

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



Studio delle trasformazioni al rinvenimento di acciai temprati
mediante tecniche combinate di calorimetria e dilatomètria

Relatore: Prof. Maurizio Vedani

Correlatore: Ing. Alessandro Paggi

Elaborato di:

Guido MARELLI

Matr. 750183

Anno Accademico 2010 / 2011

Abstract

La dilatomètria e la calorimetria sono usualmente utilizzate per lo studio delle trasformazioni microstrutturali e della precipitazione, dato che questi fenomeni inducono variazioni di volume o avvengono con sviluppo di calore. Pertanto in questo lavoro di tesi si sono applicate e confrontate queste tecniche per studiare i fenomeni di precipitazione di cementite, di decomposizione della martensite alto carbonio ed austenite residua (costituente MA) e di ricristallizzazione durante il rinvenimento di due acciai con tenore di carbonio compreso tra 0.06% e 0.08%. I due acciai sono stati raffreddati considerando due velocità di raffreddamento in modo da ottenere due diverse microstrutture iniziali: una costituita da martensite e bainite e l'altra da ferrite, bainite e MA, al fine di simulare le diverse velocità di raffreddamento all'interno dei manufatti durante una tempra industriale. L'utilizzo combinato di tecniche dilatometriche e calorimetriche ha evidenziato sia dei vantaggi, legati alla valutazione dell'intervallo di temperatura in corrispondenza del quale avvengono le trasformazioni, che dei limiti, legati alla difficoltà nel collegare il segnale ottenuto dalle prove alla trasformazione microstrutturale che sta avvenendo. Infatti dai dati ottenuti dalla calorimetria e dalla dilatomètria, la precipitazione e la decomposizione in entrambi gli acciai avvengono in un intervallo di temperature troppo simile (tra 300°C e 400°C) per essere distinguibile. Anche i valori delle energie di attivazione per i due fenomeni sono risultati essere identici. Per quanto riguarda la ricristallizzazione, invece, nessuna delle due tecniche ha permesso di identificare il tempo di incubazione o l'evoluzione del fenomeno. Questi limiti sono stati colmati ricorrendo ad un'osservazione diretta dei campioni (metallografia e microscopia elettronica), che ha anche permesso di studiare l'evoluzione del fenomeno della ricristallizzazione identificando in 20 minuti circa il tempo di incubazione dalla fine del periodo di riscaldamento del rinvenimento.

Indice

1	Scopo del lavoro	1
1.1	Finalità	1
1.2	Motivazioni	1
2	Stato dell'arte : Microstrutture di acciai temprati e loro evoluzione al rinvimento	4
2.1	Martensite.....	4
2.1.1	Caratteristiche generali	4
2.1.2	Struttura cristallina	8
2.1.3	Morfologia della martensite.....	10
2.1.4	Rinvenimento della martensite.....	12
2.1.5	Effetto degli elementi alliganti sulla formazione dei carburi al rinvimento	19
2.2	Bainite	20
2.2.1	Formazione della bainite in condizioni isoterme	21
2.2.2	Il carbonio nella bainite	25
2.2.3	Formazione della bainite in condizioni anisoterme.....	27
2.2.4	Ruolo degli elementi alliganti nella formazione di bainite.....	27
2.2.5	Rinvenimento della bainite	29
3	Stato dell'arte sull'applicazione di tecniche dilatometriche e calorimetriche allo studio delle evoluzioni microstrutturali e della precipitazione in trattamenti di rinvimento	31
3.1	Dilatometria.....	31
3.2	Calorimetria differenziale a scansione - DSC	34
4	Materiali e Procedure Sperimentali	37
4.1	Materiali	37
4.2	Procedure e metodi	37
4.2.1	Dilatometria	38
4.2.2	Calorimetria differenziale a scansione - DSC.....	42
4.3	Esami microstrutturali.....	44
4.4	Misure di durezza	44
5	Risultati	45
5.1	Microstrutture di tempra	45
5.2	Studio dei fenomeni di precipitazione e di decomposizione del costituente MA al rinvenimento	47

5.2.1	Fenomeni di precipitazione durante il riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 680°C.....	47
5.2.2	Decomposizione del costituente MA durante il riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 680°C.....	54
5.3	Energie di Attivazione	63
5.4	Confronto delle temperature alle quali si osservano i fenomeni di precipitazione di cementite e di decomposizione del costituente MA	66
5.5	Studio della ricristallizzazione al rinvenimento.....	66
5.5.1	Mantenimento di 120 minuti a 680°C	66
5.5.2	Mantenimento lungo (330 minuti e 230 minuti) a 680°C	72
5.5.3	Mantenimento a 680°C interrotto a tempi diversi.....	78
5.5.4	Avanzamento della ricristallizzazione.....	81
5.5.5	Avanzamento del rinvenimento	82
6	Conclusioni.....	88
	Appendice 1.....	90
	Strumentazione	90
	1.a Tecniche di analisi dilatometrica e termica.....	90
	Appendice 2.....	103
	Prove Effettuate	103
	2.a Elenco di tutte le prove di dilatomia effettuate	103
	2.b Calorimetria differenziale a scansione - DSC	105
	2.c Ricristallizzazione.....	109
	2.d Elenco di tutte le prove di calorimetria effettuate.....	115

Indice delle Figure

Figura 1: Effetto del carbonio sulla durezza della martensite e dell'austenite [1].	5
Figura 2: Martensite in un acciaio basso legato [2].	6
Figura 3: Schematizzazione dell'andamento del volume di martensite $V_{\alpha'}$ in funzione della temperatura di raffreddamento T_q .	6
Figura 4: Effetto del carbonio sulle temperature M_s e M_f [1].	7
Figura 5: Schematizzazione di un diagramma CCT tipico di un acciaio. Per ottenere una struttura martensitica è necessario effettuare un raffreddamento rapido [3].	8
Figura 6: Strutture cristallografiche. (a) Austenite γ , struttura cubica a facce centrate (fcc). (b) Ferrite α , struttura cubica a corpo centrato (bcc). (c) Martensite α' , struttura tetragonale a corpo centrato (bct) [4].	8
Figura 7: Effetto del carbonio sui parametri reticolari dell'austenite e della martensite [1].	9
Figura 8: Microstruttura di un acciaio basso legato temprato in acqua che mostra la morfologia della martensite lamellare [4].	10
Figura 9: Effetto del tenore di carbonio sulla tipologia di martensite e sulla percentuale di austenite residua nelle leghe Fe-C [1].	11
Figura 10: Micrografie rappresentative di un acciaio microlegato raffreddato a bassa velocità (10°C/s) con tenore di carbonio equivalente pari allo 0.42% ottenute al microscopio ottico: a) x500. b) x1000. Con le frecce rosse sono state indicate alcune isole di MA.	12
Figura 11: (a) Curve sforzo in funzione della deformazione per un acciaio Fe-0.2C temprato (as quenched) e temprato e rinvenuto (quenched and tempered). (b) Influenza della temperatura sulla diminuzione della durezza di acciai al carbonio temprati, con un successivo rinvenimento di 1 ora [4].	13
Figura 12: Struttura cristallografica del carburo ϵ , formata da 6 atomi di ferro (in giallo) e da 2 atomi di carbonio (nero). Gli atomi di carbonio occupano le posizioni $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ e $\frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \frac{7}{4}$ [5].	15
Figura 13: Microstruttura di un acciaio Fe-0.3C basso legato. E' possibile osservare la precipitazione dei carburi ϵ (principalmente sulle dislocazioni) [6].	15
Figura 14: Struttura cristallografica della cementite, contenente 12 atomi di ferro (in giallo) e 4 atomi di carbonio (nero). Gli atomi di carbonio occupano le posizioni 0.43, -0.13, 0.25 [5].	16

