza ha mostrato valori molto elevati per tutte le composizioni, sia in scala HRA (73-80

HRA60) sia in scala HRC (52-60 HRC150); ciò ha messo in luce la buona temprabilità dimostrata dai campioni, che avrebbero quindi riguadagnato (almeno in parte) il Carbonio perduto. L'esecuzione di prove di rottura denti sia sul 728 sia sul 985 ha tuttavia registrato valori molto scadenti di resistenza, inferiori perfino a quelli rilevati sui campioni sinterotemperati in endogas: tutte le composizioni (compresa la STD) non hanno raggiunto il target minimo previsto a disegno per i componenti testati. La successiva analisi al microscopio ha evidenziato una grave ossidazione intergranulare sui campioni P1 trattati, segno quindi che il trattamento di cementazione non ha permesso la riduzione degli ossidi formati in sinterizzazione. Questi ossidi avrebbero inibito la formazione di colli di giunzione, pregiudicando già in fase di sinterizzazione la resistenza meccanica dei campioni (risultati particolarmente fragili durante le prove di rottura). I campioni STD, pur non avendo esibito importanti segni di ossidazione, avrebbero ceduto a modesti carichi a causa di una struttura eccessivamente dura e fragile, sia in superficie che a cuore.

In conclusione, i test condotti hanno dimostrato l'inadeguatezza sia dell'endogas (come già ci si attendeva) sia dell'atmosfera a base di azoto con piccole aggiunte di metano (soluzione proposta dalla letteratura) per la sinterizzazione di polveri al Cromo. Nel caso dell'endogas, è stata la formazione di ossidi a bordo grano a minare la resistenza meccanica dei campioni comprendenti polveri al Cr; i campioni di composizione Standard (esenti da Cr) non hanno invece esibito alcun'ossidazione e hanno mostrato resistenze del 40-50% più elevate (raggiungendo i requisiti minimi indicati a disegno). Nel caso dell'azoto-metano, è intervenuto un mix di ossidazione-decarburazione superficiale a pregiudicare la corretta sinterizzazione dei componenti (compresi quelli STD). Queste atmosfere dunque, non solo non avrebbero consentito la riduzione degli ossidi superficiali già presenti sulle polveri, ma avrebbero provocato un'ulteriore ossidazione, sottraendo dalla matrice importanti quantità di C e di Cr. In ogni caso, il forno adoperato per i test non ha dimostrato sufficienti garanzie in termini di stabilità e riproducibilità da una prova alla successiva; è plausibile inoltre che ci fosse qualche infiltrazione di aria incontrollata (non rilevata) e probabilmente anche questo ha contribuito all'esito negativo delle prove sperimentali. I risultati positivi esposti negli articoli scientifici consultati (a proposito delle atmosfere N_2-CH_4 e N_2-H_2), è probabile che siano stati ottenuti in condizioni molto più controllate e in impianti di dimensioni più contenute (forni da laboratorio appositamente sviluppati), a differenza del forno da sinterizzazione industriale impiegato per i nostri test (spesso fermo per interventi di manutenzione). Non a caso, l'unica prova che ha restituito campioni privi di ossidazione e decarburazione, è stata la sinterizzazione in azoto puro in forno da laboratorio discontinuo, ben coibentato e dopo l'esecuzione del vuoto, quindi in condizioni altamente controllate.

In definitiva, con i forni continui attualmente a disposizione presso miniGears, risulta conveniente continuare a sinterizzare in endogas le polveri tradizionali non contenenti Cromo, ma contenenti elementi in lega (quali il Ni, il Cu e il Mo) che eserciteranno un peso sempre

più rilevante sul costo di acquisto delle polveri. Per poter sinterizzare polveri alligate al Cromo sarebbe necessario dotarsi di un impianto ad hoc, funzionante in atmosfera N_2-H_2 (90/10 o 95/5) e in grado di raggiungere temperature più elevate (1250°C, *High Temperature Sintering*) in modo da promuovere la riduzione degli ossidi di Cromo. Questa ipotesi chiaramente richiederebbe uno studio di fattibilità tecnica e un'analisi costi-benefici per stabilire l'effettiva convenienza economica.

