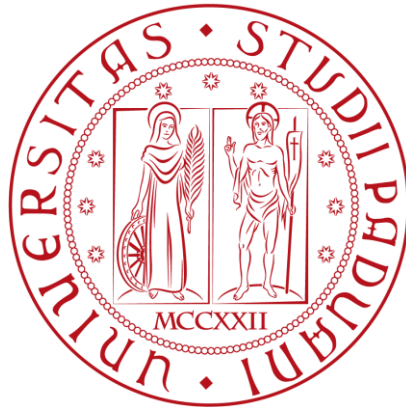


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA



*CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI*

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI PER L'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA

**FORMULAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI
ACCIAI P/M AL MANGANESE**

RELATORE: PROF. MANUELE DABALA'

CORRELATORE: ING. STEFANO SACCAROLA

LAUREANDO: RICCARDO DURELLO

MATRICOLA: 1012707-IR

Anno accademico 2011-2012

Ai miei genitori

Indice

INTRODUZIONE	V
CAPITOLO 1 - Produzione e trasformazione di polveri metalliche	1
1.1 PRESENTAZIONE DELL'AZIENDA OSPITANTE	1
1.2 CARATTERISTICHE GENERALI DELLA METALLURGIA DELLE POLVERI	1
1.3 TECNOLOGIE DI PRODUZIONE E LAVORAZIONE DI POLVERI METALLICHE	3
1.3.1 Produzione di polveri metalliche	3
1.3.2 Miscelazione	5
1.3.3 Compattazione	6
1.3.4 Sinterizzazione	7
1.3.5 Tecniche di alligazione	9
CAPITOLO 2 - Materiali e metodi	11
2.1 POLVERI BASE E ADDITIVI	11
2.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE	11
CAPITOLO 3 - Stato dell'arte	17
3.1 ELUCUBRAZIONI TERMODINAMICHE SULLA RIDUCIBILITÀ DELL'OSSIDO DI MANGANESE	20
CAPITOLO 4 - Esperimento fattoriale e formulazione della composizione chimica	29
4.1 OBIETTIVO DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE DB0	29
4.2 IMPOSTAZIONE DELLO STUDIO FATTORIALE	29
4.3 OPERAZIONI PRELIMINARI	33
4.3.1 Preparazione delle premiscele	33
4.3.2 Caratterizzazione della ferrolega FeMnC	35
4.4 CARATTERIZZAZIONE DELLE MISCELE	36
4.5 ANALISI METALLOGRAFICA	53
4.5.1 Effetto del nickel	58

4.5.2 Effetto del rame	61
4.5.3 Effetto del manganese	62
4.5.4 Effetto del carbonio	64
4.5.5 Effetto del molibdeno	65
4.6 INDIVIDUAZIONE DELLE COMPOSIZIONI MIGLIORI	69
4.6.1 Replicazione DB1	69
4.6.1.1 Conclusione e commenti	73
4.6.2 Replicazione DB2	74
4.6.1.2 Conclusione e commenti	76
<u>CAPITOLO 5 - Replicazione DB1: aggiustamento della composizione chimica</u>	77
5.1 OBIETTIVO	77
5.2 PROGETTAZIONE DELL'ESPERIMENTO	77
5.3 RISULTATI	78
5.3.1 Proprietà al verde	78
5.3.2 Variazioni dimensionali	80
5.3.2.1 Effetto della distensione	80
5.3.3 Durezza	83
5.3.3.1 Effetto della distensione	83
5.3.4 Resistenza del sinterizzato	84
5.3.4.1 Effetto della distensione	85
5.3.5 Perdita di manganese in sinterizzazione	87
5.4 CONCLUSIONE E COMMENTI	88
<u>CAPITOLO 6 - Replicazione DB1: ottimizzazione della composizione chimica e della ferrolega</u>	91
6.1 OBIETTIVO	91
6.2 PROGETTAZIONE DELL'ESPERIMENTO	91
6.3 RISULTATI	94
6.3.1 Proprietà al verde	94
6.3.2 Variazioni dimensionali	94
6.3.3 Durezza	96
6.3.4 Resistenza del sinterizzato	97

6.4 CONCLUSIONE E COMMENTI	98
6.5 VALUTAZIONE COMPARATA DEI COSTI	101
CAPITOLO 7 - Messa a punto del processo di macinazione della ferrolega FeMnC	103
7.1 OBIETTIVO	103
7.2 PROGETTAZIONE DELL'ESPERIMENTO	103
7.3 RISULTATI	104
7.3.1 Caratterizzazione della ferrolega	104
7.3.2 Proprietà al verde	108
7.3.3 Variazioni dimensionali	109
7.3.4 Durezza	110
7.3.5 Resistenza del sinterizzato	110
CONCLUSIONE	117
RINGRAZIAMENTI	121
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	123

Introduzione

La metallurgia delle polveri (P/M) è un settore in rapido e costante sviluppo. Una parte consistente di esso è dedicata alla produzione e trasformazione di acciai. Sino a pochi anni fa in quest'ambito si è prestata poca attenzione alla formulazione di composizioni chimiche che fossero ottimizzate rispetto alle proprietà da esibire. In molti casi si è provveduto ad arricchire in modo eccessivo gli acciai di elementi alliganti.

Attualmente tuttavia, i più comuni elementi alliganti, usati tradizionalmente nella metallurgia delle polveri, si scontrano da un lato con vincoli sempre più stringenti di salvaguardia ambientale, e dall'altro con prezzi in rapida ascesa sui mercati finanziari. Tutto ciò costringe i reparti di ricerca del settore a trovare delle soluzioni metallurgiche a queste crescenti esigenze. Allo stesso tempo, uguali (o migliori) proprietà e parametri di processo costanti sono elementi altamente desiderabili per nuovi materiali in corso di sviluppo.

Nell'attività di ricerca qui descritta, si è perseguito tale obiettivo attraverso la ri-formulazione di acciai del sistema Ni-Mo-Cu, implementando l'impiego di manganese. Quest'ultimo elemento, molto comune nella metallurgia tradizionale, è di recentissimo studio nell'ambito P/M. Ciò si deve alle difficoltà che s'incontrano in sede di sinterizzazione causate soprattutto dalla sua elevata affinità con l'ossigeno. Per assicurarne un'efficace distribuzione nei pezzi sinterizzati e garantire altresì che possa esprimere tutte le sue potenzialità a livello microstrutturale, è stato introdotto nella forma di ferrolega FeMnC atomizzata ad acqua.

Nello specifico, l'obiettivo della campagna sperimentale è la formulazione e ottimizzazione di acciai che possano presentare proprietà comparabili a quelle di prodotti già in produzione presso Pometon attraverso, però, un consistente abbassamento di costi e tenori di alliganti dalla scarsa compatibilità ambientale.

Nel corso della sperimentazione sono stati condotti test a livello di laboratorio (facendo uso d'impianti pilota che replicassero condizioni industriali reali) per caratterizzare le proprietà al verde e dopo sinterizzazione dell'acciaio innovativo, focalizzandosi soprattutto su variazioni dimensionali e comportamento meccanico. Inoltre sono state eseguite analisi microstrutturali con lo scopo di porre in relazione le proprietà misurate alla composizione chimica e alle fasi costituenti.

Capitolo 1

Produzione e trasformazione di polveri metalliche

1.1 Presentazione dell'azienda ospitante

L'attività di tesi si è svolta presso l'azienda Pometon S.p.A. di Maerne nell'ambito del settore Ricerca&Sviluppo. Pometon è un'impresa che produce e vende polveri metalliche in tutto il mondo. Essa focalizza la propria attenzione su tre macro-settori produttivi:

1. Polveri ferrose;
2. Polveri non ferrose (rame e bronzo soprattutto);
3. Graniglie di acciaio inossidabili.

I processi produttivi utilizzati in Pometon spaziano dall'atomizzazione con acqua (per la produzione di polveri di ferro, rame e bronzo) all'atomizzazione con aria (per la produzione di polveri di stagno e zinco), dalla produzione di polvere elettrolitica alla preparazione di premiscele omogeneizzate pronte all'utilizzo.

1.2 Caratteristiche generali della Metallurgia delle Polveri

La Metallurgia delle Polveri (P/M) è una tecnologia in continua e rapida espansione, che comprende la maggior parte dei materiali e delle leghe metalliche.

La crescita dell'industria della P/M durante gli ultimi decenni è sicuramente da addebitarsi al risparmio sui costi associato a un processo che fornisce prodotti con tolleranze minimali, se comparate a quelle ottenibili con altri processi metallurgici come fusione e deformazione plastica.

Come visualizzato nella figura 1.1, il mercato è dominato dal settore automobilistico, al quale spetta una quota del 70%. La P/M è oggi utilizzata in una ampia varietà di applicazioni:

filamenti di tungsteno e di molibdeno per elementi di illuminazione, ingranaggi, ruote dentate e pulegge nei motori automobilistici, utensili da taglio diamantati, filtri e metalli porosi, magneti, elementi in superleghe per motori d'aerei, schiume metalliche ultraleggere.

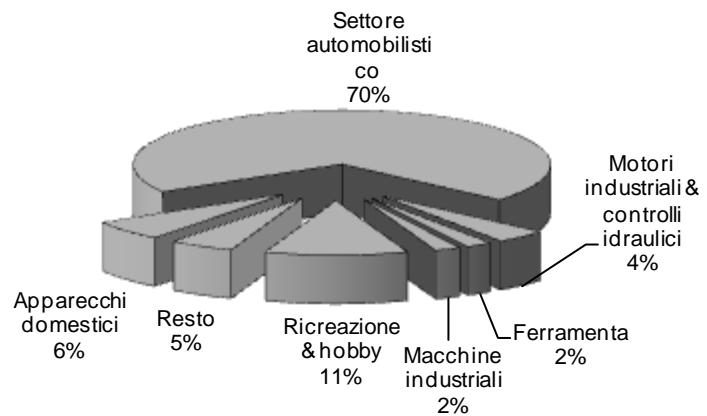


Figura 1.1. Distribuzione del mercato della P/M.

La Metallurgia delle Polveri è competitiva nei confronti delle altre tecnologie metallurgiche per ragioni di natura economica e per le proprietà che può fornire al prodotto finito.

I vantaggi economici si possono riassumere in:

- a parità di proprietà, oggetti ottenuti tramite P/M possono arrivare a costare fino al 40% in meno rispetto agli analoghi prodotti forgiati, se il volume produttivo in oggetto è sufficientemente elevato;
- la P/M normalmente usa oltre il 97% del materiale grezzo nel prodotto finito limitando perciò al minimo gli scarti di lavorazione;
- è una tecnologia adatta a produzioni in larga serie pur mantenendo un'alta flessibilità di forma.

Le caratteristiche raggiungibili con la P/M sono:

- forme complesse;
- tolleranze dimensionali molto limitate senza il bisogno di ulteriori lavorazioni meccaniche (*near-net-shape*);
- buona finitura dei pezzi finiti;
- ottime prestazioni a sollecitazione ciclica e nell'assorbimento di vibrazioni;
- si rende necessaria nella produzione di pezzi fatti con materiali il cui punto di fusione sia troppo elevato, tale da rendere impossibile o troppo costosa la

fabbricazione con le tecniche classiche.

1.3 Tecnologie di produzione e lavorazione di polveri metalliche

Con metallurgia delle polveri s'intende un processo di tipo industriale integrale, che partendo da una materia prima sotto forma di polvere metallica o miscela di polveri, arriva al componente finito, sinterizzato, con proprietà che sono quelle richieste dal tipo di applicazione.

Le fasi principali del processo sono:

- a) Produzione delle polveri;
- b) Miscelazione;
- c) Compattazione;
- d) Sinterizzazione.

Saranno ora discusse in breve le fasi principali che caratterizzano un tipico processo basato sulla metallurgia delle polveri.

1.3.1 Produzione di polveri metalliche

Le tecniche di produzione di polveri metalliche ricadono in tre macrosettori:

1. Metodi fisici;
2. Metodi chimici;
3. Metodi meccanici.

Ci si limita in questo elaborato a una breve descrizione delle sole tecniche di produzione citate nel prosieguo e utilizzate industrialmente per la produzione delle polveri base utilizzate nella campagna sperimentale. Con riferimento a ciò, le polveri base ferro sono pressoché esclusivamente (fatta eccezione per il ferro spugna) prodotte mediante metodi fisici, e più in particolare tramite atomizzazione. Il processo è schematizzato in figura 1.2.

Il metallo di recupero (*scrap*), portato a fusione in un forno ad arco elettrico, viene colato in paniera. Da essa un filo, di portata nota e costante, viene immesso nella camera di atomizzazione. Qui il flusso metallico è investito da fasci di fluidi ad elevata velocità e

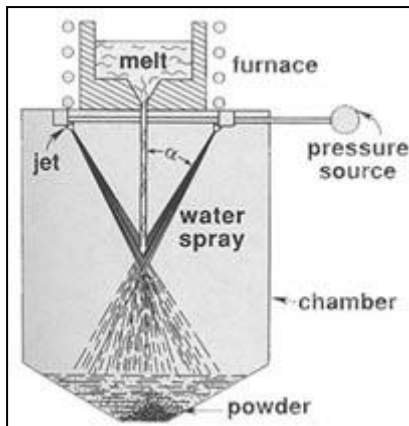


Figura 1.2. Processo di atomizzazione ad acqua.

trasformato in goccioline di metallo che, in virtù dell'elevata superficie specifica solidificano accumulandosi sul fondo della camera. I fluidi possono essere liquidi (acqua per lo più) o gassosi (argon o azoto); si parla rispettivamente di atomizzazione ad acqua o a gas. L'atmosfera della camera è normalmente aria, sebbene in alcuni casi particolari si possa ricorrere al vuoto. Con l'atomizzazione si possono produrre polveri di tutti i metalli che sia possibile fondere. Le caratteristiche della polvere prodotta, in termini di granulometria, forma delle particelle e grado d'ossidazione dipendono dai parametri di processo adottati.

I principali risultano essere:

- ⇒ Geometria della camera e disposizione degli ugelli;
- ⇒ Rapporto tra la portata di fluido e quella di metallo;
- ⇒ Pressione e la velocità del fluido atomizzante;
- ⇒ Temperatura di colata;
- ⇒ Tensione superficiale del fuso;
- ⇒ Natura del fluido di atomizzazione.

Quest'ultimo aspetto è strettamente correlato al tipo di metallo da atomizzare. Acciai bassoalegati possono essere ottenuti sia in acqua sia in gas inerte. Al contrario metalli come acciai altoalegati (inox e da utensili) o superleghe o leghe di titanio, devono essere prodotte in gas inerte a causa dell'elevata affinità con l'ossigeno di alcuni degli elementi costituenti. La scelta dell'una o dell'altra tecnologia ha dei riflessi importanti sulla forma delle particelle e quindi sulle proprietà finali della miscela. L'atomizzazione in acqua assicura maggiori velocità di raffreddamento e quindi conduce a particelle più irregolari da cui derivano, per esempio, maggiori resistenze al verde. Al contrario l'atomizzazione in gas consente alle gocce di metallo di acquisire la forma a energia minima: quella sferoidale.

Tutte le polveri base ferro utilizzate nello studio, sono state ottenute con tecniche di atomizzazione ad acqua.

L'insieme di particelle metalliche e di acqua, accumulandosi sul fondo del serbatoio di raccolta, viene successivamente trasferito su un letto a filtri, dove viene asportata la maggior parte

dell'acqua. La polvere è fatta passare attraverso un essiccatore rotante riscaldato per eliminare le ultime tracce di umidità.

La fase successiva di trasformazione riguarda il trattamento termico di ricottura (*annealing*). Viene utilizzato allo scopo di ridurre la durezza e incrementare la duttilità. L'obiettivo principale è tuttavia la riduzione degli strati di ossido formati durante l'atomizzazione. Ciò si ottiene in un forno a nastro in moto continuo a temperature che possono oscillare dagli 800°C a 1050°C. L'atmosfera è altamente riducente e di norma costituita da idrogeno o ammoniaca dissociata. Dopo trattamento la polvere di ferro presenta contenuto di ossigeno inferiore allo 0.2% e carbonio dell'ordine di 0.01%.

In forno il materiale può parzialmente sinterizzare, per questo motivo è opportuno ripristinare l'originale distribuzione granulometrica attraverso la macinazione. Questo si fa con l'ausilio di mulini a martelli.

Da ultimo la polvere deve essere setacciata. Di norma, infatti, il prodotto del processo di atomizzazione è caratterizzato da una distribuzione granulometrica piuttosto ampia. Al fine di assicurare un'ottimale densità apparente, scorrevolezza, comprimibilità e sinterizzabilità la polvere deve possedere una granulometria ben definita. Questa si ottiene setacciando e miscelando opportunamente le diverse frazioni ottenute. Le opzioni per condurre la setacciatura sono molteplici, tuttavia quella più semplice e implementata industrialmente prevede l'uso di setacci vibranti o cicloni.

1.3.2 Miscelazione

La polvere base non viene quasi mai impiegata tal quale. A essa devono essere aggiunti degli additivi mediante i quali viene prodotta la miscela. Gli additivi possono essere variegati ma si tratta per lo più di lubrificante e additivi vari che apportino gli elementi di lega richiesti nella composizione chimica finale. Il lubrificante viene sempre utilizzato in accoppiamento a polveri ferrose. Esso assolve a molteplici funzioni tra le quali è opportuno citare la riduzione

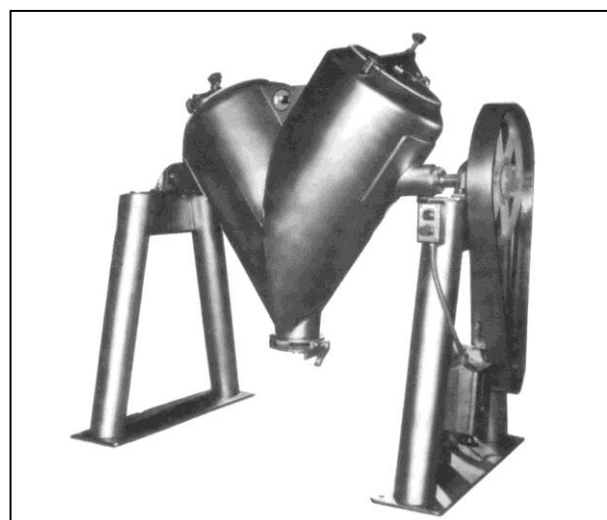


Figura 1.3. Miscelatore a Y

dell'usura dello stampo, la riduzione dell'attrito tra le particelle metalliche e, di conseguenza, l'agevolazione della fase di pressatura consentendo di raggiungere densità elevate e omogeneamente distribuite nel pezzo. Nello studio si farà uso di stearato di zinco come lubrificante in polvere, grafite per introdurre carbonio e ferrolega FeMnC per il manganese.

Lo scopo di questa fase è di realizzare una miscela il più possibile omogenea. La miscelazione è un'operazione che avviene in fase solida, in un impianto opportuno: il miscelatore. Se ne riporta in figura 1.3 una delle possibili configurazioni: il miscelatore a Y che è quello utilizzato nello studio. Essa mira a conseguire una dispersione omogenea delle particelle al fine di evitare fenomeni come segregazioni e accumuli di lubrificante che potrebbero pregiudicare le fasi successive nella trasformazione della miscela. Solo una dispersione omogenea può garantire proprietà del pressato e, di conseguenza, del sinterizzato, uniformi, come si esige nei prodotti finiti.

1.3.3 Compattazione

La compactazione rappresenta la fase in cui la polvere sciolta si trasforma in un costrutto solido di forma e geometria ben definite, capace di resistere a seppur minime sollecitazioni meccaniche, così da poter sopportare il maneggiamento. La formatura può avvenire con tecnologie diverse; per quanto attiene allo studio, ci si limita alla discussione della pressatura. L'operazione consiste nell'introdurre la miscela nello stampo per semplice gravità, effettuare la pressatura e infine completare con l'estrazione del pezzo. Nello studio si è fatto uso della più semplice tra le tecniche di pressatura: la pressatura monoassiale a singolo effetto mediante

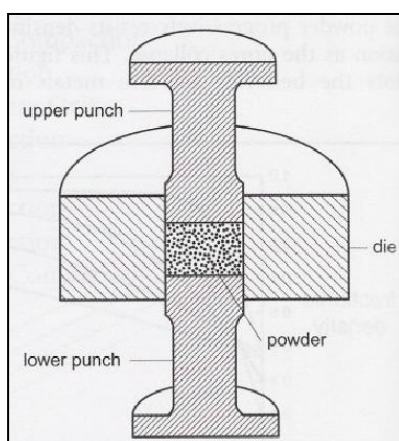


Figura 1.4. *Pressatura monoassiale.*

l'utilizzo di una pressa idraulica da 60ton. In figura 1.4 si riporta un'immagine rappresentativa dello stampo.

E' cruciale che il pezzo presenti una densità uniforme. La riuscita di ciò attiene direttamente alla corretta progettazione di stampo e ciclo di pressatura, soprattutto per forme complesse. A questo scopo è in generale positivo non completare la compactazione raggiungendo la pressione richiesta in un singolo stadio, bensì eseguire dapprima una pre-pressatura a bassa pressione (60MPa circa) per poi procedere fino al livello richiesto per il conseguimento della densità al verde desiderata.

1.3.4 Sinterizzazione

La sinterizzazione è un processo mediante il quale un aggregato di particelle distinte e, in quanto tale, incapace di resistere a sollecitazioni meccaniche, si trasforma in un solido resistente e compatto. Il processo prevede un trattamento termico della polvere a temperature inferiori a quella di fusione del componente base (tipicamente a circa 0.7-0.9 volte la temperatura di fusione: per le polveri di ferro infatti si usa di consuetudine la temperatura di 1120°C) durante il quale si manifestano trasporti di materia in virtù di un beneficio energetico legato alla diminuzione della superficie complessiva. Lo sviluppo della sinterizzazione prevede tre fasi successive durante le quali si manifesta la formazione di colli di giunzione tra le particelle e il progressivo loro accrescimento per effetto della diversa curvatura sulla superficie legata, com'è noto, a differenze di pressione nelle rispettive regioni.

Nel caso in esame, oltre alla polvere base ferro, si fa uso di metalli caratterizzati da una temperatura di fusione inferiore alla temperatura massima di lavoro. Ciò significa che il processo non avrà luogo semplicemente

a stato solido (*Solid Phase Sintering*), ma si dovrà certamente ammettere la formazione di fase liquida (*Liquid Phase Sintering*). Ciò comporta di considerare, assieme ai comuni meccanismi di trasporto di materia in fase solida e gassosa, anche la dissoluzione e seguente precipitazione.

Si riassumono i meccanismi in figura 1.5.

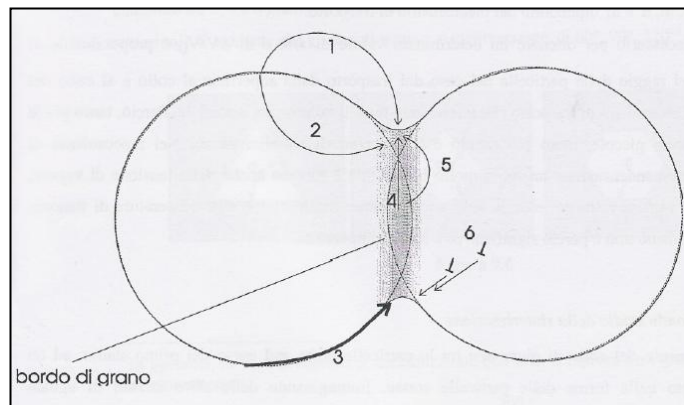


Figura 1.5. Meccanismi di trasporto di materia in sinterizzazione.

La formazione di liquido ha conseguenze importanti. Infatti, nel primo stadio si osserva la formazione del fuso e la sua penetrazione tra le particelle di polvere: ciò determina una rapida densificazione del materiale riconducibile a un'alterazione nelle posizioni relative dei grani, vista la loro possibilità di scorrere l'uno sull'altro. Laddove siano presenti grani di polvere policristallina e caratteristiche energetiche superficiali adatte (alta bagnabilità dei grani cristallini da parte del fuso) è possibile la penetrazione del liquido nei bordi-grano grazie all'attrazione capillare. Ciò causa un ri-arrangiamento primario e uno secondario (figura 1.6).

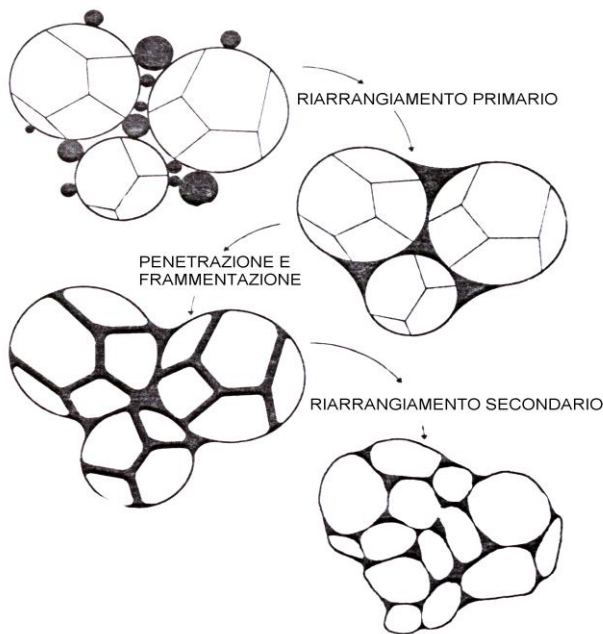


Figura 1.6. Arrangiamento di grani policristallini in presenza di fase liquida.

Il secondo stadio è governato da processi di dissoluzione e riprecipitazione: si ha densificazione caratterizzata da dissoluzione dei grani piccoli a scapito di una crescita di quelli grandi, arrotondamento dei grani e formazione di uno scheletro rigido. L'ultimo stadio infine è simile alla SPS in cui si ha un ingrossamento del grano cristallino e sostanzialmente nessun processo di ritiro o crescita dimensionale.

Il reparto Ricerca&Sviluppo Pometon dispone di un impianto pilota noto come FIBEX 2 (simile a quelli utilizzati dai clienti per la riduzione e sinterizzazione dei pezzi pressati) nel quale viene realizzata la sinterizzazione dei particolari pressati.

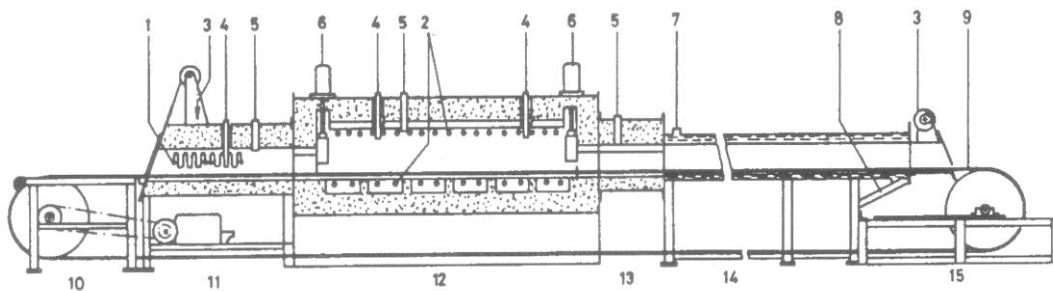
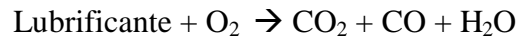


Figura 1.7. Forno a nastro, 1,2) elementi riscaldanti, 3)entrata, uscita, 4) termocoppia, 5)immissione di gas protettivo, 6) saracinesca intermedia, 7)immissione di acqua di raffreddamento e sistema automatico di controllo della temperatura dell'acqua, 8)uscita acqua di raffreddamento, 9)nastro, 10)zona di entrata, 11) zona di delubrificazione, 12) zona di sinterizzazione, 13) zona di raffreddamento lento, 14) zona di raffreddamento ad acqua, 15) zona di uscita.

Il forno può essere suddiviso in più parti, ciascuna con il suo ruolo attivo nel processo:

- *Dewaxing zone*: è la zona di delubrificazione. Qui ha luogo la rimozione del lubrificante tramite dissociazione o bruciatura (*burn off*). E' importante che tutto il lubrificante sia rimosso dal pezzo prima che si raggiunga la temperatura cui avviene la sinterizzazione. Perché ciò accada l'atmosfera deve avere una certa capacità ossidante, senza però che questo provochi ossidazione e decarburazione eccessiva del pezzo. La reazione che avviene è:



- *Heating zone*: zona di riscaldamento. Serve a riscaldare i pezzi fino alla temperatura massima di ciclo.
- *Hot zone*: è la zona di sinterizzazione vera e propria. La massima temperatura raggiungibile è limitata dalle caratteristiche del forno e del nastro a 1150°C.
- *Slow cooling zone*: zona in cui avviene un primo raffreddamento dei pezzi. In realtà è un'estensione della *hot zone* senza elementi riscaldanti e con un sottile isolamento attorno.
- *Water cooling zone*: zona di raffreddamento ad acqua. Il nastro si trova a scorrere in una camicia raffreddata da scambiatori ad acqua.

Il forno consente l'impostazione della velocità del nastro (che definisce il tempo di sinterizzazione), della temperatura massima di sinterizzazione e dell'atmosfera di sinterizzazione (N₂, H₂, CH₄ ed endogas) che garantisca una nuova riduzione della polvere (eliminazione degli ossidi superficiali) e prevenga alle alte temperature (che implicano elevata reattività) il contatto con O₂ atmosferico.

1.3.5 Tecniche di alligazione

Nel campo della metallurgia delle polveri esistono diverse tecniche di alligazione, nel senso che gli elementi alliganti possono essere introdotti con modalità differenti. Se ne individuano tre tra le principali: polvere miscelata (*Admixed*), prelegata (*Prealloyed*) e parzialmente legata o diffusa (*Partially alloyed* o *Diffusion-bonded*). Con il termine "trattamento di diffusione", si fa menzione alla terza opzione; un trattamento termico cioè al quale si sottopone una miscela con lo scopo di legare fisicamente, mediante trasporto diffusivo all'interfaccia, particelle fini di additivo alle più grossolane particelle di polvere base.

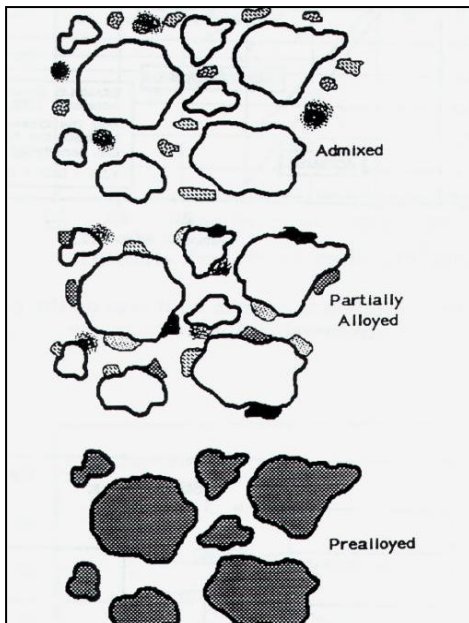


Figura 1.8. Rappresentazione dei metodi di alligazione.

- 1) Polvere miscelata.
- 2) Polvere parzialmente legata o diffusa.
- 3) Polvere prelegata.

Nel caso della ricerca in oggetto, la miscela consta di polveri di rame, nickel e molibdeno, quali additivi, e polvere di ferro come base. Nel corso del trattamento di diffusione (detto anche *Diffusion-Bonding*) le particelle fini di Mo, Cu e Ni aderiscono alle più grandi particelle di ferro attraverso la formazione di colli di giunzione. In tal modo si prevengono problemi di demiscelazione e segregazione nel corso del successivo trasporto e maneggiamento della polvere. Si tratta di una sinterizzazione arrestata in forma embrionale così da non consentire l'alligazione del ferro e il conseguente rafforzamento per soluzione solida dello stesso che pregiudicherebbe la comprimibilità della miscela in pressatura. Il trattamento viene ottenuto nel medesimo forno continuo usato per le sinterizzazioni facendo uso di vaschette metalliche riempite di miscela con uno spessore dell'ordine del centimetro ^(1,3,9).

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Polveri base e additivi

Nello studio si è utilizzata, come base, una polvere di ferro di produzione Pometon: Fersint 180/2.6. I numeri identificativi della polvere definiscono rispettivamente la dimensione massima o dimensione superiore di taglio delle particelle costituenti e la densità apparente. Si tratta di una polvere a bassissimo contenuto di zolfo e carbonio e dalla forma irregolare delle particelle.

Per il trattamento di diffusione si sono utilizzati come additivi:

1. Rame elettrolitico in polvere per l'apporto di rame;
2. Nickel in polvere per l'apporto di nickel;
3. Molibdeno in polvere per l'apporto di molibdeno.

Il completamento delle premiscele è consistito nell'aggiunta alla polvere diffusa di:

1. Grafite ultrafine in polvere per l'apporto di carbonio in lega e quale agente riducente;
2. Ferrolega FeMnC ad alto contenuto di carbonio atomizzata ad acqua di produzione Pometon per l'apporto di manganese;
3. Stearato di zinco quale lubrificante.

Ciascuna premiscela (*premix*) è ottenuta pesando gli additivi richiesti e miscelandoli in un mescolatore a Y per garantirne la perfetta omogeneizzazione. Si fissa di consueto un tempo di mescolamento pari a 15min.

2.2 Tecniche di caratterizzazione utilizzate

Come detto in precedenza, la completa caratterizzazione delle premiscele ottenute deve occuparsi della *premix* tal quale, dopo pressatura e a seguito della sinterizzazione.

Segue una descrizione sintetica delle proprietà che sono state misurate per ogni campione; per informazioni più dettagliate è indispensabile risalire alle normative di riferimento menzionate.

Massa volumica apparente (più spesso detta densità apparente, in inglese *apparent density*):

Nell'ambito della metallurgia delle polveri, si definisce come massa volumica apparente di una polvere non addensata il rapporto tra la massa della polvere e il volume da essa occupato. La sua determinazione è effettuata nel rispetto della normativa ISO3923/1 (¹⁷). Tale norma esige l'impiego di un flussimetro e di un cilindro di geometria e volumi definiti (vedi figura 9). La polvere deve scendere per gravità all'interno del cilindro sinché non trabocca. Tolta la polvere eccedente, si pesa il contenuto del cilindro e dal rapporto col suo volume si risale alla massa volumica apparente. La misura è espressa in "g/cm³" e approssimata allo 0.01 più vicino.

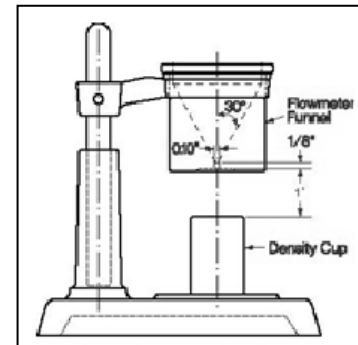


Figura 2.1. Flussimetro di Hall.

Scorrevolezza (*flow rate*):

La scorrevolezza di una polvere non pressata definisce la capacità della stessa di fluire liberamente attraverso un orifizio. La norma di riferimento è la ISO4490 (²⁰), la quale impone di usare la stessa apparecchiatura della massa volumica apparente. La prova consiste nel misurare il tempo impiegato da 50g di polvere per fluire liberamente nel flussimetro. La misura è espressa in "s" e approssimata allo 0.5 più vicino.

Distribuzione granulometrica:

La distribuzione granulometrica rappresenta l'insieme delle dimensioni delle particelle costituenti la polvere. Essa può essere espressa mediante curve granulometriche in frequenza o cumulate. La misura sperimentale può essere condotta con tecniche molto differenti.

Nello studio si è impiegato allo scopo un granulometro laser. Nel seguito se ne illustrano brevemente i principi di funzionamento riassunti nella figura 10. Lo strumento consente di misurare la dimensione di particelle facenti parte di un flusso fatto scorrere davanti a un detector. In assenza di campione un fascio laser è focalizzato e stabile sul detector. Il rilevamento sfrutta l'effetto Fraunhofer: quando una particella passa attraverso il raggio laser crea un segnale di *scattering* la cui entità è inversamente proporzionale alle dimensioni della particella. I segnali sono collezionati da un fotodiodo, trasferiti a un calcolatore ed elaborati a

produrre la curva granulometrica. Il granulometro può operare a secco impiegando come flusso in ingresso la polvere sciolta tal quale, o a umido prevedendo una preventiva dispersione della polvere in un opportuno mezzo liquido (normalmente una soluzione acquosa). La scelta dipende dalle dimensioni delle particelle e dall'attitudine alla coalescenza. Particelle grossolane sono tipicamente analizzate a secco. Al contrario se la curva prevede frazioni rilevanti di polvere con diametri nell'intorno di $1\mu\text{m}$ è inevitabile la formazione di aggregati e, quindi, la necessità di passare all'umido. In tal caso la polvere dev'essere dispersa in soluzione e stabilizzata con metodi chimici (agenti chimici vari e dipendenti dalla specifica polvere in oggetto) e meccanici (impiego di ultrasuoni).

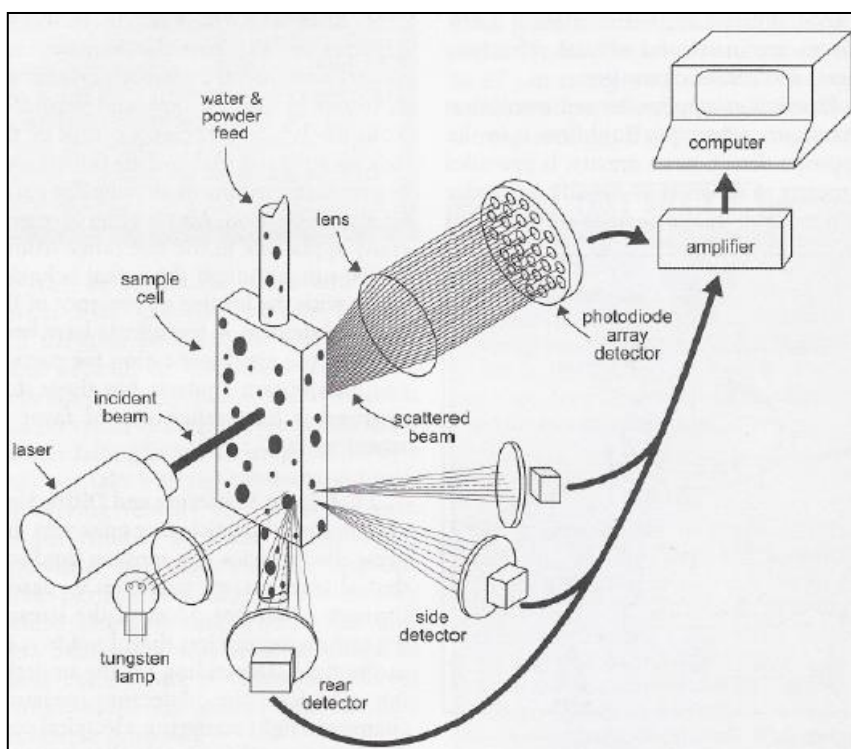


Figura 2.2. Granulometro laser: sistema di misurazione.

Comprimibilità:

La comprimibilità rappresenta la capacità di una polvere di addensarsi se sottoposta a pressione. Essa è espressa dalla densità del compatto, raggiunta a un certo valore di pressione di pressatura. Essa si misura in accordo con la normativa ISO3927 ⁽¹⁸⁾, la quale impone di produrre tre particolari pressati rettangolari alla pressione di 600MPa con dimensioni nominali di 30mm di lunghezza, 12mm di larghezza e 6mm di altezza dei quali valutare la densità. Il calcolo va eseguito pesando il campione su una bilancia elettronica con sensibilità

allo 0.01g e misurandone il volume con strumentazione micrometrica con sensibilità allo 0.001mm. La misura è espressa in "g/cm³" e approssimata allo 0.01 più vicino.