Figura 15: Durezza di alcune strutture martensitiche ferro-carbonio rinvenute per 1 ora a 100-700°C [1].	18
Figura 16: Acciaio Fe-0.17C temprato in acqua da 900°C e rinvenuto per 5 ore a 650°C. Fe ₃ C sferoidale in una matrice di ferrite equiassica. Micrografia ottica, x350 [1]	18
Figura 17: Effetto di Ti e Mn sulla tetragonalità della martensite durante il rinvenimento [1].	20
Figura 18: Schematizzazione della transizione tra bainite superiore ed inferiore [1].	21
Figura 19: Microstruttura mista di bainite superiore ed inferiore di un acciaio basso legato. Freccia rossa: esempio di regione di bainite superiore. Freccia viola: esempio di regione di bainite inferiore. Micrografia ottenuta al microscopio ottico, x500 [4].	22
Figura 20: Microstruttura della bainite superiore osservata al microscopio elettronico a trasmissione. Si noti come le particelle di cementite siano precipitate sui bordi lamellari [8]	23
Figura 21: Microstruttura della bainite inferiore osservata al microscopio elettronico a trasmissione. Si noti come le particelle di cementite precipitino anche all'interno delle lamelle di ferrite [8].	24
Figura 22: Schematizzazione delle curve T ₀ e T ₀ '. La curva T ₀ ' incorpora un termine di energia di deformazione per la ferrite dovuto al meccanismo non diffusivo della trasformazione. α _b indica la bainite. T ₁ è la temperatura che corrisponde alle curve di energia libera. Ae ₃ indica la temperatura che separa i campi α + γ e γ. Ae ₁ è la temperatura minima alla quale l'austenite può esistere. L'austenite con un tenore di carbonio che si trova alla sinistra di T ₀ può trasformarsi senza diffusione. Una trasformazione non diffusiva è termodinamicamente impossibile se il tenore di carbonio dell'austenite si trova a destra di T ₀ [5].	26
Figura 23: Microstruttura della bainite granulare in cui si possono osservare le isole di martensite (scure) e austenite residua (chiare) in una matrice ferritica. Attacco colorato ottenuto con metabisolfito di sodio al 10% [4].	27
Figura 24: Curve Jominy di acciai duttili contenenti diverse percentuali di manganese [5]	28
Figura 25: Tendenza alla ricristallizzazione durante rinvenimento in relazione alla tipologia di microstruttura ottenuta in seguito ad austenitizzazione e raffreddamento. Le durezze sono relative ad un acciaio con tenore di carbonio pari allo 0.1%.	30
Figura 26: Curva dilatometrica e relativa derivata dell'Acciaio 1 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C alle velocità di: a) 0.05°C/s, b) 35°C/s [10]	32
Figura 27: Curva dilatometrica e relativa derivata dell'Acciaio 2 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C alle velocità di: a) 0.05°C/s, b) 35°C/s [10]	32

Figura 28: Curva dilatometrica e relativa derivata dell'Acciaio 3 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C ad una velocità di 0.05°C/s [11].....	33
Figura 29: Curve dilatometriche ottenute con un rinvenimento a 450°C per 5 ore. (a) struttura iniziale completamente martensitica. (b) struttura iniziale contenente austenite residua [3]...34	34
Figura 30: Derivata della curva dilatometrica (asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (asse verticale a destra) per l'Acciaio 5. Il campione è stato austenitizzato, temprato fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 600°C ad una velocità di riscaldamento di 20°C/min [12].....	35
Figura 31: (a) curva dilatometrica ottenuta su un provino di platino; (b) dettaglio della curva dilatometrica mostrata in (a).....	39
Figura 32: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove al dilatometro con le diverse condizioni utilizzate.....	41
Figura 33: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove al dilatometro effettuate sull'acciaio A, per valutare l'istante di inizio della ricristallizzazione. In verde sono stati indicati i tempi a cui sono state interrotte le prove durante il tratto di mantenimento a 680°C, ovvero 15, 22, 30 e 60 minuti (misurati a partire dall'inizio del mantenimento a 680°C indicato dalla linea tratteggiata in nero).....	42
Figura 34: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC.....	43
Figura 35: Micrografie ottenute al microscopio ottico, x500, dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità : a) dell'acciaio A. b) dell'acciaio B.	45
Figura 36: Micrografie rappresentative di un acciaio microlegato con tenore di carbonio equivalente compreso tra 0.40% e 0.42% ottenute al microscopio ottico, x200, dopo raffreddamento ad alta velocità di un provino: a) pieno. b) cavo.....	46
Figura 37: Micrografie ottenute al microscopio ottico, x500, dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità: a) dell'acciaio A. b) dell'acciaio B.	47
Figura 38: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio A. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato ad alta velocità (300°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare.....	48

- Figura 39:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato con le frecce gialle alcuni esempi di regioni bainitiche e con la freccia rossa una regione martensitica. 49
- Figura 40:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato con le frecce gialle alcuni esempi di regioni bainitiche e con le frecce rosse alcune regioni martensitiche..... 50
- Figura 41:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 20000x. Abbiamo indicato con le frecce rosse le regioni martensitiche, mentre con la freccia gialla un esempio di regione bainitica..... 51
- Figura 42:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 20000x. Abbiamo indicato con la freccia rossa la regione martensitica, con la freccia gialla un esempio di regione bainitica e con i cerchi verdi i precipitati presenti nella regione martensitica..... 52
- Figura 43:** Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio B. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato ad alta velocità (300°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare..... 53
- Figura 44:** Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio A. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato a bassa velocità (10°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare..... 54
- Figura 45:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA..... 56

- Figura 46:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA non decomposte, mentre in azzurro le regioni che hanno già iniziato a decomporre. 56
- Figura 47:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA non decomposte, mentre in azzurro una regione che ha già iniziato a decomporre..... 57
- Figura 48:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato in rosso alcuni esempi di regioni in cui si assiste alla decomposizione delle isole di MA..... 58
- Figura 49:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo indicato in rosso una regione in cui si assiste alla decomposizione del costituente MA..... 58
- Figura 50:** Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 30000x. Abbiamo indicato in rosso una regione in cui si assiste alla decomposizione del costituente MA..... 59
- Figura 51:** Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio B. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato a bassa velocità (20°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare..... 60
- Figura 52:** Schematizzazione del ciclo di quenching e partitioning utilizzato per l'Acciaio C. 61
- Figura 53:** Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio C. Il campione è stato sottoposto ad un trattamento di quenching e partitioning (come mostrato in Figura 52) e successivamente riscaldato fino a 720°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con le frecce gialle abbiamo indicato la prima trasformazione mentre con le frecce rosse la seconda. 62

Figura 54: Dati ottenuti in seguito alle prove DSC effettuate sull'acciaio A per il calcolo dell'energia di attivazione delle trasformazioni indicate dai picchi precedentemente mostrati nelle curve DSC. In rosso i dati ottenuti nel caso di raffreddamento al dilatometro a bassa velocità (10°C/s), mentre in blu i dati ottenuti nel caso di un raffreddamento ad alta velocità (300°C/s). In nero abbiamo aggiunto la retta ricavata attraverso un'interpolazione lineare, con la relativa equazione e valore di R^2 64

Figura 55: Dati ottenuti in seguito alle prove DSC effettuate sull'acciaio B per il calcolo dell'energia di attivazione delle trasformazioni indicate dai picchi precedentemente mostrati nelle curve DSC. In rosso i dati ottenuti nel caso di raffreddamento al dilatometro a bassa velocità (10°C/s), mentre in blu i dati ottenuti nel caso di un raffreddamento ad alta velocità (300°C/s). In nero abbiamo aggiunto la retta ricavata attraverso un'interpolazione lineare, con la relativa equazione e valore di R^2 65

Figura 56: Curve dilatometriche, in rosso dell'acciaio A mentre in blu dell'acciaio B, relative al tratto di mantenimento a 680°C di 120 minuti, ottenute dopo austenitizzazione e: (a) raffreddamento ad alta velocità e riscaldamento standard fino a 680°C. (b) raffreddamento ad alta velocità e riscaldamento lento fino a 680°C. (c) raffreddamento a bassa velocità e riscaldamento standard fino a 680°C. (d) raffreddamento a bassa velocità e riscaldamento lento fino a 680°C. 67

Figura 57: Confronto micrografie ottenute al microscopio ottico a 25x tra l'acciaio A e l'acciaio B. (a) e (b): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (c) e (d): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. 68

Figura 58: Micrografie ottenute al microscopio ottico (500x) dell'acciaio B. (a) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (b) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. 69

Figura 59: Micrografie ottenute al microscopio ottico (500x) dell'acciaio A. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. 70

Figura 60: Confronto delle microstrutture dell'acciaio A: effetto della durata del riscaldamento precedente al tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). 71

