POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi di manufatti storici in acciaio

Relatori:

Prof. Paolo Matteis

Prof. Giorgio Scavino

Candidato:

Francesco Michele De Biasi

Aprile 2023

Sommario

Introduzione 1

Elementi di metallurgia storica 2

Minerali di ferro 2

Preparazione dei minerali 3

Metodo diretto 3

Metodo indiretto 6

Trattamenti Termomeccanici 7

Bollitura 8

Cementazione 9

Cenni sul processo di conversione 10

La presenza del fosforo negli acciai antichi 11

Effetti del fosforo negli acciai 11

Struttura fantasma 11

Cenni sui moderni acciai al fosforo 14

Attività sperimentale 15

Metodologie sperimentali utilizzate 15

Analisi chimica al quantometro 15

Analisi metallografica 16

Prova di microdurezza Vickers 21

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) e analisi spettroscopica (EDS) 22

Campioni analizzati 23

Chiodi di grande dimensione: *CH A* e *CH B* 24

Chiodo CH A 25

Prelievo dei campioni 25

Analisi chimica del chiodo CH A 28

Analisi microscopica senza attacco metallografico 32
Analisi microscopica con attacco metallografico 37
Prova di microdurezza Vickers 49
Chiodo CH B 54
Prelievo dei campioni 55
Analisi chimica del chiodo CH B 56
Analisi microscopica senza attacco metallografico 59
Analisi microscopica con attacco metallografico 65
Prova di microdurezza Vickers 78
Chiodi di piccola dimensione: *CH 01* e *CH 07* 81
Chiodo CH 01 82
Prelievo dei campioni 82
Analisi chimica del chiodo CH 01 82
Analisi microscopica con attacco metallografico mediante reagente di Oberhoffer 83
Prova di microdurezza Vickers 85
Chiodo CH 07 87
Prelievo dei campioni 87
Analisi chimica del chiodo CH 07 87
Analisi microscopica con attacco metallografico mediante reagente di Oberhoffer 90
Prova di microdurezza Vickers 93
SEM chiodo CH 07 94
Componenti di un meccanismo di sparo di un fucile del XVIII secolo: *Piastra* e *Vite dello scatto della molla* 95
Piastra 96
Prelievo dei campioni 96
Analisi chimica della Piastra 97

Analisi microscopica senza attacco metallografico 100
Analisi microscopica con attacco metallografico 101
Analisi al SEM 104
Prova di Microdurezza Vickers 109
Vite molla dello scatto 111
Analisi microscopica con attacco metallografico 111
Prova di microdurezza Vickers 114
Discussione dei risultati e confronti 115
Confronto tra il chiodo CH A e il chiodo CH B 115
Confronto tra il chiodo CH 01 e il chiodo CH 07 117
Confronto dei due componenti del meccanismo di accensione del fucile 118
Conclusioni 120
Bibliografia e sitografia 121

Introduzione

Lo scopo di questo elaborato è quello di analizzare con prove sperimentali una serie di manufatti storici di diversa provenienza e datazione, al fine di caratterizzarne le proprietà fondamentali e poter ricostruire, laddove possibile, il processo produttivo operato per realizzarli. Questo elaborato si pone all'interno di una più ampia raccolta di studi in ambito archeometallurgico finalizzati ad investigare le proprietà in termini di microstruttura, composizione chimica e proprietà meccaniche di manufatti in ferro, differenti tra loro per tipologia e datazione, ma accomunati dall'essere prodotti tutti antecedentemente al processo al convertitore Bessemer.

Particolare importanza in questa sede sarà data al fosforo. Questo elemento, tipicamente dannoso per l'acciaio, è invece presente in alcuni dei manufatti in studio poiché gli antichi processi di produzione non ne garantivano la rimozione. La ricerca del fosforo sarà dunque prioritaria e verranno applicate tecniche congiunte di analisi metallografica, prove meccaniche e analisi chimiche suggerite dalla letteratura al fine di determinare la presenza e la distribuzione di questo elemento all'interno dei campioni analizzati.

Si precisa che i manufatti presi in esame sono stati in parte rinvenuti direttamente in alcuni siti piemontesi, e in parte prestati da un museo. Si ringrazia infatti la Fondazione Musei Brescia per aver prestato alcuni dei manufatti esaminati ed acconsentito all'esecuzione di prove anche parzialmente distruttive. Inoltre, si puntualizza che la libertà di condurre diverse tipologie di prove, anche parzialmente distruttive, è dovuta al fatto che questi manufatti non costituiscono oggetti di valore e pertanto, nonostante la loro antichità, possono essere usati per fine di ricerca.

L'intera attività sperimentale è stata condotta all'interno del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino. Le prove condotte verranno ampiamente discusse nei capitoli successivi di questa trattazione e consistono principalmente nell'analisi chimica al quantometro, nell'analisi metallografica condotta con diverse tipologie di reagenti, nella prova di microdurezza Vickers e nella prova al microscopio elettronico a scansione SEM con l'ausilio della tecnica EDS.

La tesi sarà dunque articolata nel seguente modo: una prima parte introduttiva in cui si riporteranno le principali tecniche anticamente adottate per la produzione di manufatti in acciaio precisandone i limiti. Una seconda parte, anch'essa di carattere generale, in cui si evidenzieranno gli effetti del

fosforo sull'acciaio e una terza parte, la principale dell'elaborato, in cui dopo aver esposto i metodi di indagine utilizzati si procederà alla loro applicazione per investigare le proprietà dei manufatti in studio e trarne le opportune conclusioni.

Elementi di metallurgia storica

In questa prima parte dell'elaborato si andranno a descrivere i processi tecnologici utilizzati per la produzione di acciaio a basso tenore di carbonio negli anni antecedenti alla nascita del processo al convertitore Bessemer (seconda metà del XIX secolo). Verranno quindi analizzate qualitativamente le principali metodologie anticamente utilizzate per trasformare i minerali di ferro in prodotti finiti chiarendone i limiti e soffermandosi sulla qualità dei manufatti realizzati.

Minerali di ferro

Il ferro è un elemento molto comune in natura e costituisce circa il 5% della crosta terrestre; tuttavia, esso non si trova libero, ma sotto forma di minerale a causa della sua tendenza a legarsi con elementi quali ossigeno e zolfo [1]. Un esempio di questi minerali utilizzati nell'industria siderurgica è riportato in tabella 1 [1] [2]:

Tabella 1 Minerali di ferro utilizzati in ambito siderurgico [1] [2]

Nome minerale	Formula chimica	Struttura cristallina	% Fe teorica	% Fe tipicamente contenuta nel minerale	Specie chimica
Magnetite	Fe_3O_4	Cubica	72,36	59-62	Ossido
Ematite	Fe_2O_3	Esagonale	69,94	52-55	Ossido
Limonite	$2Fe_2O_3{\cdot}3H_2O$	Amorfa	59,80	35-37	Idrossido
Siderite	$FeCO_3$	Esagonale	48,20	35-45	Carbonato
Pirite	FeS_2	Cubica	46,55	40	Solfato

Questi minerali, di differente specie chimica, venivano estratti in diverse parti dell'Europa, si ricorda ad esempio il giacimento dell'Isola d'Elba di ematite, e successivamente preparati al fine di essere impiegati in due differenti metodi: il metodo diretto e il metodo indiretto, di cui si parlerà nei capitoli successivi.

Preparazione dei minerali

Indipendentemente dal tipo di metodo utilizzato, una volta estratto, il minerale subiva una serie di operazioni al fine di essere preparato per le successive lavorazioni. La prima fase consisteva in una pulitura preliminare del minerale, mediante martellamento, e da una serie di lavaggi in acqua al fine di separare il materiale di interesse da quello inerte chiamato *ganga*. A queste fasi seguiva un'operazione di arrostimento, condotta su un normale focolare a legna, in cui il minerale veniva portato ad una temperatura compresa tra 400-550°C per diverse ore al fine di rimuoverne l'acqua, parte dello zolfo e facilitarne la successiva frantumazione e riduzione [1]. Le reazioni chimiche principali che avvenivano in questo processo dipendevano dal tipo di minerale utilizzato: si riportano in seguito le reazioni di arrostimento coinvolte nel caso di Goethite, Limonite, Pirite e Siderite.

- $2\ FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$ Goethite
- $2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 3\ H_2O$ Limonite
- $4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 8\ SO_2$ Pirite
- $4\ FeCO_3 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4\ CO_2$ Siderite

Si osserva come, durante la fase di arrostimento, i carbonati e i solfati si trasformino in ossido, punto di partenza fondamentale per le successive operazioni di trasformazione del minerale [2] [3].

La preparazione del minerale veniva ultimata con l'operazione di frantumazione dello stesso finalizzata a ridurne la pezzatura così da aumentarne la reattività chimica nelle successive operazioni. Si precisa come queste fasi, spesso eseguite manualmente, non consentivano una perfetta eliminazione della ganga dal minerale che rimaneva nelle successive fasi restando all'interno del materiale sottoforma di scoria [2] [3].

Metodo diretto

Il metodo diretto è la tecnica più anticamente utilizzata per la produzione di acciaio. I primi segni dell'utilizzo di questa tecnica risalgono infatti alla cosiddetta età del ferro, ma la facilità con cui questo processo poteva essere messo in atto ne determinò l'utilizzo fino alla fine del medioevo. Il metodo diretto non richiedeva infatti l'utilizzo di attrezzature complesse e poteva essere implementato dai fabbri con facilità poiché l'intera fase di riduzione era svolta direttamente in un unico forno, da cui il nome *metodo diretto* [3].

Il processo, schematizzato in Figura 1, consisteva nell'inserire all'interno di un forno detto *basso fuoco* la carica costituita dal minerale di ferro opportunamente preparato, e dunque ormai sottoforma di ossido, e carbone di legna in egual quantità [1] a cui venivano aggiunti opportuni additivi per facilitare la formazione della scoria, detti scorificanti. All'interno del forno si generavano le condizioni riducenti tali da trasformare l'ossido di ferro in ferro puro. Queste condizioni si verificavano grazie ad un continuo apporto di energia termica e alla presenza di un agente riducente entrambi garantiti dalla combustione del carbone di legna.

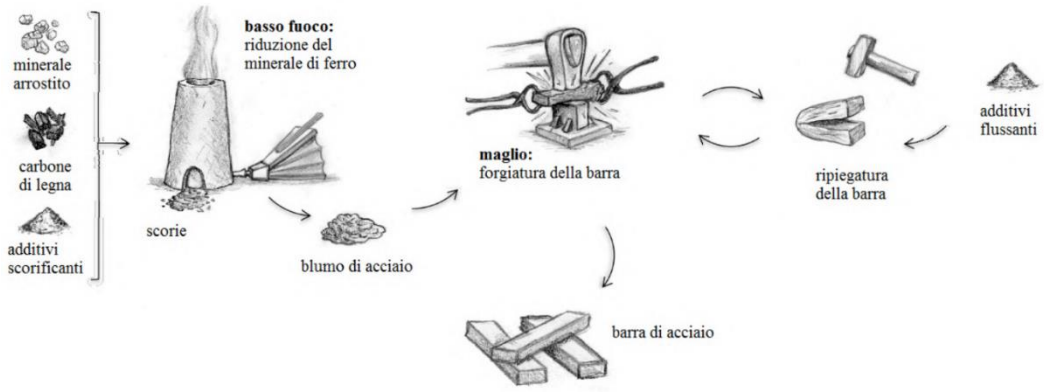


Figura 1 Schema riassuntivo del metodo diretto [3]

Le reazioni di combustione, riportate sotto, permettevano infatti di liberare calore e produrre monossido di carbonio (CO) che fungeva da agente riducente per le reazioni di riduzione degli ossidi metallici [2].

- $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- $CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$

Un esempio di queste reazioni di riduzione per l'ematite Fe_2O_3 viene riportato in seguito [2]:

- $Fe_2O_3 + CO \rightarrow FeO + CO_2$
- $3\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$
- $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\ Fe + CO_2$
- $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

Indipendentemente dalla reazione che effettivamente avveniva, il risultato di questo processo era la formazione di una massa di ferro spugnosa detta *blumo* (o *bluma*), contenente inclusioni di scoria composta da ossido di ferro (FeO) e fayalite (Fe_2SiO_4)) [1], di cui si riporta un'immagine in Figura 2.

Figura 2 Blumo di ferro prodotto con il metodo diretto [4]

Questo semilavorato era caratterizzato dalla presenza di numerose disomogeneità chimico-strutturali, pertanto necessitava di operazioni di raffinazione finalizzate a rendere il materiale omogeneo [2]. L'operazione di raffinazione consisteva infatti una serie di martellamenti e ripiegature tali da chiudere le porosità interne al materiale, migliore l'uniformità chimica del semilavorato, grazie ai normali processi di diffusione atomica azionati dalle alte temperature, e spingere le scorie semisolide fuori dal metallo. Una volta concluse queste operazioni si otteneva di fatto un lingotto di acciaio, all'epoca definito *ferro battuto* (*wrought iron)* e caratterizzato da un basso tenore di carbonio, in genere inferiore allo 0,1 % [2]. Questa caratteristica rendeva tale lingotto idoneo alla lavorazione per deformazione plastica, e infatti seguiva a questo punto un'operazione di forgiatura manuale, condotta a circa 1150°C [2], per conferire al semilavorato la geometria desiderata.

Durante l'intero processo è importante puntualizzare che le temperature all'interno del forno erano al di sotto del punto di fusione del ferro (pari a 1536°C), ma sufficientemente elevate da fondere il materiale inerte ancora presente e che, una volta fuso, costituiva la scoria. La scoria fusa poteva essere rimossa facilmente, tuttavia parte di essa rimaneva intrappolata nel blumo a causa della sua risolidificazione e pertanto la caratteristica principale di un manufatto in ferro battuto è l'elevata percentuale di inclusioni non metalliche generate dalla scoria intrappolata. Tale caratteristica sarà infatti ben visibile nei manufatti esaminati in questa trattazione.

Una volta ultimata la fase di forgiatura, atta ad imprimere la geometria desiderata nel manufatto, si potevano effettuare ulteriori lavorazioni di saldatura (più precisamente bollitura), o altre operazioni finalizzate alla modifica delle proprietà meccaniche; tra queste si ricordano alcuni trattamenti termici e la cementazione in cassetta. Queste ulteriori operazioni verranno brevemente approfondite nei capitoli che seguiranno.

Metodo indiretto

Il metodo indiretto, sviluppato in Cina nel XII secolo e diffuso in Europa soltanto nel XV secolo [2], permetteva la produzione di acciaio a partire dalla ghisa prodotta in un altoforno.

La prima fase del metodo consisteva nell'introdurre all'interno di un altoforno la carica costituita dai minerali di ferro opportunamente preparati, fondente (costituita da calcare $CaCO_3$ la cui funzione è quella di scorificante e flussante) e il carbone di legna. La combustione di quest'ultimo permetteva la formazione di un'atmosfera riducente ricca di monossido di carbonio tale da permettere la riduzione degli ossidi ferrosi. Tuttavia, a differenza del metodo diretto, il ferro ottenuto dalla riduzione è allo stato liquido poiché in questo processo si ottenevano temperature maggiori del suo punto di fusione. Il ferro liquido procedeva quindi verticalmente e si depositava sul fondo dell'altoforno arricchendosi di carbonio e formando ghisa liquida. La scoria, anch'essa fusa per mezzo dei flussanti [2], si stratificava sul bagno di ghisa e tramite opportuni canali veniva rimossa. Il risultato di questa prima fase è la produzione di un blumo di ghisa, con percentuali di carbonio dell'ordine del 3-4 % [3], che una volta raffreddato era inadatto ad essere lavorato per deformazione plastica poiché estremamente fragile.

Si passava dunque alla seconda fase del processo in cui si attuava la trasformazione del blumo di ghisa in acciaio mediante l'ausilio di opportuni forni. Il semilavorato metallico veniva scaldato fino a raggiungere una temperatura abbastanza alta da fondere la ghisa. Durante questa operazione, per mezzo dell'ossigeno dell'aria, si attuava la decarburazione della lega secondo la reazione:

$FeC + O_2 \rightarrow Fe + CO_2$ [3]

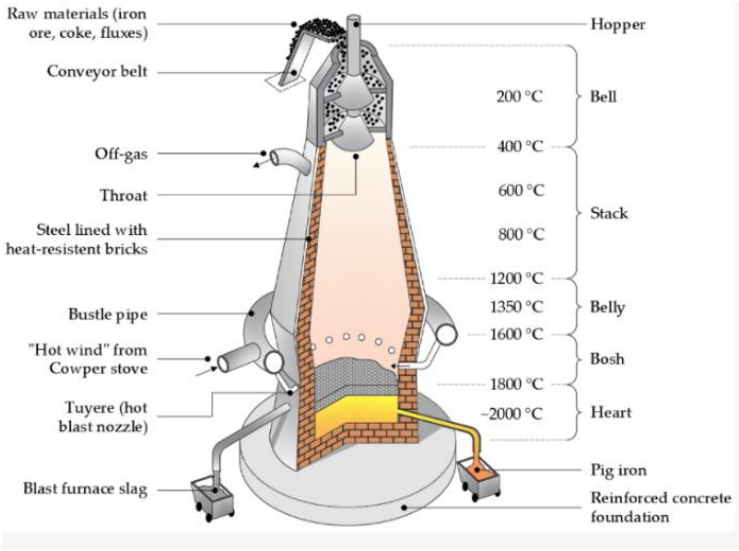
Il ferro così ottenuto solidificava all'interno del bagno di ghisa liquida grazie al processo di ossidazione. Ultimata questa fase si otteneva un lingotto in acciaio con un numero di inclusioni inferiore rispetto al metodo diretto, e dunque di qualità superiore [3]. Successivamente si passava ad una fase di forgiatura e una parte delle scorie veniva rimossa come nel processo diretto [5].

L'analisi della quantità di inclusioni potrebbe quindi essere un modo per dedurre il tipo di metodo utilizzato alla produzione dei manufatti analizzati nei capitoli successivi, tuttavia l'identificazione non è sempre possibile [5].

Riassumendo è possibile affermare che il metodo indiretto permetteva di produrre acciaio di maggior qualità a scapito di una maggior complessità del processo. Il suo sviluppo richiese infatti l'utilizzo di nuove tecniche di costruzione dei forni, sfruttando camini più alti e materiali refrattari più performanti, abbinati a innovativi sistemi di ventilazione azionati dalla potenza idraulica e necessari per raggiungere temperature più elevate [2] [3].

Si riporta per completezza in figura 3 uno schema di un altoforno attuale.

Figura 3 Schema di un altoforno attuale [6]



Prima di concludere questa parte introduttiva, si procede dedicando un capitolo per riassumere le tecniche di bollitura e di cementazione poiché effettivamente utilizzate per la produzione dei manufatti analizzati in seguito. Infine, si riassumerà brevemente il processo al convertitore Bessemer poiché ampiamente citato nel corso dell'elaborato.

Trattamenti Termomeccanici

Alcuni dei manufatti esaminati hanno subito, successivamente alla fase di forgiatura, una serie di trattamenti termici o meccanici finalizzati a conferire al manufatto determinate proprietà. In questa sede non verranno dettagliati i normali trattamenti termici applicati agli acciai moderni, ma verranno semplicemente riassunti ed illustrati i processi eseguiti sui manufatti in studio. La certezza dell'effettiva esecuzione di questi trattamenti è data dalle tracce, riscontrate durante le analisi sperimentali, che questi trattamenti hanno lasciato sul materiale. Si daranno infatti cenni sul processo di bollitura e di cementazione in cassetta.

Bollitura

La bollitura è la tecnica anticamente utilizzata per saldare due pezzi di acciaio, anche di differente composizione chimica, mediante martellamento eseguito ad alta temperatura. È di fatto la tecnica più antica di saldatura allo stato solido.

In primo luogo, per completare l'operazione di bollitura era necessario scaldare ad alta temperatura i lembi delle estremità da saldare, finché questi non apparivano di color rosso incandescente assumendo uno stato di parziale rammollimento. Dopodiché, era necessario applicare una deformazione plastica indotta da martellamento, spesso eseguito manualmente dai fabbri, e tale da rompere lo strato superficiale di ossido formatosi a causa delle alte temperature e generare il legame metallico tra le due estremità da unire.

Le temperature necessarie per far avvenire la saldatura variavano in funzione del tipo di acciaio e del tenore di carbonio, tipicamente all'aumentare di quest'ultimo la temperatura diminuiva [2]. Inoltre, per evitare il fenomeno dell'ossidazione a caldo e facilitare dunque la formazione della saldatura, venivano introdotte sostanze flussanti quali argilla, borace o sabbia [2].

L'operazione di bollitura determina effetti significativi sulla microstruttura finale del manufatto, ed è pertanto facilmente riconoscibile dall'analisi metallografica poiché causa brusche variazioni microstrutturali in termini di dimensione dei grani e tenore di carbonio (e di conseguenza delle fasi presenti) [2]. Tali caratteristiche verranno messe in evidenza durante le analisi sperimentali eseguite in seguito.

Cementazione

Un altro trattamento applicato ai manufatti in studio, e dunque riscontrato mediante l'analisi metallografica, è la cementazione. Questo è un trattamento termochimico atto ad arricchire il tenore di carbonio nella zona superficiale e sub superficiale del componente [7].

Questo processo è ampiamente utilizzato nel mondo industriale moderno per acciai a basso tenore di carbonio, inferiore allo 0,2%, in cui il processo di tempra non garantirebbe un aumento delle caratteristiche meccaniche tale da giustificare la spesa del trattamento termico [7]. La finalità di questo trattamento è quello di arricchire la zona superficiale di carbonio, fino a percentuali dello 0,8%, con conseguente aumento di durezza, mantenendo però tenacità a cuore [7]. Un esempio tipico di componenti moderni che subiscono il trattamento di cementazione sono gli ingranaggi i cui denti vengono cementati per poter resistere meglio all'usura e alla fatica.

Attualmente il trattamento può essere condotto in tre differenti modi: cementazione allo stato solido (in cassetta), cementazione allo stato liquido, e cementazione gassosa. La differenza nei tre metodi sta nel modo utilizzato per solubilizzare carbonio all'interno del pezzo; tuttavia, indipendentemente dalla tecnica utilizzata il risultato sostanziale non cambia. In questo elaborato ci si concentrerà dunque sulla cementazione solida, in quanto è quella più anticamente adottata poiché di facile attuazione, anche per i fabbri medioevali.

La cementazione solida veniva infatti condotta posizionando il pezzo da trattare in una cassetta metallica ricoperto di carbone di legna polverizzato che, una volta portato alle alte temperature, almeno di 900 °C [2], reagiva con la poca aria presente producendo CO, il quale diffondeva carbonio nella superficie del pezzo da trattare. Si otteneva dunque carbonio in soluzione solida nell'austenite che, una volta raffreddata, si trasformava in ferrite e cementite generando quindi uno strato superficiale molto duro.

Il processo di cementazione è facilmente riconoscibile dall'analisi metallografica poiché il componente cementato presenta nello strato superficiale un elevato tenore di carbonio e dunque una struttura perlitica. Questa caratteristica sarà riscontrata in uno dei manufatti esaminati, più precisamente nella *Piastra* (si rimanda ai capitoli successivi).

Cenni sul processo di conversione

Come precedentemente precisato, tutti i manufatti in studio sono caratterizzati dall'essere stati prodotti con metodi antecedenti alla nascita e sviluppo del processo al convertitore Bessemer. Avendo dunque più volte citato tale processo si ritiene doveroso riportare una descrizione sintetica del suddetto in modo da guidare il lettore ad una migliore comprensione dell'elaborato.

Il processo di decarburazione permise al tempo, e permette tutt'ora, la produzione di acciaio a partire dalla ghisa prodotta nell'altoforno. Il processo di conversione anticamente utilizzato era eseguito in un forno rivestito di materiale refrattario in cui veniva introdotta la ghisa liquida e fatta reagire con l'aria. L'ossigeno contenuto nell'aria reagiva quindi con il carbonio contenuto nel bagno metallico determinandone la decarburazione. La temperatura raggiunta nei processi antichi non era sufficiente ad ottenere ferro liquido e pertanto, a fine del processo, si otteneva acciaio solido precipitato nel bagno di ghisa liquida.

Col tempo questo processo subì una serie di sviluppi tecnologici tali da migliorare sempre di più la qualità dell'acciaio prodotto. Si sviluppò infatti il processo Bessemer capace di ottenere acciaio liquido partendo da ghisa ricca in silicio e sfruttando dei getti di aria insufflati direttamente nel bagno metallico [8]. La reazione esotermica di ossidazione del silicio generava l'aumento della temperatura del bagno permettendo di ottenere acciaio liquido.

Il processo venne poi modificato cambiando il tipo di materiale di rivestimento, da acido a basico, e più recentemente si passò ad introdurre nel bagno metallico ossigeno puro, mediante una lancia termica, anziché la semplice aria. Lo stato attuale della tecnologia permette infatti di produrre acciaio di qualità decisamente superiore attraverso il convertitore ad ossigeno, noto come convertitore LD (Linz-Donawitz) o BOF (Basix Oxygen Furnace) [8].

La presenza del fosforo negli acciai antichi

Lo stato attuale dell'arte permette una produzione costante di acciaio con caratteristiche chimico-strutturali eccellenti e con una presenza estremamente ridotta di elementi inquinanti quali zolfo e fosforo (attualmente tollerati in percentuali inferiori dello 0,05% [9]). Tuttavia, i metodi utilizzati in passato e sopra descritti non permettevano di ottenere prodotti privi di elementi inquinanti, sempre presenti nel minerale di partenza, ma al contrario la mancata fusione del ferro limitava le reazioni di desolforazione e defosforazione lasciando tracce di questi elementi in quantità talvolta elevata. È infatti frequente trovare in manufatti storici elevate quantità di fosforo, fino a 2000 ppm [10], indipendentemente dal tipo di processo, diretto o indiretto, utilizzato per produrli. Tali manufatti prendono il nome di *ferri fosforici* quando il tenore di fosforo è superiore allo 0,1% [11].

Effetti del fosforo negli acciai

Il fosforo è un elemento ferritizzante e può essere solubilizzato con un massimo del 2,8% in peso nella ferrite [11]. Questo elemento, sempre presente nei manufatti antichi in ferro, può trovarsi all'interno delle inclusioni, la cui presenza e origine è stata discussa nei capitoli precedenti, o all'interno della matrice metallica in soluzione solida provocando diversi effetti sul materiale quali rafforzamento per soluzione solida e la formazione della *struttura fantasma* a cui si dedicherà il capitolo successivo [10].

La presenza del fosforo in soluzione solida nella ferrite ne determina l'indurimento. Questo rafforzamento è provocato dalla distorsione del reticolo cristallino causata dalla differenza di raggi atomici tra ferro e fosforo (1,1 A° per il P e 1,24 A° per il Fe) [12]. Il reticolo distorto ostacola il moto delle dislocazioni rafforzando dunque la lega ed aumentando il valore di durezza locale. Tale aumento è stato riscontrato nelle prove sperimentali che seguiranno ed è inoltre confermato dalla letteratura [11]. Tuttavia, il fosforo non determina soltanto questo effetto positivo per la lega, ma provoca un infragilimento del materiale segregandosi a bordo grano e riducendo la tenacità e la duttilità dell'acciaio. [11]

Struttura fantasma

Il secondo effetto del fosforo, a cui si farà riferimento in diverse parti della tesi, è la formazione della struttura fantasma: struttura rilevabile mediante attacco chimico che evidenzia le microsegregazioni

di fosforo [13]. Per comprendere questo fenomeno è opportuno riportare il diagramma di stato Fe-P e prestare attenzione nella zona di esistenza bifasica ferrite - austenite di cui si riporta un ingrandimento in figura 4 [11].

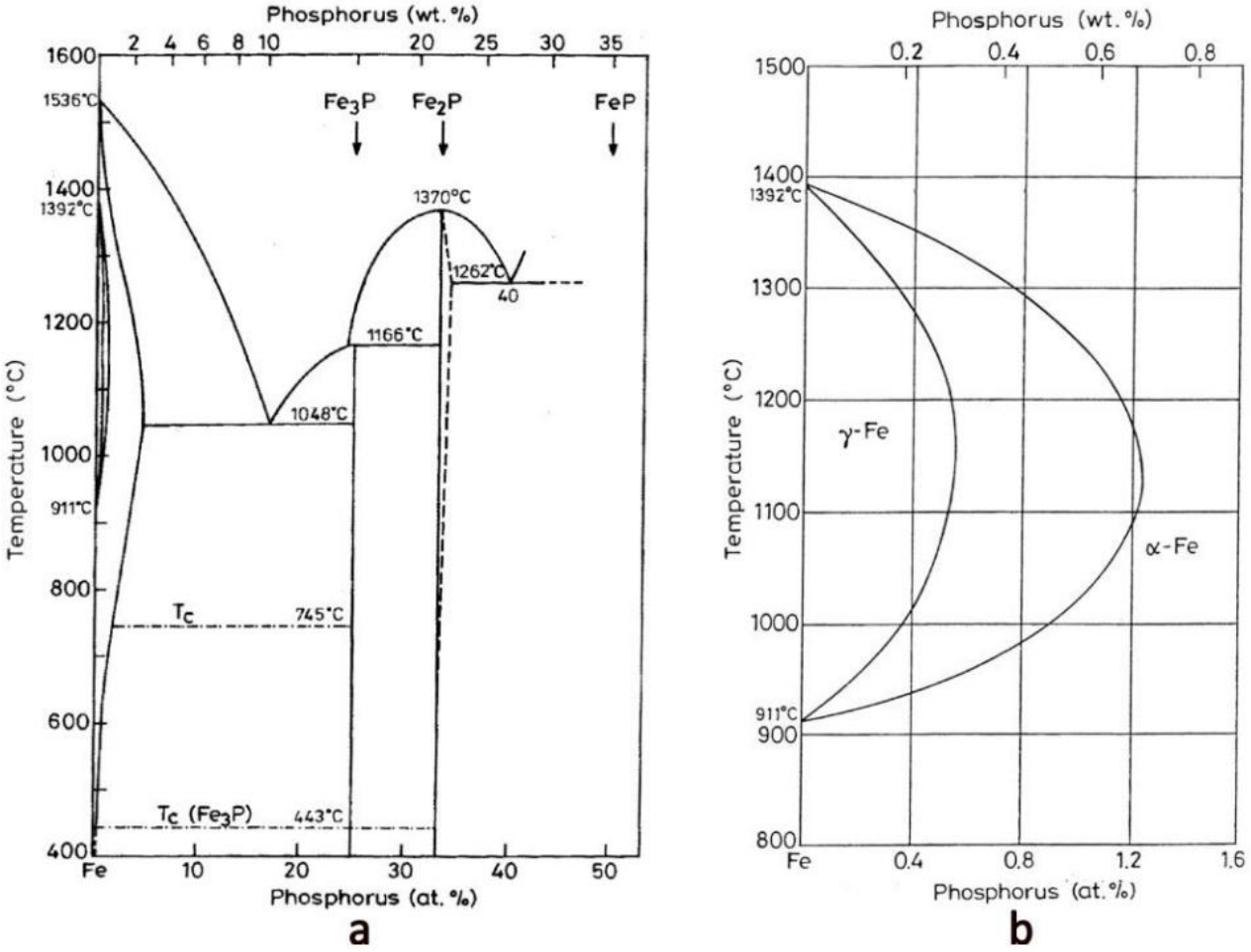


Figura 4 Diagramma di stato Fe-P. In figura "a" viene riportato il diagramma completo, mentre in figura "b" è riportato l'ingrandimento della parte di interesse [11]

La struttura fantasma, dall'inglese *Ghost structure (GS)*, è appunto una conseguenza dell'esistenza della regione bifasica ferrite - austenite tra 0,1 e 0,7% in peso di fosforo e temperature comprese tra 911 e 1392°C [11]. Dal diagramma è possibile osservare che il fosforo ha una solubilità massima inferiore nell'austenite rispetto alla ferrite (rispettivamente di circa 0,27% nell'austenite e 2,8% nella ferrite).

Anticamente, in fase di forgiatura il metallo veniva portato a temperature superiori a 1000°C e se questo fosse stato ricco in fosforo si sarebbero originate le condizioni termodinamiche per trovarsi nella zona bifasica sopra descritta. L'austenite che si formava al riscaldamento dai grani di ferrite nucleava nei bordi di grano di quest'ultima e cresceva formando cristalli aghiformi [11]. Durante questa fase, per effetto della diffusione atomica e della differenza di solubilità, il fosforo migrava

dai grani di austenite arricchendo i grani di ferrite. In questa fase si ha dunque una struttura bifasica costituita da ferrite ricca in fosforo e austenite povera di fosforo. Ultimata la fase di forgiatura, si proseguiva con il raffreddamento a fine del quale si trovava la seguente microstruttura: grani di ferrite, preesistenti e non trasformati, ricchi di fosforo e grani di ferrite, originati dal raffreddamento dell'austenite, poveri di fosforo. Questo fenomeno era possibile con raffreddamenti termodinamicamente rapidi, anche semplicemente in aria, e tali da impedire la diffusione del fosforo e dunque mantenerne la distribuzione irregolare [11].

La struttura fantasma è quindi causata dalla segregazione locale del fosforo ed è costituita da ferrite, precedentemente austenite, a basso contenuto di fosforo e da ferrite, che non subisce trasformazioni, ad alto contenuto di fosforo. Questa struttura, di cui si riporta un'immagine in figura 5, è tipicamente presente in manufatti con tenore di P compreso tra 0,1 e 0,7%; tuttavia, poiché il rapporto tra la ferrite a basso e ad alto contenuto di fosforo dipende sia dal contenuto complessivo di fosforo nella lega che dal trattamento termico applicato, non è possibile definire un range esatto di percentuali di P atte a determinare la formazione della struttura fantasma [11].

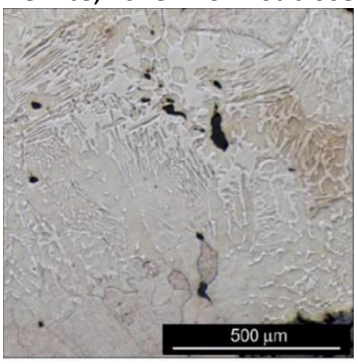


Figura 5 Struttura Fantasma visibile in seguito all'attacco al Nital [11]

La struttura fantasma è visibile durante l'analisi ottica al microscopio eseguita in seguito all'attacco chimico, tuttavia la sua identificazione è complessa. Il Nital, ad esempio, attacca preferibilmente le zone con contenuto di fosforo inferiore generando una struttura in rilievo. In questo caso, la struttura fantasma è dunque formata dai diversi livelli della superficie del campione attaccato e per essere osservata è necessario sfocare appositamente l'immagine, poiché sarebbe impossibile mettere a fuoco l'intero campo visivo contemporaneamente [1]. Altri reagenti permettono invece di evidenziare la GS depositando sul campione attaccato delle sostanze che variano il colore della superficie osservata al microscopio. Tra questi si citano il reagente di Oberhoffer, che rivela la GS depositando rame nella regione a basso contenuto di fosforo e dunque rendendo più scura la zona di interesse, e il reagente di Kleem I, che fa apparire le zone prive di fosforo di colore blu e le regioni relativamente ricche di fosforo di color marrone [13]. Tutti questi reagente verranno ampiamente utilizzati nella parte inerente all'attività sperimentale.

Cenni sui moderni acciai al fosforo

Al giorno d'oggi il fosforo è considerato un elemento inquinante per gli acciai poiché ne riduce la tenacità e la duttilità; tuttavia, recenti studi [12] hanno confermato la possibilità di poter sfruttare i benefici del fosforo senza introdurre fenomeni di infragilimento. Poiché la presenza di fosforo è oggetto di questo elaborato si ritiene interessante accennare le caratteristiche di questi nuovi acciai.

Come precedentemente descritto, l'aggiunta di piccole percentuali di fosforo negli acciai a basso tenore di carbonio comporta un valido miglioramento della resistenza. Il fosforo inoltre migliora la resistenza all'usura, le proprietà magnetiche e la resistenza alla corrosione dell'acciaio. Tuttavia, gli acciai Fe-P sono estremamente fragili a causa della tendenza del fosforo a segregare lungo i bordi del grano durante la solidificazione e dunque ad infragilirli. Questa tendenza si riscontra negli acciai prodotti per colata, tuttavia gli acciai Fe-P prodotti attraverso la metallurgia delle polveri non presentano tale infragilimento e potrebbero trovare applicazioni strutturali [12].

Questi acciai vengono prodotti con l'aggiunta di piccole percentuali di carbonio (0,02-0,05%) e rame, il primo evita la segregazione a bordo grano migliorando le proprietà meccaniche della lega e il secondo aiuta a ridurre la porosità del materiale causata dalla fabbricazione tramite metallurgia delle polveri. Queste leghe Fe-C-P hanno punti di fusione inferiori alle leghe Fe-C e presentano inoltre la capacità di essere saldati entro un certo intervallo del contenuto di fosforo (0,04-0,12%). Tale limite è imposto per evitare la formazione di cricche vicino alla zona di saldatura [12].

Si conclude affermando che questi acciai sono abbastanza recenti e pertanto devono ancora affermarsi nel mondo industriale, tuttavia si riteneva interessante riassumerne le caratteristiche poiché molte delle proprietà dovute al fosforo, come l'aumento della durezza e l'aumento di resistenza alla corrosione sono state effettivamente osservate nelle prove sperimentali condotte e descritte nei capitoli successivi.

Attività sperimentale

Questo elaborato ha natura prettamente sperimentale, pertanto, come precisato nell'introduzione, sono state eseguite specifiche prove di laboratorio su un certo numero di campioni. Ogni metodo di indagine effettuato è caratterizzato da una specifica procedura e permette di indagare determinate caratteristiche del manufatto in esame. Seguendo l'approccio tipico della letteratura scientifica, si ritiene necessario descrivere tutti i metodi di prova sperimentale utilizzati in modo da riportare, nei capitoli seguenti, i risulti ottenuti per ciascun campione. In aggiunta, prima di riportare i risultati, verranno brevemente descritti gli oggetti analizzati determinandone, laddove possibile, la datazione e il luogo di origine.

Metodologie sperimentali utilizzate

Si riporta in questo capitolo la descrizione di ogni prova sperimentale effettuata.

Analisi chimica al quantometro

La prima prova sperimentale che comunemente viene effettuata su un campione oggetto di studio è l'analisi chimica al quantometro, la quale consente di determinare la composizione chimica del manufatto in studio.

Il quantometro, di cui si riporta una fotografia in figura 6, è un dispositivo che, sollecitando il componente attraverso una serie di scariche elettriche ed analizzando la radiazione elettromagnetica emessa dal componente stesso in seguito alle scariche, permette di determinarne i costituenti chimici.

Figura 6 Quantometro

Il funzionamento della macchina è descritto dalle seguenti fasi:

- Viene prodotto un arco elettrico preliminare tra il pezzo in studio e una punta in tungsteno al fine di effettuare una pulizia della zona di misura;
- Si procede con una serie di scariche elettriche tali da provocare la sublimazione del materiale in prova nella zona di misura ed eccitare gli atomi costituenti il plasma appena formato;

- Gli elettroni degli atomi eccitati tornando nella loro posizione di equilibrio emettono radiazione elettromagnetica sotto forma di fotoni. La radiazione emessa viene raccolta ed analizzata dalla macchina che, sulla base di quest'ultima, fornirà la composizione chimica del componente in analisi.

Analisi metallografica

Dopo aver analizzato la composizione chimica del manufatto in studio è possibile procedere con l'analisi metallografica per determinarne la microstruttura. Questa analisi necessita di tutta una serie di operazioni di preparazione del campione eseguite nel seguente ordine:

- Prelievo del campione tramite la troncatrice
- Inglobatura del campione
- Levigatura e lucidatura dei campioni
- Analisi microscopica senza attacco metallografico
- Analisi microscopica con attacco metallografico

La prima fase "*Prelievo del campione tramite la troncatrice*" verrà discussa separatamente per ogni campione poiché da questa dipende ad esempio l'orientamento delle superfici analizzate con l'analisi microscopica, pertanto si procede alla descrizione di ogni fase a partire dalla seconda.

Inglobatura dei campioni

La fase successiva al prelievo dei campioni è la fase di inglobatura. In questa fase si procede inglobando il campione prelevato all'interno di una resina polimerica termoindurente. Questo permette di aumentare la manovrabilità del campione, consentendone la successiva pulitura, e permettendo inoltre di etichettarlo. La fase di inglobatura viene effettuata in una pressa inglobatrice di cui si riporta la fotografia in figura 7.

Figura 7 Pressa inglobatrice

L'operazione consiste nel posizionare il campione, o i campioni, da inglobare all'interno della pressa e successivamente si inserisce la resina termoindurente sotto forma di polvere fino a coprire completamente il campione. A questo punto si procede settando i parametri di pressione, tempo e temperatura di mantenimento e si attiva la macchina. Dopo una decina di minuti la macchina completa il suo lavoro restituendo il campione inglobato. Si riporta a titolo di esempio una fotografia in figura 8 che mostra l'aspetto di alcuni campioni inglobati nella resina polimerica.

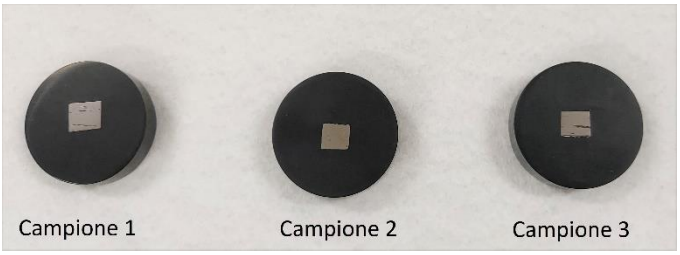


Figura 8 Esempio di campioni inglobati

La fase di inglobatura è dunque completata e si può proseguire alla fase successiva.

Levigatura e lucidatura dei campioni

Successivamente alla fase di inglobatura si procede con una fase di pulitura in cui, tramite l'asportazione meccanica di materiale, i campioni vengono levigati e lucidati fino ad ottenere una superficie a specchio. In questa fase si vanno ad eliminare le eventuali alterazioni microstrutturali dovute al processo di taglio determinando inoltre una superficie quanto più possibile planare.

L'operazione di levigatura è stata eseguita manualmente per mezzo della pulitrice Remet LS2 di cui si riporta una fotografia a lato in figura 9.

Per eseguire la levigatura si procede utilizzando una serie di carte abrasive in successione con una dimensione dell'abrasivo sempre più piccola. La carta abrasiva di partenza è di tipo P60, mentre l'ultima utilizzata è la P4000. Questa fase di levigatura procede utilizzando semplicemente dell'acqua come lubrorefrigerante.

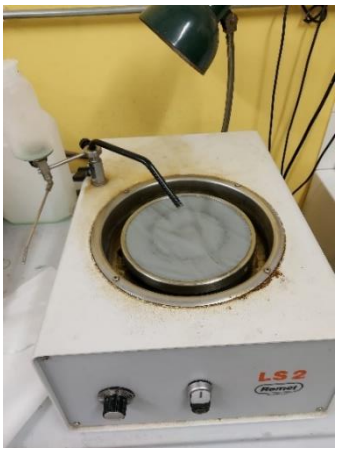


Figura 9 Macchina pulitrice

Alla fase di levigatura si sussegue un'ulteriore fase di pulitura del campione detta di lucidatura. Questa viene effettuata sulla stessa macchina in cui si ancora alla piastra rotante un panno circolare per mezzo di magneti. Sul panno viene posta una sospensione abrasiva contenente dei diamanti artificiali inizialmente di dimensione di 3 µm e successivamente, mediante un ulteriore panno, di 1 µm. Il lubrificante utilizzato in questa fase può essere ad esempio glicole etilenico.

Questa fase termina con il risciacquo in acqua dei campioni e con successivo risciacquo con alcol e asciugatura ad aria calda per evitare di contaminare la superficie del campione.

Analisi microscopica senza attacco metallografico

Prima di procedere con l'attacco metallografico è stata analizzata la superficie dei provini con il microscopio ottico. Questa analisi preliminare permette di distinguere soltanto le seconde fasi e le inclusioni non metalliche, poiché queste hanno proprietà ottiche ben differenti dalla matrice metallica che, riflettendo la luce, appare bianca.

Analisi microscopica con attacco metallografico

Per mettere in evidenza la microstruttura del manufatto in studio è necessario eseguire un attacco metallografico. Questo consiste nell'aggredire chimicamente il campione con un acido che agisce principalmente nelle zone maggiormente energetiche, quali i bordi di grano. Queste sono infatti zone in cui si concentrano le impurità dell'acciaio, oltre che un gran numero di difetti reticolari, determinando una maggiore reattività chimica rispetto alla zona interna del grano.

Esistono diversi tipi di attacchi metallografici che si differenziano in funzione del tipo di reagente utilizzato. Ciascuno di essi permette di evidenziare alcuni particolari specifici della microstruttura del componente che altri reagenti potrebbero non rilevare. In questo elaborato sono stati utilizzati tre differenti tipi di reagenti:

- *Nital*, costituito da etanolo (C_2H_5OH) e acido nitrico (HNO_3) al 3% in volume
- *Reagente di Oberhoffer*, costituito da 500 mL di etanolo (C_2H_5OH), 50 mL di acido nitrico (HNO_3), 30.0 g di Cloruro ferrico ($FeCl_3$), 0.5 g di Cloruro stannoso ($SnCl_2$) e 1.0 g di Cloruro rameico ($CuCl_2$)
- *Reagente di Klemm I*, costituito da 50 mL di soluzione acquosa satura di tiosolfato di sodio ($Na_2O_3S_2$) e 1 g Disolfito di dipotassio ($K_2O_5S_2$)

Il Nital è il più comune reagente utilizzato negli acciai poiché risulta efficacie per mettere in luce i bordi di grano e inoltre consente di visualizzare, seppur con difficoltà, la struttura fantasma precedentemente descritta.

Il reagente di Oberhoffer, seppur di complessa preparazione a causa della tossicità elevata dei sottoreagenti, risulta estremamente efficacie nel rilevare le microsegregazioni di fosforo evidenziando facilmente la struttura fantasma [13]. In questo tipo di attacco il reagente va a depositare rame nelle zone a basso contenuto di fosforo rendendo quest'ultime scure e lasciando chiare le zone ricche di fosforo. Questo reagente è stato quindi impiegato in diversi campioni al fine di determinare la struttura fantasma non visibile semplicemente con l'attacco al Nital.

L'ultimo reagente utilizzato è stato il reagente di Klemm I, il quale fa parte dei reagenti utilizzati nella metallografia a colori. Il principio di funzionamento delle tecniche di metallografia a colori è quello di depositare sul campione attaccato uno strato molto sottile di una sostanza la cui composizione chimica dipende dal tipo di reagente utilizzato per l'attacco e dal tipo di materiale del campione. Indipendentemente da questa, se lo strato depositato ha uno spessore comparabile con

la lunghezza d'onda della luce visibile, per i fenomeni di interferenza dell'ottica, esso apparirà colorato. Il colore dipende dallo spessore dello strato: se maggiore tenderà al rosso, se minore tenderà al violetto. La metallografia a colori permette di individuare caratteristiche non visibili con le normali soluzione acide utilizzate, come ad esempio il Nital, poiché utilizza reagenti sensibili all'orientamento cristallografico, alle variazioni di composizione e alla deformazione residua permettendo quindi un'indagine più approfondita del campione in analisi [14].

Tuttavia, nonostante i grandi vantaggi sopra elencati, l'attacco metallografico a colori, seppur teoricamente promettente, non riesce ad essere omogeneo sull'intera superficie andando quindi ad interessare soltanto piccole zone limitate della superficie totale di attacco. Questo comportamento rende di difficile interpretazione i risultati ottenuti e pertanto, nonostante l'indubbia bellezza delle immagini ottenute (figura 10), si è deciso di non utilizzarlo come mezzo di indagine effettivo. I risultati dell'attacco con reagente di Kleem I non verranno quindi riportati nell'elaborato.

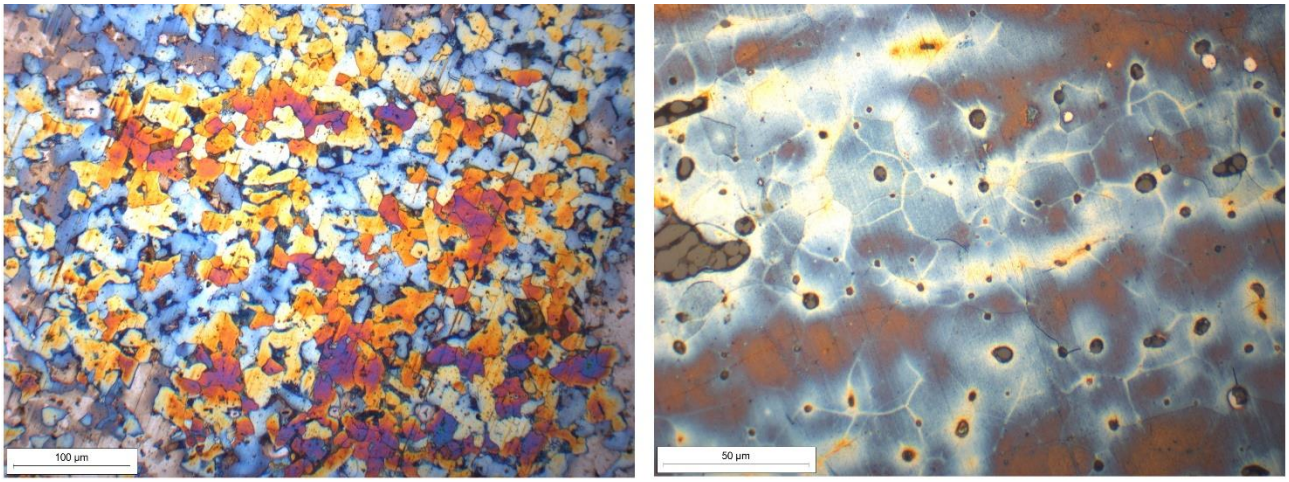


Figura 10 Attacco metallografico con reagente di Kleem I su alcuni dei manufatti in studio. L'attacco appare fortemente disomogeneo sulla superficie del campione e di difficile interpretazione

Si conclude affermando che, indipendentemente dal tipo di reagente utilizzato, per eseguire l'attacco metallografico è necessario immergere il campione nel reagente in questione per un tempo molto breve dell'ordine di una decina di secondi al fine di garantire l'avvenimento della reazione. Dopodiché è sufficiente sciacquare con acqua e successivamente con alcol la superficie da analizzare in modo da bloccare la reazione e ripulire la superficie per poi procedere all'osservazione tramite il microscopio ottico.

Prova di microdurezza Vickers

Un ulteriore mezzo di analisi per investigare le proprietà del manufatto in studio è la prova di microdurezza Vickers. Questa è una prova non distruttiva effettuata mediante l'utilizzo del durometro riportato in figura 11. Questo strumento permette di effettuare delle prove di microdurezza Vickers a diverso carico preimpostato dall'utente. Inoltre, per mezzo di un oculare con ingrandimento 40x si può rilevare l'impronta e mediante un software ne viene misurata la dimensione al fine di determinare il valore di microdurezza.