Resistenza al verde (TRS-green):

La resistenza al verde definisce la resistenza del pezzo pressato. Per la sua misurazione ci si rifà alla normativa ISO3995 ⁽²¹⁾ la quale prevede la produzione di tre pressati della stessa geometria della prova di comprimibilità da sottoporre al test di resistenza a flessione in tre punti (vedi figura 11). I campioni, preventivamente misurati col micrometro, sono sottoposti a flessione misurando la forza di rottura. La resistenza, espressa come sforzo di rottura, è calcolata dalla nota formula:

$$\sigma_R = \frac{3 F_{rott} L}{2 w^2 t}$$

ove: "F_{rott}" è il valore di forza di rottura; "L" è la distanza tra gli appoggi inferiori; "w" è l'altezza del provino; "t" è la larghezza dello stesso. Il valore di sforzo a rottura misura la *Transverse-Rupture-Strength-green* espressa in "MPa" e approssimato allo 0.1 più vicino.

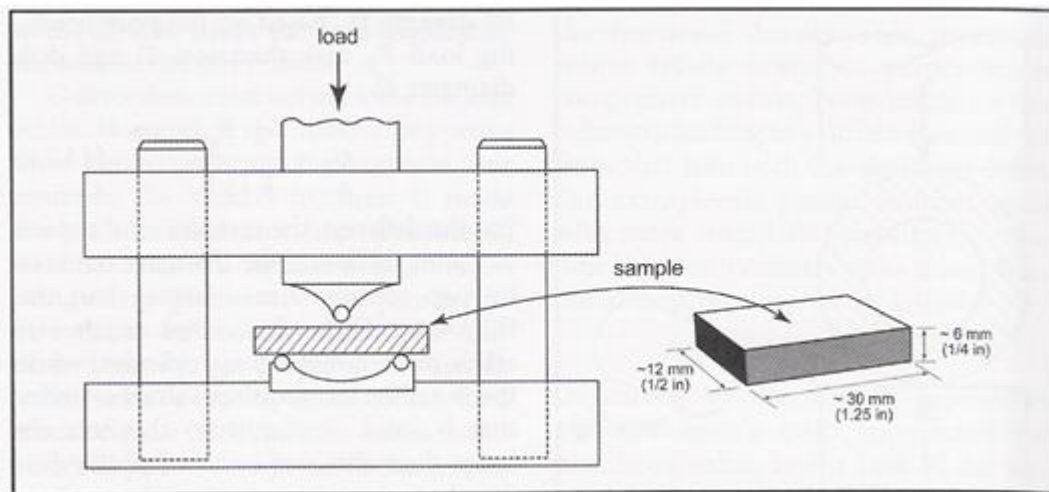


Figura 2.3. Prova di frattura a tre punti su provini rettangolari.

Variazione dimensionale (*dimensional change; D.C.*):

La variazione dimensionale definisce il grado di restringimento o dilatazione del particolare metallico a seguito della sinterizzazione. La sua importanza è cruciale per la corretta progettazione di oggetti dalla forma e geometria complesse. La normativa di riferimento è la ISO4492 ⁽¹⁹⁾, per la quale è necessario produrre cinque barrette delle dimensioni sopraccitate

delle quali misurare la lunghezza prima e dopo sinterizzazione. La D.C. è ottenuta dalla formula:

$$D.C. = \frac{l_s - l_v}{l_v}$$

ove:

l_v = lunghezza del campione pressato

l_s = lunghezza de campione sinterizzato

La misura va espressa in forma percentuale.

Resistenza del sinterizzato (TRS-sinter):

Analogamente alla resistenza al verde, in questo caso tale proprietà identifica la resistenza del pezzo dopo sinterizzazione. La normativa ISO3325 ⁽²²⁾ prescrive di produrre delle barrette da sottoporre a sinterizzazione in condizioni di atmosfera e tempo di permanenza in zona calda fissate e sulle quali misurare la resistenza con prova a flessione in tre punti. Il valore sperimentale da considerare è quello che discende dalla media tra il valore massimo, quello medio e quello minimo. L'esperienza ha mostrato che un numero congruo di barrette da realizzare, al fine di ottenere un campione rappresentativo della popolazione di riferimento è pari a cinque. Il risultato va espresso in "MPa" e approssimato a 1.0 più vicino.

Durezza:

La durezza definisce la resistenza di un materiale alla penetrazione conseguente a deformazione plastica permanente. La prova è condotta in conformità alla scala Brinell nel rispetto della relativa normativa internazionale UNI-EN6506/1 ⁽²³⁾. Il test di durezza viene effettuato sui soli provini sinterizzati. Data la conformazione strutturale porosa del materiale, non sono inconsueti valori molto bassi di durezza rispetto a metalli compatti. Questo perché i pori nei provini non offrono resistenza alla penetrazione, abbassando mediamente la corrispondente durezza. E' inoltre più adeguato parlare di durezza apparente, intendendo con questa non la durezza intrinseca del materiale, quanto invece la durezza del pezzo sinterizzato. La durezza è misurata in HBS 2.5/125/10 e HBS 2.5/187.5/10.

Analisi chimica:

Nel corso dello studio si è ricorsi più volte a strumenti di analisi chimica per misurare il contenuto ponderale di specifici elementi di lega. Per quanto concerne elementi di alto peso

atomico, come il manganese, si è fatto uso dell'ICP-OES (*Induced coupled plasma-optical emission spectroscopy*); mentre degli analizzatori LECO per ossigeno e carbonio.

Preparazione campione metallografico:

La caratterizzazione metallurgica non può prescindere dall'indagine della microstruttura del metallo tramite analisi micrografica. Per tale ragione si è condotta una campagna mirata di caratterizzazione microstrutturale per evidenziare l'effetto dei diversi elementi in lega e per poter inferire sulle proprietà meccaniche esibite dai diversi campioni. La preparazione dei provini da studiare al microscopio ottico consta del taglio delle barrette, dell'inglobamento con matrice polimerica e, in seguito, della lucidatura alle carte abrasive e ai panni. L'osservazione metallografica è stata condotta prima sui provini lucidati tal quali, con lo scopo di studiare forma, dimensione, struttura e distribuzione della porosità, e poi di attacco chimico con reagente Nital 2% e tempo di attacco pari a circa 10s per evidenziare la natura delle fasi presenti.

Capitolo 3

Stato dell'arte

L'obiettivo dell'attività di tesi riguarda la ricerca di una polvere base ferro che possa replicare le proprietà di miscele già in produzione presso Pometon: DB1 e DB2. Le suddette premiscele sono caratterizzate dalle seguenti composizioni chimiche:

Tabella 3.1. *Composizioni chimiche DB1 e DB2.*

	Ni	Mo	Cu	Fe
	[%]	[%]	[%]	[%]
DB1	1,75	0,5	1,5	<i>Bal.</i>
DB2	4,00	0,5	1,5	<i>Bal.</i>

Si tratta di premiscele ottenute attraverso trattamento di diffusione di polvere base ferro, polvere di rame, polvere di nickel e molibdeno in polvere. Nonostante le buone proprietà, queste miscele tendono a essere sempre più indesiderate dal mercato per diverse ragioni di carattere ambientale ed economico. L'alto costo del molibdeno, del nickel e del rame, infatti, unito a condizioni di tutela ambientale sempre più stringenti, assecondabili solo attraverso una sostanziale riduzione dei contenuti di nickel e rame nelle polveri, determinano una forte spinta a realizzare degli acciai con composizioni chimiche diverse, inconsuete per la metallurgia delle polveri, ma che sappiano rispondere a queste non più trascurabili esigenze. Va inoltre posto l'accento sulla necessità di limitare il contenuto di rame negli acciai per via della ridotta riciclabilità che questi presentano.

Da questi spunti nasce il progetto DB0, in altre parole la ricerca di una composizione chimica alternativa a quelle del DB1 e DB2 che presupponga proprietà comparabili ma ottenute attraverso l'abbattimento dei contenuti di rame e nickel. La richiesta di alte resistenze meccaniche tuttavia, in assenza di costituenti di lega in grado di svolgere un'azione efficace in questo senso, implica la necessità di sfruttare qualche elemento alligante alternativo. Nel progetto in questione la soluzione ricercata risiede nell'inserimento di manganese: elemento estremamente ricorrente nella metallurgia tradizionale ma di scarso impiego, sinora, nel

campo della metallurgia delle polveri. Tal elemento presenta caratteristiche attrattive come alligante: è in grado di rafforzare la fase ferritica ma soprattutto ha un elevatissimo effetto nell'aumentare la temprabilità, notevolmente superiore rispetto al nickel.

Si vede ciò nella figura 3.1.

Le ragioni per le quali il suo utilizzo è stato sinora molto limitato nella metallurgia delle polveri sono da ricercarsi nella sua elevata affinità con l'ossigeno, nell'alta tensione di

vapore già a temperature moderatamente basse (700-800°C) e nella modesta velocità di diffusione in stato solido: tutte ragioni che rendono difficoltosa la sinterizzazione nelle condizioni standard di processo (^{1,5,6,8,14}). In particolar modo molto delicata è l'atmosfera nel forno di sinterizzazione la quale deve garantire la protezione del materiale ferroso da ossidazione a caldo ma deve, soprattutto, consentire la riduzione degli ossidi superficiali. Questo punto in particolare rappresenta la questione critica nel pieno sfruttamento delle potenzialità del manganese quale alligante, a causa della stabilità dell'ossido di manganese MnO rispetto agli ossidi dei metalli comunemente utilizzati negli acciai P/M (^{15,16}). Si riporta il diagramma di Richardson-Ellingham per le reazioni standard di formazione degli ossidi di rame, nickel, ferro (FeO), molibdeno e manganese al fine di sottolineare la maggior ossidabilità di quest'ultimo.

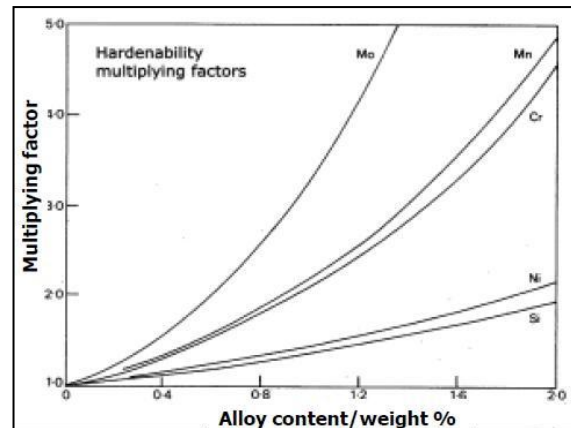


Figura 3.1. Effetto sulla temprabilità di diversi elementi di lega.

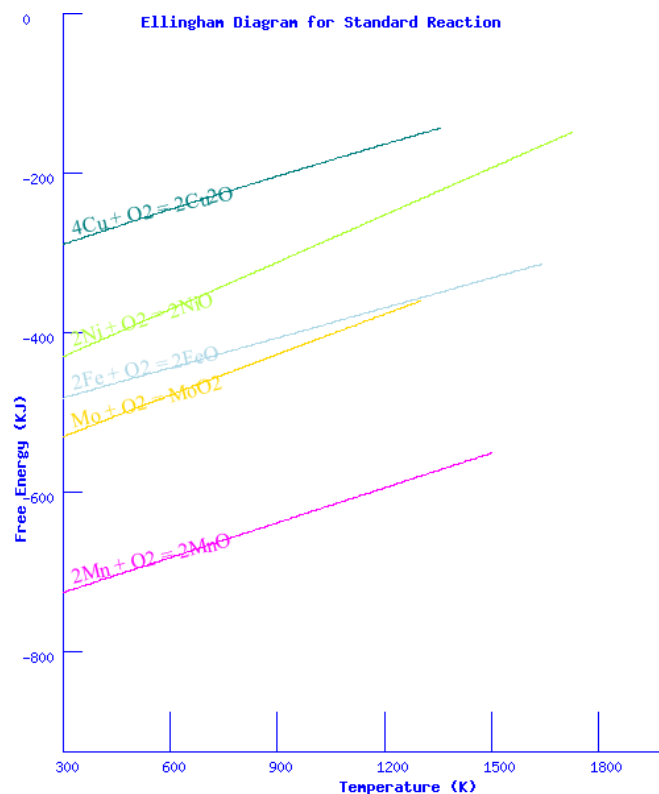


Figura 3.2. Diagramma di Richardson-Ellingham. Rette di stabilità di Mn, Mo, Fe, Ni e Cu.

La stabilità di ossidi quali quelli di molibdeno, rame e nickel è piuttosto limitata e l'uso di tali elementi in lega non richiede particolari attenzioni se non condizioni in grado di ridurre gli ossidi di ferro superficiali. Al contrario la maggior stabilità dell'ossido di manganese rende più difficoltoso e delicato il processo.

Si rende indispensabile la completa riduzione dell'ossido in superficie al fine di consentire la formazione di un forte legame metallico tra le particelle e una distribuzione del manganese nell'acciaio adeguata al conferimento di proprietà meccaniche, elevate, ottenibili solo mediante formazione di una microstruttura martensitica.

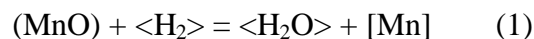
Si deve inoltre certamente inibire la perdita di quantità eccessive di manganese in fase vapore nel corso del trattamento in forno.

Tali richieste esigerebbero atmosfere di sinterizzazione particolarmente riducenti caratterizzate da bassi *dew-point* ed elevati rapporti di flusso H₂-N₂ e temperature in zona calda elevate, certamente superiori a 1120°C, quelle utilizzate comunemente nei normali forni industriali.

3.1 Elucubrazioni termodinamiche sulla riducibilità dell'ossido di manganese

Con la presente breve trattazione termodinamica si vuol considerare la possibilità teorica che l'ossido di manganese sia ridotto nelle condizioni standard di sinterizzazione. La discussione non ha l'ambizione di dare una risposta certa al fatto che l'ossido subisca o no un processo di riduzione, in quanto le grandezze in gioco sono numerose e la loro valutazione quantitativa ardua: si ricorrerà infatti spesso ad approssimazioni ragionate e ragionevoli ma che consentano una descrizione semplificata del fenomeno. Lo scopo è invece quello di dare degli argomenti di plausibilità al fine di individuare se sussistano o no condizioni generali in cui poter sperare che la riduzione vada a buon fine. Gli effetti saranno poi testati in modo approfondito da un punto di vista sperimentale.

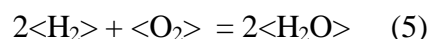
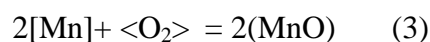
Sulla base della costruzione del diagramma di Richardson-Ellingham si possono individuare le condizioni limite alle quali la riduzione di uno specifico ossido può aver luogo in presenza di agenti riducenti quali C e H₂.



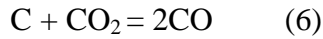
La reazione (1) è in equilibrio alla temperatura di 1120°C per un rapporto $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.73 \cdot 10^4$. Se $p_{\text{H}_2} = 0.09 \text{ atm}$ in atmosfera di sinterizzazione allora servirebbe una pressione parziale di H₂O pari a $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$ cioè un *dew point* pari a circa -60°C.

La reazione (2) è in equilibrio alla temperatura di 1120°C per un rapporto $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 1.64 \cdot 10^3$.

Il tutto può essere efficacemente rappresentato in diagrammi in cui si riporta il ΔG di reazione in funzione della temperatura per le reazioni di ossidazione degli elementi coinvolti:



La reazione che coinvolge il carbonio considera la formazione di monossido. La scelta è consistente con il fatto che alla temperatura di sinterizzazione di 1120°C l'equilibrio di Boudouard è a completamento (vedi figura 3.3). Cioè la reazione



è completamente spostata verso destra: questo accade già da $T > 900^\circ\text{C}$. L'equilibrio in oggetto subentra nei casi in cui sia presente carbonio come corpo di fondo: questa è la situazione che si verifica in presenza di grafite pura miscelata alla polvere. La riduzione dell'ossido avviene a opera del monossido secondo



Il carbonio, tuttavia, riconverte l'anidride a monossido secondo la (6) ripristinando il contenuto di agente riducente secondo il meccanismo di riduzione detto "diretto" (questo purché la temperatura sia superiore ai 900°C ma nel caso in oggetto si è ben all'interno di tale limite).

La somma delle reazioni (6) e (7) danno la reazione (2) per cui si giustifica la scelta di considerare l'ossidazione del carbonio a CO fatta in (4).

I valori dei $\Delta G(T)$ delle reazioni standard sono stati reperiti in letteratura (²⁸). Le relative formulazioni sono:

- $\Delta G(T) = -769437 + (145 \cdot T) + RT \cdot \ln[a_{\text{MnO}}^2 / (a_{\text{Mn}}^2 \cdot a_{\text{O}_2})]$ per (3);
- $\Delta G(T) = -223425 + (-175 \cdot T) + RT \cdot \ln[a_{\text{CO}}^2 / (a_{\text{C}}^2 \cdot a_{\text{O}_2})]$ per (4);
- $\Delta G(T) = -479068 + 18 \cdot T + RT \cdot \ln[a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (a_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{O}_2})]$ per (5).

Si riportano gli andamenti nella figura seguente.

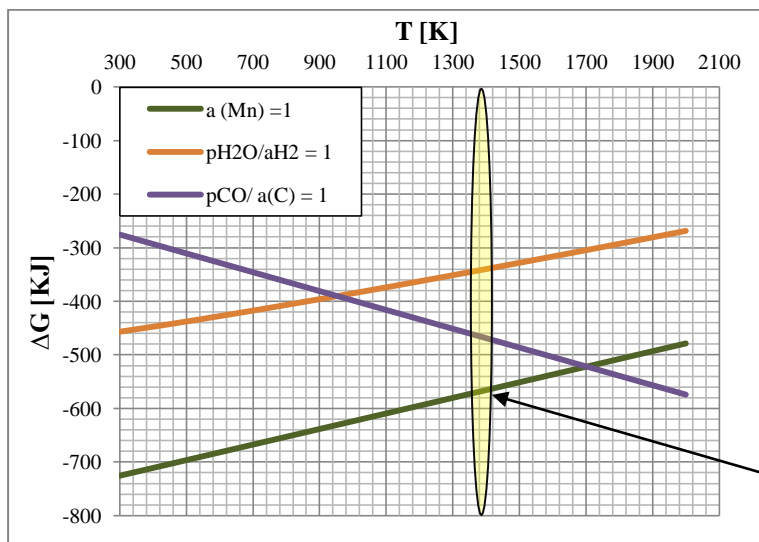


Figura 3.4. Diagramma di Ellingham con reagenti allo stato standard.

Temperatura di sinterizzazione

Anche alla massima temperatura di ciclo la riduzione dell'ossido non può avvenire.

C'è da ricordare però che tali valori sono ottenuti in condizioni standard cioè ad attività unitaria dell'ossido e del relativo metallo oltre che di tutte le sostanze reagenti coinvolte, considerandoli cioè nel proprio stato puro.

In verità lo stato reale, cioè non standard, modifica la posizione delle rette nel diagramma di stabilità: l'attività chimica non unitaria dei reagenti, influenza fortemente i limiti di riduzione. Si riportano nei seguenti grafici degli andamenti fondati sull'alterazione dell'attività dei reagenti rispetto allo stato standard. In particolare si sono mantenute unitarie le attività di carbonio (essendo grafite ad altissima purezza) e ossido di manganese (in letteratura è molto diffusa e accettata questa semplificazione (⁸)). L'attività del manganese dovrà essere diminuita in funzione del suo contenuto nella lega. Si sono fissati i valori di attività a 0.005 e 0.015 che sono quelli che verranno adottati nella campagna sperimentale. L'attività dell'idrogeno è fissata a 0.09 con riferimento alla composizione chimica dell'atmosfera utilizzata nella pratica. Nelle condizioni standard di sinterizzazione inoltre, il tipico valore di *dew point* è a circa -20°C. Ciò corrisponde a una pressione parziale di vapor d'acqua di circa 0.001atm: questa sarà l'attività dell'acqua. Infine per quanto concerne il monossido di carbonio non sono disponibili valori di pressione parziale tipica, nemmeno come ordine di grandezza. Nel grafico si continua perciò a riportare la curva a pressione di 1atm. Ciò ovviamente non è verosimile in quanto l'atmosfera è in larga misura costituita da azoto e idrogeno e di conseguenza la pressione parziale del CO sarà sensibilmente inferiore a 1atm. Questo comporta una maggior attitudine alla riduzione. La scelta di prendere 1atm come valore sottostima certamente la capacità riducente del sistema e questo per i nostri scopi è positivo. Riassumendo:

$$\mathbf{a (MnO) = 1} \quad \mathbf{a [Mn] = 0.005-0.015} \quad \rightarrow \quad \mathbf{a_{Mn} / a_{MnO} = 0.005-0.015}$$

$$\mathbf{a (C) = 1} \quad \mathbf{a (CO) = 1} \quad \rightarrow \quad \mathbf{a_{CO} / a_C = 1}$$

$$\mathbf{a <H_2> = 0.09} \quad \mathbf{a (H_2O) = 0.001} \quad \rightarrow \quad \mathbf{a_{H_2O} / a_{H_2} \approx 0.01}$$

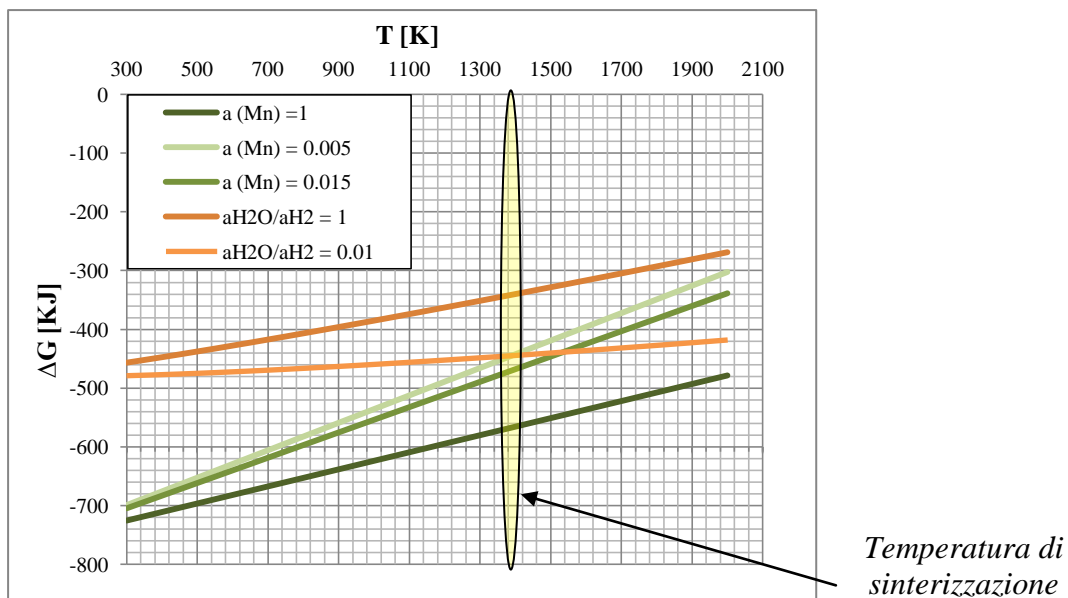


Figura 3.5. Diagramma di Ellingham con reagenti allo stato non standard. Effetto della riduzione dell'attività del Mn (rette verdi) e della riduzione del dew-point (rette arancio).

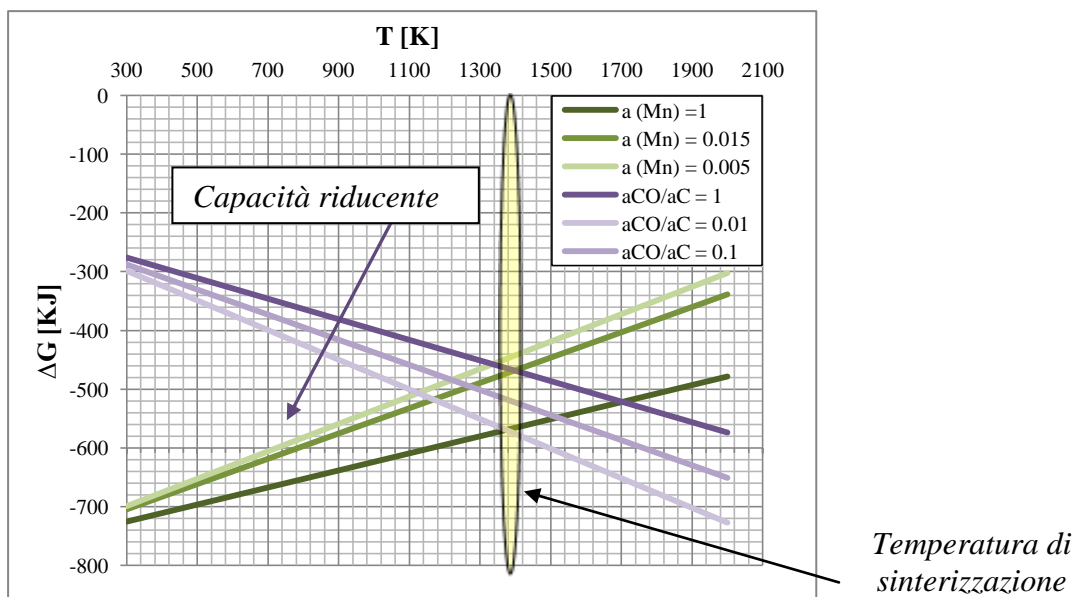


Figura 3.6. Diagramma di Ellingham con reagenti allo stato non standard. Effetto della riduzione dell'attività del Mn (rette verdi) e della riduzione della pressione parziale di CO (rette viola).

Come si può notare, nelle condizioni di sinterizzazione standard la riduzione con idrogeno non è possibile. Al contrario sembra essere presente una finestra molto prossima alla temperatura massima di 1120°C in cui la riduzione dell'ossido MnO può avvenire attraverso riduzione di tipo carbotermico.

C'è perciò speranza nel condurre a buon fine la riduzione.

Un'importante precisazione da farsi, inerente questa breve trattazione termodinamica, riguarda l'affidabilità delle considerazioni che si stanno adducendo. Senza dubbio, al di là di possibili imprecisioni nei modelli termodinamici impiegati e nelle ipotesi sulle attività reali dei reagenti non suffragate da dati sperimentali, le considerazioni sono da considerarsi attendibili a livello teorico. Nella realtà le cose sono decisamente più complesse per il semplice fatto che tutto ciò che teoricamente si immagina uniforme invero non lo è. Finora infatti non sono stati considerati almeno tre elementi fondamentali nella discussione del manganese:

- 1) La composizione chimica eterogenea dei componenti sinterizzati;
- 2) lo stato fisico altamente poroso dei pezzi sottoposti a sinterizzazione;
- 3) la tendenza già a temperature modeste a sublimare.

Trattandosi di acciai P/M ottenuti non in forma prelegata è inevitabile che la composizione chimica del materiale finito sia altamente disomogenea. Nello specifico le zone a bordo particella saranno molto più alligate rispetto al cuore della stessa. Questo significa che l'attività del manganese non potrà essere fissata al valore che mediamente si consegue sull'intero pezzo, bensì si dovrà valutare localmente quale sia il suo contenuto nel metallo. La conseguenza è che l'attività del manganese sarà certamente maggiore di quella ipotizzata in precedenza e quindi la possibilità di completare la riduzione più difficile.

In secondo luogo va ricordato che le condizioni dell'atmosfera in intimo contatto con il pezzo sono significativamente differenti da quelle globalmente presenti nel forno. Mentre queste ultime sono ben controllabili impostando semplicemente i parametri di processo, le prime sono di più difficile monitoraggio essendo legate strettamente alle condizioni di flusso dei gas. Lo stato poroso del materiale, infatti, complica il conseguimento di una composizione chimica uniforme dell'atmosfera. Anzi è proprio la porosità a ostacolare la riduzione poiché nei pori la fase gassosa presenterà in generale requisiti molto più ossidanti rispetto a quelli prevedibili teoricamente. Tutte le sostanze ossidanti prodotte a seguito della riduzione degli ossidi all'interno del materiale, quali CO_2 e H_2O , potranno stagnare nei pori provocando una variazione locale delle relative pressioni parziali e, quindi, un'alterazione delle capacità riducenti del sistema. Tutto ciò potrà essere attenuato solo con flussi di gas intensi mantenuti nel corso del trattamento in forno.

In ultima analisi l'elevata tendenza alla sublimazione, già da 700°C , rende il processo ancor più complesso. Il passaggio in fase vapore a temperature così basse è molto deleterio sia perché parte di questo sarà irrimediabilmente perduto nel trattamento, sia perché l'elemento in

fase vapore presenterà un'attività chimica ben superiore a quella dello stesso in fase solida. Tutto il manganese che sublima sarà, con altissima probabilità, ossidato. L'ossidazione può avvenire per reazione diretta con l'ossigeno a basse temperature, per reazione con l'acqua prodotta dalla riduzione di altri ossidi con H_2 (ad esempio FeO) a temperature intermedie o, infine, per reazione con CO_2 a temperature medio-alte, anch'essa generata dalle riduzioni. Ancora una volta la situazione all'interno dei pori è peggiore che altrove.

L'ossido potrà in seguito condensare causando la formazione di una rete superficiale che ostacola fortemente la formazione di colli di giunzione (^{8,16}). Sebbene, infatti, si sia in precedenza constatata la possibilità teorica di ridurre ad alta temperatura l'MnO, va tenuto conto del fatto che il tempo di permanenza a $1120^\circ C$ è limitato e di conseguenza è inevitabile scontrarsi con le cinetiche di riduzione, che a priori non sono note. Perciò anche se il diagramma di Ellingham fornisce degli elementi a supporto della riduzione dell'ossido di manganese, questo non significa affatto che una riduzione su larga scala possa completarsi nel tempo limitato di trattamento. La formazione di una rete di ossidi superficiale è perciò assolutamente da evitarsi.

Il risultato dello sviluppo termodinamico è che il manganese non può essere assolutamente introdotto in forma di polvere miscelata (manganese puro).

Al contrario tutte le problematiche discusse in precedenza vengono senza dubbio superate ricorrendo a una polvere base ferro prelegata al manganese. La riduzione dell'attività chimica del manganese in soluzione solida nel ferro, infatti, induce una minor attitudine dell'alligante a stabilizzare il proprio ossido. Inoltre la perdita di manganese in fase di riscaldamento è minimizzata grazie alla ridotta quantità di alligante in superficie. Va comunque detto che una certa perdita di manganese avviene ed è stata dimostrata in studi precedenti (^{8,12,15}). Per quanto concerne la distribuzione del manganese nell'acciaio, questa è risolta a priori trattandosi di una polvere già prelegata. La ragione tuttavia per la quale questa soluzione non può essere considerata in alcun modo soddisfacente è legata alla riduzione della comprimibilità. Il rafforzamento della matrice ferritica, determinato dalla presenza in lega del manganese, infatti, limita la densità conseguita dopo pressatura esigendo perciò più elevate pressioni. Questo è un fattore molto deleterio che fa scartare questo tipo di soluzione. Si presenta in figura 3.7 la riduzione di comprimibilità riconducibile alla presenza di diversi elementi alliganti.

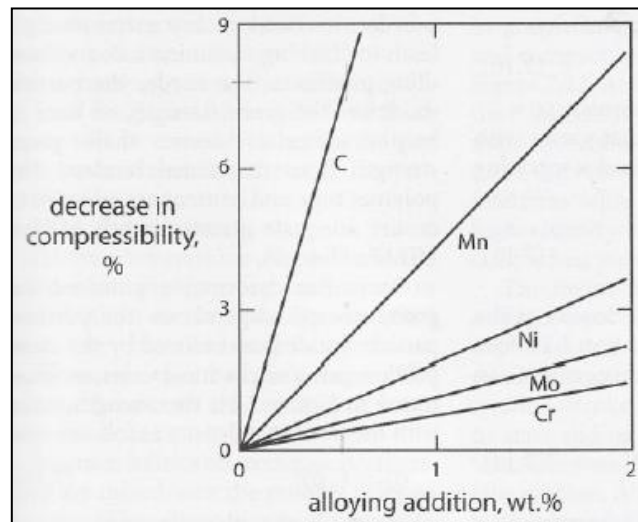


Figura 3.7. Effetto sulla comprimibilità di diversi elementi di lega.

La strada da percorrere è solo una: utilizzare un additivo che contenga manganese ma in cui quest'ultimo presenti bassa tensione di vapore. La scelta ricade su una ferrolega: nello specifico di un tipo di ferrolega di ampio utilizzo nel campo siderurgico come la FeMnC ad alto contenuto di carbonio. Alcuni studi pubblicati hanno dimostrato l'efficacia nell'utilizzo di una tale ferrolega prodotta mediante atomizzazione a gas ^(5,6). In particolare s'intende menzionare il lavoro del Professor Castro presso l'istituto spagnolo del CEIT a San Sebastian. In tale studio emerge come l'uso di ferrolega FeMnC (4.4C-35Mn-bal.Fe) con alto carbonio, limiti l'ossidazione durante l'atomizzazione così come in corso di sinterizzazione.

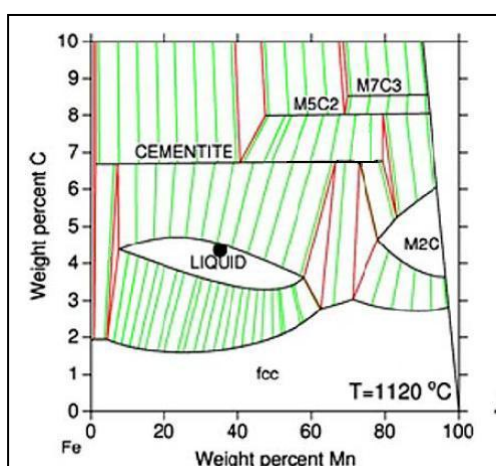


Figura 3.8. Diagramma di fase ternario Fe-Mn-C a 1120°C.

L'approccio con ferrolega inoltre minimizza l'effetto deleterio sulla comprimibilità. La particolare composizione della lega assicura una consistente riduzione della pressione di vapore fino a un ordine di grandezza inferiore rispetto al solo manganese puro: si risolve il problema legato alla tendenza a sublimare. Infine, tale composizione presenta un intervallo di *liquidus* nel range delle normali temperature di sinterizzazione fornendo in tal modo una sensibile contributo alla diffusione degli elementi: si ovvia così al basso coefficiente di diffusione del manganese. A lato si riporta il

diagramma di fase di tale sistema ternario alla temperatura di sinterizzazione di 1120°C (⁶).

Non sono al contempo emerse evidenze di usura eccessiva degli stampi di pressatura.

Alla luce di questi risultati si sono condotte in passato delle campagne sperimentali con lo scopo di testare l'effetto dell'additivo FeMnC su polveri pre-diffuse con rame, nickel e molibdeno. Gli esiti della sperimentazione sono stati confortanti in termini prestazionali. Nonostante ciò, tuttavia, l'alto costo della ferrolega gas-atomizzata ha spinto a non protrarre oltre la sperimentazione.

La soluzione proposta è stata quella di produrre in casa la ferrolega presso Pometon, attraverso, però, un processo di atomizzazione ad acqua i cui benefici economici sono indubbi. La possibile criticità risiede nel fatto che la ferrolega ha dimostrato buone caratteristiche di resistenza all'ossidazione con riferimento ad un processo di atomizzazione a gas. Il fatto che lo stesso risultato sia raggiunto anche con un'atomizzazione ad acqua non è noto e deve per questo essere valutato sperimentalmente. L'attuabilità del processo quindi, intendendo con questa la possibilità di ottenere un additivo realmente efficace, deve essere assolutamente testata e dimostrata: con questo fine si è inaugurata l'attività di tesi in oggetto.

Capitolo 4

Esperimento fattoriale e formulazione della composizione chimica

4.1 Obiettivo della campagna sperimentale DB0

L'obiettivo è replicare il comportamento di acciai P/M del tipo DB1 e DB2 attraverso la formulazione di un acciaio realizzato con l'uso di polvere ferrosa pre-diffusa, grafite e ferrolega contenente manganese atomizzata ad acqua. Lo studio deve mostrare quali siano le composizioni chimiche che più si avvicinano al comportamento dei DB1 e DB2 attraverso la caratterizzazione delle proprietà di polveri sciolte (scorrevolezza e densità apparente), pressate (comprimibilità e resistenza al verde) e sinterizzate (variazioni dimensionali, resistenza e durezza).

Nel dettaglio, si sono tracciati i requisiti da rispettare in termini comparativi rispetto al prodotto da replicare ($\Delta(\text{DB0-DB1,2})$) secondo i seguenti vincoli:

1. Comprimibilità maggiore di -0.01 g/cm^3 ;
2. Resistenza al verde maggiore di -10% ;
3. Variazioni dimensionali comprese tra -0.03% e $+0.03\%$;
4. Durezza maggiore di -5% ;
5. Resistenza del sinterizzato maggiore di -5% ;
6. Tenore di nickel inferiore a 1% .

4.2 Impostazione dello studio fattoriale

Il numero di elementi alliganti e, perciò, di variabili da controllare nell'esperimento, è piuttosto elevato poiché si tratta di valutare ben cinque elementi quali Ni, Cu, Mo, C e Mn.

Per affrontare il problema di ottimizzazione in modo sistematico, la procedura migliore, che consenta cioè di minimizzare il numero di prove da condurre (abbattendo così costi e tempi di lavoro) mantenendo la massima capacità di descrivere il sistema in oggetto e fare su di esso affermazioni suffragate da razionalità scientifica, è rappresentata dall'adozione di un piano

fattoriale CCD (*Central Composite Design*) completo. Esso rappresenta la scelta migliore in questo tipo di esperimenti ove si debba affrontare un problema di ottimizzazione avendo sistemi con molti fattori di tipo quantitativo (come lo sono le concentrazioni ponderali degli elementi in lega). Il piano rappresentato in figura 4.1 consta di un fattoriale completo con ciascun fattore distribuito su due livelli (concentrazione massima e concentrazione minima dell'alligante il cui intervallo definisce il range di esplorazione) cui è aggiunto un punto centrale (una prova condotta con tutti i fattori a livello medio tra il massimo e il minimo) e punti assiali (prove eseguite con fattori tutti a livello medio tranne uno fissato dapprima al livello massimo e poi a livello minimo e successivamente alternando tutti i fattori in esame secondo questa logica). Questo tipo di approccio è ideale giacché consente, come ogni altro fattoriale completo, di valutare l'effetto di tutti i fattori principali e delle interazioni ma a questo aggiunge, grazie al punto al centro e agli assiali, la capacità di modellare anche la presenza di curvature, cioè dipendenze della variabile risposta dalla potenza seconda di ciascun fattore. Il CCD rappresenta il piano ideale per accostarvi uno sviluppo orientato al metodo della superficie di risposta (*Response Surface Method*): questo costituisce infatti l'approccio statistico più corretto e rapido per problemi di ottimizzazione come quello in questione.

Per la campagna sperimentale si sono arbitrariamente designati i seguenti intervalli di composizione per ciascun elemento:

Tabella 4.1. Livelli minimi e massimi degli alliganti.

Elemento	Livello minimo	Livello massimo
	[%]	[%]
Ni	0,3	0,9
Cu	0,0	1,2
Mo	0,5	0,5
C	0,2	0,6
Mn	0,5	1,5

Si pone l'accento sulla scelta di imporre il contenuto massimo di nichel allo 0.9% inferiore a 1% come prescritto dai vincoli di progetto delineati precedentemente.