Figura 61: Curve dilatometriche dell'acciaio A relative al tratto di mantenimento: (a) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento per 330 minuti. (b) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento per 230 minuti. In rosso abbiamo indicato la variazione $\Delta l/l_0$ (%) tra l'inizio e la fine del tratto di mantenimento..... 72

Figura 62: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico sull'effetto della durata del tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 330 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). 76

Figura 63: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico sull'effetto della durata del tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 230 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). 77

Figura 64: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico per determinare l'istante di innesco della ricristallizzazione. (a) e (c): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 22 minuti (rispettivamente 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 30 minuti (rispettivamente 25x e 50x). 79

Figura 65: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico per determinare l'istante di innesco della ricristallizzazione. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 22 minuti. (a): 25x. (b): 50x. (c) e (d): 500x..... 80

Figura 66: Avanzamento della ricristallizzazione per l'acciaio A durante il mantenimento a 680°C. Abbiamo aggiunto le linee di tendenza logaritmiche per le due serie di dati. Linea di tendenza in nero relativa al seguente ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento da temperatura ambiente fino a 680°C a 0.1°C/s, mantenimento a 680°C della durata variabile. Linea di tendenza in verde relativa al seguente ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard da temperatura ambiente fino a 680°C a 0.1°C/s, mantenimento a 680°C della durata variabile. La durata del tratto di mantenimento è riportata in Tabella 15 81

Figura 67: Schematizzazione dell'ottenimento delle curve di avanzamento del rinvenimento durante il tratto di mantenimento a 680°C per una generica curva dilatometrica (in blu). Con le lettere D, E e F in rosso e i due segmenti in verde sono stati indicati gli elementi utilizzati per ottenere le curve. 82

Figura 68: Frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento standard di 10 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per un tempo di 120 minuti (curva blu) e di 330 minuti (curva rossa).	83
Figura 69: Frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento lento di 110 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per un tempo di 120 minuti (curva blu) e di 230 minuti (curva rossa).	83
Figura 70: Linee di tendenza delle curve relative alla frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento lento di 110 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per 230 minuti (curva verde) e austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento standard di 10 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per 330 minuti (curva verde)	85
Figura 71: Andamento della durezza nel tempo per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C della durata variabile (15, 22, 30, 60, 120 e 330 minuti). In rosso è stata indicata la durezza misurata dopo il trattamento di tempra. E' stata aggiunta una linea di tendenza in nero che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni non ricristallizzate ed una linea di tendenza in verde che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni ricristallizzate.....	86
Figura 72: Andamento della durezza nel tempo per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C della durata variabile (0, 22, 120 e 230 minuti). In rosso è stata indicata la durezza misurata dopo il trattamento di tempra. E' stata aggiunta una linea di tendenza in nero che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni non ricristallizzate ed una linea di tendenza in verde che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni ricristallizzate.....	86
Figura 73: Schematizzazione del posizionamento del provino nella macchina di prova [16].	91
Figura 74: Provini per dilatometro con riscaldamento ad induzione [16].	92
Figura 75: A sinistra, schematizzazione di un heat flux DSC. A destra, di un power compensation DSC. Con S è stato indicato il campione, con R il riferimento [18]......	95
Figura 76: Schematizzazione di una macchina DSC e del posizionamento del campione, indicato in rosso [19]......	96
Figura 77: Esempio di grafici DSC. a) acciaio 0.2C-1.5Mn-1.2Si (wt.%), sistema di riferimento: picco verso l'alto indica una trasformazione endotermica, picco verso il basso esotermica [20]. b) acciaio X110CrMoV8 2. Sistema di riferimento: picco verso l'alto indica una trasformazione esotermica (exo), picco verso il basso endotermica [21]......	97

Figura 78: Esempio di un grafico ottenuto in seguito ad una delle nostre prove effettuate alla DSC. Con il cerchio rosso è stata indicata una variazione iniziale del flusso termico dovuta alla sua stabilizzazione, con il cerchio verde una trasformazione esotermica e con “exo” (esotermico) la direzione del flusso termico.	99
Figura 79: Rappresentazione schematica di un SEM.	101
Figura 80: Tipi di segnale generati dall’interazione elettrone-campione.	102
Figura 81: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l’asta da 1600°C.....	105
Figura 82: Esempio di tre curve ottenute dopo tre prove DSC effettuate sullo stesso acciaio, considerando lo stesso ciclo termico e la stessa velocità di riscaldamento (50°C/min). Con la retta in nero è stata indicata la temperatura oltre la quale le curve mostrano un andamento differente, mentre con la retta rossa la temperatura della trasformazione di fase endotermica ferrite-austenite $\alpha \rightarrow \gamma$	107
Figura 83: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l’asta da 800°C.....	108
Figura 84: Esempio di due curve ottenute dopo due prove DSC effettuate sullo stesso acciaio, considerando lo stesso ciclo termico e la stessa velocità di riscaldamento (20°C/min). Con la retta in nero è stata indicata la temperatura alla quale si osserva il picco esotermico.....	108
Figura 85: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l’asta da 800°C per valutare l’innesco della ricristallizzazione.	109
Figura 86: Curva DSC per valutare l’innesco della ricristallizzazione dell’acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 680°C per 120 minuti, raffreddamento da 680°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente. Con il cerchio rosso abbiamo evidenziato la presenza di una variazione “a gradino” del flusso termico.....	110
Figura 87: Particolare della curva in Figura 86 relativo al tratto di mantenimento a 680°C della durata di 120 minuti. Con il cerchio rosso abbiamo evidenziato la presenza di una variazione “a gradino” del flusso termico.....	110
Figura 88: Micrografia dell’acciaio A ottenuta al microscopio ottico, ad un ingrandimento di 25x. Ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità al dilatometro, riscaldamento alla DSC a 0.1°C/s da temperatura ambiente fino a 680°C e mantenimento alla DSC a 680°C di 120 minuti.....	111

Figura 89: Micrografia dell'acciaio A ottenuta al microscopio ottico, ad un ingrandimento di 100x. Ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità al dilatometro, riscaldamento alla DSC a 0.1°C/s da temperatura ambiente fino a 680°C e mantenimento alla DSC a 680°C di 120 minuti.....	112
Figura 90: Curva DSC per valutare l'innesco della ricristallizzazione dell'acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 700°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 700°C per 120 minuti, raffreddamento da 700°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.....	113
Figura 91: Particolare della curva in Figura 90 relativo al tratto di mantenimento a 700°C della durata di 120 minuti.....	113
Figura 92: Curva DSC per valutare l'innesco della ricristallizzazione dell'acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 660°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 660°C per 200 minuti, raffreddamento da 660°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.....	114
Figura 93: Particolare della curva in Figura 92 relativo al tratto di mantenimento a 660°C della durata di 200 minuti.....	115

Indice delle Tabelle

Tabella 1: Reazioni al rinvenimento negli acciai [5].	14
Tabella 2: Composizione chimica dei due acciai considerati [10]	31
Tabella 3: Composizione chimica dell'Acciaio 3 [11].	33
Tabella 4: Composizione chimica dell'Acciaio 4 [5].	33
Tabella 5: Composizione chimica dell'Acciaio 5 [12].	35
Tabella 6: Dimensioni dei provini utilizzati per le prove al dilatometro.	38
Tabella 7: Energie di attivazione per gli acciai A e B nelle due condizioni di raffreddamento.	65
Tabella 8: Confronto tra le temperature alle quali si osservano i fenomeni di precipitazione di cementite e di decomposizione del costituente MA per i due acciai A e B utilizzando tecniche dilatometriche e calorimetriche.	66
Tabella 9: Riepilogo delle prove effettuate sull'acciaio A con i relativi valori di deformazione $\Delta l/l_0$ (%).	73
Tabella 10: Valori del parametro reticolare della ferrite (a_α) e della cementite (a_θ , b_θ , c_θ) utilizzati per il calcolo.	74
Tabella 11: Valori del volume iniziale di martensite ($V_{\alpha'}$), del volume di ferrite ottenuta in seguito al rinvenimento (V_α) e del volume di cementite ottenuta dopo il rinvenimento (V_θ) utilizzati per il calcolo.	74
Tabella 12: Valori dei parametri reticolari della martensite ($a_{\alpha'}$, $c_{\alpha'}$) utilizzati per il calcolo. Valore $\Delta l/l_0$ teorico calcolato.	75
Tabella 13: Confronto tra valore sperimentale e valore teorico di $\Delta l/l_0$ per le due prove effettuate.	75
Tabella 14: Prove effettuate sull'Acciaio A per valutare l'istante di innesco della ricristallizzazione e la sua evoluzione nel tempo.	78
Tabella 15: Riepilogo della frazione di materiale ricristallizzato per l'acciaio A per il tratto di mantenimento a 680°C della durata variabile (22, 30, 60, 120 e 230 minuti).	81
Tabella 16: Caratteristiche tecniche dello strumento Labsys TGA-DSC 1600, utilizzato per le prove [17].	95
Tabella 17: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio A.	104

