

# **POLITECNICO DI TORINO**

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

## **Analisi Metallurgica di punte di dardi da balestra in epoca medievale**



### **Relatori**

Prof. Paolo Matteis

Prof. Giorgio Scavino

### **Candidato**

Angelo Paiano

Aprile 2021

# Indice

<b>1. Abstract .....</b>	<b>8</b>
<b>2. Metallurgia Antica .....</b>	<b>9</b>
2.1 Introduzione .....	9
2.2 Contesto storico.....	9
2.3 Produzione dell'acciaio .....	10
2.3.1 Minerali e preparazione.....	10
2.3.2 Metodo Diretto .....	13
2.3.3 Metodo Indiretto .....	17
2.3.3.1 L' Altoforno .....	17
2.3.3.2 Il processo di Affinazione.....	19
2.3.4 Qualità e Inclusioni.....	19
2.3.5 Schema riassuntivo .....	23
2.3.6 Confronto tra i due metodi .....	24
2.4 Trattamenti termici e meccanici .....	25
2.4.1 Tempra .....	28
2.4.2 Ricottura.....	30
2.4.3 Cementazione .....	31
2.4.4 Bollitura.....	32
2.4.5 Rivettatura .....	32
<b>3. Diagramma Fe-C (Richiami).....</b>	<b>33</b>
3.1 Meccanismi di Rafforzamento .....	41
<b>4. Armi da tiro .....</b>	<b>43</b>
4.1 L'arco .....	43
4.2 La balestra .....	44
4.2.1 Tipi Di Balestra .....	44
4.2.2 Meccanismo di fermo e di sgancio .....	48
4.3 Confronto tra arco e balestra .....	50
<b>5. Dardi e Verrettoni .....</b>	<b>51</b>

5.1	Caratteristiche di un dardo da balestra .....	52
5.2	Formatura.....	53
<b>6.</b>	<b>Analisi delle punte.....</b>	<b>55</b>
6.1	Punte per arco (Tipi P, B ed H) .....	56
6.2	Punte di balestra (Tipi Q, R e C).....	57
6.3	Tabella riassuntiva dei tipi individuati .....	58
<b>7.</b>	<b>Analisi Sperimentale delle punte da museo .....</b>	<b>59</b>
7.1	Introduzione .....	59
7.2	Oggetti da analizzare .....	59
7.2.1	Prima osservazione .....	59
7.2.2	Rilievo punte .....	60
7.2.2.1	Descrizione Punta I .....	62
7.2.2.2	Descrizione Punta II .....	62
7.2.2.3	Ricostruzione delle frecce integre con Autocad 3D .....	63
7.2.2.4	Stima del peso originale .....	64
7.3	Preparazione del campione .....	64
7.3.1	Taglio.....	65
7.3.1.1	Taglio punta I .....	66
7.3.1.2	Taglio Punta II .....	67
7.3.1.3	Esploso CAD .....	68
7.3.2	Inglobamento in resina .....	69
7.3.2.1	Accorgimenti.....	70
7.3.3	Levigatura e lucidatura .....	71
7.3.4	Attacco Metallografico.....	72
7.4	Osservazione al microscopio ottico.....	73
7.4.1	Microscopia Punta I .....	74
7.4.1.1	Sezione Longitudinale I_L .....	75
7.4.1.2	Sezione Trasversale I_T.....	77
7.4.2	Microscopia Punta II .....	79
7.4.2.1	Sezione Longitudinale II_L <sub>1</sub> .....	80
7.4.2.2	Sezione Trasversale II_T <sub>1</sub> .....	81
7.4.2.3	Sezione Trasversale II_L <sub>2</sub> .....	82
7.4.2.4	Sezione Trasversale II_T <sub>2</sub> .....	83

7.5	Prova di microdurezza Vickers .....	85
7.5.1	Le Scorie .....	90
<b>8.</b>	<b>Conclusione.....</b>	<b>96</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>100</b>
	<b>Sitografia.....</b>	<b>102</b>
	<b>Appendice .....</b>	<b>104</b>

# Figure

Figura 1 Forme comuni dei dardi da caccia. Le prime due erano usate per la caccia alimentare, l'ultima serviva a stordire la preda per non rovinare la pelliccia. ....	9
Figura 2 Elenco Minerali di ferro. Da sinistra verso destra, in alto Siderite e Limonite, In basso, Pirite e Magnetite. ....	11
Figura 3 Esempi tipici di focolari di arrostimento.....	12
Figura 4 Basso fuoco a catasta. ....	14
Figura 5 Mappatura chimica delle reazioni coinvolte nella produzione del ferro. ....	15
Figura 6 Schema semplificato della forma e della composizione tipica di una scoria derivata dal processo di martellatura.....	16
Figura 7 Esempio di primo Altoforno medievale [22]. ....	18
Figura 8 Schema a blocchi riferito ai due principali mezzi per la produzione dell'acciaio in antichità. ....	23
Figura 9 Legami tra facilità di forgiatura e colore del ferro al variare della temperatura [10]. ....	26
Figura 10 Conoscenze medievali di un diagramma Fe-C basate sull'esperienza [10]. ....	27
Figura 11 Tabella dei colori che assume l'acciaio riscaldato. ....	27
Figura 12 Parte del diagramma ferro-carbonio dei tempi moderni [3]. ....	28
Figura 13 Globulizzazione della cementite.....	30
Figura 14 Andamento della dimensione media del grano cristallino dopo la ricottura di ricristallizzazione in funzione della temperatura, della durata di mantenimento e del grado di incrudimento dell'acciaio [1]. ...	31
Figura 15 Processo di diffusione o adsorbimento del carbonio più piccoli (bianchi) all'interno del reticolo di atomi di ferro di dimensione maggiore (grigi) , lungo l'interfaccia [1].....	31
Figura 16 Concept dell'antico processo di cementazione dell'acciaio. ....	31
Figura 17 Esempio di saldatura a 5 strati; (1) riscaldamento e martellatura; (2) stratificazione; (3) taglio della barra; (4) ripiegamento su se stessa. ....	32
Figura 18 C.C.C. [1]. ....	33
Figura 19 C.F.C. [1].....	33
Figura 20 Punti critici in corrispondenza delle trasformazioni allotropiche del ferro [1]. ....	34
Figura 21 Diagramma Fe-C metastabile [3]. ....	36
Figura 22 Esempio di curve TTT ( a sinistra) e CTT ( destra) di un acciaio EN 42CrMo4 (0,38%C; 0,23%Si; 0,64%Mn; 0,019%P; 0,013%S; 0,99%Cr; 0,08%Ni; 0,16%Mo; 0,17%Cu; <0,01%V) [1]. ....	38
Figura 23 Formazione della bainite superiore (a) ed inferiore (b) a partire dai bordi di grado austenitici per nucleazione e accrescimento [1]. ....	39
Figura 24 Meccanismo di nucleazione e crescita della perlite per diffusione del carbonio [1]. ....	40
Figura 25 Illustrazione della formazione di ferrite idiomorfa e allotriomorfa a partire dal grano austenitico [7].....	40
Figura 26 Meccanismo di Frank-Read.....	41
Figura 27 Ostacolo al moto delle dislocazioni secondo il meccanismo di Friedel-Fleischer in alto e Orowan in basso [1]. ....	41
Figura 28 Microstruttura di una lath martensite (a) e della plate martensite (b) vista al microscopio; diagramma schematico della morfologia della lath martensite (c) e della plate martensite (d) nel grano austenitico. Si nota come nella lath martensite sono presenti dei pacchetti di piccole placchette stratificate e lunghe, separate da bordi di grano a basso angolo. La densità delle dislocazioni è uguale a quella degli acciai fortemente deformati, pari a circa $10^9 - 10^{10} [mm^{-2}]$ . Nella plate martensite, invece, le placchette sono fatte di una coppia di geminati molto fini dello spessore di qualche decina di nanometri. ....	42
Figura 29 Variazione della morfologia della martensite in base alla % di carbonio.....	42
Figura 30 (1) Arco Semplice; (2) Arco Composito [8]. ....	43

Figura 31 (1) Fase di mira; (2) Momento dello scocco; (3) Flessione in volo; (4) Stabilizzazione dopo un transitorio pendolatorio [15].	44
Figura 32 Parti di balestra (1) Staffa; (2) Arco; (3) Noce; (4) teniere; (5) Leva di scatto [9].	45
Figura 33 superficie della noce [16].	45
Figura 34 Meccanismo di messa in tensione di una balestra a leva [16].	46
Figura 35 Balestra ad Argano [16].	47
Figura 36 Balestra a martinetto [16].	47
Figura 37 Meccanismo di tensione a vite [17].	48
Figura 38 Tipico meccanismo di sgancio medievale con leva a zeta [17].	48
Figura 39 Meccanismo di sgancio per balestre leggere [17].	49
Figura 40 Curva sperimentale Forza-Allungamento [14].	50
Figura 41 Riproduzione di due dardi da balestra realizzati da Fabio Gonnella e Daniele De Luca, esposti al Museo di Campiglia [8].	51
Figura 42 a) Freccia tipica per arco ad asta cilindrica; b) Dardo da balista romana ad asta troncoconica; c) Freccia tipica medievale per balestre; d) Frecce da catapulta. In basso sono riportate le viste frontali di entrambi gli estremi [15].	52
Figura 43 istogrammi relativi alla Figura 42 [15].	53
Figura 44 Passi necessari per la realizzazione della gorbia: (1) spianamento dell'estremità; (2) piegamento attorno ad un corpo conico; (3) formazione cavità conica; (4) inserimento asta [9].	54
Figura 45 Riproduzione dei vari gruppi individuati [9].	58
Figura 46 Oggetti di studio su cui è stata eseguita la campionatura. Dall'alto verso il basso si identificano la Punta I e la Punta II.	60
Figura 47 Punta tipo B2.	62
Figura 48 Punta tipo Q.	62
Figura 49 Modello 3D in scala di entrambe le frecce analizzate.	63
Figura 50 Modello 3D della punta lavorata per ottenere la gorbia.	63
Figura 51 Macchina Utensile utilizzata per il taglio delle punte.	65
Figura 52 Fotografie dei tagli effettuati sulla Punta I; Sono stati effettuati un taglio trasversale (Taglio 1) e un taglio longitudinale (Taglio 2) in prossimità della punta, zona di maggior interesse.	66
Figura 53 Fotografie del taglio della Punta II; Sono stati effettuati quattro tagli trasversali (Taglio 1, Taglio 3) e tre tagli longitudinali (Taglio 2, Taglio 4, Taglio 5) in prossimità di punta e gorbia.	67
Figura 54 Esploso che mostra il taglio della Punta I.	68
Figura 55 Esploso che mostra il taglio della Punta II.	68
Figura 56 Passi necessari per ottenere un inglobamento a freddo.	69
Figura 57 Inglobatrice in resina utilizzata in laboratorio.	70
Figura 58 (a) inglobamento cuspidale punta I con viti di supporto sui lati vuoti; (b) Inglobamento sezione trasversale Punta II con supporti sui lati.	71
Figura 59 Illustrazione del processo di levigatura del campione su carta abrasiva.	71
Figura 60 Campioni in resina ottenuti per punta.	72
Figura 61 In blu, i piani di taglio osservati al microscopio.	73
Figura 62 Rappresentazione Schematica delle sezioni studiate per la Punta I.	74
Figura 63 Macrografia della sezione longitudinale in prossimità della cuspidale. La presenza di zone più scure (2) rispetto all'ambiente circostante è indice di zone a tenore di carbonio maggiore. Sono evidenti due linee di interfaccia (1) sui cui concentrare l'analisi al microscopio allo scopo di capirne la natura e due ampi difetti volumetrici (3) sui bordi esterni del campione dovuti ad asportazioni di materiale per corrosione.	75
Figura 64 (a-b) Inclusioni allungate nella direzione di deformazione sparse in una matrice ferritico-perlitica a basso tenore di carbonio; Indicano una fibrosità promossa dalla presenza naturale di silicio nell'acciaio e	

sono dovute al processo di martellamento per formatura. Le inclusioni, fondendo alla temperatura di forgiatura, vengono allungate nella direzione di martellamento. ....	75
Figura 65 Linea di discontinuità che percorre il campione dalla cuspide alla coda. Fa da interfaccia a due acciai con tenore di carbonio circa uguale e ciò non fa pensare a un tentativo di saldatura di due pezzi più piccoli, tenendo anche conto delle dimensioni della punta.....	76
Figura 66 (a) Micrografia della zona centrale del campione che mostra un passaggio da grani fini a grossolani dal bordo verso il cuore. Ciò può essere dovuto ad un maggiore martellamento sulla zona centrale del campione rispetto ai bordi circostanti e/o a tempi di raffreddamento differenti; (b) isola ad alto tenore di carbonio in prossimità della linea di ossido a sviluppo superficiale; (c) ingrandimento della zona ad alto tenore di carbonio. ....	76
Figura 67 A Macrografia a sinistra e micrografia a destra della sezione trasversale in prossimità della punta dopo l'attacco metallografico. Si identificano zone a più alto tenore di carbonio (1) e una linea di discontinuità (2) circondate da inclusioni allungate nella stessa direzione, dalla quale si propaga quella che sembrerebbe una cricca (3).....	77
Figura 68 (a) Gradiente di carbonio dal cuore al bordo del campione; (b) Ferrite di Widmanstatten fortemente localizzata.....	77
Figura 69 Bande di inclusioni allungate nell'intorno del cordone di saldatura. ....	78
Figura 70 Rappresentazione schematica delle sezioni studiate per la Punta II. ....	79
Figura 71 Macrografia della cuspide della punta II. Anche qui si possono intravedere strisce più chiare e più scure dovute alla differenza di grano cristallino e di carbonio. ....	80
Figura 72 (a-c) Striscia di carbonio che attraversa longitudinalmente la mezzeria partendo dalla cuspide, con inclusioni ai bordi allungate lungo una traiettoria comune, traccia di martellamento del massello d'acciaio di partenza in quella direzione; (b) Ingrandimento della banda di inclusioni allungate; (d) zona perlitica grossolana, prossima alla miscela eutettoide (C=0,77%). ....	80
Figura 73 Macrografia della Sezione Trasversale della Punta II in prossimità della cuspide dopo l'attacco con Nital; Si notano zone più scure ad alto tenore di carbonio (1) e zone a grana cristallina differente (2). ....	81
Figura 74 (a) zona localizzata ad alto contenuto di carbonio in una matrice che ne è povera; (b) struttura reticolare della ferrite dovuta alla sua nucleazione sul bordo di grano della vecchia austenite (ferrite proeutettoide) ;(c) ferrite di Widmanstatten nucleata su ferrite allotriomorfa; (d) zona interamente perlitica (composizione eutettoide). ....	81
Figura 75 Macrografia della sezione trasversale II_L <sub>2</sub> ; (a-b) Linee di interfaccia posizionate sull'estremità apposta della gorbia; (c) Frattura trasversale passante per la sezione della gorbia; ; (e) Zone a tenore di carbonio crescente verso la cavità della gorbia; (d) ingrandimento della zona ad alto tenore di carbonio...	82
Figura 76 (a) Matrice ferritica disseminata da perlite globulare; (b) Inclusioni allungate nel verso di deformazione. ....	82
Figura 77 Macrografia della sezione II_T <sub>2</sub> ; (a) Striscia di carbonio circonferenziale; (b) Frattura da corrosione superficiale; (c) Difetto di volume concretizzato in una mancata saldatura tra i due lembi dell'acciaio spianato durante la formatura della gorbia. Rappresenta un comune difetto riscontrato in una fabbricazione rapida di punte metalliche.....	83
Figura 78 (a-b-c-d) Inclusioni allungate nella direzione circonferenziale imposta dalla formatura della gorbia, traccia di martellamento a caldo dell'acciaio su un'anima cilindrica o conica. ....	84
Figura 79 Illustrazione della procedura di improntamento del campione.....	85
Figura 80 Direzioni di cucitura dei due campioni prelavati dalla Punta metallica I. ....	86
Figura 81 Direzioni di cucitura dei quattro campioni prelavati dalla Punta metallica II. ....	86
Figura 82 Esempi di improntatura romboidale su superficie prevalentemente ferritica (a), prevalentemente perlitica (b) e su un'inclusione (c). Si può notare come il rombo assuma area progressivamente decrescente, segno della notevole differenza di durezza tra le tre zone. ....	86
Figura 83 Andamento della durezza della Punta I, distinta per sezione. ....	89

Figura 84 Andamento della durezza della Punta II, distinta per sezione. ....	89
Figura 85 Esempi di inclusioni a calotta ritrovate sparse nelle matrici metalliche delle punte.....	90
Figura 86 Figura 84 Andamento della durezza delle scorie esaminate.....	92
Figura 87 Analisi Chimica di tre inclusioni sparse nel campione II_L1. In azzurro sono indicate e numerate le aree che evidenziano la zona di inclusione analizzata. ....	93
Figura 88 Composizione Scoria 2.....	94
Figura 89 Area estesa analizzata nella scoria 1. ....	95
Figura 90 Ricostruzione del processo di produzione delle punte esaminate, differenziato in base alla forma del semilavorato di partenza. ....	99
Figura 91 Illustrazione microscopica delle scorie sulle quali è stata effettuata la prova di microdurezza. ...	104

# 1. Abstract

Nel seguente elaborato sono state raccolte le analisi svolte su punte di dardi da balestra medievali collocabili tra il XIV secolo e il XVI secolo e provenienti dal Museo delle Armi di Brescia "Luigi Marzoli". A differenza delle spade, la loro lavorazione non subì evidenti modifiche rispetto ai primi esemplari risalenti agli inizi del periodo medievale e spesso era comune che venissero prodotte in serie con standard di qualità medio-bassi. Questo implica delle difficoltà oggettive riguardo lo stabilirne la provenienza e la datazione. L'analisi metallografica risulta essere uno strumento molto potente a supporto di questo scopo poiché permette di ridurre l'incertezza temporale tramite il collegamento tra l'accuratezza della fabbricazione e il progressivo sviluppo della conoscenza metallurgica nell'arco temporale di riferimento.

È scontato che tale elaborato richieda un approccio multidisciplinare che includa conoscenze storiche e ingegneristiche, necessarie a comprendere i processi di produzione e le tecniche di lavorazione dell'epoca. Grazie al numero elevato di reperti disponibili, il Museo ha concesso un approccio invasivo per le punte fornite che ha portato ad un'analisi più accurata compromettendo, però, l'integrità delle stesse.

La difficoltà principale che si è dovuta affrontare riguardava lo stato di conservazione degli oggetti di studio. Questi si presentavano fortemente corrosi portando ad errori difficilmente trascurabili nella fase di rilievo dei campioni, soprattutto per quanto riguardava il peso. Per ovviare al problema, è stato deciso di ricorrere alla ricostruzione delle punte su un software CAD cercando di riprodurre quanto più dettagliatamente possibile la forma originale. Tramite il volume simulato e la nota densità del ferro è stato poi possibile ricavare una stima del peso dei verrettoni originali.

Per completare, l'analisi delle scorie risulta fondamentale come controprova per la conferma della provenienza dubbia del ferro da cui sono stati ricavati, che può essere da un basso fuoco piuttosto che da un altoforno. Si tenga infatti presente che questi ultimi si sono diffusi in Europa solo verso la fine del XV secolo e l'inizio del successivo e presentavano una composizione di scoria tipicamente distinguibile da quella del più comune prodotto di basso fuoco.

L'osservazione al microscopio di questi campioni storici ha permesso di risalire alle tecnologie applicate per la lavorazione di quest'ultimi, ma soprattutto di visualizzare ed analizzare le microstrutture del ferro preso in esame in visione di eventuali trattamenti termici subiti.

## 2. Metallurgia Antica

### 2.1 Introduzione

Le punte di dardo da analizzare, secondo una rapida analisi di tipo storico effettuata dal Museo delle Armi di Brescia che ne ha permesso l'esame, possono essere collocate in un intervallo di tempo che va dal XIV secolo, fino al XVI, periodo questo di massima popolarità nell'uso delle balestre. Solo tra la fine del XV secolo e gli inizi del XVI secolo si assiste ad un loro lento ma progressivo abbandono dovuto al più efficiente "moschetto" che ne rappresentava un valoroso concorrente. La maggior potenza e precisione di quest'ultimo, uniti ai costi minori sia di formazione del tiratore che di produzione del proiettile, segnarono sua predominanza e dal 1550 l'uso della balestra venne limitato alla sola caccia.

La più grande difficoltà che risiede nello stabilire una determinata datazione è legata soprattutto al fatto che, a differenza delle armi che ne facevano uso, le punte dei dardi da balestra piuttosto che quelle delle frecce d'arco sono rimaste per lungo tempo le stesse, conservando sostanzialmente la stessa morfologia al netto di piccolissime migliorie. Inoltre, proprio per la loro funzione, risulta estremamente difficile individuare la zona di effettiva produzione perché spesso si presentavano come dispersi o scagliati, ben lontani dunque dal luogo di provenienza. Risulta però interessante andarsi ad interrogare sul contesto storico della finestra temporale di incertezza proposta dal Museo per comprendere quali potessero essere gli usi che giustificassero la loro forma e struttura ma soprattutto per avere un'idea sia sul livello di conoscenza dell'acciaio dell'epoca oltre che degli strumenti allora disponibili per ottenerlo e lavorarlo.

### 2.2 Contesto storico

Nel periodo storico considerato (XIV-XVI) l'utilizzo delle balestre e più in generale delle armi da tiro in Europa apparteneva a due differenti situazioni [8] [9]:

- Guerra e addestramenti, per utilizzo militare;
- Caccia, per carni o pellicce;

La tipologia di dardo, in particolare la punta, veniva fortemente influenzata dal suo utilizzo. Per esempio, nel caso della caccia a scopo alimentare, venivano utilizzate delle punte a lama piatta di forma triangolare o a forma di foglia che conferivano un certo potere frenante all'interno della carne e ne facilitavano il recupero. Quando invece l'obiettivo della caccia era la pelliccia dell'animale, la punta della freccia era appiattita (blunt) in modo da poterlo stordire o ucciderlo evitandone la penetrazione (Figura 1).

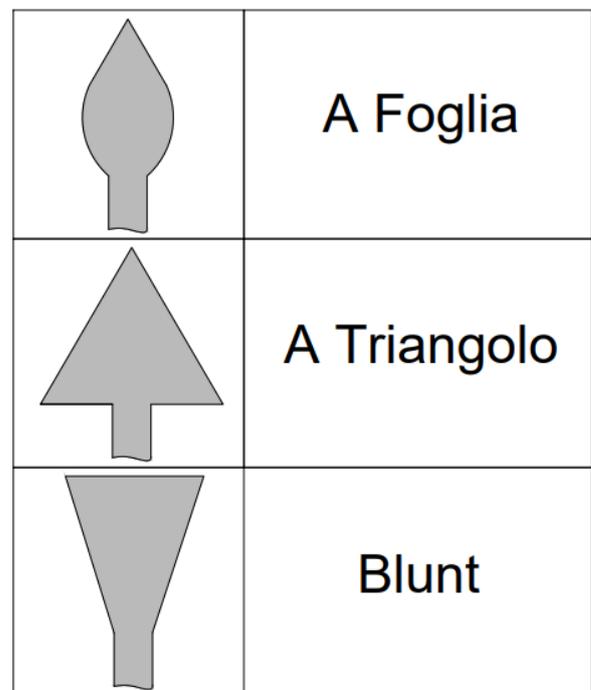


Figura 1 Forme comuni dei dardi da caccia. Le prime due erano usate per la caccia alimentare, l'ultima serviva a stordire la preda per non rovinare la pelliccia.

Per quanto riguarda l'utilizzo militare, la forma dei dardi e la loro robustezza si adattava al tipo di armamento difensivo del nemico. Lo scopo era quello di sfruttare l'enorme potere vulnerante per abbattere la formazione difensiva nemica e dirigere le sorti delle battaglie a proprio favore. Armature pesanti richiedevano verrettoni più robusti, in grado di sfruttare una energia cinetica maggiore e conseguentemente delle balestre più potenti che fossero in grado di scagliarli in maniera efficiente. I più utilizzati in quest'ambito, rimasero i "quadrelli" che più tardivamente vennero chiamati "verrettoni" cioè punte a sezione quadrangolare. La loro forma conferiva un'ottima stabilità in volo ma soprattutto notevole efficacia contro le armature medievali e per questo, durante lo scorrere dei tre secoli, rimase sostanzialmente costante presentando solo delle piccole modifiche.

## 2.3 Produzione dell'acciaio

Nel periodo Post-Medioevale che si colloca intorno al 1500, le tecniche per la produzione dell'acciaio cominciavano ad essere molto più documentate rispetto agli anni precedenti. Questo era dovuto sia al crescente interesse verso il mondo dell'arte e della tecnologia che portò alla conseguente crescita in numero di artigiani e fabbri, sia all'aumento dell'alfabetizzazione degli stessi che li rendeva in grado di lasciare tracce scritte inerenti ai loro manufatti. In questo periodo cominciava ad affiancarsi al più antiquato metodo di produzione diretta dell'acciaio, un metodo piuttosto innovativo di produzione indiretta che richiedeva l'utilizzo di particolari strutture dette Altoforni. In realtà, i primi esemplari di altoforno fecero la loro comparsa in Cina molto prima che in Europa (XII secolo), ma la loro diffusione in Occidente si può considerare localizzata temporalmente all'incirca in verso fine del XV secolo e gli inizi del successivo.

### 2.3.1 Minerali e preparazione

Il Ferro era ed è ad oggi il metallo più diffuso sulla crosta terrestre, dopo l'alluminio. Di fatto, il primo ne costituisce il 4,7% mentre il secondo il 7,5%. In natura non si trova mai nella sua forma pura, ma sottoforma di minerali (Tabella 1).

NOME	Composizione Chimica	Sistema Cristallino	% Teorica Fe	Tenore medio Fe nel minerale
<b>Magnetite</b>	$Fe_3O_4$	Cubico	72,4	45÷70
<b>Ematite Rossa</b>	$Fe_2O_3$	Esagonale	69,9	45÷60
<b>Ematite Bruna (limonite)</b>	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	Amorfa	59,8	30÷50
<b>Siderite</b>	$FeCO_3$	Esagonale	48,2	30 ÷ 40
<b>Pirite</b>	$FeS_2$	Cubico	46,5	40

Tabella 1 Caratteristiche dei minerali di ferro.

Tali minerali si distinguono in ossidi (Magnetite, Ematite), in solfuri (pirite) e in carbonati (siderite) [4].

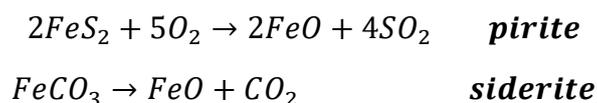


Figura 2 Elenco Minerali di ferro. Da sinistra verso destra, in alto Siderite e Limonite, In basso, Pirite e Magnetite.

Tra questi, la Magnetite contiene una maggior quantità percentuale di Ferro estraibile rispetto all'Ematite Rossa e alla Limonite. Ciononostante, nell'era medievale, venne scarsamente utilizzata a causa della sua rarità. Ematite Rossa e Limonite erano invece più reperibili e per questo costituivano rispettivamente la prima e la seconda fonte principale di Ferro. La Limonite, in particolare, è caratterizzata solitamente da un forte inquinamento da fosforo, cosa che ha segnato il suo progressivo disuso nel settore siderurgico. In *Figura 2* sono mostrati i minerali di ferro citati.

Una volta estratto, il minerale di ferro veniva opportunamente selezionato e ripulito sul posto dalla roccia incassante attraverso una martellina. Seguiva un'operazione di **lavaggio in acqua** che poteva avvenire sia sul luogo di estrazione che in quello di lavorazione e aveva lo scopo di ridurre le quantità di roccia sterile (ganga), soprattutto i composti di zolfo e rame che altrimenti avrebbero compromesso le proprietà meccaniche del prodotto finale.

Successivamente, un trattamento termico chiamato **arrostitimento** serviva a facilitare la successiva riduzione del minerale trasformando in ossidi i minerali come la siderite e la pirite. A quest'ultima bisognava dare maggior attenzione, poiché se surriscaldata produceva acido solforico ( $SO_2$ ). Le reazioni chimiche coinvolte durante il processo di arrostitimento sono le seguenti:



Durante tale procedura, i minerali venivano sottoposti a temperature molto inferiori rispetto a quelle necessarie alla produzione del ferro medievale ( $\cong 700 [^\circ C]$ ) e il tutto avveniva all'aperto e a fiamma viva

(Figura 3). Dalle seconda reazione chimica riportata si nota come, grazie all'arrostimento, l'ossido di ferro veniva ottenuto attraverso una rimozione dei diossidi di carbonio dai minerali carbonato. Inoltre, per mezzo del calore, il minerale veniva liberato dall'acqua in eccesso sfruttando la porosità del minerale, soprattutto nel caso della limonite.

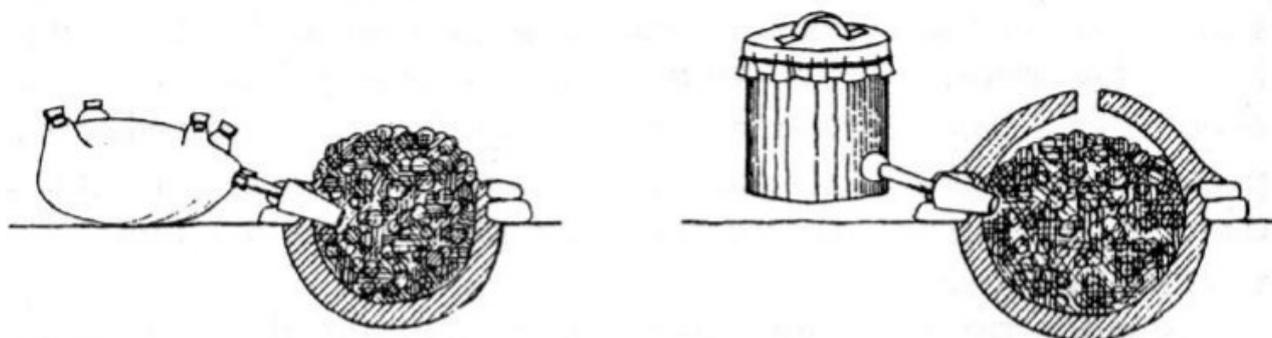


Figura 3 Esempi tipici di focolari di arrostitimento.

L'ultima operazione necessaria prima dell'ingresso all'interno del basso fuoco o dell'altoforno era la **frantumazione**, in cui la pezzatura del minerale arrostito veniva ridotta ad una più fine. Poteva avvenire sia manualmente, attraverso un martellamento su pietra oppure, verso il tardo medioevo, tramite dei pestatoi azionati da potenze idrauliche. Risulta di notevole interesse andare ad illustrare i risultati delle analisi chimiche effettuate su minerali di ferro provenienti dalla Gran Bretagna, dal Giappone, dalla Turchia e dalla penisola dello Jutland. Dalla loro composizione dipendeva la quantità di impurezze del ferro prodotto [22].

Element	Hematite, Cumberland <sup>104</sup> UK	Magnetite, Japan <sup>105</sup>	Limonite, Forest of Dean <sup>104</sup> UK	Weathered siderite, Northants <sup>104</sup> UK	Siderite, Kent, <sup>106</sup> UK	Hematite, Sirzi, Turkey <sup>15</sup>	Bog Iron Ore, Jutland <sup>107</sup>
FeO	—	22.89	—	—	42.08	—	1.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.47	64.75	90.05	64.62	6.85	68.35	59.70
SiO <sub>2</sub>	6.95	9.14	1.07	13.52	6.46	—	17.90
CaO	0.25	1.18	0.06	0.90	3.87	—	1.60
MnO	0.22	0.96	0.08	3.91	2.32	5.93	14.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.34	—		2.64	—	1.00
MgO	0.41	0.69	0.20	0.25	1.76	—	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.02	0.09	2.15	0.65	0.11	2.94
H <sub>2</sub> O	8.48	—	9.22	14.60	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—		32.70	—	—
SO <sub>3</sub>	—	0.07	—	—	0.11	—	0.20
Alkali	—	—	—	—	(FeS <sub>2</sub> )	—	0.37

Tabella 2 Analisi chimica dei principali minerali di ferro utilizzati nel medioevo [22].

### 2.3.2 Metodo Diretto

Fino al XIV secolo, la produzione del ferro in Europa avveniva unicamente attraverso un processo detto “*diretto*” che prevedeva lo svolgimento di un serie di procedure più o meno complesse fino ad arrivare alla realizzazione di un prodotto metallico finito con le caratteristiche meccaniche necessarie ad essere idoneo alla creazione di armi o utensili.

Le fornaci utilizzate prendevano il nome di **basso fuochi** e non erano in grado di raggiungere temperature tali da far fondere completamente il ferro (1536 [°C]) e per tale motivo si otteneva, come prodotto, una massa spugnosa infusa chiamata **bluma** contenente ferro metallico, carbone, scorie e cenere. Per il basso fuoco a Catasta, si stima un temperatura massima raggiungibile di circa 1300 [°C] e un'altezza tra i 70 e i 100 [cm] con un diametro di 30-40 [cm]. Maggiore era lo sviluppo in altezza del basso fuoco, più tuyeri erano necessari.

È possibile distinguere due classi principali di basso fuochi:

- **Basso Fuoco a pozzetto o a fossa**

Questa tipologia di basso fuoco era una semplice buca realizzata nel terreno a forma emisferica e rivestita di argilla cruda utilizzata come materiale refrattario. Alla sommità presentava un'apertura per l'ingresso di carbone e minerali ferrosi. L'areazione era prevalentemente artificiale (mantici manuali) ed avveniva attraverso un foro posizionato sul fondo della fornace stessa. Questo impediva però il deflusso della scoria dal metallo (che altrimenti avrebbe otturato il foro di ventilazione) e la bluma formava un'unica massa incandescente costituita da metallo e scoria fusa (loppa) conglomerate assieme.

- **Basso Fuoco a catasta**

La tipologia di basso fuoco “a catasta” (*Figura 4*) si presentava come un'evoluzione della prima, non più scavato nel terreno ma sviluppato verticalmente. Erano sostanzialmente dei forni a ciminiera costituiti da materiale refrattario con un'apertura alla sommità all'interno della quale era possibile introdurre carbone (tipicamente di legna) e minerali ferrosi. La ventilazione era ancora artificiale ed avveniva per mezzo di condotti di aerazione chiamati **tuyeri** (pezzi inamovibili cavi) che permettevano il collegamento tra fornace e mantice azionato manualmente e quindi l'insufflazione di aria necessaria ad alimentare la combustione. I materiali refrattari più utilizzati erano argilla, terra o pietra, generalmente lavorati in modo da ottenere una forma a mattone. A differenza del basso fuoco a pozzetto, il tuyere era disposto in maniera tale da permettere il deflusso della scoria. Presentava, infatti, un'apertura alla base che rendeva possibile l'evacuazione della scoria all'esterno della fornace o il suo accumulo all'interno di un pozzetto realizzato per lo scopo che veniva poi successivamente svuotato. Si farà riferimento a questo tipo di basso fuoco durante la trattazione, poiché nettamente più utilizzato rispetto al primo nel periodo storico di riferimento.

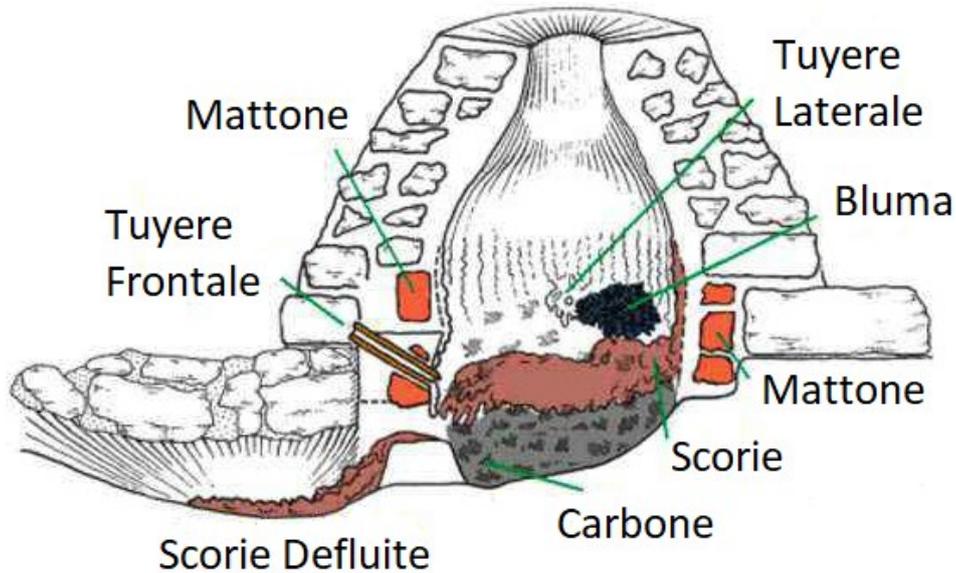
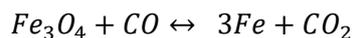
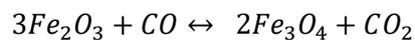


Figura 4 Basso fuoco a catasta.

Una volta lavato, arrostito e frantumato, il materiale poteva finalmente essere sottoposto al processo di **riduzione**, fondamentale per separare il ferro dagli altri elementi. Per rendere possibile la riduzione di ossido è necessario avere la compresenza di due elementi:

- Fonte di Energia (calore);
- Agente di riduzione (elemento che abbia una forte tendenza a legarsi con l'ossigeno e a formare un ossido)

Il carbonio presente nel combustibile (tipicamente carbone di legna) fungeva da agente di riduzione mentre la fonte di calore veniva sprigionata dalla combustione dello stesso e mantenuta dall'insufflaggio di aria attraverso il mantice. Maggiore era la temperatura raggiunta, migliore era la condizione riducente. A titolo di esempio, si considerano le reazioni chimiche coinvolte nel processo di riduzione dell'ematite rossa  $Fe_2O_3$  (Figura 5), che rappresentava il minerale di ferro più utilizzato in antichità [4]:



Come si può notare dalle reazioni soprastanti, la combustione del carbone creava monossido di carbonio  $CO$  (agente riducente) che reagendo con l'ossido di ferro, consentiva di ottenere teoricamente il ferro puro. Quindi il carbonio fungeva sia da fonte di calore che da agente riducente. Le reazioni di riduzione vengono innescate da una temperatura di almeno 800 [°C].

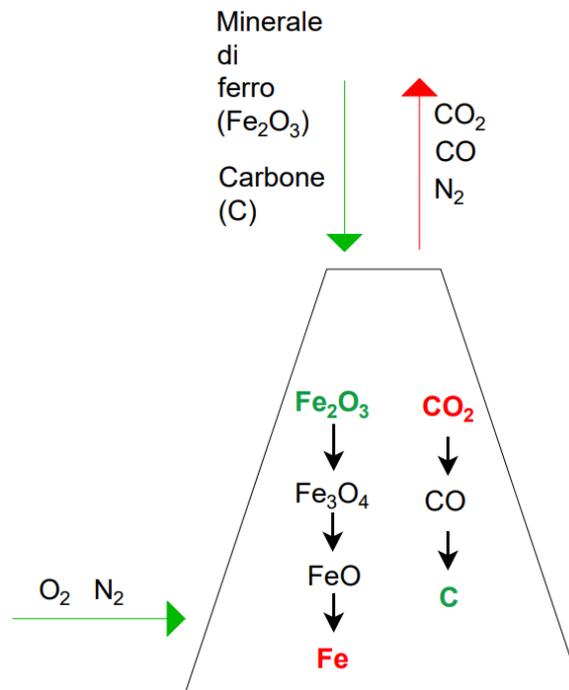


Figura 5 Mappatura chimica delle reazioni coinvolte nella produzione del ferro.