Riferimenti bibliografici

Volumi consultati

- Manuali Höganäs per componenti sinterizzati, Vol. 1, *Proprietà dei materiali e delle polveri*, 2014
- Manuali Höganäs per componenti sinterizzati, Vol. 2, *Produzione dei componenti sinterizzati*, 2014
- Manuali Höganäs per componenti sinterizzati, Vol. 3, *Progettazione e caratteristiche meccaniche*, 2014
- Höganäs Handbook for sintered components, Vol. 6, *Metallography*, 1999
- W.J. Huppman, K. Dalal, *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*, Verlag Schmid GmbH, 1986
- Leonard E. Samuels, *Light Microscopy of Carbon Steels*, ASM International, 1999
- Howard I. Sanderow, *High Temperature Sintering*, (New Perspectives in Powder Metallurgy, Vol. 9), Metal Powder Industries Federation, 1990
- Kishor M. Kulkarni, *Powder Metallurgy for full density products*, (New Perspectives in Powder Metallurgy, Vol. 8), Metal Powder Industries Federation, 1987
- P. Kumar, K. Vedula, A. Ritter, *Processing and Properties of Powder Metallurgy Composites*, The metallurgical society, 1987
- E. Mosca, *La metallurgia delle polveri: criteri di progettazione e di controllo*, AIMMA, 1983
- G. Violi, *Processi siderurgici: la fabbricazione della ghisa e dell'acciaio*, ETAS Kompass, 1972
- G.M. Paolucci, *Lezioni di Metallurgia, Vol. 2 Tecnologia dei Materiali Metallici*, Edizioni Libreria Progetto Padova, 2000
- R. Durello, *Formulazione e ottimizzazione di acciai P/M al Manganese*, Tesi di laurea magistrale in Ingegneria dei materiali, DIPIC, Unipd, 2012
- G.M. Gambin, *Caratterizzazione e messa a punto PMX non ferrose per sinterizzazione*, Tesi di laurea magistrale in Ingegneria dei materiali, DIPIC, Unipd, 2013

S. Saccarola, *Processo di riduzione delle polveri contenenti Cromo*, Cap.3 tratto da *Micropolveri e nanopolveri: studi di processo e caratterizzazione*, Tesi di dottorato, DIMEG, Unipd, 2008

G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, *Cap. 12 Metallurgia delle polveri e formatura superplastica*, dispense del corso “Tecnologia e materiali aerospaziali”, Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale – Politecnico di Milano

Slides e appunti dalle lezioni del corso di *Tecnologia dei Materiali Metallici*, tenute dal Prof. M. Dabalà, Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali, Unipd, a.a. 2013-2014

Articoli scientifici consultati

E. Mosca, *Atmosfere controllate nella metallurgia delle polveri. Teoria e pratica*. AIM

E. Mosca, *Sinterizzati: considerazioni sulle prove di durezza*, Memorie, Sinterizzazione, La Metallurgia Italiana, 2006

G.F. Bocchini, *Endogas da metano e corretta sinterizzazione degli acciai*, Memorie, Sinterizzazione, La Metallurgia Italiana, 2006

M.R. Pinasco, G. Pellati, *Caratterizzazione strutturale degli acciai sinterizzati*, Memorie, Sinterizzazione, La Metallurgia Italiana, 2010

M. Asti, D. Bassan, M. F. Pidria, *Ingranaggi sinterizzati per uso automobilistico*, Memorie, Acciaio, La metallurgia italiana, 2004

M. Sulowski, A. Cias, *The effect of sintering atmosphere on the structure and mechanical properties of sintered Fe-Mn-Cr-Mo-C structural steels*, Powder Metallurgy Progress, Vol. 11, n°1-2, pag. 123-131, 2011

L.A. Dobrzański, M. Musztyfaga, *Effect of cooling rates on sinter-hardened steels*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2009