Tabella 18: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio B.	104
Tabella 19: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio C.	104
Tabella 20: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 1600°C.	117
Tabella 21: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 1600°C.	117
Tabella 22: Elenco di tutte le prove effttuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 800°C.	118
Tabella 23: Elenco di tutte le prove effttuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 800°C.	118
Tabella 24: Elenco di tutte le prove effttuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.	118
Tabella 25: Elenco di tutte le prove effttuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.	118
Tabella 26: Elenco di tutte le prove effttuate alla DSC sull'acciaio C (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.	119

Capitolo 1

Scopo del lavoro

1.1 Finalità

Questo lavoro si pone come obiettivo quello di valutare vantaggi e limiti delle tecniche combinate di dilatomètria e calorimetria nello studio delle trasformazioni al rinvenimento per acciai caratterizzati da concentrazioni di carbonio inferiori a 0.20%. In particolare l'attività sperimentale è stata svolta principalmente su acciai con 0.06-0.08%C, al fine di investigare:

1. L'evoluzione della microstruttura durante il rinvenimento.
2. I fenomeni di precipitazione durante il rinvenimento.
3. La decomposizione del costituente MA (martensite ad alto carbonio e austenite residua) durante il rinvenimento.

Al meglio delle nostre conoscenze, questa è la prima volta che tecniche dilatometriche e termiche sono utilizzate per studiare fenomeni di precipitazione della cementite, di decomposizione del costituente MA e di ricristallizzazione per acciai caratterizzati da un tenore di carbonio compreso tra 0.06% e 0.08%.

1.2 Motivazioni

Tra i trattamenti termici, quello più frequentemente impiegato per conferire agli acciai le caratteristiche meccaniche richieste in servizio, risulta quello di bonifica. Tale processo è caratterizzato da due trattamenti in serie:

1. **Tempra**, che conferisce alti livelli di resistenza ma bassa duttilità e tenacità, costituito da riscaldamento al di sopra della temperatura critica Ac_3 (austenitizzazione) e raffreddamento continuo ad alta velocità fino a temperatura ambiente;
2. **Rinvenimento**, costituito da riscaldamento e permanenza a temperature inferiori ad (Ac_1) per recuperare duttilità e tenacità e portare la resistenza ai livelli desiderati.

Durante il trattamento di tempra, scelto il mezzo di raffreddamento (per esempio immersione in acqua agitata), nelle regioni prossime alla superficie del pezzo si hanno alte velocità di raffreddamento con formazione di strutture di martensite-bainite. Spostandosi dalla superficie al cuore la velocità di raffreddamento si riduce e aumenta la frazione di bainite; in relazione alla composizione dell'acciaio, per velocità di raffreddamento relativamente basse può formarsi anche ferrite e martensite ad alto carbonio con austenite residua (costituente MA).

Durante il trattamento di rinvenimento avvengono diverse trasformazioni, in relazione alla struttura iniziale di tempra [1]:

- Nel primo stadio (70-250 °C), il carbonio sovrassaturo presente nella martensite precipita sotto forma di carburi di ferro (carburo ϵ).
- Nel secondo stadio (200-450 °C) si ha la trasformazione dei carburi di transizione in cementite.
- Se nel materiale temprato è presente austenite residua, ossia austenite stabile a temperatura ambiente, a 200-250 °C inizia la decomposizione di questo costituente in ferrite e carburi.
- Parallelamente, si assiste a processi di recovery (riarrangiamento delle dislocazioni in celle con riduzione della loro densità) e, a temperature più alte, anche a fenomeni di ricristallizzazione, con formazione e crescita di nuovi grani di ferrite privi di dislocazioni.

In relazione alla microstruttura ottenuta dopo tempra, l'acciaio ha un diverso comportamento durante il rinvenimento: infatti microstrutture martensitiche sono più suscettibili alla ricristallizzazione e alla crescita dei nuovi grani ferritici, mentre microstrutture bainitiche sono meno suscettibili, in quanto caratterizzate da fenomeni di recovery e riarrangiamento delle dislocazioni.

Queste trasformazioni durante il rinvenimento, poichè interessano cambiamenti della microstruttura e dello stato di precipitazione su scala sub-micrometrica sono spesso studiate direttamente mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione e trasmissione. Tuttavia, le informazioni ottenibili con questi esami generalmente si riferiscono a volumi molto piccoli di materiale investigato.

Poichè le trasformazioni microstrutturali e della precipitazione al rinvenimento inducono variazioni di volume o avvengono con sviluppo di calore, tecniche quali la dilatomia (DIL) e la differential scanning calorimetry (DSC) possono trovare applicazione in questo campo.

Alcuni esempi applicativi delle tecniche dilatometriche e calorimetriche allo studio dei fenomeni che avvengono al rinvenimento sono reperibili in letteratura, ma nessuno si riferisce ad acciai con tenori di carbonio inferiore a 0.20%, e basso tenore di elementi di lega (capitolo 3). In queste condizioni le variazioni di volume e termiche potrebbero essere tali da rendere critica la loro misurazione.

In questo lavoro, dopo aver riportato lo stato dell'arte sulle microstrutture di tempra e sulla loro evoluzione al rinvenimento (capitolo 2) e sugli esempi applicativi delle tecniche dilatometriche e calorimetriche al rinvenimento di acciai (capitolo 3), si sono condotte apposite sperimentazioni (materiali e metodi sono discussi nel capitolo 4), i cui risultati sono discussi nel capitolo 5 e le cui conclusioni sono riportate nel capitolo 6.

Capitolo 2

Stato dell'arte : Microstrutture di acciai temprati e loro evoluzione al rinvenimento

2.1 Martensite

2.1.1 Caratteristiche generali

La martensite è una struttura metastabile che si forma in seguito al raffreddamento rapido dell'acciaio, in acqua oppure olio, da temperature superiori a quella di austenitizzazione fino a temperatura ambiente (questo trattamento termico è definito come “tempra”). Essa è caratterizzata sia da un'elevata durezza, che aumenta al crescere del tenore di carbonio nell'acciaio (fino a circa 820 HV, come mostrato in Figura 1), che da un'alta fragilità [1].

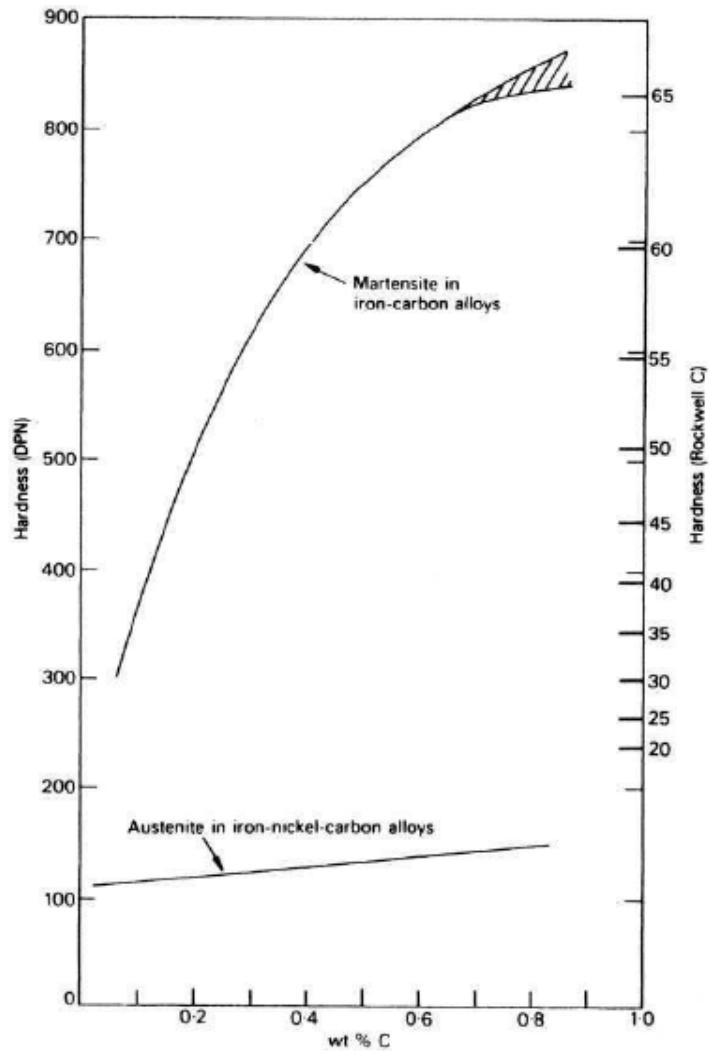


Figura 1 : Effetto del carbonio sulla durezza della martensite e dell'austenite [1].

