

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Effetto di addolcimento termico e ciclico in un acciaio per
lavorazioni a caldo**



Relatore:

Prof. Daniele Ugues

Co-relatore:

Ing. Federico Simone Gobber

Candidato:

Pietro Antonio Martelli

A.A. 2017/2018

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
1. FORMATURA A CALDO E MECCANISMI DI DANNEGGIAMENTO DEGLI STAMPI PER LA PRESSOCOLATA.....	3
1.1. PRINCIPALI TECNICHE DI FORMATURA A CALDO	3
1.1.1. <i>Pressocolata</i>	3
1.1.2. <i>Estrusione</i>	6
1.1.3. <i>Stampaggio</i>	7
1.2. GLI ACCIAI PER UTENSILI.....	8
1.3. I MECCANISMI DI DANNEGGIAMENTO DEGLI STAMPI PER PRESSOCOLATA	9
1.3.1. <i>Metallizzazione</i>	9
1.3.2. <i>Fatica termica</i>	11
1.3.3. <i>Erosione</i>	16
2. L'EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA MICROSTRUTTURA E SULLA DUREZZA	17
2.1. IL PARAMETRO DI HOLLOMON – JAFFE.....	17
2.2. MICROSTRUTTURA DEGLI ACCIAI DA UTENSILE PER LAVORAZIONI A CALDO: RINVENIMENTO DELLA MARTENSITE, CARBURI SECONDARI E LORO CARATTERIZZAZIONE.....	20
3. TECNICHE DI ESTRAZIONE DEI CARBURI	27
3.1. POSITIVE EXTRACTION REPLICA	27
3.2. DISSOLUZIONE ELETTROCHIMICA.....	28
4. MATERIALI E METODI	33
4.1. MATERIALE: AISI H13 MODIFICATO (UDDEHOLM DIEVAR)	33
4.2. SETUP STRUMENTALE E IMPOSTAZIONE DELLA PROVA: INVECCHIAMENTO ISOTERMO E CICLAGGIO TERMICO.....	36
4.3. SETUP STRUMENTALE E IMPOSTAZIONE DELLA PROVA: DISSOLUZIONE ELETTROCHIMICA	46
4.4. MISURAZIONE DELLA DUREZZA	54
4.5. OSSERVAZIONI MICROSTRUTTURALI.....	57
4.6. ANALISI SUI CARBURI	60
5. RISULTATI	63
5.1. PROVE DI DUREZZA E MICRODUREZZA	63
5.2. EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE	69
5.3. ANALISI DEI CARBURI	79
5.3.1. <i>Ottimizzazione del processo di dissoluzione (AISI H11)</i>	79
5.3.2. <i>Prove di dissoluzione su Dievar</i>	89
CONCLUSIONI	101
BIBLIOGRAFIA	103
RINGRAZIAMENTI	105

INTRODUZIONE

Il fenomeno dell'addolcimento (softening) negli acciai è un fenomeno molto importante da monitorare e valutare per ottimizzare la vita di un utensile. In particolar modo nelle lavorazioni di formatura a caldo dei materiali metallici, i continui cicli di riscaldamento e raffreddamento subiti dallo stampo possono portare al verificarsi di tale fenomeno, con una conseguente riduzione nel tempo vita degli stampi. In quest'ottica nel presente lavoro si è andati a valutare l'effetto che l'invecchiamento isoterma e il ciclaggio termico a diverse temperature hanno sull'evoluzione microstrutturale e, di conseguenza, sulla durezza di un acciaio per stampi tipo Dievar. L'attenzione è stata posta in prima battuta al fenomeno di crescita dei grani cristallini, che avviene a causa della diffusione atomica che si innesca ad elevate temperature. L'addolcimento in questi acciai è tuttavia legato anche al fenomeno di coalescenza dei carburi (coarsening). Per tale motivo è stato di interesse anche ottimizzare un metodo di dissoluzione della matrice metallica, al fine di cercare di estrarre i soli carburi in essa contenuti. L'analisi eseguita è stata finalizzata allo studiare l'effetto che i diversi trattamenti termici hanno su taglia dimensionale e tipologia dei carburi.

Il documento viene presentato diviso in 5 differenti capitoli:

- Capitolo 1: presentazione della tecnologia della pressocolata delle leghe di alluminio, delle caratteristiche degli acciai da utensile e dei principali meccanismi di danneggiamento macroscopico degli stampi;
- Capitolo 2: introduzione del parametro di Hollomon – Jaffe e dell'effetto che la temperatura ha sulla microstruttura degli acciai, ponendo l'attenzione sulle tipologie di carburi che si possono riscontrare in un acciaio per stampi;
- Capitolo 3: presentazione delle due tecniche principalmente usate per l'estrazione dei carburi dalla matrice metallica.
- Capitolo 4: caratteristiche dell'acciaio usato per le prove sperimentali, setup strumentali utilizzati e metodologie seguite per le misurazioni della durezza, per le osservazioni micrografiche e per le analisi sui carburi estratti;
- Capitolo 5: presentazione e discussione dei risultati ottenuti sperimentalmente.

I risultati ottenuti in tale lavoro sono riferibili principalmente alla tecnologia della pressocolata di leghe di Alluminio (sui cui parametri operativi è stata impostata l'esecuzione delle prove di fatica termica), ma anche a tecniche di deformazione plastica come l'estrusione e lo stampaggio.

1. Formatura a caldo e meccanismi di danneggiamento degli stampi per la pressocolata

In questo primo capitolo verranno dapprima introdotte le caratteristiche fondamentali della tecnica della pressocolata, i materiali usati per la realizzazione degli stampi e i principali meccanismi di danneggiamento degli stessi; questo viene fatto in quanto il lavoro sperimentale è stato svolto su un acciaio per stampi e rivolto principalmente come applicabilità alla pressocolata delle leghe di Al. Tuttavia i parametri utilizzati sperimentalmente (paragrafo 4.2) possono riferire il lavoro anche ad altre due tecniche: l'estrusione e lo stampaggio a caldo, le quali saranno brevemente introdotte. In seguito, si andrà a focalizzare maggiormente l'attenzione sul fenomeno di addolcimento e in particolare sull'effetto della temperatura sull'evoluzione della microstruttura e della popolazione di carburi, in quanto questo rappresenta la base del lavoro sperimentale svolto.

1.1. Principali tecniche di formatura a caldo

1.1.1. Pressocolata

La pressocolata^[1] rappresenta una peculiare tecnica produttiva appartenente alla *fonderia*; in questo senso è un processo in cui il metallo fuso da formare viene colato all'interno di uno stampo, ottenendo così quello che viene definito *getto*. La pressocolata è una delle tecniche di colata in *forma permanente* (Figura 1.1), ove lo stampo metallico nel quale si cola non viene distrutto dopo la colata, bensì viene utilizzato per decine di migliaia di cicli di produzione. Questo è dovuto all'elevato costo intrinseco di questi stampi, sia a causa della materia prima, sia a causa delle lavorazioni secondarie. Se si realizzasse un solo getto con ogni stampo, il costo di quest'ultimo si ripercuoterebbe solamente su quell'unico prodotto; riuscendo invece a realizzare N getti, si ripartisce il costo su N pezzi, rendendoli competitivi sul mercato.

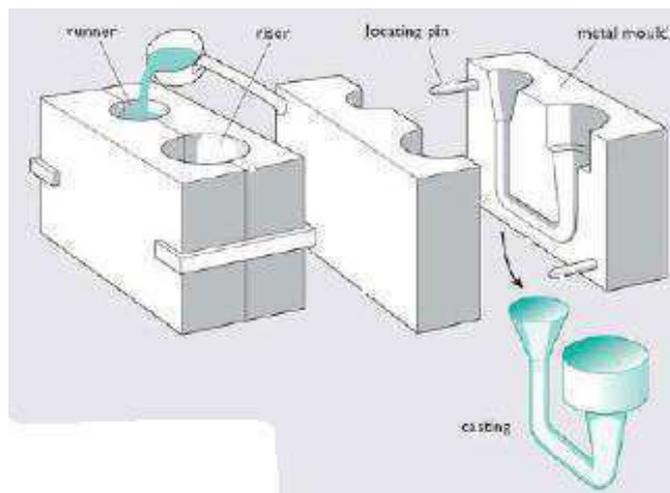


Figura 1.1 - Schema esemplificativo della colata in forma permanente ^[1]

Dal momento che lo stampo è realizzato in acciaio, si ha una restrizione circa le leghe che possono essere colate all'interno, le quali non possono avere temperature di fusione

eccessivamente elevate per non danneggiare lo stampo stesso e devono contenere Fe per ridurre l'aggressività della lega fusa nei confronti delle superfici dello stampo. L'impiego di stampi metallici termoregolati permette di raggiungere elevate velocità di raffreddamento e solidificazione, il che porta a:

- Riduzione del tempo ciclo;
- Ottenimento di una microstruttura a grana fine.

Se da un lato la microstruttura fine permette l'ottenimento di proprietà meccaniche migliori, dall'altro la scarsa capacità dello stampo metallico di evacuare i gas disciolti, dovuta alla sua non porosità, può inficiare sulle proprietà meccaniche del getto. Un vantaggio importante dell'utilizzo di stampi metallici è dato da una finitura superficiale e una tolleranza dimensionale migliori di quelle ottenibili con la colata in *forma transitoria*, dove le forme sono realizzate in materiale refrattario.

Ritornando al discorso dell'elevata conducibilità termica dello stampo, questo porta con sé alcune problematiche. Infatti, un rapido raffreddamento causato da una repentina asportazione del calore può far sì che si verifichino dei fenomeni di solidificazione precoce in corrispondenza di criticità geometriche come ad esempio pareti sottili. Se ciò si verifica, si può avere un riempimento non ottimale dello stampo e la formazione di cavità nel getto che ne possono pregiudicare integrità e proprietà meccaniche. Esistono però degli accorgimenti per evitare l'insorgenza di tali fenomeni. Un primo metodo è quello di riscaldare lo stampo in corrispondenza di queste criticità geometriche, soluzione che porta però ad un incremento significativo dei costi di processo e della geometria dello stampo; d'altro canto, una seconda opzione è quella di velocizzare la fase di riempimento applicando una sovrappressione al metallo fuso, cosa possibile anche grazie alla elevata resistenza all'usura posseduta da uno stampo metallico (non sarebbe realizzabile nel caso della forma transitoria). Questo secondo metodo è quello che porta alla *pressocolata*, che consiste proprio nel colare il metallo fuso applicandovi una certa sovrappressione.

All'interno di questa famiglia però si distinguono ancora due tecniche differenti: l'*iniettofusione* (conosciuta come pressocolata a camera calda) e la *pressocolata a camera fredda*. La prima impiega una camera di pressione calda, il che significa che la parte dove si esegue l'iniezione della lega è contenuta nella zona del forno. Un sistema di questo tipo può essere impiegato per ragioni tecnologiche per materiali caratterizzati da un intervallo di fusione non elevato (leghe di Pb, Sn, Zn, Mg). La pressione in questo caso può essere applicata in due modi differenti, ossia mediante un gas in pressione usando una camera oscillante (Figura 1.2), oppure sfruttando l'azione di un pistone tuffante all'interno del metallo fuso (Figura 1.3). I due sistemi sono caratterizzati da pressioni applicabili differenti:

- Gas in pressione: 2 – 6 MPa;
- Pistone tuffante: 4 – 15 MPa.

In ogni caso, come sarà più chiaro dopo aver introdotto la pressocolata a camera fredda, questi valori di pressione sono relativamente bassi e ciò è permesso dal fatto che il raffreddamento in tali sistemi è più lento.

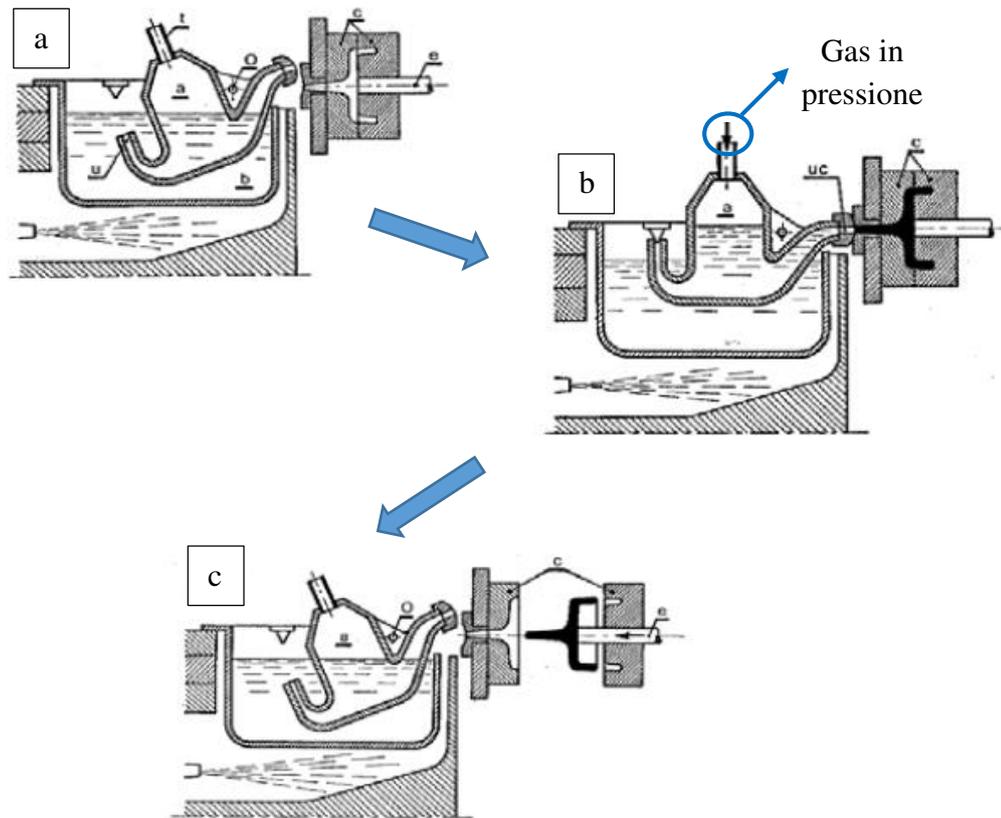


Figura 1.2 - Schema dell'iniettofusione con gas in pressione: a) riempimento, b) compressione, c) estrazione ^[1]

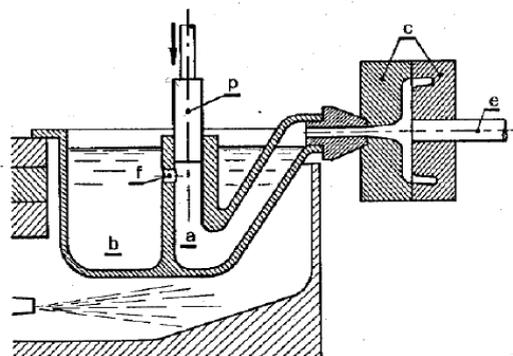


Figura 1.3 - Schema dell'iniettofusione con pistone tuffante ^[1]

Per quanto riguarda invece la pressocolata a camera fredda, la lega viene fusa altrove e poi colata all'interno di una camera che la spinge dentro allo stampo. Si addice a quelle leghe che presentano intervalli di fusione più alti del caso precedente (es. leghe di Al o di Cu), ma comunque non eccessivamente elevate per via del limite che lo stampo impone alla temperatura di colata stessa. Il fatto di trattare leghe che fondono a temperature più elevate, rende questa configurazione più vantaggiosa rispetto a quella a camera calda propria della iniettofusione. Nel caso della pressocolata a camera fredda la sovrappressione è applicata grazie ad un sistema cilindro – stantuffo e può raggiungere valori superiori anche di due

ordini di grandezza (fino a 150 MPa) rispetto ai processi in camera calda. Uno schema esemplificativo del sistema di pressocolata viene proposto in Figura 1.4.

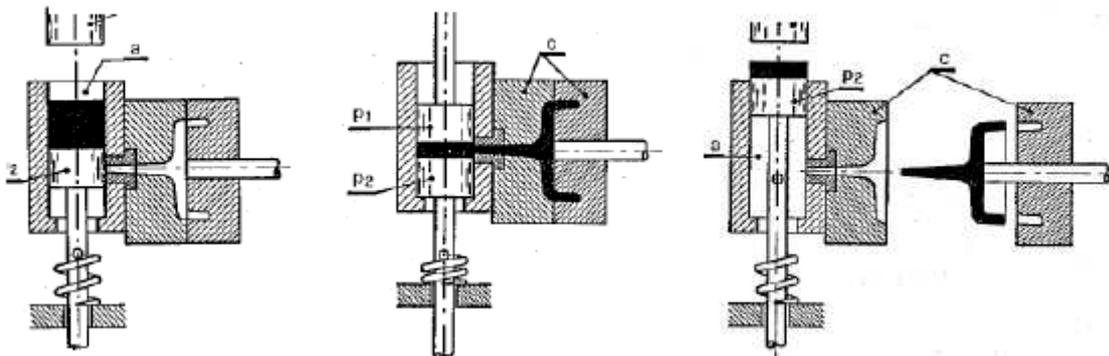


Figura 1.4 - Schema della pressocolata in camera fredda [1]

1.1.2. Estrusione

L'estrusione [1] è una tecnica di produzione che prevede la deformazione plastica del materiale di partenza al fine di ottenere dei prodotti a sezione costante. Esistono 4 tipologie differenti di estrusione:

- **Diretta:** una barra o un cilindro viene fatto passare all'interno di una matrice per ridurne la sezione. La pressione viene applicata al/cilindro/barra in direzione concorde a quella dell'estruso;
- **Indiretta:** è analoga all'estrusione diretta, ma la direzione di spinta è opposta a quella dell'estruso. In tale caso si è costretti ad usare un pistone cavo per l'applicazione della forza, il che limita le geometrie ottenibili;
- **Idrostatica:** la forza è applicata da un fluido in pressione e ciò permette di minimizzare le forze di attrito;
- **Ad impatto:** il pistone impatta contro il materiale da formare, che penetra così all'interno di uno stampo cavo e viene formato.

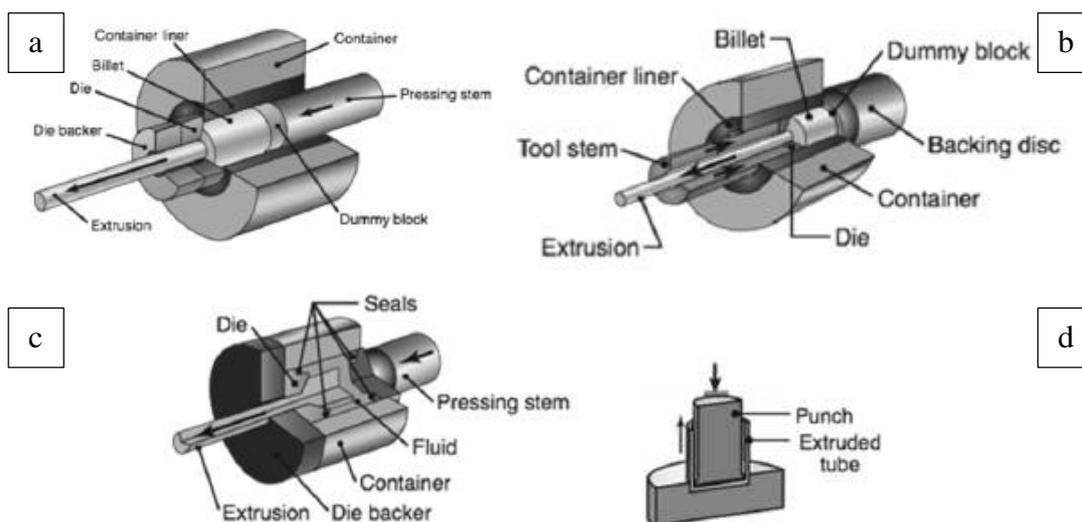


Figura 1.5 - a) Estrusione diretta, b) estrusione indiretta, c) estrusione idrostatica e d) estrusione ad impatto [1]

L'estrusione è un processo che può essere eseguito sia a caldo, sia a freddo e in generale non è un processo continuo, dal momento che in presenza di materiali ossidabili si richiede un controllo dell'atmosfera della camera. Il lavoro svolto per la stesura della presente tesi può essere riportato ad una estrusione a caldo. Per l'alluminio viene molto usata questa tecnica, a discapito ad esempio di altre tecnologie analoghe come la forgiatura o la laminazione, proprio perché permette di controllare il tenore di ossigeno e prevenire l'ossidazione. Inoltre l'alluminio è facilmente deformabile e non richiede di essere estruso a temperature molto elevate, come sarebbe necessario per altre leghe come ad esempio le leghe di titanio.

1.1.3. Stampaggio

Lo stampaggio^[2] è una tecnica di lavorazione per deformazione, che permette di formare o una lamiera (*stampaggio a freddo*) oppure una porzione di metallo detta massello (*stampaggio a caldo*). A supporto della stesura della presente tesi, ci si limita ad una rapida introduzione dello stampaggio a caldo. Le fasi dello stampaggio di un massello sono le seguenti:

- Il massello viene appoggiato sullo stampo inferiore. Lo stampo da un lato viene lubrificato, in maniera tale che durante la deformazione del massello si minimizzino gli attriti, dall'altro può essere preriscaldato per non raffreddare troppo rapidamente il massello stesso;
- Lo stampo superiore viene mandato in battuta su quello inferiore esercitando sul massello una pressione molto elevata, la quale porta quest'ultimo a deformarsi plasticamente, prendendo la forma data dallo stampo;
- Il materiale in eccesso fuoriesce all'interno di canali di bava e viene successivamente asportato.

Questo tipo di tecnologia viene dedicata solitamente a lavorazioni in serie, ossia alla formatura di molti oggetti che presentino stessa forma e stesse dimensioni, questo anche a causa del costo oneroso degli stampi metallici usati. Lo stampaggio può avvenire attraverso l'impiego di tre tipologie differenti di stampi:

- Stampi aperti: la loro cavità interna, definita *impronta*, riproduce il negativo dell'oggetto che deve essere formato; inoltre, presentano un solco, che permette la fuoriuscita del materiale in eccesso e la formazione della bava. Sono usati per la formatura di oggetti di forma semplice e spesso simmetrici;
- Stampi chiusi: lo stampo inferiore è scomponibile (oggetto può essere di difficile estrazione) e si ottengono oggetti di forme anche molto complesse senza la formazione di bava e con elevata precisione dimensionale;
- Stampi semichiusi: sono anche in questo caso presenti dei canali di bava. Questi stampi sono usati per oggetti di forma anche complessa, ma che siano comunque facilmente estraibili.

La tecnologia produttiva dello stampaggio a caldo viene usata per materiali che presentino elevata lavorabilità e un ampio intervallo di fusione a temperature non troppo elevate, per

garantire l'ottimale riempimento (es. alcuni ottoni e bronzi e leghe leggere quali le leghe di Al).

1.2. Gli acciai per utensili

Gli acciai per utensili sono una categoria di acciai particolare, che viene impiegata per la formatura o per la lavorazione di altri materiali^[3]. Una classificazione viene fatta sulla base dell'applicazione:

- Acciai per lavorazioni a caldo: sono utilizzati per la deformazione plastica a caldo di altre leghe o per la realizzazione di stampi per la colata in forma permanente;
- Acciai per lavorazioni a freddo: sono usati soprattutto per gli utensili da tranciatura, imbutitura ed estrusione;
- Acciai rapidi: vengono impiegati specialmente per la realizzazione di utensili da taglio impiegati nelle lavorazioni per asportazione di truciolo;
- Acciai per stampi per materie plastiche: l'applicazione è suggerita dal nome e sono fondamentalmente acciai inossidabili martensitici.

Un aspetto comune a tutte le classi precedentemente elencate è il ridotto tenore inclusionale, fino ad un ordine di grandezza inferiore rispetto a quanto si riscontra negli acciai strutturali. Le tecniche di rifusione sottoscoria (*Electro Slag Remelting* – ESR) e di rifusione sotto vuoto (*Vacuum Arc Remelting* - VAR) sono tipicamente impiegate per ridurre il contenuto inclusionale, le microsegregazioni, la presenza di elementi bassofondenti (es: Sn, Pb, Zn) e il tenore di elementi indesiderati come ossigeno, azoto, idrogeno, zolfo e fosforo^[4]. Trattandosi di processi dispendiosi, questi vengono applicati agli acciai speciali, come quello su cui è stato svolto il lavoro sperimentale, cui si richiedono particolari proprietà fisico-meccaniche. All'interno di questo lavoro di tesi è stato analizzato un acciaio per utensili appartenente agli acciai per lavorazioni a caldo, poiché ivi rientrano gli acciai per la realizzazione di stampi per la colata in forma permanente e per le tecnologie di estrusione e stampaggio a caldo.

Visto il campo applicativo due caratteristiche chiave che devono possedere tali acciai sono elevata tenacità e resistenza meccanica a caldo. La prima proprietà è necessaria specialmente in fase di chiusura dello stampo ed estrazione del getto a fine ciclo, dove lo stampo stesso subisce urti, mentre la resistenza all'usura è in parte sempre richiesta nella fase di estrazione, oltre che durante la colata a causa del flusso del metallo fuso, che a causa della sovrappressione può causare l'insorgere di usura legata a meccanismi di natura erosiva. A livello compositivo le peculiarità di questi acciai sono:

- Presenza del V come affinatore di grano e come elemento formatore carburi;
- Presenza del Mo che contrasta la fragilità da rinvenimento e forma carburi;
- Basso quantitativo di C; questo aspetto richiede una sufficiente drasticità del processo di tempra per evitare la segregazione di carburi a bordo grano con conseguente infragilimento.

I tipici acciai da utensile per lavorazioni a caldo sono l'AISI H11 (X37CrMoV5-1) e l'AISI H13 (X40CrMoV5-1-1). Il primo contiene meno C e ha una minore tendenza alla formazione di carburi, una maggiore tenacità e una minore resistenza all'usura rispetto al

secondo. Oltre a questi due esiste un terzo particolare acciaio, il 40NiCrMoV16, che come H11 e H13 è autotemperante e possiede una tenacità superiore rispetto agli altri due, a fronte però di una minore durezza. Per quanto riguarda l'acciaio impiegato per il lavoro sperimentale di questa tesi, si tratta di un acciaio Dievar, di cui verranno descritte le caratteristiche fondamentali nel paragrafo 4.1.

1.3.1 meccanismi di danneggiamento degli stampi per pressocolata

Le condizioni di utilizzo a cui è sottoposto lo stampo per pressocolata costituiscono un ambiente molto aggressivo soprattutto a causa delle temperature elevate, dell'affinità chimica fra Fe e Al e della velocità iniezione della lega, legata alla sovrappressione applicata. Le principali cause di danneggiamento sono^[5]:

- Metallizzazione;
- Erosione;
- Fatica termica

Questi vengono schematicamente illustrati in Figura 1.6.

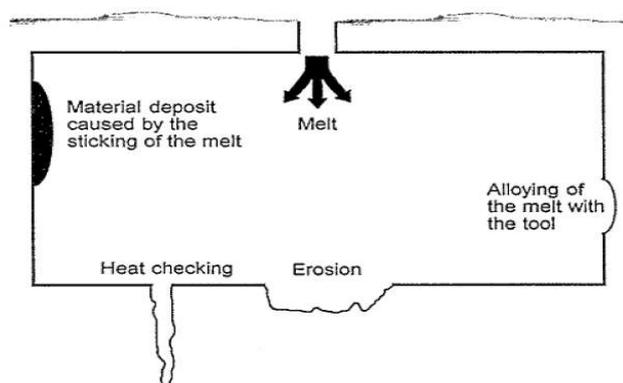


Figura 1.6 - Meccanismi di danneggiamento di uno stampo per pressocolata ^[5]

Questi fenomeni verranno presentati poiché contribuiscono in modo fondamentale influenzando la vita dello stampo; maggiore approfondimento tuttavia è stato dedicato alla descrizione dei meccanismi che determinano i fenomeni di addolcimento direttamente collegati al lavoro sperimentale.

1.3.1. Metallizzazione

Questo fenomeno si manifesta nel momento in cui l'alluminio fuso reagisce chimicamente con la superficie dello stampo, aderendo allo stesso. La metallizzazione non porta ad una transizione netta dalla superficie dell'acciaio a quella dell'alluminio, bensì alla formazione di strati intermedi, dove si formano fasi binarie Fe – Al e ternarie Fe – Al – Si^[6]. Tali strati intermetallici si originano in seguito a fenomeni diffusionali fra lega di Al e acciaio e, in seguito, causano la saldatura dell'Al alla superficie dello stampo (Figura 1.7).

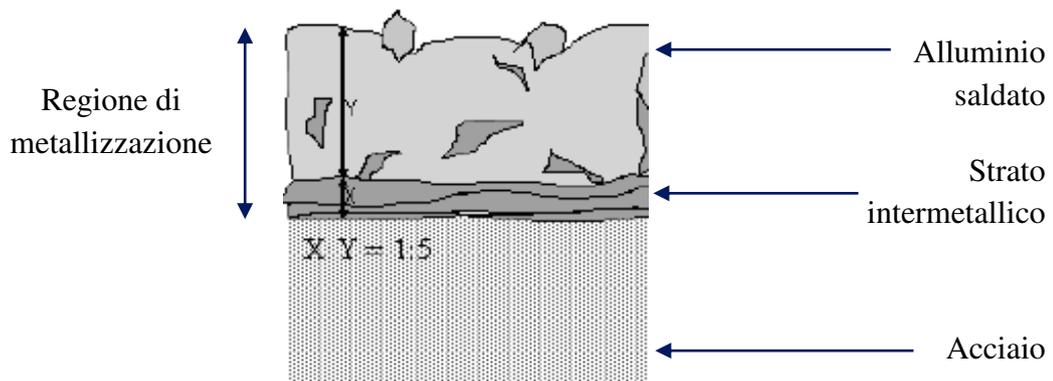


Figura 1.7 - Schema di una sezione trasversale in seguito al fenomeno di metallizzazione [6]

Il rapporto fra spessore dello strato intermedio e spessore della regione di adesione dell'Al è stato osservato essere sempre circa 1:5, indipendentemente da tempo di contatto, temperatura e superficie esposta dallo stampo. È stato inoltre osservata una diversa tendenza alla metallizzazione a seconda della lega di Al:



Come già detto, si originano delle fasi ternarie, promosse in particolar modo dalla presenza del Si nelle leghe da colata per migliorarne la fluidità.

Nei primi istanti si ha un iniziale attacco chimico nei confronti dei bordi di grano dell'acciaio, che sono le zone a maggiore reattività, il che porta ad una prima dissoluzione del Fe da parte dell'Al, a causa della solubilità reciproca dei due elementi, come riportato in Figura 1.8.

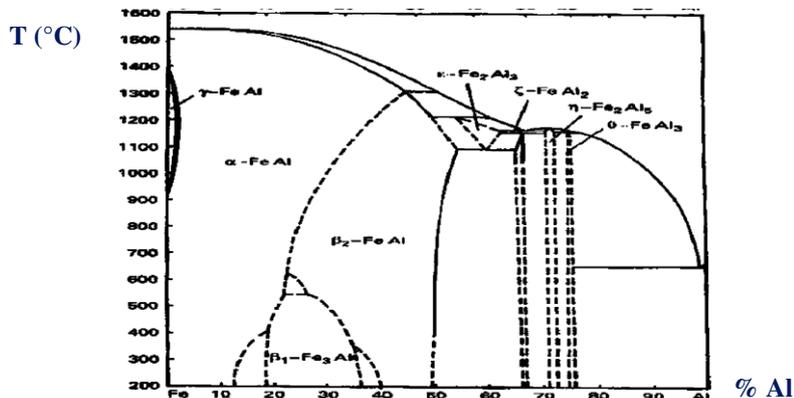


Figura 1.8 - Diagramma di fase binario Fe – Al [6]

L'attacco ai bordi di grano porta ad un indebolimento dei grani stessi, che vengono scalzati dalla superficie, formando dei crateri (Figura 1.9).

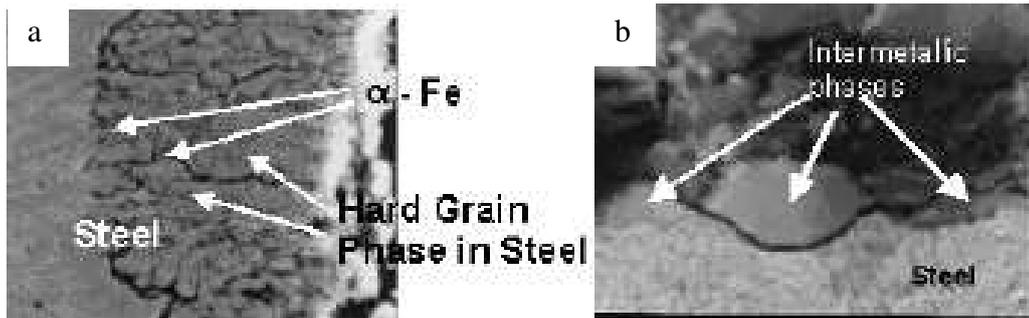


Figura 1.9 - a) attacco chimico intergranulare e b) formazione dei crateri [6]

Le fasi intermetalliche tendono ad accrescersi al di fuori dei crateri in direzione radiale, portando alla formazione di strutture piramidali (Figura 1.10), costituite prevalentemente dal composto $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ in prossimità dell'acciaio, e da fasi ternarie $\alpha\text{-(Fe, Al, Si)}$ in prossimità dell'alluminio saldato.

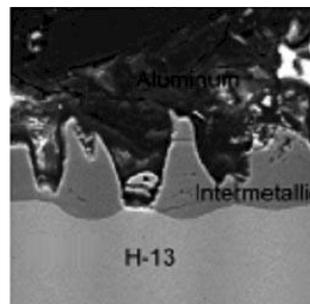


Figura 1.10 - Struttura piramidale della fasi intermetalliche in accrescimento [6]

La diffusione del Fe attraverso gli strati intermetallici e il loro continuo contatto con il metallo fuso permettono la continua formazione di fasi binarie Fe – Al e ternarie Fe – Al – Si. Tuttavia, queste fasi non si formano tutte nello stesso momento. Inizialmente a governare il processo è la diffusione del Fe che porta alla formazione dei crateri; questo permette un continuo contatto fra acciaio e lega di Al, con conseguente formazione di fasi ternarie. In seguito, una volta che i crateri si sono uniti, la lega fusa penetra solamente attraverso le cricche dello strato già formato e, in questa fase, il contributo del Si non è più rilevante e si formano prevalentemente fasi binarie del tipo $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$.

È stato osservato che è possibile relazionare lo spessore dello strato di metallizzazione con il tempo, ottenendo un andamento lineare fra lo spessore stesso (X) e la radice del tempo (\sqrt{t}), come descritto nell'equazione 1.1:

$$X = 0,15 \cdot \sqrt{t} \quad (1.1)$$

1.3.2. Fatica termica

Data la natura del processo, uno stampo durante la pressocolata viene sollecitato termicamente in maniera ciclica, a causa delle consecutive fasi di riscaldamento e raffreddamento. Per questo motivo nel tempo può subire danneggiamenti dovuti alla fatica termica. Per chiarire meglio quale può essere un ciclo termico reale cui è sottoposto uno stampo per pressocolata, se ne riporta un esempio in Figura 1.11.

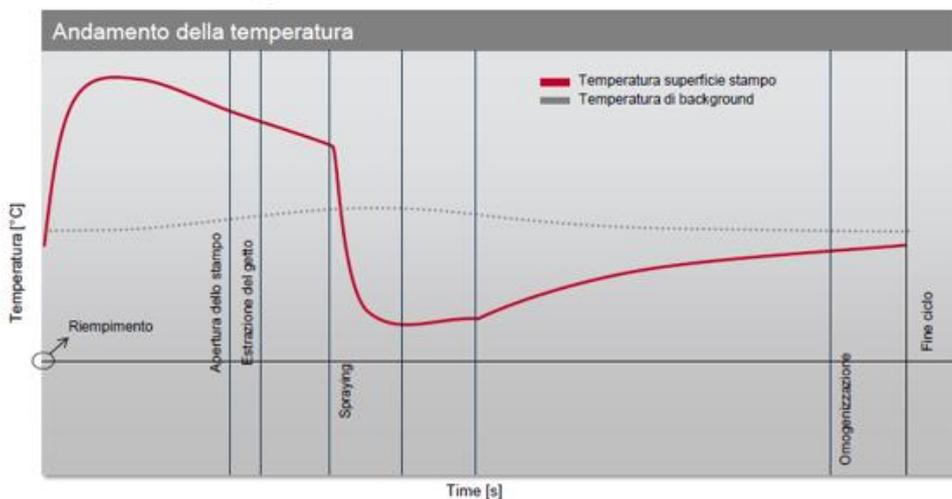


Figura 1.11 - Ciclo termico reale proprio di uno stampo per pressocolata di alluminio

Per quanto riguarda i valori delle temperature percepite dalla superficie di uno stampo, in letteratura sono state trovate indicazioni molto discordanti fra di loro, che riportano temperature massime superficiali che vanno dai 350°C ai 650°C^{[7],[8]}.

Durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento proprie ad esempio di un ciclo di pressocolata, si genera una distribuzione di sforzi sulla superficie dello stampo che varia ciclicamente. L'alternanza di stati di tensione e compressione genera dei veri e propri cicli sforzo – deformazione localizzati sulla superficie^[9] (Figura 1.12).

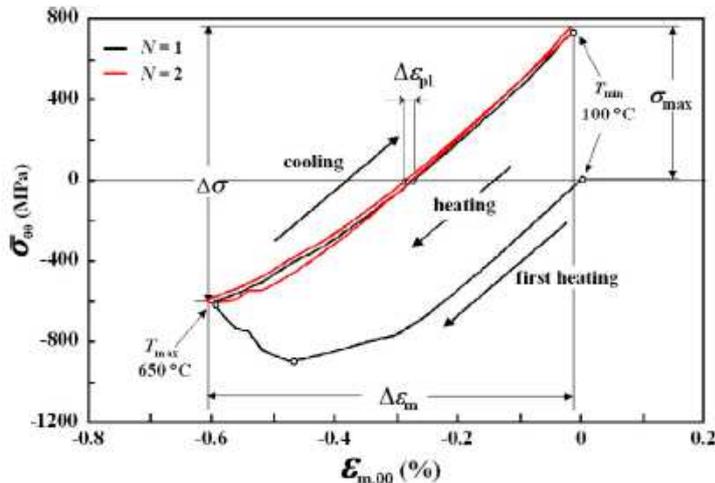


Figura 1.12 - Esempio di loop meccanico espresso in componenti circonferenziali ^[9]

Generalmente si origina un'isteresi nel ciclo, misurabile come l'area contenuta all'interno del ciclo e corrispondente ad una certa quota di energia dissipata nella deformazione plastica, di natura irreversibile.

Le caratteristiche meccaniche di cui risente il materiale sono ovviamente dipendenti dai parametri termici del ciclo. In Figura 1.13 si evidenzia l'andamento degli estremi di tensione al variare della massima temperatura del ciclo e la stessa cosa viene fatta per il valor medio e l'ampiezza della tensione meccanica.

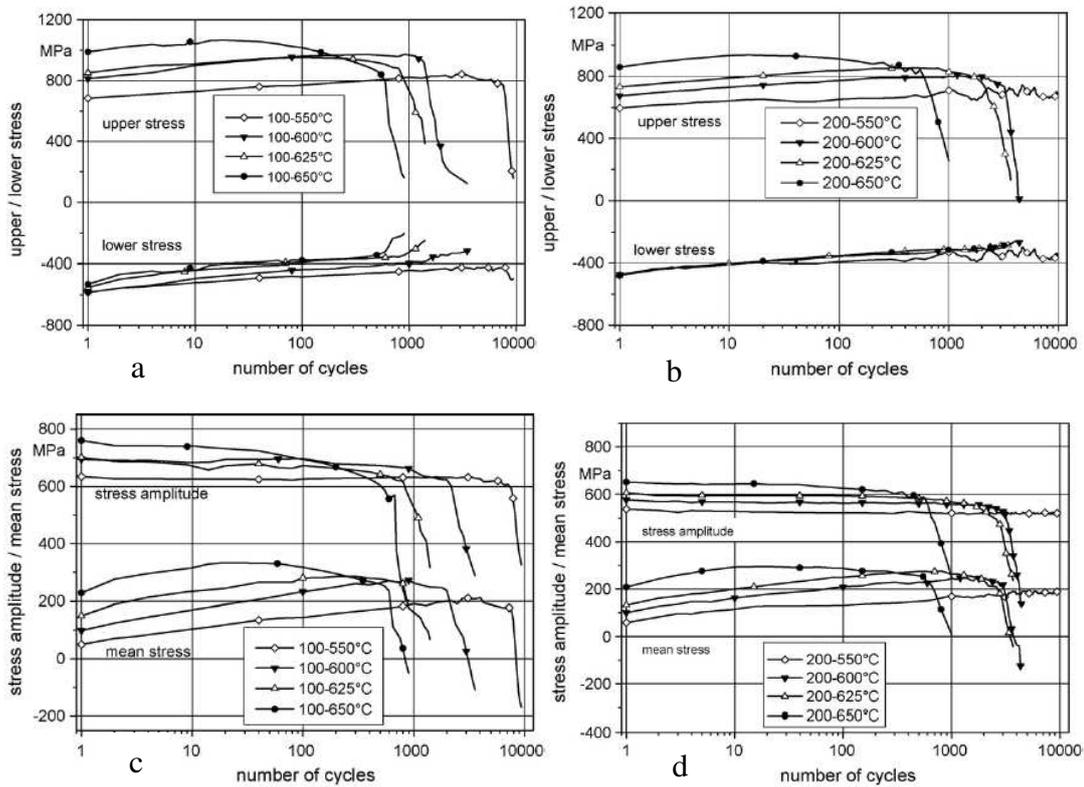


Figura 1.13 - Evoluzione della tensione massima e minima al variare della temperatura massima del ciclo con temperatura minima fissata a a) 100°C e b) 200°C e dell'ampiezza di tensione e della tensione media con temperatura minima di c) 100°C e d) 200°C [10]

Una rappresentazione analoga viene presentata per quanto riguarda l'ampiezza di deformazione plastica che sopraggiunge durante il ciclaggio (Figura 1.14).

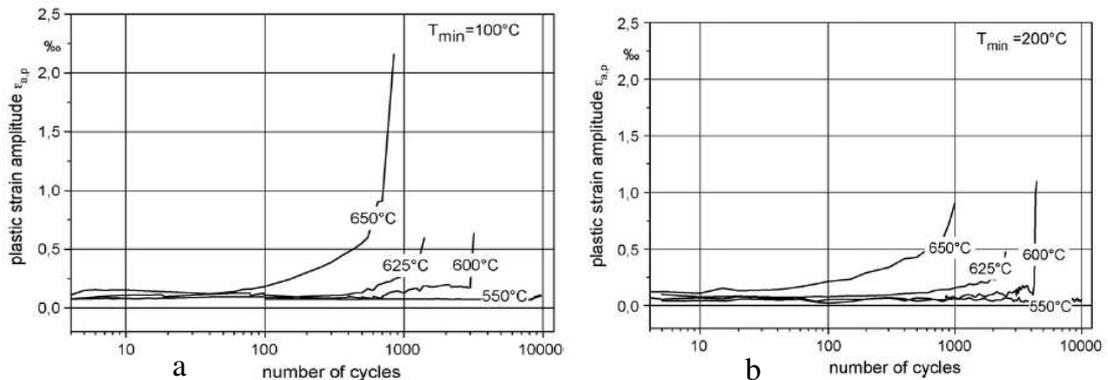


Figura 1.14 - Evoluzione dell'ampiezza di deformazione plastica in funzione della temperatura massima di ciclo con temperatura minima fissata a a) 100°C e b) 200°C [10]

In Tabella 1.1 si riporta schematicamente la dipendenza delle caratteristiche meccaniche dagli estremi termici.

Tabella 1.1 - Effetto degli estremi termici sulle caratteristiche meccaniche

	$\uparrow T_{\max} / = T_{\min}$	$= T_{\max} / \uparrow T_{\min}$
σ_{\max}	\uparrow	\downarrow
σ_{\min}	\approx	\approx
σ_a	\uparrow	\downarrow
σ_{mean}	\uparrow	\downarrow (lieve)
$\varepsilon_{p,a}$	\uparrow	\downarrow

Una considerazione generale che può essere fatta sulla base della Tabella 1.1 è che tanto più è ampia la variazione di temperatura durante le fasi di riscaldamento e/o raffreddamento, tanto più il materiale viene sollecitato meccanicamente.

L'effetto della fatica termica è quello di originare delle cricche sulla superficie del materiale. Quando si formano tali cricche, la rigidità del materiale decresce nella zona sottoposta a tensione di segno positivo (trazione), dove cioè si applica un'azione che favorisce l'apertura delle cricche stesse; nella zona sottoposta a tensione di segno negativo (compressione), invece, la rigidità del materiale rimane inalterata poiché l'apice delle cricche viene chiuso^[10]. Al variare della rigidità del materiale, la tensione subisce un fenomeno di bending in corrispondenza dello zero mano a mano che il numero di cicli aumenta (Figura 1.15).