Alla temperatura di circa  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , la ganga cominciava a fondere e a separarsi per colata dal metallo che invece manteneva ancora un composto solido e pastoso non avendo raggiunto la sua temperatura di fusione. Le scorie liquide, che cominciavano a crearsi, defluivano negli appositi pozzetti. Dopo diverse ore di combustione, a partire da  $40 \div 50\text{ [Kg]}$  di minerale di ferro, si accumulava, sul fondo del basso fuoco, la bluma, caratterizzata da un peso di circa  $3 \div 5\text{ [Kg]}$  [20]. Quest'ultima veniva prelevata **ancora incandescente** da un'apposita apertura frontale (utile anche per eliminare le scorie in eccesso) grazie alla quale il basso fuoco poteva ancora essere riutilizzato senza essere distrutto [4].

Una volta estratta, la bluma doveva essere ulteriormente lavorata per liberarla dalle scorie residue rimaste infuse nella parte superiore del forno. Il suo uso diretto per la formatura finale era limitato da:

- Elevata eterogeneità;
- Elevata presenza di scorie infuse.

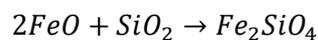
Per farlo, si eseguiva un'operazione di **raffinazione** della bluma, ottenuta attraverso percussioni provocate da martellature ripetute, accompagnate a dei riscaldamenti fino a circa  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Il risultato era una seconda fusione delle scorie ancora intrappolate nella sua struttura e il contemporaneo compattamento dello stesso, oltre che ad una composizione più uniforme del tenore di carbonio ottenuta per diffusione. Ciò che si ricavava dopo la raffinazione era il **ferro battuto** ovvero un acciaio a basso contenuto di carbonio ( $C \leq 0,15\%$ ) che oggi prenderebbe il nome di **acciaio extradolce**. Dopodiché, il ferro battuto veniva ulteriormente lavorato deformandolo a caldo in modo che potesse assumere forma di masselli. Ogni qualvolta che veniva riportato a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  su fuoco di forgia (color bianco del ferro), si stima che esso si arricchiva dello  $0,06\%$  di carbonio. La qualità del lingotto ottenuto attraverso tale processo rimaneva fortemente influenzata dall'abilità del fabbro che doveva essere in grado sia di eliminare una quantità sufficiente di scorie da rendere il lingotto adatto ad un suo determinato utilizzo che di scegliere la parte di bluma che presentava la distribuzione più omogenea di carbonio al suo interno.

I semilavorati di acciaio ottenuti tramite il processo diretto presentavano un tenore di carbonio molto basso, sufficiente per conferire la malleabilità e duttilità necessaria all'acciaio per essere deformato con la forgiatura (formatura da martellamento) senza rottura ma non abbastanza alto da fornire la durezza necessaria per essere utilizzato in modo diretto per la fabbricazione di armi da taglio. Per questo motivo, erano necessari ulteriori procedimenti termochimici che avvenivano all'interno della bottega del fabbro nella quale era presente tutta la strumentistica necessaria per attuarli (mantici, bacino per la tempra, incudine, pinze, martello, ecc.).

In generale, il massello (o il lingotto) proveniente dal basso fuoco per essere trasformato in prodotto finito (arma o utensile) poteva essere sottoposto ad:

- Azioni meccaniche (martellatura del pezzo arroventato, torsione);
- Trattamenti termochimici (tempra, ricottura, rinvenimento, cementazione...);
- Decorazioni (doratura);
- Assemblaggio (saldatura, rivettatura).

Caratteristica dell'operazione di martellamento, che avveniva sia nella fase di forgiatura che in quella di raffinazione, era la formazione di scorie dette "a calotta" (Figura 6) che assumevano forma simil-ovale ed erano caratterizzate solitamente da increspature siliceo-vetrose. In base al loco della loro formazione era possibile individuare tracce di argilla, terra o malta sui lati, dovuta al contatto con le pareti di forgia o di carbone di legna dovuto al contatto con il combustibile. La presenza di tracce di minerale ridotto differenziava le scorie provenienti dal processo di raffinazione da quelle derivate dalla forgiatura. All'interno delle scorie era sempre presente del ferro sottoforma o di silicato e di strato ossidato perso durante le lavorazioni di martellatura e frequentemente si potevano trovare tracce di antiossidanti utilizzati durante il processo di saldatura (argilla, sabbia, borace, calcare o cenere). Il silicato di ferro, nato dall'interazione tra gli ossidi di ferro e la silice (proveniente principalmente dal minerale e secondariamente dalle pareti silicatiche della fornace o dal combustibile), consisteva in **fayalite** ( $Fe_2SiO_4$ ), formatasi attraverso la reazione chimica:



La fayalite fonde ad una temperatura di circa 1205 [°C] alla pressione di 1 [atm] e per questo gran parte di essa poteva essere efficacemente rimossa dall'acciaio durante il processo di riduzione e raffinazione della bluma [12].

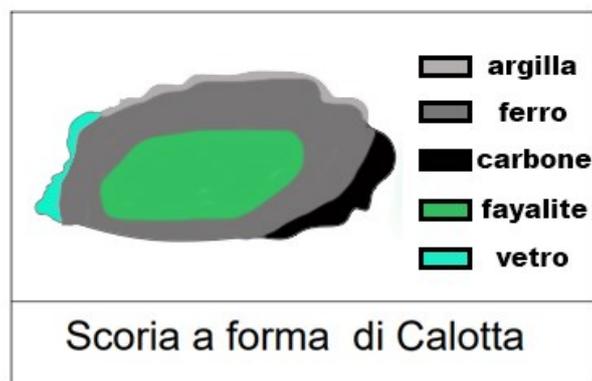


Figura 6 Schema semplificato della forma e della composizione tipica di una scoria derivata dal processo di martellatura.

Spesso, però, il banco di lavoro non veniva ripulito dalle scorie delle precedenti lavorazioni e quest'ultime erano portate ad essere inglobate nelle lavorazioni di martellatura successiva. La tendenza a produrre tali scorie era fortemente dipendente dalla dimensione del pezzo:

più voluminoso era il pezzo da forgiare, più estesa era la superficie potenzialmente ossidabile durante il riscaldamento con una conseguente maggiore perdita di ferro sottoforma di ossidi.

### 2.3.3 Metodo Indiretto

Il passaggio dal metodo diretto al metodo indiretto per la produzione dell' acciaio venne stimolato sia dalla crescente richiesta di ferro e di ghisa in ambito militare che dalla diffusione delle macchine idrauliche e la loro applicazione al settore metallurgico. In particolare, la scoperta dell'Altoforno, apparso già in Cina nel XII secolo e diffuso successivamente in Europa verso la fine del XV secolo, segnò un capitolo estremamente importante per la storia della metallurgia ferrosa indiretta [22].

Gli Altoforni, oltre a diventare produttori principali di ghisa destinata alla realizzazione di armi da fuoco, costituirono un mezzo alternativo per la produzione indiretta di acciaio, ottenuto per riduzione di carbonio dalla ghisa stessa. Difatti, quando il tenore di carbonio supera il 2,06% fino a raggiungere il 6,67%, la lega ferro-carbonio prende il nome di **ghisa**. Quando invece il tenore di carbonio è inferiore al 2,06%, prende il nome di **acciaio**.

A differenza dei basso fuochi, all'interno dell'Altoforno la lega ferro-carbonio raggiungeva il punto di fusione, ridotto dall'elevata carburizzazione del ferro (2.1%-4%) che lo abbassava da 1540°C a circa 1200°C e stimolato dalle alte temperature raggiunte. La completa fusione permetteva di ottenere, dopo il processo di affinazione della bluma di ghisa ottenuta per gocciolamento, un acciaio povero di scorie e di maggior qualità rispetto a quello ottenuto dai basso fuochi. L'impiego di macchine idrauliche era fondamentale per raggiungere un sostanziale aumento della portata d'aria di alimentazione che, unita all'aumento dell'altezza del forno (dispersione limitata di calore) e all'aumento del rapporto carbone/minerale, permise di ottenere le elevate temperature e di stimolare l'assorbimento di carbonio in un'atmosfera fortemente riducente. Per avere una scoria fluida e non pastosa, gli Altoforni dovevano raggiungere una temperatura 1300 [°C] e di frequente veniva aggiunta della calce (CaO), proveniente da una carica di calcare, utilizzata come flussante [22].

Si intende precisare che l'introduzione dell'Altoforno non sostituì l'utilizzo dei basso fuochi ma per molto tempo ci fu una coesistenza di entrambi i metodi applicati a seconda delle quantità di acciaio da produrre, del tenore di carbonio ricercato e della locazione geografica.

#### 2.3.3.1 L' Altoforno

La maggior parte degli altoforni diffusi in Europa presentavano una struttura di tipo tronco-piramidale, con due aperture laterali, una necessaria all'immissione di aria all'interno (tuyere) e l'altra per il prelievo del prodotto. Tale immissione avveniva grazie alla compressione alternata di due soffiotti ottenuta dal movimento di camme solidali ad un mulino idraulico. La potenza richiesta per effettuare tale compressione era bassa (circa 1 [Cv]) e ciò permetteva l'uso di ruote di dimensioni contenute (diametro 3 [m]) e velocità relativamente basse (circa 6 [rpm]). La cosa fondamentale era il mantenimento della continuità di utilizzo in quanto la struttura in pietra che costituiva l'altoforno non sopportava le sollecitazioni a fatica dovute ai frequenti cicli di raffreddamento e riscaldamento. Inoltre, il funzionamento continuo si presentava molto meno dispendioso rispetto a quello intermittente tipico dei basso fuochi, data la quantità di calore e di materiale in gioco [22]. Dalla bocca superiore veniva inserito il minerale e il carbone di legna che, portato a combustione, rendeva possibile il processo di riduzione. La loro altezza raggiungeva raramente i 5 metri.

A causa delle alte temperatura raggiunte, per evitare di sostituire dopo ogni ciclo di utilizzo l'intero rivestimento refrattario interno dell'altoforno, si utilizzavano camini (shaft) autoportanti separati dal focolare. In questo modo doveva essere sostituito solo il rivestimento interno del focolare, mentre il camino poteva benissimo essere riutilizzato più e più volte senza subire alcuna manutenzione.

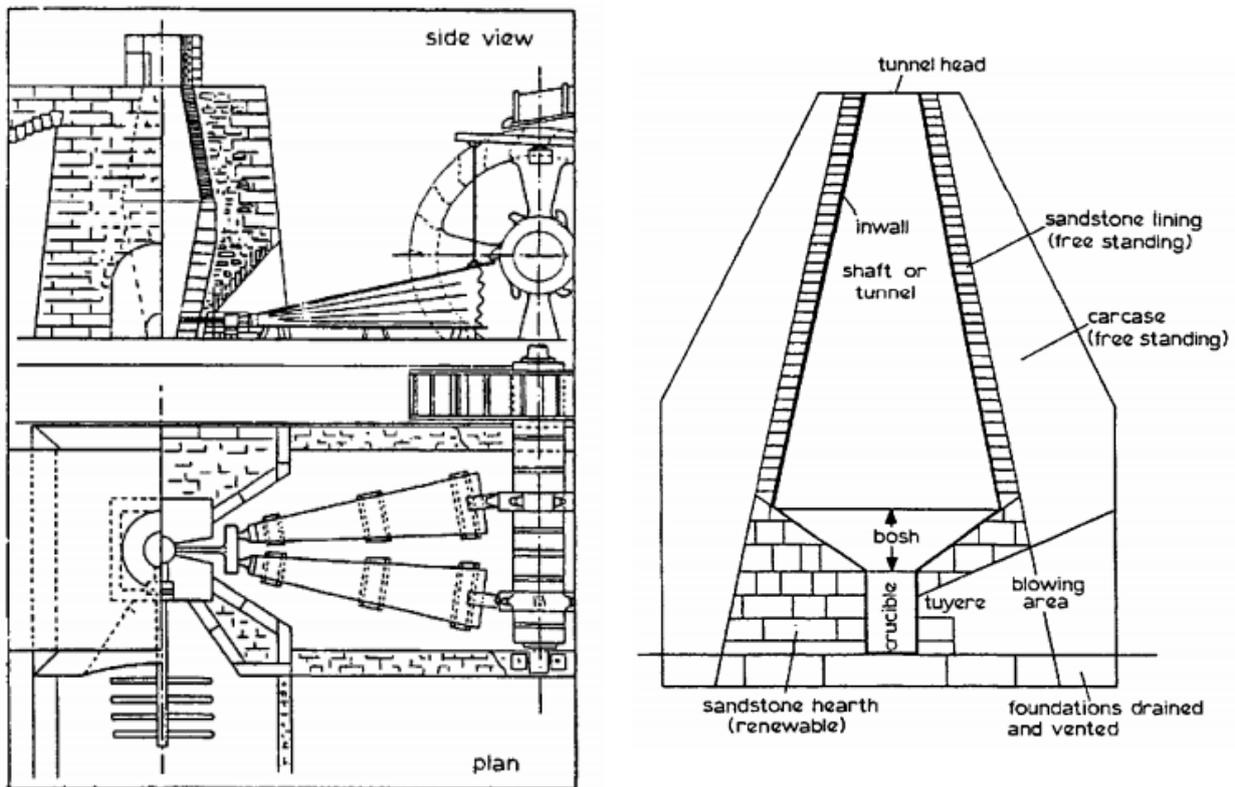


Figura 7 Esempio di primo Altoforno medievale [22].

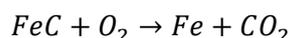
Osservando la *Figura 7* è possibile notare come gli altoforni diffusi in Europa fossero costituiti dai seguenti sottosistemi:

- Un crogiolo a sezione quadrata (crucible);
- Una piccola sezione piramidale rovesciata (bosh);
- Un camino piramidale (shaft)

La dimensione del crogiolo era scelta in maniera tale da ottimizzare il processo di combustione anche utilizzando un solo tuyere.

### 2.3.3.2 Il processo di Affinazione

L'elevato tenore di carbonio della lega prodotta dall'Altoforno la rendeva talmente fragile da non poter essere sottoposta a forgiatura per definirne la forma. Per questo, la ghisa doveva sottostare ad un processo detto "Affinazione" o "Decarburazione" grazie al quale il contenuto in carbonio veniva ridotto e la ghisa veniva trasformata in acciaio o in ferro lavorabile. Da quanto narrato da alcune documentazioni storiche risalenti al XVI secolo, la ghisa veniva frammentata in pezzi più piccoli e riscaldata sul focolare di forgia alimentando la fiamma con dei mantici manuali [5]. L'ossidazione del carbonio che ne seguiva non era dovuta solamente al flusso d'aria ma anche all'aggiunta di scorie ossidanti come il silicio, il manganese e il carbonio, allo scopo di ridurre il carbonio dalla ghisa semifusa e trasformarlo in anidride carbonica:



Il processo doveva essere ripetuto più volte fino ad ottenere il tenore di carbonio richiesto. La temperatura di affinazione non era abbastanza alta da mantenere la lega allo stato liquido perciò il ferro appariva in uno stato semisolido, con scorie trattenute al suo interno. Il ferro doveva necessariamente essere forgiato per rimuovere le scorie, come avveniva nel caso di processo diretto e poteva poi essere sottoposto a trattamenti termochimici, decorazioni, assemblaggi e ulteriori azioni meccaniche per ottenere il pezzo finito.

### 2.3.4 Qualità e Inclusioni

Nell'acciaio prodotto attraverso metodo diretto e indiretto, sono presenti elementi chimici fisiologici come il Fosforo (P), il Silicio (Si) e il Manganese (Mn) in percentuali variabili che dipendono principalmente dal minerale di provenienza (*Tabella 2*) ma anche dalle pratiche di riduzione e dal combustibile utilizzato (*Tabella 5*) [6]. Attraverso un'analisi di artefatti in ghisa post-medievali, è possibile dedurre che l'altoforno di quest'epoca produceva, in media, ghise con bassi contenuti di silicio ma con un contenuto di fosforo relativamente alto (*Tabella 3*). Quest'ultimo è comunque più basso rispetto a quello ritrovato nella maggior parte del ferro battuto prodotto attraverso un basso fuoco (*Tabella 4*) che spesso era tale da non renderlo adatto ad un successivo trattamento di cementazione [22]. Il fosforo, infatti, ostacola fortemente la penetrazione del carbonio nel reticolo del ferro. Inoltre, sebbene in basse percentuali (0,05% ÷ 0,12%) possa dare effetti benefici all'acciaio aumentandone la durezza e la resistenza a corrosione, a percentuali più alte ( $\geq 0,12\%$ ) rende l'acciaio progressivamente più fragile fino a renderlo inutilizzabile ( $\geq 0,2\%$ ). Cosa analoga avviene per lo Zolfo. Per evitare ciò, data la loro origine fisiologica, il minerale di ferro veniva importato da territori aventi tipi di minerale che ne contenevano in minor quantità, come ematite e, più raramente, magnetite. Inoltre, l'assenza di Nichel nelle leghe ferro-carbonio ricavate da entrambi i processi, è indice di completo abbandono dell'uso di ferro meteorico in questo arco temporale, caratteristico invece dell'Età del Ferro.

Provenienza	Oggetto	Datazione	% C	% Si	% Mn	% S	% P
Liegi, Belgio	Muro di caminetto	1548	3,59	1,14	1,58	0,03	0,62
Museo di Hastings, UK	Muro di caminetto	1586	3,65	0,52	0,42	0,086	0,56
		1642	3,65	1,00	0,92	0,06	0,55
		1683	3,58	0,56	0,86	0,074	0,61
		1707	3,99	0,65	0,82	0,048	0,47
Saugus, Usa	Bordo di calderone	1640	3,67	0,77	0,37	0,094	1,21
	Gancio di gru	1600 ± 60	3,70	0,74	1,15	0,05	0,72
Quincy, Mass.	Frammenti	1644	3,59	1,73	0,51	0,04	0,85
Sharpley Pool, UK	Blumo di ghisa	1652	3,90	0,49	0,05	0,068	0,31
Duddon, UK	Blumo di ghisa	1736 ÷ 1866	4,30	0,65	0,100	0,023	0,124
Nibthwaite, UK	Blumo di ghisa	XVIII secolo	3,73	0,85	0,05	0,029	0,11

Tabella 3 Composizioni chimiche delle ghise analizzate e provenienti da altoforni medievali (realizzata su software Microsoft Excel) [22].

Provenienza	Peso [Kg]	Datazione	% C	% Si	% Mn	% S	% P	% N <sub>2</sub>
Cranbrook, Kent	0,71	I-II Secolo A.D.	1,16 ÷ 1,46	0,20	1,58	0,03	0,014 ÷ 0,025	0,004
Lower Slaughter, Glos.	11,00	III-IV Secolo	0 ÷ 0,8	tr.	0,42	0,007	0,56	0,004

Tabella 4 Esempi di composizione chimica di ferri e acciai provenienti dai basso fuochi (realizzata su software Microsoft Excel) [22].

In *Tabella 6* e in *Tabella 7* sono illustrate le analisi chimiche effettuate su scorie di produzione rispettivamente provenienti da due altoforni svedesi e da vari basso fuochi ritrovati sparsi in zone europee e non. In ambedue i casi, la composizione chimica delle scorie resta comunque fortemente legata al minerale di partenza e alle temperature alla quali tali scorie si formano.

Carbone di legna %												
CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	MgO	BaO	TiO <sub>2</sub>	MnO
11,00	5,58	2,73	1,44	0,64	0,54	0,41	0,38	0,33	0,31	0,25	0,19	0,14

Tabella 5 Composizione chimica del carbone di legna (realizzata su software Microsoft Excel) [21].

In *Tabella 5* è riportata l'analisi chimica relativa al carbone di legna. Si nota la presenza predominante di calce viva (CaO) e silice (SiO<sub>2</sub>), ma anche piccole quantità di altri ossidi.

Scorie di Altoforni Svedesi		
%	Vinarhyttan Seming	Lapphyttan Bjorkenstamm
SiO <sub>2</sub>	69,27	53,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	6,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,34	-
FeO	4,74	3,50
MnO	1,44	11,80
MgO	4,12	10,00
CaO	4,23	12,10
Na <sub>2</sub> O	2,63	0,91
K <sub>2</sub> O	1,86	0,90
TiO	0,27	-

Tabella 6 Analisi delle scorie di altoforni svedesi (realizzata su software Microsoft Excel) [22].

Scorie di Basso Fuochi Europei e non											
%	Francia, Yonne	Praga, Boemia	Polonia, N. Slupia	Austria, Lölling	UK, Ash-wicken	UK, Foresta di Dean	Danimarca, Jutland	Germania, Pfkaz	Germania, Aechen	Germania, Scharmbeck	Cina, Chung-chou (Han)
SiO <sub>2</sub>	31,8	29,02	25,21	27,3	21,2	27,5	22,7	34,93	17,19	18,9	53,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,9	2,38	5,32	6,6	3,2	-	1	9,4	4,95	2,1	12,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	39,29	7,38	3,36	7,7	13,2	3,6	0,44	5,18	16,9	-
FeO	46,9	23,57	52,08	47,7	62,1	40,5	41,2	39,38	65,42	54,3	3,74
MnO	2,2	-	1,84	12,1	0,5	-	16,8	7,08	2,17	0,39	0,63
MgO	0,75	-	tr.	1,08	1,4	-	1,13	1,89	1,68	1,3	2,52
CaO	2,1	2,30	1,05	2,2	0,4	-	1,4	2,26	2,73	1,1	22,7
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	1,18	1,18	1,18	1,18	-
K <sub>2</sub> O	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	1,18	1,18	1,18	1,18	-
TiO <sub>2</sub>	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	-
S	0,02	-	0,04	0,03	-	-	-	-	0,22	0,1	0,114
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,35	0,15	0,16	1,72	0,24	2,2	0,25	1	1,3	-

Tabella 7 Analisi delle scorie provenienti da basso fuochi (realizzata su software Microsoft Excel) [22].

La prima cosa che le Tabelle 6 e 7 evidenziano è la differenza tra la quantità di ferro presente all'interno delle scorie di altoforno rispetto a quello presente nelle scorie di basso fuoco, perso sotto forma di Ossido Ferroso (FeO o wüstite) e Ossido Ferrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Questo è un chiaro indice di superiorità degli altoforni rispetto al basso fuoco in termini di efficienza di riduzione. Inoltre, era frequente aggiungere, come additivo di altoforno, della calce viva (CaO) avente lo scopo di ridurre la concentrazione di silicio contenuto come impurità nel ferro fuso reagendo con esso e formando silicati di calcio come la Larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e al

contempo di abbassare le probabilità di formazione della fayalite impedendone la reazione con il ferro [19]. Ciò permetteva di limitare notevolmente la quantità di ferro perso nelle scorie e le rendeva invece più ricche di calcio (CaO) e di Silicio (SiO) rispetto a quelle del basso fuoco. Nelle scorie da basso fuoco, la presenza di calcio era dovuta esclusivamente all'uso del combustibile (*Tabella 5*) e si trovava quasi sempre con percentuali minori del 5% [19] [22].

In generale, la scorificazione rappresentava un processo essenziale per la produzione dei metalli e le scorie a base di silicati formatesi durante il processo di riduzione avevano il compito di assorbire e rimuovere impurità come gli ossidi dalla matrice metallica in formazione, grazie alla loro viscosità, e di proteggerla dall'ossidazione. Tali scorie erano in grado di fondere facilmente alle temperature di riduzione e la loro percentuale in massa all'interno della scoria dipendeva dalla quantità di silice disponibile. In particolare, la fayalite, con la sua formazione e costituzione acida, permetteva di rimuovere per dissoluzione o per scambio cationico molti di quei silicati e ossidi basici (*es. FeO, CaO, MgO, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O*) dispersi all'interno del minerale e aventi punti di fusione notevolmente superiori rispetto alle temperature raggiungibili nel processo. Ossidi come calcio, magnesio e manganese venivano inglobati nella fayalite liquida e formavano soluzioni liquefatte miste di ossidi e silicati [19].

Le scorie potevano presentare una matrice prevalentemente vetrosa o cristallina in base alla velocità di raffreddamento e al materiale di cui erano costituite. La silice, ad esempio, può sia cristallizzare che solidificare sottoforma di vetro, avendo una velocità di cristallizzazione abbastanza lenta. Una scoria vetrosa si mostra nera al microscopio e presenta delle fratture concoidi tipiche dei vetri, mentre una scoria cristallina presenta la lucentezza tipica dei cristalli. Gli ossidi di potassio (K<sub>2</sub>O), presente nel combustibile, fungono da fondenti per il vetro siliceo e ne abbassano la temperatura di fusione oltre che renderlo più fluido. Gli ossidi di calcio (CaO) e magnesio (MgO), aggiunti come additivi o presenti nel combustibile, fungono da stabilizzanti ed evitano la cristallizzazione della silice. Per tali motivi, se una scoria contenesse molto calcio, apparirebbe come vetrosa, mentre se fosse costituita prevalentemente da ferro, apparirebbe come cristallina. Anche l'anidride fosforica (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), proveniente in piccolissime percentuali dal combustibile, potrebbe concorrere a formare una fase vetrosa.

Oltre alla tipologia "a calotta", già descritta precedentemente, si possono distinguere altri tre tipi di scorie:

- **Scorie di Colata:**

Presentano una forma allungata e superfici superiori relativamente lisce, segno di uno stato originario liquido e viscoso. Le differenze di forma tra questi tipi di scorie dipende dalla viscosità posseduta dalla loro forma fusa durante colata mentre la porosità presente è legata esclusivamente al gas disperso nel liquido e alla velocità di raffreddamento.

- **Scorie Interne:**

Sono scorie prodotte all'interno della fornace, raffreddate velocemente, di forma estremamente irregolare e composizione eterogenea. Sono costituite prevalentemente da ferro, perso a causa della scarsa efficienza del processo di riduzione e dunque sono molto suscettibili a corrosione.

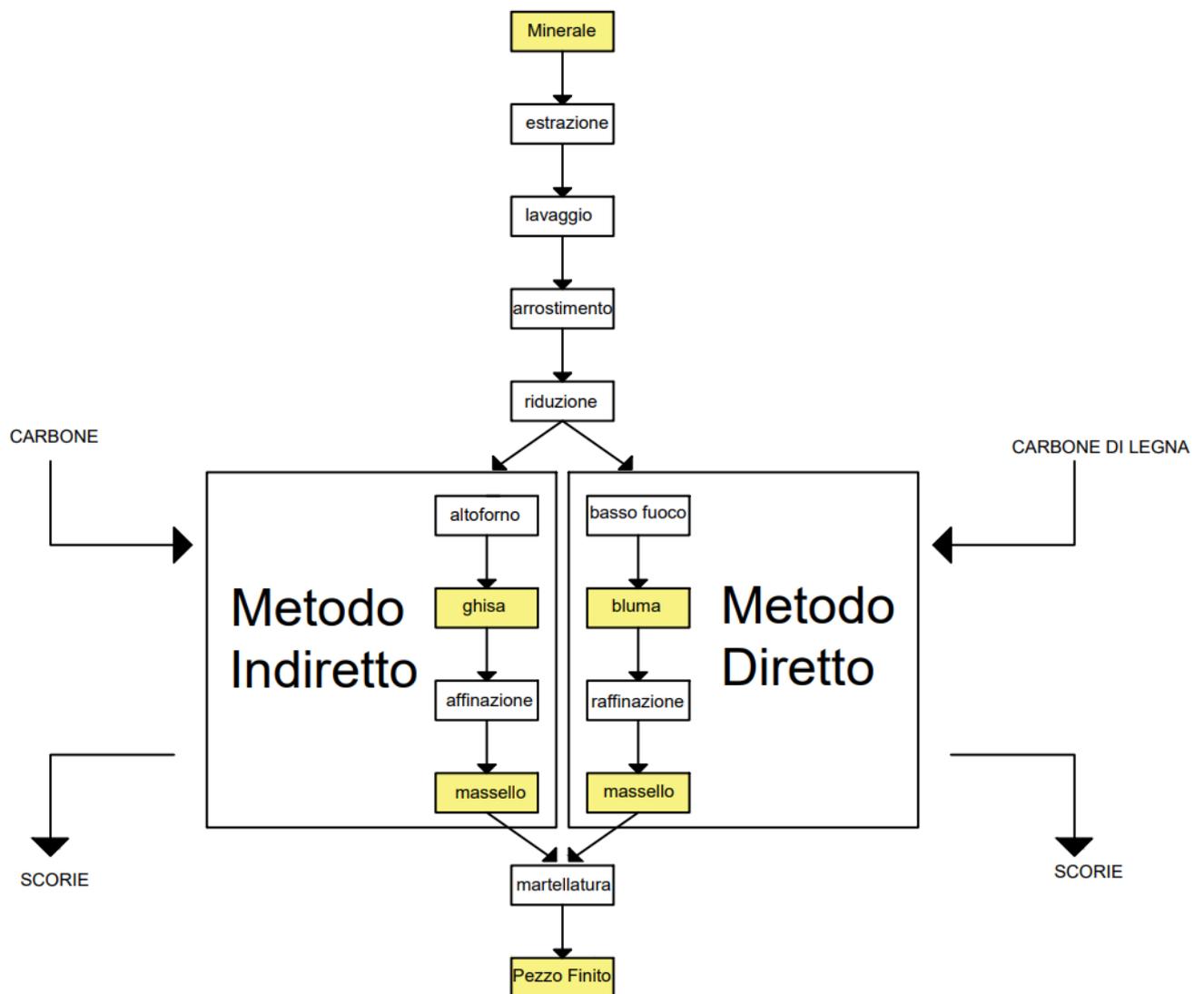
- **Scorie a Goccia:**

Sono scorie informi e porose, costituite da una matrice di frammenti di parete da forgia, mista ad eventuali antiossidanti utilizzati, e da una superficie esterna vetrificata.

Quando le scorie di lavorazione rimangono intrappolate all'interno del metallo, queste, al pari delle inclusioni endogene, hanno effetti deleteri per le proprietà meccaniche dell'acciaio, soprattutto per quanto riguarda la tenacità a frattura e la resistenza a fatica. Poiché queste proprietà non erano richieste nel caso di punte metalliche, essendo per loro natura monouso, per la loro creazione erano spesso utilizzati acciai di qualità nettamente inferiore rispetto a quelli tipicamente utilizzati per un'arma durevole che richiedeva un'attenta martellatura di raffinazione.

### 2.3.5 Schema riassuntivo

È possibile riassumere in *Figura 8*, attraverso uno schema ad albero, ciò che è stato precedentemente esplicitato.



*Figura 8* Schema a blocchi riferito ai due principali mezzi per la produzione dell'acciaio in antichità.

## 2.3.6 Confronto tra i due metodi

Da quanto esposto nei precedenti sottocapitoli si possono evidenziare i limiti dei due metodi di produzione dell'acciaio.

### Basso fuochi

- Scarsa qualità dell'acciaio dovuta al mancato raggiungimento della temperatura di fusione;
- Aumento di inclusioni non metalliche costituite da scorie intrappolate durante il processo;
- Qualità del prodotto finito dipendente fortemente dall'abilità e l'esperienza del fabbro;
- Altissimo contenuto di ferro nelle scorie (40%) causato dall'imperfetta riduzione;
- Quantità limitata di ferro prodotto dal funzionamento intermittente.

### Altoforni medioevali

- Vincolo di ubicazione nelle vicinanze di corsi d'acqua;
- Manutenzione continua del rivestimento interno della fornace;
- Produzione di acciaio inizialmente non troppo veloce;
- Perdita di materiale accumulato negli angoli dell'altoforno;
- Aumento del consumo del carbone, dovuto al maggior rapporto combustibile/minerale rispetto a quello di un basso fuoco, necessario a rendere l'atmosfera più riducente e carburizzante.

Negli altoforni medievali potevano essere aggiunti dei fondenti che, combinandosi con la ganga, facevano accrescere la sua solubilità e facilitavano la sua separazione dal metallo. L'impiego di energia idraulica permise di creare un blumo di ghisa con un peso di oltre 100 [kg] in più rispetto a quello ottenuto dal processo diretto. Le maggior dimensioni richiedevano il taglio in parti più piccole che venivano lavorate singolarmente [22].

### Osservazioni

Durante il XV secolo, nonostante la compresenza degli altoforni, i basso fuochi erano ancora largamente utilizzati poiché il metallo più richiesto rimaneva il ferro battuto, nota la sua maggiore malleabilità e quindi lavorabilità. Per ottenere il ferro battuto dalla ghisa in maniera indiretta, era necessaria l'affinazione della stessa, che non solo allungava i tempi di realizzazione del prodotto finito ma soprattutto aumentava i costi a causa dell'ulteriore consumo di carbone e della perdita fino ad 1/3 della ghisa madre. Quindi la produzione del ferro battuto si serviva principalmente del processo diretto.

In alcuni Paesi iniziarono a nascere degli ibridi, chiamati Stuckofen, alti quasi come un altoforno (3m) e dai quali si riusciva ad ottenere direttamente del ferro grezzo, senza passare dal costoso processo di affinazione. Veniva prodotto un composto di bluma ferrosa e ghisa. Il processo di lavorazione risultava però molto più complicato e costruirne uno richiedeva grossi investimenti e ciò limitò la loro diffusione nonostante la maggior efficienza.

Solo con l'introduzione del carbon coke nel 1730 e con l'avvento delle macchine a vapore nel 1775, l'altoforno sopperò ai limiti di messa in opera correlati alla scarsità del carbone di legna come combustibile e al vincolo di costruzione accanto ai corsi d'acqua portando al progressivo abbandono dei basso fuochi come metodo di produzione dell'acciaio.

## 2.4 Trattamenti termici e meccanici

All'interno della bottega del fabbro, oltre alla messa in forma del prodotto grezzo tramite forgiatura, si eseguivano dei trattamenti termici sullo stesso per far sì che avesse le caratteristiche meccaniche richieste. Tra questi figuravano la **tempra**, il **rinvenimento**, la **ricottura** e la **cementazione**. Inoltre, per evitare di lavorare con pezzi molto grossi, si preferiva realizzare un prodotto massivo attraverso l'assemblamento di prodotti più piccoli utilizzando le tecniche di **saldatura** e di **rivettatura**.

È stato dimostrato che gli antichi fabbri possedessero una conoscenza sul comportamento del ferro sufficiente a poter interpretare alcune parti del diagramma Fe-C dell'epoca moderna. Tale conoscenza era basata, in ordine di importanza, su [10]:

1. L'osservazione del colore del ferro quando veniva arroventato per forgiarlo oppure durante un trattamento termico;
2. La determinazione della resistenza del ferro in base alla facilità con cui si lasciava forgiare;
3. La determinazione di resistenza e durezza a temperatura ambiente mediante rudimentali prove antigraffio (graffio o piegatura del ferro);
4. L'uso di calamite per determinare le qualità magnetiche del ferro;
5. L'ipotesi, data dall'esperienza, che il ferro possedesse due microstrutture interne distinte, una meno compatta dell'altra.

In particolare, i fabbri notarono come all'aumentare della temperatura, il ferro diveniva più facile da forgiare, opponendo meno resistenza. Sperimentando, osservarono che durante il riscaldamento del ferro battuto vi era un punto (a circa 900°C) in cui il ferro:

- Diventava più resistente e compatto;
- Subiva un drastico passaggio dal colore rosso opaco ad arancione;

Tale temperatura verrà convenzionalmente chiamata "Glitter Temperature" o temperatura di scintillio. Aumentando ulteriormente la temperatura, il ferro tornava progressivamente ad ammorbidirsi e ad opporre meno resistenza alla forgiatura. Da queste osservazioni il fabbro dedusse che, a quella particolare temperatura, il semilavorato aveva cominciato a cambiare la sua struttura (*Figura 9*).

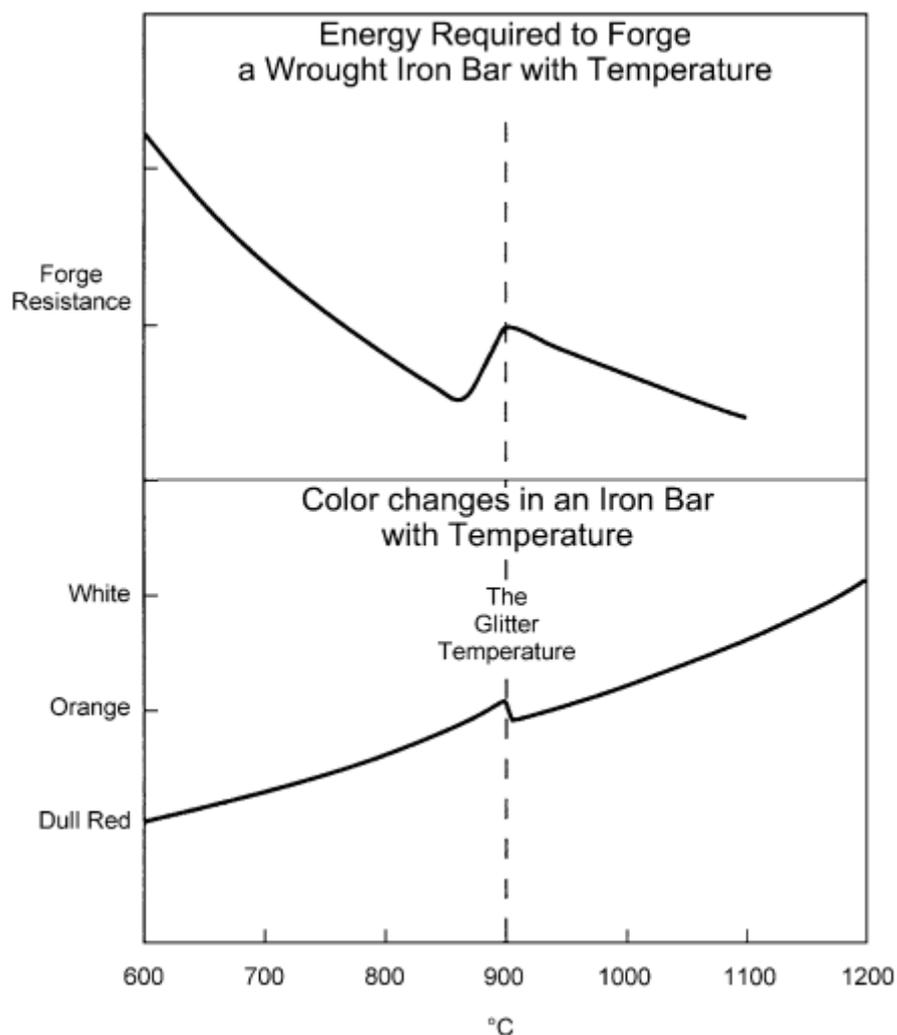


Figura 9 Legami tra facilità di forgiatura e colore del ferro al variare della temperatura [10].

Vi fu un'ulteriore deduzione da parte del fabbro. Quest'ultimo vide che, a volte, le proprietà dell'acciaio decarburizzato dalla ghisa di alto forno variavano. Infatti, osservò sia una variazione della *glitter temperature* che una variazione del colore ad essa connessa. In *Figura 10* sono rappresentati con forma romboidale i punti di scintillio. Questa variazione di proprietà dipendeva dalla % di carbonio e per tale motivo si potevano avere punti di scintillio caratterizzati da una temperatura più bassa rispetto a quello del punto relativo al ferro battuto ( 0% carbonio) e da un colore tendente al ciliegia oppure punti caratterizzati da un altissima temperatura (molto vicina alla massima raggiungibile all'epoca) e da un colore giallo acceso. Non riuscirono però né a delimitare i confini tra queste transizioni di fase e né a capire il motivo per cui esse avvenissero. I punti interrogativi in *Figura 10* rappresentano le regioni che il fabbro dell'epoca medievale non riusciva a spiegarsi. In *Figura 11* sono rappresentati i colori che assumeva il ferro riscaldato alle varie temperature.