Dalla Figura 1 si nota come all'aumentare del tenore di carbonio, nel caso della martensite si ha un aumento della durezza molto più marcato che nel caso dell'austenite.

La microstruttura martensitica è inoltre caratterizzata da lamelle fini o aghi, come mostrato in Figura 2:



Figura 2 : Martensite in un acciaio basso legato [2].

Normalmente negli acciai la frazione di martensite ottenuta dipende dalla temperatura T_q al di sotto della temperatura di inizio trasformazione martensitica M_s (martensite-start), alla quale viene portato il campione durante il raffreddamento. Il grado di trasformazione è indipendente dal tempo, come mostra l'equazione di Koistenen e Marburger che descrive il procedere della trasformazione al di sotto di M_s [1]:

$$1 - V_{\alpha'} = \exp\{\beta(M_s - T_q)\}$$

$V_{\alpha'}$ indica la frazione di martensite, come mostrato in Figura 3:

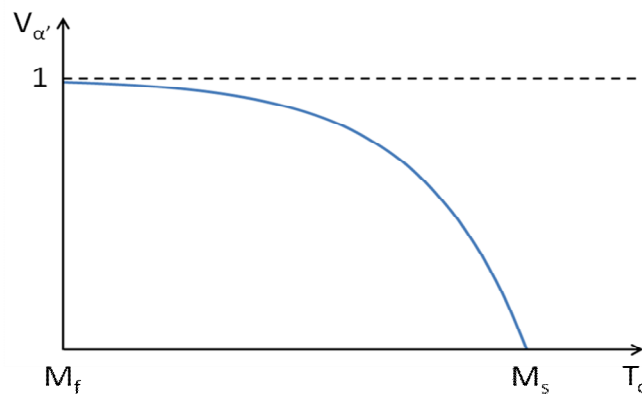


Figura 3: Schematizzazione dell'andamento del volume di martensite $V_{\alpha'}$ in funzione della temperatura di raffreddamento T_q .

Questo comportamento è conseguenza di una nucleazione e crescita molto rapide, talmente rapide che la loro dipendenza dal tempo può essere trascurata. Invece, la frazione trasformata dipende esclusivamente dal numero di siti di nucleazione generati [1].

Sempre dalla precedente equazione risulta evidente come parte dell'austenite non si trasformi nel caso in cui T_q corrisponda alla temperatura ambiente e M_f sia inferiore alla temperatura ambiente. Questa austenite non trasformata viene chiamata *austenite residua*.

Inoltre, la maggior parte degli elementi di lega che entrano in soluzione solida con l'austenite abbassano la temperatura M_s , con l'eccezione di cobalto e alluminio. Comunque, soluti interstiziali quali carbonio ed azoto danno un contributo maggiore rispetto ai soluti sostituzionali. L'effetto del carbonio sia sulla temperatura M_s che su M_f è mostrato in Figura 4, dalla quale è possibile osservare che all'aumentare del tenore di carbonio si ha un abbassamento delle temperature M_s ed M_f .

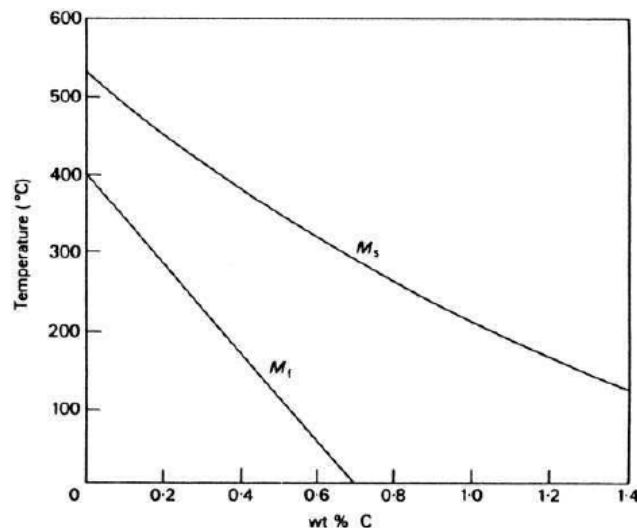


Figura 4: Effetto del carbonio sulle temperature M_s e M_f [1].

L'effetto relativo di altri altri elementi di lega è indicato nella seguente relazione empirica formulata da Andrews (la concentrazione è espressa in wt%) [1]:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\% \text{C}) - 30.4(\% \text{Mn}) - 17.7(\% \text{Ni}) - 12.1(\% \text{Cr}) - 7.5(\% \text{Mo})$$

Per ottenere strutture completamente martensitiche è necessario effettuare un raffreddamento dal campo austenitico ad una velocità sufficientemente elevata da evitare tutte le altre trasformazioni allo stato solido, come ferrite, perlite e bainite, come mostrato in Figura 5:

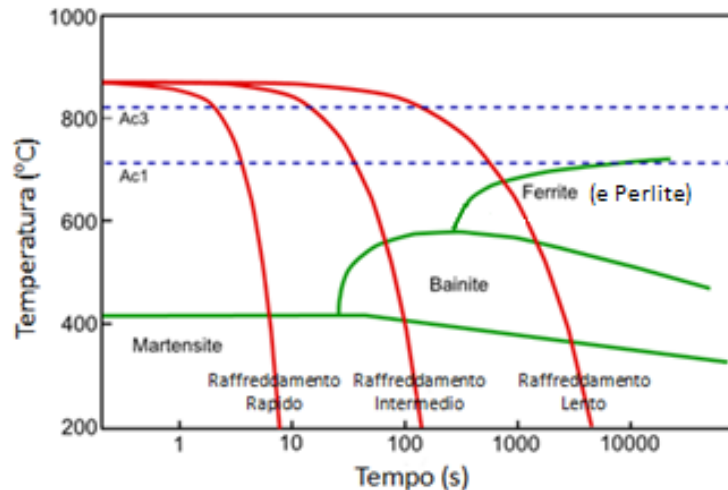


Figura 5: Schematizzazione di un diagramma CCT tipico di un acciaio. Per ottenere una struttura martensitica è necessario effettuare un raffreddamento rapido [3].

In relazione alla tipologia di acciaio è necessaria una differente velocità di raffreddamento per ottenere una struttura martensitica: infatti l'aggiunta di elementi alliganti in un acciaio sposta le curve CCT (indicate in verde in Figura 5) verso tempi più alti, con il risultato che risulta più facile "evitare" il naso della curve durante il trattamento di tempra. Questo garantisce una temprabilità migliore, dal momento che è possibile ottenere strutture martensitiche con velocità di raffreddamento più basse.

2.1.2 Struttura cristallina

La martensite negli acciai è una soluzione solida sovrassatura di carbonio nel reticolo bcc di ferro α , la cui cella è definita "tetragonale" (Figura 6).