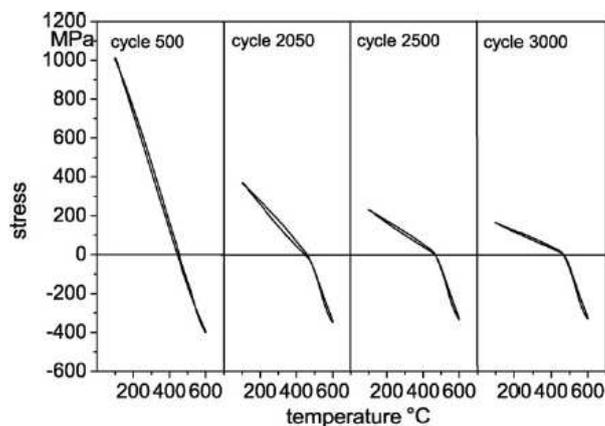


Figura 1.15 - Evoluzione del bending all'aumentare del numero di cicli ^[10]

A livello macroscopico si origina sulla superficie un pattern di cricche, che può evolvere dalla zona centrale a quella periferica, passando da una conformazione del tipo *cell-type* ad una del tipo *parallel-type*, a seconda dell'interazione fra le tensioni circonferenziali (hoop stress) e quelle longitudinali (tensile stress) e del rapporto tra le loro grandezze^[9] (Figura 1.16).

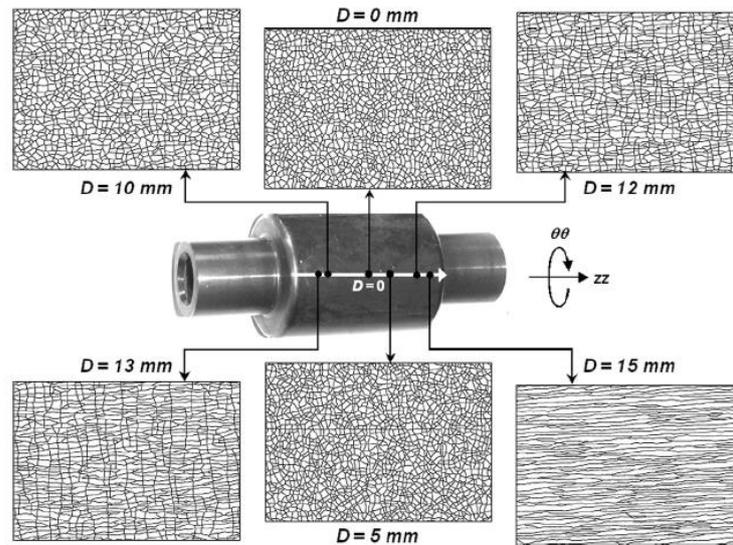


Figura 1.16 - Differenti pattern di cricatura superficiali causati da fatica termica ^[9]

Osservando le cricche da fatica termica nella sezione trasversale del materiale, si denota una correlazione tra la temperatura massima del ciclo e la morfologia della cricca^[11] (Figura 1.17).

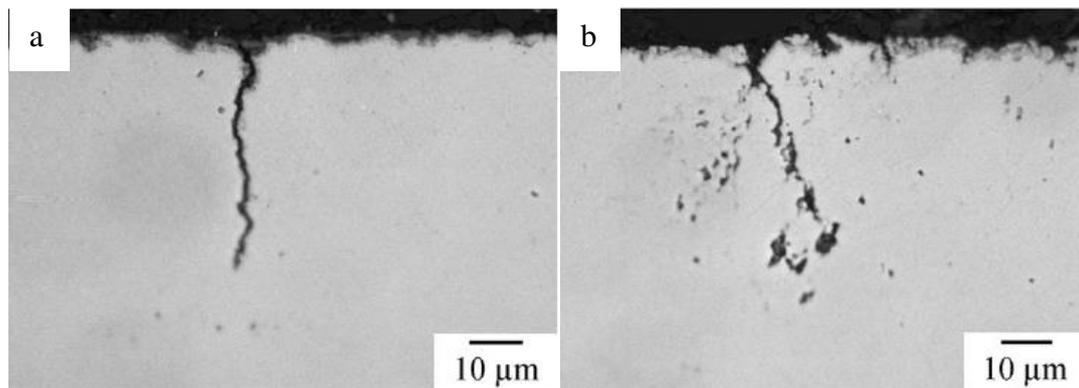


Figura 1.17 - Micrografie di sezioni trasversali che mostrano differenti morfologie di cricatura per temperature massime di ciclo pari a a) 700°C e b) 850°C ^[11]

A temperature massime più elevate corrisponde una maggiore tendenza alla ramificazione della cricca. L'analisi quantitativa della cricatura può essere fatta mediante analisi di immagine riportando lunghezza massima e media delle cricche e densità di cricatura^[10]. In Tabella 1.2 si riporta la dipendenza di tali grandezze dalla temperatura massima di ciclo e dalla durezza del materiale, altro fattore influente.

Tabella 1.2 – Dipendenza dei parametri quantitativi di cricatura da numero di cicli, temperatura massima e durezza del materiale ^[11]

	↑ n° cicli	↑ T _{max}	↑ durezza
Lunghezza massima	↑	↑	↓
Lunghezza media	↑	↑	↓
Densità	↑ (inizio)	↑	↓

In conclusione, si vuole riportare la micrografia di una cricca originata da fatica termica, nella quale si osserva in modo apprezzabile la formazione di uno strato ossidato in corrispondenza delle pareti intere a partire dal punto di innesco fino all'apice (Figura 1.18).

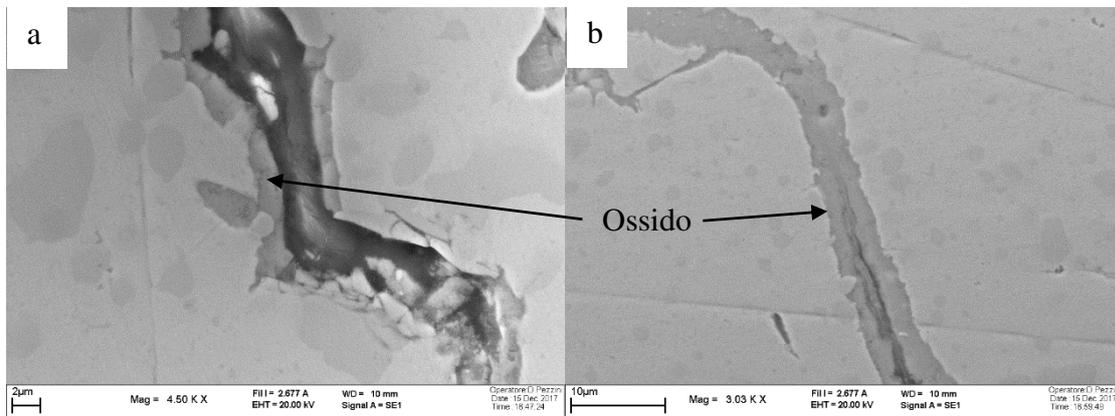


Figura 1.18 – Micrografia riportante una cricca originata da fatica termica nella quale è osservabile la formazione dello strato ossidato in corrispondenza di a) punto di innesco e b) apice

1.3.3. Erosione

Dal momento che nella pressocolata si inietta del metallo fuso in sovrappressione all'interno dello stampo, l'azione erosiva della lega fusa nei confronti dell'acciaio non è trascurabile.

In un sistema di questo tipo si parla soprattutto di erosione, un particolare tipo di usura che si verifica a causa dell'azione di impatto impartita da particelle sospese in un fluido, sia esso liquido o gassoso o a causa della cavitazione, data dal continuo formarsi e collassare di bolle^[12]. Nel caso specifico della pressocolata di leghe di Al, l'erosione è prevalentemente dovuta all'elevata velocità con cui la lega fusa viene iniettata all'interno dello stampo, oltre che alla natura abrasiva delle particelle solide che possono essere presenti^[5], tant'è che la velocità della lega iniettata può raggiungere i 40 – 60 m/s ^[13]. Un'ulteriore considerazione da fare è che è stato osservato come l'erosione sia un fattore promotore della metallizzazione, per via dell'impatto delle gocce metalliche formatesi; infatti si è visto come nei siti in cui si ha un danneggiamento provocato dall'azione erosiva della lega sia favorita anche l'adesione della lega stessa all'acciaio^[13].

2. L'effetto della temperatura sulla microstruttura e sulla durezza

L'aspetto su cui si è basato il lavoro sperimentale per questa tesi è l'effetto della temperatura su un acciaio bonificato, in termini di riduzione di durezza (*addolcimento*) e in termini di variazioni microstrutturali e della popolazione di carburi. I fenomeni elencati si manifestano quando il materiale è esposto ad elevate temperature, come succede negli stampi stessi per la pressocolata; esposizioni prolungate a temperature elevate costituiscono condizioni di lavoro particolarmente severe. L'addolcimento può essere considerato un meccanismo indiretto di danneggiamento, dal momento che, se la durezza superficiale di uno stampo per pressocolata diminuisce, questo sarà maggiormente assoggettabile a danneggiamenti superficiali, che ne possono ridurre la vita e costringere ad interventi onerosi. In particolare, dal momento che ci si riferisce alla pressocolata, è importante valutare questo fenomeno sia in condizioni di mantenimento isoterma, sia sotto imposizione di ciclaggio termico, cioè imponendo delle variazioni termiche simili a quelle riscontrabili sulla superficie e negli strati sub-superficiali di uno stampo per pressocolata.

2.1. Il parametro di Hollomon – Jaffe

I fattori che regolano il decadimento della durezza di un acciaio sono i responsabili dell'attivazione dei fenomeni diffusivi nel materiale: la temperatura a cui viene esposto ed il tempo di esposizione. Di per sé queste due variabili sono da considerarsi separatamente dal momento che l'addolcimento aumenta con il tempo di esposizione. Tuttavia vi sono valori soglia di temperatura per cui si ha l'attivazione dei meccanismi diffusivi responsabili dell'addolcimento (Figura 2.1): al di sotto del valore di temperatura considerato critico, la stabilità microstrutturale non è più funzione del tempo di mantenimento.

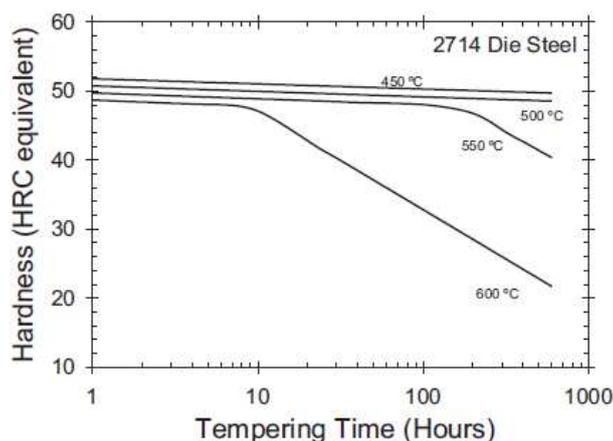


Figura 2.1 - Esempio di curva di rinvenimento, che riporta la durezza del materiale come funzione del tempo di esposizione al trattamento per diverse temperature ^[14]

Esiste però un termine che è stato definito nell'ottica di raggruppare queste due variabili sotto un unico parametro, denominato *di Larsson – Miller* o *di Hollomon – Jaffe*.

La forma generale del parametro di Hollomon – Jaffe è illustrata nell'Equazione 2.1^[14].

$$TP = T \cdot (C + \log t) \quad (2.1)$$

dove:

- TP: Tempering Parameter (i.e. parametro di Hollomon – Jaffe);
- T: temperatura [K];
- t: tempo di esposizione [h];
- C: costante funzione del materiale (per gli acciai da utensile $C \approx 20$).

Dall'espressione appena descritta si ricava un valore generalmente compreso fra 10.000 e 25.000, che per praticità viene sovente ridotto di un fattore 10^3 . Una volta ricavato il parametro di Hollomon – Jaffe si riporta la durezza del materiale, espressa generalmente come durezza Rockwell, in funzione di esso. Il motivo risiede nel fatto che è osservabile una relazione tra parametro di Hollomon – Jaffe e durezza, che, a seconda della scala di durezza impiegata, ha un andamento curvilineo usando le scale di durezza Vickers o Brinell, mentre è di tipo bilineare usando la scala Rockwell, come riportato nell'esempio di Figura 2.2^[14].

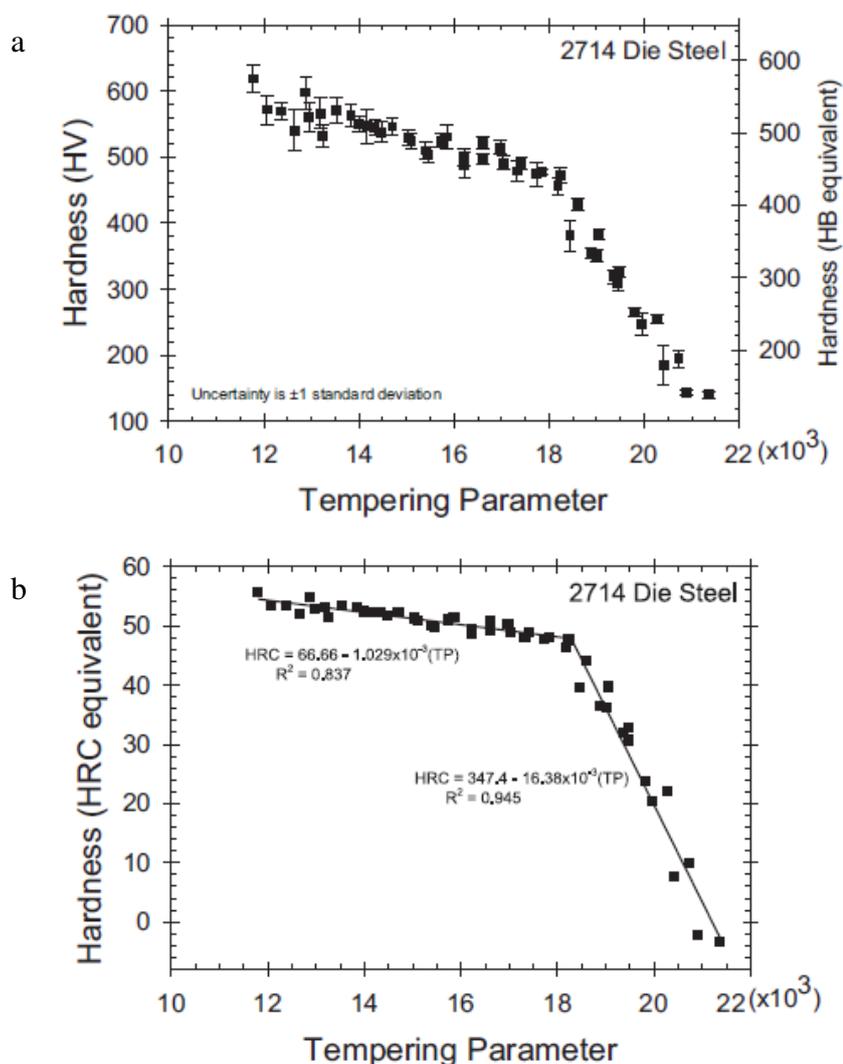


Figura 2.2 - Andamento della durezza in funzione del parametro di Hollomon - Jaffe espressa in a) scala Vickers e Brinell e b) in scala Rockwell ^[14]

L'andamento bilineare che si ottiene permette di ricavare due rette di interpolazione con pendenza differente, esprimibili nella forma (Equazione 2.2):

$$HRC = a_0 + a_1 \cdot TP \quad (2.2)$$

Nel rappresentare delle rette di interpolazione dei dati come in Figura 2.2, è da riportare anche il fattore R^2 (*coefficiente di correlazione*), che è tanto più vicino ad 1 quanto più l'interpolazione stessa si avvicina ai dati sperimentali. Nel tratto a pendenza maggiore l'interpolazione dei dati sperimentali è migliore rispetto al tratto a pendenza inferiore, dove comunque l'approssimazione rimane buona. Nella prima fase (valori bassi del parametro di Hollomon – Jaffe corrispondente a tempi e/o temperature basse) la durezza risente minimamente del trattamento e rimane quasi costante. Per un certo valore del parametro di Hollomon – Jaffe esiste una transizione ad un range di tempi e/o temperature, in cui la durezza decresce più velocemente e quindi il materiale diventa molto sensibile all'addolcimento. In questa seconda zona si può dare una valutazione della velocità di addolcimento prendendo in considerazione il coefficiente a_1 dell'Equazione 2.2: tanto più la pendenza della retta è elevata tanto più è alta la velocità di addolcimento.

Il parametro di Hollomon – Jaffe è molto utile soprattutto nel confrontare la resistenza all'addolcimento di due materiali differenti, più che per fare una valutazione assoluta del comportamento di un unico acciaio, per cui è più chiarificante separare il contributo temporale da quello termico. Nell'ottica del confronto, i parametri utili da tenere in considerazione sono:

- punto di transizione;
- pendenza della retta interpolante la zona ad alti valori di TP.

Nel confrontare le curve di rinvenimento di tre acciai differenti (Figura 2.3), si osserva che il materiale che presenta il punto di transizione più spostato verso bassi valori del parametro di Hollomon – Jaffe risentirà dell'addolcimento per temperature e tempi di esposizione inferiori. Il materiale la cui curva nella seconda regione presenta la pendenza maggiore sarà caratterizzato da una maggiore velocità di addolcimento e la sua durezza diminuirà più rapidamente all'aumentare della temperatura e/o del tempo.

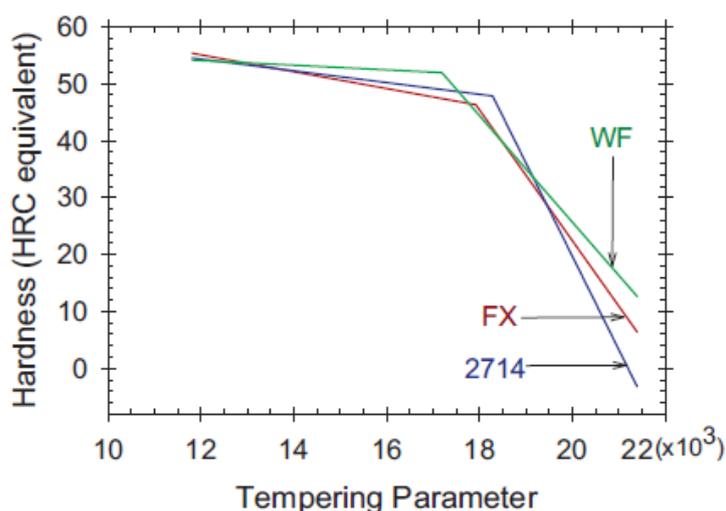


Figura 2.3 - Grafico di confronto della resistenza all'addolcimento di tre acciai differenti [14]

2.2. *Microstruttura degli acciai da utensile per lavorazioni a caldo: rinvenimento della martensite, carburi secondari e loro caratterizzazione*

Tipicamente gli acciai da utensile vengono sottoposti ad un trattamento di bonifica^[15]. In primo luogo l'acciaio viene austenitizzato, cioè mantenuto a temperature superiori a quella di formazione dell'austenite, che diventa la fase costituente la matrice del materiale. Alla temperatura di austenitizzazione inoltre si ha la dissoluzione dei carburi sferoidizzati tipici dello stato ricotto. A questo riscaldamento segue la tempra con un raffreddamento rapido, impiegando un mezzo che è funzione del materiale e della velocità di raffreddamento che si intende ottenere in funzione dei diagrammi di *Continuous Cooling Transformation* dell'acciaio: in seguito a ciò si forma la martensite. Questa fase metallurgica si forma secondo una trasformazione atermica, il che significa che non è funzione del tempo di mantenimento ad una data temperatura, ma solo della temperatura stessa raggiunta in seguito al raffreddamento. La martensite conferisce elevata durezza e resistenza all'acciaio, a fronte però di una bassa tenacità. Con il trattamento di rinvenimento si attivano i meccanismi diffusivi nella lega che da un lato detensionano la martensite tenacizzandola e d'altro canto possono favorire la precipitazione di fasi rafforzanti. Durante il rinvenimento il materiale viene mantenuto ad una temperatura nell'ordine di grandezza dei 500 – 600°C per qualche ora, in funzione della durezza finale desiderata. Con tale ultimo step, che in alcuni casi può essere ripetuto più volte, si raggiunge il giusto compromesso in termini di durezza e tenacità. A livello fisico ciò che succede durante il rinvenimento è l'ottenimento della *martensite rinvenuta* (Figura 2.4). Grazie alla permanenza in temperatura, si attivano i meccanismi diffusionali degli atomi che portano alla precipitazione ed all'accrescimento di carburi secondari, che hanno taglie comprese tra la decina e il centinaio di nanometri.

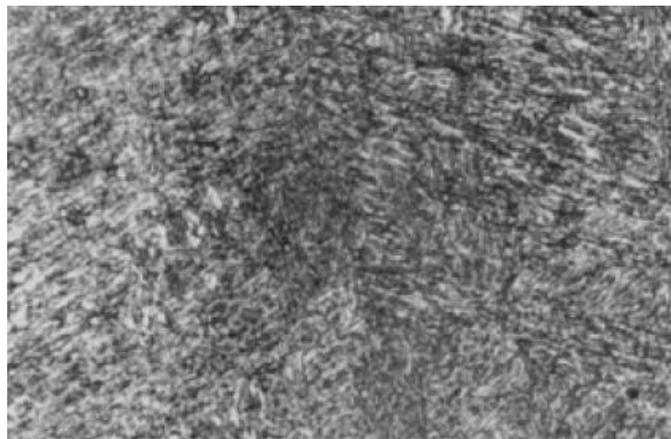


Figura 2.4 - Immagine al microscopio ottico di una martensite rinvenuta ^[16]

La precipitazione dei carburi secondari viene sfruttata nel trattamento di rinvenimento come meccanismo di rafforzamento dell'acciaio, in quanto si permette la formazione di particelle dure che incrementano le proprietà meccaniche dell'intero materiale. Questo effetto di rafforzamento funziona però sino a quando si riesce ad avere un numero elevato di particelle non troppo distanziate fra di loro. Quando si ha un precipitato di seconda fase all'interno della matrice metallica, come è il caso dei carburi, questo si configura come un

ostacolo al moto delle dislocazioni, che necessitano quindi di un maggior apporto energetico per oltrepassare queste particelle. Come ogni sistema, però, anche i carburi tendono a diminuire l'eccesso di energia superficiale, riducendo l'estensione superficiale stessa, qualora sia loro fornito il surplus energetico necessario. Alla base della coalescenza dei carburi c'è la maturazione di Ostwald, un processo diffusivo nel quale le particelle di più grandi dimensioni tendono ad accrescere a sfavore di quelle più piccole, in quanto queste ultime presentano un eccesso energetico maggiore, dato dal rapporto superficie/volume superiore. L'apporto energetico corrispondente ad ogni particella nel sistema è dato dall'Equazione 2.3^[17]:

$$\Delta G_m = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad \text{Equazione 2.3}$$

con:

- ΔG_m : energia libera molare;
- σ : tensione superficiale;
- V_m : volume molare;
- r : raggio della particella;

Secondo la maturazione di Ostwald l'effetto che si ha nel materiale è un ingrossamento delle particelle più grandi, a fronte di un rimpicciolimento di quelle più piccole. La frazione in volume della seconda fase per cui si verifica questo meccanismo di crescita si mantiene costante.

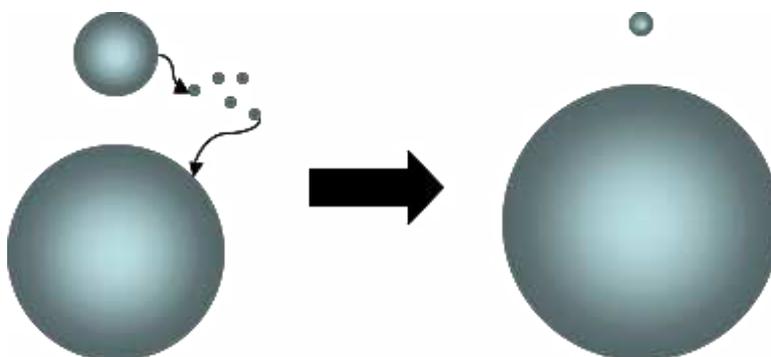


Figura 2.5 - Schema esemplificativo del processo di maturazione di Ostwald ^[18]

Dal momento che si basa sulla diffusione, il processo in questione è energeticamente attivato e, perciò, si manifesta ad elevate temperature; inoltre per un acciaio, tanto più esteso è il tempo di permanenza ad elevate temperature e tanto maggiore è l'effetto di coalescenza. Poiché l'interesse di questo lavoro è rivolto alla caratterizzazione degli acciai per pressocolata, non è importante solo l'effetto della temperatura e del tempo sul fenomeno di accrescimento, ma conta anche l'influenza che può avere il ciclaggio termico. Infatti, come già introdotto nel paragrafo 1.3.2, il ciclo di riscaldamento e raffreddamento che subisce l'acciaio causa l'insorgere di stress meccanici, dovuti ai gradienti termici^[17]. La coalescenza dei carburi è in particolare favorita dalla presenza di questi stati tensionali, poiché vengono favoriti i fenomeni diffusivi. Si riportano a titolo esemplificativo i risultati in termini di taglia media (Figura 2.6) e osservazione al microscopio elettronico in trasmissione (*Transmission Electron Microscope* - TEM, Figura 2.7) per dei carburi

osservabili in un acciaio AISI H13 in seguito a invecchiamento isotermico e ciclaggio termico.

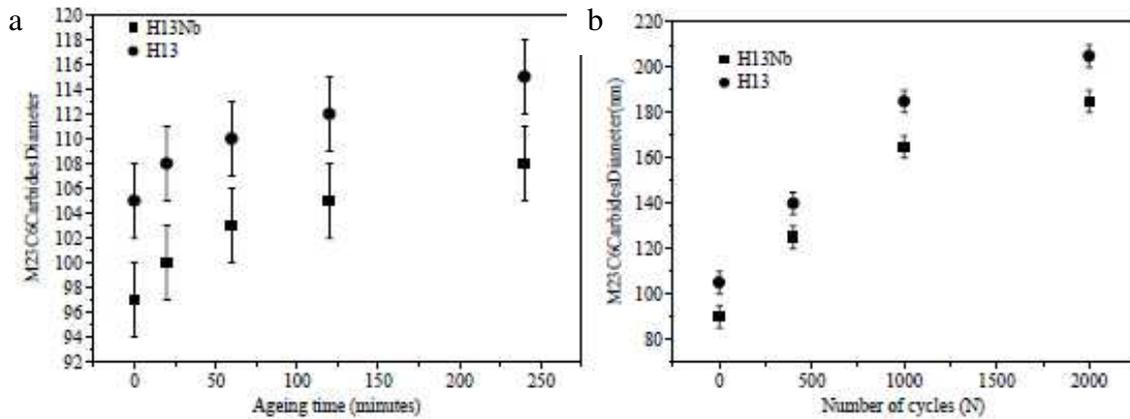


Figura 2.6 - Fenomeno di coarsening dei carburi di tipo $M_{23}C_6$ durante a) invecchiamento isotermico e b) ciclaggio termico ^[17]

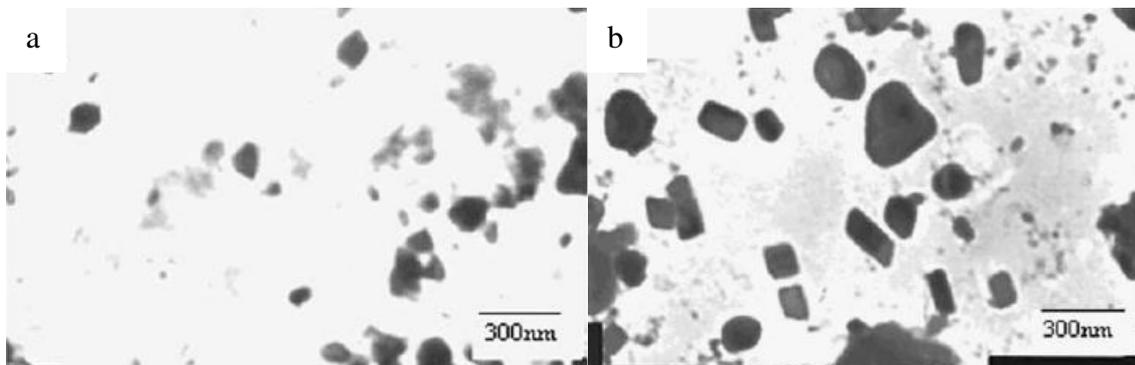


Figura 2.7 - Confronto al TEM fra i carburi osservabili in un acciaio AISI H13 dopo a) invecchiamento isotermico a 700°C e b) 1000 cicli fra 20 e 700°C ^[17]

È quindi evidente che il ciclaggio termico giochi un ruolo fondamentale nel sopraggiungere del fenomeno di addolcimento negli acciai per stampi, anche grazie a questa sua azione di accelerazione del processo di coalescenza dei carburi.

Per quanto riguarda le tipologie di carburi presenti dopo trattamento termico negli acciai per lavorazione a caldo (tipo AISI H11 o AISI H13), le fonti trovate in letteratura risultano abbastanza discordanti e non univocamente interpretabili. Per tale motivo ci si riserva in questa sede di riassumerne alcuni. Ciò che si può affermare con certezza è che gli elementi formatori di carburi presenti negli acciai per utensili a caldo siano il Cr, il V ed il Mo e che la quantità e le dimensioni dei carburi varino a seconda delle relative quantità di questi elementi.

Ning et al.^[19] propongono che i carburi presenti tipicamente in un acciaio per stampi del tipo H13 siano:

- $M_{23}C_6$;
- M_6C ;
- MC.

Si tenga presente che la formulazione relativa ai carburi riportata sopra indica il rapporto stechiometrico esistente fra il contenuto di elementi metallici (M) e il contenuto di carbonio (C). Questi carburi generalmente non sono costituiti da un singolo elemento metallico ma sono carburi misti e, in tal senso, vengono denominati a seconda dell'elemento metallico presente in maggiore quantità. Riprendendo i risultati proposti da Ning et al.^[19], i carburi del tipo $M_{23}C_6$ sono ricchi in Cr, quelli del tipo M_6C sono ricchi in Mo e quelli del tipo MC sono ricchi in V. Per queste tre classi la fonte riporta le immagini ottenute mediante TEM (Figura 2.8) e gli spettri ottenuti da analisi di Spettrometria per Dispersione di Energia (*Energy Dispersion Spectrometry* – EDS), che permette anche di validare quanto detto precedentemente circa la compresenza di più elementi metallici (Figura 2.9).

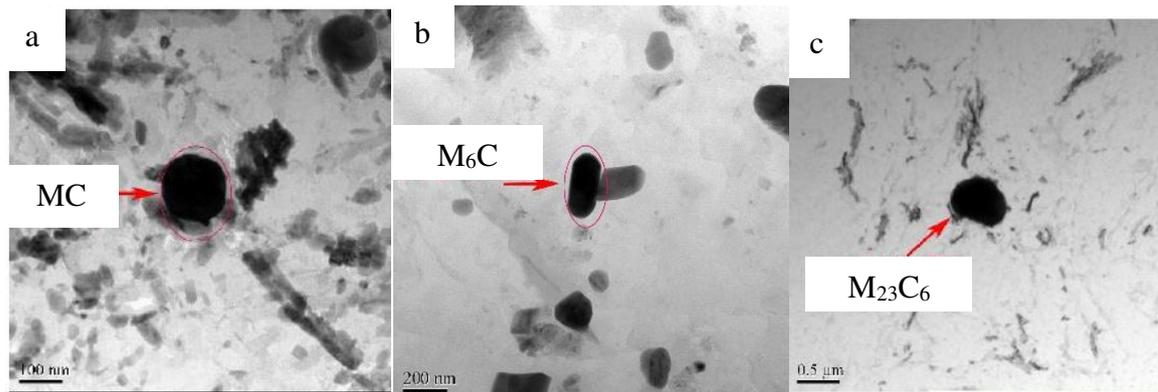


Figura 2.8 - Osservazioni TEM di carburi del tipo a) MC, b) M_6C e c) $M_{23}C_6$ ^[19]

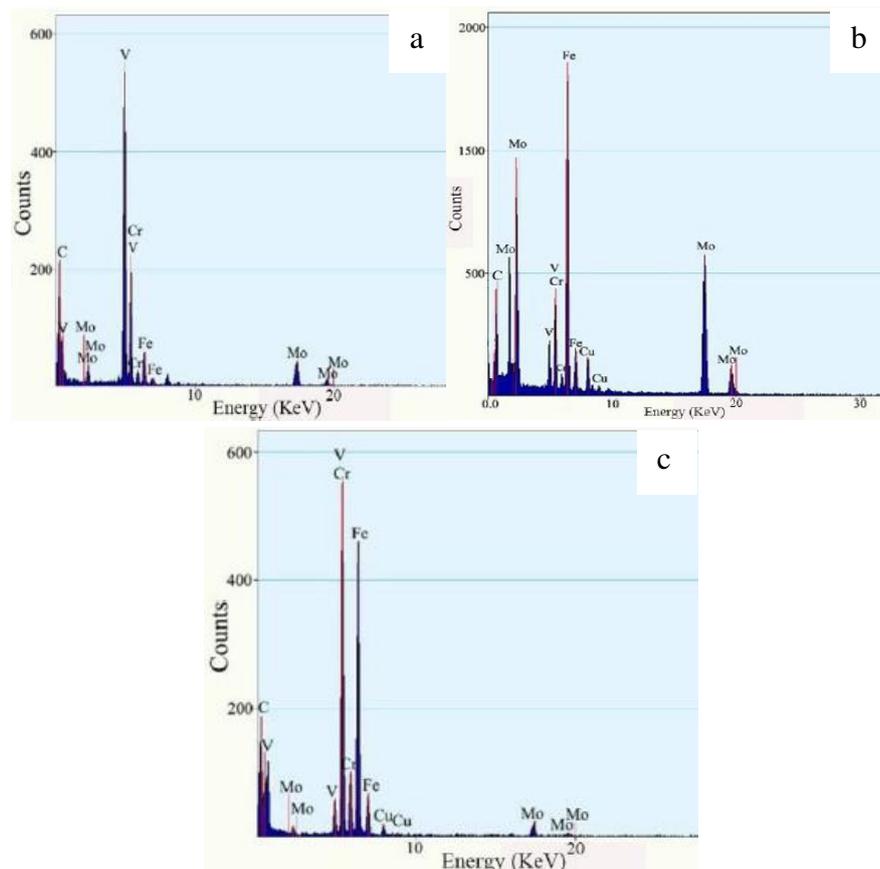


Figura 2.9 - Spettri EDS di carburi del tipo a) MC, b) M_6C e c) $M_{23}C_6$ ^[19]

Lo studio di Sjöström^[20] presenta dei risultati specificatamente relativi ad un acciaio AISI H13 - Dievar, che è lo stesso utilizzato per le prove sperimentali di questa tesi. Nello studio sopracitato si mette in evidenza una dipendenza tra le famiglie di carburi presenti nell'acciaio e il trattamento termico effettuato, evidenziando come a seconda che la temperatura del trattamento di austenitizzazione sia 1020°C o 1100°C, si passi da una condizione in cui l'acciaio è ricco in carburi del tipo MC ricchi in V, ad una in cui questi non sono più osservabili, mentre risultano preponderanti quelli del tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 ricchi in Cr (Figura 2.10).

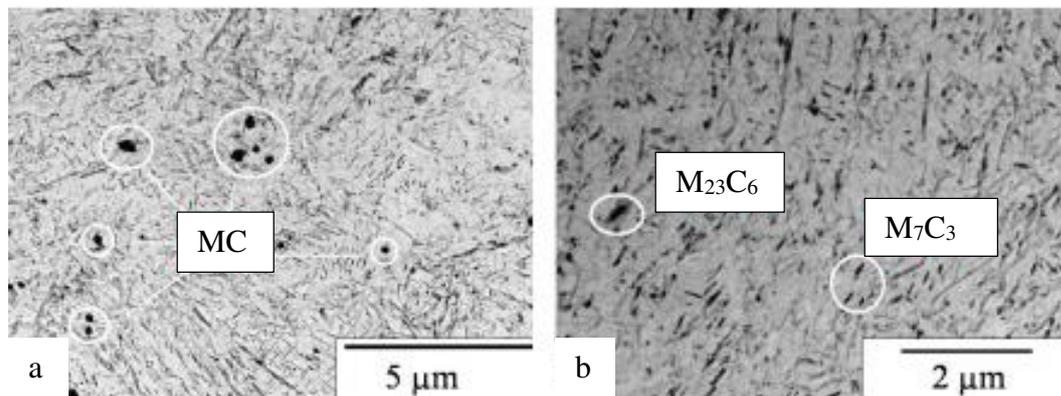


Figura 2.10 - Carburi osservati in un acciaio Dievar in seguito a austenitizzazione a a) 1020°C e b) 1100°C^[20]

Questo fenomeno si verifica a causa di una maggiore tendenza all'accrescimento dei carburi ricchi in Cr rispetto a quelli ricchi in V. La forte dipendenza della qualità di carburi presenti in lega dal trattamento termico, sin dalla temperatura di austenitizzazione, può giustificare la non univocità dei risultati reperiti in letteratura. Tenendo anche conto del fatto che carburi con diversa composizione possono risultare più o meno stabili all'accrescimento, ne risulta che a lievi variazioni composizionali negli acciai possono corrispondere variazioni importanti nella popolazione di carburi. In tale senso, sono interessanti i risultati dello studio di Delagnes et al.^[21], eseguito su un acciaio del tipo AISI H11. In seguito al secondo rinvenimento vengono presentate come classi di carburi riscontrate mediante Diffrazione di Raggi X (*X-Ray Diffraction* – XRD):

- MC (carburi globulari ricchi in V);
- M_3C (carburi ortorombici ricchi in Fe e Cr);
- M_7C_3 (carburi esagonali ricchi in Fe e Cr);
- $M_{23}C_6$ (carburi cubici a faccia centrata ricchi in Fe e Cr) in piccole quantità.

Questo studio è anche interessante per avvalorare ulteriormente il discorso legato alla dipendenza delle famiglie di carburi riscontrabili in funzione del trattamento termico cui è sottoposto il materiale e quindi dello stato termico. Durante l'intero trattamento di bonifica, in seguito ad ogni step sono stati rilevati i carburi presenti mediante XRD. I risultati ottenuti sono:

- Ricottura: M_3C , M_2C (ricchi in Mo), $M_{23}C_6$, MC.
- Tempra dopo austenitizzazione a 980°C: MC, $M_{23}C_6$ in piccole quantità, M_3C in piccole quantità;

- I rinvenimento: MC, M_7C_3 , M_3C , $M_{23}C_6$ in piccole quantità.
- II rinvenimento: MC, M_7C_3 , M_3C , $M_{23}C_6$ in piccole quantità.

I risultati appena descritti sono riassunti nel grafico presentato in Figura 2.11.

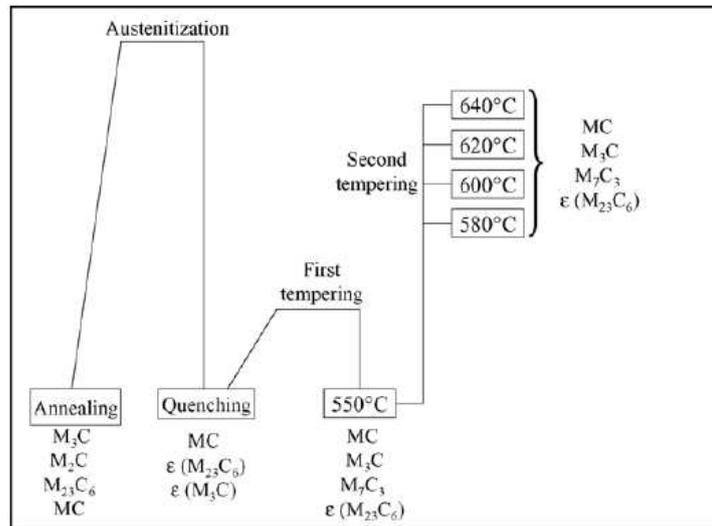


Figura 2.11 - Carburi osservati in seguito ai vari step del trattamento termico di bonifica ^[21]

Quanto appena presentato mostra la forte influenza che diversi trattamenti e diverse condizioni termiche degli stessi possano avere sulla popolazione di carburi osservabile in un acciaio per utensili a caldo e giustifica l'attività di ricerca delle popolazioni di carburi all'interno dell'acciaio usato per le prove sperimentali di questa tesi in seguito a diverse storie termiche applicate. Dai risultati appena presentati si nota come l'effetto del secondo rinvenimento sia nullo sulle popolazioni di carburi riscontrabili. Questo fatto fa attendere che durante il lavoro sperimentale di questa tesi ci si debba attendere una variazione nelle popolazioni di carburi passando dallo stato ricotto allo stato bonificato, ma non in seguito ai vari trattamenti di invecchiamento, che vengono eseguiti a temperature confrontabili se non inferiori a quelle di rinvenimento.

In letteratura si è dimostrato particolarmente importante per questo lavoro lo studio condotto da Kang et al. ^[22], il cui diffrattogramma relativo ad un acciaio del tipo H13 ricotto viene riportato in Figura 2.12.

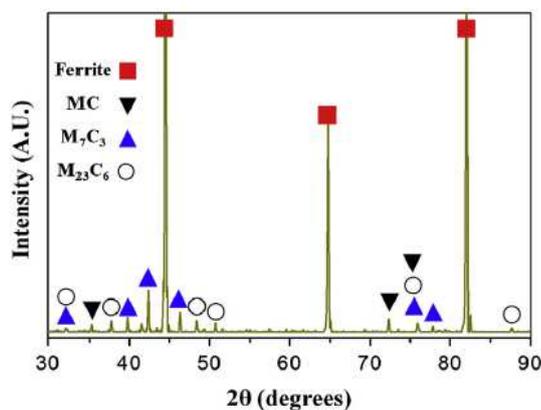


Figura 2.12 - Diffrattogramma di un acciaio H13 ricotto (sorgente raggi-X: Cu) ^[22]

Tale spettro è stato utilizzato come confronto positivo per le prove di dissoluzione eseguite per tale lavoro, i cui risultati sono presentati nel paragrafo 5.3.2. Si noti come anche in tale caso si dimostri la differenza di contenuti in termini di carburi che sussiste passando da un acciaio H11 ad un acciaio H13.

Ultimo aspetto legato all'effetto della temperatura sugli acciai da stampi è la crescita dei grani cristallini. Il processo è sostanzialmente simile a quanto è stato già illustrato per il coarsening dei carburi; infatti, anche in questo caso la forza motrice è data da una riduzione di energia del sistema, legata però stavolta non allo sviluppo superficiale delle particelle disperse di carburi, bensì dallo sviluppo dei bordi di grano. Questi ultimi rappresentano infatti zone ad elevata energia, dovuta a una distribuzione non ordinata degli atomi e di legami insaturi. Quanto più i grani sono numerosi e fini e tanto maggiore risulta l'estensione superficiale di queste zone ad elevata energia, conseguentemente l'energia in eccesso nel sistema aumenta. I meccanismi diffusivi che si innescano termicamente ad elevate temperature permettono al materiale di far crescere i grani più grandi a fronte di quelli più piccoli, riducendo in tal modo lo sviluppo dei bordi di grano e portandosi in una situazione energeticamente più vantaggiosa^[23].

3. Tecniche di estrazione dei carburi

Per quanto detto finora, l'interesse sperimentale del presente lavoro è stato rivolto anche all'analisi dei carburi presenti nel materiale dopo differenti trattamenti isotermi e di ciclaggio termico. In questo capitolo sono introdotte le tecniche più comunemente usate per estrarre i carburi dalla matrice metallica per effettuare in seguito analisi mirate solamente a queste particelle:

- Positive Extraction Replica^{[24],[25]};
- Dissoluzione elettrochimica^[26].

A livello sperimentale, la tecnica utilizzata è stata la dissoluzione elettrochimica.

3.1. Positive Extraction Replica

Questa tecnica è sostanzialmente differente dalla dissoluzione, che verrà presentata nel prossimo paragrafo; infatti, in questo caso non si ha una completa eliminazione della matrice metallica, bensì si estraggono dei carburi dalla superficie dell'acciaio.

Uno schema del processo viene riportato in Figura 3.1.