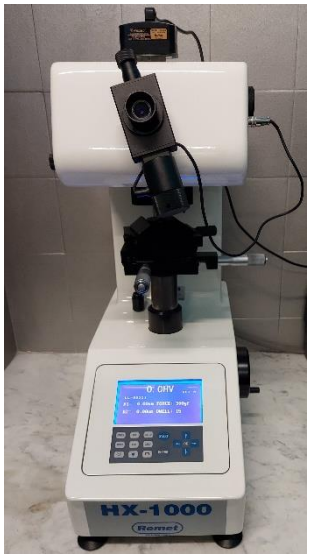


Figura 11 Durometro Vickers

La durezza è la capacità di un materiale di resistere alla penetrazione, pertanto la prova consiste nel penetrare, mediante l'utilizzo di una punta in diamante, il materiale e in funzione della dimensione dell'impronta si determina la durezza locale del componente. La relazione, da normativa, che permette di determinare il valore di durezza è la seguente [8] :

$$HV = 0{,}1891\ \frac{F}{d^2}$$

In cui:

- HV rappresenta il valore di microdurezza Vickers
- F è la forza applicata in chilogrammi forza [N]
- d è la media delle misure delle due diagonali [mm]

Nella pratica si utilizza uno specifico software in cui è sufficiente misurare le diagonali dell'impronta e selezionare il carico applicato per ottenere in automatico il valore di microdurezza.

L'immagine di figura 12 riportata a lato illustra un esempio di impronta lasciata dal penetratore a seguito della prova vickers.

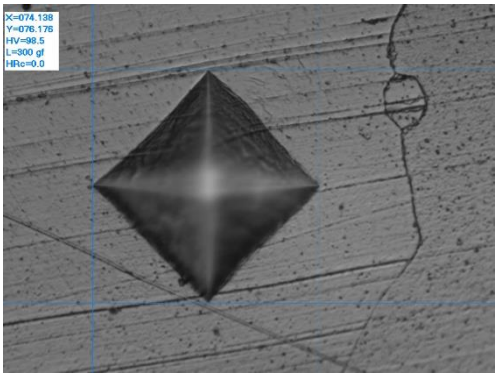


Figura 12 Esempio di Impronta Vickers

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) e analisi spettroscopica (EDS)

L'ultima tecnica di analisi utilizzata per l'indagine delle proprietà del campione è l'analisi microscopica mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) abbinata all'analisi spettroscopica (EDS) effettuate mediante l'attrezzatura riportata in figura 13.

Figura 13 Microscopio elettronico

Il microscopio elettronico, a differenza di quello ottico, non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, ma utilizza un fascio elettronico generato da un filamento in tungsteno ed indirizzato, mediante opportune lenti, sulla superficie in analisi [15]. Il fascio elettronico interagisce con il campione in analisi producendo dei segnali che, una volta elaborati da opportuni detector presenti sul microscopio, vengono tradotti in immagini. Il SEM opera in vuoto (con pressioni inferiori a 10^{-3} Pa) e il campione deve essere conduttivo e messo a terra, in modo da poter allontanare dalla zona di analisi ogni possibile accumulo di carica che renderebbe impossibile l'osservazione [15]. Per garantire la conduttività dei campioni si è preferito metallizzarli e cioè rivestire la superficie in esame con uno strato di atomi di platino. Questa precauzione è stata presa perché la resina di inglobatura non è conduttiva.

Il microscopio elettronico utilizzato è inoltre dotato di opportuni strumenti che consentono l'analisi spettroscopica EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Con questa tecnica è possibile determinare la composizione chimica locale di una porzione della superficie analizzata mediante l'osservazione dello spettro di emissione del materiale a seguito dell'interazione con il fascio elettronico. I risultati dell'analisi verranno mostrati in formato tabellare, riportando le percentuali in peso degli elementi rilevati, quando sono presenti numerosi elementi (es. analisi di un'inclusione). Quando invece si andrà a fare un confronto osservando come elementi solamente Fe e C, si riporteranno i risultati ottenuti sotto forma di grafici in cui verranno indicati gli spettri rilevati. Questa differenza è dovuta al fatto che gli spettrometri, al contrario dei quantometri, non vengono tarati con campioni di acciai standard e dunque spesso sovrastimano la percentuale di carbonio misurata. Si preferisce pertanto osservare gli spettri di emissione ed eseguire un'analisi qualitativa per valutare quale zona abbia un tenore di carbonio maggiore.

Campioni analizzati

In questo capitolo verranno elencati i manufatti storici oggetto di studio riportando per ciascuno la datazione e il luogo di ritrovamento. I manufatti analizzati sono i seguenti:

- Due antichi chiodi di grossa dimensione rinvenuti durante le ristrutturazioni di storici edifici piemontesi. Entrambi i chiodi furono prodotti con ogni probabilità tra il XVI e il XVIII secolo nei pressi del comune di Almese (TO), in cui all'epoca esisteva un'antica fucina abbandonata intorno alla metà del secolo scorso. In tale elaborato i due chiodi vengono denominati *Chiodo CH A* e *Chiodo CH B*.
- Due chiodi, anch'essi antichi, ma di piccola dimensione, rinvenuti in siti archeologici piemontesi e conservati al Politecnico da diversi anni. Questi chiodi sono già stati analizzati in precedenti pubblicazioni [16], pertanto in questo elaborato si proseguirà completandone lo studio con ulteriori tecniche di analisi. Questi chiodi di piccola dimensione sono denominati *CH_01* e *CH_07*.
- Due componenti facenti parte di un meccanismo di sparo di un fucile del XVIII secolo prodotto probabilmente a Brescia e gentilmente concesso dalla Fondazione Brescia Musei. Alcuni parti del meccanismo sono state in parte analizzate in un precedente lavoro di tesi [17]. Il primo manufatto analizzato è denominato in tale elaborato *Piastra* e di questo sono state effettuate tutte le analisi possibili partendo dal prelievo dei campioni, poiché non era stato analizzato in precedenti pubblicazioni. Il secondo componente è denominato in tale elaborato *Vite molla dello scatto* ed è infatti una vite di chiusura del meccanismo. A differenza della piastra, questo componente è stato già analizzato in passato, tuttavia è stato scelto di rianalizzare questo manufatto effettuando solamente l'analisi metallografica con reagente di Oberhoffer. Questa scelta è dettata dal fatto che il manufatto presentava nelle precedenti analisi la struttura fantasma con il semplice attacco al Nital e dunque si è pensato di approfondire tale aspetto con un ulteriore esame metallografico.

Su ciascuno di questi manufatti sono state condotte le prove descritte nel capitolo precedente perseguendo l'obiettivo di indagare a fondo le caratteristiche degli oggetti storici in esame e cercando, laddove possibile, di comprenderne le tecniche di realizzazione. Si procederà infine ad effettuare confronti tra i diversi gruppi di manufatti che, pur essendo tutti stati realizzati antecedentemente alla nascita del processo Bessemer, possiedono proprietà diverse tra loro.

L’elaborato procederà dedicando un capitolo ad ogni manufatto analizzato e per ciascun campione verranno riportati i risultati delle prove effettuate con le relative considerazioni.

Chiodi di grande dimensione: *CH A* e *CH B*

In questo capitolo verranno analizzati due chiodi antichi di grande dimensione denominati CH A e CH B la cui origine e datazione sono state discusse nel capitolo precedente.

Entrambi i manufatti non sono stati oggetti di analisi in precedenti lavori, pertanto vengono condotte le prove sperimentali a partire dalla fase di prelievo dei campioni. Su questi sono state eseguite l’analisi chimica, l’analisi metallografica con attacco chimico (Nital e Oberhoffer) e successivamente sono state condotte delle prove di microdurezza. Per il solo chiodo CH B è stata inoltre condotta l’analisi al SEM.

Chiodo CH A

Il manufatto identificato con il nome *chiodo CH A* è un chiodo anticamente utilizzato all'interno dell'edificio in cui è stato rinvenuto per motivi strutturali. La datazione del chiodo non è nota con certezza assoluta, tuttavia, è ragionevole supporre che sia stato realizzato in un periodo compreso tra il 1500 e il 1700. Tale datazione è stimata in base all'età dell'edificio in cui venne impiegato.

Si riportano nel seguito una serie di fotografie e un semplice schizzo del chiodo in studio per poterne apprezzare la forma e le principali dimensioni (figura 14). Il chiodo appare visibilmente ossidato e deformato e si può osservare come la sezione sia all'incirca quadrata, anziché circolare come nei chiodi odierni, probabilmente per garantire una maggior facilità di lavorazione durante la fase di forgiatura. La massa del chiodo è di 61 g.

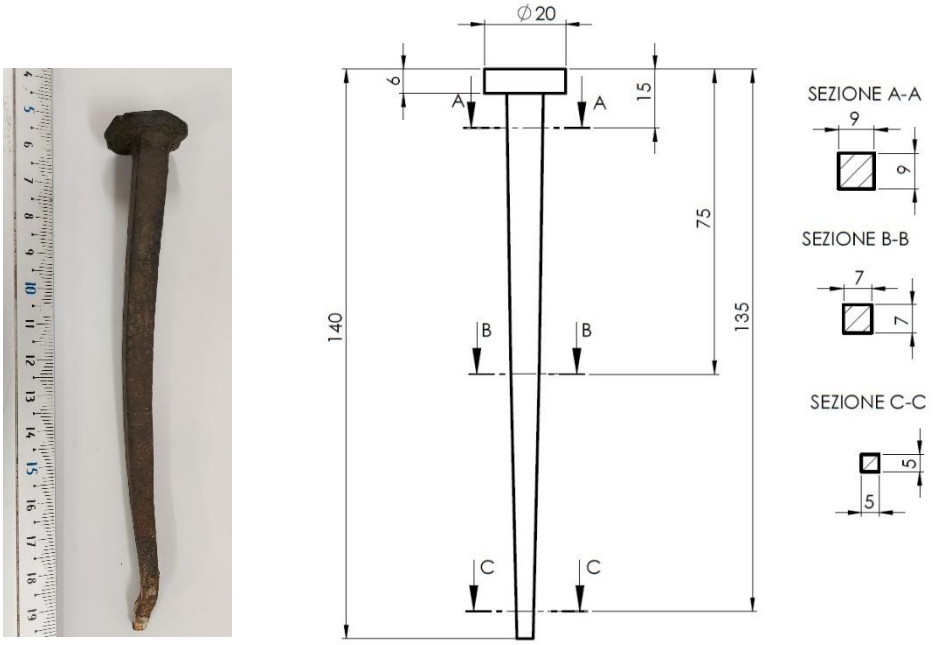


Figura 14 Chiodo CH A: aspetto e schizzo in condizione originale supposto indeformato

Prelievo dei campioni

La prima fase necessaria per condurre le prove sperimentali precedentemente elencate è il prelievo del campione. Questa fase consiste nell'eseguire tramite una mola a troncare un taglio del componente al fine di prelevarne una piccola porzione su cui verrà fatta in seguito l'analisi. Poiché sarebbe impossibile analizzare ogni punto del componente si preleva soltanto un limitato numero di campioni per ogni manufatto. Questa fase, seppur all'apparenza semplice, risulta essere di cruciale importanza poiché si deve scegliere con gran cura i campioni da prelevare in modo che

ciascuno di essi sia rappresentativo delle caratteristiche globali del campione. Se ad esempio si immagina un componente lavorato per laminazione è necessario che il prelievo del campione sia tale da mettere in luce la microstruttura anisotropa dovuta al processo produttivo. È quindi necessario prelevare il minor numero di campioni che possa però essere rappresentativo dell'oggetto in studio.

Nel caso specifico del chiodo CH A sono stati prelevati tre campioni differenti per evidenziare la microstruttura della sezione trasversale e delle sezioni longitudinali su piani ortogonali tra loro. Innanzitutto, si è proceduto verniciando una faccia laterale del chiodo. Tale operazione, pur non essendo necessaria per la riuscita della metallografia e delle altre prove sperimentali, permette di distinguere con facilità le diverse superfici laterali del chiodo evitando errori durante l'operazione di taglio. La figura 15 riporta il chiodo una volta verniciato lateralmente.

Figura 15 Chiodo CH A precedentemente all'operazione di taglio

Dopo la fase di verniciatura è stato eseguito il taglio. In figura 16 viene riportato il chiodo sezionato. Si fa notare che, mediante l'osservazione della bava presente su ogni superficie di taglio, è possibile ricostruire la configurazione originale del chiodo, e dunque l'operazione di troncatura.

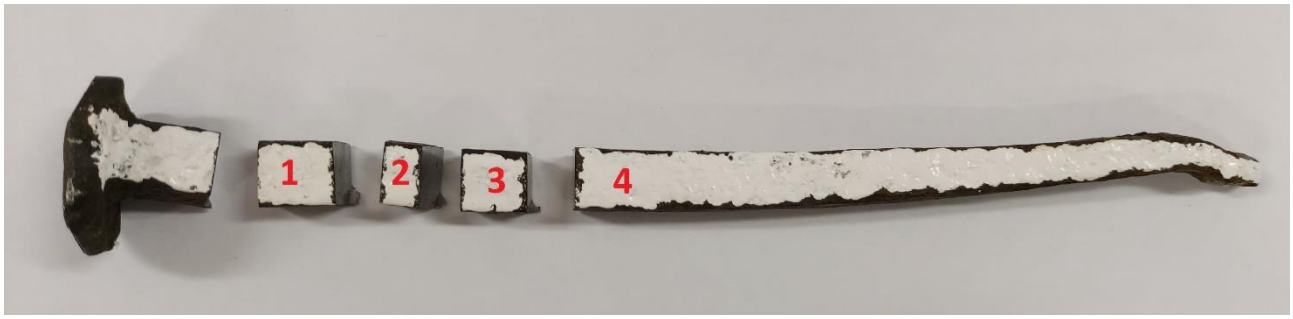


Figura 16 Chiodo CH A sezionato

Questa operazione ha permesso di ottenere quattro differenti campioni. Il campione numero 2 non ha subito ulteriori operazioni di taglio, poiché è stato utilizzato come rappresentativo della sezione

trasversale del chiodo, mentre i campioni 1 e 3 sono stati ulteriormente sezionati per evidenziare le sezioni longitudinali su piani tra loro ortogonali (figura 17). Inoltre, il campione numero 4 è stato ulteriormente tagliato in modo da ottenere un campione per l'analisi chimica al quantometro di cui si riporta un'immagine (figura 19) nelle pagine successive inerenti a questa prova.

Infine, ogni campione destinato all'analisi metallografica è stato numerato ed è stata posta una X sopra ogni superficie su cui verrà poi eseguita l'analisi.

Figura 17 Campioni prelevati dal Chiodo CH A. È possibile notare la diversa orientazione dei campioni longitudinali. Il campione 1 è rappresentativo della sezione longitudinale parallela al lato verniciato, mentre il campione 3 di quella ortogonale al lato verniciato.

Si precisa che l'operazione di taglio è stata effettuata utilizzando una troncatrice Remet TR80 Evolution, di cui si riporta una fotografia a lato in figura 18. L'utensile utilizzato nel taglio è in realtà una mola e il moto di avanzamento è manuale ed è ottenuto tramite un opportuno leveraggio. Durante il taglio viene utilizzato un fluido lubrorefrigerante costituito da acqua e additivo anticorrosione per evitare di alterare la microstruttura a causa delle temperature elevate che altrimenti si verificherebbero.

Figura 18 Troncatrice metallografica

Analisi chimica del chiodo CH A

Per effettuare l'analisi al quantometro del chiodo CH A è stato necessario prelevarne un campione. Si è proceduto tagliando il campione numero 4 mediante la troncatrice per ottenere il provino desiderato. Questo è stato levigato sulla faccia opposta a quella verniciata di bianco al fine di ottenere una superficie sufficientemente pulita per le analisi. Si riportano in figura 19 le fotografie del campione ottenuto la cui lunghezza è pari a 30 mm.

Figura 19 Campione del chiodo CH A ottenuto per la prova al quantometro

Dopo aver ripulito la superficie del componente è stato possibile effettuare l'analisi al quantometro. Sono state effettuate in totale 18 misurazioni con il programma *Fe orientation*. Si riportano in tabella 2,3,4 e 5 i dati ottenuti precisando che la dimensione del campione permetteva soltanto poche misurazioni in serie, e che per effettuare le successive è stato necessario ripulire il campione ripetendo la fase di levigatura. Tutti i valori riportati sono espressi in termini di percentuali in massa. Si riporta inoltre una fotografia del campione dopo aver effettuato la prova al quantometro in figura 20.

Figura 20 Campione chiodo CH A in seguito alla prova al quantometro

Tabella 2 Analisi chimica chiodo CH A, prima pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Prima pulitura

Elemento	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Media	Dev std
C	0,183	0,103	0,097	**0,128**	**0,0480**
Si	0,118	0,120	0,139	**0,126**	**0,0116**
Mn	0,055	0,054	0,063	**0,057**	**0,0049**
P	0,156	0,212	0,217	**0,195**	**0,0339**
S	0,013	0,020	0,024	**0,019**	**0,0056**
Cr	0,012	0,012	0,013	**0,012**	**0,0006**
Ni	0,037	0,035	0,035	**0,036**	**0,0012**
Al	0,005	0,006	0,011	**0,007**	**0,0032**
Cu	0,040	0,037	0,038	**0,038**	**0,0015**
Co	0,010	0,008	0,007	**0,008**	**0,0015**
Nb	0,011	0,012	0,011	**0,011**	**0,0006**
Ti	0,004	0,004	0,005	**0,004**	**0,0006**
W	0,002	0,009	0,003	**0,005**	**0,0038**
B	0,001	0,001	0,001	**0,001**	**0,0001**
Sn	0,006	0,005	0,006	**0,006**	**0,0006**
Zr	0,003	0,003	0,003	**0,003**	**0,0000**
Ca	0,048	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	-
As	0,017	0,015	0,016	**0,016**	**0,0010**

Tabella 3 Analisi chimica chiodo CH A, seconda pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Seconda pulitura

Elemento	Misura 4	Misura 5	Misura 6	Misura 7	Misura 8	Media	Dev std
C	0,021	0,04	0,04	0,017	0,032	**0,030**	**0,0107**
Si	0,204	0,121	0,339	0,243	0,127	**0,207**	**0,0902**
Mn	0,107	0,056	0,156	0,115	0,053	**0,097**	**0,0434**
P	0,293	0,184	0,245	0,274	0,17	**0,233**	**0,0543**
S	0,064	0,015	0,086	0,033	0,017	**0,043**	**0,0310**
Cr	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	**0,013**	**0,0000**
Ni	0,033	0,034	0,033	0,033	0,034	**0,033**	**0,0005**
Al	0,011	0,005	0,018	0,011	0,005	**0,010**	**0,0054**
Cu	0,035	0,036	0,036	0,034	0,037	**0,036**	**0,0011**
Co	0,007	0,007	0,007	0,006	0,008	**0,007**	**0,0007**
Nb	0,012	0,011	0,012	0,011	0,012	**0,012**	**0,0005**
Ti	0,005	0,005	0,009	0,006	0,004	**0,006**	**0,0019**
W	0,011	0,012	<0,001	0,003	0,009	**0,009**	**0,0040**
B	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0006	<0,0005	**<0,0005**	-
Sn	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	**0,006**	**0,0005**
Zr	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	**0,003**	**0,0000**
Ca	>0,0500	0,0381	>0,0500	>0,0500	0,0416	**>0,0500**	-
As	0,012	0,017	0,013	0,016	0,015	**0,015**	**0,0021**

Tabella 4 Analisi chimica chiodo CH A, terza pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Terza pulitura

Elemento	Misura 9	Misura 10	Misura 11	Misura 12	Misura 13	Media	Dev std
C	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,008	**<0,001**	-
Si	0,257	0,256	0,235	0,262	0,156	**0,233**	**0,0444**
Mn	0,124	0,106	0,101	0,12	0,07	**0,104**	**0,0214**
P	0,284	0,287	0,279	0,249	0,188	**0,257**	**0,0416**
S	0,081	0,079	0,05	0,067	0,021	**0,060**	**0,0249**
Cr	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	**0,013**	**0,0000**
Ni	0,033	0,033	0,033	0,033	0,034	**0,033**	**0,0004**
Al	0,017	0,013	0,015	0,014	0,007	**0,013**	**0,0038**
Cu	0,035	0,035	0,035	0,036	0,037	**0,036**	**0,0009**
Co	0,006	0,007	0,007	0,007	0,008	**0,007**	**0,0007**
Nb	0,011	0,011	0,012	0,012	0,011	**0,011**	**0,0005**
Ti	0,007	0,007	0,063	0,007	0,005	**0,018**	**0,0253**
W	0,001	0,005	0,004	0,015	0,003	**0,006**	**0,0055**
B	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	**<0,0005**	-
Sn	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	**0,005**	**0,0004**
Zr	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	**0,003**	**0,0005**
Ca	>0,0500	>0,0500	>0,0500	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	-
As	0,013	0,012	0,011	0,013	0,015	**0,013**	**0,0015**

Tabella 5 Analisi chimica chiodo CH A, quarta pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Quarta pulitura

Elemento	Misura 14	Misura 15	Misura 16	Misura 17	Misura 18	Media	Dev std
C	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	**<0,001**	-
Si	0,22	0,151	0,169	0,525	0,154	**0,244**	**0,1596**
Mn	0,106	0,068	0,075	0,21	0,068	**0,105**	**0,0605**
P	0,262	0,269	0,229	0,336	0,22	**0,263**	**0,0457**
S	0,041	0,033	0,033	0,162	0,024	**0,059**	**0,0581**
Cr	0,013	0,013	0,013	0,014	0,012	**0,013**	**0,0007**
Ni	0,034	0,034	0,034	0,031	0,034	**0,033**	**0,0013**
Al	0,013	0,007	0,009	0,039	0,006	**0,015**	**0,0138**
Cu	0,035	0,035	0,035	0,033	0,036	**0,035**	**0,0011**
Co	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	**0,007**	**0,0004**
Nb	0,011	0,011	0,011	0,011	0,012	**0,011**	**0,0004**
Ti	0,006	0,005	0,006	0,013	0,005	**0,007**	**0,0034**
W	0,008	0,005	0,004	0,007	0,005	**0,006**	**0,0016**
B	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0005	**0,0005**	-
Sn	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006	**0,005**	**0,0005**
Zn	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	**<0,001**	-
Zr	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	**0,003**	**0,0004**
Ca	>0,0500	>0,0500	>0,0500	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	-
As	0,012	0,015	0,012	0,012	0,016	**0,013**	**0,0019**

Si riporta in tabella 6 la media e la deviazione standard complessive per l'intero campione.

Si precisa che per alcuni elementi, quali carbonio, boro e calcio, il valore indicato non rappresenta la media aritmetica dei singoli valori ottenuti. In particolare per il carbonio si può facilmente osservare che, al di là delle prime misurazioni condotte in una zona sub superficiale, il valore rilevato è costante e inferiore a 0,001%. Le prime due puliture riportano infatti valori maggiori del tenore di C probabilmente a causa di una lieve carburazione superficiale dovuta agli antichi metodi produttivi. Al contrario, le successive sfacciature del campione hanno individuato percentuali di C molto basse, poiché il primo strato di superficie è stato rimosso. È stato quindi scelto di riportare come valor medio del tenore di C il valore osservato nelle ultime misure, poiché più rappresentativo del valore dell'intero componente.

Tabella 6 Analisi chimica Chiodo CH A. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Chiodo CH A

Elemento	Media	Dev std
C	≤ 0,001	-
Si	0,21	0,1
Mn	0,095	0,04
P	0,24	0,05
S	0,048	0,04
Cr	0,013	0,0005
Ni	0,034	0,001
Al	0,012	0,008
Cu	0,036	0,002
Co	0,0072	0,001
Nb	0,011	0,0005
Ti	0,0092	0,014
W	0,0059	0,004
B	≤ 0,0005	-
Sn	0,0054	0,0005
Zr	0,0028	0,0004
Ca	≥0,05	-
As	0,014	0,002

Effettuando lo stesso ragionamento per il Ca e il B si riportano le percentuali maggiormente riscontrate e dunque più rappresentative del manufatto. Si precisa che per questi tre elementi non viene calcolata la deviazione standard poiché le misurazioni risultano spesso al di fuori del range di scala dello strumento.

Anche il silicio e il manganese sono caratterizzati da basse percentuali, probabilmente a causa di una presenza ridotta all'interno del minerale. È invece elevato, se paragonato agli acciai moderni, il tenore di fosforo. Esso è infatti presente con una percentuale media di 0,24%. Tale valore è sufficientemente alto da determinare nella lega una maggiore resistenza agli agenti corrosivi e una maggiore durezza, ma insufficiente ad evidenziare la struttura fantasma con il semplice attacco al Nital. Per tale motivo si è proceduto con l'attacco chimico con reagente di Oberhoffer che ha effettivamente mostrato tracce della struttura fantasma. Per le analisi metallografiche si rimanda ai capitoli successivi.

Dall'analisi emerge inoltre la presenza di altri elementi in quantità estremamente basse e tali da poter affermare che essi erano già presenti nel minerale di partenza.

Analisi microscopica senza attacco metallografico

Micrografie sezione longitudinale parallela al lato verniciato (campione 1)

Il campione 1 fa riferimento ad una sezione longitudinale del componente (figura 17). Ci si aspetta quindi una particolare distribuzione delle inclusioni tale che quest'ultime siano allungate in una direzione preferenziale. Per evidenziare tale orientamento si riportano le microscopie a basso ingrandimento (5x1) in figura 21.

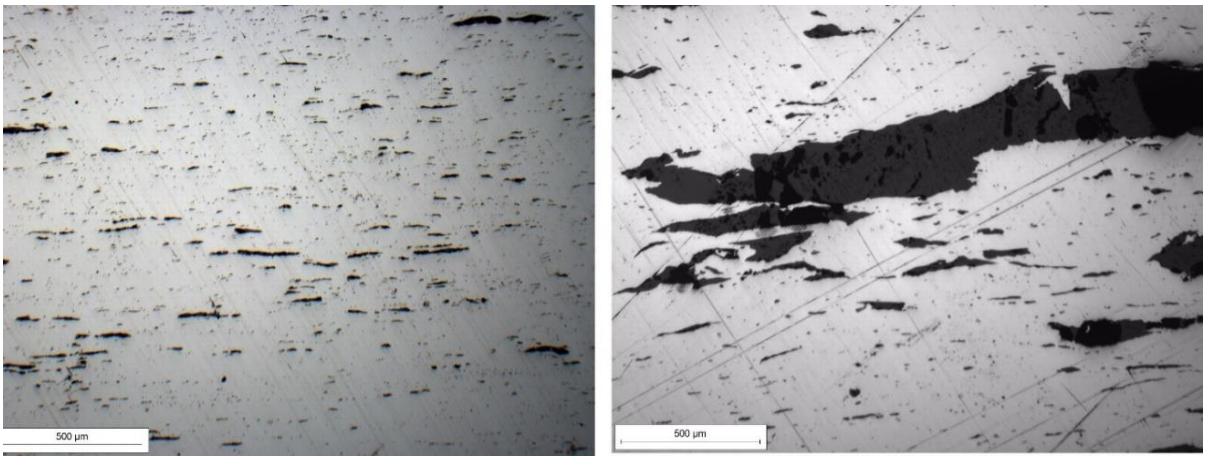


Figura 21 Micrografia a basso ingrandimento del campione 1 del chiodo CH A

Questa semplice osservazione a basso ingrandimento permette di evidenziare la numerosa presenza di inclusioni non metalliche dando un'ulteriore conferma dell'antichità del chiodo.

Si nota infine come le inclusioni presenti risultino di dimensione variabile: alcune appaiano piuttosto piccole, mentre altre appaiono decisamente più grandi e addirittura visibili ad occhio nudo.

L'analisi a basso ingrandimento permette inoltre di calcolare la percentuale di area occupata dalle inclusioni rispetto alla matrice metallica. Per effettuare questo calcolo è necessario partire da un'immagine in cui sia presente una distribuzione uniforme delle inclusioni. Dopodiché, si procede trasformando l'immagine in formato binario e infine, tramite software si effettua il calcolo dell'area occupata dalle inclusioni. Il software utilizzato per la trasformazione dell'immagine e il conteggio delle inclusioni è il software ImageJ. Si riportano di seguito le immagini utilizzate per il calcolo della superficie delle inclusioni nel campione 1 (figura 22) e i relativi risultati.

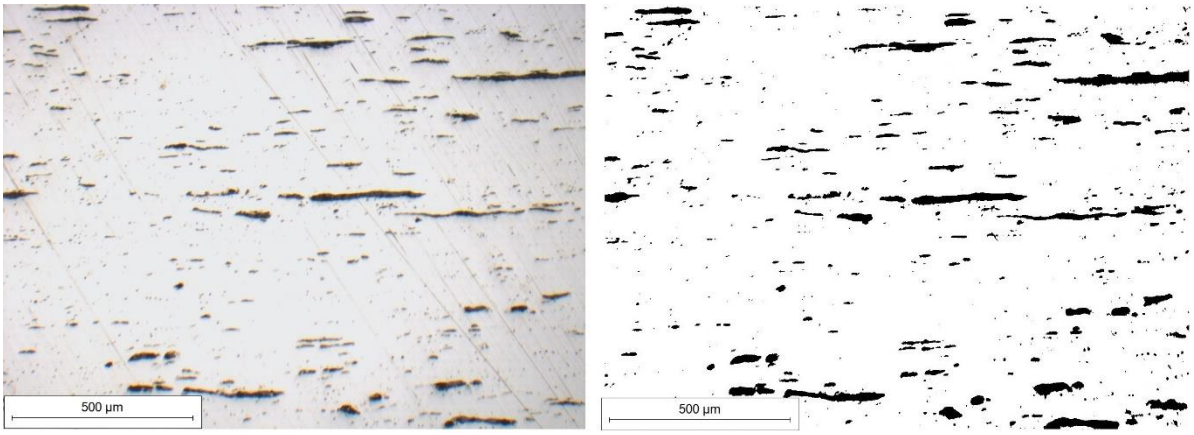


Figura 22 Calcolo percentuale di inclusioni. Conversione immagine binaria

Dall'analisi effettuata si determina che le inclusioni occupano il 5,4% dell'area totale. Questo valore è compatibile i valori risultanti dalle immagini a basso ingrandimento dei restanti due campioni del chiodo CH A (capitoli successivi). Si precisa infine come questa tecnica, seppur rapida ed efficacie per stimare il contenuto percentuale di seconde fasi non metalliche, è comunque affetta da errori principalmente dovuti alla conversione dell'immagine in formato binario. La precisione del calcolo può dunque essere migliorata, tuttavia in questo elaborato la precisione ottenuta viene ritenuta soddisfacente.

Si riportano ora altre micrografie con ingrandimenti superiori per mettere in evidenza la struttura interna delle inclusioni in figura 23.

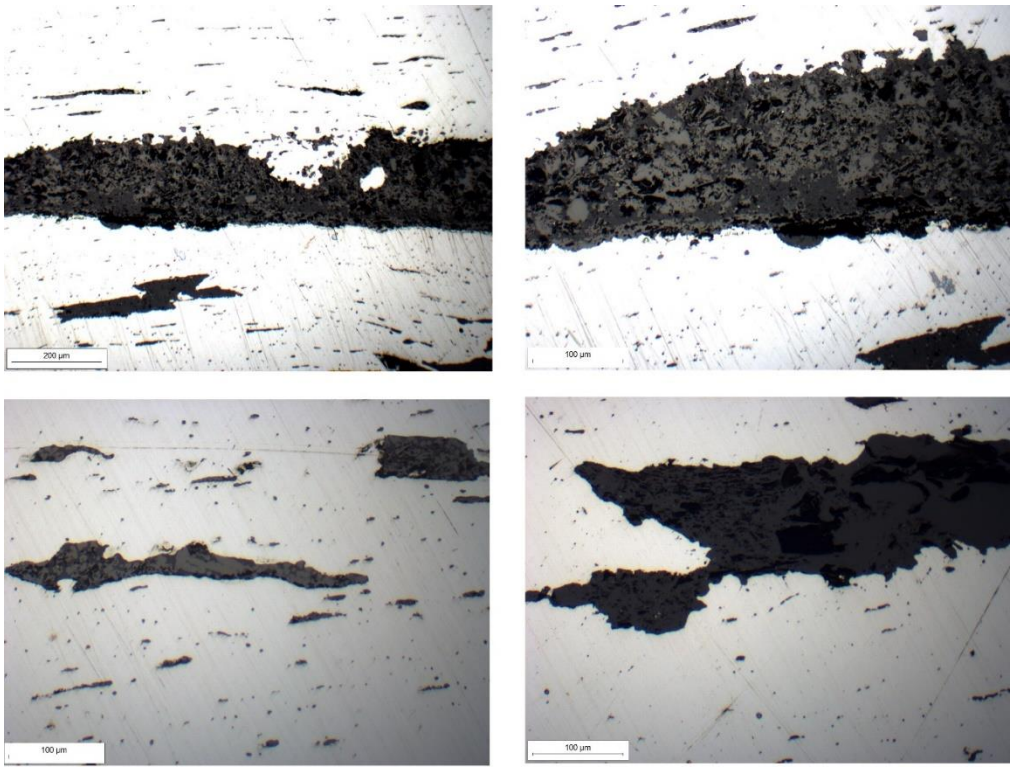


Figura 23 Struttura interna inclusioni Campione 1 chiodo CH A

La maggior parte di esse risulta essere costituita da più fasi e la distribuzione di quest'ultime cambia in modo rilevante a seconda della specifica inclusione. Nell'immagine soprastante si riportano ingrandimenti fino a 50x1.

Micrografie sezione longitudinale ortogonale al lato verniciato (campione 3)

Il terzo campione prelevato dal chiodo CH A è rappresentativo di una sezione longitudinale in un piano ortogonale rispetto al campione 1. Anche in questo caso ci si aspetta quindi che le secondi fasi appaiano allungate in una direzione preferenziale. La micrografia a basso ingrandimento (5x1) è riportata in figura 24. È possibile osservare nella prima immagine la distribuzione delle inclusioni di piccola dimensione, mentre nella seconda è visibile un'inclusione di dimensioni elevate e tale da essere vista ad occhio nudo.

Figura 24 Inclusioni Campione 3 Chiodo CH A, micrografia a basso ingrandimento

Anche in questo provino è possibile effettuare un calcolo per determinare l'area occupata dalle inclusioni. La metodologia di calcolo è la stessa utilizzata per i provini precedenti, pertanto si rimanda alle pagine precedenti per la spiegazione dettagliata. Viene di seguito riportato il confronto tra l'immagine reale e l'immagine in formato binario (figura 25). Utilizzando il software ImageJ è stato determinato il seguente valore percentuale dell'area occupata dalle inclusioni: 6,2 %. Tale risultato è in linea con quello ottenuto per gli altri due campioni.

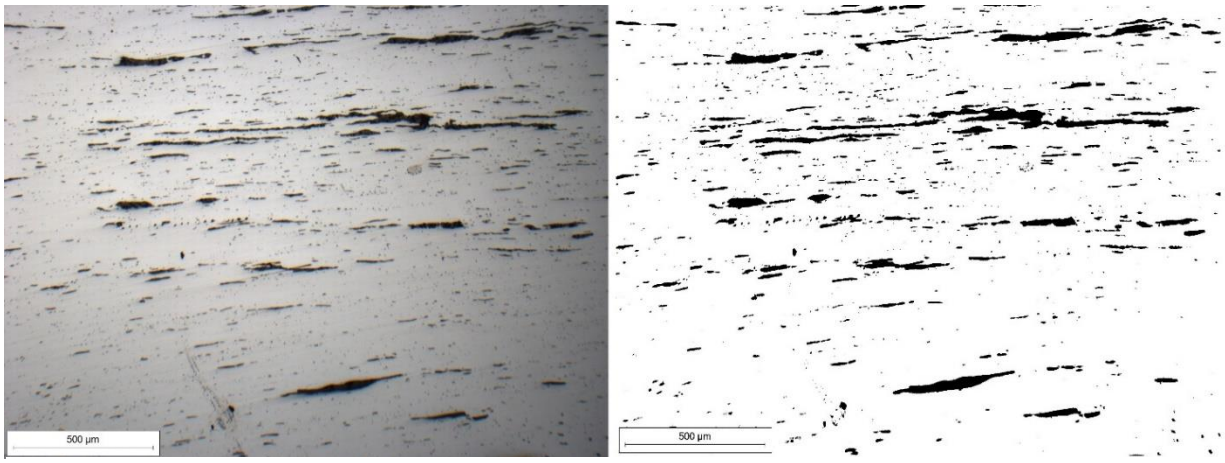


Figura 25 Calcolo percentuale di inclusioni Campione 3 Chiodo CH A

Si riportano infine altre micrografie con ingrandimenti superiori per mettere in evidenza la struttura interna delle inclusioni. La maggior parte di esse risulta essere costituita da più fasi e la distribuzione di quest'ultime cambia in modo rilevante a seconda della specifica inclusione. In figura 26 si riportano ingrandimenti fino a 100x1.

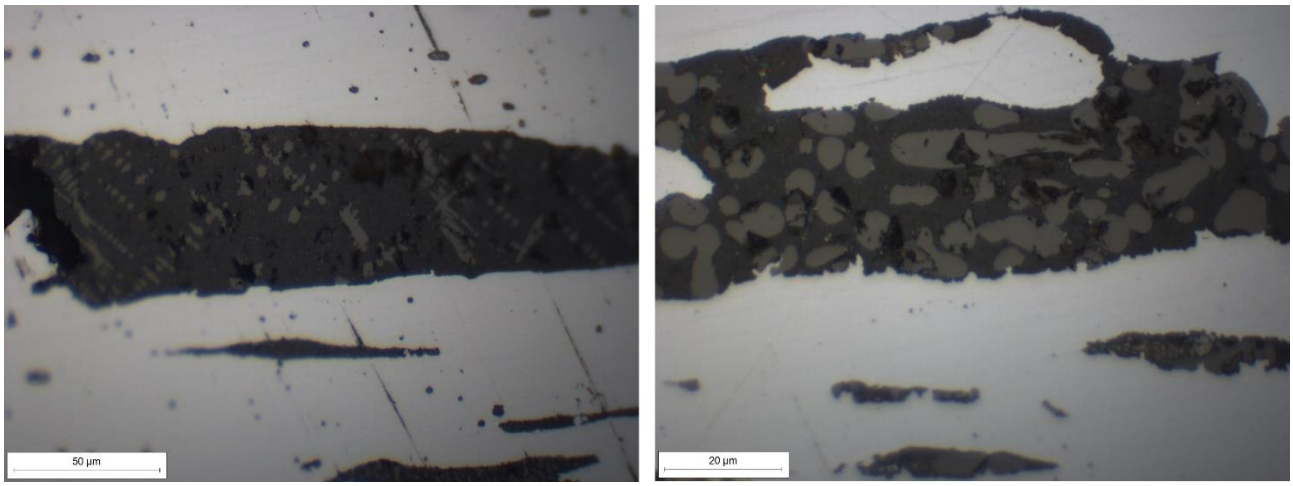


Figura 26 Inclusioni Campione 3 Chiodo CH A

Micrografie sezione trasversale (campione 2)

Il campione 2 fa riferimento alla sezione trasversale del componente. Dall'analisi metallografica ci si aspetta quindi una distribuzione delle inclusioni differente rispetto ai precedenti campioni.

A basso ingrandimento (5x1), infatti, le secondi fasi non appaiono allungate, ma piuttosto di forma tondeggiante e omogeneamente distribuite in tutta la matrice come si evince in figura 27.

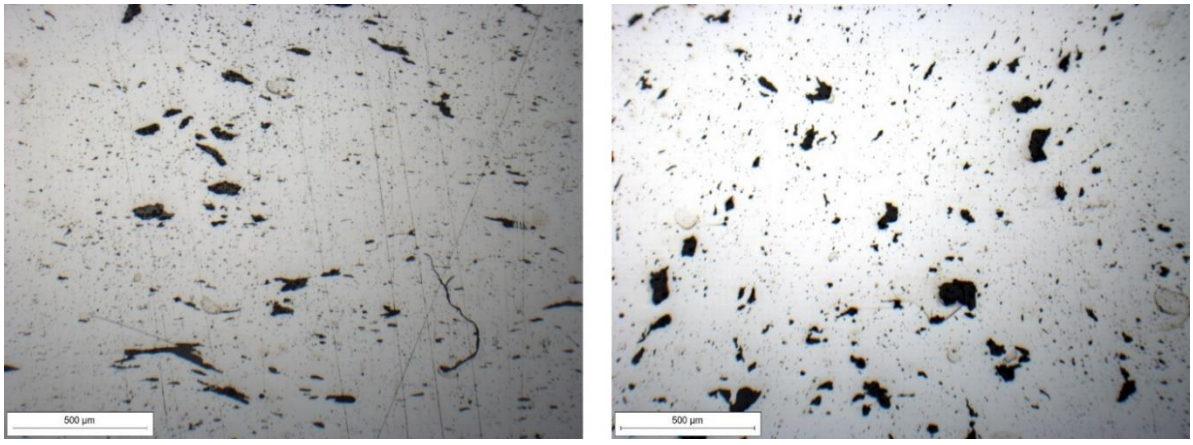


Figura 27 Campione 2 Chiodo CH A, micrografie a basso ingrandimento

Anche in questo caso, come per il provino precedente, è possibile effettuare un calcolo per determinare l'area occupata dalle inclusioni. La metodologia di calcolo è la stessa utilizzata per i provini precedenti, pertanto si rimanda alle pagine precedenti per la spiegazione dettagliata. Viene di seguito riportato il confronto tra l'immagine reale e l'immagine in formato binario (figura 28). Utilizzando il software ImageJ è stato determinato il seguente valore percentuale dell'area occupata dalle inclusioni: 5,4 %. Tale risultato è in linea con quelli precedentemente ottenuti.

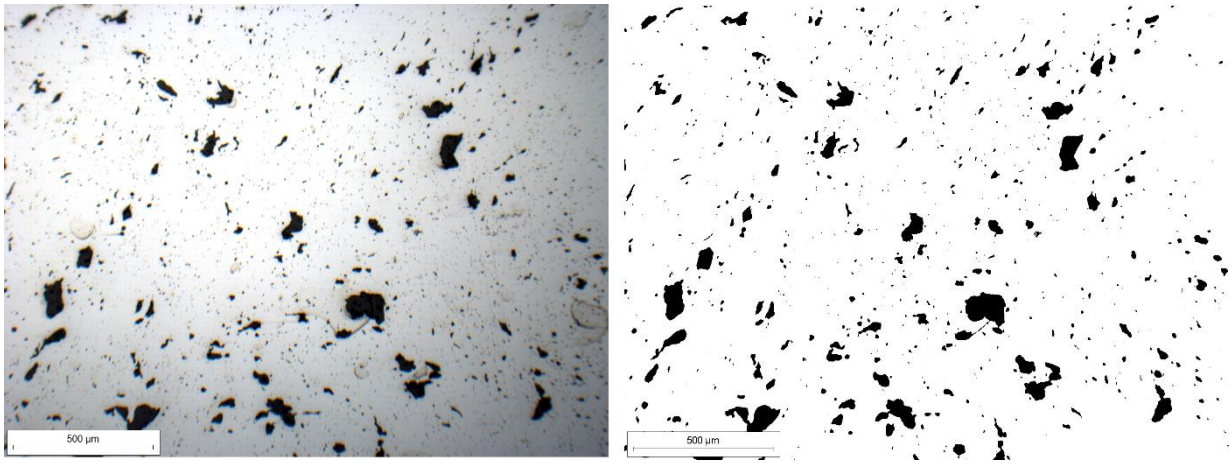


Figura 28 Calcolo percentuale di inclusioni Campione 2 Chiodo CH A

Si riportano ora altre micrografie con ingrandimenti superiori per mettere in evidenza la struttura interna delle inclusioni. La maggior parte di esse risulta essere costituita da più fasi e la distribuzione di quest'ultime cambia in modo rilevante a seconda della specifica inclusione. In figura 29 si riportano ingrandimenti fino a 50x1.

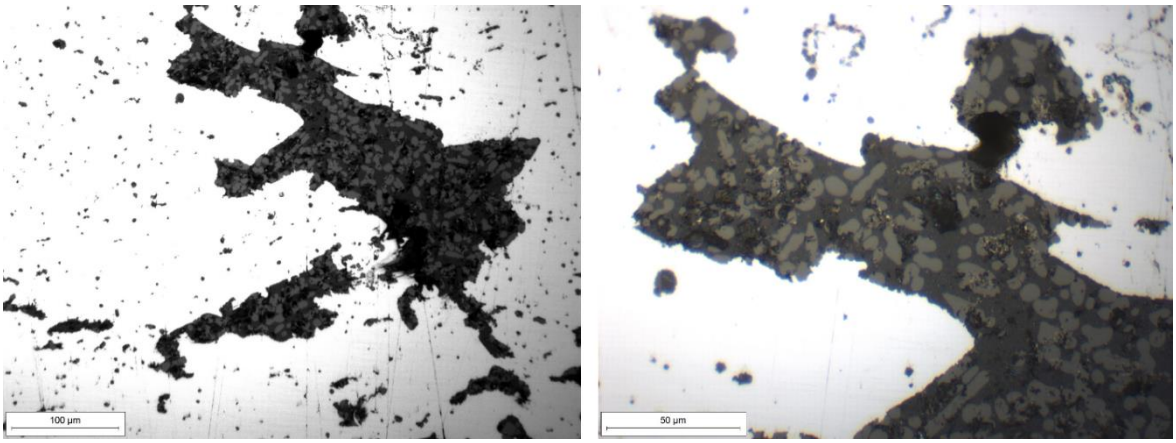


Figura 29 Inclusioni Campione 2 Chiodo CH A. Micrografia ad alto ingrandimento per visualizzare la struttura interna di un'inclusione

Conclusa l'analisi microscopica di superficie è possibile procedere con l'attacco metallografico per poter evidenziare i bordi di grano e la microstruttura del componente nelle tre diverse sezioni.

Analisi microscopica con attacco metallografico

Sezione trasversale (Campione 2)

Attacco con Nital

Per meglio evidenziare la microstruttura presente si riporta una macrografia del campione 2, rappresentante la sezione trasversale del campione, dopo aver eseguito l'attacco metallografico con Nital in figura 30. La scansione ottica è ingrandita con ingrandimento 10x.

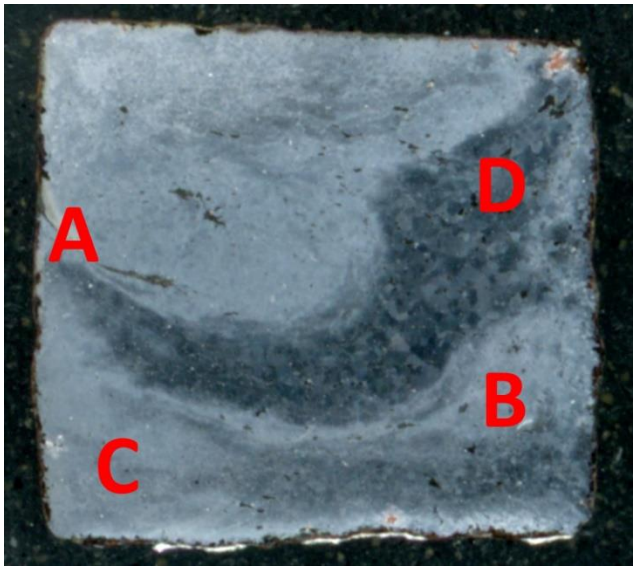


Figura 30 Macrografia Chiodo CH A, sezione trasversale (Campione 2), in seguito ad attacco chimico con Nital

In questo campione la scansione evidenzia una particolare struttura interna. L'attacco chimico, infatti, è risultato maggiormente efficacie nella zona chiara e meno efficacie nella zona centrale scura. Questo particolare comportamento è probabilmente dovuto ad una compresenza di più fattori: la differente composizione chimica locale e la dimensione dei grani cristallini. Nella zona centrale più scura gli elementi presenti insieme ad una microstruttura a grani grossi hanno determinato una minor reattività chimica, mentre le zone più chiare caratterizzate da grani fini risultano maggiormente attaccate. La dimensione del grano può quindi avere influenza sulla reattività chimica della zona e in effetti spesso si osserva che una microstruttura a grani fine sia maggiormente reattiva. La reale causa della diversa reattività chimica è quindi dovuta all'effetto combinato di una differente microstruttura e una differente composizione chimica. Si precisa infine che, a causa del diverso tipo di schema ottico dei due strumenti, le zone maggiormente attaccate risulteranno più chiare nella scansione e più scure nelle micrografie.

Si riportano ora due immagini a basso ingrandimento (figura 31) per mettere in luce l'aspetto del campione a seguito dell'attacco metallografico, e in seguito si riportano le fotografie della microstruttura nelle diverse zone.

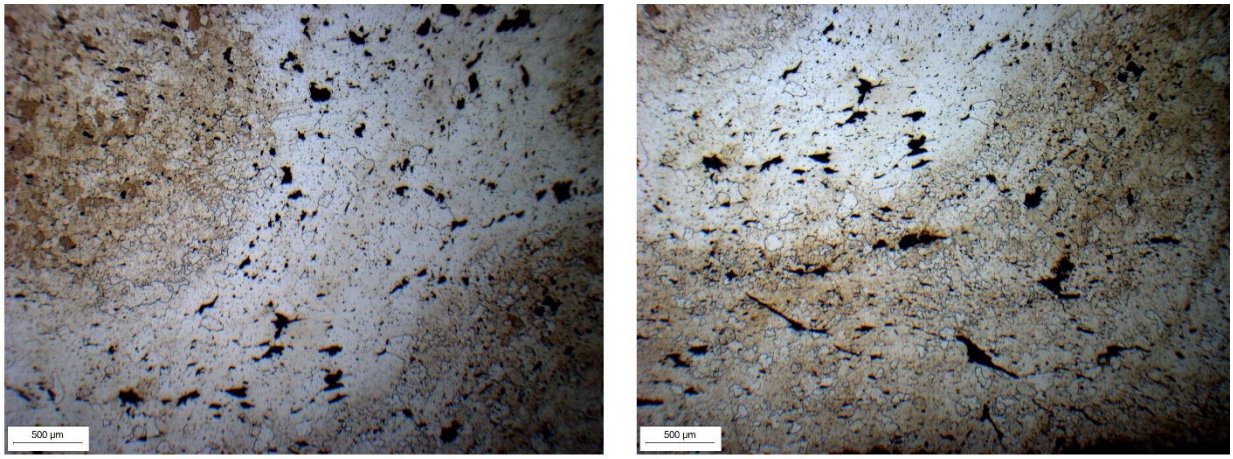


Figura 31 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital, micrografia a basso ingrandimento per visualizzare la microstruttura del campione

Nella zona B (figura 32) si evidenzia la differente grandezza del grano tra la zona maggiormente attaccata a grani fini e quella a grani grossi.