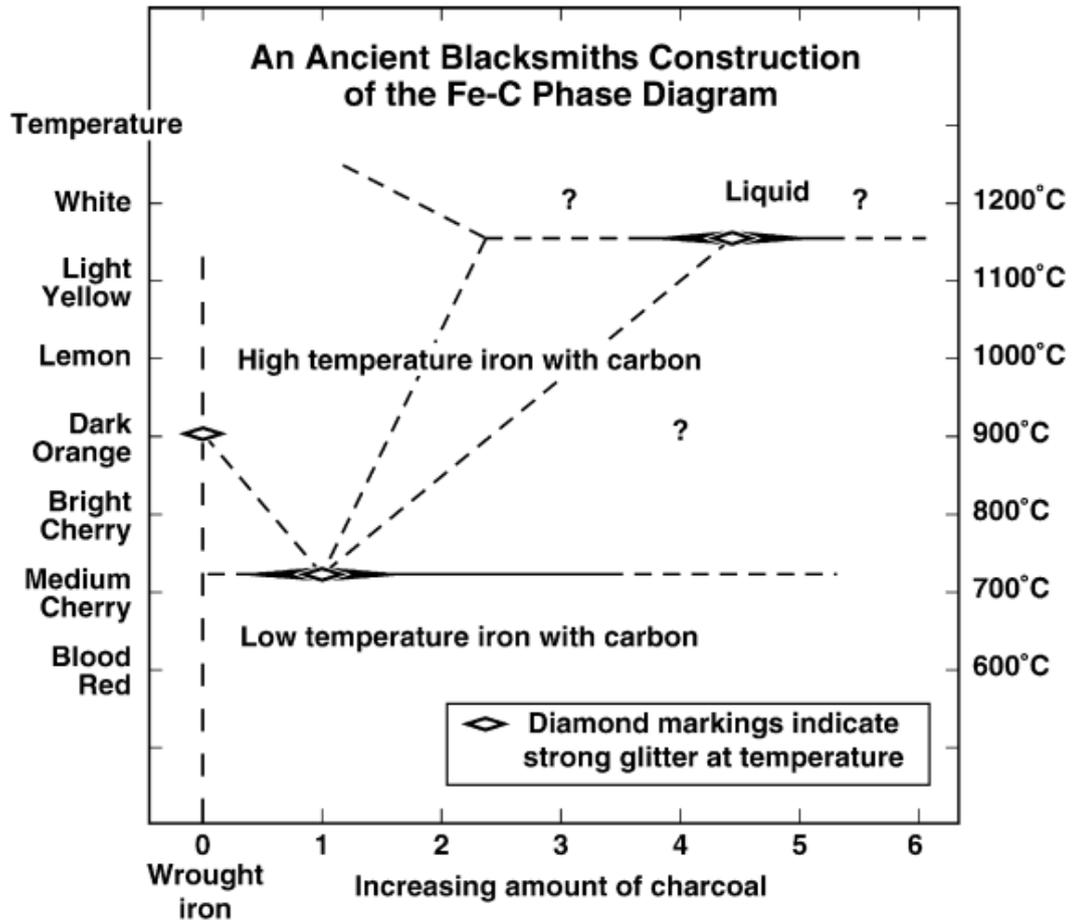


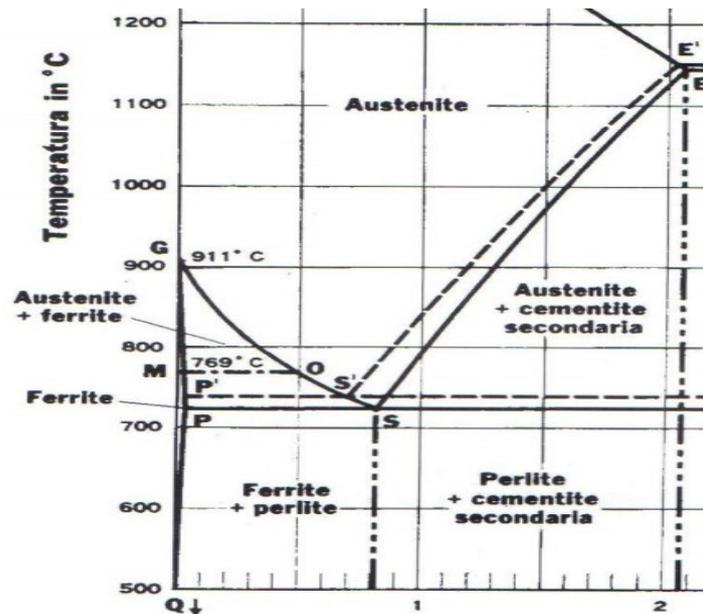
Figura 10 Conoscenze medievali di un diagramma Fe-C basate sull'esperienza [10].

color	approximate temperature		
	°F	°C	K
faint red	930	500	770
blood red	1075	580	855
dark cherry	1175	635	910
medium cherry	1275	0690	0965
cherry	1375	0745	1020
bright cherry	1450	0790	1060
salmon	1550	0845	1115
dark orange	1630	0890	1160
orange	1725	0940	1215
lemon	1830	1000	1270
light yellow	1975	1080	1355
white	2200	1205	1480

Figura 11 Tabella dei colori che assume l'acciaio riscaldato.

Tutti questi grattacapi posero le basi per la stesura del diagramma Fe-C odierno (*Figura 12*) e la realizzazione dei trattamenti termici ben compresi attualmente.

Ciò che i fabbri avevano scoperto, senza esserne a conoscenza, era il rafforzamento dovuto alla trasformazione delle *Ferrite  $\alpha$*  in *Austenite  $\gamma$*  come mostrato in *Figura 12*. La temperatura di scintillio, caratterizzata dal cambiamento di colore del ferro riscaldato, rappresenta la temperatura a cui avviene la trasformazione di fase che, all'aumentare della % di carbonio, tende inizialmente a ridursi per poi aumentare.



*Figura 12* Parte del diagramma ferro-carbonio dei tempi moderni [3].

### 2.4.1 Tempra

È un trattamento termico in cui l'utensile (o arma) da temprare viene sottoposto e mantenuto per un certo periodo di tempo ad alta temperatura (la più alta raggiungibile ai tempi, per consentire il superamento dell' $A_{c3}$ ) in modo da permettere la trasformazione della ferrite in austenite. Un successivo brusco raffreddamento del pezzo impedisce all'austenite di decomporsi in perlite e ferrite raggiungendo l'equilibrio e la lega conserva l'ipersaturazione di carbonio all'interno della struttura, facendo nascere la martensite. L'acciaio trattato si presenta particolarmente duro e fragile e necessita di un'operazione di rinvenimento per essere adatto all'uso. Durante l'epoca medievale, venivano praticati cinque tipi di tempra [14]:

## ➤ Tempra Completa

Veniva attuata per formare un'intera struttura martensitica. Si otteneva facilmente in acciai a basso tenore di carbonio (detti appunto temprabili) o in acciai di piccole dimensioni. La scarsa conoscenza degli effetti di alcuni elementi leganti sulla temprabilità dell'acciaio limitava la tempra completa a queste sole categorie.

## ➤ Tempra lenta

Indica una tempra non abbastanza veloce da evitare la parziale decomposizione della martensite in perlite e/o bainite. Dopo averla effettuata rimaneva quindi una struttura mista che ne abbassava la durezza ma che al contempo ne diminuiva la fragilità. Per ottenerla, l'acciaio veniva immerso in olio o acqua bollente invece che in acqua fredda. La tempra dunque non era abbastanza veloce da produrre una intera struttura martensitica, ma rimaneva una miscela tra martensite, perlite e/o bainite.

## ➤ Tempra interrotta

Dopo essere stato scaldato sul fuoco di forgia, l'acciaio veniva immerso in acqua per alcuni secondi dopodiché veniva rimosso e poi ritemperato. Si otteneva una struttura mista simile alla tempra lenta.

## ➤ Tempra con rinvenimento (bonifica)

L'acciaio precedentemente temprato veniva sottoposto ad un lento riscaldamento in forno fino a temperature inferiori all'  $A_{c1}$  (es.  $350 [^{\circ}C] \div 400 [^{\circ}C]$ ) e mantenuto per un certo periodo di tempo a tale temperatura. Dopodiché veniva lasciato raffreddare lentamente in aria. In base alle caratteristiche resistenziali che si volevano ottenere, variava la temperatura di rinvenimento ( $T_R$ ). In particolare, al variare di  $T_R$  avvengono le seguenti alterazioni microstrutturali:

- $T_R \geq 80 [^{\circ}C]$ : il carbonio fuoriesce dalla Martensite per diffusione andando a liberare le lacune ottaedriche che precedentemente occupava, rilassando meccanicamente il reticolo martensitico fino a trasformarlo in una struttura cubica a corpo centrato che prende il nome di *Martensite Rinvenuta*. Il carbonio diffuso tende a decorare le dislocazioni e si deposita sui bordi delle placche o dei geminati della martensite, rimanendo in posizione interstiziale;
- $100 [^{\circ}C] \leq T_R \leq 200 [^{\circ}C]$ : il carbonio espulso dalla martensite per diffusione concorre con il Fe a generare una nuova fase, il carburo  $\epsilon (F_{2+3}C)$ , di aspetto aghiforme e dimensione nanometrica, che si va a depositare soprattutto sulle interfacce delle placchette o dei geminati di Martensite.
- $200 [^{\circ}C] \leq T_R \leq 400 [^{\circ}C]$ : Si forma la cementite a morfologia aciculare e l'austenite residua si trasforma in bainite, miscela meccanica di ferro  $\alpha$  e carburo  $\epsilon$  (o di cementite se la trasformazione avviene a circa  $300 [^{\circ}C]$ );
- $450 [^{\circ}C] \leq T_R \leq 650 [^{\circ}C]$ : L'austenite residua si trasforma in martensite e i carburi di cementite tendono a diventare globulari.

In generale, si otteneva un abbassamento della saturazione del carbonio e il metallo diventava meno duro, grazie anche all'annichilimento delle dislocazioni stimolato dalle alte temperature.

### ➤ Tempra a tempo

L'acciaio veniva raffreddato nel liquido di raffreddamento e poi rimosso dopo un prefissato numero di secondi. Il calore residuo dello stesso portava ad un processo successivo autorinvenimento. Si otteneva una struttura di martensite rinvenuta e fasce di bainite.

## 2.4.2 Ricottura

La ricottura è un trattamento che ha lo scopo di riportare l'acciaio in un stato prossimo a quello di equilibrio strutturale e/o meccanico, perso a causa di altri trattamenti termici o meccanici subiti in precedenza. La ricottura può essere di tre tipi:

- **Ricottura di Lavorabilità**

Lo scopo è quello di rendere l'acciaio più dolce e quindi facilmente lavorabile. Viene eseguita riscaldando l'acciaio ad una temperatura di circa 600 [°C]÷700 [°C] (in generale 30 [°C]÷40 [°C] sotto l'Ac<sub>1</sub> o di poco superiore) con un mantenimento di circa 2÷4 ore a tale temperatura seguito da un raffreddamento lento in forno o in aria calma. La maggior lavorabilità è dovuta ad una trasformazione della morfologia della fase cementitica da lamellare a parzialmente globulare per coalescenza (Figura 13), provocando un abbassamento di durezza della struttura ferritico-perlitica. La globulizzazione della cementite si può ottenere anche mediante un rinvenimento prolungato al di sotto della Ac<sub>1</sub> a partire da una struttura martensitica.

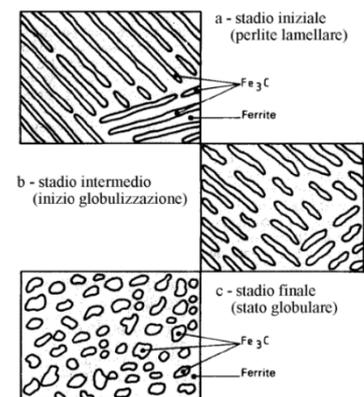


Figura 13 Globulizzazione della cementite.

- **Ricottura di Distensione**

Lo scopo è quello di ridurre o annullare le tensioni residue provocate ad esempio da deformazioni a freddo. L'acciaio viene inizialmente riscaldato e mantenuto ad una temperatura di circa 600 [°C]÷700 [°C] per qualche ora e successivamente raffreddato lentamente fino a 400 [°C] in forno e poi in aria.

- **Ricottura di ricristallizzazione**

Ha lo scopo di modificare la dimensione dei grani dell'acciaio sfruttando l'energia di meccanica immagazzinata durante una deformazione a freddo. La temperatura di riscaldamento e il tempo di mantenimento dipendono dalla dimensione del grano che si vuole ottenere. In generale, una temperatura di ricottura maggiore o un tempo di mantenimento maggiore o ancora un incrudimento basale minore portano a dei grani mediamente più grandi (Figura 14).

Un acciaio allo stato ricotto viene descritto con buon'approssimazione dal diagramma Fe-C [1].

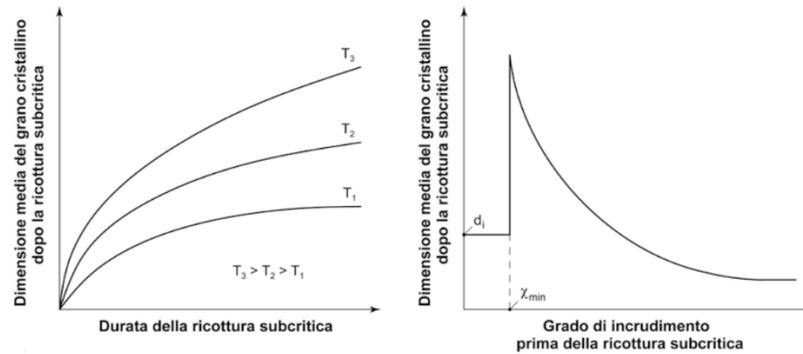
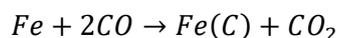


Figura 14 Andamento della dimensione media del grano cristallino dopo la ricottura di ricristallizzazione in funzione della temperatura, della durata di mantenimento e del grado di incrudimento dell'acciaio [1].

### 2.4.3 Cementazione

La cementazione è un trattamento termico superficiale che consente di ottenere acciai a elevata durezza superficiale dal cuore tenace. La temperatura di cementazione odierna è di qualche decina di gradi sopra l' $A_3$  per promuovere una maggiore solubilità del carbonio e una sua più veloce diffusione.

Nel Medioevo, la cementazione era solitamente applicata per trattare l'acciaio dolce ricavato dai basso fuochi, che conteneva una percentuale di carbonio troppo bassa per giustificare un impiego come utensile o arma da taglio. L'acciaio veniva inizialmente riscaldato fino a 900 [°C] o poco più e la sua superficie veniva ricoperta con carbone di legna polverizzato o con polveri di altre sostanze carburanti (Figura 16). L'alta temperatura e la lunga permanenza consentiva al carbonio di entrare nel ferro (fase  $\gamma$ ) sottoforma di cementite (Figura 15) attraverso un'atmosfera cementante di monossido di carbonio, secondo la reazione chimica:



La profondità di cementazione variava da un minimo di 0.5 mm ad un massimo di 1.5 [mm] con dipendenza dal tempo e dalla temperatura di esposizione e il contenuto di carbonio poteva aumentare fino ad un massimo del 1.2% [5]. Oggigiorno è noto che, con un tempo di permanenza di 3,5 [ore] a 900 [°C], si ottiene uno stato cementato di 1 [mm] [6].

Questo procedimento era estremamente complesso e la sua riuscita dipendeva gran parte dall'abilità e dall'esperienza dell'artigiano.

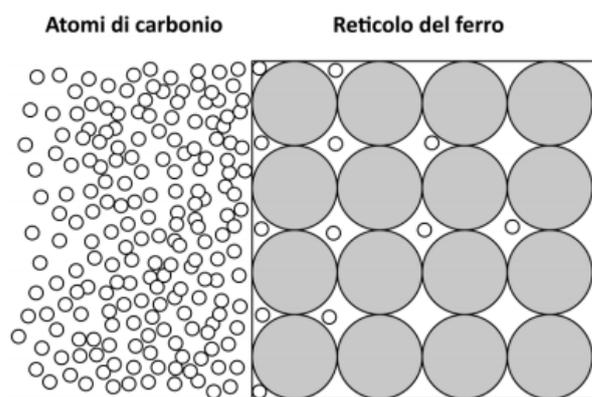


Figura 15 Processo di diffusione o adsorbimento del carbonio più piccoli (bianchi) all'interno del reticolo di atomi di ferro di dimensione maggiore (grigi), lungo l'interfaccia [1].

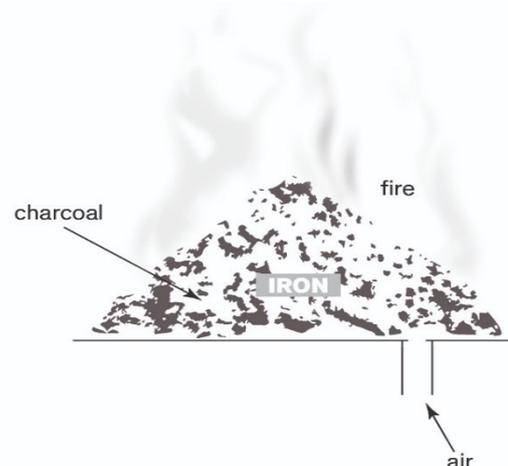


Figura 16 Concept dell'antico processo di cementazione dell'acciaio.

## 2.4.4 Bollitura

Era una tecnica che permetteva di saldare due pezzi di metallo di differente percentuale di carbonio attraverso una martellatura a caldo. I due pezzi venivano portati, con il fuoco di forgia, ad una temperatura tale da permettere il raggiungimento dello stato pastoso e poi venivano ribattuti insieme per il periodo necessario a consentire l'interdiffusione atomica, cioè al passaggio di atomi tra un acciaio e l'altro per diffusione. La temperatura necessaria alla saldatura dipendeva dal tipo di acciaio e solitamente diminuiva all'aumentare della concentrazione di carbonio ( $T=1250$  [°C] per acciai dolci, con colore giallo). Per evitare l'ossidazione in corso di lavorazione e mantenere il contatto tra i due metalli, venivano poste sostanze quali argilla, borace o sabbia sulla linea di saldatura. La sabbia alle alte temperature si combinava con le impurità e formava una scoria superficiale di silicati che impediva l'ossidazione. Spesso, per evitare la diffusione del carbonio tra i due pezzi di acciaio, la saldatura poteva essere effettuata a temperature più basse o per un tempo minore. Non era poco frequente trovare coltelli o altri manufatti ottenuti saldando il ferro battuto con l'acciaio per rendere più duro il tagliente.

Quando il ferro battuto veniva scaldato per essere saldato con l'acciaio, l'arsenico proveniente dal carbon fossile utilizzato si accumulava nello strato esterno del ferro e lasciava delle strisce bianche di saldatura dovute ad una patina di ferro arsenico intrappolata. Per le spade veniva utilizzata una tecnica chiamata "acciaio a pacchetto" (Figura 17), dove si disponeva un pacchetto di strati alternati di acciaio e ferro battuto che veniva successivamente scaldato e martellato (Fig.17 [1]) per saldare gli strati assieme e ottenere la diffusione del carbonio dall'acciaio al ferro dolce (Fig.17 [2]) di una certa quantità desiderata. La barra stratificata ottenuta veniva poi tagliata (Fig.17 [3]) e ripiegata su se stessa (Fig.17 [4]) per iterare il processo.

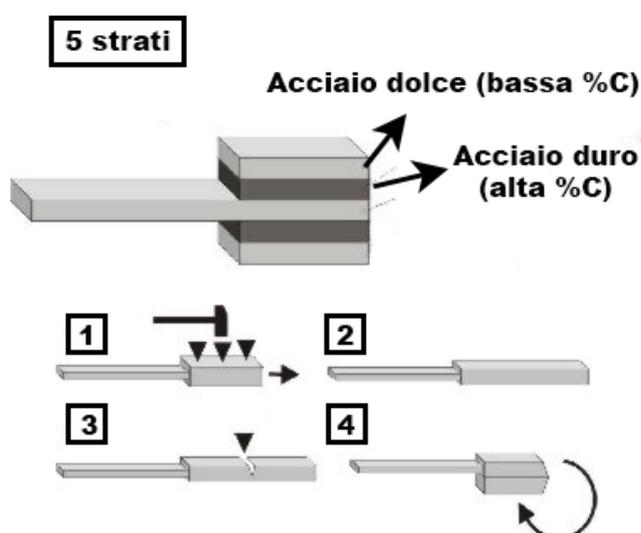


Figura 17 Esempio di saldatura a 5 strati; (1) riscaldamento e martellatura; (2) stratificazione; (3) taglio della barra; (4) ripiegamento su se stessa.

Riassumendo, due acciai saldati assieme per bollitura possono essere individuati micrograficamente da brusche variazioni delle percentuali di carbonio o di dimensioni dei grani in prossimità di una interfaccia di ossidi e scorie intrappolate (linea di saldatura) contornata da bande di inclusioni uniformemente orientate. Se invece la saldatura fosse stata meticolosa, con l'impiego di sostanze disossidanti, la linea di saldatura sarebbe poco visibile e apparirebbe discontinuità cristallina dovuta ai due acciai diversi, contornata da inclusioni allungate nel verso di saldatura.

## 2.4.5 Rivettatura

Era un procedimento meccanico utilizzato per assemblare due pezzi di acciaio insieme. Sulle parti da collegare era ricavato un foro attraverso il quale veniva fatta passare una piccola barra di metallo le cui estremità venivano deformate martellandole a caldo o a freddo.

### 3. Diagramma Fe-C (Richiami)

Questo capitolo ha lo scopo di fornire i concetti di massima per la comprensione della parte del diagramma Fe-C riguardante gli acciai, necessaria ad introdurre le trasformazioni dell'acciaio e i trattamenti termici ad esso applicabili [1].

Prima di addentrarsi nel concetto di lega occorre partire da alcune considerazioni inerenti al ferro puro. Gli atomi di ferro non si disperdono caoticamente nello spazio ma seguono un certo ordine definito dalla cella elementare che costituisce il cristallo.

Essendo il ferro un metallo polimorfo, la forma della cella elementare e quindi la disposizione atomica all'interno dipende fortemente dalla temperatura. Le forme che la cella assume vengono chiamate **forme allotropiche** [1]:

- **Ferro  $\alpha$  (o Ferro  $\delta$ )**  
Cella elementare cubica a corpo centrato (C.C.C)

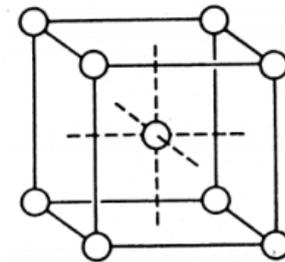


Figura 18 C.C.C. [1].

- **Ferro  $\gamma$**   
Cella elementare cubica a facce centrate (C.F.C)

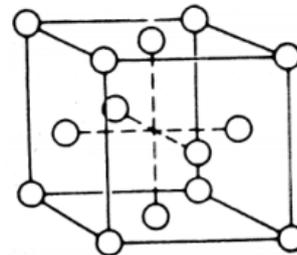


Figura 19 C.F.C. [1].

Dunque il ferro cristallizza sempre nel sistema "cubico" ma gli atomi cambiano la loro disposizione interna. In *Figura 18* si nota la presenza di otto atomi sui vertici e uno al centro. Nella *Figura 19*, invece, gli atomi sono disposti oltre che sui vertici anche al centro delle sei facce del cubo. La prima distinzione tra le due forme allotropiche si può fare in base alla densità atomica. Di fatto, nel C.C.C gli atomi appartenenti all'unica cella sono la metà di quelli contenuti all'interno del C.F.C.. Pertanto, il C.F.C è leggermente più denso rispetto al primo. Inoltre, note le diagonali che collegano due atomi, è possibile stabilire geometricamente che la cella C.F.C occupa un volume maggiore nello spazio rispetto alla C.C.C.

Un altro aspetto da considerare è la presenza di spazi liberi all'interno della cella, detti "interstizi". Riferendosi alle lacune tetraedriche e ottaedriche si nota che, nonostante il C.F.C. possieda uno spazio libero di volume maggiore rispetto a quella del C.C.C, quest'ultimo garantisce comunque un maggior numero di interstizi complessivi a disposizione (C.C.C = 6 lacune ottaedriche + 12 tetraedriche, C.F.C= 4 lacune ottaedriche + 8 lacune tetraedriche).

Questo aspetto risulta fondamentale per giustificare la differente solubilità del carbonio all'interno del ferro al variare della temperatura. Nel *ferro  $\gamma$*  (C.F.C), le lacune di maggior dimensione permettono un'agevole posizionamento di atomi di carbonio al contrario del *ferro  $\alpha$*  (C.C.C). Tale solubilità dipende non solo dalla struttura cristallina ma anche dalla temperatura. Per fare un confronto, a 727°C la solubilità di carbonio nel *ferro  $\gamma$*  è del 0,77% rispetto al valore quasi nullo (0,02%) del *ferro  $\alpha$* .

In *Figura 20* sono illustrate le trasformazioni allotropiche dovute ad un lento riscaldamento del ferro. Il passaggio da *ferro  $\alpha$*  a *ferro  $\gamma$*  avviene a temperatura costante (912 [°C]) con assorbimento di calore dall'ambiente circostante così come il passaggio da *ferro  $\gamma$*  a *ferro  $\delta$*  (1394 [°C]). Le trasformazioni in seguito a raffreddamento invece avvengono con cessione di calore verso l'ambiente. Si possono individuare quattro punti critici indicanti le temperatura alla quale si verificano le trasformazioni allotropiche:

- $A_3$  : Ferro  $\alpha$   $\rightarrow$  Ferro  $\gamma$
- $A_4$  : Ferro  $\gamma$   $\rightarrow$  Ferro  $\delta$
- $T_f$  : Temperatura di fusione (1538°C)

I pedici "c" ed "f" indicano rispettivamente che le trasformazioni hanno avuto luogo in fase di riscaldamento o di raffreddamento.

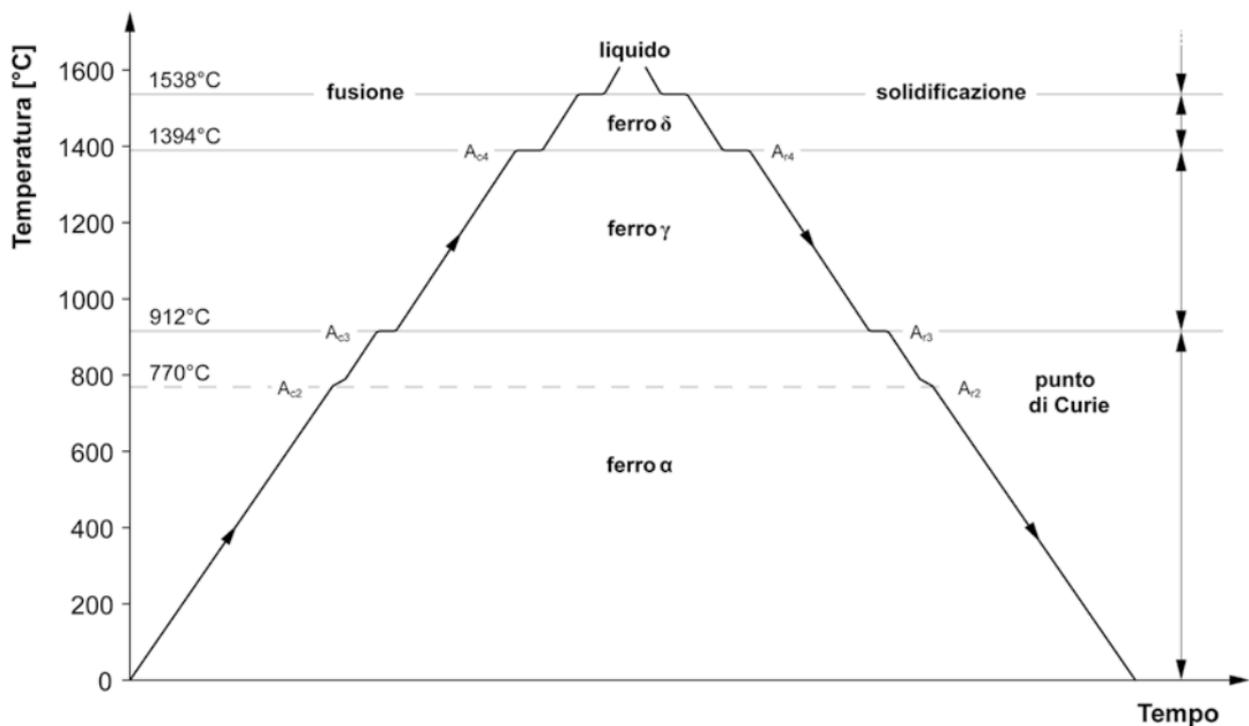


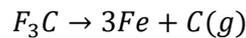
Figura 20 Punti critici in corrispondenza delle trasformazioni allotropiche del ferro [1].

Il reticolo cristallino, formato da celle elementari ripetute nello spazio, contiene sempre dei difetti che provocano un disordine locale. Tali difetti possono essere distinti in [1]:

- **Difetti di punto (adimensionali)**
  1. **Vacanze:** Si concretizzano in zone di reticolo prive di atomi che provocano una distorsione dello stesso a causa dello spostamento di compensazione degli atomi circostanti .
  2. **Atomi Sostituzionali:** è un difetto che nasce quando uno o più atomi del reticolo vengono sostituiti con atomi di altri elementi con dimensione simile ai primi . Esempi ne sono il manganese ( $R_{Mn} = 0,126 [nm]$ ) e il silicio ( $R_{Si} = 0,117 [nm]$ ) nel ferro ( $R_{Fe} = 0,124 [nm]$ ).
  3. **Atomi Interstiziali:** è un difetto dovuto all'inserimento di atomi esterni al reticolo dentro agli interstizi delle celle elementari che lo costituiscono. È possibile solo quando questi atomi esterni sono più piccoli di almeno un ordine di grandezza rispetto a quelli del reticolo. Avviene ad esempio tra ferro e ossigeno ( $R_O = 0,066 [nm]$ ) o ferro e carbonio ( $R_{C} = 0,077 [nm]$ ). Il ferro dà origine quindi a composti interstiziali come carburi ( es.  $Fe_3C$ ), nitruri (es.  $Fe_4N$ ), solfuri (es.  $FeS$ ) e ossidi (es.  $FeO$ ).
  
- **Difetti di linea**
  - **Dislocazioni:** sono discontinuità del reticolo sempre presenti e si formano durante sollecitazioni meccaniche, trattamenti termici o durante il processo di solidificazione. Esempi di dislocazioni sono quelle a spigolo, concretizzate nella mancanza di un semipiano all'interno del reticolo, o a vite, caratterizzate dalla rotazione di parte del reticolo rispetto a quello circostante. Entrambe portano a delle distorsioni del reticolo cristallino.
  
- **Difetti di superficie**
  - **Bordo di Grano:** un policristallino come l'acciaio, è formato da grani cristallini nucleati e accresciuti durante il processo di solidificazione che racchiudono un reticolo di atomi uniformemente orientato. Ogni grano possiede dunque un suo orientamento diverso da quello dei grani circostanti. La zona di separazione tra due grani con orientamento diverso, che rappresenta una transizione tra i due orientamenti, non può che avere un aspetto assetto irregolare creando localmente una distorsione del reticolo detto Bordo di Grano.
  
- **Difetti di volume.**
  - **Microvuoti o macrovuoti:** sono difetti tridimensionali dovuti alla mancanza di un blocco consistente di atomi dal reticolo cristallino. I macrovuoti a differenza dei microvuoti, non necessitano di un microscopio per essere osservati. Fanno parte di questa categoria le cavità di ritiro dovute alla solidificazione, le porosità causate da bolle gassose intrappolate nel metallo in solidificazione e le cricche.
  - **Inclusioni:** sono aggregati di natura ceramica (metallo + non metallo) con struttura reticolare differenti da quella circostante. Possono essere "*endogene*" se si generano internamente attraverso i processi di riduzione o desolfurazione, come nel caso dei solfuri, ossidi o nitruri, oppure "*esogene*" se provengono dall'esterno e vengono intrappolate nel metallo che solidifica come le scorie. Hanno entrambe un effetto molto negativo poiché costituiscono punti di innesco di cricche.

L'acciaio, lega Fe-C, è ottenuto attraverso l'introduzione di atomi di carbonio all'interno del reticolo del ferro, in posizione interstiziale. Si parla di acciai quando il contenuto in carbonio nella lega è inferiore al 2,11%, altrimenti la lega prende il nome di Ghisa.

Il diagramma Fe-C mostrato in *Figura 21* è uno strumento comodo e approssimativo per descrivere la costituzione degli acciai ma solo quando la velocità di raffreddamento è sufficientemente piccola. Nella figura a è rappresentanto il diagramma metastabile. A differenza di un diagramma stabile, dove la fase ricca in carbonio che viene a formarsi prende il nome di Grafite, nel diagramma metastabile questa prende il nome di Cementite ( $Fe_3C$ ). Per gli acciai si fa sempre riferimento al diagramma metastabile. La cementite è detta fase metastabile perché tende in un tempo molto lungo a decomporsi in ferro e carbonio grafitico secondo la reazione chimica:



Il limite superiore del diagramma Fe-C è dettato da una percentuale in carbonio del 6,69%, percentuale stechiometrica di carbonio nella cementite. Un'altra peculiarità del Diagramma Fe-C è che mostra una solubilità del Carbonio all'interno dell'acciaio liquido del 6,69% quando questa nella realtà è limitata al 5%.

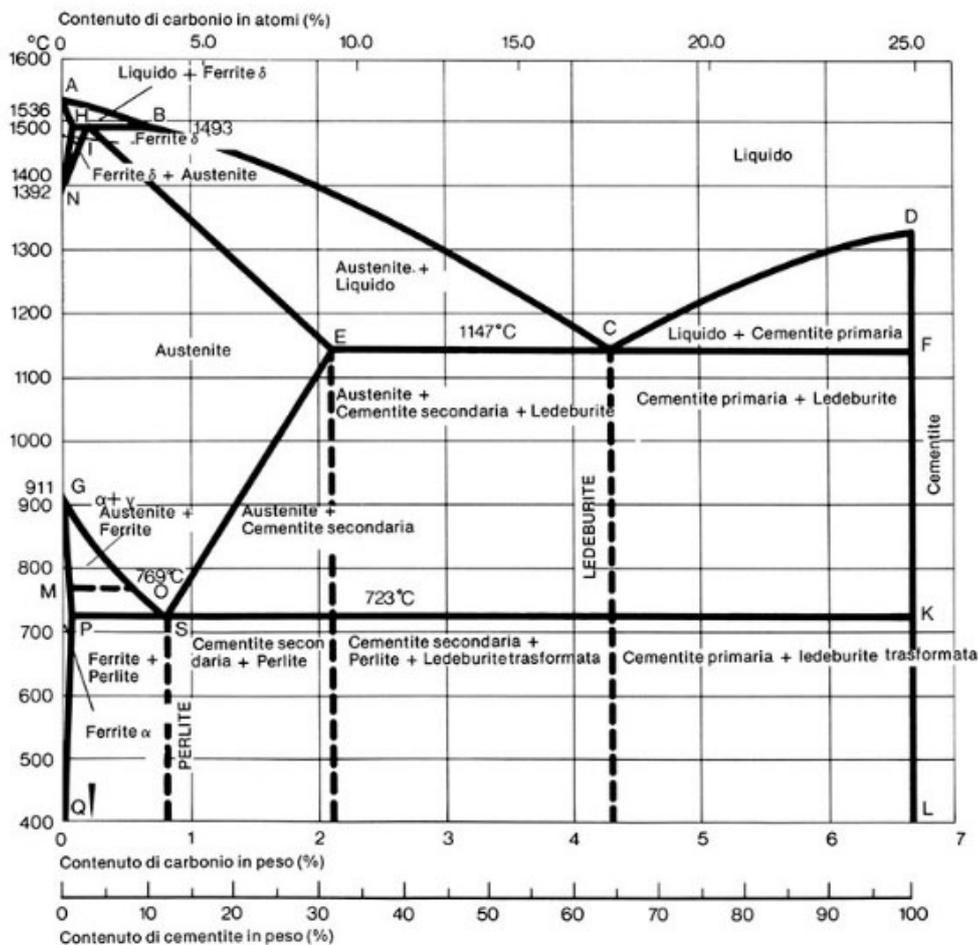


Figura 21 Diagramma Fe-C metastabile [3].

Gli acciai si distinguono in 3 categorie in base alle caratteristiche del loro raffreddamento:

- Acciai Ipoeutetoidici ( $C < 0,77\%$ );
- Acciai Eutetoidici ( $C = 0,77\%$ );
- Acciai Ipereutetoidici ( $0,77\% < C < 2,11\%$ ).

Inoltre, in base al loro tenore di carbonio si possono classificare:

- Acciai Dolci ( $0.10\% \div 0.25\%$ )
- Semiduri ( $0.25\% \div 0.75\%$ )
- Duri ( $0.75\% \div 1.35\%$ )
- Durissimi ( $> 1.35\%$ )

Le trasformazioni dallo stato liquido allo stato solido degli acciai sono unicamente descritte attraverso il diagramma metastabile rappresentato e si formalizzano in quattro fasi:

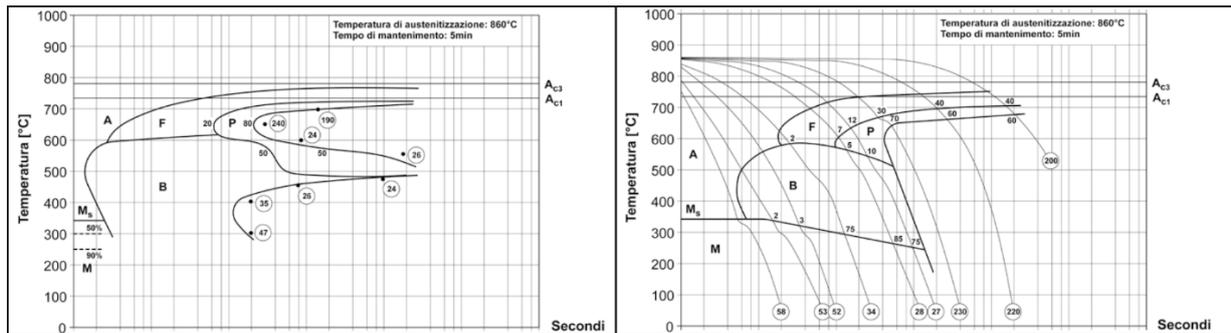
- **Fase  $\alpha$  (ferrite  $\alpha$ ):** Soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro  $\alpha$  (C.C.C con solubilità max 0,02%).
- **Fase  $\gamma$  (Austenite):** Soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro  $\gamma$  (C.F.C con solubilità max 2,11%).
- **Fase  $\delta$  (ferrite  $\delta$ ):** Soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro  $\delta$  (C.C.C con solubilità max 0,1%).
- **Cementite:** Composto interstiziale a reticolo ortorombico.

Ogni fase possiede una sua modalità di aggregazione. La ferrite  $\alpha$  e l'austenite presentano grani omogenei, mentre la perlite, composto bifasico ferrite  $\alpha$ -cementite, presenta grani lamellari con lamelle di ferrite e cementite alternate. La cementite invece si aggrega in placchette sul bordo di grano dei cristalli.

I punti critici vengono indicati con le lettere:

- $A_1 = 723^\circ\text{C}$ : punto di trasformazione eutetoidica da austenite in perlite durante il raffreddamento o viceversa durante il riscaldamento;
- $A_2 = 769^\circ\text{C}$ : punto di Curie di trasformazione del ferro da ferromagnetico a paramagnetico;
- $A_3$ : Temperatura di trasformazione allotropica  $\gamma \rightarrow \alpha$  durante il raffreddamento o  $\alpha \rightarrow \gamma$  durante il riscaldamento che varia a seconda del contenuto in carbonio (da  $723^\circ\text{C}$  a  $911^\circ\text{C}$ );
- $A_4$ : temperatura di trasformazione allotropica  $\gamma \rightarrow \delta$ ;
- $A_6$ : temperatura di transizione solido-liquido.
- $A_{c1}$ : temperatura alla quale, durante un riscaldamento, la perlite si trasforma in austenite eutetoidica.
- $A_{c3}$ : temperatura alla quale, durante un riscaldamento, la lega ipoeutettoide termina la trasformazione in austenite (temperatura di Austenizzazione).
- $A_{ccm}$  = temperatura alla quale, durante un riscaldamento, un acciaio ipereutettoide termina la trasformazione in Austenite.
- $A_{r1}$  = temperatura alla quale, durante un raffreddamento, l'Austenite divenuta eutetoidica si trasforma in Perlite.
- $A_{r3}$  = temperatura alla quale, durante un raffreddamento, l'Austenite di un acciaio Ipoeutettoide inizia ad emettere cristalli di Ferrite  $\alpha$ .
- $A_{rcm}$  = temperatura alla quale, durante un raffreddamento, l'Austenite di un acciaio ipereutettoide inizia ad emettere cristalli di Cementite secondaria.