Come si può notare la concentrazione di molibdeno è mantenuta costante. La scelta trova spiegazione per due aspetti:

1. Scegliendo di usare tutti e cinque i fattori simultaneamente il numero di prove necessarie a completare il piano CCD sarebbe risultato eccessivo (trattasi di $2^n+2*n+1$ prove con "n" fattori: se $n = 5$ ne derivano 43 prove!). Soprattutto in considerazione del fatto che con numerosità così alte la possibilità di eseguire tutte le fasi di trasformazione in modo eguale per tutti i provini sarebbe stata pressoché impossibile: meglio allora ridurre la numerosità ma garantire la riproducibilità delle condizioni di lavoro;
2. La scelta di eliminare proprio il molibdeno discende dai risultati ottenuti nelle campagne precedenti sul DB0: l'effetto del molibdeno si è rilevato lineare per tutte le proprietà sondate senza evidenza di specifiche interazioni con altri elementi. E' quindi semplice predire l'effetto che una variazione nel contenuto di molibdeno avrebbe su qualsivoglia proprietà, almeno in termini semiquantitativi.

Per tali ragioni si è deciso a priori di escludere il molibdeno dal novero degli elementi variabili ed eseguire il piano con solo quattro fattori per un numero pari a $2^4+2*4+1=25$ prove. Il tutto può essere efficacemente rappresentato secondo la figura successiva.

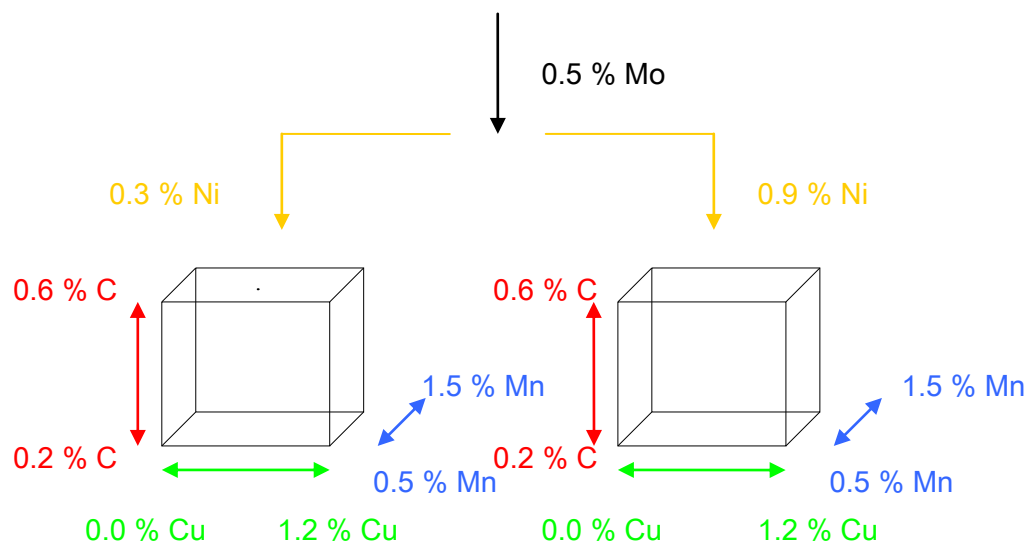


Figura 4.1. Rappresentazione del piano CCD: ogni vertice del cubo, ogni punto al centro di ciascuna faccia e il punto al centro del volume, individuano una composizione chimica utilizzata nell'esperimento.

Le composizioni chimiche selezionate nell'esperimento sono riportate nella seguente tabella:

Tabella 4.2. Composizioni chimiche delle miscele usate nell'esperimento fattoriale.

Materiale	Prova	Fattori				
		Ni	Mo	Cu	C	Mn
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
DB0	1	0,3	0,5	0,0	0,2	0,5
	2	0,9	0,5	0,0	0,2	0,5
	3	0,3	0,5	1,2	0,2	0,5
	4	0,9	0,5	1,2	0,2	0,5
	5	0,3	0,5	0,0	0,6	0,5
	6	0,9	0,5	0,0	0,6	0,5
	7	0,3	0,5	1,2	0,6	0,5
	8	0,9	0,5	1,2	0,6	0,5
	9	0,3	0,5	0,0	0,2	1,5
	10	0,9	0,5	0,0	0,2	1,5
	11	0,3	0,5	1,2	0,2	1,5
	12	0,9	0,5	1,2	0,2	1,5
	13	0,3	0,5	0,0	0,6	1,5
	14	0,9	0,5	0,0	0,6	1,5
	15	0,3	0,5	1,2	0,6	1,5
	16	0,9	0,5	1,2	0,6	1,5
	17	0,3	0,5	0,6	0,4	1,0
	18	0,9	0,5	0,6	0,4	1,0
	19	0,6	0,5	0,0	0,4	1,0
	20	0,6	0,5	1,2	0,4	1,0
	21	0,6	0,5	0,6	0,2	1,0
	22	0,6	0,5	0,6	0,6	1,0
	23	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5
	24	0,6	0,5	0,6	0,4	1,5
	25	0,6	0,5	0,6	0,4	1,0
DB1	26	1,75	0,5	1,5	0,2	0,0
	27	1,75	0,5	1,5	0,6	0,0
DB2	28	4,0	0,5	1,5	0,2	0,0
	29	4,0	0,5	1,5	0,6	0,0

Alle composizioni dei materiali DB0 da testare si sono aggiunte, con intento comparativo, le composizioni chimiche delle miscele da replicare (DB1 e DB2) ciascuna a due diversi contenuti di carbonio. In questo modo la comparazione non sarà inficiata da trattamenti

differenziali subiti dalle miscele: tutte sono sottoposte alle stesse fasi di trasformazione nelle medesime condizioni.

4.3 Operazioni preliminari

4.3.1 Preparazione delle miscele

La prima operazione riguarda il calcolo delle cariche ovvero la determinazione, sulla base delle composizioni chimiche prescritte dalla struttura fattoriale dell'esperimento, delle quantità ponderali di elementi alliganti o loro composti da miscelare alla polvere base.

Fatto ciò è necessario prelevare le quantità richieste di polvere di ferro base. La polvere usata nello studio è una polvere di ferro di produzione Pometon: Fersint 180/2,6. Il prelievo del materiale deve tener conto di non modificarne la distribuzione granulometrica; a questo scopo si è provveduto a quartare la polvere suddetta pesandone la quantità richiesta nominalmente di 500g. Successivamente, sulla base dei precedenti calcoli, si sono pesati i quantitativi richiesti di additivi con il fine di realizzare una miscela idonea al trattamento di diffusione: molibdeno in polvere, rame elettrolitico in polvere e nickel in polvere. Le miscele così ottenute sono state introdotte nel miscelatore a Y per 15min.

Completata la miscelazione, si è misurata la distribuzione granulometrica della polvere con l'ausilio del granulometro laser.

Fatto ciò si è condotto il trattamento di diffusione con i seguenti parametri:

- Tempo in zona calda: 15min;
- Temperatura in zona calda: 840°C;
- Atmosfera: H₂-N₂ (400-500,500,1000 l/h) corrispondente a 20% H₂-80% N₂.

La polvere in uscita dal forno si presenta come un aggregato di polvere legata in modo molto debole (la bassa temperatura di trattamento non consente alle particelle di sinterizzare propriamente, si ha unicamente la formazione di esili colli di giunzione molto deboli e inclini a rompersi).

L'aggregato è ora destinato a essere macinato



Figura 4.2. Mulino a martelli.

con l'intento di riportare la miscela in uno stato più simile a quello di partenza: quello di polvere sciolta. Si è fatto uso di un mulino a martelli del tipo riportato nell'immagine 4.2 avendo cura di portare tutte le miscele all'interno del medesimo intervallo di densità apparente pari a $3.00 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$. Per farlo si è eseguita la macinazione in più stati, monitorando la densità alla fine di ciascuno, tramite misura con il flussimetro di Hall.

Contestualmente alla macinazione le miscele sono state setacciate con l'ausilio di una rete alloggiata all'interno del dispositivo di mulinatura. Si è eliminata la frazione con granulometria superiore ai $212 \mu\text{m}$.

Con lo scopo di valutare la buona riuscita del trattamento di diffusione si è a questo punto compiuta, per tutte le miscele, un'ulteriore analisi al granulometro laser e si è condotta un'indagine comparativa tra le distribuzioni prima e dopo trattamento di diffusione. I risultati sono riportati in forma grafica nel seguito.

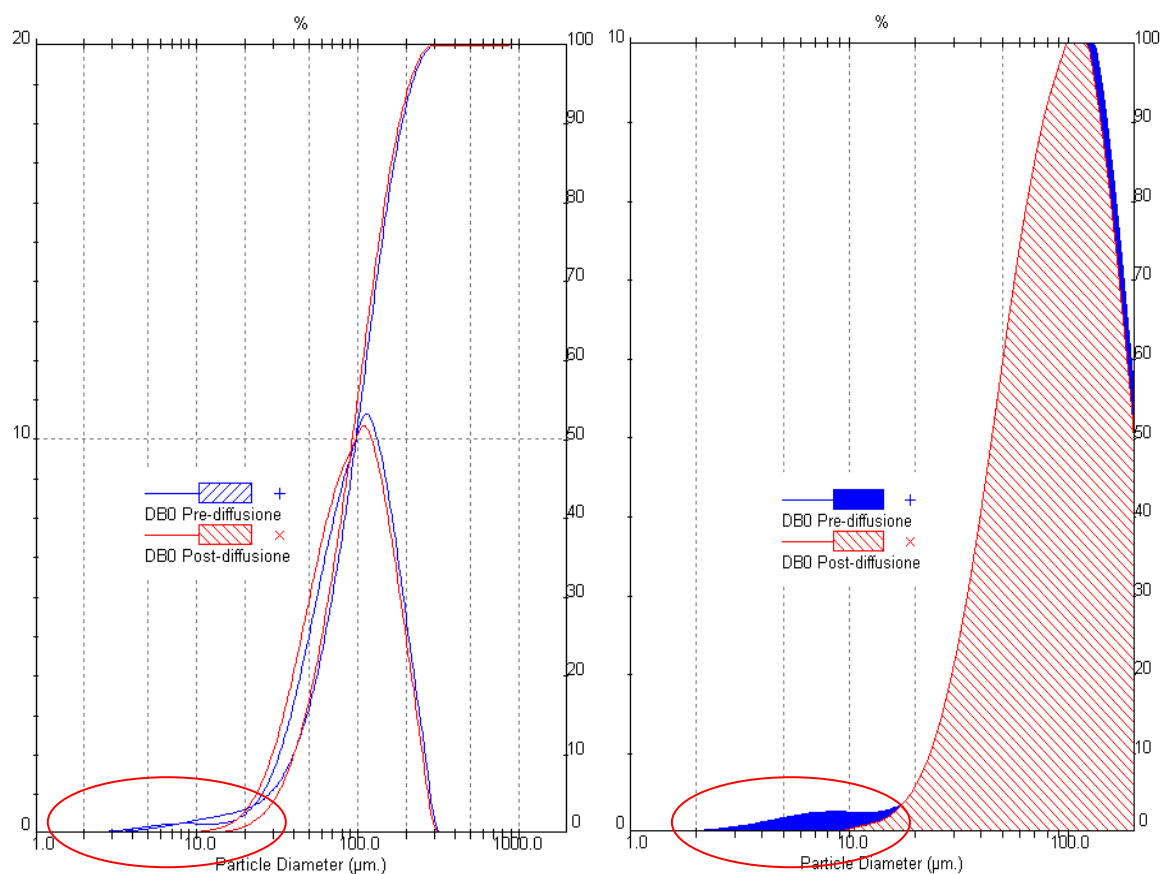


Figura 4.3. Curve granulometriche di confronto prima e dopo diffusione.

- a) Curve cumulate e in frequenza;
 b) Curve in frequenza: particolare alle frazioni più fini.

Come si può notare dai cerchi rossi, il trattamento di diffusione altera la distribuzione agendo pressoché esclusivamente nell'eliminare la frazione più fina, quella cioè legata alla presenza in miscela di particelle finissime ovvero Mo, Cu e Ni. Dopo trattamento di diffusione, tali costituenti formano un tutt'uno con le particelle di polvere base e questo comporta la loro scomparsa dalla distribuzione granulometrica.

Le polveri diffuse rappresentano ora la base per la produzione di miscele che presentino come additivi: grafite, ferrolega contenente manganese e il lubrificante stearato di zinco.

4.3.2 Caratterizzazione della ferrolega FeMnC

La ferrolega in questione è ottenuta, per ragioni più volte rivendicate, attraverso atomizzazione ad acqua. La polvere oggetto di studio è inoltre stata soggetta al seguente ciclo di macinazione: 24 ore in un mulino a palle, 72+45+45 ore nel medesimo mulino con l'aggiunta di barre. Infine è stata setacciata manualmente a 212µm. L'analisi granulometrica è riportata sotto.

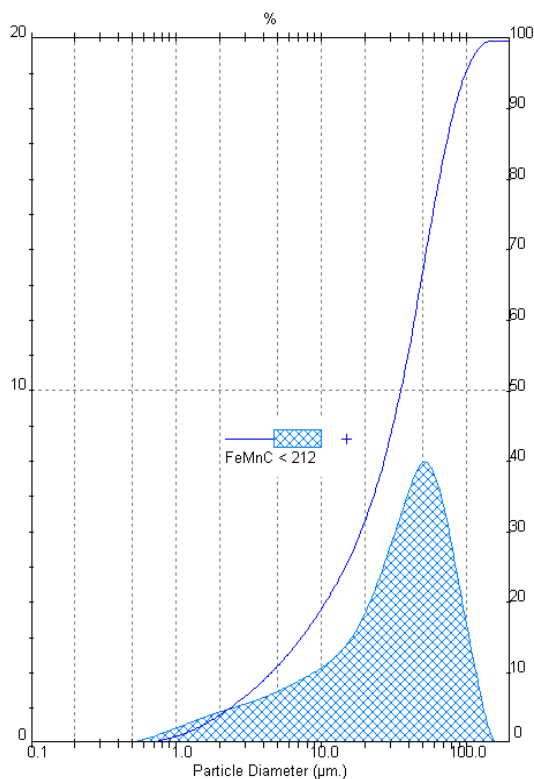


Figura 4.4. Distribuzione granulometrica della ferrolega FeMnC setacciata sotto 212µm.

D_{0,1}	D_{0,5}	D_{0,9}	d.a.
[µm]	[µm]	[µm]	[g/cm ³]
4,52	35,39	83,12	3,34

D_{0,X}: diametro sotto il quale sta il X0% della distribuzione.

d.a.: densità apparente.

Con lo scopo di stabilire la corretta quantità di ferrolega da aggiungere in ciascuna premiscela è indispensabile conoscere l'esatta composizione chimica della lega in termini di carbonio e

manganese. Per farlo si è proceduto ad analisi chimica all'analizzatore LECO, per quel che riguarda il tenore di carbonio, e all'ICP, per il manganese. I rispettivi valori sono risultati di 3.39% e 31.8%.

Sulla ferrolega si è inoltre misurato il contenuto di ossigeno con analizzatore LECO, ottenendo come risultato 1.68%. Un così alto contenuto di ossigeno non deve stupire se si riflette sulla tecnica di produzione della ferrolega e sulla composizione chimica della stessa: ferrolega atomizzata ad acqua ad alto contenuto di manganese.

Il complemento a uno è rappresentato dal ferro.

La preparazione delle premiscele ha perciò tenuto conto delle composizioni sin qui misurate:

- Alle polveri diffuse si è aggiunto un contenuto equivalente di ferrolega sulla base del contenuto di manganese in soluzione metallica desiderato;
- a posteriori si è pesata la quantità di grafite (immaginandola pura: 100% di C) che consentisse il raggiungimento del tenore di C in soluzione richiesto in considerazione però dell'ammontare di carbonio fornito dalla stessa ferrolega.

Infine in tutte le miscele si è utilizzato lo 0.8% di stearato di zinco come lubrificante.

Le miscele ottenute sono infine state mescolate in miscelatore a Y per 15min.

4.4 Caratterizzazione delle miscele

In prima istanza, si sono valutate densità apparente e scorrevolezza di tutte le miscele.

Poiché non fondamentali ai fini dello studio, si omettono in questa trattazione i valori misurati relativamente a tali proprietà. Ad ogni modo tutte le premiscele scorrono, attestandosi a valori di scorrevolezza tra i 28s e i 35s. La densità apparente nelle diverse composizioni va da 3.14g/cm³ e 3.24g/cm³.

Fase successiva nella caratterizzazione della polvere è la determinazione delle proprietà al verde ovvero dopo pressatura. In questa fase è d'interesse misurare comprimibilità a 600MPa e resistenza al verde al medesimo livello di pressione.

Per farlo si sono prodotte, per ogni miscela, tre barrette a forma di parallelepipedo alla pressa idraulica. Si opera a pressione di pressatura costante pari a 600MPa ovvero, date le dimensioni della matrice dello stampo, a forza costante pari a 216kN. I provini vengono pesati e misurati in altezza, larghezza e lunghezza al fine di determinarne la densità raggiunta dopo compattazione.

La misura della resistenza del verde viene condotta portando le barrette a rottura mediante flessione in tre punti. I dati sperimentali ottenuti a tal riguardo sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 4.3. Proprietà al verde delle miscele usate nell'esperimento fattoriale.

Miscela	d_{600}	TRS_{green}	Miscela	d_{600}	TRS_{green}	Miscela	d_{600}	TRS_{green}
	[g/cm ³]	[MPa]		[g/cm ³]	[MPa]		[g/cm ³]	[MPa]
1	7,12	14,1	11	7,07	12,3	21	7,09	13,1
2	7,13	14,7	12	7,06	13,2	22	7,06	12,6
3	7,12	13,5	13	7,06	12,5	23	7,10	12,8
4	7,11	14,2	14	7,07	13,3	24	7,07	13,2
5	7,1	12,9	15	7,06	12,1	25	7,08	13,0
6	7,11	13,5	16	7,05	12,4	26	7,12	13,5
7	7,09	12,9	17	7,09	13,9	27	7,09	12,5
8	7,08	13,5	18	7,09	14,8	28	7,11	15,1
9	7,09	13,7	19	7,10	13,5	29	7,09	14,4
10	7,09	14,3	20	7,07	13,1			

Dallo studio fattoriale, cioè trascurando la presenza dei punti assiali presenti nel piano CCD, si possono ottenere i grafici degli effetti:

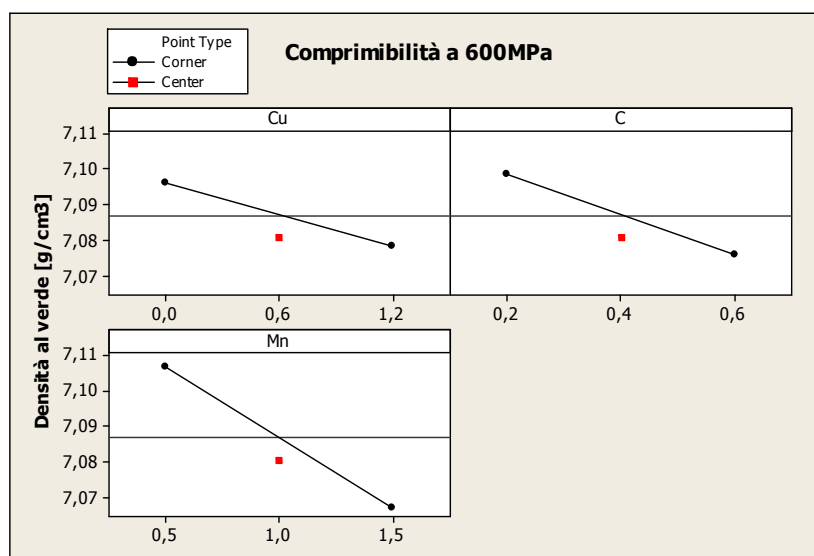


Figura 4.5. Grafico degli effetti principali per la comprimibilità.

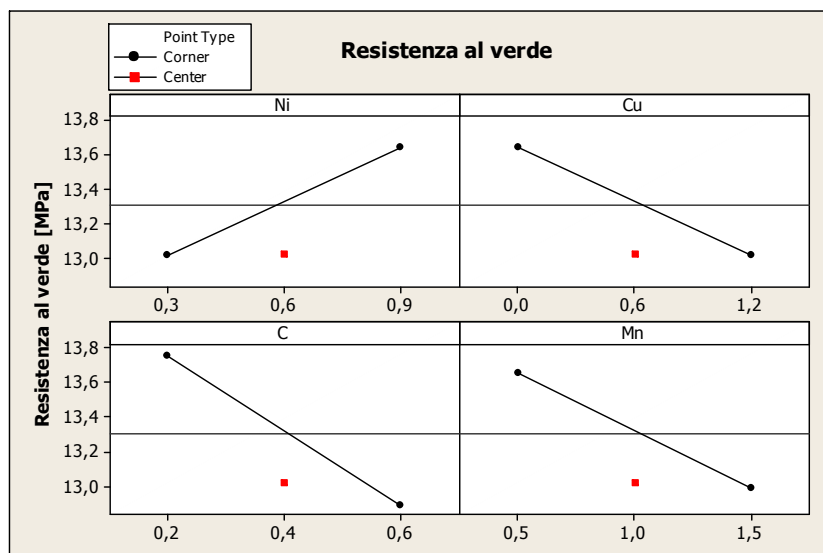


Figura 4.6. Grafico degli effetti principali per la resistenza al verde.

I grafici di cui sopra rappresentano una tipologia di grafici fattoriali e saranno molto ricorrenti nel corso dello studio. Essi esprimono in modo chiaro e semplice quale sia l'effetto di un generico fattore preso in considerazione nell'analisi. Ciascun punto nero è ottenuto mediando i valori sperimentali corrispondenti a un valore fissato (basso o alto) del fattore in oggetto e considerando, per quel livello, tutti gli altri fattori in tutti i livelli in cui possono presentarsi. Dalla pendenza della retta è immediata l'interpretazione dell'effetto dell'elemento. Il punto rosso rappresenta invece il valore sperimentale ottenuto per una prova in cui tutti i fattori sono nel loro stato intermedio: la premiscela realizzata al centro dell'esperimento fattoriale cioè quella con tutti gli elementi in tenore medio tra il valore massimo e minimo arbitrariamente designati. L'importanza di tale valore risiede nella possibilità di individuare graficamente effetti di curvatura, per ovvie ragioni non rintracciabili con il solo studio strettamente fattoriale.

Dal modello generato tramite software, il nickel non pare avere effetto significativo sulla comprimibilità, ragion per cui non se ne è riportato il grafico. Si noti come tutti gli additivi abbiano effetto depressivo sulla comprimibilità, ma l'effetto di gran lunga maggiore è associato alla presenza di manganese e di conseguenza della ferrolega. Questo era facilmente pronosticabile: le particelle dure e fragili di FeMnC ostacolano un alto grado di compattazione essendo pressoché indeformabili. Si osservi inoltre la linearità nella risposta descritta graficamente dalla vicinanza del punto al centro al segmento che unisce valore massimo e minimo. In questo caso l'approccio con superficie di risposta è superfluo poiché il fattoriale di per sé fornisce già sufficienti informazioni.

La stessa cosa non si può invece sostenere per la resistenza al verde. In questo caso infatti il punto centrale è significativamente scostato dalla condizione di linearità. Tutti gli elementi hanno effetto, sebbene l'intervallo di variazione sia piuttosto contenuto e in definitiva trascurabile. Si presentano in questo caso due interazioni di secondo ordine significative:

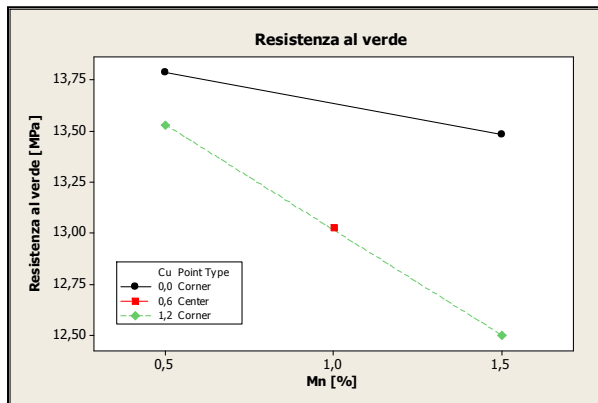


Figura 4.7. Grafico dell'interazione Cu-C sulla resistenza al verde.

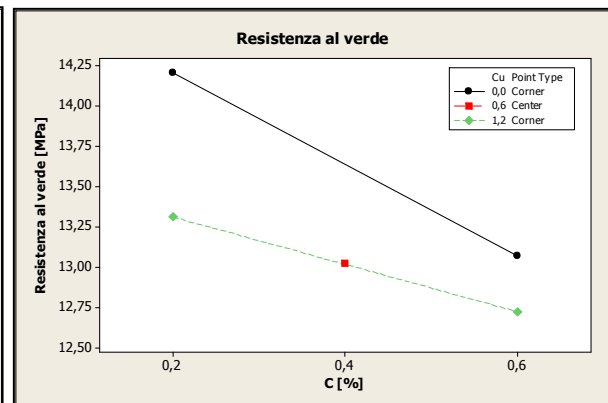


Figura 4.8. Grafico dell'interazione Cu-Mn sulla resistenza al verde.

A parità di nickel e carbonio, la resistenza scende maggiormente al diminuire del tenore di rame (figura 4.7). A parità di nickel e manganese, la resistenza cala maggiormente al crescere del tenore di rame (figura 4.8).

Data la presenza di curvatura, è utile ed efficace applicare il metodo della superficie di risposta facendo uso anche dei punti assiali sinora trascurati. Il modello che descrive il comportamento del sistema DB0 nell'intervallo delle composizioni analizzate è risultato essere il seguente:

$$TRS_{green} = 14.4 - 12 * Ni - 0.3 * Cu + 8.3 * C + 2.9 * Mn + 10.9 * Ni^2 - 13.8 * C^2 - 1.6 * Mn^2 + 1.1 * Cu * C - 0.6 * Cu * Mn$$

Disponendo del modello matematico, non è difficile stimare il comportamento del materiale per composizioni chimiche diverse da quelle prodotte. Molto utili per gli scopi successivi sono i grafici isoproprietà: essi riportano le linee a resistenza costante in funzione di due elementi della polvere scelti. Se ne riporta uno come esempio in cui si valuta, a Ni=0.6% e C=0.2%, l'andamento della resistenza in funzione di Cu e Mn.

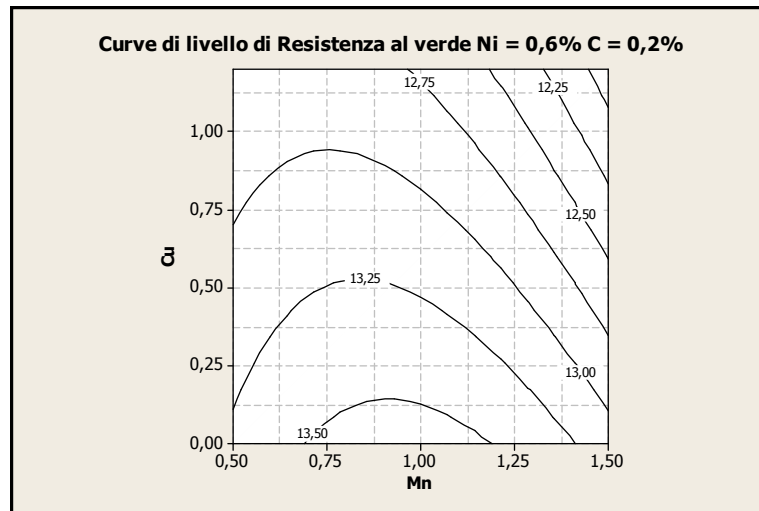


Figura 4.9. Curve di livello della resistenza del sinterizzato fissando Ni = 0.6% e C = 0.2%.

Si rimarca la completa assenza di linearità della resistenza rispetto ai fattori analizzati.

L'ultima fase fondamentale di caratterizzazione delle premiscele è la valutazione delle proprietà del sinterizzato: densità del sinterizzato, variazione dimensionale, durezza e resistenza.

Dapprima è necessario realizzare cinque barrette per ciascuna miscela alla pressa: se ne producono cinque perché è richiesta una dimensione campionaria sufficiente ad abbattere la variabilità intrinseca nella misurazione di tutte le proprietà dopo sinterizzazione. A differenza di quanto fatto per il "verde" però, in questa fase si deve operare a densità di pressatura costante per evitare la contaminazione nei risultati dopo sinterizzazione della comprimibilità delle miscele. Si è deciso di lavorare a densità di $7.10 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$. Ciò significa che per ogni composizione chimica si deve ricercare la pressione di pressatura idonea, in funzione della comprimibilità, al raggiungimento della densità desiderata.

Le 145 barrette devono essere pesate e misurate poiché tali valori saranno essenziali per verificare la variazione di densità e dimensionale indotta dalla sinterizzazione.

La sinterizzazione è stata eseguita in un forno a nastro impostando i seguenti parametri:

- Tempo in zona calda: 30min;
- Temperatura in zona calda: 1120°C;
- Velocità di raffreddamento: 0.8°C/s;
- Atmosfera: H₂-N₂-CH₄ (300-500,750,1000-50 l/h) corrispondente a 10% H₂, 90% N₂ 1-2% CH₄.

L'atmosfera consta oltre che di H₂ e N₂ anche di metano. La scelta risiede nel fatto che la superficie dei provini tende, nel corso del trattamento termico, a subire una sostanziale decarburazione superficiale. L'uso di metano consente di contenere questo fenomeno alquanto indesiderato.

Le barrette sono alloggiare in vaschette in rete d'acciaio. L'elevato numero di barrette unito alla penuria di vaschette ha costretto a eseguire il trattamento in due infornate successive. Questo si traduce inevitabilmente in una variabilità delle proprietà piuttosto elevata e certamente maggiore rispetto a quella imputabile al comportamento del materiale: essa contiene, infatti, anche la variabilità indotta dalle non costanti condizioni all'interno del forno. Poiché lo studio è puramente comparativo, quest'effetto può a buon titolo essere trascurato purché tutte le miscele abbiano lo stesso numero di provini nelle due diverse infornate. All'interno della stessa infornata la posizione del provino nel forno influenza il processo di sinterizzazione. Per limitare l'incidenza di ciò sulle proprietà comparative tra polveri, si è randomizzata la posizione di tutti i provini di ciascuna miscela all'interno di ogni infornata.

A termine della cottura i campioni sono stati pesati e misurati nuovamente.

Una delle proprietà più rilevanti è senza dubbio la variazione dimensionale. Essa può essere intesa come variazione rispetto alla dimensione del pressato (*Sinter-to-Green*) oppure rispetto alla dimensione dello stampo in cui la pressatura ha avuto luogo (*Sinter-to-Die*). Nel primo caso s'indagano le caratteristiche più strettamente metallurgiche della polvere mentre nel secondo la misura riscontra un maggior interesse progettuale. Conoscendo, infatti, la variazione tra stampo e sinterizzato è immediata la progettazione dello stampo, note le dimensioni dell'oggetto finito da produrre. Le due misure si differenziano esclusivamente per ciò che accade tra pressatura ed estrazione del pezzo dallo stampo: il ritorno elastico (*springback*). La sua entità è determinata in larga misura dal tipo di lubrificante impiegato e dalla pressione di pressatura applicata. Poiché nello studio il lubrificante è il medesimo in tutte le miscele e la pressione di pressatura simile (si tratta di materiali affini) usare l'una o l'altra misura non fa differenza. In ragione tuttavia del maggior interesse prestato dalla clientela ai dati tecnologici relativi alle variazioni dimensionali rispetto allo stampo, d'ora in poi in tutto l'elaborato, menzionando le variazioni dimensionali, in assenza di altre specificazioni, ci si riferirà implicitamente ai valori rispetto allo stampo.

Tabella 4.4. Variazioni dimensionali rispetto allo stampo dei provini ottenuti dalle miscele usate nell'esperimento fattoriale.

Miscela	D.C.(SINTER-DIE)	Miscela	D.C.(SINTER-DIE)	Miscela	D.C.(SINTER-DIE)
	[%]		[%]		[%]
1	0,04	11	0,37	21	0,20
2	0,04	12	0,42	22	0,30
3	0,28	13	0,31	23	0,16
4	0,28	14	0,35	24	0,34
5	0,11	15	0,47	25	0,24
6	0,12	16	0,52	26	0,25
7	0,33	17	0,24	27	0,29
8	0,34	18	0,25	28	0,16
9	0,15	19	0,15	29	0,14
10	0,21	20	0,37		

DB1
DB2

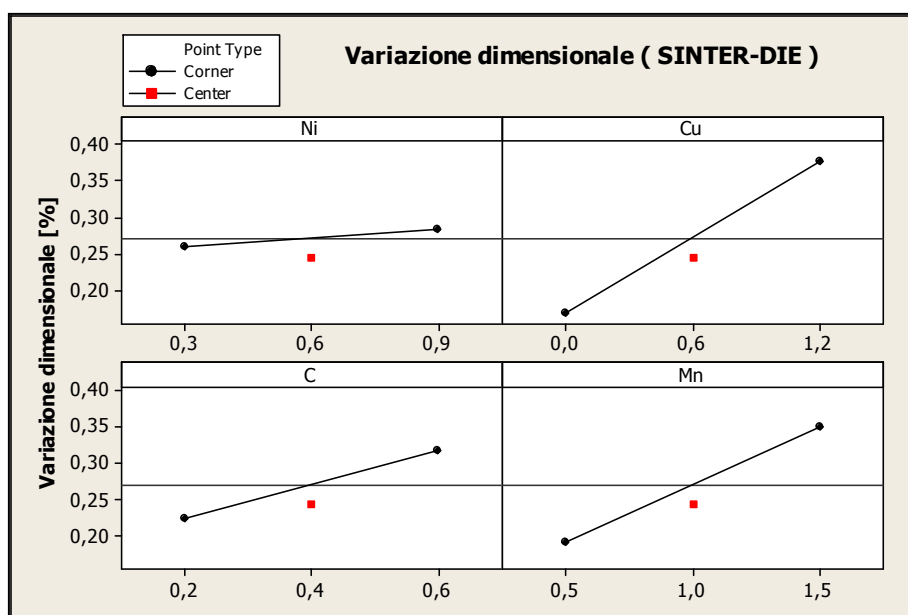


Figura 4.10. Grafico degli effetti principali per le variazioni dimensionali.

Dal grafico degli effetti di figura 4.10 si evidenzia un'azione dilatante per tutti gli elementi fatta eccezione per il nickel. L'effetto notevolmente più rilevante è quello del rame; a seguire il manganese. Per entrambi ciò è determinato dalla formazione di fase liquida in sinterizzazione; in tal modo l'elemento diffonde a bordo grano provocando il rigonfiamento della particella ⁽¹³⁾.

Nel caso del manganese sussiste un altro meccanismo di trasferimento in sinterizzazione: la diffusione via fase gas. L'alta tensione di vapore permette all'elemento di passare in fase gas e ri-depositarsi altrove, ad esempio a bordo grano. Sebbene i dati sperimentali non lo mettano in luce, è diffusa in letteratura la consapevolezza che il nickel abbia effetto restringente. Il fatto che quest'effetto, noto e dato per assodato, non sia emerso nell'indagine, si ritiene imputabile al fatto che la modesta entità del fenomeno, causata dallo stretto intervallo di variazione nel contenuto di nickel (0.3-0.9%), venga dominato dalla variabilità sperimentale.

Lo studio con superficie di risposta al software Minitab ha prodotto il seguente modello:

$$D.C. = -0.19 - 0.04 * Ni - 0.15 * Cu + 0.10 * C + 0.04 * Mn + 0.08 * Cu^2 + 0.08 * Ni * Mn - 0.08 * Cu * C - 0.04 * Cu * Mn + 0.16 * C * Mn$$

Per le applicazioni cui sono destinati oggetti in acciaio ottenuti mediante metallurgia delle polveri, una proprietà fondamentale è la durezza. Con durometro Brinell si sono misurate le durezze dei provini. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Tabella 4.5. Durezza dei provini ottenuti dalle miscele usate nell'esperimento fattoriale.

Miscela	Durezza [HB]	Miscela	Durezza [HB]	Miscela	Durezza [HB]
1	129	11	186	21	173
2	151	12	194	22	189
3	163	13	187	23	163
4	173	14	199	24	195
5	151	15	201	25	185
6	171	16	212	26	161
7	176	17	186	27	181
8	184	18	188	28	195
9	164	19	171	29	208
10	174	20	188		

← DB1

← DB2

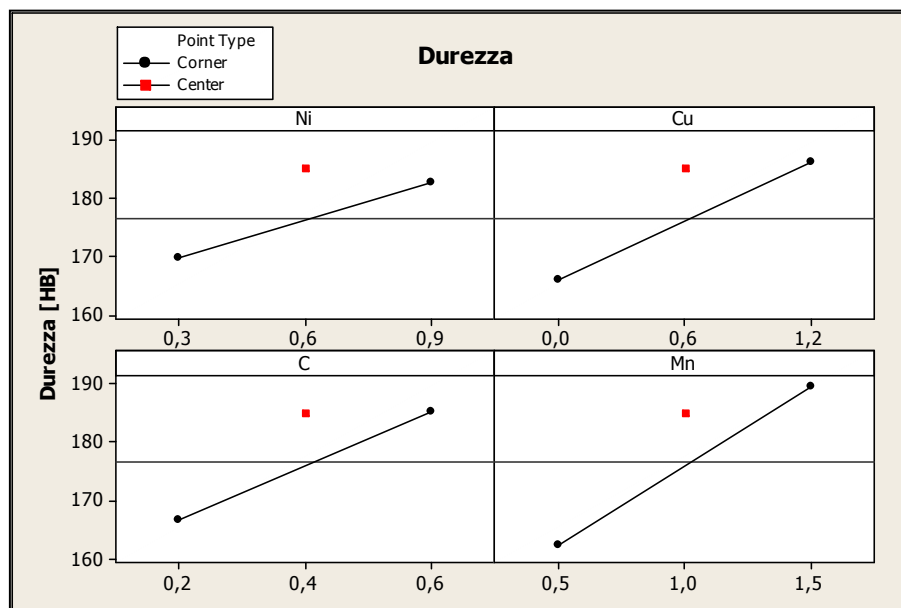


Figura 4.11. Grafico degli effetti principali per la durezza.

Com'era logico attendersi tutti gli elementi in lega aumentano la durezza: si tratta di rafforzamento per soluzione solida. A questo, però, nel caso degli acciai, va aggiunto anche il rafforzamento per comparsa della fase martensitica: non a caso l'incremento è maggiore nell'ordine da Ni (basso incremento di temprabilità), Cu, C e Mn (grande contributo alla temprabilità). Sull'effetto microstrutturale dei diversi alliganti si tornerà nel dettaglio più avanti potendo disporre di micrografie selezionate a questo scopo. Nel caso specifico di pezzi P/M, inoltre, la durezza cresce al diminuire della frazione di porosità: anche in virtù di ciò si manifesta l'aumento suddetto.

Il modello risultante è quello proposto sotto. Se ne dà anche una rappresentazione grafica tramite curve di livello in figura 4.12.

$$\text{Durezza} = 88.85 + 19.33 \cdot \text{Ni} + 16.52 \cdot \text{Cu} + 45.34 \cdot \text{C} + 81.03 \cdot \text{Mn} - 26.55 \cdot \text{Mn}^2$$

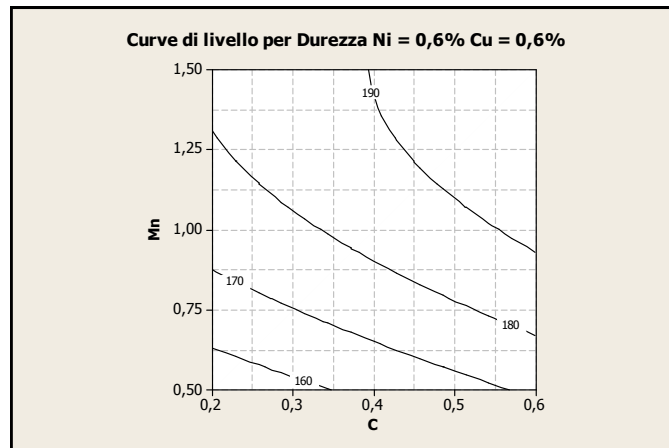


Figura 4.12. Curve di livello per la durezza. Ni = 0.6% Cu = 0.6%.