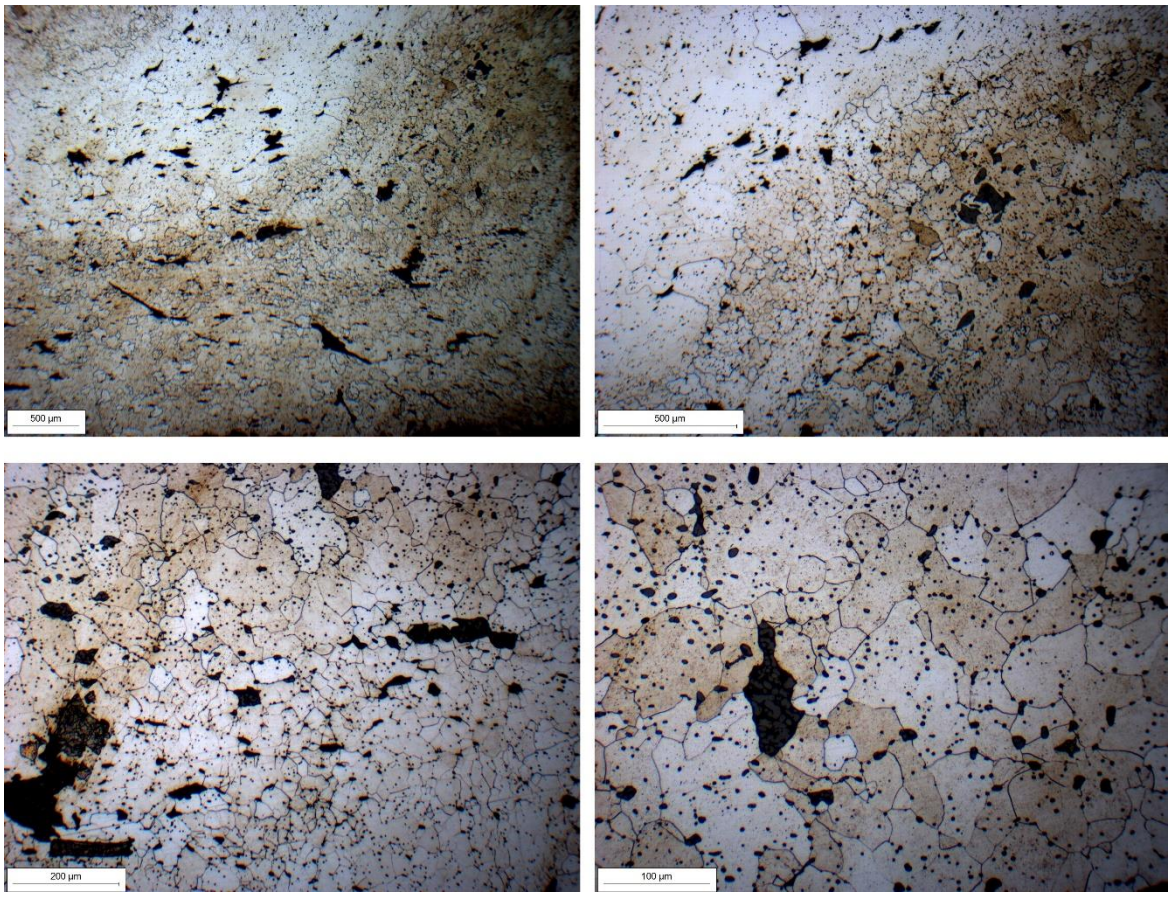


Figura 32 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani grossi nella parte centrale chiara e più fine nelle zone a lato più scure.

Nella zona D (figura 33) si evidenzia il confine tra la microstruttura a grani grossi e quella a grani fini soffermandosi, con ingrandimenti maggiori, all'analisi dei grani grossi.

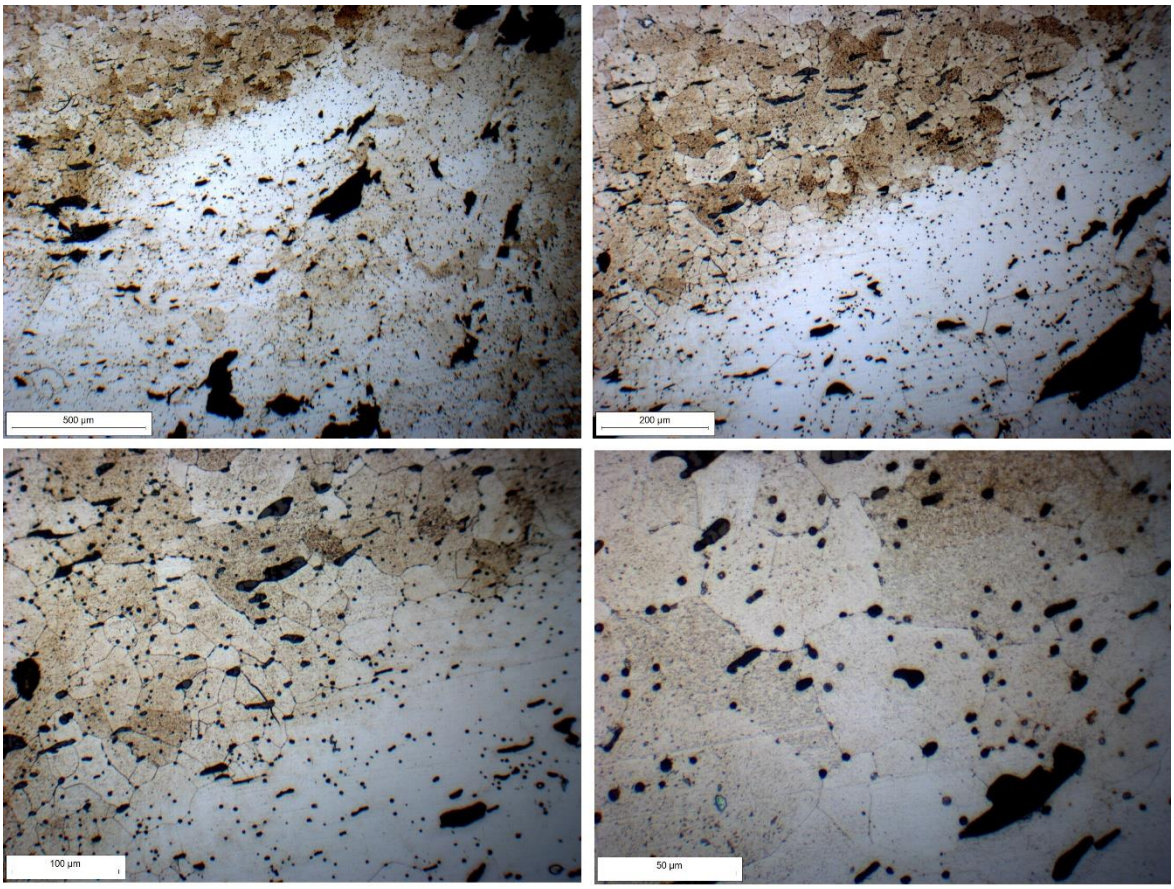


Figura 33 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital. Micrografie zona D, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani grossi e fini, ingrandimenti nella zona a grani fini.

Per completezza si riporta la microstruttura ottenuta nella zona C a grani fini (figura 34).

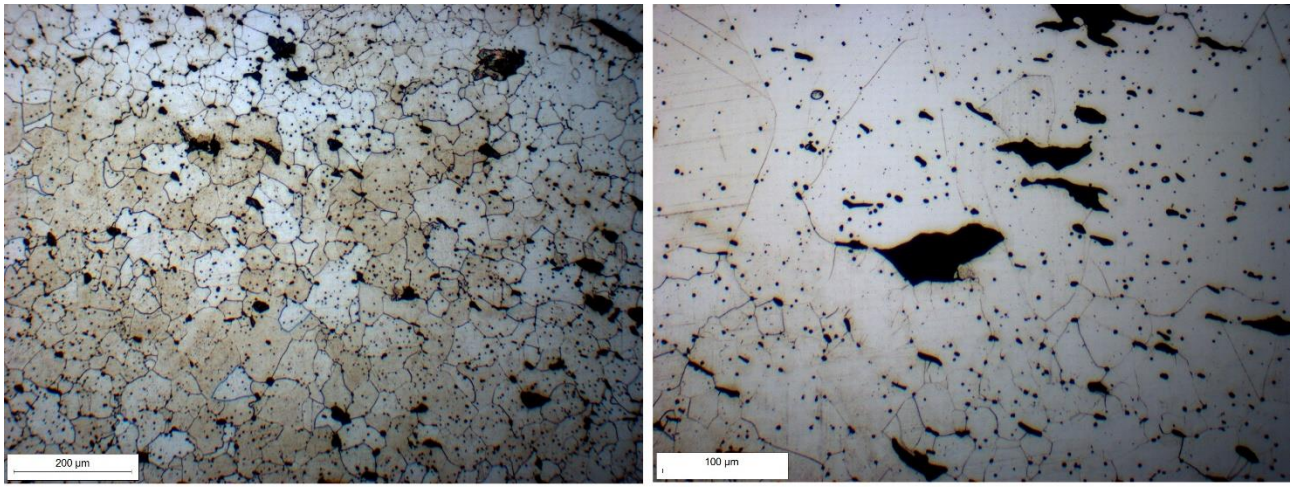


Figura 34 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona C, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani fini.

Dall'osservazione della macrografia di figura 30 si nota che nella zona A è presente una traccia chiara molto leggera sopra all'inclusione visibile in quell'area. Osservando al microscopio tale zona, si rilevano tracce di perlite lamellare (figura 35). Ad ingrandimenti elevati (50x e 100x) si possono infatti scorgere all'interno dei cristalli di perlite le lamelle tipiche della struttura eutettoidica caratterizzata dalla presenza dello 0,8 % in peso di carbonio. La presenza di perlite localizzata in questa zona può essere giustificata da un maggior tenore locale di carbonio tale da determinare la formazione di perlite a seguito del raffreddamento dell'austenite dopo la fase di forgiatura. Si nota inoltre che la perlite presente sia esclusivamente nella zona superficiale, pertanto è ragionevole supporre che la presenza di carbonio in superficie sia dovuto ad una leggere carburazione locale dovuta al processo produttivo. Non era infatti inusuale che il fabbro facesse delle pause durante la fase di forgiatura lasciando i pezzi a riscaldare a contatto diretto con la carbonella di legna e determinando perciò una carburazione locale del manufatto. Tale ipotesi è avvalorata dal fatto che soltanto in questo campione e in questa zona è stata ritrovata perlite. Le analisi chimiche riportate nelle pagine precedenti mostrano infatti che in questo manufatto la percentuale di carbonio complessiva sia molto bassa, inferiore allo 0,001 %, e quindi insufficiente a generare perlite.

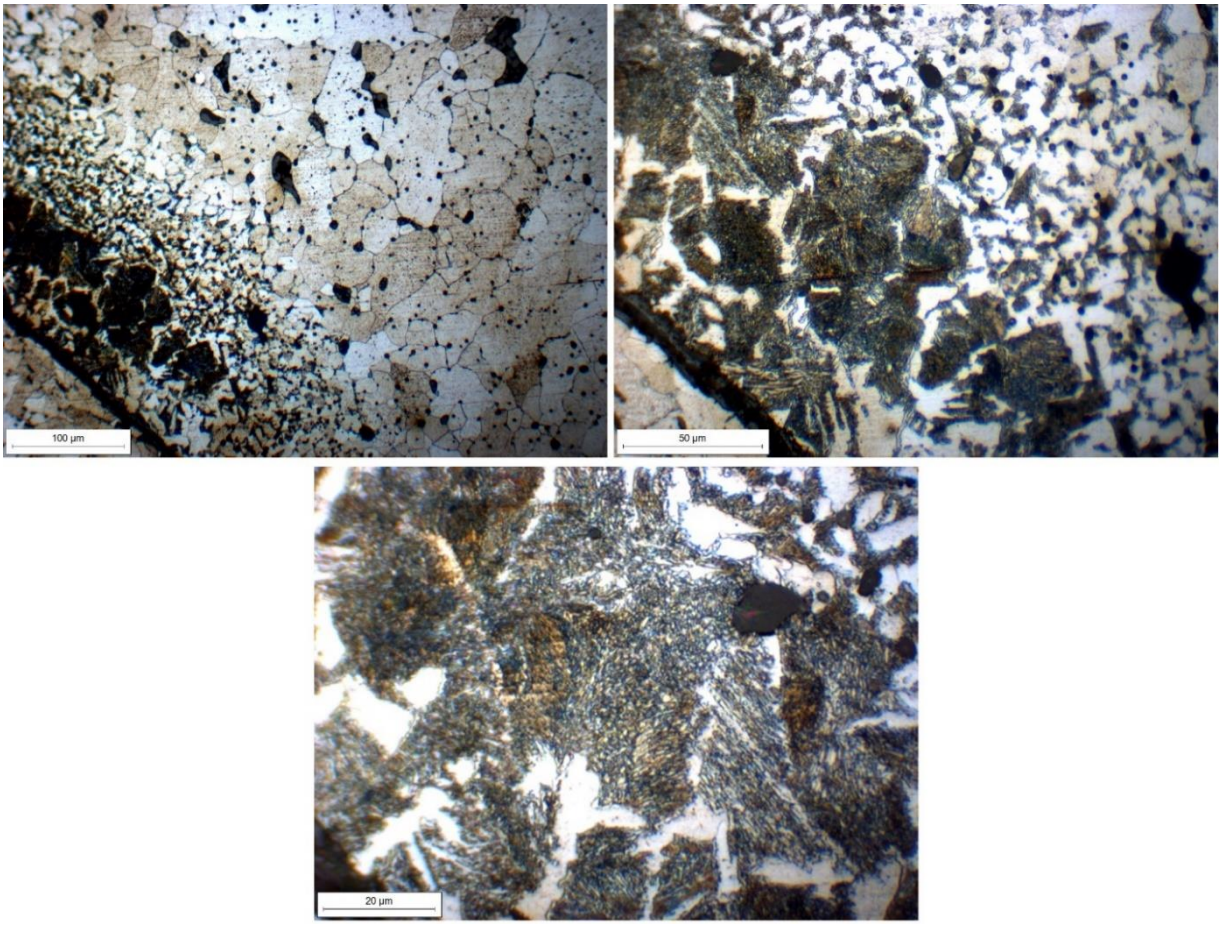


Figura 35 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. In questa zona è visibile perlite lamellare probabilmente causata da una carburazione locale del manufatto.

Per completezza è doveroso inoltre riportare la presenza isolata di carburi, presumibilmente di cementite (Fe_3C), nel bordo superiore del campione (figura 36). Questi potrebbero essersi formati come precipitati a partire dalla ferrite soprassatura di carbonio.

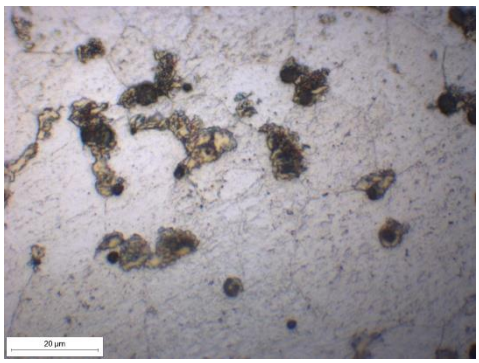


Figura 36 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital. Nella micrografia sono visibili carburi isolati, probabilmente di Cementite

Correlazione tra dimensione dei grani e caratteristiche delle inclusioni

Dalle numerose osservazioni effettuate con il microscopio è stata osservato un comportamento caratteristico di tutti e tre i campioni analizzati e di cui si vuole ora discutere. Con riferimento alla figura 37, è possibile osservare che nella zona a grani fini le inclusioni presenti siano bifasiche in numero elevato, mentre nella zona a grani grossi le inclusioni presenti siano monofasiche e in numero inferiore. In primo luogo, è doveroso specificare che la presenza di un maggior numero di inclusioni limita la crescita dei cristalli determinando quindi una microstruttura a grano fine, mentre la presenza di inclusioni in numero più contenuto favorisce la formazione di una microstruttura a grano grosso. Tuttavia, ciò che è interessante notare è la presenza delle diverse fasi all'interno delle inclusioni. Nella zona a grano fine le inclusioni sono visibilmente bifasiche. Al contrario, nella zona a grani grossi le inclusioni hanno un'unica fase. La natura chimica delle inclusioni potrebbe quindi aver influenzato la crescita del grano ed essere responsabile della diversa microstruttura presente.

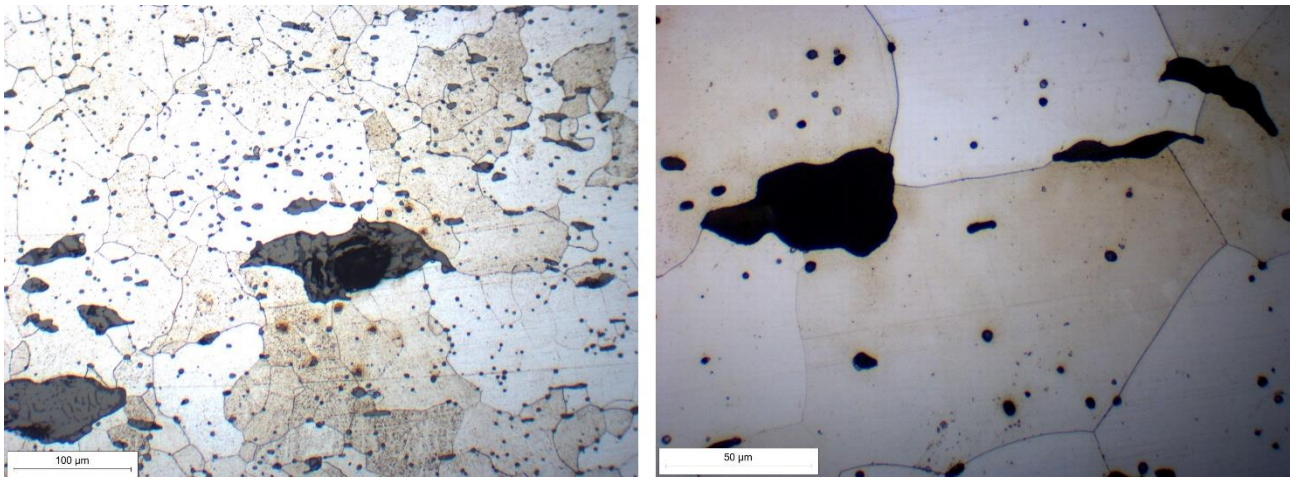


Figura 37 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Nital. Nella micrografia è visibile la correlazione tra le dimensioni dei grani e la struttura delle inclusioni

Attacco con reagente di Oberhoffer

Dopo aver eseguito l'attacco chimico con Nital si procede ripulendo il campione ed effettuando un nuovo attacco con il reagente di Oberhoffer. Il campione attaccato viene mostrato nella macrografia in figura 38.

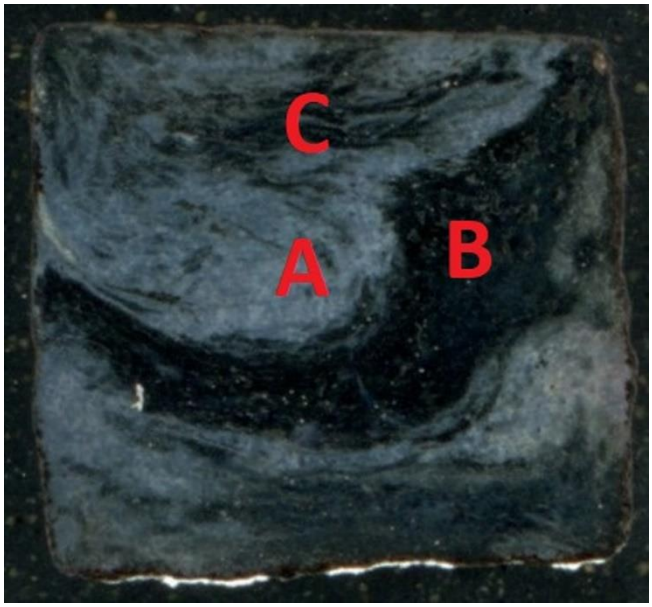


Figura 38 Chiodo CH A, scansione sezione trasversale (campione 2) attaccata con Oberhoffer.

Dalla semplice scansione non sembrerebbe che il nuovo reagente dia informazioni aggiuntive rispetto al semplice attacco al Nital, tuttavia l'analisi microscopica mostra dettagli ulteriori degni di nota esposti nelle figure 39,40 e 41.

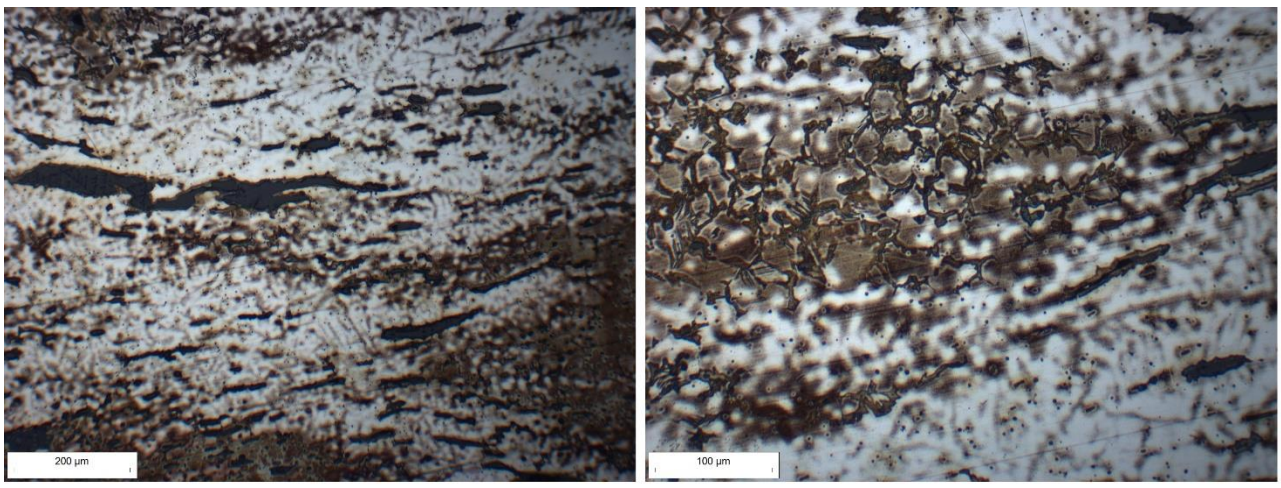


Figura 39 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Oberhoffer, micrografie zona C, ingrandimenti crescenti. In questa zona è visibile la struttura fantasma del fosforo.

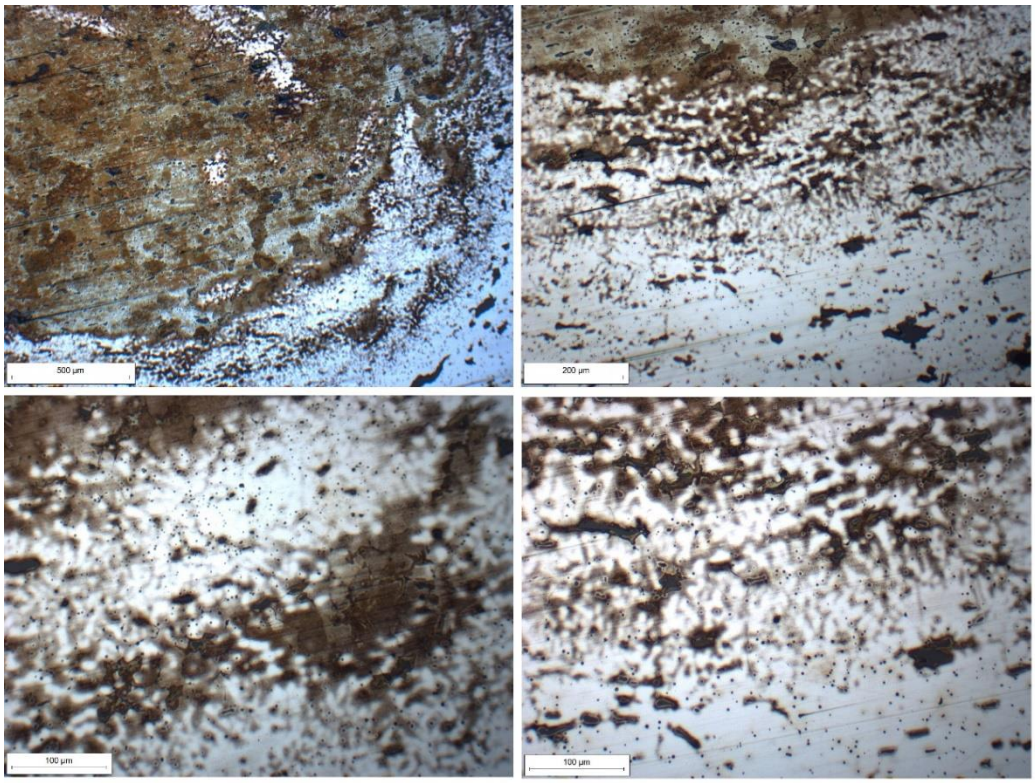


Figura 40 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Oberhoffer, micrografie zona A, struttura fantasma del fosforo. A basso ingrandimento si osservano zone scure a basso fosforo e grani fini, mentre ad ingrandimenti superiori si osservano zone a tenore di fosforo maggiore (zone chiare).

In figura 41 è riportata la micrografia della zona B:

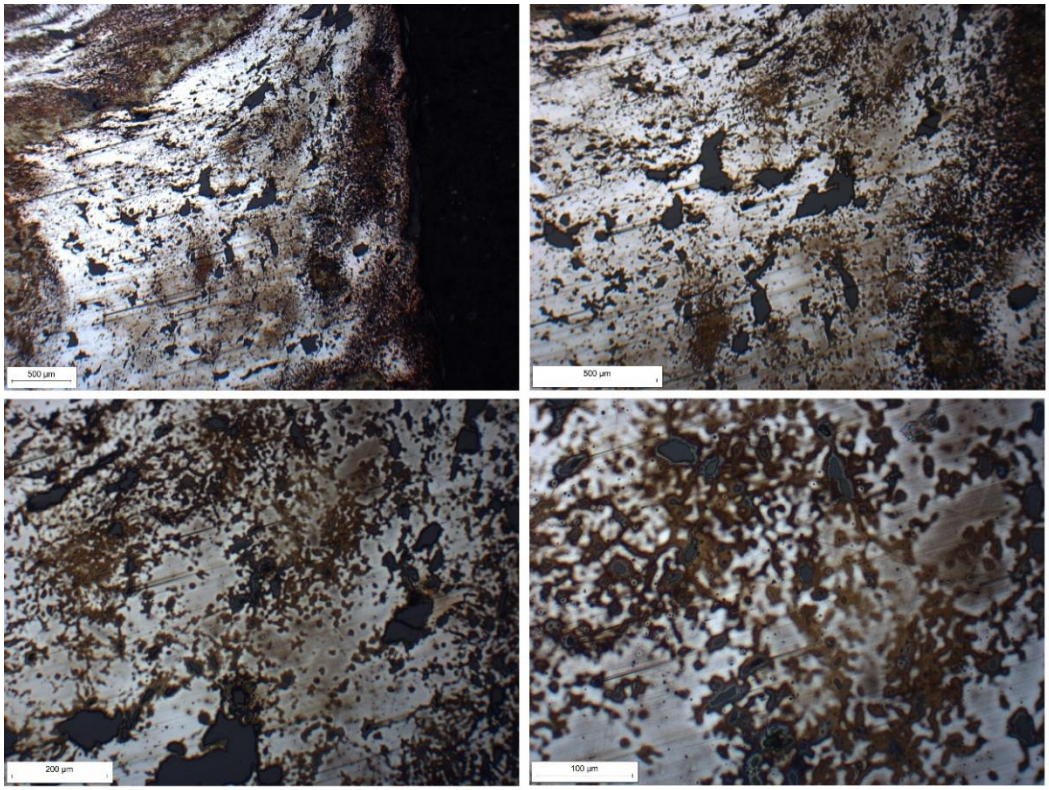


Figura 41 Chiodo CH A, sezione metallografica trasversale (campione 2) attaccata con Oberhoffer, micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma come per la zona A.

Come riassunto nel capitolo dei metodi sperimentali, il reagente di Oberhoffer evidenzia le zone a diverso contenuto di fosforo: le zone ricche in fosforo appaiono chiare e luminose, mentre le zone povere in fosforo appaiono scure a causa del rame depositato in seguito all'attacco. Questa alternanza di chiaro scuro permette di visualizzare con facilità la struttura fantasma presente negli acciai fosforici antichi. È inoltre interessante notare che le regioni vicine alle inclusioni di scoria sono prive di P e infatti circondate da un alone scuro. Questo comportamento è causato dalla defosforazione da parte delle scorie che, essendo ricche di ossigeno, reagirono durante la fase di forgiatura eliminando il fosforo e producendo anidride fosforica (P_2O_5). Tale aspetto si riscontra in numerosi manufatti in ferro antichi ed è già stato osservato in diversi articoli in letteratura [10] [13].

Un'ulteriore conferma della presenza del fosforo nelle aree più chiare è data dalle misure di microdurezza che, come verrà esposto nei capitoli successivi, risulteranno maggiori in tali zone.

Sezione longitudinale parallela al lato verniciato (Campione 1)

Per meglio evidenziare la microstruttura presente si riporta una macrografia del campione 1 dopo aver eseguito l'attacco metallografico con Nital. La scansione è ingrandita con ingrandimento 10x ed è riportata in figura 42.

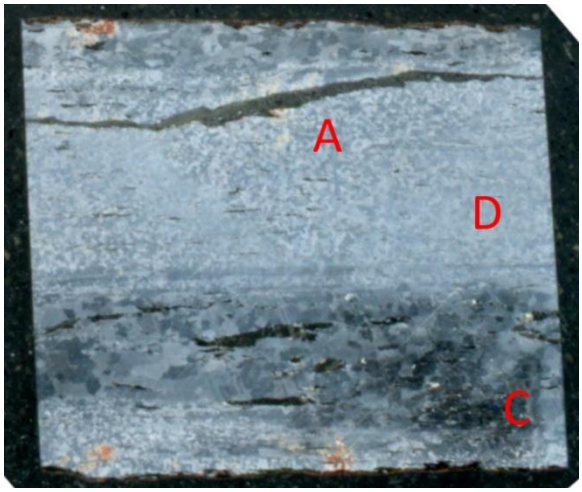


Figura 42 Chiodo CH A, macrografia sezione metallografica longitudinale (campione 1) attaccata con Nital

Innanzitutto, dalla semplice scansione è possibile notare zone a diversa dimensione del grano. Infatti, è possibile osservare i grani di dimensione maggiore presenti sul bordo superiore del campione e nella fascia più scura in basso contenente la zona C. Allo stesso modo, la scansione evidenzia grani di dimensione inferiore nella zona A e D.

Nella stessa immagine si fa inoltre notare la presenza di un'inclusione di grande dimensione ed estesa su tutta la lunghezza del campione.

Nella zona A (figura 43) si evidenzia la microstruttura presente nell'area subito sottostante l'inclusione principale citata in precedenza. Come si può osservare dall'immagine a basso ingrandimento si deduce che la microstruttura risulta essere fine con un elevato numero di bordi di grano, mentre gli ingrandimenti superiori mettono in luce la presenza di inclusioni anche interne ai cristalli.

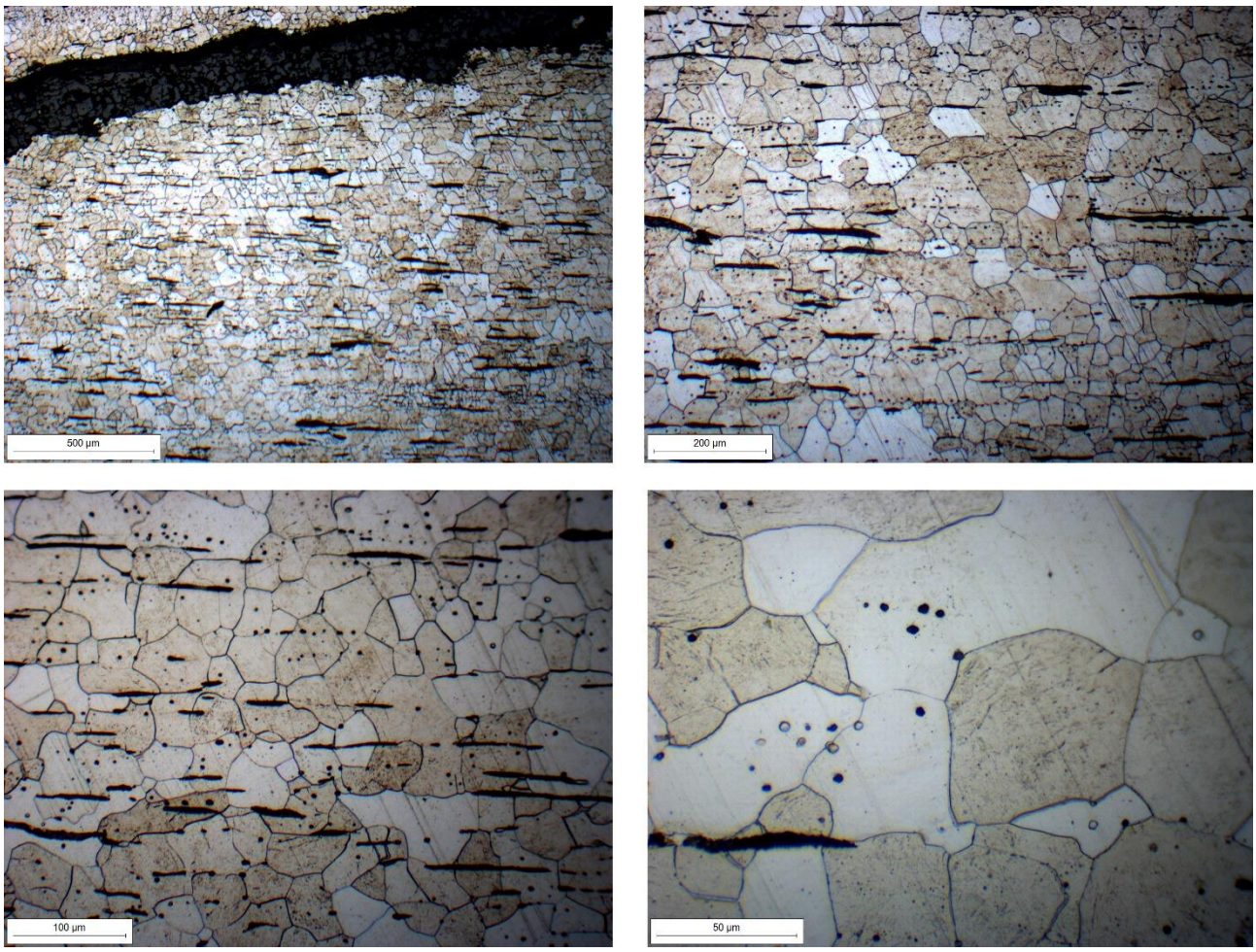


Figura 43 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 1) attaccata con Nital, micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. In questa zona è visibile ferrite a grani fine ricca di inclusioni di scoria.

Nella zona C (figura 44) vengono riportate una serie di fotografie del campione: la prima è un'immagine a basso ingrandimento che mostra l'angolo inferiore destro del campione, mentre le altre mettono invece in luce la microstruttura a grani grossi presente nella zona C.

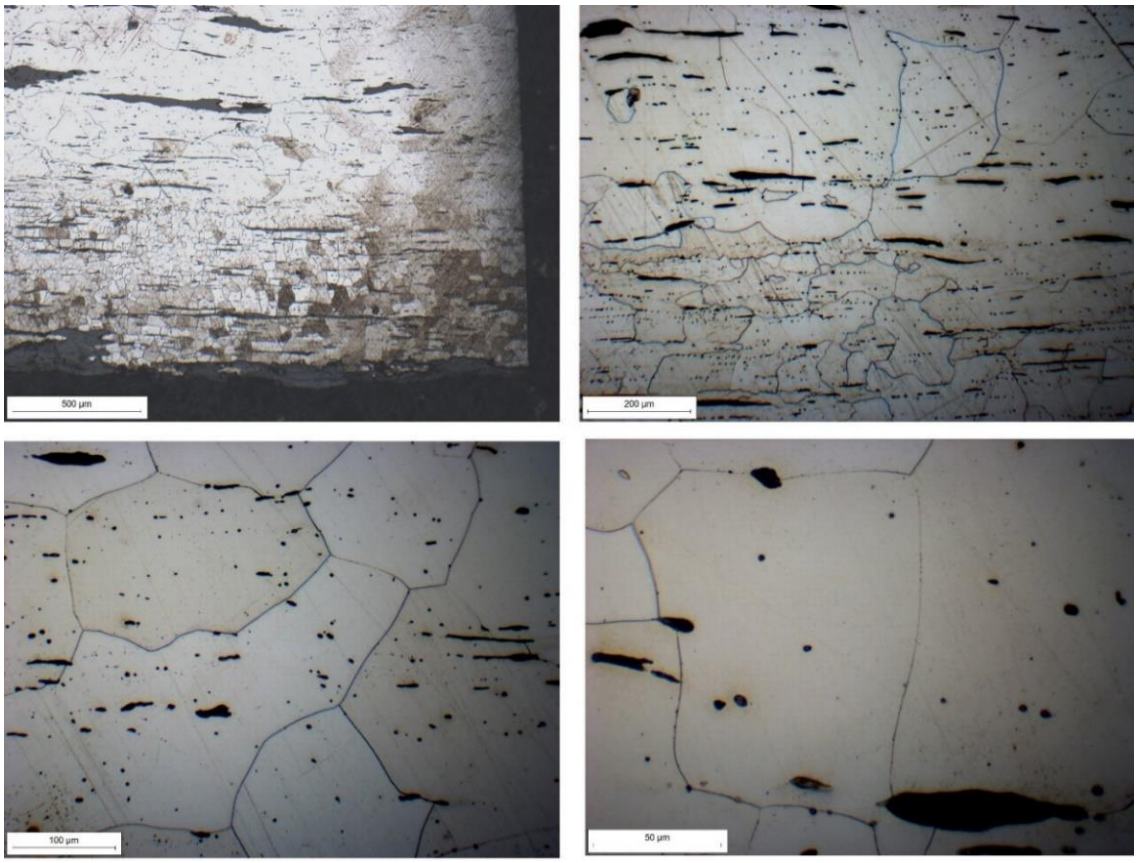


Figura 44 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 1) attaccata con Nital, micrografie zona C, ingrandimenti crescenti. In questa zona è visibile ferrite a grani grossi ricca di inclusioni di scoria.

Si riportano infine per completezza le micrografie della zona D in figura 45.

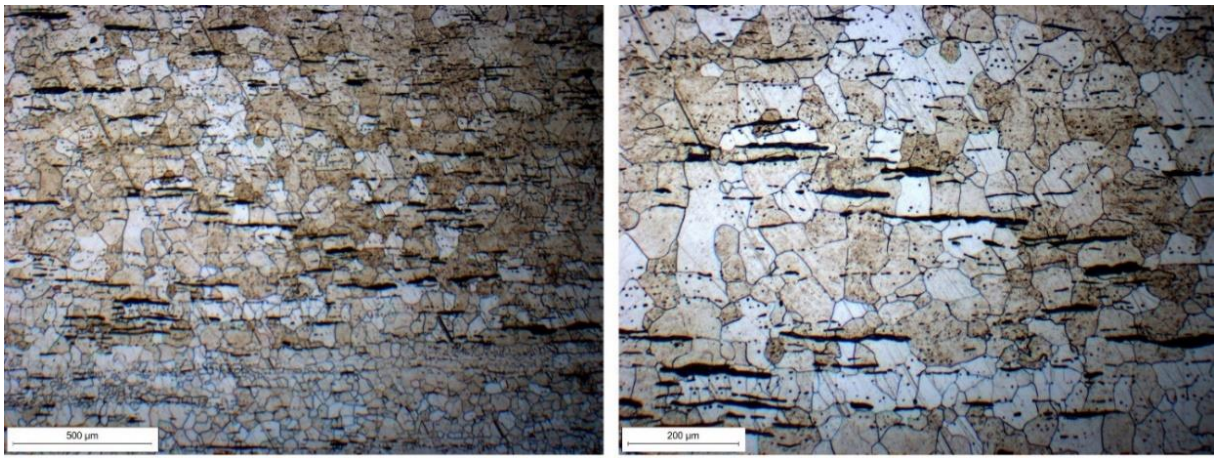


Figura 45 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 1) attaccata con Nital, micrografie zona D, ingrandimenti crescenti. In questa zona è visibile ferrite a grani fine ricca di inclusioni di scoria, come nella zona A.

Sezione longitudinale ortogonale al lato verniciato (Campione 3)

Attacco con Nital

Per completare l'analisi metallografica del chiodo CH A si riportano altre micrografie realizzate per il terzo campione. Anche qui è possibile distinguere zone a differente grandezza dei grani cristallini le cui cause sono state ampiamente discusse nelle pagine precedenti. Si procede innanzitutto riportando la macrografia del campione in figura 46.

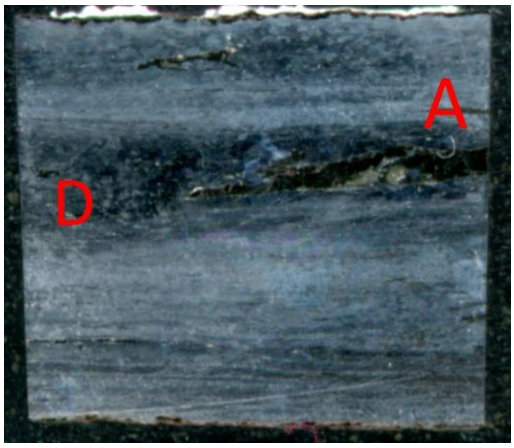


Figura 46 Chiodo CH A, macrografia sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Nital

Viene riportata in figura 47 la micrografia della zona A.

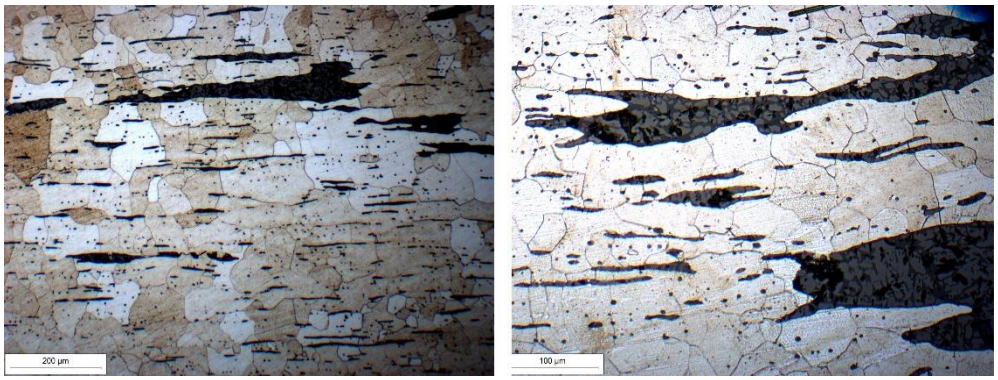


Figura 47 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Nital, micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani fine ricca di inclusioni di scoria

Viene riportata in figura 48 la micrografia della zona D.

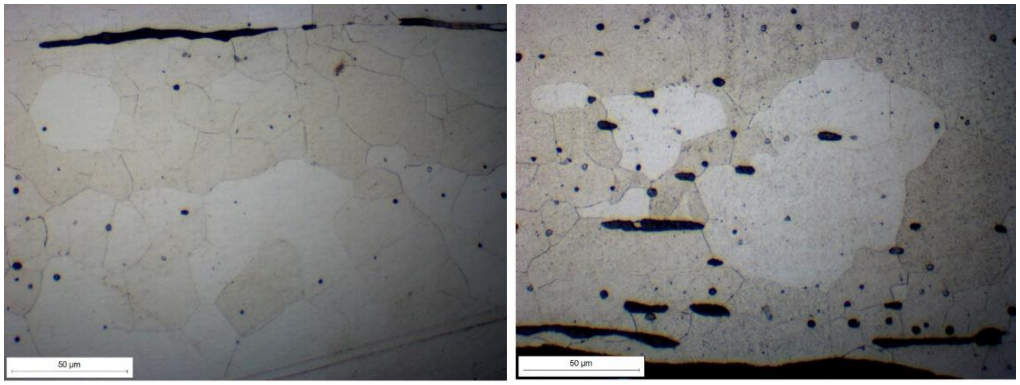


Figura 48 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Nital, micrografie zona D. Microstruttura ferritica

Attacco con reagente di Oberhoffer

Si riporta come per il campione 2 la scansione del campione 3 in seguito all'attacco con il reagente di Oberhoffer in figura 49.

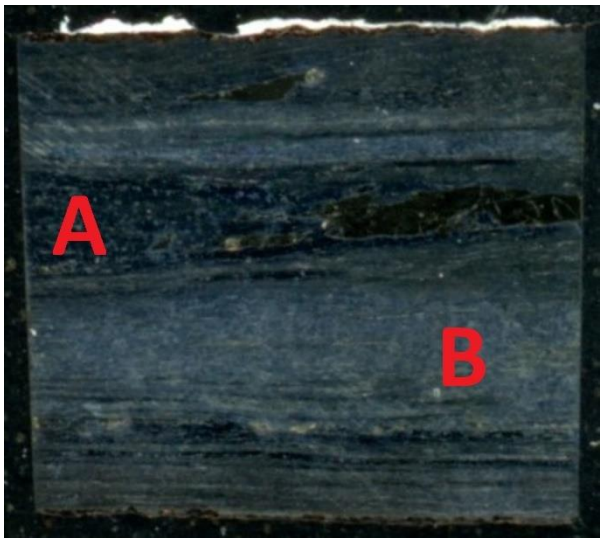


Figura 49 Chiodo CH A, scansione della sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Oberhoffer

In figura 50 viene riportata la micrografia della zona A, mentre in figura 51 viene riportata la micrografia della zona B.

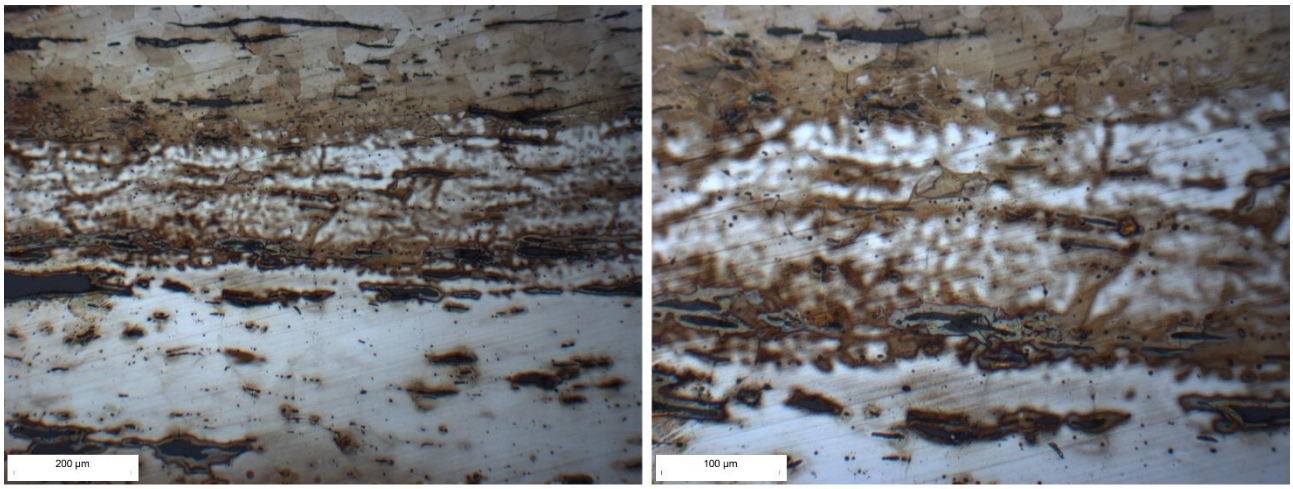


Figura 50 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Oberhoffer, micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo.

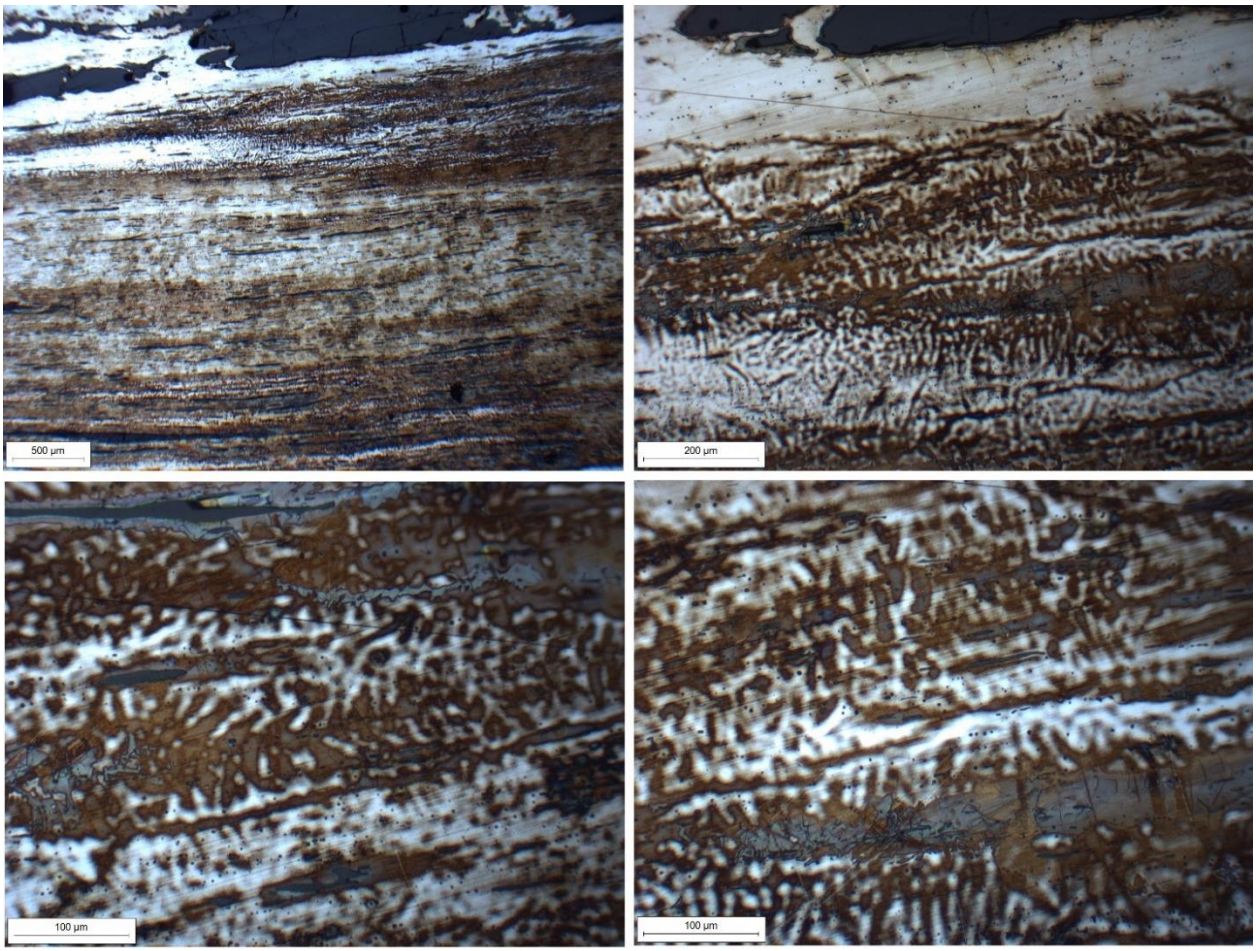


Figura 51 Chiodo CH A, sezione metallografica longitudinale (campione 3) attaccata con Oberhoffer, micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo maggiormente visibile rispetto alla zona A

Anche in questo campione l'attacco con il reagente di Oberhoffer mostra la struttura fantasma causata dalla microsegregazione del fosforo. I commenti sono analoghi a quelli del campione precedente, pertanto non vengono riportati. Si precisa infine che l'attacco di Oberhoffer ha dato ottimi risultati in questi due campioni analizzati grazie al tenore di fosforo sufficientemente elevato di questo manufatto e pari a 0,24%.