Quando le trasformazioni sono particolarmente veloci, come avviene in alcuni trattamenti termici, non è più possibile fare affidamento al diagramma Fe-C per determinare la struttura finale. Si fa riferimento quindi ad altri tipi di grafici che riportano in ordinata la temperatura e in ascissa il tempo in scala logaritmica e che partono da una temperatura tale da avere la completa formazione in austenite ( $A_{c3}$ ). Prendono il nome di Curve di Trasformazione Isoterma (T.T.T.) e Anisoterma (C.C.T) dell'austenite e sono uniche per il tipo di acciaio e dunque per la composizione chimica che lo caratterizza. In generale, quasi tutti gli elementi di lega (compreso il carbonio) comportano ritardi nella trasformazione dell'austenite con spostamento delle curve a destra. In *Figura 22* sono riportati alcuni esempi.



*Figura 22* Esempio di curve TTT ( a sinistra) e CTT ( destra) di un acciaio EN 42CrMo4 (0,38%C; 0,23%Si; 0,64%Mn; 0,019%P; 0,013%S; 0,99%Cr; 0,08%Ni; 0,16%Mo; 0,17%Cu; <0,01%V) [1].

In queste curve compaiono due tipi di strutture di non equilibrio quali [1] [7]:

- **Bainite:** è una struttura bifasica che si forma a temperature inferiori a 550 [°C] costituita da fase  $\alpha$  e cementite (o carburo  $\epsilon$ ) con cui, a differenza della perlite, forma un aggregato non lamellare. Si distingue in “*bainite superiore*” e in “*bainite inferiore*” in base alla temperatura di formazione. La bainite superiore (400 [°C]÷550 [°C]) è composta da aghi di ferrite proiettati verso l'interno del grano austenitico e separati da lunghe particelle di cementite (o carburo- $\epsilon$ ) orientate nella medesima direzione. La bainite inferiore (250 [°C]÷400 [°C]) è composta da sottili aghi di ferrite (più fini del caso precedente) in cui sono disperse particelle di carburi orientate a 60° rispetto alla direzione dell'ago ferritico. La bainite è generalmente più dura e duttile della perlite a causa delle dislocazioni presenti. Si forma in un intervallo di temperatura presente sulle curve T.T.T. e C.C.T. delimitato da Bainite Start (Bs) e Bainite Finish (Bf).
- **Martensite:** è una soluzione solida interstiziale sovrassatura di carbonio nel ferro tetragonale a corpo centrato la cui forma è dovuta alla distorsione della cella elementare cubica a corpo centrale dell'austenite a causa della eccessiva presenza di carbonio. Ha origine in un intervallo di temperature presente sulle curve T.T.T. e C.C.T. chiamate Martensite Start (Ms) e Martensite Finish (Mf). La sua durezza dipende dal contenuto in carbonio e aumenta con esso. È l'unico costituente che non deriva da nucleazione o accrescimento, ma semplicemente dal congelamento della struttura austenitica di cui conserva il grano. La temperatura di chiamate *Martensite Start* è influenzata dalla composizione chimica dell'acciaio e si abbassa secondo la formulazione:

$$M_s = 521 - 353\%C - 225\%Si - 24\%Mn - 27\%Ni - 18\%Cr - 26\%Mo$$

Le trasformazioni di fase possono essere di due tipi [7]:

- **Trasformazioni Ricostruttive**

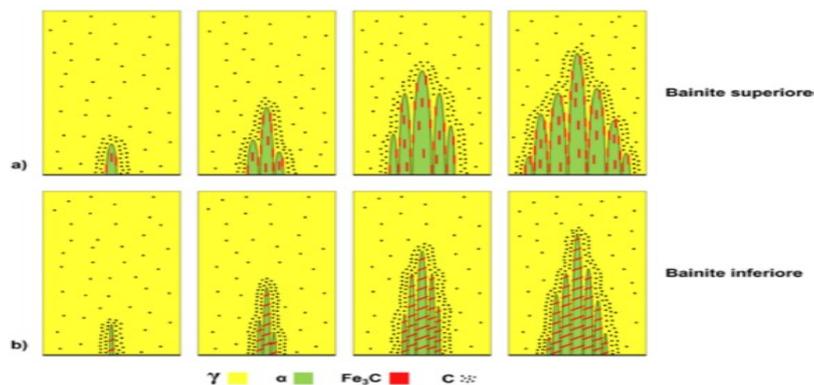
Sono trasformazioni con diffusione che non conservano l'ordine atomico della fase madre ma ne conservano la forma.

- **Trasformazioni Displasive**

Sono trasformazioni prive di diffusione che conservano l'ordine atomico della fase madre ma non la forma. La crescita dei nuovi cristalli viene limitata dai bordi di grano già presenti.

Nella maggior parte dei casi la nuova fase si forma sui bordi di grano della vecchia, zona in cui gli atomi posseggono legami meno forti con la struttura circostante, e procede per nucleazione e accrescimento. Di seguito ne verranno riportati alcuni esempi [1] [7]:

- La **Bainite** deriva da una trasformazione displasiva dell'austenite, governata dalla diffusione del carbonio. La sua formazione avviene a partire dai bordi di grano austenitici e procede in modi differenti in base alla % di carbonio e alla temperatura di formazione (*Figura 23*). L'alta temperatura stimola una maggior diffusione di carbonio, comunque limitata rispetto alla temperatura a cui avviene la trasformazione perlitica, e consente la completa espulsione dei carburi da parte del cristallo ferritico (**bainite superiore**). Con una bassa temperatura, invece, la mobilità del carbonio è ulteriormente limitata e quindi parte di esso rimane all'interno del singolo cristallo di ferrite come precipitato (**bainite inferiore**). La presenza di precipitati di carburi conferisce alla bainite inferiore una resistenza meccanica maggiore rispetto alla superiore. In generale, la bainite presenta una durezza tra i 300 [HV] e i 650 [HV];



*Figura 23 Formazione della bainite superiore (a) ed inferiore (b) a partire dai bordi di grano austenitici per nucleazione e accrescimento [1].*

- La **Martensite**, come la bainite, si deriva da una trasformazione displasiva a partire dall'austenite ma senza alcuna diffusione di carbonio, che rimane sovrassaturo all'interno del reticolo C.F.C dell'austenite a causa del rapido raffreddamento imposto. Ciò non permette la formazione della fase  $\alpha$  con reticolo C.C.C ma porta ad una struttura tetragonale a corpo centrato (T.C.C), derivata dalla distorsione reticolare del C.C.C in una direzione e causata dalla presenza degli atomi di carbonio intrappolati al suo interno;

- La **Perlite** si forma dall'austenite attraverso una trasformazione ricostruttiva che si sviluppa dal bordo di grano austenitico (Figura 24) e tale trasformazione è governata dalla diffusione di carbonio. Si concretizza in grani a lamelle alternate di ferrite e cementite. Quando la fase  $\gamma$  si trasforma in fase  $\alpha$  durante un raffreddamento, la solubilità del carbonio inizia a crollare e il carbonio comincia ad addensarsi in alcune zone (sottoforma di cementite) e ad impoverirne altre (con formazione di ferrite). Se la trasformazione avviene ad alta temperatura, il carbonio è più libero di diffondersi e forma una *perlite grossolana*, costituita da una distanza interlamellare abbastanza ampia, mentre se la trasformazione avviene a temperature più basse, la diffusione del carbonio è più limitata e non è in grado di percorrere grosse distanze formando in questo caso *perlite fine* (piccola distanza interlamellare). La durezza della perlite va dai 200 [HV] ai 250 [HV] ed è funzione della distanza interlamellare. Più la distanza è piccola, maggiore sarà la durezza microstrutturale;

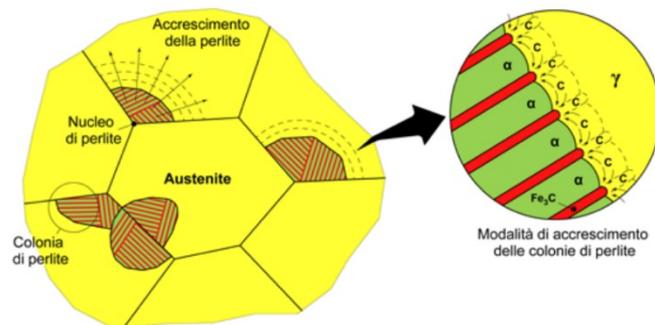


Figura 24 Meccanismo di nucleazione e crescita della perlite per diffusione del carbonio [1].

- La **Ferrite** si forma, negli acciai ipoeutettoïdici, prima della perlite ed è una trasformazione ricostruttiva. Deriva dalla variazione di solubilità di carbonio nella fase  $\gamma$  e nuclea sul bordo di grano austenitico (ferrite allotriomorfa) o più raramente all'interno del grano stesso a partire da difetti interni (ferrite idiomorfa) come mostrato in Figura 25. I grani possono essere equiassici o allungati in una direzione per effetto di deformazioni a freddo. Negli acciai ipoeutettoïdici è possibile ritrovare un'ulteriore morfologia della ferrite, di aspetto aciculare, chiamata **Ferrite di Widmanstatten**, la cui origine è dovuta ad una trasformazione displasiva dell'austenite in seguito a rapidi raffreddamenti a partire da temperature abbastanza elevate oppure ad una trasformazione displasiva di austenite originariamente a grana grossa. La durezza varia dai 60 [HV] ai 100 [HV] ma con un efficiente affinamento del grano può anche raggiungere i 250 [HV].

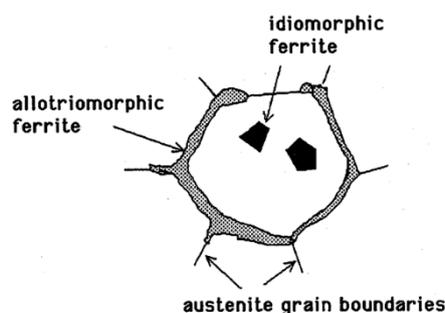


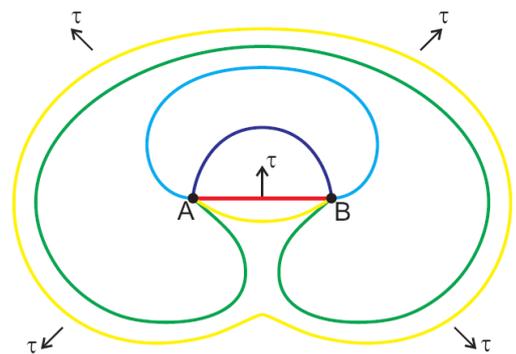
Figura 25 Illustrazione della formazione di ferrite idiomorfa e allotriomorfa a partire dal grano austenitico [7].

## 3.1 Meccanismi di Rafforzamento

La deformabilità di un acciaio dipende dalla mobilità delle dislocazioni all'interno del reticolo cristallino. Più le dislocazioni sono libere di muoversi, più l'acciaio risulta deformabile. Al contrario, impedire alle dislocazioni di muoversi significa aumentare durezza e resistenza meccanica, cioè il massimo sforzo che è in grado di sopportare prima della rottura. Esistono cinque meccanismi principali che possono essere applicati per rafforzare un acciaio [1] [6]:

- **Rafforzamento per incrudimento**

Si basa sull'ostacolare il moto delle dislocazioni aumentando la loro densità per mezzo di una deformazione plastica a freddo. Di fatto, deformare il metallo comporta un movimento delle dislocazioni e un loro aumento numerico. Quando il difetto di linea incontra un ostacolo come un bordo di grano o una impurezza, secondo il meccanismo di Frank-Read mostrato in *Figura 26*, sotto un continuo sforzo di taglio esterno inizia ad incurvarsi fino ad avvolgersi su se stesso creando una nuova dislocazione. Ad un certo punto l'aumento di dislocazioni diventa così consistente che queste tendono ad ostacolarsi a vicenda riducendo la loro mobilità e richiedendo una sforzo di taglio maggiore per poter essere mosse.



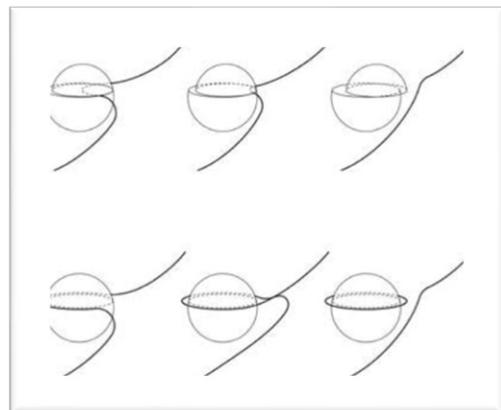
*Figura 26* Meccanismo di Frank-Read.

- **Rafforzamento per soluzione solida**

Si basa sull'ostacolare il moto delle dislocazioni attraverso campi di tensione provocati da atomi estranei che possono essere interstiziali o sostituzionali. L'incremento della resistenza meccanica dipende dalla quantità dell'elemento di lega introdotto ma anche dalla sua dimensione atomica. Gli atomi interstiziali provocano un effetto più marcato rispetto ai sostituzionali poiché inducono delle perturbazioni del reticolo maggiori.

- **Rafforzamento per precipitazione**

La presenza di una seconda fase di dimensioni nanometriche presente nella matrice metallica agisce ostacolando il moto delle dislocazioni e promuovendone la moltiplicazione. I precipitati possono essere coerenti con il reticolo, ovvero avere un reticolo con lo stesso orientamento di quello circostante, oppure possono essere incoerenti nel caso contrario. Nel primo caso la dislocazione subisce un rallentamento mentre taglia la particella di precipitato in due parti secondo il meccanismo di Friedel-Fleischer, mentre nel secondo caso la dislocazione non può attraversare direttamente il precipitato ma si moltiplica secondo il meccanismo di Orowan (*Figura 27*).



*Figura 27* Ostacolo al moto delle dislocazioni secondo il meccanismo di Friedel-Fleischer in alto e Orowan in basso [1].

- **Rafforzamento per bordo di grano**

I bordi di grano sono zone di disordine che ostacolano il moto delle dislocazioni. Più numerosi sono i bordi di grano (grani di piccole dimensioni), maggiore sarà la resistenza meccanica. All'interno di un grano le dislocazioni si muovono seguendo l'orientazione del reticolo e sono costrette a boccarsi in corrispondenza del bordo di grano, quando tale orientazione comincia a variare. Il grado di rafforzamento è dato dalla formulazione di Hall-Petch:

$$\sigma_{HP} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Con "k" dipendente dal materiale, "d" diametro medio del grano e " $\sigma_0$ " la sollecitazione minima necessaria a far muovere le dislocazioni. Tale formulazione è valida solo fino a dimensioni sulla decina di  $\mu m$  al di sotto del quale la resistenza meccanica comincia a diminuire.

- **Rafforzamento per trasformazione martensitica**

Le elevate caratteristiche meccaniche della Martensite indicano la presenza di numerose barriere per le dislocazioni. La percentuale in volume di martensite che viene a formarsi non dipende dal tempo ma unicamente dalla temperatura ed è valutabile dall'equazione di Koistinen e Marburger:

$$f_v = 1 - e^{\beta(M_s - T)}$$

In base alla % di Carbonio può assumere due morfologie diverse [6] (Figura 28-Figura 29):

- Lath Martensite con ( $C < 0,5\%$ , formata da grande densità di dislocazioni);
- Plate Martensite ( $C > 1\%$ , formata da una struttura finemente geminata).

L'ostacolo alle dislocazioni è rappresentato nel primo caso prevalentemente dalle dislocazioni già presenti (incrudimento) mentre nel secondo caso dai bordi di grano fittissimi dei geminati [1].

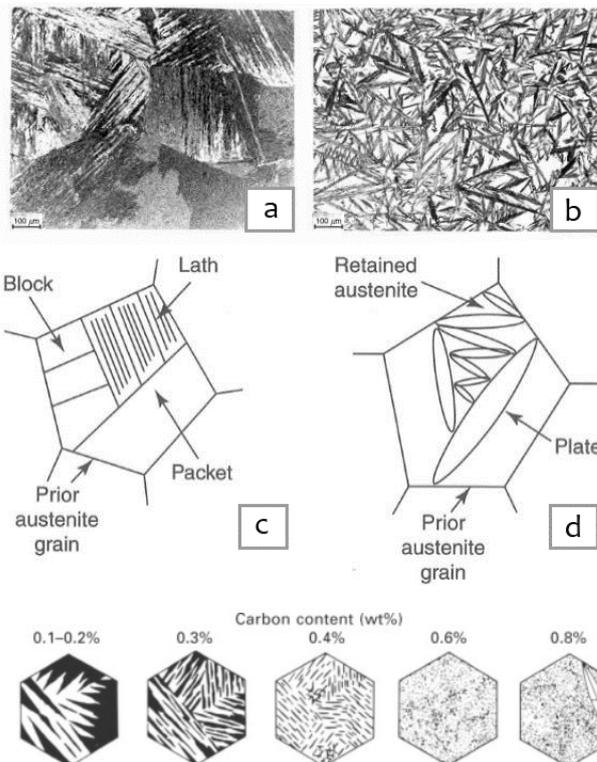


Figura 28 Microstruttura di una lath martensite (a) e della plate martensite (b) vista al microscopio; diagramma schematico della morfologia della lath martensite (c) e della plate martensite (d) nel grano austenitico. Si nota come nella lath martensite sono presenti dei pacchetti di piccole placchette stratificate e lunghe, separate da bordi di grano a basso angolo. La densità delle dislocazioni è uguale a quella degli acciai fortemente deformati, pari a circa  $10^9 - 10^{10} [mm^{-2}]$ . Nella plate martensite, invece, le placchette sono fatte di una coppia di geminati molto fini dello spessore di qualche decina di nanometri.

Figura 29 Variazione della morfologia della martensite in base alla % di carbonio.

## 4. Armi da tiro

Per comprendere meglio i motivi che portarono alla realizzazione di dardi di balestra con fattezze differenti rispetto a quelle d'arco, bisogna analizzare il funzionamento delle due armi da tiro e la loro struttura per porli successivamente a confronto.

### 4.1 L'arco

L'arco è una delle armi più antiche che l'uomo abbia costruito. Inizialmente usato per la caccia, divenne presto uno strumento di guerra e continuò ad essere parzialmente utilizzato anche dopo l'introduzione di armi da fuoco efficienti.

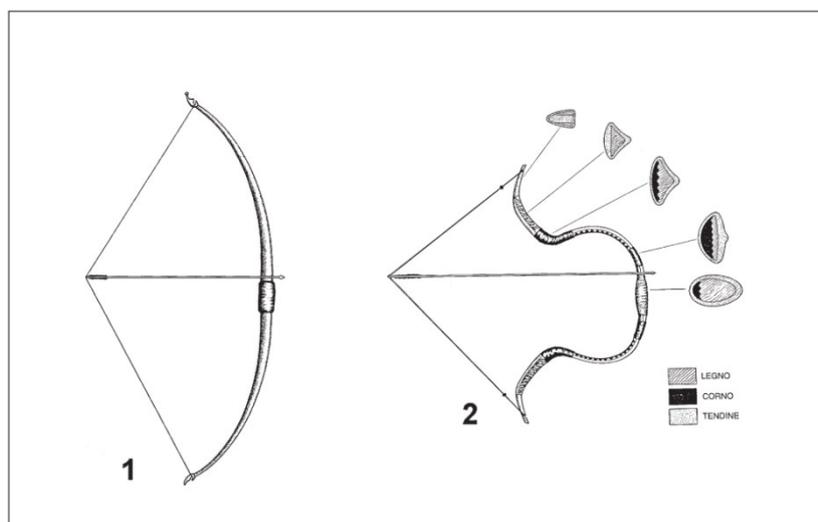
Durante l'epoca post-medievale, vennero utilizzati sostanzialmente due tipi di archi [8] [9] [15]:

- Archi Semplici;
- Archi Compositi.

I primi erano formati da un unico pezzo di legno ricurvo, sufficientemente flessibile, con corde applicate alle sue estremità. Il legno da cui era ricavato doveva essere particolarmente elastico, perciò si preferiva utilizzare legni a fibre lunghe e compatte come quello di tasso, che spesso rappresentava il legno di prima scelta.

L'arco composito, come suggerisce il nome, era formato dall'insieme di più legni assemblati tra loro. Sul ventre dell'arco (parte rivolta verso l'arciere), era applicata una lamina di corno che ne aumentava la resistenza a compressione, mentre il dorso (parte esterna) veniva rinforzato da uno strato di tendini che ne aumentavano la resistenza a trazione.

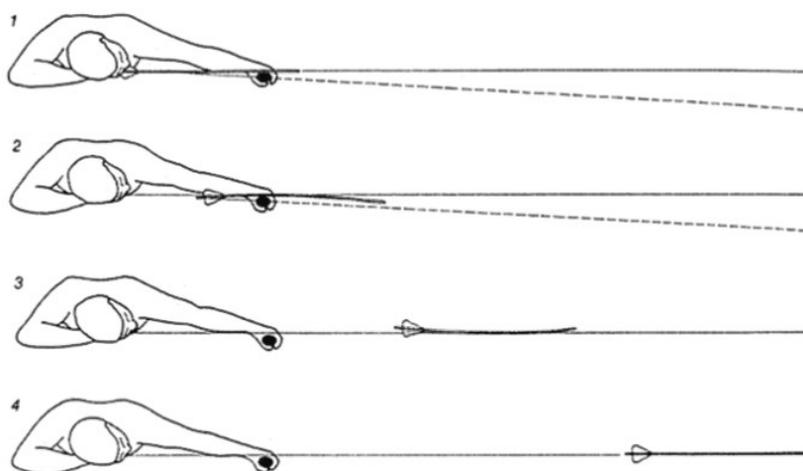
La presenza di più legni rendeva l'arco composito meno vincolato alla resistenza intrinseca di un solo materiale come avveniva per l'arco semplice. Ciò permetteva di superare il limite di potenza da tiro di quest'ultimo. In *Figura 30* sono illustrati i due tipi di arco prima esposti.



*Figura 30 (1) Arco Semplice; (2) Arco Composito [8].*

A differenza delle balestre, l'uso dell'arco richiedeva grosse abilità da parte dell'arciere. Le frecce dovevano essere necessariamente costituite da un materiale tale da renderle flessibili. Dal concetto di "paradosso dell'arciere" (*Figura 31*) si viene a conoscenza di un problema relativo alla traiettoria percorsa dalla freccia, rispetto alla direzione di mira imposta dello scoccatore. Vi era, infatti, una deviazione dovuta al fatto che, al momento dello scocco, la corda spostava la parte posteriore della freccia (cocca) verso il centro dell'arco portandola su una traiettoria diversa da quella voluta. Per evitare questa deviazione era necessaria una leggera flessione della freccia [15]. L'asta utilizzata doveva dunque possedere una flessibilità dipendente dalla potenza dell'arco e dal peso di quest'ultima.

Poiché il peso della freccia risiedeva prevalentemente nella sua punta, la realizzazione di punte di freccia doveva essere molto più accurata e quindi più costosa rispetto a quelle dei dardi da balestra che si vedranno non presentare tale problema.



*Figura 31 (1) Fase di mira; (2) Momento dello scocco; (3) Flessione in volo; (4) Stabilizzazione dopo un transitorio pendolatorio [15].*

## 4.2 La balestra

La balestra può essere considerata come un'evoluzione dell'arco. Di fatti, rispetto a quest'ultimo, permette di ottenere gittate e precisioni nettamente più elevate pagandone però una perdita di frequenza di tiro. Ciò le rendeva utilizzabili solo in contesti in cui era disponibile una sorta di riparo che il balestriere poteva usare durante il processo di ricarica.

### 4.2.1 Tipi Di Balestra

A livello strutturale, la balestra più semplice (*Figura 32*) era costituita da 5 parti [9] [13]:

- **Staffa**, per la messa in tensione della corda;
- **Arco**, posizionato in direzione orizzontale;
- **Noce**, ovvero un risalto ferma corda in acciaio (*Figura 33*);
- **Teniere**, che fungeva da supporto per l'intera struttura;
- **Leva di scatto** o grilletto.

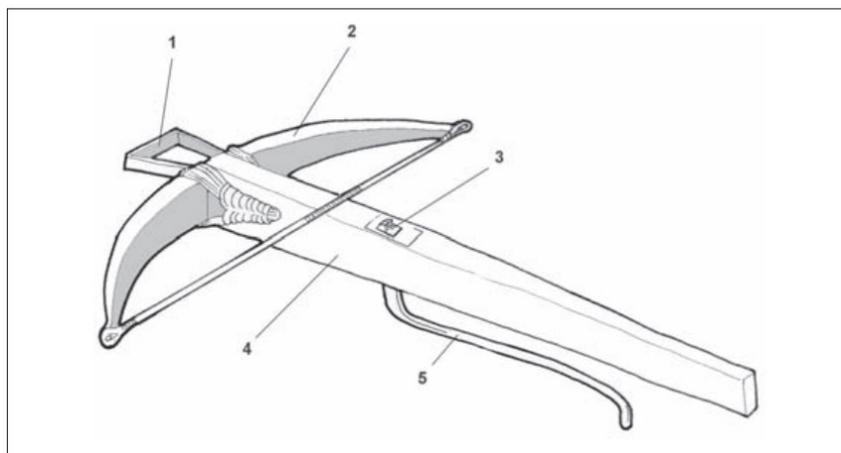


Figura 32 Parti di balestra (1) Staffa; (2) Arco; (3) Noce; (4) teniere; (5) Leva di scatto [9].

L'arco da balestra poteva essere semplice o composito e con l'evolversi della potenza da tiro la corda diveniva così rigida da necessitare di meccanismi di tensionatura anch'essi più potenti.

I tipi di balestre presenti durante l'era Medievale e Post-medievale si differenziavano per il tipo di potenza (proporzionale alla sua dimensione) e prendevano il nome dal genere di dispositivo di messa in tensione che doveva essere utilizzato. Tali meccanismi permettevano di produrre un graduale aumento della tensione della corda senza eccessivi sforzi e di evitare bruschi strattamenti che potevano in qualche modo compromettere l'integrità della struttura. Di seguito ne verranno riportati alcuni esempi [16] [17]:

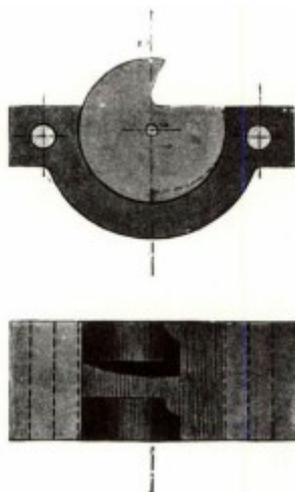


Figura 33 superficie della noce [16].

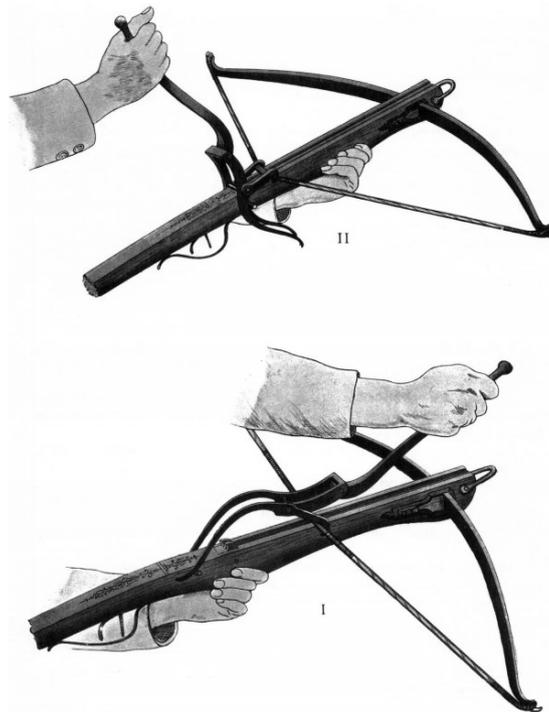
- **Balestre a Staffa**

La balestra a staffa fu una delle prime balestre utilizzate a scopo militare. La staffa aveva lo scopo di facilitare la messa in tensione dell'arco, permettendo di effettuarla in posizione eretta. In assenza di una staffa, infatti, il tiratore avrebbe dovuto sedersi e tirare la corda spingendo con i piedi sul ventre dell'arco. Entrambi i piedi venivano posti nella staffa per tenere ferma l'arma e con le mani il tiratore metteva in tensione la corda fino a fissarla su un intaglio praticato nella noce. Una volta poggiato il dardo sul fusto, attraverso l'azionamento del grilletto la corda veniva liberata dalla noce e impartiva energia cinetica al dardo stesso.

Il fatto che la corda potesse essere tesa manualmente era un chiaro indizio della bassa potenza di questa balestra, soprattutto se confrontata con quelle che prevedevano dispositivi di tensione meccanizzati.

- **Balestre a leva**

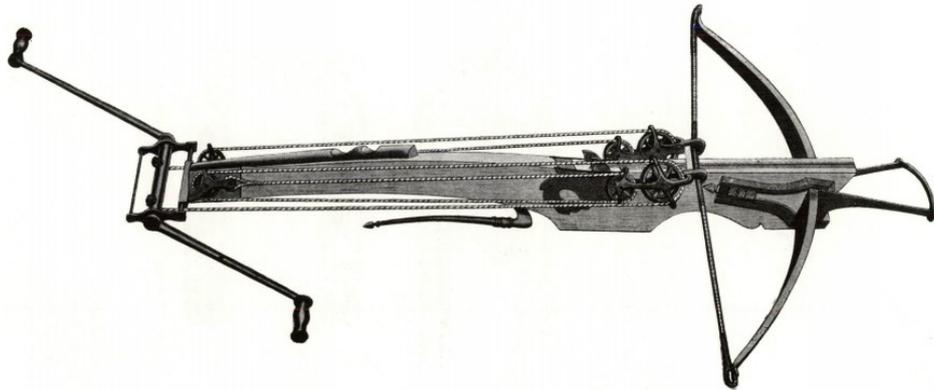
Questo tipo di balestra prevedeva un sistema di tensionatura della corda basato su una leva (*Figura 34*) agganciata alla corda maestra e incernierata al fusto. La presenza della leva permetteva di ottenere un drastico abbassamento della forza necessaria al tiratore per mettere in tensione la corda e fissarla sulla noce. Recenti esperimenti hanno dimostrato che è possibile sparare cinque dardi al minuto utilizzando questo sistema di messa in tensione. Ciò consentiva di aumentare moderatamente la frequenza di tiro.



*Figura 34 Meccanismo di messa in tensione di una balestra a leva [16].*

- **Balestre ad Argano**

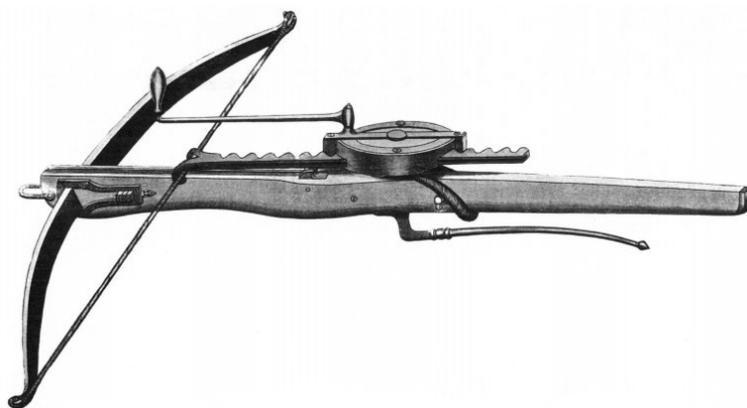
Questa balestra utilizzava un dispositivo di tensionatura della corda costituito da un argano (*Figura 35*) sulla parte posteriore del teniere. Portando in rotazione manualmente il tamburetto sul quale era avvolta una fune, era possibile esercitare la forza necessaria alla messa in tensione dell'arco senza alcuno sforzo da parte del tiratore. Queste balestre erano molto potenti e l'argano permetteva di portare la corda maestra alla noce in maniera fluida e rapida.



*Figura 35 Balestra ad Argano [16].*

- **Balestre a Martinetto**

Il martinetto (*Figura 36*) era il dispositivo di messa in tensione della corda più potente tra tutti quelli precedentemente elencati. Era però scarsamente utilizzato in ambito militare in quanto la realizzazione delle ruote dentate di una certa precisione necessitava di costi non trascurabili ma soprattutto era molto più lento e pesante di un argano o di una leva, quindi difficilmente trasportabile. Trovava invece largo utilizzo nelle balestre sportive con arco in acciaio. Girando la manovella del martinetto per un certo numero di volte, tramite un accoppiamento ruota-cremagliera, il crocco a due artigli trascinava la corda in direzione della noce fino al suo fissaggio.

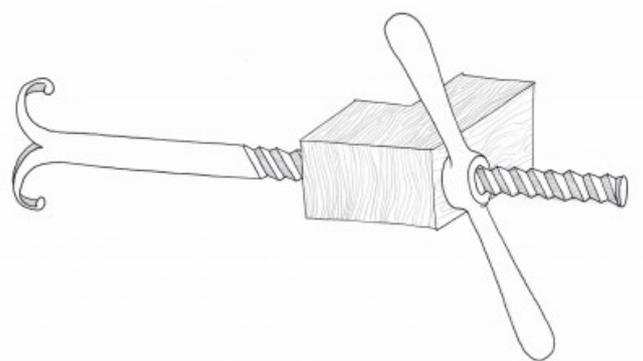


*Figura 36 Balestra a martinetto [16].*

- **Balestre a vite**

Tale meccanismo (*Figura 37*) è molto menzionato nei documenti risalenti al XIV secolo e veniva usato per la messa in tensione di corde di balestre leggere o di media potenza. Poteva essere inserito come meccanismo removibile oppure incorporato nella balestra stessa. La rapidità di ricarica dipendeva molto dal passo del filetto utilizzato. La scarsità di ritrovamenti di questo tipo di meccanismo pone ancora oggi molti dubbi sulla diffusione del loro impiego.

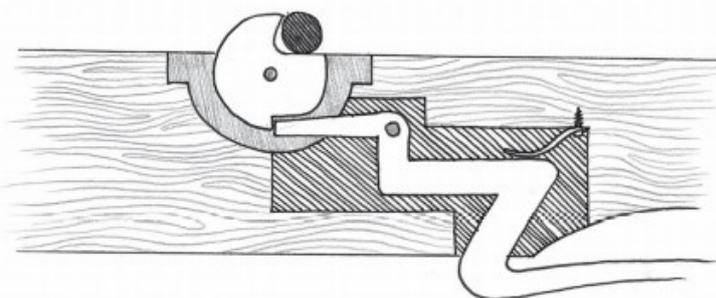
Il funzionamento era semplice: da un alloggiamento ricavato sul teniere passava un'asta filettata che presentava due artigli all'estremità necessari ad afferrare la corda. Sull'altra estremità vi era invece una valvola a rubinetto che veniva girata per permettere la rotazione della vite all'interno della madre vite e la movimentazione dell'artiglio. Una volta che la corda era stata trascinata sulla noce, il rubinetto era fatto girare dalla direzione opposta in modo che artiglio e asta filettata potessero essere rimossi [17].



*Figura 37 Meccanismo di tensione a vite [17].*

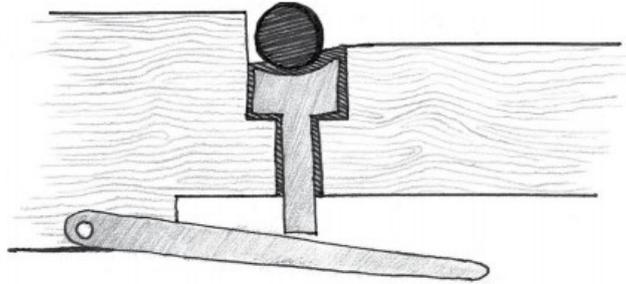
#### 4.2.2 Meccanismo di fermo e di sgancio

I tipici meccanismi di bloccaggio delle corde prevedevano quasi sempre l'utilizzo di una noce. Quest'ultima era sostenuta da una leva a zeta (*Figura 38*) che impegnava un dente sulla superficie inferiore della noce stessa. Quando il verrettone doveva essere scagliato, una leggera pressione del grilletto esercitata dal tiratore faceva ruotare la noce all'interno della scanalatura, liberando la corda. Le noci erano tipicamente fatte di ossa, corna o acciaio, materiali comunque resistenti alla forza di spinta della corda. La scanalatura praticata nel teniere nella quale alloggiavano era chiamata "sella". Di solito bastava il peso della leva per mantenere la noce in posizione ma per una maggiore sicurezza vennero aggiunti dei corni o molle in acciaio aventi lo stesso scopo.



*Figura 38 Tipico meccanismo di sgancio medievale con leva a zeta [17].*

Per le balestre leggere, poteva essere utilizzato un meccanismo più semplice. La corda veniva incastrata in una fessura trasversale praticata nel tenere e l'azionamento nel grilletto permetteva il sollevamento del piolo in legno su cui la corda tesa era poggiata, liberandola dalla fessura (*Figura 39*). Era un meccanismo molto popolare nell'uso civile ma mai utilizzato in ambito militare dove le forze in gioco erano troppo elevate per permettere al meccanismo di funzionare.



*Figura 39 Meccanismo di sgancio per balestre leggere [17].*

### 4.3 Confronto tra arco e balestra

Entrambe le armi si basano sulla conversione dell'energia elastica dell'arco, proveniente dalla messa in tensione della corda, in energia cinetica. In realtà diversi studi hanno dimostrato come l'arco messo in tensione non si comporta esattamente come una molla, seguendo la legge di Hooke, ma la relazione tra forza e allungamento presenta delle non linearità (Figura 40) [14].

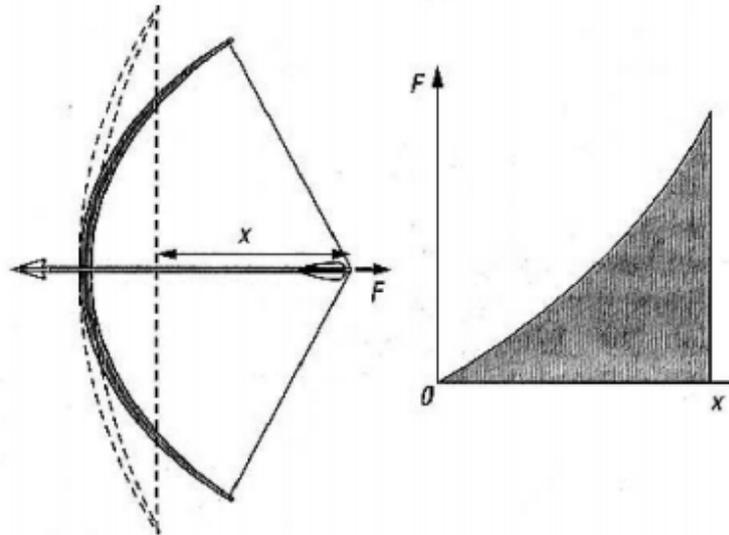


Figura 40 Curva sperimentale Forza-Allungamento [14].

L'utilizzo di balestre, soprattutto grazie alla presenza di guide praticate sul tenere, non presentava il problema dovuto al "paradosso dell'arciere" descritto precedentemente, a causa del quale le frecce dovevano essere sottoposte a flessione per evitare il contatto tra la corda e arco. La flessione della freccia in volo provocava un crollo delle sue caratteristiche aerodinamiche e un abbassamento del rendimento.

Inoltre, le balestre richiedevano meno esercitazione da parte dei soldati, essendo meccanizzate sia nella carica che nel tiro, e ciò si traduceva in minor costi di preparazione dell'esercito. La presenza di dispositivi di messa in tensione permetteva di esercitare forze maggiori rispetto a quelle manuali vincolate all'arco. Per contro, a differenza di quest'ultimo, l'uso della balestra erano limitato da una frequenza di tiro piuttosto bassa che permetteva il suo utilizzo solo in prossimità di ripari.