Dai valori sopra riportati si nota come le durezza del DB1, sia a basso sia ad alto carbonio, sono ben raggiungibili da alcune miscele tra quelle realizzate: ciò è confortante con l'intento di individuare delle composizioni chimiche in grado di proporre le stesse prestazioni.

Al contrario il DB2 mostra durezza molto elevate avvicinabili solo in composizioni con alto contenuto di tutti gli alliganti, soprattutto manganese. Questo punto in particolare diventa cruciale in quanto, come si descriverà meglio nel prosieguo, un alto contenuto di manganese non è compatibile con basse variazioni dimensionali (come sono quelle del DB2) e con sufficienti resistenze meccaniche.

Ultimo stadio nella caratterizzazione dei pezzi sinterizzati è la misura della resistenza meccanica. Si è fatto attraverso prove di flessione in tre punti.

In risultati ottenuti in questa fase, sono riportati in tabella 4.6.

Tabella 4.6. Resistenza del sinterizzato di provini ottenuti dalle miscele usate nell'esperimento.

Miscela	TRS _{sinter} [MPa]	Miscela	TRS _{sinter} [MPa]	Miscela	TRS _{sinter} [MPa]
1	676	11	695	21	739
2	734	12	714	22	601
3	730	13	446	23	811
4	806	14	438	24	623
5	693	15	472	25	793
6	786	16	476	26	909
7	714	17	750	27	951
8	761	18	747	28	948
9	741	19	736	29	1087
10	757	20	707		

DB1

DB2

Ciò che emerge dai valori sperimentali è che la resistenza dei campioni DB0 è nettamente inferiore rispetto ai valori esibiti da DB1 e ancor più dal DB2. Solo alcune composizioni mostrano una resistenza discreta che tuttavia non supera gli 811MPa.

Seguono il grafico degli effetti principali e quello di un'interessante interazione emersa.

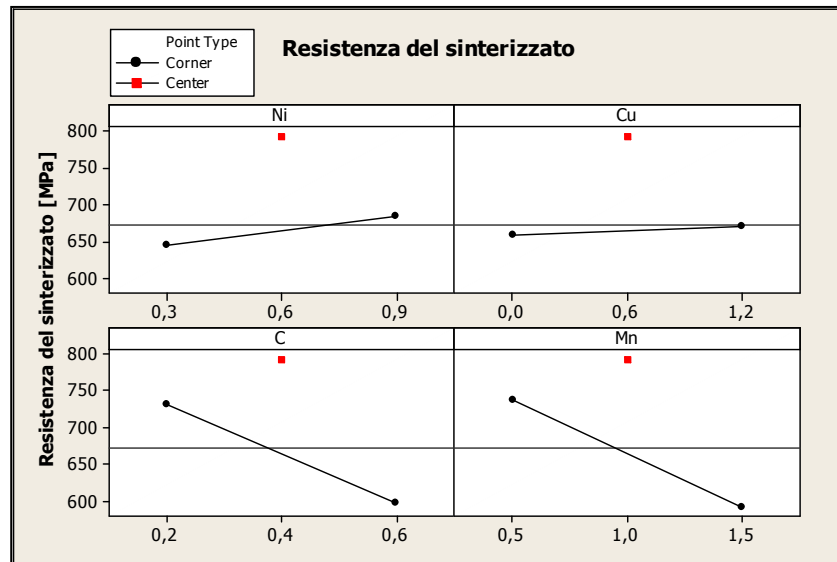


Figura 4.13. Grafico degli effetti principali per la resistenza del sinterizzato.

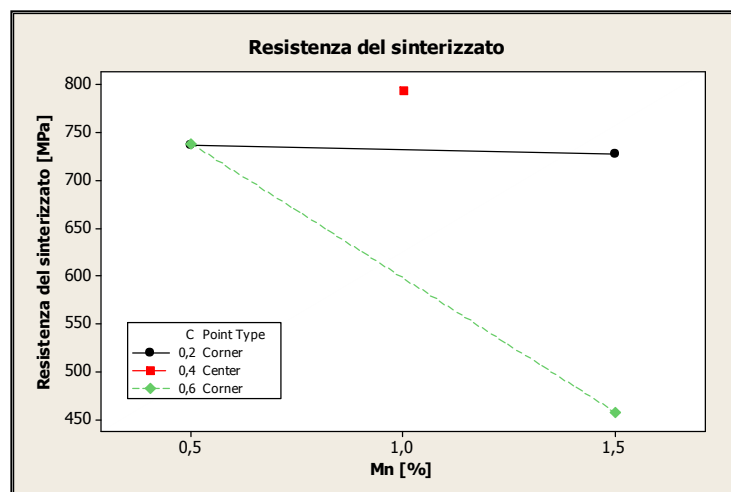


Figura 4.14. Grafico dell'interazione C-Mn sulla la resistenza del sinterizzato.

Il primo grafico mostra andamenti molto interessanti da cui si evince un forte allontanamento da profili lineari: il punto al centro si scosta moltissimo dalla condizione attesa di linearità. L'importanza della curvatura nel comportamento del materiale è tanto più rilevante se si considera che la parabola presenti concavità verso il basso cosicché la resistenza dapprima

crece, raggiunge un punto di massimo e poi cala. In altri termini si mostra un effetto di abbassamento della resistenza per valori troppo elevati nel contenuto degli alliganti. Il concetto di "troppo" può, e deve, essere ridiscusso e definito quantitativamente con l'ausilio della superficie di risposta. Di questo risultato va tenuto conto giacché non si potranno ammettere, in fase di ottimizzazione, percentuali troppo spinte di elementi di lega: il tutto si traduce in una maggiore difficoltà nell'ottimizzazione stessa.

Il grafico che si riferisce all'interazione esistente tra carbonio e manganese (figura 4.14) consente di avanzare un'ipotesi sulla ragione per la quale l'andamento della resistenza è parabolico. Anzitutto va notato come l'interazione sia distruttiva: a bassi tenori di carbonio la resistenza non varia incrementando il tenore di manganese; ad alto tenore di carbonio, al contrario, la resistenza crolla decisamente aumentando il contenuto di manganese; il punto al centro, caratterizzato da quantità medie sia di carbonio sia di manganese, mostra resistenza superiore a entrambi i casi precedenti.

Alla luce di ciò si può affermare la presenza di un significativo effetto infragilente determinato presumibilmente (l'analisi metallografica sarà di supporto a questa ipotesi) dalla formazione di martensite. Perciò ad alto carbonio, ove la martensite che si forma è contraddistinta da alta tetragonalità ed è perciò fragile, un aumento nel tenore dell'elemento maggiormente efficace nell'aumentare la temprabilità e quindi la frazione di martensite (il manganese) si traduce in un massiccio infragilimento del materiale. Ci si aspetterebbe un effetto contrario a basso carbonio ove l'aumento del manganese si supporrebbe possa fornire un rafforzamento del materiale. Questa questione viene in realtà risolta nel successivo studio con superficie di risposta. Alle caratteristiche di fragilità si aggiunga poi che la trasformazione martensitica provoca un tensionamento meccanico del materiale a causa dell'espansione volumetrica che si accompagna sempre alla trasformazione austenite-martensite. Le tensioni residue, tanto maggiori quanto maggiore è la frazione martensitica, si sovraimpongono alla sollecitazione meccanica applicata dall'esterno determinando minori caratteristiche resistenziali.

La non-linearità nella risposta rende indispensabile l'approccio con RSM.

Il modello ottenuto al software è molto complesso:

$$\text{TRS}_{\text{inter}} = 276 + 157 \cdot \text{Ni} + 151 \cdot \text{Cu} + 1966 \cdot \text{C} + 271 \cdot \text{Mn} - 1819 \cdot \text{C}^2 - 853 \cdot \text{C} \cdot \text{Mn} + 295 \cdot \text{Cu} \cdot \text{C} \cdot \text{Mn} - 102 \cdot \text{Ni} \cdot \text{Mn} - 149 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Mn} - 284 \cdot \text{Cu} \cdot \text{C}$$

Si noti la presenza di un termine quadratico con coefficiente negativo; non a caso, con riferimento al discorso precedente sull'effetto infragilente, riguardante proprio il carbonio. Si osservi inoltre il termine d'interazione tripla Cu-C-Mn il quale indica una dipendenza dell'interazione doppia C-Mn dal contenuto di rame ed è la responsabile dell'andamento disatteso della resistenza a basso tenore di carbonio nel grafico 4.14.

Facendo uso del modello ottenuto, risultato affidabile in termini di significatività statistica, si può valutare questo punto graficamente in modo chiaro.

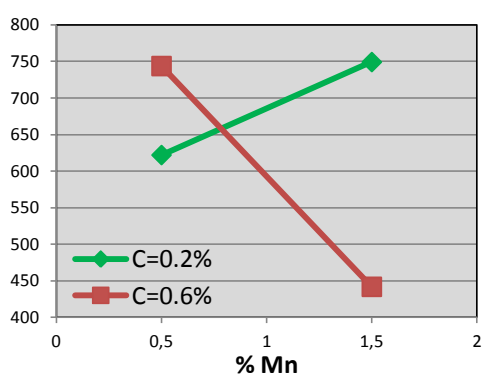


Figura 4.15. Interazione C-Mn sulla resistenza del sinterizzato. $Cu = 0.0\%$

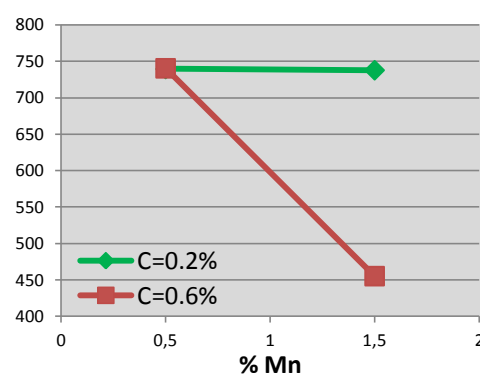


Figura 4.16. Interazione C-Mn sulla resistenza del sinterizzato. $Cu = 0.6\%$

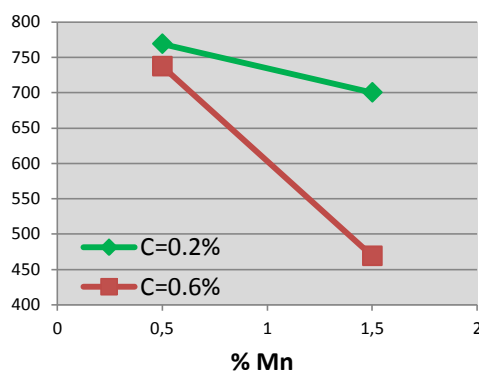


Figura 4.17. Interazione C-Mn sulla resistenza del sinterizzato. $Cu = 1.2\%$

I tre grafici soprastanti riportano l'interazione C-Mn al variare del contenuto di Cu. Si noti ora come, a basso rame, l'interazione è quella attesa cioè a basso carbonio l'aumento di manganese dà sostanziali benefici in termini di resistenza. Al contrario ad alto rame, per ogni livello di carbonio, il manganese ha effetto negativo. Si può perciò concludere che è la presenza dell'interazione tripla Cu-C-Mn a determinare nel grafico 4.14 un andamento disatteso dell'interazione C-Mn.

Con i successivi grafici, realizzati con l'ausilio del software Matlab, si vuol dare maggior chiarezza ai concetti d'infragilimento e d'interazione tripla, enunciati in precedenza. Si desidera inoltre fornire degli andamenti che saranno essenziali per la determinazione delle migliori composizioni chimiche nella fase successiva.

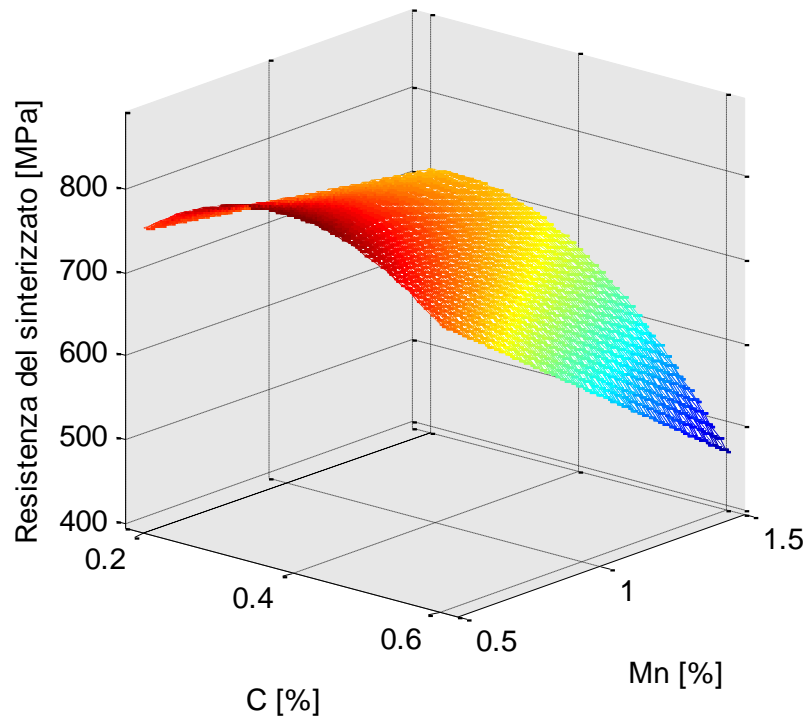


Figura 4.18. Andamento della resistenza del sinterizzato con carbonio e manganese.

In figura si palesa chiaramente l'effetto combinato di C e Mn sulla resistenza: realizzare una miscela con contenuti elevati e compresenti di carbonio e manganese è impensabile.

Dal modello si evidenzia altresì l'interazione Cu-Mn che, al pari di quella C-Mn, deve essere analizzata in profondità sempre tenendo ben presente l'effetto della già citata interazione tripla.

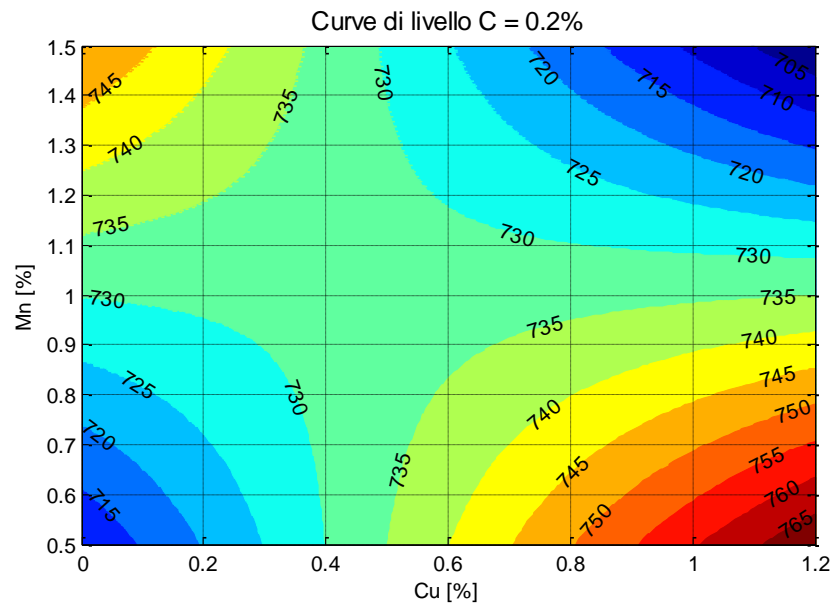


Figura 4.19. Curve di livello della resistenza del sinterizzato a Ni = 0.6% C = 0.2%.

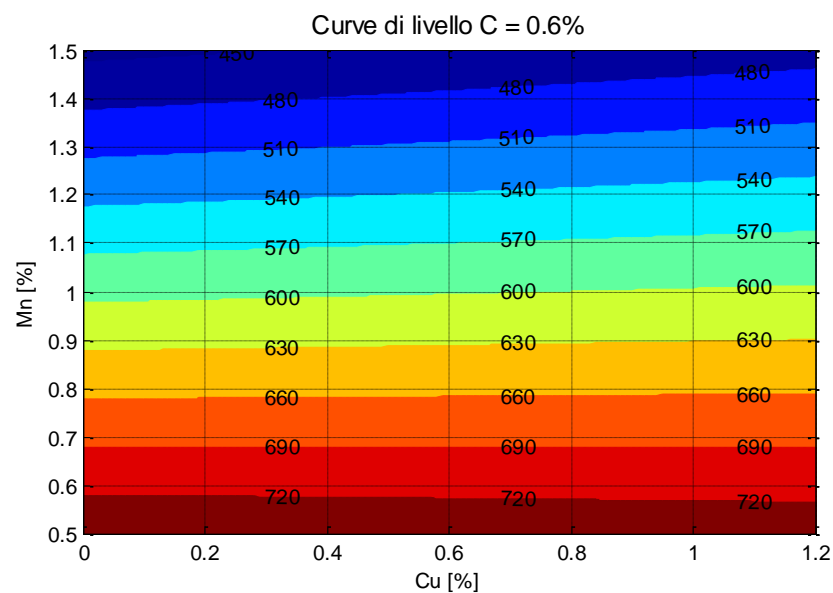


Figura 4.20. Curve di livello della resistenza del sinterizzato a Ni = 0.6% C = 0.6%.

Si rivela che a basso carbonio esiste un'interazione distruttiva tra rame e manganese: ciò significa che valori contemporaneamente bassi o alti di entrambi gli alliganti comportano cali di resistenza; c'è altresì da dire che le variazioni in termini assoluti nella resistenza sono comunque piuttosto basse. Ad alto carbonio invece persiste l'effetto negativo del manganese nel ridurre la resistenza ma non si mostra alcuna influenza del rame nel mitigare il fenomeno.

In tal caso, al contrario del precedente, le variazioni negative in resistenza sono molto importanti.

Da un punto di vista metallurgico le evidenze ottenute sono interpretabili in questo modo:

1. Ad alto carbonio la fragilità arrecata al materiale dalla presenza di martensite fortemente tensionata determina l'impossibilità di trovare benefici attraverso l'introduzione di manganese: la frazione di martensite aumenta col manganese ma, essendo questa particolarmente fragile, la resistenza cala;
2. A basso carbonio il manganese aumenta di per sé la resistenza come atteso sebbene sia presente un effetto di depressione sulla resistenza determinato stavolta dal rame. Anche se di difficile comprensione metallurgica, il rame, che certamente alliga la fase martensitica formatasi, produce, in tenori elevati, un effetto analogo a quello del carbonio: il risultato è che è proficuo introdurre molto manganese solo con tenori contestualmente moderati di carbonio e rame.

Al termine delle riflessioni sull'effetto competitivo di Cu, C e Mn resta da far notare che i migliori valori di resistenza si conseguono a contenuti medi di carbonio. L'intervallo di carbonio ottimale si sposta sempre più in basso al crescere del manganese. Minore è il contenuto di manganese, più elevata è la resistenza. Più elevato è il contenuto di rame, maggiore è la resistenza o, detto in altri termini, maggiore è l'estensione dell'intervallo di carbonio ammissibile. Si riporta come dimostrazione di ciò il grafico delle curve di livello per Mn e C.

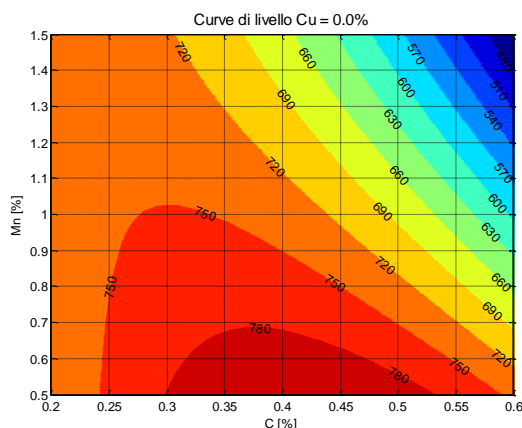


Figura 4.21. Curve di livello della resistenza del sinterizzato.
Ni = 0.6% Cu = 0.0%

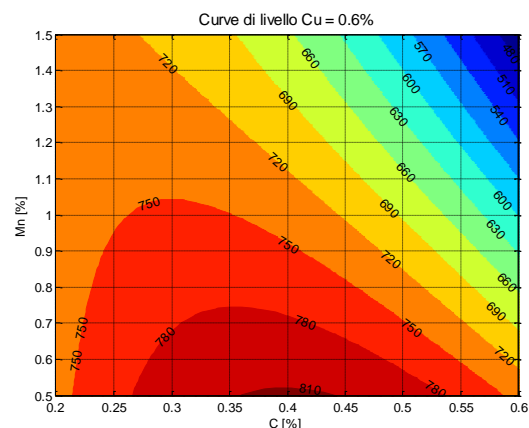


Figura 4.22. Curve di livello della resistenza del sinterizzato.
Ni = 0.6% Cu = 0.6%

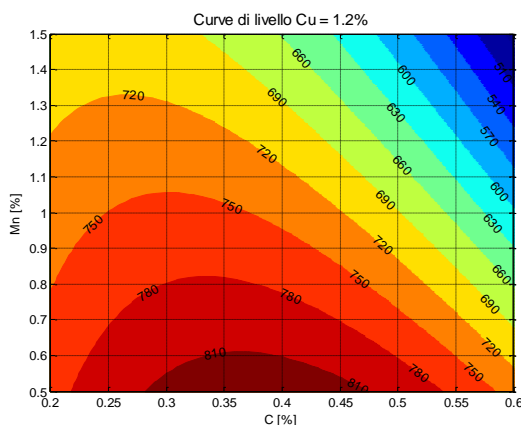


Figura 4.23. Curve di livello della resistenza del sinterizzato.
Ni = 0.6% Cu = 1.2%

Questo, pur consci delle possibili difficoltà nell'utilizzo di elementi interagenti in modo così forte, fa ben sperare relativamente alla possibilità di utilizzare il manganese. Se ben dosato, infatti, si dimostra apportare dei forti benefici in termini di durezza senza pregiudicare eccessivamente la resistenza: laddove se ne introducano quantità moderate (mai superiori all'uno per cento) la variazione di resistenza, rispetto ai valori massimi conseguibili, non è superiore a 30MPa.

Infine, si vuol dar misura all'effetto del nickel. Si usano allo scopo curve parametriche nel tenore di manganese e carbonio.

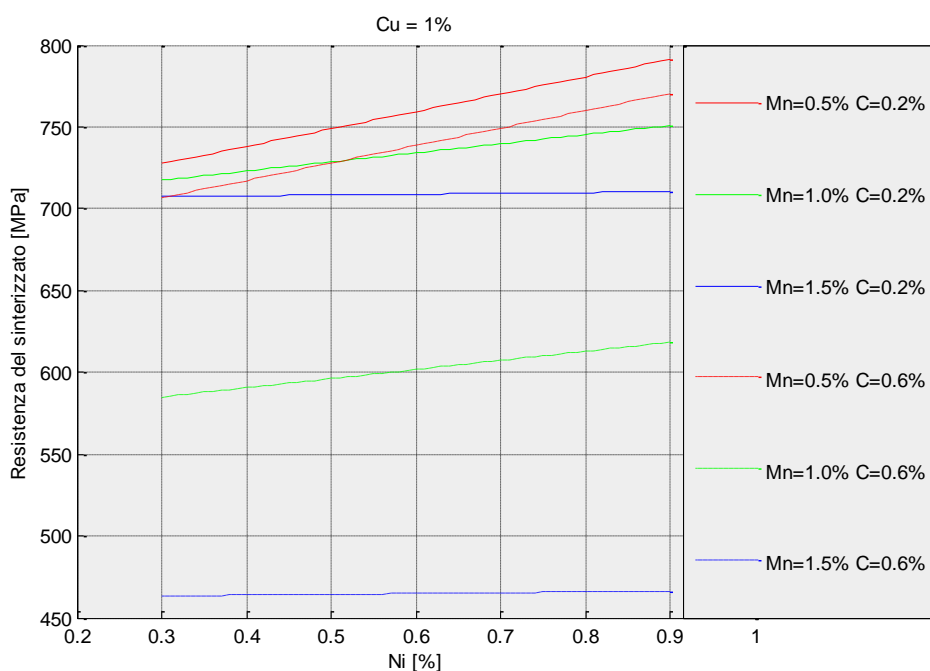


Figura 4.24. Andamento della resistenza del sinterizzato con il tenore di nickel.
 Curve parametriche in C e Mn.

Si osserva che, fatta eccezione per la situazione con massimo contenuto di manganese ove sembra avere effetto molto limitato, il nickel, in tutte le altre circostanze, porta un aumento della resistenza. Si noti tuttavia che l'incremento apportato dal nickel è trascurabile in confronto al crollo di resistenza che si mostra in presenza di contestuali elevati valori di manganese e carbonio.

Quello che di fondamentale scaturisce dall'analisi è il più volte citato effetto d'infragilimento. Questo è il responsabile delle basse prestazioni resistenziali dei provini con alto contenuto in alliganti e, si può supporre, sia anche il motivo per il quale la resistenza dei provini DB0 è in generale inferiore a quella di DB1 e DB2.

4.5 Analisi metallografica

Uno studio completo ed esaustivo sull'effetto di diversi additivi sulle proprietà delle miscele non può prescindere da un'adeguata caratterizzazione metallurgica attraverso il microscopio ottico metallografico. Con lo scopo di evidenziare l'effetto di ciascun alligante si sono individuati i provini da testare le cui composizioni sono qui sotto riportate:

Tabella 4.7. Composizioni chimiche selezionate per l'analisi metallografica.
In rosso l'effetto dell'elemento da studiare per ogni coppia di miscele.

	Ni	Mo	Cu	C	Mn	Effetto
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
DB0	0,3	0,5	0,6	0,4	1,0	Ni
	0,9	0,5	0,6	0,4	1,0	
	0,6	0,5	0,0	0,4	1,0	Cu
	0,6	0,5	1,2	0,4	1,0	
	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5	Mn
	0,6	0,5	0,6	0,4	1,5	

A questi sei si sono aggiunti, con ovvio e indispensabile intento comparativo, anche i provini di riferimento: DB1 e DB2 scegliendo per entrambi la composizione con alto contenuto di carbonio.

Tabella 4.8. Composizioni chimiche del DB1 e DB2 selezionate per l'analisi metallografica.

	Ni	Mo	Cu	C	Mn
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
DB1	1,75	0,5	1,5	0,6	0,0
DB2	4,0	0,5	1,5	0,6	0,0

Dapprima è opportuno valutare lo stato della porosità. Per farlo si ricorre semplicemente alla lucidatura dei provini senza attacco chimico e all'osservazione a 100X per avere un'adeguata visione d'insieme.

DB0 0,3Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-1,0Mn



Foto 4.1. 100X. Campione 17.

DB0 0,6Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-0,5Mn



Foto 4.2. 100X. Campione 21.

Le micrografie 4.1 e 4.2 esibiscono buone caratteristiche di porosità. Nello specifico: non si presentano evidenti macropori; la porosità è distribuita senza allineamenti di pori che producano facile nucleazione e propagazione di cricca; i pori sono ben sferoidizzati, non ci sono vertici angolosi che diano concentrazione di tensione. Si sono riportate solo due foto; ogni altro provino ha comunque esibito caratteristiche assolutamente similari.

Come esempio di difetto nella distribuzione della porosità si riporta una foto scattata sul provino 19:

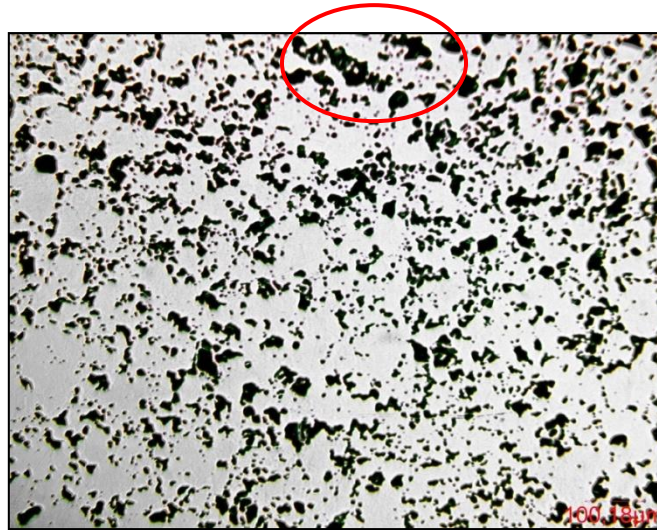


Foto 4.3. 100X. Campione 19.

L'allineamento dei pori nel cerchio rosso costituisce un grave difetto per la resistenza.

La porosità del DB1 è comparabile a quella dei provini DB0. Al contrario il DB2 mostra una porosità di miglior fattura.

DB1 **1,75Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C**

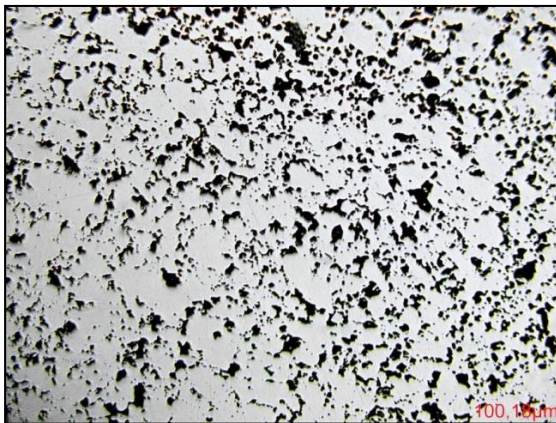


Foto 4.4. 100X. Campione 27.

DB2 **4,0Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C**



Foto 4.5. 100X. Campione 29.

Da ciò si deduce che la resistenza maggiore del DB1 non è ascrivibile a qualche motivo legato alla porosità ma certamente a qualche ragione legata alla microstruttura. Al contrario il DB2 mostra un'eccellente distribuzione della porosità unita a pori sferoidali e soprattutto manifestamente più piccoli rispetto a tutti gli altri casi: la resistenza superiore del DB2 è, quantomeno in parte, derivata dalla miglior porosità.

Dalle micrografie dei provini non attaccati è inoltre possibile rilevare l'eventuale presenza di ossidi non ridotti nel corso della sinterizzazione. Gli ossidi a bordo poro, infatti, limitano la diffusione tra le particelle inibendo in tal modo la crescita dei colli di giunzione. Sono perciò individuabili in quanto si configurano come sottili gusci scuri tra particelle adiacenti ⁽²⁾. Nel caso di studio in alcuna foto è stato possibile riscontrare la presenza di gusci non metallici. Questo fa immaginare perciò che gli ossidi di manganese siano stati ridotti completamente. In realtà lo spessore può essere così piccolo da non poter essere individuato al microscopio ottico pur essendo presente. Senza dubbio comunque il contributo diretto degli ossidi alla riduzione di resistenza meccanica può essere trascurato trattandosi di un materiale con frazione di porosità elevata. D'altro canto il contributo indiretto, legato cioè alla diminuzione delle capacità diffusive del sistema, può arrecare grave danno alla resistenza non consentendo agli alliganti di distribuirsi su distanze sufficientemente grandi.

Le superfici sono state attaccate con Nital 2.

Prima di entrare nel dettaglio nella discussione microstrutturale è utile delineare la natura delle fasi riscontrabili in un metallo ottenuto per *Diffusion-Bonding* nella metallurgia delle polveri ⁽²⁾.

La microstruttura risulta estremamente eterogenea e, invero, complessa nella precisa individuazione delle fasi: la transizione dall'una all'altra, infatti, ha luogo in modo continuo. Inoltre l'eterogeneità nella composizione chimica (conseguenza diretta del processo di diffusione) implica variazioni anche nette nelle fasi stabilizzate dagli elementi di lega. I gradienti nella velocità di raffreddamento contribuiscono a complicare oltremodo la questione: a bordo particella la velocità di raffreddamento è elevata, la conseguenza è la formazione di martensite e bainite; a cuore, al contrario, si concentrano ferrite e perlite in virtù delle più moderate velocità di raffreddamento.

Con scopo illustrativo si riporta una micrografia che include tutte le fasi presenti.

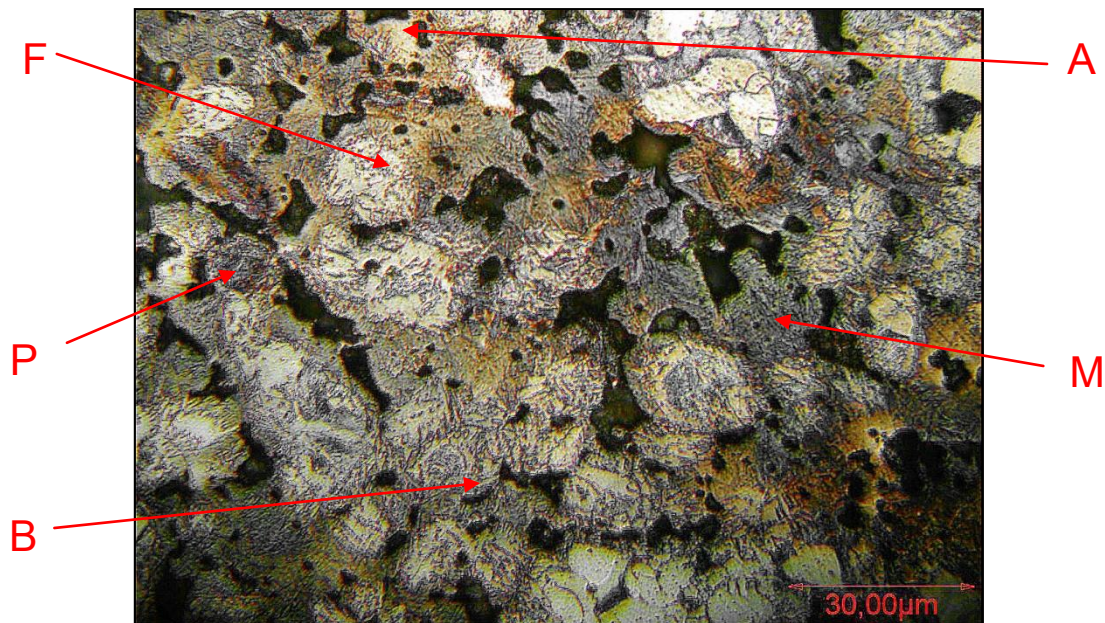


Foto 4.6. 500X. Nital 2.

- F** = ferrite **P** = perlite
B = bainite **A** = austenite
M = martensite

La ferrite si presenta bianca e concentrata a centro della particella ove i limitati tempi di sinterizzazione non consentono l'alligazione.

La perlite si presenta di colore nero e anch'essa tende a essere maggiormente presente ove ci sono meno alliganti ivi diffusi. Poiché i provini DB0 sono tutti a medio-bassi tenori di carbonio, la perlite è scarsa. Al contrario se ne risconterà ampia presenza in DB1 e DB2. Talvolta, data la finezza del costituente microstrutturale perlitico, risulta difficile distinguere la perlite dalla bainite inferiore la quale, a sua volta, è molto somigliante alla martensite massiva (²).

La bainite può essere presente in due forme: come inferiore e come superiore. Quella inferiore è praticamente indistinguibile dalla martensite, mentre quella superiore è largamente presente nelle microstrutture. Essa si presenta ad aghi alternati di ferrite e carburi spesso a bordo grano per il più elevato contenuto di molibdeno (è l'elemento che promuove la trasformazione bainitica).

L'austenite, instabile secondo il diagramma Fe-Fe₃C si manifesta in virtù dell'apporto gamma-geno del nickel. Si presenta di colore molto chiaro, simile alla ferrite ma differisce da questa sia per la posizione (l'austenite è sempre e solo a bordo poro, laddove il tenore di nickel può

essere tale da abbassare la temperatura A_3 sotto l'ambiente) sia per la morfologia che risulta molto più "morbida" nel caso dell'austenite.

La martensite è collocata a bordo poro e può assumere tonalità che vanno dal grigio all'arancione in funzione della composizione chimica: in tutti i casi si riesce sempre a scorgere la tipica struttura ad aghi finissimi. Per rendere evidente ciò si è effettuato un attacco chimico più incisivo con lo scopo di evidenziare la martensite nella sua forma più intima (²).

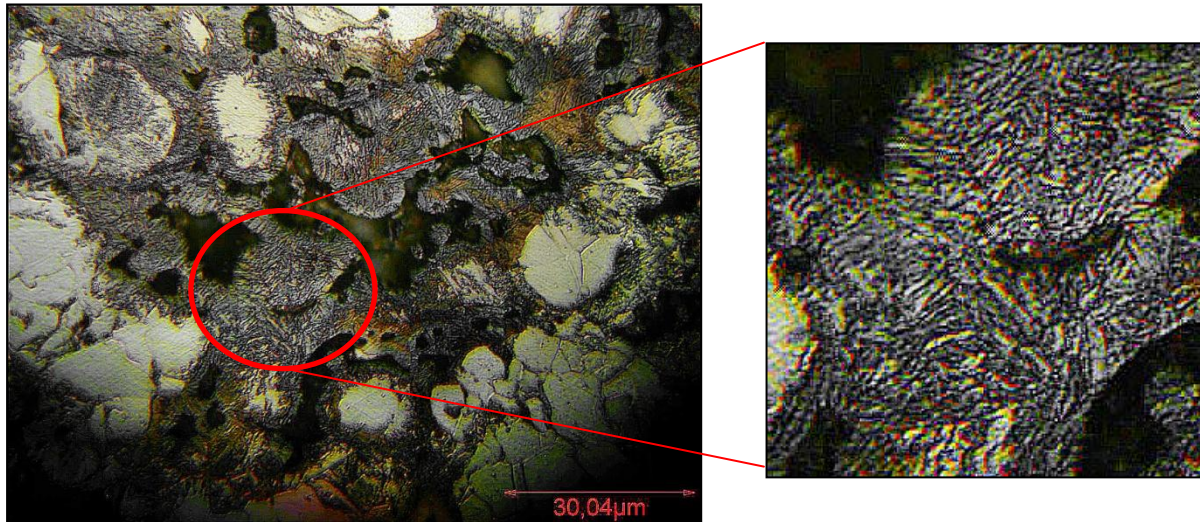


Foto 4.7. 500X. Nital 2.

4.5.1 Effetto del nickel

DB0 **0,3Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-1,0Mn**



Microstruttura con evidenti raggruppamenti di grani ferritici circondati da estese regioni di bainite per lo più superiore. Perlite in tracce presente soprattutto nelle particelle più piccole. Martensite e qualche limitata regione austenitica a bordo poro.

Foto 4.8. 200X. Campione 17. Nital 2.

DB0

0,9Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-1,0Mn



Microstruttura con evidenti raggruppamenti di grani ferritici circondati da estese regioni di bainite per lo più superiore. Perlite in tracce presente soprattutto nelle particelle più piccole. Martensite e zone distribuite di austenite a bordo poro.

Foto 4.9. 200X. Campione 18. Nital 2.

