

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Rinvenimento rapido e convenzionale su acciaio a medio carbonio legato e non legato: analisi e confronti



Relatore/i

prof. Paolo Matteis

prof. Giorgio Scavino

Candidato

Simone Sturiale

Marzo 2021

Sommario

Introduzione.....	5
1. Gli acciai	7
1.1. Introduzione.....	7
1.2. Il diagramma Fe-C.....	7
2. Trattamenti termici	11
2.1. Bonifica	11
2.2. Rinvenimento.....	13
2.3. Confronto tra bagno di sali ed olio	26
2.4. Acciai utilizzati	28
2.5. Acciaio AISI 1045 (C45E).....	28
2.6. Acciaio 39NiCrMo ₃	30
3. Rinvenimento rapido e convenzionale: confronti	35
3.1. Trattamenti termici preliminari.....	35
3.2. Simulazione su MATLAB	37
3.3. C45E: confronto curve	41
3.4. 39NiCrMo ₃ : confronto curve.....	48
4. Applicazioni industriali	55
5. Conclusioni ed eventuali sviluppi futuri.....	59
6. Lista abbreviazioni.....	61
Riferimenti	63
Ringraziamenti.....	67

Introduzione

Il trattamento termico di rinvenimento è un processo che viene utilizzato allo scopo di migliorare le proprietà meccaniche, in particolar modo la duttilità e la resistenza, di componenti meccanici già sottoposti ad un ulteriore trattamento termico, ovvero la tempra; inoltre, si hanno delle modifiche anche dal punto di vista microstrutturale, che verranno approfondite meglio nei successivi capitoli.

Si tratta di una tecnica spesso utilizzata in campo automotive ed aeronautico al fine di avere dei componenti meccanici che abbiano delle proprietà meccaniche più adatte per queste applicazioni, in quanto si riesce a fornire una miglior resistenza meccanica ed anche una maggiore duttilità, caratteristiche utili per migliorare l'affidabilità del componente e resistere agli urti.

Lo scopo di questa Tesi di Laurea è quello di analizzare gli effetti di un rinvenimento convenzionale su due acciai, ovvero l'AISI 1045 e l'acciaio 39NiCrMo₃ rispetto ad un rinvenimento rapido di cui si riporteranno gli eventuali vantaggi che ne conseguono dall'utilizzo di questa tecnica.

È stata effettuata un'indagine preliminare sugli effetti di un trattamento termico alternativo rispetto ad uno convenzionale su diversi acciai e con diverse modalità d'esecuzione (sistema ad induzione, bagno d'olio, bagno di sali) analizzandone vantaggi e svantaggi con un occhio anche allo smaltimento dei rifiuti per essere considerato un processo sostenibile. Successivamente, sono stati esaminati due acciai specifici precedentemente citati soggetti ad un rinvenimento convenzionale ed uno rapido con rampa di riscaldamento 10-100 volte più elevata rispetto ad un trattamento termico convenzionale. Inoltre, è stato possibile effettuare una simulazione numerica eseguita con MATLAB che ha permesso di plottare le curve di riscaldamento e raffreddamento utilizzando il modello di Myers che tiene conto dei parametri con cui viene eseguito il test, come ad esempio la geometria dei provini utilizzati e l'ambiente in cui è stato effettuato il trattamento termico. Il confronto tra i due sistemi ha messo in luce l'utilità di ridurre i tempi d'esecuzione del trattamento termico, con vantaggi anche dal punto di vista industriale, sia in termini di qualità del prodotto finale sia per la diminuzione consequenziale del tempo ciclo dell'intero processo di bonifica.

1. Gli acciai

1.1. Introduzione

Un *acciaio* è definito come una lega di ferro e carbonio con un contenuto di quest'ultimo in percentuale non superiore al 2%. Altri elementi in lega possono essere presenti fino al 5% ed in questo caso si parla di acciai basso-legati, mentre se almeno un elemento presente supera questa percentuale, vengono denominati acciai alto-legati.

Nel caso del carbonio, se il suo tenore è superiore al 2,06% ed inferiore a 6,67%, si parlerebbe di *ghisa*, un materiale più fragile dell'acciaio non adatto per alcune applicazioni specifiche in cui viene invece utilizzato l'acciaio. La composizione degli acciai, così come le fasi e la microstruttura, influenzano le proprietà finali, che dipendono anche da eventuali trattamenti termici [1].

Il carbonio è un elemento di lega fondamentale nella costituzione degli acciai, infatti le leghe senza carbonio vengono comunemente chiamati ferri. Gli acciai al carbonio possono essere suddivisi in due gruppi principali: acciai al carbonio semplici ed acciai legati. Gli acciai al carbonio normali, per applicazioni da barra e forgiatura, hanno un quantitativo di carbonio ben definito ed un contenuto in peso di manganese al massimo dell'1,65% in peso, 0,60% di silicio, 0,60% di rame, dimostrando come quest'ultimi elementi siano importanti dal punto di vista commerciale. Gli acciai contengono non solo carbonio, manganese, silicio, rame, fosforo e zolfo, ma possono contenere anche altri elementi in precise quantità di alluminio, cromo, cobalto, niobio, molibdeno, nickel, titanio, tungsteno e vanadio. I valori massimi degli intervalli per gli elementi citati descrivono in maniera più accurata gli acciai basso-legati [2].

Un'altra categoria di acciai speciali, sono gli *acciai inossidabili* e gli *acciai per utensili*, che sono degli acciai con una forte presenza in lega di elementi alliganti rispetto agli acciai al carbonio.

1.2. Il diagramma Fe-C

Al fine d'introdurre l'argomento trattato in questa tesi, ovvero il rinvenimento che è un trattamento termico, è utile fare un riepilogo riguardo il diagramma di stato Fe-C. In Figura 1.1. vengono mostrati due diagrammi: con le linee tratteggiate, il diagramma ferro-grafite (stabile) mentre con linee continue il sistema ferro-cementite (metastabile). Il diagramma Fe-C evidenzia quali fasi sono presenti allo stato metastabile o di equilibrio per tutte le concentrazioni dei due elementi in funzione della temperatura. Riepilogando le fasi più importanti:

- *Ferrite*: si tratta di una fase che ha tenori di C bassi;
- *Austenite*: è una fase che può solubilizzare 2,11% di C (1148 °C);

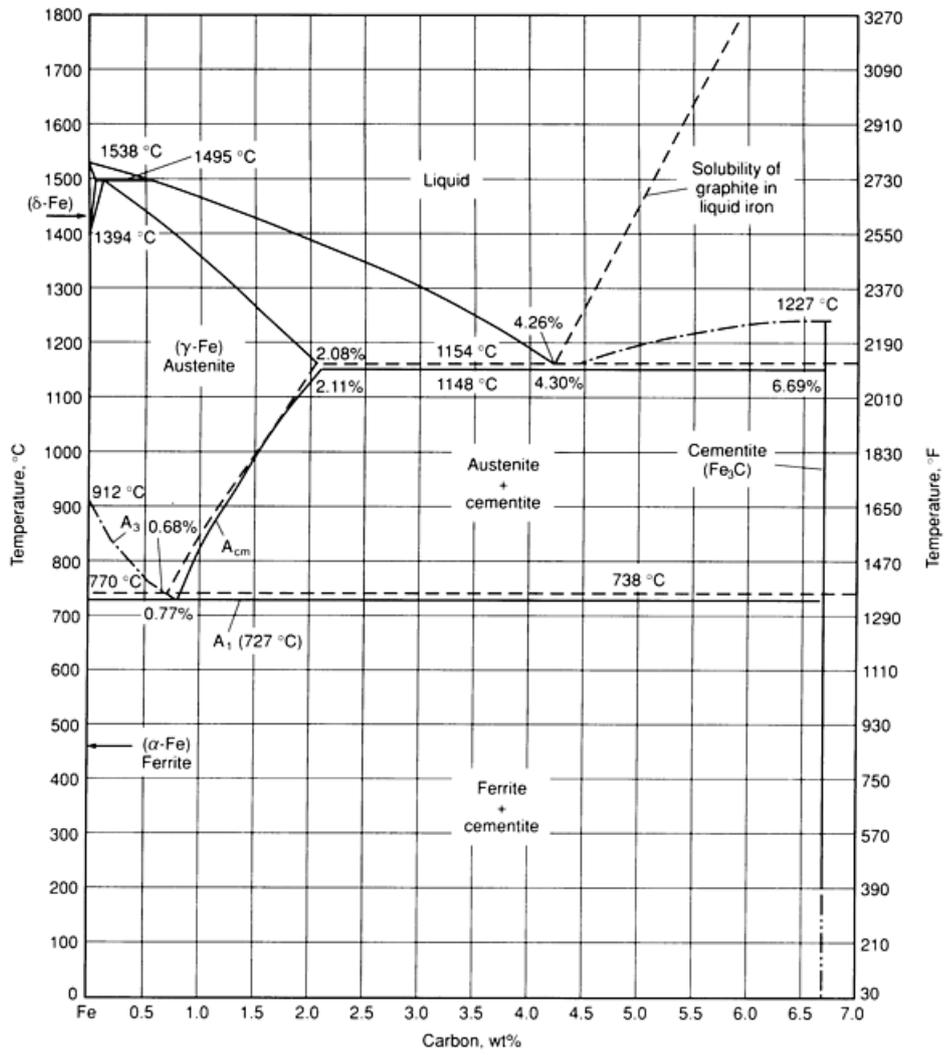
- *Cementite*: questa fase si trova sulla destra del diagramma, ovvero per alti tenori di C.

Inoltre, è possibile individuare delle regioni all'interno del diagramma che sono costituite da miscele di due fasi, ovvero ferrite + cementite, austenite + cementite e ferrite + austenite. In Figura 1.1 sono anche mostrati quelli vengono definiti *punti critici*, che rappresentano:

- A_1 è la temperatura eutettoidica, che è la temperatura più bassa alla quale avviene la formazione di austenite;
- A_3 è la temperatura alla quale si ha la formazione di ferrite α durante il raffreddamento partendo da austenite o viceversa;
- A_{cm} è la temperatura alla quale si ha la formazione di cementite secondaria durante il raffreddamento partendo da austenite.

Come si evince dalla Figura 1.1, la percentuale di carbonio alla quale si raggiunge la temperatura minima dell'austenite viene chiamata percentuale eutettoidica di carbonio ed è pari allo 0,77% [1]. Quando viene effettuato un raffreddamento sotto la temperatura A_1 (723 °C) a questa composizione a cui corrisponde una miscela bifasica ferrite-cementite, si ottiene la *perlite*, una struttura composta da un aggregato di lamelle di ferrite e cementite che successivamente degenerano in cementite dispersa all'interno della matrice costituita da ferrite [1]. Questa considerazione ci sarà utile durante lo studio delle microstrutture post-trattamento.

Figura 1.1 - Diagramma di stato Fe-C [1].



2. Trattamenti termici

2.1. Bonifica

La *bonifica* è un insieme di trattamenti termici che si effettuano a particolari tipi di acciai, costituita da una tempra seguita da un rinvenimento. Prima di effettuare il trattamento di bonifica, si procede con un riscaldamento del provino alla temperatura di austenitizzazione, che è individuabile attraverso il diagramma Fe-C indicato in Fig. 1.1. Infatti, l'acciaio viene riscaldato ad una temperatura superiore rispetto al punto A_3 (solitamente compresa tra 815 °C e 870 °C) e si ha una trasformazione completa in austenite, ed in questo caso si parla di austenitizzazione completa, ma nel caso in cui dovessero essere presenti quantità di ferrite che non si è trasformata in austenite, il processo viene chiamato austenitizzazione parziale. La formazione dell'austenite ha un'importanza rilevante: la struttura ferrite-cementite stabile a temperatura ambiente, una volta riscaldata si trasforma in austenite e l'elevata solubilità del carbonio all'interno di essa causa una dissoluzione della cementite ed il carbonio concentrato passa in soluzione in austenite. Considerando solo la singola fase d'austenite, dunque ipotizzando un processo teorico di austenitizzazione completa, si otterrebbe un acciaio con elevata duttilità, adatto per operazioni di rullatura e forgiatura per sezioni piccole e forme complesse, tuttavia durante il processo si ottengono anche inclusioni, carburi e precipitati di elementi alliganti [2].

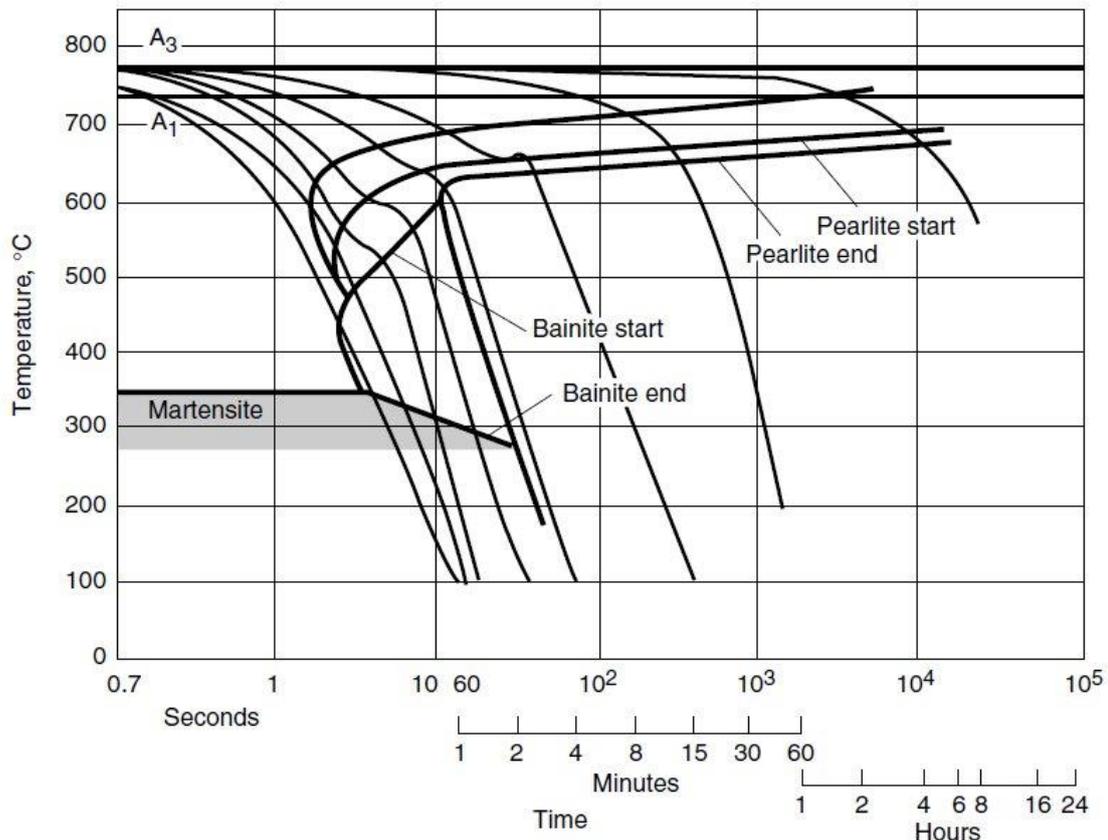
La *tempra* è un processo di raffreddamento rapido di un acciaio sottoposto precedentemente ad un processo di austenitizzazione. Gli acciai inossidabili ed alto-legati vengono temprati principalmente per diminuire la presenza di carburi nei bordi di grano oppure per migliorare la distribuzione della ferrite, ma nel caso degli acciai basso-legati e per gli acciai al carbonio, la tempra viene effettuata al fine di produrre quantità controllate di martensite: con tale processo si ottiene una microstruttura appunto martensitica che conferisce all'acciaio delle proprietà di durezza più elevate ed anche di resistenza, con conseguente diminuzione degli stress residui. Il parametro più importante da prendere in considerazione è il *cooling rate*, ovvero la velocità con cui viene effettuato il raffreddamento. Esistono diversi modi con cui effettuare la tempra [1]:

- Direct quenching;
- Time quenching;
- Selective quenching;
- Spray quenching;
- Fog quenching;
- Interrupted quenching.

Alla temperatura di austenitizzazione, la struttura è in fase stabile. La trasformazione inizia a 785°C (temperatura A_3) con precipitazione di ferrite (cubica a corpo centrato). La trasformazione finisce quando viene raggiunta la temperatura

eutettoidica di 727 °C. A questa temperatura, l'austenite si trasforma in una struttura lamellare chiamata perlite, costituita da ferrite e cementite. In questo modo, si raggiunge un equilibrio metastabile tra ferrite e perlite (Figura 2.1).

Figura 2.1 - Diagramma di trasformazione dell'AISI 1045 (C45E) [3].



No. 5002

Nel caso in cui venisse aumentato il cooling rate della trasformazione dalla temperatura in cui la struttura è austenitica, la temperatura eutettoidica diminuisce, conseguenze dal punto di vista microstrutturale: infatti, la percentuale di ferrite diminuisce all'aumentare del cooling rate, mentre quella di perlite aumenta [4]. A temperatura ambiente, si avrà dunque un equilibrio metastabile tra ferrite e perlite, ma tale equilibrio non corrisponde a quello termodinamico. Effettuando il rinvenimento di questa struttura per un tempo lungo, completando dunque il processo di bonifica, ad una temperatura poco più bassa del punto eutettoidico e ad una temperatura in cui non avviene alcuna trasformazione seguendo il diagramma Fe-C, si produce una struttura stabile di cementite globulare in una matrice ferritica, minimizzando così l'energia superficiale tra ferrite e carburi.

2.2. Rinvenimento

Il *rinvenimento* è un trattamento termico comune nella lavorazione degli acciai che segue usualmente il processo di tempra: il materiale viene riscaldato ad una temperatura inferiore alla temperatura critica più bassa e raffreddato ad una certa velocità per aumentare la duttilità e la tenacità ma anche per incrementare la granulometria della matrice. Il rinvenimento viene effettuato mediante riscaldamento successivo alla tempra per ottenere dei valori specifici di proprietà meccaniche ed anche per compensare dei possibili effetti negativi della tempra, come per esempio un comportamento eccessivamente fragile del materiale dovuto a valori di durezza elevati; un'altra possibile applicazione del rinvenimento è alleviare le sollecitazioni dovute agli effetti di un'eventuale saldatura o altre lavorazioni meccaniche quali la formatura [1].

Tale trattamento termico influenza particolarmente le proprietà meccaniche e microstrutturali dell'acciaio in funzione di diversi parametri tra cui:

- Temperatura di rinvenimento;
- Durata del rinvenimento;
- Velocità di raffreddamento dalla temperatura di rinvenimento (comunemente denominato *cooling rate*);
- Composizione dell'acciaio (in particolar modo contenuto di Carbonio ed altri elementi in lega).

Per quanto riguarda le proprietà microstrutturali, un acciaio temprato è costituito da *martensite* ed il reticolo cristallino, prevalentemente costituito da atomi di Fe, è sottoposto a stati tensionali causati dalla presenza degli atomi di C in lega che conferiscono un'elevata durezza tipica, appunto, degli acciai temprati. Durante la fase di rinvenimento, avviene il riscaldamento il quale permette agli atomi di carbonio di diffondersi e reagire formando carburi in una matrice ferritica, con conseguente diminuzione dello stato tensionale all'interno della struttura. Le proprietà che derivano dal processo di rinvenimento sono fortemente determinate dalla dimensione, forma, composizione e distribuzione dei carburi che si formano: il cambiamento più evidente è legato alla durezza del materiale, ma anche altre proprietà meccaniche come il carico di rottura (σ_r), resistenza allo snervamento (σ_y), duttilità e tenacità variano: infatti, σ_r e σ_y diminuiscono, duttilità e tenacità aumentano.