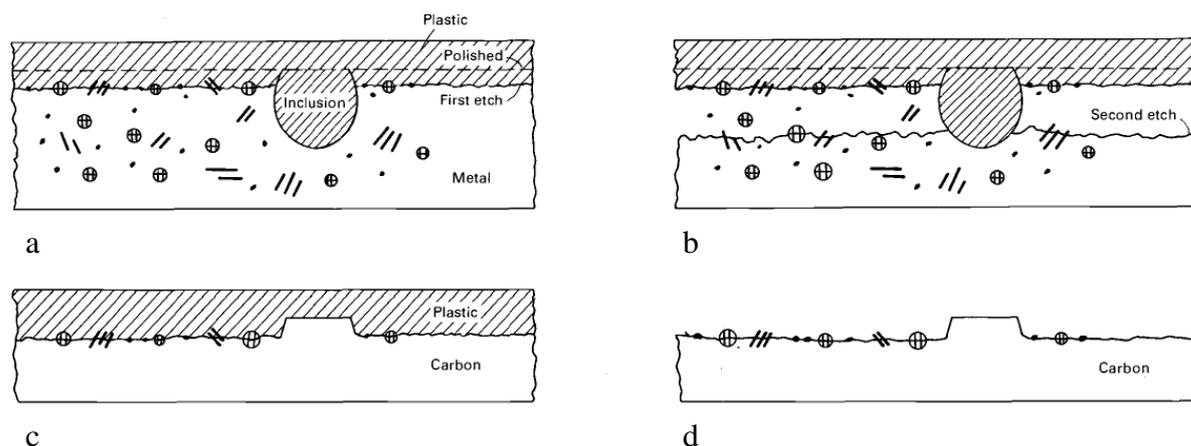


Figura 3.1 - Schema generale del processo di positive extraction replica: a) deposizione dello strato polimerico (e.g. acetato di cellulosa), b) secondo attacco chimico attraverso lo strato polimerico, c) deposizione dello strato di carbonio e d) dissoluzione dello strato polimerico ^[24]

Inizialmente il materiale viene lucidato superficialmente ed attaccato chimicamente. Questo attacco corrode preferenzialmente la matrice, portando le particelle di carburi in rilievo. Quando si esegue un attacco chimico su di un acciaio, ci sono differenti scopi che si possono voler raggiungere e ad ognuno è legato un agente specifico; per tale motivo, in funzione del materiale da analizzare e da cosa si voglia mettere in rilievo, si stabilisce l'*etchant*, ossia l'agente chimico per l'attacco, sulla base di quanto descritto nella normativa ASTM E 407 (*Standard Practise for Microetching Metals and Alloys*). Una volta che la superficie dell'acciaio è stata attaccata in modo sostanziale e i carburi sono stati messi in rilievo, viene posto sulla superficie esposta e pressato uno strato di materiale plastico (Figura 3.1a), ad esempio di acetato di cellulosa con un solvente; quando questo poi è evaporato, si possono seguire due strade. Una possibilità è quella di tirare lo strato plastico

e riprodurre così su di esso il negativo della superficie; alternativamente, il sistema può essere sottoposto ad un secondo attacco chimico (Figura 3.1b), dal momento che molti sistemi polimerici sono permeabili agli agenti chimici usati e l'attacco è capace di procedere con velocità paragonabile a quella che avrebbe senza la presenza dello strato plastico. In tale modo le particelle messe in rilievo dal primo attacco chimico vengono liberate dalla matrice, restando intrappolate nello strato polimerico. A questo punto, viene depositato uno strato di carbonio per evaporazione in vuoto (Figura 3.1c). Come ultimo passaggio si ha la dissoluzione dello strato polimerico e l'essiccazione del carbonio, ottenendo così la riproduzione positiva della superficie del campione (Figura 3.1d).

La tecnica in questione non permette di fare una valutazione complessiva di tutta la popolazione di carburi all'interno dell'acciaio, però garantisce un'analisi statisticamente accettabile delle particelle. In particolare la replica mediante estrazione positiva viene impiegata per eseguire analisi al microscopio elettronico a scansione o soprattutto a trasmissione, permettendo una valutazione morfologica, composizionale e sulla struttura cristallina. In Figura 3.2 viene proposta una immagine esempio relativa ad un'osservazione al TEM di un campione preparato per *positive extraction replica*, che dimostra la bontà della tecnica per quanto riguarda l'osservazione delle particelle.

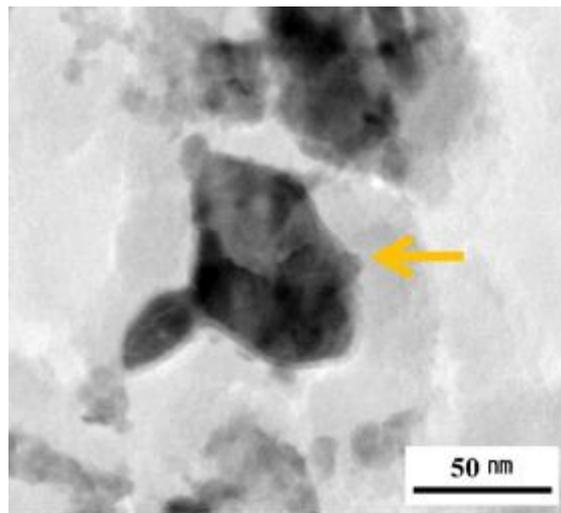


Figura 3.2 - Osservazione al TEM di un campione ottenuto tramite positive extraction replica [25]

3.2. Dissoluzione elettrochimica

Nella dissoluzione elettrochimica, in condizioni tali da non attaccare i carburi stessi, si ha la totale estrazione dei carburi, data dal fatto che la matrice metallica viene dissolta completamente. Ciò che si sfrutta è la formazione di una cella galvanica all'interno del materiale, dove la matrice metallica e la superficie dei carburi presentano differenti potenziali di riduzione. In questo modo, si permette l'attacco preferenziale nei confronti della matrice stessa, il che porta i carburi a separarsi da essa e a precipitare all'interno dell'elettrolita (Figura 3.3). La dissoluzione della matrice avviene poi preferenzialmente in corrispondenza dei bordi di grano, che presentano un potenziale di riduzione inferiore rispetto alle regioni interne dei grani, a causa del disordine atomico e dell'eccesso energetico che ciò comporta.

La soluzione elettrolitica deve essere conduttiva per permettere il passaggio di corrente. La direzionalità è data dalla presenza di un materiale avente potenziale di riduzione superiore a quello del materiale da dissolvere, ossia più *nobile*. I materiali per il catodo tipicamente utilizzati sono acciaio inossidabile o grafite, dove quest'ultimo materiale risulta ancora più nobile del primo. Il catodo viene generalmente realizzato con elevata superficie e tale da circondare il più possibile il campione; questo deriva dal fatto che il processo stesso è influenzato dall'estensione superficiale reciproca fra i due materiali: tanto maggiore è la superficie del catodo rispetto a quella dell'anodo e tanto più si velocizza la reazione^[15].

Per quanto riguarda i parametri elettrici, vengono indicati due potenziali di dissoluzione differenti per carburi e matrice, che permettono di valutare il campo di lavoro in modo da non influenzare la struttura delle particelle stesse^[27]:

- Potenziale di dissoluzione per la matrice = 500 mV;
- Potenziale di dissoluzione per i carburi = 900 mV.

Il tempo necessario affinché la dissoluzione giunga a completamento è funzione delle condizioni di prova e delle dimensioni di anodo e catodo, ma in genere comunque nell'ordine di grandezza delle decine di ore. Per quanto riguarda l'elettrolita, invece, si usano generalmente soluzioni acide, in cui il solvente può essere alcol metilico o etilico^[25], oppure acqua demineralizzata^[26]; per quanto riguarda il soluto, esso generalmente è HCl al 5%^[28], ma possono esserci anche sistemi più complessi in cui vengono usate sostanze (tipicamente miscele di composti organici) che danno differenti effetti^[26], come ad esempio:

- 1 % 4-metil cloruro di ammonio + 5 % trietanolammina + 5 % glicerina + 89 % alcol metilico;
- 2 % 4-metil cloruro di ammonio + 8 % acetilacetone + 5 % glicerina + 6 % trietanolammina + 79 % alcol metilico;
- 1 % cloruro di litio + 6 % 1,4-butirrolattone + 5 % glicerina + 88 % etanolo o alcol metilico.

Per ragioni di semplificazione del sistema e reperibilità del materiale, a livello sperimentale nel presente lavoro non sono state prese in considerazione queste soluzioni molto complesse, come viene descritto meglio nel capitolo 4.

Una volta eseguita la prova di dissoluzione, si passa alla separazione dei carburi. Per fare ciò, ci sono due strade percorribili: la filtrazione^[29] o la centrifugazione^[28]. Nel caso della filtrazione, lo schema generale è proposto in Figura 3.5.

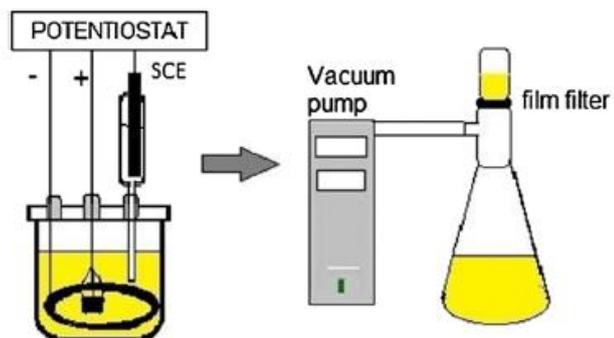


Figura 3.5 - Schema generale del processo di filtrazione^[29]

La soluzione viene versata attraverso un filtro all'interno di un beaker collegato ad un sistema in vuoto parziale, che ne favorisce il deflusso. La taglia del filtro o della membrana e il materiale dipendono da ciò che si vuole analizzare e dalla taglia delle particelle da separare.

Se si opta, invece, per il processo di centrifugazione, il residuo della dissoluzione viene centrifugato all'interno di provette per permettere la separazione delle particelle in sospensione nel liquido. Una volta che quest'ultimo viene allontanato, si procede con delle fasi successive di lavaggio con acqua ultrapura o alcol metilico, per dissolvere eventuali composti salini che si sono formati durante la dissoluzione iniziale, come ad esempio il cloruro ferroso. Dopodiché, in seguito ad un'essiccazione del residuo, si ottiene una polvere idealmente composta dalle sole particelle di interesse che possono quindi essere analizzate.

4. Materiali e metodi

Questo capitolo è dedicato alla presentazione delle caratteristiche dell'acciaio su cui è stato eseguito il lavoro sperimentale, dei setup strumentali usati e dell'impostazione delle prove termiche e di dissoluzione e dei metodi impiegati per la valutazione della durezza, per le osservazioni microstrutturali e per l'analisi delle popolazioni di carburi.

4.1. Materiale: AISI H13 modificato (Uddeholm Dievar)

Il materiale su cui sono state eseguite le prove sperimentali è un acciaio per stampi per lavorazioni a caldo AISI H13 (Uddeholm Dievar)^[30], la cui composizione viene riportata in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 - Composizione chimica dell'acciaio Dievar (%wt.)^[30]

%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%V	%Fe
0.35	0.2	0.5	5.0	2.3	0.6	Balance

Alcune caratteristiche di questo acciaio sono^[30]:

- Alta tenacità e duttilità;
- Buona resistenza al rinvenimento;
- Buona resistenza a caldo;
- Buona stabilità dimensionale durante trattamenti termici e processi di rivestimento.

Per quanto riguarda l'addolcimento ad alte temperature, viene fornito nel datasheet un grafico che riporta la durezza in scala Rockwell C del materiale in funzione del tempo di permanenza a diverse temperature (Figura 4.1).

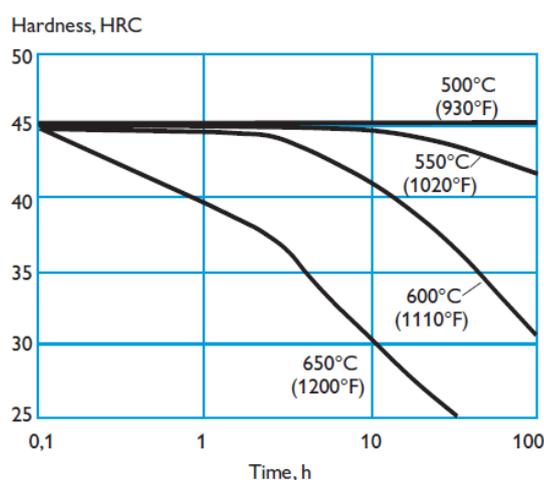


Figura 4.1 - Durezza in funzione del tempo di trattamento per differenti temperature^[30]

Queste curve permettono di avere un'idea del comportamento del materiale alle alte temperature in condizioni di isoterma. In questo caso, osservando la Figura 4.1, si osserva

che il materiale non subisce addolcimento se viene mantenuto a temperature fino ai 500°C, ovviamente tenendo conto del fondo scala temporale riportato (100 h).

Il comportamento del materiale dipende anche dalle condizioni di trattamento termico cui viene sottoposto prima della messa in esercizio. In tal senso, come già descritto nel paragrafo 2.2, gli acciai per stampi vengono sottoposti ad un trattamento di bonifica. Per scegliere le condizioni di trattamento, ci si deve rifare al diagramma CCT (*Continuous Cooling Transformation*) del materiale e alle curve di rinvenimento, riportati rispettivamente in Figura 4.2 e Figura 4.3. Si noti che in Figura 4.2 la linea tratteggiata in rosso indica il posizionamento approssimativo del raffreddamento eseguito sperimentalmente. Per quanto riguarda la scelta delle temperature di rinvenimento vi è collegamento diretto con le condizioni di servizio del materiale: il primo rinvenimento viene generalmente fatto alla temperatura di massimo indurimento secondario (rappresentata dal picco di durezza nelle curve di rinvenimento), mentre il secondo rinvenimento viene fatto alla massima T di utilizzo dell'acciaio. Lo scopo di un doppio rinvenimento è quello di fornire la massima durezza secondaria unitamente al rinvenimento della martensite da tempra e di quella ottenuta in seguito alla trasformazione dell'austenite residua con il secondo rinvenimento. Altre considerazioni, di carattere più tecnologico, sono quelle legate alle caratteristiche meccaniche richieste all'acciaio: la temperatura del secondo rinvenimento viene spesso scelta anche su questa base.

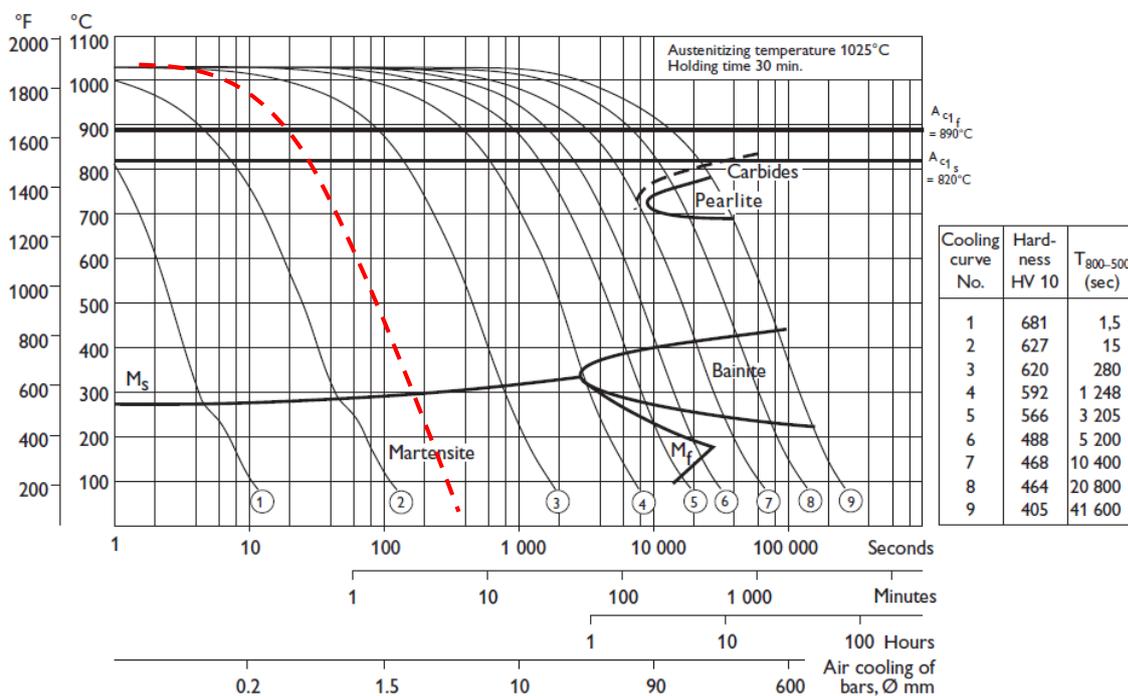


Figura 4.2 - Diagramma CCT per l'acciaio Dievar ^[30]

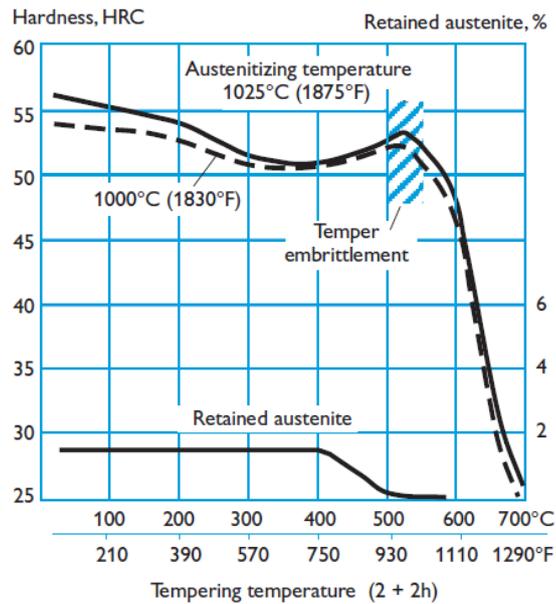


Figura 4.3 - Curva di rinvenimento per l'acciaio Dievar ^[30]

Il trattamento termico è stato svolto in un forno in vuoto per il trattamento di leghe speciali (TAV Minijet HP) eseguito ha portato ad una durezza di 49.5 HRC ed è il risultato di:

- Riscaldamento in vuoto e austenitizzazione a 1025°C per 30 min + tempra in azoto a 5 bar, con velocità di raffreddamento pari a 5°C/s (Figura 4.4);
- I rinvenimento a 520°C per 2 h + II rinvenimento a 610°C per 2 h (Figura 4.5).

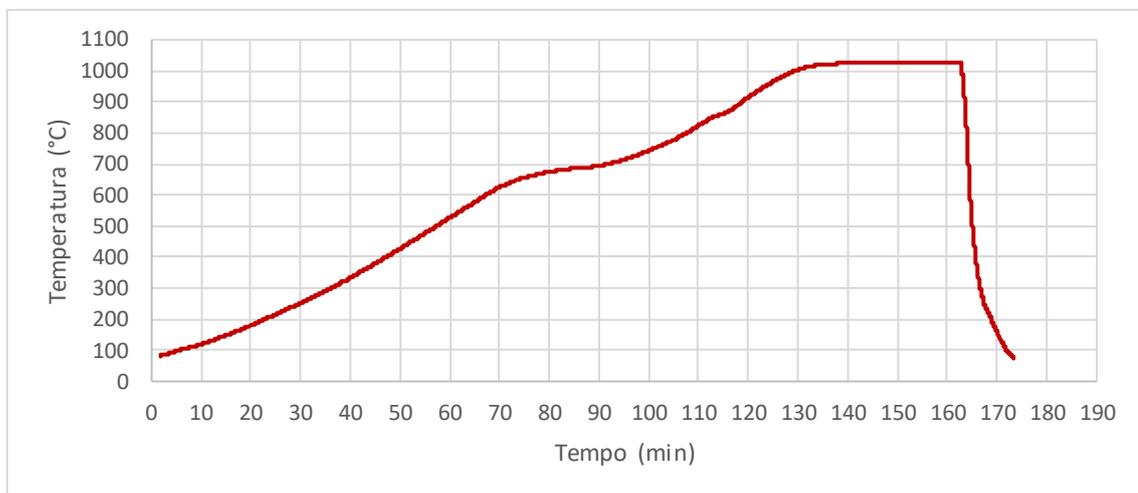


Figura 4.4 - Trattamento di austenitizzazione + tempra

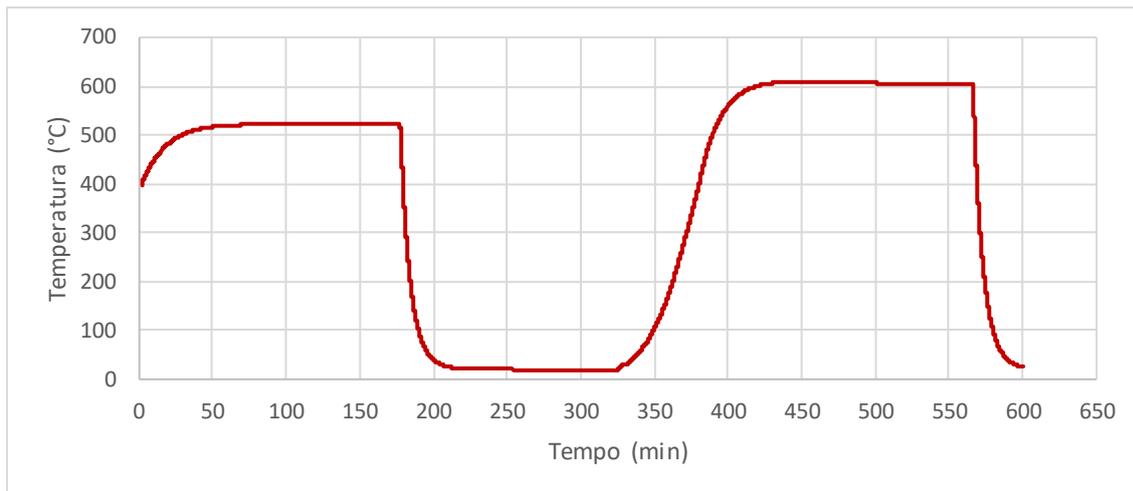


Figura 4.5 - Trattamento di doppio rinvenimento

4.2. Setup strumentale e impostazione della prova: invecchiamento isoterma e ciclaggio termico

Nella prima fase del lavoro sperimentale sono state eseguite le prove di invecchiamento, che hanno costituito la base per le prove successive. Un ampio spettro di temperature è stato indagato nelle prove di invecchiamento mentre nella fase successiva di ciclaggio termico sono state individuate due temperature caratteristiche a cui far ciclare i campioni.

Per quanto riguarda i trattamenti isotermitici, sono stati utilizzati tre differenti forni in parallelo della Nabertherm, i quali vengono presentati in Figura 4.6.



Figura 4.6 - Forni usati per le prove di riscaldamento isotermitico

Inizialmente il forno è stato lasciato riscaldarsi fino alla temperatura di prova, in seguito si è andati ad inserire il campione all'interno. All'apertura del forno si è osservata una perdita di temperatura dell'ordine dei 10 – 20°C, comunque recuperata rapidamente nei primi minuti di prova. Al termine del trattamento, il campione testato è stato estratto e lasciato raffreddare in aria calma. Per quanto riguarda i campioni utilizzati, data la numerosità delle condizioni di prova adottate, si è partiti da un campione realizzato per la valutazione della fatica termica (come quelli utilizzati in effetti per le prove di ciclaggio), da cui sono state tagliate tante porzioni quante erano le combinazioni di temperatura e tempo di permanenza

in forno da andare a valutare. Non vi sono state particolari indicazioni circa dimensioni e forma dei campioni ricavati, se non quella di essere dotati di uno spessore sufficiente per la realizzazione delle prove di durezza (Paragrafo 4.4).

Il provino di partenza e i campioni da esso ricavati sono riportati rispettivamente in Figura 4.7 (a) e in Figura 4.7 (b).

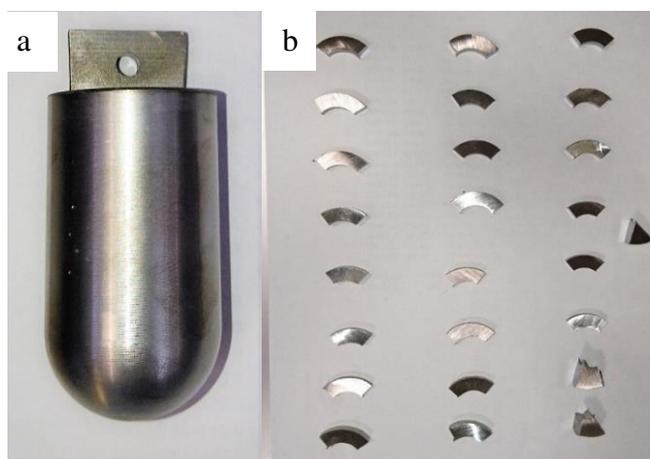


Figura 4.7 - a) Provino di partenza e b) campioni da esso ottenuti per le prove di invecchiamento isoterma

I campioni utilizzati per le prove sperimentali, come quello riportato in Figura 4.7, presentavano un diametro esterno di 33,3 mm e una lunghezza del tratto cilindrico di 40 mm.

Per la definizione dei parametri delle prove, si è partiti dai dati presentati nel Datasheet del materiale e riportati in Figura 4.1. Il materiale non presenta addolcimento fino alla temperatura di 500°C compresa, mentre dopo inizia a risentirne in maniera tanto più marcata quanto più è elevata la temperatura. Dal momento che in un trattamento di riscaldamento isoteramico il materiale viene assoggettato al solo riscaldamento, l'addolcimento è dovuto interamente alla diffusione atomica che si instaura a causa della temperatura. Visto che la diffusione è funzione anche del tempo, cioè ha una sua cinetica, si è scelto sperimentalmente di andare ad estendere la scala temporale rispetto a quella del datasheet fino a 150 ore, per avere una caratterizzazione più completa. Per quanto riguarda le temperature, inizialmente sono state valutate le temperature di 350°C – 400°C – 500°C – 650°C per avere una caratterizzazione del materiale sia a basse temperature, sia alla temperatura massima indicata nel datasheet. Lo spettro di temperature non è casuale, ma rispecchia l'ampio intervallo termico che viene indicato in letteratura come raggiungibile dalla superficie di uno stampo in fase di pressocolata di Al^{[7],[8]}. In seguito si è andati ad inserire altre temperature fra i 500°C, che rappresentano il limite massimo per cui non si verifica addolcimento, e i 650°C. Dal momento che tale ultima temperatura si crede essere in realtà molto elevata, le temperature aggiuntive sono state scelte di 530°C – 550°C – 570°C. Le combinazioni di temperature e tempi adottati per le prove in isoterma sono riassunte in Tabella 4.2 – Condizioni delle prove in isoterma.

Tabella 4.2 – Condizioni delle prove in isoterma

Temperatura (°C)	Tempo (h)
350	1
350	18
350	50
350	100
350	150
400	1
400	18
400	50
400	100
400	150
500	1
500	18
500	50
500	100
500	150
650	1
650	5
650	7
650	18
650	50
570	1
570	18
570	50
570	100
570	150
530	18
530	50
530	100
530	150
550	18
550	50
550	100
550	150

Si noti che ci sono alcune discordanze nelle scale temporali impiegate. In primo luogo, per le prove a 650°C, ci si è fermati a 50 h, in quanto il materiale già dopo questo tempo ha presentato una riduzione di durezza eccessivamente elevata e non si è ritenuto significativo investigare oltre; invece, si è preferito inserire due tempi di permanenza ridotti per migliorare acquisire più punti sperimentali nella fase iniziale in cui ci si aspetta una pendenza marcata della curva di durezza. In secondo luogo, per le temperature di 530°C e 550°C, non è stata eseguita la prova con $t = 1h$, poiché era già stata osservata dai risultati precedenti una variazione di durezza non significativa.

Per quanto riguarda invece le prove di ciclaggio termico, è stato utilizzato il ciclatore termico riportato in Figura 4.8.



Figura 4.8 - Ciclatore utilizzato per le prove di ciclaggio termico

Il macchinario è in particolare costituito da due zone distinte (Figura 4.9), una di riscaldamento, in cui è presente un forno cilindrico riscaldato tramite resistenze, ed una di raffreddamento, dove sono presenti 4 ugelli disposti a 90° gradi l'uno rispetto all'altro.



Figura 4.9 - Zone di a) riscaldamento e b) raffreddamento del ciclatore termico

La movimentazione del campione viene garantita da una traversa mobile, nella quale vengono inserite due barre di acciaio verticali, alle quali si aggancia il campione e che ne permettono l'immersione e l'emersione dalle zone di trattamento; inoltre, su questa traversa vi è un magnete che viene letto da un sensore posto sopra la zona di raffreddamento per regolare il tempo di inizio della spruzzatura (Figura 4.10).

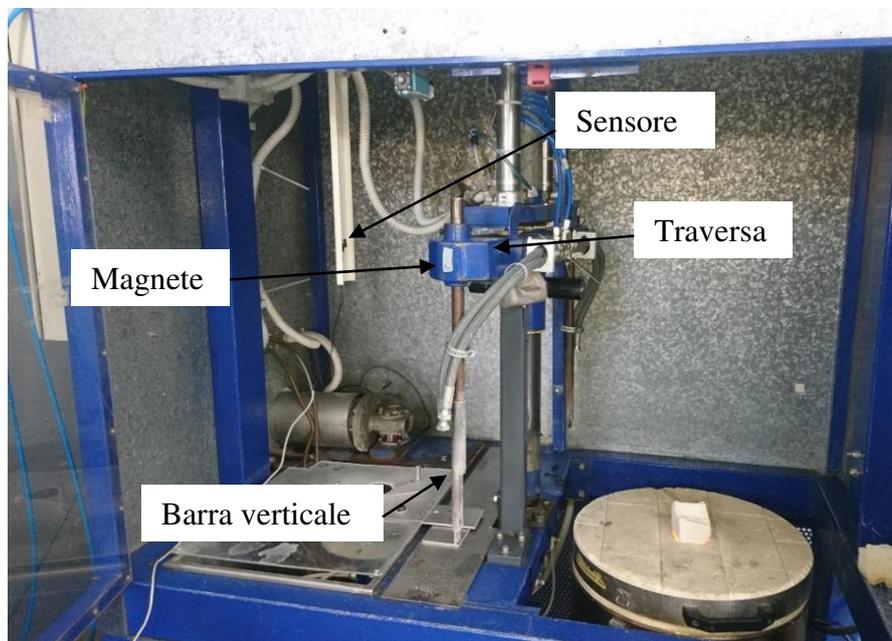


Figura 4.10 - Dettaglio della zona di movimentazione dei campioni e del sistema magnete - sensore per la regolazione della spruzzatura

Il campione è stato quindi agganciato alla barra insieme ad un tappo in acciaio inox (Figura 4.11), il quale è servito ad evitare l'ingresso di acqua nel foro centrale e in quello presente per la termocoppia nel campione usato per la taratura.

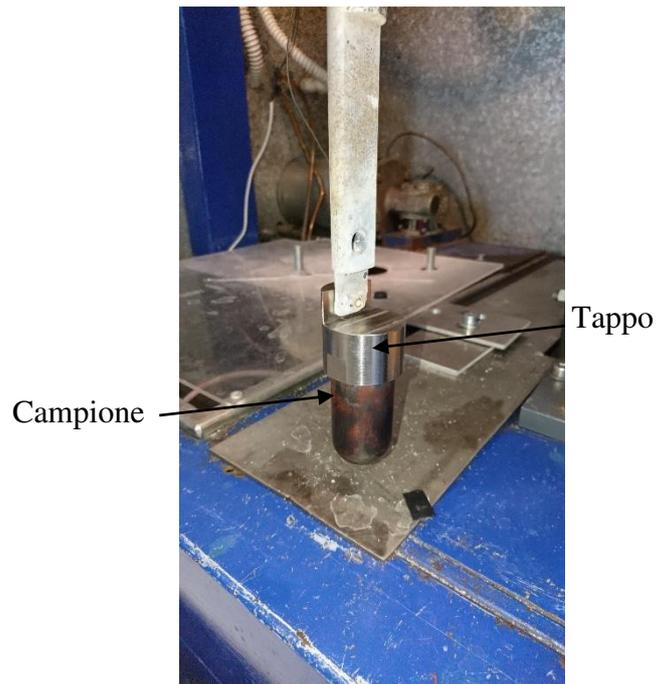


Figura 4.11 - Campione agganciato alla barra verticale insieme al tappo di protezione

Prima delle prove vere e proprie c'è stata una fase di taratura, nel quale si è usato un campione apposito (Figura 4.12), in quanto usare uno dei due campioni destinati alle prove ne avrebbe modificato la storia termo-meccanica, alterando i risultati e invalidandoli.



Figura 4.12 - Campione usato per la taratura dei cicli termici

Il controllo della temperatura è stato eseguito mediante l'utilizzo di termocoppie di tipo K (Figura 4.13) e di una termocamera ad infrarossi (Figura 4.14), che è servita per monitorare il mantenimento delle condizioni termiche durante le prove reali per il campione privo di foro per termocoppie. I software usati sono stati PicoLog per l'acquisizione tramite termocoppia e Optris PIX Connect per la termocamera.

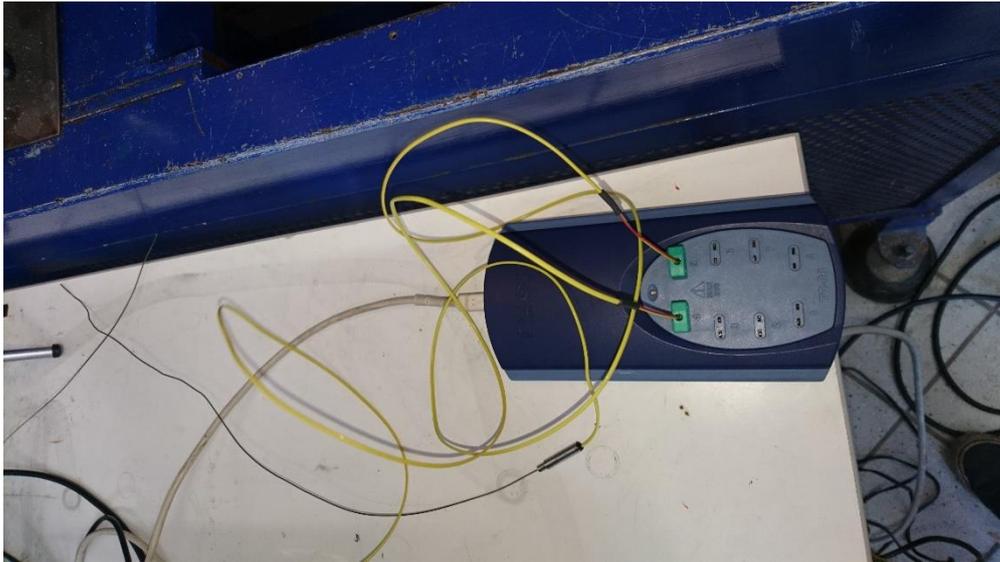


Figura 4.13 - Termocoppie di tipo K



Figura 4.14 - Termocamera ad infrarossi

Quando si ha un riscaldamento eseguito all'interno di un forno, ci sono generalmente delle disuniformità termiche, che possono portare ad una disomogeneità di trattamento. Per tale motivo, durante una fase di taratura, sono state inserite nel forno quattro termocoppie, per monitorare l'andamento della temperatura (Figura 4.15).



Figura 4.15 - Termocoppie inserite nel forno per valutare le disuniformità termiche

La termocoppia superiore è stata inserita in modo tale da corrispondere alla superficie superiore del campione, mentre la seconda in modo tale da trovarsi ad una profondità uguale a quella della superficie inferiore del campione. Le altre due sono state inserite a profondità maggiori, rispettivamente a metà dello spazio residuo fra campione e fondo del forno e in corrispondenza del fondo. I risultati hanno mostrato che le disuniformità nel forno sono presenti, però sono molto contenute fra le prime due termocoppie, che, rispecchiando la lunghezza del campione, offrono i risultati effettivamente utili allo scopo di questo lavoro (Figura 4.16).

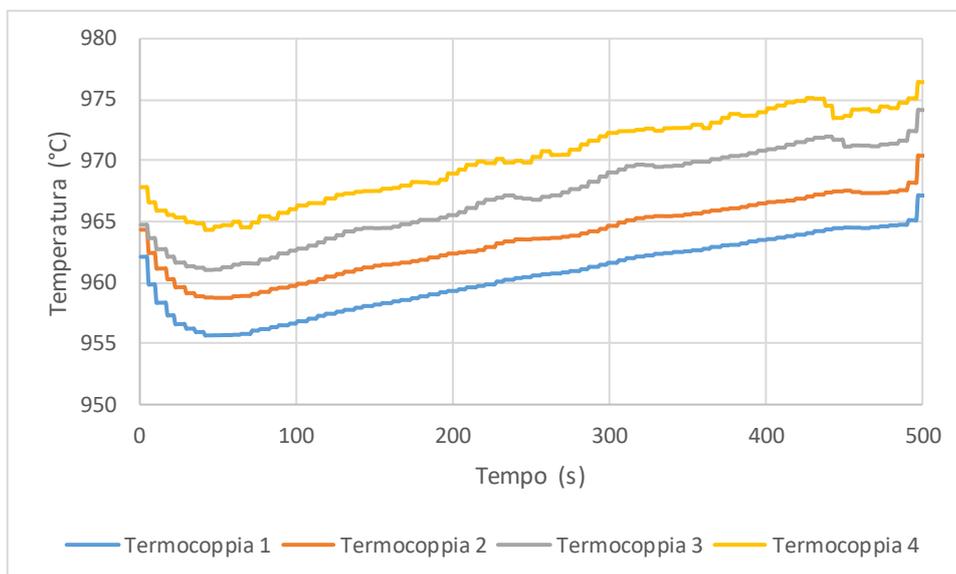


Figura 4.16 - Rilevamenti termici per la valutazione della disuniformità del forno

La numerazione delle termocoppie è funzione della loro posizione:

- Termocoppia 1: superficie alta del campione;
- Termocoppia 2: superficie bassa del campione;
- Termocoppia 3: metà dell'altezza fra il fondo del campione e il fondo del forno;
- Termocoppia 4: fondo del forno.

Dal fondo verso l'apertura del forno la temperatura diminuisce, come è logico attendersi per l'effetto camino dato dall'apertura del forno stesso; tuttavia la differenza lungo l'altezza del campione è inferiore a 5°C, il che non si ritiene avere effetti sensibili al fine della prova.

Il parametro di maggiore importanza per l'impostazione delle prove di ciclaggio termico è stata la temperatura massima del ciclo, per valutare come cambi il comportamento dell'acciaio in termini di addolcimento al variare di essa. Sono state determinate due temperature massime, rispettivamente di 500°C e 550°C. Per la loro determinazione sono stati tenuti in considerazione da un lato il range di temperature massime viste dalla superficie di uno stampo per la pressocolata di Al come riportato da letteratura^{[7],[8]} e dall'altra i risultati delle prove isoterme (capitolo 5). Per quanto riguarda questi ultimi dati, come già presentato in Figura 4.1, si è osservato come fino a 500°C il materiale non sia stato soggetto ad addolcimento, cosa che si è verificata invece alla temperatura di 550°C. Il numero di cicli stabilito per le prove è stato di 3000 cicli, che hanno permesso di apprezzare una differenza nel comportamento dei due campioni. I campioni usati sono riportati in Figura 4.17, mentre le condizioni di prova sono riportate in Tabella 4.3.

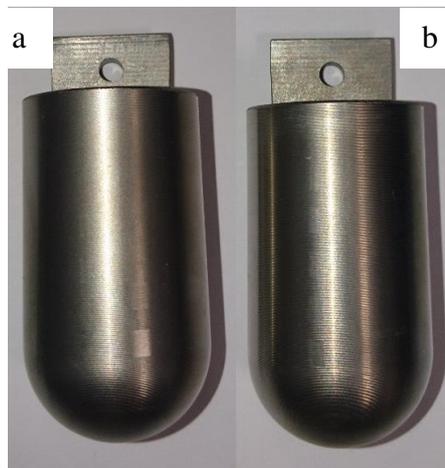


Figura 4.17 - Campioni usati per le prove di ciclaggio termico a) $T_{max}=500^{\circ}C$ e b) $T_{max}=550^{\circ}C$

Tabella 4.3 - Condizioni di prova adottati per il ciclaggio termico

T_{max} (°C)	T_{min} (°C)	ΔT (°C)	N° cicli
550 ± 20	200 ± 20	≈ 350	3000
500 ± 20	200 ± 20	≈ 300	3000

Se da un lato si nota una incertezza non trascurabile sul controllo termico, dall'altra è corretto sottolineare che ciò non costituisce un problema primario, in quanto da un lato la pressocolata non è una tecnica produttiva che possa garantire di per sé elevato controllo termico e d'altro canto l'importante al fine della prova era rimanere in due range di

temperatura massima che fossero uno al di fuori delle condizioni in cui il materiale subisce addolcimento in isoterma e l'altro in condizioni in cui il materiale è soggetto a tale fenomeno. Tali condizioni sono state rispettate dai limiti termici imposti in fase sperimentale, il che non invalida pertanto i risultati ottenuti. Di seguito si riportano un ciclo di esempio per ognuna delle due condizioni di prova adottate, rispettivamente in Figura 4.18 per la prova eseguita con temperatura massima di 500°C e in Figura 4.19 per la prova eseguita con temperatura massima pari a 550°C.

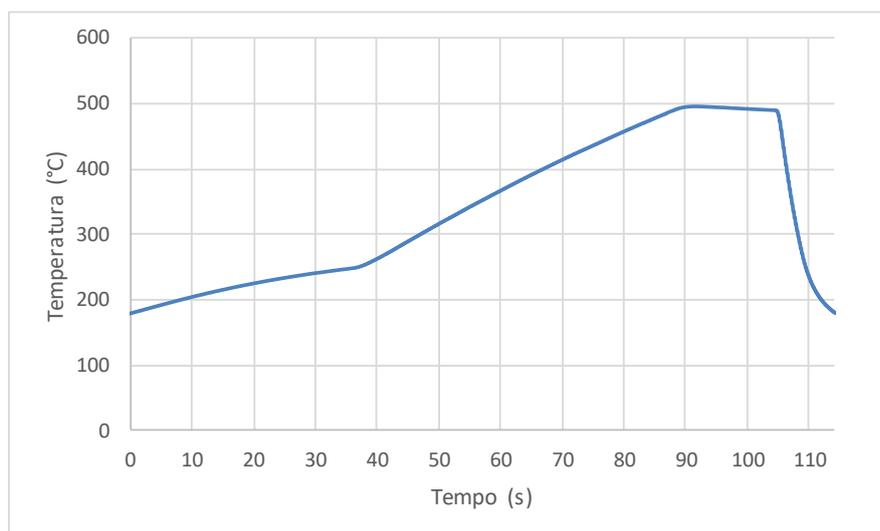


Figura 4.18 - Ciclo termico della prova di ciclaggio con $T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$

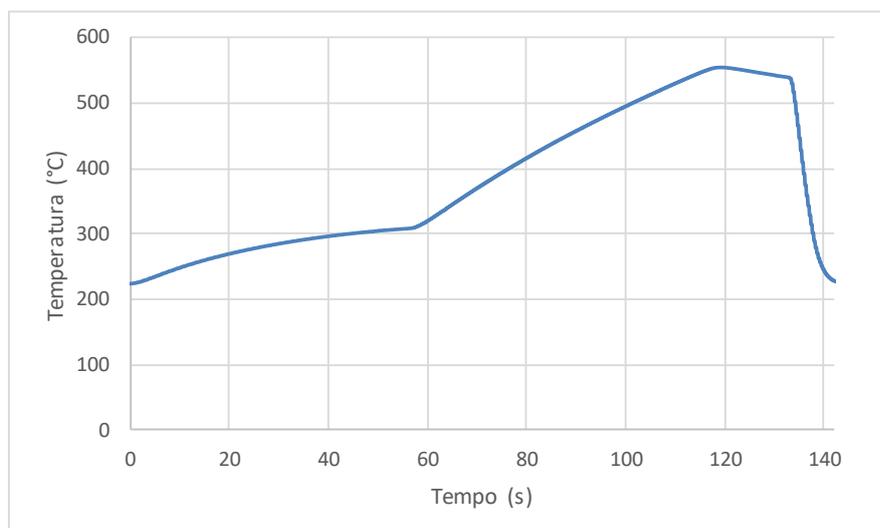


Figura 4.19 - Ciclo termico della prova di ciclaggio con $T_{\max} = 550^{\circ}\text{C}$

I parametri principali che possono essere gestiti in una prova come questa sono:

- Tempo di spruzzatura;
- Tempo di immersione nel forno;
- Temperatura del forno.