Prova di microdurezza Vickers

Si riportano in questo capitolo le prove di microdurezza Vickers effettuate in seguito all'attacco chimico al Nital e al reagente ti Oberhoffer dedicando un sotto capitolo per ognuno di questi reagenti.

Attacco al Nital

Si completa l'analisi microstrutturale di questo manufatto riportando i risultati ottenuti della prova di microdurezza in seguito all'attacco al Nital. Per ogni campione sono state effettuate alcune prove

al fine di identificare un valore medio nelle zone corrispondenti alle diverse dimensioni dei grani cristallini. Ogni campione è stato posizionato su una piccola morsa e quest'ultima è stata posta sulla tavola del durometro movimentata manualmente mediante l'utilizzo di due viti di regolazione. Si precisa infine che ogni prova è stata condotta con un carico applicato di 300 grammi.

Si riportano ora le scansioni che evidenziano i luoghi in cui sono state condotte le prove per il campione 1 e 2 (figura 52). L'impronta lasciata dal penetratore riflette la luce dello scanner risultando quindi un puntino bianco facilmente visibile.

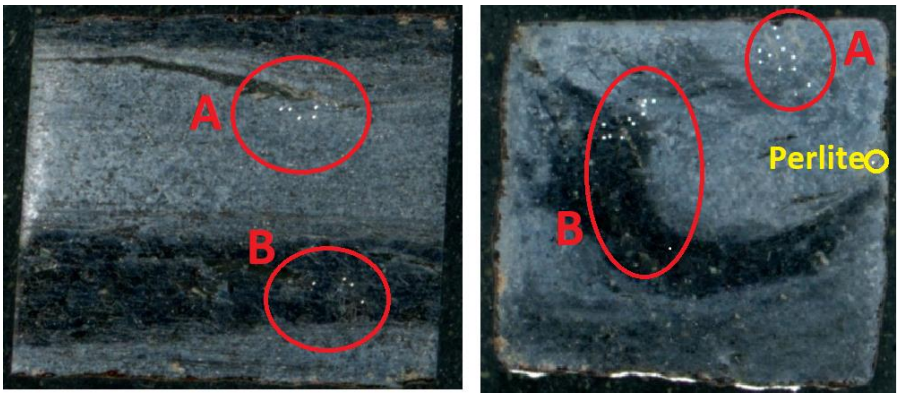


Figura 52 Scansioni dei campioni 1 e 2 in seguito alla prova Vickers. La zona A si riferisce a ferrite a grano grosso, la zona B a ferrite a grano fine

Sono state condotte in totale 9 prove sul campione 1, 23 per il campione 2 e 10 per il campione 3 che verrà analizzato nelle pagine successive. Il numero elevato di prove è dovuto al fatto che negli acciai storici sono presenti forti disomogeneità; pertanto, per avere un valore statisticamente attendibile è bene fare una decina di prove. Infatti, negli acciai moderni basterebbero tre prove per ottenere un risultato statisticamente attendibile.

Dalle prove effettuate sono stati ottenuti i risultati esposti in tabella 7 e in tabella 8.

Tabella 7 Micure Vickers Campione 1

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure				
Grani fini zona A	**120,0**	**17,7**	89,5	128,7	120,8	133,4	127,8
Grani gorssi zona B	**184,0**	**10,6**	178,2	190,2	172,3	195,3	

Per il campione 1 sono state condotte 5 prove nella zona a grani fini e 4 prove nella zona a grani grossi. La media dei valori di durezza dei soli grani fini è risultata essere 120,0 HV con una deviazione standard di 17,7 HV, mentre per i grani grossi si ottiene un valore di durezza medio di 184,0 HV con una deviazione standard di 10,6 HV. La durezza media complessiva dell'intero campione risulta essere di 148,5 HV.

Tabella 8 Misure Vickers campione 2

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure							
Grani fini zona A	**132,4**	**8,7**	127,5	137,0	124,5	148,1	131,5	136,6	129,3	131,5
			127,0	148,5	136,4	139,4	127,8	123,6	117,5	
Grani gorssi zona B	**176,7**	**14,4**	202,1	161,5	158,9	182,8	177,7	178,7	175,2	
Perlite	**237,9**	**"-"**	237,9							

Per il campione 2 sono state condotte più misure poiché era il campione che mostrava maggiormente una diversa microstruttura in seguito all'attacco metallografico, pertanto è stato più facile discriminare zone a diversa dimensione del grano. Per questo campione i valori di durezza rilevati sono stati di 132,4 HV per la zona a grani fini e 176,7 HV per la zona a grani grossi. Le deviazioni standard risultano essere rispettivamente di 8,7 HV e 14,4 HV. La durezza media complessiva dell'intero campione risulta essere di 150,5 HV.

Il risultato di questa analisi potrebbe risultare strano poiché nella zona a grani fini ci si aspetterebbe un valore di durezza più elevato, tuttavia le prove sperimentali hanno smentito questo presentimento dimostrando il contrario. Nelle zone con grani di dimensione maggiore, infatti, si riscontra una durezza maggiore rispetto la zona a grano fine di circa 50 unità Vickers (HV). Questo effetto può essere spiegato dai risultati ottenuti con il reagente di Oberhoffer. Le zone a grani grossi corrispondono anche alle zone in cui vi è una maggior presenza di fosforo tale da aumentare la durezza della lega oltre che aumentarne la resistenza all'attacco chimico. Questa teoria verrà validata nel capitolo successivo in cui verrà evidenziata la correlazione tra la maggior durezza e la presenza di fosforo.

Si riporta in figura 53 due delle prove effettuate sul campione 2 per evidenziare la differenza di durezza nella zona a grano fine rispetto quella a grano grosso.

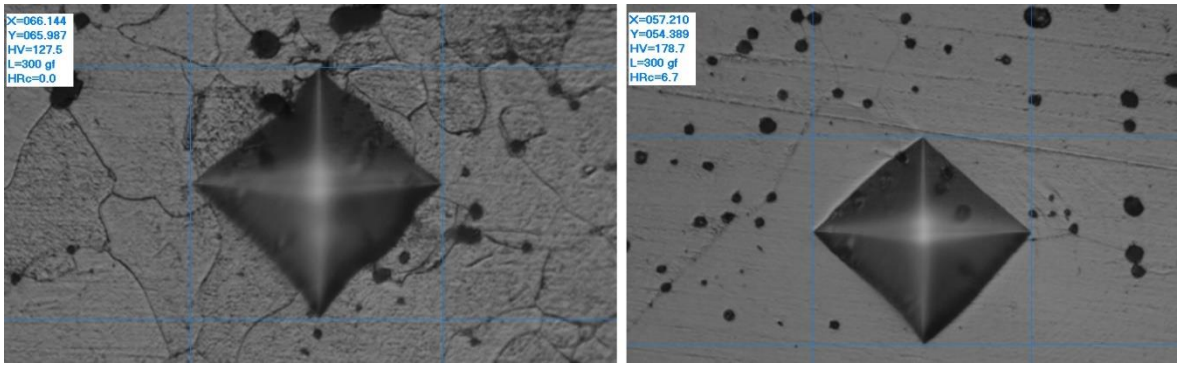


Figura 53 Impronta prova Vickers, a sinistra l'impronta è nella zona a grani fini, a destra nella zona a grani grossi

Oltre alle misure in corrispondenza di una differente grandezza dei grani, per il campione 2 è stata condotta una prova di durezza anche nella zona in cui era presente Perlite. Tale prova viene riportata in figura 54 in cui si evidenzia il valore di durezza ottenuto pari a 237,9 HV.

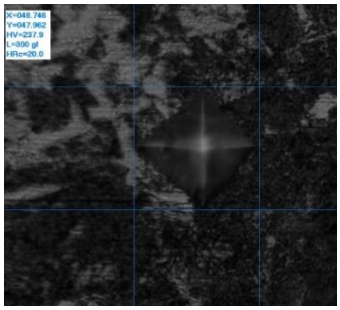


Figura 54 Impronta prova Vickers nella zona perlitica

Si riportano infine i risultati condotti per il campione 3 in tabella 9. Su questo campione, come si evince dalla figura 55, è stato deciso di effettuare delle misure allineate in direzione trasversale (rispetto l'asse maggiore del chiodo) in modo da coprire l'intero campione per rilevarne la durezza.

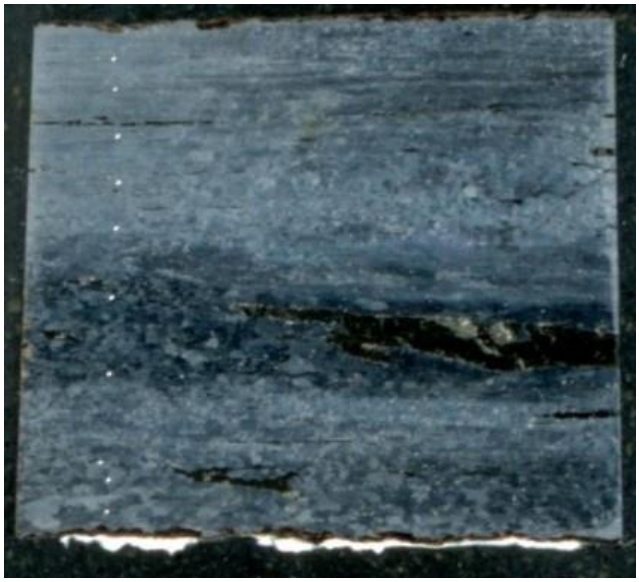


Figura 55 Scansione campione 3 dopo prova Vickers

Tabella 9 Micure prova Vickers campione 3

Campione 3	
Misura	**HV**
1	204,2
2	181,7
3	204,2
4	190,8
5	140,5
6	130,8
7	134,1
8	195,3
9	184,9
10	171,8
HV media	**173,8**
Dev std	**28,5**

La misura evidenzia un valore medio di durezza di 173,8 HV con una deviazione standard di 28,5 HV. Tale valore di durezza risulta maggiore degli altri due campioni. Inoltre, si osserva che le misure 5,6 e 7 condotte nella fascia scura centrale risultano con una durezza inferiore. Come per il campione precedente le cause di questi differenti valori di durezza sono da attribuire ad una diversa composizione chimica locale.

Si conclude questo paragrafo indicando che il valor medio di microdurezza Vickers complessivamente calcolato su tutte le prove effettuate sui tre campioni (42 misure totali) risulta essere di 155,6 HV con una deviazione standard di 32,0 HV. Tale valore viene assunto come valore di riferimento di durezza per il manufatto.

Attacco con reagente di Oberhoffer

Dopo aver eseguito l'attacco chimico con il reagente di Oberhoffer, si è proceduto effettuando sul campione longitudinale (campione 3) delle ulteriori prove di microdurezza Vickers, mantenendo il carico applicato di 300 grammi, nelle due differenti zone emerse in seguito all'attacco. Sono quindi state condotte delle analisi nelle zone scure povere di fosforo e nelle zone chiare ricche di fosforo. Lo scopo di questo esame aggiuntivo è quello di verificare ulteriormente il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare le microsegregazioni di fosforo. Infatti, le zone ricche in fosforo dovrebbero risultare più dure rispetto alle zone povere in fosforo a causa del rafforzamento per soluzione solida descritto nei capitoli iniziali dell'elaborato.

Si riportano dunque i risultati delle prove effettuate in tabella 10 calcolando infine i valori medi e la deviazione standard:

Tabella 10 Prova di durezza in seguito al reagente di Oberhoffer

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure				
Zona chiara ricca in fosforo	**195,1**	**3,6**	194,2	195,3	191,4	197,6	194,7
			190,2	195,3	201,8		
Zona scura povera in fosforo	**144,0**	**8,6**	157,6	133,1	153,2	142,6	148,5
			136,4	143	137,4		
Complessiva	**169,5**	**27,1**					

Dai risultati ottenuti si conferma il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare la presenza del fosforo poiché le zone chiare risultano più dure delle zone scure. È dunque stato dimostrato con un ulteriore metodo di indagine che le zone chiare sono effettivamente zone ad alto fosforo e che le zone scure sono a basso contenuto di fosforo, quindi meno dure. La differenza di durezza in questo campione è di circa 50 unità Vickers.

Si riportano per completezza un esempio delle micrografie delle impronte ottenute in figura 56.

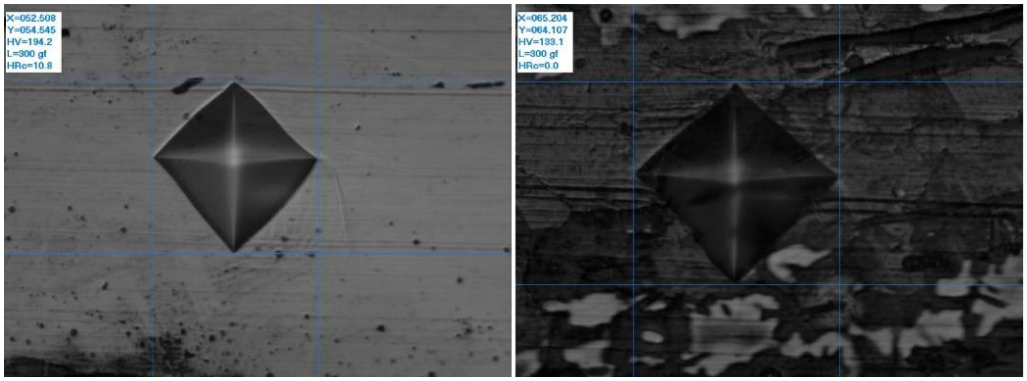


Figura 56 Impronte Vickers in seguito al reagente di Oberhoffer. A sinistra è visibile l'impronta nella zona chiara ad alto contenuto di fosforo (durezza maggiore), a destra l'impronta lasciata nella zona scura a basso contenuto di fosforo (durezza minore)

Chiodo CH B

Conclusa l'analisi del *chiodo CH A*, si procede con quella del *chiodo CH B* e successivamente si confronteranno i risultati ottenuti. Si riporta una fotografia per mettere in luce la forma e le dimensioni del componente e si riporta infine un semplice schizzo per evidenziarne la geometria (figura 57). La massa del chiodo è 118,6 g.

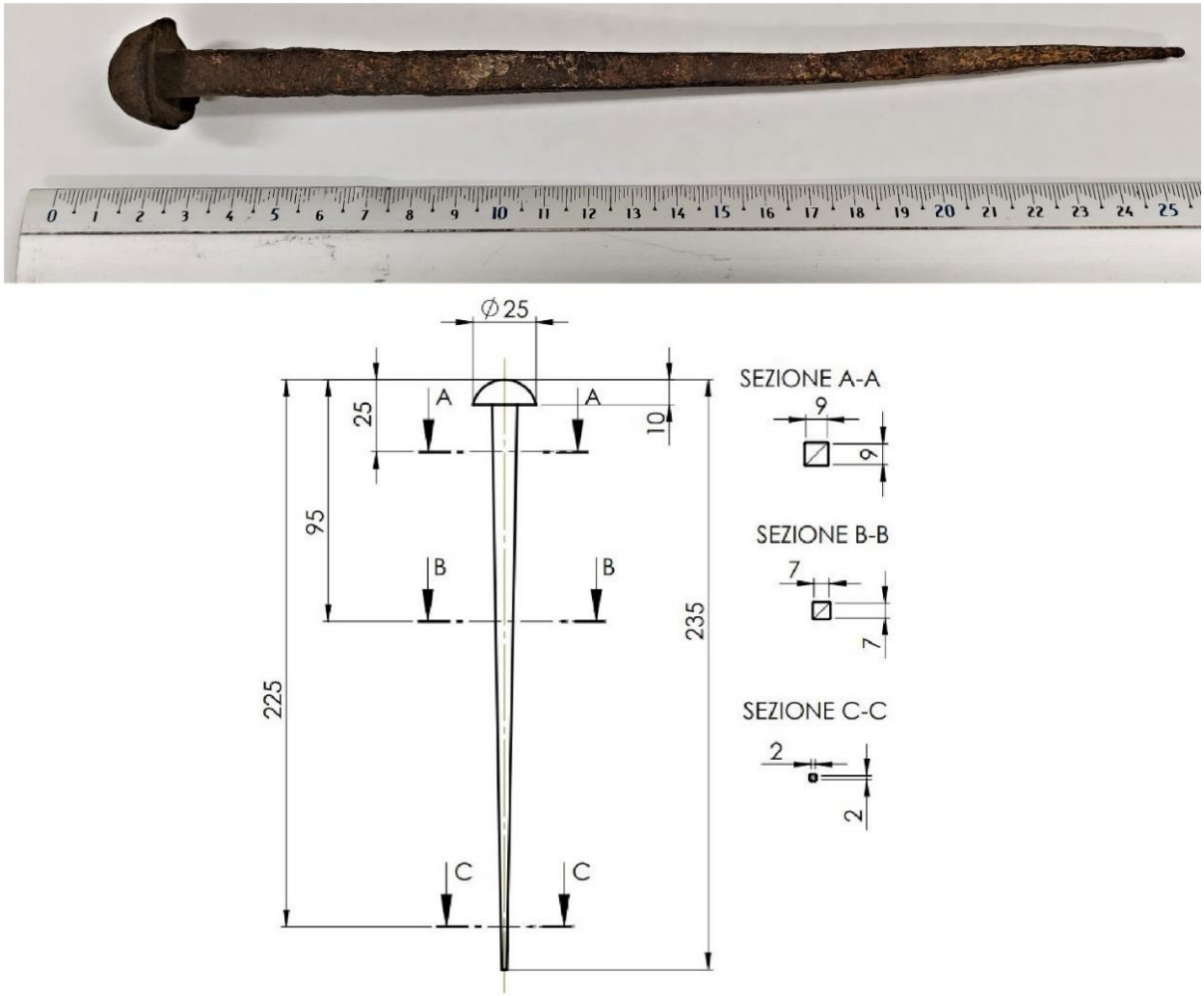


Figura 57 Chiodo CH B, aspetto e geometria del chiodo supposto indeformato

L'esposizione riporterà esclusivamente i risultati ottenuti dalle prove sperimentali evitando di riportare le spiegazioni delle singole fasi delle prove condotte poiché ampiamente discusse nelle pagine precedenti.

Prelievo dei campioni

La prima operazione effettuata è stata il taglio del chiodo al fine di prelevarne diversi campioni da utilizzare per le successive analisi. Il prelievo è stato eseguito mediante la troncatrice metallografica riportata in figura 58. Anche in questo caso si è preferito verniciare una superficie del chiodo al fine di comprendere nei campioni che verranno successivamente inglobati l'orientamento delle sezioni.

Si riportano le fotografie corrispondenti alla fase del prelievo dei campioni in figura 59.

Figura 58 Chiodo CH B nella troncatrice

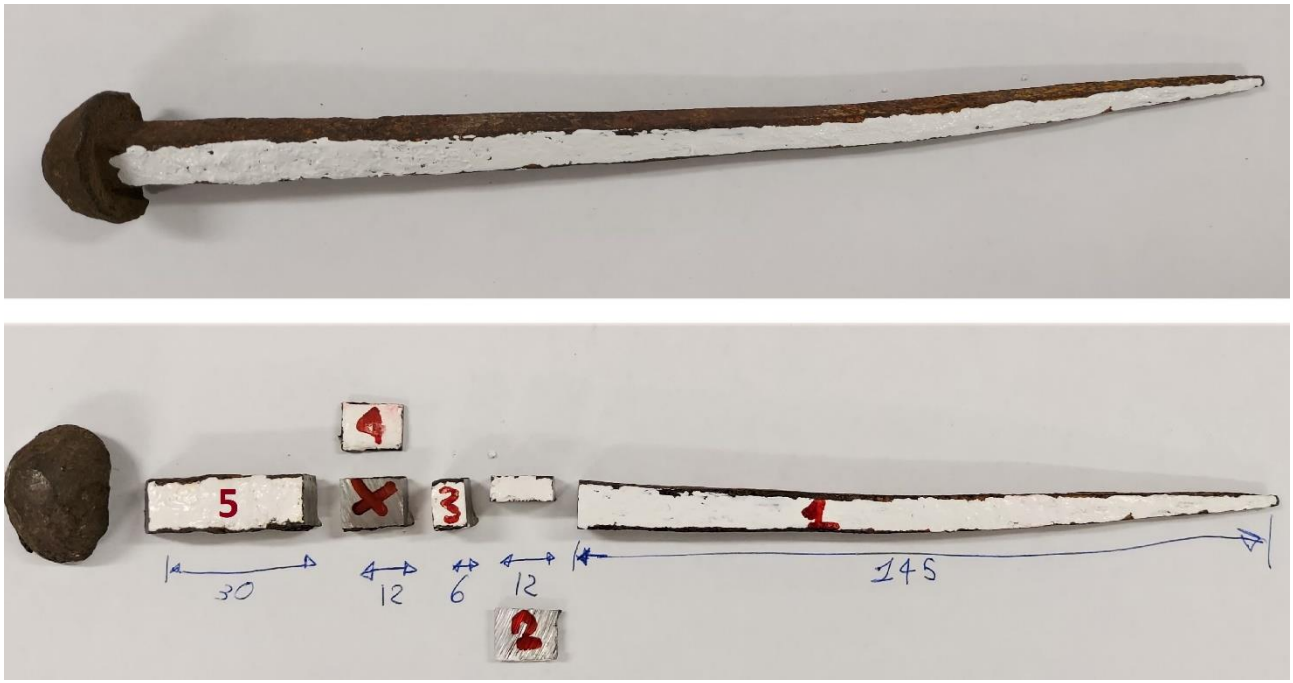


Figura 59 Chiodo CH B prelievo dei campioni. È possibile notare la diversa orientazione dei campioni longitudinali. Il campione 4 è rappresentativo della sezione longitudinale parallela al lato verniciato, mentre il campione 2 di quella ortogonale al lato verniciato.

Si precisa che le misure riportate nell'immagine sono approssimate, ed indicate per comodità. Vengono infine numerati i campioni prelevati specificando che sul campione numero 5 verrà condotta l'analisi chimica al quantometro, sui campioni 2,3 e 4 verrà eseguita l'analisi metallografica, al fine di evidenziare la microstruttura in diverse sezioni del componente, e la prova di microdurezza Vickers, mentre sul campione numero 1, rappresentante la parte terminale del chiodo, non sono state effettuate analisi.

Analisi chimica del chiodo CH B

La prima prova sperimentale effettuata è l'analisi chimica al quantometro (figura 60). Questa prova risulta fondamentale perché permette di evidenziare la composizione chimica del manufatto, e da questa prevederne alcune proprietà, oltre che la microstruttura interna. Come riportato nel paragrafo precedente la prova è stata effettuata sul campione numero 5 nel lato opposto a quello della faccia verniciata di bianco. Prima di eseguire la prova è stato necessario pulire il campione attraverso l'utilizzo di carte abrasive come avviene per la preparazione metallografica. Si è preferito asportare una quantità di materiale maggiore rispetto a quella necessaria per rimuovere lo strato superficiale di ossido così da indagare la composizione chimica in una zona sub superficiale, poiché in superficie la percentuale di carbonio potrebbe essere sovrastimata da eventuali effetti di carburazione locale dovuti al processo produttivo. Si riportano in tabella 11, 12 e 13 i risultati delle 16 misurazioni effettuate, precisando che circa ogni cinque misure era necessario ripulire il campione.

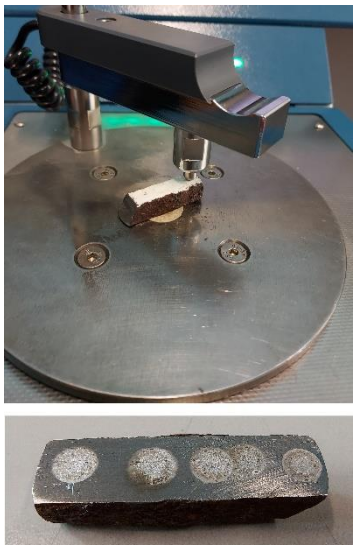


Figura 60 Prova al quantometro del chiodo CH B

Si precisa che tutti i valori riportati sono espressi in termini di percentuali in massa.

Tabella 11 Analisi chimica Chiodo CH B, prima pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Prima pulitura

Misura	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev std**
C	0,253	0,26	0,138	0,291	0,205	**0,229**	**0,0597**
Si	0,053	0,053	0,068	0,078	0,052	**0,061**	**0,0117**
Mn	0,009	0,01	0,012	0,011	0,01	**0,010**	**0,0011**
P	0,029	0,026	0,026	0,03	0,026	**0,027**	**0,0019**
S	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	**<0,001**	**-**
Cr	0,012	0,012	0,013	0,012	0,013	**0,012**	**0,0005**
Ni	0,027	0,027	0,027	0,027	0,028	**0,027**	**0,0004**
Al	0,004	0,004	0,004	0,003	0,005	**0,004**	**0,0007**
Cu	0,094	0,093	0,099	0,093	0,092	**0,094**	**0,0028**
Co	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	**0,002**	**0,0004**
Nb	0,011	0,011	0,011	0,01	0,01	**0,011**	**0,0005**
Ti	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	**0,004**	**0,0000**
W	0,01	0,018	0,015	0,019	0,02	**0,016**	**0,0040**
B	0,0007	0,0008	0,0007	0,0007	0,0006	**0,0007**	**0,0001**
Sn	0,007	0,008	0,007	0,007	0,007	**0,007**	**0,0004**
Zr	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	**0,003**	**0,0005**
Ca	0,0232	0,0214	>0,0500	0,0379	0,0222	**0,026**	**-**
As	0,018	0,023	0,017	0,018	0,018	**0,019**	**0,0024**

Tabella 12 Analisi chimica Chiodo CH B, seconda pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Seconda pulitura

Misura	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev std**
C	0,233	0,185	0,235	<0,001	0,167	**0,205**	**0,0343**
Si	0,065	0,054	0,07	0,074	0,062	**0,065**	**0,0077**
Mn	0,012	0,009	0,013	0,014	0,012	**0,012**	**0,0019**
P	0,027	0,026	0,031	0,021	0,022	**0,025**	**0,0040**
S	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	**<0,001**	**-**
Cr	0,012	0,012	0,012	0,013	0,013	**0,012**	**0,0005**
Ni	0,028	0,028	0,028	0,029	0,029	**0,028**	**0,0005**
Al	0,005	0,003	0,003	0,005	0,004	**0,004**	**0,0010**
Cu	0,093	0,099	0,097	0,098	0,093	**0,096**	**0,0028**
Co	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	**0,003**	**0,0005**
Nb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	**0,010**	**0,0000**
Ti	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	**0,004**	**0,0004**
W	0,021	0,007	0,015	0,008	0,012	**0,013**	**0,0057**
B	0,0007	0,0008	0,0007	0,0007	0,0006	**0,0007**	**0,0001**
Sn	0,007	0,007	0,008	0,008	0,009	**0,008**	**0,0008**
Zr	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	**0,002**	**0,0000**
Ca	0,0252	0,0265	0,0234	>0,0500	0,0281	**0,026**	**-**
As	0,018	0,037	0,029	0,038	0,046	**0,034**	**0,0106**

Tabella 13 Analisi chimica Chiodo CH B, terza pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Terza pulitura

Misura	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**Media**	**Dev std**
C	0,141	0,077	0,18	0,116	0,163	0,18	**0,143**	**0,0406**
Si	0,057	0,05	0,068	0,07	0,1	0,071	**0,069**	**0,0172**
Mn	0,011	0,01	0,012	0,015	0,017	0,013	**0,013**	**0,0026**
P	0,023	0,026	0,028	0,025	0,032	0,029	**0,027**	**0,0032**
S	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,004	0,003	**0,004**	**0,0007**
Cr	0,013	0,012	0,013	0,013	0,012	0,012	**0,013**	**0,0005**
Ni	0,029	0,029	0,029	0,029	0,028	0,029	**0,029**	**0,0004**
Al	0,004	0,003	0,005	0,004	0,006	0,005	**0,005**	**0,0010**
Cu	0,094	0,1	0,096	0,098	0,101	0,097	**0,098**	**0,0026**
Co	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	**0,003**	**0,0005**
Nb	0,01	0,01	0,009	0,011	0,011	0,011	**0,010**	**0,0008**
Ti	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,004	**0,004**	**0,0005**
W	0,005	0,008	0,016	0,01	0,013	0,014	**0,011**	**0,0041**
B	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0006	**0,0007**	**0,0001**
Sn	0,008	0,009	0,008	0,008	0,007	0,007	**0,008**	**0,0008**
Zr	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	**0,002**	**0,0004**
Ca	0,0359	0,0216	0,0351	0,0335	>0,0500	>0,0500	**0,032**	**-**
As	0,038	0,047	0,039	0,041	0,025	0,032	**0,037**	**0,0076**

Si riportano infine la media e la deviazione standard calcolata per ogni elemento in tabella 14.

Tabella 14 Valori medi dell'analisi chimica Chiodo CH B. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

	Chiodo CH B	
Misura	**Media**	**Dev std**
C	≈ 0,18	0,07
Si	0,065	0,01
Mn	0,012	0,002
P	0,027	0,003
S	< 0,001	-
Cr	0,012	0,0005
Ni	0,028	0,0008
Al	0,004	0,0009
Cu	0,096	0,003
Co	0,003	0,0005
Nb	0,010	0,0006
Ti	0,004	0,0004
W	0,013	0,005
B	0,0007	0,0001
Sn	0,008	0,0007
Zr	0,002	0,0004
Ca	≥ 0,033	-
As	0,030	0,01

In primo luogo, è possibile osservare che il tenore di carbonio decresce leggermente allontanandosi dalla superficie. Le prime misurazioni effettuate mostrano infatti una percentuale di carbonio maggiore dello 0,2% mentre si osserva che ripulendo il campione, e quindi allontanandosi dalla superficie, il tenore di carbonio si riduce progressivamente. Questa peculiarità è stata già osservata nel *chiodo CH A* ed è dovuta probabilmente alle tecniche di lavorazione del manufatto. È infatti probabile che durante la fase di forgiatura il chiodo fosse stato riscaldato più volte e, appoggiando per un tempo sufficientemente lungo sulla carbonella di legna, è possibile che si sia verificata una piccola carburazione locale, insufficiente a formare perlite superficiale, ma tale da aumentare la percentuale di carbonio in superficie.

Un altro elemento interessante su cui effettuare qualche riflessione è il fosforo il cui tenore medio risulta essere 0,027%. Questo valor medio è confrontabile con il valore degli acciai moderni e nettamente diverso rispetto al chiodo CH A; si può dunque supporre un'origine diversa dei minerali, o un diverso metodo produttivo, nei due casi.

È inoltre interessante notare che anche le percentuali di elementi come silicio e manganese siano inferiori rispetto a quelle riscontrate nei moderni acciai. Questo può essere dovuto a due cause:

- La ridotta presenza di questi elementi nei minerali di partenza. Questa indicazione potrebbe inoltre essere una traccia per risalire all'origine geografica dei minerali utilizzati [18].
- Il processo produttivo utilizzato per la realizzazione dei manufatti. Questi elementi possono infatti esser sia ridotti nell'altoforno (oppure nel processo diretto), sia riossidati (e quindi separati come scoria) nel forno di affinazione; dunque il residuo che si trova alla fine può dipendere da come sono condotti questi processi.

È importante infine effettuare un confronto in termine di analisi chimica tra il *chiodo CH A* e CH B, che verrà realizzato al termine delle prove sperimentali condotte.

Analisi microscopica senza attacco metallografico

Dopo aver effettuato l'analisi chimica del manufatto si è proceduto con l'effettuare l'analisi metallografica sui campioni 2,3 e 4 riportati in figura 61 e rappresentanti una sezione trasversale e due sezioni longitudinali, tra loto ortogonali, del componente.

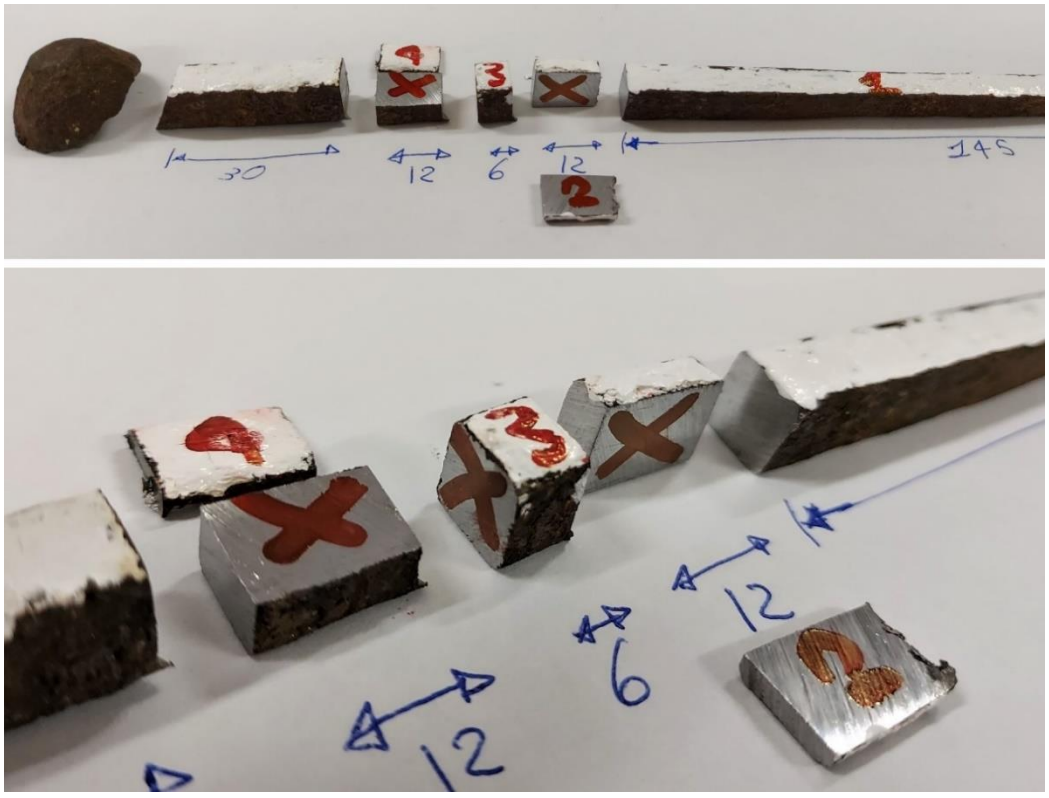


Figura 61 Prelievo campioni per l'analisi metallografica Chiodo CH B

Per meglio comprendere l'orientamento delle superfici analizzate si rimanda alla figura 61 in cui è possibile osservare le superficie che verranno analizzate in quanto segnate con una X rossa. Nelle macrografie saranno dunque presenti i segni di vernice bianca sul campione 3, rappresentante la sezione trasversale del chiodo, e sul campione 2 rappresentate una delle due sezioni longitudinali.

È stato quindi necessario inglobare i campioni attraverso la macchina inglobatrice e successivamente effettuarne la pulitura tramite le carte abrasive e i panni da lucidatura. Una volta ottenuta una superficie a specchio è stata condotta l'analisi microscopica senza attacco metallografico per evidenziare la presenza di inclusioni non metalliche ed eventuali porosità. Successivamente si è invece proceduto all'attacco metallografico.

Micrografie sezione longitudinale ortogonale al lato verniciale (Campione 2)

Si riportano in figura 62 le micrografie realizzare a diversi ingrandimenti per il campione 2.

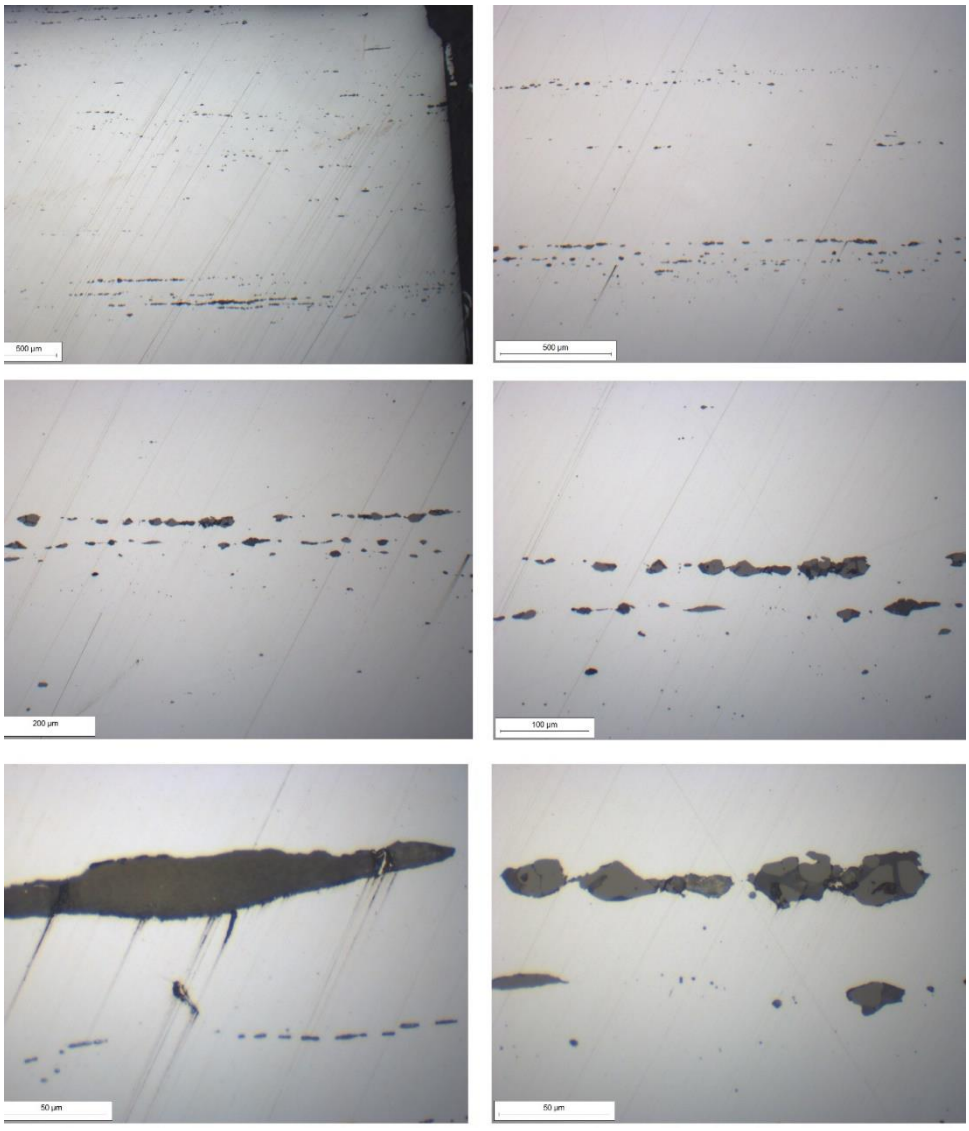


Figura 62 Chiodo CH B, sezione longitudinale (Campione 2), Micrografie ad ingrandimenti crescenti, Inclusioni di scoria

Dalle micrografie sopra riportate è possibile osservare la presenza di inclusioni di dimensione inferiore rispetto al *chiodo CH A*, tuttavia sempre presenti in gran numero. Le inclusioni appaiono

orientate in direzione di laminazione essendo questa una sezione longitudinale del componente. È inoltre possibile distinguere due tipi differenti di inclusioni: un primo tipo che appare di un unico colore e monofasico, ed un secondo tipo che appare bifasico. La natura chimica delle inclusioni è stata indagata con l'utilizzo della tecnica EDS al SEM (figura 63). Per l'analisi sono stati selezionati due punti corrispondenti alle due diverse fasi visibili. I risultati in termini di percentuale in peso vengono riportati in tabella 15.

Tabella 15 Risultati analisi EDS su inclusione

Elemento	Spettro 13	Spettro 14
O	45,53	45,66
Na	0,29	0,54
Mg	3,84	1,76
Al	2,34	4,19
Si	22,41	25,14
K	0,74	1,37
Ca	9,33	7,4
Mn	2,65	2,48
Fe	10,49	11,46

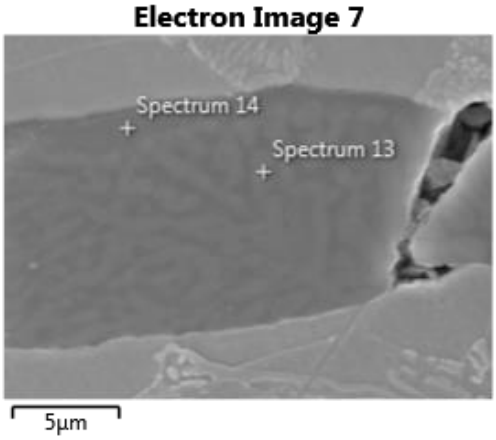


Figura 63 Analisi EDS su inclusione

Dall'analisi dei risultati è possibile osservare una composizione chimica molto simile tra i due punti analizzati. Questi risultati potrebbero essere spiegati in due differenti modi:

- Le due fasi apparentemente distinte, fase più chiara (spettro 13) e fase più scura (spettro 14), sono in realtà la medesima
- Le due fasi sono in realtà differenti, ma la segregazione è su scala inferiore alla sensibilità dello strumento (≈ 1 µm) e pertanto non rilevabile

Tuttavia, con i dati a disposizione non si è in grado di stabilire quale delle due ipotesi sia corretta.

È infine possibile osservare diverse righe di lucidatura nelle micrografie realizzate al microscopio ottico. La formazione di quest'ultime è causata della durezza limitata di questi acciai e della numerosa presenza di inclusioni: queste durante la fase di lucidatura possono "rompersi" rilasciando particelle che possono rigare l'acciaio impedendo di ottenere una superficie perfettamente priva di righe.

In modo analogo al Chiodo CH A è stata condotta un'analisi dell'area occupata dalle inclusioni utilizzando la stessa tecnica del precedente manufatto (figura 64). Il calcolo ha determinato che l'area occupata dalle inclusioni è pari a 0,66%, molto inferiore al Chiodo CH A.

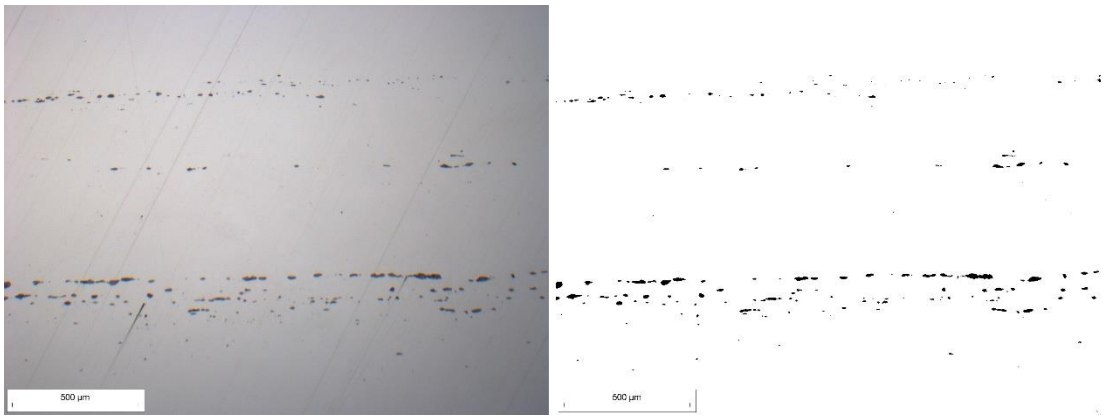


Figura 64 Calcolo percentuale di inclusioni campione 2 Chiodo CH B

Micrografie sezione trasversale (Campione 3)

Si riportano in figura 65 le micrografie realizzare a diversi ingrandimenti per il campione 3.

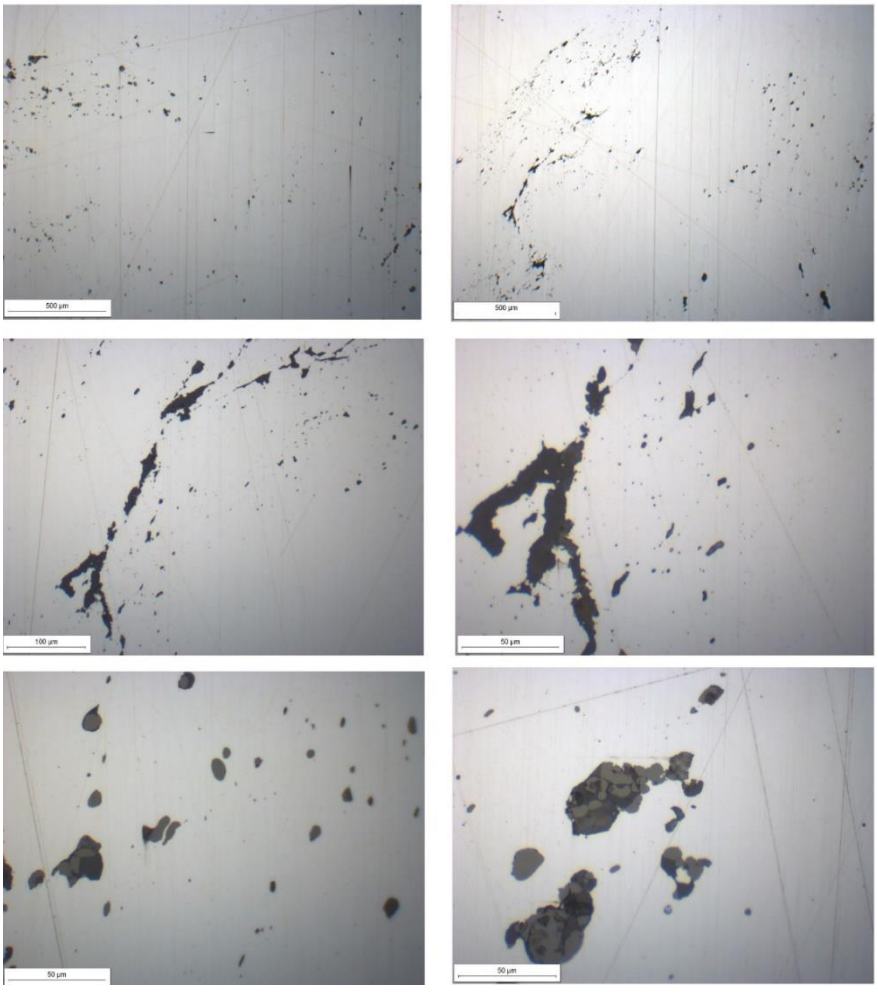


Figura 65 Chiodo CH B, sezione trasversale (Campione 3), Micrografie ad ingrandimenti crescenti, Inclusioni di scoria

Questo campione rappresenta la sezione trasversale del componente, pertanto le inclusioni non appaiono orientate secondo una direzione preferenziale e la forma è tipicamente variabile. Le immagini a basso ingrandimento mostrano delle zone ricche di inclusioni e altre in cui non sono presenti. Questa distribuzione caratteristica è da imputare al processo produttivo ed alla lavorazione del fabbro. Infatti, le zone con meno inclusioni sono presumibilmente quelle in cui l'artigiano ha battuto maggiormente il manufatto in fase di forgiatura permettendone l'espulsione. Come per il precedente campione viene condotta l'analisi quantitativa dell'area occupata dalle inclusioni (figura 66). Il calcolo fornisce il seguente risultato: 0,54%, valore molto basso e compatibile con quello riscontrato con campione 2.

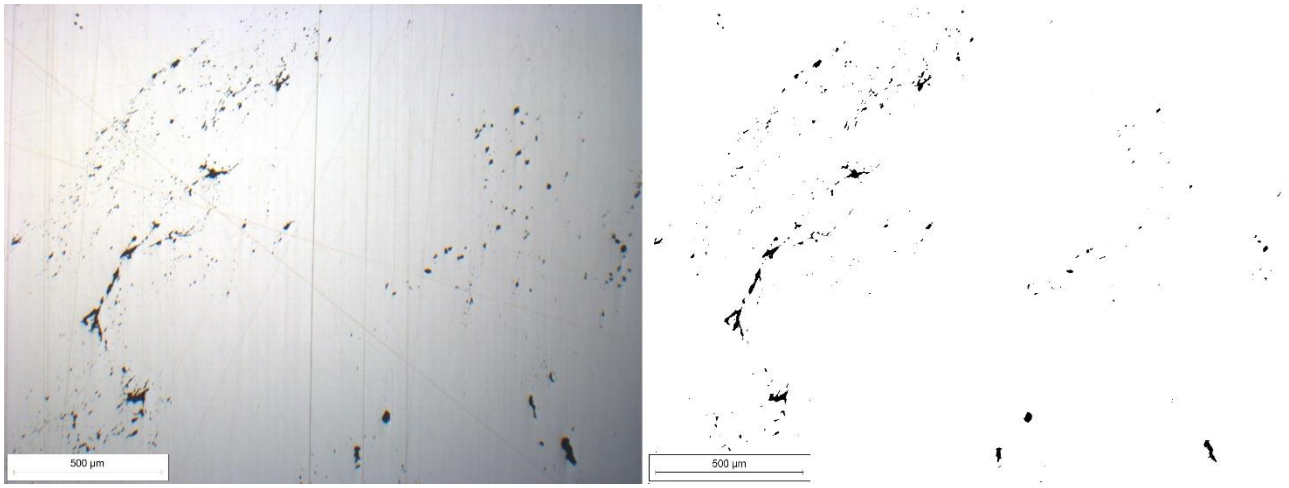


Figura 66 Calcolo area occupata dalle Inclusioni di scoria Campione 3

Si riportano infine per completezza le micrografie dell'ultimo campione.

Micrografie sezione longitudinale parallela al lato verniciato (Campione 4)

Si riportano in figura 67 le micrografie realizzare a diversi ingrandimenti per il campione 4.