Da un punto di vista delle temperature utilizzate, è possibile ricondurre un range a dei comportamenti microstrutturali diversi [1]:

- Per un range di temperature compreso tra 100-250°C, si ha una formazione di carburi di transizione ed una riduzione del contenuto di carbonio della martensite;
- Per un range di temperature compreso tra 200-300°C, si ha trasformazione dell'austenite in ferrite e cementite;

- Per un range di temperature compreso tra 250°C-300°C, si ha un passaggio dai carburi di transizione e martensite a bassa T con cementite e ferrite.

Per gli acciai altolegati, esiste un ulteriore stadio di rinvenimento in cui si ha precipitazione di carburi. La trasformazione martensitica è associata ad un incremento di volume mentre durante il rinvenimento, la formazione di ferrite e cementite causa una diminuzione di volume in funzione dell'incremento di temperatura.

In questo lavoro di tesi, si porrà maggiormente l'attenzione su una delle variabili elencate, ovvero la durata del rinvenimento: esso, infatti, avviene dopo la tempra e dura usualmente circa 1 h, seguito da un raffreddamento lento [5]. In quest'elaborato, verrà approfondita e s'illustreranno i risultati di una tipologia di rinvenimento diversa ovvero un rinvenimento rapido (*rapid tempering*) il quale presenta delle differenze notevoli in termini di risultati rispetto alla tecnica di rinvenimento convenzionale.

Il rinvenimento rapido, infatti, è stato recentemente studiato per ottenere delle proprietà microstrutturali e meccaniche diverse rispetto al rinvenimento convenzionale: inoltre, da un punto di vista tecnologico ed industriale, utilizzare una tecnica di rinvenimento rapido, consente non solo di ottenere risultati migliori sul piano sperimentale ma anche di ridurre il tempo ciclo e conseguentemente diminuire i costi energetici [6]. Le possibilità in ambito sperimentale sono multiple e sono stati effettuate diverse prove con acciai e metodi diversi.

Secondo gli studi condotti da Clarke et al. [7], tramite il processo convenzionale di tempra e rinvenimento (Q&T, Quenching and Tempering) si ha un'alterazione delle proprietà meccaniche dell'acciaio, in particolare resistenza e tenacità, tuttavia si verifica un fenomeno ben noto denominato fragilità al rinvenimento o *malattia di Krupp* [8]. L'infragilimento della martensite (TME - Tempered Martensite Embrittlement) è principalmente dovuto alla formazione di cementite durante il trattamento di rinvenimento. Quando un acciaio ha una bassa percentuale d'impurità, la causa principale del TME è la decomposizione dell'austenite ritenuta durante la seconda fase del rinvenimento, in particolar modo in un range di temperature che superano i 230 °C e ciò maggiormente accentuato se il contenuto di fosforo all'interno dell'acciaio è elevato. La tenacità tra i 230 °C e 370 °C è più bassa: secondo degli studi condotti da Krauss, la segregazione dell'austenite lungo i bordi di grano è una causa minore rispetto alla decomposizione dell'austenite ritenuta.

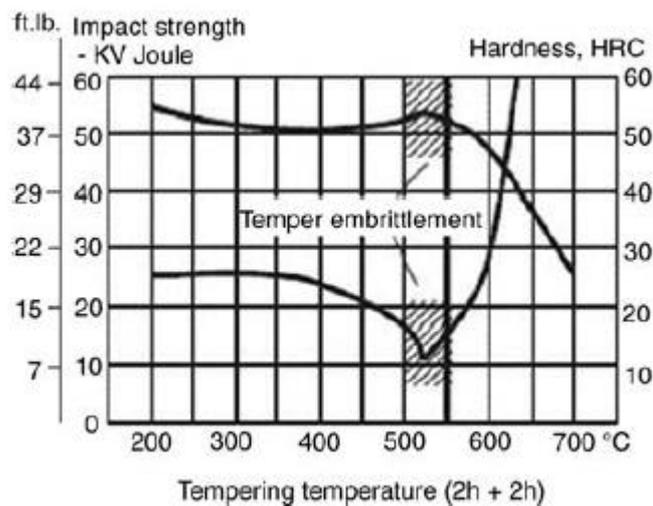
Esistono fondamentalmente due modalità di frattura per provini martensitici sottoposti ad un rinvenimento ad una temperatura compresa tra i 230 °C e 370 °C (Figura 2.2):

- Frattura transgranulare causata dalla decomposizione dell'austenite ritenuta in lamelle di cementite durante il rinvenimento. Tale

decomposizione è causata principalmente dalla diffusione di atomi di carbonio nella fase austenitica ed una successiva trasformazione dei carburi di transizione in cementite, indice del fatto che gli atomi di ferro diffondono nella ferrite;

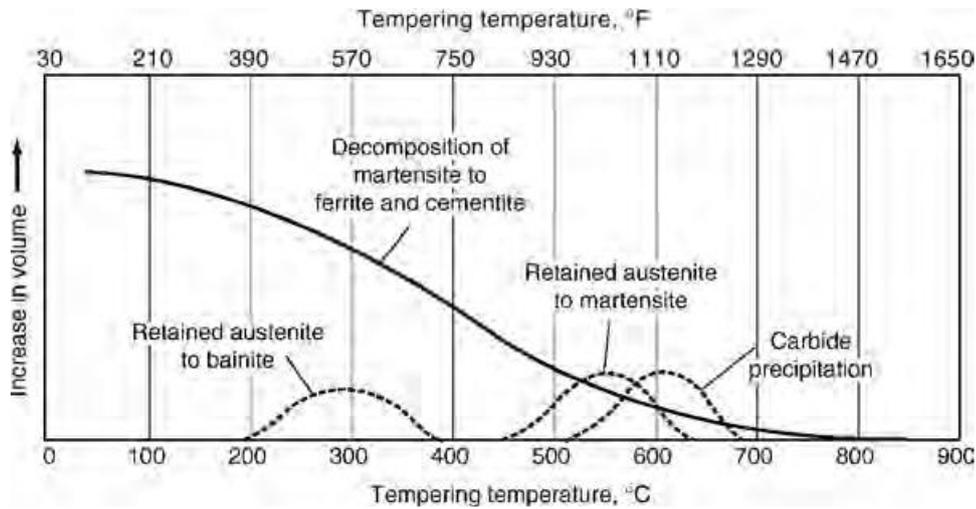
- Frattura intergranulare causata dalla segregazione del fosforo nei bordi di grano dell'austenite: tuttavia, la sola presenza di fosforo non è sufficiente per lo sviluppo della TME, è necessaria comunque l'interazione tra fosforo e cementite, perciò si tratta di una causa minore;

Figura 2.2 - Durezza e tenacità di un acciaio in funzione della temperatura di rinvenimento [8].



In particolar modo, la precipitazione dei carburi durante i primi step di un processo di rinvenimento influenzano particolarmente le proprietà meccaniche del campione: infatti, i risultati finali di un rinvenimento classico sono già stati esplicitati, tuttavia sono stati oggetto di studio le prime fasi di un rinvenimento, in quanto non è semplice definire con esattezza ciò che avviene a basse temperature a livello microstrutturale, anche con prove diverse come quelle dilatometriche o di saturazione magnetica. In particolar modo, le prove dilatometriche consentono anche di valutare il coefficiente di espansione termica del materiale. Le trasformazioni di fase causano anche dei cambiamenti volumetrici e delle variazioni del coefficiente di espansione termica. Nella Figura 2.3 è possibile riassumere con un grafico tutte le variazioni microstrutturali che avvengono durante il trattamento termico, con i cambiamenti volumetrici in funzione della temperatura di rinvenimento.

Figura 2.3 - Variazioni di volume all'interno del campione in seguito a variazioni microstrutturali in funzione della temperatura di rinvenimento [9].



Definire un modello per la valutazione del CTE non è lo scopo di questa tesi, tuttavia è importante sottolineare come esso sia un ulteriore fattore da considerare nel computo degli stress residui i quali influenzeranno le proprietà meccaniche finali; con le variazioni microstrutturali già elencate, non sarà più possibile considerare il materiale con un comportamento isotropo, bensì anisotropo dovuto alle segregazioni di seconde fasi.

Dunque, il comportamento del carbonio durante il rinvenimento e la conseguente segregazione di esso all'interno delle dislocazioni, la cui densità varia al variare della temperatura non è possibile definirlo con precisione. Attraverso uno studio condotto su un acciaio al carbonio [10], esattamente come il C45E analizzato in questo lavoro di tesi, è stato evidenziato come durante il trattamento di tempra, avvenga la trasformazione martensitica la quale genererà un'alta densità di dislocazioni oltre alla formazione di stress residui. In particolar modo, proprio la presenza di atomi interstiziali di carbonio e la segregazione di essi nelle dislocazioni generi le atmosfere di Cottrell le quali accentueranno ancor di più il valore di densità di dislocazioni. Ne consegue che dal punto di vista meccanico, si hanno valori di durezza diversi che variano anche in funzione della temperatura alla quale è stato condotto il rinvenimento. In Figura 2.4 e 2.5 è riassunto quanto appena detto.

Figura 2.4 - Variazioni della concentrazione di C per campioni in acciaio al carbonio in funzione del tempo di rinvenimento [10].

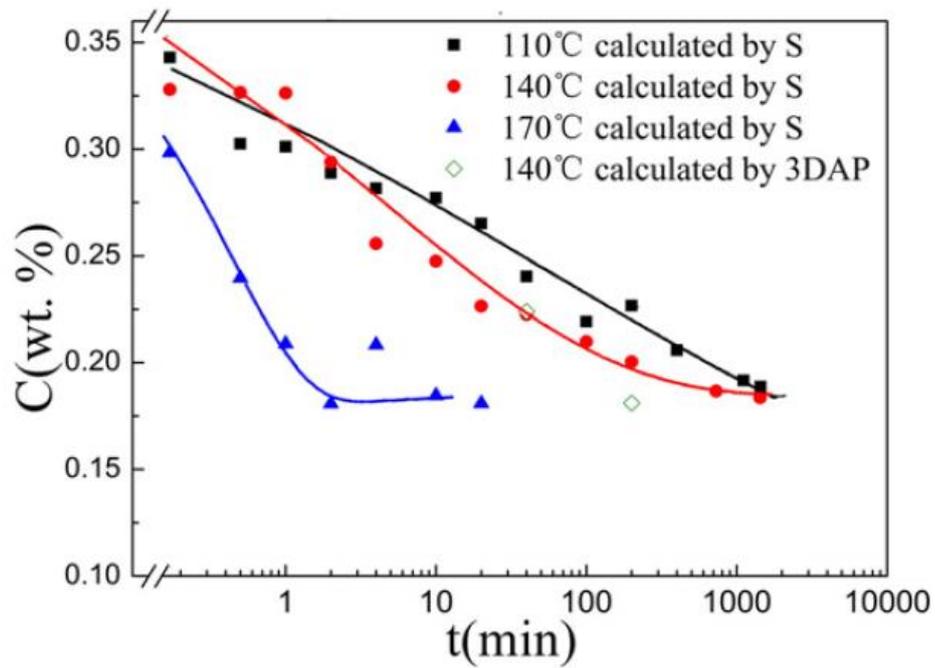
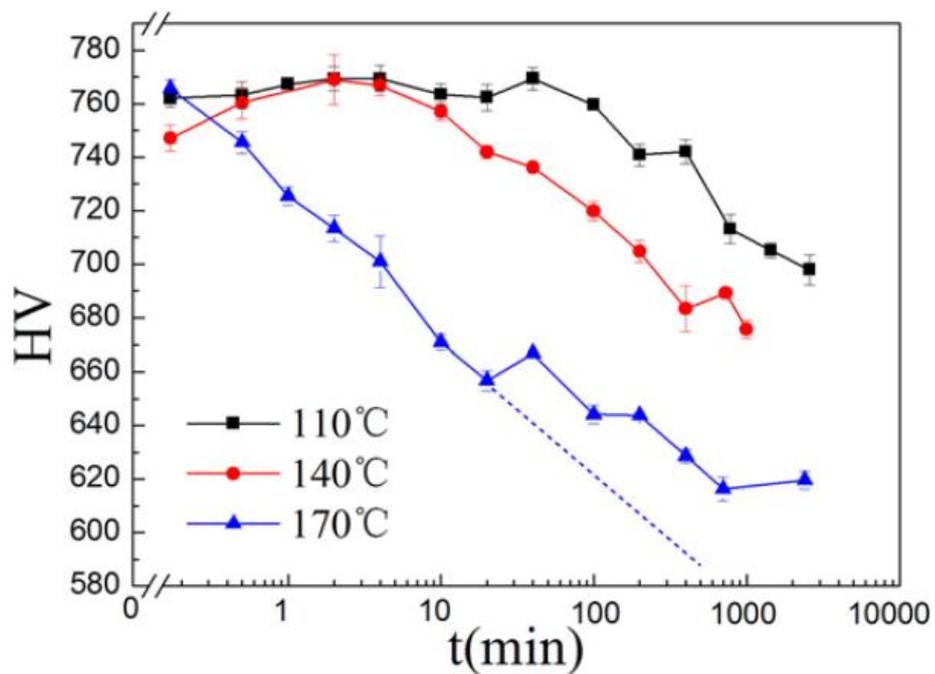


Figura 2.5 - Andamento della durezza in funzione del tempo di rinvenimento [10].



Dal punto di vista degli stress termici residui, bisogna considerare non solo il trattamento di rinvenimento ma quello di tempra in quanto il raffreddamento

provoca degli stress locali disomogenei dovuti ad una differente distribuzione della temperatura tra la superficie ed il core: infatti, negli step iniziali della tempra, il rate di raffreddamento in superficie sarà sicuramente maggiore rispetto a quello del nucleo (Figura 2.6), ne conseguirà dunque una contrazione più rilevante, con una dipendenza anche dal mezzo temprante.

Riassumendo, in superficie avremo degli stress di trazione-comprensione rispettivamente in direzione longitudinale e tangenziale per la trazione ed in direzione radiale per la compressione, mentre nel bulk avremo l'esatto opposto per bilanciare gli stress in superficie [11] [12], come visto in Figura 2.6 e Figura 2.7.

Figura 2.6 - Andamento del CTE in funzione della temperatura [11].

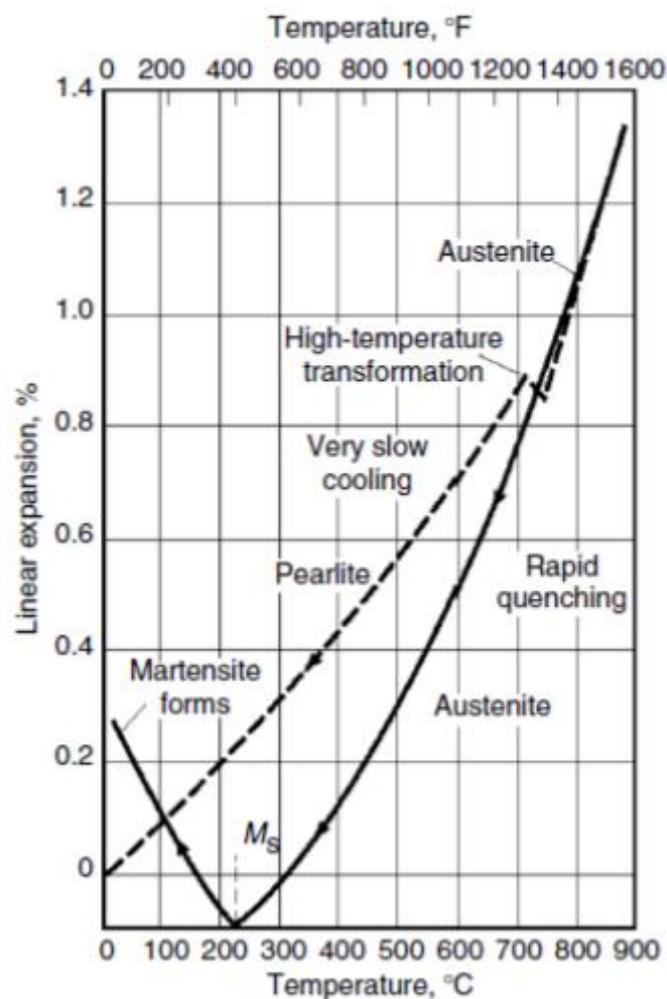


Figura 2.7 - Andamento della temperatura superficiale e del bulk in funzione del tempo durante un trattamento di tempra [12].

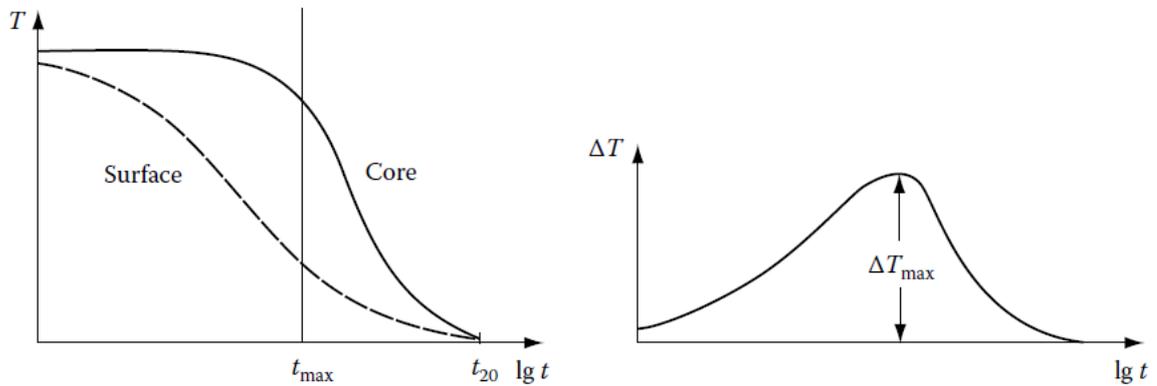
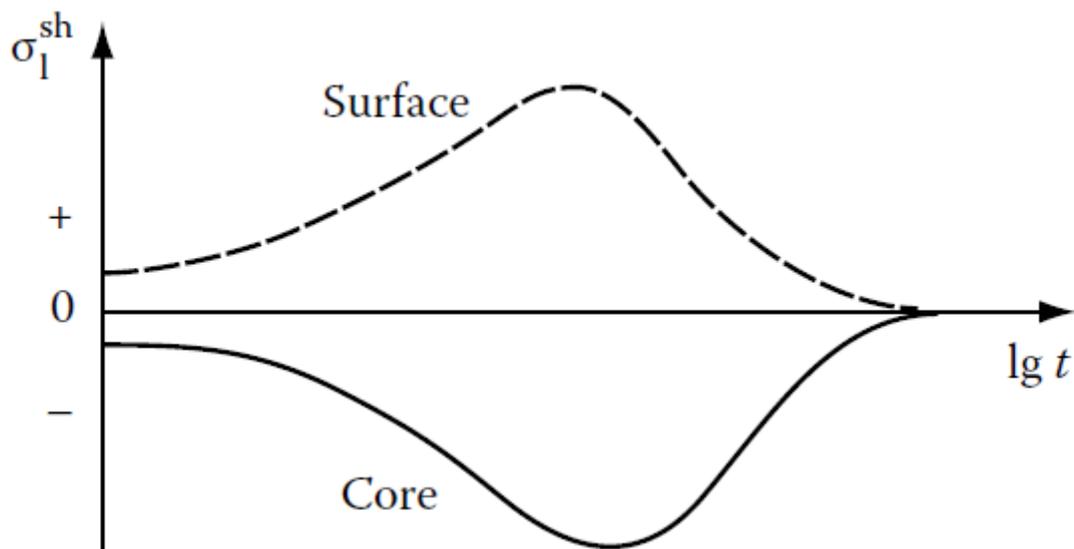


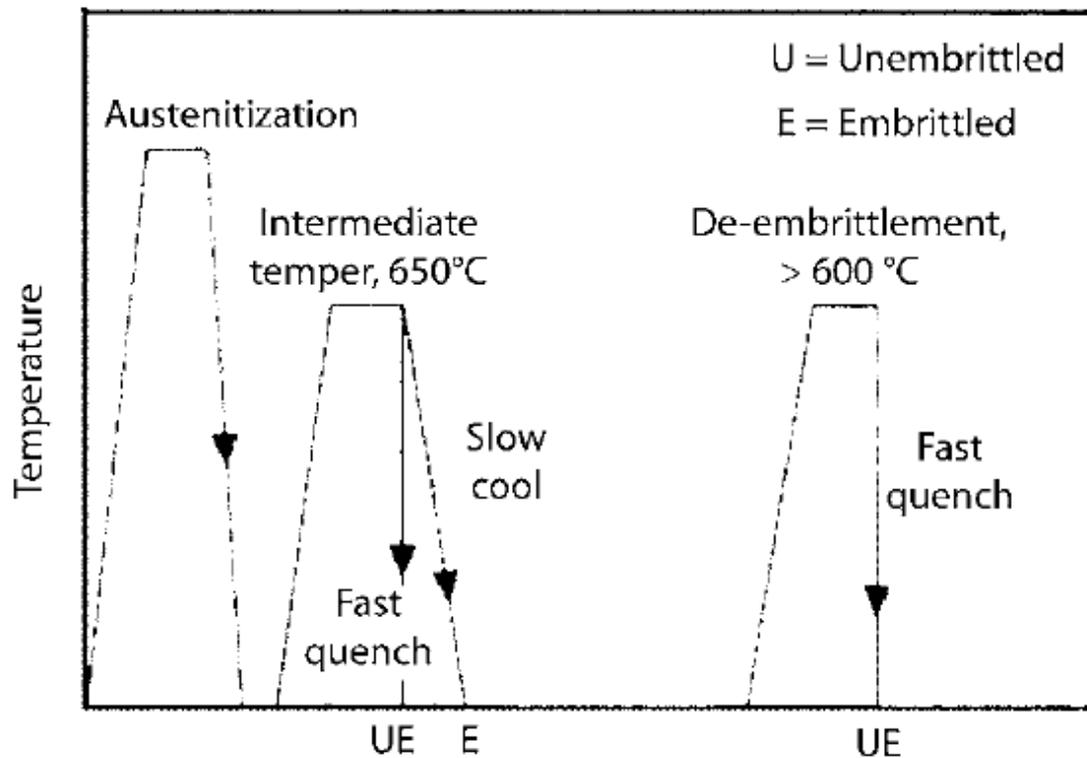
Figura 2.8 - Andamento degli stress in superficie e nel bulk in funzione del tempo [12].