J. Lewenhagen, *Chromium steel powders for components*, Höganäs AB, Sweden

S. Berg, S. Wiberg, A. Malas, *Boost in Performance by Control of the Sintering Atmosphere*, Höganäs AB, Sweden, presented at EURO PM 2013 in Gothenburg, on September 17 2013

N. Hirose, T. Itahara, Y. Takeda, *Hardening effect of Cr containing material with Cu and Fe addition without rapid cooling*, Höganäs Japan K. K., presented at World Congress PM2014 in Orlando USA, on May 21 2014

Dr. Ing. S. Didzar, *High Performance Sintered Steel Gears for Transmission and Machinery: a critical review*, Gear Technology, 2012

J. Tengzelius, S.E. Grek, C.A. Blände, *Limitations and possibilities in the utilization of Cr and Mn as Alloying Elements in High Strength Sintered Steels*, tratto da Howard I. Sanderow, *High Temperatures Sintering*, (New Perspectives in powder metallurgy, Vol. 9), Metal Powder Industries Federation, 1990

G. Zapf, K. Dalal, *Introduction of High Oxygen Affinity Elements Manganese, Chromium and Vanadium in the powder metallurgy of P/M parts*, Sintermetallwerk Krebsöge GmbH, West Germany, tratto da Howard I. Sanderow, *High Temperatures Sintering*, (New Perspectives in powder metallurgy, Vol. 9), Metal Powder Industries Federation, 1990

A. Salak, M. Selecka, *Thermodynamic conditions for the Mn-O system in sintering of Manganese steels*, Cap. 2 del volume *Manganese in Powder Metallurgy Steels*, Cambridge International Science Publishing, 2012

O. Ostrovski, A. Jacobs, N. Anacleto, G. Mckenzie, *Reduction of Chromium Oxide by Methane-Containing Gas*, 2001

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la miniGears per l'ospitalità dimostrata e per avermi concesso l'opportunità di svolgere questo tirocinio su un argomento affascinante quale la Metallurgia delle Polveri. In primis, ringrazio il mio tutor, Ing. Pierluigi Zingale, per aver dedicato parte del suo prezioso tempo a questo progetto e per avermi seguito con competenza e professionalità in questo percorso. Ringrazio poi i colleghi e amici del laboratorio CQM, con cui ho trascorso gran parte del mio tempo e che mi hanno supportato: Alessio per avermi insegnato con pazienza e competenza i segreti del mestiere, oltre che per avermi insegnato sentieri nuovi sui Colli; Gianni per la sua incredibile disponibilità e simpatia, e per avermi arricchito il vocabolario con nuove espressioni (bagaglio culturale); Roberto, per le discussioni culinarie e calcistiche, oltre che per avermi fatto i trucioli e qualche durezza. Ringrazio poi Bruno e Andrea del CQS per le misure dimensionali. Ringrazio anche tutti gli addetti ai forni e gli operai che puntualmente entravano in laboratorio e contribuivano a rendere speciale l'atmosfera.

Grazie poi al Dott. Alberto Piccolo per la sua sconfinata conoscenza dei trattamenti termici e all'Ing. Francesco Rossi per le utili indicazioni fornite. Desidero inoltre ringraziare il Dott. Federico Della Ricca di Höganäs per le analisi metallografiche sui campioni e per le interpretazioni dei risultati, e il Sig. Valter Pozzi per i preziosi consigli forniti prima e dopo ciascun test di sinterizzazione.

Per quanto riguarda l'Università, vorrei ringraziare il mio relatore, Prof. Manuele Dabalà, per avermi seguito con disponibilità nel corso di questa tesi; ringrazio poi i dottorandi Luca e Pietro per il loro contributo durante i test di sinterizzazione e la Dott.ssa Katia Brunelli per le analisi al SEM.

Infine, il ringraziamento più grande va alla mia famiglia, che in questi lunghi anni di Università mi ha sempre supportato e non mi ha mai fatto mancare nulla.