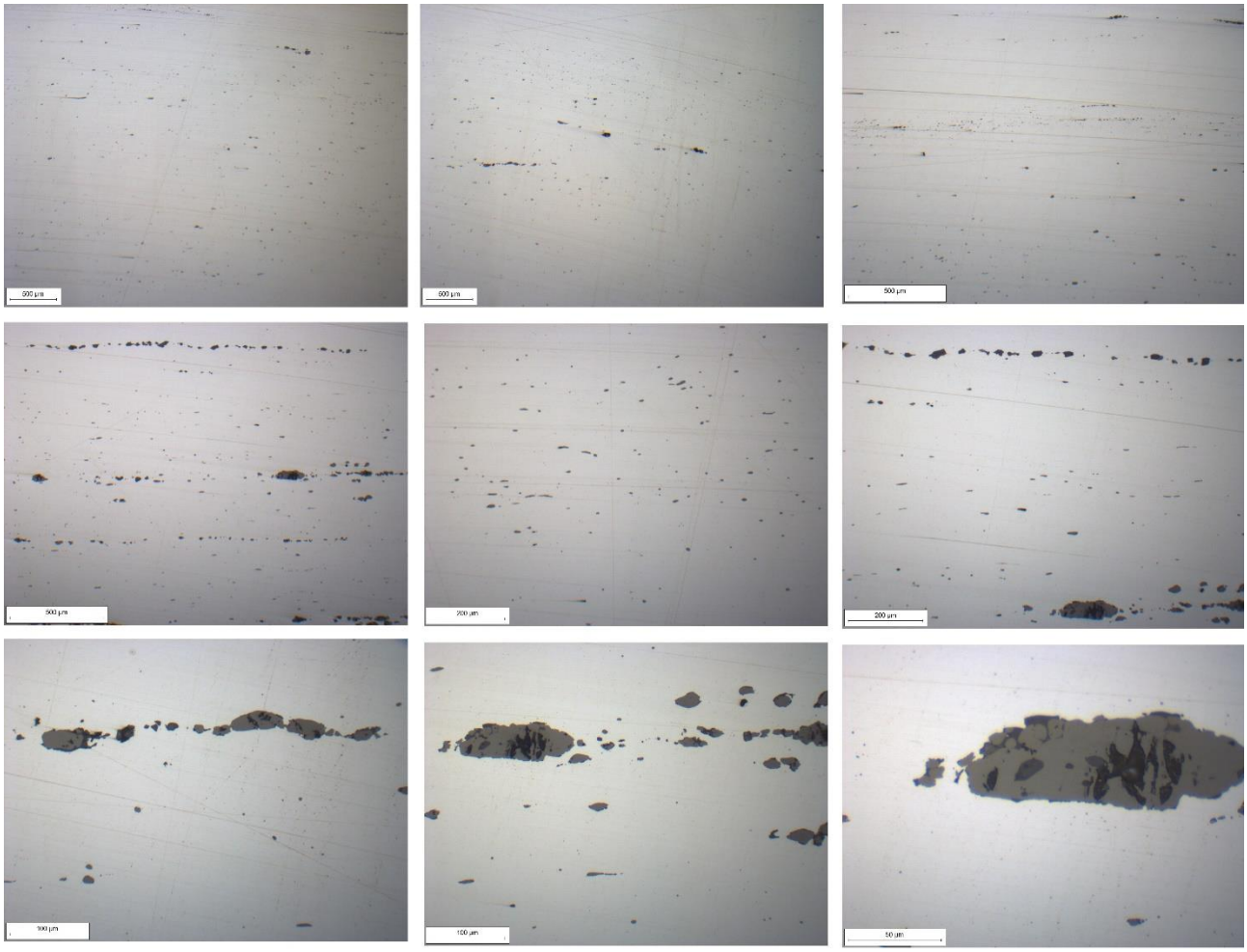


Figura 67 Chiodo CH B, sezione longitudinale (Campione 4), Micrografie ad ingrandimenti crescenti, Inclusioni di scoria

In questo campione si osservano inclusioni di piccola dimensione e orientate secondo la direzione di laminazione; anche in questo caso le inclusioni appaiono in parte bifasiche e in parte monofasiche. Il calcolo dell'area occupata dalle inclusioni per questo campione fornisce il seguente risultato: 0,61% (figura 68).

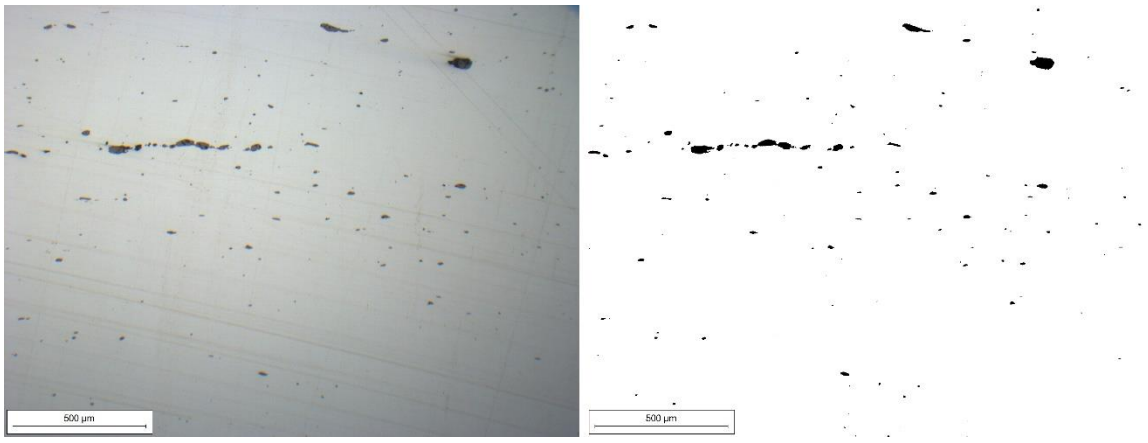


Figura 68 Calcolo area occupata dalle inclusioni campione 4

Analisi microscopica con attacco metallografico

Si procede ora ad effettuare l'attacco metallografico, eseguito in un primo tempo con Nital, e successivamente con il reagente di Oberhoffer, sui tre campioni analizzati in modo da poter evidenziare la microstruttura presente. Si riportano quindi per ogni campione la scansione e le micrografie nelle diverse zone del campione stesso.

Sezione longitudinale ortogonale al lato verniciato (Campione 2)

Attacco con Nital

La figura 69 mostra la scansione del campione 2 in seguito all'attacco metallografico con Nital. Da questa è possibile osservare due zone di simile estensione caratterizzate da microstrutture fortemente differenti tra loro. La zona A risulta infatti caratterizzata da una microstruttura a grano fine, mentre la zona B risulta caratterizzata da una microstruttura a grano grosso.

Le due diverse microstrutture vengono osservate al microscopio ottico per metterne in risalto le proprietà. Si fa inoltre osservare la presenza della riga bianca di vernice nel bordo superiore del campione.

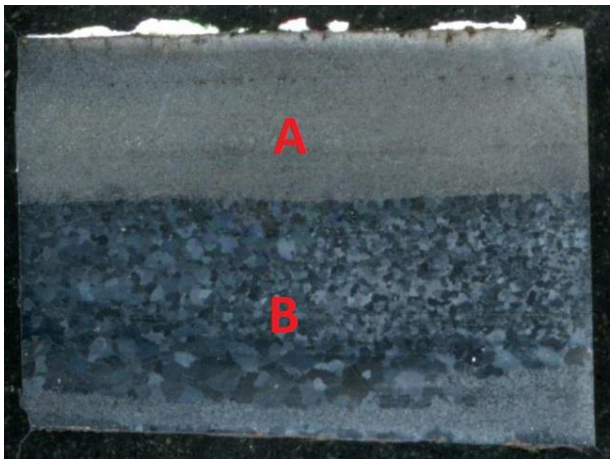


Figura 69 Macrografia Chiodo CH B, sezione longitudinale (Campione 2), in seguito ad attacco chimico con Nital

Si riportano in figura 70 le micrografie nella zona A a diversi ingrandimenti.

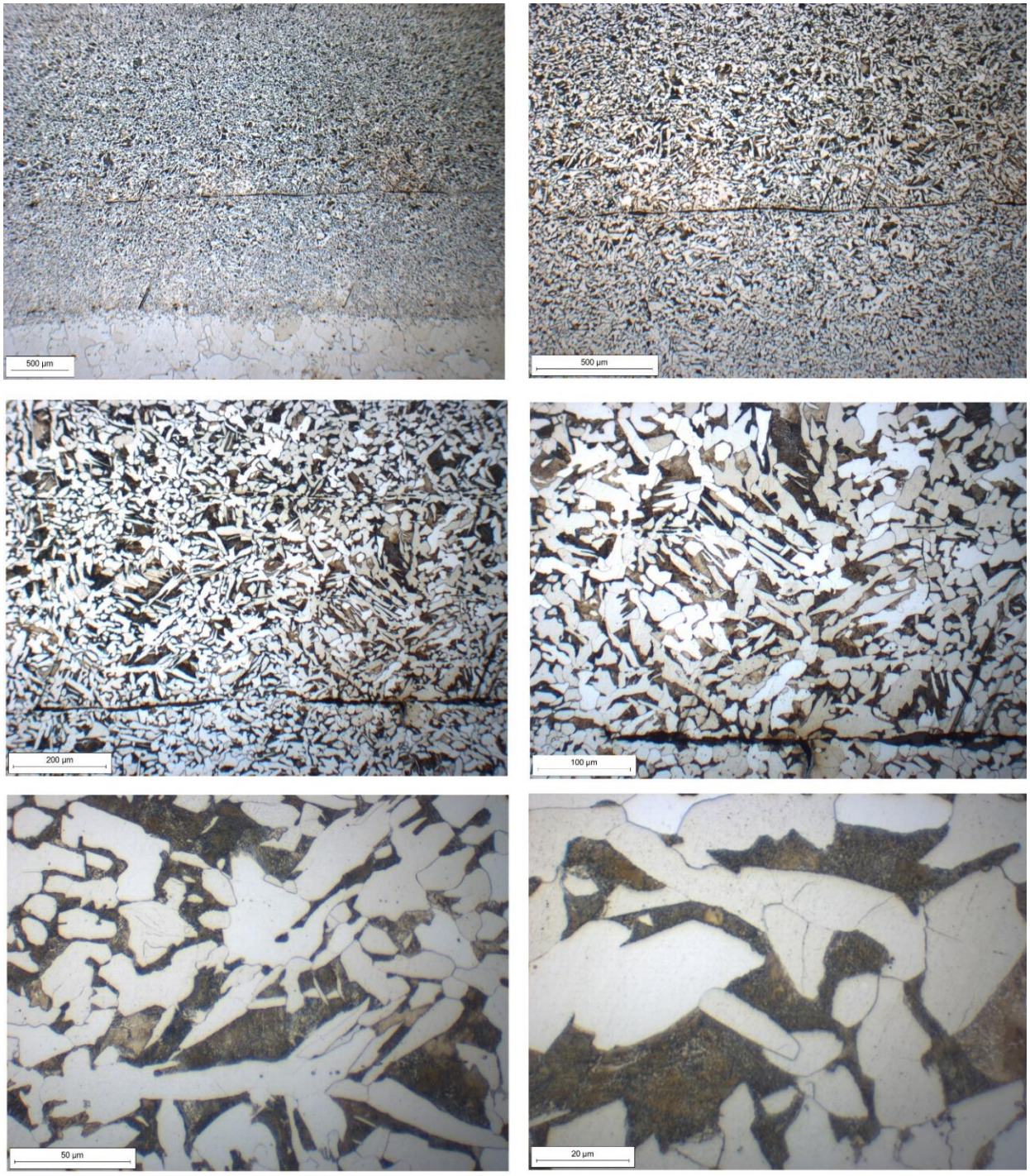


Figura 70 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica-perlitica a grani fini.

Da queste è possibile osservare una microstruttura a grano fine costituita da cristalli di ferrite e perlite, giustificabile da un tenore di carbonio locale sufficientemente alto da produrre perlite. Si fa inoltre notare che la zona in cui si ha la maggior presenza di carbonio, e dunque in cui si ha perlite, corrisponde alla zona con un maggior numero di inclusioni di scoria. Questa è una peculiarità perché generalmente le aree con un maggior numero di inclusioni sono anche le zone con un minore tenore

di carbonio. Infatti, l'ossigeno presente nelle inclusioni, che in genere sono ossidi, reagisce con il carbonio presente producendo monossido di carbonio che viene espulso dal materiale generando una decarburazione locale. In questo manufatto invece le zone ricche di inclusioni sono anche quelle con il maggior tenore di carbonio. Questa caratteristica può essere giustificata in diversi modi: in primo luogo, non è detto che le inclusioni siano esclusivamente ossidi, e dunque potrebbero avere diversa natura chimica. In secondo luogo, è possibile che nonostante le inclusioni siano ossidi, le temperature e i tempi di lavorazione del manufatto siano state insufficienti a permettere la reazione tra ossigeno e carbonio, pertanto quest'ultimo è rimasto intrappolato nel materiale. Si fa inoltre notare che la quantità di inclusioni è comunque bassa (circa 0,6%) e dunque probabilmente insufficiente ad influenzare la distribuzione di carbonio.

Si vuole ora discutere la possibile causa della formazione delle due diverse zone a microstruttura differente. La vera causa che ha prodotto queste due zone non è nota con certezza, tuttavia è possibile formulare sostanzialmente due ipotesi. In primo luogo, il processo di bollitura operato in fase di forgiatura potrebbe aver determinato la formazione della linea di separazione visibile nella macrografia, tuttavia questo processo avrebbe dovuto lasciare tracce di ossidi lungo la linea di separazione che invece sono assenti. Si formula dunque una seconda possibile causa correlata con il tenore di carbonio. Nella zona A il più alto tenore di carbonio può aver favorito la formazione di una struttura bifasica ferrite austenite in fase di forgiatura. Al contrario nella zona B la percentuale limitata di C può aver favorito la formazione di un'unica fase di ferrite. La presenza di due fasi diverse è un elemento chiave nell'ostacolare la crescita del grano, pertanto non stupisce che la microstruttura a grano fine corrisponde anche alla zona bifasica. Viceversa nella zona a basso C, l'unica fase di ferrite presente ha potuto crescere senza limitazioni, e dunque è costituita da grani grossi. La netta linea di separazione che divide le due zone a diverse granulometria e microstruttura può dunque essere stata causata da una differenza del tenore di carbonio, piuttosto che dal processo di bollitura.

In seguito alle micrografie ottenute con il microscopio ottico sono state condotte in questo zona una serie di micrografie al SEM che vengono di seguito riportate.

Zona A, SEM

Si riportano le fotografie realizzate al SEM nella zona a grano fine rispettivamente con ingrandimenti di 1k x, 5k x, 20k x in figura 71. Le micrografie mostrano chiaramente la presenza di una struttura costituita da grani di ferrite e grani di perlite. Nei cristalli di perlite è possibile osservare le lamelle di cementite in rilievo e di colore bianco rispetto alle lamelle di ferrite.

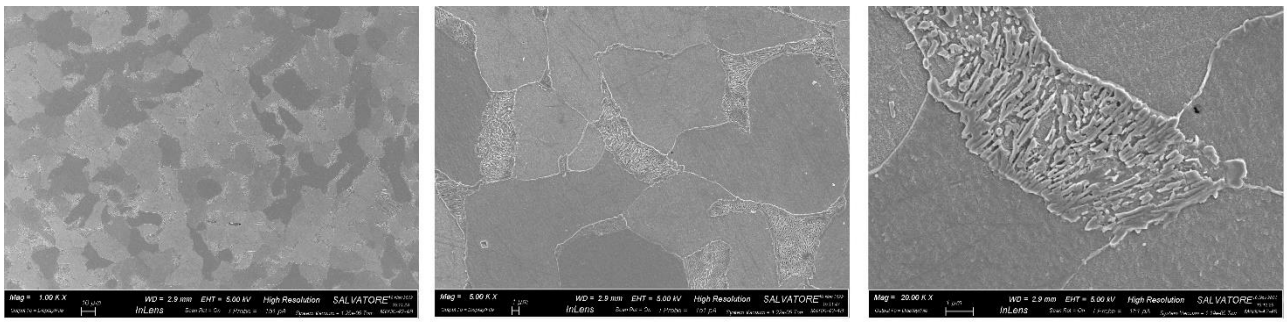


Figura 71 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Nital. Analisi al SEM della zona A, ingrandimenti crescenti.

Analisi EDS

Per avere un'ulteriore conferma della presenza di perlite è stata condotta l'analisi EDS in due differenti zone come riporta la figura 72: sono state analizzati separatamente la composizione della zona perlitica e della zona ferritica al fine di determinare qualitativamente la zona con il maggior tenore di carbonio. Si riportano gli spettri ottenuti nel grafico 1 e 2. Dall'analisi spettrale è evidente che il più elevato tenore di carbonio sia in corrispondenza dello spettro 11; questo risultato è un'ulteriore conferma della presenza di perlite.

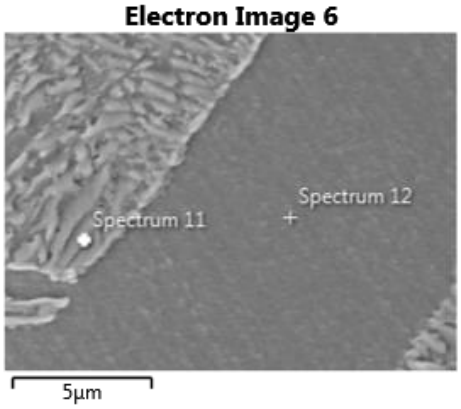


Figura 72 Analisi EDS nella zona ferritica perlitica

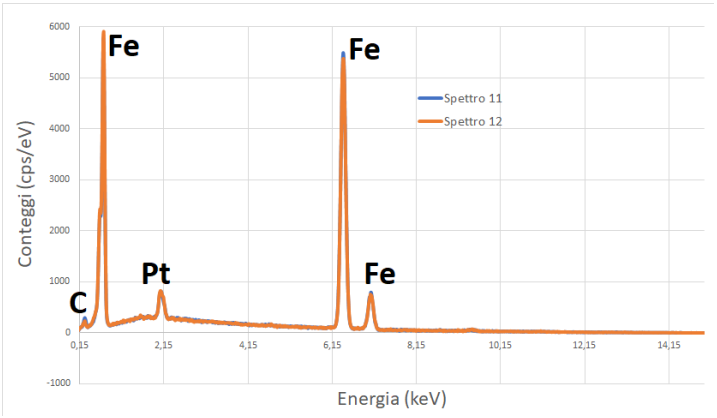


Grafico 1 Spettro EDS completo

Si fa notare la sovrapposizione per il picco del Fe nei due spettri che indica la correttezza della misura.

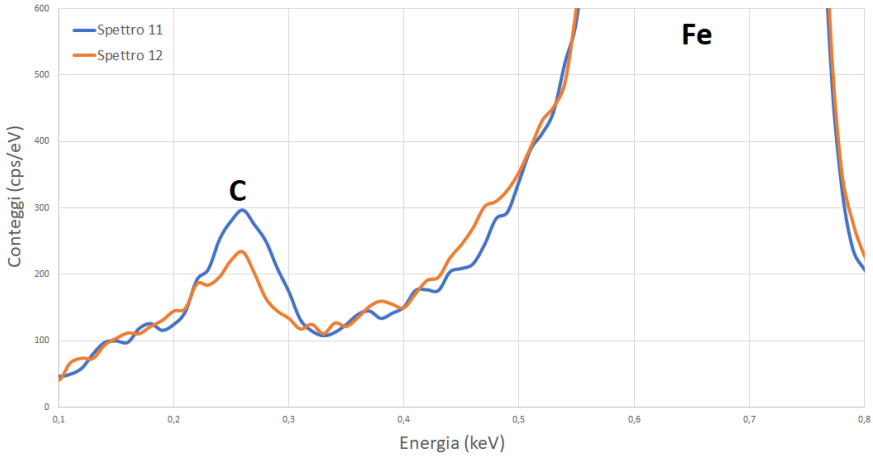


Grafico 2 Spettro EDS, ingrandimento sul picco del carbonio.

Si ricorda che lo scopo dell'indagine EDS è fornire dettagli semiquantitativi su quale zona abbia un tenore maggiore di carbonio. A differenza dei quantometri che vengono tarati su acciai standard per fornire risultati precisi e ripetibili, gli spettrometri non subiscono tarature su acciai e di conseguenza il valore numerico del carbonio è spesso errato. Per tale motivo si preferisce riportare gli spettri in quei casi in cui i soli elementi rilevati dall'analisi siano Fe e C. Si precisa infine che la presenza di platino nello spettro indicato nel grafico 1 è dovuta alla metallizzazione.

Zona B (grani grossi), Microscopio ottico

Si riportano le micrografie della zona a grani grossi B in figura 73 con diversi ingrandimenti per evidenziarne le caratteristiche. In questa zona è possibile osservare la presenza estremamente ridotta di inclusioni non metalliche e contemporaneamente l'assenza di perlite. La struttura presente è infatti ferrite e all'interno dei cristalli è possibile osservare carburi sottoforma di precipitati. Alcuni di questi sono anche visibili a bordo di grano.

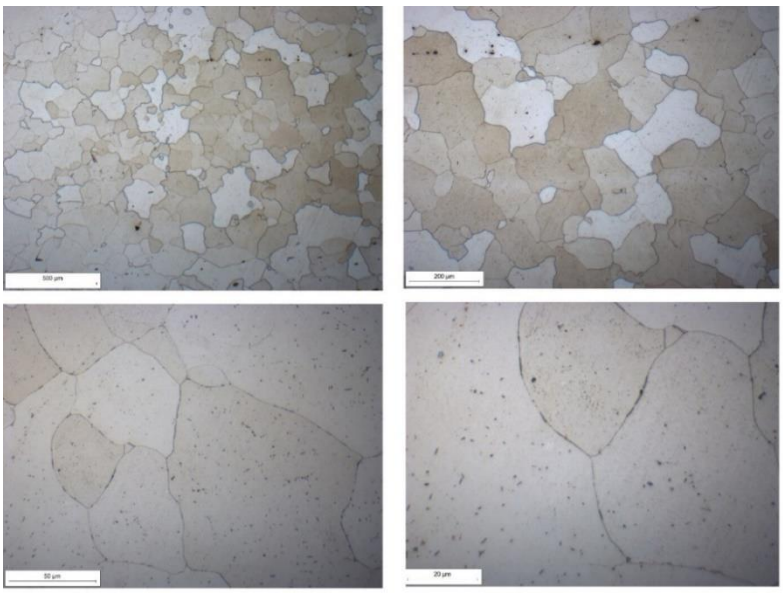


Figura 73 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani grossi.

Zona B, SEM

Si riportano in figura 74 le fotografie realizzate al SEM nella zona a grano grosso rispettivamente con ingrandimenti di 1k x, 5k x, 20k x, 50k x. Le micrografie mostrano chiaramente la presenza di una struttura costituita esclusivamente da grani di ferrite in cui, ad ingrandimenti elevati, è possibile osservare degli elementi aghiformi riconducibili a carburi.

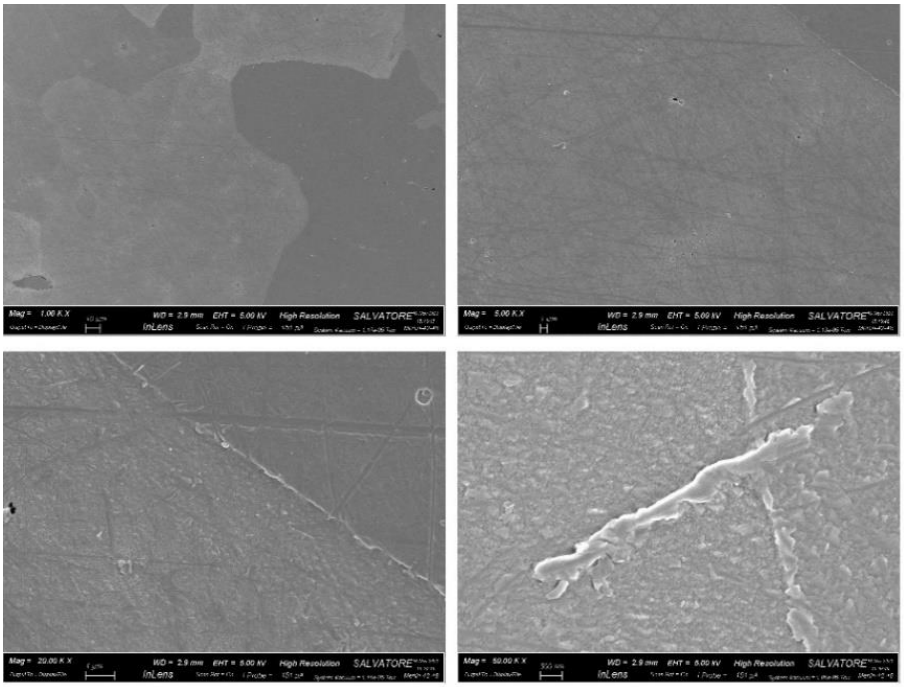


Figura 74 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Nital. Analisi al SEM zona B, ingrandimenti crescenti

Zona di confine

Si riportano in figura 75 le micrografie della zona di confine.

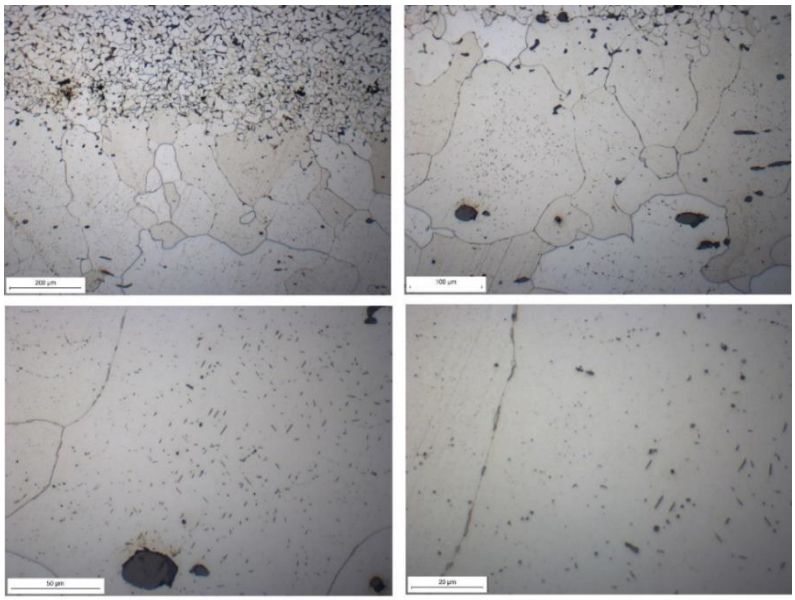


Figura 75 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Nital, Micrografie zona di confine, ingrandimenti crescenti. Si osservano carburi precipitati.

È infine interessante osservare la microstruttura presente nella zona di confine che separa nettamente le due zone. Qui è presente un elevata quantità di carburi precipitati all'interno dei grani grossi e segregati a bordo di grano. Questo è ragionevole, poiché la zona a grani grossi si trova nei pressi di quella a grano fine ricca di perlite, e quindi di carbonio.

Attacco con reagente di Oberhoffer

Si riporta in figura 76 la macrografia del campione in seguito all'attacco di Oberhoffer.

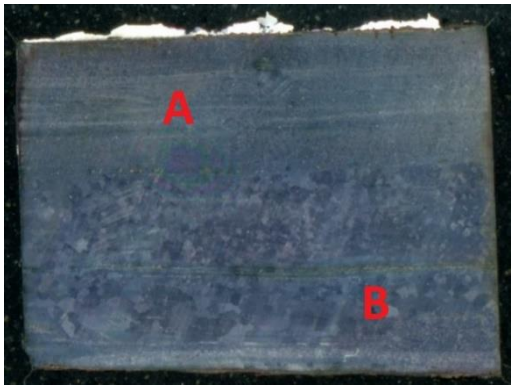


Figura 76 Scansione del campione 2 in seguito all'attacco con Oberhoffer

In questo campione il reagente di Oberhoffer non dà alcuna informazione aggiuntiva rispetto all'attacco con Nital. Il campione risulta come se fosse non attaccato poiché ha un tenore di fosforo molto basso, pari a 0,027%, ed insufficiente a generare la struttura fantasma. Questo comportamento è un'ulteriore conferma che dimostra il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare le microsegregazioni del fosforo; infatti quando questo è assente, come in questo caso, non si evidenzia alcuna traccia di struttura fanstasma. Si riportano le micrografie della zona A in figura 77 precisando che con questo reagente la perlite appare di colore bianco. Non si riportano micrografie della zona B poiché analoghe a quelle dell'attacco al Nital.

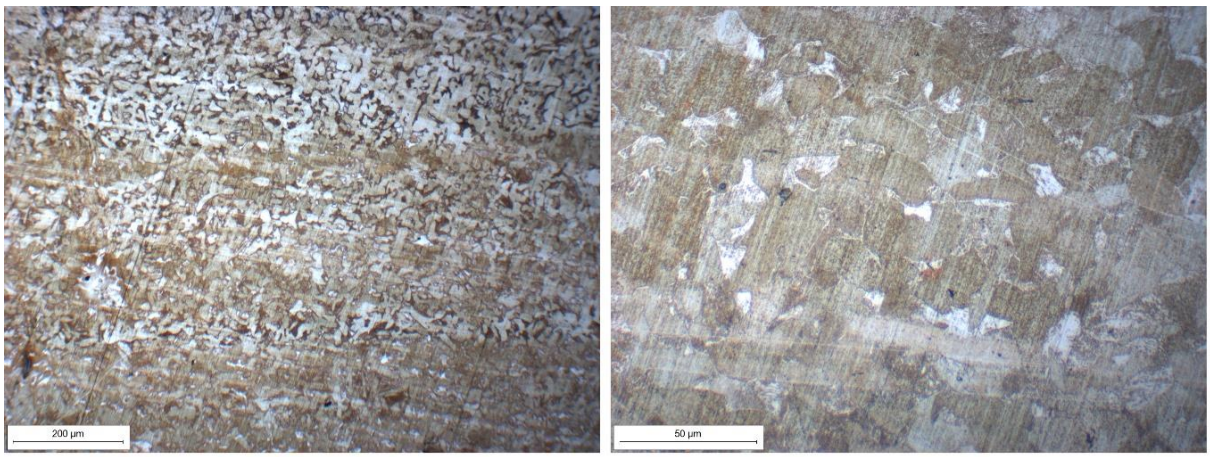


Figura 77 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 2) attaccata con Oberhoffer, Micrografia zona A. Si nota l'assenza della struttura fantasma.

Sezione trasversale (Campione 3)

Attacco al Nital

La figura 78 mostra la macrografia del campione 3 in seguito all'attacco metallografico al Nital.

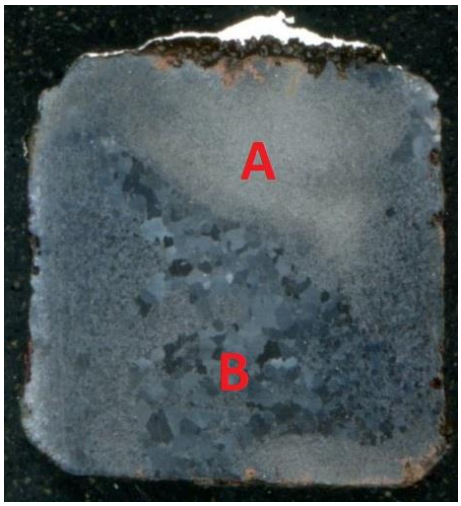


Figura 78 Macrografia Chiodo CH B, sezione trasversale (Campione 3), in seguito ad attacco chimico con Nital

Dalla semplice scansione è possibile osservare zone con diversa microstruttura ed estensione. La zona A risulta infatti caratterizzata da una microstruttura a grano fine, mentre la zona B risulta caratterizzata da una microstruttura a grano grosso. Le due diverse microstrutture vengono ora osservate al microscopio ottico per metterne in risalto le proprietà. Si fa inoltre osservare la presenza della riga bianca di vernice nel bordo superiore del campione. Questa, come per il provino precedente, risulta adiacente alla zona a grano fine.

Analogamente al campione precedente, anche in questo caso la zona a grano fine (zona A) è costituita da una microstruttura di ferrite e perlite, visibile in figura 79, testimoniante un tenore di carbonio maggiore rispetto la zona a grani grossi. Inoltre, sempre in analogia al campione 2, la zona a tenore di carbonio maggiore è in corrispondenza della zona con un maggior numero di inclusioni. Le possibili cause di questa peculiarità sono state discusse in precedenza.

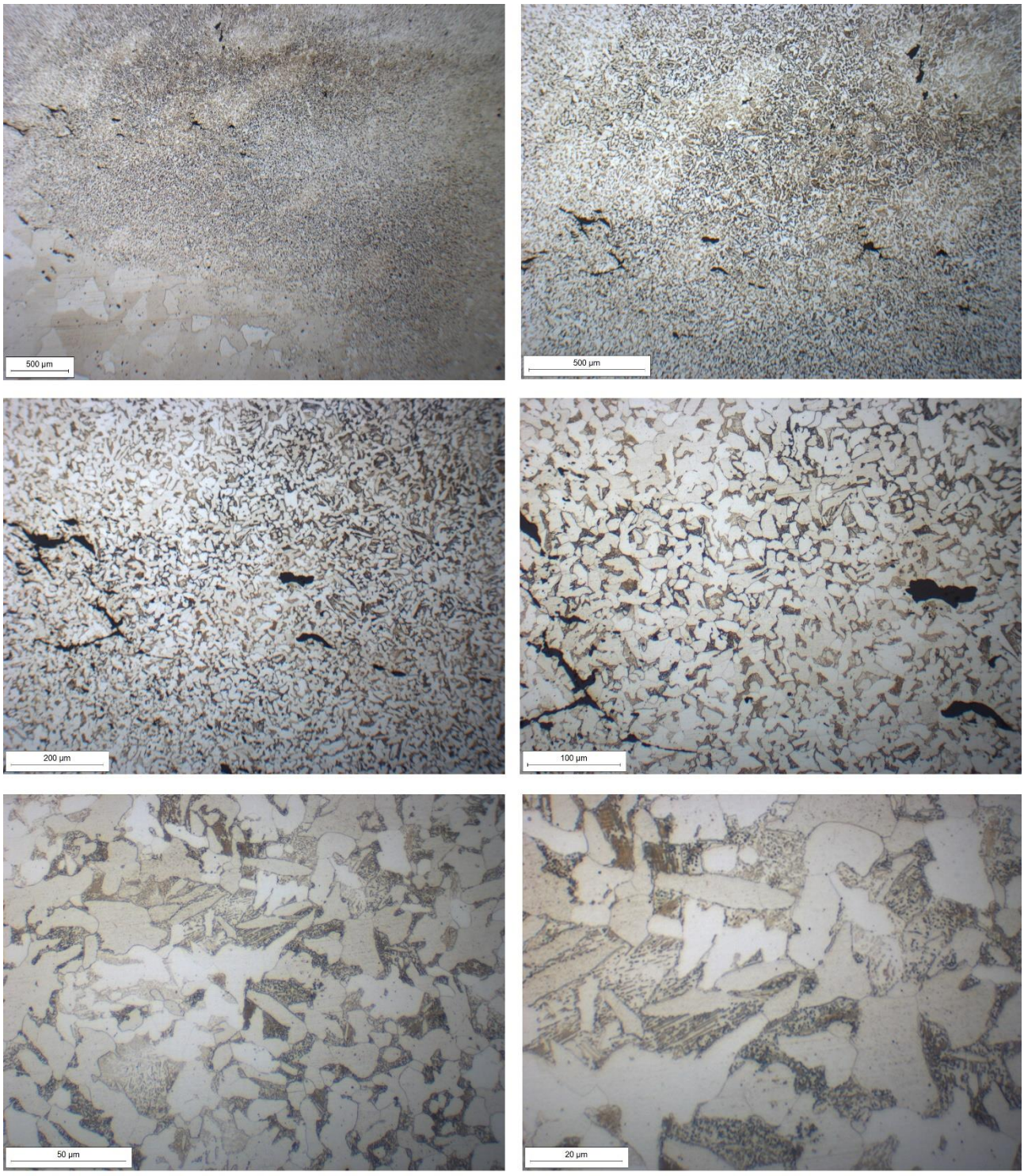


Figura 79 Chiodo CH B, sezione metallografica trasversale (campione 3) attaccata con Nital, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Si osserva una struttura di ferrite e perlite a grano fine.

In figura 80 si riportano le micrografie corrispondenti alla zona B in cui si evidenziano grani di grossa dimensione di natura ferritica con carburi precipitati all'interno.

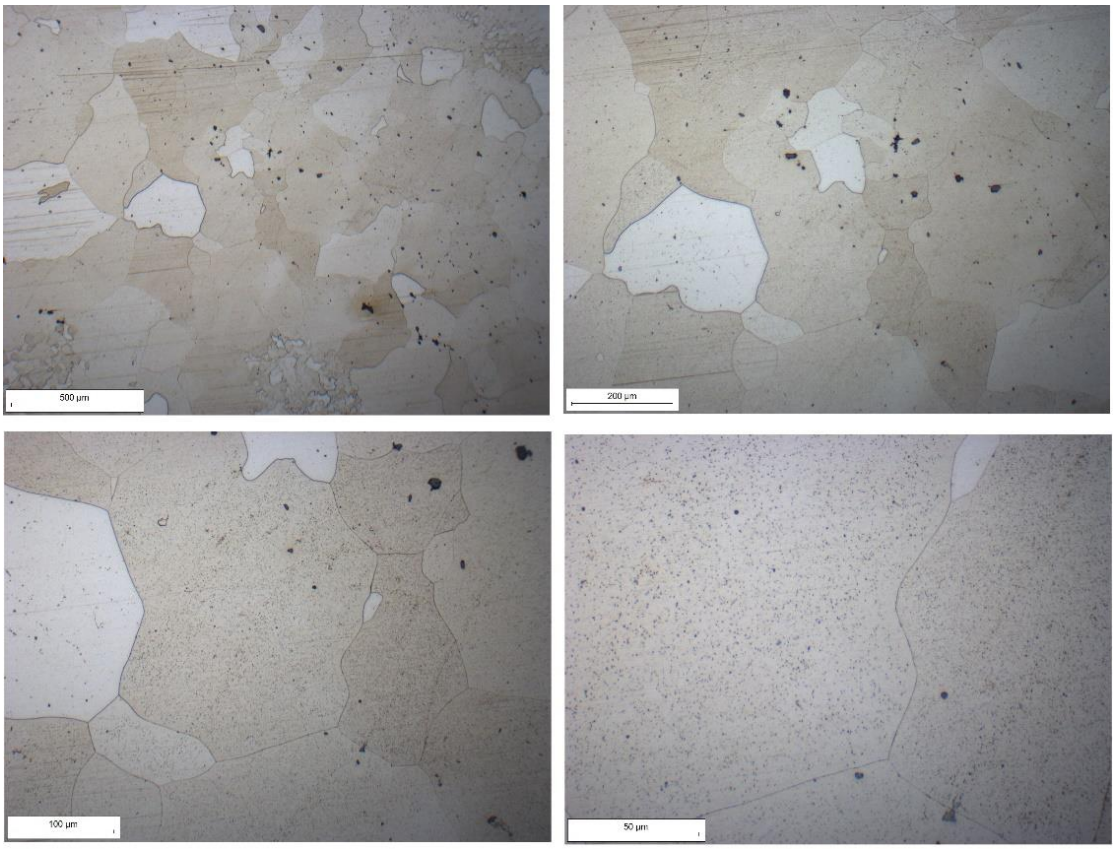


Figura 80 Chiodo CH B, sezione metallografica trasversale (campione 3) attaccata con Nital, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Si osserva una microstruttura di ferrite a grano grosso

La formazione di carburi precipitati è meglio visibile osservando la zona di confine tra la microstruttura a grano grosso e fine di cui si riporta la micrografia in figura 81.

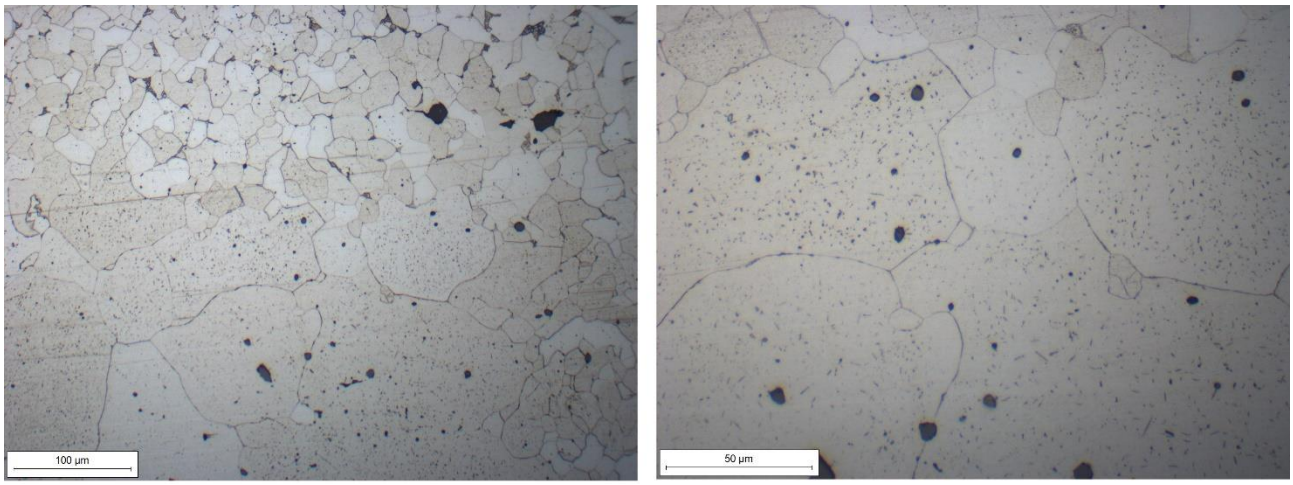


Figura 81 Chiodo CH B, sezione metallografica trasversale (campione 3) attaccata con Nital, Micrografie zona di confine. Si evidenziano carburi precipitati all'interno dei grani.

Attacco con reagente di Oberhoffer

Anche questo campione, come il precedente, è stato attacco con il reagente di Oberhoffer e il risultato ottenuto è il medesimo: assenza di struttura fantasma causata dal basso tenore di fosforo del manufatto. Le macrografie e le micrografie del campione attaccato vengono riportate in figura 82.

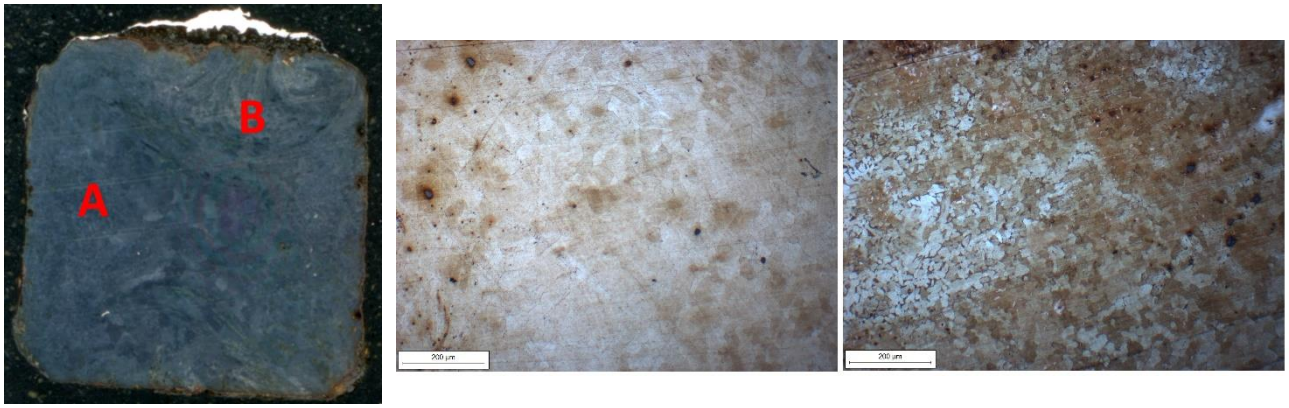


Figura 82 Scansione del campione 3 in seguito all'attacco con Oberhoffer e relative micrografie: a destra la regione a grano grosso B e a sinistra la regione a grano fine A. Assenza di struttura fantasma.

Sezione longitudinale parallela al lato verniciato (Campione 4)

Attacco con Nital

In figura 83 è mostrata la scansione del campione 4 in seguito all'attacco metallografico.

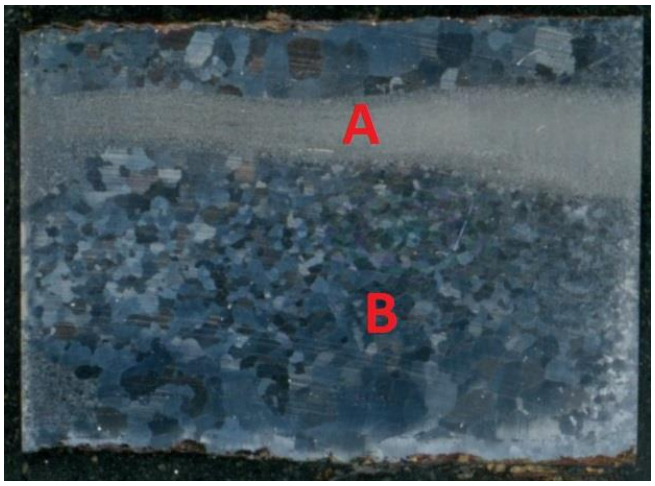


Figura 83 Macrografia Chiodo CH B, sezione longitudinale (Campione 4), in seguito ad attacco chimico con Nital

Dalla semplice scansione è possibile osservare zone con diversa microstruttura ed estensione. La zona A risulta infatti caratterizzata da una microstruttura a grano fine, mentre la zona B risulta caratterizzata da una microstruttura a grano grosso. Le due diverse microstrutture vengono ora osservate al microscopio ottico per metterne in risalto le proprietà. Si fa inoltre osservare l'assenza della riga bianca di vernice poiché in questo caso il piano di sezione è parallelo alla faccia verniciata.

Esattamente come per gli altri due campioni si osserva che la microstruttura a grano fine è costituita da ferrite e perlite (figura 84) ed è accompagnata dalla presenza di inclusioni. In questo caso la zona a grano fine si sviluppa longitudinalmente ed è compresa tra due zone a grano grosso.

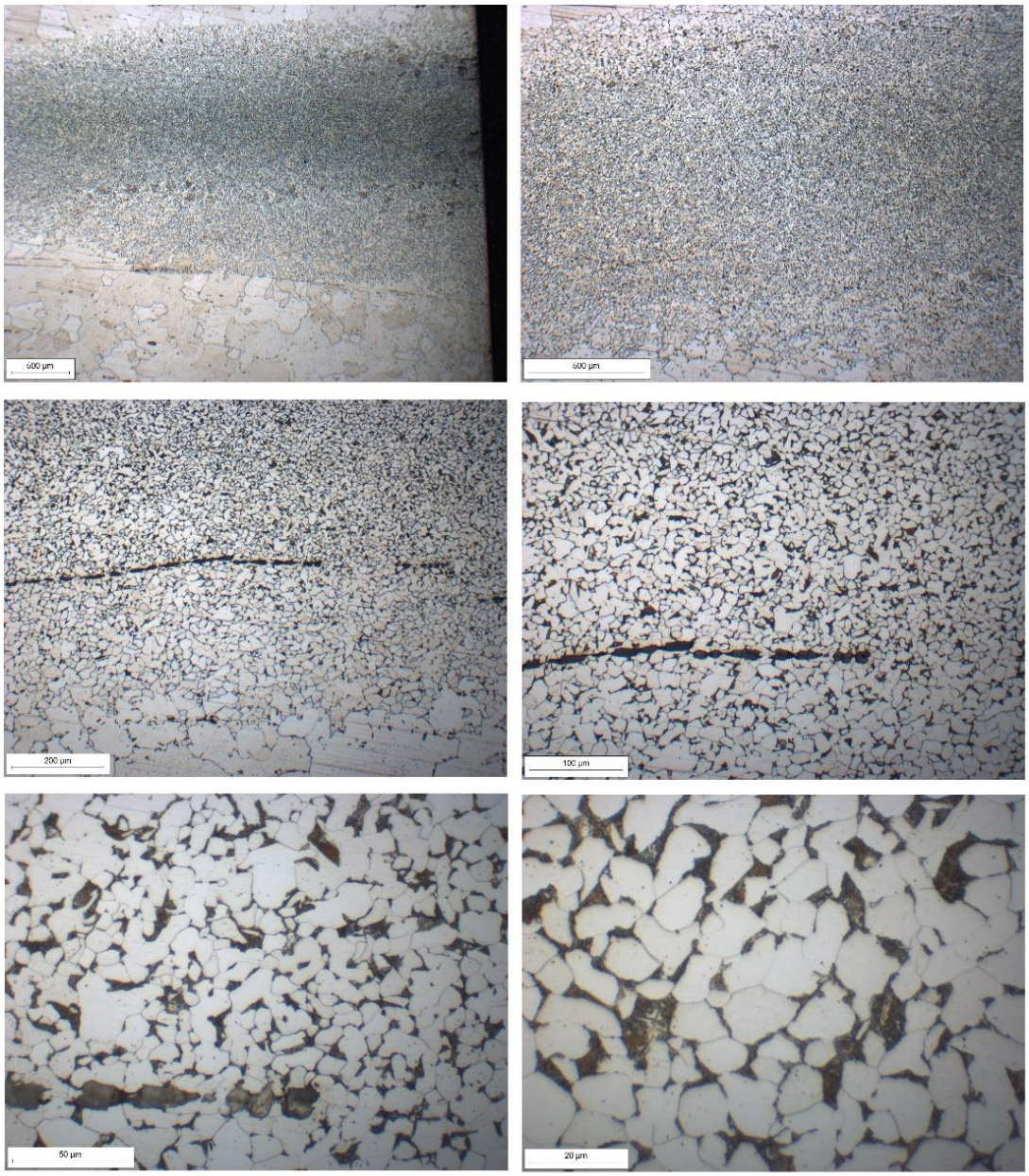


Figura 84 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 4) attaccata con Nital, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica-perlitica a grani fini.

In analogia con i campioni precedenti, la microstruttura a grani grossi, visibile in figura 85, corrisponde ad una zona a basso numero di inclusioni e contemporaneamente a basso tenore di carbonio. La struttura risulta essere ferritica e nelle zone adiacenti alla zona a grano fine a maggiore tenore di carbonio è possibile osservare carburi precipitati all'interno dei cristalli di ferrite e segregati lungo i bordi di grano (Figura 86).