Ritornando al tema della fragilità al rinvenimento, essa può avvenire anche a temperature più alte (450-600 °C): non si tratta della causa principale d'infragilimento della struttura poiché può essere agevolmente evitato e risolto attraverso un trattamento di tempra a partire dalla temperatura di rinvenimento. Quando un acciaio che ha subito un infragilimento viene riscaldato ad una temperatura superiore ai 600° C e poi viene raffreddato molto rapidamente, la sua tenacità viene ripristinata, pertanto la fragilità viene definita reversibile. L'infragilimento da rinvenimento viene anche chiamato *infragilimento in due fasi*

poiché a volte sono necessari due rinvenimenti oppure un riscaldamento e successivo raffreddamento per indurre l'infragilimento (Figura 2.9).

Figura 2.9 - Cicli di Q&T: con UE non si ottiene infragilimento della struttura, con E si ottiene una struttura infragilita [8].



La fragilità al rinvenimento può essere risolta attraverso una tecnica di rinvenimento rapido che aumenta la tenacità, il carico di rottura e l'impact strength.

Ciò è maggiormente visualizzabile dagli studi condotti nel 2020 [6]: un provino in acciaio di AISI 4340 di dimensioni 90 x 11 x 11 mm è stato sottoposto ad un riscaldamento per 1 h ad una temperatura di 845 °C e successivamente è stato temprato in olio seguito da un rinvenimento classico di 3600 s usando un range di temperature tra 200 °C e 400 °C. La composizione dell'acciaio utilizzato è mostrato in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 - Composizione AISI 4340

C	Fe	Mn	P	Si	Cr	V	Mo	Ni	Cu	Al	Nb
0,41	95,650	0,71	0,01	0,25	0,75	0,047	0,26	1,76	0,14	0,008	0,005

Per determinare delle temperature di rinvenimento appropriate che fornirebbero un grado di rinvenimento equivalente a quello effettuato di 1 s, è stato utilizzato il parametro il parametro di Hollomon-Jaffe [13] [14], descritto dalla formula (1):

$$TP = T(\log(t) + c) \quad (1)$$

dove T rappresenta la temperatura, t è il tempo in secondi, mentre c è una costante dipendente dal materiale (c=16 per acciai con contenuto di carbonio compreso tra 0,25 e 0,4).

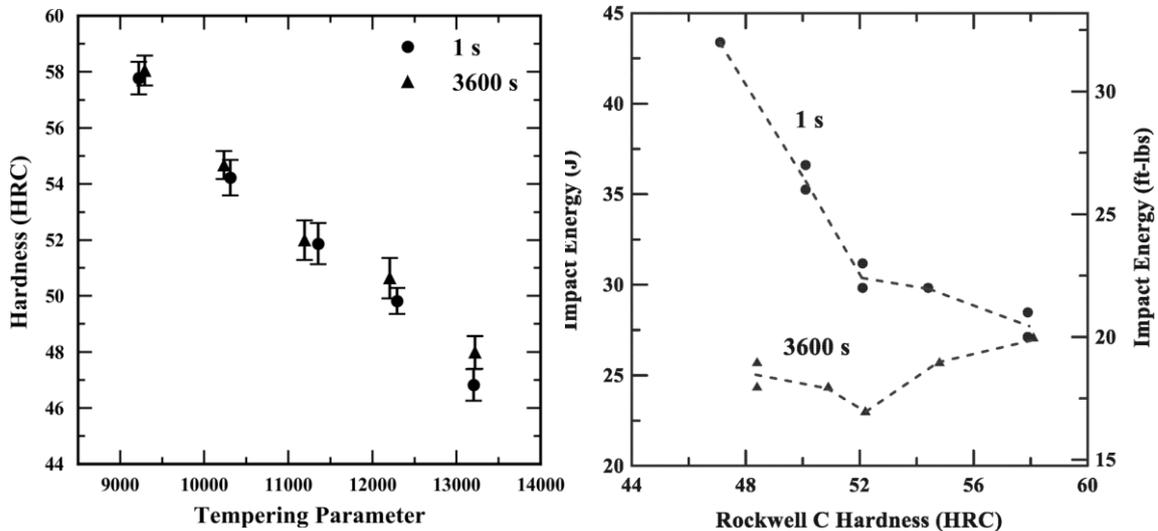
Sono state effettuate anche delle prove meccaniche con il test Charpy ad impatto per il calcolo della durezza secondo la normativa ASTM E23 [15] in funzione del parametro di Hollomon-Jaffe (TP) e l'energia all'impatto in funzione della temperatura, fissati dei valori di TP. Da un punto di vista sperimentale, è emerso che i valori di durezza dell'AISI 4340 sottoposto ad un rinvenimento rapido, per $TP > 12000$ sono più bassi rispetto ad un rinvenimento convenzionale ed è stata osservata una frattura più duttile, confermato anche dalle misure BPF, ovvero il *brittle point fraction*, una misura del numero di punti caratterizzati da frattura fragile in rapporto al numero totale di punti di frattura. Dalla tabella seguente, è evidente come il valore di BPF sia inferiore per un rinvenimento rapido (Tabella 2.2).

Tabella 2.2 - Valori di BPF in funzione di TP.

Tempering parameter	Tempering time, s	Tempering temperature, °C	Average BPF
11000	1	427	0,38
11000	3600	300	0,52
12000	1	489	0,16
12000	3600	350	0,51

Inoltre è migliorata la resistenza all'impatto a tutte le temperature esaminate rispetto al rinvenimento convenzionale per valori di durezza equivalente. Di seguito, si riportano dei grafici esplicativi in Figura 2.10.

Figura 2.10 - Confronto tra rinvenimento convenzionale e rapido: a sinistra, vengono illustrati i valori di durezza in funzione del TP, mentre a destra, la resistenza all'impatto in funzione della durezza [6].



Cosa succede se il rinvenimento rapido viene effettuato dopo un primo rinvenimento classico? In uno studio condotto da Abbasi-Khazzaei e Mollaahmadi [16], un acciaio inossidabile martensitico al cromo AISI 420, utilizzato spesso in palette di turbine, alberi per pompe, parti di valvole, utensili manuali e flange [17], di dimensioni 10 x 55 x 55 mm, viene sottoposto ad un riscaldamento di 1 h a 1050°C seguito da un rinvenimento ad una temperatura di 200° C, anch'esso di un'ora. Successivamente, utilizzando un bagno di sali, l'acciaio viene riscaldato ad una temperatura compresa tra 300 e 1050° C per 2 min e raffreddato in aria. La composizione chimica dell'AISI 420 viene illustrata nella Tabella 2.3.

Tabella 2.3 - Composizione AISI 420

C	Fe	Mn	P	Si	Cr	V	Mo	Ni	Cu	Al	Ti
0,368	83,547	0,054	0,01	0,63	13,881	0,054	1,229	0,253	0,0221	0,033	0,011

Da un punto di vista microstrutturale, con il primo rinvenimento a 200° C per 1 h si ottiene austenite ritenuta, martensite con dispersione fine di carburi. Gli effetti del secondo rinvenimento, ad esempio a 500° C migliorano la dispersione dei carburi nella matrice: essi sono del tipo M_7C_3 e non sono visibili nei bordi di grano. Per un riscaldamento a 700° C, invece, si ha una maggior presenza nei bordi di grano dei carburi che sono del tipo $M_{23}C_6$ e tale trasformazione è dovuta all'incremento di temperatura [18]: la precipitazione dei carburi lungo i bordi di grano può essere attribuita alla migrazione degli atomi di cromo lungo i bordi di

grano. In questa condizione, dunque, la matrice che circonda i precipitati è priva di atomi di cromo: se il livello di cromo nella zona interessata è inferiore al valore critico necessario per la passivazione, l'acciaio si sensibilizza alla corrosione intergranulare [19].

La microstruttura dei provini riscaldati per 2 min è anch'essa costituita da austenite ritenuta e martensite: i bordi di grano sono visibili ed è possibile siano stati austenitizzati durante il secondo riscaldamento e trasformati in martensite dopo la tempra.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, si ha una diminuzione dei valori di durezza, si ha un crollo per un range di temperature compreso tra 500° C e 700° C, come illustrato in Figura 2.11: ciò è giustificato dal recupero della martensite e dalla sferoidizzazione dei carburi. In un range di temperature compreso tra 200 - 400 °C, la percentuale di austenite ritenuta diminuisce all'aumentare della temperatura: ciò è facilmente riconducibile al fatto che si ha una decomposizione dell'austenite in ferrite e carburi. Si ha anche un abbassamento del carico a rottura e tensione di snervamento nel range 500-900° C ed un minimo della resistenza all'impatto a 700° C, in corrispondenza del valore massimo di allungamento a rottura (Figura 2.12).

Figura 2.11 - Valori di durezza, carico di rottura e snervamento in funzione della temperatura di secondo rinvenimento [18].

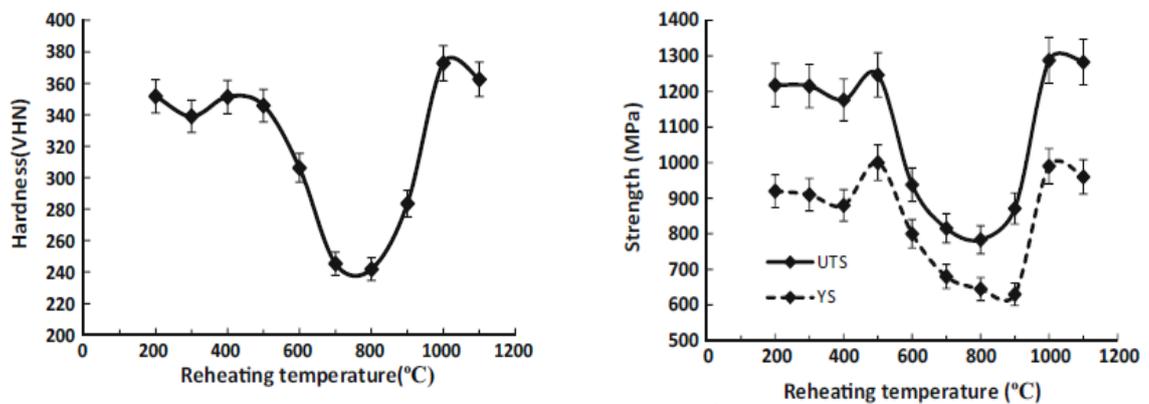
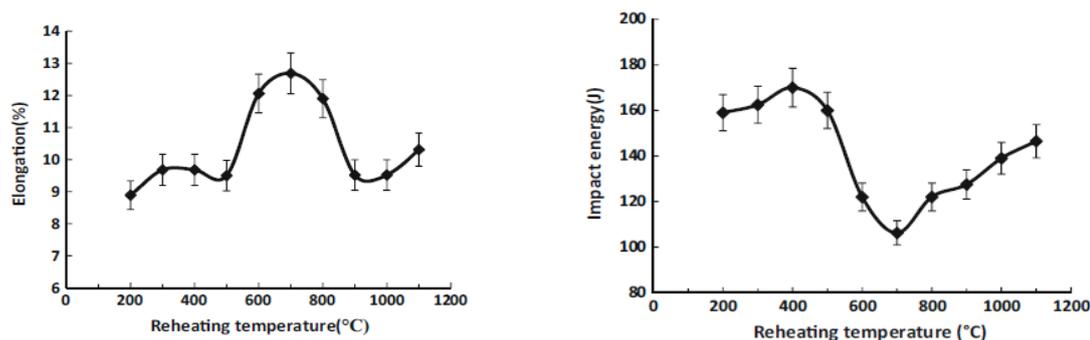


Figura 2.12 - Valori di allungamento a rottura e resistenza all'impatto in funzione della temperatura di secondo rinvenimento [18].



Analizzando un altro acciaio al cromo, ovvero l'AISI D2, è stato notato come si possano avere dei risultati diversi nella fase di pre-rinvenimento, ovvero la tempra, utilizzando semplicemente dei sistemi diversi per effettuarla [20]. La composizione dell'AISI D2 è la mostrata in Tabella 2.4.

Tabella 2.4 - Composizione AISI 420

C	Fe	Mn	P	Si	Cr	V	Mo	S
1,54	83,725	0,3	0,02	0,25	12,5	0,95	0,7	0,02

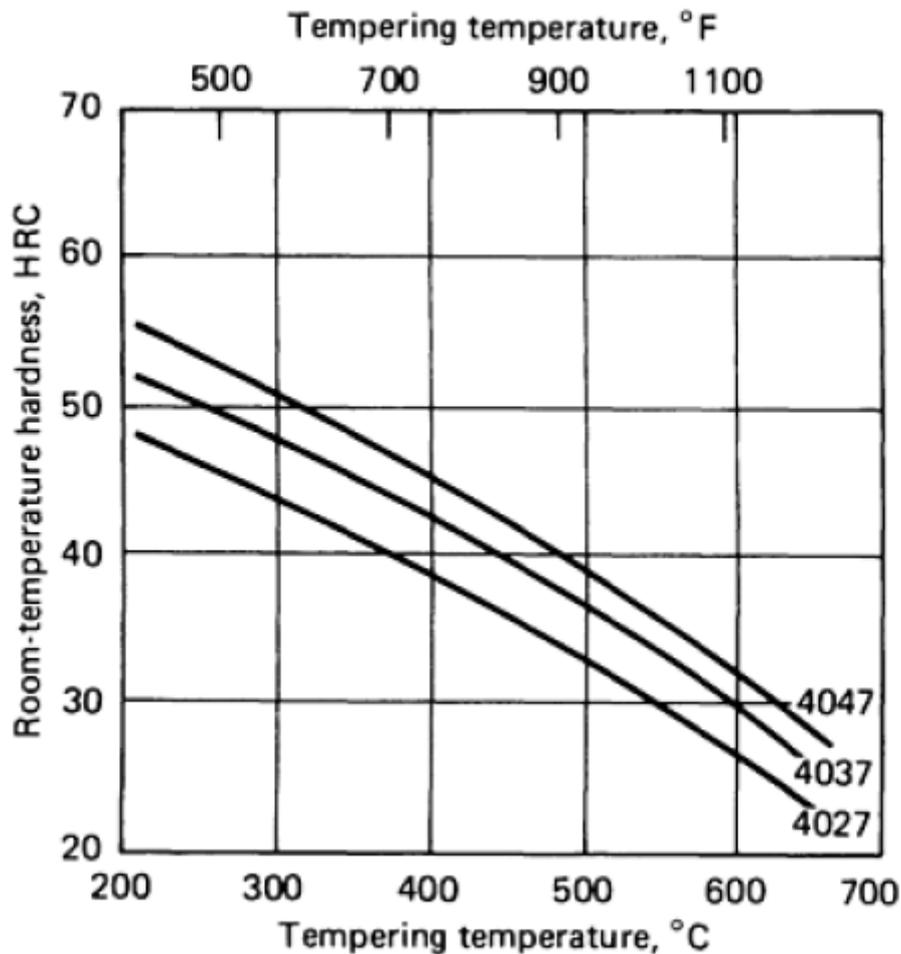
Un provino di dimensioni 10 x 10 x 55 mm è stato riscaldato a 1010° C per 30 min e successivamente sottoposto ad un trattamento di tempra a 180° C, 220° C e 300° C seguita da un ciclo di tre rinvenimenti ad una temperatura di 540° C. La microstruttura dell'acciaio è costituita da martensite rinvenuta con presenza di precipitati di carburi di cromo, come nel caso precedente: tuttavia, nel caso di tempra in aria e tempra a 300° C in un bagno di sali, si ha anche presenza di bainite. La durezza dei provini temprati in un bagno di sali è maggiore rispetto ad un raffreddamento in aria. Il carico di snervamento ed il carico di rottura dei provini sottoposti ad una tempra in bagno di sali sono più elevati rispetto ad una tempra semplice in aria.

Riepilogando tutte le considerazioni fatte su metodologie e materiali diversi, si evince come la percentuale degli elementi presenti in lega influenzano il valore di durezza finale dopo aver effettuato il rinvenimento. Uno studio effettuato su tre acciai diversi [21], elencati in Tabella 2.5 con le rispettive composizioni, evidenzia come il contenuto di carbonio è particolarmente rilevante per il valore finale di durezza post-rinvenimento. In Figura 2.13 è possibile vedere come per tre acciai della stessa famiglia, per tenori più elevati di C, si hanno valori di durezza più elevati a tutte le temperature di rinvenimento tipiche.

Tabella 1.5 - Composizione degli acciai AISI 4027, AISI 4037, AISI 4047 [22].

AISI	C	Fe	Mn	P	Si	S	Mo
4047	0,45-0,50	≈98,20	0,70-0,90	<0,035	0,15-0,35	<0,040	0,20-0,30
4037	0,35-0,40	≈98,30	0,70-0,90	<0,035	0,15-0,35	<0,040	0,20-0,30
4027	0,25-0,30	≈98,35	0,70-0,90	<0,035	0,15-0,35	<0,040	0,20-0,30

Figura 2.13 - Confronto della durezza tra AISI 4027, AISI 4037 ed AISI 4047 in funzione della temperatura di rinvenimento [21].