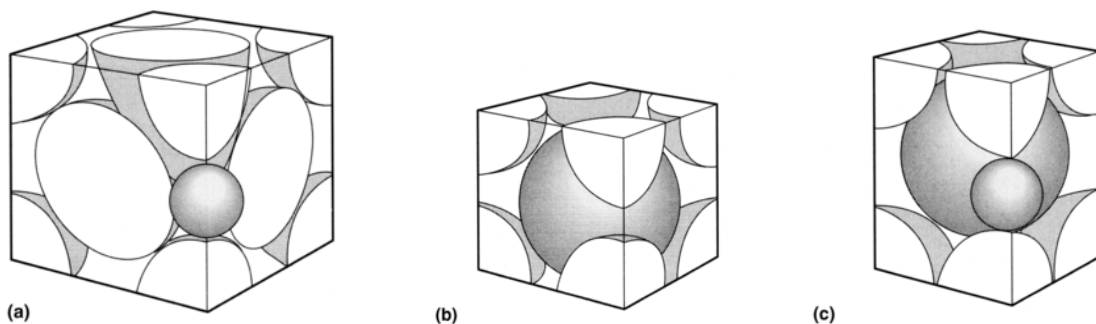


Figura 6 : Strutture cristallografiche. (a) Austenite γ , struttura cubica a facce centrate (fcc). (b) Ferrite α , struttura cubica a corpo centrato (bcc). (c) Martensite α' , struttura tetragonale a corpo centrato (bct) [4].

Questa struttura tetragonale si ottiene grazie all'assenza di fenomeni diffusivi (sia del carbonio che del ferro) garantita dalle elevate velocità di raffreddamento: infatti, in queste condizioni, il carbonio non è in grado di diffondere dalla precedente fase austenitica e quindi rimane intrappolato nel reticolo bcc del ferro α che si forma durante il raffreddamento. Questo reticolo risulterà quindi distorto, a causa della presenza del carbonio che non è riuscito a diffondere durante il raffreddamento.

La tetragonalità della martensite, misurata dal rapporto tra gli assi, c/a , aumenta con l'aumentare del tenore di carbonio, come mostra l'equazione seguente [1]:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0.045 \text{ wt\% C}$$

questo implica che una concentrazione di carbonio molto bassa porta alla formazione di una struttura bcc praticamente esente da distorsioni. L'effetto del carbonio sui parametri reticolari dell'austenite, e sui parametri c e a della martensite è mostrato in Figura 7:

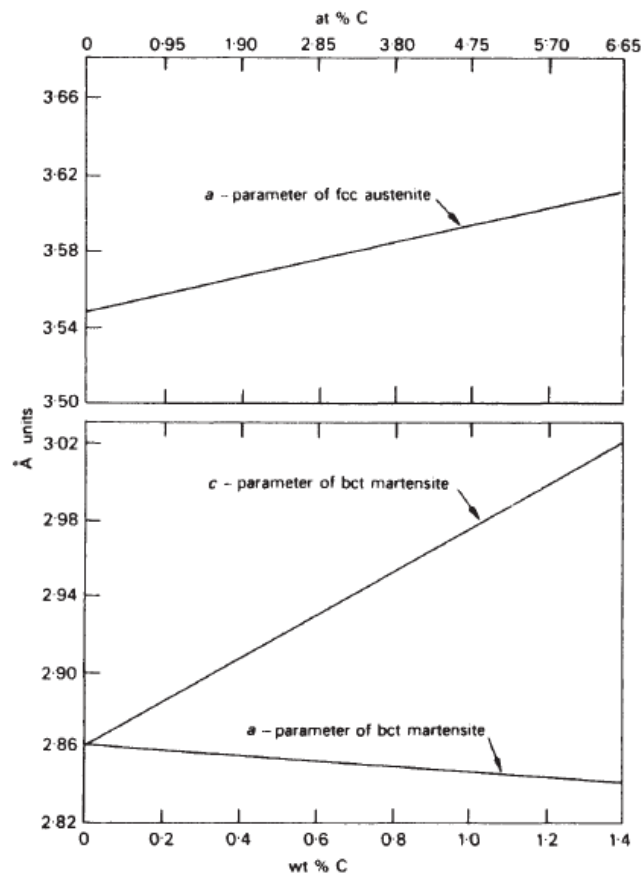


Figura 7: Effetto del carbonio sui parametri reticolari dell'austenite e della martensite [1].

2.1.3 Morfologia della martensite

Per lo studio delle diverse morfologie della martensite si possono distinguere due categorie, in relazione al tenore di carbonio:

1. **Martensite lamellare (fino a 0.5 wt% C):** questo tipo di martensite si osserva negli acciai non legati oppure poco legati, fino ad un tenore massimo di carbonio pari allo 0.5 wt%. La morfologia è di tipo lamellare (Figura 8), dove le lamelle sono molto lunghe e spesse circa 0.2 μm . Esse sono raggruppate in domini principalmente con bordi a basso angolo tra ogni lamella, sebbene alcune lamelle possano essere talvolta separate da bordi ad alto angolo.

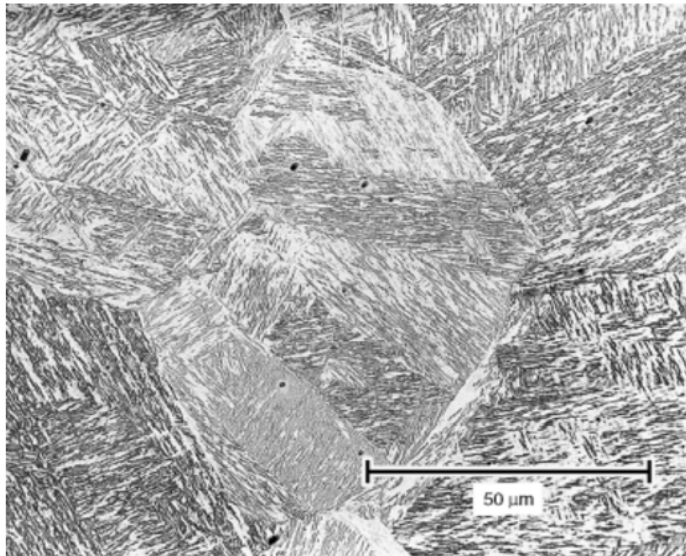


Figura 8: Microstruttura di un acciaio basso legato temprato in acqua che mostra la morfologia della martensite lamellare [4].

2. **Martensite ad alto carbonio (sopra 0.5 wt% C):** questo tipo di martensite si presenta sotto forma di lamine lenticolari. Queste lamine iniziano a formarsi negli acciai con tenore di carbonio pari allo 0.5 wt% (Figura 9) e possono crescere in competizione con la martensite lamellare nel range 0.5-1 wt% carbonio.

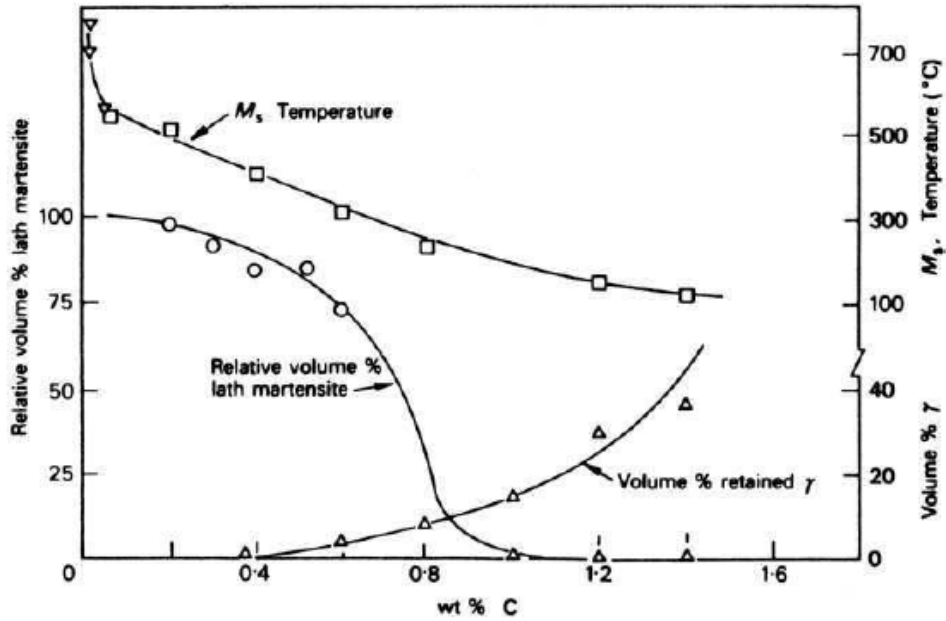


Figura 9: Effetto del tenore di carbonio sulla tipologia di martensite e sulla percentuale di austenite residua nelle leghe Fe-C [1].