Dopo Leonardo, circa verso la fine del XVI secolo, la diffusione delle armi da fuoco portò al progressivo disuso generale delle armi da tiro, fino a limitare il loro impiego in ambiente marino (sulle navi da guerra) o nella cacciagione.

## 5. Dardi e Verrettoni

Dal capitolo precedente possono essere estrapolate tre caratteristiche principali riguardanti i dardi da balestra (Figura 41) [8] [9]:

- Si presentavano più corti e più rigidi rispetto alle frecce d'arco, data la non necessità di flessione in volo (paradosso dell'arciere);
- Assumevano forme e dimensioni più disparate in base all'armamento difensivo che avrebbero dovuto penetrare. Una balestra più grossa era in grado di sparare dardi più massivi;
- Il dardo più utilizzato in ambito militare, soprattutto nella Toscana Meridionale, era il cosiddetto "quadrello", che aveva una cuspidata a sezione quadrata grazie alla quale perforava facilmente gli anelli della cotta di maglia avversaria.

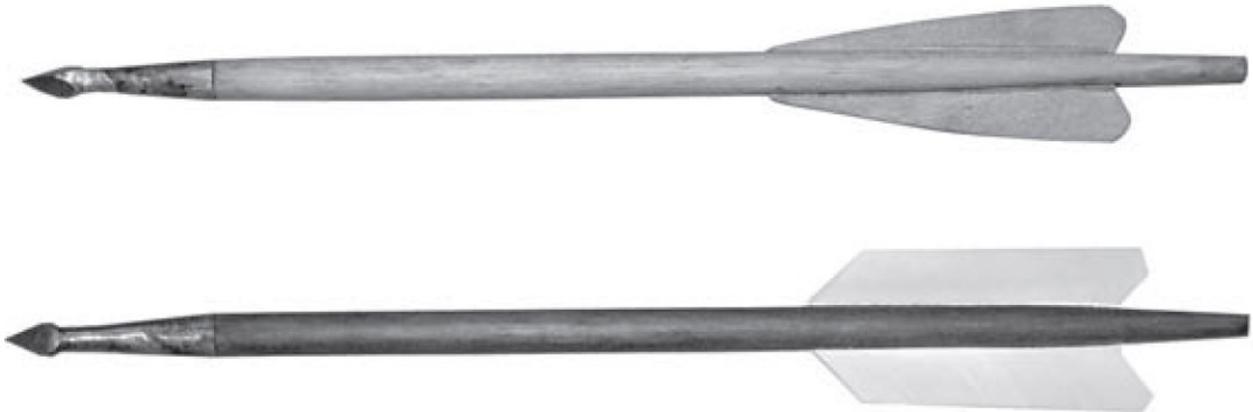


Figura 41 Riproduzione di due dardi da balestra realizzati da Fabio Gonnella e Daniele De Luca, esposti al Museo di Campiglia [8].

I quadrelli cominciarono ad assumere il vocabolo di "verrettoni" a partire dal XV secolo e in base alle loro dimensioni, e quindi al tipo di balestra che ne faceva uso, si distinguevano in due tipi[8]:

- Verrettoni Minuti (utilizzati nelle balestre portatili)
- Verrettoni Grossi (utilizzati nelle balestre da postazione, di dimensioni maggiori)

I verrettoni grossi per balestre da postazione avevano un costo maggiore rispetto ai verrettoni minuti, fino ad arrivare ad un prezzo di circa tre volte superiore. Ciò era dovuto, oltre alla quantità di acciaio utilizzato nella loro realizzazione, anche al prezzo delle aste che li componevano. Tali aste dovevano essere sia aguzzate che ferrate e quest'ultimo procedimento prevedeva un costo di quasi cinque volte superiore rispetto al primo.

## 5.1 Caratteristiche di un dardo da balestra

I dardi da balestra, nonostante la loro eterogeneità, mostravano alcune specifiche caratteristiche costruttive frequenti [8] [9] [15]:

- Erano formate da un'asta legno di circa 30-40 [cm], più corta rispetto a quella di una freccia d'arco, e da una punta in metallo che poteva essere più o meno estesa in base alla tipologia;
- Sulla parte posteriore venivano praticate delle scanalature per l'alloggio di alette (impennatura) che, unite all'accorciamento dell'asta, garantivano la stabilità in volo. Inoltre, la parte terminale (coda) presentava un assottigliamento laterale per consentire l'incastro nella fessura della noce;
- Erano caratterizzate da una sezione crescente dalla punta verso la coda (forma troncoconica);

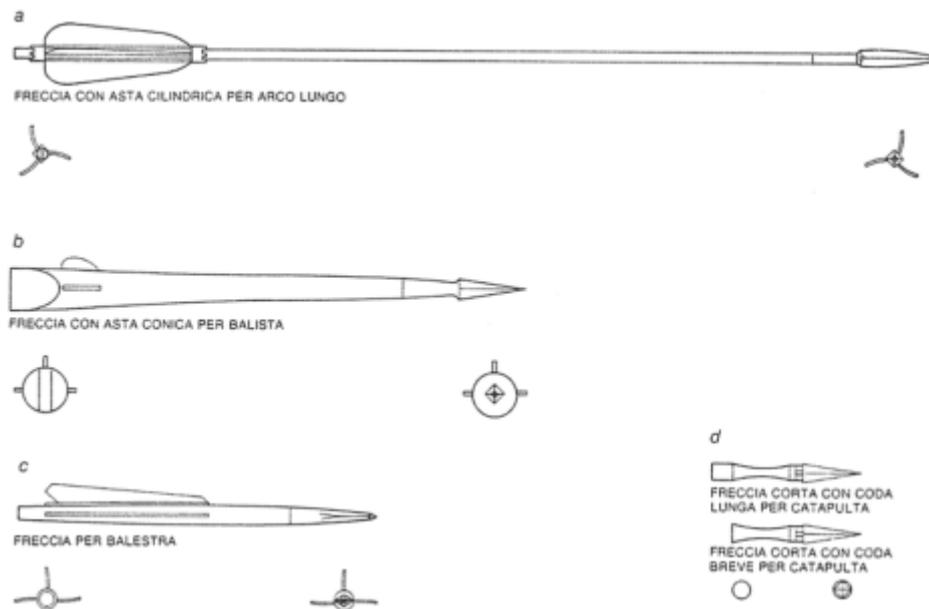
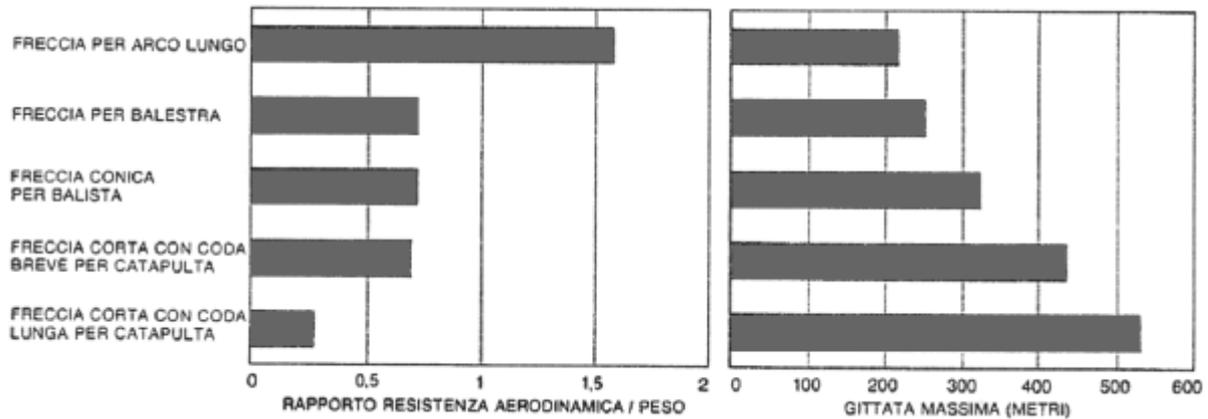


Figura 42 a) Freccia tipica per arco ad asta cilindrica; b) Dardo da balista romana ad asta troncoconica; c) Freccia tipica medievale per balestre; d) Frece da catapulta. In basso sono riportate le viste frontali di entrambi gli estremi [15].

Queste caratteristiche erano frutto di una serie di tentavi volti a migliorare la gittata del dardo e la sua potenza. Infatti, i progettisti del tempo non avevano alcuna conoscenza scientifica riguardo all'aerodinamicità del dardo che ora si sa essere collegata alla sua forma e dimensione. Di fatto, solo con le conoscenze odierne si è in grado di dimostrare che realizzando una superficie rastremata si ottiene una pressione più uniforme da parte dell'aria sulla superficie del dardo e che la corta lunghezza dell'asta permette di avere un flusso d'aria parallelo a tale superficie di carattere poco turbolento (quasi laminare), in grado di dissipare meno energia [15].

Allo scopo di determinare le caratteristiche aerodinamiche dei dardi, i cinque tipi di dardo mostrati in *Figura 42* sono stati sottoposti a delle prove aerodinamiche da Wade H. Hickman, basandosi su una velocità iniziale di  $80 \left[ \frac{m}{s} \right]$ , permettendo di realizzare gli istogrammi in *Figura 43* [15]:



*Figura 43* istogrammi relativi alla *Figura 42* [15].

Il primo istogramma si riferisce al rapporto tra la resistenza aerodinamica e il peso, scelto per tentare di rendere più confrontabili i risultati ottenuti. Il numeratore è collegato alla dispersione di energia mentre il peso del dardo è connesso all'energia che quest'ultimo è in grado di assorbire. Un basso rapporto è da ricondursi ad una elevata gittata.

I risultati dell'istogramma danno una conferma a quanto detto prima.

## 5.2 Formatura

La forgiatura di un verrettone partiva dal cuneo, ottenuto deformando plasticamente il massello o lingotto di ferro iniziale proveniente dal basso fuoco o dall'affinazione della ghisa d'altoforno, attraverso un'operazione di martellatura ripetuta a caldo, preriscaldando l'acciaio ad una temperatura di circa  $800 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$  (colore rosso ciliegia). Poteva seguire un trattamento termico di tempra con raffreddamento rapido, necessario a conferire durezza a parte della struttura.

La gorbia, ovvero il cono metallico cavo all'interno del quale veniva inserita l'asta di legno, era ottenuta invece martellando l'estremità opposta alla cuspidine fino ad appiattirla per poi piegarla attorno ad un cuneo di ferro fino ad avvolgerla su sé stessa e facendole assumere forma troncoconica cava (*Figura 44*) [9]. Il tutto avveniva ad una temperatura di circa  $1200 \text{ } [^{\circ}\text{C}] \div 1300 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$  (colore giallo splendente), necessaria per ottenere la saldatura dei due lembi opposti della gorbia per bollitura. Più di rado, invece, la gorbia veniva ottenuta per battitura, servendosi di un cuneo di ferro con il quale il metallo veniva spinto all'interno della base circolare della punta metallica cilindrica per realizzare la sede cava per l'asta.

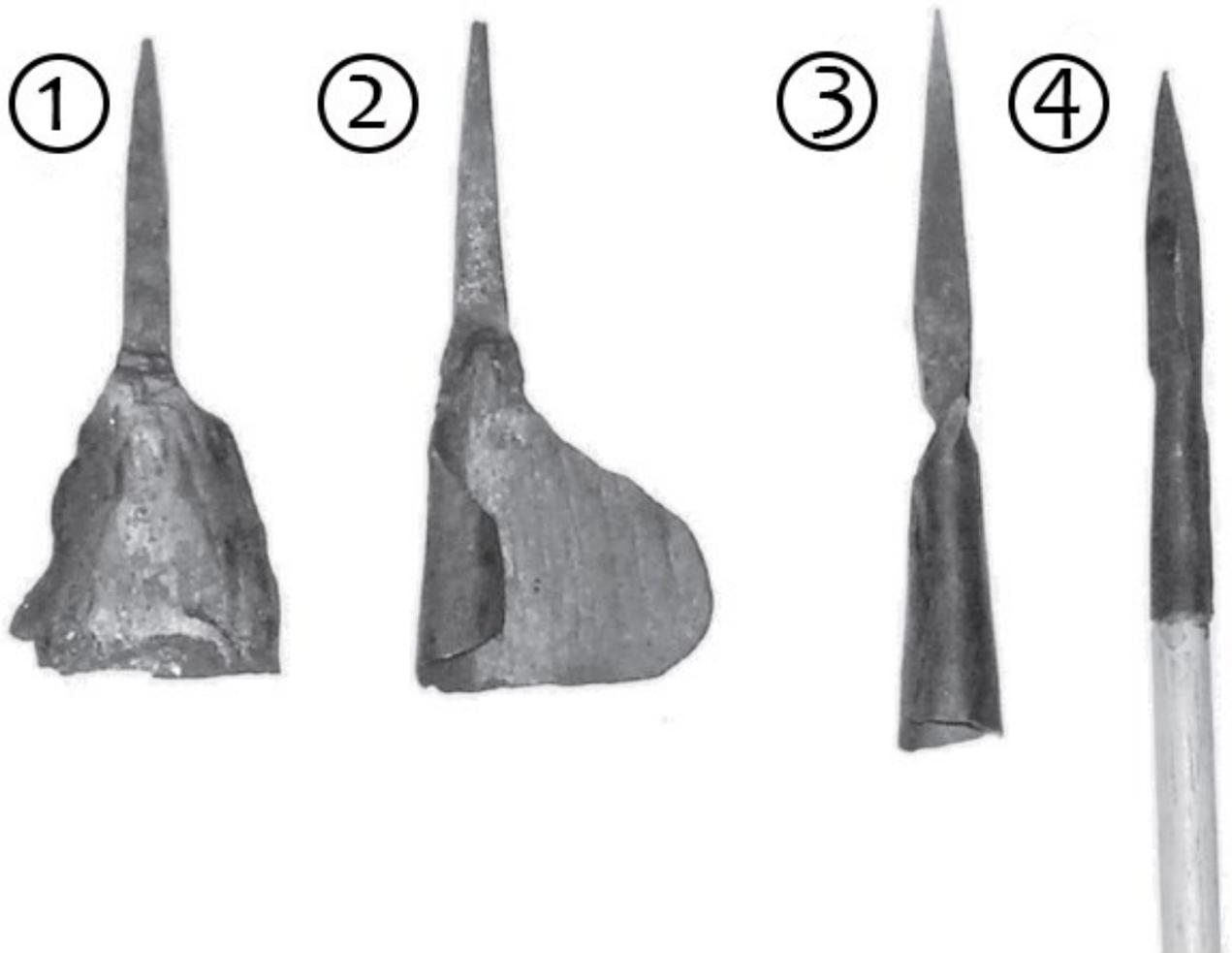


Figura 44 Passi necessari per la realizzazione della gorbia: (1) spianamento dell'estremità; (2) piegamento attorno ad un corpo conico; (3) formazione cavità conica; (4) inserimento asta [9].

Era perciò necessario un successivo processo di **limatura** del verrettone, atto ad eliminare l'eccesso di metallo prodotto dalla sovrapposizione delle due parti della superficie appiattita. Ultimata la limatura della coda era possibile inserire l'asta già aguzzata all'interno della gorbia per assemblare il prodotto (**ferratura**). Per aguzzare l'asta venivano utilizzate sostanze abrasiva prodotte dalla frantumazione di cocci di ceramica (**fase di aguzzatura**) [9].

L'operazione di fornitura delle alette all'asta lignea veniva chiamata **impennatura** (fletching) ed era di estrema importanza per la creazione di un dardo. Le alette potevano essere fatte in piuma di uccello, in pelle oppure in pergamena e venivano infilate all'interno di opportune sedi praticate sulla parte terminale dell'asta di legno con un certo orientamento [11] [17]. Nonostante la loro presenza servisse a stabilizzare la freccia impedendone la rotazione in volo, portava ad una resistenza aerodinamica non trascurabile. Alcuni registri storici ritrovati all'interno di castelli del Nord Italia, situati soprattutto in Toscana, riportano casi di impennature e ferrature realizzate con il sale e rifinite con una lima [9].

Di norma, l'impennatura, l'aguzzatura e la ferratura delle aste di legno non erano di competenza del fabbro, ma venivano affidate al ruolo di "**Mastro Fusaro**", abile artigiano del legno [9].

## 6. Analisi delle punte

Tale capitolo ha il compito di riproporre una campionatura tipologica applicata ad alcune punte metalliche prelevate rispettivamente da:

- Rocca San Silvestro, Campiglia Marittima (LI);
- Rocchette Pannocchieschi, Castel Di Pietra (GR).

Questo perché risulta fondamentale avere una base di confronto dimensionale e morfologica con le punte di balestra che verranno esaminate nella parte sperimentale della tesi.

Tali punte possono essere ritrovate in 3 contesti particolari:

- 1.** Disperse sulle mura o nelle loro vicinanze, probabilmente dovute a residui di guerra;
- 2.** Conservate in mazzi, in casse o in farette, per essere destinati ad un eventuale utilizzo futuro a breve o a lungo termine di carattere militare o civile;
- 3.** Provenienti da scavi o dal fondale marino.

Per la distinzione tra punte di freccia e punte di dardo è stato dato rilievo al diametro approssimativo della gorgia, che corrispondeva al diametro dell'asta di legno su cui erano applicate. Diametri minori di circa 11 [mm] sono stati interpretati come relativi a frecce d'arco, anche se quest'ultime potevano essere state fabbricate per essere scagliate da balestre leggere. I valori di peso e lunghezza sono stati ottenuti da una stima non attendibile al 100%, poiché lo stato di conservazione delle frecce era tale da esibire una superficie con notevole degrado e quindi influenzare profondamente queste le misurazioni. Le frecce esaminate sono state raggruppate in base alle loro caratteristiche, individuando delle categorie in base alla tipologia, rappresentate da una lettera dell'alfabeto scelta in modo convenzionale [9].

## 6.1 Punte per arco o balestre leggere (Tipi P, B ed H)

### ➤ TIPO P

Le frecce di questo tipo sono caratterizzate da una cuspide piramidale a sezione quadrata o romboidale. Si tratta di piccole punte dotate di codolo a sezione circolare che potevano essere utilizzate solo in armi da tiro di scarsa potenza, probabilmente un arco semplice. Il codolo veniva connesso all'asticina di legno attraverso un piccolo foro praticato nella stessa. Alcuni reperti presentano una cuspide deformata, probabilmente a causa dell'impatto (freccia scagliata).

### ➤ TIPO B

#### ***Variante B1***

A questo gruppo appartengono frecce lunghe e affusolate con cuspide bipyramidale a sezione quadrata (o romboidale) e gornia troncoconica.

#### ***Variante B2***

Le punte di freccia di questo gruppo si presentano lunghe e affusolate e con gornia troncoconica, come nella variante B1, ma la cuspide è piramidale. Sono meno funzionali in termini di penetrazione rispetto al tipo B1 ma risultano più facile da realizzare attraverso forgiatura.

Le punte di tipo B avevano, molto probabilmente, scopo militare, data la loro capacità di penetrare e rompere gli anelli di una cotta di maglia.

### ➤ TIPO H

Il gruppo H presenta punte con corpo molto lungo e sottile a gornia troncoconica, con piccola cuspide piramidale a sezione triangolare. Dato il corpo così sottile, erano piuttosto inefficaci contro le armature a piastra, diffuse nel XVI secolo.

## 6.2 Punte di balestra (Tipi Q, R e C)

### ➤ TIPO Q

Il gruppo Q presenta cuspidi bipyramidali a sezione quadrata o romboidale con gornia troncoconica, separata dalla prima tramite una riduzione di sezione. A differenza delle analoghe punte di freccia, queste sono molto più robuste e pesanti e presentano una cuspidi piuttosto allungata. Erano chiamati quadrelli o verrettoni.

### ➤ TIPO R

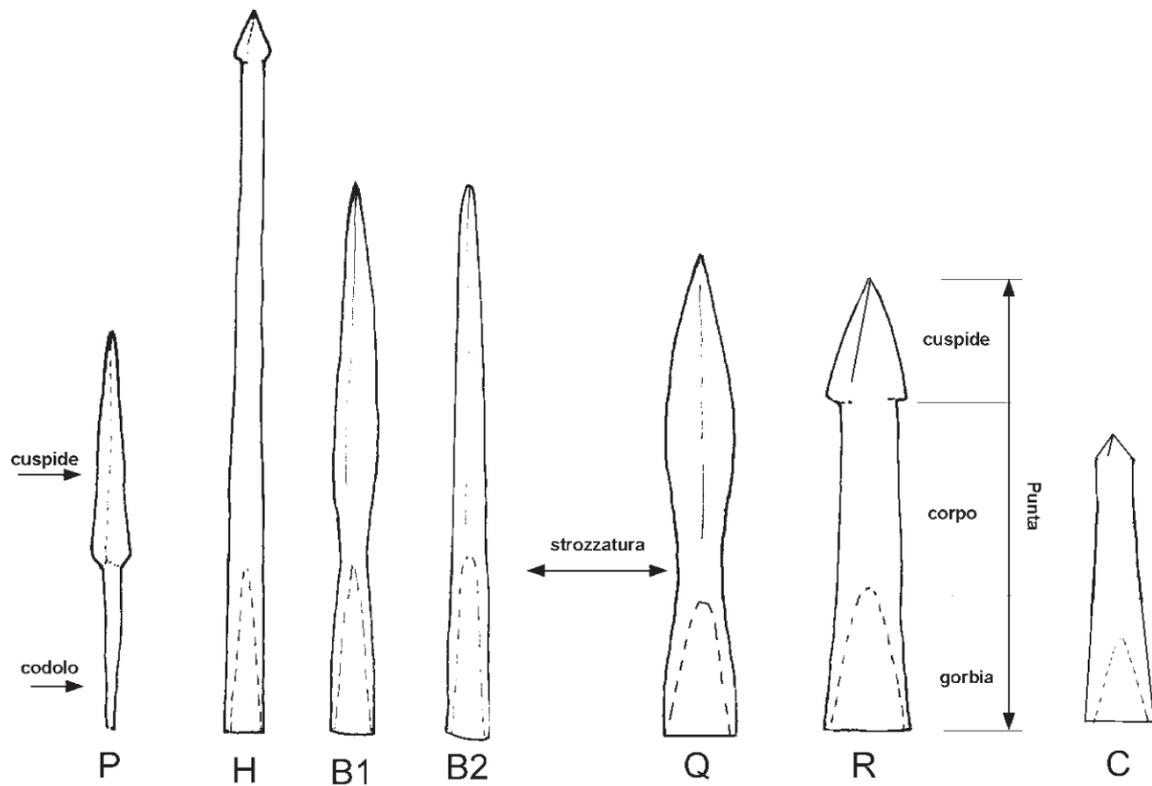
Caratteristica delle punte appartenenti al gruppo R è il consistente corpo centrale a sezione circolare tra cuspidi e gornia troncoconica. La cuspidi è a sezione triangolare ed è separata da quest'ultima da un piccolo restringimento alla gornia. Il Tipo R rappresenta un'evoluzione del tipo Q e risulta più ottimizzato per le balestre portatili a potenza maggiorata del XIV secolo. La presenza di un corpo centrale conferiva maggior massa all'oggetto, che allontanava la sezione più debole del dardo (la gornia) dal punto di impatto. Inoltre, una cuspidi a superficie minore riduceva l'attrito con l'aria, conferendo una maggior potere penetrante.

### ➤ TIPO C

Il tipo C è rappresentante delle punte di balestra con cuspidi piramidale a sezione triangolare e con gornia troncoconica molto ampia. A differenza del tipo R, non è presente alcun restringimento che separa cuspidi e gornia.

### 6.3 Tabella riassuntiva dei tipi individuati

In *Figura 45* sono riportati i tipi di punta discussi in questo capitolo.



*Figura 45* Riproduzione dei vari gruppi individuati [9].

# 7. Analisi Sperimentale delle punte da museo

## 7.1 Introduzione

Questo capitolo riguarda l'analisi metallografica delle punte metalliche appartenenti alle collezioni del museo delle armi "Luigi Marzoli" di Brescia la cui provenienza rimane ignota. Grazie alla collaborazione con il Museo delle Armi "Luigi Marzoli" è stato possibile eseguire delle prove invasive su un campione formato da due dardi di forma e dimensione diversa per cercare di fornire una base ad ulteriori studi storico-metallurgici inerenti a tale tipologia di oggetti. In generale, le punte metalliche fornite di gorbia erano utilizzate come parti integranti di dardi da balestra ma ciò non toglie la possibilità che quelle dal diametro più piccolo potessero essere usate per armare un arco. L'attuazione di prove distruttive ha il vantaggio di permettere di realizzare un'analisi più approfondita, al costo di danneggiare permanentemente l'oggetto di studio. Ciò è stato comunque possibile data la presenza di numerose altre punte rinvenute all'interno del deposito. A differenza delle spade e delle balestre, le punte metalliche hanno subito pochissimi e quasi impercettibili cambiamenti di forma e per questo andarle a datare in base a quest'ultima risulta poco produttiva e porta ad errori non trascurabili. Andare ad esaminare la microstruttura, confrontarla con le conoscenze dell'epoca in termini di metallurgia e analizzare le inclusioni sono passi essenziali da percorrere per consentire una più precisa datazione del manufatto. Essendo strumenti prodotti in serie e molto spesso senza alcuna standardizzazione, è probabile che l'acciaio di provenienza fosse di scarsa qualità e che le lavorazioni effettuate su di esso mostrassero un minor interesse rispetto a quelle mirate alla produzione di spade. Allo scopo di velocizzarne la produzione in tempi di guerra, il fabbro poteva decidere di affidare il potere perforante alla cementazione della sola punta oppure alla sola massa del dardo.

## 7.2 Oggetti da analizzare

### 7.2.1 Prima osservazione

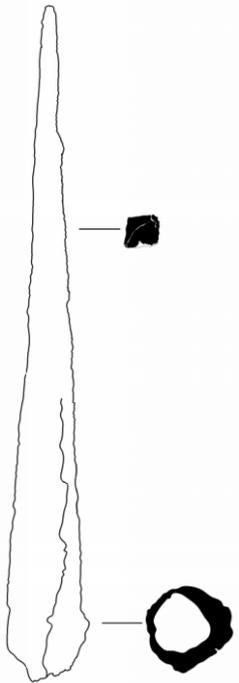
Gli oggetti di studio mostrati in *Figura 46* presentano un aspetto fortemente corrosivo. Il degrado del ferro ha inevitabilmente portato ad alterazioni di forma e peso rispetto all'oggetto originale. Per tale motivo, le misurazioni effettuate tramite calibro in plastica inglobano al loro interno un certo margine di errore. Le due punte, numerate convenzionalmente attraverso i numeri romani "punta I" e "punta II", presentano una massa decisamente diversa. Ciò lascia ipotizzare che la loro progettazione fosse destinata a balestre diverse in potenza di tiro. Il calibro utilizzato è stato scelto appositamente in plastica per evitare di avere improntature su delle punte già compromesse.

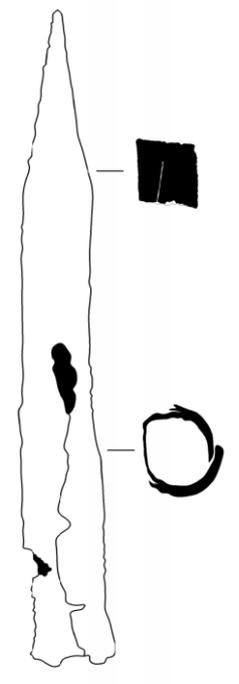


Figura 46 Oggetti di studio su cui è stata eseguita la campionatura. Dall'alto verso il basso si identificano la Punta I e la Punta II.

### 7.2.2 Rilievo punte

Attraverso il programma Autodesk Autocad 2021, è stato praticato il rilievo delle due punte da esaminare, utile ad avere un primo confronto in termini di forma e dimensioni con le tipologie di dardo già classificate.

RAPPRESENTAZIONE PUNTA	NUMERO IDENTIFICATIVO	DIMENSIONI			PROVENIENZA	DATAZIONE
		Lunghezza [mm]	Diametro gorbia [mm]	Peso Stimato [g]		
	I	86.75	10	10	?	?

RAPPRESENTAZIONE PUNTA	NUMERO IDENTIFICATIVO	DIMENSIONI			PROVENIENZA	DATAZIONE
		Lunghezza [mm]	Diametro gorbia [mm]	Peso Stimato [g]		
	II	131	15.5	94	?	?

### 7.2.2.1 Descrizione Punta I

La Punta I è la più piccola e leggera tra le due. Si presenta con cuspide piramidale lunga e affusolata a sezione quadrata (o romboidale) e gornia troncoconica separata dalla prima attraverso un piccolo restringimento trasversale.

Tra le punte classificate precedentemente, questa appartiene per forma e caratteristiche al tipo B (Figura 47), specificamente al gruppo B2, progettate con il probabile scopo di penetrare gli anelli dell'usbergo nemico.

Nonostante questo gruppo di dardi sia stato precedentemente classificato come "freccie d'arco" a causa delle dimensioni ridotte della gornia e quindi dell'asta lignea accolta, la presenza stessa di una gornia le rende utilizzabili anche da balestre piccole e leggere, come quelle "a staffa", che richiedevano la sola forza del balestriere. Per tale motivo, questa punta verrà considerata una punta da balestra piuttosto che d'arco, alla stessa stregua della punta successiva.



Figura 47 Punta tipo B2.

### 7.2.2.2 Descrizione Punta II

La Punta II è la più massiccia. Presenta anch'essa cuspide piramidale di sezione quadrata (romboidale) e gornia troncoconica anche se non si nota alcuna riduzione di sezione che possa definire una separazione netta tra le due. La cuspide è abbastanza allungata ed il corpo molto robusto.

Appartiene con buona probabilità al gruppo Q (Figura 48) per peso e forma e ciò la classificabile come i tipici dardi di uso militare chiamati "Verrettoni". La dimensione e il peso caratteristico fanno ipotizzare che tale dardo potesse essere stato realizzato per penetrare le armature a piastre e che potesse essere scagliato solo da balestre robuste, come quelle "ad argano" o "a martinetto", quest'ultima, però, di scarso utilizzo in ambito militare.



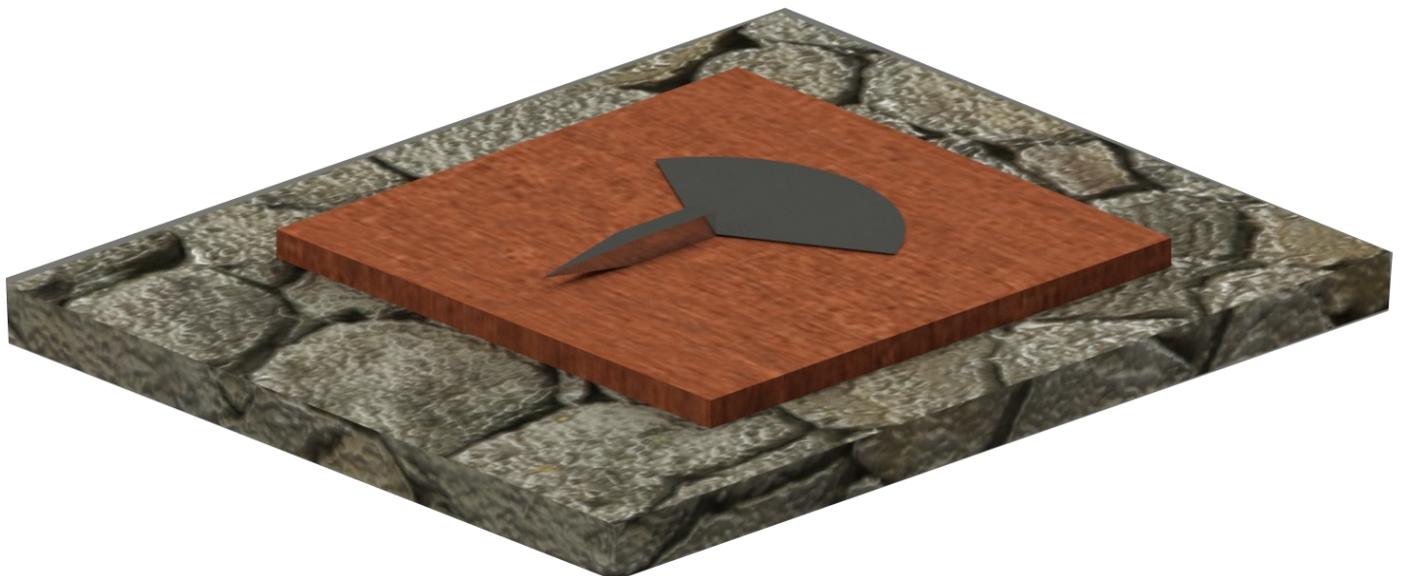
Figura 48 Punta tipo Q.

### 7.2.2.3 Ricostruzione delle frecce integre con Autocad 3D

In *Figura 49* e in *Figura 50* sono riportate le ricostruzioni 3D applicate alle punte analizzate.



*Figura 49* Modello 3D in scala di entrambe le frecce analizzate.



*Figura 50* Modello 3D della punta lavorata per ottenere la gorbia.

#### 7.2.2.4 Stima del peso originale

Come già accennato precedentemente, le punte metalliche da analizzare mostravano uno stato di degradazione superficiale eccessivo, con profondi solchi in prossimità della gorbia. Questi difetti superficiali più o meno marcati rendevano la misurazione del peso degli oggetti originali poco attendibile, molto più di quanto non lo potesse essere il solo rilievo dimensionale. Come soluzione è stato deciso di ricreare un modello CAD 3D della punta integra e stimare il peso tramite un calcolo indiretto, passando attraverso la densità teorica del ferro e il volume fornito dal software.

Tramite il comando **PropMass** sono stati ricavati i seguenti valori di volume:

- $V_I = 1277.2145 \text{ [mm}^3\text{]}$
- $V_{II} = 11916.0007 \text{ [mm}^3\text{]}$

Alla temperatura di  $T=20 \text{ [}^\circ\text{C]}$  il ferro ha una densità di  $\rho_{ferro} = 0.00787 \text{ [g/mm}^3\text{]}$

Le masse ricavate sono:

- $m_I = V_I \cdot \rho_{ferro} = 1277.2145 \cdot 0.00787 = 10 \text{ [g]}$
- $m_{II} = V_{II} \cdot \rho_{ferro} = 11916.0007 \cdot 0.00787 = 94 \text{ [g]}$

### 7.3 Preparazione del campione

L'intera preparazione dei campioni da studiare e la loro successiva analisi è stata resa possibile grazie alla strumentazione presente presso i vari laboratori del dipartimento DISAT del Politecnico di Torino. Le operazioni eseguite per ottenere un campione in resina pronto per essere analizzato sono state le seguenti:

- Taglio;
- Inglobamento in resina;
- Levigatura e lucidatura;
- Attacco metallografico.

### 7.3.1 Taglio

Prima del taglio dei campioni è necessario individuare e scegliere le superfici più significative dal punto di vista metallografico e tenere conto dell'anisotropia e disomogeneità dell'acciaio tagliandolo in modo da poter visionare sia superfici trasversali che longitudinali. In merito alle punte di freccia, risulta interessante studiare sezioni in prossimità della punta per ricercare un eventuale tentativo volontario di rafforzamento (bordo di grano, cementazione, tempra,...) e quelle in prossimità della gorbia. Inoltre è utile tentare di trovare un piano di taglio che contenga la direzione di deformazione dovuta alla martellatura a caldo del semilavorato. L'operazione di taglio è stata effettuata utilizzando una **Troncatrice Remet TR80 Evolution** (Figura 51) con lama di 2 [mm] di spessore, praticando un taglio lento a più riprese. Un fluido contenente acqua e additivo anti-corrosione veniva costantemente spruzzato sulla zona di taglio per evitare il danneggiamento della punta in esame.



Figura 51 Macchina Utensile utilizzata per il taglio delle punte.

### 7.3.1.1 Taglio punta I

Per ciò che riguarda la Punta I (*Figura 52*), si è deciso di realizzare la campionatura delle sole parti longitudinale e trasversale in prossimità della punta. Il motivo è da ricercare in quello che è stato osservato al microscopio ottico che non ne ha giustificato un'ulteriore campionatura, considerate anche le dimensioni della punta. La cuspide era talmente sottile da non consentire l'applicazione di un taglio longitudinale tramite troncatrice. Per questo motivo, la sezione longitudinale è stata ottenuta per asportazione di materiale su carta abrasiva.



*Figura 52* Fotografie dei tagli effettuati sulla Punta I; Sono stati effettuati un taglio trasversale (Taglio 1) e un taglio longitudinale (Taglio 2) in prossimità della punta, zona di maggior interesse.

### 7.3.1.2 Taglio Punta II

La punta II è stata la più interessante da analizzare (Figura 53). La maggior massa e la maggior estensione rispetto alla prima obbligava ad uno studio più approfondito, procedendo con il taglio in due particolari punti di interesse:

- Punta (Sezione Trasversale e Longitudinale)
- Coda (Sezione Trasversale e Longitudinale)

Se l'analisi al microscopio avesse portato alla scoperta di zone dalla microstruttura particolare, si sarebbero presi in considerazione anche ulteriori piani di taglio in prossimità delle stesse.



Figura 53 Fotografie del taglio della Punta II; Sono stati effettuati quattro tagli trasversali (Taglio 1, Taglio 3) e tre tagli longitudinali (Taglio 2, Taglio 4, Taglio 5) in prossimità di punta e gorbia.

### 7.3.1.3 Esploso CAD

In *Figura 54* e in *Figura 55* sono riportati gli esplosi CAD relativi rispettivamente alla Punta I e alla Punta II.



*Figura 54 Esploso che mostra il taglio della Punta I.*



*Figura 55 Esploso che mostra il taglio della Punta II.*

### 7.3.2 Inglobamento in resina

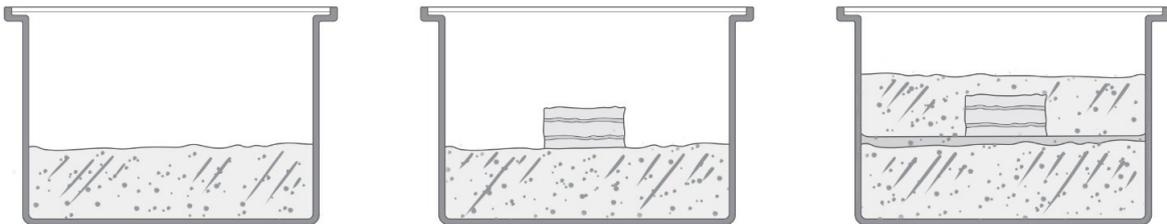
I frammenti di punta ottenuti dopo il taglio con utensile erano di dimensioni piccole e presentavano forme irregolari che ne ostacolavano i tentativi di lucidatura manuale a cui dovevano essere sottoposti. Per facilitare la presa e fornire supporto al frammento, è stato necessario ricorrere ad un inglobamento in resina plastica. In genere la resina da utilizzare dipende dal tipo di materiale che deve essere lucidato, in modo da adattare la propria durezza a quella del campione e assicurare una certa complanarità.

Di norma, esistono due tipi di inglobamento [2]:

- **Inglobamento a Freddo**

È necessario ricorrere a questo tipo di inglobamento quando i frammenti da inglobare sono sensibili a calore e pressione. Rispetto all'inglobamento a caldo, è un procedimento molto più rapido anche per frammenti di elevate dimensioni.

Il frammento viene posto all'interno di una formella contenente una prima metà di resina indurita (*Figura 56*). Successivamente, la seconda metà della resina viene versata sul frammento stesso, ottenendo il suo inglobamento.



*Figura 56* Passi necessari per ottenere un inglobamento a freddo.

- **Inglobamento a Caldo**

Il frammento viene inserito all'interno di una pressa inglobatrice nella posizione desiderata e successivamente sommerso da resina in polvere. Dopo aver azionato la macchina inglobatrice, attraverso il raggiungimento di pressione e calore sufficientemente elevati, il frammento viene inglobato all'interno della resina.