La presenza di altri elementi alliganti influenza, così come il tenore di carbonio, la durezza finale dell'acciaio: infatti, lo scopo principale di quest'ultimi è quello di migliorare la *temprabilità*, cioè la capacità dell'acciaio di formare martensite dopo un trattamento di tempra sopra la temperatura critica. Questi elementi hanno un effetto di ritardo sulla velocità di rammollimento, comportamento maggiormente accentuato per temperature di rinvenimento più elevate: gli acciai legati richiedono infatti temperature di rinvenimento più elevate rispetto agli acciai al carbonio.

Alcuni elementi quali nichel, alluminio, silicio e manganese rimangono in soluzione nella ferrite ed hanno un effetto minore sulla durezza. Altri elementi come cromo, molibdeno, tungsteno e vanadio ritardano invece il rammollimento attraverso la formazione di carburi. Ad esempio, elementi come cromo, molibdeno e vanadio, incrementano la durezza sopra i 205 °C, invece il silicio a 315 °C. La formazione di carburi ritarda la formazione di cementite durante il rinvenimento [1].

2.3. Confronto tra bagno di sali ed olio

Un parametro fino ad ora non considerato ma comunque importante, è la modalità con cui viene effettuata la tempra e/o il rinvenimento sugli acciai: nell'ultimo caso analizzato [20], viene citata la miscela usata come bagno di sali di composizione 60% KOH - 40% NaOH anziché una più comune tempra in olio. Infatti, è stato dimostrato attraverso il calcolo di un fattore H che le proprietà meccaniche ottenute da un trattamento di bonifica in bagno di sali sono superiori rispetto a quelle ottenute con una tempra in olio [23]. Le capacità di un mezzo di effettuare la tempra, vengono dunque misurate attraverso il parametro H che descrive la capacità di un mezzo di rimuovere calore durante un processo di tempra: maggiore sarà questo valore e più elevata sarà la capacità del mezzo di rimuovere calore. Il parametro H per i sali è stato determinato attraverso il metodo Rushman - Lamont [24].

Ciò che è emerso da questo studio effettuato su un AISI 1045 (Tabella 2.6) è che il parametro H è due volte più elevato per un bagno di sali KOH-NaOH con 5% d'acqua rispetto ad una tempra in olio (rispettivamente $H=0,4$ e $H=0,25$) e garantisce una miglior distribuzione della durezza dalla superficie al core. Dal punto di vista microstrutturale, i provini sottoposti ad una tempra in un bagno di sali fusi (con e senza l'aggiunta di acqua) hanno una struttura costituita da martensite e bainite, mentre quelli sottoposti alla tempra in olio hanno una struttura costituita da martensite, perlite e ferrite. La resistenza all'impatto è migliore per i provini sottoposti al bagno di sali, in particolar modo se vi è un contenuto d'acqua pari al 5%. In generale, tutte le proprietà meccaniche sono migliori ma l'allungamento a rottura è più basso. Dal punto di vista del rinvenimento, alzando la temperatura da 210° C a 550° C si riesce a compensare l'effetto dell'utilizzo di olio.

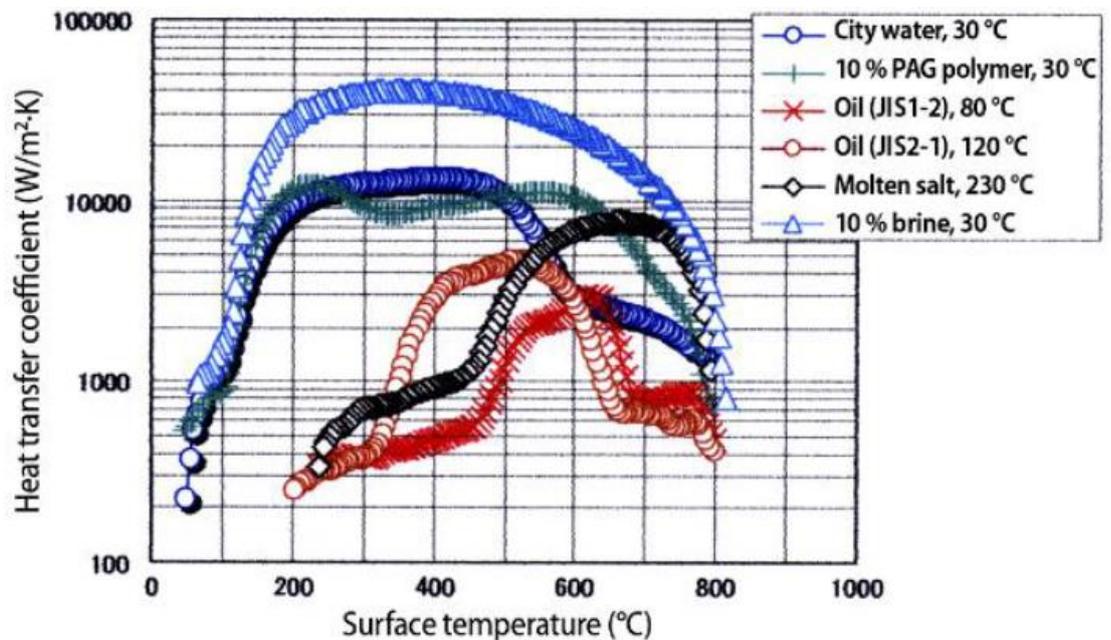
Tabella 2.6 - Composizione AISI 1045

C	Fe	Mn	P	Si	S
0,45	98,764	0,55	0,01	0,2	0,03

È stato fatto un accenno riguardo l'utilizzo dei bagni di sali oppure olio per effettuare la tempra o un rinvenimento. In particolar modo, sono stati citati dei metodi di trattamento termico che includono l'utilizzo di una miscela KOH-NaOH (60%-40% wt), spesso utilizzata per questo tipo di applicazioni. Tuttavia, questo tipo di miscela presenta delle controversie e problematiche relative alla tossicità, risolvibili sostituendo la tipologia di sali da utilizzare. Un'altra motivazione valida per utilizzare una soluzione diversa è il punto eutettico della miscela: infatti, quest'ultimo si trova in corrispondenza di $T_e=170^\circ\text{C}$, un valore più elevato rispetto ad una miscela $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$, che presenta un punto eutettico a $T_e=140,9^\circ\text{C}$ ed una tossicità inferiore [25]. Inoltre, dal punto di vista delle proprietà meccaniche, come già citato precedentemente [23], si hanno dei vantaggi con l'utilizzo di un bagno di sali rispetto all'olio. La soluzione $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ viene classificata come un bagno di Classe 1-2, ovvero un sale ragionevolmente stabile il cui limite di temperatura è 635°C e non deve essere superato per non diventare una soluzione ossidante nei confronti degli acciai, anche quelli legati [1].

Per quanto riguarda la trasmissione del calore, i bagni di sali si comportano leggermente meglio rispetto all'olio: come mostrato in Figura 2.14, il valore del coefficiente di trasmissione termica h [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] è mediamente più elevato per temperature che superano i 500°C [26].

Figura 2.14 - Valori del coefficiente di trasmissione termica in funzione della temperatura in superficie del provino [26].



Una simulazione basata sul rinvenimento di un acciaio martensitico che sfrutta il valore del coefficiente di trasmissione termica a partire dal calcolo della

temperatura, conferma quanto detto precedentemente, ovvero che il valore di HTC (Heat Transfer Coefficient) per un bagno di sali è più elevato rispetto all'utilizzo di un bagno d'olio [27]. Una volta fuso, qualsiasi bagno di sali (quelli presi in considerazione sono denominati Sali Hitec), hanno le medesime proprietà fisiche [28] e sono igroscopici, proprietà importante per quest'applicazione. È stato considerato durante il trasferimento del calore, un modello che tenesse in considerazione una trasmissione del calore per convezione con un flusso laminare e non turbolento.

2.4. Acciai utilizzati

Per questo lavoro di tesi, sono stati utilizzati due acciai:

- AISI 1045 (C45E);
- 39NiCrMo₃;

2.5. Acciaio AISI 1045 (C45E)

L'acciaio AISI 1045, denominato C45E secondo la normativa EN ISO 683-1:2018 [29], è un acciaio al carbonio da bonifica utilizzato principalmente come acciaio da costruzione o per la produzione di organi meccanici quali perni, alberi ed ingranaggi.

La sua composizione è mostrata in Tabella 2.7, secondo la normativa prima citata.

Tabella 2.7 - Composizione chimica C45E.

C	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Cu	Mo
0,42-0,50	0,50-0,80	0,025	0,10-0,40	0,035	0,40	0,40	0,30	0,10

Le possibili variazioni in termini percentuali degli elementi alliganti sono invece elencate in Tabella 2.8.

Tabella 2.8 - Deviazioni permesse nella produzione dell'acciaio e nella composizione.

Element	Permissibile maximum content according to cast analysis	Permissible deviation
C	$\leq 0,30$	$\pm 0,02$
	$0,30 < C \leq 0,55$	$\pm 0,03$
	$0,55 < C \leq 0,65$	$\pm 0,04$
Si	$\leq 0,40$	$\pm 0,03$
Mn	$\leq 1,00$	$\pm 0,04$
	$1,00 < Mn \leq 1,80$	$\pm 0,06$
P	$\leq 0,045$	$+0,005$
S	$\leq 0,045$	$\pm 0,005$
Cr	$\leq 0,40$	$+0,05$
Cu	$\leq 0,30$	$+0,05$
Mo	$\leq 0,10$	$+0,03$
Ni	$\leq 0,40$	$+0,03$

Le proprietà meccaniche dell'acciaio C45E [29] - [30], sono elencate in Tabella 2.9.

Tabella 2.9 - Proprietà meccaniche dell'acciaio C45E.

Proprietà	Valore
Densità	7800 kg/m ³
Durezza Brinell	165-220
Durezza superficiale	55 HRC
Carico di rottura	620 MPa
Carico di snervamento	340 MPa
Deformazione	16%
Modulo di Young	210 GPa
Coefficiente di Poisson	0,30
Modulo di taglio	80 GPa
Conducibilità termica	40-45 W/m*K

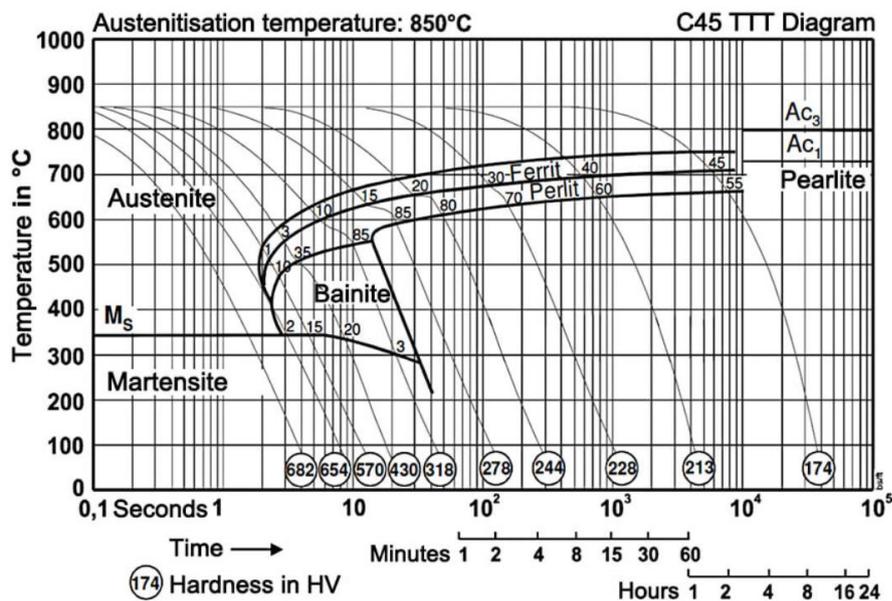
Attraverso la normativa EN ISO 683-1:2018 è possibile anche identificare i valori nominali dell'acciaio dopo un trattamento di bonifica, riassunti in Tabella 2.10.

Tabella 2.10 - Proprietà meccaniche dopo il trattamento di bonifica (σ_y = tensione di snervamento, σ_r = carico di rottura, ϵ = allungamento percentuale, Z = strizione percentuale della sezione).

Acciaio	σ_y [MPa]	σ_r [MPa]	ϵ	Z
C45E	490	700-850	14%	35%

La curva TTT dell'acciaio C45E è mostrato in Figura 2.15. La temperatura di austenitizzazione dell'acciaio è 850 °C mentre quella di rinvenimento classico è compresa tra 550 °C e 660 °C.

Figura 2.15 - Curva TTT dell'acciaio C45E [22].



2.6. Acciaio 39NiCrMo₃

L'acciaio 39NiCrMo₃ è un acciaio basso-legato da bonifica utilizzato principalmente come acciaio da costruzione di organi meccanici che sono sottoposti a sollecitazioni di torsione e di fatica ed anche sollecitazioni dinamiche quali tiranti, alberi ed ingranaggi (Normativa EN 10083-3:2006) [31].

Si tratta di un materiale che ha buone caratteristiche di tenacità e deformabilità ed essendo un acciaio da bonifica, ha buona temprabilità, caratteristica accentuata dalla presenza di cromo. La buona resistenza meccanica è anche dovuta alla presenza di nickel mentre il molibdeno sfavorisce la formazione della malattia di Krupp.

La sua composizione è mostrata in Tabella 2.11, secondo la normativa prima citata.

Tabella 2.11 - Composizione chimica 39NiCrMo3.

C	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Mo
0,35-0,43	0,50-0,80	0,025	0,40	0,035	0,60-1,00	0,70-1,00	0,15-0,25

Le possibili variazioni in termini percentuali degli elementi alliganti sono invece elencate in Tabella 2.12.

Tabella 2.12 - Deviazioni permesse nella produzione dell'acciaio e nella composizione.

Element	Permissible maximum content according to cast analysis	Permissible deviation
C	$\leq 0,55$	$\pm 0,02$
Si	$\leq 0,40$	$\pm 0,03$
Mn	$\leq 1,00$	$\pm 0,04$
	$1,00 < \text{Mn} \leq 1,70$	$\pm 0,05$
P	$\leq 0,025$	$+0,005$
S	$\leq 0,040$	$+0,005$
Cr	$\leq 2,00$	$\pm 0,05$
	$2,00 < \text{Cr} \leq 2,20$	$\pm 0,10$
V	$\leq 0,25$	$\pm 0,02$
Mo	$\leq 0,30$	$\pm 0,03$
	$0,30 < \text{Mo} \leq 0,60$	$\pm 0,04$
Ni	$\leq 2,00$	$\pm 0,05$
	$2,00 < \text{Ni} \leq 4,30$	$\pm 0,07$
B	$\leq 0,005$	$\pm 0,0003$

Le proprietà meccaniche dell'acciaio [31] - [32] dopo il trattamento di bonifica, sono elencate in Tabella 2.13.

Tabella 2.13 - Proprietà meccaniche dell'acciaio 39NiCrMo3.

Proprietà	Valore
Densità	7850 kg/m ³
Durezza Brinell	179-229
Durezza superficiale	55-60 HRC
Carico di rottura	930-1130 MPa
Carico di snervamento	735 MPa
Allungamento	11%
Strizione della sezione	40%
Modulo di Young	205 GPa
Coefficiente di Poisson	0,29
Modulo di taglio	80 GPa
Conducibilità termica	46,6 W/m*K

In Figura 2.16 è rappresentata la curva TTT dell'acciaio ed in Figura 2.17 il diagramma di rinvenimento. La temperatura di austenitizzazione dell'acciaio è 850 °C mentre quella di rinvenimento classico è compresa tra 550 °C e 650 °C.

Figura 2.16 - Curva TTT dell'acciaio 39NiCrMo3 [33].

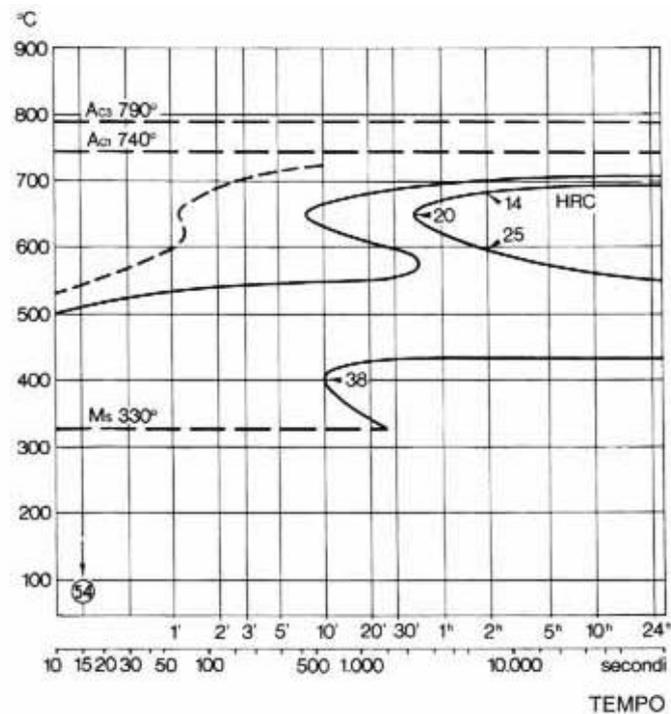
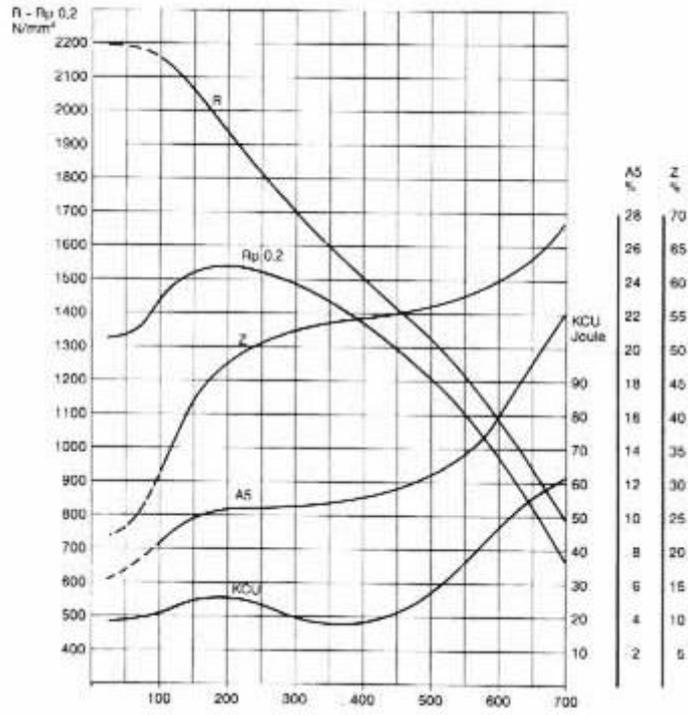


Figura 2.17 - Diagramma di rinvenimento dell'acciaio [33].



3. Rinvenimento rapido e convenzionale: confronti

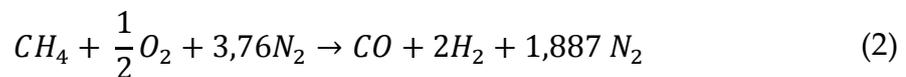
Il lavoro di simulazione è stato effettuato mediante l'utilizzo di MATLAB, un ambiente per il calcolo numerico e l'analisi statistica scritto in C, che comprende anche l'omonimo linguaggio di programmazione creato dalla MathWorks [34].