Come mostrato in Figura 9, all'aumentare del tenore di carbonio si ha una diminuzione della temperatura M_s , con un contemporaneo aumento della percentuale di austenite residua. Inoltre, con l'aumentare del tenore di carbonio, si ha una diminuzione della percentuale volumetrica di martensite lamellare.

Infine, anche in acciai con basso tenore di carbonio può formarsi martensite ad alto tenore di carbonio (MA): infatti, se l'acciaio viene raffreddato a basse velocità, formando quindi bainite e ferrite, il carbonio tende a diffondere dalla ferrite, in cui è meno solubile, nell'austenite, in cui è più solubile. In questo modo possono originarsi isole di martensite ad alto carbonio ed austenite residua (costituente MA), come mostrato in Figura 10:

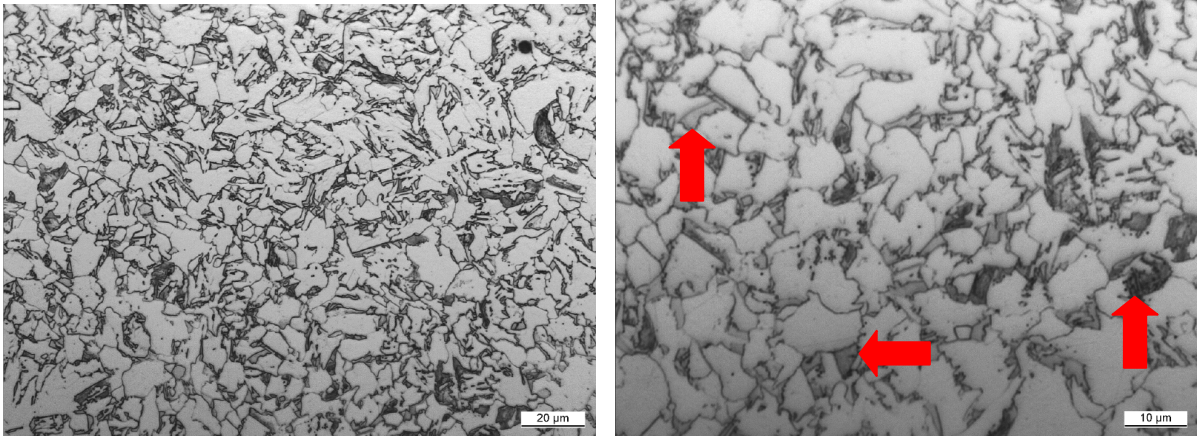


Figura 10: Micrografie rappresentative di un acciaio microlegato raffreddato a bassa velocità (10°C/s) con tenore di carbonio equivalente pari allo 0.42% ottenute al microscopio ottico: a) x500. b) x1000. Con le frecce rosse sono state indicate alcune isole di MA.

Come mostrato in Figura 10, la microstruttura è costituita da ferrite, bainite ed isole di MA indicate dalle frecce rosse.

2.1.4 Rinvenimento della martensite

Il trattamento di rinvenimento ha l'obiettivo di ridurre la fragilità della struttura martensitica, garantendo una buona duttilità, e allo stesso tempo mantenere il più possibile la resistenza e la durezza della struttura martensitica ottenuta dopo tempra. Infatti il rinvenimento rende l'acciaio più duttile ma allo stesso tempo ne diminuisce la resistenza meccanica (Figura 11 a) e la durezza (Figura 11 b) [4].

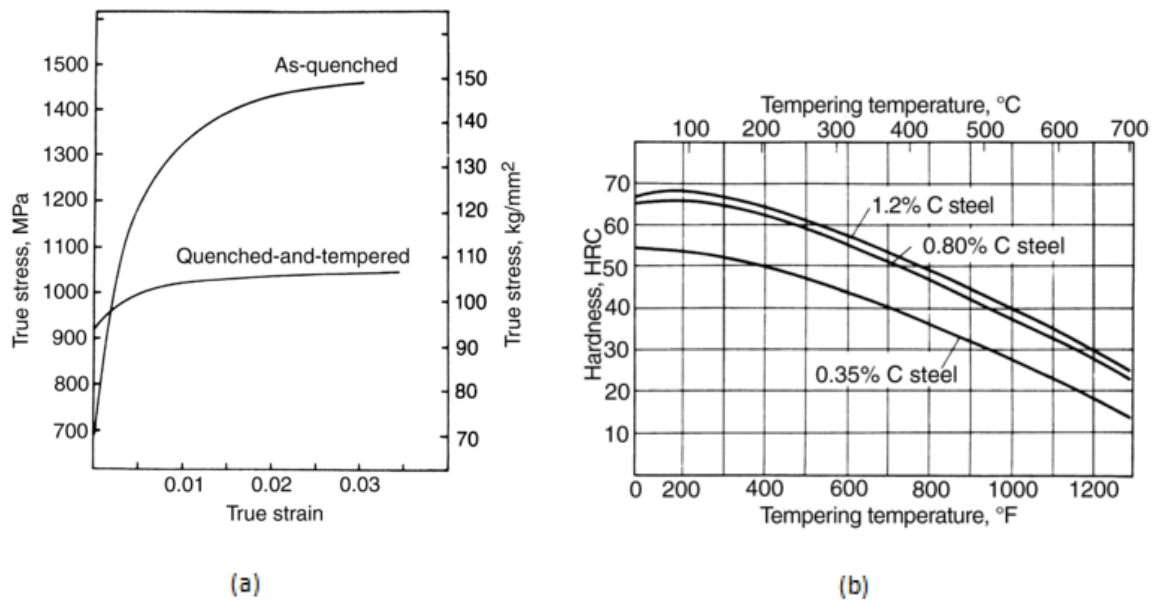


Figura 11: (a) Curve sforzo in funzione della deformazione per un acciaio Fe-0.2C temprato (as quenched) e temprato e rinvenuto (quenched and tempered). (b) Influenza della temperatura sulla diminuzione della durezza di acciai al carbonio temprati, con un successivo rinvenimento di 1 ora [4].

Durante il rinvenimento la microstruttura si avvicina all'equilibrio grazie all'attivazione termica, che corrisponde all'energia necessaria per attivare i fenomeni di riorganizzazione dei costituenti del materiale (ad esempio la diffusione atomica).

Durante il riscaldamento della struttura martensitica ottenuta in seguito al trattamento di tempra, il rinvenimento avviene in quattro stadi, alcuni dei quali avvengono nello stesso intervallo di temperatura [1]:

Stadio 1, fino a 250°C: precipitazione dei carburi ϵ (carburi di ferro) di transizione; parziale perdita di tetragonalità della martensite;

Stadio 2, tra 200°C e 450°C: decomposizione dell'austenite residua;

Stadio 3, tra 200°C e 350°C: sostituzione dei carburi ϵ con cementite; la martensite perde completamente la tetragonalità;

Stadio 4, sopra i 350°C: crescita della cementite, e contemporaneo passaggio ad una geometria sferica; riduzione della densità di dislocazioni; ricristallizzazione della martensite rinvenuta a partire da temperature generalmente superiori a 600°C.

La Tabella 1 mostra le reazioni e gli stadi caratterizzati da un cambiamento strutturale che avvengono durante il rinvenimento di acciai martensitici. Gli intervalli di temperatura sono approssimativi. Comunque, fenomeni quali la formazione di carburi, la riorganizzazione dei bordi grano ferritici e i fenomeni di segregazione possono avvenire in tempi anche più lunghi di 1 ora [5].

Temperatura (°C)	Reazioni	Commenti
Da 25 a 100	Segregazione del carbonio sulle dislocazioni e ai bordi grano; “clustering” e “ordering” dei precipitati.	L’ingrossamento è predominante in acciai ad alto tenore di carbonio.
Da 100 a 200	Precipitazione dei carburi di transizione sotto forma di particelle del diametro di 2nm..	I carburi possono essere di tipo ϵ ($Fe_{2.4}C$) o di tipo η (Fe_2C).
Da 200 a 350	Decomposizione dell’austenite residua in ferrite e cementite.	Associata con l’infragilimento della martensite rinvenuta.
Da 350 a 550	Segregazione delle impurezze e degli elementi alliganti sostituzionali.	Responsabile dell’infragilimento durante il rinvenimento.
Da 250 a 550	Formazione di cementite.	Viene mantenuta la struttura lamellare.
Da 550 a 700	Formazione di carburi di Cr, Mo, V e W, se nella lega sono presenti questi elementi. La composizione dei carburi può variare sensibilmente con il tempo. Sferoidizzazione della cementite.	I carburi di lega producono indurimento secondario e durante il rinvenimento ritardano l’addolcimento. Ricristallizzazione della martensite rinvenuta con formazione di nuovi grani di ferrite privi di dislocazioni.