Possono essere utilizzate due tipi di resine:

1. Resine Termoplastiche;
2. Resine Termoindurenti.

Le resine termoindurenti, una volta fuse e solidificate, si induriscono irreversibilmente impedendo una eventuale rimodellazione. Se venisse applicato ulteriore calore, queste subirebbero una degradazione. Le resine termoplastiche, al contrario, possono essere rimodellate anche dopo la prima solidificazione, applicando una quantità di calore sufficiente.

Entrambe vengono poi raffreddate lentamente sotto pressione fino a 70 [°C] per favorire una buona adesione tra resina e campione e completare la solidificazione.

Per l'esperienza è stata utilizzata l'Inglobatrice a Caldo di marca Leco mostrata in *Figura 57* e una resina termoindurente.



*Figura 57 Inglobatrice in resina utilizzata in laboratorio.*

### 7.3.2.1 Accorgimenti

Se fossero stati inglobati frammenti di metallo troppo piccoli, tali da lasciare un'ampia superficie in resina inutilizzata, durante il processo di levigatura e lucidatura si avrebbe rischiato di ottenere una superficie non perfettamente piana ma arrotondata in maniera sempre più marcata verso bordi. Questo è dovuto al fatto che la resina, essendo meno dura del ferro, subisce un effetto di abrasione maggiore. Per evitare tale situazione è stato deciso di inserire dei supporti metallici ottenuti dal taglio di viti, inseriti in modo tale da poter riempire le zone vuote, come mostrato in *Figura 58*. Il risultato raggiunto è stato quello di una maggior planarità del campione e quindi una minor difficoltà di messa a fuoco sotto durante la microscopia ottica.

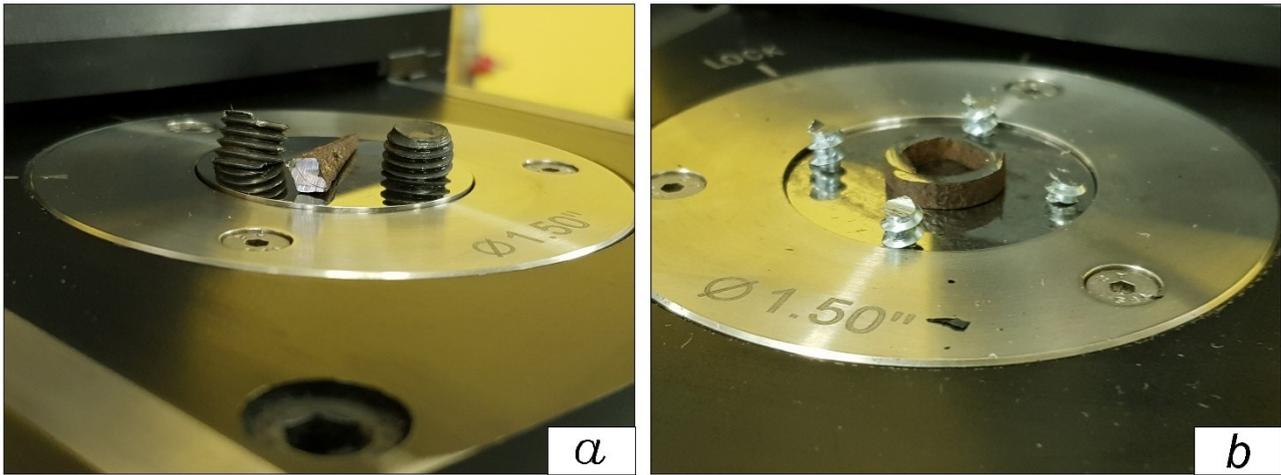


Figura 58 (a) inglobamento cuspidi punta I con viti di supporto sui lati vuoti; (b) Inglobamento sezione trasversale Punta II con supporti sui lati.

### 7.3.3 Levigatura e lucidatura

Le operazioni di levigatura e lucidatura sono necessarie a ottenere superfici piane e lucide che consentano un'attendibile analisi al microscopio, mostrando ciò che altrimenti verrebbe nascosto dalle righe prodotte dal taglio e dalla rugosità dell'acciaio.

La prima fase di levigatura è stata effettuata utilizzando in successione delle carte abrasive a grana sempre più fine, partendo dalla granulometria siglata p120 fino ad arrivare alla p2400 (Figura 59). Durante questa fase è stato imperativo l'uso di acqua per evitare il surriscaldamento del campione e le condizioni di usura adesiva.

La seconda fase di lucidatura ha previsto l'impiego di abrasivi di diamante in sospensione colloidale su un panno morbido. Le granulometrie sono molto più fini delle precedenti, dai 3 [µm] fino all' 1 [µm]. Come lubrificante, è stato utilizzato il glicol etilenico.

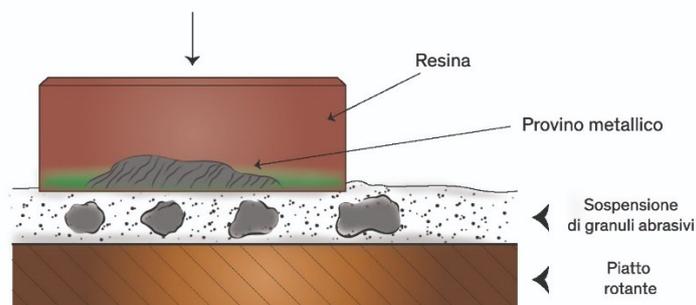


Figura 59 Illustrazione del processo di levigatura del campione su carta abrasiva.

### 7.3.4 Attacco Metallografico

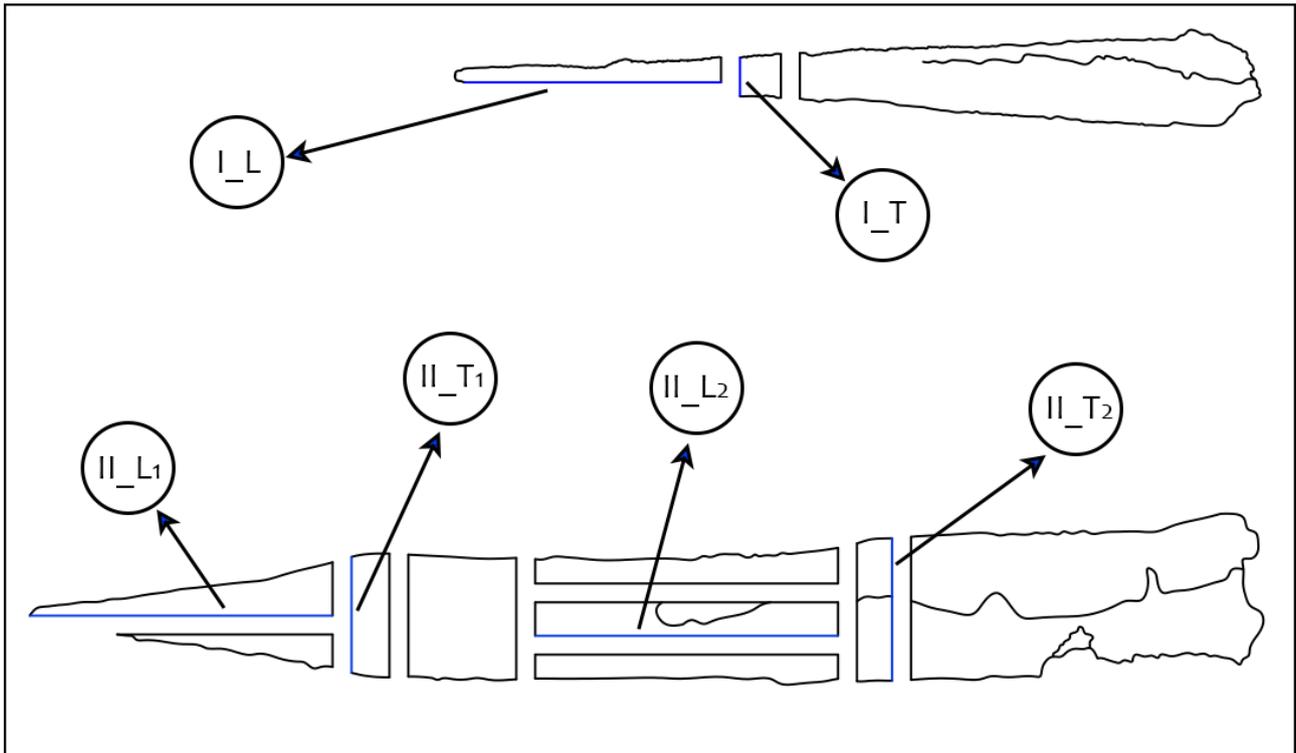
L'ultimo processo fondamentale per la preparazione del campione all'analisi al microscopio ottico è chiamato "attacco metallografico". Lo scopo è quello di creare una reazione chimica sulla superficie che permetta di avere una microstruttura visibile al microscopio ottico, con fasi e granulometrie ben distinte. Questo avviene grazie alla creazione di rilievi o solchi che dipendono dalla reattività chimica della zona interessata. In laboratorio è stato adottato il Nital (3% Acido Nitrico e 97% Etanolo), all'interno del quale è stato immerso il campione per la quindicina di secondi necessari a far avvenire la reazione. I campioni ottenuti sono mostrati in *Figura 60*.



*Figura 60 Campioni in resina ottenuti per punta.*

## 7.4 Osservazione al microscopio ottico

In *Figura 61* sono indicate in blu le sezioni che sono state analizzate al microscopio ottico e i nomi convenzionalmente assegnati loro. Per ogni piano è stata indicata l'area di osservazione, allo scopo di promuovere una miglior comprensione delle immagini inerenti la microstruttura.



*Figura 61* In blu, i piani di taglio osservati al microscopio.

### Legenda:

In *Figura 62* e in *Figura 70* sono state indicate, su disegno 3D, le sezioni analizzate per la Punta I e II.

- $I_L$  = Sezione Longitudinale Punta I;
- $I_T$  = Sezione Trasversale Punta I;
- $II_{L_1}$  = Sezione Longitudinale Punta II prossimità punta;
- $II_{T_1}$  = Sezione Trasversale Punta II prossimità punta;
- $II_{L_2}$  = Sezione Longitudinale Punta II prossimità coda;
- $II_{T_2}$  = Sezione Trasversale Punta II prossimità coda.

### 7.4.1 Microscopia Punta I Punta I



*Figura 62 Rappresentazione Schematica delle sezioni studiate per la Punta I.*

### 7.4.1.1 Sezione Longitudinale I\_L

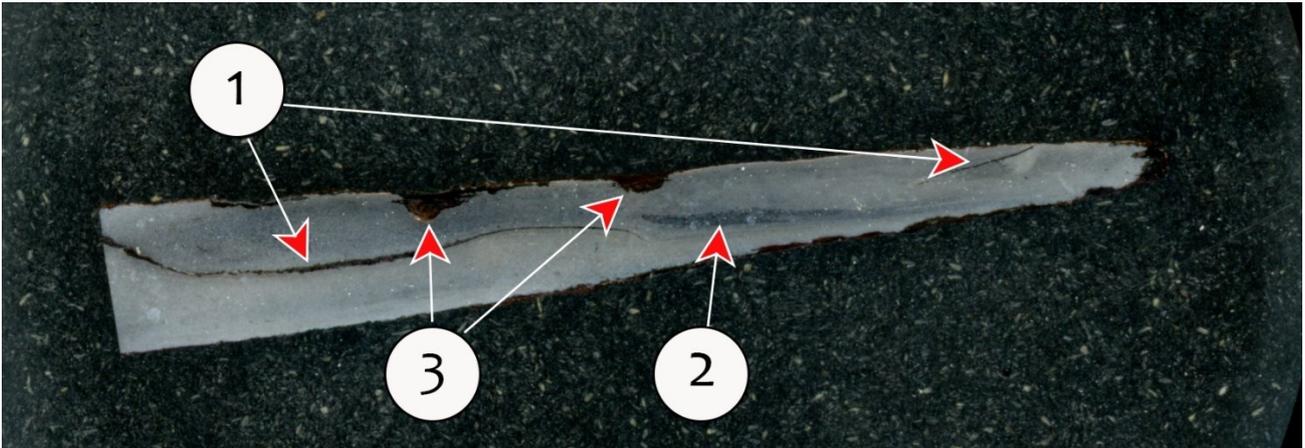


Figura 63 Macrografia della sezione longitudinale in prossimità della cuspide. La presenza di zone più scure (2) rispetto all'ambiente circostante è indice di zone a tenore di carbonio maggiore. Sono evidenti due linee di interfaccia (1) sui cui concentrare l'analisi al microscopio allo scopo di capirne la natura e due ampi difetti volumetrici (3) sui bordi esterni del campione dovuti ad asportazioni di materiale per corrosione.

La sezione mostrata in *Figura 63* vanta un matrice metallica con struttura ferritico-perlitica a basso tenore di carbonio (0,1% ÷ 0,2%), tipica del ferro battuto medievale, ad eccezione di piccole isolette a tenore di carbonio più elevato (*Figura 66.b-c*) costituite da perlite grossolana circondata da ferrite proeutettoide che tiene traccia dei vecchi grani austenitici dai quali è nucleata. In varie zone del campione si rilevano delle bande di inclusioni o scorie allungate nella direzione di deformazione (*Figura 62.a-b*) causate dalla lavorazione a caldo. Tali inclusioni appaiono come multifasiche (differenza di colori), con aree solidificate per prime avvolte da una fase liquida solidificata per ultima. Probabilmente si tratta di scorie intrappolate nella porosità della bluma che non è stato possibile rimuovere durante la fase di raffinazione della stessa. Ad occhio nudo, la punta sembrerebbe formata da due pezzi saldati malamente assieme con linea di saldatura definita da un'interfaccia di ossido come mostrato in *Figura 65*. Dall'osservazione microscopica non si nota alcuna differenza sostanziale tra i due acciai separati dallo strato di ossido né in termini di granulometria, né in termini di carbonio. Ciò esclude che la linea visibile in *Figura 62* sia causata dalla bollitura praticata su acciai differenti. L'analisi della successiva sezione farà chiarezza su questo punto.

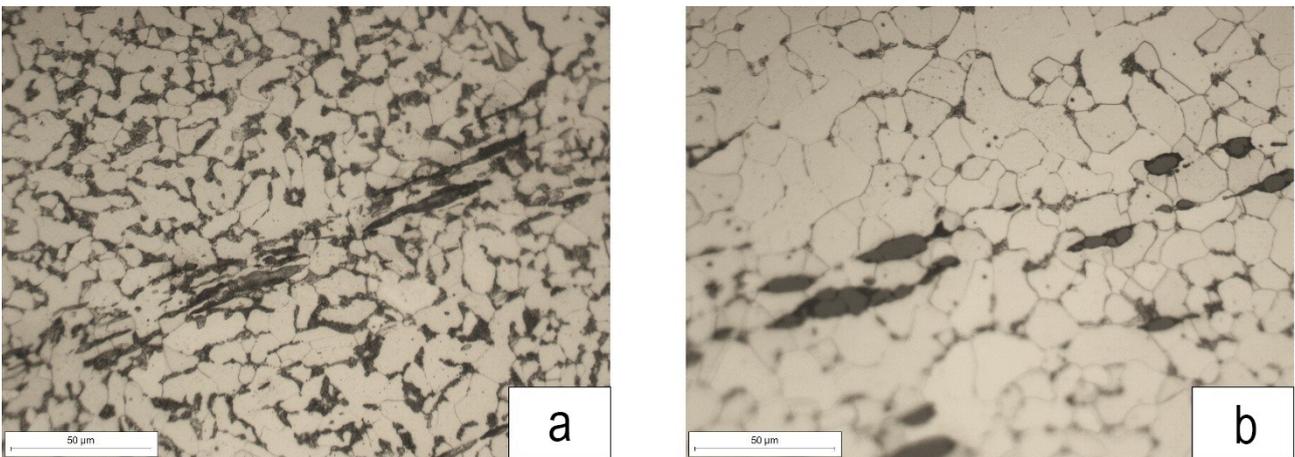
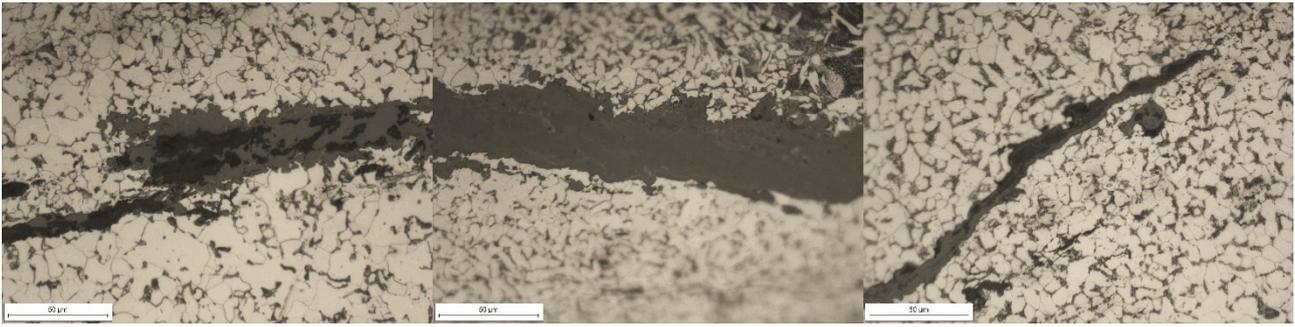


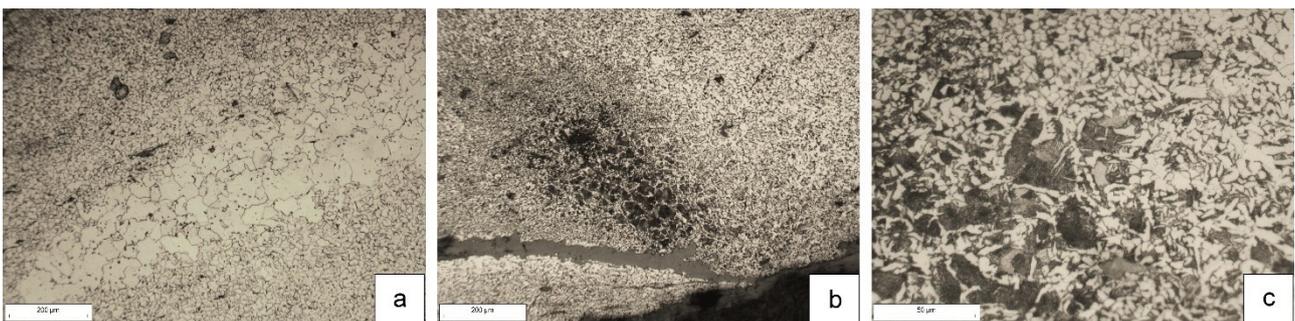
Figura 64 (a-b) Inclusioni allungate nella direzione di deformazione sparse in una matrice ferritico-perlitica a basso tenore di carbonio; Indicano una fibrosità promossa dalla presenza naturale di silicio nell'acciaio e sono dovute al processo di martellamento per formatura. Le inclusioni, fondendo alla temperatura di forgiatura, vengono allungate nella direzione di martellamento.



*Figura 65 Linea di discontinuità che percorre il campione dalla cuspidè alla coda. Fa da interfaccia a due acciai con tenore di carbonio circa uguale e ciò non fa pensare a un tentativo di saldatura di due pezzi più piccoli, tenendo anche conto delle dimensioni della punta.*

Le piccole dimensioni della punta convalidano l'ipotesi dell'assenza di saldatura tra due tipi di acciaio diverso. La linea in prossimità della superficie (*Figura 63.1, freccia destra*) mostra una morfologia leggermente diversa. In *Figura 66.b* è possibile notare come tale linea inglobi uno strato di ossido e sembri prevalentemente monofasica. Nonostante ciò, la sua origine sembrerebbe essere connessa alla prima.

È interessante notare una netta variazione della dimensione dei grani ferritici nella zona centrale del campione (*Figura 66.a*) che passano da una grana fine a grana grossolana, dovuta probabilmente ad un martellamento meno spinto a cuore e più insistente sulle superfici o ad un raffreddamento più lento della zona centrale. La quantità di scorie e di inclusioni si mostra relativamente alta, segno di un inefficiente processo di riduzione e raffinazione della bluma da parte del fabbro e di una scarsa qualità del ferro. Non sono presenti tracce di cementazione in prossimità delle superfici esterne o di qualche tentativo di tempra. L'acciaio appare, dunque, come ricotto (riscaldato sopra l' $A_{c3}$  per forgiatura), sottoposto a raffreddamento lento in aria calma dopo martellatura.



*Figura 66 (a) Micrografia della zona centrale del campione che mostra un passaggio da grani fini a grossolani dal bordo verso il cuore. Ciò può essere dovuto ad un maggiore martellamento sulla zona centrale del campione rispetto ai bordi circostanti e/o a tempi di raffreddamento differenti; (b) isola ad alto tenore di carbonio in prossimità della linea di ossido a sviluppo superficiale; (c) ingrandimento della zona ad alto tenore di carbonio.*

### 7.4.1.2 Sezione Trasversale I\_T

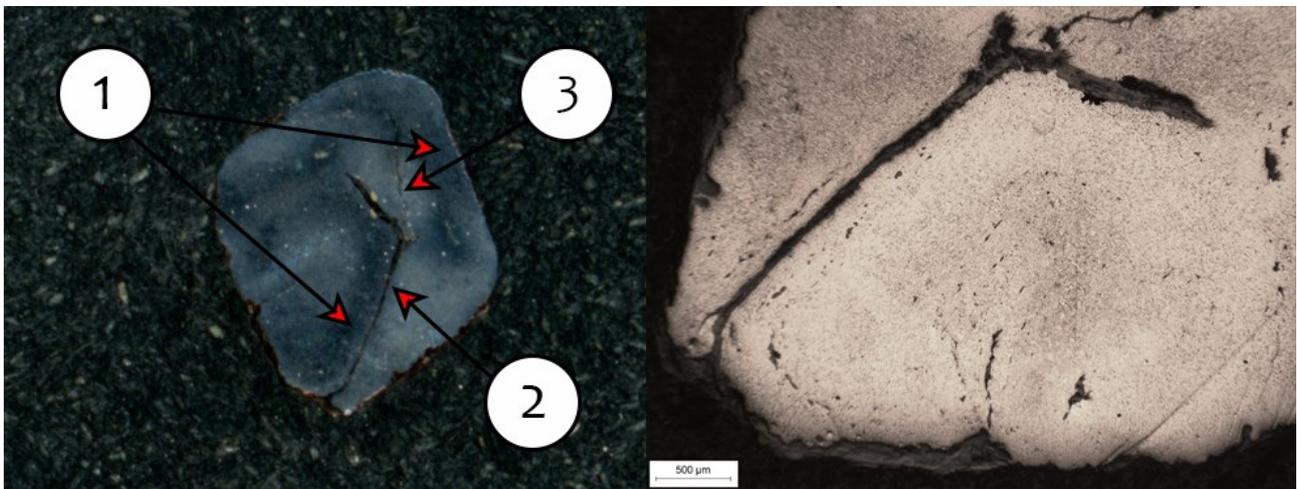


Figura 67 A Macrografia a sinistra e micrografia a destra della sezione trasversale in prossimità della punta dopo l'attacco metallografico. Si identificano zone a più alto tenore di carbonio (1) e una linea di discontinuità (2) circondate da inclusioni allungate nella stessa direzione, dalla quale si propaga quella che sembrerebbe una cricca (3).

Il campione esaminato, mostrato nel dettaglio in *Figura 67*, presenta con una grossa linea di demarcazione a sviluppo centrale tra due microstrutture a differente dimensione media di grano. Non si osservano particolari variazioni di carbonio, che rimane pressoché basso e in percentuali medie simili a quelle viste nella sezione precedente. In una piccola zona sull'estremità sud-ovest del campione (*riferimento Figura 67.destra*) si evidenzia un gradiente di concentrazione di carbonio, definito da perlite a grana grossolana. Tale gradiente sembrerebbe essere frutto di cementazione accidentale dovuta al contatto localizzato con atmosfera di monossido di carbonio, stimolata dal fuoco di forgiatura, data la profondità raggiunta. Dalla morfologia delle inclusioni in prossimità della linea di demarcazione visibile a destra nella *Figura 67*, sembrerebbe che il pezzo sia stato ottenuto saldando assieme due lembi dello stesso acciaio, originariamente a forma di lamina triangolare e che l'interfaccia sia dovuta ad una saldatura imperfetta tra questi, caratterizzata da uno strato di ossidi e da scorie inglobate durante il procedimento. Ciò farebbe luce anche sulla natura dell'interfaccia vista nella precedente sezione, in *Figura 65*, che avrebbe avuto origine per lo stesso motivo.

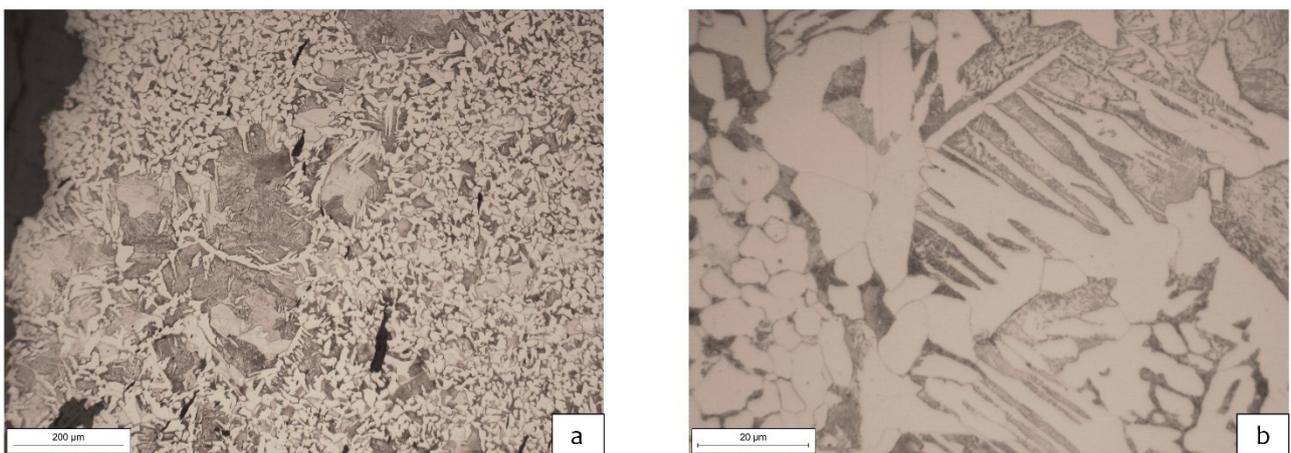
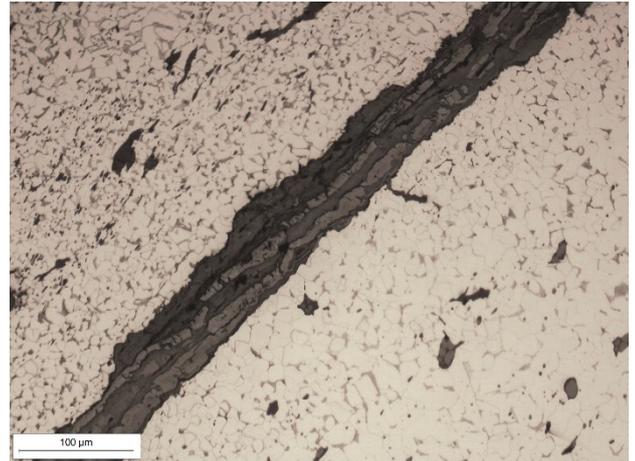


Figura 68 (a) Gradiente di carbonio dal cuore al bordo del campione; (b) Ferrite di Widmanstätten fortemente localizzata.

In *Figura 69* si vedono più nel dettaglio le bande di inclusioni e le scorie allungate in prossimità della linea di saldatura. All'interno del cordone di saldatura si notano colorazioni differenti, segno della tipica struttura multifasica delle inclusioni. Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza prevalente di ossido di ferro la cui temperatura di fusione è stata modulata dalla presenza o meno di silicio, flussante naturale, oppure ad una composizione chimica eterogenea delle inclusioni inglobate durante la saldatura dei due lembi, che racchiudono zone a punti di fusione diversi.



*Figura 69* Bande di inclusioni allungate nell'intorno del cordone di saldatura.

## 7.4.2 Microscopia Punta II

### Punta II

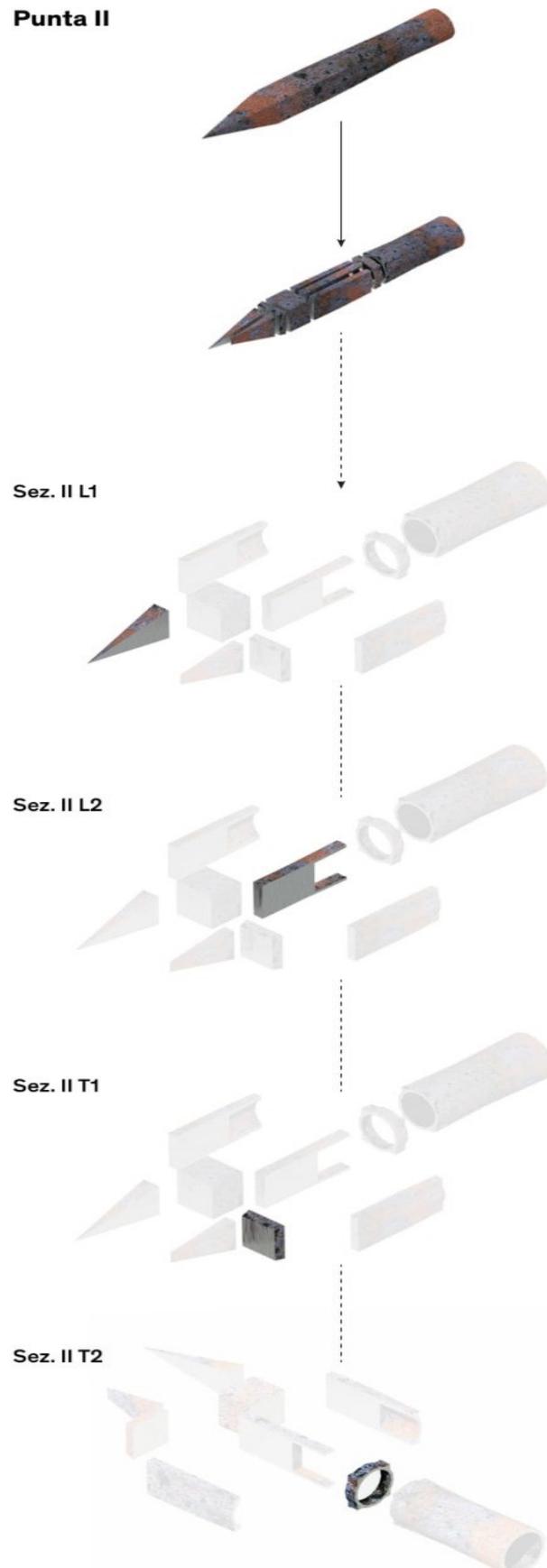


Figura 70 Rappresentazione schematica delle sezioni studiate per la Punta II.

### 7.4.2.1 Sezione Longitudinale II\_L1

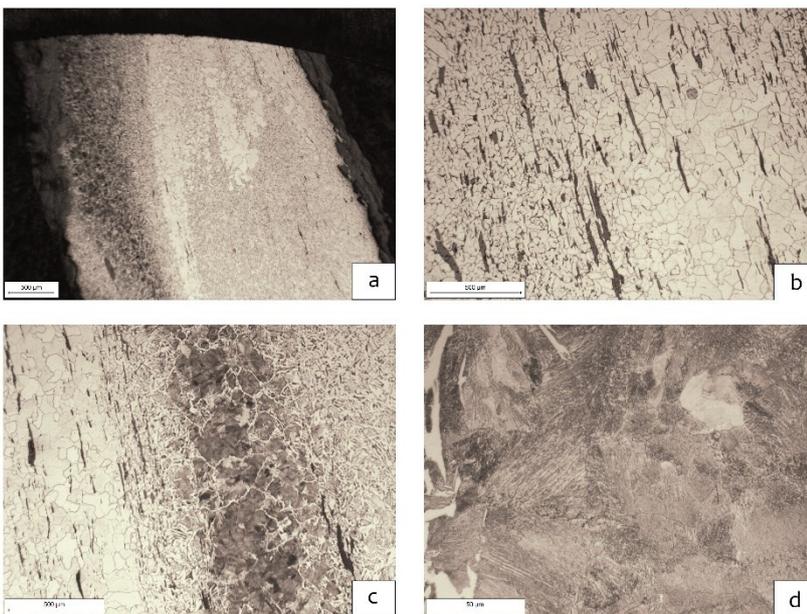


Figura 71 Macrografia della cuspide della punta II. Anche qui si possono intravedere strisce più chiare e più scure dovute alla differenza di grano cristallino e di carbonio.

L'analisi visiva del campione in resina mostrato in *Figura 71* non rivela alcuna linea di interfaccia che possa far pensare a saldature ma da un'attenta analisi al microscopio ottico risulta la presenza di una striscia di acciaio a maggior contenuto di carbonio (*Figura 73.a-c*) che parte dalla cuspide e si sviluppa lungo la mezzeria della matrice metallica. Tale striscia è costituita da perlite a grana fine circondata da ferrite proeutettoide. Il resto della microstruttura rimane ferritico-perlitica a bassissimo tenore di carbonio (0,05% ÷ 0,1%) e con grana prevalentemente fine.

Si potrebbe pensare ad un tentativo di cementazione della cuspide ottenuto sottoponendo per qualche ora la punta ad atmosfera cementante di CO modulata dal fuoco di forgia, ma l'eccessivo spessore dello strato cementato (circa 5 [mm]) e il suo caratteristico sviluppo longitudinale porta alla conclusione che il carbonio presente sia frutto della disomogeneità del blumo di partenza.

È da scartare anche l'ipotesi che la striscia di carbonio sia indice di una saldatura per bollitura di due acciai a diverso tenore di carbonio perché il confine tra zone a basso ed alto carbonio è graduale e non netto e non c'è una banda di inclusioni riconducibile al piano di bollitura.

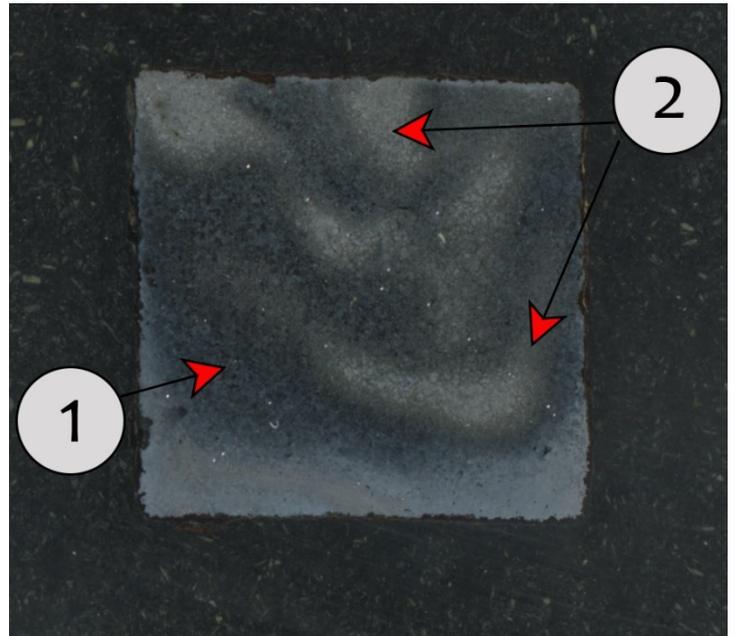


In *Figura 72.b* sono mostrate le bande di scorie allungate nella direzione di deformazione dell'acciaio martellato a caldo e in *Figura 72.d* è presente un ingrandimento della zona ad alto tenore di carbonio costituita da perlite fine.

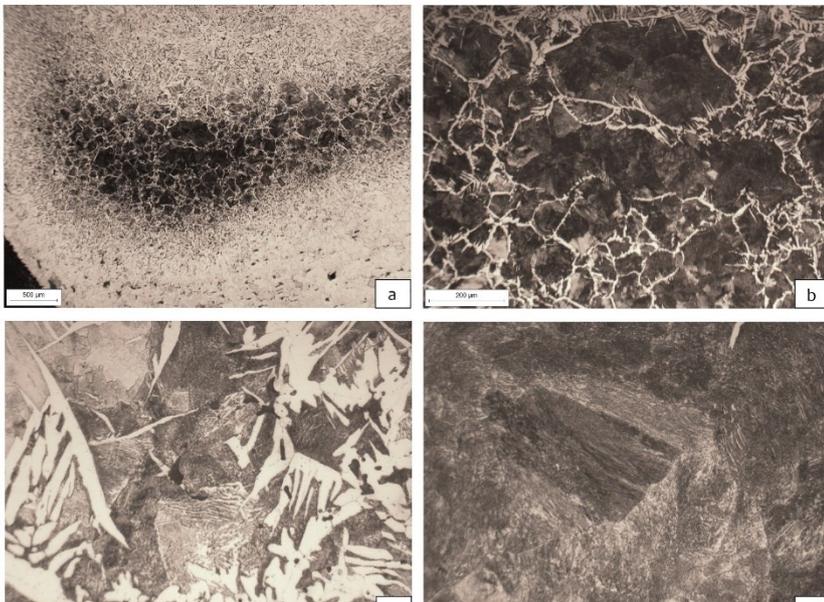
Figura 72 (a-c) Striscia di carbonio che attraversa longitudinalmente la mezzeria partendo dalla cuspide, con inclusioni ai bordi allungate lungo una traiettoria comune, traccia di martellamento del massello d'acciaio di partenza in quella direzione; (b) Ingrandimento della banda di inclusioni allungate; (d) zona perlitica grossolana, prossima alla miscela eutettoide (C=0,77%).

### 7.4.2.2 Sezione Trasversale II\_T1

Il campione trasversale prelevato in prossimità della cuspidale della Punta II, mostrato in *Figura 73*, non evidenzia particolari soluzioni di continuità nella matrice metallica e appare caratterizzato da una microstruttura mediamente ferritico-perlitica a basso tenore di carbonio con una zona a calotta, fortemente localizzata, ad alto tenore di carbonio (*Figura 74.a*) che arriva a raggiungere la composizione eutettoide a grana fine (0.76 %C) definita dalla totale assenza di ferrite (*Figura 72.c*). Nella zona di transizione, la quantità di ferrite comincia progressivamente a ridursi fino a mostrarsi nella sua forma proeutettoide (*Figura 74.b*), disponendosi sui bordi di grano perlitici. Anche in questo caso si ritrovano strutture di ferrite di Widmanstätten, nucleata a partire da ferrite Allotriomorfa.



*Figura 73 Macrografia della Sezione Trasversale della Punta II in prossimità della cuspidale dopo l'attacco con Nital; Si notano zone più scure ad alto tenore di carbonio (1) e zone a grana cristallina differente (2).*



*Figura 74 (a) zona localizzata ad alto contenuto di carbonio in una matrice che ne è povera; (b) struttura reticolare della ferrite dovuta alla sua nucleazione sul bordo di grano della vecchia austenite (ferrite proeutettoide); (c) ferrite di Widmanstätten nucleata su ferrite allotriomorfa; (d) zona interamente perlitica (composizione eutettoide).*

La posizione della zona perlitica all'interno del pezzo non lascia intendere che questa sia dovuta ad un'intenzionalità da parte del fabbro, vista la sua lontananza dalla cuspidale, e molto probabilmente è dovuta ad una carburizzazione disomogena ritrovatasi nel blumo di partenza dopo il processo di riduzione del minerale di ferro. L'assenza di discontinuità e di bande di inclusioni non fa pensare ad una punta ottenuta per saldatura.