3.1. Trattamenti termici preliminari

I provini dei due acciai utilizzati per questo lavoro di tesi, sono stati preliminarmente sottoposti ad un trattamento termico di austenitizzazione e successivamente ad una tempra. Nello specifico, la tempra è stata eseguita in atmosfera controllata in endogas con potenziale di carbonio, ovvero la capacità di un'atmosfera di cedere carbonio ad un acciaio, pari a 0,4, per quanto esso è perfettamente regolato solo nelle regioni del forno più vicine alla superficie dei provini che si stanno riscaldando [35].

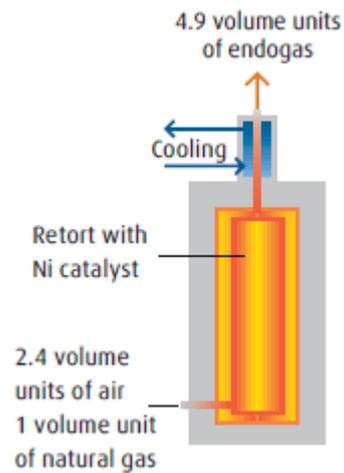
L'*endogas* è una miscela contenente monossido di carbonio (CO), idrogeno (H₂) ed azoto (N₂) (con un bassissimo contenuto di anidride carbonica, vapore acqueo e metano) prodotta dalla reazione di un gas, principalmente metano, propano o butano con aria. L'*endogas* viene solitamente prodotto in forni a storte (generatore di endogas) fino ad una temperatura di 1000-1100 °C [1]. Per far avvenire al meglio la reazione, viene anche utilizzato un catalizzatore in nickel [36].

Utilizzando il metano come gas di partenza, la reazione è:



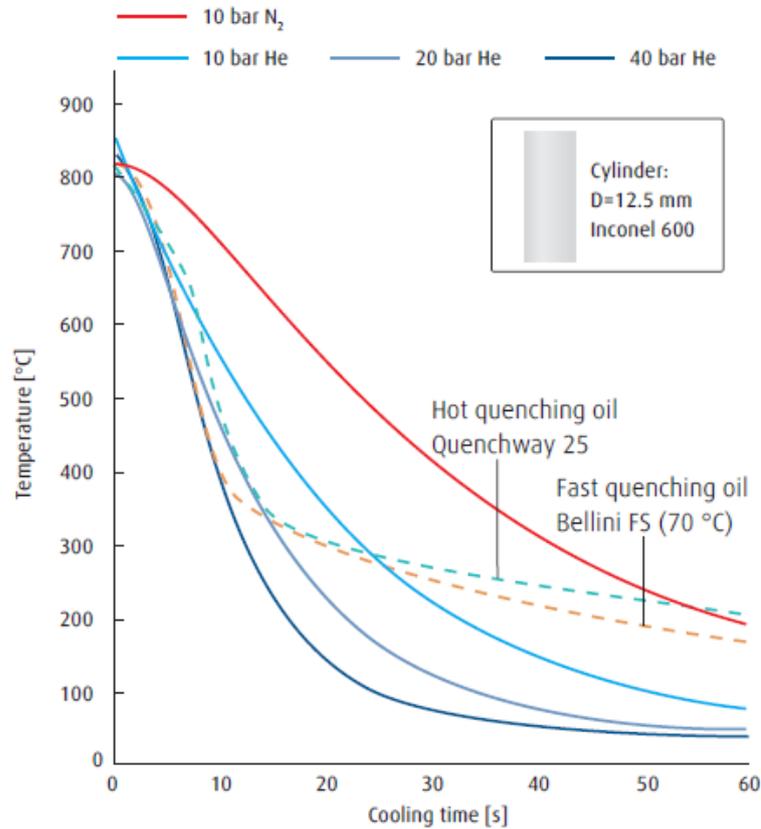
Il rapporto di alimentazione aria-gas è pari a 2,387. La reazione (2) è in realtà esotermica ad alta temperatura secondo alcuni studi condotti da Koebel, tuttavia la quantità di energia richiesta per arrivare alle condizioni operative è elevata, per cui si utilizza il termine *endogas* [35]. Si tratta di un'atmosfera riducente con un contenuto di carbonio controllato: in Figura 3.1 è possibile vedere una rappresentazione schematizzata del sistema.

Figura 3.1 - Sistema schematicizzato della produzione di endogas [36].



L'importanza di controllare il contenuto di carbonio è cruciale nell'evitare la formazione di carburi indesiderati durante il processo. L'utilizzo di endogas per effettuare la tempra permette di avere una distribuzione del calore migliore, il trasferimento del calore avviene solamente tramite convezione in maniera costante: ne consegue che il cooling rate varia maggiormente durante una tempra in olio. Utilizzare un bagno d'olio ha tuttavia un vantaggio: per acciai con bassa durezza, si hanno dei miglioramenti sulla temprabilità perché il cooling rate nel range di temperature critico è più alto rispetto al cooling rate ottenibile mediante endogas ma, com'è possibile intuire dalla Figura 3.2, il cooling rate non uniforme causa distorsioni indesiderate [36].

Figura 3.2 - Curve di raffreddamento per provini cilindrici in diversi per una tempra in olio ed una tempra in endogas [36].



3.2. Simulazione su MATLAB

Come anticipato nella parte introduttiva, l'utilizzo di MATLAB ha permesso di simulare una parte del setup sperimentale, consentendo di prevedere quali potessero i tempi di riscaldamento e raffreddamento durante le prove.

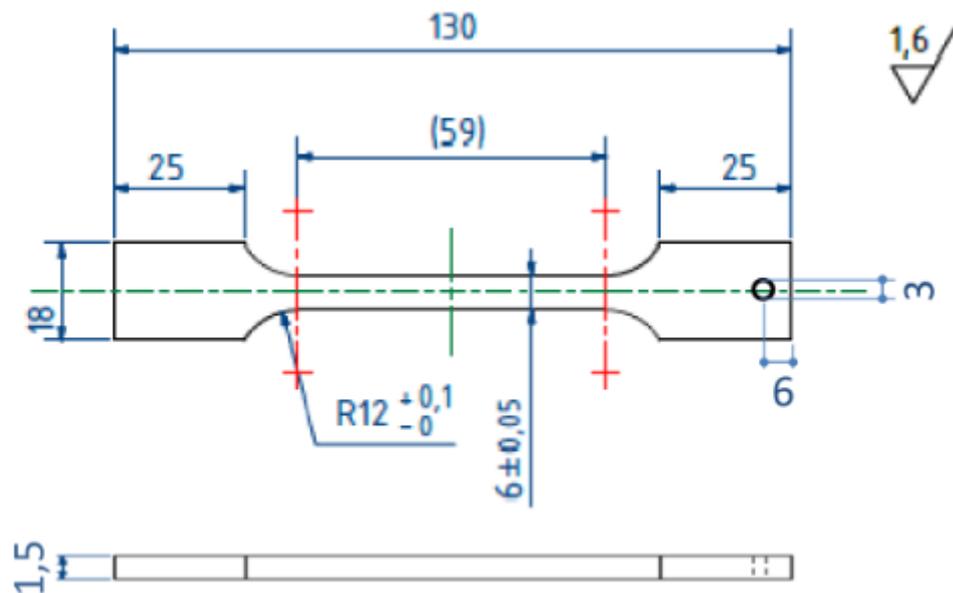
Attraverso uno script [37], è stato possibile implementare tutte le variabili che consentono un calcolo abbastanza preciso di ciò che ci dovremmo aspettare durante la fase di sperimentazione, seguendo un metodo di calcolo proposto in letteratura [38]. Nella Tabella 3.1 sottostante, sono state elencate tutte le variabili utilizzate.

Tabella 3.1 - Variabili utilizzate per la simulazione del processo di riscaldamento e raffreddamento su MATLAB.

Variabili	Proprietà	Unità di misura
c	Capacità termica	J/kg*K
ρ	Densità dell'acciaio	kg/m ³
k	Conducibilità termica	W/m*K
x	Larghezza del campione	m
y	Altezza del campione	m
z	Lunghezza del campione	m
T ₀	Temperatura iniziale	° C
Te	Temperatura del fluido	° C
h	Coefficiente di scambio termico laminare	W/m ² *K

Come si nota in tabella, è stato ricavato dalla curva associata al bagno di Sali (Figura 2.5), un coefficiente di scambio termico laminare di $h=1500 \text{ W/m}^2\text{K}$. Per quanto riguarda le dimensioni del provino, esse sono rappresentate in Figura 3.3.

Figura 3.3 - Rappresentazione schematica dei provini utilizzati.



Attraverso questo tool, dunque, è stato possibile plottare il profilo della temperatura in funzione del tempo per tre dimensioni diverse utilizzando 40 punti identificabili sulle curve. I valori associati alle variabili utilizzate per la fase di riscaldamento, sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 - Valori associati alle variabili per la fase di riscaldamento del provino.

Variabili	Valore C45E	Valore 39NiCrMo ₃	Unità di misura
c	500	500	J/kg*K
ρ	7800	7850	kg/m ³
k	43	46,6	W/m*K
x	0,018	0,018	m
y	0,0015	0,0015	m
z	0,130	0,130	m
T ₀	20	20	° C
Te	520	520	° C
h	1500	1500	W/m ² *K

Per quanto riguarda la fase di raffreddamento, i valori sono tabulati nella Tabella 3.3. In questo caso, la temperatura iniziale è di 520° C con raffreddamento fino a temperatura ambiente ed il coefficiente di scambio termico laminare è quello dell'acqua.

Tabella 3.3 - Valori associati alle variabili per la fase di raffreddamento del provino.

Variabili	Valore C45E	Valore 39NiCrMo ₃	Unità di misura
c	500	500	J/kg*K
ρ	7800	7850	kg/m ³
k	43	46,6	W/m*K
x	0,018	0,018	m
y	0,0015	0,0015	m
z	0,130	0,130	m
T ₀	520	520	° C
Te	20	20	° C
h	1000	1000	W/m ² *K

In Figura 3.4 e Figura 3.5, sono state rappresentate le curve di riscaldamento e raffreddamento nelle tre dimensioni del provino esaminato. La durata della fase di riscaldamento del sistema, considerando che quest'ultimo dovrà entrare a pieno regime, dura 20 secondi; per quanto riguarda invece il raffreddamento, esso dura 10 secondi.

Figura 3.4 - Profili di riscaldamento nelle tre dimensioni del provino dell'acciaio C45E (in alto) e del 39NiCrMo3 (in basso). La curva verde corrisponde all'asse Z, la curva rossa all'asse Y, la curva blu all'asse X.

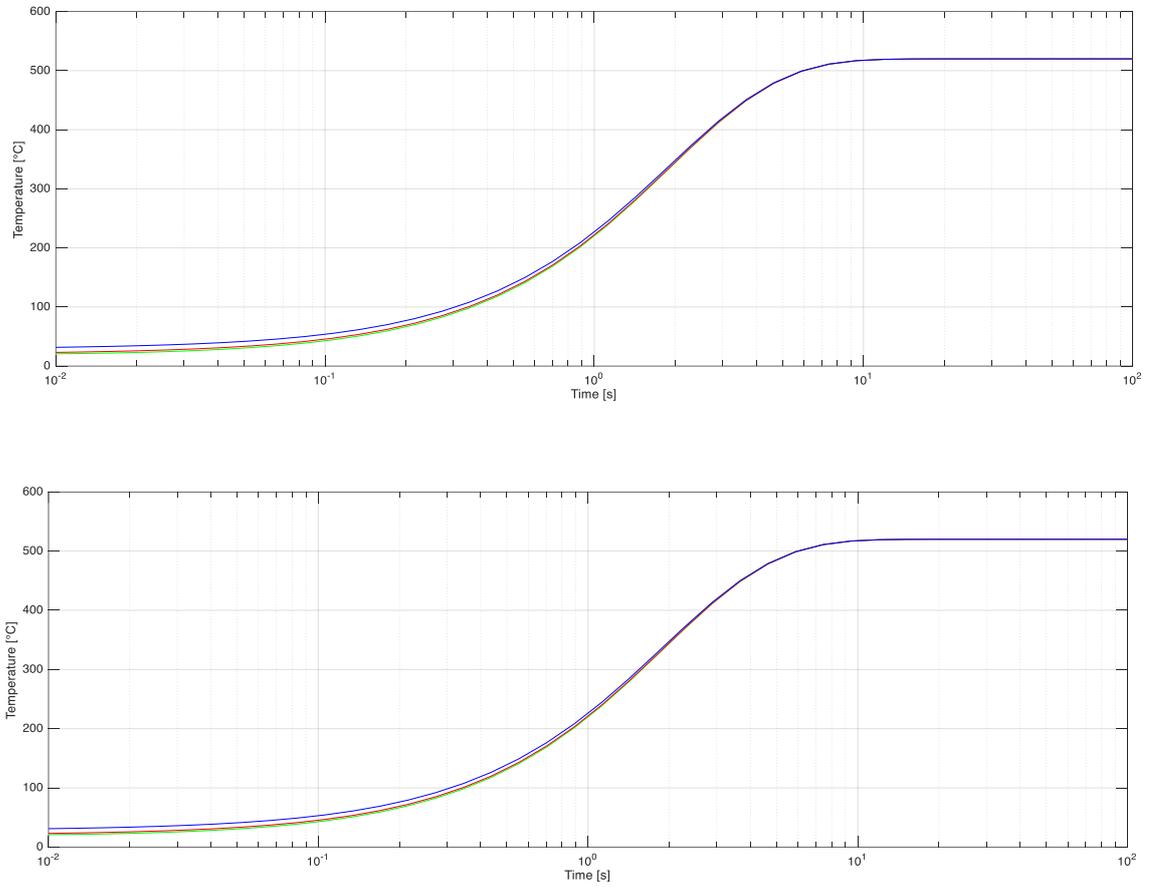
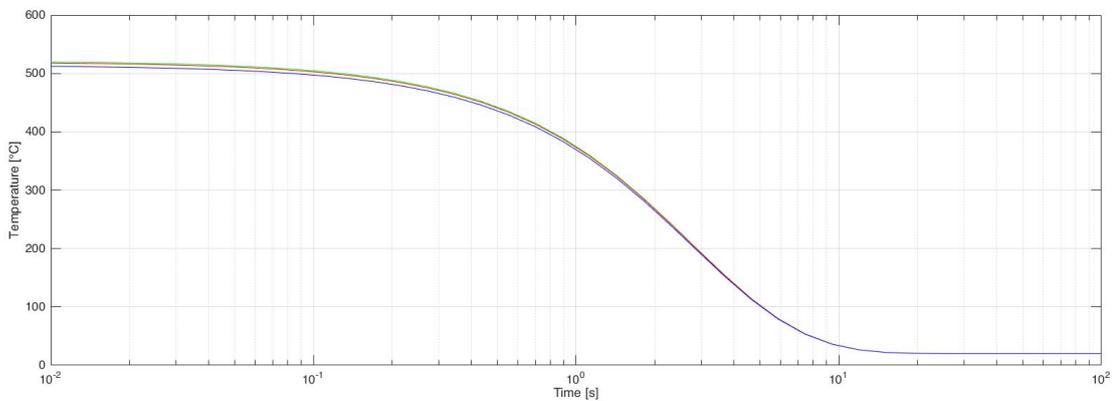
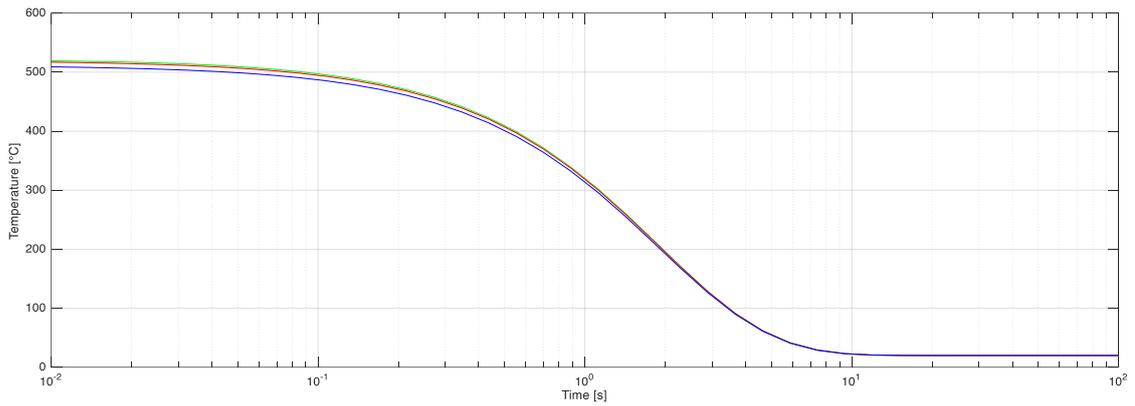


Figura 3.5 - Profili di raffreddamento nelle tre dimensioni del provino dell'acciaio C45E (in alto) e del 39NiCrMo3 (in basso). La curva verde corrisponde all'asse Z, la curva rossa all'asse Y, la curva blu all'asse X.



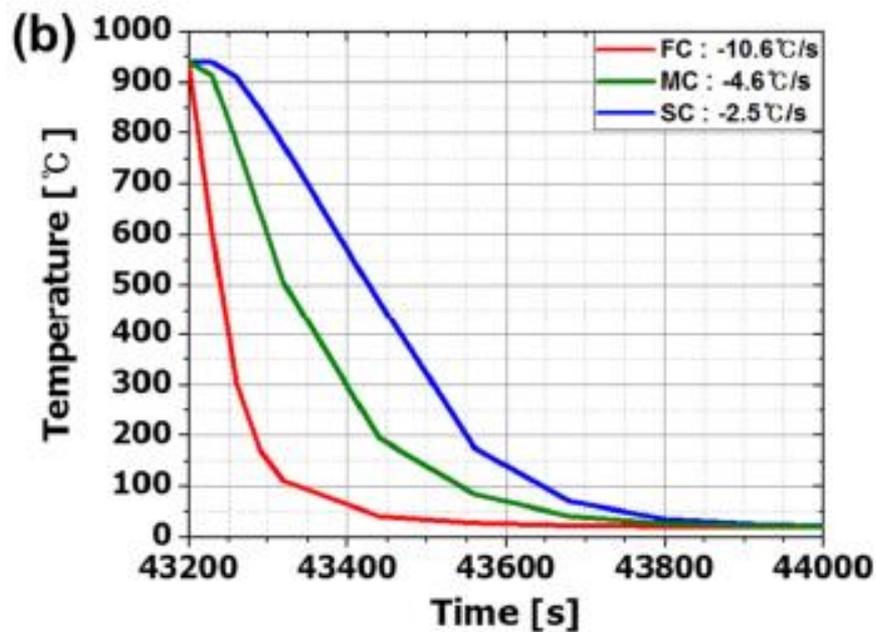


3.3. C45E: confronto curve

Attraverso un recente studio pubblicato nel Settembre 2020 [39], è stato possibile confrontare il trattamento di Q&T convenzionale con quello rapido.

Questo trattamento termico è stato realizzato su una flangia a diversi cooling rate (Figura 3.6: Fast Cooling - FC, Medium Cooling - MC, Slow Cooling - SC) con temperature di austenitizzazione di 940 °C (temperatura prevista per un processo di hot forging and punching), una successiva tempra ed un trattamento di rinvenimento convenzionale per una durata superiore ad un'ora.

Figura 3.6 - Profili di raffreddamento con diversi cooling rate dopo un processo di austenitizzazione [39].