Si noti che il tempo di immersione nel forno coincide anche con il tempo di immersione nella zona di spruzzatura, dal momento che non si può separare la temporizzazione delle due fasi, il che è importante perché in tale arco di tempo, in seguito alla spruzzatura, si ha

una omogeneizzazione della temperatura all'interno del campione, che influisce sulla taratura. La fase di taratura eseguita con il campione apposito ha portato alla definizione dunque dei parametri sopracitati, come riportato in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 - Parametri ottenuti in seguito a taratura per la realizzazione delle prove di ciclaggio

	Tempo di spruzzatura (s)	Tempo di immersione (s)	Temperatura del forno (°C)
$T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$	4	51	970°C
$T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$	4.5	53	970°C

4.3. Setup strumentale e impostazione della prova: dissoluzione elettrochimica

La seconda parte del lavoro sperimentale di questa tesi è legata alla caratterizzazione del materiale ed è consistita nell'effettuare delle prove di dissoluzione elettrochimica (capitolo 3) su alcuni campioni, caratterizzati da una storia termica differente. Lo scopo è stato quello di isolare i carburi contenuti all'interno del materiale trattato in differenti condizioni per poter valutare eventuali differenze nelle popolazioni osservabili.

Il setup strumentale adottato è stato frutto di una prima fase di determinazione del processo. Il primo passo è stato determinare la soluzione elettrolitica, i parametri elettrici e il catodo da impiegare. Alcune diverse configurazioni sono state utilizzate:

- Etanolo e acqua demineralizzata come solvente;
- Catodo in acciaio inox e grafite (Figura 4.20);
- Alimentazione in controllo di tensione o in controllo di corrente.

A queste variabili si uniscono anche quelle legate alla fase di separazione del residuo post – dissoluzione che può essere effettuata mediante filtrazione o centrifugazione. Lo scopo del processo di ottimizzazione era quello di riuscire ad eliminare gli eventuali contaminanti e composti salini clorurati dati dal processo di dissoluzione, al fine di ottenere come residuo solo i carburi presenti nel materiale. Lo schema generale dei passaggi che sono stati seguiti è riportato in Figura 4.21. Sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione (SEM) i residui in seguito ad ognuno dei passaggi riportati in Figura 4.21, al fine di determinare una procedura completa che potesse garantire di ottenere un residuo puro.



Figura 4.20 - Catodo in a) acciaio inox e b) grafite

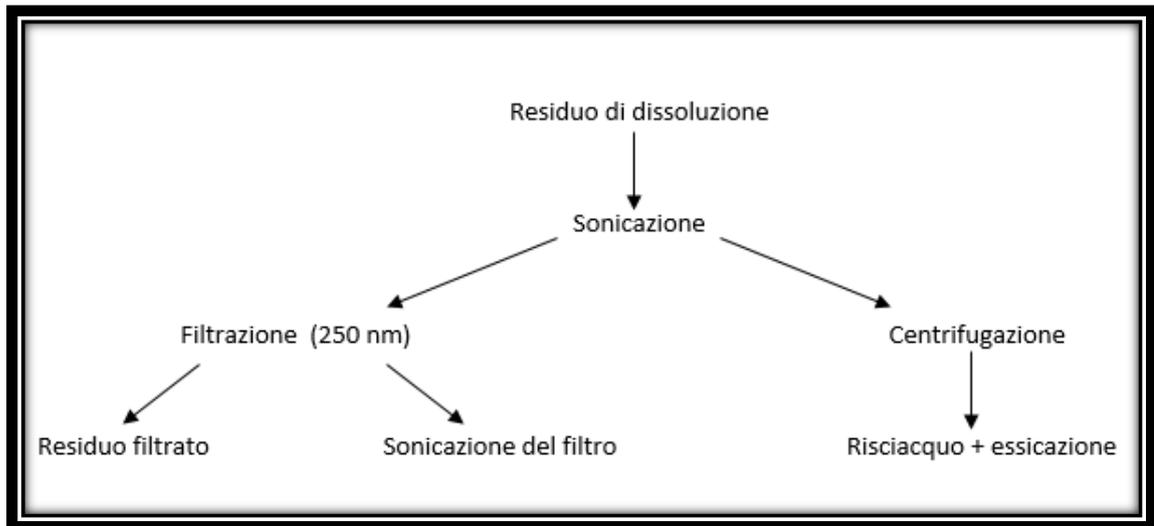


Figura 4.21 - Schema degli step analizzati per la fase di determinazione del processo

Questa fase di analisi dei singoli step è stata eseguita utilizzando:

- Acqua ultrapura come solvente;
- Catodo in grafite;
- Alimentazione in controllo di tensione (700 – 800 mV);

Per la fase di filtrazione sono state usate delle membrane in poliammide aventi una taglia dei pori di 250 nm (Figura 4.22 a), mentre delle provette di plastica aventi una capacità di 50 mL sono state impiegate per la centrifugazione (Figura 4.22 b).

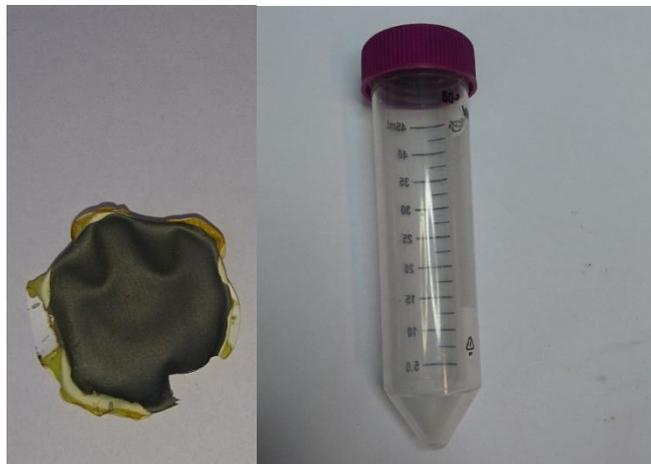


Figura 4.22 - a) Membrana in seguito ad un processo di filtrazione e b) una delle provette usate in fase di centrifugazione

La filtrazione è stata eseguita all'interno di un beaker Buchner apposito collegato ad una linea posta in vuoto parziale, per favorire il defluire del liquido attraverso la membrana stessa.

Per la fase di ottimizzazione del processo di dissoluzione è stato usato un AISI H11, che è sempre un acciaio per stampi costituito dagli stessi elementi leganti del Dievar, solo in diverse quantità e perciò non si è dubitato potesse dare dei risultati non applicabili al Dievar. I risultati del processo di ottimizzazione saranno presentati nel Capitolo 5.

La cella elettrochimica effettivamente utilizzata per le prove sul Dievar è illustrata in Figura 4.23.

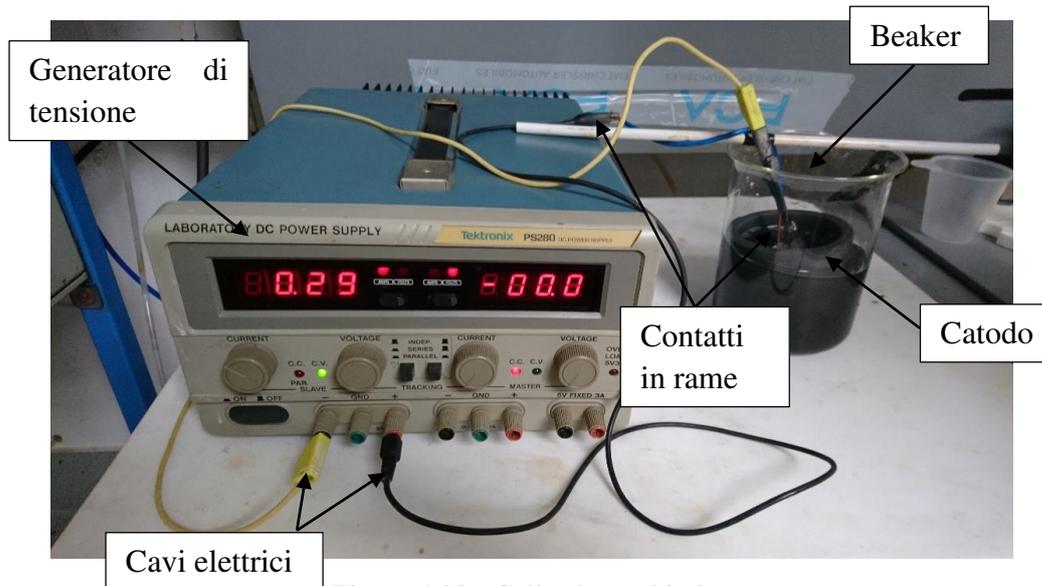


Figura 4.23 - Cella elettrochimica

Il tutto si compone di:

- Generatore di tensione;
- Cavi elettrici di collegamento al generatore;
- Contatti in rame per il collegamento dei cavi a catodo e campione;
- Catodo in grafite;
- Beaker in cui sono contenuti il catodo, la soluzione elettrolitica e il campione.

Si noti che rispetto al catodo in grafite usato per le prove di ottimizzazione, per le prove reali è stato usato un catodo cilindrico e cavo, che massimizza il rapporto superficiale fra catodo e anodo, riuscendo a circondare l'anodo completamente (la dissoluzione è un processo direzionale) e massimizzando così l'intensità di corrente del circuito a parità di tensione applicata.

Per quanto riguarda l'elettrolita impiegato, si è trattato di una soluzione acquosa di HCl al 5% in acqua ultrapura, per una quantità complessiva di 400 mL di soluzione. Il passaggio di corrente che garantisce la reazione è stato mantenuto in controllo di tensione, ossia fissando la tensione applicata a 700-800 mV, mentre l'intensità di corrente, che regola la velocità del processo, variava al mutarsi delle condizioni del sistema (es. la soluzione si satura di particelle non conduttive col procedere della prova); in generale, si è sempre partiti con un'intensità di corrente compresa fra 500 – 1000 mA. Un dettaglio della configurazione della cella elettrolitica all'interno del beaker è proposto in Figura 4.24.

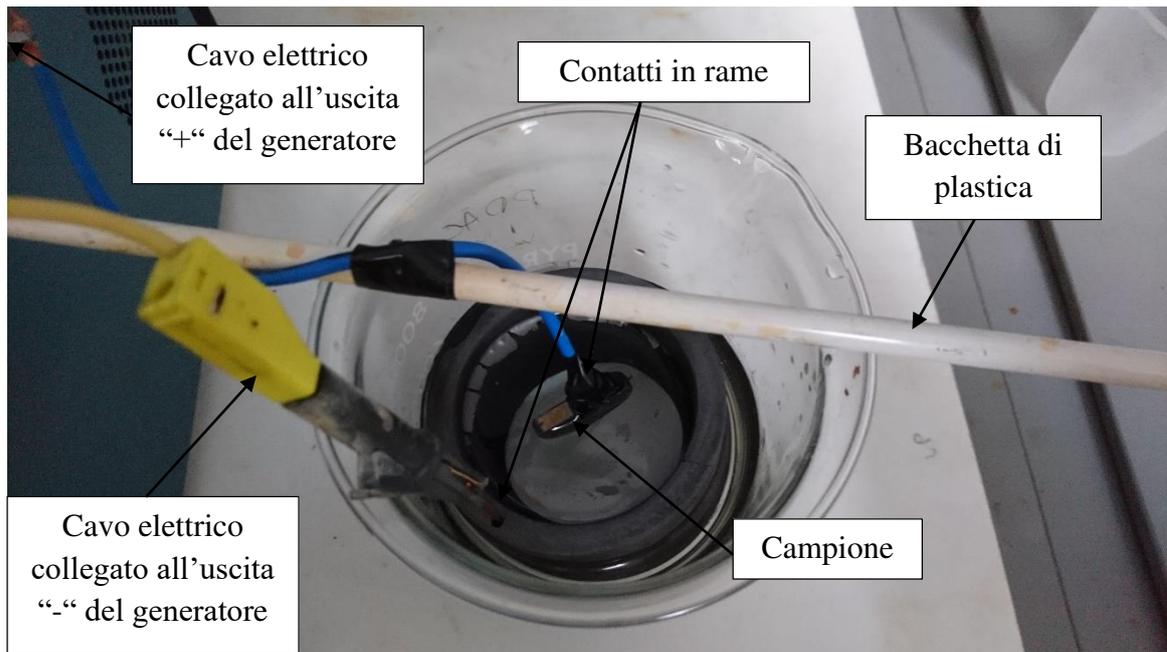


Figura 4.24 - Disposizione interna al beaker

In Figura 4.24 si può apprezzare la presenza di una bacchettina di rame inserita all'interno di un foro del catodo, la quale permette il contatto elettrico con il cavo collegato all'uscita "-" del generatore. Inoltre è stata utilizzata una bacchetta di plastica appoggiata sul beaker per attaccare mediante nastro adesivo il cavo di rame; quest'ultimo da un lato è stato avvolto al campione cercando di massimizzare la superficie di contatto rame-acciaio, dall'altro è stato agganciato al secondo cavo elettrico, collegato all'uscita "+" del generatore. Si noti che il contatto rame-acciaio è stato sempre avvolto con del nastro adesivo, onde evitare che il rame stesso desse origine ad un deposito il quale avrebbe inficiato le analisi del residuo finale. Al termine di ogni prova (la cui durata era funzione della storia termica del campione, della qualità dei contatti e del rapporto relativo fra superficie di anodo e catodo), tutti i contatti elettrici sono stati sottoposti a sabbatura, in modo tale da garantire la migliore qualità del contatto possibile in ogni prova (Figura 4.25).

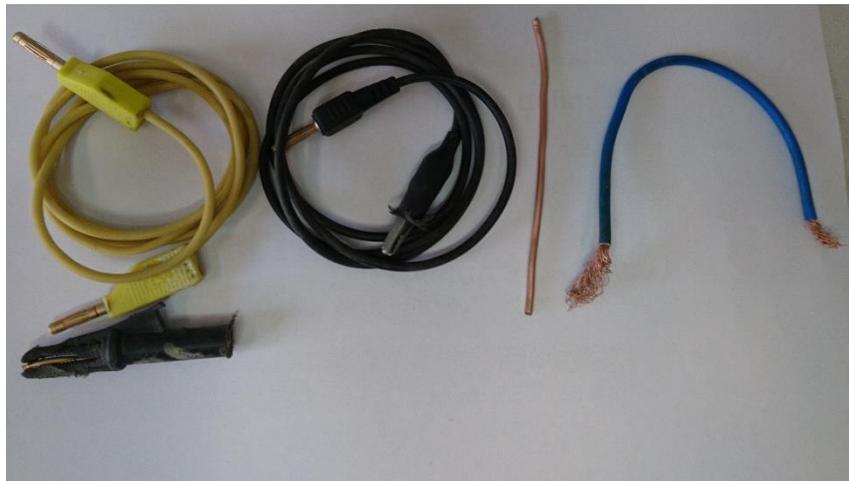


Figura 4.25 - Contatti elettrici dopo sabbatura

Inoltre, dal momento che il catodo in grafite utilizzato era poroso, è stato pulito in seguito ad ogni prova mediante immersione in acqua e successivi abbondanti lavaggi, in modo che potesse rilasciare qualsiasi residuo avesse assorbito e, in seguito, pulito con una carta abrasiva grossolana per ripristinare la superficie.

Quanto detto finora riguarda la fase di dissoluzione della matrice metallica vera e propria. Per quanto riguarda invece la fase successiva di separazione, il processo seguito è stato quello della centrifugazione. Al termine della prova di dissoluzione ciò che rimaneva all'interno del beaker era una soluzione di colore blu-verde (a causa della formazione di composti salini clorurati solubili in acqua), con un deposito fangoso sul fondo. Il primo step è stato quello di sonicare attraverso ultrasuoni la sospensione, affinché il residuo si disperdesse quanto più omogeneamente possibile all'interno della soluzione e si potessero casomai rompere alcuni aggregati (Figura 4.26).

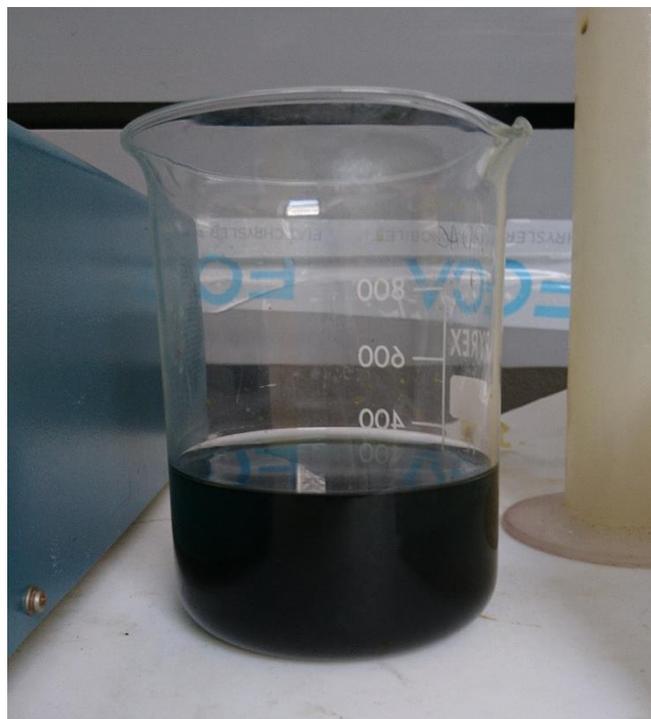


Figura 4.26 - Sospensione omogenea in seguito a sonicazione con ultrasuoni

Una volta ottenuto ciò, si è proceduto al versamento della stessa sospensione all'interno di provette di plastica di capacità pari a 50 mL (Figura 4.22 b). Per migliorare l'efficienza della separazione, le provette non sono state riempite completamente ma per circa 35 mL. Le provette sono state quindi inserite in una centrifuga EPPENDORF Centrifuge 5702 (Figura 4.27), impostando la rotazione a 4400 rpm (la sua massima velocità) per 60 min. È verosimile che una velocità di rotazione maggiore avrebbe garantito una separazione più efficiente in un tempo più contenuto: la velocità impiegata per questo lavoro è frutto del limite tecnologico della macchina in sé.



Figura 4.27 - Centrifuga EPPENDORF centrifuge 5702

In seguito alla centrifugazione, le provette, che si presentavano trasparenti con il residuo solido compattato sul fondo (Figura 4.28), venivano private del liquido usando una pipetta, in modo da non turbare il residuo solido presente sul fondo.

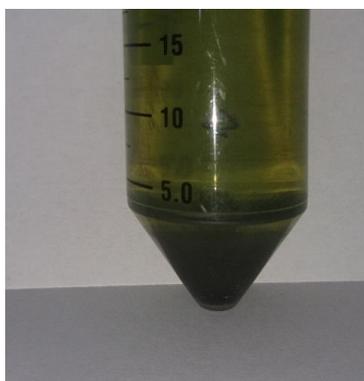


Figura 4.28 - Dettaglio della separazione liquido - solido in una provetta in seguito alla centrifugazione

Il tutto è stato ripetuto fino al completo esaurimento della sospensione. Dal momento che per completare il processo in queste condizioni si richiedevano 6 centrifugazioni a provetta, dopo la terza centrifugazione ne veniva eseguita una con acqua distillata, per sciogliere i composti clorurati. Tale procedimento veniva poi rieseguito al termine dell'ultima centrifugazione, mantenendo sempre gli stessi parametri ($v = 4400 \text{ rpm}$, $t = 60 \text{ min}$).

Al termine del processo di centrifugazione, il residuo fangoso rimanente è stato essiccato in una stufa in vuoto ISCO a 70°C per 2 h (Figura 4.29).



Figura 4.29 - Stufa in vuoto ISCO

Le provette sono state inserite coperte da un foglio di alluminio forato, per garantire una via di fuga per la frazione liquida, senza portare all'eruzione delle particelle solide (Figura 4.30).



Figura 4.30 - Provette coperte con un foglio di alluminio pronte per l'essiccazione

Infine il compatto di polvere risultante è stato prelevato dalla provetta per le successive analisi. Le provette stesse, dopo aver prelevato il residuo, sono state pulite accuratamente con etanolo per poter essere riutilizzate in seguito.

Non tutti i campioni sono stati sottoposti a tale prova. I campioni sottoposti alla prova sono stati:

- ricotto;
- bonificato;
- invecchiamento isoterma a $T=500^{\circ}\text{C}$ per 50 h;
- invecchiamento isoterma a $T=550^{\circ}\text{C}$ per 50 h;
- invecchiamento isoterma a $T=650^{\circ}\text{C}$ per 50 h;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 500^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 5 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 40 mm dalla superficie superiore del campione.

I primi due campioni sono serviti per poter tracciare l'effetto del trattamento termico sulla popolazione di carburi (Capitolo 3). Per quanto riguarda gli altri, sono stati scelti 3 campioni trattati mediante invecchiamento isoterma: 2 trattati a temperature pari alle massime temperature dei ciclaggi termici e 1 trattato alla temperatura di 650°C , che, avendo presentato un addolcimento molto spinto (Capitolo 5), si è pensato potesse fornire dei risultati molto significativi e differenti dagli altri campioni. A questi sono stati affiancati i campioni ricavati dai provini sottoposti a ciclaggio termico. Per quanto riguarda il ciclaggio termico con $T_{\text{max}} = 500^{\circ}\text{C}$, si è preso solamente il toroide corrispondente alla sezione centrale del campione, mentre, per quanto riguarda il campione sottoposto a ciclaggio termico con $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sono stati presi tre toroidi caratterizzanti la sezione superiore, quella mezzana e quella inferiore del provino, per valutare se le disuniformità in termini di addolcimento riscontrate (Capitolo 5) si potessero osservare anche a livello di popolazione di carburi. Si noti che per i campioni trattati isotermicamente, sono stati ricavati dei nuovi campioni toroidali da un provino sottoposto allo stesso trattamento termico, i quali sono stati poi invecchiati nei forni già presentati in Figura 4.6. In Figura 4.31 si presentano tutti i campioni sottoposti alla prova di dissoluzione.

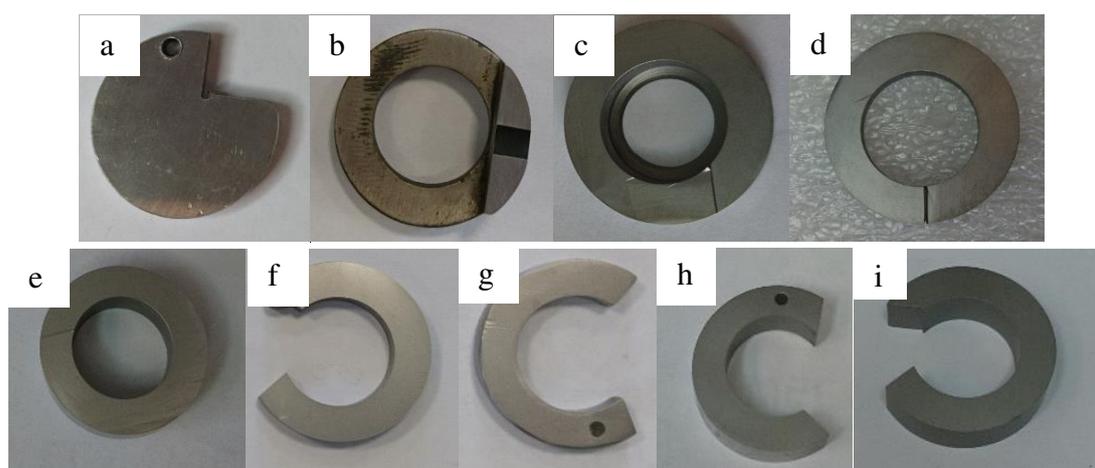


Figura 4.31 - Campioni sottoposti alla prova di dissoluzione: a) ricotto, b) bonificato, c) $T=500^{\circ}\text{C}$, d) $T=550^{\circ}\text{C}$, e) $T=650^{\circ}\text{C}$, f) $T_{\text{max}}=500^{\circ}\text{C}$ (20 mm), g) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (5 mm), h) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (20 mm), i) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (40 mm)

4.4. Misurazione della durezza

Sono state svolte sia prove di durezza, sia prove di microdurezza superficiale. Le prime sono state effettuate sia sui campioni sottoposti ai trattamenti di invecchiamento isoterma, sia su quelli sottoposti a ciclaggio termico. Per la loro esecuzione si è usato un durometro EMCOTEST M4U 025 (Figura 4.32). Le prove sono state eseguite mediante indentatore Vickers e in seguito convertite in scala Rockwell C (quella usata generalmente per valutare il fenomeno di addolcimento). Il motivo di tale conversione è stata la mancata disponibilità dell'indentatore Rockwell in sede di analisi. Trattandosi di durezza Vickers, si sono misurate le diagonali dell'impronta lasciata dall'indentatore piramidale e le misure sono state convertite in seguito dallo strumento in durezza Rockwell C. Affinché le misure avessero un valore statisticamente accettabile, sono state eseguite per ogni campione 3 indentazioni, di cui si è presa la media come valore di riferimento.

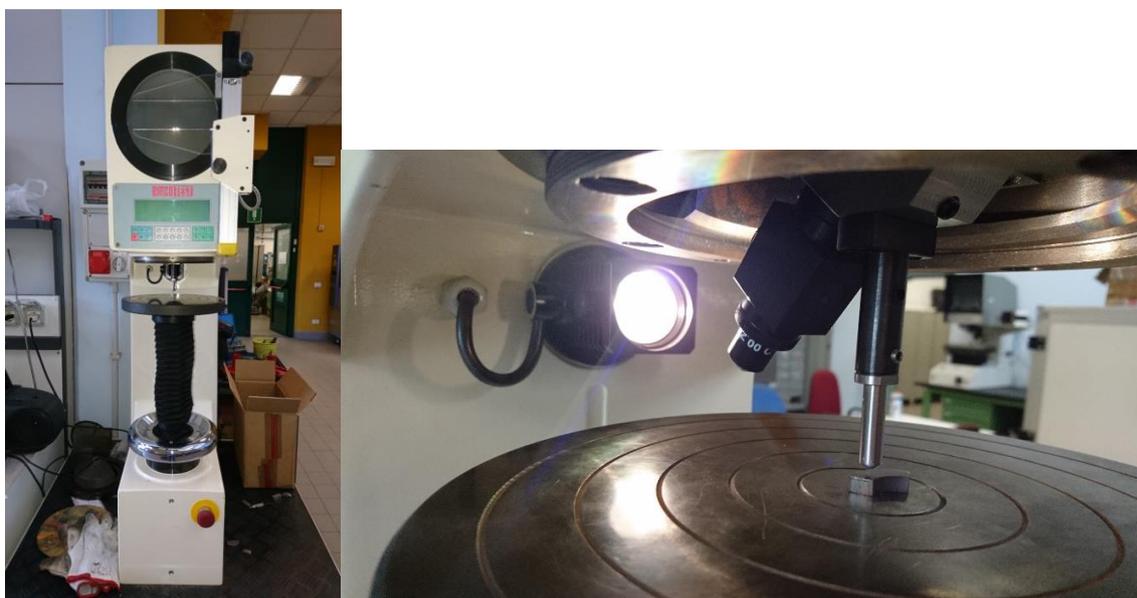


Figura 4.32 - a) Durometro impiegato per le prove di durezza e b) dettaglio della zona di indentazione con utilizzo di indentatore Vickers

L'unica restrizione che si ha nel fare un'indentazione è legata alle dimensioni del campione in termini di spessore e area, affinché l'impronta lasciata dall'indentatore non risenti né della presenza della superficie inferiore, né dei bordi o di altre indentazioni. In particolare, viene fornito un grafico che determina l'andamento dello spessore minimo richiesto al campione in funzione della durezza del materiale al variare del carico utilizzato^[31] (Figura 4.33).

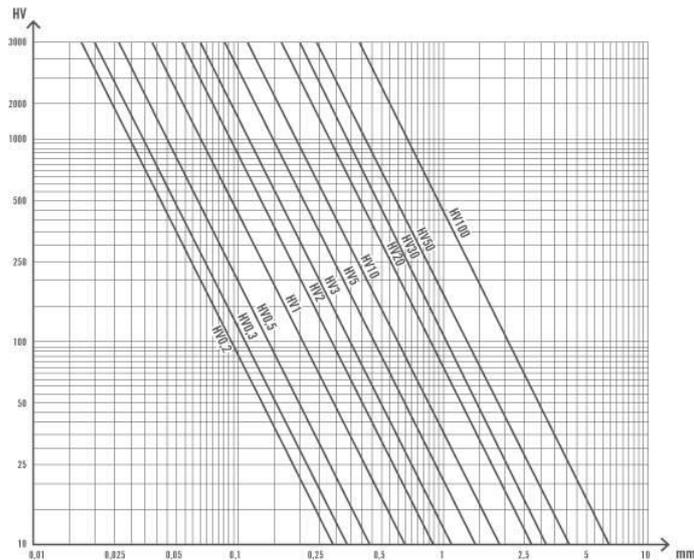


Figura 4.33 - Andamento dello spessore minimo richiesto al campione in funzione della durezza del materiale al variare del carico applicato ^[31]

I campioni testati presentavano uno spessore al minimo pari a 4 mm, fatto che valida i risultati ottenuti. I campioni prima delle prove sono stati lucidati con una sequenza di carte abrasive (P400 + P800 + P1200) per la rimozione dell'ossido superficiale e l'ottenimento di una rigatura superficiale sufficiente a permettere la distinzione certa dell'impronta. Un esempio di un campione trattato isotermicamente e sottoposto a prova di durezza viene riportato in Figura 4.34.

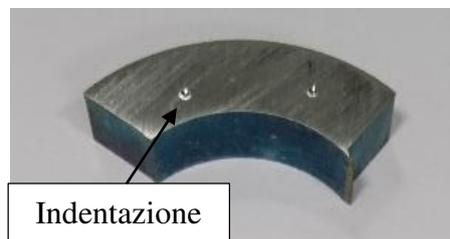


Figura 4.34 - Campione sottoposto a prova di durezza

Lo stesso trattamento è stato eseguito sui campioni sottoposti a ciclaggio termico, sui quali le prove sono state eseguite dopo 1000 – 2000 – 3000 cicli e in seguito a pulizia superficiale.

Sui campioni sottoposti a ciclaggio termico sono state eseguite anche delle prove di microdurezza, al fine di valutare l'eventuale presenza di addolcimento superficiale. Questo fenomeno è promosso da una condizione di ciclaggio termico che ponga ciclicamente la superficie in una condizione termica e termo-meccanica diversa dal cuore e perciò non è stato valutato sui campioni sottoposti a invecchiamento isoterma. Per le prove è stato utilizzato il microdurometro LEICA VMHT riportato in Figura 4.35.



Figura 4.35 - Microdurometro LEICA VMHT

È stato usato in questa circostanza un indentatore Vickers e le misure sono state registrate mantenendo la scala Vickers stessa, che permette di valutare la microdurezza superficiale. Il carico utilizzato è stato di 0,1 kgf ed è stato stabilito in seguito a una fase di taratura. Dal momento che occorreva isolare delle sezioni trasversali dei campioni per eseguire queste analisi, le prove sono state eseguite solo al termine dei 3000 cicli complessivi. Sono stati ricavati 4 toroidi dai due campioni:

- ciclaggio a $T_{max} = 500^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 5 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 40 mm dalla superficie superiore del campione.

La scelta è funzione dei risultati ottenuti dalle prove di durezza (Capitolo 5) e della variazione in termini di addolcimento riscontrata lungo l'altezza del campione ciclato a a $T_{max} = 500^{\circ}\text{C}$ (denominato A-2), non osservata nel campione ciclato a $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$ (denominato A-3). I toroidi ricavati alle diverse altezze sono stati inglobati utilizzando una resina a freddo ed in seguito lucidati utilizzando dei dischi abrasivi (P200 + P500 + P1200 + P2000) e delle sospensioni diamantate di 3 μm prima e 1 μm poi (Figura 4.36).

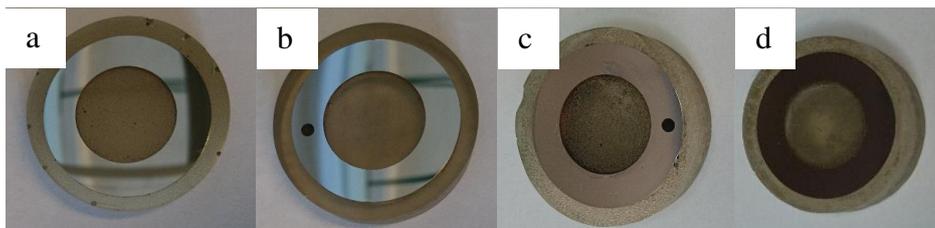


Figura 4.36 - Campioni sottoposti alle prove di microdurezza: a) $T_{max}=500^{\circ}\text{C}$ (20 mm), b) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (5 mm), c) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (20 mm) e d) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (40 mm)

Visto che nella configurazione del ciclatore sono presenti 4 ugelli disposti a 90° l'uno dall'altro, sono state eseguite 8 cuciture per ogni campione, di cui 4 corrispondenti alle zone di spruzzatura e 4 poste a 45°, corrispondenti a zone non sottoposte a spruzzatura. Ogni cucitura è stata il risultato di 3 cuciture parallele di cui si è preso il valor medio. Per ogni serie sono state eseguite 10 indentazioni a distanza crescente dalla superficie, a partire dal punto 0, che in realtà corrisponde a una distanza dal bordo di circa 10-20 µm, fino ad arrivare ad una profondità di 1 mm. Lo schema dei punti testati rispetto all'orientazione dei campioni è riportata in Figura 4.37.

In Figura 4.37 le frecce indicano i punti corrispondenti alle zone soggette a spruzzatura durante il ciclaggio termico.

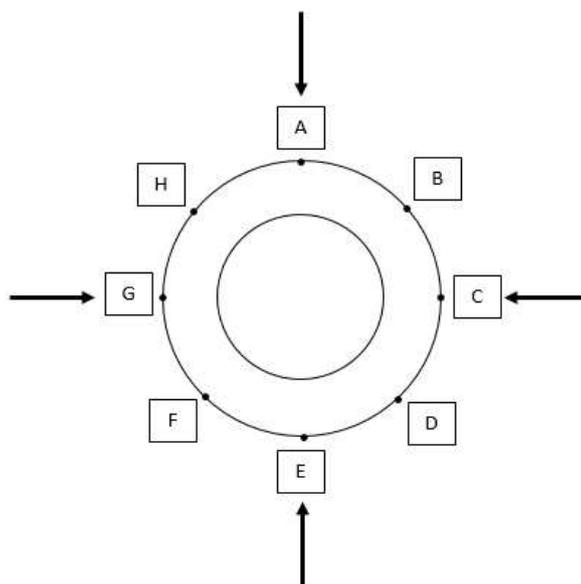


Figura 4.37 - Schema dell'orientazione dei punti testati per le prove di microdurezza

4.5. Osservazioni microstrutturali

Le osservazioni microstrutturali sono state eseguite sia con un microscopio metallografico LEICA MEF 4E (Figura 4.38 a) sia con un microscopio elettronico a scansione (SEM) Leo 1450 VP dotato di sonda SE (elettroni secondari) e BS (elettroni retrodiffusi) e sonda EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) Oxford Instruments (Figura 4.38 b). Lo scopo delle osservazioni era quello di valutare la microstruttura dell'acciaio in seguito ai diversi trattamenti e sfruttare da un lato il microscopio metallografico per valutare la dimensione dei grani e come questa variasse in funzione del trattamento, dall'altro la possibilità mediante SEM di distinguere differenti tipologie di carburi presenti sia morfologicamente che composizionalmente (grazie alle analisi EDS).

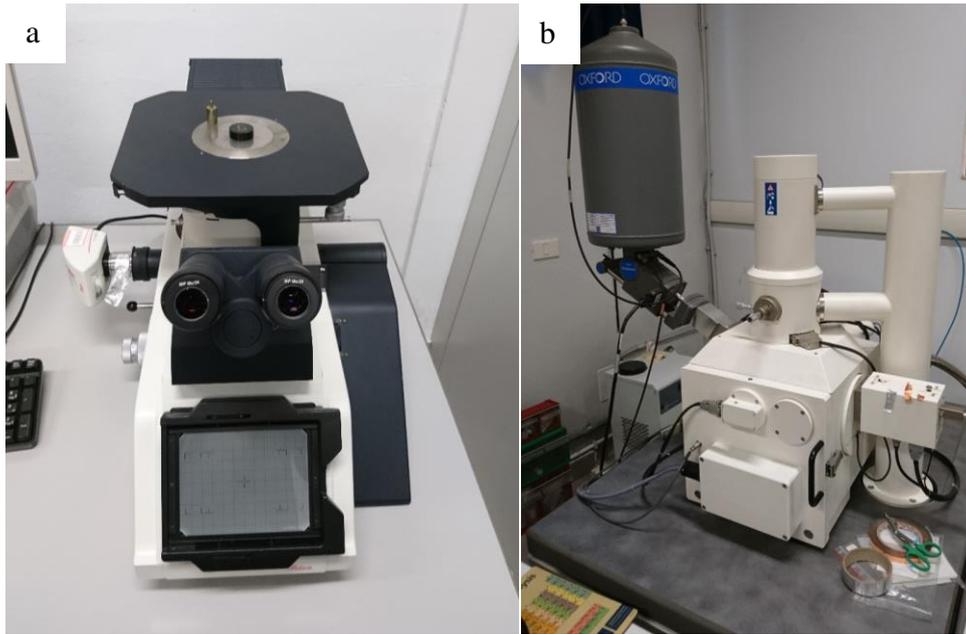


Figura 4.38 - a) Microscopio metallografico e b) microscopio elettronico a scansione

I campioni da osservare sono stati inglobati con una resina a caldo e sottoposti ad uno step di lucidatura in prima battuta usando delle carte abrasive (P400 + P800 + P1200 + P2400) e, in seguito, usando delle sospensioni abrasive di 3 μm prima e 1 μm poi. Per poter osservare la microstruttura è stato fatto un attacco chimico, basandosi sulle indicazioni della normativa ASTM E – 407. L'agente usato per l'attacco è stato il Nital 2%, una soluzione alcolica di acido nitrico. Sul campione mediante una pipetta è stata depositata una goccia, la quale è stata lasciata agire per una decina di secondi e poi lavata. In seguito si è osservata la microstruttura al microscopio metallografico per valutare la bontà dell'attacco e, se questo non era stato sufficientemente intenso da mettere in evidenza i bordi di grano, si procedeva ad un altro step di attacco chimico, fino a giungere alla condizione ottimale. Per la valutazione della dimensione del grano ci si è basati sulla normativa ASTM E – 112 (“*Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*”) ed è stato usato il software di analisi di immagine ImageJ. Per ogni campione, a partire da un'immagine ottenuta ad un ingrandimento pari a 100X, si è tracciata una linea tale da attraversare l'immagine stessa e si è contato il numero di grani intersecati da ogni linea, dalla quale si poteva ottenere l'ASTM *grain size* (Equazione 4.1), ossia un valore da utilizzare in seguito per determinare la taglia media dei grani.

$$G = (6,643856 \cdot \log_{10} N_L) - 3,288 \quad \text{Equazione 4.1}$$

dove:

- G: ASTM Grain Size;
- N_L : n° di grani intersecati per mm di linea tracciata.

A partire dal valore di G ottenuto, si è passati alla consultazione di una tabella presente nella normativa, che lega il valore di G ad un valore di taglia media dei grani espressa in μm . Tale procedimento è stato effettuato per 3 immagini differenti prese per ogni campione,

in modo da costruirsi un dato statisticamente accettabile, prendendo la media delle 9 misurazioni complessive.

I campioni osservati al microscopio metallografico sono stati in seguito preparati per le osservazioni al SEM. Per fare ciò, è stata rimossa la resina meccanicamente, facendo attenzione a non rigare la superficie precedentemente attaccata; in seguito, i campioni sono stati puliti mediante sonicazione con ultrasuoni a $T = 45^{\circ}\text{C}$ in un bagno di acetone (Figura 4.39). Questo procedimento aveva lo scopo di rimuovere le eventuali tracce organiche presenti sul campione. Quest'ultimo, in seguito allo step di pulizia, veniva riposto all'interno di un apposito contenitore chiuso (Figura 4.40), venendo movimentato sempre con le pinze per non contaminarne la superficie.

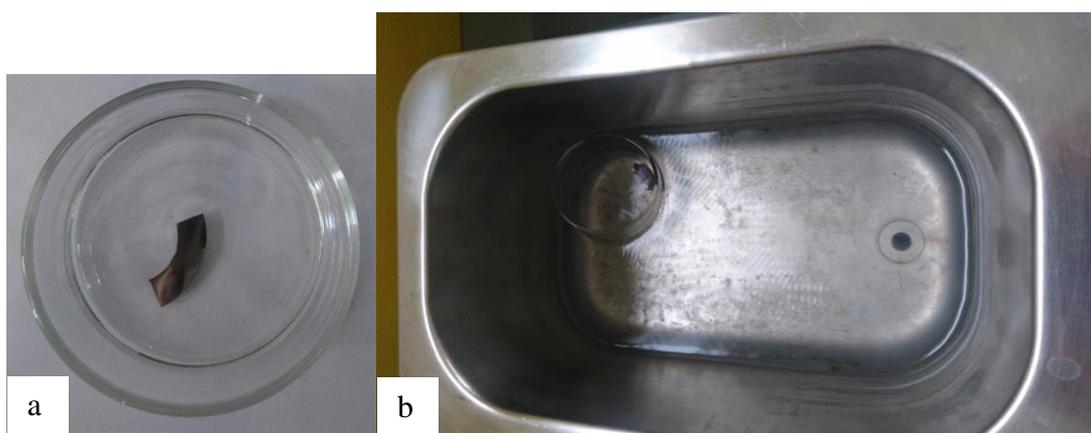


Figura 4.39 – a) Campione in seguito a rimozione della resina e b) fase di pulizia in ultrasuoni



Figura 4.40 - Contenitore con all'interno alcuni campioni destinati alle osservazioni al SEM

I campioni scelti per le osservazioni microstrutturali sono stati:

- Ricotto;
- Bonificato;
- Invecchiamento isoterma a $T=350^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- Invecchiamento isoterma a $T=400^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- Invecchiamento isoterma a $T=500^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- Invecchiamento isoterma a $T=530^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- Invecchiamento isoterma a $T=550^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- Invecchiamento isoterma a $T=570^{\circ}\text{C}$ per 50h;

- Invecchiamento isoterma a $T=650^{\circ}\text{C}$ per 50h;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 500^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 5 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione;
- ciclaggio a $T_{\text{max}} = 550^{\circ}\text{C}$, sezione a 40 mm dalla superficie superiore del campione.

I campioni che sono stati sottoposti ad osservazione sono riportati in Figura 4.41.

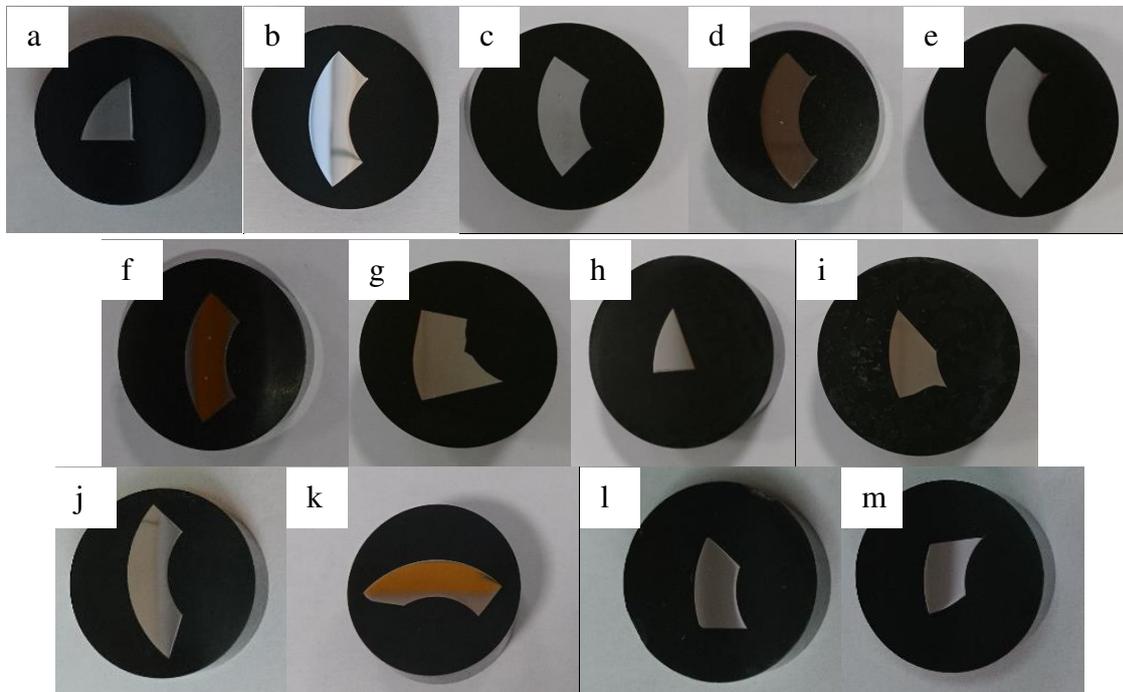


Figura 4.41 - Campioni sottoposti ad osservazione microstrutturale: a) ricotto, b) bonificato, c) $T=350^{\circ}\text{C}$, d) $T=400^{\circ}\text{C}$, e) $T=500^{\circ}\text{C}$, f) $T=530^{\circ}\text{C}$, g) $T=550^{\circ}\text{C}$, h) $T=570^{\circ}\text{C}$, i) $T=650^{\circ}\text{C}$, j) $T_{\text{max}}=500^{\circ}\text{C}$ (20 mm), k) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (5 mm), l) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (20 mm), m) $T_{\text{max}}=550^{\circ}\text{C}$ (40 mm)

4.6. Analisi sui carburi

In seguito ai processi di dissoluzione e separazione descritti nel Paragrafo 4.3, è stata presa una piccola frazione di residuo solido da destinarsi ad osservazione micrografica, mentre la maggiorparte è stata destinata alla Diffrazione di Raggi - X (*X-Ray Diffraction - XRD*). Per quanto riguarda l'osservazione micrografica al SEM, la polvere è stata depositata direttamente sul biadesivo del piattello del microscopio (Figura 4.42).