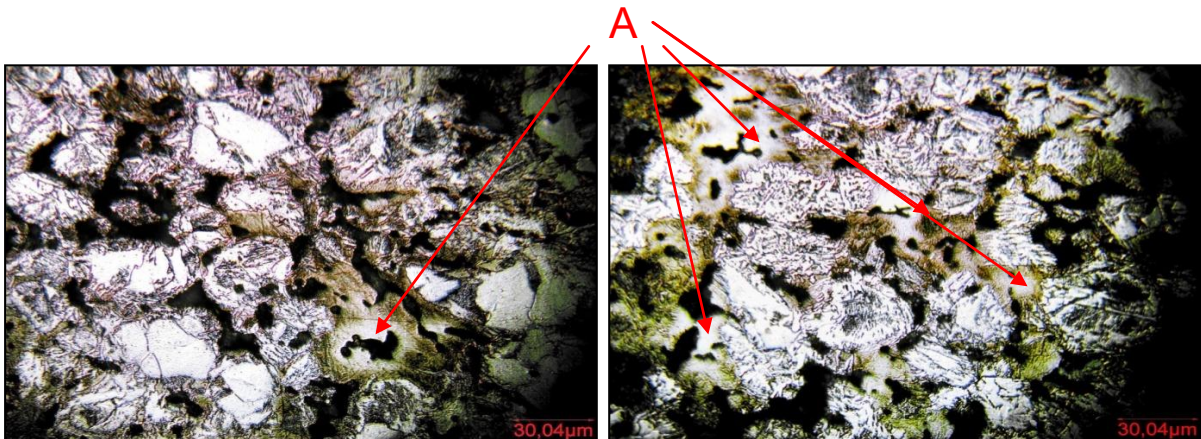


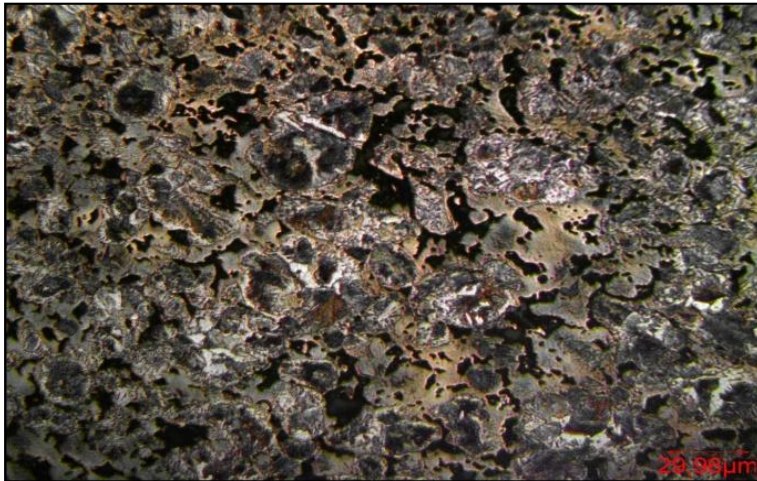
Foto 4.10. 500X. Campione 17. Nital 2.

Foto 4.11. 500X. Campione 18. Nital 2.

Dal confronto tra le prime due micrografie si rileva una netta distinzione nel contenuto di austenite residua. Questo si riconduce all'effetto austenitizzante del Ni. Si noti la presenza di tale fase in corrispondenza ai bordi della particella determinato dalla polvere diffusa di partenza.

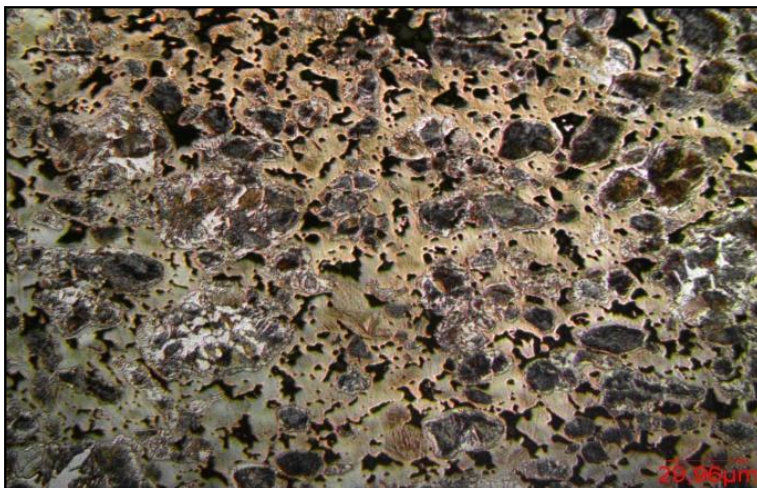
Il meccanismo di alligazione e di sviluppo microstrutturale promosso dal nickel prevede una successione di fenomeni secondo una sequenza di sinterizzazione, diffusione superficiale, diffusione rapida via bordo grano austenitico e infine d'interdiffusione via volume con movimento preferenziale del ferro nel nickel; ragion per cui il processo è lento e l'austenite ritenuta si localizza solo a bordo particella. Il nickel induce inoltre affinazione attraverso la frammentazione delle particelle di ferro. Infine Ni modifica la forma dei pori favorendo la

sferoidizzazione (¹³). Il modo in cui l'austenite si presenta morfologicamente, è infatti cruciale per la proprietà meccaniche: si tratta di una rete tra le particelle che le collega attraverso una fase particolarmente duttile (essendo CFC) e che non produce eccessiva amplificazione dello sforzo grazie agli ampi raggi di curvatura. Un contenuto alto di Ni come si ha nel DB1 e DB2 determina una rete interparticellare senza soluzione di continuità che è in larga misura la responsabile delle elevate prestazioni meccaniche specialmente in termini resistenziali.

DB1**1,75Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C**

Microstruttura caratterizzata da grani di bainite inferiore e superiore e di perlite finissima immersi in matrice martensitica e austenitica.

Foto 4.12. 200X. Campione 27. Nital 2.

DB2**4,0Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C**

Microstruttura caratterizzata da grani di perlite finissima e bainite inferiore immersi in matrice interconnessa martensitica con abbondante quantità di austenite residua.

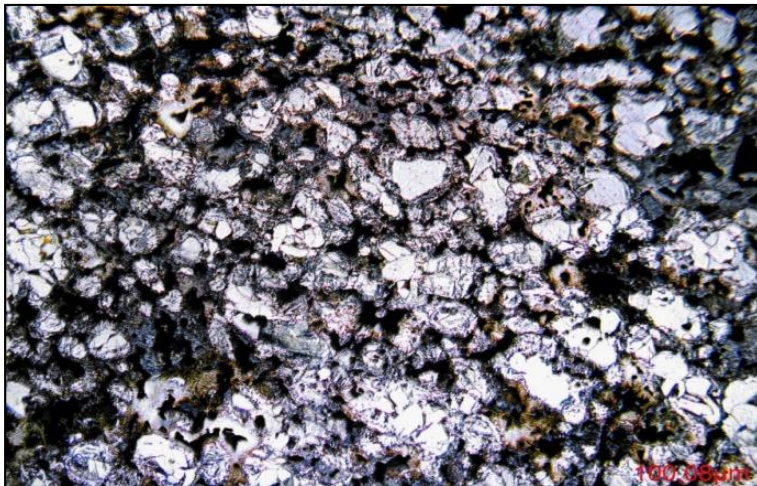
Foto 4.13. 200X. Campione 29. Nital 2.

Le micrografie di DB1 e soprattutto DB2 rivelano le ragioni della maggior resistenza rispetto ai DB0: la microstruttura è molto omogenea ed è caratterizzata da particelle dure, perlitiche, immerse in una matrice tenace di natura martensitico-austenitica. Materiali di questo tipo non risentono di alcun effetto d'infragilimento e di qui discende la più elevata resistenza a flessione.

4.5.2 Effetto del rame

DB0

0,6Ni-0,5Mo-0,0Cu-0,4C-1,0Mn



Microstruttura con evidenti raggruppamenti di grani ferritici circondati da estese regioni di bainite inferiore e superiore. Perlite in tracce presente soprattutto nelle particelle più piccole. Martensite e qualche regione austenitica a bordo poro.

Foto 4.14. 200X. Campione 19. Nital 2.

DB0

0,6Ni-0,5Mo-1,2Cu-0,4C-1,0Mn



Microstruttura con evidenti raggruppamenti di grani ferritici circondati da estese regioni di bainite inferiore e superiore. Perlite in tracce presente soprattutto nelle particelle più piccole. Martensite e qualche regione austenitica a bordo poro.

Foto 4.15. 200X. Campione 20. Nital 2.

Il rame è l'elemento cui è imputabile assieme al Mn la formazione di fase liquida in sinterizzazione avendo punto di fusione di 1080°C. Esso perciò agisce nel consentire il raggiungimento di una microstruttura maggiormente compatta. Infatti, si può notare come la microstruttura del provino 19 sia molto più disgregata rispetto a quella del 20. La maggior fase liquida si accompagna, infatti, a parità di tempo in zona calda, a un maggior grado d'interconnessione e a una migliore distribuzione degli elementi alliganti. Ecco che nel provino contenente 1,2% di Cu si osserva maggior formazione di fase martensitica che è la responsabile, assieme alla maggior compattezza, dell'incremento rilevante di durezza. Il rame inoltre incrementa la temprabilità e rafforza la fase ferritica.

4.5.3 Effetto del manganese

DB0

0,6Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-0,5Mn

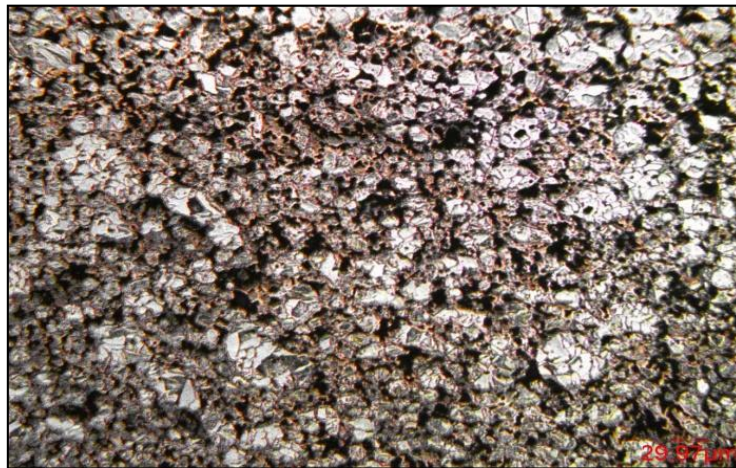


Foto 4.16. 100X. Campione 23. Nital 2.

DB0

0,6Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-1,5Mn



Foto 4.17. 100X. Campione 24. Nital 2.



Foto 4.18. 200X. Campione 23. Nital 2.

Microstruttura ferritica per i grani più grandi mentre perlitica a cuore per quelli più piccoli. Ogni particella è circondata da regioni estese di bainite superiore. Si evidenzia anche della martensite con tracce di austenite.



Foto 4.19. 200X. Campione 24. Nital 2.

Microstruttura con grani ferritici circondati da zone pressoché completamente martensitiche con tracce di austenite residua.

Per discutere l'effetto del singolo elemento Mn, basti osservare che tra 23 e 24 l'evidente aumento di martensite. In virtù dell'incremento di temprabilità addotto dall'apporto di Mn, la martensite cresce in quantità e come diretta conseguenza cresce anche la durezza. La ragione per la quale il provino 24 esibisce minor resistenza è certamente legata all'effetto infragilente indotto dalla contemporanea presenza di alto contenuto in Mn e C. Nel campione 23 la

resistenza è elevata grazie all'altissimo contenuto di bainite che compendia resistenza e tenacità.

4.5.4 Effetto del carbonio

Sebbene non sia possibile distinguere in modo univoco l'effetto del solo C, tuttavia si possono avanzare dei commenti sulla base del confronto tra le fasi presenti nei provini con 0,4% di C e DB1 e DB2 che hanno invece 0,6% di C.

La differenza che appare risiede nel contenuto di fase perlitica. Nel primo caso, infatti, il costituente microstrutturale perlitico è estremamente scarso, in realtà osservato in quantità ridottissima solo in 19 e 20 assente invece in 23 e 24. In DB1 e DB2 la perlite di fatto costituisce l'unica fase presente nello scheletro del grano di polvere originario, mostrandosi in forma molto fina come evidente nella figura in basso.

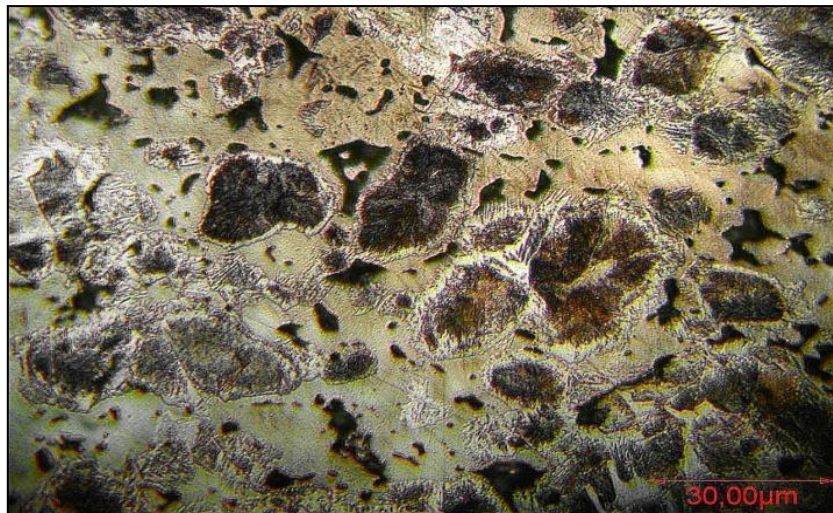


Foto 4.20. 500X. Campione 29. Nital 2.

4.5.5 Effetto del molibdeno

In tutte le prove, il molibdeno è costante. Non è perciò possibile dimostrarne sperimentalmente l'effetto sulla microstruttura. In letteratura tuttavia sono presenti molti lavori che sostengono il contributo del Mo nella formazione di fase bainitica superiore (^{1,2}). Il molibdeno, infatti, è un elemento che incide sulla forma delle curve CCT in modo differenziale, mantenendo il “naso” bainitico ma sopprimendo quello perlitico. E' inoltre l'elemento, tra quelli sostituzionali nel ferro, che diffonde più rapidamente.

Il carbonio è l'elemento col più alto coefficiente di diffusione in quanto atomo interstiziale.

Tra quelli costituzionali il Mo è il più rapido sebbene le sue dimensioni siano le maggiori rispetto a Cu e Ni. Alle temperature di sinterizzazione il ferro è stabile come CFC ma, non appena una piccola quantità di Mo penetra nella struttura, la trasforma in una CCC. La diffusività nella struttura CCC è circa cento volte quella nel CFC. Quindi il coefficiente di diffusione del Mo è più grande per via del suo effetto ferritizzante, al contrario di Cu e Ni che sono austenitizzanti (²).

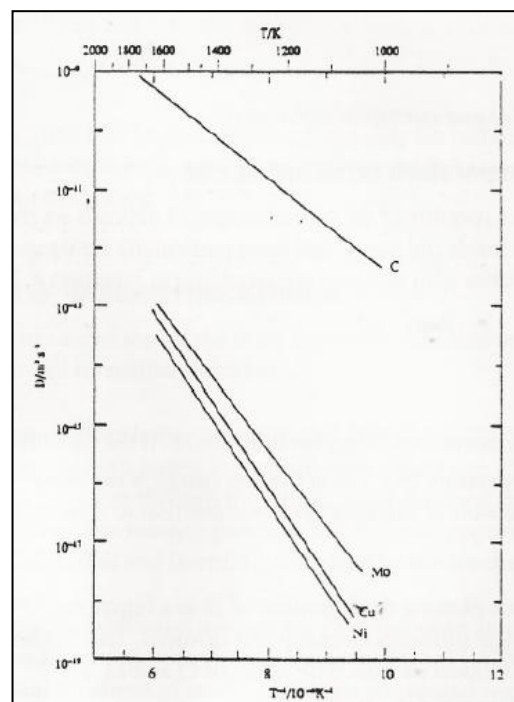


Figura 4.25. Coefficiente di diffusione nel ferro per diversi elementi al variare della temperatura.

Alla luce dello studio delle microstrutture si può affermare che alcuni provini DB0, 23 e 24 nello specifico, mostrano una microstruttura molto buona e promettente. L'unico aspetto che denota una differenza con DB1 e DB2 è la presenza di grani ferritici nei provini DB0, pressoché completamente trasformati in fasi perlitiche e bainitiche in DB1 e DB2. Solo in parte questa differenza può essere legata al differente contenuto di carbonio.

DB0

0,6Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-0,5Mn



Foto 4.21. 100X. Campione 23. Nital 2.

DB0

0,6Ni-0,5Mo-0,6Cu-0,4C-1,5Mn



Foto 4.22. 100X. Campione 24. Nital 2.

DB1

1,75Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C



Foto 4.23. 100X. Campione 27. Nital 2.

DB2

4,0Ni-0,5Mo-1,5Cu-0,6C



Foto 4.24. 100X. Campione 29. Nital 2.

Nel caso del campione 23 ingrandimenti superiori rivelano che solo una piccola parte della fase che a 100X appare chiara è ferrite. La restante è bainite superiore.

Il fatto che soprattutto le particelle più grandi presentino ferrite a cuore denuncia una mancanza di capacità diffusive nei sistemi di tipo DB0. Questo fatto contribuisce senza dubbio a ridurre la resistenza dei pezzi e costituisce una delle ragioni che spiegano la

differenza rispetto a DB1 e DB2. Nei DB0 sono presenti particelle molto tenere (basso modulo elastico) di ferrite immerse in una matrice estremamente dura e rigida martensitica. Il grande squilibrio nei moduli di Young produce intensi effetti di concentrazione di sforzo all'interfaccia che si traduce in una più facile nucleazione di cricca.

D'altra parte però non si può non notare tra 23 e 24 la così grande differenza di resistenza a flessione (188MPa!). Questa non appare supportata da un'altrettanto netta differenza di microstruttura. I due materiali differiscono solo per il fatto che nell'uno vi è abbondante fase bainitica con tracce di martensite, nell'altro invece la martensite sostituisce quasi completamente la bainite. Questo rimarca la necessità di considerare il già più volte citato effetto d'infragilimento. La bainite nel provino 23 attenua quest'effetto depressivo, in quanto combina caratteristiche di resistenza a una buona duttilità. Si ritiene perciò che questo sia il secondo elemento che arreca danno alla resistenza dei DB0. L'espansione volumetrica accompagnata alla trasformazione martensitica inoltre genera forti tensioni meccaniche nel materiale. Il provino 24 manifesta così scarse caratteristiche resistenziali a causa dell'enorme quantità di martensite che ne contraddistingue la microstruttura. Più ce n'è, più intenso è lo stato tensionale residuo nella lega. Questo, in combinazione con una fase poco tenace, com'è quella martensitica, induce facile nucleazione e propagazione delle cricche.

In ultima analisi, un'altra motivazione adducibile per spiegare la differenza di resistenza si riscontra dalla struttura superficiale.

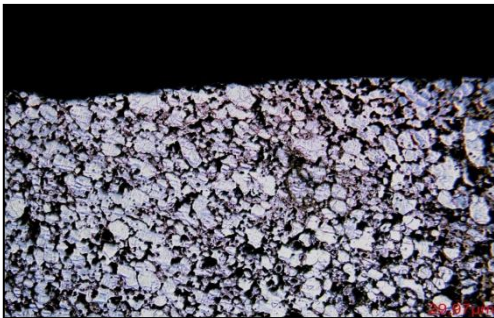


Foto 4.25. 100X. Superficie DB0. Nital 2.

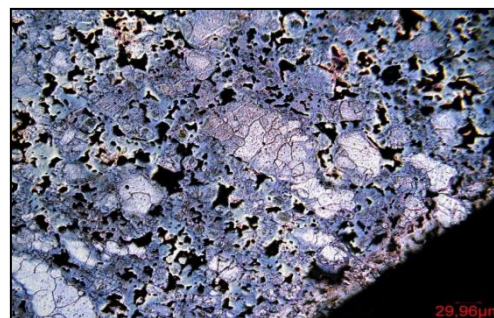


Foto 4.26. 100X. Superficie DB1. Nital 2.

Le superfici risultano, come atteso, altamente decarburate in entrambi i casi. Mentre però i provini DB0 mostrano superfici decarburate e scarsamente interconnesse, il DB1 è decarburato ma ciò non lede lo stato interconnesso della microstruttura. Non va dimenticato che la resistenza delle barrette è stata misurata ricorrendo a test di flessione. Nella prova in flessione è cruciale lo stato superficiale in quanto la distribuzione a farfalla delle tensioni determina la massima componente della tensione di trazione proprio in corrispondenza della

superficie. La cricca nuclea alla superficie e propaga poi verso l'interno. Con questo metodo di misura non si sollecita in egual misura il materiale ma l'aggravio maggiore è subito dalle regioni prossime alla superficie. Il fatto, però, che proprio queste zone risultino decarburate dopo sinterizzazione altera la resistenza reale dei provini. Quel che però ai fini dello studio è più grave, è che l'influenza della decarburazione superficiale è differente in funzione della composizione chimica. Per i provini DB1 e DB2 il depauperamento superficiale di C senza dubbio abbassa la resistenza, ma tale effetto negativo è molto mitigato dalla presenza di contenuti di Cu e soprattutto Ni elevati che permettono il mantenimento di un elevato grado di interconnessione. Al contrario per i provini DB0 la perdita di C trasforma completamente la microstruttura rendendola più simile a un "biscotto" che a un sinterizzato: da qui le resistenze molto scadenti. La soluzione al problema risiede nell'effettuare test in cui la distribuzione di tensione sia uniforme nel materiale consentendo anche al materiale non alterato, cioè quello non soggetto a decarburazione, di cooperare alla resistenza del provino: test di trazione. Non disponendo però di sistemi adeguati a condurre tale ulteriore campagna ci si limita qui a esporre il problema, presentandolo come possibile sviluppo futuro.

4.6 Individuazione delle composizioni migliori

L'intero studio precedente consente di scegliere consapevolmente e in modo razionale quali possano essere le composizioni chimiche DB0 che meglio si accostino alle proprietà di DB1 e DB2.

Si procede perciò a tale scopo, al confronto con prima il DB1, e con il DB2 poi.

4.6.1 Replicazione DB1

La prima limitazione al campo di composizioni papabili è costituita dalle variazioni dimensionali che si desidera siano quanto più possibile simili a quelle del DB1. Si vuole inoltre che il materiale abbia variazioni dimensionali compatibili a tutti i livelli di carbonio. Questo perché i diversi clienti Pometon fanno richieste di premiscele della medesima polvere base ma a diversi contenuti di carbonio secondo le proprie esigenze.

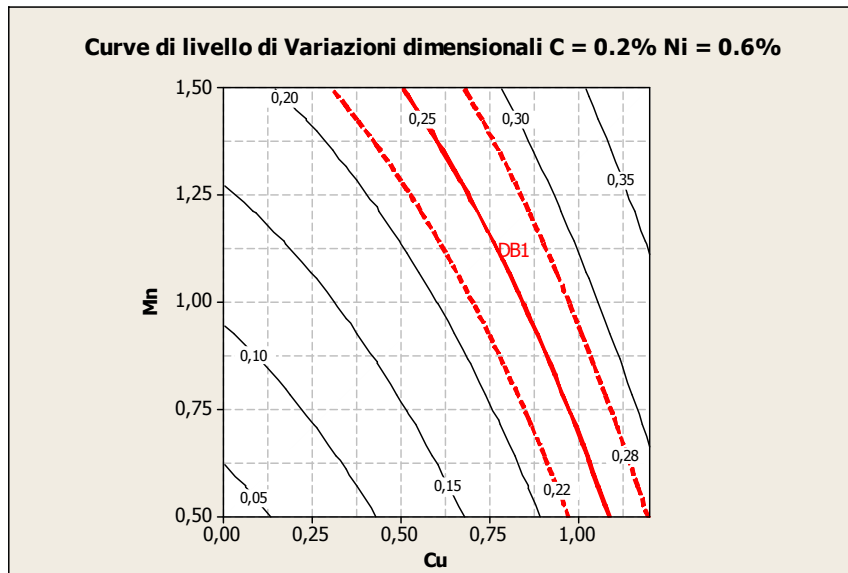


Figura 4.26. Curve di livello per le variazioni dimensionali a Ni = 0.6% C = 0.2%.
In rosso la caratteristica del DB1.

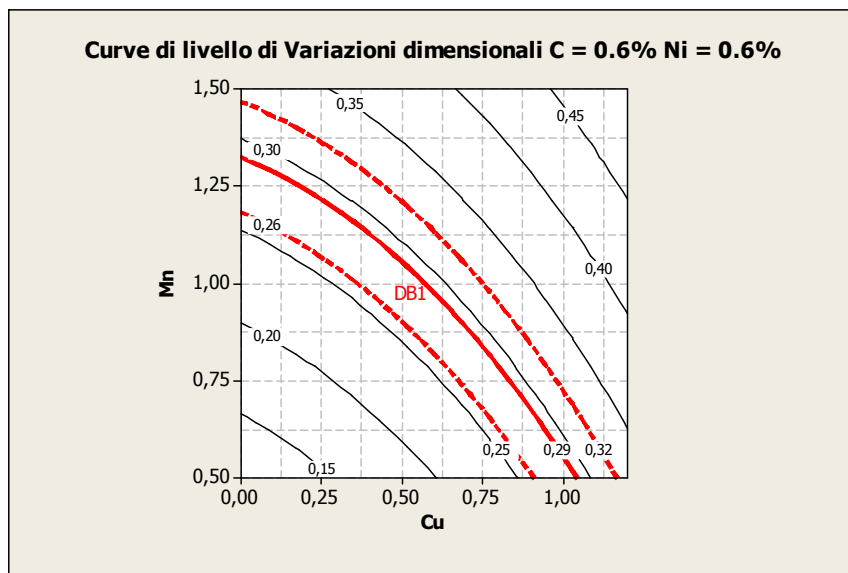


Figura 4.27. Curve di livello per le variazioni dimensionali a Ni = 0.6% C = 0.6%.
In rosso la caratteristica del DB1.

La curva rossa rappresenta la variazione dimensionale del DB1. Le curve tratteggiate identificano i limiti di accettabilità rispetto al DB1.

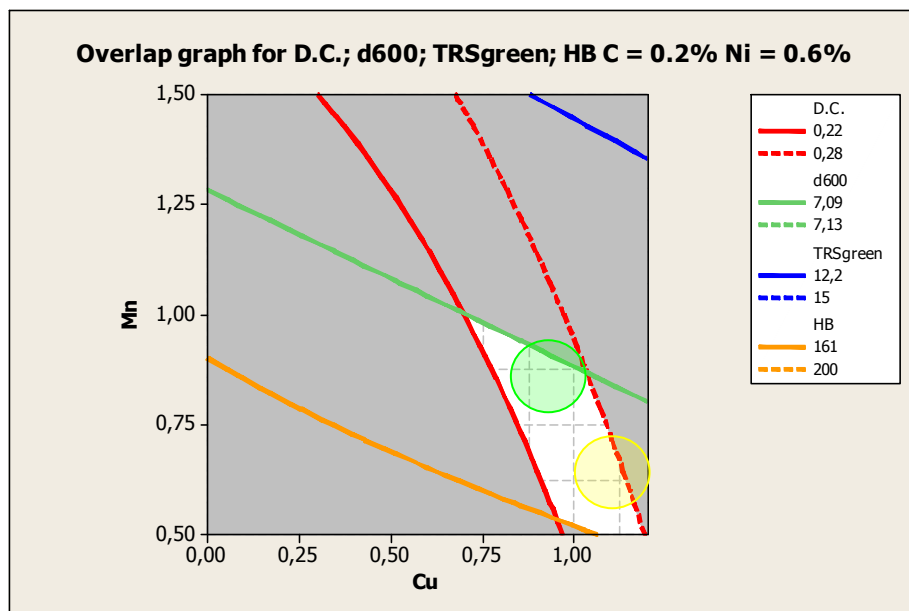


Figura 4.28. Grafico di sovrapposizione a Ni = 0.6% C = 0.2%.
 In rosso le variazioni dimensionali, in verde la comprimibilità, in blu la resistenza al verde e in arancio la durezza.

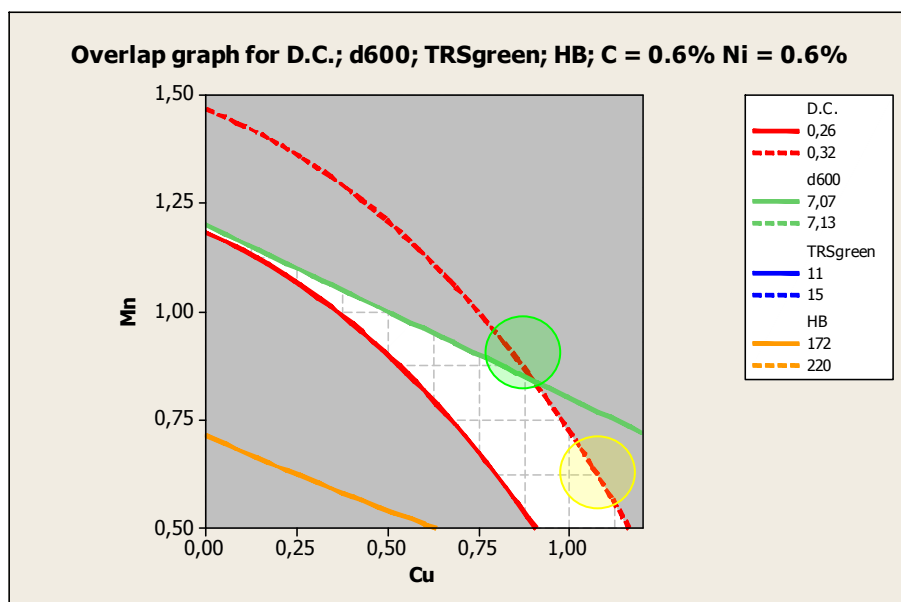


Figura 4.29. Grafico di sovrapposizione a Ni = 0.6% C = 0.6%.
 In rosso le variazioni dimensionali, in verde la comprimibilità, in blu la resistenza al verde e in arancio la durezza.

In ciascuna delle due figure precedenti si riportano, nello stesso grafico, tutte le proprietà analizzate, eccettuata la resistenza meccanica. La regione bianca individua il campo in cui si rispettano tutti i vincoli imposti sulla base delle proprietà misurate del DB1. La scelta dovrà

essere fatta in una visione di compromesso tra il livello più alto e quello più basso di carbonio.

Tra le composizioni chimiche disponibili ne sono state scelte due che d'ora in poi saranno chiamate con i nomi DB0 A e DB0 B di composizione rispettivamente **0.6%Ni- 1.0%Cu- 0.5%Mo- 0.65%Mn** e **0.6%Ni- 0.8%Cu- 0.5%Mo- 0.9%Mn**. I cerchi colorati nelle figure 4.28 e 4.29 evidenziano queste composizioni. Le proprietà stimate di tali miscele e i relativi confronti con il DB1, sono riportati nelle successive tabelle.

Tabella 4.9. A sinistra i valori di comprimibilità, resistenza al verde, variazione dimensionale e durezza per il DB0 A a tre livelli di carbonio. A destra il confronto con le rispettive proprietà del DB1.

C	DB0 A				DB0 A-DB1			
	d600	TRSgreen	D.C.	Durezza	d600	TRSgreen	D.C.	Durezza
[%]	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[HB]	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[HB]
0,2	7,10	13,0	0,25	167	-0,02	-0,5	0,00	+6
0,4	7,09	13,2	0,28	177	-0,01	+0,2	+0,01	+6
0,6	7,08	12,3	0,31	186	-0,01	-0,2	+0,02	+5

Tabella 4.10. A sinistra i valori di comprimibilità, resistenza al verde, variazione dimensionale e durezza per il DB0 B a tre livelli di carbonio. A destra il confronto con le rispettive proprietà del DB1.

C	DB0 B				DB0 B-DB1			
	d600	TRSgreen	D.C.	Durezza	d600	TRSgreen	D.C.	Durezza
[%]	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[HB]	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[HB]
0,2	7,09	13,1	0,23	174	-0,03	-0,4	+0,02	+13
0,4	7,08	13,2	0,27	183	-0,02	+0,2	0,00	+12
0,6	7,07	12,3	0,31	192	-0,02	-0,2	+0,03	+11

Entrambi i candidati appaiono promettenti in termini di variazioni dimensionali e resistenza al verde. Il DB0 A mostra tuttavia una maggiore comprimibilità a fronte però di una minor durezza.

Nelle considerazioni fatte sinora, si è volutamente del tutto tralasciato l'aspetto riguardante la resistenza meccanica. Va detto che, infatti, entrambe le opzioni DB0 difettano significativamente in resistenza del sinterizzato. I valori attesi dal modello sono:

Tabella 4.11. Confronto tra i valori di resistenza del sinterizzato di DB0 A e DB0 B rispetto al DB1 a tre diversi contenuti di carbonio.

	% C		
	0,2	0,4	0,6
DB0 A - DB1	-157 MPa	-134 MPa	-254 MPa
DB0 B - DB1	-172 MPa	-176 MPa	-324 MPa

A qualunque livello di carbonio il materiale è insoddisfacente.

4.6.1.1 Conclusione e commenti

Il DB1 può essere efficacemente emulato purché si riesca a ovviare alla bassa resistenza del sinterizzato portandola a valori quantomeno prossimi a quelli del target. Con entrambe le opzioni (DB0 A e DB0 B), infatti, tutte le proprietà, eccettuata la resistenza, sono valide.

4.6.2 Replicazione DB2

Come fatto in precedenza è utile dapprima partire dalle variazioni dimensionali.

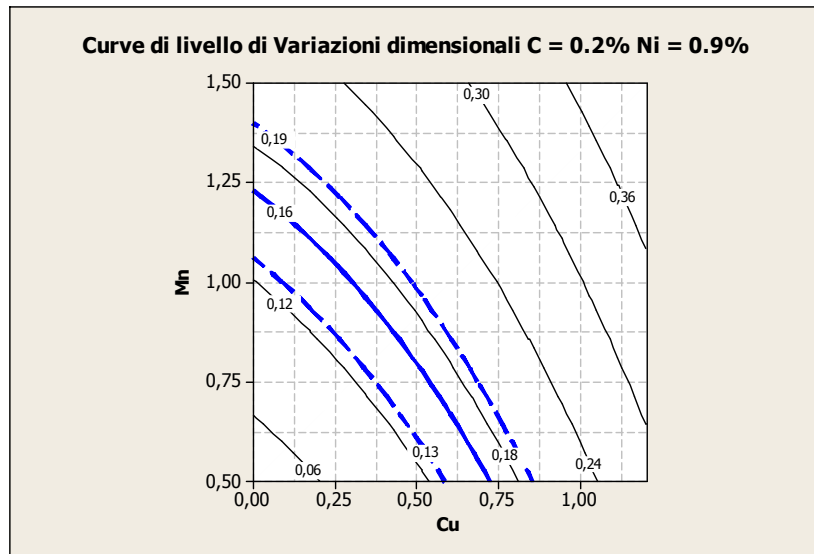


Figura 4.30. Curve di livello per le variazioni dimensionali a Ni = 0.9% C = 0.2%. In blu la caratteristica del DB2.

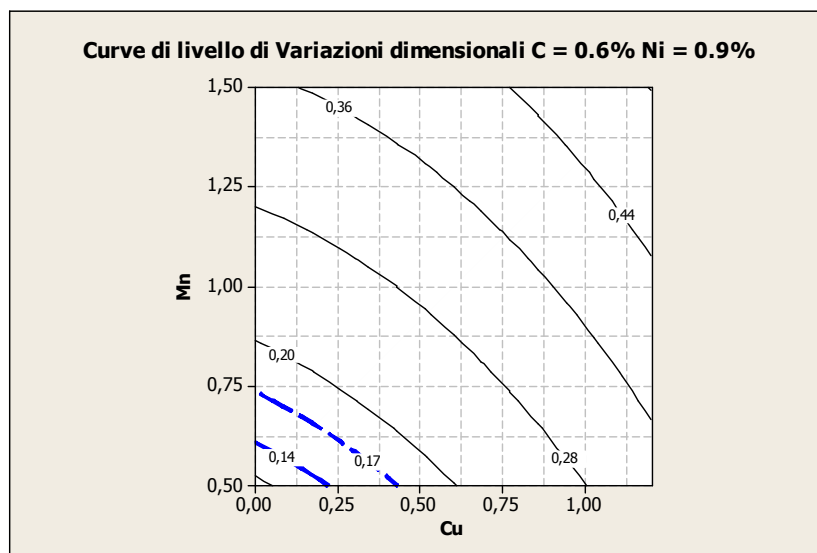


Figura 4.31. Curve di livello per le variazioni dimensionali a Ni = 0.9% C = 0.6%. In blu la caratteristica del DB2.

Non sussiste alcuna possibilità di definire una composizione chimica che possa garantire variazioni dimensionali eguali a quelle del DB2 a tutti i tenori di carbonio da 0.2% a 0.6%. Anzitutto perciò l'intervallo deve essere ristretto a tenori non più alti di 0.4%.

Nei seguenti grafici si sovrappongono i requisiti di variazioni dimensionali e durezza.

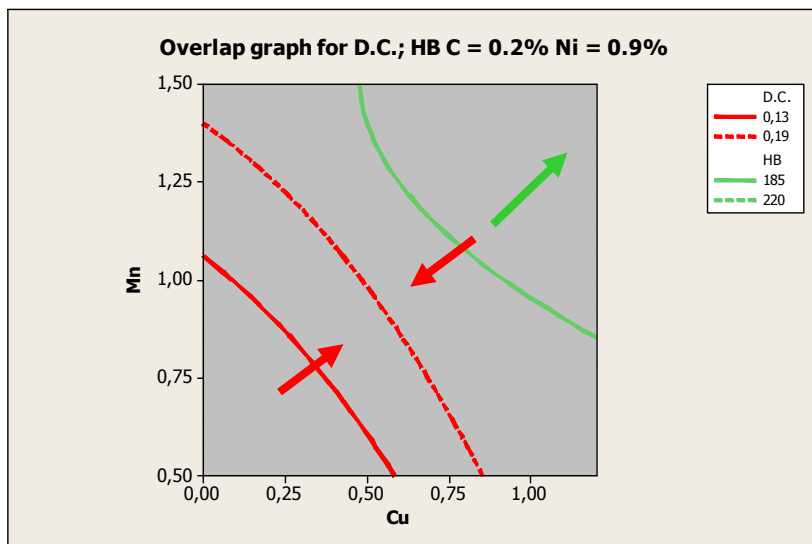


Figura 4.32. Grafico di sovrapposizione a Ni = 0.9% C = 0.2%.
In rosso le variazioni dimensionali e in verde la durezza.

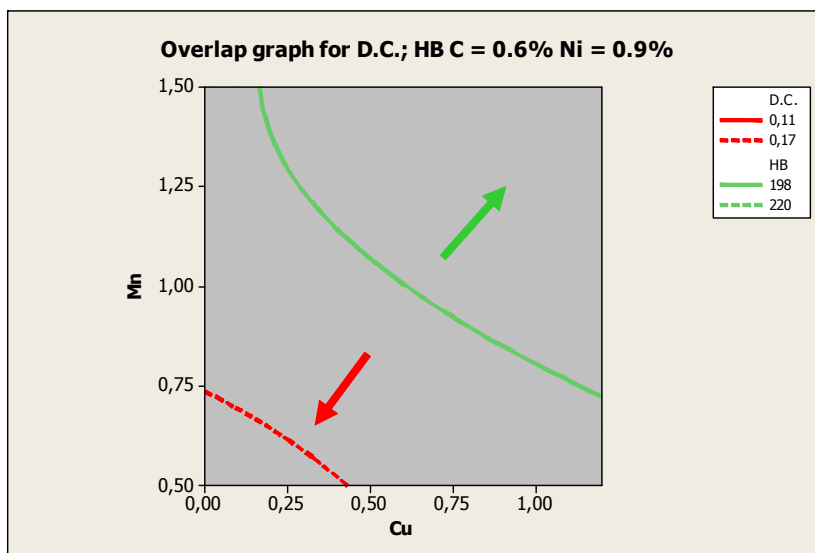


Figura 4.33. Grafico di sovrapposizione a Ni = 0.9% C = 0.6%.
In rosso le variazioni dimensionali e in verde la durezza.