### 7.4.2.3 Sezione Trasversale II\_L2

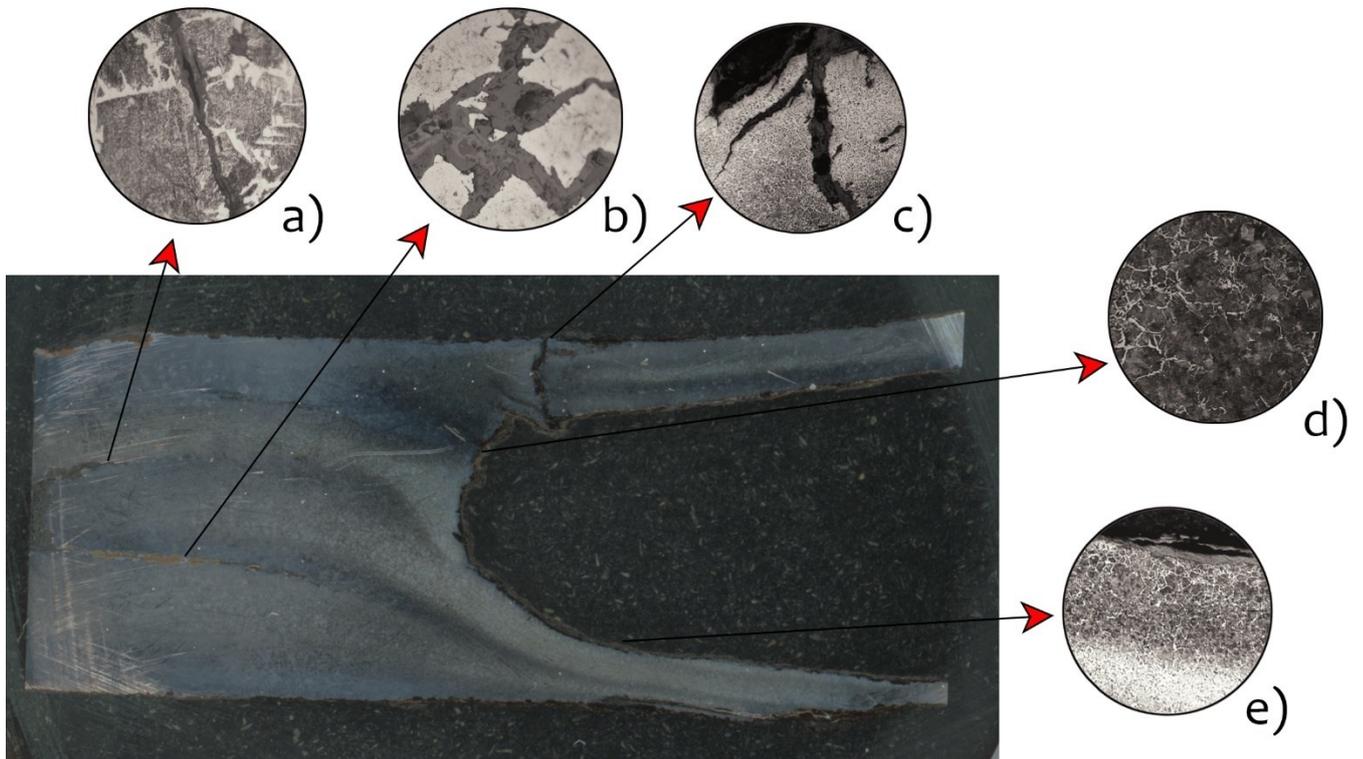


Figura 75 Macrografia della sezione trasversale II\_L2; (a-b) Linee di interfaccia posizionate sull'estremità apposta della gorbia; (c) Frattura trasversale passante per la sezione della gorbia; ; (e) Zone a tenore di carbonio crescente verso la cavità della gorbia; (d) ingrandimento della zona ad alto tenore di carbonio.

La sezione trasversale della Punta II in *Figura 75* alterna zone ferritico-perlitiche a perlite globulare (*Figura 76.a*) e zone ferritico-perlitiche a forma tipica lamellare. In questo caso, la microstruttura offre due linee di interfaccia (*Figura 75.a-b*) inglobanti quel che sembrerebbero essere ossidi e una linea di frattura (*Figura 75.c*) in prossimità della gorbia, forse dovuta alla combinazione tra l'azione corrosiva superficiale e la piccola sezione resistente locale. Le prime due interfacce, per la loro posizione, sembrerebbero aver origine dalla saldatura per bollitura dovuta all'avvolgimento dell'acciaio attorno al cuneo di ferro. Lo microstruttura ad alto tenore di carbonio che circonda la gorbia (*Figura 75.e*) non sembra essere frutto di cementazione voluta, né questo avrebbe avuto senso poiché avrebbe solo aumentato il rischio di fratture in una zona già poco resistente della punta metallica come successo in *Figura 75.c*.

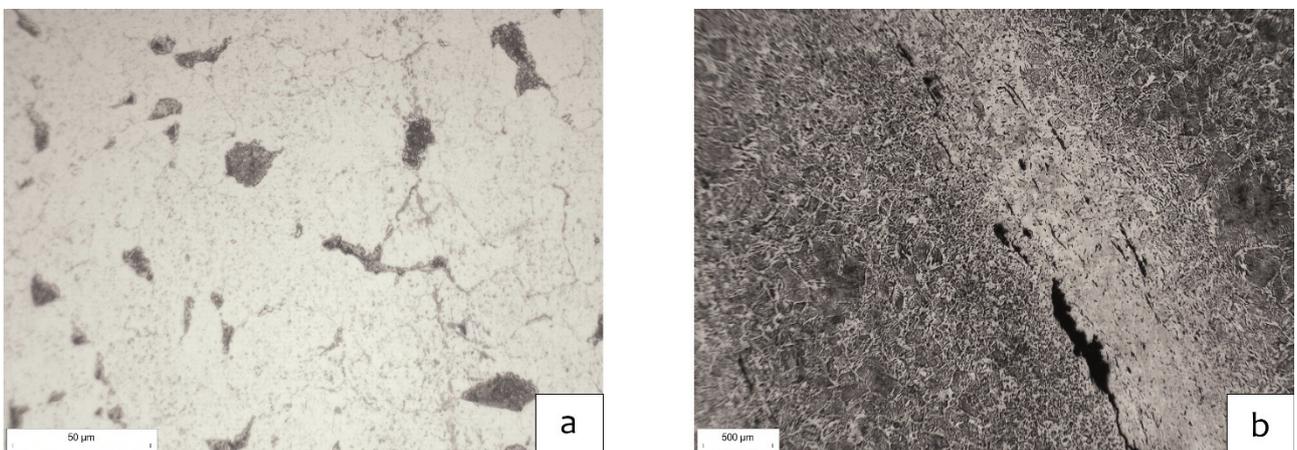


Figura 76 (a) Matrice ferritica disseminata da perlite globulare; (b) Inclusioni allungate nel verso di deformazione.

Sempre in prossimità della gorbia, la perlite appare molto fine (Figura 76.d) e nel cuore del campione risiedono inclusioni allungate nella direzione di martellatura (Figura 76.b).

#### 7.4.2.4 Sezione Trasversale II\_T2

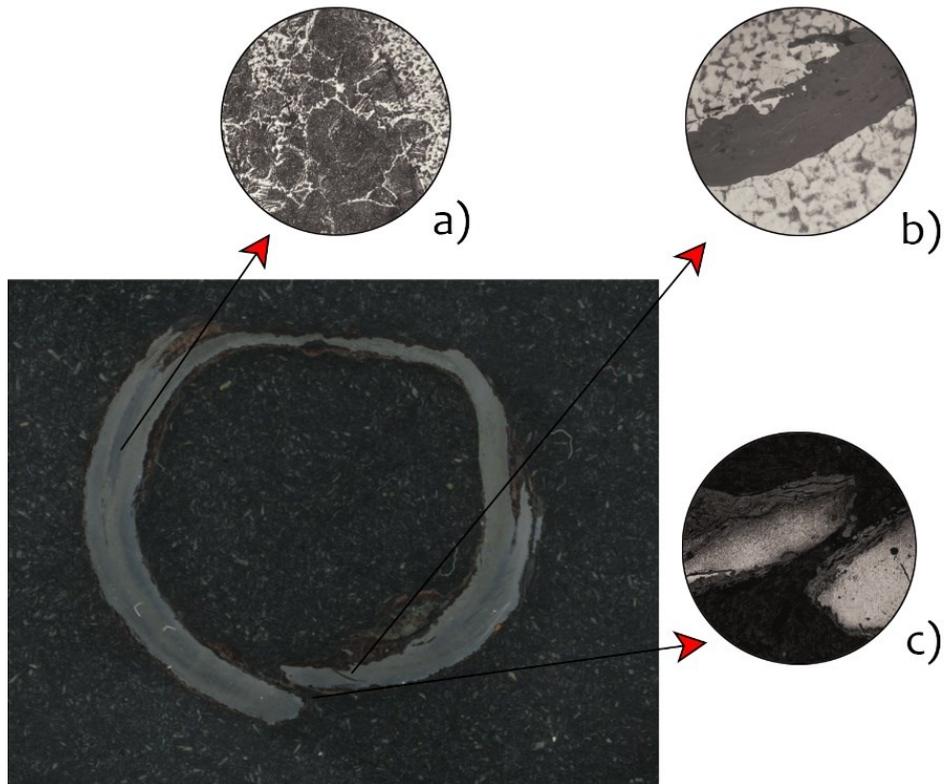


Figura 77 Macrografia della sezione II\_T2; (a) Striscia di carbonio circonferenziale; (b) Frattura da corrosione superficiale; (c) Difetto di volume concretizzato in una mancata saldatura tra i due lembi dell'acciaio spianato durante la formatura della gorbia. Rappresenta un comune difetto riscontrato in una fabbricazione rapida di punte metalliche.

La maggior parte della sezione di gorbia analizzata (Figura 77) è composta da una matrice di ferrite disseminata da perlite di forma globulare. Questa struttura è stata probabilmente il frutto di una ricottura di coalescenza avuta luogo dopo il processo di gorbatura. Visivamente è possibile notare un distacco dei due lembi (Figura 77.c) dovuto ad una imperfetta operazione di gorbatura che ha portato ad una mancata saldatura per bollitura. Inoltre, non è stata eseguita alcuna limatura per appianare il sovrametallo prodotto dalla sovrapposizione delle due estremità e ciò lascia intendere che la punta fosse stata forgiata in maniera molto veloce e con incuranza, come spesso avveniva nelle fabbricazioni in serie. È rilevante notare come tale operazione abbia lasciato una traccia, provocando un allungamento delle scorie fuse nella direzione circonferenziale (Figura 78).

Questo implica che la temperatura a cui è stato riscaldato l'acciaio appianato per deformato e avvolgerlo su sé stesso era abbastanza alta da fondere le scorie (1100÷1200 [°C]) e che quindi la coalescenza della cementite non sia avvenuta in quell'istante ma che durante il raffreddamento qualcosa abbia mantenuto la gorbia, per un periodo di tempo non troppo lungo dato le dimensioni in gioco, ad una temperatura di poco inferiore al punto  $A_{c1}$  o comunque a cavallo di tale punto, per poi essere stata lasciata raffreddare lentamente. Questa permanenza a temperatura di circa 700 [°C] può essere stata causata dal contatto prolungato con il cuneo di ferro, ancora caldo, che fungeva da guida per l'avvolgimento dell'acciaio appianato oppure al preriscaldamento effettuato per garantire una miglior presa dell'acciaio sull'asta di legno durante la fase di ferratura (caso meno probabile dato che la ferratura aveva solitamente luogo in ambiente diverso, per mezzo dei Fusari).

Le zone ad alto tenore di carbonio sono composte da perlite prevalentemente fine (Figura 77.a).

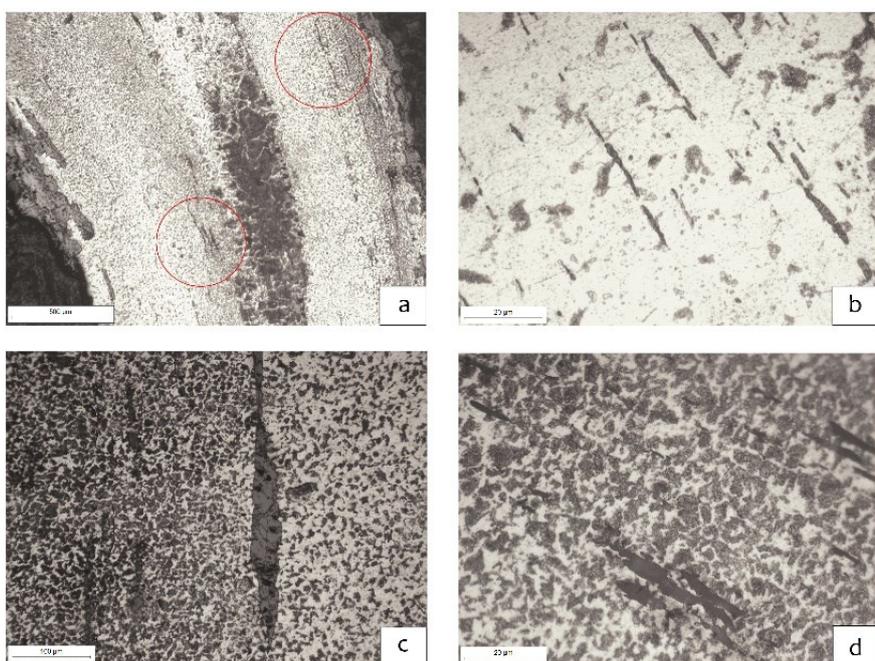


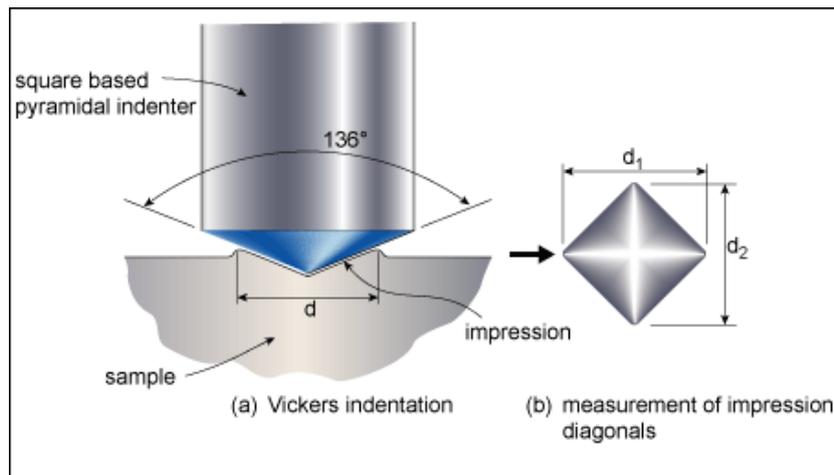
Figura 78 (a-b-c-d) Inclusioni allungate nella direzione circonferenziale imposta dalla formatura della gorbia, traccia di martellamento a caldo dell'acciaio su un'anima cilindrica o conica.

## 7.5 Prova di microdurezza Vickers

Per la registrazione della durezza è stato adoperato un Microdurometro Vickers dalle ottime prestazioni in termini di precisione e ripetibilità. Il funzionamento dello strumento si basa sulla misurazione dell'impronta lasciata da un penetratore, spinto con una certa forza preimpostata sulla superficie del campione. La durezza in Vickers viene calcolata in funzione del carico applicato ( $F$ ) e dell'area dell'impronta ( $A$ ) secondo la relazione:

$$HV = 1.854 \frac{F}{A}$$

Il penetratore è una punta di diamante tagliata a piramide e per la sua conformazione provoca una impronta di forma romboidale sull'acciaio (*Figura 79*). Più piccola è l'area del rombo, maggiore è la resistenza opposta alla penetrazione dall'acciaio in prova e quindi la sua durezza. L'impronta è stata misurata direttamente tramite software grazie al collegamento tra microscopio ottico e computer. Il campione, posizionato su una tavola mobile, poteva essere spostato rispetto alla punta penetrante intervenendo su due manopole graduate in millimetri.



*Figura 79* Illustrazione della procedura di improntamento del campione.

Per estrapolare la durezza delle varie sezioni, sono state scelte le cuciture (direzioni di improntatura) mostrate in *Figura 80* e *Figura 81*, in maniera tale da garantire una buona copertura superficiale e un numero di punti tali da permettere il calcolo di un valore attendibile di durezza media.

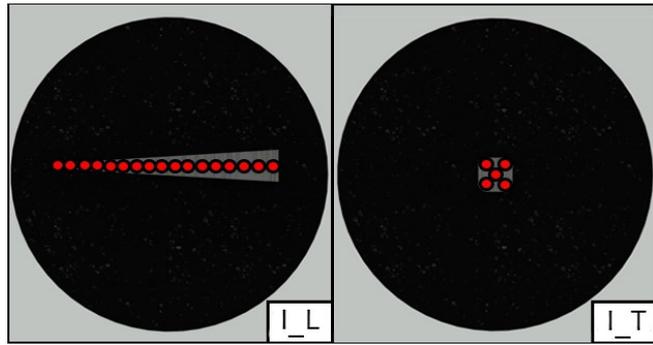


Figura 80 Direzioni di cucitura dei due campioni prelavati dalla Punta metallica I.

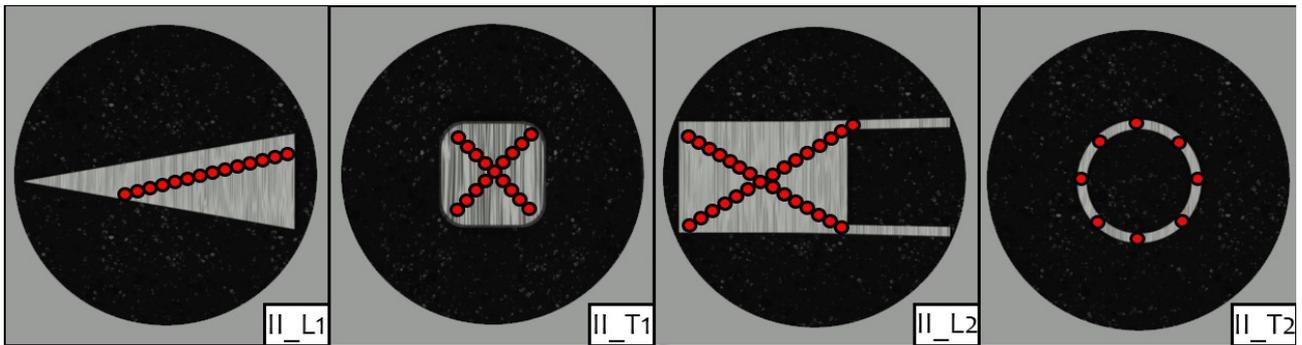


Figura 81 Direzioni di cucitura dei quattro campioni prelavati dalla Punta metallica II.

A differenza del campione II\_L<sub>1</sub>, sulla sezione I\_L è stata eseguita una cucitura puramente assiale, considerate le sue piccole dimensioni. Per le rimanenti, le direzioni di cucitura sono state scelte in maniera tale da seguire le diagonali geometriche e solo per il campione II\_T<sub>2</sub> il numero di punti di cucitura è stato inferiore a 10.

In Tabella 8 e Tabella 9 sono stati riportati i valori di durezza relativi ad ogni punto di cucitura scelto e in Figura 82 è illustrato un esempio di calcolo della durezza su tre zone con morfologia microstrutturale differente.

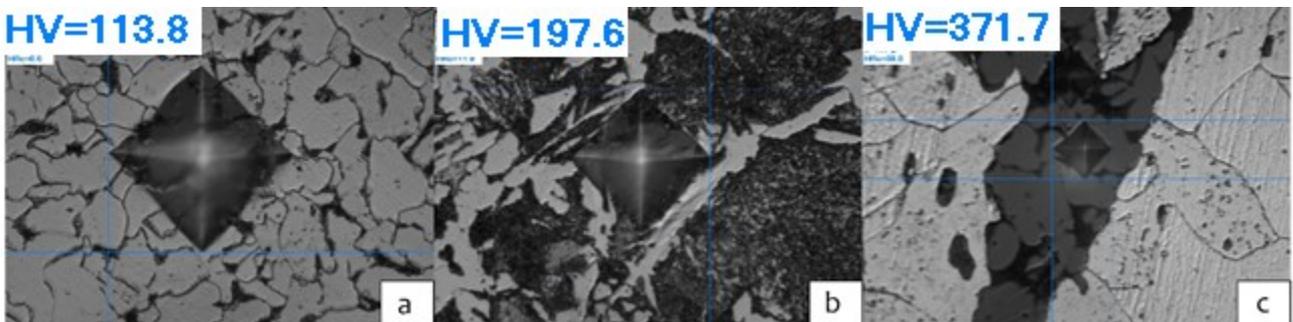


Figura 82 Esempi di improntatura romboidale su superficie prevalentemente ferritica (a), prevalentemente perlitica (b) e su un'inclusione (c). Si può notare come il rombo assuma area progressivamente decrescente, segno della notevole differenza di durezza tra le tre zone.

		Durezza [HV] Punta I	
Cucitura	I_L	I_T	
1	156,8	129,6	
2	157,6	110,6	
3	157,6	105,0	
4	140,5	108,4	
5	132,4	137,0	
6	149,3	147,4	
7	148,9	126,0	
8	129,9	101,0	
9	132,8	116,2	
10	148,1	131,8	
11	164,1	116,4	
12	186,4	131,5	
13	180,7	113,3	
14	201,2	124,5	
15	182,8		
16	206,7		
17	298,3*		
18	303,8*		
19	273,0*		
<b>Media</b>	181,6	121,3	
<b>Durezza Punta I [HV]</b>	156,1		

Tabella 8 Elenco dei risultati ottenuti dalla prova di microdurezza effettuata sulla Punta I con una forza di 300 [gf] ; I numeri asteriscati (\*) sono riferiti a dei punti esterni alla cucitura, prelevati sulla zona ad alto calore di carbonio; In verde viene indicato il valor minimo di durezza e in rosso il valore massimo.

La diversità dei valori di durezza calcolati sui punti di cucitura sparsi nella matrice metallica della Punta I conferma la forte disomogeneità caratteristica degli acciai medievali. La durezza misurata varia tra un minimo di 101 [HV], valore caratteristico di un acciaio molto dolce, quasi completamente ferritico, e un massimo di 303,8 [HV] nelle isole di carbonio, valore corrispondente a perlite caratterizzata da distanza interlamellare molto piccola.

Isolando la sola sezione longitudinale I\_L è possibile notare che la durezza, passando dalla base (n° 1) alla cuspide (n° 16), tenda inizialmente a diminuire fino a raggiungere la zona centrale per poi aumentare quasi progressivamente in direzione della cuspide raggiungendo il valore di 206,7 [HV]. Poiché al microscopio ottico non è stata osservato un aumento progressivo del tenore di carbonio sul lato della cuspide, tale valore è spiegato dalla presenza di grani molto fini in prossimità della punta che ostacolano il movimento delle dislocazioni. L'abbassamento della durezza a cuore è invece dovuto alla zona a grana maggiore presente in mezzeria (Figura 66.a). Si ricorda che dalle immagini provenienti dal microscopio ottico, la percentuale di carbonio presente in entrambe le sezioni era pressoché la stessa e che la differenza tra le due microstrutture risiedeva principalmente sulla dimensione media dei grani di ferrite.

La sezione longitudinale  $I_L$  presenta una matrice metallica di grani mediamente più fini e per questo possiede una durezza media discretamente più alta rispetto alla sezione trasversale  $I_T$ . Il motivo della presenza di grani più affinati può essere spiegato dal raffreddamento rapido che ha subito la zona in prossimità della cuspide a causa del suo piccolo spessore.

Il coefficiente di variazione (*Figura 83*) risulta piuttosto contenuto, sia nel caso si considerasse la zona perlitica localizzata ( $cov^*$ ) che nel caso contrario ( $cov$ ), e per questo è consentito descrivere l'intero acciaio attraverso un unico valore di durezza medio. Tale valore si aggira sui 156,1 [HV], prova che per produrre la Punta I sia stato utilizzato del comune ferro battuto proveniente da un basso fuoco. La percentuale di carbonio si assesta attorno allo 0,1% ÷ 0,15% tendente al limite inferiore se si considerano le dimensioni del grano.

Cucitura	Durezza [HV] Punta II			
	II_L1	II_L2	II_T1	II_T2
1	98,9	158,5	99,7	173,8
2	105,6	119,9	176,7	131,5
3	113,8	102,7	111,3	123,6
4	102,3	110,6	99,3	134,4
5	197,6	121,9	117,5	130,5
6	121,1	171,8	156,4	231,1
7	88,3	125,4	115,9	230,4
8	93,4	108,4	88,1	146,2
9	99,5	109,9	249,9	
10	101,4	136,4	196,5	
11	104,3	144,4	101,4	
12	88,8	160,2	105,4	
13	102,9	152,4	115,6	
14		144,8	132,8	
15		116,2	151,2	
16		139,8	93,5	
17		182,8	104,1	
18		101,4	185,4	
19		145,9	121,1	
<b>Media</b>	109,1	134,4	132,7	162,7
<b>Durezza Punta II [HV]</b>	132,1			

Tabella 9 Elenco risultati ottenuti dalla prova di microdurezza effettuata sulla Punta II con una forza di 300 [gf]; In verde viene indicato il valor minimo di durezza e in rosso il valore massimo.

La Punta II, a differenza della prima, non lascia spazio a dubbi sulla presenza o meno di trattamenti termici applicati alla cuspide aventi lo scopo di indurirla, data la minor disomogeneità dei valori di durezza prelevati sulla sezione II\_L1. All'interno di questa sezione, sono stati rilevati cinque punti con durezze inferiori a

100 [HV], con un minimo raggiunto di 88,3 [HV], simbolo di zone prettamente ferritiche con perlite quasi assente.

Anche in questo caso, il coefficiente di variazione è piuttosto basso (Figura 84) e si può assumere per tutta la Punta II un valore di durezza medio complessivo di 132,1 [HV], leggermente più basso rispetto a quello della Punta I e caratteristico di un **acciaio extradolce** con lo 0,1% di carbonio.

Il valore maggiore viene riscontrato nella sezione della gorbia, II\_T2, arrivando a raggiungere una durezza dell'ordine del 239 [HV] legati a tenori di carbonio fino a sei volte superiori rispetto a quello medio (0,6% C). Questo eccesso di carbonio potrebbe aver ostacolato la saldabilità dei due lembi, portando alla gorbia troncoconica non chiusa vista in Figura 77.c.

Lo spessore molto più grande rispetto alla Punta I spiega in parte la differenza di durezza media. Quest'ultimo ha provocato un raffreddamento più lento e dunque ha lasciato un tempo maggiore al grano ferritico per accrescere.

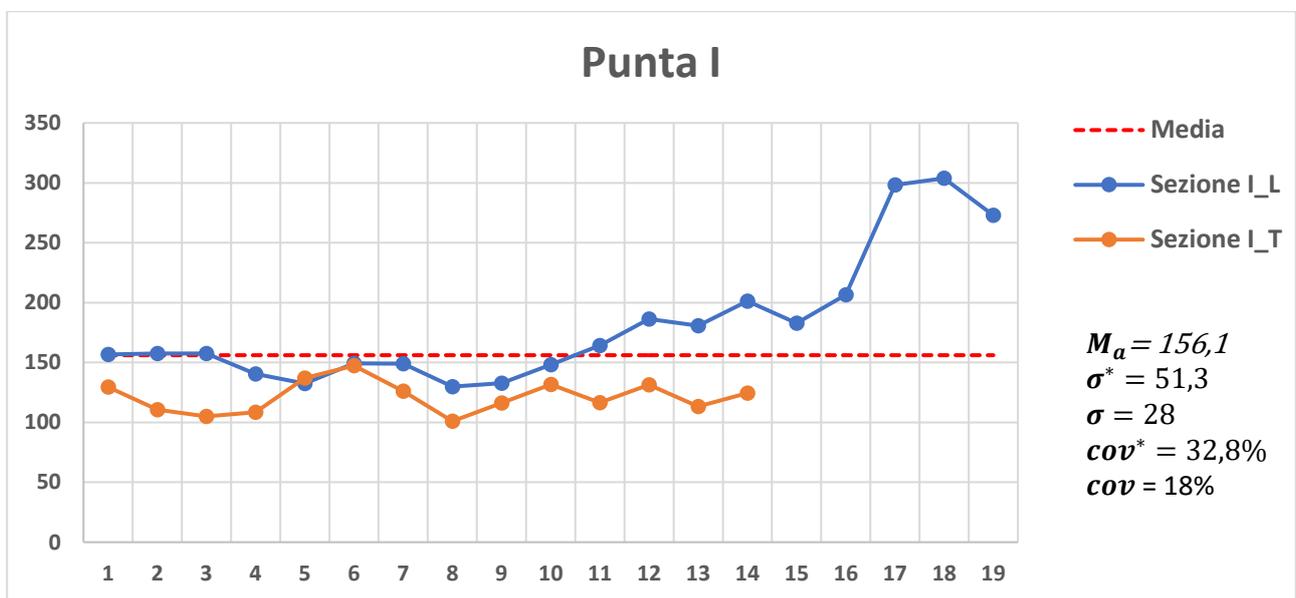


Figura 83 Andamento della durezza della Punta I, distinta per sezione.

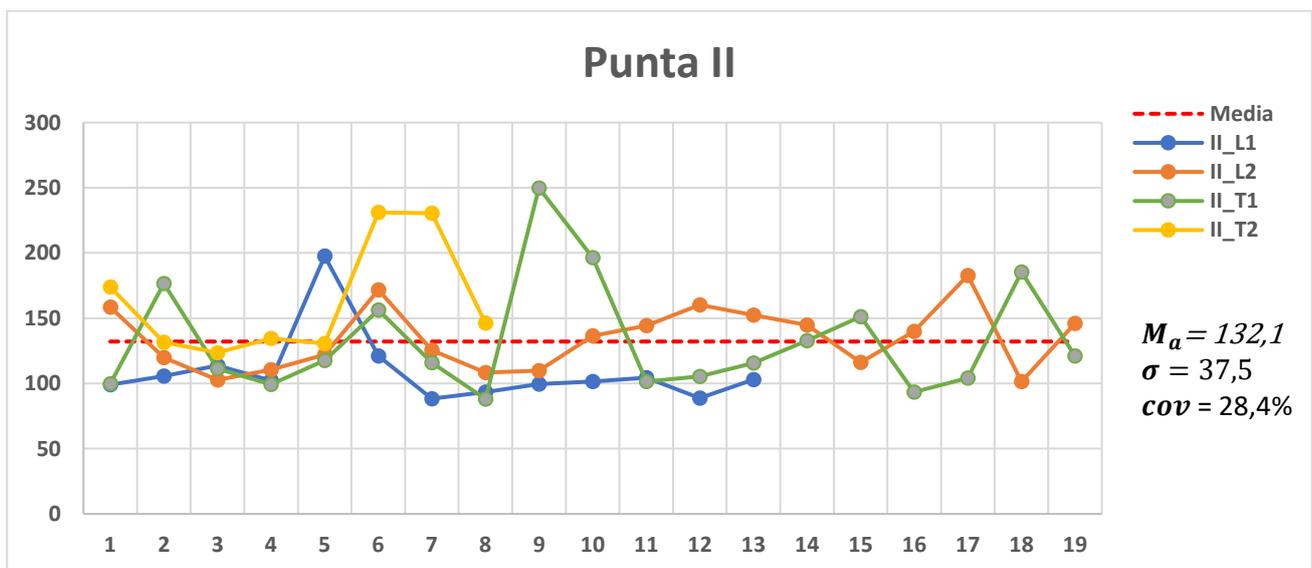
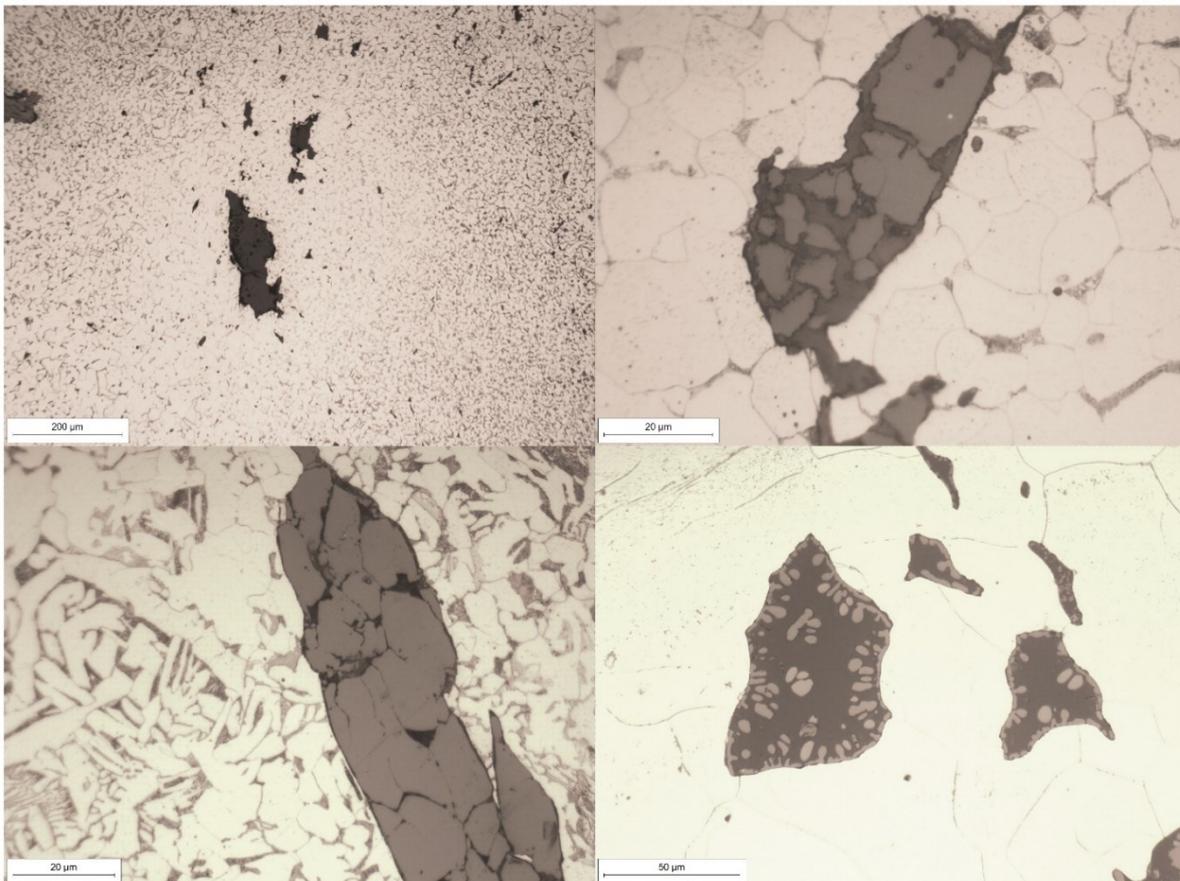


Figura 84 Andamento della durezza della Punta II, distinta per sezione.

### 7.5.1 Le Scorie

In entrambe le punte esaminate sono state ritrovate tracce di scoria dalla classica forma a calotta o allungate, intrappolate durante il processo di martellatura della bluma oppure risalenti alle pratiche di riduzione e costituite probabilmente da una miscela di silicati e ossidi di ferro. La conferma può essere data solo da uno studio approfondito al microscopio elettronico ma in questo capitolo si cercherà di dare una prima valutazione sulla composizione di alcune scorie, basata sulla misurazione grezza delle loro durezza.

Dal microscopio ottico sono state selezionate le immagini migliori di tali scorie allo scopo di rappresentarne al meglio la conformazione e tali immagini sono elencate in *Figura 85*. Si segnala che la presenza di una scala di grigi all'interno della scoria è indice della sua composizione chimica eterogenea, caratterizzata da più fasi a diversa temperatura di solidificazione.



*Figura 85 Esempi di inclusioni a calotta ritrovate sparse nelle matrici metalliche delle punte.*

L'esecuzione di una prova di microdurezza localizzata alle sole scorie (*V. Appendice, Figura 91*) ne ha permesso il calcolo della durezza. Data la loro vasta eterogeneità dimensionale, per questioni di comodità sono state analizzate solo le inclusioni più ampie e la forza di improntatura è stata modulata in base alle dimensioni delle stesse per agevolare il centramento con la punta (reso difficoltoso dall'offset del macchinario). Quando possibile, sono state effettuate tre misurazioni diverse della stessa inclusion e successivamente mediate per ottenere valori di durezza più precisi. I risultati sono riportati in *Tabella 10*.

		N° Scoria	Durezza [HV]	Forza [gf]	Stima Durezza [HM]
Punta I	I_L	1	361,5	100	4,2
		2	172*	100	3,1
	I_T	3	329,9	300	4,1
		4	356,6	300	4,2
		5	181,2*	300	3,2
Punta II	II_L1	6	471,7	100	4,7
		7	371,7	100	4,3
		8	300,9	50	3,9
		9	492,9	50	4,8
		10	443,2	100	4,6
	II_T1	11	498,9	100	4,8
		12	511,3	100	4,9
		13	524,2	100	5
		14	490,9	100	4,8
	II_L2	15	224,2*	100	3,5
		16	233*	100	3,5

Tabella 10 Microdurezza delle scorie classificate per campione; Sono stati asteriscati (\*) i valori poco attendibili, risultato di una difficoltà visiva nell'individuare gli estremi dell'impronta romboidale a causa della sovrapposizione di colori.

In vista di una futura attenta analisi al microscopio elettronico, è interessante cercare di interpretare tali valori di durezza e associarli ad una determinata composizione chimica. A questo proposito viene molto comodo utilizzare la scala di durezza di Mohs [HM], riferita a dieci minerali numerati in maniera progressiva dall' 1 e al 10 in base alla capacità di scalfire. A fare da apri fila della serie è il Talco, mentre a chiuderla è il Diamante. Questa scala è puramente indicativa in quanto tra un numero intero e l'altro la durezza reale del minerale può variare anche in maniera notevole, perciò le conversioni ottenute dalla scala Vickers devono prevedere un ampio margine di errore ( $\pm 1$  [HM]).

La durezza della Fayalite è espressa, sulla scala di Mohs, in un range di  $6,5 \div 7$  [HM], quantità numerica molto maggiore rispetto a quella ritrovata nelle scorie anche considerandone la tolleranza. I valori in tabella non raggiungono i 5 [HM] e presentano, a esclusione dei valori non attendibili, un valore di media pesata di circa 400,1 [HV] (4,4 [HM]) e una dispersione attorno ad esso accettabile, dato il moderato coefficiente di variazione (Figura 86). Ciò significa che la quantità di fayalite contenuta all'interno delle scorie esaminate è esigua e che queste sono composte prevalentemente da ossidi o silicati di altro tipo. Ad esempio, l'utilizzo di calce viva come additivo o la sua presenza dovuta al combustibile potrebbe aver prodotto scorie a base di silicati di calcio come la **Larnite** aventi una durezza nettamente più bassa ( $5 \div 6$  [HM]) e un punto di fusione non raggiungibile dalle temperature di lavoro dei basso fuochi e che per tale motivo siano rimaste intrappolate all'interno della matrice metallica durante il processo di riduzione. Tali solfuri restano incolumi anche durante la successiva martellatura di raffinazione della bluma. In effetti, le scorie esaminate, in Figura 83, hanno mantenuto la loro forma a differenza di altre che presentavano forme allungate, segno di precedente fusione. Su quest'ultime non è stato possibile effettuare la prova di microdurezza a causa delle dimensioni prettamente filiformi e ciò non ha permesso di ottenere un mezzo di confronto per confermare tale l'ipotesi.

Un altro motivo che potrebbe spiegare dei valori di durezza così esigui è l'eccessiva presenza di ossidi di ferro come wüstite o di fasi vetrose in proporzione alla fayalite, con una durezza di circa ( $5 \div 5,5 [HM]$ ), indice del cattivo controllo della scorificazione che ne ha causato l'intrappolamento.

Entrambe le ipotesi appena formulate convergono sul fatto che i due acciai dolci fossero stati prodotti con un metodo diretto. Questa analisi non permette di escludere il fatto che le scorie esaminate potessero essere nate durante i processi di forgiatura o raffinazione. Scorie di questo tipo presentano frammenti argillosi o carboniosi ai bordi le cui durezze non possono essere facilmente calcolata tramite codesta prova.

È imperativo usare il condizionale perché un'analisi di questo tipo si rivela piuttosto grezza e incerta e dovrebbe essere rivalutata attraverso l'utilizzo del microscopio elettronico andando a ricercare le stesse inclusioni esaminate.