Figura 4.42 - Esempio di 3 campioni di polvere depositati sui piattelli del SEM

Dal momento che la risoluzione del SEM non era sufficiente a definire oggetti sotto i 100 nm, che era un limite inferiore troppo elevato per queste analisi, in cui i carburi che si volevano osservare potevano avere taglie anche di poche decine di nm, sono state eseguite anche delle analisi utilizzando un SEM ad emissione di campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope* - FESEM) Zeiss Merlin Gemini II con filamento in LaB6 (sonda SE, BS e EDS Oxford Instruments) installato presso la sede principale del Politecnico di Torino. A tale scopo, i depositi di polvere sono stati rivestiti con un sottile strato di Pt, per garantire un'eccellente conducibilità e ottimizzare le immagini.

Per quanto riguarda l'analisi mediante XRD, lo strumento utilizzato è stato il Diffrattometro X-Pert Philips fornito da PANalytical e le analisi sono state eseguite con $30^\circ < 2\theta < 100^\circ$, tensione e corrente impostate a 40 kV e 40 mA, step size impostato a 0.013 e 25 secondi per step, sorgente di Cu.

Un esempio di residuo inviato all'analisi mediante XRD viene riportato in Figura 4.43.



Figura 4.43 - Esempio di residuo per analisi XRD

L'analisi XRD è stata effettuata depositando i carburi su di un nastro amorfo poiché la quantità di materiale ridotta non ha permesso l'analisi in condizioni standard su piattello in silicio.

5. Risultati

In questo capitolo verranno presentati i risultati ottenuti in seguito alle prove sperimentali di cui pratica e svolgimento sono state precedentemente illustrate nel capitolo 4. Si presenteranno innanzitutto i risultati in termini di addolcimento, per discutere l'effetto degli invecchiamenti termici sulla durezza dell'acciaio AISI H13 modificato. In seguito, verranno discusse le immagini ottenute dalle osservazioni microstrutturali, in modo da valutare se e come l'effetto di un invecchiamento termico continuo o ciclico possa influire sulla microstruttura e come la sua evoluzione sia riconducibile al fenomeno di addolcimento, in aggiunta alla valutazione della crescita della taglia dei grani in seguito a invecchiamenti termici eseguiti a temperature differenti. In ultima analisi, si presenteranno le osservazioni micrografiche e i risultati delle analisi XRD sui carburi ottenuti dal processo di dissoluzione elettrochimica della matrice di acciaio.

5.1. Prove di durezza e microdurezza

Per quanto riguarda i campioni sottoposti ad invecchiamento isoterma, i risultati registrati nelle prove di durezza sono riportati in Figura 5.1, in cui viene mostrato l'andamento della durezza espressa in scala Rockwell C in funzione del tempo di permanenza a diverse temperature di trattamento.

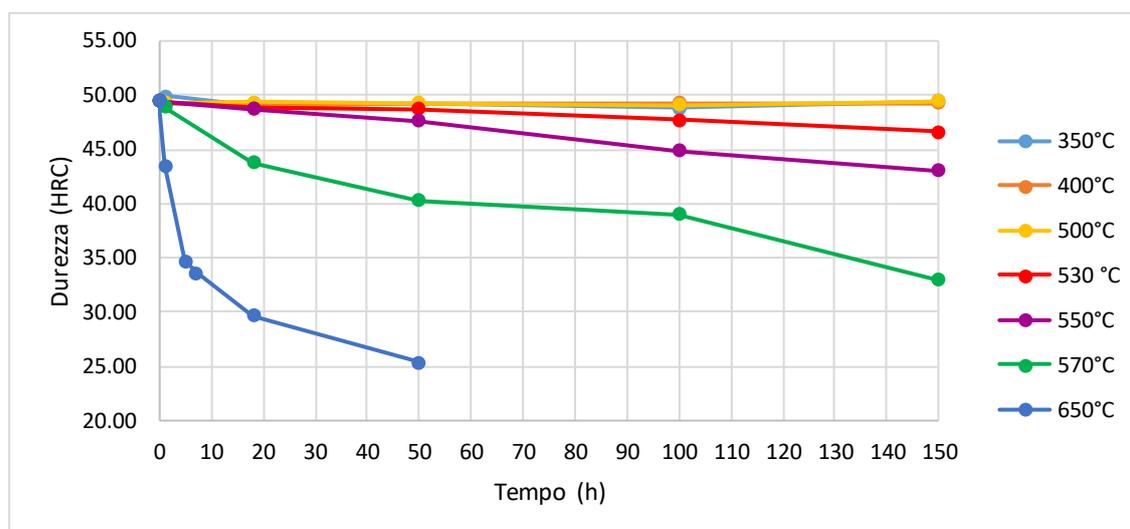


Figura 5.1 - Andamento della durezza, espressa in scala Rockwell C, in funzione del tempo di permanenza a diverse temperature

Ciò che si osserva dal grafico presentato in Figura 5.1 è che il materiale oggetto di studio non risente del fenomeno di addolcimento fino ad una temperatura di trattamento pari a 500°C compresa. Al contrario, per temperature più elevate incomincia diminuire la durezza misurata dopo invecchiamento. A parità di tempo di permanenza, tale diminuzione è tanto più marcata quanto più è alta la temperatura di invecchiamento. Quanto riscontrato è in linea con le previsioni, dal momento che lo stesso comportamento era stato presentato già nel datasheet del materiale. Si noti che in Figura 5.1 le curve relative alle temperature di trattamento di 350°C – 400°C – 500°C sono sovrapposte l'una con l'altra. In Figura 5.2 si

riporta anche lo stesso andamento espresso in funzione del parametro di Hollomon – Jaffe (Capitolo 2).

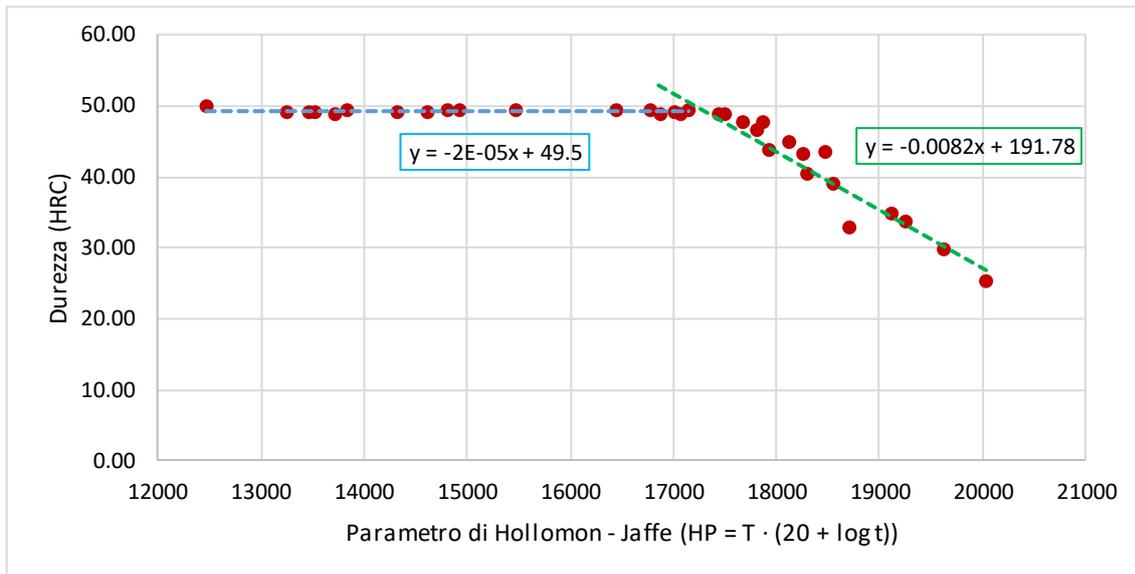


Figura 5.2 - Andamento della durezza in funzione del parametro di Hollom – Jaffe

Il parametro di Hollomon – Jaffe è stato calcolato secondo l’equazione 2.2 e si ricorda come tale parametro assuma valori tanto maggiori quanto più sono alti la temperatura e/o tempo di trattamento. Nel paragrafo 2.1 è stata messa in evidenza l’importanza di riportare in funzione del parametro di Hollomon – Jaffe la durezza espressa in scala Rockwell in modo da evidenziare l’andamento bilineare. Il primo tratto è costituito dai punti relativi ai trattamenti eseguiti alle temperature di 350°C-400°C-500°C, mentre il secondo è ottenuto dai trattamenti a temperatura superiore. L’interpolazione della nube di dati è ben rappresentata dalle due rette la cui formula è espressa dalle equazione 5.1 e 5.2:

$$HRC = 49,5 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot HP \quad (HP < 17000) \quad (5.1)$$

$$HRC = 191.78 - 0,0082 \cdot HP \quad (HP > 17000) \quad (5.2)$$

Il coefficiente angolare è il fattore fondamentale in fase di analisi e, infatti, fra le due rette la differenza fra i coefficienti angolari è di quasi 3 ordini di grandezza. Il risultato mostra quindi che per parametri di Hollomon – Jaffe compresi fra 12000 e 17000 la velocità nella riduzione di durezza è pressoché trascurabile ed il materiale si può intendere resistente all’addolcimento. Per valori di parametro di Hollomon – Jaffe superiori l’acciaio presenta una velocità di addolcimento non più trascurabile. Come già è stato detto nel paragrafo 2.1, tale analisi delinea il comportamento generale del materiale in termini di resistenza all’addolcimento e può ritornare utile nel momento in cui l’acciaio AISI H13 modificato in questione debba essere confrontato con un diverso acciaio per lavorazioni a caldo.

Per quanto riguarda la risposta del materiale analizzato all’invecchiamento ciclico, l’andamento della durezza dei campioni sottoposti a ciclaggio termico in funzione del numero di cicli è riportata in Figura 5.3. Si ricorda come le misurazioni siano state prese lungo l’asse del campione in corrispondenza di tre sezioni rispettivamente a 5, 20 e 40 mm dalla superficie superiore del provino.

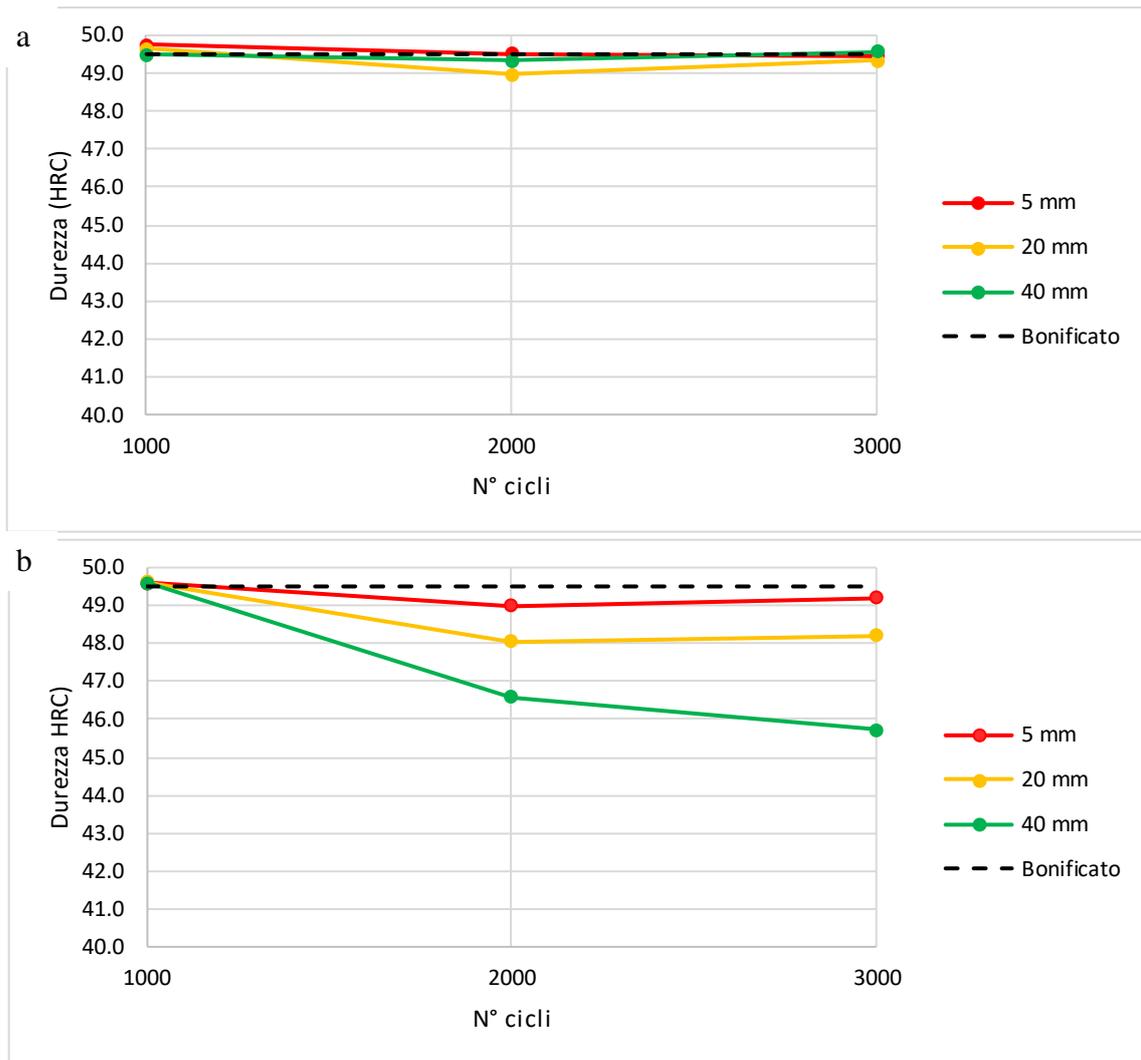


Figura 5.3 - Andamento della durezza in funzione del n° di cicli per il campione ciclato con a) $T_{max} = 500^{\circ}C$ e b) $T_{max} = 550^{\circ}C$

Come si può osservare in Figura 5.3, il campione ciclato con $T_{max}=500^{\circ}C$ non ha risentito di alcun tipo di addolcimento dopo 3000 cicli di invecchiamento in temperatura. A differenza di questo, il campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}C$ ha presentato un calo nella durezza dopo 2000 e dopo 3000 cicli. Tale calo è in realtà particolarmente evidente per quanto riguarda la sezione a 20 mm dalla superficie superiore del campione e per quella a 40 mm. Nel comportamento di queste due sezioni si nota un'ulteriore differenza in termini di velocità di addolcimento. Questo diverso comportamento verosimilmente non è legato a una disomogeneità termica del forno, che, come mostrato anche in Figura 4.16, lungo l'altezza del campione è trascurabile, bensì è probabilmente legata all'inerzia termica del campione stesso, che comporta un riscaldamento tanto maggiore quanto più la sezione considerata si trova immersa profondamente e una certa difficoltà nello smaltire nello stadio freddo del ciclo il calore accumulato. Inoltre, occorre considerare che la spruzzatura non è una tecnica di raffreddamento omogenea lungo l'asse del campione, ma è piuttosto localizzata a mezza altezza. Questo può aver generato un gradiente termico col passare dei cicli lungo l'asse longitudinale del campione stesso, conseguente diversa temperatura di background (crescente man mano che ci si sposta verso la zona più bassa del campione).

In ogni caso, si sottolinea come le temperature ottenute da taratura si riferiscano alla sezione centrale del campione, poiché ivi arrivava la termocoppia di rilevamento della temperatura. Visto il differente grado di addolcimento fra le tre sezioni, si riporta il confronto fra la durezza a 5, 20 e 40 mm per il campione ciclato a $T_{max} = 500^{\circ}\text{C}$ e il campione ciclato a $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.4).

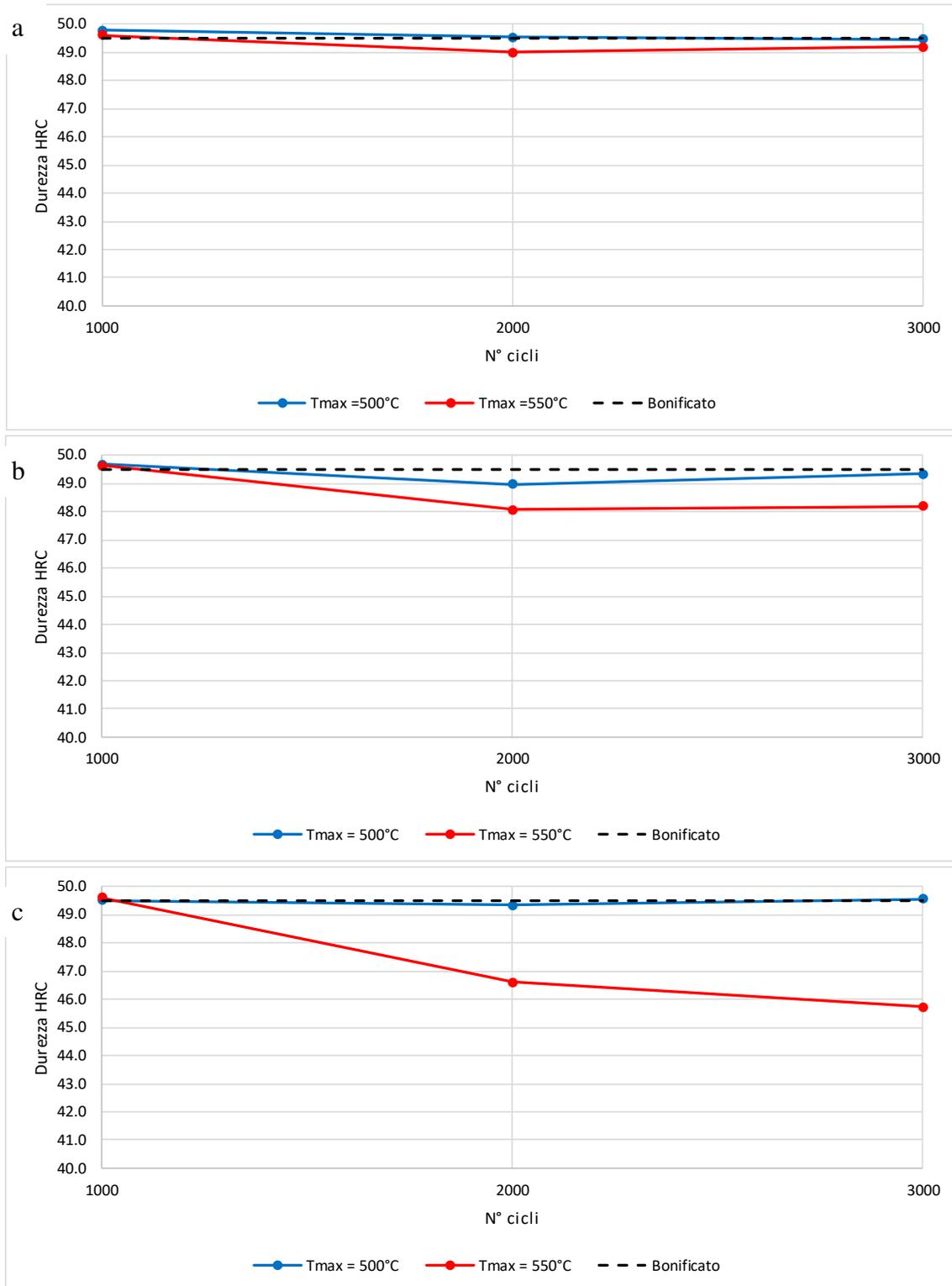


Figura 5.4 - Andamento della durezza a a) 5mm, b) 20 mm e c) 40 mm dalla superficie per i campioni ciclati a $T_{max} = 500^{\circ}\text{C}$ e $T_{max} = 550^{\circ}\text{C}$

I grafici riportati in Figura 5.4 permettono di osservare la differenza fra i due campioni alle diverse sezioni omologhe studiate, mettendo in evidenza come per il campione ciclato a $T_{max} = 500^{\circ}C$ non si osservi addolcimento ciclico in corrispondenza di nessuna sezione del campione, mentre per il campione ciclato a $T_{max} = 550^{\circ}C$ l'addolcimento sia tanto più marcato quanto più si scende lungo il suo asse. Dopo i 3000 cicli complessivi, in corrispondenza della sezione a 20 mm, che è quella a cui corrispondono le reali temperature di taratura (temperature nominali a cui si svolge il test), la durezza è diminuita di circa il 2%, mentre in corrispondenza della sezione a 40 mm, cioè la sezione bassa del campione, l'addolcimento ciclico ha portato a una riduzione dell'8% nel valore di durezza misurato. Questo dimostra ulteriormente la disuniformità che si ha lungo l'asse del campione in un invecchiamento come quello applicato in questo lavoro. Per la sezione a 20 mm del campione ciclato con $T_{max}=550^{\circ}C$ il valore di durezza misurato (48.1 HRC) corrisponde secondo l'equazione 5.2 ad un valore di Hollomon-Jaffe pari a 17521. Come introdotto nel paragrafo 4.2, i campioni sottoposti a ciclaggio termico sono stati a fine test sezionati e sottoposti a prove di microdurezza. I risultati di queste prove sono riportati in Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8. Per quanto riguarda l'identificazione dei punti testati, si rimanda alla consultazione di Figura 4.37.

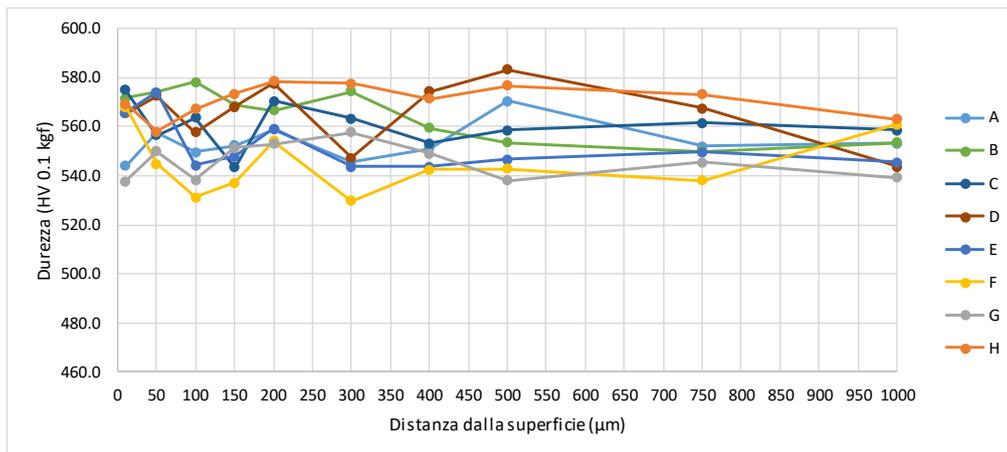


Figura 5.5 - Cuciture per la determinazione dell'addolcimento superficiale per il campione ciclato a $T_{max}=500^{\circ}C$

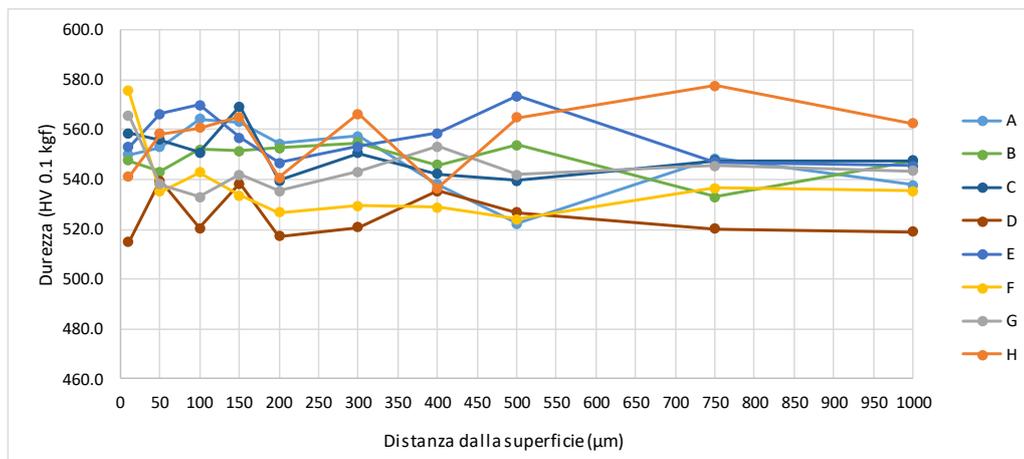


Figura 5.6 - Cuciture per la determinazione dell'addolcimento superficiale per il campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}C$ (sezione a 5 mm)

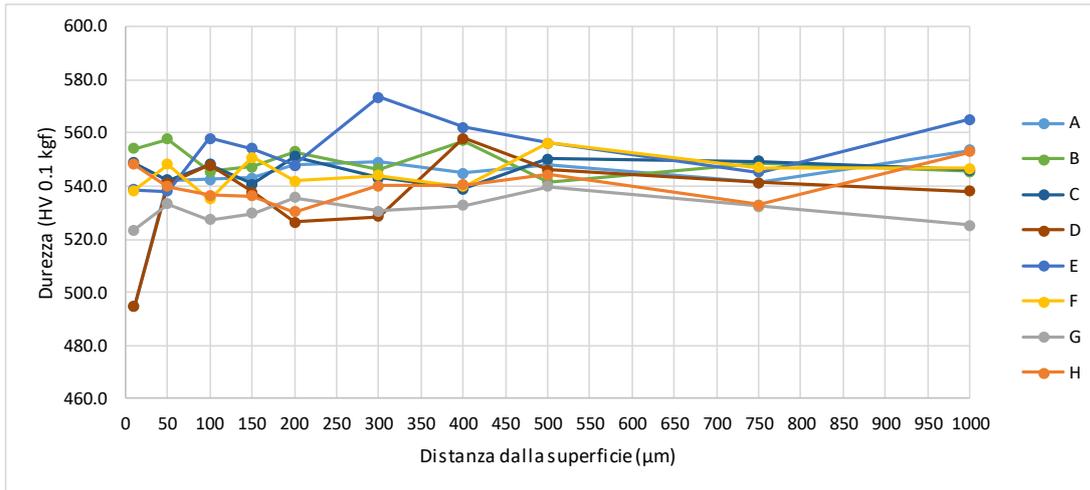


Figura 5.7 - Cuciture per la determinazione dell'addolcimento superficiale per il campione ciclatto a $T_{max}=550^{\circ}C$ (sezione a 20 mm)

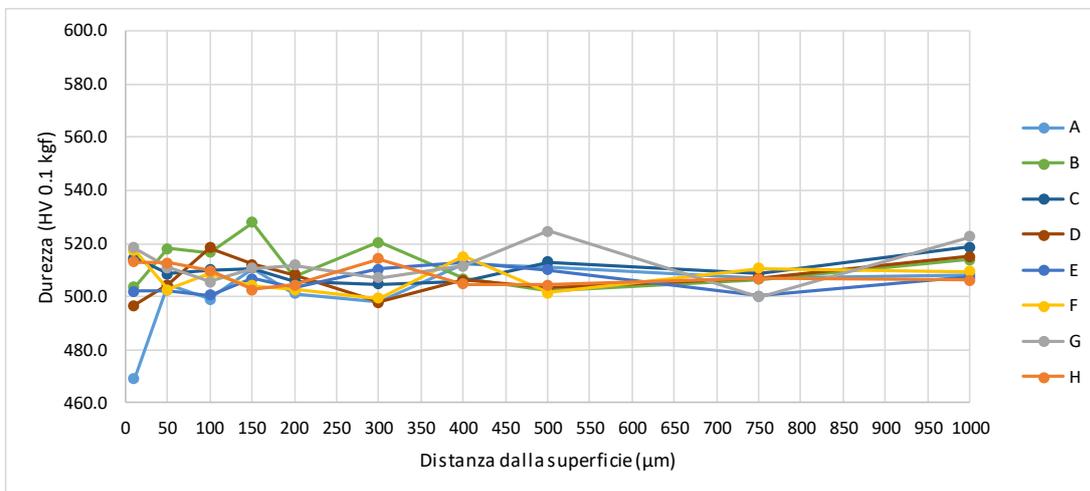


Figura 5.8 - Cuciture per la determinazione dell'addolcimento superficiale per il campione ciclatto a $T_{max}=550^{\circ}C$ (sezione a 40 mm)

Da Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8 in generale non si osserva un addolcimento superficiale, cioè non si identifica un andamento a durezza crescente muovendosi dalla superficie verso il cuore del materiale. Non è stata inserita la deviazione standard per non compromettere la leggibilità dei grafici. Tale comportamento è da ricondursi ai lunghi tempi di immersione impostati nella prova, che hanno portato durante il ciclaggio ad una omogeneizzazione termica nel campione durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento. Non sono stati generati dei gradienti termici intensi sulla superficie tali da contribuire all'addolcimento a seguito di vera e propria fatica termica, perciò il contributo termico all'addolcimento è da considerare preponderante rispetto al contributo meccanico. Questo ha permesso di focalizzare l'attenzione sull'effetto della temperatura massima del ciclo. Gli unici punti in cui sembrerebbe riscontrarsi addolcimento superficiale sono il punto 135° del campione ciclatto a $T_{max}=550^{\circ}C$ (sezione a 20 mm) ed il punto 0° del campione ciclatto a $T_{max}=550^{\circ}C$ (sezione a 40 mm). Tale riduzione di durezza si verifica solamente nel primo punto di indentazione e inoltre non si ha un riscontro in nessun'altra zona del campione, pertanto questo dato non è stato considerato significativo di un

comportamento generalizzato, ma dovuto a una probabile fluttuazione locale delle condizioni di test applicato. È comunque possibile osservare come i valori di microdurezza siano stabilizzati all'interno di una fascia di valori che diminuisce passando dal campione ciclato a $T_{max}=500^{\circ}\text{C}$ al campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ e, all'interno di questo stesso campione, passando dalla sezione a 5 mm dalla superficie superiore, a quella a 20 mm e da questa alla sezione a 40 mm. Per visualizzare meglio questo si è costruita una curva per ogni campione che tenga conto del valor medio di tutte le misurazioni eseguite a una certa distanza dalla superficie (Figura 5.9). Ciò rispecchia l'andamento che è stato osservato in termini di valutazione dell'addolcimento in funzione del numero di cicli (Figura 5.3), il che conferma i risultati precedentemente ottenuti.

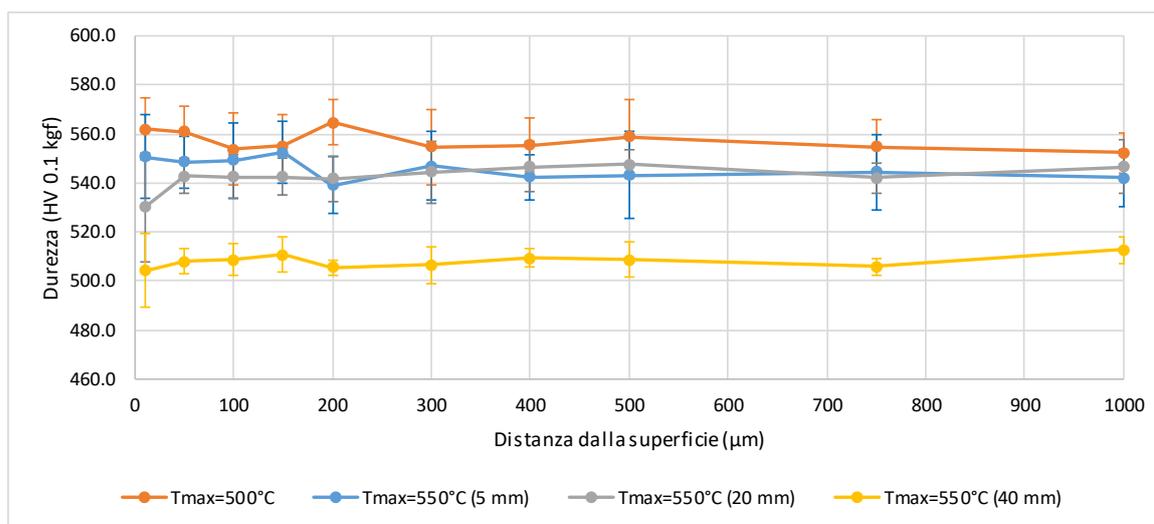


Figura 5.9 - Curve di microdurezza medie per ognuno dei campioni testati

5.2. Evoluzione microstrutturale

Per quanto riguarda le osservazioni microstrutturali, si presenta in Figura 5.10 la microstruttura del campione ricotto rispetto a quella ottenuta in seguito al trattamento termico di bonifica. In Figura 5.11 si riporta l'evoluzione microstrutturale dei campioni invecchiati isotermicamente per 50 h a diverse temperature di test.

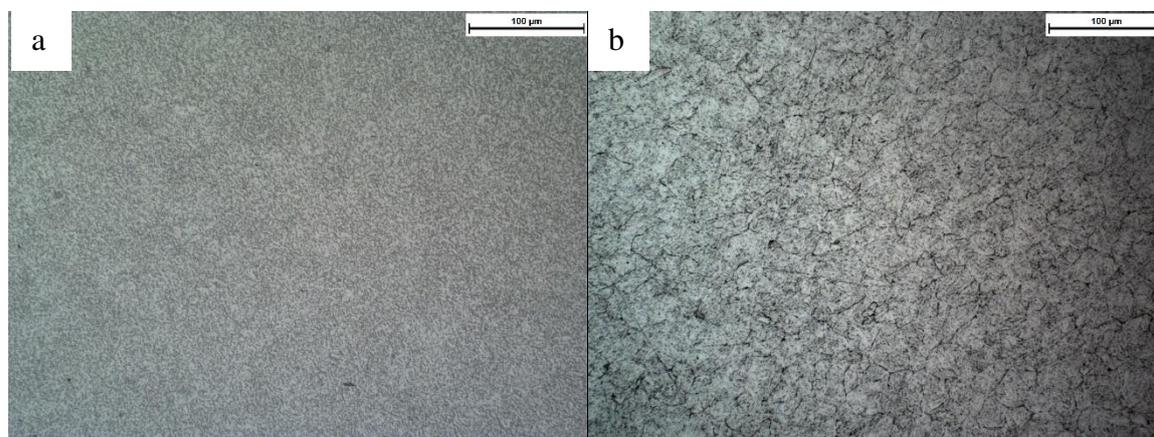


Figura 5.10 – Osservazioni al microscopio metallografico a) del campione ricotto e b) del campione bonificato ottenute ad un ingrandimento di 200x

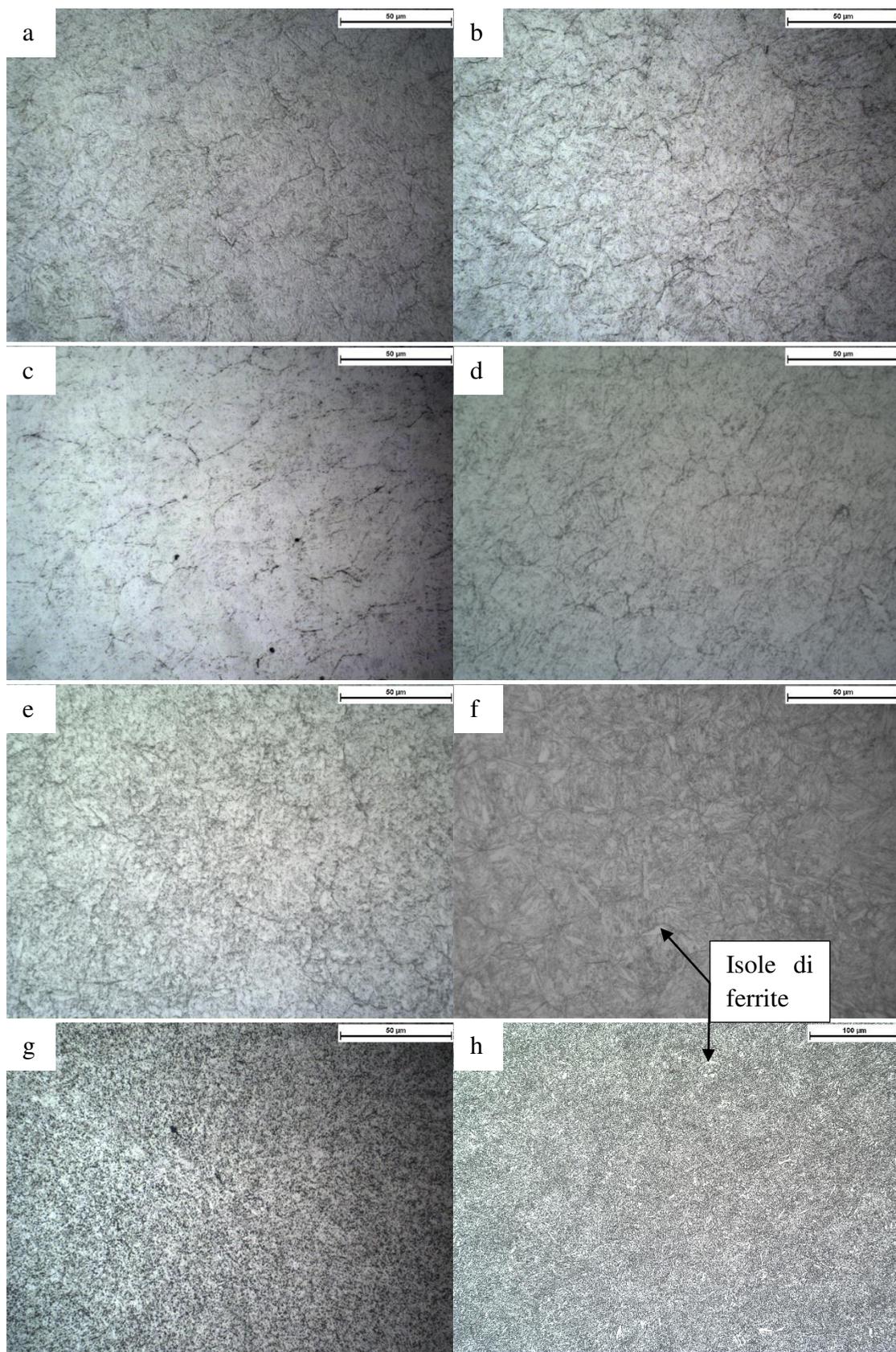


Figura 5.11 - Microstruttura dei campioni invecchiati per 50 h a a) 350°C, b) 400°C, c) 500°C, d) 530°C, e) 550°C, f) 570°C e g) 650°C ottenute ad un ingrandimento di 500x e h) del campione trattato a 650°C ad un ingrandimento di 200x

In Figura 5.10 si osserva il passaggio da una microstruttura tipica di un acciaio ricotto costituita da una matrice di ferrite α , con carburi micrometrici dispersi, a quella martensitica ottenuta dopo bonifica. In Figura 5.11 si osserva come la microstruttura rimanga invariata, almeno quando osservata a questo livello di ingrandimento, rispetto a quella del campione bonificato (Figura 5.10) per temperature di trattamento pari a 350°C – 400°C – 500°C – 530°C – 550°C. Questo è in linea con i risultati riportati in Figura 5.1, per i quali a queste temperature di trattamento dopo 50 h non si registra un addolcimento apprezzabile (solo per il campione sottoposto a invecchiamento a 550°C si osserva una modesta riduzione di durezza, pari al 4%). Al contrario, sulla base dei risultati di Figura 5.1, il tempo di mantenimento di 50 h risulta già deleterio in termini di durezza per temperature di trattamento pari a 570 e 650°C, dove si riscontra rispettivamente un calo nella durezza pari al 18,6% e al 48,9%. Per i campioni trattati a 570°C e 650°C, parallelamente ad un addolcimento elevato è possibile osservare grazie a Figura 5.11 (f e g) una variazione sensibile nelle caratteristiche microstrutturali. Per il campione trattato a 570°C si osserva un parziale rinvenimento della matrice, con la formazione di alcune piccole aree depauperate di carburi che appaiono visivamente bianche (isole di ferrite indicate in figura 5.11f). Per il campione trattato a 650°C, si osserva la presenza di una diffusa matrice ferritica nella quale sono dispersi carburi di taglia micrometrica, accresciuti notevolmente dall'invecchiamento. In quest'ultimo campione, le aree depauperate di carburi sono più facilmente osservabili al microscopio metallografico anche a ingrandimenti inferiori, come dimostrano le aree bianche osservabili nella micrografia riportata in Figura 5.11 (h). Questo dimostra come queste aree siano aumentate in dimensioni rispetto al campione trattato a 570°C. Considerando invece il campione trattato a 550°C per 50 h, che pur aveva presentato un leggero addolcimento, non si osserva un rinvenimento così marcato della microstruttura, la quale però già qualitativamente appare più grossolana rispetto ai campioni trattati a temperature inferiori. Quanto detto finora è la conseguenza del processo di diffusione atomica che si instaura alle alte temperature e dimostra come tale processo sia fortemente legato all'addolcimento termico evidenziato in Figura 5.1 per i campioni trattati a 550, 570 e 650°C per 50 h. L'andamento della taglia media dei grani della matrice in funzione della temperatura di trattamento è riportata in Figura 5.12.

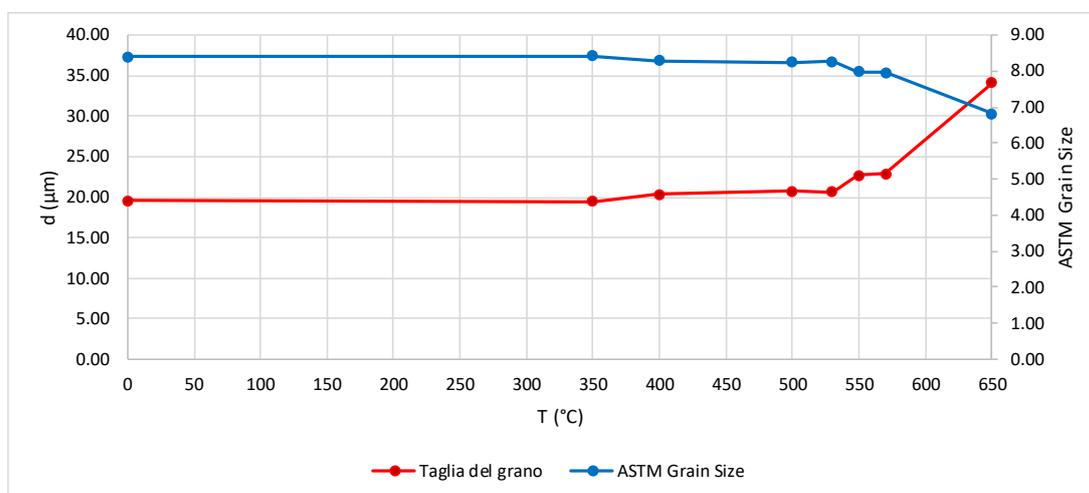


Figura 5.12 - Dimensione del grano e ASTM Grain Size in funzione della temperatura di trattamento

Si osserva che è stato riscontrato effettivamente un aumento della taglia media dei grani. In una microstruttura martensitica fine come quella analizzata in questa sede si sottolinea che questo tipo di misurazione ha un'affidabilità limitata, perciò è bene prendere in considerazione l'andamento complessivo che si osserva, senza soffermarsi sui singoli valori. Si vede come la taglia media dei grani rimanga pressochè costante fino a 530°C (si noti che a questa temperatura per 50 h non è ancora osservabile un significativo addolcimento), mentre poi tenda a crescere tanto più rapidamente quanto più ci si sposta ad elevate temperature. Anche in questo caso il comportamento è facilmente spiegabile dalla dipendenza della diffusività atomica dalla temperatura espressa precedentemente e risulta coerente con le osservazione micrografiche qualitative di Figura 5.11.

La microstruttura è stata osservata in modo più approfondito al SEM e, per alcuni campioni, anche al FESEM. Come in precedenza, si riporta innanzitutto la differenza microstrutturale fra il campione ricotto e quello bonificato (Figura 5.13).