Non vi è alcuna regione di sovrapposizione tra il vincolo sulle variazioni dimensionali e quello sulla durezza. Il tutto è imputabile all'impareggiabile combinazione di proprietà apportato dall'alto tenore di nickel. Esso, infatti, assicura durezza elevate assieme a variazioni dimensionali molto contenute. Se da un lato gli elevati requisiti di durezza sarebbero

ottemperati da alti tenori di rame e manganese (freccia verde), dall'altro le variazioni dimensionali esigono bassi livelli di elementi a spiccata azione dilatante come Cu e Mn (freccie rosse). Anche scegliendo un intervallo molto limitato di carbonio perciò, o si sceglie di riprodurre la variazione dimensionale ricorrendo ad una miscela dai bassi contenuti di Mn e Cu, o si imposta il target sulla durezza scegliendo una miscela alto-legata in Mn e Cu. Le due cose però non possono andare di pari passo. L'unica possibilità è scegliere una composizione ad alto Mn trascurando le variazioni dimensionali sebbene consapevolmente si fuoriesca dai vincoli prescritti.

Tutto ciò al netto delle considerazioni sulla resistenza meccanica. Il DB2 esibisce in realtà TRS_{sinter} ancor più elevato del DB1. Ciò comporta che il divario in resistenza, già elevato per DB1, è del tutto incolmabile per il DB2 soprattutto ipotizzando un DB0 ad alto manganese.

4.6.2.1 Conclusione e commenti

La richiesta di emulare il DB2 attraverso miscele DB0 deve essere rigettata. I requisiti minimi di D.C. – Durezza – TRS_{sinter} non possono essere, nemmeno lontanamente, riproposti neppure a coppie D.C. – Durezza o Durezza – TRS_{sinter} .

Capitolo 5

Replicazione DB1: aggiustamento della composizione chimica

Presa coscienza dell'impossibilità di emulare il DB2, la restante parte della campagna è focalizzata sulla replicazione del DB1.

A tale scopo è fondamentale, da un lato, l'innalzamento della resistenza meccanica, dall'altro, l'aggiustamento delle composizioni chimiche precedentemente proposte, verificando sperimentalmente che tutte le proprietà d'interesse si avvicinino a quelle del riferimento.

Per quanto concerne la necessità di veder incrementate le proprietà del DB0, si è ritenuto di testare l'effetto di un trattamento termico di distensione con il fine di attenuare l'evidente fragilità mostrata nella prova precedente.

Come conseguenza si è inaugurata la seconda fase della campagna sperimentale.

5.1 Obiettivo

1. Designare la migliore composizione tra quelle precedentemente proposte: DB0 A e DB0 B;
2. Verificare l'effetto della distensione a due diverse temperature: 200°C e 300°C per un'ora di trattamento.

5.2 Progettazione dell'esperimento

Per ciascun materiale (DB0 A, DB0 B e DB1) sono state realizzate miscele a tre diversi contenuti di carbonio (0.2%-0.45%-0.7% per i DB0 0.2%-0.5%-0.8% per i DB1) con l'intento di caratterizzare le leghe in tutto l'intervallo di carbonio commercialmente rilevante.

Si è previsto il medesimo ciclo di preparazione già descritto e riassunto nei punti salienti di seguito:

1. Quartatura della polvere di ferro 180/2.6;
2. Miscelazione degli alliganti da diffondere per 15min in miscelatore a Y grande;
3. Trattamento di *diffusion-bonding* in forno: velocità del nastro 53mm/min , T_{hotzone} 840°C , t_{hotzone} 15min , atmosfera H_2-N_2 (400-500,500,1000 l/h);
4. Macinazione a 3.00g/cm³ del diffuso;
5. Setacciatura sotto 212μm;
6. Setacciatura della ferrolega FeMnC a 212μm;
7. Miscelazione di ferrolega, grafite e lubrificante nel mescolatore a Y grande per 15min;
8. Pressatura dei provini da sinterizzare a 7.10g/cm³;
9. Ciclo di sinterizzazione standard: temperatura di sinterizzazione 1120°C; velocità del nastro 40mm/min; tempo in zona calda 30min; atmosfera $N_2 = 750 + 500 + 1000$ L/h, $H_2 = 300 - CH_4 = 50$ L/h; velocità di raffreddamento 0.8°C/min;
10. Distensione in aria in muffola a parete ceramica, per 1ora, sui soli provini DB0 A e DB0 B, alle temperature di 200°C e 300°C.

5.3 Risultati

5.3.1 Proprietà al verde

Sono state misurate come di consueto le proprietà al verde: resistenza al verde, comprimibilità e pressione di pressatura necessaria per ottenere una densità al verde pari a 7.10g/cm³. Si riportano gli andamenti in funzione della percentuale di carbonio.

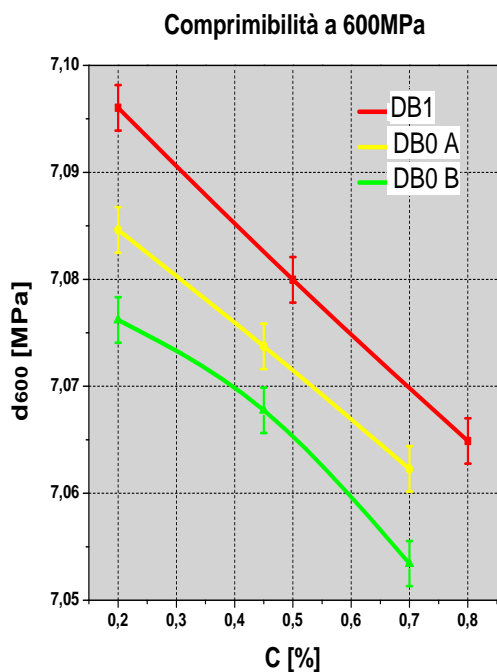


Figura 5.1. Andamento della comprimibilità a 600MPa in funzione della percentuale di carbonio per le miscele DB0 A, DB0 B e DB1.

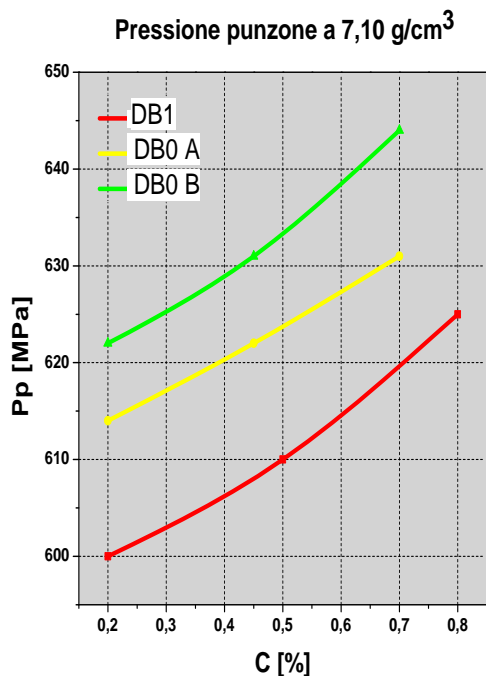


Figura 5.2. Andamento della pressione di pressatura per conseguire 7.10g/cm³ di densità al verde in funzione della percentuale di carbonio per le miscele DB0 A, DB0 B e DB1.

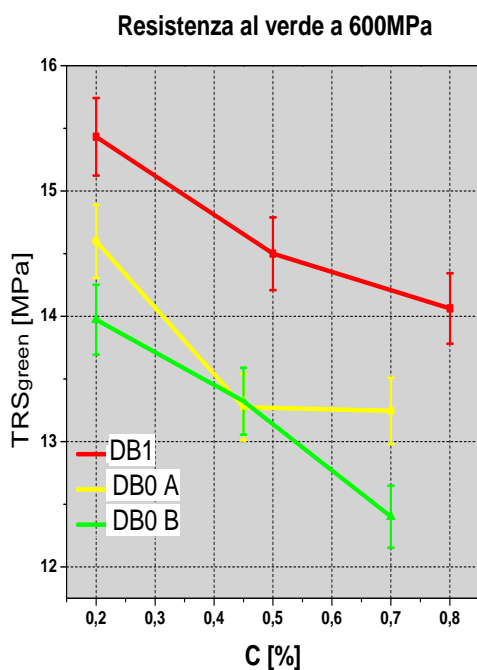


Figura 5.3. Andamento della resistenza al verde a 600MPa in funzione della percentuale di carbonio per le miscele DB0 A, DB0 B e DB1.

I risultati mettono in luce ciò che già s'ipotizzava: le caratteristiche al verde dei DB0 sono buone e comparabili a quelle del DB1. Si fa preferire il DB0 A al DB0 B sebbene la differenza risieda esclusivamente in una comprimibilità lievemente maggiore.

Per la caratterizzazione delle proprietà dopo sinterizzazione sono state misurate le variazioni dimensionali, durezza e resistenza. S'illustrano i risultati in forma grafica. Si è ritenuto di non mostrare alcun indice che misuri la dispersione dei dati sperimentali a causa del fatto che la sinterizzazione è stata condotta in due infornate successive di conseguenza la variabilità ascrivibile alla misura si confonde con la variabilità di disturbo legata all'infornata.

È importante sottolineare che i provini distesi a 300°C sono apparsi, in uscita dalla muffola, altamente ossidati, dal colore bluastro a causa della formazione di calamina superficiale. È una conseguenza dell'assenza di atmosfera protettiva in forno. A 200°C invece il fenomeno non si manifesta. I risultati ottenuti sui provini distesi a più alta temperatura risultano inficiati da quest'effetto.

5.3.2 Variazioni dimensionali

5.3.2.1 Effetto della distensione

Come si nota dalla figura 5.4, la distensione non determina effetti rilevanti sulle variazioni dimensionali a meno di un piccolissimo effetto di contrazione comunque trascurabile. Per questa ragione nelle considerazioni seguenti si farà sempre menzione ai valori di D.C. ottenuti dopo distensione a 200°C.

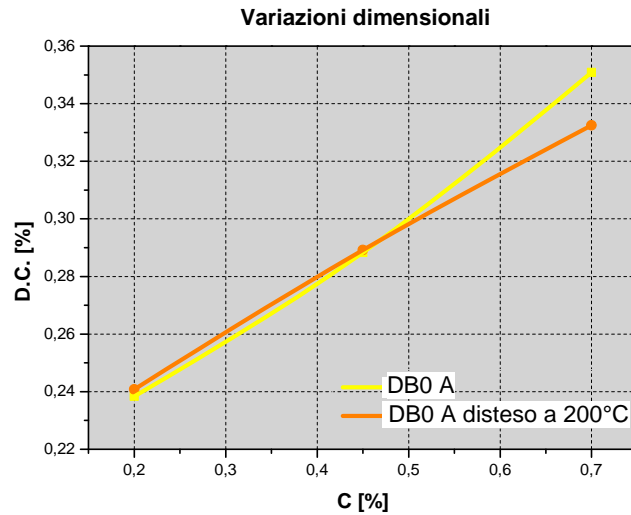


Figura 5.4. Effetto della distensioni sulle variazioni dimensionali.

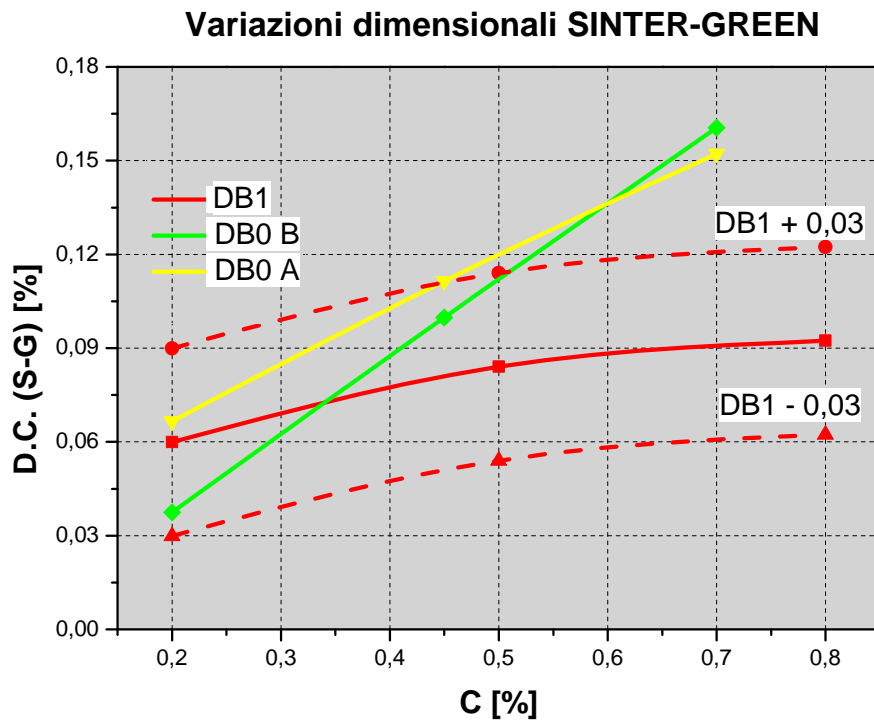


Figura 5.5. Andamento della variazioni dimensionali (rispetto al verde) in funzione della percentuale di carbonio per miscele DB0 A, DB0 B e DB1. Le tratteggiate in rosso delineano i limiti di accettabilità rispetto alla caratteristica del DB1.

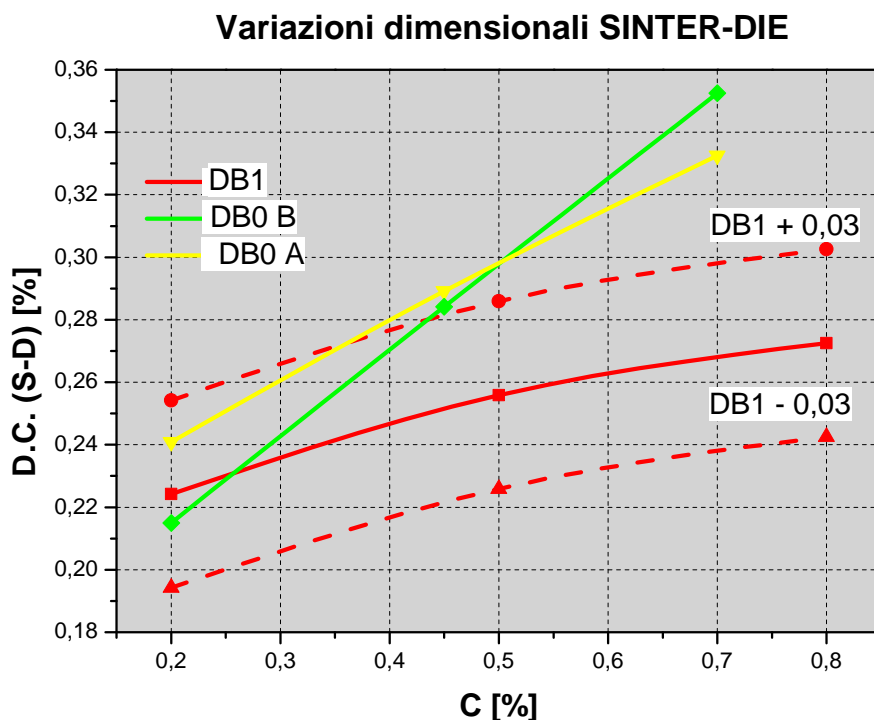


Figura 5.6. Andamento della variazioni dimensionali (rispetto allo stampo) in funzione della percentuale di carbonio per miscele DB0 A, DB0 B e DB1. Le tratteggiate in rosso delineano i limiti di accettabilità rispetto alla caratteristica del DB1.

La banda rossa nelle figure precedenti individua la regione di accettazione: se per le variazioni rispetto al verde il materiale può essere considerato soddisfacente, per quelle rispetto allo stampo invece si mostra un'eccessiva dilatazione in particolare ad alto carbonio. Ai livelli più bassi, il prodotto è tuttavia ottimale come si dimostra nella tabella successiva:

Tabella 5.1. Confronto tra le variazioni dimensionali del DB0 A disteso a 200°C rispetto al DB1 a tre diversi contenuti di carbonio.

C	$\Delta(\text{DB0 A}_{200^{\circ}\text{C}} - \text{DB1})$	
	D.C.(SINTER-GREEN)	D.C.(SINTER-DIE)
[%]	[%]	[%]
0,2	+0,01	+0,02
0,5	+0,03	+0,04
0,8	+0,06	+0,06

La conseguenza è che sarà opportuno correggere la composizione in modo da attenuare lievemente la tendenza alla dilatazione.

5.3.3 Durezza

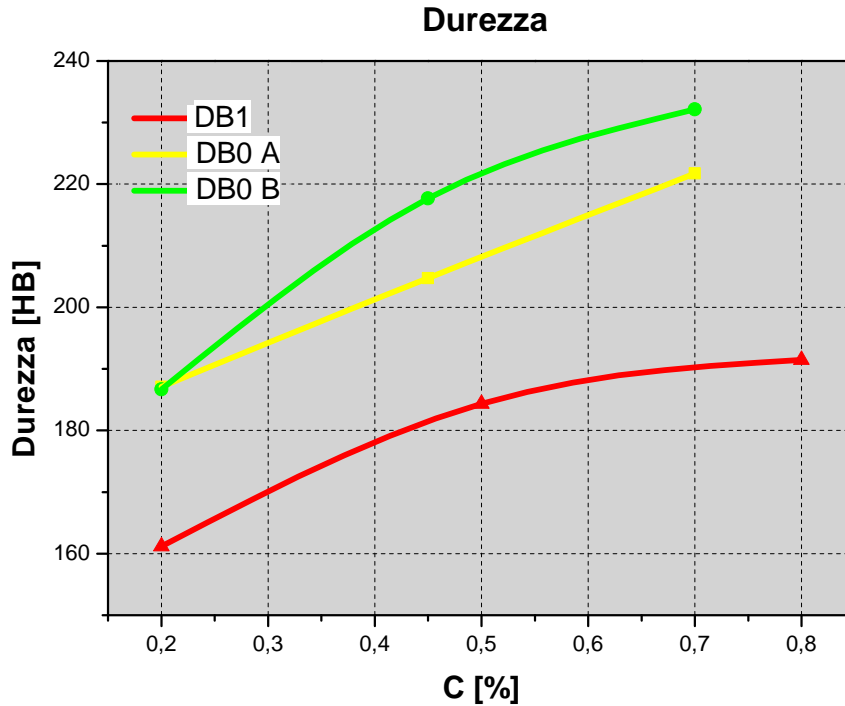
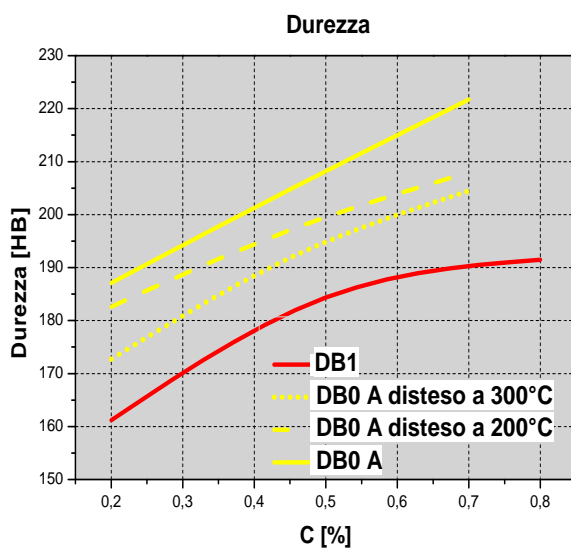


Figura 5.7. Andamento della durezza in funzione della percentuale di carbonio per miscele DB0 A, DB0 B e DB1.

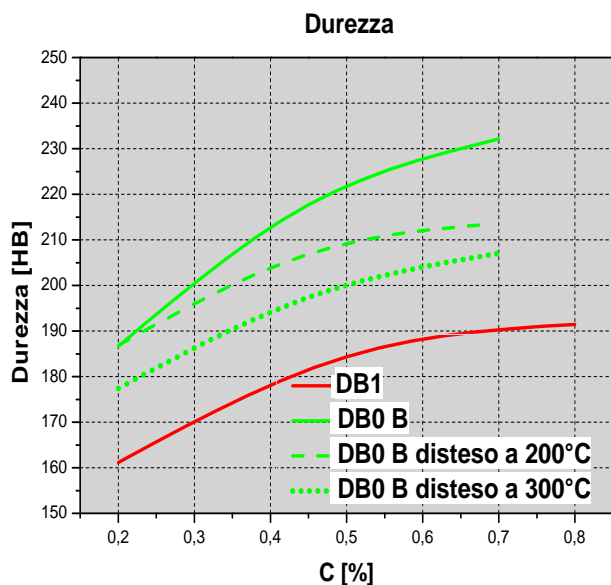
Come atteso, la durezza del nuovo materiale è sensibilmente superiore a quella del DB1. I livelli maggiori si raggiungono con il DB0 B essendo maggiormente legato.

5.3.3.1 Effetto della distensione



La distensione riduce la durezza del materiale. L'entità dell'effetto a 200°C va dal 2% al 6% al crescere del livello di carbonio. Si tratta quindi di un abbassamento piuttosto limitato che comunque pone il DB0 A valori di durezza superiori a quelli del DB1.

Figura 5.8. Effetto della distensione sulla durezza per il DB0 A e confronto con il DB1. In tratteggiato le caratteristiche del DB0 A disteso a 200°C e 300°C.



Il comportamento del DB0 B è analogo a quello del DB0 A; le durezza sono però maggiori.

Figura 5.9. Effetto della distensione sulla durezza per il DB0 B e confronto con il DB1. In tratteggiato le caratteristiche del DB0 B disteso a 200°C e 300°C.

Nella successiva tabella si riassumono i risultati con riferimento ai pezzi distesi a 200°C:

Tabella 5.2. Confronto tra i valori di durezza di DB0 A e DB0 B distesi a 200°C rispetto al DB1 a tre diversi contenuti di carbonio.

C	Durezza	
	DB0 A - DB1	DB0 B - DB1
[%]	[%]	[%]
0,2	+21	+25
0,5	+15	+33
0,8	+17	+41

5.3.4 Resistenza del sinterizzato

I risultati senza dubbio più interessanti riguardano la resistenza dei pezzi sinterizzati.

5.3.4.1 Effetto della distensione

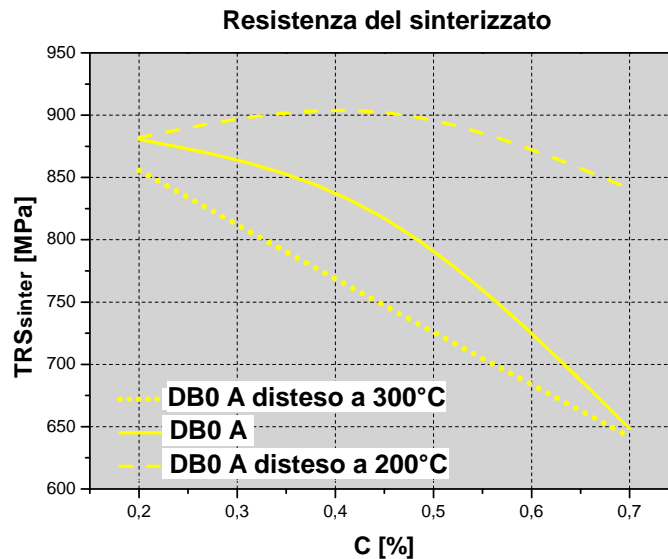


Figura 5.10. Effetto della distensione sulla resistenza del sinterizzato per il DB0 A.

La distensione ha gli effetti attesi e sperati. La curva gialla continua illustra il comportamento già osservato nella prima parte della campagna: al crescere del tenore di carbonio la resistenza crolla. Il materiale disteso a 200°C, al contrario, mostra una resistenza sensibilmente più stabile: a basso carbonio la resistenza è identica a quella del materiale non disteso ma, più il C sale, più le due curve si discostano. Il massimo valore di resistenza si colloca a tenori medi di carbonio. L'aspetto più di ogni altro soddisfacente è che anche a livelli molto alti di C la resistenza non è per nulla bassa. Anzi solo il 4% inferiore passando da 0.2% a 0.7%. La distensione ha perciò un effetto interattivo con il livello di carbonio la qual cosa è molto benefica e dimostra l'effetto infragilente più volte ipotizzato in precedenza. Se a 200°C le cose vanno come desiderato, a 300°C la resistenza addirittura cala. Questo comportamento si ritiene essere legato all'ossidazione dei pezzi che ha interessato non solo la superficie ma, a causa della porosità, anche il materiale più interno. Per verificare quest'ipotesi basterebbe effettuare delle prove di distensione in atmosfera non ossidante. La mancanza tuttavia dell'apparecchiatura necessaria, non rende possibile al momento valutare quest'aspetto con maggiore profondità.

Il DB0 B esibisce gli stessi effetti.

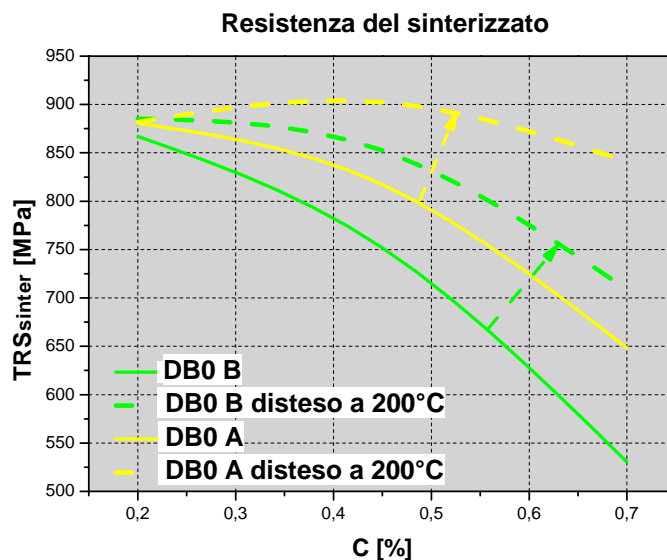


Figura 5.11. Effetto della distensione a 200°C sulla resistenza del sinterizzato per il DB0 A e DB0 B.

I punti di riflessione che si possono trarre dal grafico sopra sono i seguenti:

1. Il DB0 A presenta una resistenza maggiore rispetto al DB0 B;
2. Sebbene la distensione incrementi la resistenza del DB0 B, non è stato possibile ottenere una resistenza stabile con il carbonio come accaduto con il DB0 A. Si tratta quindi di un materiale utilizzabile solo a livelli bassi di C.

Il confronto con il DB1 è inoltre oltremodo incoraggiante.

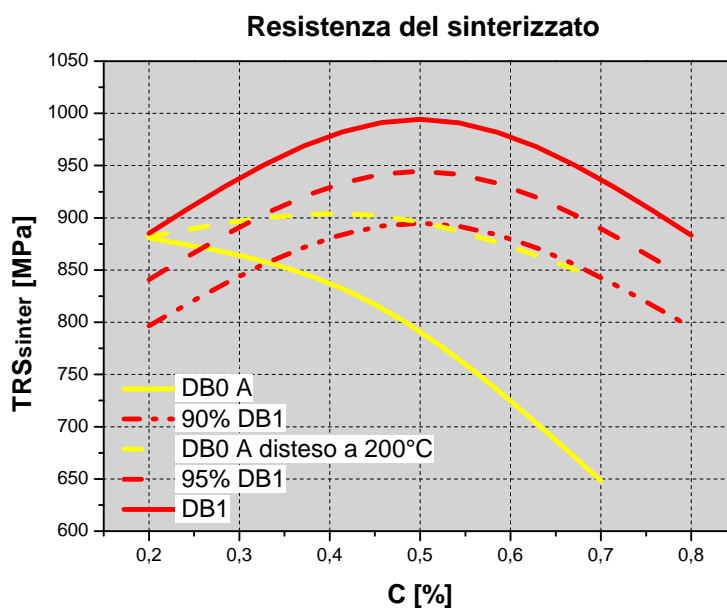


Figura 5.12. Confronto tra gli andamenti della resistenza del sinterizzato in funzione del contenuto di carbonio per DB0 A e DB1. In giallo tratteggiato la caratteristica del DB0 A disteso a 200°C. In rosso tratteggiato il 95% e il 90 % della resistenza del DB1.

Il DB0 A presenta resistenze confrontabili con quelle del riferimento. Stupisce anzitutto notare che a 0.2% di C le resistenze di DB1 e DB0 A, disteso o non, sono uguali. Ciò a confutare le attese del modello realizzato precedentemente. Si tratta pur sempre di un modello analitico la cui validità va sempre testata in rapporto ai dati sperimentali. Pur non riuscendo a seguire l'andamento del DB1, il DB0 A disteso a 200°C ha una resistenza inferiore di meno del 5% fino a circa 0.35% di C. Oltre le proprietà sono inferiori ma non in modo troppo accentuato se si considera che per tutto l'intervallo la TRS_{sinter} si mantiene a una distanza inferiore o uguale al 10%.

Tabella 5.3. Confronto tra i valori di resistenza del sinterizzato del DB0 A disteso a 200°C rispetto al DB1 e al 95% del DB1 a tre diversi contenuti di carbonio.

C	TRS_{sinter}	
	DB0 A - DB1	DB0 A - 95%DB1
[%]	[MPa]	[MPa]
0,2	-3	+41
0,5	-89	-40
0,8	-104	-56

La tabella 14 dimostra le piccole distanze (laddove negative) tra i materiali.

5.3.5 Perdita di manganese in sinterizzazione

A causa dell'alta tensione di vapore del manganese alle temperature di sinterizzazione, esso dovrebbe passare almeno parzialmente in fase vapore. Sebbene il manganese sia introdotto come ferrolega, la quale agisce riducendo attività e tensione di vapore dell'elemento, c'è l'interesse nel valutare se venga in parte perduto e in che quantità nel corso della sinterizzazione. A questo scopo sono state compiute delle misure all'ICP valutando per i provini DB0 A e DB0 B i tenori di manganese nella polvere e dopo sinterizzazione. I risultati ottenuti sono proposti in tabella 5.4.

Tabella 5.4. Perdita di manganese percentuale dopo sinterizzazione per DB0 A e DB0 B.

	DB0 A	DB0 B
Perdita di Mn	4,3%	5,8%

Si osserva una sensibile perdita di alligante mediamente pari al 5%; essa non modifica in modo sostanziale l'ammontare di manganese introdotto in lega, ma costituisce comunque una fonte di perdita nel processo. Questo non significa tuttavia che tale perdita sia in qualche modo attenuabile poiché è unicamente collegata alla natura fisica dell'elemento alligante e alle sue proprietà nella ferrolega, la cui composizione è fissata.

5.4 Conclusione e commenti

La procedura sperimentale ha messo in luce molti aspetti significativi.

Anzitutto si è dimostrata l'efficacia della distensione a 200°C nell'incrementare la resistenza del sinterizzato, com'era richiesto per pretendere un comportamento comparabile rispetto al riferimento. Il trattamento termico inoltre non ha sostanziale effetto sulle variazioni dimensionali mentre riduce la durezza dei pezzi, sempre garantendo comunque valori maggiori rispetto al DB1. Si ritiene fondamentale perciò l'implementazione del trattamento nel *processing* successivo del materiale.

Il trattamento termico a più alta temperatura (300°C) non ha prodotto risultati benefici, anzi, durezza e soprattutto resistenza si sono rivelate inferiori ai pezzi sinterizzati tal quali. Si considera tuttavia che, soprattutto per la lega più ricca di manganese e ai più elevati contenuti di carbonio, questo sia il risultato dell'ossidazione dei pezzi. Si delinea perciò la possibilità futura di ritestare quest'aspetto su forni *batch* che dispongano di atmosfera inerte.

Per quanto concerne la scelta tra DB0 A e DB0 B non v'è dubbio nell'optare per la prima formulazione in virtù di resistenze (che sono l'elemento di debolezza di questo nuovo materiale) significativamente maggiori, eguali variazioni dimensionali, migliori proprietà al verde e inoltre un minor contenuto di alliganti non certo trascurabile alla luce dei costi.

D'ora in avanti si farà perciò sempre riferimento con il termine generico DB0 alla formulazione del DB0 A.

In termini comparativi rispetto al DB1, il DB0 ha manifestato eccessive variazioni dimensionali in particolare con riferimento allo stampo (che è quanto più conta). È perciò opportuno correggere la composizione mediante la riduzione del tenore di rame che è l'elemento con il più intenso effetto dilatante.

La durezza del DB0 è ovunque maggiore di quella del DB1.

La resistenza meccanica è comparabile: a bassi livelli di carbonio il materiale è ottimo, verso l'estremo superiore richiederebbe ancora un piccolo miglioramento.

Le proprietà al verde sono buone con minime riduzioni di comprimibilità e TRS_{green} rispetto al DB1.

Capitolo 6

Replicazione DB1: ottimizzazione della composizione chimica e della ferrolega

I risultati della seconda fase della sperimentazione hanno messo in evidenza la necessità di correggere la composizione chimica del DB0 al fine di contenere le variazioni dimensionali, rivelatesi eccessive rispetto al riferimento. Al fine di perseguire tale obiettivo è opportuno limitare il contenuto in lega degli elementi dilatanti: manganese o rame. Poiché tuttavia il maggior effetto è ascrivibile al rame e questo è inoltre l'elemento che ha un effetto inferiore sulle proprietà meccaniche oltre ad essere anche più costoso, pare opportuno abbassare il livello di Cu nella lega. Così facendo si ritiene di arrecare meno danno a durezza e resistenza pur conseguendo le variazioni dimensionali desiderate.

In questa fase inoltre si vuol testare l'effetto di una setacciatura più fine della ferrolega allo scopo di dare maggiore spinta alla resistenza. La riduzione delle dimensioni delle particelle, infatti, dovrebbe incrementare tutte le proprietà meccaniche rendendo più veloce la sinterizzazione ed efficiente il moto diffusivo a più lungo raggio del manganese. Si è ritenuto perciò di valutare l'effetto di una setacciatura sotto i 45 μ m.

6.1 Obiettivo

1. Verificare l'effetto della setacciatura fine a 45 μ m rispetto a quella più grossolana a 212 μ m;
2. Ridefinire il contenuto di rame della miscela DB0 per emulare le variazioni dimensionali del DB1.

6.2 Progettazione dell'esperimento

Avendo in precedenza già valutato il comportamento del materiale DB0 nell'intero intervallo di carbonio, si è deciso di condurre l'esperimento a un singolo livello di C centrato rispetto al *range* d'interesse: tutte le premiscele contengono lo 0.5% di C. In tal modo si confrontano i

materiali laddove la resistenza del DB1 è massima. Per quanto concerne le variazioni dimensionali inoltre, date le pendenze diverse in funzione del tenore di C tra DB1 e DB0, affinché risultino all'interno dei vincoli progettuali si ammetterà uno scostamento negativo (DB0 contrae maggiormente del DB1) a tenori di carbonio bassi e uno positivo (DB0 dilata maggiormente del DB1) a tenori di carbonio alti. La conseguenza è che attorno a 0.5% di C ci si attende una sostanziale uguaglianza: motivo in più per scegliere proprio questo come livello di carbonio cui compiere la sperimentazione.

Per stabilire di quanto ridurre il contenuto di Cu in lega ci si è basati sulle informazioni tratte dal modello analitico realizzato tramite superficie di risposta.

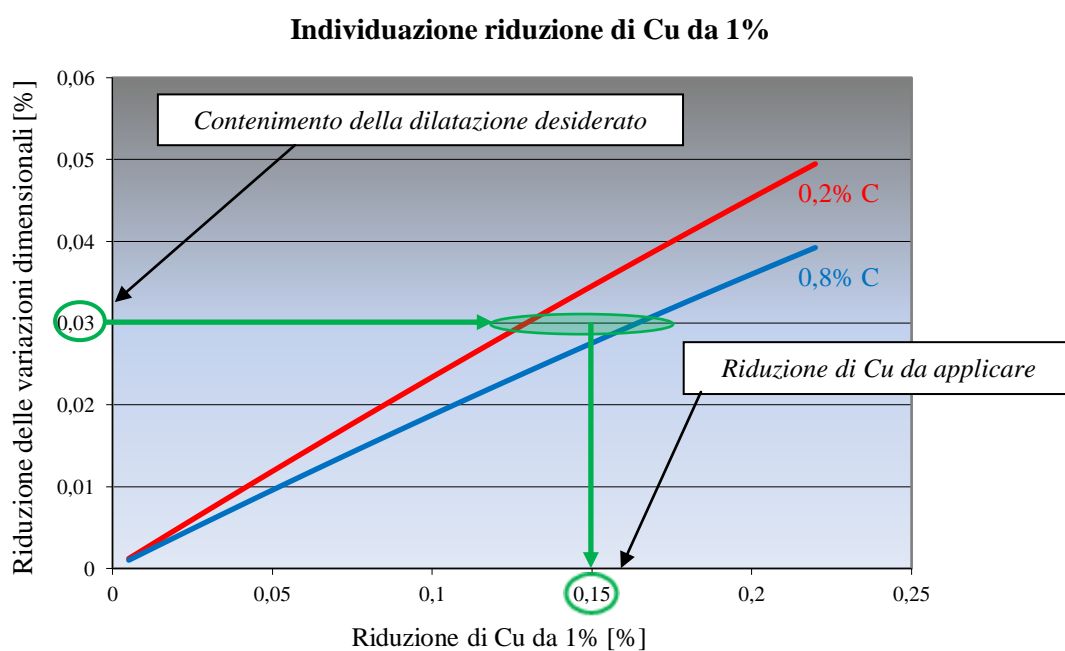


Figura 6.1. Andamenti della riduzione nelle variazioni dimensionali (S-D) in funzione della riduzione nel contenuto di rame, partendo dall'1%, per due livelli di carbonio.

Lo scopo è contenere le variazioni dimensionali di circa lo 0.03%: in tal modo, infatti, si rientra nella regione di accettazione a tutti i livelli di carbonio. Il grafico 6.1 riporta la riduzione delle variazioni dimensionali, previste dal modello, in funzione della riduzione del contenuto di rame, per i valori estremi di carbonio: 0.2% e 0.8%. La freccia verde individua la quantità di Cu da rimuovere, a partire dall'1%, per limitare le variazioni dimensionali dello 0.03%. Si considera come valore caratteristico di rame l'1% in quanto questo è il valore

utilizzato sinora nel DB0. Il tenore di rame ottimale è allora lo 0.85% (= 1% - 0.15%). È questo che sarà utilizzato nell'esperimento.

La preparazione delle premiscele ha seguito il ciclo standard già più volte delineato (vedi sezione precedente). Dalle conclusioni tratte nella fase precedente è stato previsto un trattamento di distensione a 200°C.

Un'importante differenza riguarda la setacciatura della ferrolega. Si è, infatti, condotta una setacciatura manuale sotto i 45µm. Le distribuzioni granulometriche realizzate con strumentazione laser sono riportate nel seguito: si nota nel campione setacciato sotto 45µm l'eliminazione di tutta la frazione più grossolana. Se ne illustrano anche i valori numerici maggiormente indicativi.