Cosa succede a livello microstrutturale dopo il rinvenimento? Ciò è minuziosamente descritto nello studio pubblicato e citato prima: la percentuale di

martensite ed austenite è considerevolmente ridotta. Per un rinvenimento a 450 °C di 1 h, la fase martensitica-austenitica (che per comodità chiameremo da ora in poi M+A) è presente solo in modo grossolano. Incrementando il tempo di rinvenimento a 5 h, la M+A scompare quasi del tutto e lo stesso risultato si ottiene qualora si effettuasse un rinvenimento a 600 °C per 1 h, dunque aumentando la temperatura e ripristinando il tempo di rinvenimento iniziale. In condizioni di T=600 °C e t= 5 h, la fase M+A non è stata osservata, come è possibile vedere in Figura 3.7.

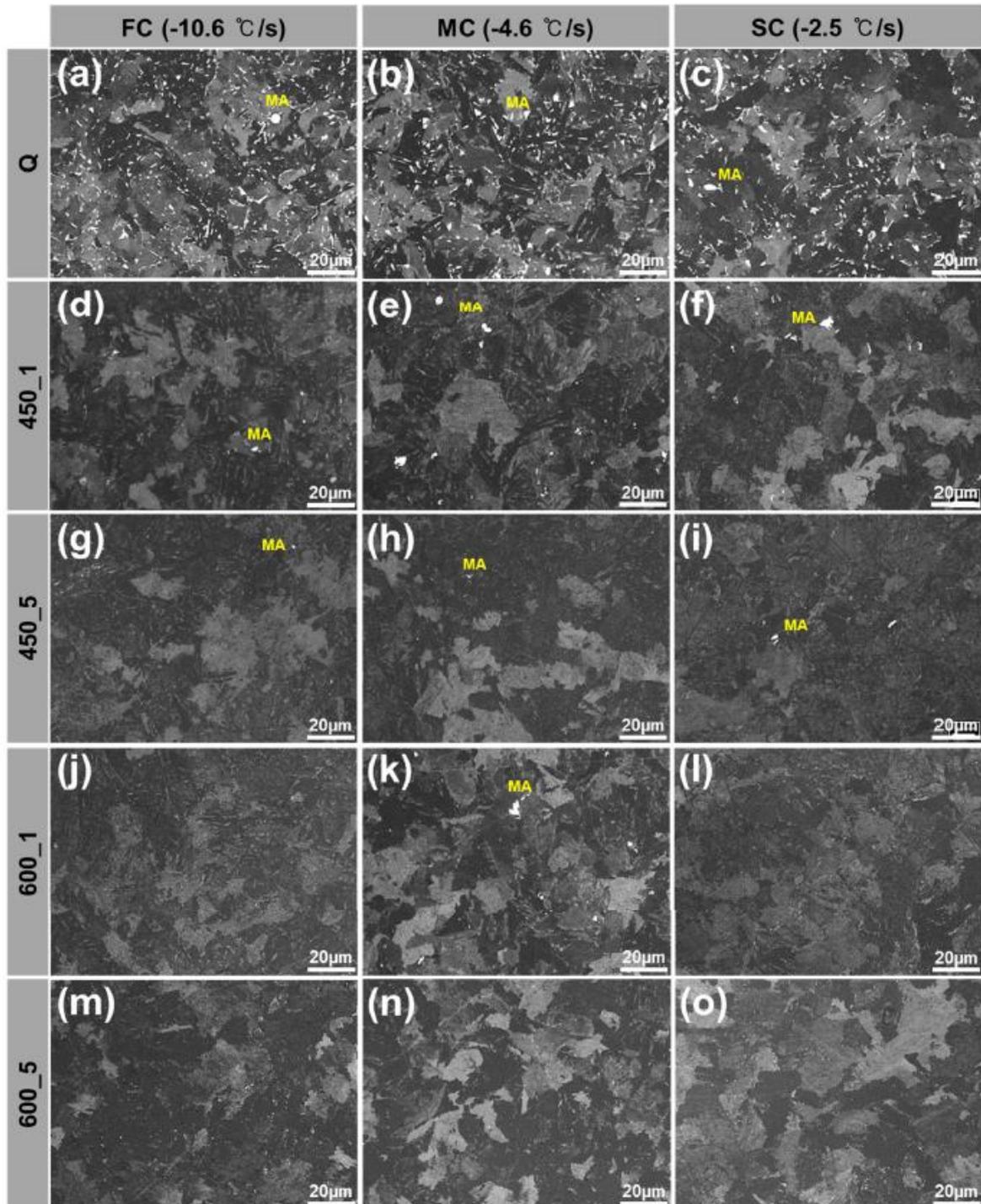
È possibile attribuire la scomparsa della fase martensitica più austenite in quanto essa si è decomposta in ferrite e cementite, causando da un punto di vista meccanico una riduzione della durezza ed un miglioramento della tenacità. Queste considerazioni valgono generalmente sia da un punto di vista pratico che teorico ma nella fattispecie, la percentuale di M+A come seconda fase è veramente bassa di conseguenza non si notano differenze sostanziali nelle proprietà meccaniche.

Il concetto espresso per la M+A, vale per tutte le seconde fasi, ovvero la martensite e la perlite degenerata/perlite: il processo di rinvenimento in generale decompone le seconde fasi. Per quanto riguarda la cementite, avviene una sferoidizzazione dovuta all'abbassamento dell'energia all'interfaccia ferrite/cementite che è la driving force del processo, causando una diminuzione del rapporto area superficiale/volume. Il contenuto di martensite residua diminuisce all'aumentare della temperatura e/o del tempo di rinvenimento: avviene un processo di decomposizione in ferrite e cementite i quali precipitano con la cementite già presente dopo il rinvenimento. Per quanto riguarda la perlite, invece, i primi significativi cambiamenti si notano per rinvenimenti a temperature e tempi più elevati.

Infine, è interessante sottolineare la presenza di carburi post-rinvenimento: è stata precedentemente evidenziata la composizione tipica di carburi per un acciaio alto-legato, nella fattispecie un AISI 420 che contiene una percentuale in peso di Cromo pari a 13,88% (Capitolo 2.2). La tipica composizione dei carburi segregati come seconda fase nei bordi di grano era M_7C_3 per un rinvenimento a 500 °C e $M_{23}C_6$ per un rinvenimento a 700 °C: per un acciaio al carbonio come il C45E, la tipica composizione dei carburi è invece M_3C , preventivabile attraverso considerazioni termodinamiche.

Attraverso la microscopia ottica è stata possibile individuare questa fase di M+A: per gradazioni di grigio più chiare corrisponde proprio la fase martensitica-austenitica residua.

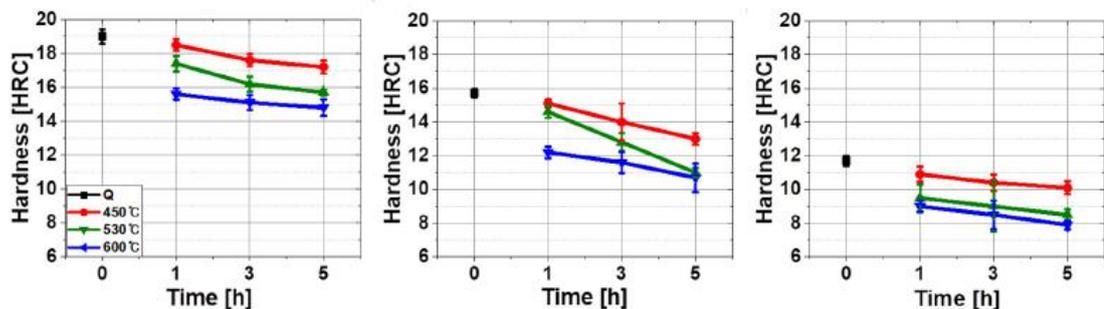
Figura 3.7 - Campioni di acciaio C45 rinvenuti a due temperature e due tempi diversi, confrontate con la sola analisi post-quenching [39].



Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, nello specifico durezza, resistenza e deformazione massima, esse sono chiaramente influenzate dai cambiamenti microstrutturali precedentemente elencati. In funzione del cooling rate di tempra ma anche del tempo di rinvenimento, è stato possibile evidenziare le differenze di

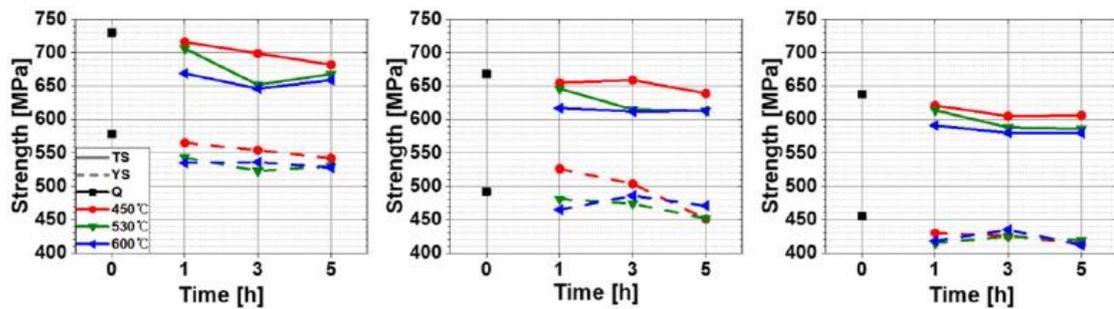
valori sperimentali. I valori di durezza, ad esempio, sono più elevati per cooling rate più elevati (Fast Cooling) e per temperature di rinvenimento più basse ma anche per tempi più bassi. Quest'ultima valutazione ha una rilevanza non da poco: infatti, considerando che lo scopo del rinvenimento, sia esso rapido o convenzionale, è quello di diminuire il valore di durezza dopo il processo di tempra, si evidenzia come per tempi di rinvenimento più elevati sia associato un crollo della durezza più marcato che è un effetto che vogliamo contenere con il processo di rinvenimento rapido. Questa è una delle principali differenze tra i due processi: tempi più bassi di rinvenimento sono tecnologicamente più complicati da ottenere ma paradossalmente permettono un controllo ed un equilibrio migliore delle proprietà meccaniche, garantendo un ottimo compromesso tra caratteristiche di durezza, tenacità e resistenza. In Figura 3.8 è possibile visualizzare per differenti cooling rate, i valori di durezza ottenuti in fase di sperimentazione: la diminuzione di durezza è una conseguenza del fenomeno microstrutturale della composizione delle seconde fasi e della diminuzione della densità di dislocazioni, uno dei fattori elencati nel Capitolo 2 come principale problematica dovuta alla tempra.

Figura 3.8 - Valori di durezza post-rinvenimento per Fast Cooling, Middle Cooling e Slow Cooling (da sinistra verso destra) [39].



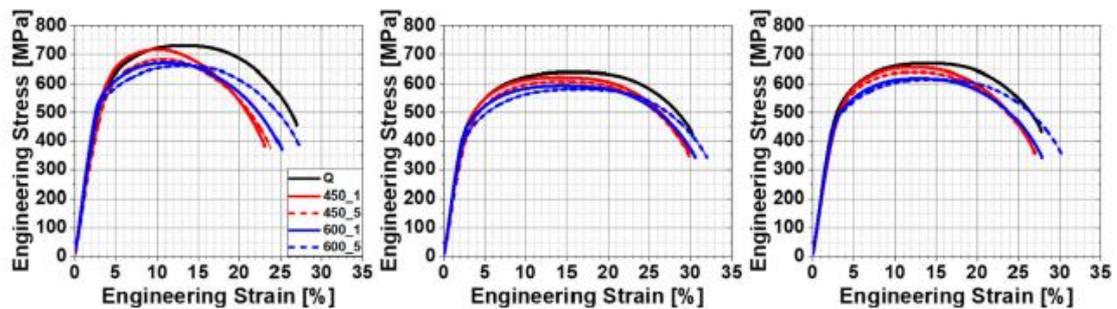
La resistenza dell'acciaio diminuisce all'aumentare della temperatura di rinvenimento: la motivazione è facilmente intuibile, ovvero la presenza di carburi M_3C durante il trattamento termico contribuisce in maniera rilevante alla diminuzione della resistenza (Figura 3.9).

Figura 3.9 - Valori di UTS e resistenza allo snervamento (rispettivamente linea continua e tratteggiata) per Fast Cooling, Middle Cooling e Slow Cooling (da sinistra verso destra) [39].



Infine, in Figura 3.10, è possibile notare come l'allungamento a rottura aumenti all'aumentare della temperatura di rinvenimento e del tempo di rinvenimento.

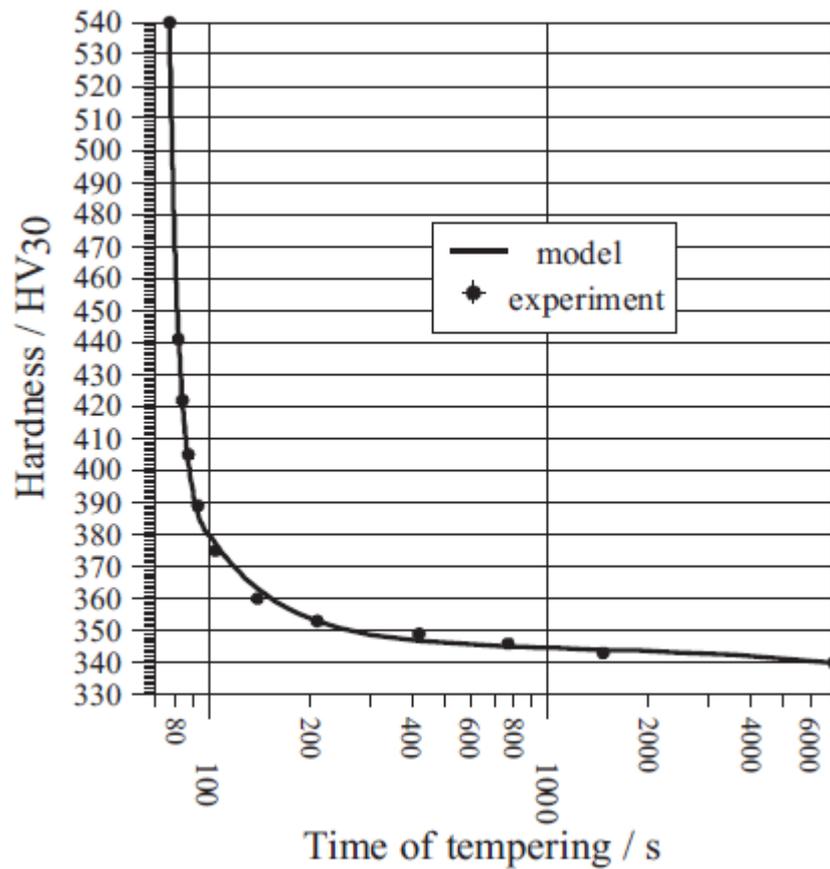
Figura 3.10 - Valori di allungamento a rottura per Fast Cooling, Middle Cooling e Slow Cooling (da sinistra verso destra) [39].



Analizzando il rinvenimento rapido di un acciaio C45, è stato possibile identificare un modello proposto da Winczek e Kulawik [40] in grado di calcolare in funzione del tempo di rinvenimento, la durezza Vickers HV_{30} con un errore standard pari a 3,2 ed un coefficiente di correlazione¹ pari a 0,992. Imponendo un heating-up rate di $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ con un conseguente tempo di rinvenimento di 77 s, il valore di HV_{30} è pari a 540, ovvero una $HRC = 51,7$ (Figura 3.11). Questo valore a fine rinvenimento è nettamente più alto (il triplo) rispetto a quello prospettato precedentemente di circa $HRC = 17$, confermando quanto detto prima ovvero che il crollo della durezza è molto più marcato per un rinvenimento convenzionale.

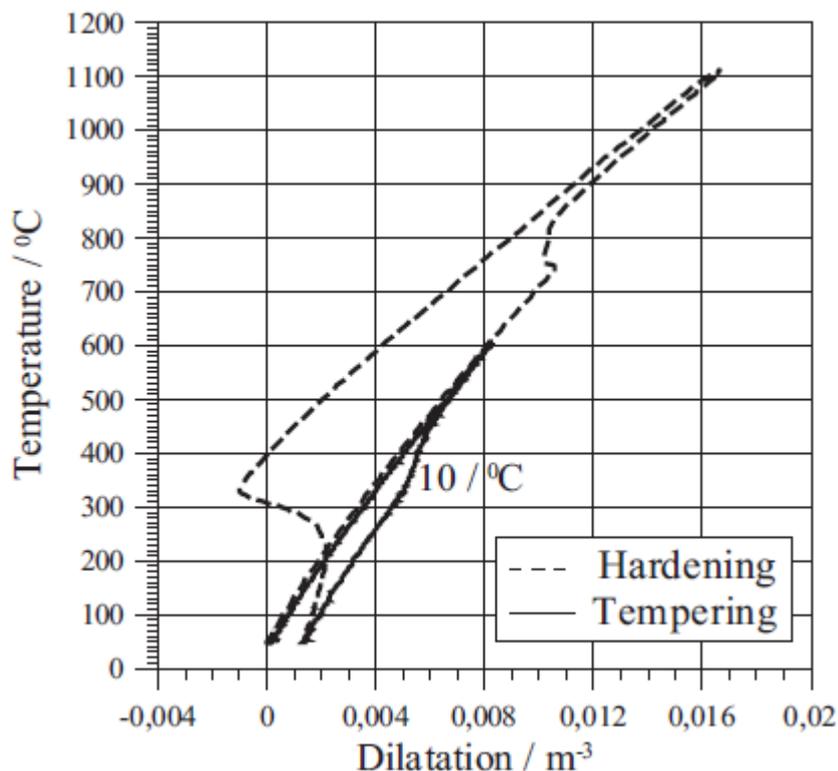
¹ Il **coefficiente di correlazione di Pearson** tra due variabili statistiche è un indice che esprime un'eventuale relazione di linearità tra esse [46]. Esso stabilisce, con un certo livello di confidenza se una certa distribuzione sperimentale non corrisponde al modello matematico della gaussiana oppure se non ci sono elementi sufficienti per rifiutare il modello matematico della gaussiana [47].

Figura 3.11 - Influenza del tempo di rinvenimento sul valore di durezza [40].



Da un punto di vista microstrutturale, lo studio ha evidenziato come già per heating-up rate di 10°C/s a cui corrisponde un tempo di rinvenimento di 140 s [40], le prime variazioni sostanziali si osservano attraverso la curva dilatometrica per temperature comprese tra i $290 - 500^{\circ}\text{C}$ con formazione di martensite rinvenuta, mentre per temperature più basse non si hanno variazioni significative nella curva, mostrata in Figura 3.12.

Figura 3.12 - Curva dilatometrica in funzione della temperatura per heating-up rate di 10 °C/s [40].



Proprio la martensite rinvenuta era stata oggetto di studio nel caso di rinvenimento convenzionale di un acciaio C45: infatti, nel caso precedente, l'aumento del tempo di rinvenimento (e della temperatura) causa un decremento della quantità di martensite rinvenuta che essendo causa d'infragilimento del materiale spiega come per rinvenimenti più lunghi si hanno valori di durezza più bassi rispetto ad un rinvenimento rapido che causa sì un abbassamento del valore di durezza ma essa non crolla in modo repentino comportando un giusto compromesso tra le proprietà meccaniche di durezza, tenacità, UTS e resistenza allo snervamento.