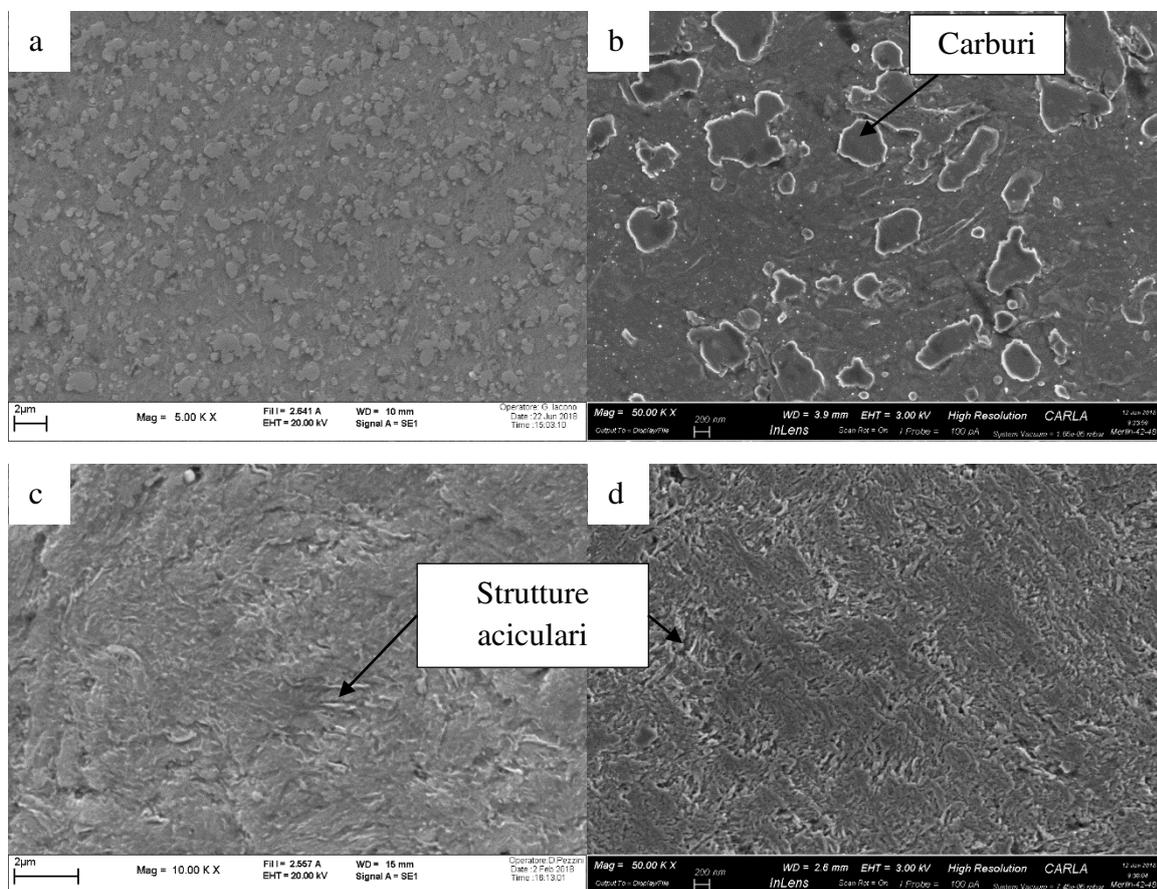


Figura 5.13 - Microstruttura del campione ricotto osservata a) al SEM ad un ingrandimento di 5000x e b) al FESEM ad un ingrandimento di 50000x e del campione bonificato osservata c) al SEM ad un ingrandimento di 10000x e d) al FESEM ad un ingrandimento di 50000x

Mediante le micrografie ottenute al microscopio elettronico riportate in Figura 5.13 si riscontra facilmente quanto detto precedentemente riguardo alle osservazioni riportate in Figura 5.10. Il campione ricotto mostra chiaramente la matrice ferritica con all'interno dispersi carburi micrometrici molto evidenti, mentre il campione bonificato mostra una microstruttura martensitica, nella quale sono riscontrabili strutture aciculari molto fini. In

Figura 5.14 si riportano le osservazioni al SEM dei campioni invecchiati isotericamente per 50 h a 300°C – 400°C – 500°C – 530°C – 550°C – 570°C – 650°C.

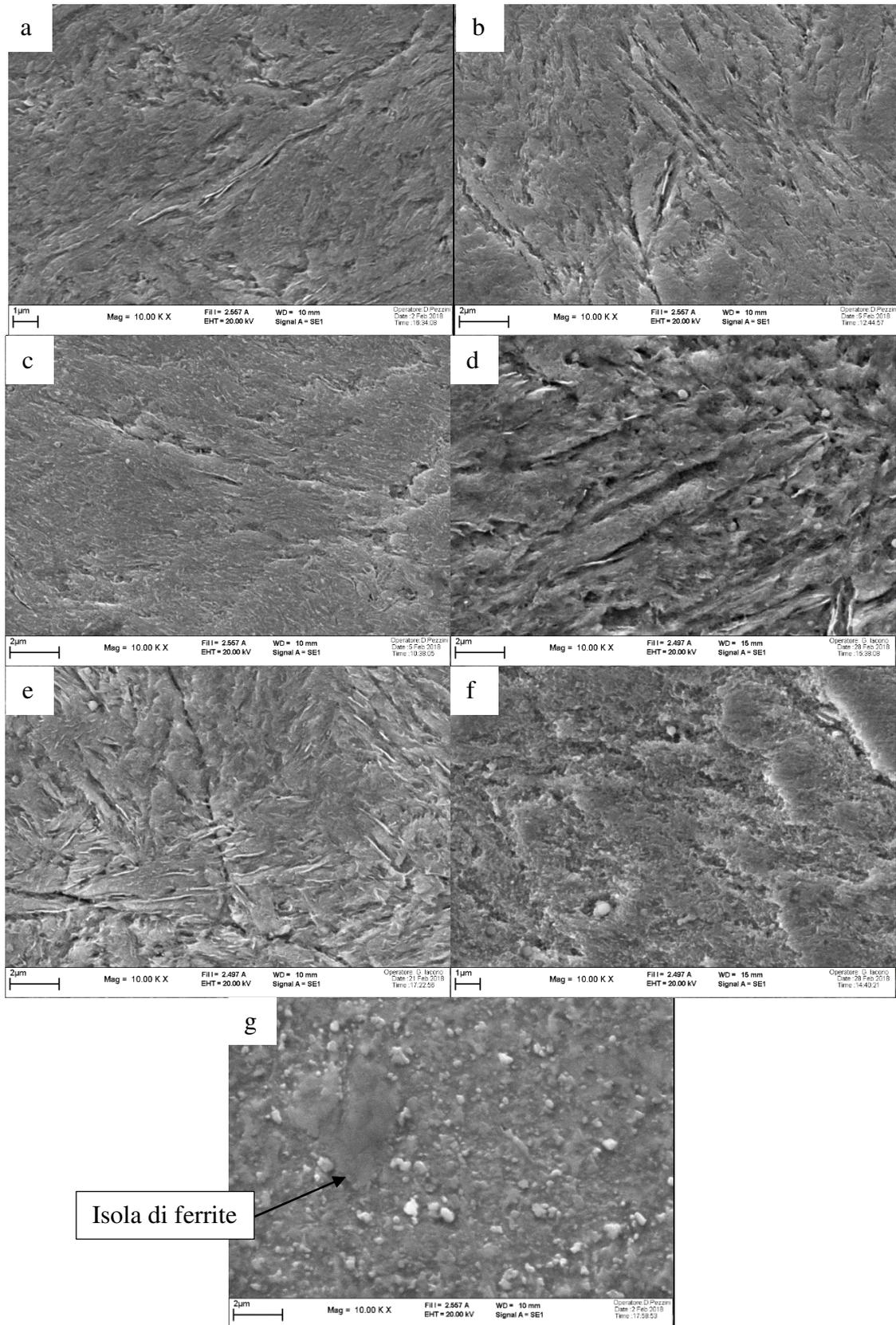


Figura 5.14 – Immagini SEM dei campioni invecchiati a a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C, d) 530°C, e) 550°C, f) 570°C, g) 650°C ottenute ad in un ingrandimento di 10000x

Le osservazioni riportate in Figura 5.14 mostrano molto bene il mantenimento di una microstruttura martensitica fine fino al campione trattato a 530°C, che comunque mostra già un leggero aumento delle dimensioni delle caratteristiche microstrutturali. Il campione successivo, trattato a 550°C, mostra una microstruttura martensitica leggermente più grossolana, ma a grandi linee analoga a quanto osservato sui campioni invecchiati a temperature inferiori. I campioni che mostrano invece una microstruttura completamente diversa sono nuovamente quelli trattati a 570°C e a 650°C, dove si osserva un progressivo rinvenimento della martensite. In particolare, nel campione trattato a 650°C, si nota un coarsening significativo dei carburi, accompagnato dalla formazione di isole ferritiche depauperate di carburi, come già si era messo in evidenza in Figura 5.11. Per avere un generale quadro dell'evoluzione della microstruttura nei campioni trattati isotermicamente, si riportano in seguito le osservazioni fatte al FESEM dei campioni trattati a 500°C – 570°C – 650°C (Figura 5.15).

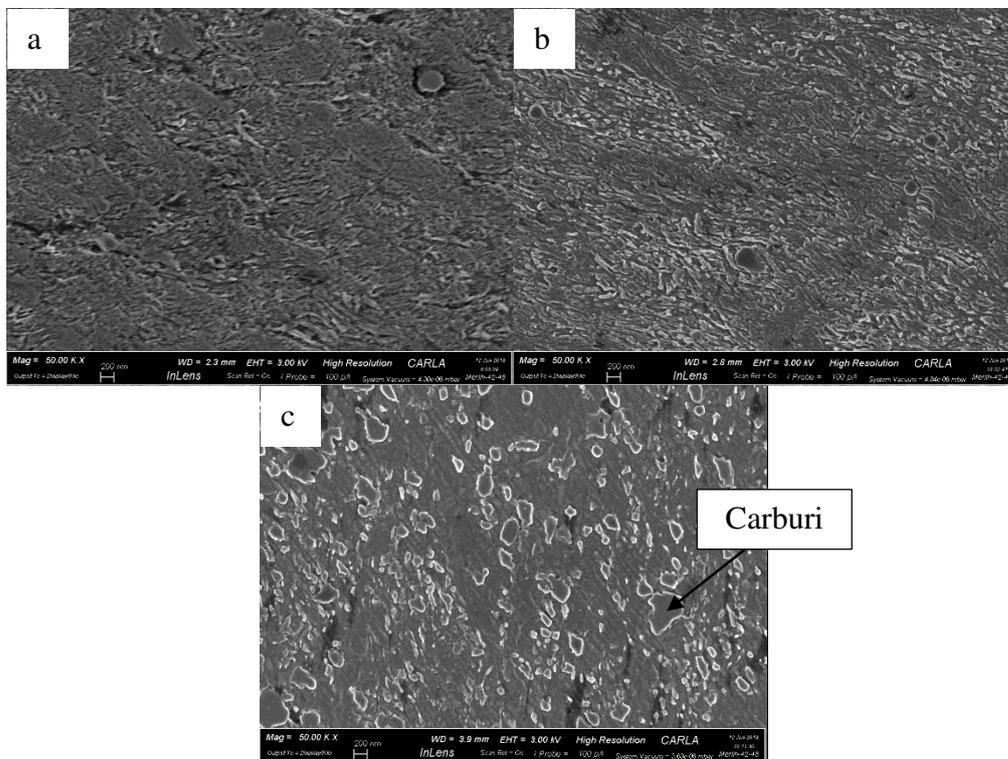


Figura 5.15 - Immagini FESEM dei campioni invecchiati isotermicamente a a) 500°C, b) 570°C e c) 650°C ad un ingrandimento di 50000x

La Figura 5.15 permette di seguire bene l'evoluzione della microstruttura che passa dall'essere fine nel caso del campione invecchiato a 500°C all'essere sensibilmente più grossolana nel campione invecchiato a 570°C, per poi presentarsi definitivamente come una matrice ferritica con carburi dispersi e accresciuti nel campione invecchiato a 650°C. Si riporta come immagine particolarmente rappresentativa il confronto fra la microstruttura del campione bonificato e quella del campione invecchiato a 650°C per 50 h (Figura 5.16).

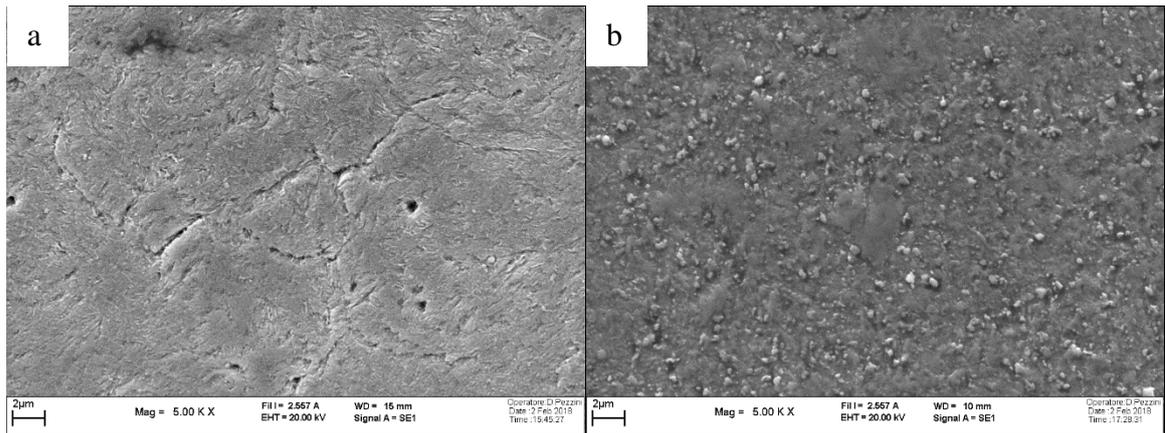


Figura 5.16 - Evoluzione della microstruttura dalla condizione di a) bonifica e b) bonifica + invecchiamento isoterma a 650°C ad un ingrandimento di 5000x

Analoghe osservazioni microstrutturali sono state eseguite per i campioni sottoposti a ciclaggio termico. In questo caso le immagini sono state scattate sia in una zona prossima alla superficie sia in una zona a cuore del materiale, in modo da evidenziare eventuali differenze microstrutturali. Le osservazioni vengono riportate in Figura 5.17 per il campione sottoposto a ciclaggio termico con $T_{max}=500^{\circ}C$ e in Figura 5.18 per il campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}C$.

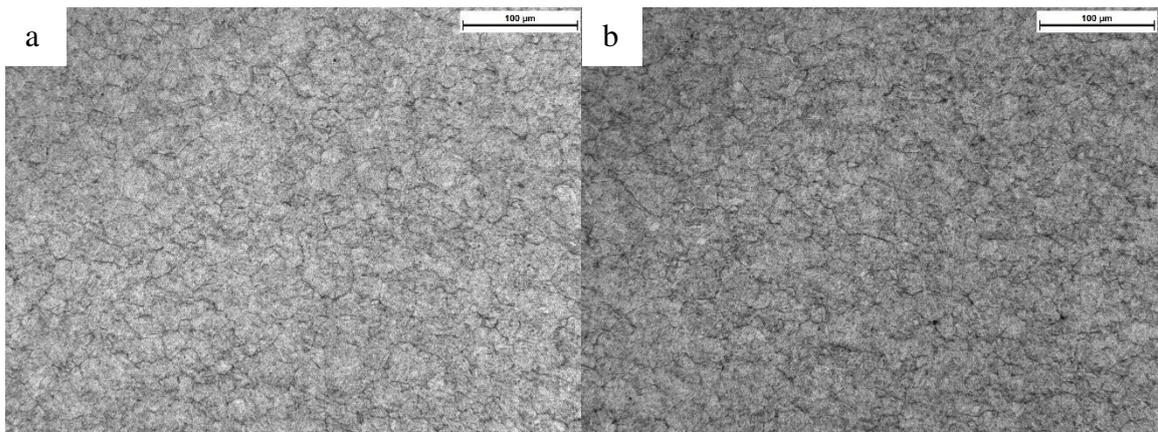


Figura 5.17 - Microstruttura osservata al microscopio metallografico del campione ciclato a $T_{max}=500^{\circ}C$ in corrispondenza a) della superficie e b) del cuore ad un ingrandimento di 200x

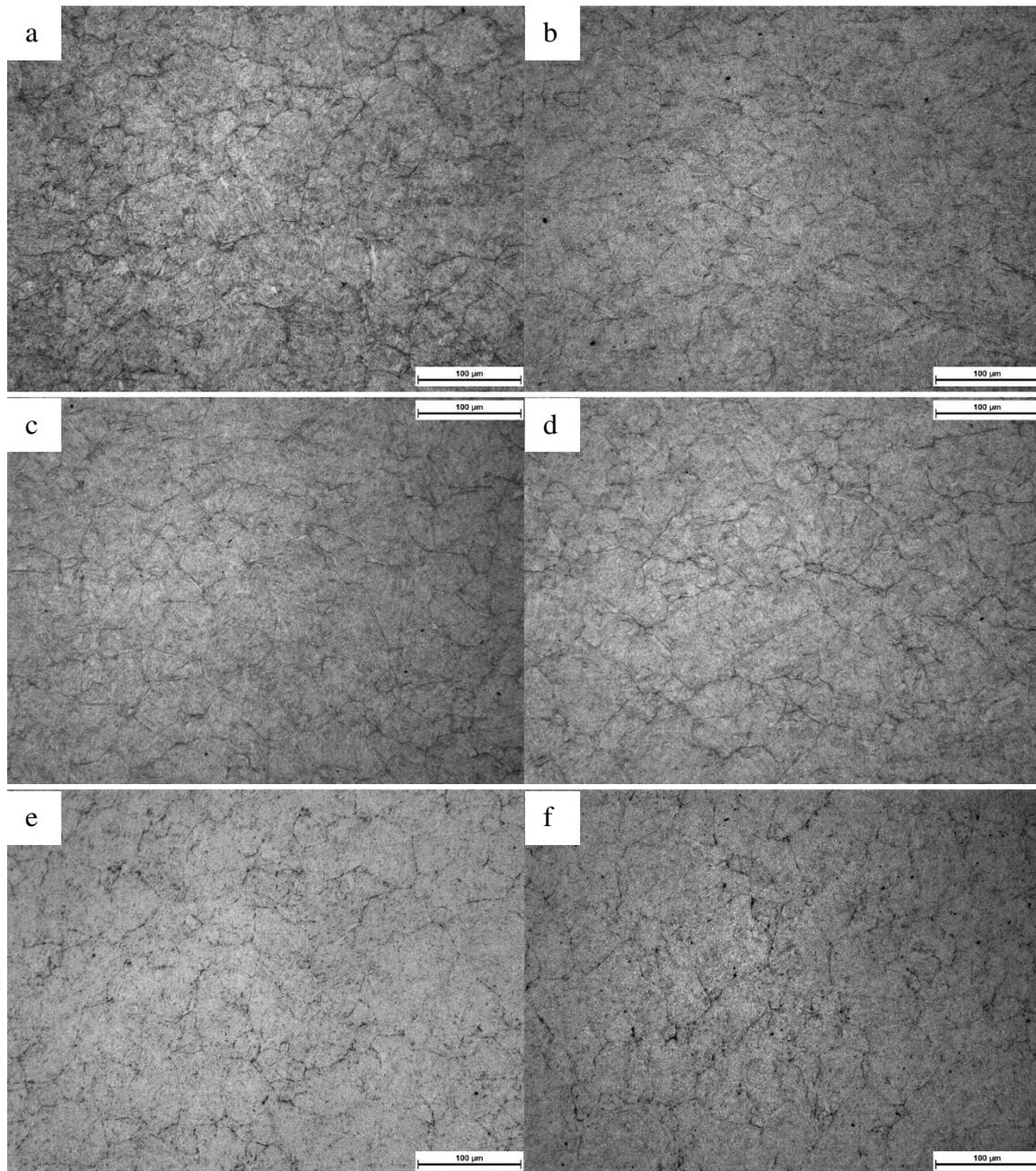


Figura 5.18 - Microstruttura osservata al microscopio metallografico per il campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della sezione a 5 mm a) in superficie e b) a cuore, della sezione a 20 mm a) in superficie e b) a cuore e della sezione a 40 mm e) in superficie e f) a cuore ad un ingrandimento di 200x

Come ci si poteva attendere dalla consultazione dei risultati delle cuciture di microdurezza riportati in Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8, non si osserva qualitativamente una significativa differenza passando dalla superficie al cuore per tutti e 4 i campioni osservati (Figura 5.17 e Figura 5.18), così come non è stato osservato un addolcimento superficiale del materiale. Come per i campioni sottoposti ad invecchiamento isoterma, anche in questo caso è stata eseguita una valutazione della taglie del grano, riportata in Figura 5.19.

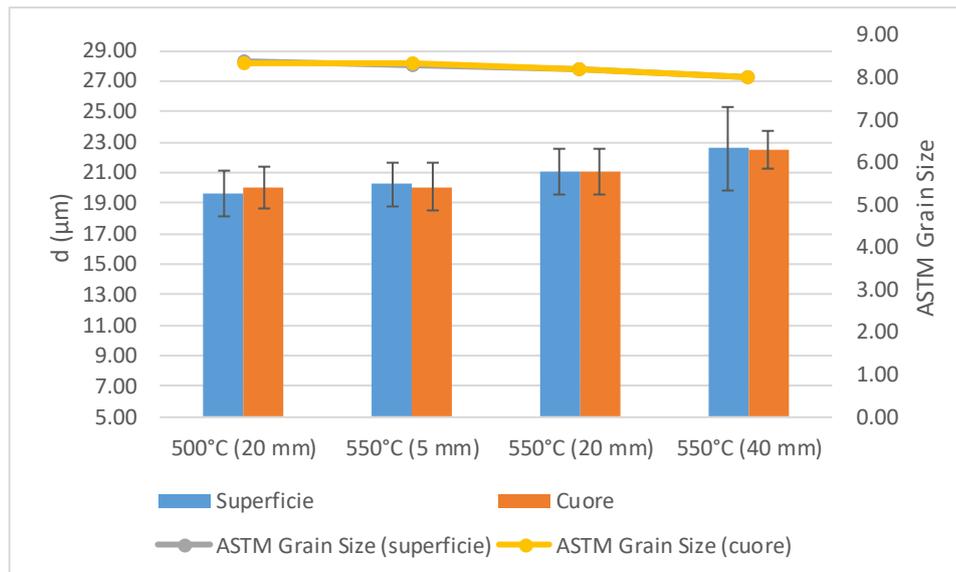


Figura 5.19 - Dimensione media dei grani e ASTM Grain Size per i campioni sottoposti a ciclaggio termico in superficie e a cuore

In Figura 5.19 si osserva effettivamente come anche la taglia dei grani sia pressoché la stessa considerando la superficie ed il cuore del materiale. Per quanto riguarda i diversi campioni, non si osserva differenza fra il campione ciclato a $T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$ (sezione a 20 mm) e quello ciclato a $T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$ (sezione a 5 mm). In quest'ultimo, la taglia media dei grani risulta lievemente ingrossata passando alle sezioni a 20 mm e 40 mm dalla superficie superiore del campione, anche se tale variazione è molto contenuta. Quanto riportato in Figura 5.19 è coerente con i risultati riportati in Figura 5.3 e Figura 5.4. Si tenga comunque in considerazione l'elevata deviazione standard riscontrata in queste analisi, così come era anche relativamente ai risultati proposti in Figura 5.12 - Dimensione del grano e ASTM Grain Size in funzione della temperatura di trattamento per i campioni invecchiati in modo isoterma.

Per quanto riguarda l'analisi dei carburi, le osservazioni sui campioni massivi non sono risultate sufficienti per un'analisi approfondita a causa della taglia estremamente ridotta delle particelle. Pertanto si è resa necessaria la definizione di un processo di dissoluzione della matrice ed estrazione dei carburi stessi. A titolo di esempio, si riporta un esempio di quanto ottenuto con le osservazioni al SEM del campione bonificato massivo, in quanto questa analisi ha comunque permesso di evidenziare preliminarmente la presenza di carburi differenziabili in base alla composizione chimica (Figura 5.20).

Si tenga presente che l'analisi EDS presenta alcune limitazione; infatti, in primo luogo è una tecnica semi-quantitativa, che restituisce pertanto solo dei valori percentuali relativi per quanto riguarda gli elementi chimici presenti, in secondo luogo risulta molto poco precisa per quanto riguarda il C e questo si ripercuote inevitabilmente sugli altri valori percentuali. Pertanto si tratta di un'analisi utile per valutare eventuali differenze in composizione chimica fra diversi carburi, valutando l'arricchimento o l'impoverimento in determinati elementi chimici, ma non per poter eseguire delle valutazioni stechiometriche precise al fine di definirne la tipologia.

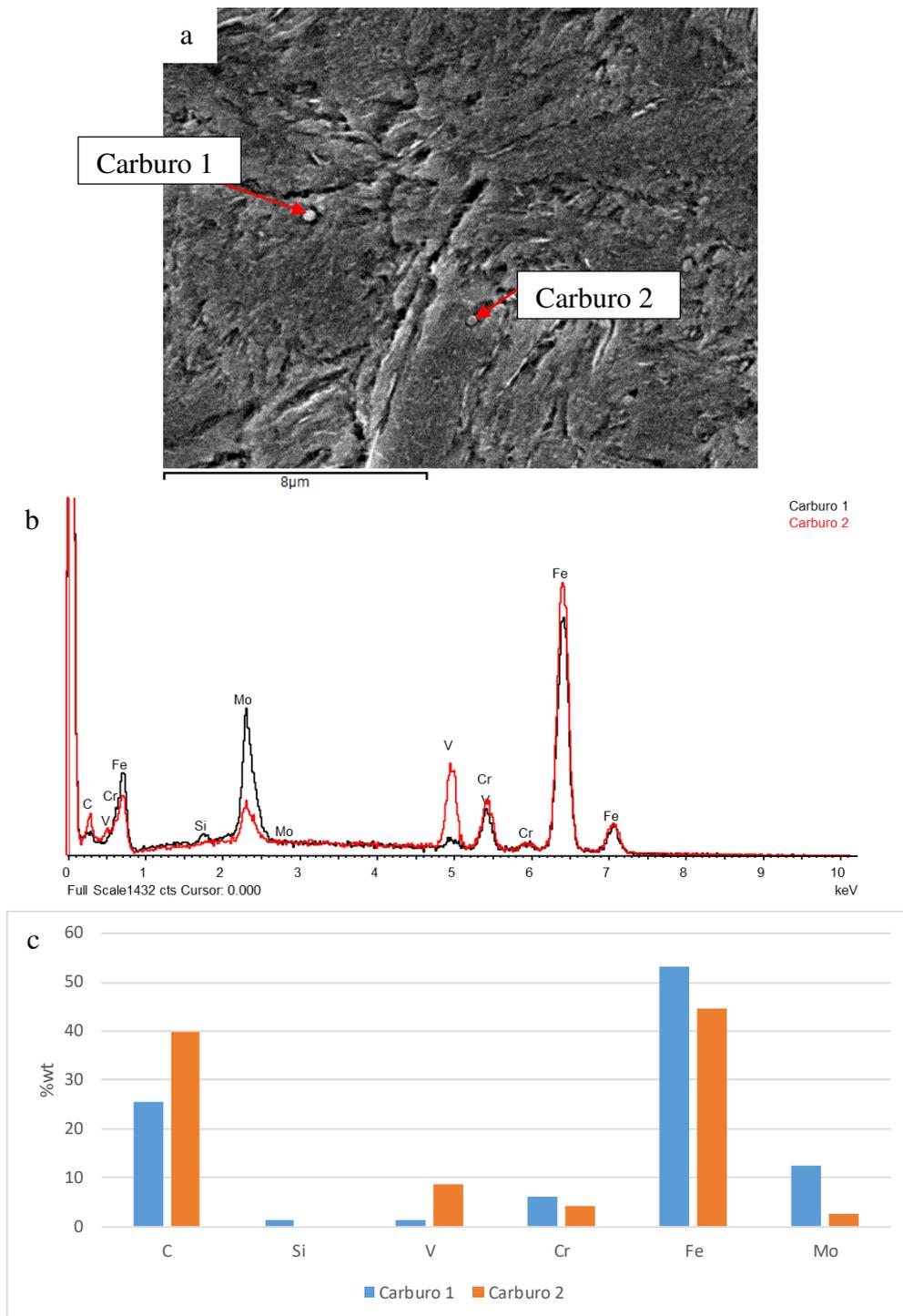


Figura 5.20 - a) Immagine SEM, b) Spettri EDS e c) analisi quantitativa di due differenti carburi nel campione bonificato

I risultati presentati in Figura 5.20 dimostrano come vi siano differenti classi di carburi, in quanto in questo esempio si osserva come il carburo 1 sia più ricco in Cr e Mo, mentre il carburo 2 sia molto più arricchito in V. Tuttavia, dal momento che non tutte le taglie di carburi sono osservabili al SEM con definizione, occorre per la loro differenziazione rimandare alle analisi eseguite in seguito alla loro estrazione per dissoluzione chimica (Paragrafo 5.3.2)

5.3. Analisi dei carburi

Nel presentare i risultati relativi alle prove di dissoluzione elettrochimica, si inizierà ad illustrare i risultati ottenuti nello stadio di definizione del processo su un acciaio AISI H11, per giustificare e validarne il setup finale. In seguito, si presenteranno i risultati delle analisi svolte sui campioni in Dievar trattati e invecchiati nelle diverse condizioni.

5.3.1. Ottimizzazione del processo di dissoluzione (AISI H11)

Per comprendere l'ordine di presentazione dei risultati, si rimanda alla consultazione di Figura 4.21. Innanzitutto si è voluto osservare che cosa contenesse la sospensione ottenuta in seguito alla prova di dissoluzione. Il risultato è riportato in Figura 5.21 in termini di osservazione SEM (la soluzione è stata sonicata con ultrasuoni prima di essere dopositata).

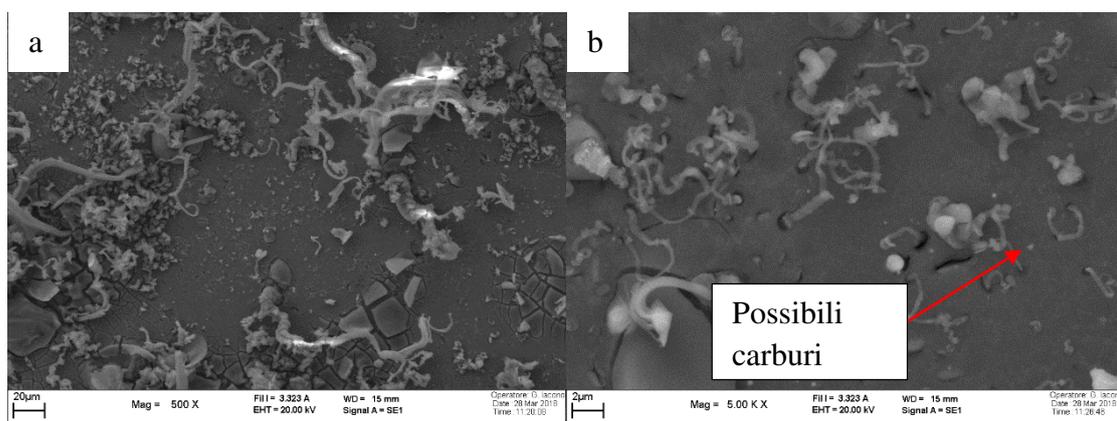


Figura 5.21 - Immagini SEM del piattello con depositata sopra la sospensione ad un ingrandimento di a) 500x e b) 2000x

Questa osservazione, in particolare, non ha fornito risultati effettivamente analizzabili, a causa del ridotto residuo analizzabile e della forte contaminazione derivante dal piattello di supporto, il quale oltretutto è stato parzialmente corrosivo dalla soluzione acida depositata. In seguito, è stata dapprima seguita la strada della filtrazione per quanto riguarda la fase di separazione. Si è in tal caso utilizzato un filtro avente taglia dei pori di dimensione media pari a 250 nm. Le micrografie ottenute al SEM sono riportate in Figura 5.22.

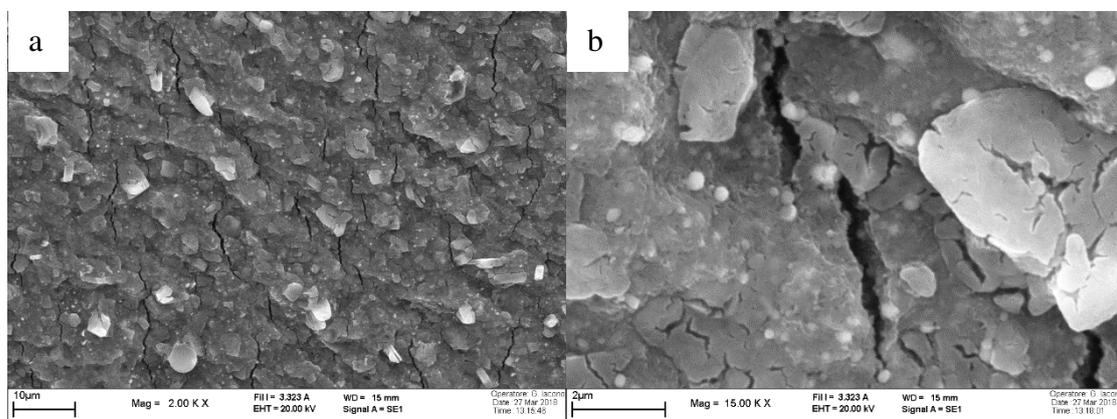


Figura 5.22 - Immagini SEM del filtro in seguito alla filtrazione della sospensione ad un ingrandimento di a) 2000x e b) 15000x

Si osserva subito che la membrana non è praticamente visibile e risulta invece ricoperta da uno strato uniforme all'interno del quale sono visibili dei carburi. Per capire meglio quale sia esattamente la natura del deposito che riveste la membrana, si riportano delle analisi EDS eseguite su di una placca di materiale e su una particella (Figura 5.23 – a) e b) immagini SEM, c) e d) spettri EDS e e) analisi quantitativa per una placca di materiale e una particella). I campioni usati per le analisi del processo di ottimizzazione sono stati rivestiti di Au, il che ne spiega la presenza negli spettri EDS.

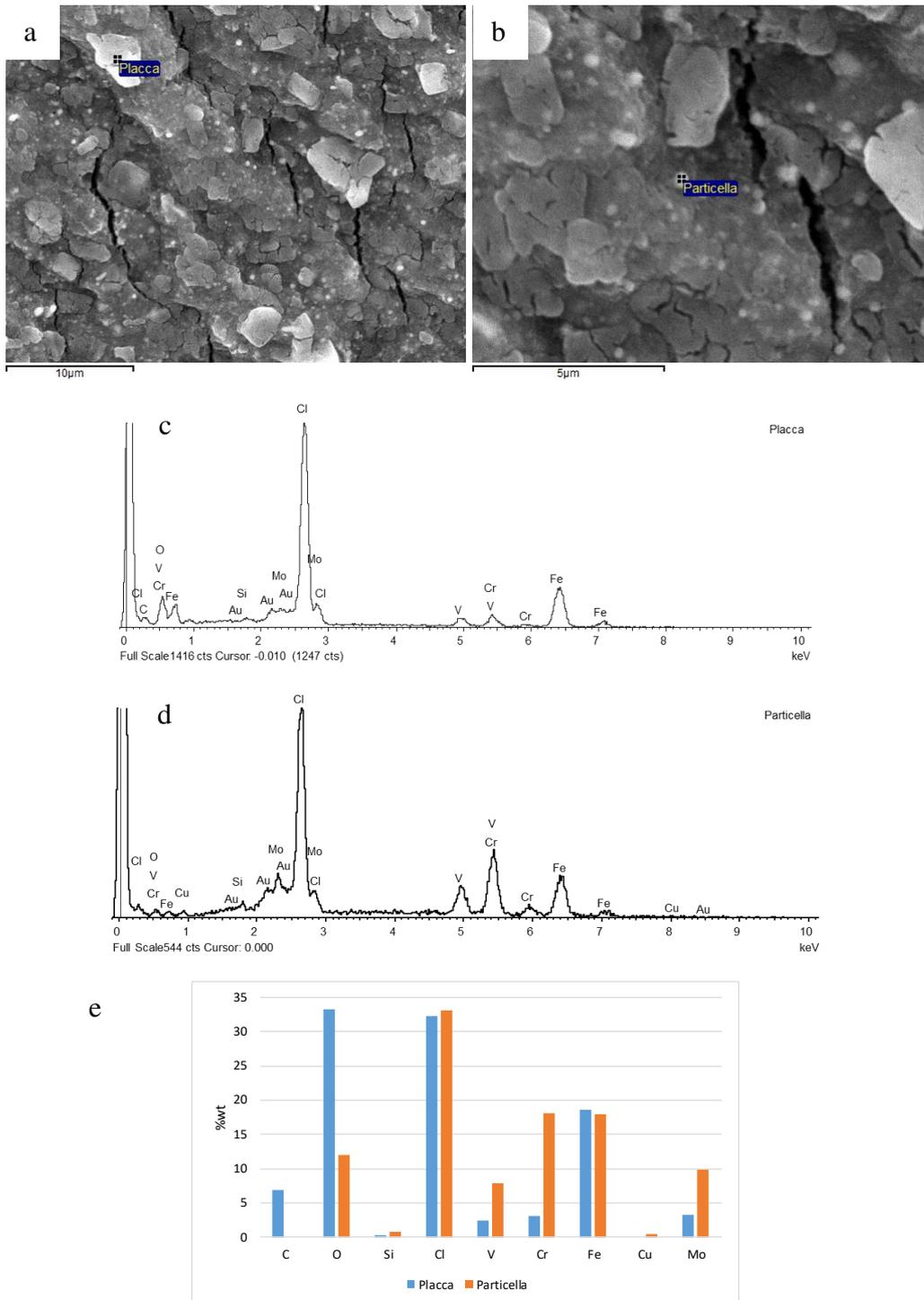


Figura 5.23 – a) e b) immagini SEM, c) e d) spettri EDS e e) analisi quantitativa per una placca di materiale e una particella

Si nota in entrambi i casi un segnale molto intenso attribuibile al Cl, il che suggerisce la probabile formazione di composti clorurati durante la dissoluzione che rimangono come contaminazioni. Molto elevato è anche il contenuto di O, a causa dell'esecuzione in acqua del processo stesso di dissoluzione, che ha portato verosimilmente alla formazione di ossidi. Nel confrontare le due immagini, si nota un incremento in Figura 5.23 molto importante negli elementi formatori di carburi (V, Cr, Mo), il che fa pensare che le particelle in osservazione siano effettivamente dei carburi misti. Per quanto riguarda gli altri elementi presenti come contaminazioni, è lecito pensare che il Cu provenga dal filamento usato per collegare il campione al circuito elettrico, mentre il Si sia presente sotto forma di silice e provenga dalla vetreria. Per quanto riguarda i valori relativi al C, come già detto la tecnica di analisi EDS non è precisa su tale elemento chimico e perciò il C può non risultare nell'analisi quantitativa. Il residuo solido intrappolato nella membrana non era però adatto per lo scopo di tale lavoro e, perciò, si è passati attraverso un processo di recupero dello stesso mediante sonicazione in ultrasuoni in acqua demineralizzata del filtro. Una volta terminato il processo, è stato dapprima analizzato il filtro, in modo da verificare che non vi fossero in effetti particelle residue e il processo potesse essere considerato valido (Figura 5.24).

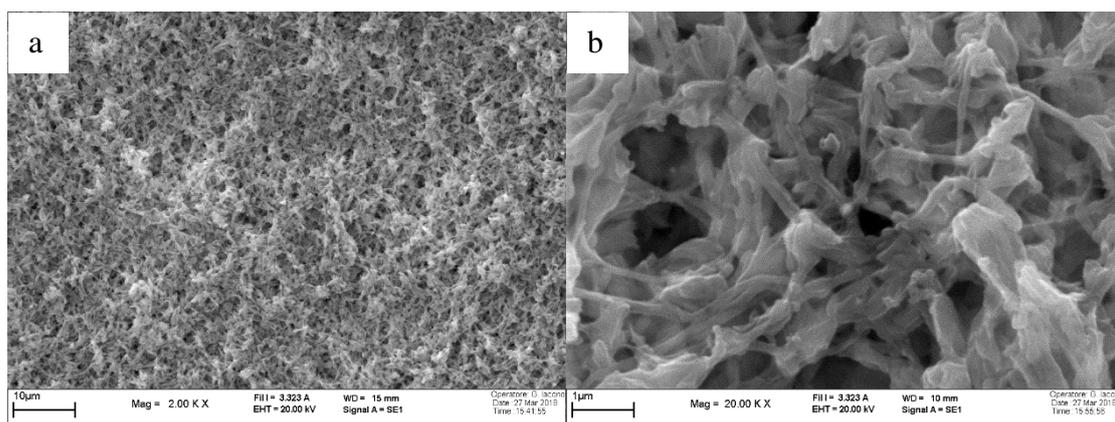


Figura 5.24 - Immagini SEM del filtro in seguito alla sua sonicazione ad un ingrandimento di a) 2000x e b) 20000x

Come si può osservare, il processo di sonicazione della membrana è stato eseguito con successo: non vi è residuo rimasto intrappolato nelle maglie del filtro. La nuova sospensione in acqua demineralizzata ottenuta in seguito alla sonicazione è stata centrifugata per 15 min in provette da 50 mL ed in seguito essicata in stufa in vuoto. Le immagini del residuo in seguito a centrifugazione ed essiccazione in vuoto sono riportate in Figura 5.25.

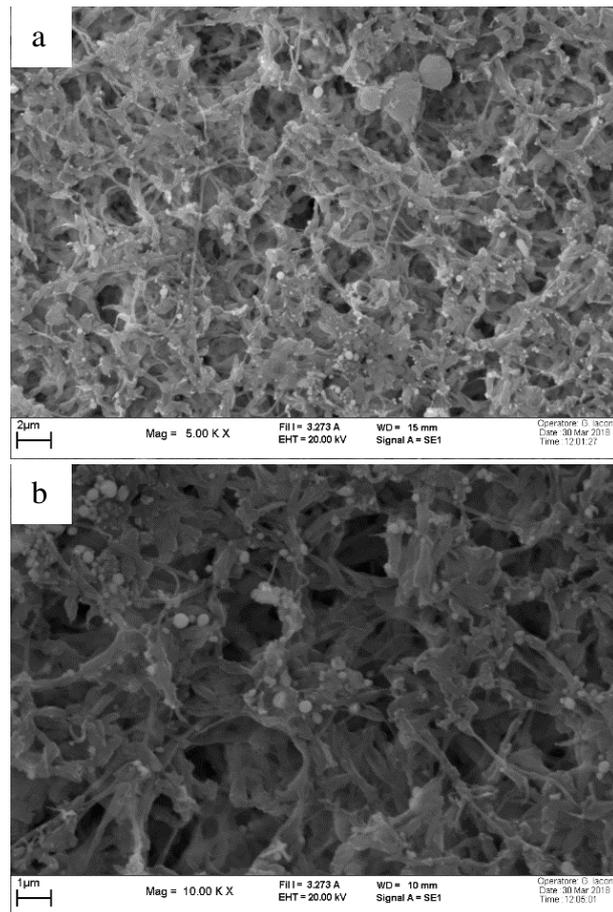


Figura 5.25 - Immagini SEM del residuo distaccato dal filtro e sottoposto a centrifugazione + essiccazione in vuoto ad un ingrandimento di a) 5000x e b) 10000x

Si nota come in Figura 5.25 si possano distinguere chiaramente delle particelle all'interno di un fitto reticolo di fibre, che si è supposto si siano distaccate dalla membrana in fase di sonicazione in ultrasuoni. La dimensione delle particelle è compatibile con quelle dei carburi misti attesi, ma per chiarire meglio occorre rimandare alle analisi EDS di seguito riportate (Figura 5.26). Ciò che si può osservare in Figura 5.26 è che dagli elementi riscontrati nelle analisi EDS è possibile confermare la tesi secondo cui le fibre si siano staccate dalla membrana usata per la filtrazione in fase di sonicazione. Ciò che è realmente importante è osservare come nell'analisi della particella gli elementi formatori carburi siano presenti in quantità molto maggiori rispetto a quanto rilevato per l'area generale, il che fa presupporre che tali particelle siano a tutti gli effetti dei carburi misti. Altro elemento rilevante è la scarsa quantità di Cl presente, che dimostra l'efficacia dell'azione di diluizione dell'acqua ultrapura nei confronti dei composti clorurati.