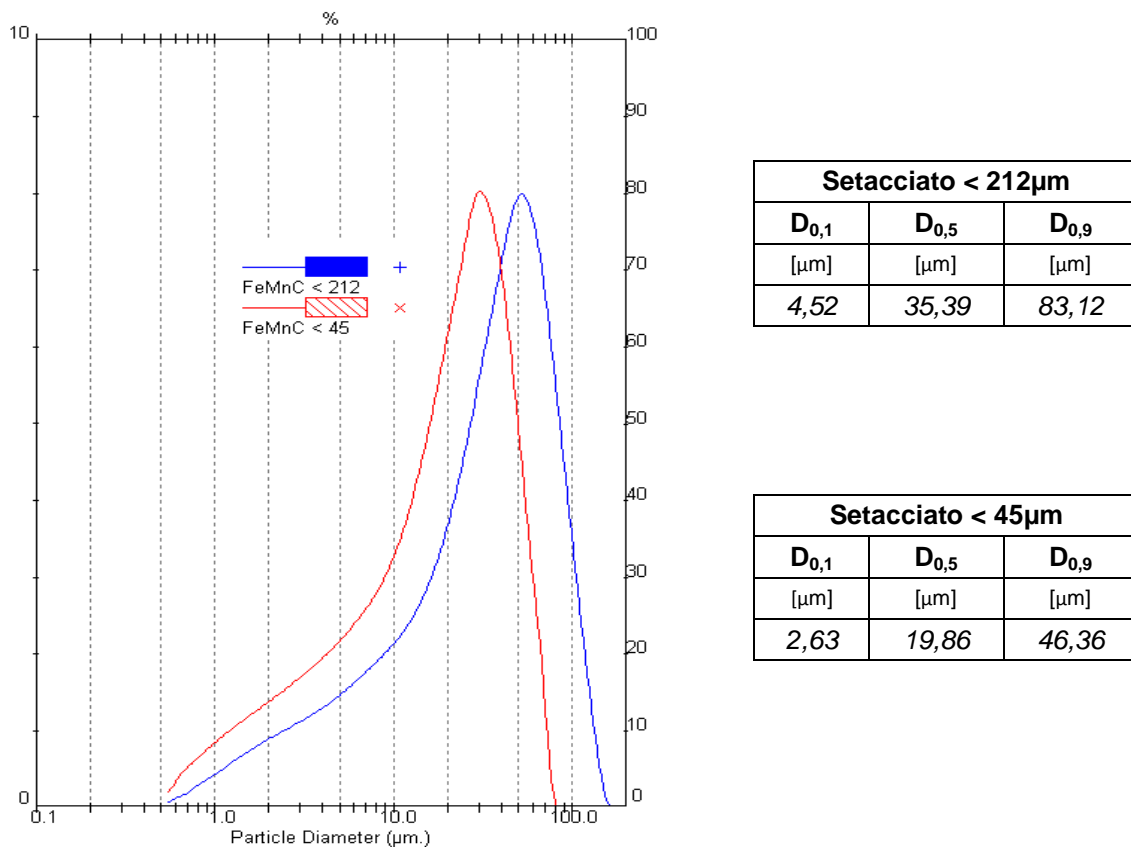


Figura 6.2. Distribuzioni granulometriche di FeMnC setacciata a 212µm e 45µm.

Della ferrolega è stato inoltre misurato il contenuto di ossigeno pari a 2.13%. La frazione più fine è cioè più ossidata della frazione grossolana (si era trovato 1.68% per quella setacciata sotto 212µm).

6.3 Risultati

6.3.1 Proprietà al verde

Il materiale DB0 si dimostra ottimo sia in comprimibilità sia in resistenza al verde. Anzi, la riduzione di rame diffuso attenua le differenze rispetto al DB1. La presenza di particelle più fini di ferrolega limita non ha alcun effetto né sulla comprimibilità né sulla resistenza del pressato.

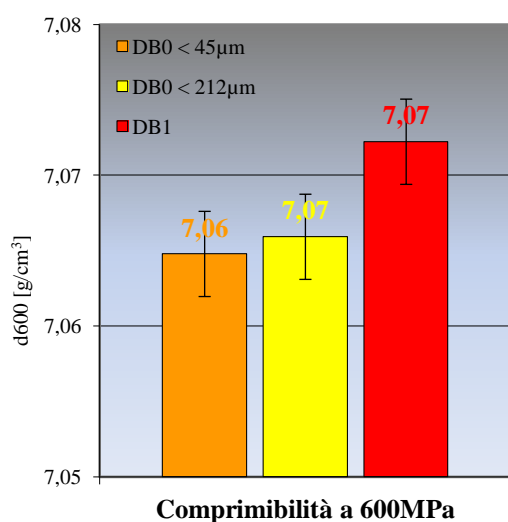


Figura 6.3. Confronto della comprimibilità tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm.

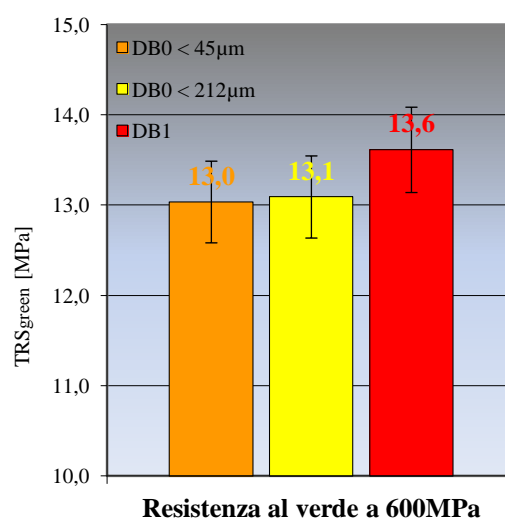


Figura 6.4. Confronto della resistenza al verde tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm.

6.3.2 Variazioni dimensionali

I risultati sono assolutamente ottimali. Il DB0 corretto in Cu ha le stesse variazioni dimensionali rispetto allo stampo del DB1. La setacciatura inoltre non ha effetto sulle variazioni dimensionali.

La scelta sulla quantità di rame da sottrarre rispetto alla formulazione del DB0 A si è rivelata adeguata come si dimostra nella figura 6.5.

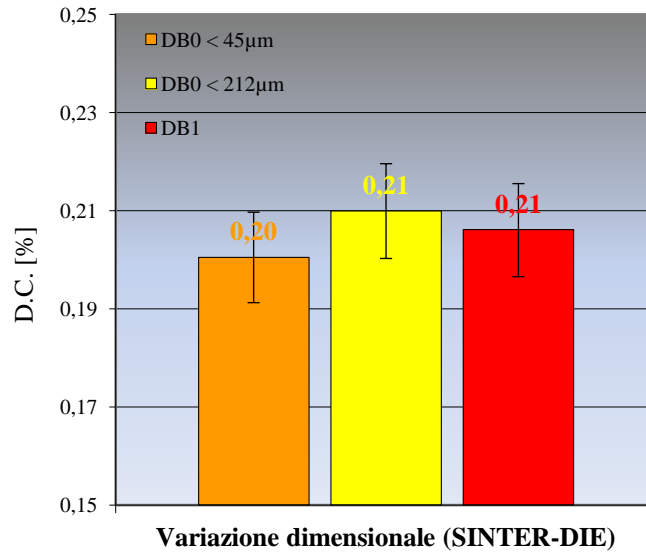


Figura 6.5. Confronto della variazione dimensionale (S-D) tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm.

Verificata l'identità nelle variazioni dimensionali a 0.5% C, si può approssimare l'andamento di questa proprietà al variare del livello di carbonio usufruendo dei dati ottenuti nella fase precedente dell'esperimento.

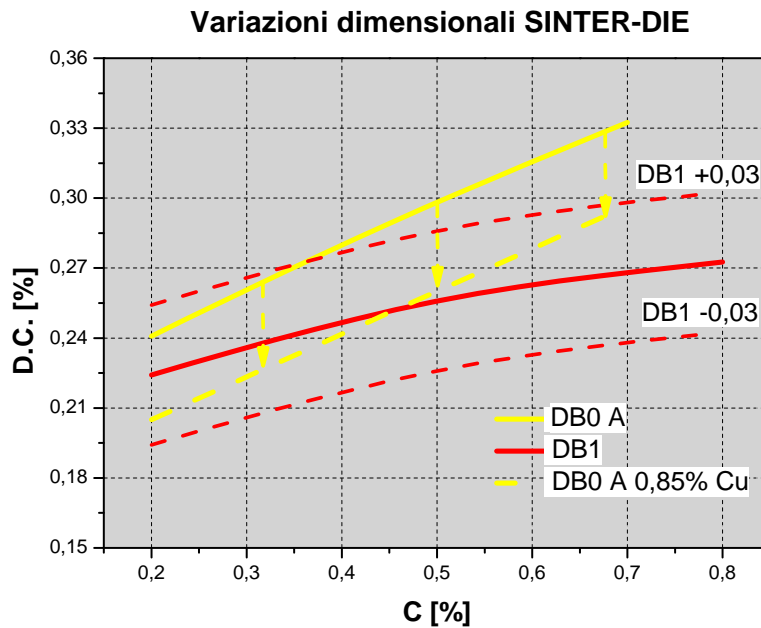


Figura 6.6. Andamento delle variazioni dimensionali (S-D) per il DB0 e DB1. In giallo tratteggiato la caratteristica attesa per il DB0 con 0.85% di Cu. In rosso tratteggiato i limiti di accettabilità rispetto alla caratteristica del DB1.

Come si osserva dalla figura 6.6 l'abbassamento nel tenore di rame trasla la curva verso il basso tanto da rientrare perfettamente nei limiti.

Le variazioni dimensionali rispetto al pressato risentono della diversa comprimibilità delle polveri con il risultato che il DB0 contrae di più del DB1. E' opportuna sottolineare che la differenza è comunque molto piccola in quanto inferiore allo 0.03%.

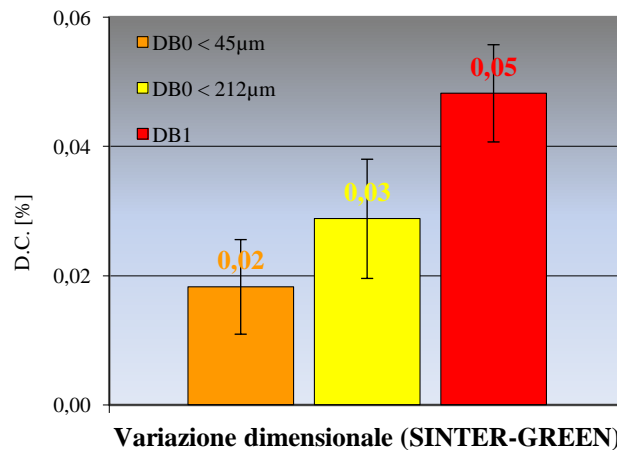
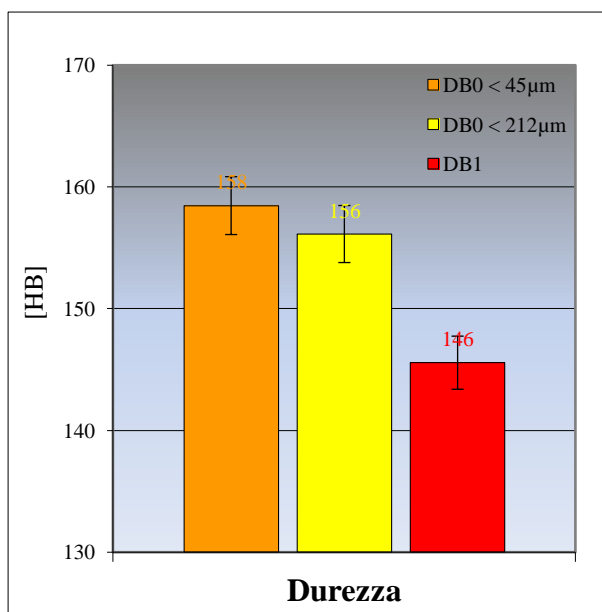


Figura 6.7. Confronto della variazione dimensionale (S-G) tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm.

6.3.3 Durezza



La figura 6.8 mette in luce che il passaggio dall'1% allo 0.85% di Cu attenua la durezza, ma questo non inficia, di fatto, la miglior prestazione del DB0 rispetto a DB1.

La setacciatura a tale scopo sembra avere un piccolo effetto benefico.

Figura 6.8. Confronto della durezza tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm.

6.3.4 Resistenza del sinterizzato

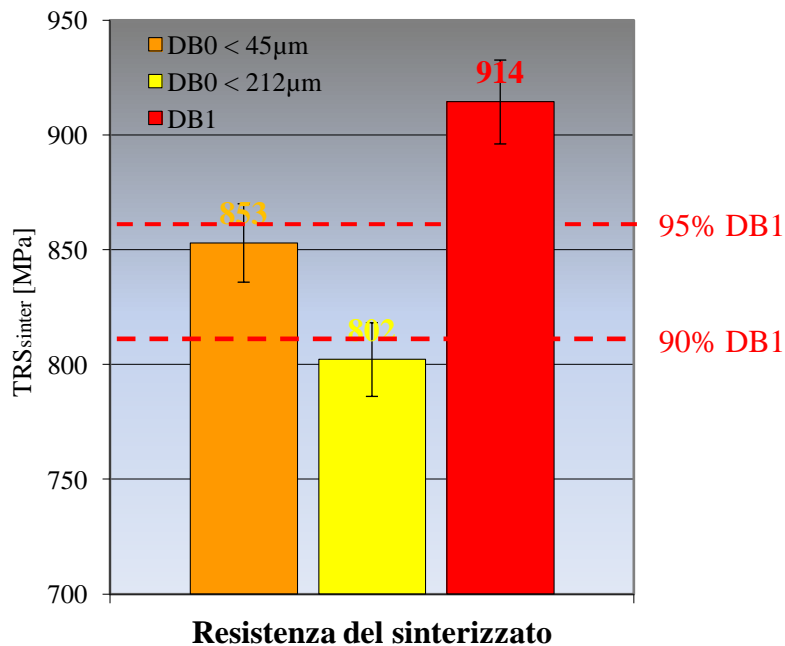


Figura 6.9. Confronto della resistenza del sinterizzato tra DB1 e DB0 con ferrolega setacciata a 212µm e 45µm. Si presentano anche il 90% e 95% della resistenza del DB1 come livelli notevoli.

I dati sulla resistenza manifestano quanto a livello teorico si era previsto. La setacciatura fine dà importante beneficio alla resistenza: l'incremento si attesta sui 50MPa (circa 6.5% in più). Rappresenta un incremento molto interessante giacché consente di passare da un valore corrispondente a circa il 10% in meno del riferimento, a un livello corrispondente al 5% in meno. Questo rappresenta proprio quanto si era imposto come vincolo di progetto. In conclusione, la setacciatura più fine a 45µm è una valida opportunità per elevare la resistenza a valori davvero simili a quelli del DB1.

Si riportano nel seguito due tabelle che raccolgono tutti i risultati salienti di questa parte dell'esperimento. Esse si riferiscono rispettivamente al confronto tra DB0 e DB1 e al confronto tra DB0 e limite inferiore di accettabilità del DB1.

Tabella 6.1. Confronto tra DB0 (setacciato a 212 μ m e 45 μ m) e DB1 in termini di comprimibilità, resistenza al verde, variazioni dimensionali, durezza e resistenza del sinterizzato.

	$\Delta(\text{DB0-DB1})$					
	d₆₀₀	TRS_{green}	D.C. (S-G)	D.C. (S-D)	Durezza	TRS_{sinter}
	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[%]	[HB]	[MPa]
DB0 < 212μm	-0,01	-0,5	-0,02	0,00	+11	-112
DB0 < 45μm	-0,01	-0,6	-0,03	-0,01	+13	-61

Tabella 6.2. Confronto tra DB0 (setacciato a 212 μ m e 45 μ m) e i valori minimi accettabili in termini di comprimibilità, resistenza al verde, durezza e resistenza del sinterizzato.

	$\Delta(\text{DB0-DB1}_{\text{limite minimo}})$			
	d₆₀₀	TRS_{green}	Durezza	TRS_{sinter}
	[g/cm ³]	[MPa]	[HB]	[MPa]
DB0 < 212μm	0,00	+0,8	+25	-66
DB0 < 45μm	0,00	+0,8	+27	-16

6.4 Conclusione e commenti

In primo luogo questa terza fase della campagna sperimentale ha reso possibile emulare perfettamente il prodotto target in termini di variazioni dimensionali. Con lo 0.85% di rame i materiali sono, da questo punto di vista, identici. A questo si aggiunga che la riduzione di Cu non ha prodotto sostanziali effetti depressivi sulle proprietà meccaniche.

In secondo luogo si è constatata l'efficacia della setacciatura più fine della ferrolega: essa ha dei lievi benefici sulla durezza ma sostanziali in termini di resistenza. Come esito di ciò, si ritiene congeniale ai fini prestazionali l'introduzione di questa ulteriore fase nel ciclo di preparazione standard del materiale.

In conclusione, il nuovo materiale è ottimo nel riprodurre le caratteristiche del prodotto di riferimento DB1:

- ⇒ **Comprimibilità inferiore di soli 0.01 g/cm³;**
- ⇒ Ugual resistenza al verde;
- ⇒ **Identiche variazioni dimensionali calcolate rispetto allo stampo;**

- ⇒ Variazioni dimensionali rispetto al verde inferiori di 0.03% ;
- ⇒ **Durezza maggiore del 9-10% in scala HB;**
- ⇒ **Resistenza del sinterizzato inferiore del 5%.**

Questi risultati si sono rilevati sperimentalmente allo 0.5% di C. Dalla fase precedente della campagna si può in aggiunta derivare che (presupponendo assenza d'interazione tra la più fine setacciatura della ferrolega e il livello di carbonio in lega) il DB0 è addirittura superiore a basso livello di C (fino a circa 0.35%). Le sue proprietà, comunque, rimangono molto buone per tutto l'intervallo di C d'interesse.

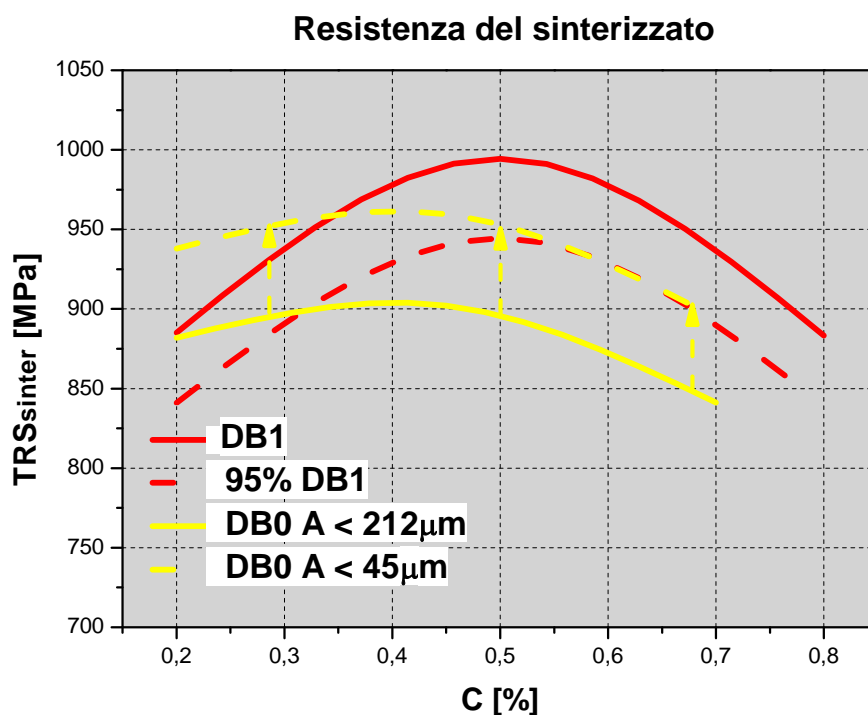


Figura 6.10. Andamento della resistenza del sinterizzato per il DB0 e DB1 in funzione del tenore di carbonio. In giallo tratteggiato la caratteristica attesa per il DB0 con ferrolega setacciata a 45µm. In rosso tratteggiato il limite di accettabilità rispetto alla caratteristica del DB1.

Il materiale si dimostra perciò idoneo alla sostituzione del DB1.

Non va trascurato inoltre il fatto che il DB0 possiede una maggiore temprabilità del DB1 in virtù del manganese introdotto. Ciò consente di realizzare oggetti di dimensioni e spessori maggiori garantendo comunque, anche a cuore, una buona penetrazione di tempra. L'indagine metallografica, a questo proposito, ha ampiamente dimostrato quanto il manganese sia efficace nell'assicurare quantità importanti di martensite a cuore del pezzo. Quest'aspetto è

parso evidente su pezzi di dimensioni relativamente piccole, su più ampia scala l'effetto si farebbe sentire in misura ancora maggiore.

A fronte di ciò, però, c'è da considerare che proprietà dinamiche, come la resistenza a fatica, difficilmente potranno essere riprodotte. Anzi, sembra facile intuire che il DB0 sia molto meno performante del DB1. L'alto contenuto di Ni affina la microstruttura e soprattutto aumenta i raggi di raccordo a bordo foro lenendo le concentrazioni di tensione (¹³). D'altra parte, però, se il tenore di nickel deve essere ridotto, non si può voler al contempo conseguire tutte le proprietà che solo questo alligante è in grado di apportare: va accettata cioè una scelta di compromesso.

Tutte le considerazioni sono state fatte finora sulla sola base di dati legati ad aspetti prestazionali che tuttavia, com'è ben noto, non sono tutto.

A tale scopo è fondamentale rimarcare le sostanziali riduzioni di elementi dal forte impatto ambientale come rame e nickel e l'altrettanto importante riduzione del costo di questo materiale.

Per quanto attiene al primo punto, il DB0 contiene rispetto al DB1 un ugual tenore di molibdeno, pari a 0.5%, 0.85% di rame contro 1.5% e, soprattutto, 0.6% di nickel contro ben 1.75%. Si è provveduto cioè a ridurre il nickel del **66%** e il rame del **43%**.

Allo scopo di valutare la convenienza economica sulla base della riduzione dei costi, la sezione successiva dell'elaborato propone un'indagine piuttosto dettagliata.

6.5 Valutazione comparata dei costi

Il costo dei materiali sono calcolati sulla base della composizione chimica andando a valutare il costo di ciascun additivo facente parte la miscela.

A causa dell'elevata volatilità dei prezzi sui mercati finanziari si è fatta un'indagine dei costi delle materie prime negli ultimi cinque anni. I dati che si riportano nel seguito sono tratti dallo storico di Pometon e dalla letteratura ⁽²⁷⁾.

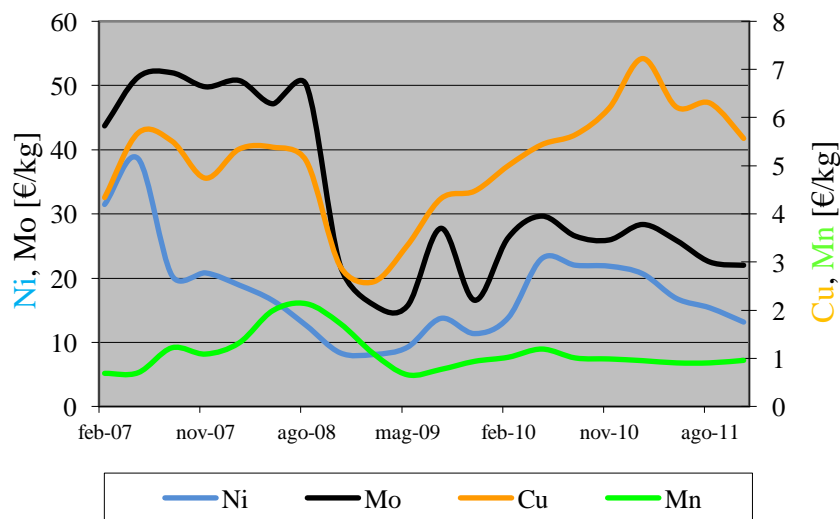


Figura 6.11. Andamento dei prezzi delle materie prime nel periodo 02/2007 - 11/2011.

Come si osserva il costo dell'additivo innovativo nell'ambito P/M presenta un costo sensibilmente inferiore a quello dei comuni alliganti: rame ma soprattutto nickel e molibdeno. Nel grafico 6.12 si presenta l'andamento nel tempo del costo dei due materiali (comprensivo del costo della polvere base di ferro) e la convenienza relativa percentuale tra i due. Quest'ultima quantifica percentualmente la riduzione di costo nel passaggio da DB1 a DB0:

$$\text{Convenienza relativa} = \frac{\text{CostoDB1} - \text{CostoDB0}}{\text{CostoDB1}}$$

Per il DB0 si è contemplato, a differenza del DB1, anche il costo derivante dal trattamento della ferrolega: macinazione e setacciatura. Nel grafico sono volutamente assenti i valori assoluti dei costi per ragioni di segretezza industriale.

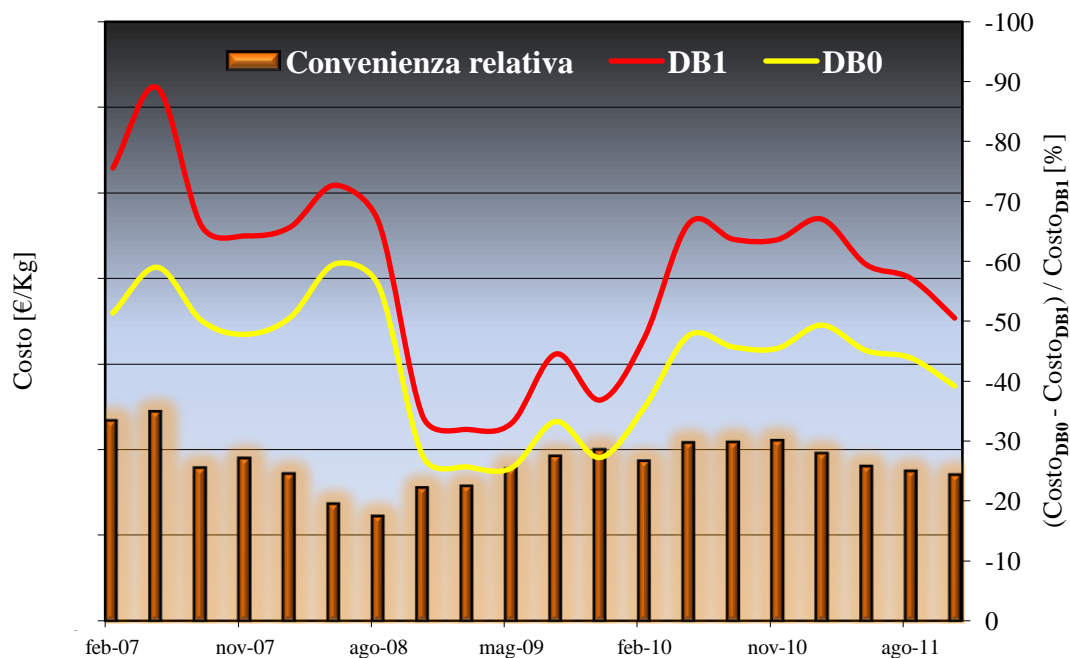


Figura 6.12. Andamento dei costi dei materiali DB1 e DB0 nel periodo 02/2007 - 11/2011. Come istogramma si presenta l'andamento della convenienza relativa nel tempo.

Con il DB0 il risparmio si mantiene sempre sopra il 20%, con punte del 34% circa.

In funzione del prezzo degli elementi di lega sul mercato la convenienza ovviamente varia: dato il minor contenuto di elementi costosi come nickel e rame, il DB0 diventa sempre più conveniente tanto più aumentano i prezzi. La tendenza attesa verso la crescita di questi vede perciò sempre più favorite soluzioni con additivi a basso prezzo e variabilità nel tempo.

Il risparmio appare comunque davvero enorme essendo mediamente del **30%**.

È importante notare inoltre che, a differenza di Cu, Ni e Mo, l'introduzione del Mn richiede dei trattamenti specifici sulla ferrolega: macinazione e setacciatura fine. Queste operazioni comportano dei costi incrementali che comunque non incidono in modo rilevante sul costo finale del materiale.

A tal proposito è interessante considerare che la ferrolega della medesima composizione chimica utilizzata in passato ma ottenuta per atomizzazione a gas presenti un costo di processo circa dieci volte maggiore di quella atomizzata ad acqua. L'utilizzo della prima non può costituire una scelta di vantaggio rispetto al DB1 poiché il costo dei due materiali è comparabile. Questa è la ragione, già accennata all'inizio dell'elaborato, per la quale è stata inaugurata la campagna sperimentale con ferrolega atomizzata ad acqua.

Capitolo 7

Messa a punto del processo di macinazione dell'additivo FeMnC

I risultati della sperimentazione sono, come detto, piuttosto soddisfacenti: l'utilizzo della ferrolega FeMnC quale additivo può essere implementato con lo scopo di produrre un acciaio che esibisca proprietà confrontabili con il DB1.

Il punto che resta da affrontare riguarda lo studio del *processing* dell'additivo. Questo in parte è stato già fatto nel corso del § 6 ove si è discussa l'influenza della setacciatura fine sulle proprietà risultanti dell'acciaio. Si è però trattata solo una delle due fasi nella trasformazione industriale della ferrolega: manca da affrontare l'argomento macinazione. Può senza dubbio essere interessante, infatti, comprendere quanto incida il tempo di macinazione sulle proprietà della polvere con l'obiettivo di stabilire fino a quando sia opportuno continuare il trattamento o quando, al contrario, sia meglio arrestarlo poiché non promuove sensibili miglioramenti.

Per rispondere a domande come le precedenti, si è deciso di affrontare una campagna che valutasse l'effetto della macinazione sulle proprietà finali della polvere.

7.1 Obiettivo

Valutare l'effetto della macinazione sulle proprietà del DB0, prima e dopo sinterizzazione.

7.2 Progettazione dell'esperimento

Per macinare la ferrolega si è usufruito di un impianto pilota di macinazione nella forma di un mulino a palle. L'ambiente interno al mulino è mantenuto in atmosfera controllata (azoto) per evitare eccessiva ossidazione del materiale. La polvere base di partenza è la ferrolega atomizzata tal quale di cui si riporta per completezza la distribuzione granulometrica in figura 7.1.

Si è ritenuto di studiare il processo ricorrendo a stadi di macinazione di durata non uniforme: più brevi nella parte iniziale; più lunghi in quella finale. Questo ritenendo ragionevole pensare che l'effetto del trattamento si manifesti in tempi più ridotti all'inizio; al contrario, più viene prolungato, minore è la sua influenza. Per questo motivo nelle prime fasi si è fissata una cadenza di campionamento più alta rispetto alla fine. Nello specifico i tempi di macinazione scelti sono stati: 24, 72, 96, 144 e 192ore. La cadenza è giornaliera per i primi tre stadi; diventa di 48ore per gli ultimi due.

Come di consueto si è tenuto come riferimento il DB1, processato assieme alle polveri DB0 per non incorrere in alterazioni date dalla variabilità nelle condizioni di trasformazione. Oltre alle cinque miscele ottenute con FeMnC macinata in tempi successivi e al DB1, si è preparata anche una miscela con la ferrolega utilizzata in tutta la campagna sperimentale sinora descritta.

Ciascuna miscela è stata ottenuta e processata in condizioni standard prevedendo, per i DB0, distensione e setacciatura dell'additivo a 45 μ m.

Ogni miscela è contraddistinta da un contenuto di carbonio pari a 0.5%.

Per le miscele DB0 è stata introdotta una piccola modifica nella composizione chimica: si è introdotto non lo 0.6% di nickel, bensì lo 0.7%. Questo in considerazione dei risultati ottenuti in precedenza e illustrati nel § 6. Portando il nickel a 0.7% ci si attende una sostanziale coincidenza delle resistenze meccaniche tra DB0 e DB1.

7.3 Risultati

7.3.1 Caratterizzazione della ferrolega

E' importante dichiarare che tutte le misure eseguite sulla ferrolega prevedono la setacciatura della stessa a 45 μ m. Si ometterà perciò di rimarcarlo in futuro.

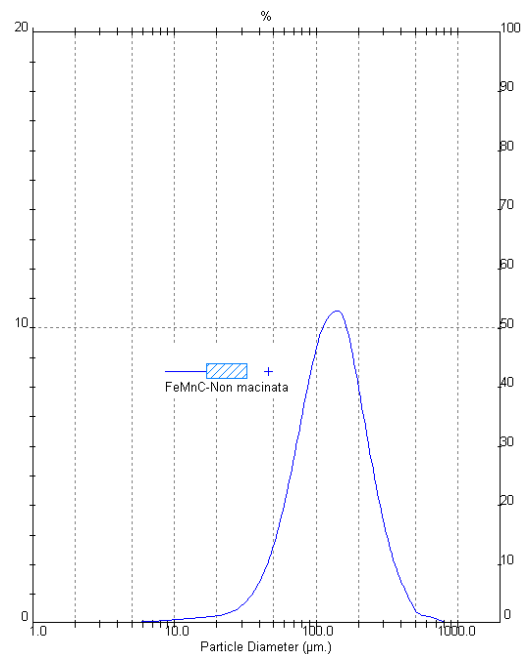


Figura 7.1. Distribuzione granulometrica della ferrolega FeMnC non macinata.

Uno degli effetti più importanti e direttamente misurabili sulla ferrolega da parte della macinazione è rappresentato dal cambiamento della distribuzione granulometrica. A tal riguardo si riporta in figura 7.2 la curva eseguita con granulometro laser a secco della ferrolega macinata per 72ore e setacciata a 45 μ m.

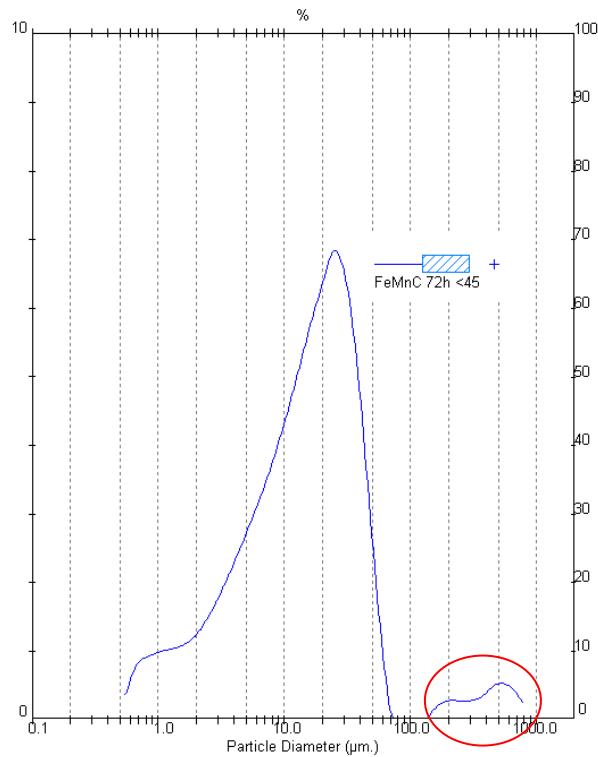


Figura 7.2. Distribuzione granulometrica della ferrolega FeMnC macinata 72ore e setacciata a 45 μ m (<45).

Come evidenziato nel cerchio rosso, la curva è bimodale con alcune particelle di dimensione molto grande. La misura è in realtà compromessa dall'eccessiva finezza della polvere. Le particelle che paiono molto grossolane non sono altro che aggregati di particelle al contrario molto fini. Per ovviare a questa problematica è necessario inibire l'attitudine alla coalescenza delle frazioni più fini ricorrendo a metodi di dispersione in un mezzo acquoso. Si deve in altre parole adottare la tecnica di misurazione a umido (vedi § 2.2). Con questa tecnica di misura si sono caratterizzati tutti gli additivi da analizzare. Si mostra nella figura 7.3 e nella tabella 7.1 l'effetto del tempo di mulinatura sulla granulometria della polvere.

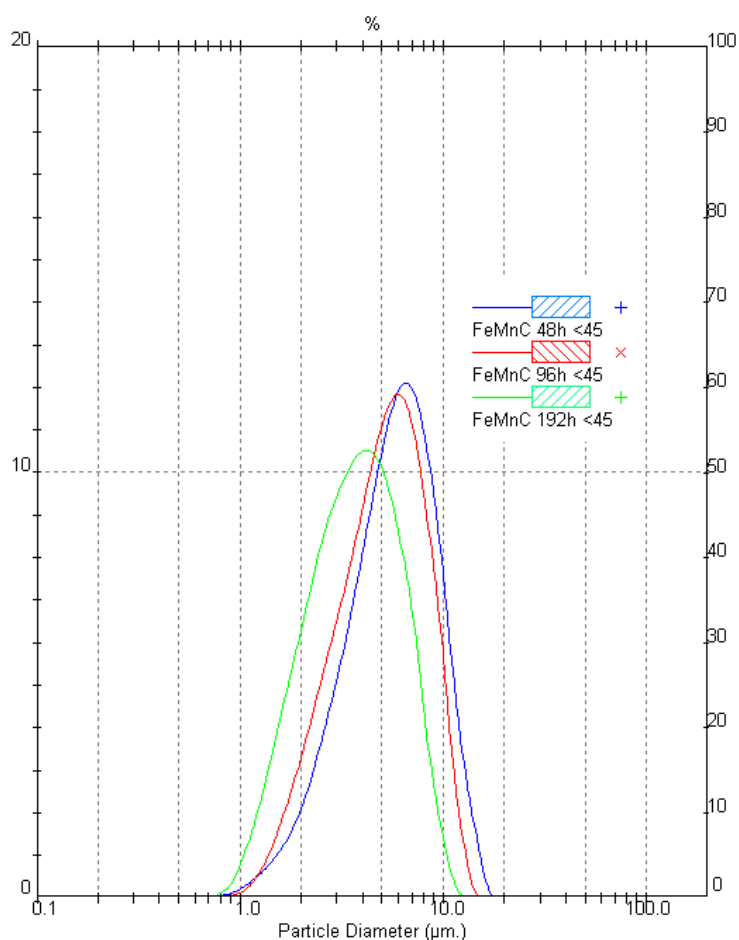


Figura 7.3. Distribuzioni granulometriche della ferrolega FeMnC macinata 48-96-192ore e setacciata a $45\mu\text{m}$ (<45).

Tabella 7.1. Diametri notevoli in funzione del tempo di mulinatura per la ferrolega FeMnC.

Tempo mulinatura	$D_{0,1}$	$D_{0,5}$	$D_{0,9}$
[hr]	[μm]	[μm]	[μm]
48	2,6	5,4	10,1
72	2,5	5,3	9,9
96	2,3	5,1	9,0
144	2,4	5,3	9,6
192	1,7	3,7	7,0

La macinazione sposta progressivamente la curva verso frazioni più fini. In realtà va detto che l'entità della riduzione dei diametri notevoli è piuttosto limitata. Quel che più stupisce però è l'estrema finezza della polvere macinata, già dopo tempi modesti di mulinatura.

A tale scopo è evidente la differenza rispetto alla ferrolega usata in passato, indicata da qui in avanti come FeMnC*.