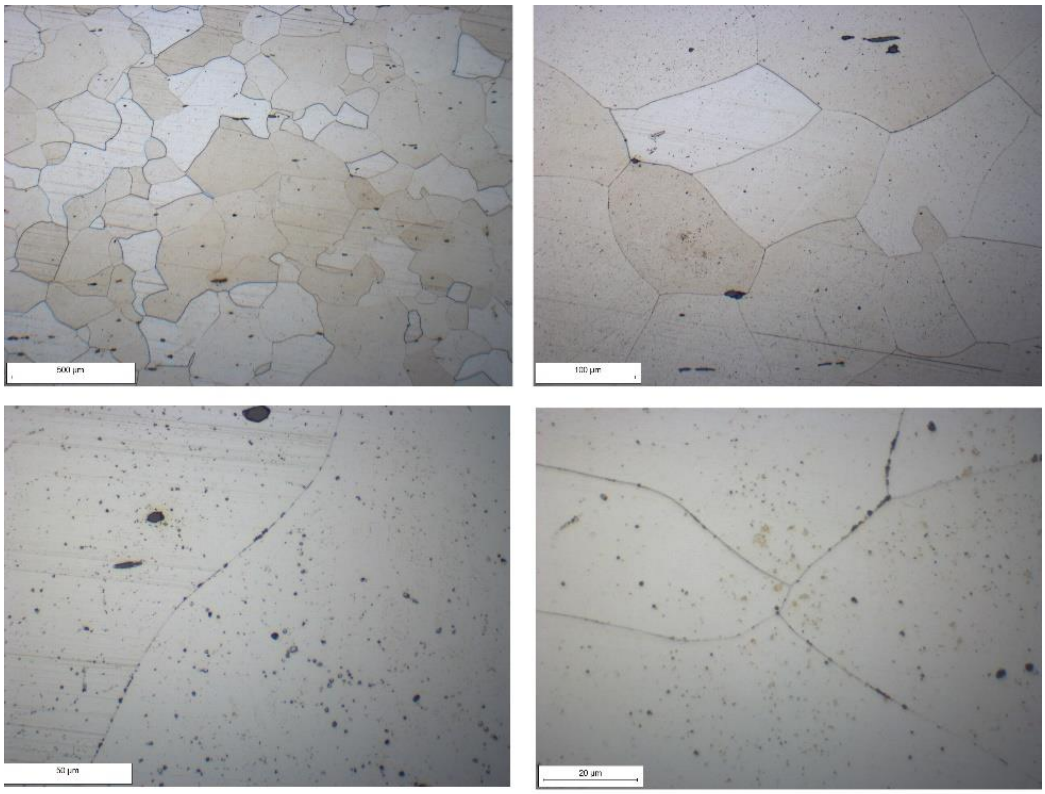


Figura 85 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 4) attaccata con Nital, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Microstruttura ferritica a grani grossi.

Zona di confine

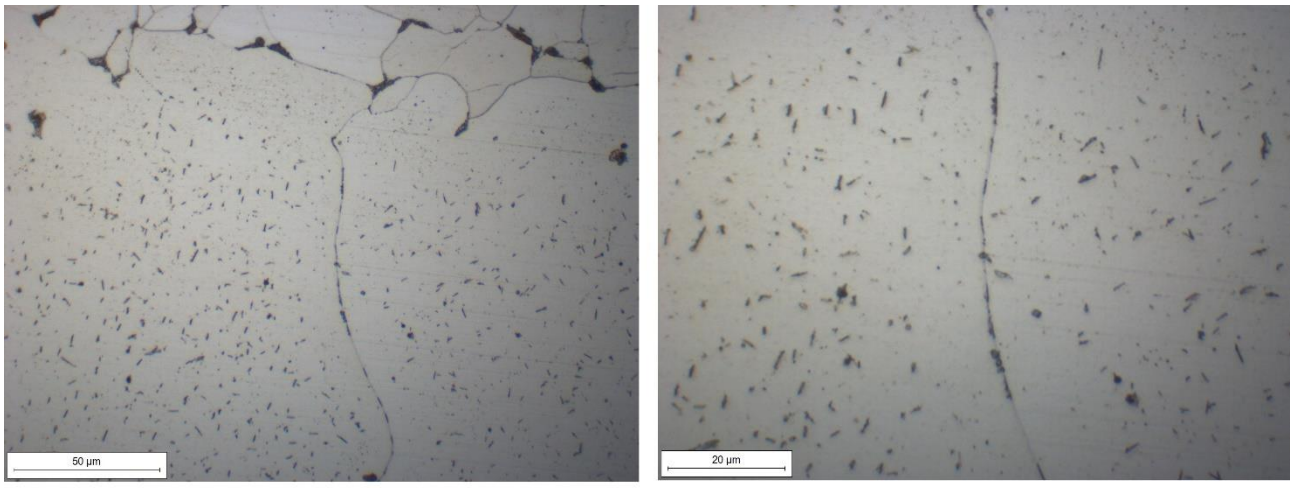


Figura 86 Chiodo CH B, sezione metallografica longitudinale (campione 4) attaccata con Nital, Micrografie zona di confine, ingrandimenti crescenti. Carburi aghiformi.

Prova di microdurezza Vickers

Dopo aver eseguito l'attacco metallografico al Nital si è proceduto eseguendo una serie di prove di microdurezza su ciascuno dei campioni del *chiodo CH B*. Su ogni campione sono state effettuate 10 prove per un totale di 30 misure. Per poter successivamente confrontare i dati della prova di microdurezza del *chiodo CH B* con quelli del *chiodo CH A*, tutte le prove sono state condotte con lo stesso carico pari a 300 grammi. Si precisa che in questo campione, data l'assenza di fosforo (e dunque di struttura fantasma), non sono state condotte prove di durezza in seguito all'attacco con Oberhoffer.

Si riportano in figura 87 le scansioni dei tre campioni realizzate in seguito alle prove di durezza, e all'attacco al Nital, in modo da evidenziare i punti di misura. Attraverso una scansione ottica è possibile osservare le tracce delle impronte lasciate dal penetratore Vickers poiché queste riflettendo la luce appaiono bianche.

Come è possibile osservare dall'immagine sottostante, sono state condotte 5 prove per ogni campione nella zona a grano fine e altrettante prove nella zona a grano grosso in modo da ottenere un valor medio di durezza in funzione della dimensione del grano.

Si precisa infine che, in analogia al chiodo CH A, il numero elevato di prove è dovuto al fatto che negli acciai storici sono presenti forti disomogeneità; pertanto, per avere un valore statisticamente attendibile è bene fare una decina di prove per ogni campione.

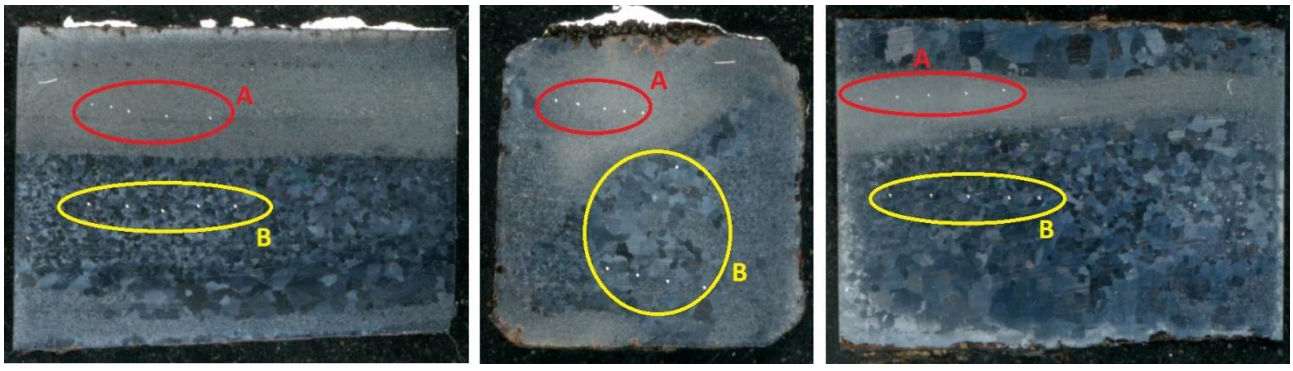


Figura 87 Scansioni dei campioni del chiodo CH B in seguito alla prova Vickers. I puntini bianchi corrispondono alle impronte lasciate dal penetratore. Si evidenziano due differenti zone: zona A (microstruttura costituita da ferrite e perlite a grani fine) e zona B (microstruttura costituita da ferrite a grani grossi)

Si riportano nel seguito i risultati ottenuti per ciascun campione in tabella 16,17 e 18.

Tabella 16 Misure di durezza Vickers campione 2 Chiodo CH B

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure campione 2				
Grani fini zona A	**134,6**	**3,2**	132,4	138,4	131,5	133,1	137,7
Grani grossi zona B	**89,6**	**4,7**	88,8	90,9	86,4	97,1	85,0
HV media complessiva	**112,1**	**24,0**					

Tabella 17 Misure di durezza Vickers campione 3 Chiodo CH B

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure campione 3				
Grani fini zona A	**134,7**	**11,1**	119,4	127,8	143,0	136,7	146,6
Grani gorssi zona B	**100,4**	**3,3**	105	101,9	98,5	99,9	96,5
HV media complessiva	**117,5**	**19,7**					

Tabella 18 Misure di durezza Vickers campione 4 Chiodo CH B

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure campione 4				
Grani fini zona A	**183,5**	**5,6**	191,4	184,3	178,7	177,7	185,4
Grani gorssi zona B	**153,8**	**17,1**	129,6	149,6	166,8	149,6	173,3
HV media complessiva	**168,6**	**19,7**					

Dall'osservazione dei risultati sperimentali si evince che, per ogni campione, le zone a grano fine sono caratterizzate da valori di durezza maggiore rispetto alle zone a grano grosso. Questo comportamento è in accordo con la teoria poiché una microstruttura a grano fine presenta un maggior numero di bordi di grano, i quali vanno ad ostacolare il moto delle dislocazioni aumentando la resistenza del materiale e di conseguenza la durezza.

Osservando meglio i risultati ottenuti è inoltre possibile notare che tra il campione 2 e il campione 3 vi sia una forte similitudine tra i valori ottenuti in termini di durezza nelle due diverse zone. Infatti, per entrambi i campioni si ottiene un valore di durezza Vickers nella zona a grano fine di circa 135 HV e contemporaneamente un valore di durezza nella zona a grano grosso di circa 95 HV. Nel campione 4 i valori sono differenti e risultano in entrambe le zone maggiori rispetto ai valori ottenuti per i precedenti campioni. Tuttavia, la durezza nella zona grano fine continua ad essere maggiore rispetto a quella nella zona grano grosso di circa 30 unità Vickers. Tale aumento di durezza può essere giustificato da una diversa composizione chimica locale.

Mediando infine tutte e 30 le misure effettuate si ottengono i seguenti valori in termini di durezza media e deviazione standard riportati in tabella 19:

Tabella 19 Durezza Vickers complessiva Chiodo CH B

Grani fini	**HV media complessiva grani fini**	150,9
Grani grossi	**HV media complessiva grani grossi**	114,6
	HV media complessiva	132,8
	Dev std complessiva	33,0

Si riportano in conclusione alcune delle micrografie effettuate per il calcolo della dimensione dell'impronta lasciata dal penetratore in figura 88.

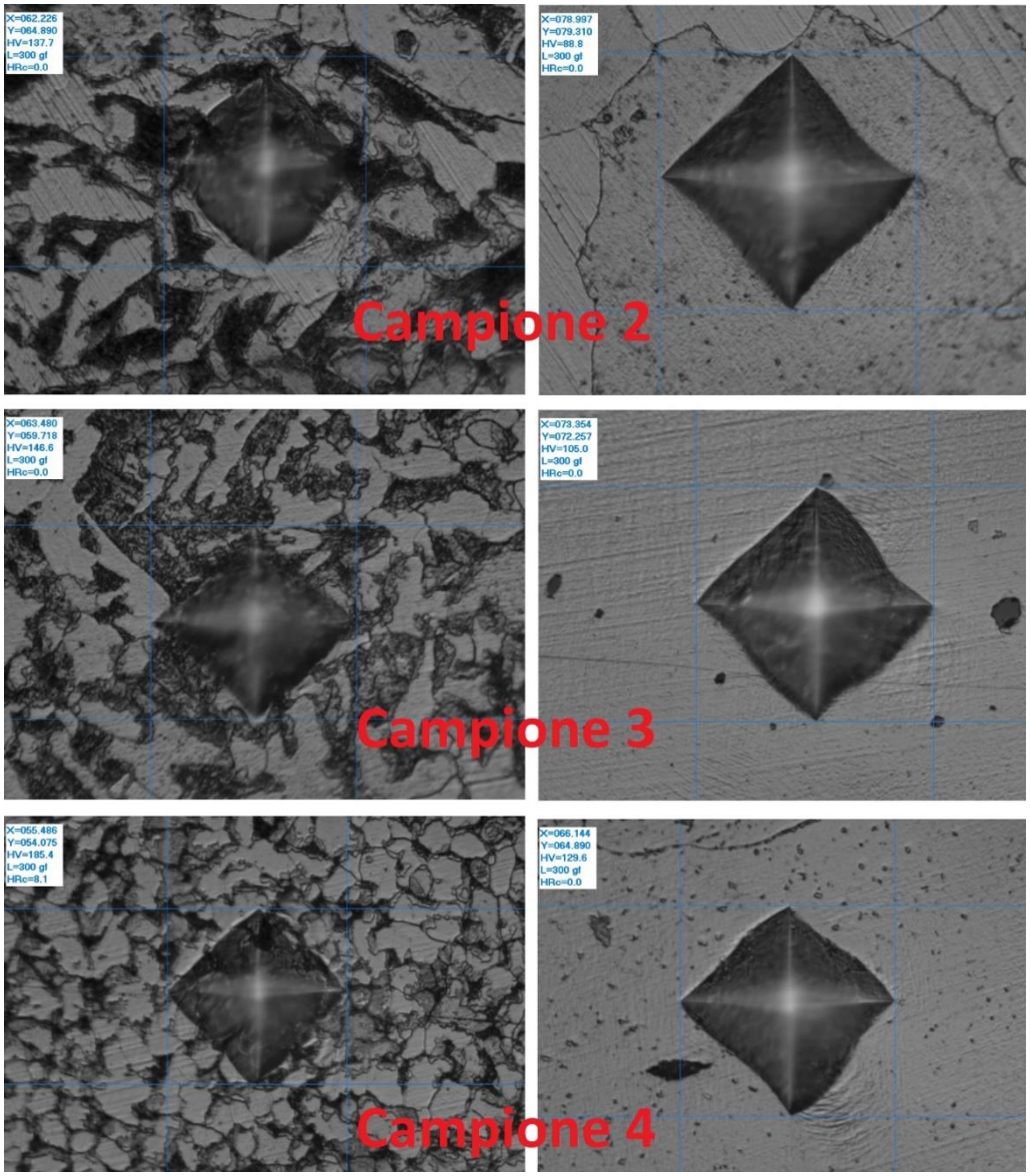


Figura 88 Impronte Vickers Chiodo CH B nei tre differenti campioni.

Chiodi di piccola dimensione: *CH 01* e *CH 07*

In questo capitolo verranno analizzati due chiodi antichi di piccola dimensione denominati *CH_01* e *CH_07* e rinvenuti in siti archeologici piemontesi [16]. Come precedentemente precisato, su questi chiodi sono già state condotte diverse analisi in precedenti elaborati, pertanto in questa sede si proseguirà il lavoro completandone lo studio con ulteriori prove sperimentali. In particolare, entrambi i manufatti furono sezionati al fine di prelevare dei campioni su cui eseguire l'analisi metallografica con attacco chimico al Nital. In questa trattazione i campioni verranno nuovamente preparati, dunque ripuliti, riattaccati mediante il reagente di Oberhoffer e successivamente verranno condotte delle prove di microdurezza. Per il solo *chiodo CH 07* viene inoltre condotta l'analisi chimica al quantometro e successivamente verrà condotta anche un'analisi al SEM. L'analisi chimica del *chiodo CH 01* è stata già condotta in passato, pertanto viene semplicemente riportata.

Poiché le operazioni di prelievo e preparazione dei campioni vennero eseguite in passato, non è possibile allegarne le immagini; tuttavia si riporta una fotografia di un altro chiodo in figura 89, facente parte del gruppo in questione e avente forma equivalente ai chiodi in esame. Si precisa che questo chiodo è denominato *Chiodo CH 02* e non è stato analizzato in questo elaborato.

Figura 89 Chiodo CH 02 avente aspetto equivalente ai chiodi CH 01 e CH 07 analizzati in questo elaborato. [19]

Chiodo CH 01

Prelievo dei campioni

Il *chiodo CH 01* fu in passato sezionato in modo da ottenere due sezioni per l'analisi metallografica: una sezione trasversale e una sezione longitudinale riportate in figura 90.

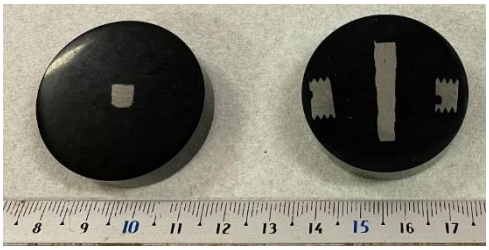


Figura 90 Campioni del chiodo CH 01. Rielaborazione di un'immagine di N.Rimondotto [19]

Analisi chimica del chiodo CH 01

Come precisato nel capitolo precedente, l'analisi chimica del *chiodo CH 01* è stata già condotta in passato, di conseguenza, ci si limita a riportarla in tabella 20 e commentarla brevemente. Di questa analisi chimica risulta interessante il valore del fosforo (0,461%) sufficientemente elevato da permettere l'osservazione della struttura fantasma anche con semplice attacco al Nital, come visibile nelle micrografie riportate in figura 91.

Tabella 20 Analisi chimica al quantometro del chiodo CH 01 [19].

Elemento	**Valor medio % in massa**
C	0,054
Si	0,626
Mn	0,139
P	0,461
Si	0,1
Cr	0,012
Mo	0,005
Ni	0,016
Al	0,047
Cu	0,058
Co	0,005
Nb	0,011
Ti	0,026
V	0,038
W	0,114
B	0,003
Pb	0,031
Sn	0,014
Zn	0,002
Zr	0,004
Ca	0,05
As	0,024
Bi	0,007
Fe	97,843

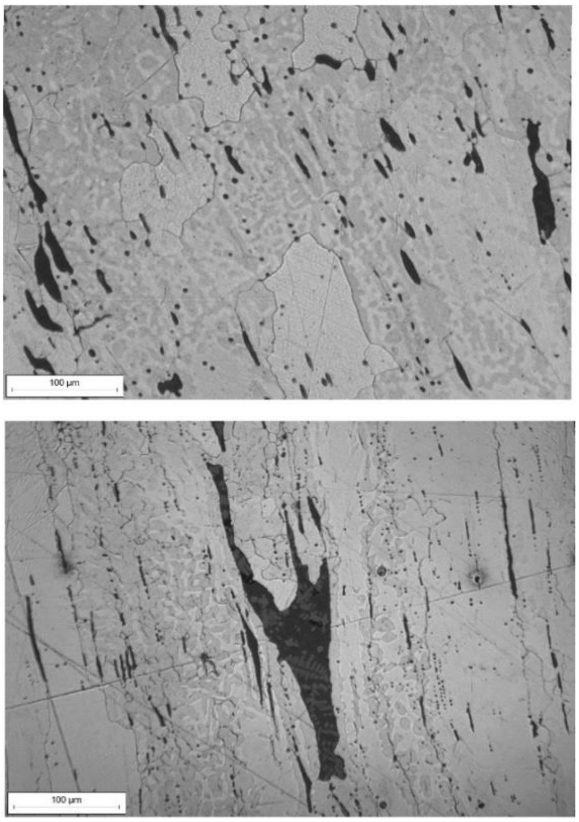


Figura 91 Micrografia del chiodo CH 01 con presenza di struttura fantasma in seguito all'attacco con Nital [19]

Analisi microscopica con attacco metallografico mediante reagente di Oberhoffer

Per completare le analisi di questo manufatto e comprendere al meglio la distribuzione di fosforo all'interno dei campioni in esami, si procede con l'attacco chimico mediante il reagente di Oberhoffer su entrambi i provini disponibili.

Campione trasversale

Si riporta in figura 92 la macrografia del campione trasversale. Da questa è possibile evidenziare una microstruttura a bande dovuta al processo produttivo: il fabbro durante la forgiatura procedeva deformando il semilavorato e ripiegandolo su stesso numerose volte. Questa tecnica di lavorazione ha pertanto generato tale microstruttura.

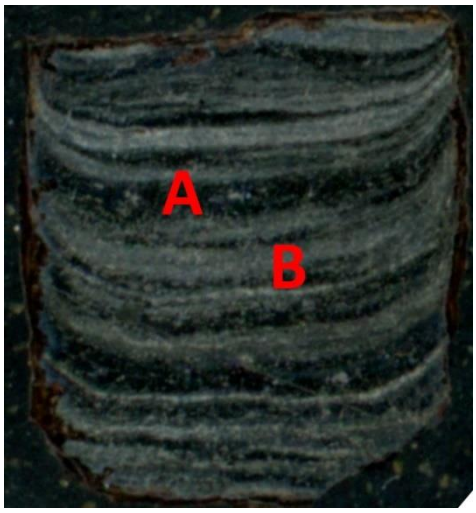


Figura 92 Scansione del campione trasversale del chiodo CH 01 in seguito all'attacco con reagente di Oberhoffer

In questo campione sono state evidenziate due zone: la zona A che appare scura nella scansione, e dunque chiara al microscopio, ricca di fosforo e la zona B che appare chiara nella scansione, e dunque scura al microscopio, povera in fosforo. Si ricorda infatti che la scansione ottica produce immagini a contrasti invertiti rispetto al microscopio ottico.

Si riportano le micrografie delle zone evidenziate sulla scansione nelle figure 93 e 94. In entrambe è possibile osservare la classica struttura fantasma del fosforo, oltre che la tipica defosforazione nell'area circoscritta alle inclusioni descritta nei capitoli introduttivi.

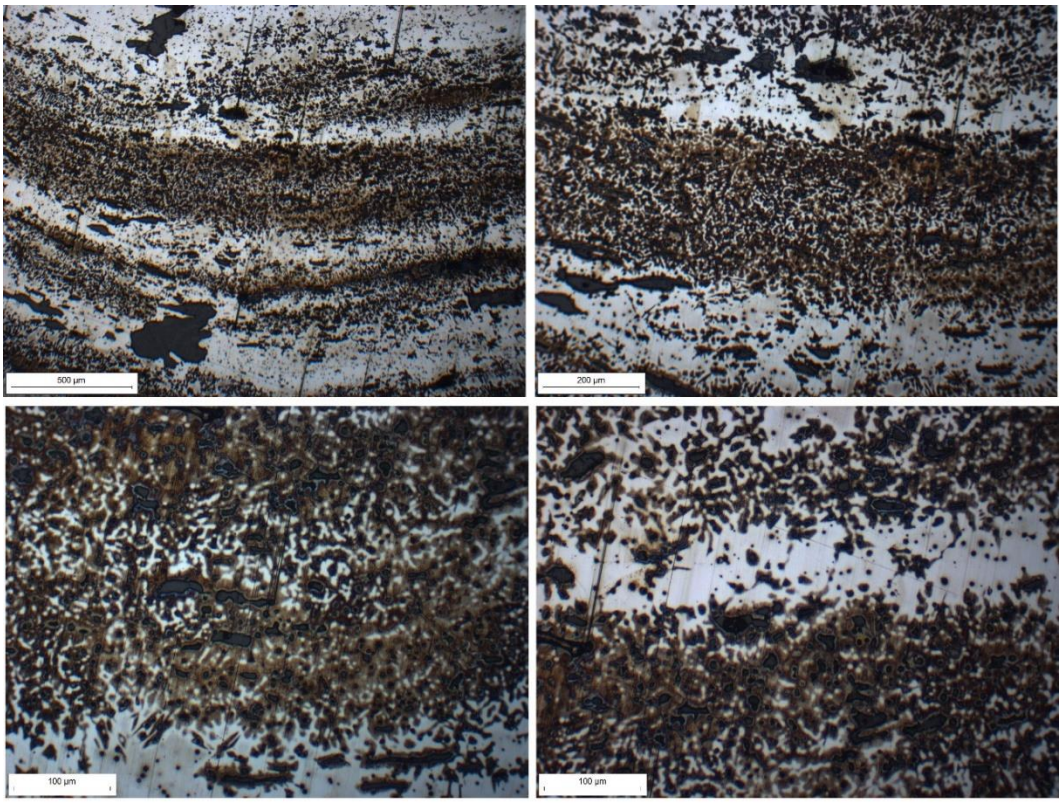


Figura 93 Chiodo CH 01, sezione metallografica trasversale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo

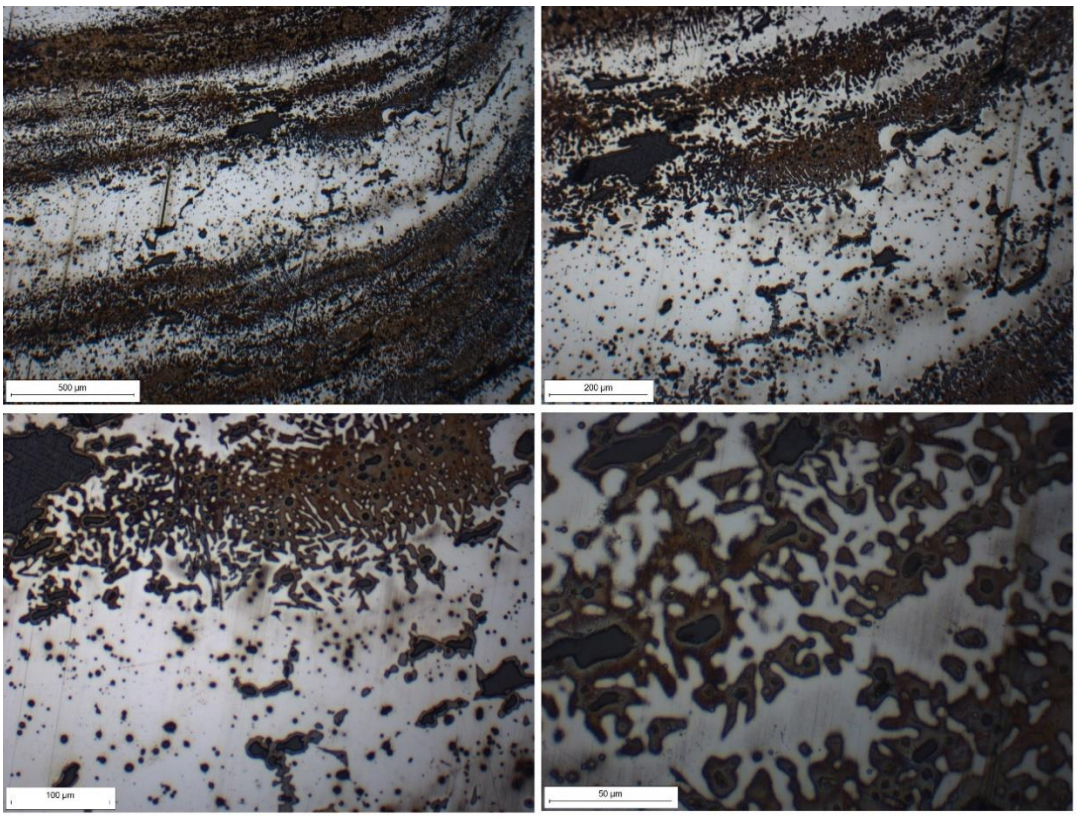


Figura 94 Chiodo CH 01, sezione metallografica trasversale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo

Campione longitudinale

Si riporta anche per il campione longitudinale la scansione (figura 95), con ingrandimento 10x, e le micrografie effettuate rispettivamente in figura 96 e 97. I commenti non vengono nuovamente riportati poiché analoghi ai precedenti.

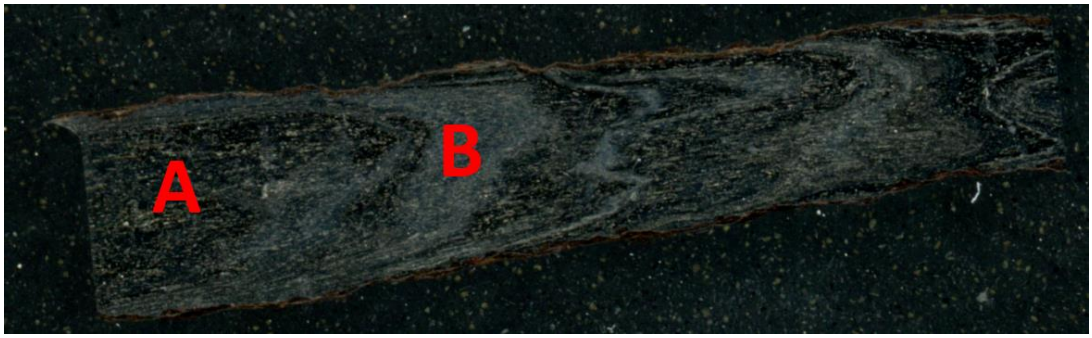


Figura 95 Scansione in seguito all'attacco con reagente di Oberhoffer del campione longitudinale del chiodo CH 01

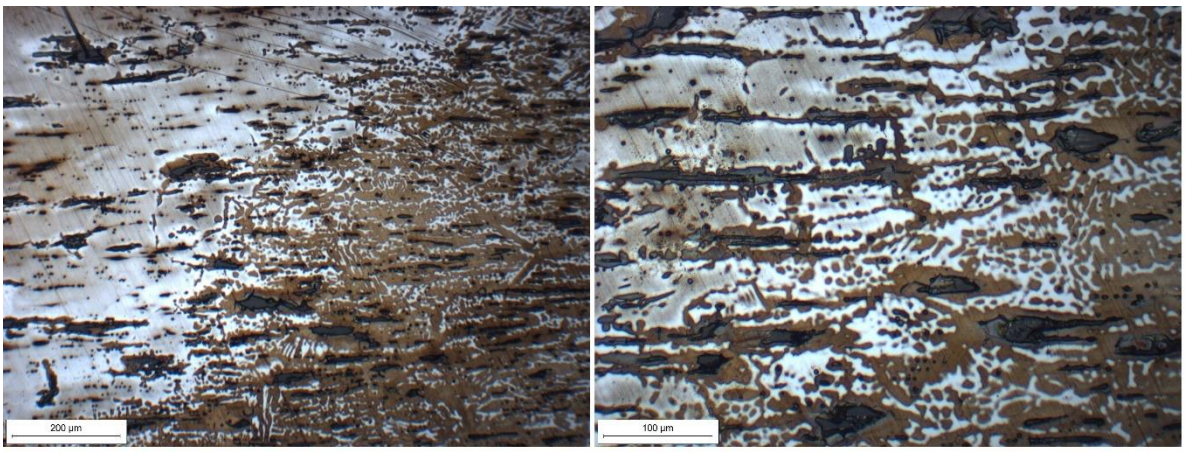


Figura 96 Chiodo CH 01, sezione metallografica longitudinale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo

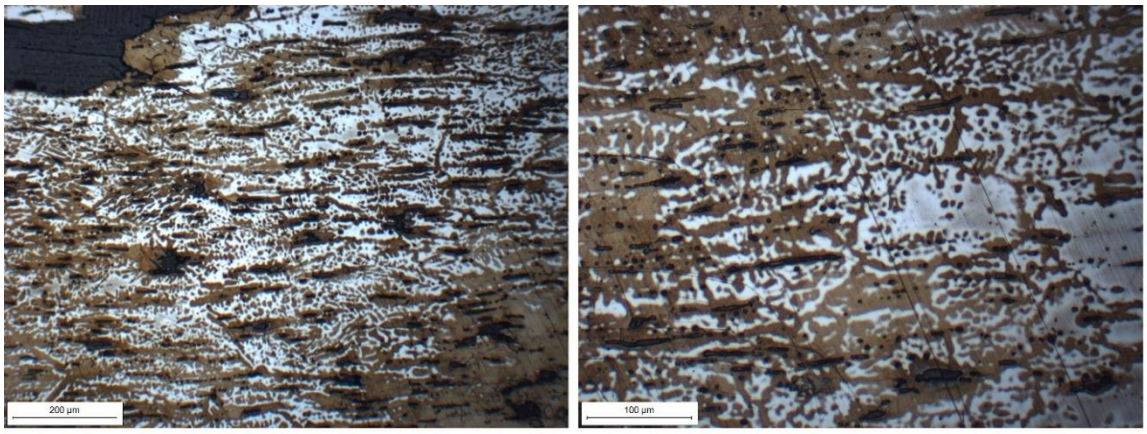


Figura 97 Chiodo CH 01, sezione metallografica longitudinale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo

Prova di microdurezza Vickers

Dopo aver eseguito l'attacco metallografico con reagente di Oberhoffer si è proceduto eseguendo una serie di prove di microdurezza sul campione longitudinale del chiodo CH 01. Si riportano dunque i risultati delle prove effettuate (300 grammi di carico) calcolando infine i valori medi e la deviazione standard in tabella 21:

Tabella 21 Prova Vickers dopo Oberhoffer

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure				
Zona chiara ricca in fosforo	**177,2**	**10,0**	179,7	184,3	179,7	165	175,2
			162,3	193,6	177,7		
Zona scura povera in fosforo	**154,9**	**8,3**	162,8	154	149,3	148,1	156,4
			163,8	163,2	141,2		
Complessiva	**166,0**	**14,6**					

Anche in questo campione, sulla base dei risultati ottenuti, si conferma il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare la presenza del fosforo poiché le zone chiare risultano più dure delle zone scure. Si riportano per completezza un esempio delle micrografie delle impronte ottenute in figura 98.

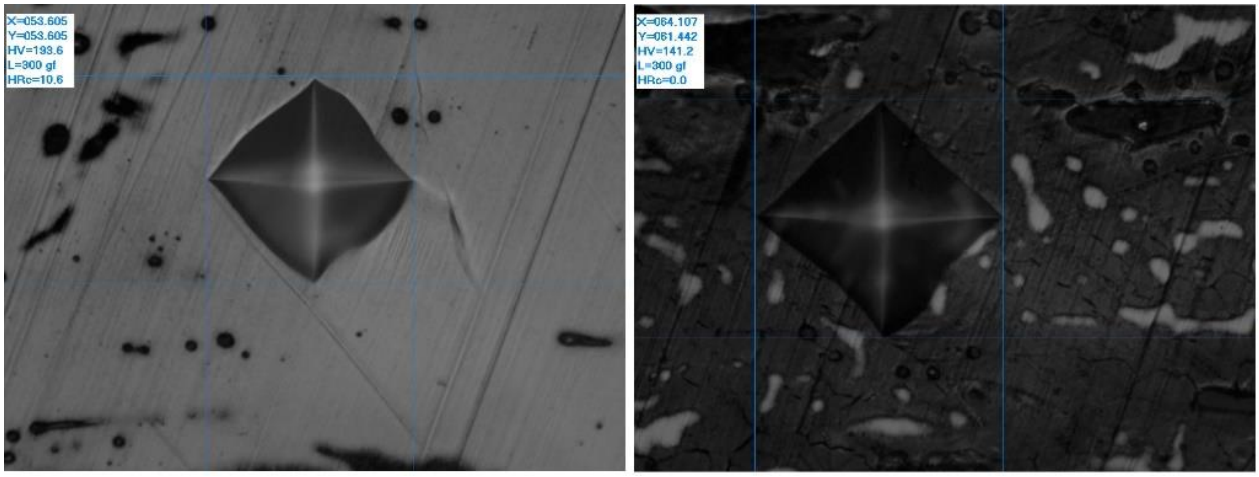


Figura 98 Impronte Vickers in seguito al reagente di Oberhoffer. A sinistra è visibile l'impronta nella zona chiara ad alto contenuto di fosforo (durezza maggiore), a destra l'impronta lasciata nella zona scura a basso contenuto di fosforo (durezza minore)

Chiodo CH 07

Prelievo dei campioni

Il *chiodo CH 07* fu in passato sezionato in modo da ottenere due sezioni per l'analisi metallografica: una sezione trasversale e una sezione longitudinale. Tali campioni verranno mostrati durante l'analisi metallografica nei capitoli successivi.

Analisi chimica del chiodo CH 07

A differenza del *chiodo CH 01*, il *chiodo CH 07* non fu sottoposto all'analisi chimica, pertanto viene condotta in questo elaborato. Le piccole dimensioni del chiodo hanno reso complessa l'operazione di pulitura del campione, tuttavia nonostante le difficoltà riscontrate è stato possibile effettuare una serie di misurazioni precisando che alcune sono state scartate poiché venute sul bordo. Si riportano quindi i risultati ottenuti per le sole misure ritenute accettabili nelle tabelle 22, 23 e 24.

Si precisa che tutti i valori riportati sono espressi in termini di percentuali in massa.

Tabella 22 Analisi chimica del chiodo CH 07, prima pulitura. Gli elementi Pb e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Prima pulitura				
Misura	**1**	**2**	**Media**	**Dev std**
C	<0,001	0,013	**≈ 0,013**	**-**
Si	0,172	0,231	**0,202**	**0,0417**
Mn	0,021	0,026	**0,024**	**0,0035**
P	0,663	0,67	**0,667**	**0,0049**
S	0,057	0,059	**0,058**	**0,0014**
Cr	0,021	0,021	**0,021**	**0,0000**
Mo	0,006	0,025	**0,016**	**0,0134**
Ni	0,028	0,029	**0,029**	**0,0007**
Al	0,015	0,021	**0,018**	**0,0042**
Cu	0,015	0,017	**0,016**	**0,0014**
Co	0,005	0,007	**0,006**	**0,0014**
Nb	0,012	0,017	**0,015**	**0,0035**
Ti	0,01	0,012	**0,011**	**0,0014**
V	0,015	0,014	**0,015**	**0,0007**
W	0,074	0,295	**0,185**	**0,1563**
B	0,0022	0,0065	**0,004**	**0,0030**
Sn	0,006	0,01	**0,008**	**0,0028**
Zr	0,003	0,01	**0,007**	**0,0049**
Ca	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	**-**
As	0,033	0,039	**0,036**	**0,0042**
Bi	0,003	0,009	**0,006**	**0,0042**

Tabella 23 Analisi chimica del chiodo CH 07, seconda pulitura. Gli elementi Pb e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Seconda pulitura

Misura	3	4	Media	Dev std
C	<0,001	<0,001	**<0,001**	**-**
Si	0,144	0,142	**0,143**	**0,0014**
Mn	0,039	0,02	**0,030**	**0,0134**
P	0,882	0,766	**0,824**	**0,0820**
S	0,057	0,052	**0,055**	**0,0035**
Cr	0,277	0,015	**0,146**	**0,1853**
Mo	0,022	0,004	**0,013**	**0,0127**
Ni	0,031	0,026	**0,029**	**0,0035**
Al	0,019	0,009	**0,014**	**0,0071**
Cu	0,016	0,013	**0,015**	**0,0021**
Co	0,013	0,006	**0,010**	**0,0049**
Nb	0,022	0,012	**0,017**	**0,0071**
Ti	0,009	0,008	**0,009**	**0,0007**
V	0,013	0,003	**0,008**	**0,0071**
W	0,097	0,112	**0,105**	**0,0106**
B	0,0074	0,0036	**0,006**	**0,0027**
Sn	0,019	0,006	**0,013**	**0,0092**
Zr	0,012	0,004	**0,008**	**0,0057**
Ca	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	**-**
As	0,039	0,034	**0,037**	**0,0035**
Bi	0,003	0,002	**0,003**	**0,0007**

Tabella 24 Analisi chimica del chiodo CH 07, terza pulitura. Gli elementi Pb e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Terza pulitura

Misura	5	6	7	Media	Dev std
C	<0,001	<0,001	<0,001	**<0,001**	**-**
Si	0,141	0,153	0,184	**0,159**	**0,0222**
Mn	0,019	0,017	0,023	**0,020**	**0,0031**
P	0,778	0,91	0,683	**0,790**	**0,1140**
S	0,037	0,068	0,026	**0,044**	**0,0218**
Cr	0,029	0,016	0,018	**0,021**	**0,0070**
Mo	0,004	0,007	0,008	**0,006**	**0,0021**
Ni	0,028	0,028	0,031	**0,029**	**0,0017**
Al	0,01	0,022	0,013	**0,015**	**0,0062**
Cu	0,013	0,012	0,016	**0,014**	**0,0021**
Co	0,007	0,008	0,003	**0,006**	**0,0026**
Nb	0,015	0,011	0,012	**0,013**	**0,0021**
Ti	0,007	0,011	0,009	**0,009**	**0,0020**
V	0,003	0,014	0,005	**0,007**	**0,0059**
W	0,2	0,149	0,206	**0,185**	**0,0313**
B	0,0028	0,0033	0,0064	**0,004**	**0,0020**
Sn	0,01	0,014	0,007	**0,010**	**0,0035**
Zr	0,004	0,005	0,006	**0,005**	**0,0010**
Ca	>0,0500	>0,0500	>0,0500	**>0,0500**	**-**
As	0,029	0,033	0,045	**0,036**	**0,0083**
Bi	0,001	0,008	0,005	**0,005**	**0,0035**

Si riporta infine la composizione chimica media del chiodo CH 07 in tabella 25.

Tabella 25 Composizione chimica media del chiodo CH 07. Gli elementi Pb e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Chiodo CH 07		
Elemento	**Media**	**Dev std**
C	< 0,001	-
Si	0,17	0,03
Mn	0,024	0,007
P	0,76	0,1
S	0,051	0,01
Cr	0,057	0,09
Mo	0,011	0,008
Ni	0,029	0,002
Al	0,016	0,005
Cu	0,015	0,001
Co	0,007	0,003
Nb	0,014	0,004
Ti	0,009	0,002
V	0,010	0,005
W	0,16	0,08
B	0,005	0,002
Sn	0,010	0,005
Zr	0,006	0,003
Ca	> 0,050	-
As	0,036	0,005
Bi	0,004	0,003

Dalla composizione chimica riscontrata si evidenzia un elevato tenore di fosforo pari a 0,765% e tale da rendere questo manufatto particolarmente idoneo all'analisi metallografica con reagente di Oberhoffer. Dai risultati si osserva anche un tenore di carbonio piuttosto basso e inferiore a 0,001%, eccetto che per la misura 2 in cui probabilmente vi era una maggior concentrazione locale di questo elemento.

Non si osservano ulteriori elementi di rilevanza dai risultati ottenuti.

Analisi microscopica con attacco metallografico mediante reagente di Oberhoffer

Dato l'elevato tenore di fosforo è stato condotta l'analisi metallografica con reagente di Oberhoffer su entrambi i campioni disponibili.

Campione trasversale

Si riportano in figura 99 la scansione del campione ed una micrografia a basso ingrandimento dopo l'attacco chimico, ricordando che la zona realmente scura A è a basso fosforo mentre la zona realmente chiara B è a basso fosforo.

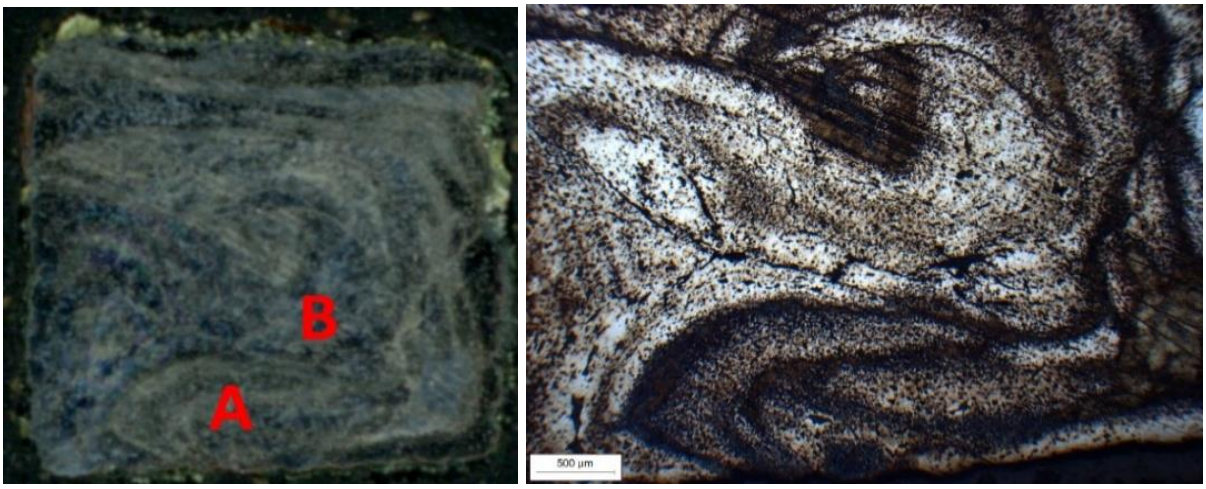


Figura 99 Scansione ottica e micrografia a basso ingrandimento del campione trasversale del chiodo CH 07 in seguito all'attacco chimico con Oberhoffer

Vengono di seguito riportate le micrografie della zona A (figura 100) e della zona B (figura 101).

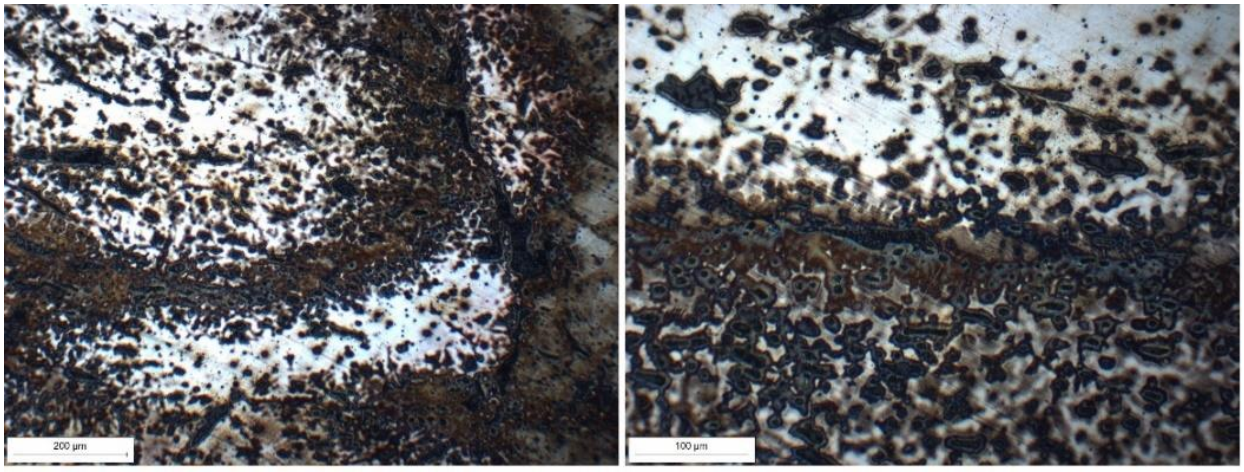


Figura 100 Chiodo CH 07, sezione metallografica trasversale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo.

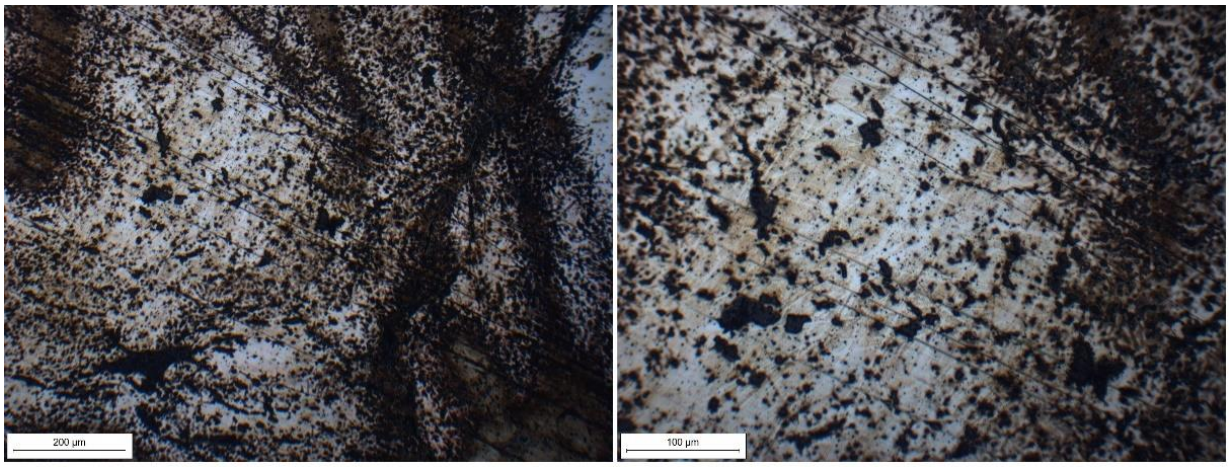


Figura 101 Chiodo CH 07, sezione metallografica trasversale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo.

Come per i campioni precedenti, anche in questo caso l'attacco chimico ha evidenziato la struttura fantasma del fosforo. Nel campione si vedono molto chiaramente delle zone bianche e luminose non attaccate e quindi ricche in fosforo, e delle altre scure ed attaccate povere in fosforo.

Si procede l'analisi con il campione longitudinale.

Campione longitudinale

Anche in questo campione si sono evidenziate due zone (figura 102): la zona A che appare scura nella scansione, dunque chiara al microscopio, e ricca di fosforo e la zona B che appare chiara nella scansione, dunque scura al microscopio, e povera in fosforo. Si ricorda infatti che la scansione rimane a colori invertiti.