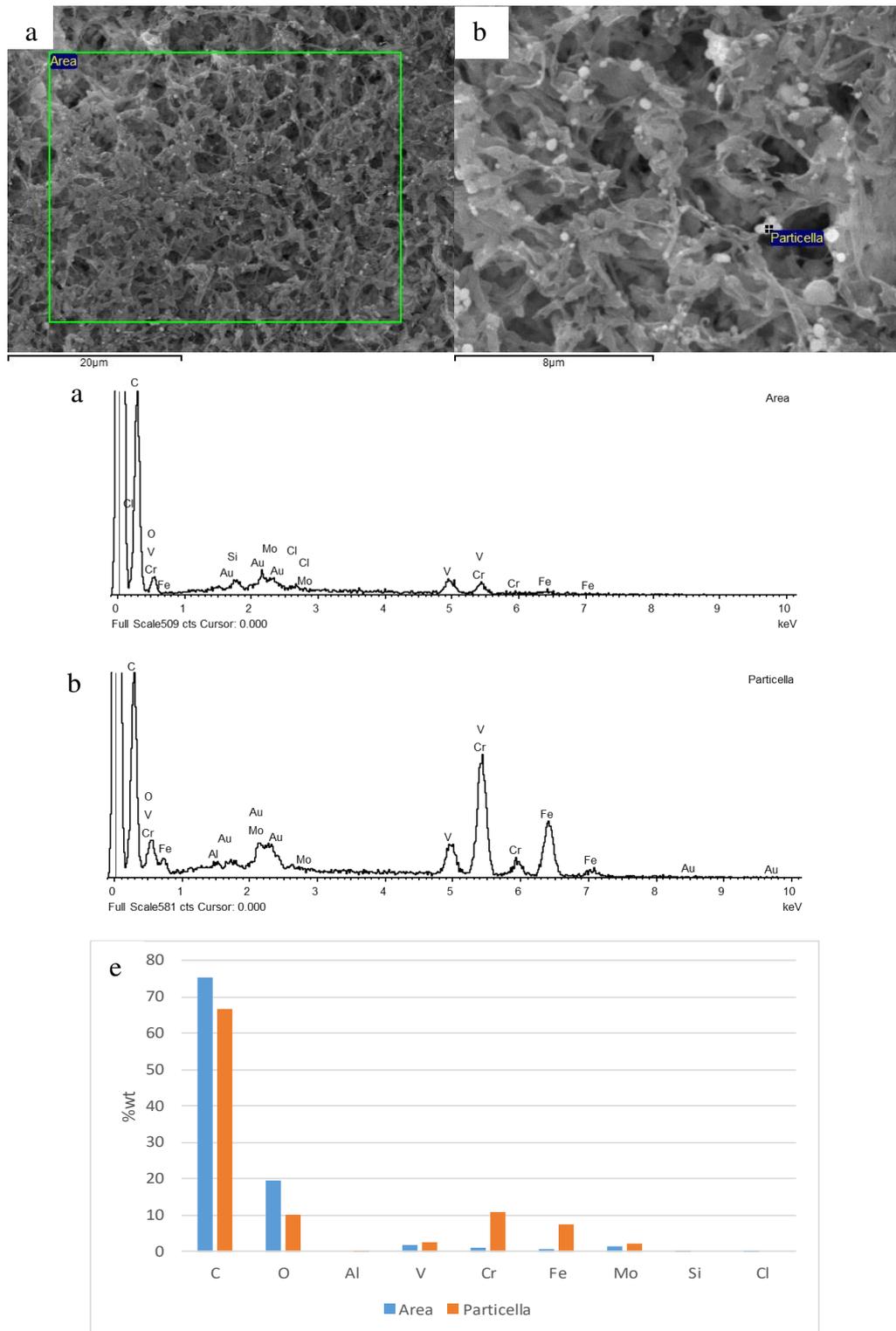


Figura 5.26 – a) e b) immagini SEM, c) e d) spettri EDS e e) analisi quantitativa per un'area del residuo e una particella in esso contenuta

Nonostante l'efficacia dell'acqua nell'eliminazione del Cl, è stato osservato ed analizzato anche un campione di residuo sottoposto ad un ulteriore step di centrifugazione in acqua demineralizzata, per valutare eventuali ulteriori miglioramenti. Le osservazioni micrografiche di tale campione sono riportate in Figura 5.27.

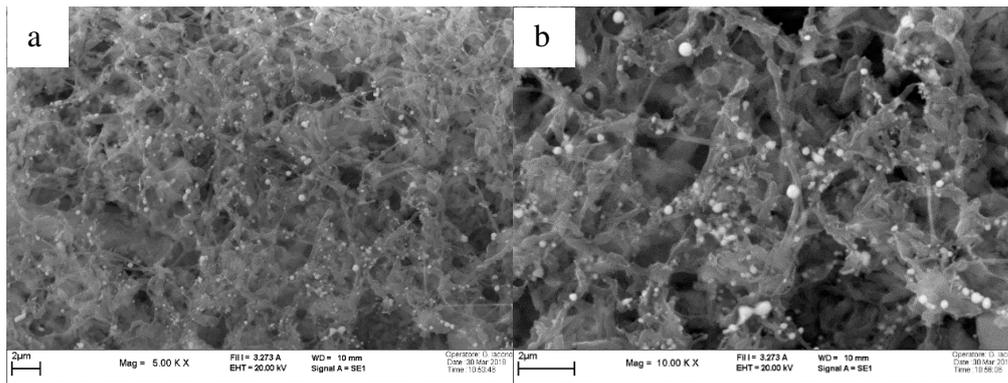


Figura 5.27 - Osservazione micrografica del residuo distaccato dal filtro e sottoposto a centrifugazione + risciacquo + essiccazione in vuoto ad un ingrandimento di a) 5000x e b) 10000x

A livello morfologico, confrontando Figura 5.25 e Figura 5.27, non si notano apprezzabili differenze. Si riporta in Figura 5.28 l'analisi EDS eseguita sul campione sottoposto ad ulteriore risciacquo.

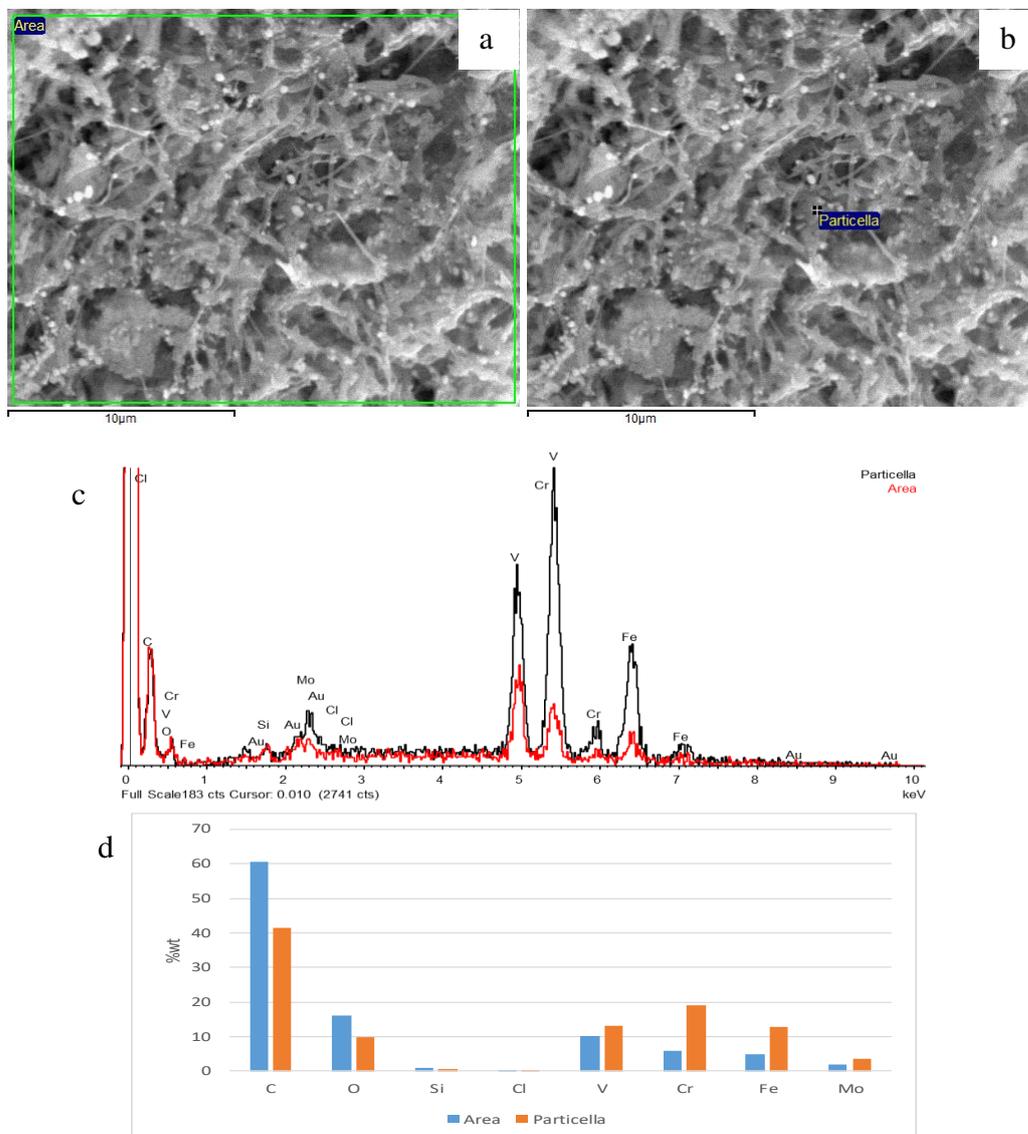


Figura 5.28 – a) e b) immagini SEM, c) spettro EDS e d) analisi quantitativa di un'area del deposito e di una particella in esso contenuta

In Figura 5.28 si nota grossomodo quanto già osservato precedentemente relativamente a Figura 5.26: la particella si arricchisce sensibilmente rispetto all'area complessiva di elementi carburigeni. Inoltre, anche se non è apprezzabile dall'analisi quantitativa, anche in tale caso ci sono delle piccole tracce di Cl, che evidenziano come il secondo lavaggio non abbia eliminato ulteriormente i composti salini presenti. Il residuo ottenuto in seguito alla tecnica della filtrazione ha comunque dei grossi limiti per il lavoro di questa tesi. In primo luogo, non si è sicuri che la dimensione dei pori possa effettivamente trattenere tutte le frazioni di particelle contenute nell'acciaio e, in secondo luogo, il reticolo di fibre presente non permetterebbe un'adeguata analisi XRD, in quanto costituirebbe un deposito amorfo che creerebbe ulteriore rumore nello spettro (paragrafo 5.3.2). Inoltre, per il recupero della frazione intrappolata all'interno della membrana, si è comunque dovuti passare da una fase di centrifugazione. Per i motivi elencati, parte del residuo della dissoluzione è stato processato passando direttamente dalla centrifugazione e saltando lo step di filtrazione (Figura 5.29). Allo stadio di centrifugazione ne è seguito uno di risciacquo con 50 ML di acqua demineralizzata e uno di essiccazione in vuoto.

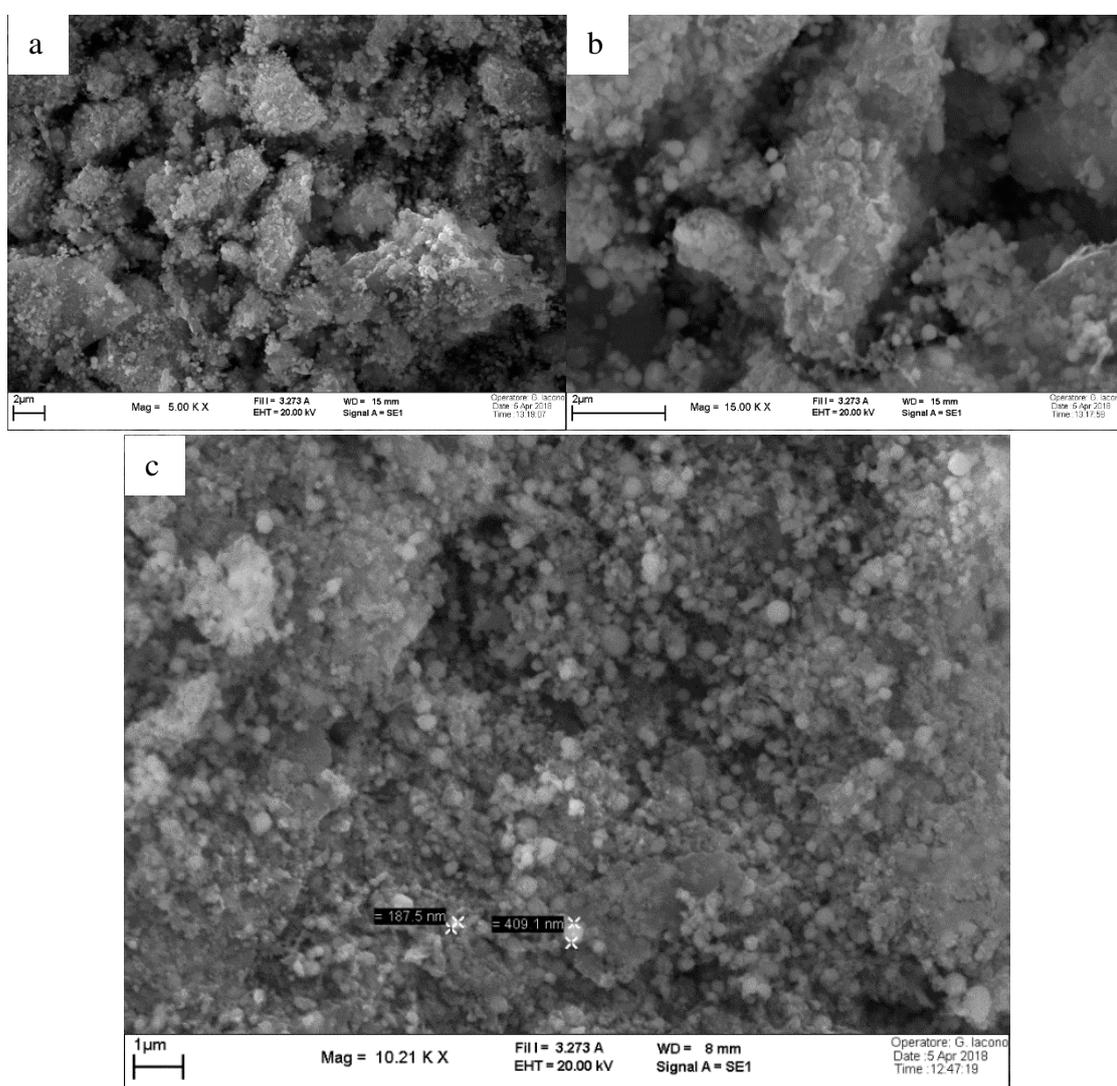


Figura 5.29 - Immagini SEM del residuo sottoposto a centrifugazione + essiccazione in vuoto ad un ingrandimento di a) 5000x, b) 15000x e c) 10000x con annotazione sulla dimensione delle particelle

Da Figura 5.29 si nota un insieme di particelle immerse in un continuo di materiale di base. Tali particelle sono morfologicamente riconducibili ai carburi misti. Si riportano anche i risultati delle analisi EDS eseguite su di un'area del residuo e su di una particella (Figura 5.30).

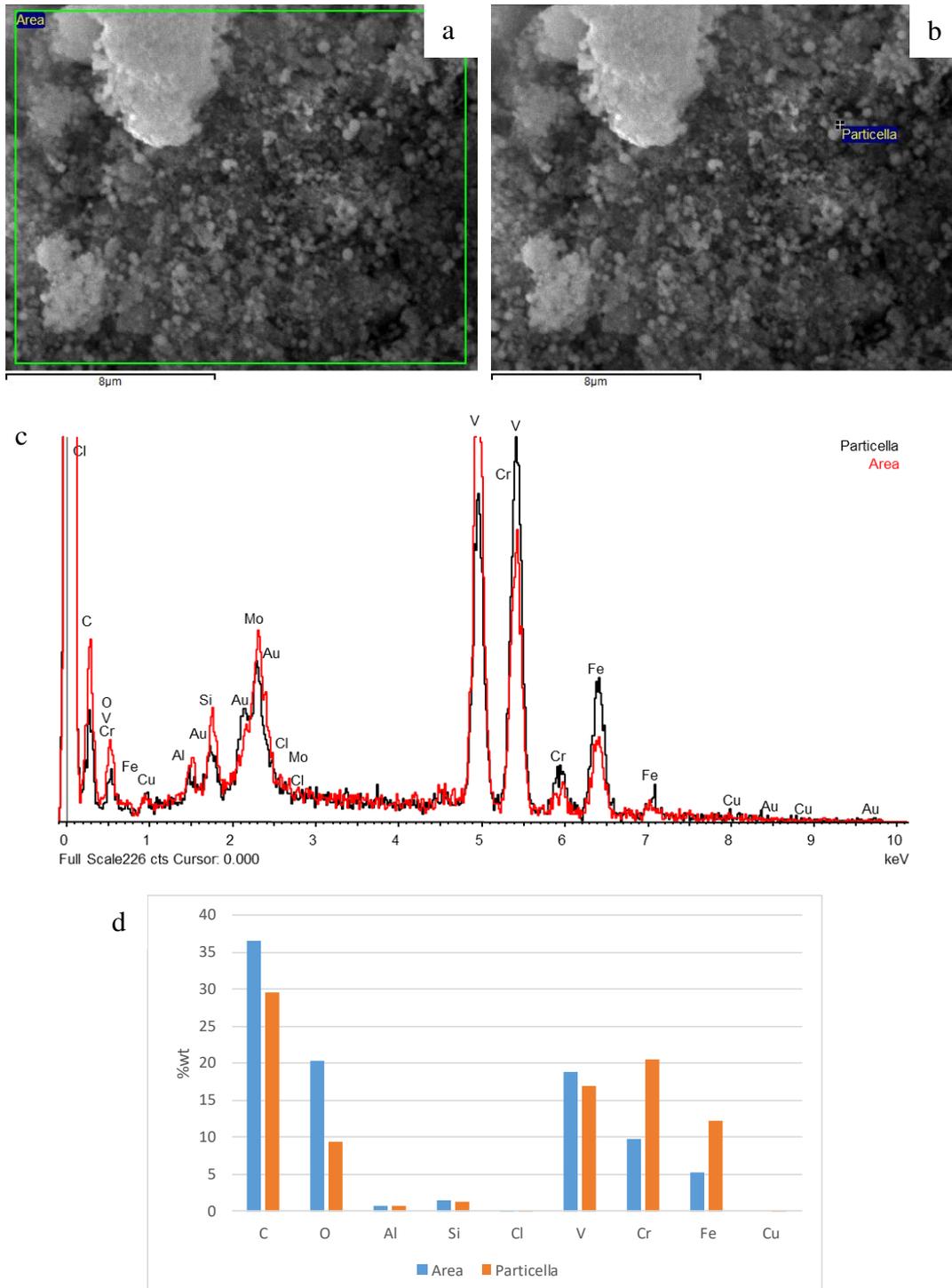


Figura 5.30 – a) e b) immagini SEM, c) spettri EDS e d) analisi quantitativa di un'area del residuo post centrifugazione e di una particella

I risultati delle analisi EDS riportate in Figura 5.30 mostrano una presenza molto massiccia di elementi formatori di carburi (V, Cr e Mo), il che conferma come sia lecito pensare che

le particelle siano dei carburi misti. Sono presenti ancora delle tarce di Cl ma la concentrazione è molto ridotta e da considerarsi non influente sui risultati (0,15%wt per l'area e 0,20%wt per la particella). Anche le altre contaminazioni sono presenti in concentrazioni molto ridotte. La frazione molto elevata di Fe è da ricondursi sia alla sua presenza in alcuni carburi misti, sia alla formazione di ossidi, sia alla possibile presenza di residui di matrice non dissolti, che probabilmente disturbano l'osservazione morfologica.

La fase di centrifugazione si è rivelata avere un effetto molto positivo per l'analisi dei risultati e, in particolare, vista l'assenza del reticolo fibroso della membrana di filtrazione, rende il residuo adatto all'analisi mediante XRD. Nonostante ciò questo tipo di analisi presenta ancora alcune problematiche. In primo luogo, vi è una certa quota di materiale che è rimasta adesa alla superficie laterale delle provette. In secondo luogo, è stato osservato durante il prelievo della frazione liquida che, in seguito alla centrifugazione, la compattazione della frazione solida non era stata ottimale, poiché una certa quantità veniva accidentalmente prelevata dalla pipetta. Osservando ciò, è stata analizzata una goccia prelevata dal liquido asportato mediante pipetta. Le osservazioni micrografiche sono riportate in Figura 5.31.

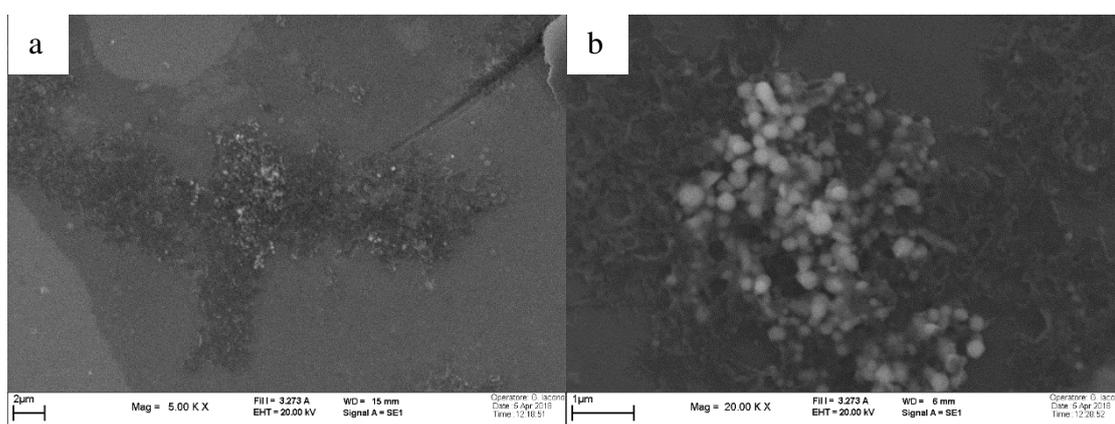


Figura 5.31 - Immagini SEM della goccia prelevata dal liquido asportato mediante pipetta ad un ingrandimento di a) 5000x e b) 10000x

Effettivamente si osserva in Figura 5.31 la presenza di alcune particelle, che rappresentano una frazione persa.

Una volta aver definito che la centrifugazione fosse la strada giusta da seguire, si è reso necessario apportare delle migliorie per aumentare il residuo. In tale senso è stata eseguita una dissoluzione utilizzando un catodo in grafite cavo di forma cilindrica, che potesse circondare il campione (Paragrafo 4.3). Il residuo ottenuto è stato processato centrifugando solo 35 mL alla volta e per 1 h anziché 15 min, così da ridurre il deposito laterale e migliorare il compattamento delle polveri, riducendo la frazione persa a fine processo. Le osservazioni SEM del campione così trattato sono riportate in Figura 5.32.

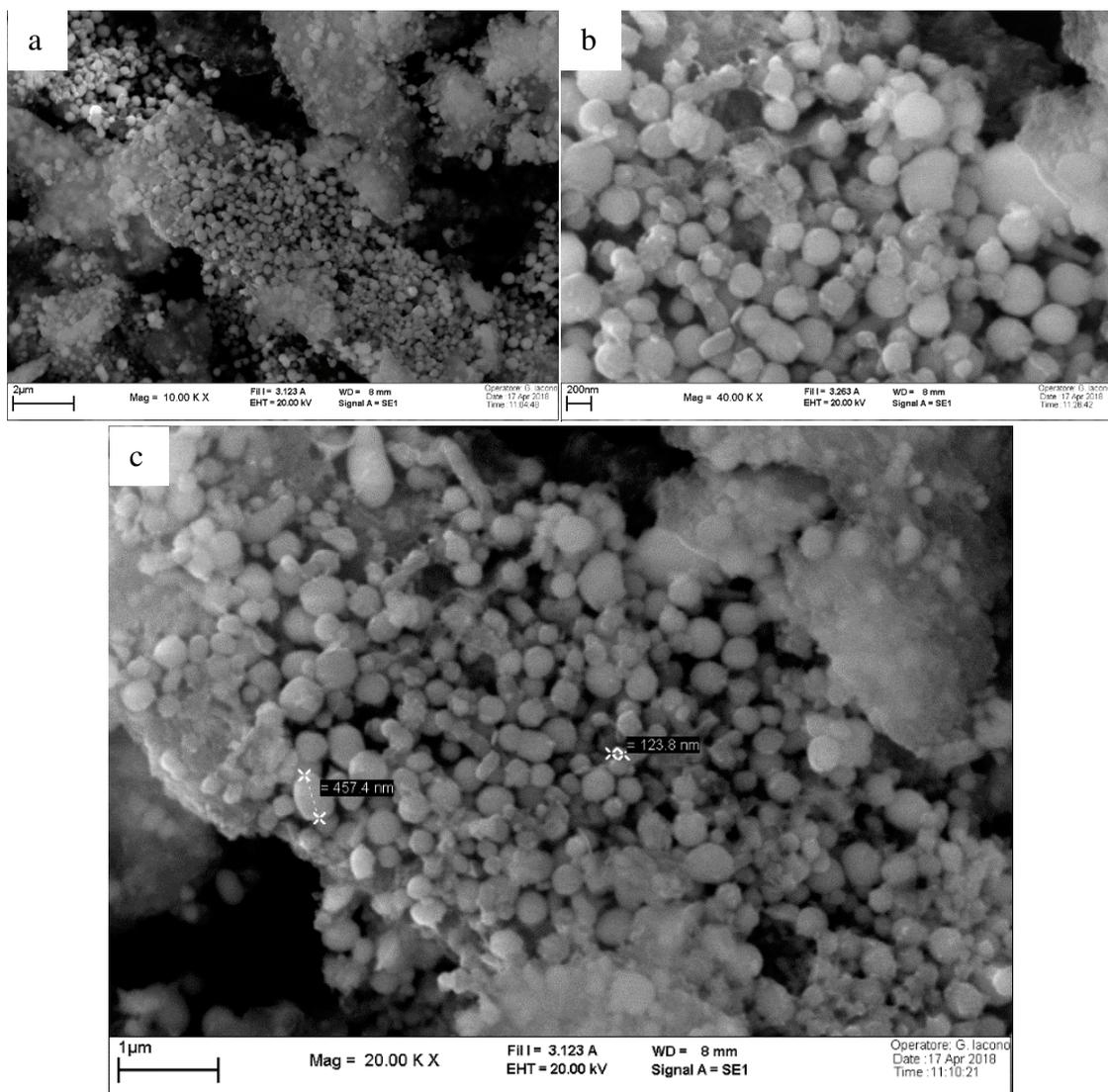


Figura 5.32 – Immagini SEM del residuo sottoposto a centrifugazione per 1 h ad un ingrandimento di a) 10000x, b) 40000x e c) 20000x con annotazione dimensione particelle

Il risultato riportato in Figura 5.32 conferma la bontà del processo, in quanto è possibile osservare delle particelle molto nitidamente definite. Al termine della separazione e della successiva essiccazione in vuoto, il residuo si presenta sottoforma di aggregati più o meno polverulenti: questi aggregati sono stati frantumati per l'osservazione microstrutturale e l'analisi XRD per aumentare la superficie analizzabile. Dati i risultati positivi delle osservazioni SEM, il residuo è stato portato presso la sede centrale del Politecnico di Torino per essere sottoposto ad osservazione mediante FESEM, per verificare i risultati positivi del processo (Figura 5.33).

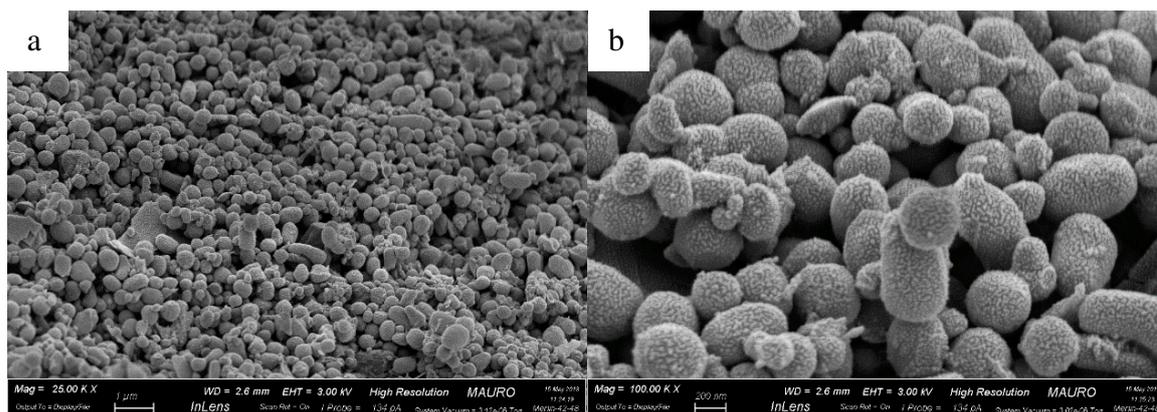


Figura 5.33 - Immagini FESEM del residuo sottoposto a centrifugazione per 1 h ad un ingrandimento di a) 25000x e b) 100000x

Anche le osservazione eseguite al FESEM dimostrano la bontà del processo nell'isolare i carburi misti e permettono di apprezzare le differenze morfologiche fra di essi. La puntinatura osservabile in Figura 5.33 è da ricondursi all'Au usato per il rivestimento conduttivo, fatto che ha portato per le osservazioni successive ad utilizzare una metallizzazione con Pt. Grazie ai risultati ottenuti in seguito alle analisi riportate in precedenza, è stato definito lo schema definitivo delle prove di dissoluzione da applicarsi ai campioni in Dievar (Tabella 5.1).

Tabella 5.1 - Tabella complessiva di riassunto delle condizioni ottimizzate per le prove di dissoluzione

Parametri di prova	Separazione
V = 700 – 800 mV	Tempo di centrifugazione: 1 h
Catodo in grafite cilindrico cavo	Velocità di centrifugazione: 4400 rpm
Soluzione acuosu di HCl a 5%	Volume di centrifugazione: 35 mL
400 mL di soluzione	n° di risciacqui: 1
	Essicazione in vuoto (70°C)

5.3.2. Prove di dissoluzione su Dievar

Una volta definito lo schema complessivo, si è passati all'applicazione del processo sui campioni in Dievar. Innanzitutto il processo è stato applicato al campione allo stato ricotto, le cui osservazioni vengono riportate in Figura 5.34 - Immagini SEM del residuo ottenuto dal campione ricotto ad un ingrandimento di a) 5000x e b) 20000x . Si tenga presente che durante la dissoluzione dei campioni Dievar, vista la grande quantità di soluzione trattata, è stato inserito un ulteriore step di centrifugazione con acqua distillata a metà processo di centrifugazione della soluzione acida; inoltre, l'essicazione è stata effettuata a 70°C per velocizzare il processo sulle quantità di materiale coinvolto. Si precisa che la temperatura di essicazione non è un parametro che va regolato con estrema precisione, in quanto serve a favorire l'evacuazione della frazione liquida dal residuo, ma si tratta in ogni caso di

temperature che rientrano in un ordine di grandezza che non ha conseguenze sul residuo solido.

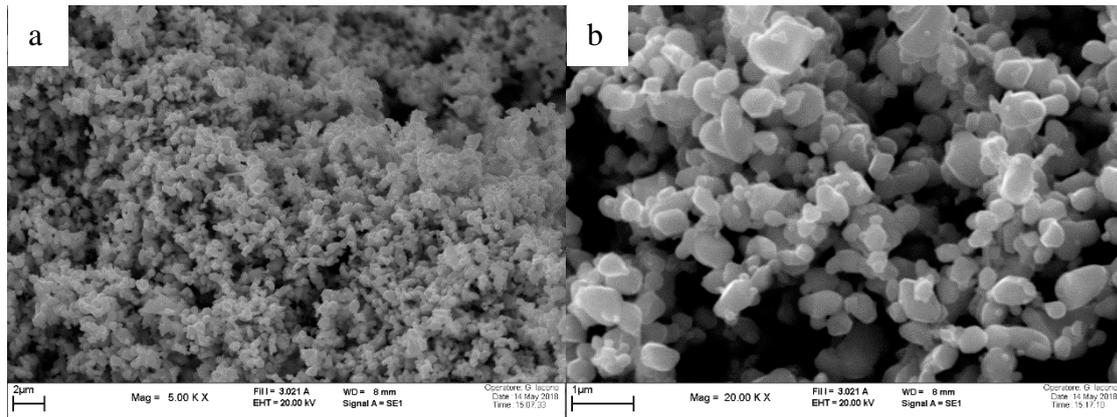


Figura 5.34 - Immagini SEM del residuo ottenuto dal campione ricotto ad un ingrandimento di a) 5000x e b) 20000x

In Figura 5.34 è possibile osservare in maniera estremamente nitida i carburi estratti dal campione ricotto. In questo caso il processo è stato anche favorito dalla maggiore grandezza delle particelle stesse, che ha evidentemente contribuito in maniera positiva (Figura 5.35).

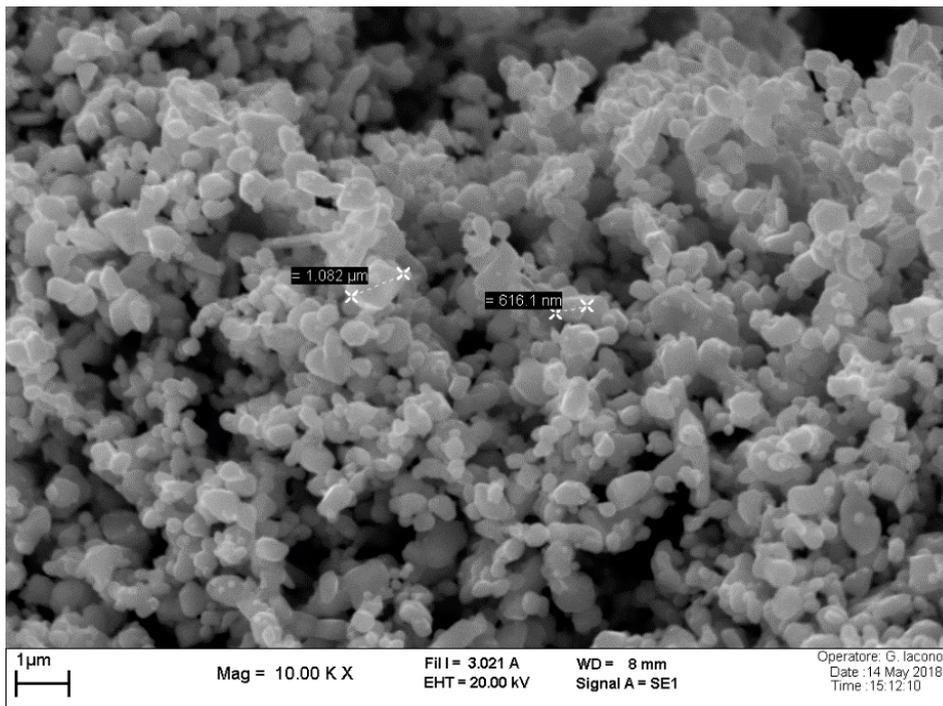


Figura 5.35 - Immagine SEM del residuo ottenuto dal campione ricotto ad un ingrandimento di 10000x con annotazione dimensioni particelle

Il risultato è stato validato anche dalle osservazioni eseguite al FESEM, riportate in Figura 5.36.

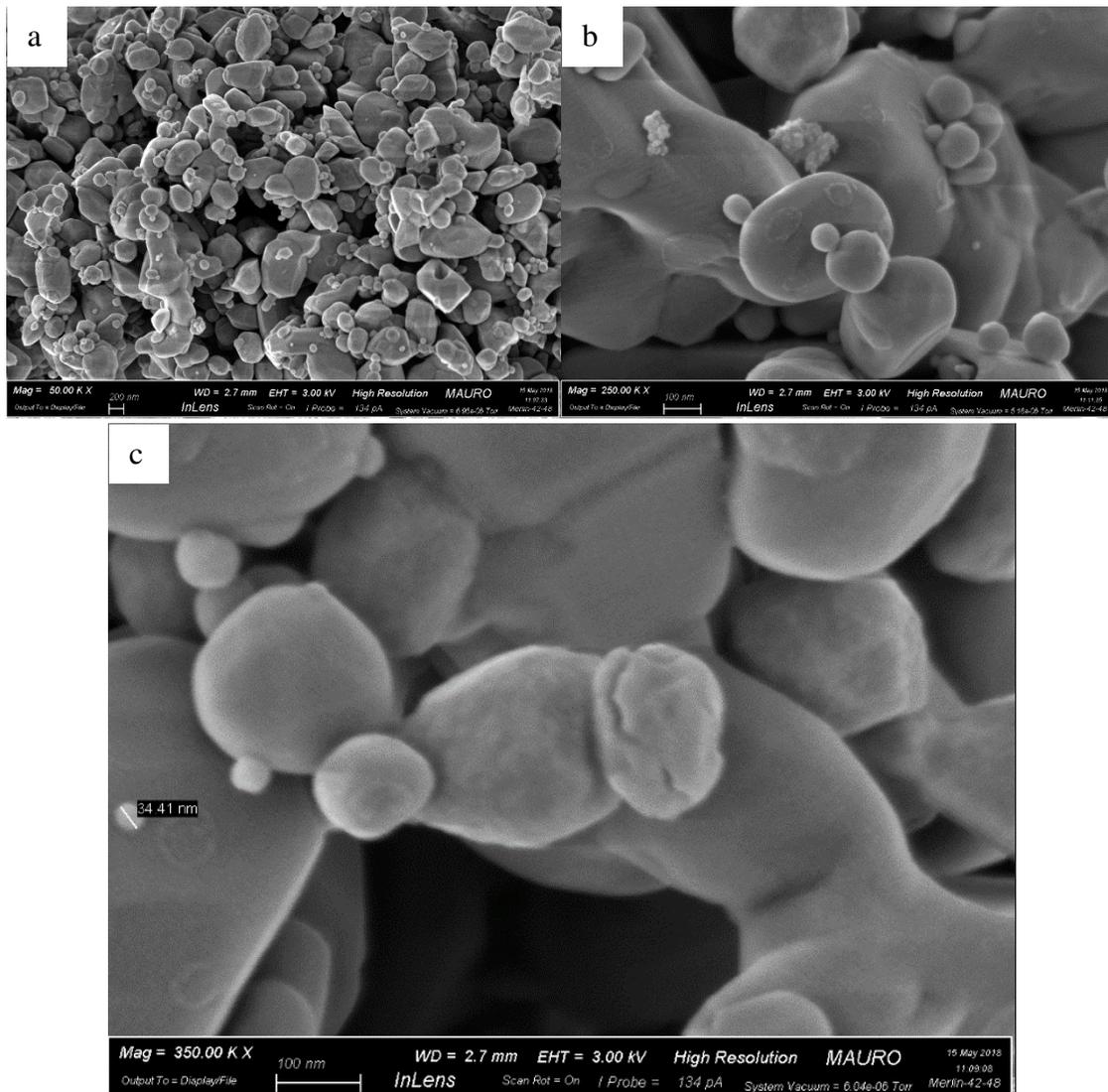


Figura 5.36 - Immagini FESEM del residuo ottenuto dal campione ricotto ad un ingrandimento di a) 50000x, b) 250000x e c) 350000x con annotazione dimensione particella

L'osservazione al FESEM ha permesso di mettere in evidenza anche la presenza di particelle di dimensioni molto ridotte (poche decine di nm), come evidenziato in Figura 5.36 (c), il che giustifica l'impiego di strumenti di microscopia avanzata per le analisi di queste particelle. È da tenere in considerazione che l'acciaio Dievar, rispetto all'H11 testato in fase di ottimizzazione del processo, possiede dei carburi più fini, fatto che è stato ulteriormente dimostrato dalle analisi. Si riportano di seguito i risultati delle analisi EDS eseguite mediante SEM sul campione ricotto, sia in riferimento ad una singola particella, sia in riferimento ad un insieme di particelle (Figura 5.37). Quello che si osserva in Figura 5.37 è che nel campione ricotto i carburi sono prevalentemente ricchi in Cr e in Mo, anche se comunque il V si presenta in quantità ben al di sopra della composizione nominale dell'acciaio. Inoltre le differenti quantità di V, Cr e Mo riscontrate nelle due analisi suggeriscono che vi siano carburi misti diversi in composizione chimica. Da questi risultati si nota anche un ottimo risultato in termini di eliminazione dei composti clorurati e dell'ossigeno, visto che il segnale stesso del Cl non è presente nei due spettri EDS, indice di un residuo di dissoluzione molto puro.

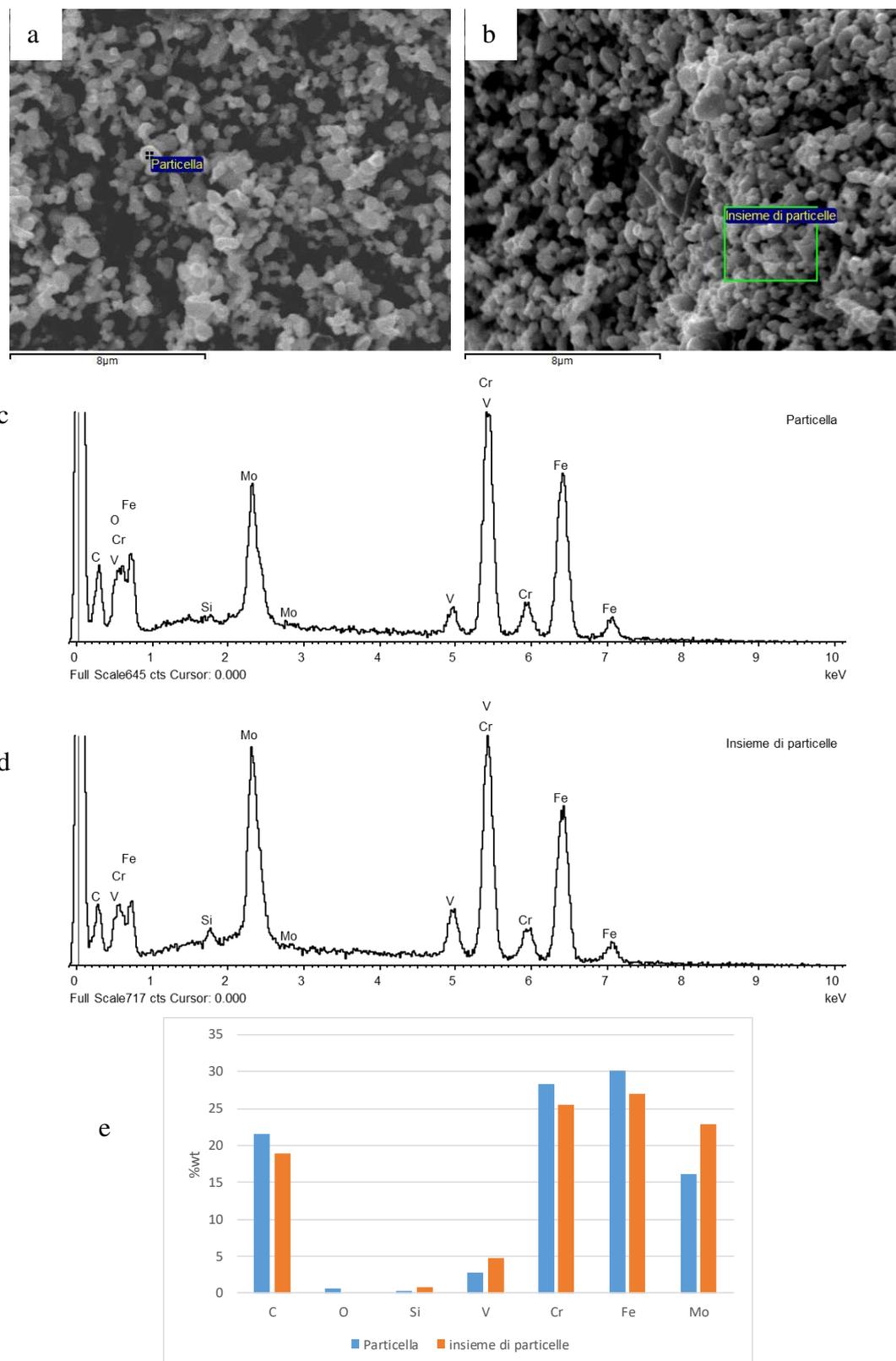


Figura 5.37 – a) e b) immagini SEM, c) e d) spettri EDS e e) analisi quantitativa di una particella e di un'insieme di particelle del residuo ottenuto dal campione ricotto

Di seguito si riportano le osservazioni morfologiche effettuate al FESEM per il campione bonificato e per alcuni campioni sottoposti ad invecchiamento isoterma alle temperature di trattamento di 500°C, 550°C e 650°C (Figura 5.38).