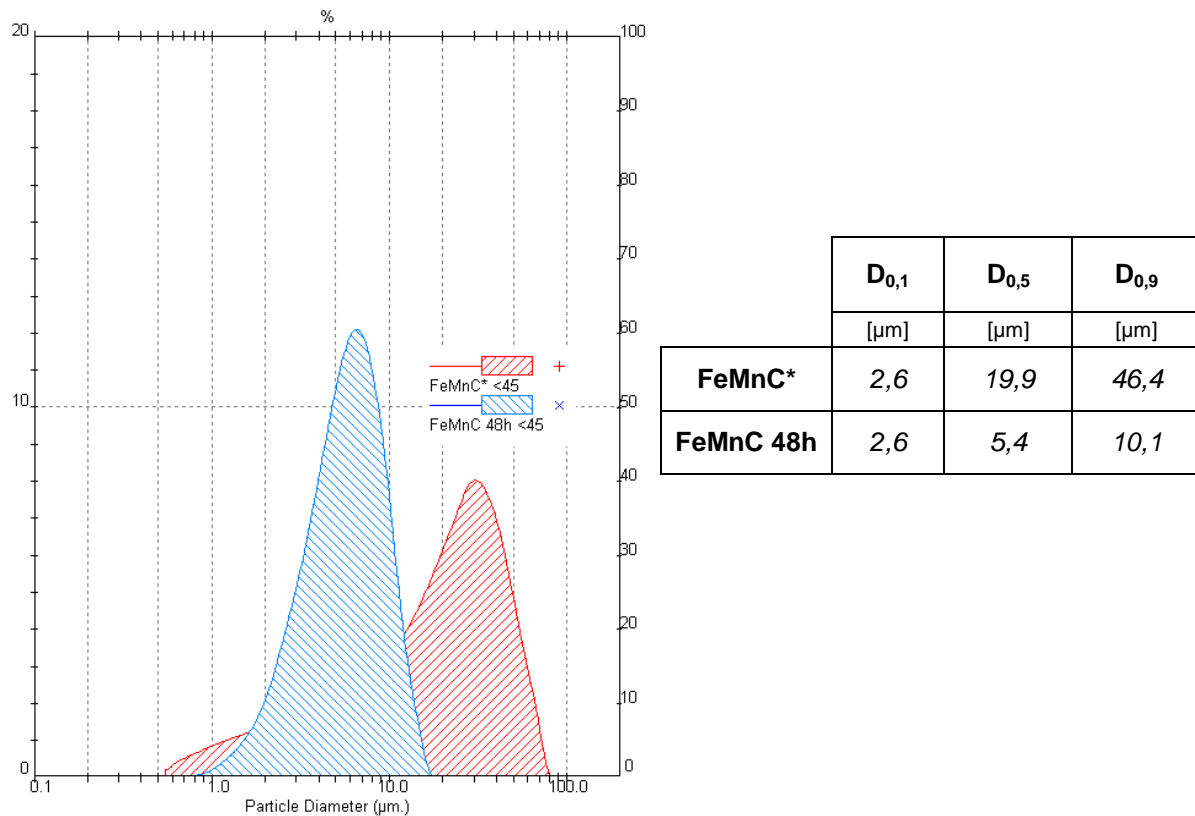


Figura 7.4. Distribuzioni granulometriche della ferrolega FeMnC macinata a 48ore rispetto a quella storica (FeMnC*).

La nuova ferrolega è, dopo soli due giorni di macinazione, contraddistinta da una distribuzione ben più stretta rispetto alla FeMnC*. La componente fine è simile ma la FeMnC* mostra una frazione grossolana molto più consistente.

Un altro aspetto da indagare riguarda la quantità di materiale capace di superare la setacciatura a 45µm. La resa sotto tale valore è risultata molto elevata per tutti i tempi di macinazione non attestandosi mai sotto il 90%.

Infine si è misurato il contenuto di ossigeno: in tabella 7.2 se ne riportano i valori misurati all'analizzatore LECO. Si osservi come l'ossigeno nella ferrolega sia molto elevato per tempi prolungati di permanenza nel mulino. E' un effetto atteso legato alla riduzione della dimensione delle particelle (e quindi all'aumento della superficie specifica) e all'incremento del tempo di mulinatura.

Tabella 7.2. *Contenuto di ossigeno in funzione del tempo di mulinatura per la ferrolega FeMnC.*

Tempo mulinatura	O _{LECO}
[hr]	[%]
FeMnC*	2,13
48	5,28
72	5,79
96	6,23
144	6,95
192	7,54

7.3.2 Proprietà al verde

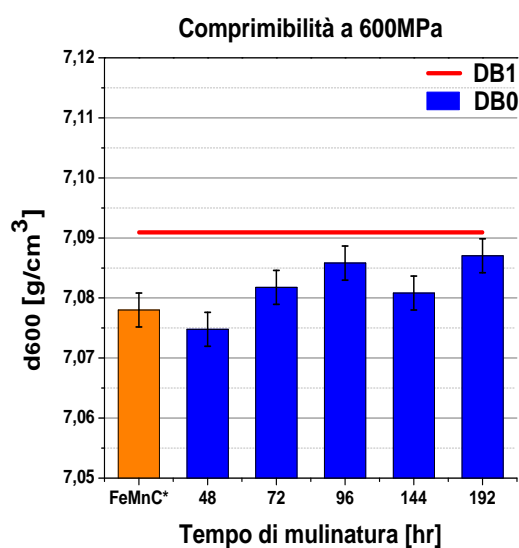


Figura 7.5. *Comprimibilità del DB0 (in azzurro) in funzione del tempo di macinazione della ferrolega. In arancio il valore associato alla FeMnC*. In rosso la caratteristica del DB1.*

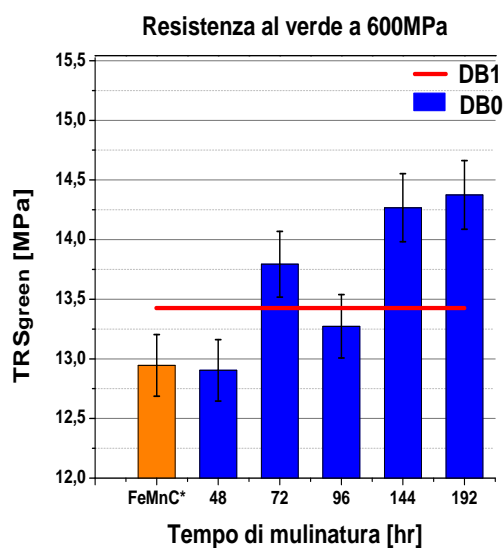


Figura 7.6. *Resistenza al verde del DB0 (in azzurro) in funzione del tempo di macinazione della ferrolega. In arancio il valore associato alla FeMnC*. In rosso la caratteristica del DB1.*

La macinazione sembra offrire dei benefici in termini sia di comprimibilità sia di resistenza del pressato. Sebbene l'apporto sembri piuttosto limitato in termini assoluti, va considerato che è dovuto esclusivamente alla ferrolega la quale costituisce una piccola frazione ponderale della polvere. La mulinatura consente di superare il DB1 quanto a resistenza e di avvicinarlo moltissimo in comprimibilità.

Nei confronti del materiale con ferrolega FeMnC*, il nuovo additivo è migliore: con soli due giorni di trattamento si conseguono le medesime proprietà.

7.3.3 Variazioni dimensionali

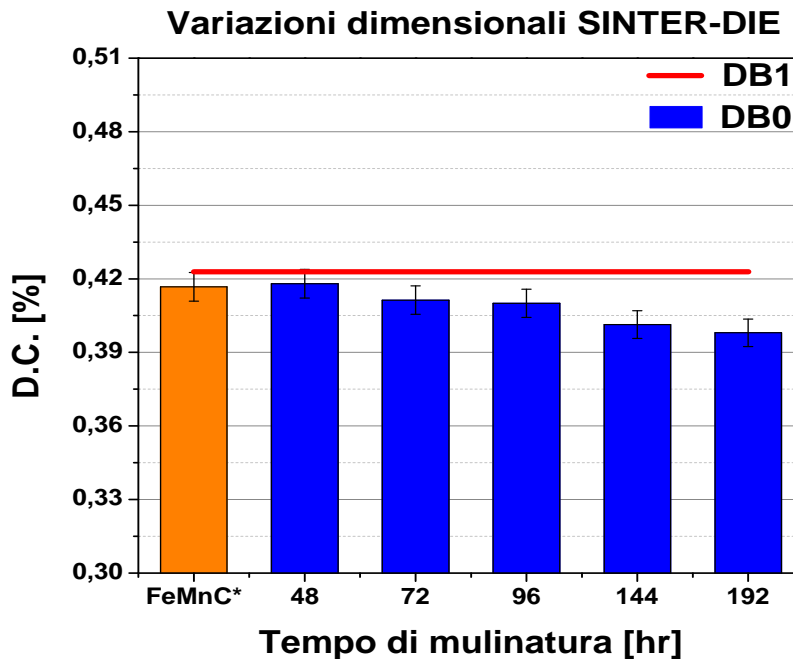


Figura 7.7. Variazioni dimensionali del DB0 (in azzurro) in funzione del tempo di macinazione della ferrolega. In arancio il valore associato alla FeMnC*. In rosso la caratteristica del DB1.

La macinazione produce un lievissimo effetto di contrazione supplementare. Non si tratta di entità più di tanto rilevanti: circa 0.008% ogni 36ore. Dopo 192ore, infatti, le variazioni dimensionali sono contenute entro lo 0.03%. Anche con riferimento a tale proprietà la FeMnC macinata 48ore equivale alla FeMnC*. Questo fatto può essere interpretabile come esito del maggior grado di ossidazione della ferrolega. Poiché, infatti, gli ossidi non evaporano né liquefano in sinterizzazione, maggiore è il loro contenuto, minore è la quantità di ferrolega che possa, diffondendo a bordo grano, contribuire alla dilatazione.

La stabilità delle variazioni dimensionali con il tempo di mulinatura è un elemento molto positivo: consente, infatti, di passare con una certa tranquillità dall'impianto pilota di mulinatura alle dimensioni ben più grandi degli impianti industriali. Al contrario, laddove si fosse riscontrata un'alta sensibilità al tempo di macinazione, l'applicabilità industriale dell'additivo innovativo sarebbe stata compromessa. E' noto, infatti, che l'accuratezza applicabile in laboratorio non è nemmeno lontanamente confrontabile con quella verosimilmente raggiungibile nei grandi impianti produttivi: per questa ragione sono da prevedersi variabilità connesse al trattamento della ferrolega. Giacché il materiale è in grado

di presentare variazioni dimensionali sempre uguali indipendentemente dal tempo di processo cui è stato soggetto, questo è un grande pregio.

7.3.4 Durezza

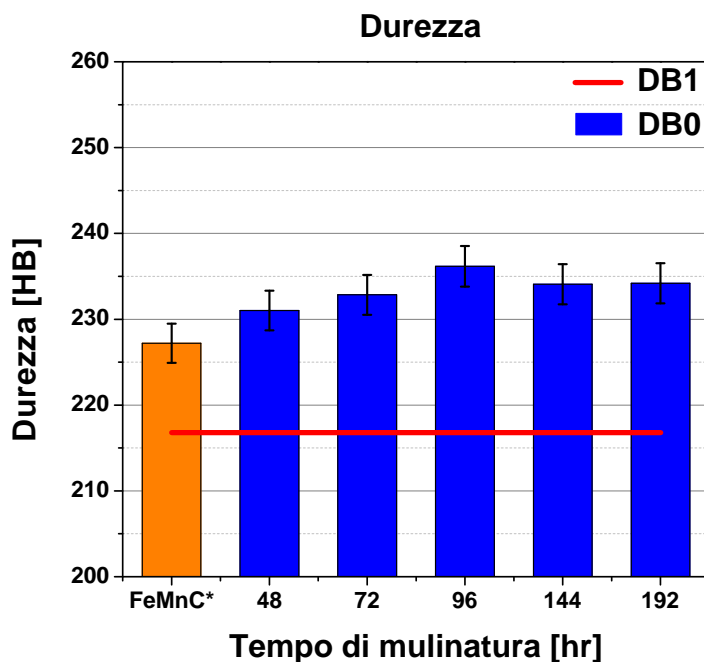


Figura 7.8. Durezza del DB0 (in azzurro) in funzione del tempo di macinazione della ferrolega. In arancio il valore associato alla FeMnC*. In rosso la caratteristica del DB1.

Il DB0 è parso, nel corso dell'intera campagna, superiore al DB1 per quanto concerne la durezza. Anche questa proprietà risente comunque dei benefici della mulinatura. Si assiste a un incremento progressivo fino a circa 72-96ore; oltre si va in saturazione.

7.3.5 Resistenza del sinterizzato

Ancora una volta è la resistenza a riservare le sorprese più attese.

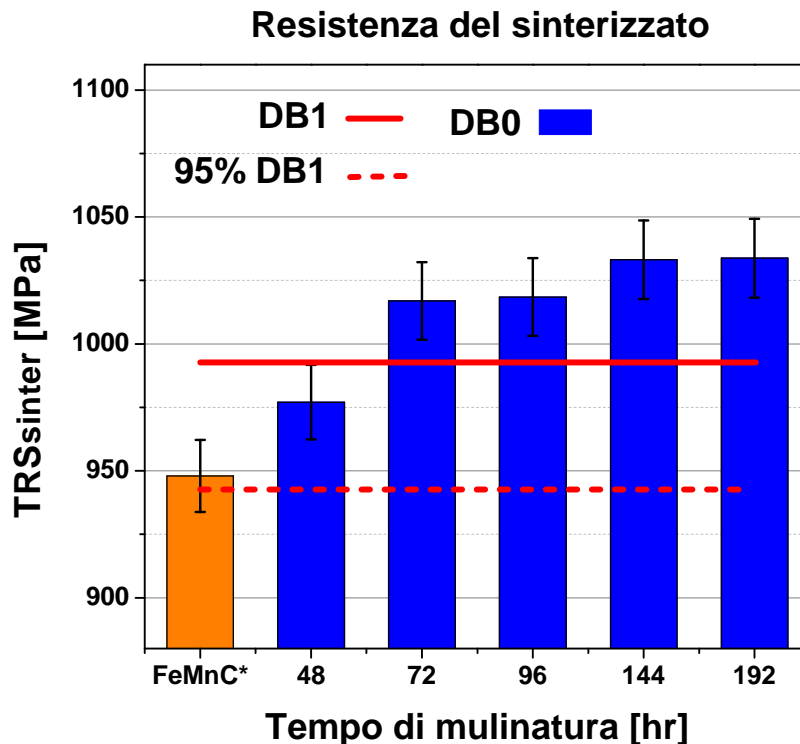


Figura 7.9. Resistenza del sinterizzato del DB0 (in azzurro) in funzione del tempo di macinazione della ferrolega. In arancio il valore associato alla FeMnC*. In rosso la caratteristica del DB1 e in tratteggiato il 95% del DB1.

In primo luogo si osservi che il materiale con FeMnC* ha resistenza pari al 95% del DB1: ciò a conferma dei risultati ottenuti nella fase precedente e, in parte, grazie all'aumento del tenore di nickel.

La mulinatura consente non solo di raggiungere il DB1, ma addirittura di superarlo sensibilmente. La resistenza cresce molto fino a 72ore per poi rallentare, pur comunque proseguendo l'ascesa.

Al crescere del tempo di trattamento, cresce il livello di ossidazione (tabella 7.2). Al crescere del tempo di trattamento, cresce la resistenza del sinterizzato (figura 7.9) L'implicazione di queste due osservazioni sperimentali è che in fase di sinterizzazione gli ossidi superficiali si riducono efficacemente, altrimenti si sarebbe assistito a un trend opposto. Ne consegue che le discussioni termodinamiche fatte al § 3 sono verosimili.

Ciò che sorprende maggiormente, oltre al fatto che il DB0 può superare il DB1, è che il materiale con ferrolega "nuova" mostra prestazioni decisamente superiori a quello con ferrolega "vecchia" e ciò dopo tempi modesti: 48-72ore. Ricordando che, per la FeMnC*, si è dichiarato in passato un tempo di mulinatura (nel medesimo impianto pilota usato

nell'esperimento in oggetto) di ben 186ore, le sue proprietà dovrebbero essere confrontabili con quelle del materiale macinato 144 o 192ore. In realtà le granulometrie di figura 7.3 e 7.4 e le proprietà misurate smentiscono quest'attesa. Si deve per forza concludere che il processo dichiarato per la FeMnC* non è verosimile o, quantomeno, le condizioni di lavoro usate in passato non sono per nulla somiglianti a quelle utilizzate in quest'esperimento. L'amara conseguenza è che la ferrolega sfruttata sinora in tutta la sperimentazione è molto più scadente di quella ottenibili allo *status quo* e con tempi di lavorazione molto più ridotti. Le deficienze riscontrate sin dall'inizio, relativamente alla resistenza del sinterizzato, sarebbero, perciò, forse parse molto meno gravi se si fosse utilizzata la ferrolega "nuova". A prescindere da questa spiacente constatazione, l'uso della ferrolega FeMnC consente di replicare alla perfezione il comportamento del DB1.

Come detto in precedenza, la resistenza cresce progressivamente pur riducendo la pendenza di ascesa: l'andamento è sigmoidale, con tendenza asintotica. La ragione per la quale l'incremento si manifesta, è attribuibile alla riduzione della granulometria, soprattutto in termini di frazione più grossa. Le differenze tra i diametri notevoli, tuttavia, sono piuttosto piccole e forse insufficienti per giustificare le differenze di resistenza osservate. Per questo motivo, sospettando un effetto di forma delle particelle, si è intrapresa un'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) presso i laboratori dell'Università di Padova. Nelle immagini seguenti si valuta, a 2000 ingrandimenti, la forma delle particelle di ferrolega per i campioni FeMnC 48h, FeMnC 192h e FeMnC*.

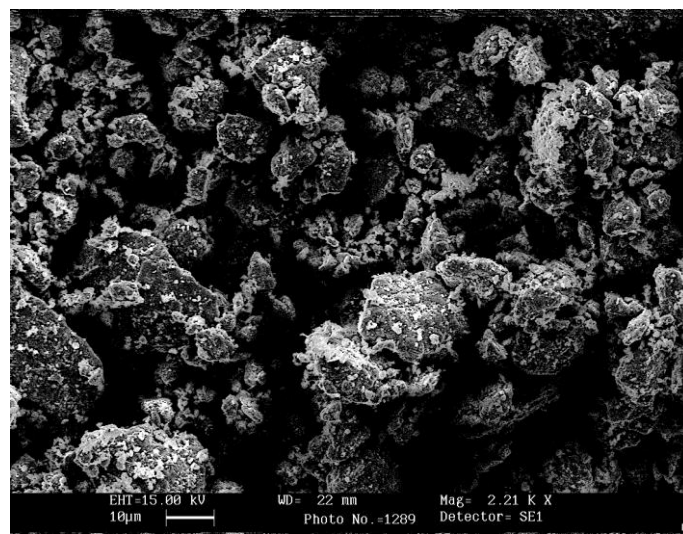


Foto 7.1. Immagine al SEM (SE) del campione di ferrolega FeMnC macinato 48ore.2000X.

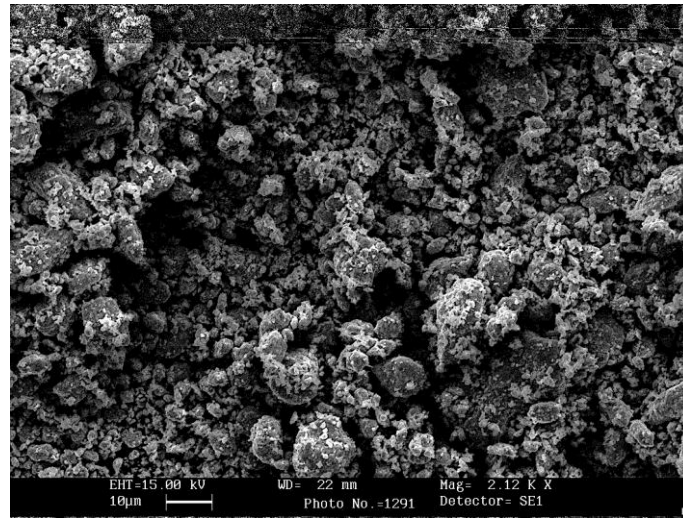


Foto 7.2. Immagine al SEM (SE) del campione di ferrolega FeMnC macinato 192ore.2000X.

Il confronto tra le ferroleghie macinate a tempi diversi mostra, come atteso, un'importante modifica non solo nella granulometria ma anche nella forma: il campione macinato 192ore appare con molte più particelle sferoidali. Questo consente, in cooperazione alla riduzione delle dimensioni, di spiegare le differenze di comprimibilità e soprattutto di resistenza.

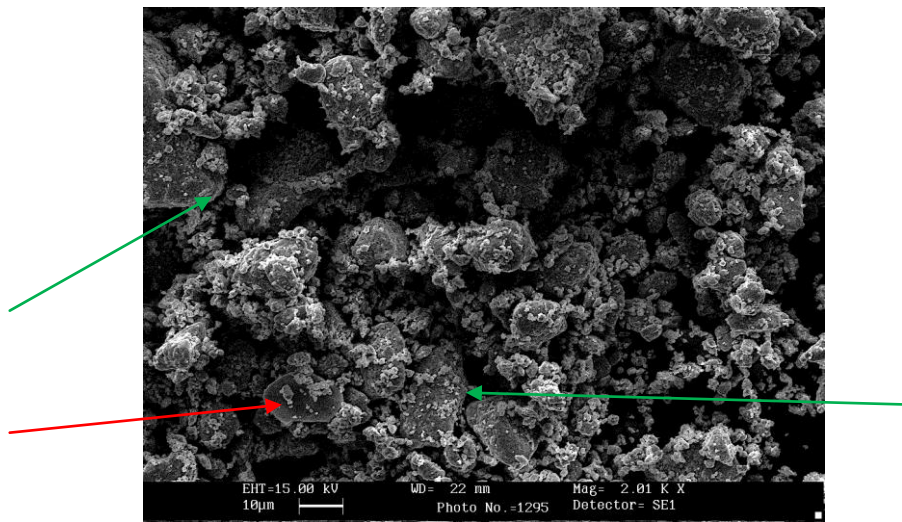


Foto 7.3. Immagine al SEM (SE) del campione di ferrolega FeMnC*.2000X.

Il campione di ferrolega "storica" (FeMnC*) mostra una morfologia delle particelle molto differente da quella dei campioni illustrati nelle foto 7.1 e 7.2. In foto 7.3, infatti, è possibile notare la struttura lamellare della polvere caratterizzata da interfacce di frattura nette, a spigolo vivo (freccie verdi). In alcuni casi si conserva addirittura una perfetta planarità superficiale (freccia rossa). Questo giustifica le più scadenti proprietà al verde e la resistenza del sinterizzato.

E' però difficile poter spiegare la ragione per la quale il materiale processato in passato sia così differente da quello recente. Non si trova, cioè, giustificazione del fatto che la morfologia delle particelle sia così diversa nei due casi.

Le diverse proprietà meccaniche trovano, perciò, giustificazione diretta nelle caratteristiche dimensionali e morfologiche dell'additivo. Per motivare tali differenze esiste inoltre una spiegazione prettamente microstrutturale, valutabile solo eseguendo delle micrografie al microscopio ottico. Essa è strettamente legata alle caratteristiche fisiche della polvere, scaturendone direttamente.

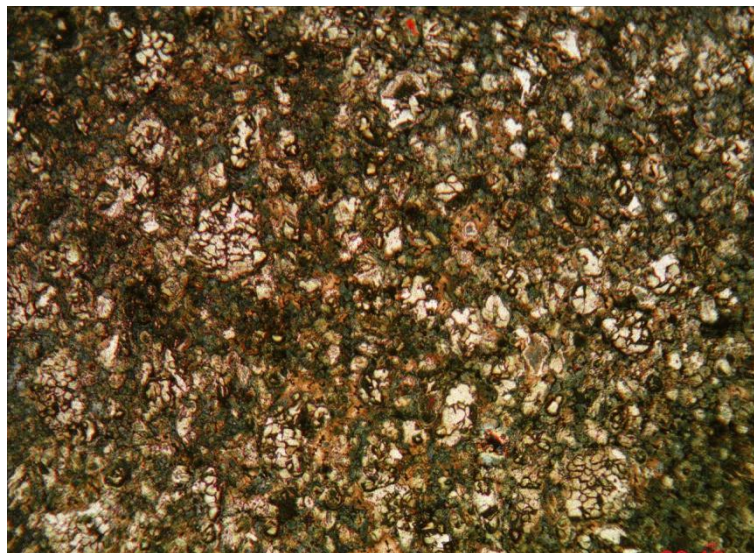


Foto 7.4. 100X. Campione DB0 con FeMnC 192h. Nital 2
Effetto microstrutturale della ferrolega.

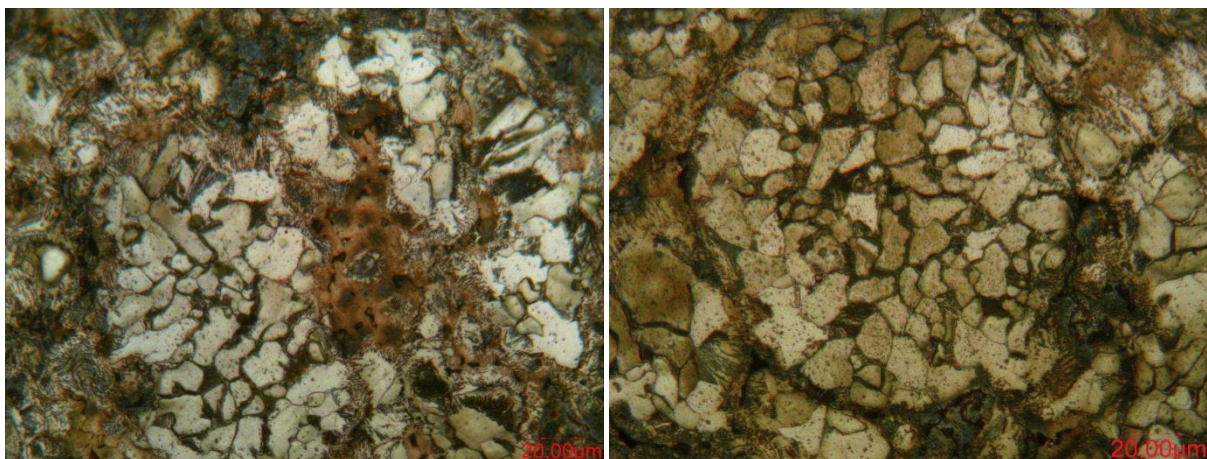


Foto 7.5-7.6. 500X. Campione DB0 con FeMnC 192h. Nital 2.
Particolare dell'effetto di affinazione promosso dalla ferrolega: evidente la separazione delle particelle di ferro nei grani costituenti.

Nelle micrografie soprastanti si osserva che le particelle di ferro sono frantumate nei loro grani costituenti. La ferrolega, cioè, diffonde via bordo grano insinuandosi all'interno delle particelle di ferro e producendo un effetto affinante veramente benefico per le proprietà meccaniche. Non si era rilevato nulla di simile né nei materiali DB1 e DB2 (non può quindi essere attribuibile a qualche altro additivo che non sia la ferrolega) né nei DB0 in cui si era fatto uso della ferrolega FeMnC*. I DB0 descritti al § 4 soffrivano i termini resistenziali a causa della presenza di particelle duttili (quelle di ferro) immerse in una matrice dura e tensionata. L'affinamento delle particelle di ferro determina un sostanziale incremento della tenacità del materiale giacché la cricca non potrà più propagare all'interfaccia particella-matrice ma dovrà seguire percorsi molto più tortuosi (a cui corrispondono maggiori consumi energetici) entrando nel cuore delle stesse particelle.

Si prospetta inoltre un rilevante miglioramento della proprietà in condizioni di sollecitazione ciclica. Pur non essendo state fatte delle misurazioni sperimentali, sembra logico aspettarsi una crescita nella capacità del materiale di ostacolare la propagazione della frattura, in virtù della suddetta peculiare microstruttura. Questo può, almeno in parte, supplire alla riduzione del tenore di nickel che, com'è ampiamente dimostrato in letteratura, è l'elemento che più di ogni altro procura buona resistenza a fatica (^{11,13}).

Per finire, sono riassunte in tabella 7.3 le comparazioni tra DB1 e DB0 valutate in quest'ultima, fondamentale, fase sperimentale.

Tabella 7.3. Confronto tra DB1 e DB0 in termini di comprimibilità, resistenza al verde, variazione dimensionale, durezza e resistenza del sinterizzato. DB0 ottenuto con ferrolega "storica" (FeMnC*) e "nuova" a diversi tempi di macinazione.

Tipologia ferrolega	d₆₀₀	TRS_{green}	D.C. (S-D)	Durezza	TRS_{sinter}
	[g/cm ³]	[MPa]	[%]	[HB]	[MPa]
FeMnC*	-0,01	-0,5	-0,01	+10	-45
FeMnC 48h	-0,02	-0,5	0,00	+14	-15
FeMnC 72h	-0,01	+0,4	-0,01	+16	+24
FeMnC 96h	-0,01	-0,2	-0,01	+19	+26
FeMnC 144h	-0,01	+0,8	-0,02	+17	+41
FeMnC 192h	0,00	+0,9	-0,02	+17	+41

In termini di compendio tra tutte le proprietà analizzate, la macinazione a 72ore si ritiene essere la migliore giacché offre proprietà ottime, unite a tempi piuttosto moderati. Essa,

infatti, assicura comprimibilità solo leggermente inferiore al DB1 (tempi maggiori riducono il gap con il target), resistenza al verde confrontabile, variazioni dimensionali pressoché identiche (tempi maggiori aumentano il gap con il target) e durezza e resistenza superiori

Conclusione

Riassunto dei risultati ottenuti

L'obiettivo della campagna sperimentale oggetto di questa trattazione è stata la formulazione di acciai P/M che potessero sostituire prodotti già presenti sul mercato, replicandone le proprietà al verde e dopo sinterizzazione, attraverso però un abbattimento significativo dei tenori di elementi nocivi e/o costosi come nickel e rame, dei quali nell'ambito della metallurgia delle polveri di ferro si è fatto, sinora, ampio utilizzo. Al fine di perseguire tale scopo si è designato come elemento alligante innovativo il manganese, introdotto nella polvere in forma miscelata come ferrolega FeMnC atomizzata ad acqua.

I materiali di riferimento, dei quali emulare il comportamento, sono stati i prodotti di produzione Pometon DB1 e DB2 di composizione chimica rispettivamente 1.75Ni-0.5Mo-1.5Cu-Bal.Fe e 4.0Ni-0.5Mo-1.5Cu-Bal.Fe. Si tratta di polveri base Fersint 180/2.6 ottenute attraverso trattamento di *diffusion-bonding* con polveri di rame, nickel e molibdeno. Il materiale innovativo è stato invece chiamato DB0 e contempla gli stessi alliganti delle polveri precedenti, con l'aggiunta però del manganese.

La campagna ha preso le mosse da una sperimentazione ad ampio respiro attraverso l'impiego di tecniche di progettazione razionale degli esperimenti: metodo della superficie di risposta. In questa fase si è valutato l'effetto, all'interno d'intervalli di variazione ritenuti interessanti, di tutti gli elementi principali (Ni, Mo, Cu, Mn e C) non solo singolarmente ma, soprattutto, in relazione agli altri, individuando eventuali interazioni. Costruendo dei diagrammi con curve isoproprietà, è stato possibile individuare quali fossero le composizioni chimiche del tipo DB0 che potessero esibire proprietà simili a quelle dei materiali target.

Il materiale DB2 è caratterizzato da valori piuttosto elevati di durezza e resistenza del sinterizzato. E' inoltre una polvere che mostra bassissime variazioni dimensionali. La combinazione di tali proprietà dopo sinterizzazione è l'espressione dell'elevato contenuto di nickel. Quest'elemento ha, infatti, un deciso effetto di contrazione dopo cottura e, al contempo, è benefico per tutte le proprietà meccaniche. La combinazione particolare, che solo il nickel sa conferire al materiale, rende impossibile la replicazione del DB2 con una polvere come il DB0. Quest'ultimo, infatti, presenta basso tenore di Ni e prevede l'impiego di Mn (al

contrario del nickel presenta effetto dilatante). La possibilità, perciò, di sostituire il DB2 con un prodotto DB0 deve essere rigettata.

A dispetto del DB2, lo studio è stato molto soddisfacente in merito alla possibilità di sostituire il DB1. La composizione chimica ottimale è stata **0.6Ni-0.5Mo-0.85Cu-0.65Mn**. Il materiale in questione mostra, sotto l'aspetto prettamente prestazionale, proprietà eccellenti:

- ⇒ **Comprimibilità inferiore di soli 0.01g/cm³;**
- ⇒ **Uguale resistenza al verde;**
- ⇒ **Identiche variazioni dimensionali calcolate rispetto allo stampo;**
- ⇒ **Variazioni dimensionali rispetto al verde inferiori di meno di 0.03% ;**
- ⇒ **Durezza maggiore del 9-10% in scala HB;**
- ⇒ **Resistenza del sinterizzato superiore del 2.5%.**

Si sottolinea che queste proprietà, valutate nello specifico a 0.5% di carbonio, si mantengono invariate a tutti i livelli compresi tra 0.2% e 0.8%. Anzi, ai più bassi livelli di C, il DB0 aumenta in suo favore il distacco rispetto al DB1 in termini sia di durezza sia di resistenza.

Il DB0 garantisce, come espressamente richiesto negli obiettivi, una riduzione di nickel di ben il **66%** e di rame del **43%**. Non solo, a ciò si aggiunge una grossa riduzione dei costi del materiale che va dal **20%** al **30%** in funzione del prezzo delle materie prime. In previsione della crescita dei prezzi sui mercati ci si attende un risparmio ancor maggiore nei prossimi anni.

Va detto che l'innalzamento della resistenza del sinterizzato, fino a valori addirittura superiori a quelli del DB1, ha richiesto l'introduzione di fasi ulteriori di trasformazione rispetto al ciclo standard di produzione della polvere. Si è a tal proposito dimostrata l'efficacia di una distensione a 200°C dopo sinterizzazione per attenuare l'elevato stato tensionale residuo. Affinché la ferrolega potesse esprimere tutte le sue potenzialità, si è ricorsi inoltre alla setacciatura a 45µm, più fine rispetto a quella tradizionale a 212µm.

Nell'ultima parte, infine, è stato caratterizzato il processo di lavorazione della ferrolega tramite macinazione al mulino a palle. Dai risultati ottenuti è parso consigliabile un tempo di trattamento di 72ore: miglior soluzione di compromesso tra proprietà e costi di processo.

Il lavoro svolto nel periodo di tesi e dettagliatamente descritto nel corso dell'elaborato ha consentito la pubblicazione di un articolo dal titolo " *Newly Developed Cu-Ni-Mo-Mn Low*

Alloyed Steel for PM Structural Parts" che sarà presentato nel congresso "*Powder Metallurgy World Congress and Exhibition 2012*" di Yokohama.

Possibili sviluppi futuri

Il materiale DB0 si è dimostrato, grazie ai vari miglioramenti apportati nel corso della campagna, superiore del DB1 sia come durezza sia come resistenza. Si apre perciò la possibilità di limitare ancor di più il tenore del nickel rispetto allo 0.6% o, in alternativa, ricorrere a valori inferiori dello 0.5% di molibdeno (l'elemento più costoso tra quelli utilizzati).

Si potrebbe ad esempio ridurre il contenuto di molibdeno da 0.5% a 0.4% o forse anche a 0.3% con un abbassamento molto contenuto delle proprietà resistenziali.

Per quel che riguarda il nickel, un abbassamento fino a 0.5% dovrebbe consentire di mantenere pari proprietà (con Mo a 0.5%).

Infine, c'è molto interesse nel riuscire a proporre un prodotto completamente esente da nickel. Estrapolando l'andamento dei dati sperimentali, un prodotto *nickel-free* dovrebbe presentare una resistenza entro il 90% rispetto al DB1, con durezza pari o leggermente inferiore e le altre proprietà invariate.

Nettamente inferiori risulterebbero tuttavia proprietà dinamiche e stabilità dimensionale per le quali il nickel è, purtroppo, insostituibile.

Ringraziamenti

In primo luogo rivolgo un sentito ringraziamento a Pometon S.p.A., azienda dinamica e in grado di apprezzare e stimolare il talento individuale, per avermi concesso la possibilità di sviluppare una tematica così interessante e di grande attualità.

Un grazie sentito a Stefano per la fiducia riposta in me.

La bontà dei risultati ottenuti nonché il razionale e sistematico *modus operandi* per perseguirli, non sarebbero stati possibili senza l'aiuto di Matteo, persona dalle grandi capacità e dalla non comune intelligenza ingegneristica.

Un GRAZIE particolare a Mirko e Francesco del settore R&D per avermi saputo aiutare ogni qualvolta fosse necessario, in modo sempre gentile ed estremamente professionale.

Infine, un ringraziamento va a Paolo, Mirko, Francesco, Dennis, Roberto, Andrea e Massimo, per aver reso sempre piacevole e divertente l'ambiente di lavoro.

Riferimenti bibliografici

Libri

- [1] A. SALAK, *Ferrous Powder Metallurgy*, Cambridge international science publishing, 1995
- [2] HOGANAS, *Hoganas Handbook for Sintered Components- Metallography*, Hoganas, 1999
- [3] PEASE L.F., West W.G., *Fundamental of Powder Metallurgy*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 2002
- [4] RANDALL M.G., *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 2005

Articoli scientifici da rivista

- [5] CAPUS J., "Finding a future for manganese by cutting costs", *Metal Powder Report*, 62, Gennaio 2007, pp. 20-23
- [6] CAPUS J., "Manganese: making a little fine nickel go a long way", *Metal Powder Report*, 63, Gennaio 2008, pp. 13-16

Articoli scientifici da convegno

- [7] CASTRO F., "Sinter-hardening of P/M steels", *PowderMet 2011*, San Francisco, Maggio 2011
- [8] HRYHA E. and DUDROVA E., "The sintering behaviour of Fe-Mn-C powder system, correlation between thermodynamics and sintering process, manganese distribution and microstructure composition, effect of alloying mode", *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science*, Prof. Mizutani (Ed.), ISBN: 978-953-307-980-6, 2011
- [9] JAMES W.B., "Ferrous powders: How alloying method influences sintering", *MPIF Sintering Seminar*, Pittsburgh, Ottobre 1991

- [10] CAUSTON R.J. and CIMINO T.M., "High density processing of Cr-Mn P/M steels", *International Conference & Exhibition on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Toronto, Maggio 1994
- [11] KALSS G. and STETINA G., "High performance sinterhardened PM steels", *PM2010 World Congress-Sintered Steels: Mechanical Properties*, Firenze, 2010
- [12] MARQUARDT A., RECKNAGEL C., LANGER I., MULLER S. and KIEBACK B., "Improved mechanical properties of low alloyed sinteredsteels through Fe-Mn-Si Master alloys", *Euro PM2011-Sintered Steels: Mn Containing Alloys*, Barcellona, 2011
- [13] GARCIA W., SAINZ S. and CASTRO F., "Influence of Ni on the mechanical properties of newly developed PM steels", *PM2010 World Congress-Sintered Steels: Mechanical Properties*, Firenze, 2010
- [14] SOKOLOWSKI P. and LINDSLEY B., "Leaner alloys for the PM industry", *Euro PM2011-Sintered Steels: Mn Containing Alloys*, Barcellona, 2011
- [15] LINDSLEY B. and JAMES W.B., "PM steels that contain manganese", *PM2010 World Congress-Sintered Steels: Low Alloy Steels*, Firenze, 2010
- [16] DANNINGER H., JALILIZIYAEIAN M., GIERL C., HRYHA E. and BENGTSSON S., "Sintered steels prealloyed with manganese: chances and risks", *PM 2010 World Congress-Sintered Steels: Low Alloy Steels*, Firenze, 2010

Normative

- [17] NORMA ASTM B 212 – 99 (Norma ISO 3923-1), Standard Test Method for Apparent Density of Free-flowing Metal powders using the Hall Flowmeter Funnel, 1979
- [18] NORMA ISO 3927, Metallic powders, excluding powders for hardmetals - Determination of compressibility in uniaxial compression, 2001
- [19] NORMA ISO 4492, Metallic powders, excluding powders for hardmetals - Determination of dimensional changes associated with compacting and sintering, 1985
- [20] NORMA ISO 4490, Metallic Powders – Determination of flow time by means of a calibrated funnel (Hall Flowmeter), 2001

[21] NORMA ISO 3995, Metallic powders – Determination of green strength by transverse rupture of rectangular compacts, 1985

[22] NORMA ISO 3325, Sintered metal materials, excluding hardmetals – Determination of transverse rupture strength, 1996

[23] NORMA UNI EN 6506/1, Materiali metallici- Prova di durezza Brinell, 2006

Siti internet

[24] <http://www.pometon.com>

[25] <http://www.hoganas.com>

[26] <http://www.epma.com>

[27] <http://www.metalprices.com>

[28] <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/tutorial.html>