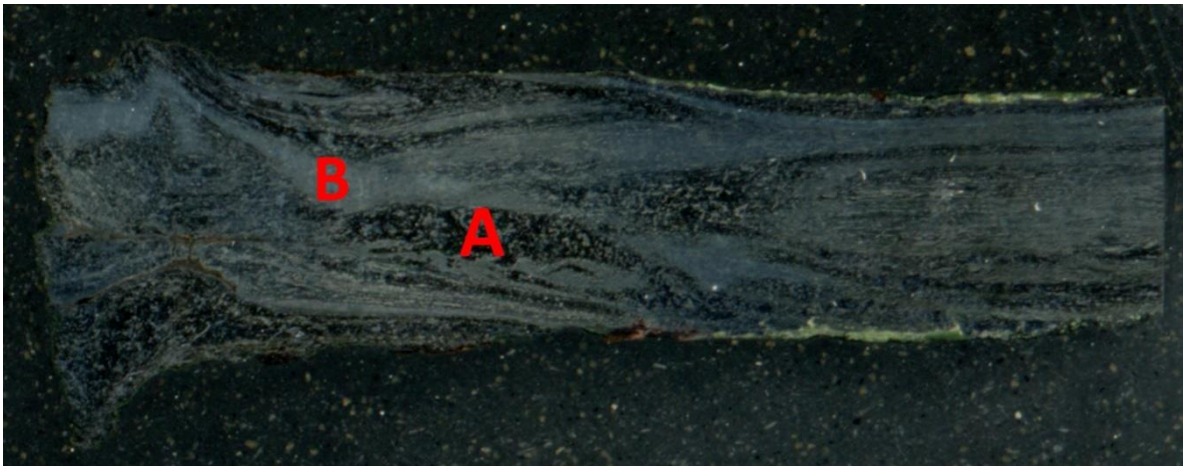


Figura 102 Scansione in seguito all'attacco con reagente di Oberhoffer del campione longitudinale del chiodo CH 07

Si riporta in figura 103 la micrografia della zona A:

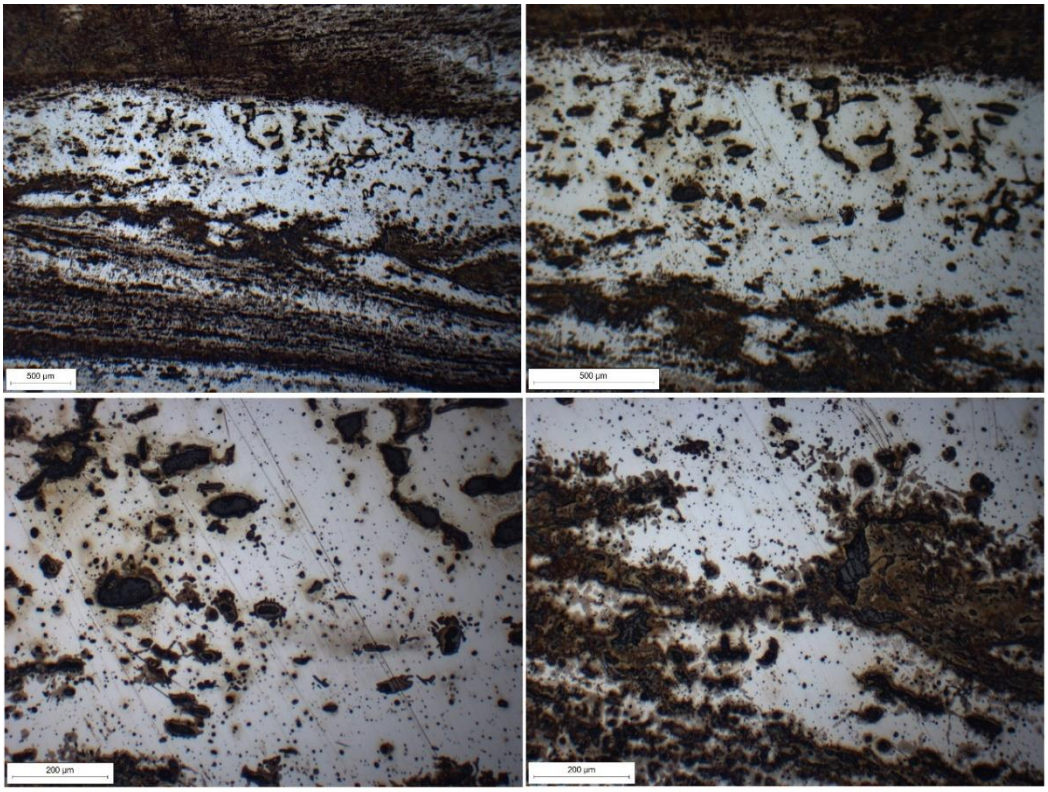


Figura 103 Chiodo CH 07, sezione metallografica longitudinale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona A, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo. Si osserva la defosforazione nelle zone adiacenti alle inclusioni di scoria.

Si riporta in figura 104 la micrografia della zona B:

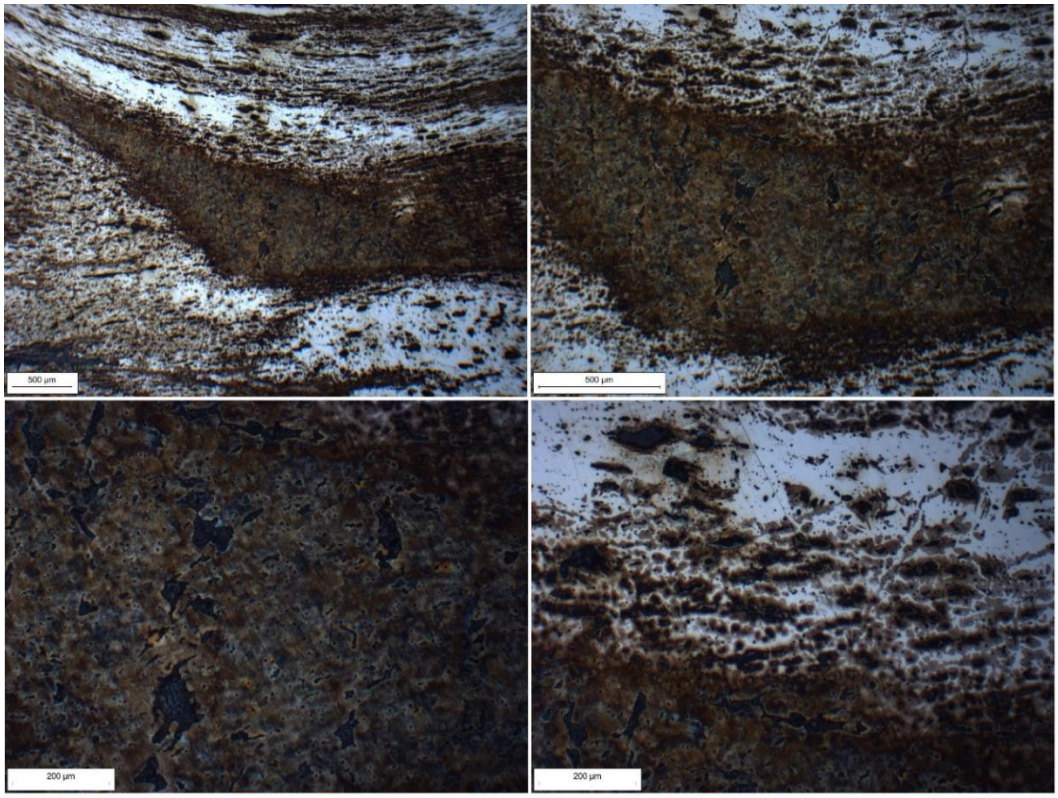


Figura 104 Chiodo CH 07, sezione metallografica longitudinale attaccata con Oberhoffer, Micrografie zona B, ingrandimenti crescenti. Si osservano intere bande prive di fosforo e di colore scuro alternate a zone chiare ricche in fosforo.

Prova di microdurezza Vickers

Dopo aver eseguito l'attacco metallografico con reagente di Oberhoffer si è proceduto eseguendo una serie di prove di microdurezza sul campione longitudinale del chiodo CH 07. Si riportano dunque i risultati delle prove effettuate (300 grammi di carico) calcolando infine i valori medi e la deviazione standard in tabella 26:

Tabella 26 Microdurezza Vickers Chiodo CH 07

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure				
Zona chiara ricca in fosforo	**226,2**	**33,6**	203	188,1	199,4	206,7	180,7
			251,6	272,1	253,3	258,4	248,3
Zona scura povera in fosforo	**134,6**	**15,8**	153,2	110,6	162,3	126,3	128,7
			142,6	125,7	126,3	135,7	
Complessiva	**182,8**	**53,7**					

In questo campione in particolare, sulla base dei risultati ottenuti, si conferma il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare la presenza del fosforo poiché le zone chiare risultano decisamente più dure delle zone scure. La differenza è particolarmente marcata, rispetto agli altri manufatti, poiché questo ha una percentuale di fosforo media molto alta e pari allo 0,765%. Si riportano per completezza un esempio delle micrografie delle impronte ottenute in figura 105.

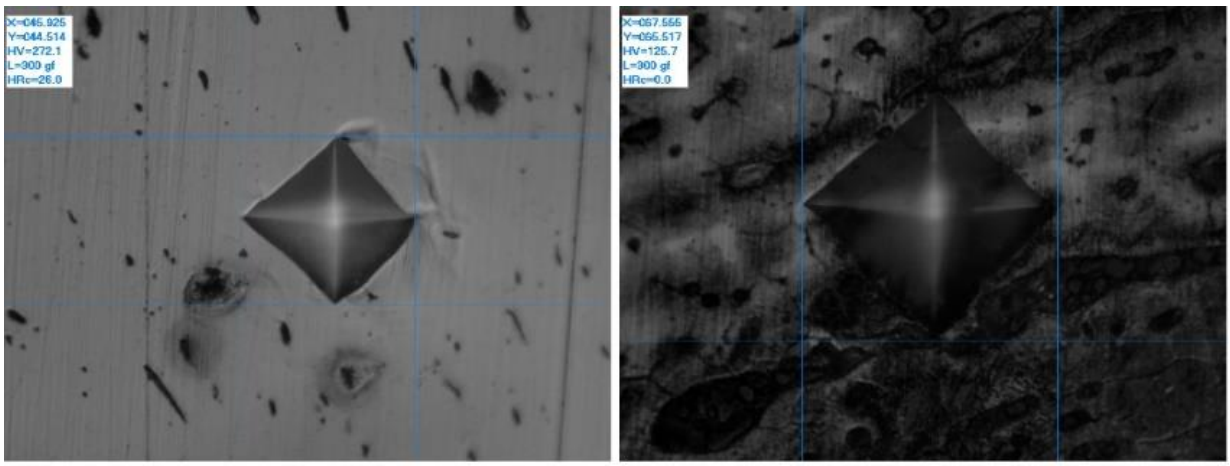


Figura 105 Impronte Vickers in seguito al reagente di Oberhoffer. A sinistra è visibile l'impronta nella zona chiara ad alto contenuto di fosforo (durezza maggiore), a destra l'impronta lasciata nella zona scura a basso contenuto di fosforo (durezza minore)

SEM chiodo CH 07

Per completare lo studio sul campione longitudinale del *chiodo CH 07* è stato deciso di effettuarne una breve analisi al SEM in seguito all'attacco con Nital. Si riportano in seguito le micrografie realizzate a diversi ingrandimenti in figura 106.

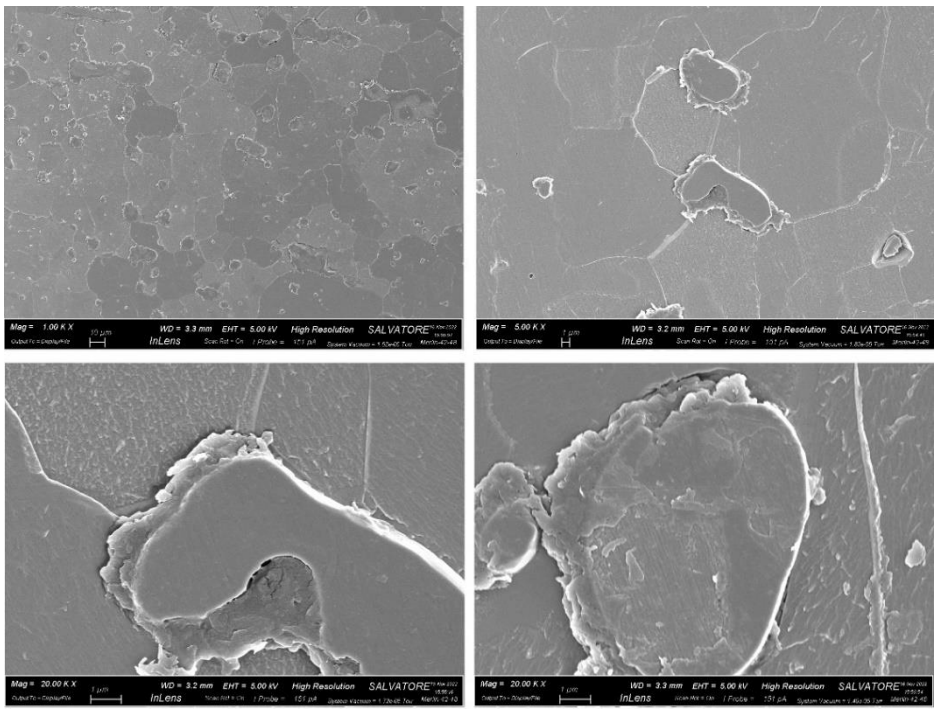


Figura 106 Chiodo CH 07, sezione metallografica longitudinale attaccata con Nital, Analisi al SEM, ingrandimenti crescenti. Si osservano delle strutture in rilievo omogeneamente distribuite su tutto il campione.

Le immagini riportate mostrano la presenza di strutture in rilievo omogeneamente distribuite in tutto il campione. Per determinarne la natura chimica è stata condotta l'analisi EDS (figura 107 e tabella 27) poiché vi era il dubbio che questa struttura in rilievo potesse essere la struttura fantasma del fosforo. Tuttavia, tale analisi ha dimostrato che questi rilievi sono in realtà inclusioni non metalliche costituite da ossido di ferro e dunque non correlati alla struttura fantasma visibile in seguito all'attacco metallografico al microscopio ottico.

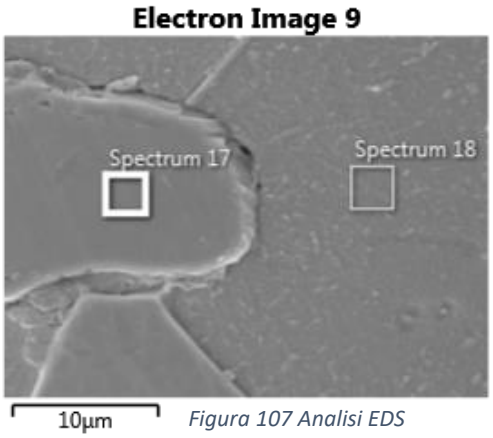


Figura 107 Analisi EDS

Tabella 27 Analisi EDS, percentuali in peso. Piccolissime percentuali di altri elementi non riportate in tabella.

Elemento	Spettro 17	Spettro 18
O	25,4	0
Fe	74,6	99,72

Componenti di un meccanismo di sparo di un fucile del XVIII secolo: *Piastra* e *Vite dello scatto della molla*

In questo capitolo verranno analizzati due componenti facenti parte di un meccanismo di sparo di un fucile del XVIII secolo i cui elementi sono stati in parte analizzati in un precedente lavoro di tesi [17]. Come riportato nel capitolo dedicato ai manufatti esaminati, si ricorda che la *Piastra* non è stata analizzata in passato e pertanto su di essa verranno condotte tutte le analisi possibili. Al contrario, la *Vite molla dello scatto* verrà analizzata mediante l'analisi metallografica con il reagente di Oberhoffer poiché questo manufatto presentava nelle precedenti analisi la struttura fantasma con il semplice attacco al Nital.

La spiegazione del funzionamento dell'antico meccanismo di sparo esula dallo scopo di questo elaborato, poiché dettagliatamente realizzata nella pubblicazione sopra citata, tuttavia si ritiene interessante riportare uno schema del meccanismo in figura 108 in modo da evidenziarne i componenti analizzati e permettere al lettore di individuare facilmente questi ultimi.

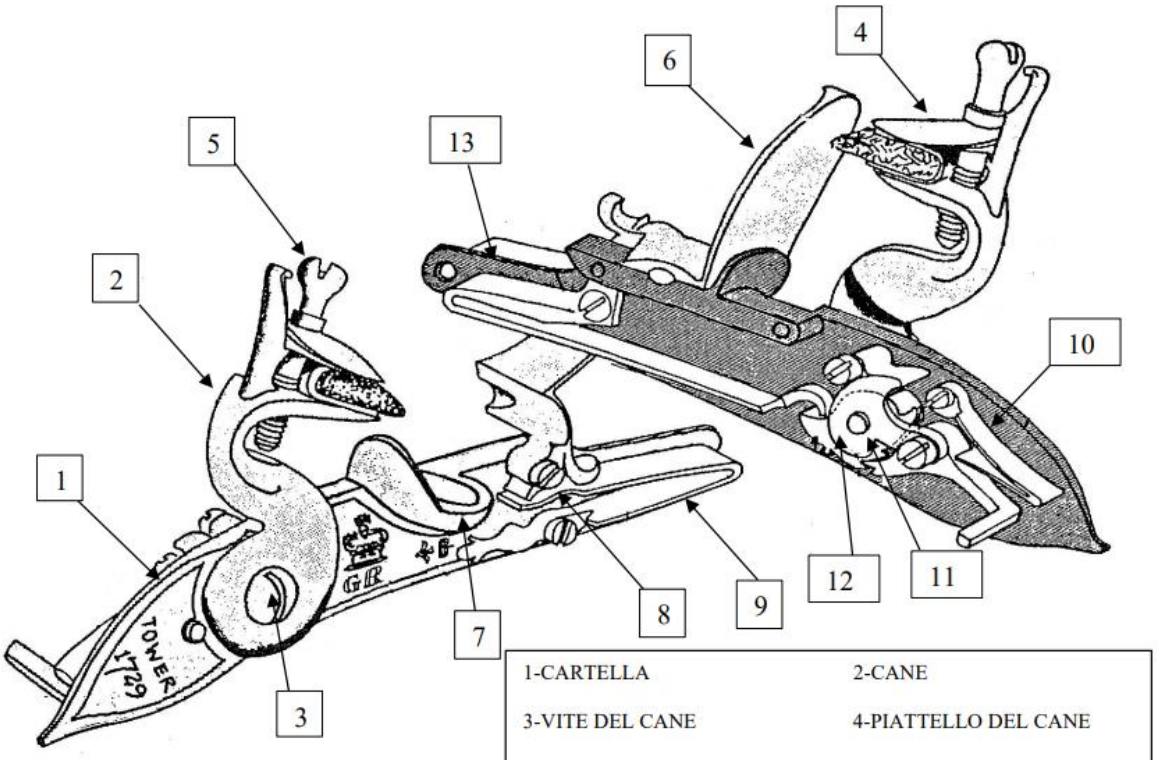


Figura 108 Schema del meccanismo di sparo [17]

Piastra

Si procede alla descrizione e all'analisi del primo manufatto facente parte del gruppo di componenti destinati all'uso militare. Questo componente, denominato *Cartella* nella Figura 108, è di fatto una piastra fissata con viti, con il compito di collegare e proteggere le diverse parti dell'assemblato [17].

Si riporta quindi in figura 109 parte del meccanismo da sparo in cui risulta ben visibile tale componente.

Figura 109 Fotografia di una parte meccanismo da sparo

Prelievo dei campioni

La piastra forata è il componente che svolge la funzione di sostegno ed ancoraggio degli altri componenti ed è pertanto interessante determinarne le proprietà in termini di composizione chimica e di microstruttura.

In primo luogo, per procedere con le prove sperimentali è necessario prelevare uno o più campioni dal componente in studio. La piastra è stata dunque sezionata, utilizzando la troncatrice metallografica, in modo da ottenere due campioni (figura 110): sul provino numero 1 verrà effettuata l'analisi metallografica, mentre sul provino numero 2 verrà condotta l'analisi al quantometro.

Figura 110 Prelievo del campione per la Piastra

Il prelievo dei campioni non è stato casuale, bensì è stato scelto in modo da tagliare la piastra in corrispondenza di due fori, di cui uno filettato. L'inglobatura, come verrà mostrato nei capitoli

successivi, è stata infatti effettuata in modo tale da permettere l'analisi metallografica sulla faccia contenente i due fori.

Analisi chimica della Piastra

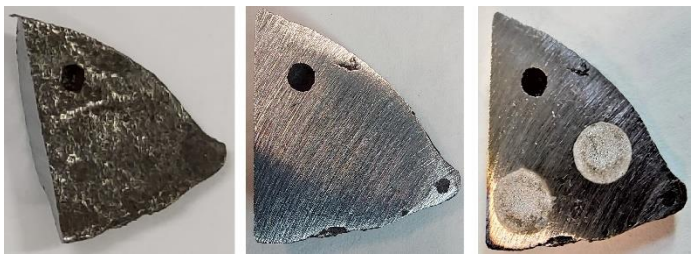


Figura 111 Campione della Piastra per analisi al quantometro. L'immagine raffigura il campione rispettivamente prima e dopo la fase di levigatura, e successivamente all'analisi chimica.

Analogamente ai precedenti manufatti analizzati in questa sede, la prima analisi sperimentale condotta sulla piastra è l'analisi chimica al quantometro. In riferimento alla figura 110, l'analisi è stata condotta sul campione numero 2 di cui si riportano una serie di fotografie in figura 111. Si precisa che le piccole dimensioni del componente, che possono essere osservate nella figura 110, hanno reso l'operazione di lucidatura complessa a causa della difficoltà di bloccare il campione nella macchina lucidatrice. Per tale motivo non è stato possibile pulire completamente la superficie campione.

Si riportano in tabella 28, 29 e 30 i risultati delle 8 misure effettuate con il programma *Fe-orientation* precisando che le dimensioni del campione permettevano soltanto due misurazioni alla volta, pertanto è stato necessario ripetere la fase di levigatura diverse volte. Si precisa che tutti i valori riportati sono espressi in termini di percentuali in massa.

Nonostante le difficoltà riscontrate, dall'osservazione dei risultati ottenuti si evince che le misure effettuate sono coerenti. Le percentuali costanti di alcuni elementi come nichel, cromo, rame e la costante assenza di vanadio indicano infatti che le misure siano tra loro simili e quindi ritenute affidabili.

Si riassumono le percentuali medie degli elementi in tabella 31 facendo notare una bassa percentuale di fosforo (0,035%) insufficiente a formare la struttura fantasma, e dunque su tale campione non è stata condotta l'analisi con il reagente di Oberhoffer.

Non si osservano ulteriori elementi di rilevanza dai risultati ottenuti.

Tabella 28 Analisi chimica Piastra, prima pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

	Prima pulitura				
Misure	**1**	**2**	**3**	**Media**	**Dev std**
C	<0,001	0,049	0,049	≈ 0,0490	-
Si	0,064	0,173	0,045	0,0940	0,0691
Mn	0,008	0,016	0,008	0,0107	0,0046
P	0,029	0,034	0,031	0,0313	0,0025
S	<0,001	0,013	<0,001	≈ 0,0130	-
Cr	0,013	0,012	0,012	0,0123	0,0006
Ni	0,027	0,025	0,026	0,0260	0,0010
Al	0,007	0,031	0,003	0,0137	0,0151
Cu	0,02	0,021	0,021	0,0207	0,0006
Co	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-
Nb	0,011	0,011	0,012	0,0113	0,0006
Ti	0,004	0,005	0,004	0,0043	0,0006
W	0,007	0,004	0,014	0,0083	0,0051
B	0,0007	<0,0005	0,0007	0,0007	0,0000
Sn	0,008	0,006	0,007	0,0070	0,0010
Zr	0,002	0,003	0,003	0,0027	0,0006
Ca	0,0207	>0,0500	0,0079	≈ 0,0143	-
As	0,049	0,029	0,03	0,0360	0,0113

Tabella 29 Analisi chimica Piastra, seconda pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

	Seconda pulitura				
Misure	**4**	**5**	**6**	**Media**	**Dev std**
C	<0,001	0,024	0,056	≈ 0,0400	-
Si	0,043	0,037	0,037	0,0390	0,0035
Mn	0,006	0,008	0,007	0,0070	0,0010
P	0,032	0,032	0,038	0,0340	0,0035
S	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-
Cr	0,012	0,013	0,012	0,0123	0,0006
Ni	0,027	0,027	0,025	0,0263	0,0012
Al	0,003	0,002	0,002	0,0023	0,0006
Cu	0,02	0,023	0,026	0,0230	0,0030
Co	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0006
Nb	0,011	0,013	0,013	0,0123	0,0012
Ti	0,004	0,004	0,003	0,0037	0,0006
W	<0,001	<0,001	0,009	≈ 0,0090	-
B	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0000
Sn	0,008	0,008	0,007	0,0077	0,0006
Zr	0,003	0,003	0,003	0,0030	-
Ca	0,0159	0,0038	0,0022	0,0073	0,0075
As	0,046	0,043	0,047	0,0453	0,0021

Tabella 30 Analisi chimica Piastra, terza pulitura. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Terza pulitura

Misure	**7**	**8**	**Media**	**Dev std**
C	0,033	<0,001	≈ 0,033	-
Si	0,036	0,036	0,036	-
Mn	0,008	0,008	0,008	-
P	0,038	0,046	0,042	0,0057
S	<0,001	<0,001	<0,001	-
Cr	0,012	0,011	0,012	0,0007
Ni	0,024	0,023	0,024	0,0007
Al	0,002	0,003	0,003	0,0007
Cu	0,021	0,024	0,023	0,0021
Co	0,002	0,002	0,002	-
Nb	0,015	0,016	0,016	0,0007
Ti	0,003	0,004	0,004	0,0007
W	0,006	0,003	0,005	0,0021
B	0,0008	0,0007	0,001	0,0001
Sn	0,005	0,006	0,006	0,0007
Zr	0,003	0,004	0,004	0,0007
Ca	0,0042	0,0034	0,004	0,0006
As	0,026	0,022	0,024	0,0028

Tabella 31 Analisi chimica media della Piastra. Gli elementi Mo, V, Pb, Bi e Zn non sono stati mai rilevati (la sensibilità dello strumento era 0,002 % per Pb e 0,001 % per Mo, V, Bi e Zn) e pertanto non vengono inseriti in tabella. Il resto è Fe.

Elemento	**Media**	**Dev std**
C	0,027	-
Si	0,059	0,05
Mn	0,009	0,003
P	0,035	0,005
S	< 0,001	-
Cr	0,012	0,0006
Ni	0,026	0,001
Al	0,007	0,01
Cu	0,022	0,002
Co	0,002	0,0005
Nb	0,013	0,002
Ti	0,004	0,0006
W	0,006	0,004
B	0,001	0,0001
Sn	0,007	0,001
Zr	0,003	0,0005
Ca	0,014	0,02
As	0,037	0,01

Analisi microscopica senza attacco metallografico

Si riportano in figura 112 diverse micrografie ad ingrandimento variabile per mettere in evidenza i dettagli di maggior interesse del campione.

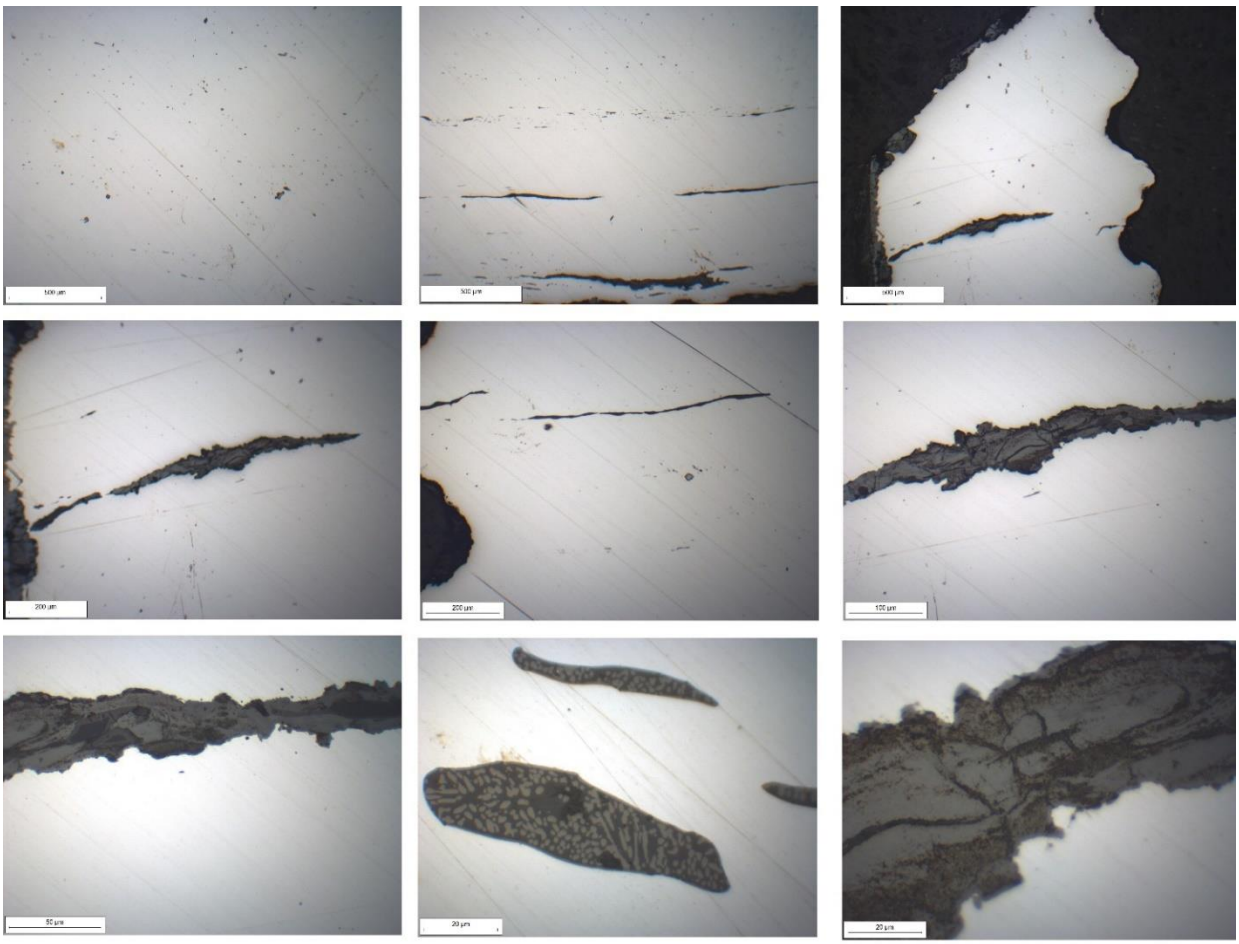


Figura 112 Piastra, analisi metallografica senza attacco chimico, ingrandimenti crescenti. Inclusioni di scoria.

Nell'immagine sopra riportata si denota immediatamente una diversa distribuzione delle inclusioni rispetto ai chiodi precedentemente analizzati (calcolo effettuato nella pagina successiva). Nella piastra, infatti, le inclusioni sono in quantità inferiore e tipicamente puntiformi. L'aspetto è probabilmente dovuto all'aver analizzato una sezione trasversale del componente, piuttosto che una longitudinale. Tuttavia, la quantità di inclusioni presenti e la dimensione non dipendono dalla sezione scelta, ma da una migliore tecnica di lavorazione rispetto ai chiodi precedentemente analizzati. La piastra montata su un fucile richiedeva infatti una maggior attenzione nella lavorazione rispetto a semplici chiodi e, nonostante entrambi i manufatti furono prodotti in un contesto storico simile, la qualità di inclusioni presenti è nettamente inferiore nella piastra. Questo risultato potrebbe essere stato ottenuto attraverso il metodo di produzione di tipo indiretto abbinato ad una fase di forgiatura eseguita con maggior attenzione da parte del fabbro. Infatti, maggiore è il tempo di lavorazione in cui l'artigiano batteva il semilavorato e maggiore è la quantità di scorie che

venivano espulse dallo stesso. Per completezza si riporta la stessa analisi condotta sui chiodi CH A e CH B per il calcolo delle inclusioni partendo da un'immagine a basso ingrandimento (5x1) in figura 113: Il calcolo determina un'area delle inclusioni pari a 0,33 %, e dunque inferiori ai chiodi precedenti.

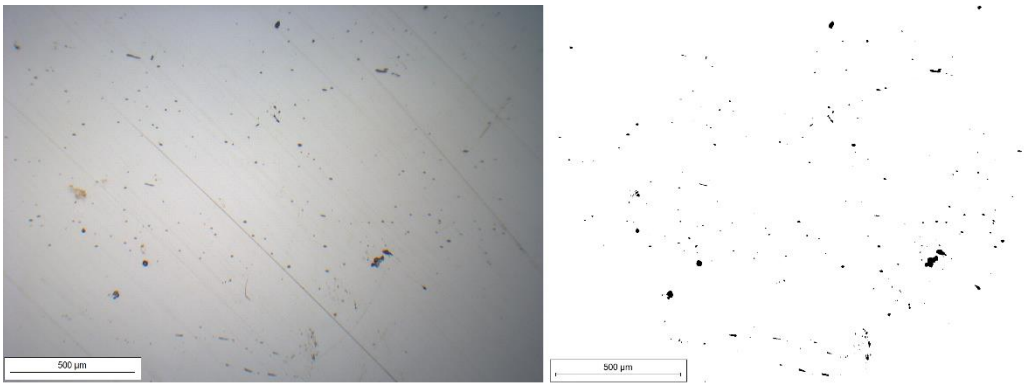


Figura 113 Calcolo inclusioni Piastra. Conversione dell'immagine in binario.

Complessivamente la piastra presenta poche inclusioni di scoria, tuttavia, sono presenti anche grosse inclusioni localizzate, come quella visibile nella vicinanza del foro filettato, che confermano l'origine antica della piastra.

Analisi microscopica con attacco metallografico

Dopo aver eseguito l'indagine microscopica si procede con l'attacco metallografico con Nital. Per meglio evidenziare la microstruttura presente nelle diverse zone del componente si effettua una scansione preliminare del campione e si riportano inoltre le micrografie a basso ingrandimento (figura 114). Da queste immagini è possibile notare con facilità il foro filettato, i cui estremi sono indicati con la lettera A e B, e il foro passante e non filettato presente a destra della zona D.

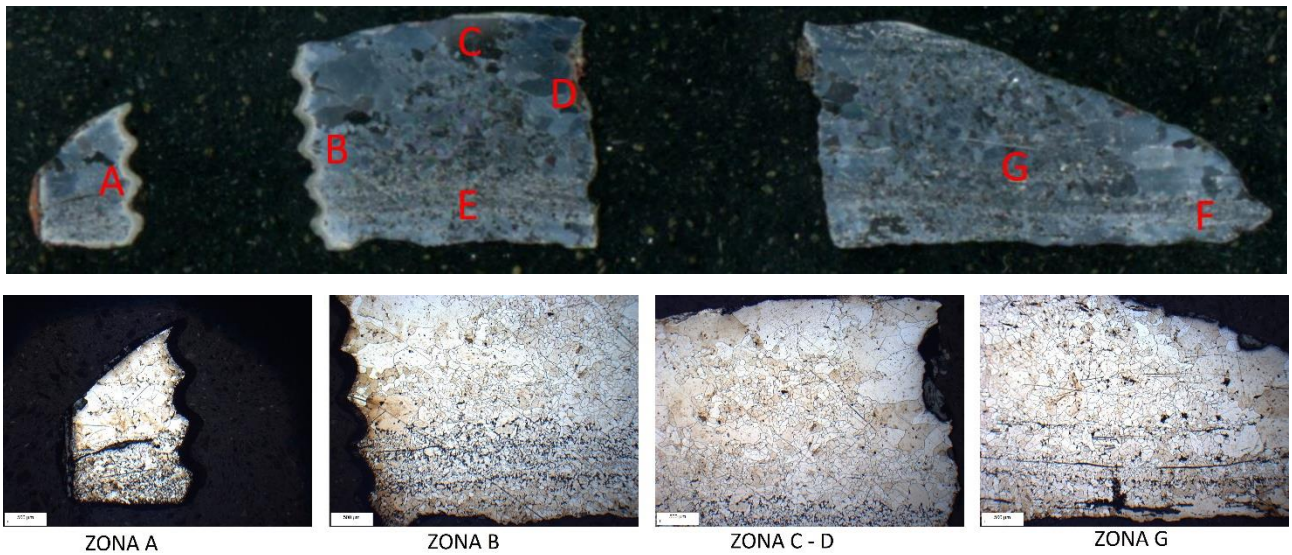


Figura 114 Scansione e micrografie a basso ingrandimento della Piastra in seguito all'attacco al Nital. Si osservano molto bene il foro filettato compreso tra la zona A e B, e il foro passante non filettato a destra della zona D.

In figura 115 vengono mostrate le micrografie della zona A.

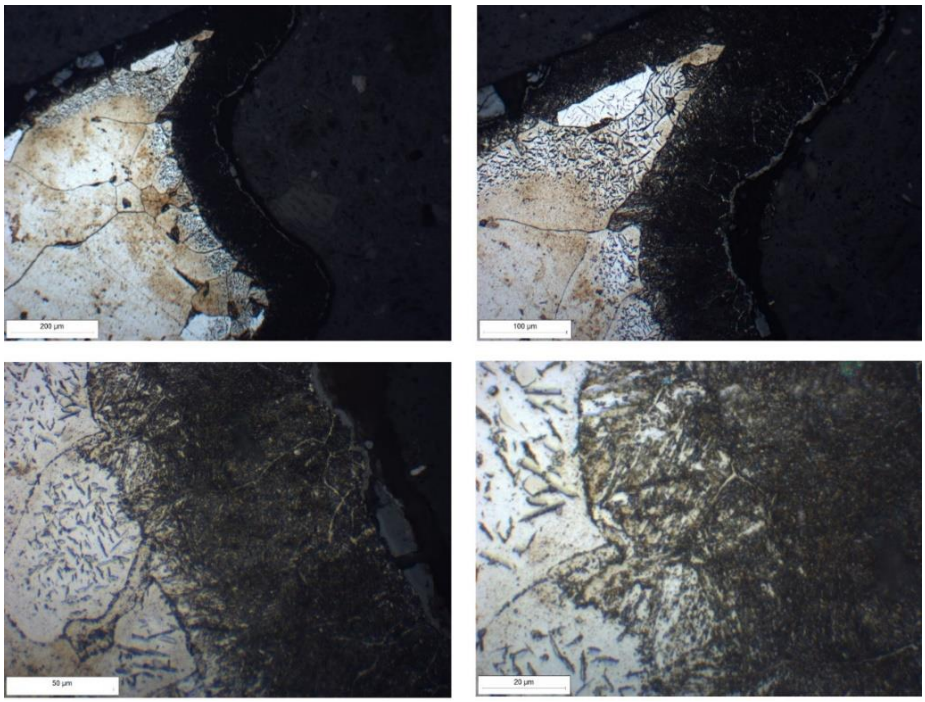


Figura 115 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital, Micrografie zona A (foro filetatto), ingrandimenti crescenti. Si osserva uno strato di perlite presente su tutto il bordo del foro filettato causato probabilmente da un trattamento di cementazione.

In figura 116 vengono mostrate le micrografie della zona B.

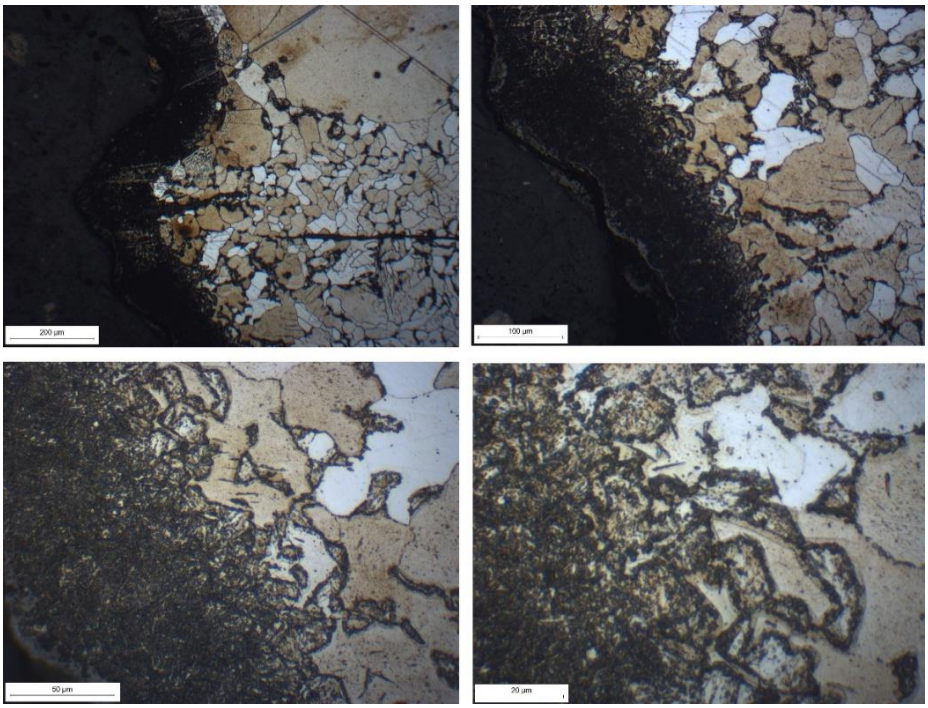


Figura 116 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital, Micrografie zona B (foro filetatto), ingrandimenti crescenti. Anche da questo lato del foro si osserva lo strato cementato di perlite.

Le immagini sopra riportate mostrano l'analisi metallografica nella zona A e B corrispondenti al foro filettato presente nella piastra. Dalle micrografie è possibile osservare uno strato superficiale di perlite che segue il contorno di tutto il manufatto. In queste due zone tale fenomeno è

maggiormente visibile, tuttavia esaminando il campione con attenzione si evidenzia la stessa struttura perlitica superficiale in quasi tutto il componente. In primo luogo, è ragionevole supporre che la vite accoppiata a questo foro non venisse movimentata molto, pertanto tale struttura perlitica è stata preservata nei secoli. È invece probabile che nelle altre zone la perlite oggi appena visibile sia scomparsa a causa di effetti corrosivi e dell'usura del componente.

In secondo luogo, indipendentemente dalle cause che hanno determinato la conservazione della perlite nel foro filettato, è opportuno notare come questa sia distribuita esclusivamente in un piccolo strato superficiale nettamente separato dalla struttura ferritica presente a cuore. Tali osservazioni possono essere giustificate immaginando che il componente abbia subito una cementazione in cassetta a bassa temperatura e non in pieno campo austenitico. Questa ipotesi spiegherebbe l'assenza del gradiente di concentrazione del carbonio poiché soltanto l'austenite presente superficialmente si sarebbe trasformata in perlite determinando una netta zona di separazione. Osservando con ingrandimenti superiori è possibile scorgere una zona, adiacente alla zona perlitica, in cui sono presenti dei precipitati aghiformi. Questi potrebbero essere carburi testimonianti l'esistenza di una zona, seppur ristretta, in cui si ha un gradiente di concentrazione del carbonio. Si conclude affermando che la struttura visibile risulta cementata, ma non temprata.

Sarebbe stato infine interessante, attraverso la prova al quantometro, analizzare il tenore di carbonio nello strato superficiale, tuttavia, essendo quest'ultimo estremamente sottile, le operazioni di lucidatura ne hanno determinato la rimozione impedendone le analisi. Per misurare quindi il tenore di carbonio in questo strato si è quindi proceduto con l'utilizzo dell'analisi EDS al SEM.

Si riportano per completezza altre micrografie nelle diverse zone del componente in figura 117.

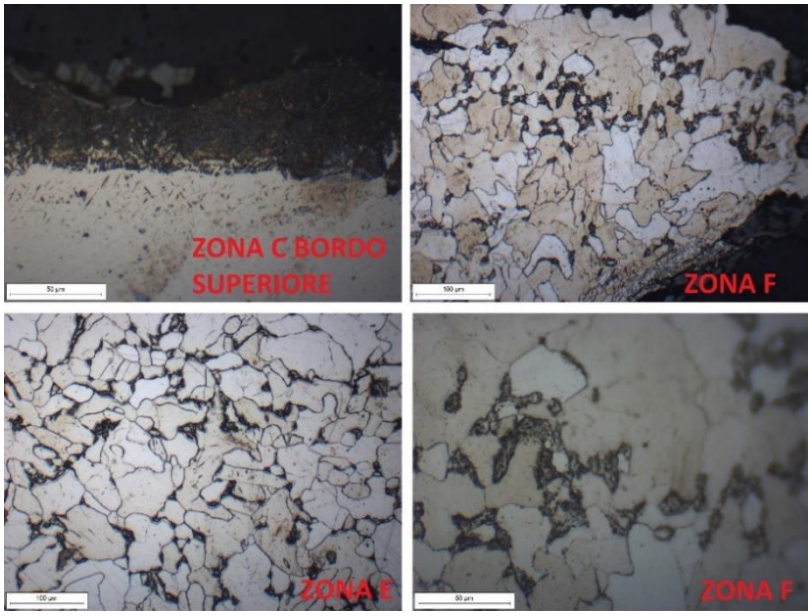


Figura 117 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital, Micrografie aggiuntive nelle altre zone. In alto si osserva lo strato cementato, nelle altre zone si osservano tracce di perlite a grano fine.

Analisi al SEM

Si completa lo studio della piastra attraverso l'analisi al microscopio elettronico a scansione nelle diverse zone.

Zona B - C (Grano grosso)

Si riportano in figura 118 le fotografie realizzate al SEM nella zona a grano grosso B - C rispettivamente con ingrandimenti di 1k x, 5k x.

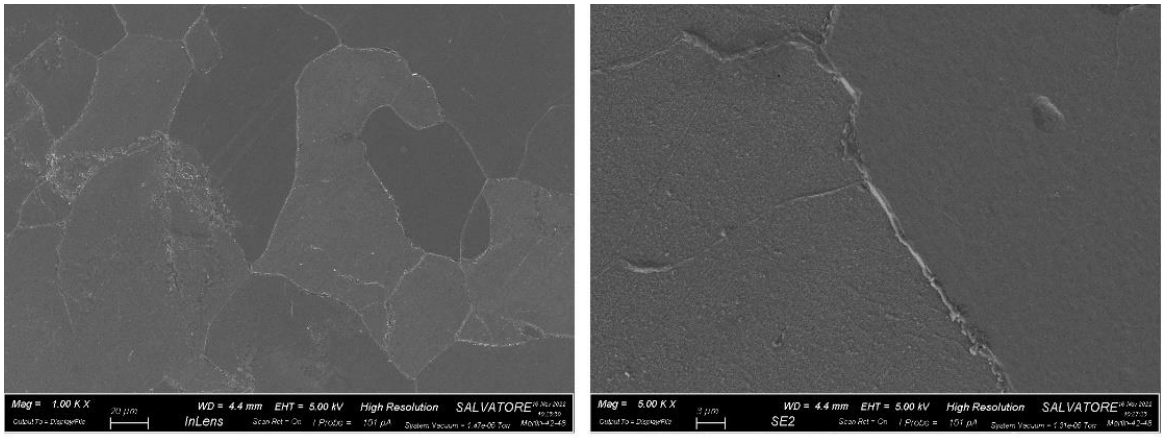


Figura 118 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital. Analisi SEM della zona B-C. microstruttura ferritica a grano grosso.

Zona B - E (Grano fine)

Si riportano in figura 119 le fotografie realizzate al SEM nella zona a grano grosso B - E rispettivamente con ingrandimenti di 1k x, 5k x, 20k x.

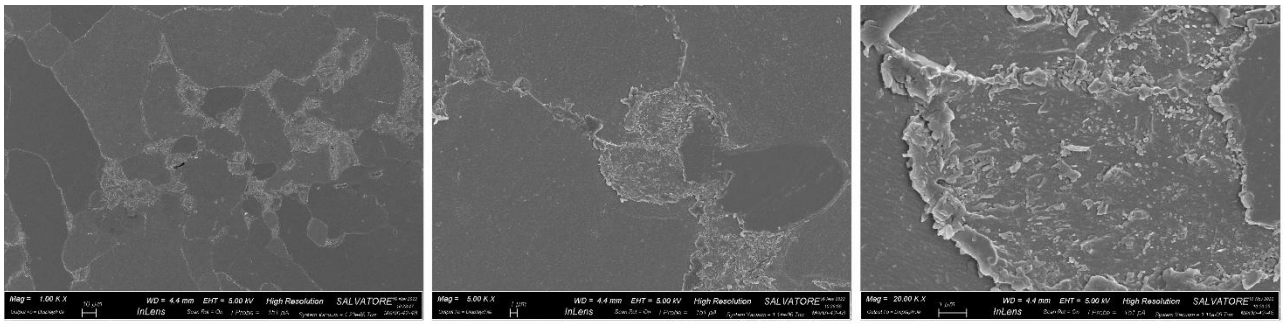


Figura 119 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital. Analisi SEM della zona B-E. Microstruttura di ferrite-perlite a grano fine.

In questo secondo gruppo di micrografie è possibile osservare una struttura costituita da ferrite e perlite. Si procede ora con l'analisi EDS nella zona B – E a grano fine.

Analisi EDS nella zona B – E a grano fine

Si effettua l'analisi EDS per evidenziare le differenze in termini di tenore di carbonio locale in figura 120. I risultati riportati in termini di spettri nei grafici 3 e 4 mostrano che lo spettro 2, rilevato in corrispondenza di carburi, presenta un maggior tenore di carbonio rispetto agli spettri 1 e 3 corrispondenti rispettivamente alla matrice ferritica e ad una zona visibilmente a tenore di carbonio inferiore.

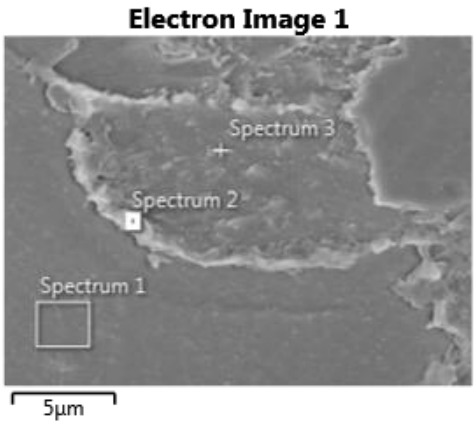


Figura 120 Analisi EDS

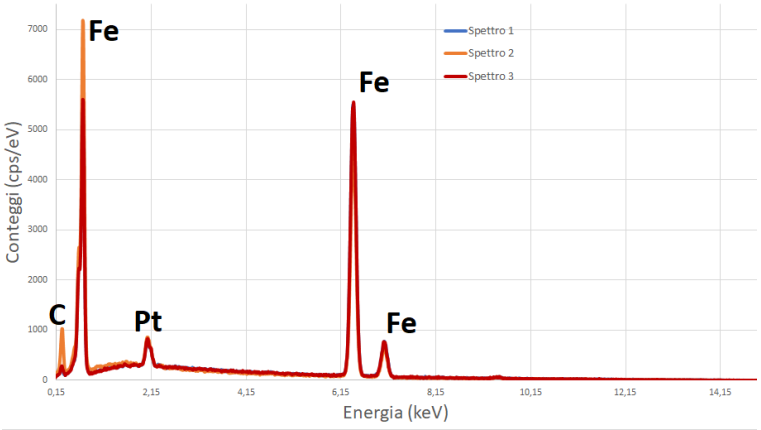


Grafico 3 Spettro EDS completo

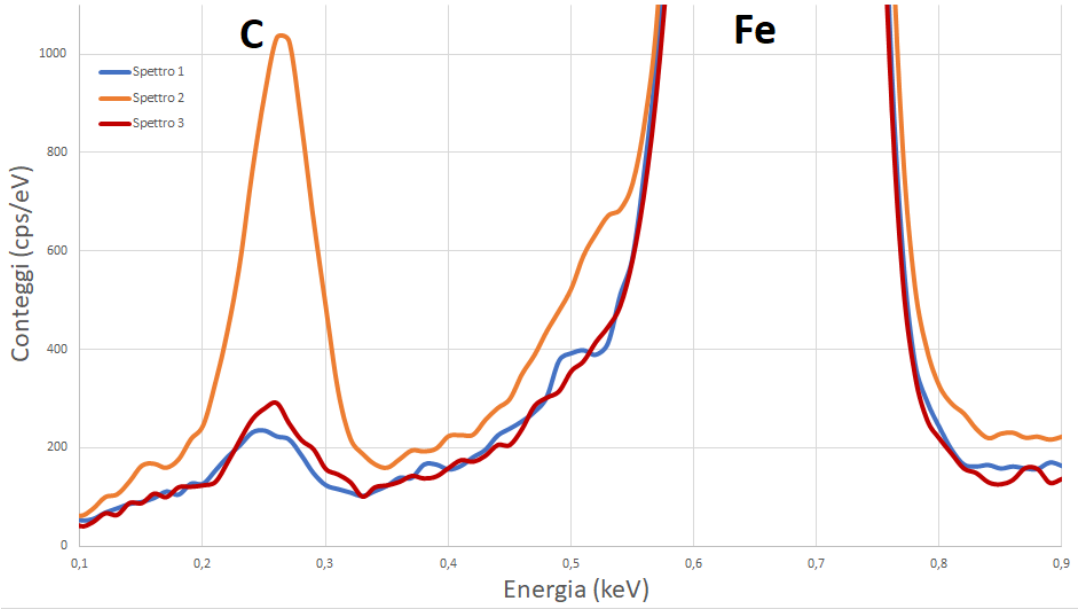


Grafico 4 Spettro EDS, ingrandimento sul picco del carbonio

Analisi al SEM nella zona del foro filettato B

Si riportano in figura 121 le fotografie realizzate al SEM nella zona corrispondente al foro filettato rispettivamente con ingrandimenti di 100x, 1k x, 5k x, 20k x.