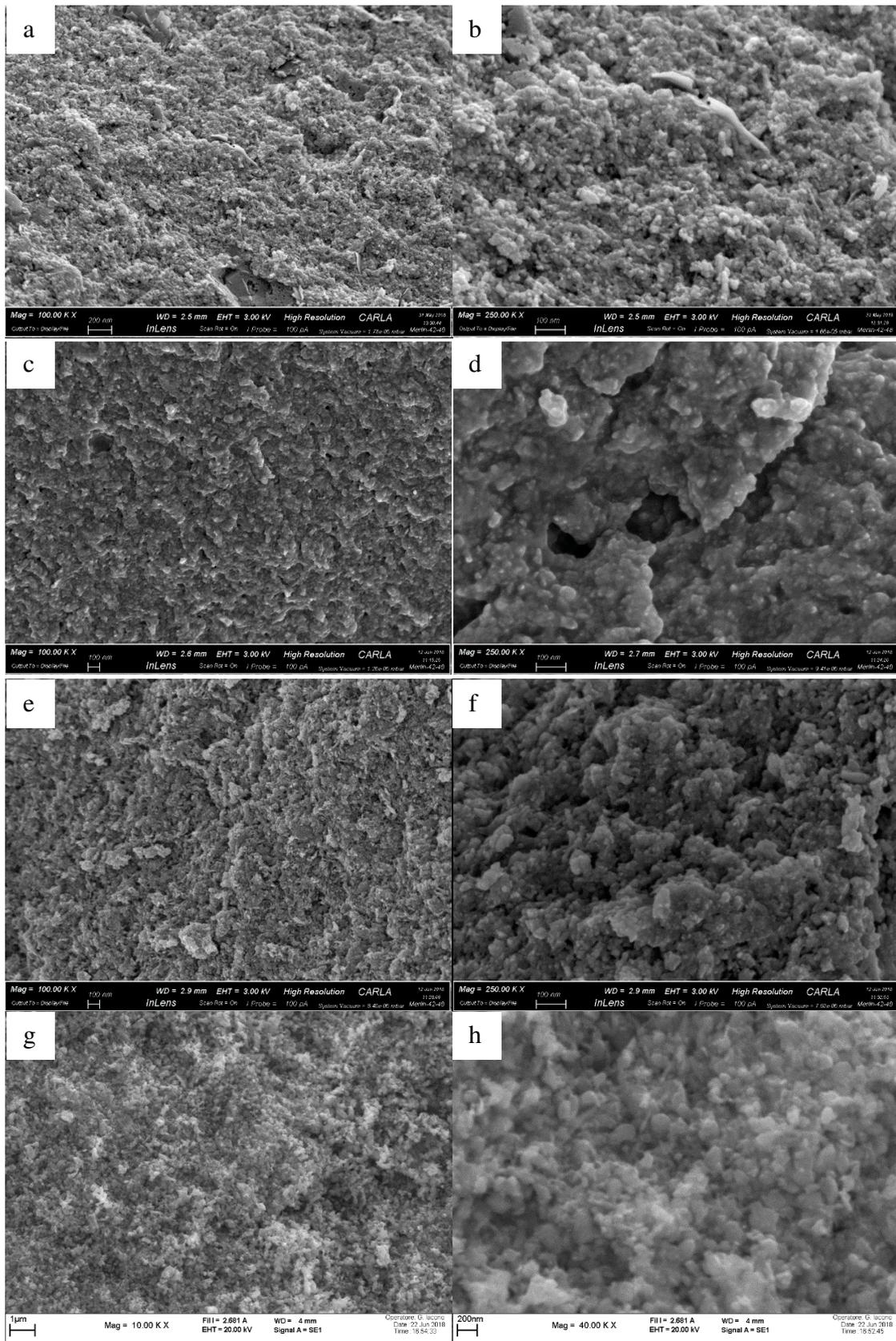


Figura 5.38 – Immagini FESEM dei residui ottenuti dal campione a) e b) bonificato, e dai campioni invecchiati a c) e d) $T=500^{\circ}\text{C}$, e) ed f) $T=550^{\circ}\text{C}$ ottenute ad un ingrandimento di 50000x e 250000x e immagini SEM del campione invecchiato a g) e h) $T=650^{\circ}\text{C}$ ad un ingrandimento di 10000x e 40000x

Confrontando Figura 5.38 (a) e (b) e Figura 5.36 le differenze risultano molto evidenti: i carburi in seguito al trattamento termico si sono ridotti drasticamente di taglia, arrivando a presentarsi come una popolazione di particelle di poche decine di nanometri. Inoltre, anche a causa di tale riduzione di taglia, le particelle non sono più evidenti e ben definite come nel caso del campione ricotto (Figura 5.36), ma si presentano difficili da distinguere morfologicamente e contornate da un alone di materiale che li interconnette, probabilmente matrice non completamente dissolta. Si riporta di seguito un'immagine di confronto fra le dimensioni dei carburi osservabili nel residuo del campione ricotto e nel residuo del campione bonificato (Figura 5.39).

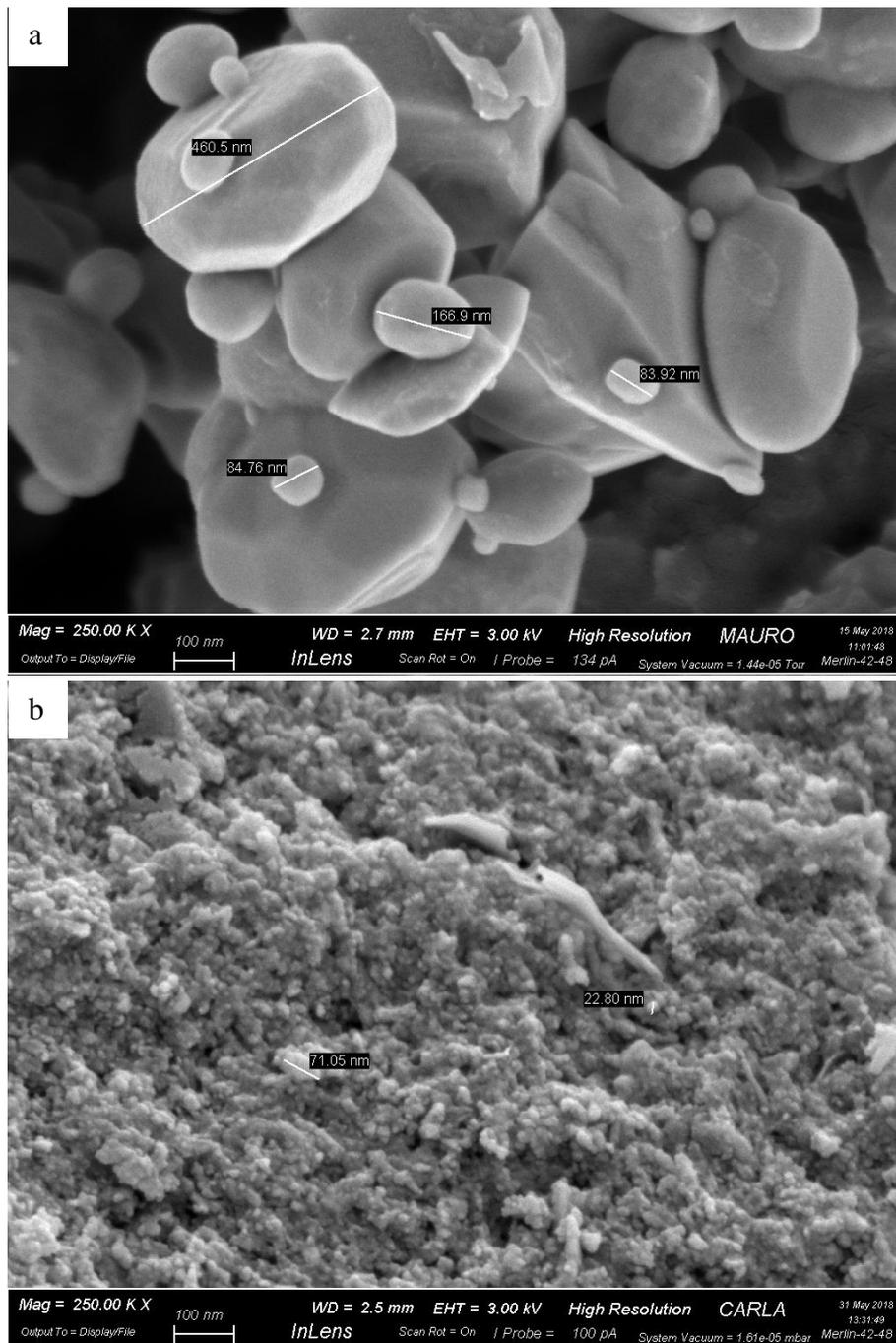


Figura 5.39 - Immagini FESEM del campione a) ricotto e b) bonificato ad un ingrandimento di 250000x con annotazione dimensione carburi

La Figura 5.39 mostra evidentemente la grande differenza che si può osservare nelle popolazioni di carburi a seguito di trattamento termico. Tali differenze portano ad esempio a distinguere nel campione ricotto differenze morfologiche fra le particelle, situazione che non si riesce a verificare nel caso del campione bonificato. A questo punto si ritorni a considerare Figura 5.38, per osservare l'effetto dei trattamenti di invecchiamento. Si può notare come non ci sia un sensibile effetto del trattamento di invecchiamento fino alla temperatura di 550°C sulla morfologia dei carburi, che si presentano sempre come particelle di dimensioni limitate a poche decine di nanometri immerse in una matrice residua. In seguito al trattamento a 650°C, i carburi si mostrano più grossolani, anche se non al livello del campione ricotto, e per questo motivo più facilmente distinguibili. In seguito si riportano le osservazioni morfologiche dei campioni sottoposti a ciclaggio (Figura 5.40).

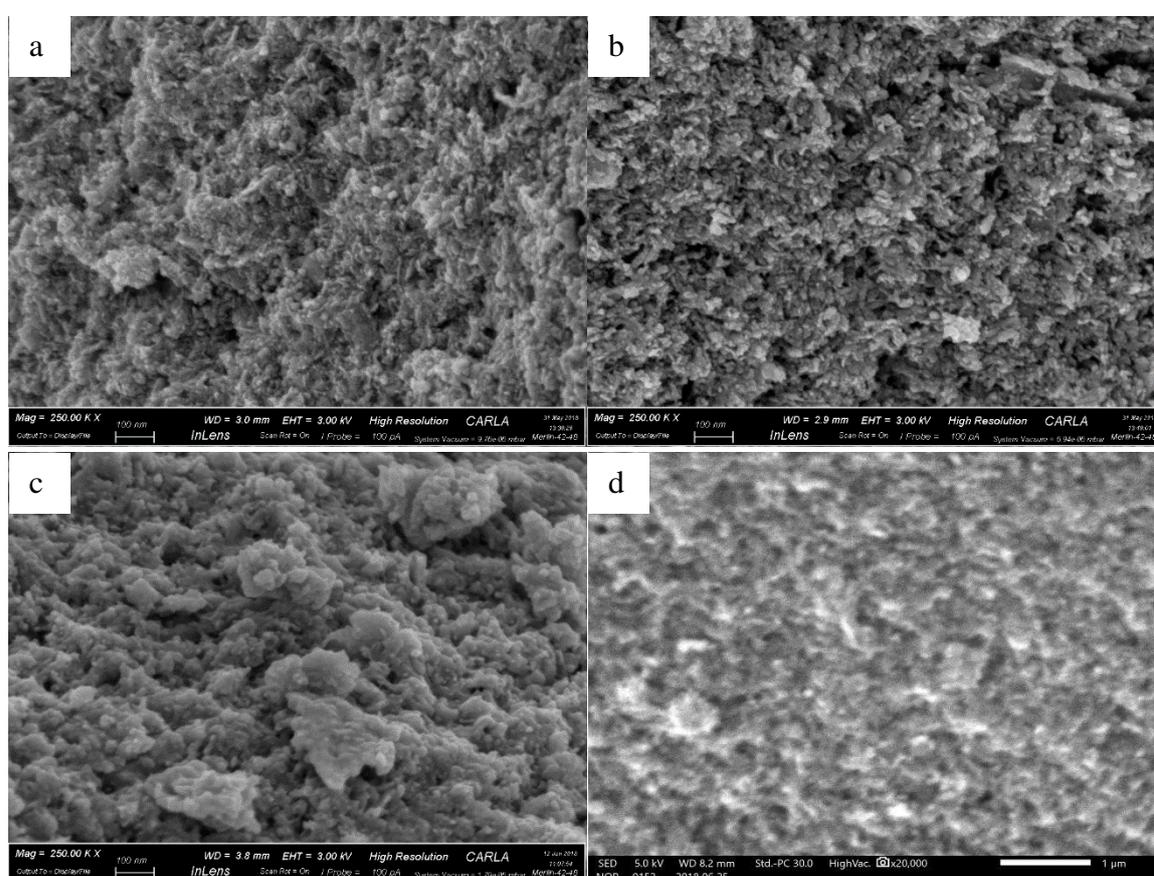


Figura 5.40 - Immagini FESEM dei campioni ciclanti a a) $T_{max}=500^{\circ}\text{C}$, b) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (5 mm), c) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (20 mm) ad un ingrandimento di 250000x e d) immagine SEM del campione ciclato a $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (40 mm) ad un ingrandimento di 20000x

Da Figura 5.40 si osserva un deposito di carburi immerso in quello che può verosimilmente essere considerato un residuo indissolto della matrice.

In generale, riferendosi a Figura 5.38 e Figura 5.40 si può osservare come sia difficile potersi spingere a trarre delle conclusioni sulla morfologia delle particelle, provando a delineare delle modificazioni nelle popolazioni di carburi in tali condizioni di trattamento.

Sono state eseguite su aree generali anche delle analisi EDS sui residui sia attraverso il FESEM sia attraverso il SEM, per valutare eventuali differenze nella composizione chimica. Si riportano di seguito gli spettri EDS ottenuti in riferimento a un'area del residuo del campione bonificato e dei campioni sottoposti ad invecchiamento isoterma alle temperature di 500°C – 550°C – 650°C per 50 h (Figura 5.41)

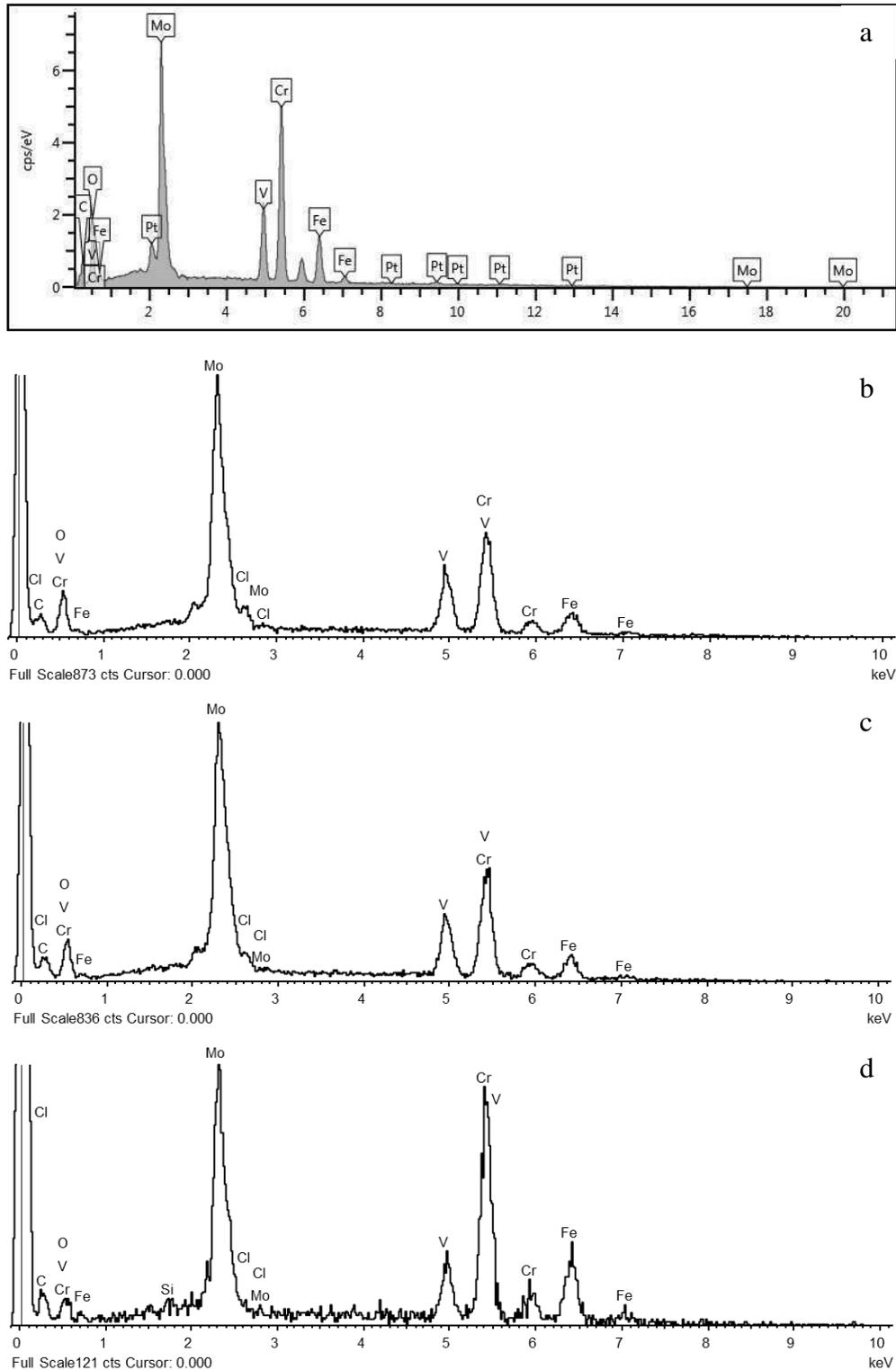


Figura 5.41 - Spettri EDS a) del campione bonificato e dei campioni invecchiati isotermicamente a b) T=500°C, c) T=550°C e d) T=650°C

In seguito si riportano gli spettri EDS per i campioni sottoposti a ciclaggio termico (Figura 5.42).

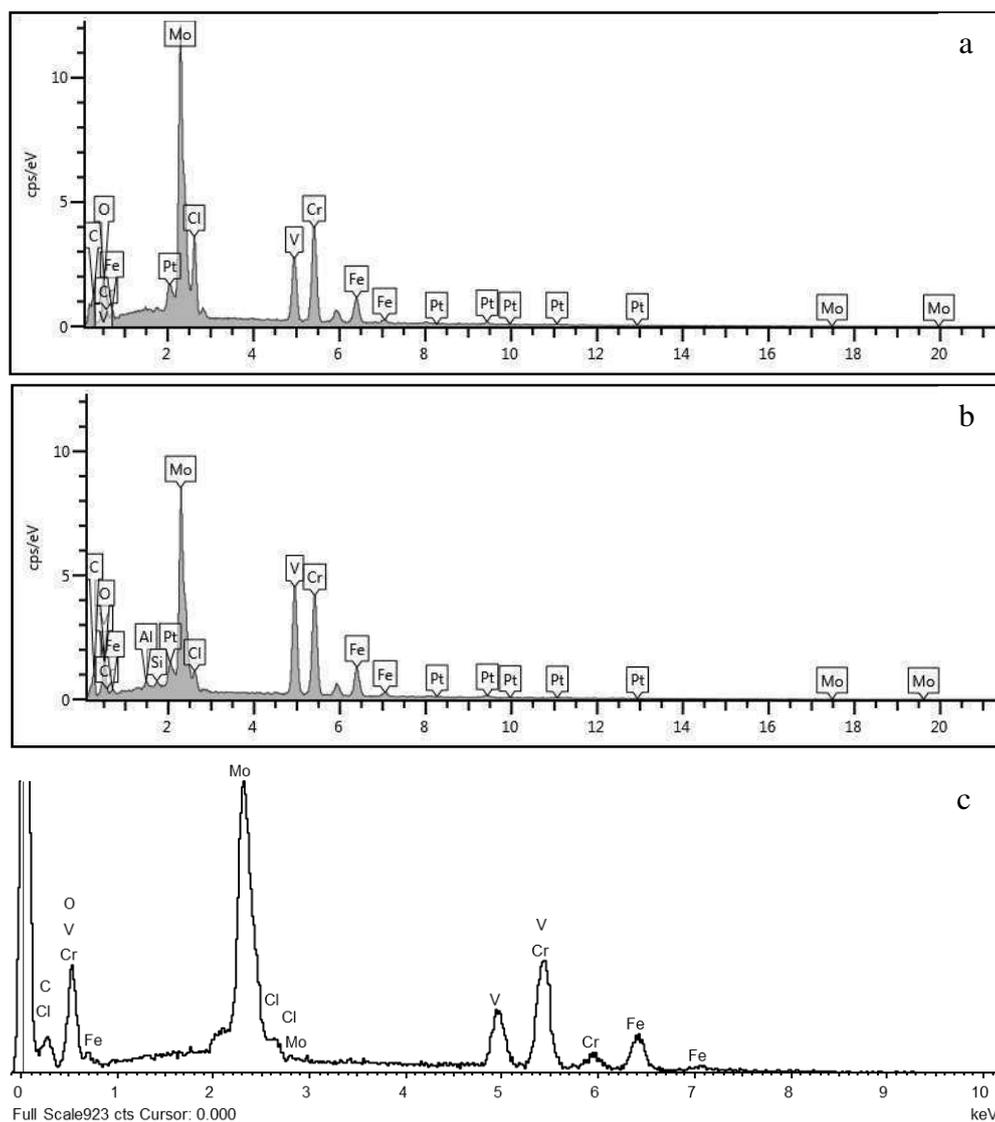


Figura 5.42 - Spettri EDS ottenuti dai residui dei campioni sottoposti a ciclaggio termico a a) $T_{max}=500^{\circ}\text{C}$ (20 mm), b) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (5 mm), c) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (20mm) e d) $T_{max}=550^{\circ}\text{C}$ (40 mm)

Per aiutarsi a comprendere meglio eventuali differenze, si riportano anche a titolo di esempio delle analisi quantitative relative ai campioni invecchiati isotermicamente (Figura 5.43). Dall'analisi EDS si può ricavare un'ulteriore informazione utile per perfezionare la dissoluzione: a parità di metodo impiegato nella dissoluzione dell'acciaio, nella separazione del residuo dal liquido e nel lavaggio del residuo si osserva come in corrispondenza dell'aumento della taglia dei carburi (campione ricotto e campione invecchiato a 650°C) diminuisca la quantità di O %wt. Nel caso del campione ricotto è pressochè nulla (Figura 5.37 c), mentre nel caso del campione invecchiato a 650°C è ridottissima. Tale osservazione potrebbe essere legata all'ossidazione della matrice ancora presente come residuo tra i carburi che diminuisce all'aumentare della taglia degli stessi.

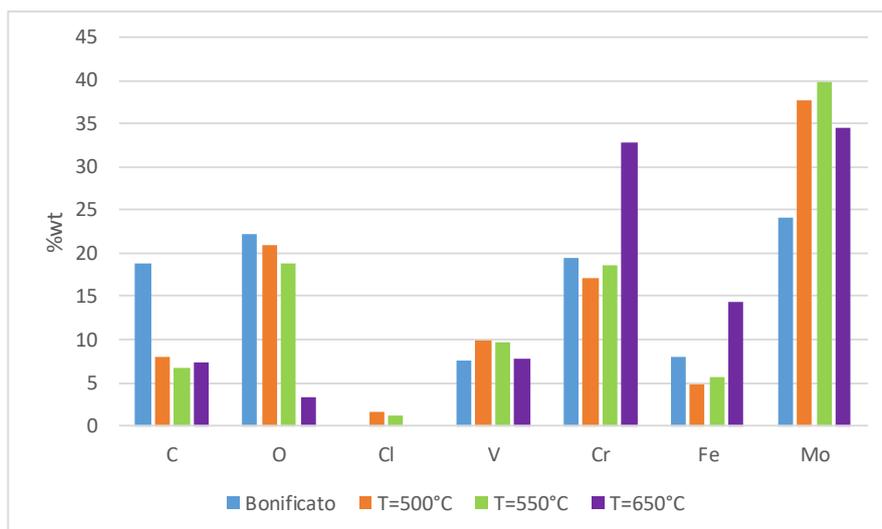


Figura 5.43 - Analisi quantitative per il campione bonificato e i campioni invecchiati a 500°C - 550°C - 650°C

Dagli esiti dell'analisi riportati in figura 5.43 si osserva una variazione nel contenuto di Mo, che è maggiore per i campioni invecchiati a 500 e 550°C, e di Cr, che subisce un forte incremento nel campione invecchiato a 650°C. Questo risultato potrebbe trovare spiegazione in quanto riportato nello studio di Sjöström^[20], secondo cui i carburi a base Cr ($M_{23}C_6$ in particolare) sono quelli che hanno la maggiore tendenza all'accrescimento ed alla coalescenza. In ogni caso i risultati di un'analisi EDS non sono sufficientemente precisi da potersi spingere a ulteriori considerazioni su questo tema.

Per quanto riguarda i risultati relativi alle analisi XRD, si riportano di seguito a confronto lo spettro ottenuto dal campione ricotto e quello proveniente dal campione invecchiato isotermicamente a 650°C per 50 h (Figura 5.44).

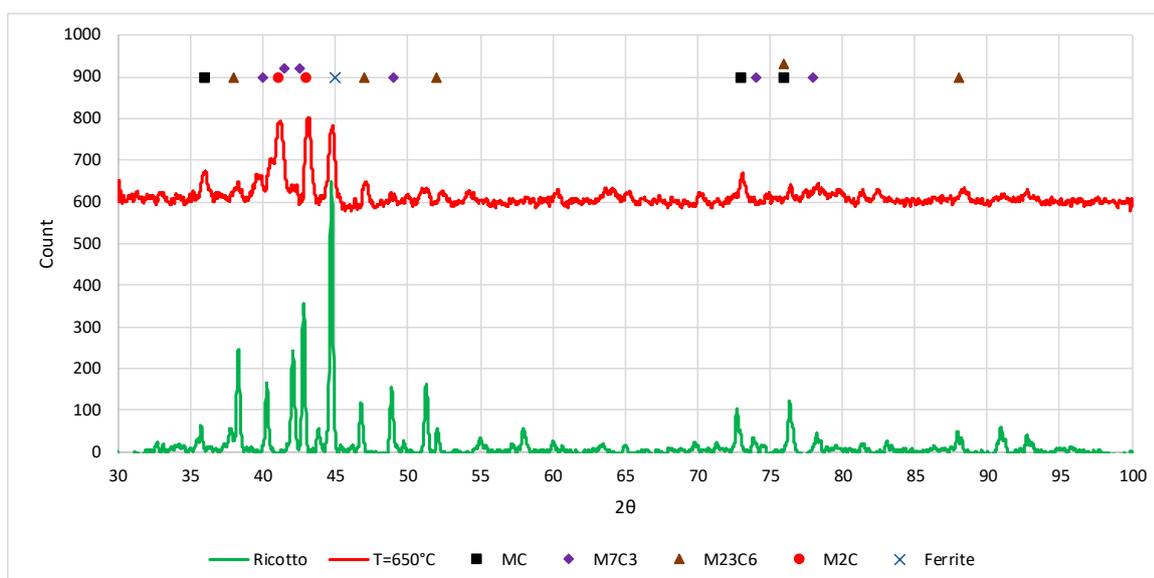


Figura 5.44 - Diffattogrammi XRD ottimizzati per il campione ricotto e il campione invecchiato isotermicamente a 650°C (shiftato artificialmente di 600 counts)

A partire dagli spettri ottenuti in Figura 5.44, è stato eseguito un confronto fra i dati ottenuti per il campione ricotto e lo spettro trovato in letteratura e riportato in Figura 2.12^[22]. È stata osservata una sovrapposibilità fra i due spettri, il che permette di affermare la presenza di alcuni carburi (oltre che di un residuo della matrice):

- MC;
- M₂₃C₆;
- M₇C₃.

L'altro spettro riportato in Figura 5.44, relativo al campione invecchiato a 650°C, si mostra solo in parte sovrapposibile allo spettro del campione ricotto. In particolare, il campione invecchiato a 650°C mostra dei picchi non presenti nel campione ricotto a $2\theta=41^\circ$ e $2\theta=43^\circ$, che, basandosi sul database del software X'pert HighScore (in assenza di un riscontro diretto in letteratura), possono essere riferibili ai carburi di tipo M₂C. D'altro canto, ci sono invece dei picchi presenti nel campione ricotto che sono assenti nel campione trattato a 650°C. Questi, sempre sulla base del database di X'Pert HighScore, sono riferibili a diverse strutture dei carburi di tipo M₇C₃. Sulla base di quanto appena detto, si può ipotizzare che i carburi di tipo M₂C si formino verosimilmente a seguito del trattamento termico di bonifica, mentre quelli di tipo M₇C₃ scompaiano o, più probabilmente, si affinino in seguito al coarsening di altri carburi, fatto che rende il loro segnale più debole e non permette di distinguere alcuni picchi, anche a causa del rumore di fondo. L'intento era quello di seguire attraverso le analisi XRD l'evoluzione nella popolazione di carburi, per valutare il comportamento delle varie classi in termini di eventuale solubilizzazione e accrescimento per diverse condizioni di trattamento termico. Tuttavia questo non è stato possibile, a causa dell'eccessivo rumore di fondo dei diffrattogrammi relativi a quei campioni (Figura 5.45).

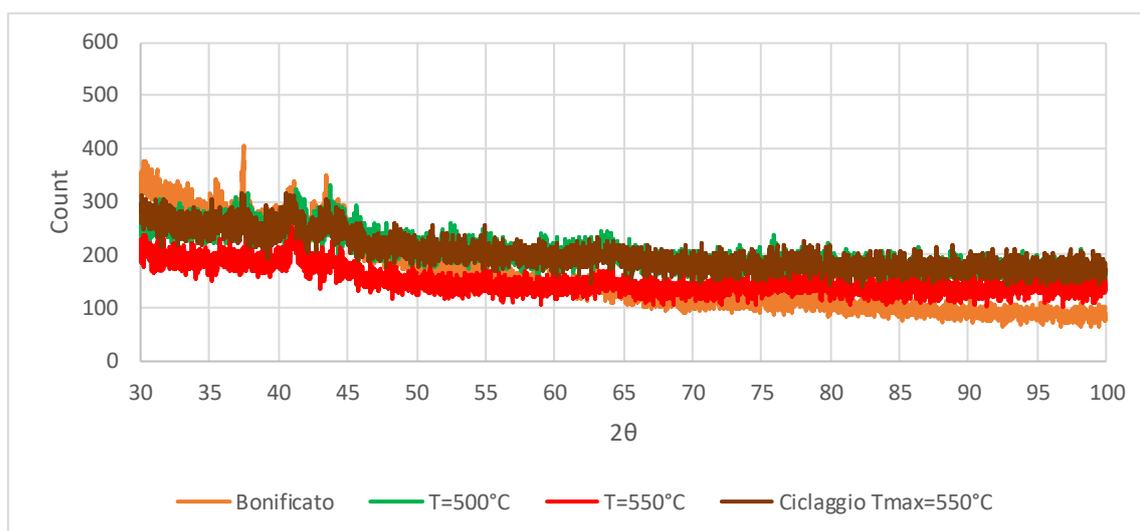


Figura 5.45 - Diffrattogrammi XRD relativi al campione bonificato, ai campioni invecchiati isotermicamente a 500°C e 550°C e ad un campione sottoposto a ciclaggio a Tmax=550°C

Gli spettri riportati in Figura 5.45 non permettono infatti di avanzare ipotesi circa i carburi presenti. I risultati ottenuti per il campione ricotto e per il campione invecchiato a 650°C dimostrano comunque la bontà del processo di dissoluzione. Al termine dello studio svolto si propongono alcuni possibili sviluppi per analizzare in modo quantitativo i residui

contenenti i carburi. Innanzitutto è necessario aumentare la quantità di residuo prodotto in maniera tale da poterlo analizzare senza un supporto amorfo che causa la presenza di un elevato rumore di fondo. Si noti come sia evidente dai risultati proposti in Figura 5.44 e Figura 5.45 la dipendenza tra il rumore del segnale e la dimensione dei carburi: quanto più la taglia media è elevata tanto più il segnale è chiaro e distinguibile a parità di quantità di residuo ottenuta. Potrebbe inoltre essere risolutivo valutare ulteriori modifiche al processo di dissoluzione al fine di migliorare la dispersione dei carburi, isolarli maggiormente riducendo quindi la quantità di matrice e migliorando la pulizia del campione. Due potrebbero essere le vie da seguire:

- agire sulla dissoluzione modificando/aggiustando i parametri di corrente per operare una dissoluzione più efficace (es. diminuendo la corrente),
- agire post – dissoluzione prevedendo uno step di lavaggio con una soluzione acida in grado di sciogliere ulteriormente la matrice residua

Inoltre, per validare i risultati di un'analisi XRD di questo tipo, è raccomandabile affiancare un'analisi delle particelle al TEM, da cui ottenere informazioni relative ai parametri reticolari della cella elementare ed alla struttura cristallina delle singole classi di carburi.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto per la stesura di questa tesi ha permesso di caratterizzare il comportamento di un acciaio per stampi Dievar in termini di resistenza all'addolcimento ossia in termini di caduta di durezza, sia in condizioni di invecchiamento isoterma, sia in condizioni di ciclaggio termico.

Nell'ambito delle prove da noi svolte è stato osservato che nel materiale non si verifica addolcimento termico (isoterma) per mantenimenti anche prolungati (150 h) con temperature di invecchiamento fino a 500°C. Al contrario, oltre tale temperatura, la durezza inizia a mostrare una caduta tanto più rapida e marcata quanto più elevata è la temperatura di invecchiamento, a causa dei fenomeni diffusivi che stanno alla base del meccanismo di addolcimento termico.

Il ciclaggio termico è stato impostato in modo da ottenere dei tempi di permanenza nella zona di riscaldamento e nella zona di raffreddamento molto ampi, che hanno permesso di isolare il contributo termico all'addolcimento da quello meccanico, come dimostrato dall'assenza di un profilo a durezza crescente nelle cuciture di microdurezza. Si è infatti osservato come il campione che ha ciccolato a $T_{max}=500^{\circ}C$ non abbia subito addolcimento dopo 3000 cicli. Al contrario, il campione sottoposto a ciclaggio termico ad una $T_{max}=550^{\circ}C$ ha mostrato addolcimento, in accordo con i dati ottenuti dalle prove in isoterma. Inoltre un andamento a durezza decrescente si osserva passando dalla sezione a 5 mm a quella a 20 mm dalla superficie superiore e da questa a quella a 40 mm: questo perché durante la prova, per inerzia termica, la sola sezione a 20 mm è quella che ha visto la temperatura impostata in fase di taratura, mentre le altre hanno visto una temperatura mediamente inferiore (sezione a 5 mm) o superiore (40 mm). Un simile incremento di taglia è stato osservato anche nei campioni trattati isotermicamente in funzione del grado di addolcimento relativo. I campioni sono stati sottoposti a delle osservazioni micrografiche, che hanno permesso di osservare una invariabilità nella microstruttura in quei campioni in cui non si è verificato addolcimento. Nei campioni trattati a 570°C e 650°C per 50 h si inizia invece a osservare un rinvenimento della struttura martensitica, con la formazione di zone di depauperamento in termini di contenuto di carburi. Nei campioni ciclati non si è osservata una differenza microstrutturale tra la zona prossima alla superficie e quella prossima a cuore, in concordanza con i risultati di microdurezza, mentre si è osservato un leggero incremento nella taglia media dei grani passando dal campione ciccolato a $T_{max}=500^{\circ}C$ a quello ciccolato a $T_{max}=550^{\circ}C$.

In seguito a tali prove, si è lavorato alla definizione di un processo di dissoluzione elettrolitica della matrice metallica, con l'obiettivo di estrarre i carburi, e valutarne in modo più fine l'evoluzione in seguito ai trattamenti. Inizialmente si è eseguito uno step di ottimizzazione del metodo, nel quale si sono determinati i parametri da utilizzare per le prove vere e proprie sulla base dei dati di letteratura e in seguito all'analisi dei singoli step del processo. In seguito, si è applicato tale procedimento ai campioni in Dievar oggetto dello studio. I risultati sono stati promettenti, dal momento che morfologicamente si distingue la presenza di diverse particelle (carburi misti) all'interno di un residuo di

matrice. Il residuo solido proveniente dalle dissoluzioni è stato analizzato mediante XRD, ma la quantità di polvere prodotta non è stata sufficiente a permettere di eseguire l'analisi senza l'utilizzo di un supporto amorfo, che ha reso i risultati di difficile interpretazione. Nonostante ciò si è riusciti a determinare la presenza nel campione ricotto di carburi del tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_7C_3 e dei carburi di tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_2C nel campione invecchiato a 650°C per 50 h. Il processo di dissoluzione rappresenta una soddisfacente base da cui partire per perfezionare le quantità di residuo ottenibile, in modo da rendere l'analisi eseguibile quantitativa oltre che qualitativa.

In conclusione, in questo lavoro di tesi è stato dimostrato che durante un processo di ciclaggio termico si ha un effetto di addolcimento sull'acciaio, così come avviene applicandovi un trattamento isoterico.

In particolare, si è visto che si verifica ingrossamento del grano sia nel caso di trattamento isoterico sia nel caso di ciclaggio termico. I risultati ottenuti dalle osservazioni micrografiche uniti a quelli derivanti dalle analisi sui carburi estratti mediante dissoluzione elettrochimica hanno messo in evidenza come l'acciaio Dievar non sia soggetto ad un rinvenimento della matrice unito ad accrescimento dei carburi a meno che non venga sottoposto a un trattamento di 650°C per 50 ore; questo vale anche per il ciclaggio termico, che non apporta modifiche alla microstruttura eccezion fatta per l'ingrossamento del grano. Pertanto si può concludere che durante il ciclaggio termico, così come durante un invecchiamento isoterico a temperature fino a 570°C, l'addolcimento sia dovuto al rinvenimento della martensite piuttosto che al coarsening dei carburi. Quest'ultimo diventa significativo ad elevate temperature (650°C) e accelera ulteriormente la caduta di durezza.

I risultati ottenuti potranno trovare ulteriore sviluppo nella costruzione di un modello che correli l'addolcimento ciclico a quello isoterico mediante il parametro di Hollomon-Jaffe, si potranno quindi valutare le correzioni necessarie nel passare da un trattamento isoterico ad un ciclaggio termico.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Actis Grande, *Slide del corso di Tecnologie di Formatura*, Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2016/2017
2. E. Poggiana, *Modellazione numerica delle preforme in acciaio al carbonio per un processo di ring rolling*, Tesi di Laurea di I Livello, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010/2011
3. B. De Benedetti, *Slide del corso di Materiali Metallici*, Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2013/2014
4. D. Ugues, *Slide del corso di Impianti Metallurgici*, Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2015/2016
5. E. A. Miranda, *Optimal design for nanocomposite $Cr_xAl_{1-x}N - aSi_3N_4$ PVD coatings for hot working tools*, Tesi di dottorato in Scienza e Tecnologia dei materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2008/2009
6. S. Shankar, D. Apelian, *Die Soldering: Mechanism of the Interface Reaction between Molten Aluminum Alloy and Tool Steel*, Metallurgical and Materials Transactions B, 476, 33B (2002)
7. M. Fazarinc, T. Muhič, G. Kugler, M. Terčelj, *Thermal fatigue properties of differently constructed functionally graded materials aimed for refurbishing of pressure-die-casting dies*, Engineering Failure Analysis, 25 (2012)
8. A. Long, D. Thornhill, C. Armstrong, D. Watson, *Predicting die life from die temperature for high pressure die casting aluminum alloy*, Applied Thermal Engineering, 44 (2012)
9. F. Medjedoub, S. Le Roux, G. Dour, F. Rézai-Aria, *Effect of local stress on heat-checking morphology in high temperature tool steels under thermal fatigue. Transition from multi-axiality to uniaxiality*, Mechanics of Materials, 69 (2014)
10. A. Grüning, M. Lebsanft, B. Schoites, *Cyclic stress-strain behavior and damage of tool steel AISI H11 under isothermal and thermal fatigue conditions*, Materials Science and Engineering A, 527 (2010)
11. A. Persson, S. Hogmark, J. Bergström, *Simulation and evaluation of thermal fatigue cracking of hot work steels*, International Journal of Fatigue, 26 (2004)
12. D. Ugues, *Slide del corso di Ingegneria delle Superfici*, Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2016/2017
13. Z. W. Chen, M. Z. Jahedi, *Die erosion and its effect on soldering formation in high pressure die casting of aluminum alloys*, Materials and Design, 20 (1999)
14. E. Virtaten, C. Van Tyne, B. S. Levy, G. Brada, *The tempering parameter for evaluating softening of hot and warm forging die steels*, Journal of Materials Processing Technology, 213 (2013)
15. W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Scienza e ingegneria dei materiali*, III edizione, EdiSES (2012)
16. ASM Metals Handbook, *Metallography and Microstructures*, Vol. 09 (2004)
17. X. Hu, L. Li, X. Wu, M. Zhang, *Coarsening behavior of $M_{23}C_6$ carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium*, International Journal of Fatigue, 28 (2006)
18. https://it.wikipedia.org/wiki/Maturazione_di_Ostwald
19. A. Ning, W. Mao, X. Chen, H. Guo, J. Guo, *Precipitation behavior of carbides in H13 hot work die steel and its strengthening during tempering*, Metals, 7 (2017)
20. J. Sjöström, *Chromium martensitic hot-work tool steels – damage, performance and microstructure*, Division for Engineering Science, Physics and Mathematics, Department of Materials Engineering, Karlstad University, 2004

21. D. Delagnes, P. Lamesle, M. H. Mathon, C. Levailant, *Influence of silicon content on the precipitation of secondary carbides and fatigue properties of a 5%Cr tempered martensitic steel*, Materials Science and Engineering, 394 (2005)
22. M. Kang, G. Park, J. G. Jung, B. H. Kim, Y. K. Lee, *The effects of annealing temperature and cooling rate on carbide precipitation behavior in H13 hot-work tool steel*, Journal of Alloys and Compounds, 627 (2015)
23. F. Marino, *Corso di Ingegneria dei Materiali*, Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, a.a. 2015/2016
24. ASM Metals Handbook, *Nondestructive Evaluation and Quality Control*, Vol. 17 (2006)
25. H. Kim, J. Y. Kang, D. Son, T. H. Lee, K. M. Cho, *Evolution of carbides in cold-work tool steels*, Materials Characterization, 107 (2015)
26. X. Zhang, L. Zhang, W. Yang, Y. Ren, Y. Dong, *Comparison of 2D and 3D morphology of non-metallic inclusions in steel using different methods*, Metallurgical Research and Technology, 113 (2017)
27. S. Wilems, G. Kientopf, *Carbide dissolution rate and carbide contents in usual high alloyed tool steels at austenitizing temperatures between 900°C and 1250°C*, 6th International Tooling Conference
28. T. Nykiel, T. Hryniewicz, *The effect of tempering temperature on carbides and matrix of steel of type 217H12WF/D3*, Metal, 5 (2009)
29. T. Sipola, T. Alatarvas, E.P. Heikkinen, T. Fabritius, *Determination of alloying elements Ti, Nb, Mn, Ni and Cr in double-stabilized ferritic stainless steel process sample using an electrolytic extraction method and separate analysis of inclusions*, Metallurgical and Materials Transactions, 46B (2015)
30. *Datasheet Dievar*, Uddeholm, 2015
31. <https://www.emcotest.com>

RINGRAZIAMENTI

Il percorso che mi ha portato a questo importante traguardo è stato sicuramente lungo e travagliato e per questo non posso evitare di ringraziare chi mi ha aiutato a portarlo a compimento. Scusatemi se non sarò di molte parole, ma chi mi conosce lo sa quanta importanza possano avere le poche che dico.

Un immenso ringraziamento va a mia mamma, mio papà e a Maria, che mi hanno sempre supportato e hanno trovato sempre una parola di conforto nei momenti più difficili e allo stesso modo ringrazio in generale chiunque fra amici e familiari sia stato capace di sorreggermi in questo percorso. Non voglio fare nomi particolari, chi lo ha fatto lo sa.

Grazie a tutti i membri della sede di Alessandria con cui ho potuto lavorare, da voi ho imparato molto sia a livello professionale che umano. In particolare grazie a Federico, che ha sempre saputo seguirmi con estrema pazienza e professionalità e nel quale ho trovato una persona squisita con cui condividere il lavoro.

Ed infine grazie a te Roberta, in certi momenti non so bene come tu abbia fatto a sopportarmi, ma lo hai sempre fatto e sei stata sempre capace di farmi ritrovare la serenità quando la smarrivo. E questi ringraziamenti non valgono solo per questa tesi, che è un traguardo fondamentale della mia vita, ma valgono per ogni singolo momento in cui ho trovato in te il mio porto sicuro.

Grazie a tutti voi, mi avete reso una persona migliore.