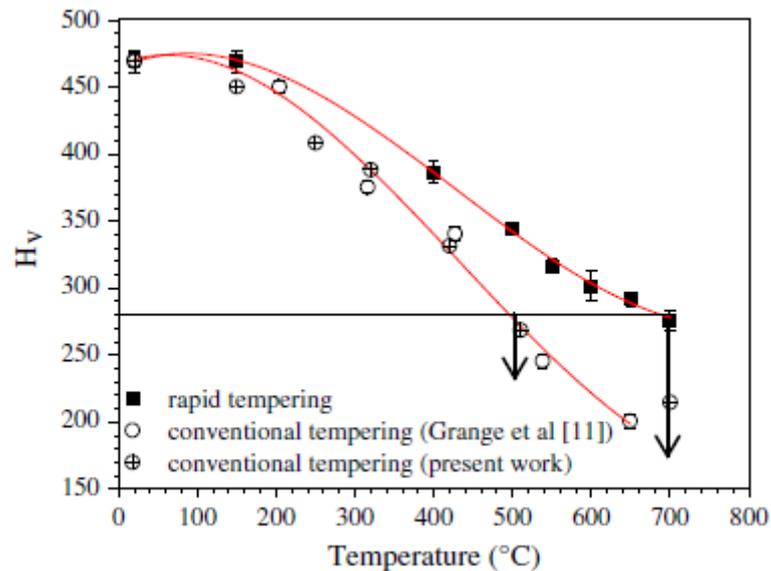
Questo risultato è possibile estenderlo anche ad un altro tipo di acciaio, ovvero un acciaio Fe-Mn-C sottoposto ad un rinvenimento convenzionale e rapido [41]. La composizione di quest'acciaio è possibile visualizzarla in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 - Composizione dell'acciaio Fe-Mn-C in wt% (o ppm).

C	Mn	P	Si	S	N	Al
0,15	1,97	0,01	0,014	(229)	(30)	0,029

I campioni sono stati sottoposti ad un rinvenimento rapido con rate di riscaldamento pari a 300°C/s ed è stata ricavata una curva di durezza in funzione della temperatura di rinvenimento sia per rapid tempering che in condizioni normali (rinvenimento di 1 h). L'abbassamento significativo di durezza si verifica per un range di temperatura compreso tra $450 - 700^{\circ}\text{C}$ mentre nel caso di rinvenimento classico si ha una diminuzione costante e più repentina a partire da 150°C . In Figura 3.13 sottostante è mostrato l'andamento della durezza in funzione della temperatura.

Figura 3.13 - Andamento della durezza in funzione della temperatura nel caso di rinvenimento rapido (rate di riscaldamento pari a 300°C/s) con rinvenimento classico [41].



Anche in questo caso è possibile notare, come per l'acciaio C45 oggetto di studio, che il crollo di durezza è più significativo per un rinvenimento convenzionale.

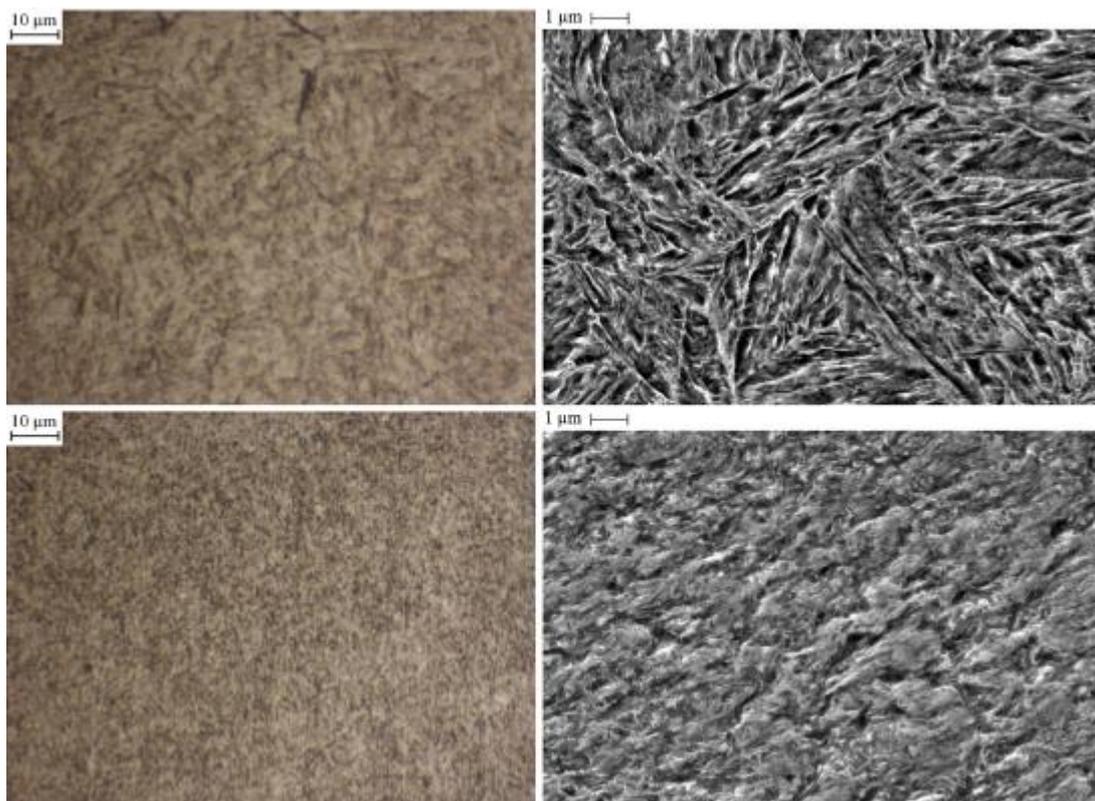
3.4. 39NiCrMo_3 : confronto curve

Attraverso uno studio condotto dai professori Donato Firrao e Paolo Matteis del Politecnico di Torino in collaborazione con un'azienda [42] è stato possibile ricavare dei risultati microstrutturali e relativi a proprietà meccaniche di un acciaio 39NiCrMo_3 sottoposto ad un rinvenimento convenzionale a bassa temperatura dalla durata di 1 h, successivo ad un'austenitizzazione e tempra.

Da un punto di vista microstrutturale, è stato osservato come per questo acciaio basso-legato, per temperature di rinvenimento superiori a 220°C si hanno delle variazioni osservabili in modo più dettagliato attraverso il SEM: infatti, per tali

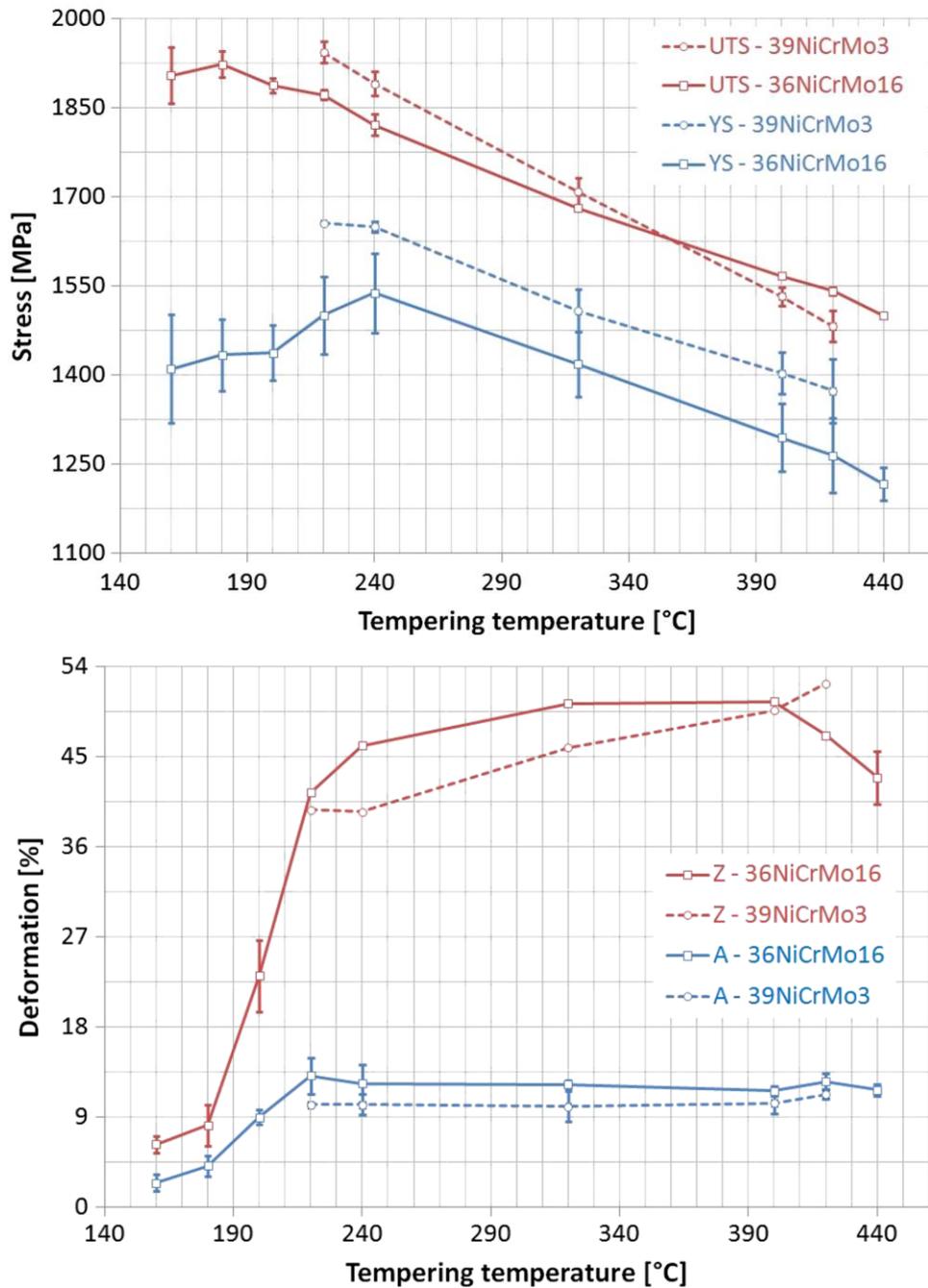
temperature, avviene la precipitazione di carburi che diventa un fenomeno sempre più preponderante a temperature ancora più elevate, fino ad arrivare alla coalescenza dei carburi F_3C per rinvenimenti a 320 °C. Per quanto riguarda invece la presenza dell'austenite ritenuta, questa fase non è stata rilevata per rinvenimenti superiori a 240 °C.

Figura 3.14 - Analisi microstrutturale di un acciaio 39NiCrMo3: in alto per campioni rinvenuti a 220 °C analizzati con microscopio ottico ed elettronico, in basso per campioni rinvenuti a 320 °C osservati sempre con microscopio ottico ed elettronico [42].



Ulteriori valutazioni sono state fatte sui parametri di UTS e resistenza allo snervamento: in particolare, è stato possibile vedere come il valore di temperatura di rinvenimento corrispondente a 240 °C sia la temperatura alla quale si hanno valori di Ultimate Tensile Strength e Yield Stress più elevati e, superati i 240 °C si hanno valori più bassi con un decremento delle due curve che hanno approssimativamente lo stesso trend, com'è possibile notare in Figura 3.15. Inoltre, l'allungamento a rottura e la riduzione d'area a frattura, aumentano all'aumentare della temperatura chiaramente per valori inferiori a 220 °C.

Figura 3.15 - Andamento della tensione di snervamento (YS) e Ultimate Tensile Strength (UTS) per due acciai diversi. Si prendano in considerazione solo le curve tratteggiate corrispondenti al caso esaminato in questo studio di tesi, ovvero l'acciaio 39NiCrMo₃ [42].



Analizziamo il caso del rinvenimento rapido: un interessante studio comparativo tra due rinvenimenti [43], uno molto veloce con metodo *induction heating* (40 s) ed uno più veloce rispetto ad un classico rinvenimento (30 min) ci hanno permesso di confrontare i risultati.

Per quanto riguarda l'acciaio rinvenuto tra una temperatura compresa tra 400 °C fino a 700 °C con *induction heating*, si hanno delle trasformazioni microstrutturali

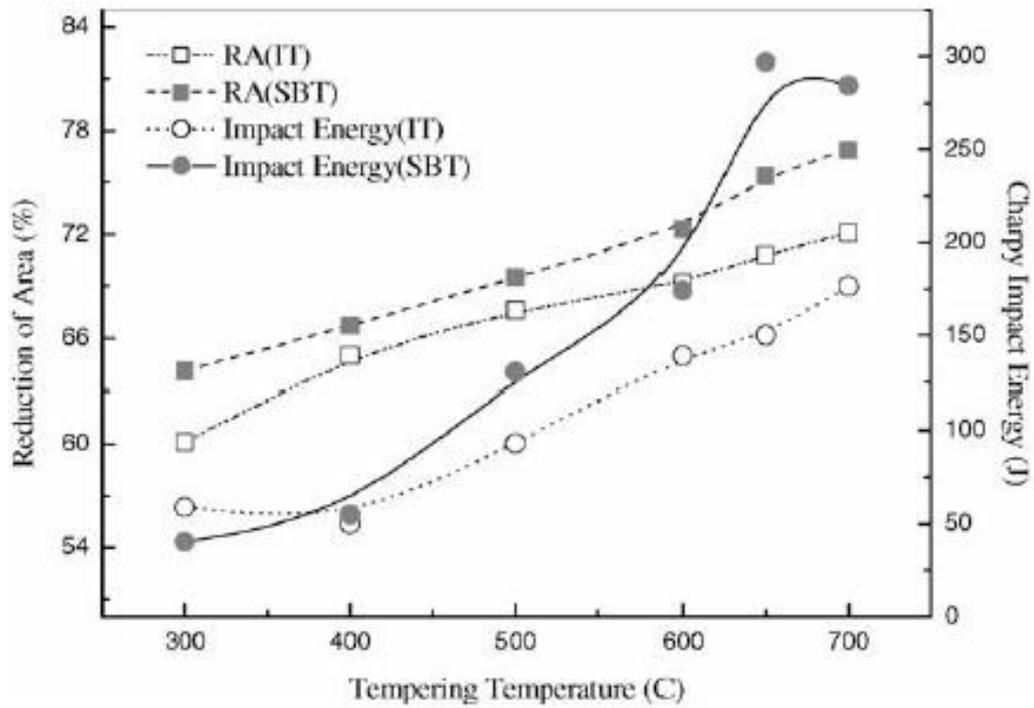
che riguardano la forma ma anche la distribuzione della cementite: infatti è stato possibile notare attraverso delle analisi effettuate con il TEM che, per rinvenimenti a 400 °C, una volta formatasi la cementite, essa si ritrova diffusa all'interno di listarelle di martensite. All'aumentare della temperatura di rinvenimento, la forma della cementite non è più ad ago (con aspect ratio pari a circa 7) ma si trasforma in sferoidale con un aspect ratio di circa 1,5 con distribuzione di essa sempre più casuale all'interno della martensite che si trova in forma lamellare. Utilizzando un bagno di sali, la sferoidizzazione della cementite avviene per temperature più basse assumendo dimensioni sempre più elevate a partire da 700 °C.

Considerando le proprietà meccaniche, la diminuzione del carico di rottura avviene in entrambi i casi ma è possibile notare come per il rinvenimento nel bagno di sali, la velocità di decremento sia maggiore rispetto al metodo ad induzione: ciò è dovuto alle tempistiche con cui il rinvenimento viene effettuato. Il trend della tensione di snervamento è leggermente diverso rispetto all'UTS in quanto per un rinvenimento con il metodo ad induzione, le proprietà rimangono invariate fino a circa 500 °C: ciò è dovuto al fatto che la presenza di cementite distribuita in modo più o meno omogenea all'interno della matrice è un contributo aggiuntivo significativo nel calcolo della τ_y totale² che essendo direttamente proporzionale alla σ_y causa un mantenimento della tensione di snervamento.

L'ultimo aspetto esaminato relativo alla tenacità è particolarmente significativo in quanto è possibile notare come la tenacità per i provini sottoposti ad un rinvenimento con bagno di sali sia più elevata rispetto a quelli sottoposti ad un rinvenimento ad induzione. In particolar modo, il valore minimo di *Charpy impact energy* per i provini rinvenuti ad induzione in modo rapido è raggiunto ad una temperatura di 400 °C, mentre nel caso del bagno di sali è 300 °C. Questo comportamento è riconducibile ad un fenomeno già citato in precedenza, ovvero la fragilità al rinvenimento (TME) causata dalla trasformazione dell'austenite rinvenuta in cementite che si deposita nei bordi di grano o martensite che infragiliscono la struttura. L'aumento repentino della resistenza all'impatto (Impact Energy) è dovuto al fatto che durante la fase di ricristallizzazione dell'acciaio sottoposto al rinvenimento in bagno di sali si ha un aumento della tenacità (Figura 3.16).

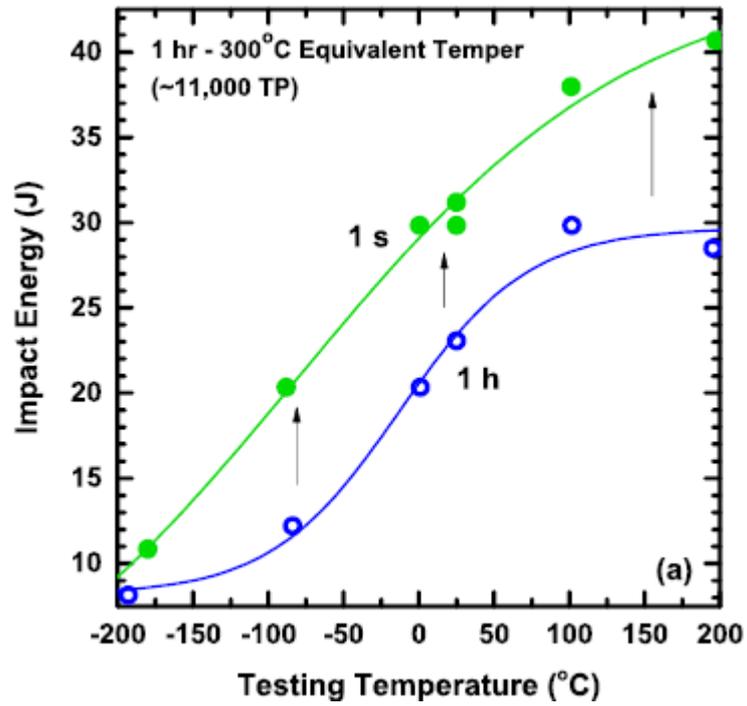
² τ_y è lo sforzo di taglio necessario per superare un ostacolo che si oppone al movimento delle dislocazioni. Esso può essere incrementato mediante la presenza di seconde fasi, precipitati, meccanismi di work hardening e presenza di bordi di grano.

Figura 3.16 - Curve di riduzione dell'area e resistenza all'impatto in funzione della temperatura di rinvenimento [43].



Un piccolo confronto riassuntivo può essere fatto con un altro tipo di acciaio Ni-Cr-Mo, ovvero l'AISI 4340 [44]. Nel grafico di Figura 3.17, è abbastanza significativo l'incremento di tenacità e resistenza all'impatto mediante l'utilizzo di un rinvenimento rapido, confermando quanto detto prima anche sul parametro di durezza che avrà un decremento meno repentino.

Figura 3.17 - Valori di resistenza all'impatto per campioni in acciaio 4340 sottoposto ad un rinvenimento convenzionale ed un rinvenimento rapido [44].



4. Applicazioni industriali

Nei capitoli precedenti sono state mostrate le caratteristiche di un rinvenimento rapido rispetto ad uno convenzionale ma non è stata posta l'attenzione su quella che potrebbe essere l'utilità di modificare un processo ormai consolidato nel tempo come il rinvenimento post-tempra.