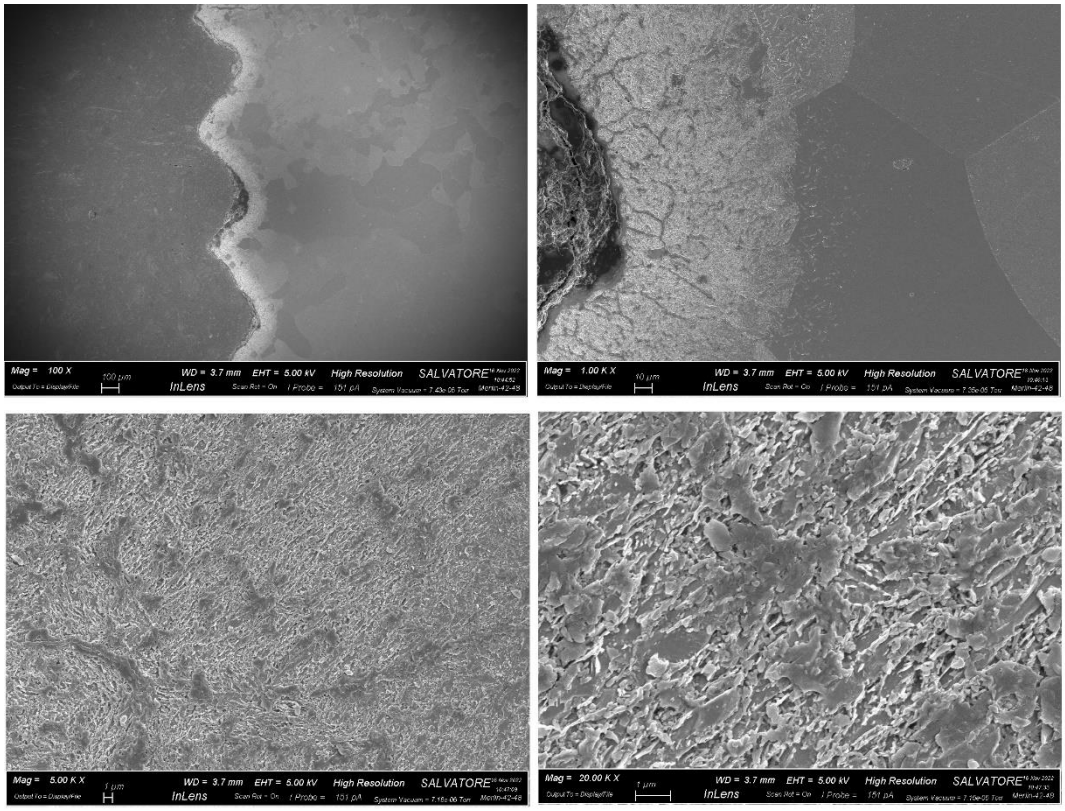


Figura 121 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital. Analisi SEM del foro filettato, ingrandimenti crescenti. Si evidenzia la struttura perlitica dello strato cementato.

In questa zona, come precedentemente evidenziato nel paragrafo dell'analisi metallografica, è presente un sottile strato di perlite probabilmente dovuto ad una cementazione del manufatto. Si effettua l'analisi EDS per confermare tale ipotesi in figura 122 e si riportano i risultati nei grafici 5 e 6.

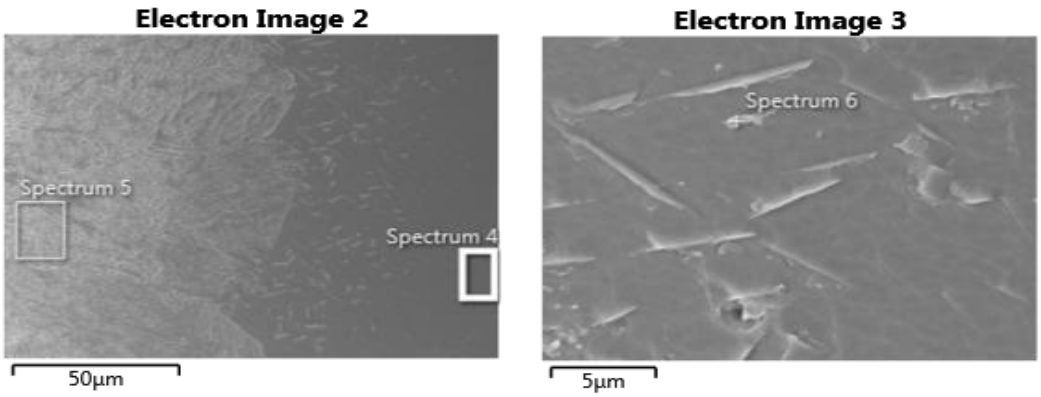


Figura 122 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital. Analisi EDS dello strato cementato. Lo spettro 5 si riferisce alla zona di struttura perlitica, lo spettro 6 alla zona di diffusione del carbonio con carburi precipitati, lo spettro 4 alla zona ferrtica esterna alla cementazione.

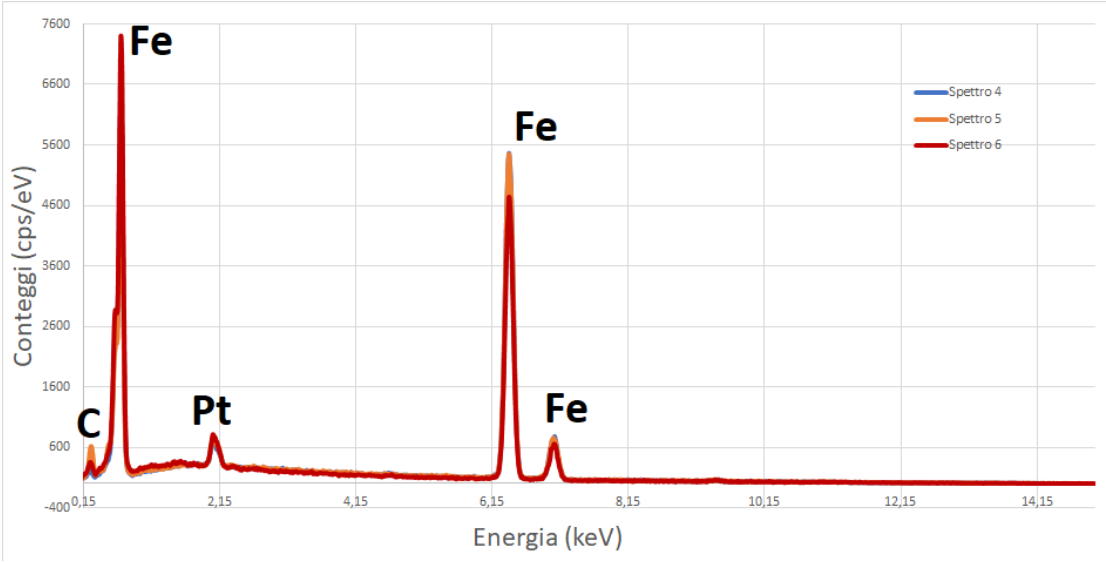


Grafico 5 Spettro analisi EDS completo

L'analisi EDS condotta sullo strato cementato mostra un aumento del tenore di carbonio confermando l'ipotesi di cementazione locale e di struttura perlitica. È stata successivamente condotta un'ulteriore analisi EDS (spettro 6) per determinare qualitativamente il tenore di C di uno dei carburi aghiformi presenti nello strato intermedio tra lo spettro 4 e 5.

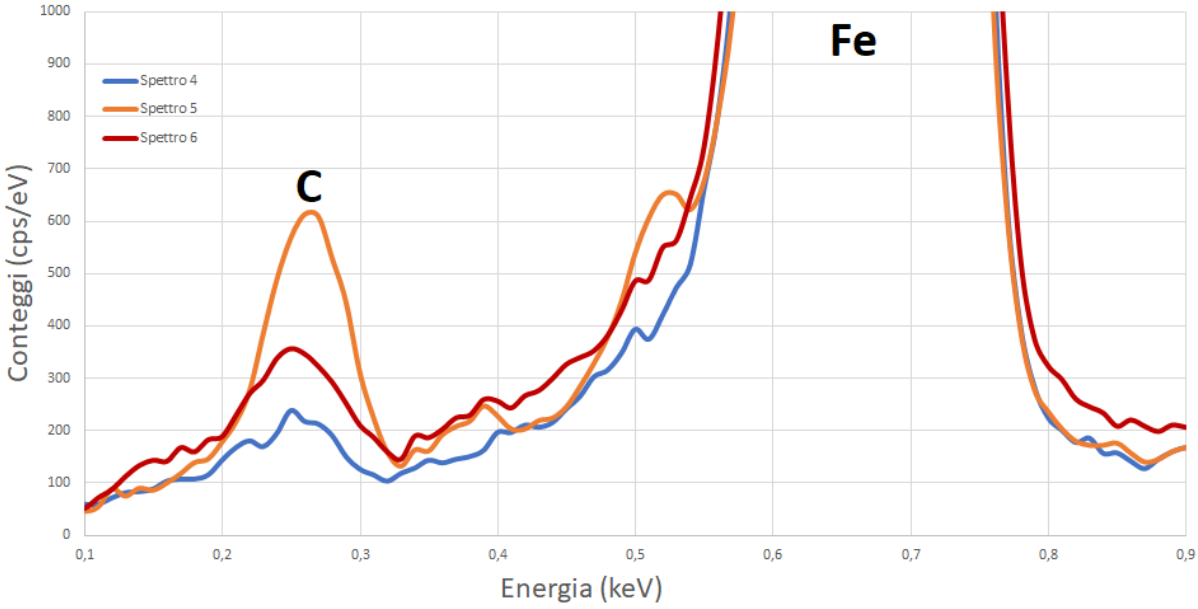


Grafico 6 Spettro EDS, ingrandimento sul picco del carbonio. Si osserva che lo spettro 5, corrispondente alla struttura perlitica, presenta il maggior tenore di carbonio.

Analisi SEM di un'inclusione presente nel bordo F

Per completare l'analisi si indaga la natura chimica di un'inclusione presente nel bordo F mostrata in figura 123, con diversi ingrandimenti, e successivamente si riporta l'analisi EDS (figura 124 e tabella 32).

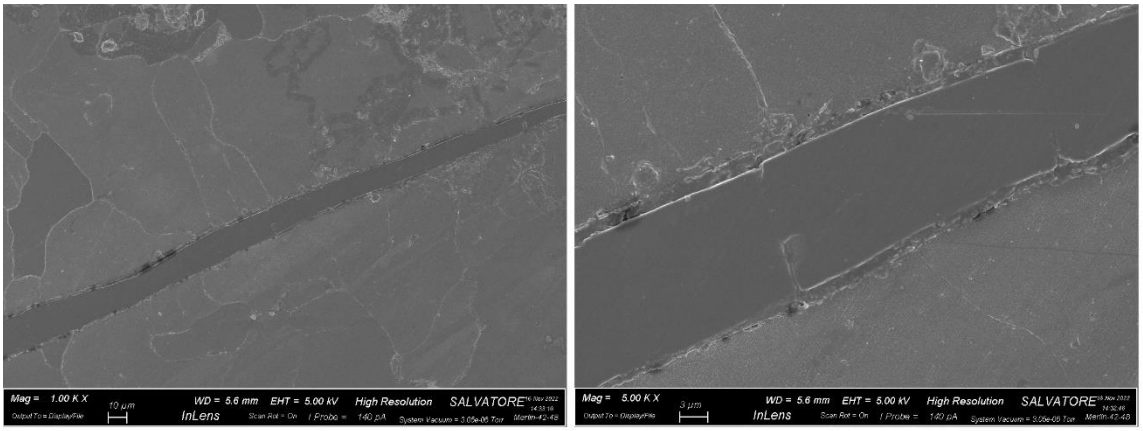


Figura 123 Piastra, sezione metallografica attaccata con Nital. Analisi SEM su un'inclusione di scoria.

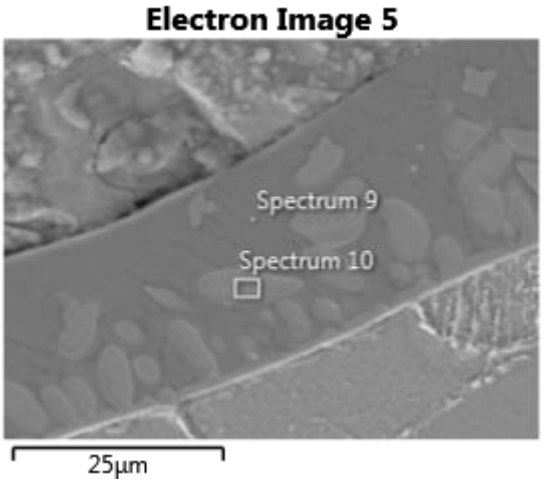


Figura 124 Analisi EDS di un'inclusione di scoria

Tabella 32 Analisi EDS, percentuali in peso

Elemento	Spettro 9	Spettro 10
C	20,51	7,44
O	35,4	25,24
Na	0,44	0
Mg	0,64	0
Al	1,73	0
Si	11,16	0
K	0,99	0
Ca	2,81	0
Fe	26,32	67,33

I risultati mostrano che le due fasi visibili all'interno dell'inclusione hanno natura chimica differente: la fase che appare chiara, corrispondente allo spettro 10, è in realtà ossido di ferro, mentre la fase più scura è una miscela di vari elementi principalmente ossigeno, carbonio, silicio e ferro. Per i motivi discussi in precedenza, in entrambe le analisi le percentuali di carbonio sono probabilmente sovrastimate e dunque da ritenersi inesatte.

Prova di Microdurezza Vickers

Si conclude l'analisi microstrutturale eseguendo una serie di prove di microdurezza condotte nella zona B e tali da determinare la durezza delle diverse strutture presenti. Si procede infatti realizzando diverse prove per determinare la durezza della perlite, della zona in cui si hanno carburi dispersi sotto forma di precipitati e della zona interna costituita da ferrite. I risultati delle prove vengono riportati in tabella 33.

Tabella 33 Prove di durezza Vickers sulla piastra

	HV Media	Dev std	HV Singole misure					
Perlite	**304,1**	**22,7**	288,8	317,6	309,5	275,9	328,6	
Zona di transizione	**195,2**	**41,9**	140,5	213,7	208,6	270,2	161,9	176,2
Ferrite	**100,7**	**4,6**	95,1	98,3	101,9	107,5		

Dalla tabella dei risultati è possibile osservare che la durezza media della perlite risulta essere di 304,1 HV, la durezza della zona dei precipitati risulta essere di 195,2 HV e infine la durezza della ferrite risulta essere di 100,7 HV. La deviazione standard calcolata mostra che la dispersione maggiore dei dati si ottiene nella zona dei precipitati. Questo è dovuto principalmente a due cause concomitanti. In primo luogo, è doveroso ricordare che si sta analizzando un componente realizzato tre secoli fa le cui proprietà sono fortemente variabili da punto a punto, pertanto le misure effettuate sono caratterizzate da una variabilità intrinseca nelle caratteristiche del manufatto. Inoltre, il piccolo spessore della zona dei precipitati unito ad alcuni errori di centraggio presenti nel durometro utilizzato hanno determinato una maggior difficoltà nel posizionare correttamente il penetratore nel luogo desiderato e hanno contribuito ad ottenere una maggior dispersione dei risultati.

Si riportano infine alcune fotografie delle impronte nelle diverse zone in figura 125:

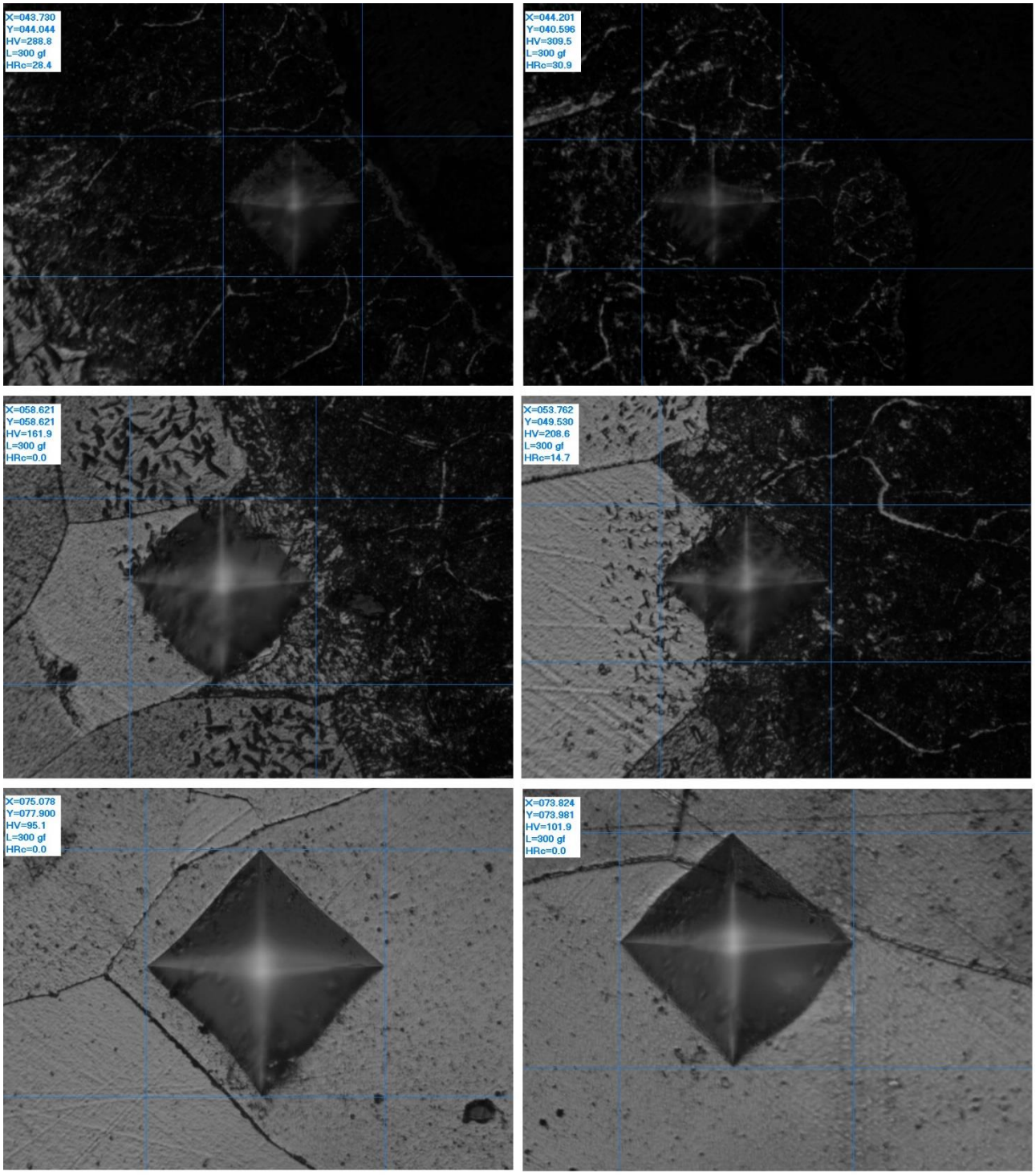


Figura 125 Impronte prova Vickers nella Piastra. In alto si hanno le impronte realizzate nella perlite, in mezzo le impronte nella zona dei precipitati e in basso le impronte nella zona della ferrite.

Vite molla dello scatto

Come precedentemente precisato nel capitolo dedicato ai campioni esaminati, si procede ad analizzare un secondo componente del meccanismo sparo di un fucile del XVIII secolo: la vite della molla dello scatto. Tale componente è stato analizzato in un lavoro precedente [17] in cui, dalle osservazioni al microscopio ottico in seguito all'attacco metallografico al Nital, è emersa la struttura fantasma causata dall'alto tenore di fosforo insito nel campione. A causa delle dimensioni limitate del componente, di cui si riporta un'immagine in figura 126, non è stato possibile effettuarne l'analisi chimica; pertanto, l'unico metodo per determinare la distribuzione qualitativa del fosforo è l'analisi metallografica mediante l'attacco chimico con il reggente di Oberhoffer associata alla prova di microdurezza Vickers in seguito a quest'ultimo.

Figura 126 Dimensioni e scansione della Vite della molla dello scatto [17]. Si precisa che le lettere indicate sulla superficie della campione nella scansione sono irrilevanti in questa trattazione ed erano utili per le precedenti analisi condotte su questo campione in altre pubblicazioni [17].

Analisi microscopica con attacco metallografico

Attacco al Nital

Si riportano per completezza le metallografie effettuate nel precedente lavoro di analisi di questo manufatto [17] in figura 127. Dall'analisi ottica si osserva la microstruttura fantasma in seguito all'attacco al Nital.

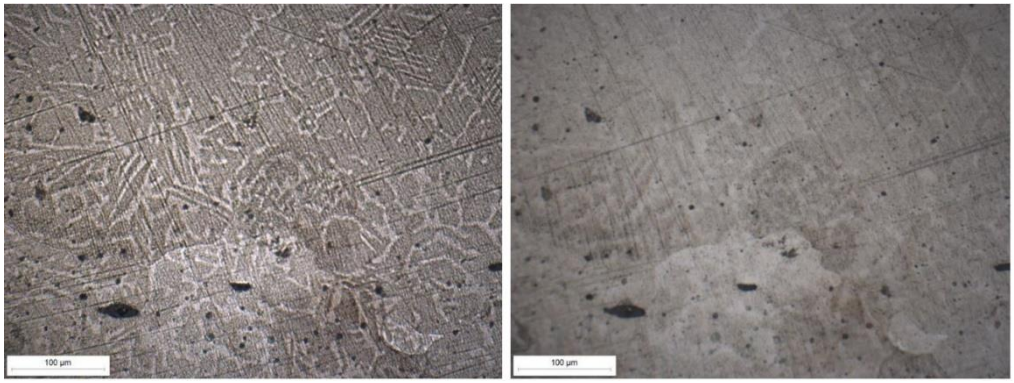


Figura 127 Microstruttura fantasma ottenuta in seguito all'attacco al Nital [17]

Attacco con reagente di Oberhoffer

Dopo aver ripreparato il campione, precedentemente mostrato in figura 126, si procede con l'attacco chimico mediante il reagente di Oberhoffer riportando di seguito le micrografie ottenute in figura 128. Non si riporta la scansione del campione poiché non presenta informazioni significative.

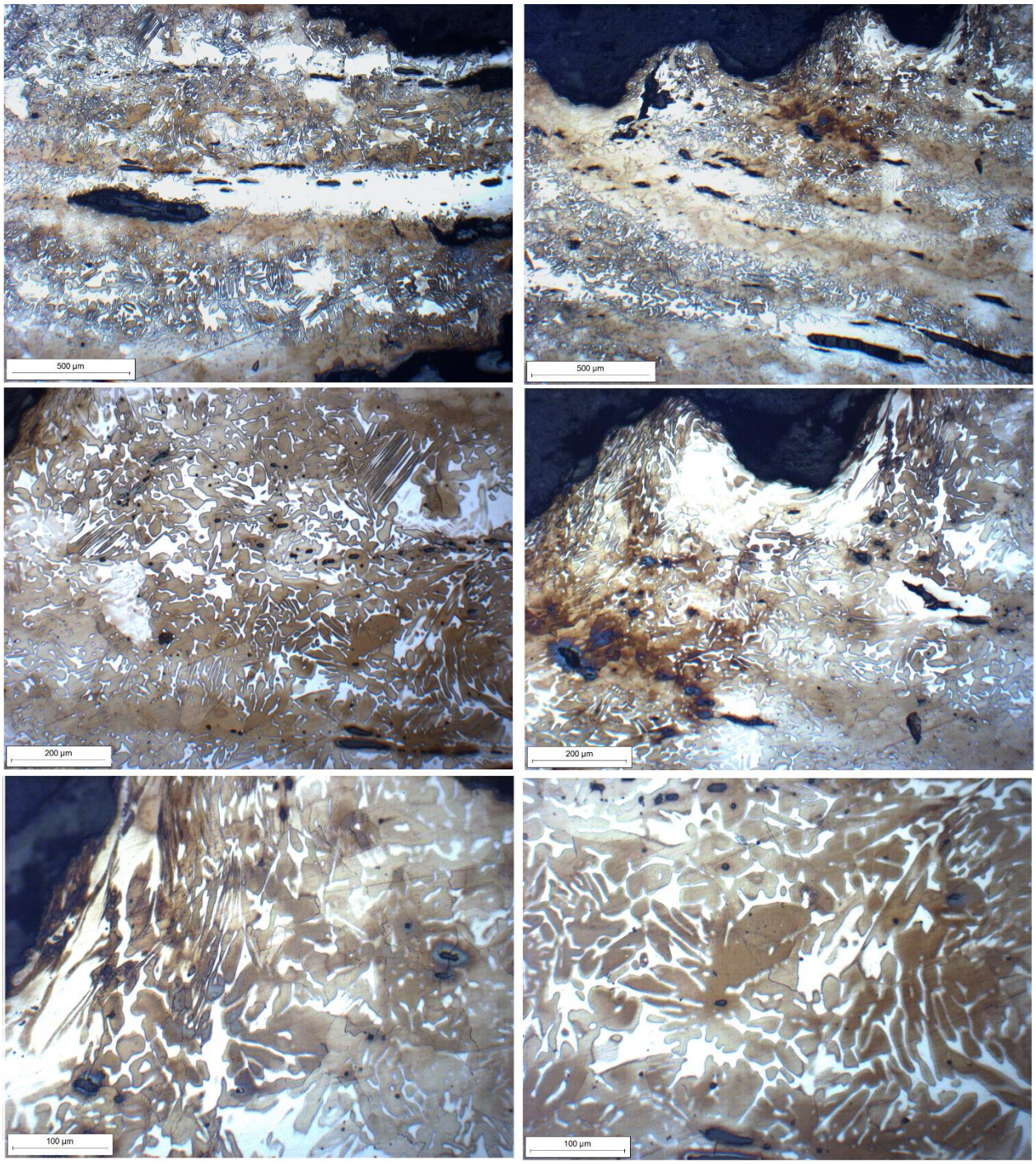


Figura 128 Vite della molla dello scatto, sezione metallografica attaccata con Oberhoffer, ingrandimenti crescenti. Struttura fantasma del fosforo.

Dalle micrografie visibili in figura soprastante è possibile affermare che l'attacco chimico è riuscito e il campione risulta omogeneamente attaccato; pertanto, si conferma la presenza del fosforo nel manufatto precedentemente intuita con il semplice attacco al Nital. La struttura fantasma è infatti ben visibile in tutto il campione ed è interessante osservare come questa sia deformata in prossimità della zona filettata. Tale caratteristica testimonia che la filettatura venne probabilmente ottenuta per deformazione plastica.

Si fanno inoltre notare le numerose inclusioni di scoria atte a confermare ulteriormente l'antichità del manufatto in esame.

Infine, attraverso le micrografie ad alto ingrandimento (figura 129) è possibile osservare la sovrapposizione della struttura fantasma e della microstruttura effettivamente presente e delimitata dai bordi di grano. Le due strutture non coincidono e infatti la prima identifica la microsegregazione del fosforo, mentre la seconda identifica la forma e la dimensione dei cristalli di ferrite.

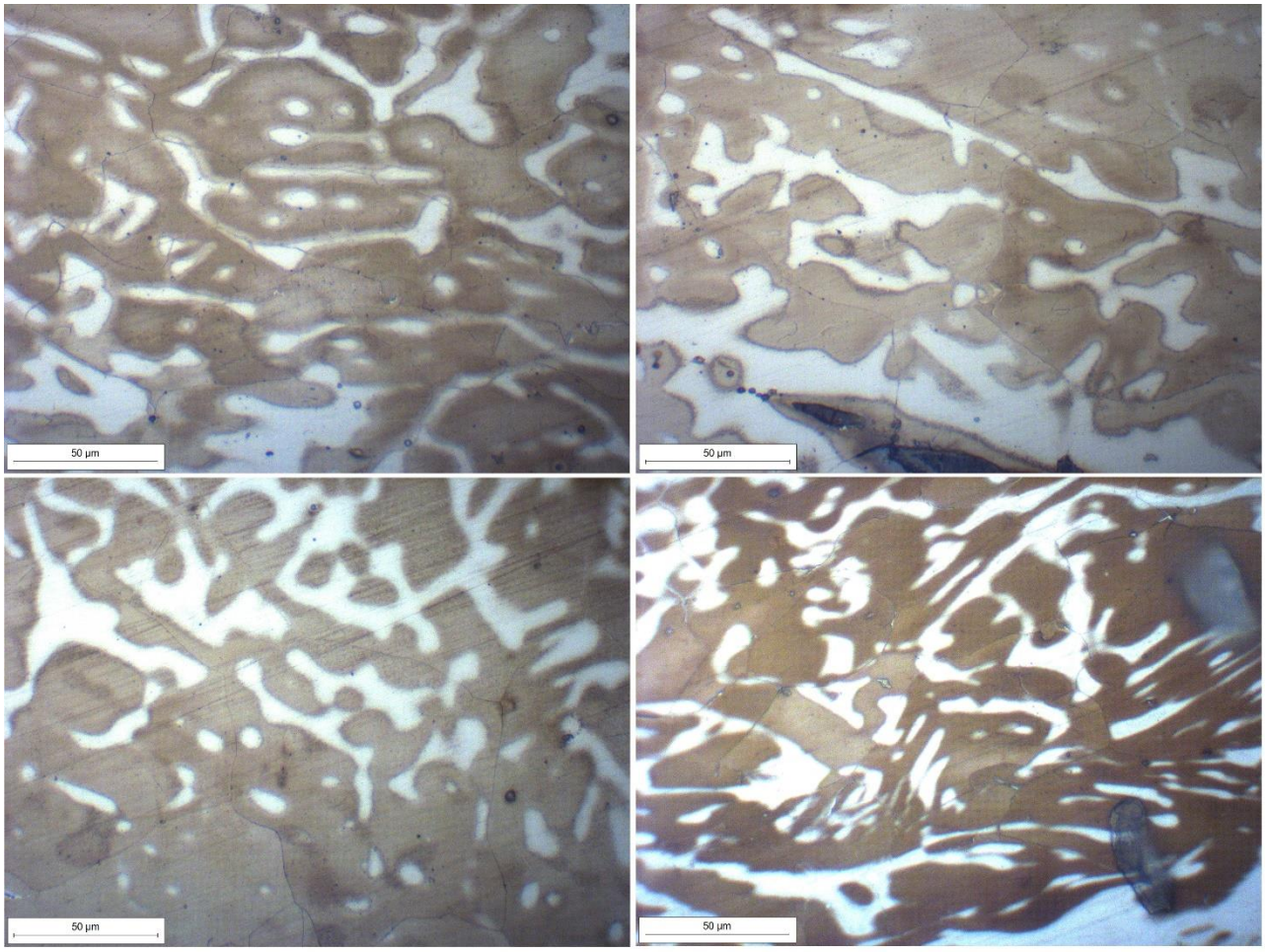


Figura 129 Vite della molla dello scatto, sezione metallografica attaccata con Oberhoffer. Sovrapposizione ben visibile tra struttura fantasma e bordi di grano di ferrite.

Prova di microdurezza Vickers

Dopo aver eseguito l'attacco metallografico con reagente di Oberhoffer si è proceduto eseguendo una serie di prove di microdurezza. Si riportano dunque i risultati delle prove effettuate (300 grammi di carico) in tabella 34. Si calcolano infine i valori medi e la deviazione standard:

Tabella 34 Prove Vickers in seguito ad Oberhoffer

Misura	HV Media	Dev std	HV Singole misure				
Zona chiara ricca in fosforo	**199,9**	**14,8**	208,6	190,8	202,4	198,2	183,3
			188,1	179,7	205,4	217	225,3
Zona scura povera in fosforo	**162,9**	**6,8**	164,5	156,4	151,6	169	161,5
			168,1	169			
Complessiva	**184,6**	**22,2**					

Anche in questo campione, sulla base dei risultati ottenuti, si conferma il corretto funzionamento del reagente di Oberhoffer nel rilevare la presenza del fosforo poiché le zone chiare risultano più dure delle zone scure. Si riportano per completezza un esempio delle micrografie delle impronte in figura 130.

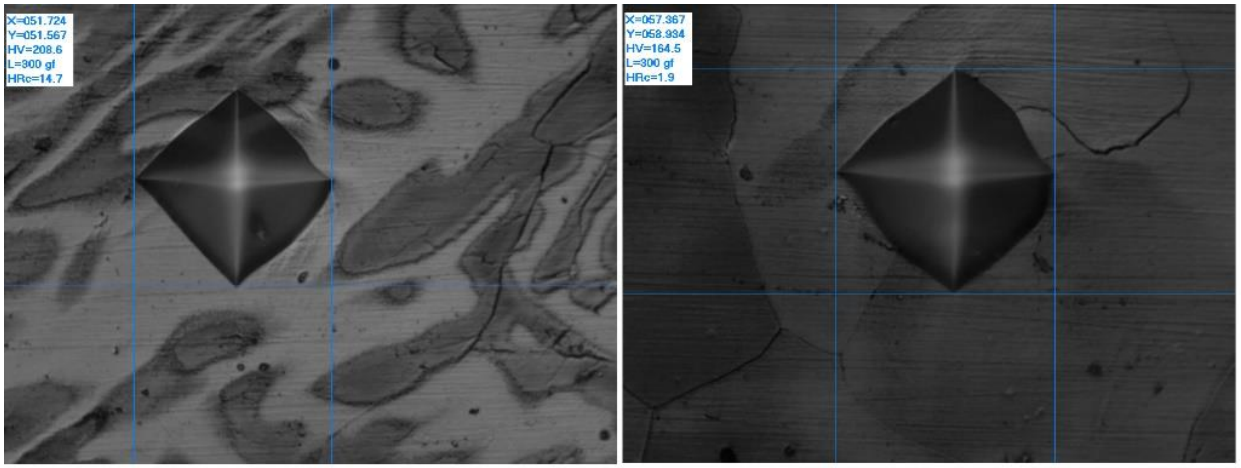


Figura 130 Impronte Vickers in seguito al reagente di Oberhoffer. A sinistra è visibile l'impronta nella zona chiara ad alto contenuto di fosforo (durezza maggiore), a destra l'impronta lasciata nella zona scura a basso contenuto di fosforo (durezza minore)

Discussione dei risultati e confronti

In questo capitolo della trattazione, alla luce delle numerose analisi sperimentali condotte, vengono riassunti ed interpretati i principali risultati ottenuti, ipotizzando i metodi di produzione effettivamente utilizzati per la realizzazione dei manufatti in esame. Inoltre, vengono proposti i confronti tra i manufatti simili appartenenti alle diverse famiglie analizzate.

Confronto tra il chiodo CH A e il chiodo CH B

Si procede in questa sezione ad analizzare il confronto tra il *chiodo CH A* e il *chiodo CH B*. Tale analisi ha lo scopo di mostrare come due manufatti apparentemente simili, poiché prodotti in un contesto storico e geografico simile, abbiano caratteristiche in termini di composizione chimica, microstruttura e microdurezza molto differenti.

Tabella 35 Confronto tra l'analisi chimica del Chiodo CH A e CH B

Misura	Chiodo CH A	Chiodo CH B
C	≤ 0,001	≈ 0,18
Si	0,21	0,065
Mn	0,095	0,012
P	0,24	0,027
S	0,048	< 0,001
Cr	0,013	0,012
Ni	0,034	0,028
Al	0,012	0,004
Cu	0,036	0,096
Co	0,0072	0,003
Nb	0,011	0,010
Ti	0,0092	0,004
W	0,0059	0,013

Per iniziare il confronto si riporta in tabella 35 la composizione chimica media di entrambi i chiodi, considerando i soli elementi di interesse. Dall'analisi dei risultati si evidenziano i seguenti aspetti:

- Il tenore di carbonio appare maggiore nel *chiodo CH B* rispetto al *chiodo CH A*. Tale differenza è inoltre evidente confrontando le micrografie, infatti nel *chiodo CH A* si ha quasi assenza di perlite, eccetto che in una zona molto limitata, mentre in diverse zone del *chiodo CH B* è abbondantemente presente una struttura ferritica-perlitica testimoniante il maggior tenore di carbonio nel materiale.
- Un secondo elemento su cui è interessante effettuare un confronto è il fosforo. Il *chiodo CH A* ha infatti una percentuale di fosforo 10 volte superiore rispetto al *chiodo CH B*. Questa alta percentuale di fosforo, assieme ad un maggior numero di inclusioni visibili nelle metallografie, potrebbero significare che il primo chiodo analizzato sia stato prodotto con materie prime diverse e/o con tecniche di lavorazione diverse.

- Osservando inoltre i principali elementi chimici sempre presenti negli acciai quali silicio, manganese e zolfo (elemento inquinante), è possibile notare che il *chiodo CH A* abbia una percentuale maggiore di quest'ultimi. Una possibile causa è da ricercare nei minerali utilizzati per la produzione del chiodo poiché è improbabile che il processo produttivo abbia determinato una variazione sensibile del tenore di questi elementi. È inoltre interessante osservare che il *chiodo CH B* abbia una percentuale di elementi inquinanti, quali fosforo e zolfo, relativamente bassa e comparabile con gli acciai moderni.

Per proseguire nel confronto tra i due manufatti si analizzano i risultati delle analisi metallografiche evidenziando che:

- Il *chiodo CH A* mostra un maggior numero di inclusioni rispetto al *chiodo CH B*, infatti la percentuale di inclusioni presenti è in media rispettivamente del 5,7% e dello 0,6%.
- Il *chiodo CH A* è caratterizzato da una microstruttura ferritica con una dimensione del grano variabile a seconda della zona di analisi. Tali variazioni possono essere causate da una differente composizione chimica e dal processo produttivo. Variazioni simili vengono osservate nel *chiodo CH B*, tuttavia in questo manufatto è abbondantemente presente perlite a grano fine.
- L'attacco con reagente di Oberhoffer mostra la presenza della struttura fantasma esclusivamente nel *chiodo CH A* causata dall'elevato tenore di fosforo, mentre il *chiodo CH B* non presenta alcun effetto di questo tipo a causa del ridotto tenore di fosforo.

Si conclude il confronto analizzando i risultati delle prove di microdurezza Vickers:

- Per il *chiodo CH A* è stato determinato un valore medio complessivo di durezza pari a 155,6 HV, mentre per il *chiodo CH B* si è ottenuto un valore pari a 132,8 HV. La maggiore durezza riscontrata nel primo chiodo analizzato è probabilmente causata dalla presenza di elementi chimici, primo fra tutti il fosforo, che, generando un rafforzamento per soluzione solida, determinano un aumento di durezza.

Confronto tra il chiodo CH 01 e il chiodo CH 07

Si procede in questa sezione ad analizzare il confronto tra il *chiodo CH 01* e il *chiodo CH 07*. Poiché questi campioni erano stati analizzati in precedenti lavori il confronto verterà principalmente sull'analisi chimica e microstrutturale in seguito al reagente di Oberhoffer.

Come nel caso precedente, si procede confrontando la composizione chimica, riportata in tabella 36, dei due manufatti considerando i soli elementi di interesse.

Tabella 36 Confronto tra l'analisi chimica del Chiodo CH 01 e CH 07

Misura	Chiodo CH 01	Chiodo CH 07
C	0,05	< 0,001
Si	0,63	0,17
Mn	0,14	0,024
P	0,46	0,76
S	0,1	0,051
Cr	0,012	0,057
Mo	0,005	0,011
Ni	0,016	0,029
Al	0,047	0,016
Cu	0,058	0,015
Co	0,005	0,007
Nb	0,011	0,014
Ti	0,026	0,009
V	0,038	0,010
W	0,11	0,16

Dall'analisi dei risultati si evidenziano i seguenti aspetti:

- Il tenore di carbonio risulta essere più di 10 volte nel *chiodo CH 01* rispetto al *chiodo CH 07*.
- Un secondo elemento su cui è interessante effettuare un confronto è il fosforo. Entrambi i manufatti hanno infatti alte percentuali di fosforo tali da essere considerati ferri fosforici, in particolare il *chiodo CH 07* ha un tenore di fosforo superiore allo 0,7%.
- Osservando inoltre i principali elementi chimici sempre presenti negli acciai quali silicio, manganese e zolfo è possibile notare che il *chiodo CH 01* abbia una percentuale maggiore di quest'ultimi rispetto al *chiodo CH 07*. Questa differenza è probabilmente dovuta alla diversa zona di origine dei minerali utilizzati per la produzione dei chiodi.

Per proseguire nel confronto tra i due manufatti si analizzano i risultati delle analisi metallografiche condotte con reagente di Oberhoffer. In questo caso non avendo a disposizione le analisi ottiche senza attacco metallografico non è stato possibile effettuare il calcolato dell'area percentuale occupata dalle inclusioni di scoria, e dunque non è possibile fare un confronto quantitativo. Tuttavia, confrontando le analisi metallografiche disponibili è possibile affermare, in modo qualitativo, che in

entrambi i manufatti sono presenti numerose inclusioni, allungate nella direzione di laminazione, e che confermano l'antichità dei chiodi.

Dall'analisi metallografica con reagente di Oberhoffer si evidenzia la presenza della struttura fantasma causata dall'elevato tenore di fosforo in entrambi i chiodi.

Si conclude il confronto analizzando i risultati delle prove di microdurezza Vickers:

- Per il *chiodo CH 01* è stato determinato un valore medio complessivo di durezza pari a 166,0 HV mentre per il *chiodo CH 07* si è ottenuto un valore pari a 180,1 HV. La maggiore durezza riscontrata nel secondo chiodo analizzato è da attribuire al contenuto maggiore di fosforo. Infatti, confrontando i risultati delle prove di durezza nelle zone chiare ricche di fosforo si osserva per il *chiodo CH 07* un valore di 226,2 HV, mentre per *chiodo CH 01* un valore inferiore e pari a 177,2 HV.

Complessivamente, dall'analisi dei risultati è ragionevole suppore che entrambi i manufatti siano stati prodotti con metodo diretto, data la presenza di numerose inclusioni e difetti. Inoltre, le sezioni di entrambi i chiodi sono quadrate, e non circolari; questo è un ulteriore segno dell'antichità dei manufatti e della probabilità maggiore che siano stati prodotti con il metodo più antico di produzione del ferro battuto, appunto il metodo diretto.

Confronto dei due componenti del meccanismo di accensione del fucile

A differenza dei due precedenti gruppi di manufatti in cui è stato possibile effettuare un confronto tra gli oggetti, poiché molto simili tra loro; in questo caso non è possibile confrontare la *vite della molla dello scatto* e la *piastra* poiché, nonostante facciano parte dello stesso meccanismo, sono componenti completamente differenti. Inoltre, per la *vite* sono disponibili solamente l'analisi metallografica e la prova di durezza, mentre per la *piastra* sono disponibili anche le analisi chimiche e le analisi al microscopio elettronico; pertanto, non sarebbe possibile effettuare un vero confronto tra i due. Si procede perciò a comparare le sole micrografie in modo da poter quanto meno evidenziare gli aspetti comuni e le differenze in termini di microstruttura e durezza.

Dall'analisi dei risultati si evidenziano i seguenti aspetti:

- In primo luogo, è possibile notare che entrambi i manufatti risultano caratterizzati da un piccolo numero di inclusioni, se paragonati ai chiodi precedenti, atti ad indicare che

manufatti di tipo militare necessitavano appunto di una migliore tecnica di lavorazione rispetto a semplici chiodi.

- Dall'analisi della microstruttura risulta invece evidente che entrambi i manufatti siano costituiti da ferrite, e dunque siano caratterizzati da un basso tenore di carbonio. Tuttavia, nella *piastra* è presente uno strato di perlite che indica un successivo trattamento di cementazione in cassetta, come precedentemente osservato. Al contrario, nella *vite* invece non si evidenziano tracce di strutture diverse dalla ferrite.
- La differenza maggiore tra i due manufatti è però dovuta alla presenza del fosforo. Infatti, seppur i due componenti furono prodotti nello stesso periodo, il tenore di fosforo tra i due è nettamente differente. La piastra presenta un tenore di fosforo comparabile con quello degli acciai moderni (0,035%) testimoniante di una migliore tecnica di lavorazione rispetto la vite. Al contrario, nella vite non è possibile stabilire quantitativamente il tenore di fosforo, tuttavia l'attacco con reagente di Oberhoffer ha mostrato segni di struttura fantasma omogeneamente distribuita in tutto il campione e testimoniante dell'alta percentuale di fosforo diffusa nel manufatto. Questo porta a dedurre che la vite, data la semplicità del compito che doveva assolvere, unicamente di fissaggio, fu prodotta con materiali e tecniche di lavorazione più economiche, oppure fu sostituita in seguito, oppure importata da un altro contesto geografico.
- L'ultimo confronto tra i due manufatti è in termini di durezza. La piastra risulta caratterizzata da un valore di durezza nella ferrite pari a 100,7 HV, mentre la vite è caratterizzata da una durezza complessiva di 184,6 HV. Questa maggior durezza è probabilmente da ricercare nella presenza del fosforo.

Conclusioni

Come precisato nell'introduzione, questo lavoro si articola in una più ampia ricerca in ambito archeometallurgico il cui scopo è quello di indagare le proprietà di manufatti in ferro antichi. In questo particolare elaborato sono state effettuate analisi su diversi oggetti destinati all'uso civile e militare al fine di comprenderne le proprietà e i processi produttivi adottati per realizzarli ponendo inoltre particolare attenzione sul ruolo del fosforo. Questo elaborato ha inoltre effettuato nuove prove sperimentali su alcuni manufatti analizzati in precedenti lavori, portando dunque avanti l'attività di ricerca in tal senso.

Questa tesi vuole inoltre essere un documento in cui vengono riassunte differenti tecniche di analisi sperimentale, per poter indagare le proprietà di un manufatto in ferro, chiarendone i limiti e i vantaggi, in modo da consentire ad un futuro ricercatore di scegliere la migliore tecnica di indagine in base alle proprie esigenze e alla disponibilità di apparecchiature. Basti pensare ai diversi metodi utilizzati per la ricerca del fosforo. Diverse possono essere le tecniche effettuate: l'analisi chimica al quantometro o l'analisi EDS forniscono infatti risultati puntuali e quantitativi in termini di percentuali di fosforo, tuttavia necessitano di apparecchiature costose e non riescono a fornire facilmente una visione su larga scala. Al contrario, l'analisi metallografica con reagente di Oberhoffer permette in breve tempo e in modo economico di avere un'idea della distribuzione del fosforo all'interno del manufatto, pur perdendo le informazioni in termini quantitativi.

Si conclude suggerendo un possibile approfondimento sulle tecniche di metallografia a colori e sull'interpretazione dei risultati che queste forniscono, poiché anche in letteratura diversi articoli ne citano l'efficacia.

Bibliografia e sitografia

[1] Vagn Fabritius. Iron and steel in ancient times. Vol. 29. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, 2005

[2] Angelo Paiano, Analisi Metallurgica di punte di dardi da balestra in epoca medievale, tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2021.

[3] Riccardo Silva, Analisi metallurgica di canne di archibugio del XVII secolo, tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2021.

[4] https://metalcastinginstitute.com/iron-history/

[5] Matteis, P., and G. Scavino. "Mechanical performance of historical wrought iron rods." Archaeometry 61.5 (2019): 1053-1065

[6] Piemonti, Alan, et al. "Use of iron and steel slags in concrete: state of the art and future perspectives." *Sustainability* 13.2 (2021): 556.

[7] Di Gennaro Cataldo, Chiappetta Anna Luisa, Chillemi Antonino, Nuovo Corso Di Tecnologia Meccanica 2, HOEPLI, Milano, 2012

[8] Di Gennaro Cataldo, Chiappetta Anna Luisa, Chillemi Antonino, Nuovo Corso Di Tecnologia Meccanica 1, HOEPLI, Milano, 2012

[9] William Callister, David G. Rethwisch, Scienza e ingegneria dei materiali, EdiSES, Napoli, 2017

[10] Neff, Delphine, and Philippe Dillmann. "Phosphorus localisation and quantification in archaeological iron artefacts by micro-PIXE analyses." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 181.1-4 (2001): 675- 680.

[11] Thiele, Ádám, and Jiří Hošek. "Estimation of phosphorus content in archaeological iron objects by means of optical metallography and hardness measurements." Acta Polytechnica Hungarica 12.4 (2015): 113-126

[12] Trivedi, S., and P. Gupta. "Effect of phosphorus addition in steel: processed through cast route and powder metallurgy route." J Mechatron Machine Design Manuf 1 (2019): 24-28.

[13] Piccardo, P., et al. "Detecting non-uniform phosphorus distribution in ancient Indian iron by colour metallography." Current Science (2004): 650-653

[14] Vander Voort, George F. "Color metallography." Microscopy Today 13.6 (2005): 22-27.

[15] https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico_a_scansione

[16] Angelini, Bianco, et al. "In-situ polymerization for consolidation and protection of iron artifacts", atti del 1st Int. Congress on Science and Technology for the safeguard of cultural heritage in the Mediterranean basin, Catania, 1995, pp 759-762

[17] Alessandro Chiofalo, Analisi metallurgica di un meccanismo di sparo del XVIII secolo, tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2022.

[18] Buchwald, Vagn Fabritius, and Helle Wivel. "Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects." Materials characterization 40.2 (1998): 73-96

[19] N. Rimondotto, Analisi metallurgica di chiodi medioevali, tesi di laurea triennale, Politecnico di Torino, 2022.