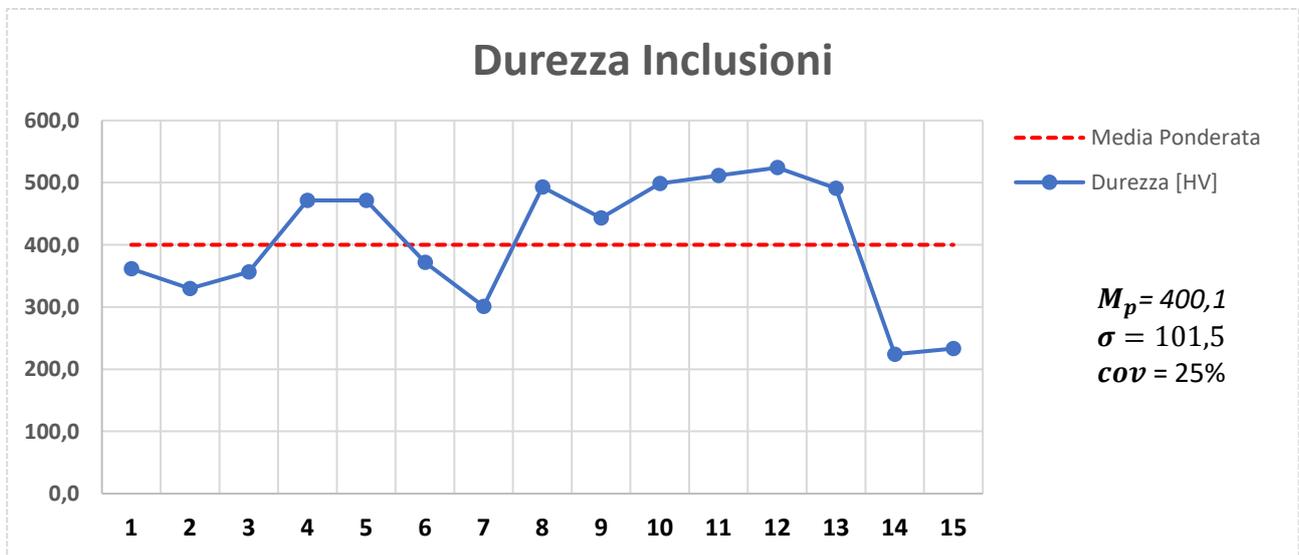
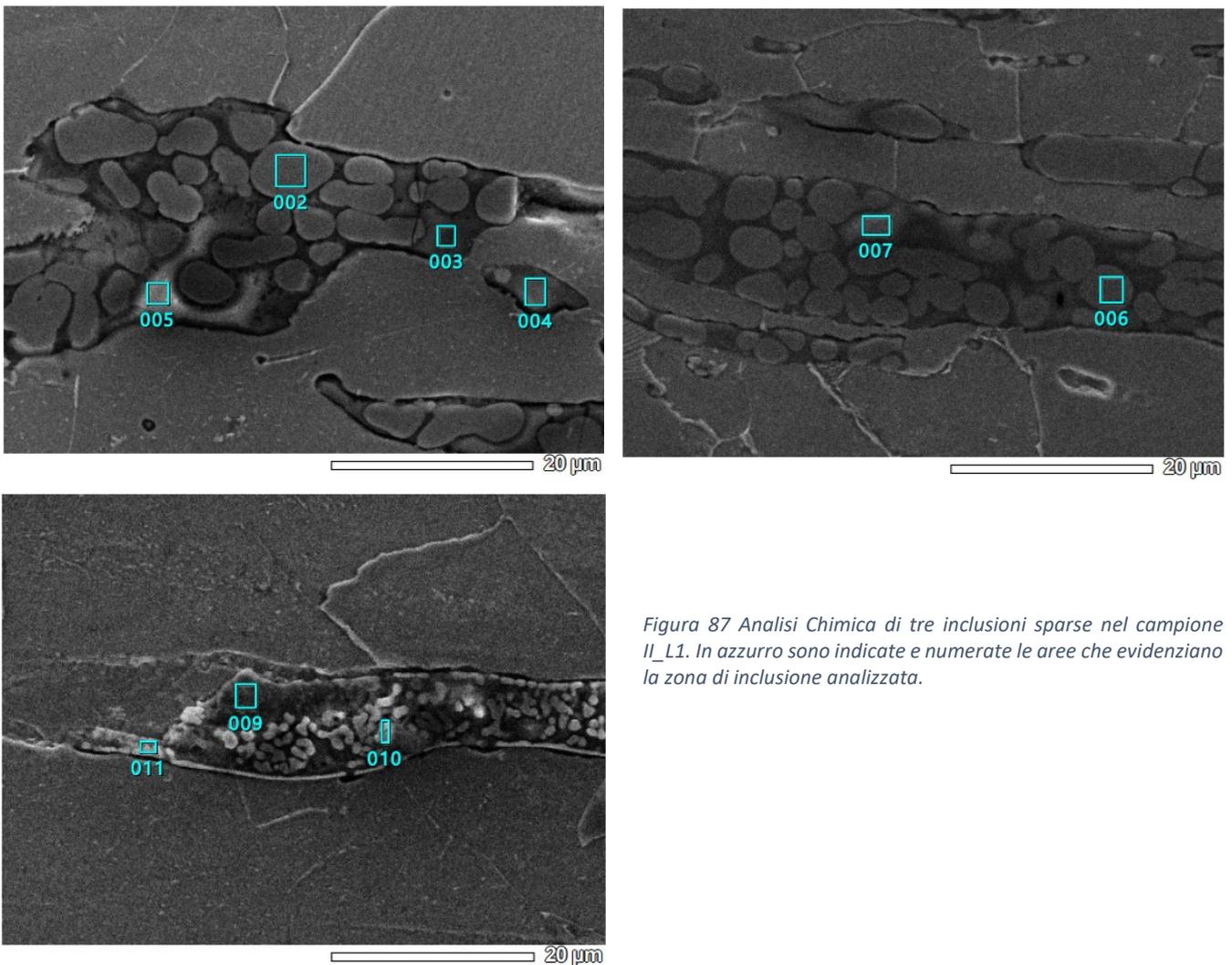


Figura 86 Figura 84 Andamento della durezza delle scorie esaminate.

## 7.6 Analisi chimica al microscopio elettronico delle scorie (SEM-EDS)

Questo sotto capitolo tratta l'analisi chimica di alcune scorie inglobate nel campione II\_L1 effettuata al microscopio elettronico a scansione (SEM). Tale analisi è stata realizzata grazie alla misurazione dell'energia e la distribuzione dei raggi x generati dal fascio elettronico e provenienti dalla sonda. Un opportuno rivelatore a dispersione di energia (EDS) riceveva la radiazione proveniente dall'interazione energetica tra i raggi x e il materiale esaminato. Tutta la misurazione è avvenuta sotto vuoto. L'analisi è stata circoscritta a delle aree evidenziate manualmente tramite software. In *Figura 87* sono state riportate le scorie esaminate.



*Figura 87* Analisi Chimica di tre inclusioni sparse nel campione II\_L1. In azzurro sono indicate e numerate le aree che evidenziano la zona di inclusione analizzata.

È possibile esprimere l'analisi chimica in forma di ossidi o di elementi chimici. Per l'analisi a zone circoscritte della stessa scoria si è preferito, ai fini di comprensione, riportare una composizione sottoforma di elementi chimici mentre per l'analisi di aree molto più estese, una composizione sottoforma di ossidi è risultata la più indicata per consentire un confronto con ciò che è stato estratto dalla ricerca bibliografica inerente alle scorie.

Analisi Chimica campione II_L1									
%/Area	Scoria 1				Scoria 2		Scoria 3		
	002 (Fase Chiara)	003 (Fase Scura)	004 (Fase Scura)	005 (Fase Scura)	006 (Fase Chiara)	007 (Fase Scura)	009 (Fase mista)	010 (Fase mista)	11 (Fase Chiara)
C	2,85	6,37	6,90	3,15	4,80	5,09	3,87	6,91	4,48
O	26,60	34,18	36,81	42,01	25,90	36,00	23,27	27,47	20,80
Mg	1,01	1,07	0,65	0,78	0,93	0,66	1,46	2,22	1,01
Al	0,13	1,57	1,50	1,93	-	2,81	0,60	0,33	0,71
Si	0,13	11,22	11,01	11,42	0,24	11,79	3,24	3,19	3,28
P	-	1,20	1,42	1,48	0,08	0,43	0,89	1,04	1,33
K	0,04	1,97	2,09	3,34	-	1,40	0,67	0,40	0,29
Ca	0,31	10,29	10,58	12,63	0,32	12,16	2,52	4,08	3,26
Mn	6,59	4,06	5,08	4,50	2,93	3,91	3,27	3,68	2,95
Fe	62,35	28,07	23,96	18,76	64,79	25,76	60,20	50,67	61,88

Tabella 11 Analisi chimica localizzata di tre scorie appartenenti al campione II\_L1.

Le tre scorie, le cui indagini chimiche sono riportate in *Tabella 11*, si presentano come aggregati multifase, costituite da fasi che appaiono molto chiare e fasi che appaiono più scure. Le prime sono formate quasi esclusivamente da ferro, nella forma di ossido ferrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o wüstite ( $\text{FeO}$ ), mentre le ultime contengono una quantità di silice, ferro e calcio in una proporzione tipica di quella che caratterizza la composizione fayalitica [23] [24] [25]. Si tratta dunque di scorie costituite da ossidi di ferro dispersi in una matrice di fayalite. La quantità di calcio e magnesio presente nelle fasi scure non è così elevata da far pensare che i loro ossidi potessero aver contribuito ad impedire la cristallizzazione della silice, favorendo la nascita di fasi vetrose. In *Figura 88* è mostrato un esempio di quanto detto.

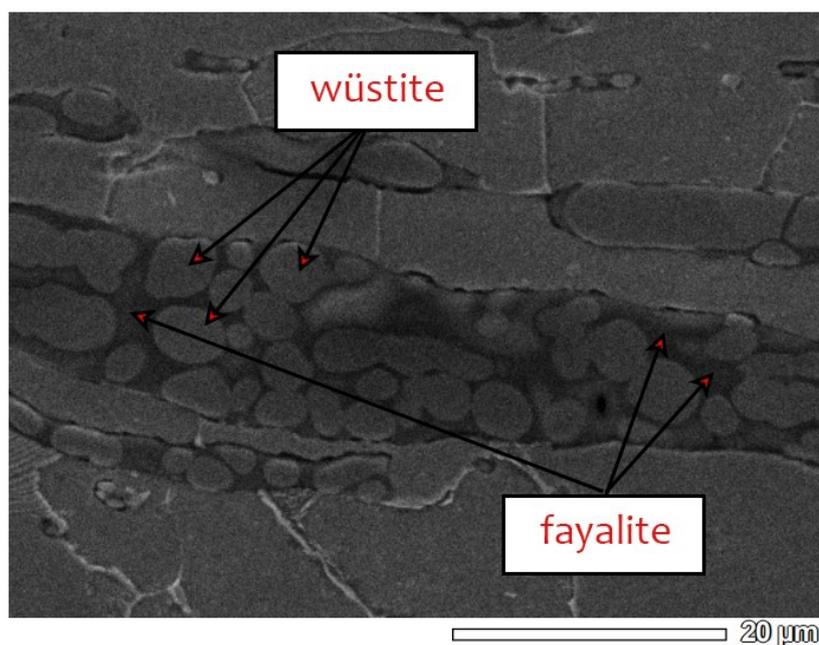
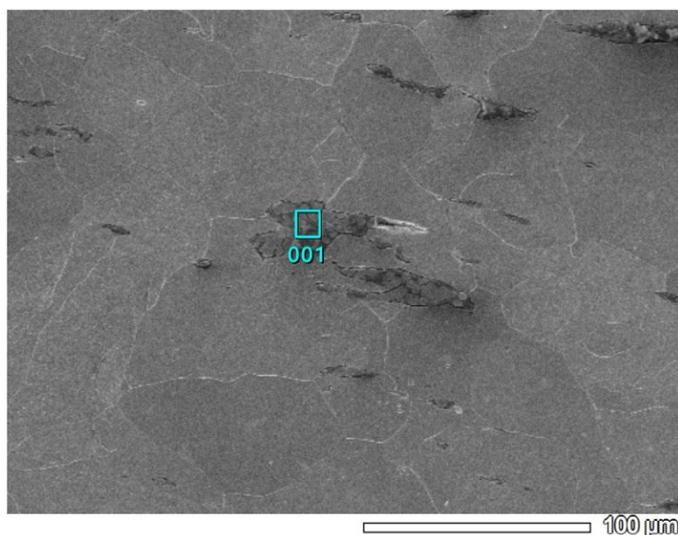


Figura 88 Composizione Scoria 2.

Risulta interessante andare a valutare la composizione chimica media di una scoria. Ciò è stato ottenuto selezionando un'area più estesa tramite software, indicata in *Figura 89*.



*Figura 89 Area estesa analizzata nella scoria 1.*

La scoria analizzata (*Tabella 12*) ha una composizione chimica comparabile a quella appartenente alle scorie di produzione di basso fuochi medievali, con elevata percentuale di ferro perso, dovuta alla bassa efficienza di riduzione di questo tipo di fornaci, e limitata presenza di calce viva, dovuta quasi esclusivamente al carbone di legna utilizzato come combustibile. A differenza di ciò che avveniva negli alto forni, nei basso fuochi non veniva aggiunta calce come flussante o scorificante, data l'impossibilità di raggiungere le temperature adatte a fondere eventuali silicati di calcio risultanti dalla sua reazione con la silice, ma rimaneva vincolata alla composizione del carbone, arricchendo la scoria di una percentuale di CaO che difficilmente superava l'8%.

Alluminio, fosforo, magnesio e silicio provengono, invece, dal minerale di partenza da cui è stato ricavato il ferro mentre la presenza di potassio è dovuta in gran parte al combustibile. Poiché l'inquinamento del minerale dipende fortemente dalla provenienza oltre che dal tipo, diviene molto difficile stabilire se si trattasse di limonite, ematite o siderite passando unicamente da questo tipo di studio.

Composizione Estesa Scoria 1							
% CaO	% SiO <sub>2</sub>	% K <sub>2</sub> O	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% MgO	% MnO
6,21	9,88	0,94	65,87	1,28	0,73	1,55	8,11

*Tabella 12 Analisi Chimica estesa della scoria 1.*

## 8. Conclusione

Il seguente trattato ha lo scopo di fornire informazioni approfondite sui tipi di acciai utilizzati per la realizzazione di punte metalliche in epoca medievale e postmedievale e sul processo di fabbricazione. Inoltre vuole offrire una base che possa supportare la branca archeologica in vista di una datazione più precisa di reperti omologhi posseduti dal Museo Delle Armi “Luigi Marzoli”, soprattutto inerente a quelli prelevati dallo stesso deposito.

La scarsità di informazioni a riguardo, dovuta alla mancanza di studi mirati all’analisi metallografica delle punte medievali, ha reso questo elaborato piuttosto inedito, ma al contempo ha condotto alla completa assenza di mezzi di paragone utili ad avere un riscontro con i risultati ottenuti. In aggiunta, l’incertezza sul luogo di fabbricazione e sulla provenienza, dovuta alla natura intrinseca degli oggetti di studio, ha permesso di focalizzare l’attenzione bibliografica su tecniche e processi metallurgici tipici europei, piuttosto che vincolarla alla sola realtà storica legata a Brescia o all’Italia Settentrionale.

I due dardi messi a disposizione per le analisi sono stati dapprima sottoposti a rilievo e a stima del peso tramite software, a causa del loro stato di corrosione notevolmente avanzato, e successivamente sezionati, in modo da ottenere dei campioni analizzabili al microscopio ottico.

Una prima analisi, esclusivamente morfologica e dimensionale, ha permesso la classificazione della Punta I e della Punta II rispettivamente nelle due seguenti categorie:

- **Gruppo B2**, rappresentativo di dardi lunghi e affusolati, realizzati per penetrare la cotta di maglia nemica;
- **Gruppo Q**, rappresentativo dei classici “verrettoni” o “quadrelli” con massa importante, realizzati per danneggiare le armature pesanti difensive.

Successivamente, l’analisi al microscopio ottico, supportata dalla prova di microdurezza Vickers, ha consentito di definire sia le lavorazioni subite, che le origini dell’acciaio dal quale sono state ricavate.

Scendendo più nel dettaglio, entrambe le punte metalliche esaminate presentano una microstruttura prevalentemente ferritico-perlitica a basso tenore di carbonio (0,1% ÷ 0,2%): ciò implica che l’acciaio di provenienza consistesse nel comune ferro battuto medievale. Tale evenienza non dovrebbe destare alcuno stupore, dal momento che l’acciaio presentava un costo cinque volte maggiore rispetto al primo e che, per la realizzazione delle punte metalliche in serie, si cercava di risparmiare il possibile e di riservare le risorse monetarie alla produzione di armamenti più sofisticati. Durante l’osservazione al microscopio ottico, sono stati scoperti sporadici addensamenti localizzati di carbonio, che non avevano una distribuzione tale da indicare trattamenti di cementazione volontari da parte del fabbro. L’ipotesi più probabile rimane, dunque, quella che tali addensamenti di carbonio provenissero dalla bluma di partenza e che si fossero formati durante la fase di riduzione del minerale, a causa dell’incapacità delle vecchie fornaci di mantenere una temperatura costante e uniforme su tutta la superficie del pezzo. Di fatto, questa disuniformità di temperatura porta a differenti gradi di cementazione del ferro prodotto, ben visibili microstrutturalmente.

Lo scarsa durezza media delle due punte, rispettivamente 156,1 [HV] e 132,1 [HV], si riferisce a tenori di carbonio troppo bassi da giustificare una provenienza diversa dal processo diretto di produzione dell’acciaio. Gli acciai ricavati dalla ghisa, provenienti dai primi altoforni, non arrivavano a percentuali così basse e mostravano composizioni molto più disomogenee, dovute al rudimentale processo di decarburazione dell’epoca. Inoltre, una tale affinazione della ghisa avrebbe richiesto tempi e costi eccessivi dovuti al consumo di combustibile e alla grossa perdita di ghisa per rifusioni ripetute.

La presenza di addensamenti di carbonio sparsi avvalorava l'ipotesi che, come materia prima, siano stati utilizzati materiali di scarto avanzati, ad esempio, dalla fabbricazione di armature in acciaio che, secondo alcune documentazioni riguardanti analisi metallografiche svolte su di esse, presentavano tenori di carbonio e struttura micrografica simile [18]; oppure, ancora più semplicemente, durante il processo di raffinazione della bluma, il fabbro potrebbe aver destinato le parti più omogenee a spade, scudi e armature e le parti meno omogenee alle produzioni in serie delle punte trattate.

Non sono state rilevate evidenti tracce di trattamenti termici intenzionali in prossimità delle cuspidi allo scopo di favorirne la durezza, come cementazioni o presenza di bainite/martensite da tempra, né dalla microscopia ottica, né dalla prova di microdurezza; per tale motivo, il potere penetrante dei due dardi era affidato unicamente alla loro forma e al loro peso, soprattutto per quanto riguarda la Punta II. La potenza di impatto che derivava dal lancio di una punta così massiva era sufficiente, se non a perforare l'armatura, a stordire o a proiettare a terra il nemico.

Si nota, però, la presenza di grani cristallini con dimensioni differenti, da molto fini a grossolani, senza alcuna distribuzione logica che ne potesse giustificare un affinamento intenzionale. La spiegazione potrebbe essere una delle seguenti:

- durante la forgiatura, il fabbro ha martellato la superficie che si presenta a grana più fine a per un tempo maggiore, favorendo il fenomeno di ricristallizzazione;
- la punta metallica realizzata in una produzione in serie, ancora calda, è stata depositata all'interno di un catino contenente altre punte metalliche già prodotte precedentemente, sottoponendo le parti del campione che appaiono a grana più grossolana al contatto metallo-metallo, il quale ne ha rallentato il raffreddamento rispetto alle zone adiacenti a contatto metallo-aria : in tali condizioni il grano cristallino ha avuto un tempo maggiore per accrescere.

La mancanza di saldatura dei due lembi di metallo, in prossimità della gorbia lacunosa della Punta II, e l'assenza di una operazione di limatura dei due lembi sovrapposti, conferma la rapidità di lavorazione tipica delle produzioni in serie e la scarsa minuziosità del fabbro nella realizzazione di tali punte.

Inoltre, dalla conformazione delle linee di interfaccia osservate al microscopio è stato possibile riprodurre le modalità di formatura di entrambe le punte:

- il fabbro ha ottenuto la Punta I martellando una lamina sottile di forma triangolare, riavvolgendola su ste stessa e formando la sezione piramidale a base quadrata. A rigor di prova, nella sezione I\_T è possibile notare una linea di ossido circondata da scorie allungate nella sua direzione, dovuta alla saldatura per bollitura dei due lembi. L'incavo della gorbia è stato ricavato deformando, per martellatura, una superficie precedentemente appianata attorno ad un cuneo di ferro, senza particolare attenzione per il risultato finale.
- il fabbro ha ottenuto la Punta II lavorando su un acciaio di partenza di pezzatura unica, presumibilmente un lingotto di forma cilindrica o un piccolo massello, che è stato schiacciato e appuntito tramite martellatura a caldo. L'incavo della gorbia è stato ricavato allo stesso modo della punta precedente ed è ragionevole ipotizzare che abbia subito un lento raffreddamento con una permanenza più o meno lunga ad una temperatura a cavallo dell'  $A_{c1}$  (color rosso ciliegia) provocata dal contatto prolungato con il cuneo di ferro caldo grazie al quale è stato ricavato.

In *Figura 90* è stata illustrata la ricostruzione della produzione dei due verrettoni basata su quanto osservato.

Per concludere sono state analizzate le scorie intrappolate all'interno degli acciai. Dapprima, tramite il microdurometro, è stata misurata la durezza di alcune scorie molto grosse sparse nei vari campioni. Tali durezza sono state poi comparate con quella della fayalite, risultando nettamente più basse. Ciò ha portato a dedurre che le scorie esaminate fossero prevalentemente formate o da ossidi di ferro, quindi con una possibile provenienza sia dalla fase di forgiatura (ossidi da forgia) che di riduzione (ossidi da minerale), oppure da silicati di altro tipo, meno duri rispetto alla fayalite e rimasti infusi all'interno della matrice metallica, dunque originati durante il processo di riduzione del minerale.

Infine, per mezzo di una microanalisi semi-quantitativa EDS effettuata al microscopio elettronico, sono state valutate le composizioni chimiche di tre scorie appartenenti al campione II\_L1. Queste ultime sono state identificate come scorie di produzione, composte da aggregati multifase di ossidi di ferro e fayalite. Si suppone siano il risultato di una cattiva scorificazione che abbia impedito alla fayalite di avere una fluidità sufficiente a separarsi dal ferro durante il processo di riduzione, ostacolata anche dal numero di ossidi inglobati al suo interno.

La scarsa attendibilità dei risultati, intrinseca alla peculiarità della definizione di durezza Mhos utilizzata come mezzo di confronto, trasforma la prima analisi in una approssimazione piuttosto grezza della composizione delle scorie. La seconda analisi, molto più attendibile, ha invece confermato che la produzione del ferro sia avvenuta tramite un processo diretto in basso fuoco, data la percentuale di ferro perso ritrovato all'interno delle scorie e data la bassa quantità di calce viva presente, non attribuibile ad una sua eventuale introduzione come additivo.

Si propone ad un futuro ricercatore di utilizzare questo esposto come eventuale supporto per una tesi multidisciplinare che approfondisca il contesto storico e archeologico correlato alla produzione di queste punte.

Processo di produzione dei verrettoni nel Medioevo

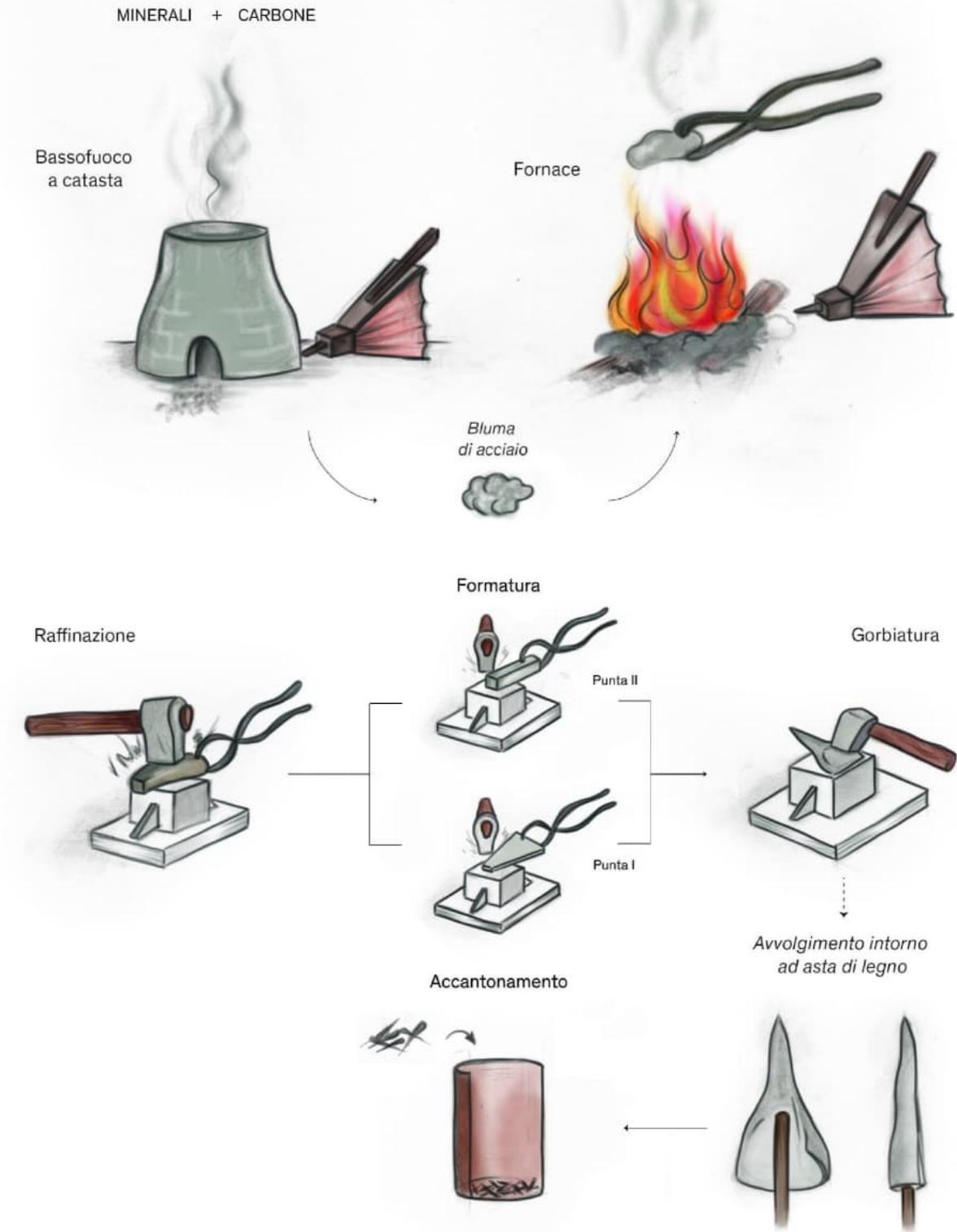


Figura 90 Ricostruzione del processo di produzione delle punte esaminate, differenziato in base alla forma del semilavorato di partenza.

# Bibliografia

- [1] Boniardi, Marco, and Andrea Casaroli. "Metallurgia degli acciai." *Gruppo Lucefin. Esine (Brescia), Italia 1* (2017).
- [2] G. Favero, G. Visco, M.P. Sammartino, "Esame di laboratorio di chimica del restauro", Università degli studi di Roma "La Sapienza", 2005-2006.
- [3] A. Berto, modulo "Materiali", Istituto Tecnico Superiore Meccanica, Meccatronica, Motoristica e Packaging, Bologna, 2017-2019.
- [4] Panichi, F. *La produzione medievale del ferro nella Toscana meridionale*. Diss. Tesi della Scuola di Dottorato di Ricerca "Riccardo Francovich", Storia e Archeologia del Medioevo, Istituzione e Archivi, XXI ciclo, 2009.
- [5] Helén, Andreas, and Andreas Pettersson. "From Bloomery Furnace to Blast Furnace: Archeometallurgical Analysis of Medieval Iron Objects From Sigtuna and Lapphyttan, Sverige." (2019).
- [6] R. Doglione, Materiale didattico "Materiali per l'industria meccanica", 2019-2020.
- [7] P. Matteis, Videolezioni "Materiali per l'industria meccanica", 2017-2018.
- [8] De Luca, Daniele. "Le armi da tiro nella Rocca di Campiglia Marittima: frecce per arco e dardi per balestra." *Le armi da tiro nella Rocca di Campiglia Marittima: frecce per arco e dardi per balestra* (2003): 397-413.
- [9] Farinelli, Roberto, and Daniele De Luca. "Archi e balestre: un approccio storico-archeologico alle armi da tiro nella Toscana meridionale (secc. XIII-XIV)." *Archi e balestre* (2002): 1000-1033.
- [10] Sherby, Oleg D., and Jeffrey Wadsworth. "Ancient blacksmiths, the Iron Age, Damascus steels, and modern metallurgy." *Journal of Materials Processing Technology* 117.3 (2001): 347-353.
- [11] Gorman, Stuart. *The Technological Development of the Bow and Crossbow in Later Middle Ages*. Diss. Trinity College Dublin, 2016.
- [12] Deer, W.A., Howie, R.A., Zussmann, J. (1992) *An Introduction to the RockForming Minerals*, Longman Scientific & Technical.
- [13] M. Righini, "La Balestra Medievale tra il 1000 e il 1200", 2005.
- [14] Williams, Alan R. "Methods of manufacture of swords in medieval Europe: illustrated by the metallography of some examples." *Gladius* 13 (1977): 75-101.
- [15] Foley, Vernard, George Palmer, and Werner Soedel. "The crossbow." *Scientific American* 252.1 (1985).

- [16] R. Payne-Gallwey, "The Book of the Crossbow", New York, Dover Publication Inc., 1995.
- [17] M. Loades, "The Crossbow", Electronic edition published in 2018 by Bloomsbury Publishing Plc. © Osprey Publishing Ltd, 2018, New York.
- [18] Imiołczyk, Ewelina, et al. "An Armour from a finery?—a late medieval couter from Ogródzieniec Castle in the Kraków-Częstochowa Jura." *Archaeological and Anthropological Sciences* 12.2 (2020): 1-20.
- [19] Gethin, Peter Tom. *Archaeometric examination of medieval ferruginous smithing slags collected from the sites of Tell Dhiban, Jordan and the Armenian Garden, Jerusalem, Israel*. Diss. University of Liverpool, 2016.
- [20] G. Pantò, M. Cima, "Longobardi a Belmonte", Edizioni Nautilus Torino, 2019.
- [21] Laosombathawee, Pornpaitoon, Dawan Wiwattanadate, and Sujarinee Kotchawattana. "Recovery of Metals from Electronic Waste by Reduction Melting Method." *Applied Environmental Research* 37.1 (2015): 49-55.
- [22] Tylecote, Ronald F. "A history of metallurgy.", Second Edition, Maney (1992).
- [23] Sueoka, Yuri & Sakakibara, Masayuki. (2013). Primary Phases and Natural Weathering of Smelting Slag at an Abandoned Mine Site in Southwest Japan. *Minerals*. 3. 412-426. 10.3390/min3040412.
- [24] Baba, Alafara & Monsuru, Jeleel & Olaoluwa, Daud & Balogun, Ayo & Abdulganiyu, Yunusa. (2017). ENRICHMENT OF A NIGERIAN FAYALITE ORE BY A HYDROCHLORIC ACID SOLUTION. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 52. 572-578.
- [25] Béla, Török & Thiele, Adam. (2013). Extracting phosphoric iron under laboratorial conditions smelting bog iron ores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 47. 10.1088/1757-899X/47/1/012034.

# Sitografia

- [http://www.unife.it/interfacolta/lm.preistoria/insegnamenti/archeotecnologia-dei-materiali/materiale-didattico/parte\\_2\\_b\\_metallurgia\\_ferro.pdf](http://www.unife.it/interfacolta/lm.preistoria/insegnamenti/archeotecnologia-dei-materiali/materiale-didattico/parte_2_b_metallurgia_ferro.pdf)
- <http://archeologiamedievale.unisi.it/SitoCNR/Metalli/ferro/09.html>
- [http://www.unife.it/interfacolta/lm.preistoria/insegnamenti/archeotecnologia-dei-materiali/materiale-didattico/parte\\_2\\_b\\_metallurgia\\_ferro.pdf](http://www.unife.it/interfacolta/lm.preistoria/insegnamenti/archeotecnologia-dei-materiali/materiale-didattico/parte_2_b_metallurgia_ferro.pdf)
- <https://www.chimicamo.org/chimica-generale/ferro-produzione/>
- [https://www.ralph-dte.net/trattamenti\\_termici.html](https://www.ralph-dte.net/trattamenti_termici.html)
- <https://www.trevisan.srl/diagramma-ferro-carbonio/>
- <https://it.wikipedia.org/wiki/Bainite>
- [http://mypoliuni.weebly.com/uploads/8/1/6/8/81687434/12.\\_trasformazioni\\_di\\_fase.pdf](http://mypoliuni.weebly.com/uploads/8/1/6/8/81687434/12._trasformazioni_di_fase.pdf)
- <https://www.laprimapagina.it/2017/08/29/dalla-balestra-medievale-a-quella-professionale-storia-e-funzionamento/>
- <http://lotsquare.altervista.org/Biblioteca%20di%20Lawrence/ush.altervista.org/biblioteca/balestra/index.html>
- <http://www.earmi.it/armi/balestra/cosruzione%20balestra.html>
- <http://www.sforza.joomlafree.it/dardi-e-verrette.html>
- <https://www.balestrierisansepolcro.it/balestra.php>
- <https://www.medioevoinumbria.it/home/balestra/>
- <http://www.cacciaconlarco.it/Approfondimenti/energiacinetica.htm>
- <https://www.compagniadarmesanctoeramo.it/2017/01/08/mettallurgia-ovvero-tutto-cio-che-riguarda-la-lavorazione-dei-metalli-nel-medioevo/>
- <http://historiemedievali.blogspot.com/2017/09/la-metallurgia-nel-medioevo.html>
- <https://www.diessefirenze.org/wp-content/uploads/2017/11/TRASFORMAZIONI-DI-ENERGIA-MECCANICA-NEL-TIRO-CON-LARCO.pdf>
- <https://www.capgo.com/FlyingSticks/book/aerodynamics.html>

- <https://sites.google.com/site/gobanengineeringnotes/materials-testing/hardness-testing/vickers-hardness-test?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1>
- <https://www.amse.it/2017/07/28/microdurometro-vickers/#:~:text=Il%20Microdurometro%20Vickers%20%C3%A8%20uno,quelli%20sottoposti%20a%20trattamento%20superficiale>
- <https://www.arketipomagazine.it/classificazione-degli-acciai-in-base-alla-durezza/>
- [https://it.wikipedia.org/wiki/Scala\\_di\\_Mohs#:~:text=Prende%20il%20nome%20dal%20mineralogista,da%20quello%20che%20lo%20segue](https://it.wikipedia.org/wiki/Scala_di_Mohs#:~:text=Prende%20il%20nome%20dal%20mineralogista,da%20quello%20che%20lo%20segue)
- <https://www.wolframalpha.com/input/?i=Vickers+hardness+formula&lk=3>
- <http://www.elbanotizie.it/articolo.asp?key=13352>
- <https://www.rosarioberardi.it/sitoberardi/processi%20produttivi/composizione%20vetro.pdf>
- <https://it.wikipedia.org/wiki/Vetro>
- <http://www.classedil.it/blog/analisi-al-microscopio-elettronico-sem-eds>
- [https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia\\_EDX#:~:text=Rivelatore%20EDS%3A%20sfrutta%20l'interazione,%C2%B0C%20con%20azoto%20liquido.](https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_EDX#:~:text=Rivelatore%20EDS%3A%20sfrutta%20l'interazione,%C2%B0C%20con%20azoto%20liquido.)

# Appendice: micrografie

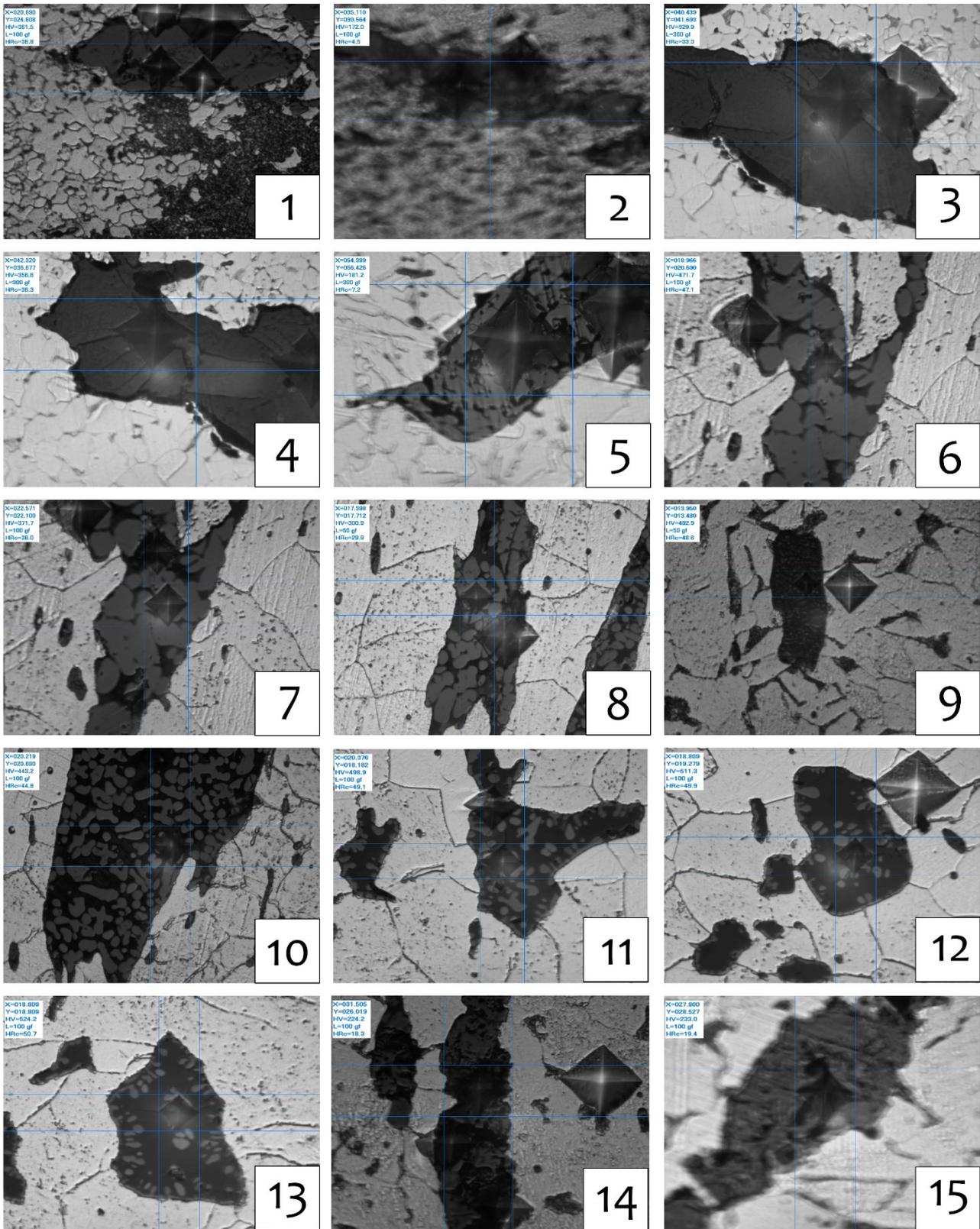


Figura 91 Illustrazione microscopica delle scorie sulle quali è stata effettuata la prova di microdurezza.