La prima motivazione per sviluppare in larga scala questo tipo di processo è indubbiamente quello banalmente correlato al *time processing*: se l'austenitizzazione e la tempra complessivamente richiedono circa 2 h, il rinvenimento convenzionale varia dai 60 ai 180 minuti, a seconda delle caratteristiche che si vogliono ottenere. Verosimilmente, un rinvenimento rapido, a seconda della rampa di riscaldamento (*heating-up rate* nei capitoli precedenti), può durare da una decina di secondi a pochi minuti. Chiaramente, queste tempistiche non comprendono il tempo in cui il riscaldamento del mezzo tramite il quale viene effettuato il rinvenimento, per esempio il riscaldamento del bagno di sali. Questo tempo è comune per entrambe le soluzioni.

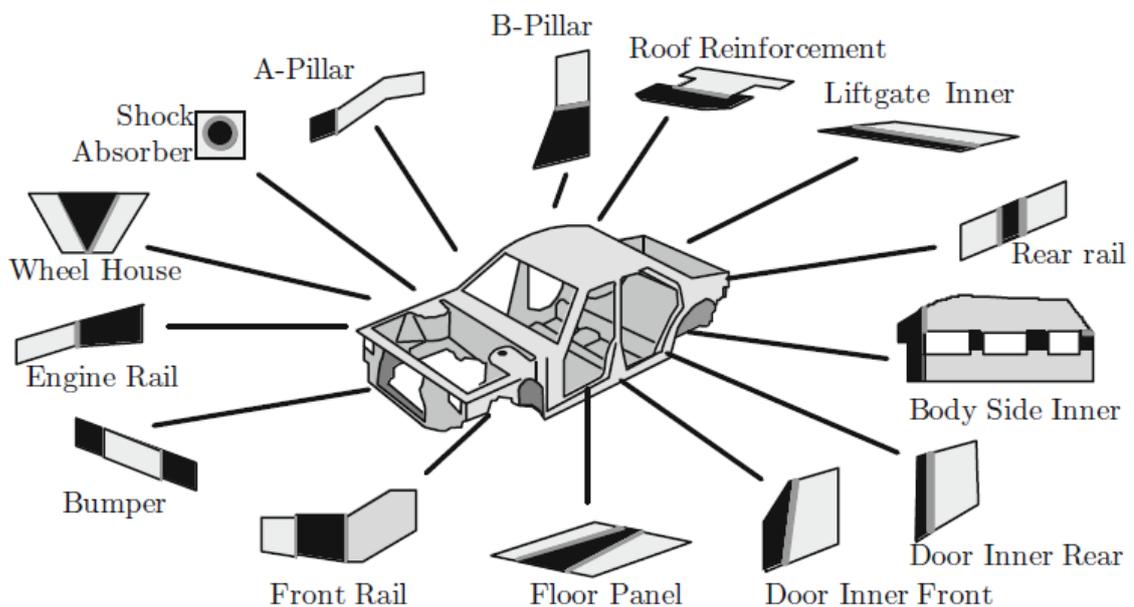
Per quanto riguarda il *cost processing*, è difficile fare delle valutazioni complete in quanto programmare un business plan su scala industriale tiene conto di numerosissimi fattori specifici che non sono oggetto di approfondimenti dettagliati in questo lavoro di tesi. Considerata la modalità con cui viene effettuato il rinvenimento rapido, è necessario un forno che richiede rampe di riscaldamento piuttosto elevate e da un punto di vista energetico, se è possibile pensare che il processo di rinvenimento convenzionale possa durare di più e dunque essere sfavorevole in termini di consumo d'energia, è impossibile credere che anche con un rinvenimento rapido la filiera di processo non lavori in continuo dunque il consumo energetico è lo stesso, anzi probabilmente più elevato a causa di una richiesta energetica più elevata ed immediata per l'*heating-up rate* più alto e per il mantenimento di esso.

Bisognerà inoltre considerare per l'intero processo di bonifica comprendente la tempra, anche più forni che lavorano in parallelo e sistemi che consentono il mantenimento dell'atmosfera controllata di lavoro in endogas con potenziale di carbonio 0,4. Attraverso delle indagini di mercato, spesso vengono utilizzati delle unità che lavorano a 50-100 kW. Altri costi da considerare che valgono per entrambi i processi sono quelli legati all'acqua utilizzata, i gas ed i sistemi protettivi, lo smaltimento dei gas e del bagno di sali, che è stato visto essere più semplice per una miscela $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ (classe 1-2), i costi legati al processo di tempra, altri macchinari ed il mantenimento di essi.

Dal punto di vista pratico, è stato possibile evidenziare come il risultato di un rinvenimento rapido consente all'acciaio di avere una maggiore duttilità e valori di durezza più elevati rispetto ad un rinvenimento convenzionale, raggiungendo anche un valido compromesso per il carico di rottura e la resistenza allo

snervamento. Il miglioramento principale, tuttavia, rimane il primo citato, ovvero una resistenza all'impatto migliore, calcolata attraverso lo Charpy Impact Test. Questa caratteristica può essere sfruttata a pieno in applicazioni dov'è richiesta una maggiore resistenza agli urti: ad esempio, nella progettazione di componenti automotive che hanno una funzione sia strutturale che di sicurezza, questa caratteristica può essere molto utile. Di seguito, è riportata un'immagine riassuntiva con alcuni componenti strutturali e non che compongono un'autovettura che possono essere soggetti a questo tipo di trattamento termico (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Componenti automotive che hanno una funzione sia strutturale che di sicurezza: la possibilità di migliorare la resistenza all'impatto, potrebbe aumentare la sicurezza del conducente [45].



Un'altra possibile applicazione, del tutto opposta a quella precedentemente elencata, potrebbe essere quella allo sviluppo di materiali per utensili, sfruttando la possibilità d'incrementare la durezza con un rinvenimento rapido anziché uno convenzionale. Solitamente, un acciaio per utensili raggiunge una durezza pari a HRC = 60-70 che può essere raggiunta attraverso un trattamento di questo tipo senza effettuare in un secondo momento una cementazione (temperature operative di circa 900 °C per circa 6-8 ore, profondità 1-1,5 mm), una nitrurazione (temperature operative di circa 500 °C per circa 75 ore, profondità 0,3-0,5 mm), una seconda tempra post-rinvenimento oppure l'utilizzo di rivestimenti spessi, in cui si rischia di avere un problema riguardante la porosità residua, di fragilità e

delaminazione per eccessive tensioni residue all'interfaccia o rivestimenti sottili, in cui i film restano generalmente più densi.

5. Conclusioni ed eventuali sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi è stata approfondita una tematica in auge e nuova, o meglio, non ancora di uso comune tra i trattamenti termici classici utilizzati per migliorare le caratteristiche microstrutturali e meccaniche di acciai, ovvero il *rinvenimento rapido*.

L'analisi è stata condotta su due acciai al carbonio, ovvero l'acciaio C45E (AISI 1045) ed il 39NiCrMo₃: in linea più generale, è stato visto che un trattamento termico di rinvenimento convenzionale post-tempra causa spesso un fenomeno denominato *fragilità al rinvenimento (TME - Tempered Martensite Embrittlement)*: l'obiettivo in generale del rinvenimento è quello di diminuire il valore di durezza ottenuto post-tempra, tuttavia durante il rinvenimento convenzionale la decomposizione dell'austenite in cementite in primis ma anche l'interazione del fosforo presente nei bordi di grano con la cementite può causare frattura transgranulare indesiderata: aumentando l'heating-up rate, è possibile risolvere parzialmente questo problema inducendo al campione una frattura duttile, un miglioramento della tenacità e della resistenza all'impatto, utile per alcune applicazioni automotive e aerospace e conservando un ottimo compromesso di resistenza allo snervamento e carico di rottura.

Un ulteriore oggetto di analisi è stato quello del mezzo con cui è stato effettuato il rinvenimento: rispetto ad un più comune utilizzo di un bagno d'olio, è stato possibile vedere come esso sia un modo più efficiente per condurre sia la tempra che il rinvenimento, attraverso il calcolo di un fattore H ottenuto mediante il metodo Rushman - Lamont. Da un punto di vista meccanico, si avrà una maggiore resistenza all'impatto per i provini sottoposti ad un bagno di Sali ed un miglioramento di tutte le altre proprietà meccaniche tranne l'allungamento a rottura. La temperatura di rinvenimento consigliata utilizzando un bagno di sali è compresa tra 500 °C e 550 °C.

Il lavoro di simulazione della curva di rinvenimento dei provini in bagno di sali, sarebbe dovuto essere un valido strumento di confronto e supporto per una reale costruzione di una curva sia di riscaldamento che di raffreddamento presso i laboratori del Politecnico di Torino; tuttavia, a causa dell'emergenza sanitaria causata dal Covid-19, non è stato possibile approfondire ulteriormente questa tematica. Sono stati impostati tutti i parametri opportuni seguendo il modello di Myers [38] ed è stato possibile ricavare delle curve che prospettano la possibilità di effettuare un rinvenimento rapido in circa 20 s.

6. Lista abbreviazioni

- AISI: American Iron and Steel Institute;
- Q&T: Quenching and Tempering;
- TME: Tempered Martensite Embrittlement;
- BPF: Brittle Point Fraction;
- TP: Tempering Parameter;
- HTC: Heat Transfer Coefficient;
- TTT: Time-Temperature-Transformation;
- FC: Fast Cooling;
- MC: Medium Cooling;
- SC: Slow Cooling;
- MA: Martensite + Austenite;
- DP/P: Perlite degenerata + Perlite;
- UTS: Ultimate Tensile Strength;
- YS: Yield Strength;
- HV₃₀: Vickers Pyramid Number;
- HRC: Rockwell Hardness.

Riferimenti

- [1] ASM Handbook - Heat Treating (Vol.4), 1991.
- [2] Krauss, Steels Processing Structure and Performance, ASM International, 2005.
- [3] Steel data, [Online]. Available: <http://www.steeldata.info/std/demo/data/5002.html>.
- [4] G. Totten, Steel Heat Treatment - Metallurgy and Technologies, 2006.
- [5] M. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing, 2010.
- [6] V. Euser, A. Clarke e J. Speer, «Rapid Tempering: Opportunities and Challenges,» 2020.
- [7] A. J. Clarke e al, «Rapid Thermal Processing to Enhance Steel Toughness,» 2017.
- [8] L. Canale, R. Mesquita e G. Totten, «Failure Analysis of Heat Treated Steel Components,» 2008.
- [9] C. Jensen, Dimensional Changes During Heat Treatment of Hot Work Steel, 1993.
- [10] Ziao, Li e Zhao, «Investigation of carbon segregation during lowtemperature tempering in a medium carbon steel,» 2016.
- [11] F. S. Gobber, «Appunti del corso "Ingegneria delle superfici",» 2019.
- [12] B. Liscic, T. H. M., C. L. C.F. e T. G. E., Quenching Theory and Technology, CRC Press, 2010.
- [13] J. Holloman e L. Jaffe, «Time-Temperature Relations in Tempering Steel, Trans. AIME, Iron and Steel Div.,» 1945, pp. 223-249.
- [14] K. J. Gilbert, Theory and Application of Time-Temperature Parameters, ASM International, 2008.
- [15] «Standard Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials,» *ASTM International*, 2018.
- [16] B. Abbasi-Khazaei e A. Mollaahmadi, «Rapid Tempering of Martensitic Stainless Steel AISI420: Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties,» 2017.

- [17] Cogne, AISI 420, [Online]. Available: <https://www.cogne.com/wp-content/uploads/2014/04/420C1.pdf>.
- [18] A. Nasery-Isfahany, Saghafian e Borhani, «The Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of AISI 420 Martensitic Stainless Steel,» 2011.
- [19] V. Cihal, «Intergranular Corrosion of Steels and Alloys,» pp. 79-83, 1984.
- [20] Malekan, Pedram, Raygan, R. ghani e Malekan, «The influence of alkaline salt bath quenching on the microstructure and mechanical properties of AISI D2 Steel,» 2014.
- [21] B. Grange, «Trans. ASM,» in *Vol 48*, 1956, pp. 165-167.
- [22] «Matweb,» [Online]. Available: <http://www.matweb.com/>.
- [23] R. A. Raddizadehghani, «Comparison of The Quenching Capacities of Hot Salt and Oil Baths,» 2006.
- [24] G. E. Totten, C. E. Bates e N. A. Clinton, «Handbook of Quenchants and Quenching Technology,» pp. 189-367, 1993.
- [25] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy e R. P. T. Tomkins, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage*, 1981.
- [26] T. F. Božidar Liščić, «Measurement of Quenching Intensity, Calculation of Heat Transfer Coefficient and Global Database of Liquid Quenchants,» 2012.
- [27] B. G. Wang, «Simulation Analysis on Martempering in Salt Bath Technology for Carburized Distortion Sample,» 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05277-y>.
- [28] G. P. Dubal, «The Basics of Molten Salt Quenchants,» [Online]. Available: <https://www.asminternational.org/documents/10192/1909623/htp00305p081.pdf/95816305-0147-4546-8db6-4735a0aa3627>.
- [29] «BSOL,» [Online]. Available: <https://bsol-bsigroup-com>.
- [30] C45, Matweb, [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=537458cb a3254a95a678cb9355758444&ckck=1>.
- [31] BSOL, «Normativa EN 10083-3:2006,» [Online].

- [32] Matweb, «Proprietà meccaniche 39NiCrMo3,» [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0de5413783d34777887697bedc55c416&ckck=1>.
- [33] [Online]. Available: http://www.2c2m.it/Argomenti/materiali/leghe%20ferrose/acciai/pagine/acciaidabonifica/39_ni_cr_mo_3.html.
- [34] «MATLAB,» [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/MATLAB>.
- [35] G. F. Bocchini, «Endogas da metano e corretta sinterizzazione di acciai».
- [36] «Linde Gas,» [Online]. Available: https://www.linde-gas.com/en/images/Furnace%20atmospheres%20no.%20.%20Neutral%20hardening%20and%20annealing._tcm17-460205.pdf.
- [37] «Scrittura Privata».
- [38] Myers, Analytical methods in conduction heat transfer, 1987.
- [39] H. Jo, M. Kang e G.-W. Park, «Effects of Cooling Rate during Quenching and Tempering Conditions on Microstructures and Mechanical Properties of Carbon Steel Flange,» 2020.
- [40] J. Winczek e A. Kulawik, «Dilatometric and Hardness Analysis of C45 Steel Tempering With Different Heating-Up Rates,» p. 2011.
- [41] V. Massardier, M. Goune, D. Fabregue, A.-. Selouame, T. Douillard e O. Bouaziz, «Evolution of microstructure and strength during the ultra-fast tempering of Fe-Mn-C martensitic steels,» *Springer Science*, August 2014.
- [42] F. Donato, M. Paolo e D. S. Antonio, «Low Temperature Tempering of Low Alloy 39NiCrMo3 and 36NiCrMo16 quenched and tempered steels,» January 2020.
- [43] S. T. Ahn, D. S. Kim e W. J. Nam, «Microstructural evolution and mechanical properties of low alloy steel tempered by induction heating,» 2004.
- [44] Judge, Speer e Clarke, «Rapid Thermal Processing to Enhance Steel Toughness,» 2018.
- [45] E. Billur, «Hot Stamping of Ultra High-Strength Steels From a Technological and Business Perspective,» *Springer*, 2019.

- [46] Wikipedia, «Indice di correlazione di Pearson,» [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Indice_di_correlazione_di_Pearson.
- [47] R. Montanini, «Elaborazione Statistica dei Dati Sperimentali,» Corso di Misure Meccaniche e Termiche, Università degli Studi di Messina.

Ringraziamenti

Questo lavoro di tesi non è stato svolto esattamente per com'era stato inizialmente prospettato, complice lo stato d'emergenza sanitaria causato dal Covid-19 che ha causato dei rallentamenti nel progetto di realizzazione e stesura della tesi stessa: conscio di tali avvenimenti che hanno originato non poche avversità, ho cercato con dedizione e passione di svolgere comunque un lavoro che potesse essere d'aiuto nell'approfondimento di una tematica tanto nuova quanto interessante. Desidero ringraziare i miei relatori Paolo Matteis e Giorgio Scavino per il loro valido contributo durante la stesura della tesi e per la loro puntualità.

Durante il mio percorso accademico, caratterizzato da soddisfazioni ma anche delusioni che mi hanno sicuramente forgiato (per rimanere in tema), alcune persone sono rimaste costantemente al mio fianco e desidero con poche righe ringraziarle: non l'ho fatto al conseguimento della laurea triennale non perché non ne avessi voglia o piacere, ma semplicemente perché dal mio punto di vista non avevo ancora raggiunto il mio obiettivo.

In primis, i miei *Nonni*, che purtroppo non potranno leggere queste parole (neanche con la lente d'ingrandimento come da loro consuetudine): senza cadere in facile e banale retorica, spero che ovunque voi siate, possiate essere orgogliosi di me.

Desidero ringraziare *Mamma* e *Papà* che con non pochi sacrifici, hanno permesso che tutto questo potesse avverarsi. Li ringrazio per la loro pazienza (riconosco non sia facile affrontare il mio carattere), ma anche per i loro rimproveri, non sempre compresi istantaneamente ma accettati, e le parole di conforto durante i momenti più grigi del mio cammino.

Grazie ad *Alberto* e *Valeria*, due miei esempi che dal primo giorno sono stati a totale disposizione nei miei confronti in una città nuova per me. La mia esperienza torinese la considero positiva anche e soprattutto grazie a voi che non mi avete mai fatto sentire solo. Non sarà facile ripagarvi della vostra gentilezza e pazienza, nel frattempo accontentatevi di qualche battuta qua e là tra un pranzo e l'altro.

Grazie a *Roberto* ed *Enrica*, che per diversi motivi sono stati un punto di riferimento per me, per l'università ma soprattutto per tutto il resto: grazie per tutte le serate improvvisate e per tutti gli utili consigli per affrontare alcuni momenti importanti. Adesso che ci sarà più tempo, spero di poter trascorrere ancora più tempo con voi: che fortuna, eh? Grazie ad *Antonclaudio* (e *Carolina!*) per le continue telefonate nonostante la distanza, non sempre ho potuto rispondere ma avrei voluto farlo sempre (o quasi). Ora non ho più scuse e dovrò inventarne altre.

Desidero ringraziare i miei più cari amici con i quali ho condiviso ogni giorno pensieri e passioni in comune. Quelli di una vita (e non solo), i miei primi sostenitori che hanno sempre creduto in me ed hanno sempre avuto una parola di conforto nei momenti difficili ma anche quelle giuste per strappare un sorriso: spero di rivedervi presto.

Quelli con cui da oltre dieci anni condivido le mie opinioni ed i miei hobby: sono felice di non aver perso la vostra amicizia e spero per tanto tempo ancora di commentare qualsiasi evento con voi.

Grazie ai miei amici incontrati durante il percorso di laurea triennale: abbiamo condiviso tantissime esperienze insieme e nonostante le quattro strade intraprese siano diverse, siamo sempre stati accomunati da tanta amicizia e rispetto l'un per l'altro, oltre la passione comune per il mondo ingegneristico.

Grazie agli amici che ho avuto il piacere di conoscere in questi anni a Torino: per avermi incluso nelle vostre serate, per le parole di conforto ed i momenti veramente felici insieme, per aver messo a disposizione le melanzane dal pacco da giù e la vostra cucina per i miei disastri, per i vostri aiuti in ambito universitario e non, per avermi trasmesso un po' di passione per la cucina e per avermi convinto ad iscrivermi in palestra (non è stata una grande idea...), per avermi chiesto delle imitazioni, per avermi chiamato da diversi paesi europei durante le vostre esperienze. È stato più facile affrontare il percorso universitario insieme a voi.

Desidero, infine, ringraziare tutte quelle persone che con sincerità sono felici di questo traguardo, che mette un punto ad un momento della vita ma che coincide con l'inizio di un nuovo capitolo.

Simone