Tabella 1: Reazioni al rinvenimento negli acciai [5].

Di seguito sono descritti più accuratamente i fenomeni che avvengono nei vari stadi di rinvenimento:

Stadio 1 (fino a 250°C)

La struttura martensitica ottenuta in seguito al trattamento di tempra non è stabile a temperatura ambiente, poichè a questa temperatura gli atomi di carbonio interstiziale possono diffondere nel reticolo tetragonale martensitico nel momento in cui venga loro fornita sufficiente energia.

Questa instabilità aumenta passando da temperatura ambiente fino ai 250°C, quando i carburi ϵ (Figura 12) precipitano nella martensite (Figura 13).

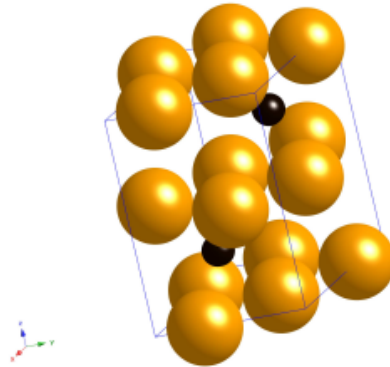


Figura 12: Struttura cristallografica del carburo ϵ , formata da 6 atomi di ferro (in giallo) e da 2 atomi di carbonio (nero). Gli atomi di carbonio occupano le posizioni $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ [5].

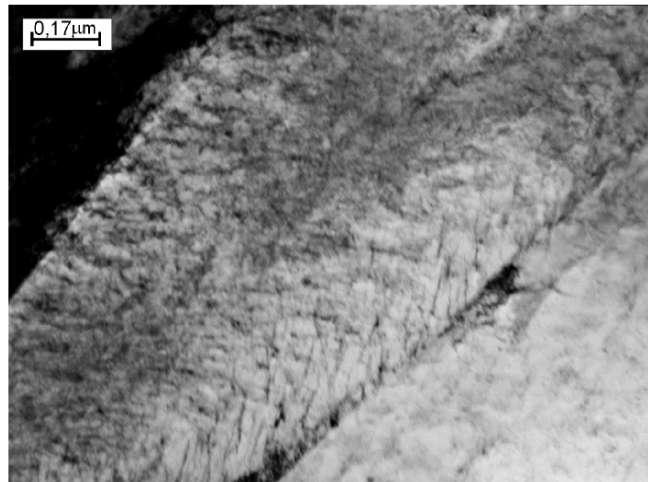


Figura 13: Microstruttura di un acciaio Fe-0.3C basso legato. E' possibile osservare la precipitazione dei carburi ϵ (principalmente sulle dislocazioni) [6].

Questi carburi si formano durante il rinvenimento di acciai con un tenore di carbonio pari o superiore allo 0.20 wt% (per tenori inferiori non si formano, [5]). I carburi ϵ rappresentano inoltre una fase di transizione e saranno quindi successivamente sostituiti dalla cementite, termodinamicamente più stabile.

I carburi ϵ sono carburi di ferro con una formula chimica $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ [7]. Essi hanno una struttura esagonale compatta, con gli atomi di carbonio situati negli interstizi ottaedrali. I parametri reticolari sono $a = 2.735 \text{ \AA}$ e $c = 4.339 \text{ \AA}$. Inoltre essi precipitano sotto forma di sottili lamine,

le cui dimensioni sono di circa 6-20 nm in spessore e di 70-400 nm in lunghezza. La precipitazione di questi carburi dipende dalla temperatura di trasformazione [5].

Questa fase del rinvenimento possiede un'energia di attivazione compresa tra 60 e 80 kJ*mol⁻¹, che corrisponde all'energia necessaria per la diffusione del carbonio nella martensite. E' stato anche osservato che l'energia di attivazione aumenta linearmente con la concentrazione di carbonio tra 0.2 e 1.5 wt% [1].

Stadio 2 (tra 200°C e 450°C)

Durante il secondo stadio avviene la decomposizione dell'austenite residua in ferrite e cementite, solitamente nel range di temperatura 230-300°C. Cohen e collaboratori sono riusciti a definire questo stadio grazie sia a misure di diffrazione ai raggi X che a misure dilatometriche e di volume specifico. Comunque, l'osservazione diretta dell'austenite residua all'interno della microstruttura è sempre difficile, soprattutto se presente in basse concentrazioni [1].

L'energia di attivazione per questo processo è di circa 115 kJ*mol⁻¹, valore che è in linea con l'energia di attivazione per la diffusione del carbonio nell'austenite [5].

Stadio 3 (tra 200°C e 350°C)

Durante il terzo stadio del rinvenimento compaiono particelle di cementite (Figura 14) le quali hanno una ben definita relazione di orientamento rispetto alla matrice, che ora ha perso la sua tetragonalità diventando una struttura cubica a corpo centrato.

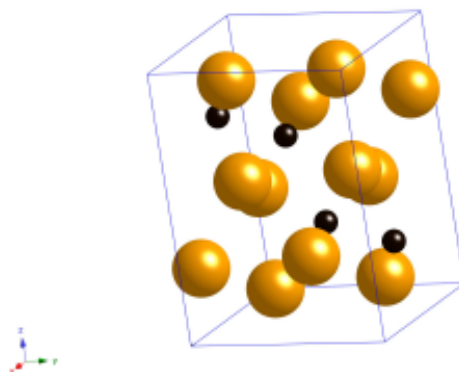


Figura 14: Struttura cristallografica della cementite, contenente 12 atomi di ferro (in giallo) e 4 atomi di carbonio (nero). Gli atomi di carbonio occupano le posizioni 0.43, -0.13, 0.25 [5].

Questa reazione ha inizio intorno ai 100°C e raggiunge il suo completo sviluppo a 300°C, con particelle che possono raggiungere i 200 nm di lunghezza e circa i 15 nm di spessore.

Durante il rinvenimento, i siti privilegiati per la nucleazione della cementite sono le interfacce dei carburi ϵ con la matrice; con la progressiva crescita delle particelle di Fe_3C si ha la graduale scomparsa dei carburi ϵ . Un ulteriore sito per la nucleazione di cementite è rappresentato dai bordi di grano, sia quelli delle lamelle di martensite sia quelli dei grani austenitici primitivi [1].

Stadio 4 (sopra 350°C)

Durante il quarto stadio del rinvenimento le particelle di cementite subiscono un processo di ingrossamento e sferoidizzazione tanto più marcato quanto maggiore è la temperatura di rinvenimento. Questo processo avviene progressivamente fino a 700°C [1].

Al crescere della temperatura di rinvenimento si hanno anche modifiche della struttura.

Più nel dettaglio, le lamelle della martensite rimangono stabili fino a circa 550°C, ma tra 350°C e 550°C si assiste ad un considerevole riassetto delle dislocazioni sia all'interno delle lamelle che lungo i bordi grano lamellari, che sono essenzialmente bordi grano a basso angolo: questo processo è chiamato "recupero" (recovery). In particolare si ha una marcata riduzione della densità delle dislocazioni.

Il recupero viene sostituito tra 600°C e 700°C dalla ricristallizzazione, che consiste nella formazione di nuovi grani equiassici ferritici privi di dislocazioni (spesso dalle particelle di cementite più grandi).

La ricristallizzazione avviene più velocemente in acciai con basso tenore di carbonio. Per tenori di carbonio elevati invece l'aumento di densità delle particelle di Fe_3C è più efficace nel ridurre la mobilità dei bordi grano, così che la ricristallizzazione risulta più lenta. Il processo finale è il continuo ingrossamento delle particelle di Fe_3C e la graduale crescita dei grani ricristallizzati ferritici, accompagnate da una graduale diminuzione della durezza, come mostrato in Figura 15:

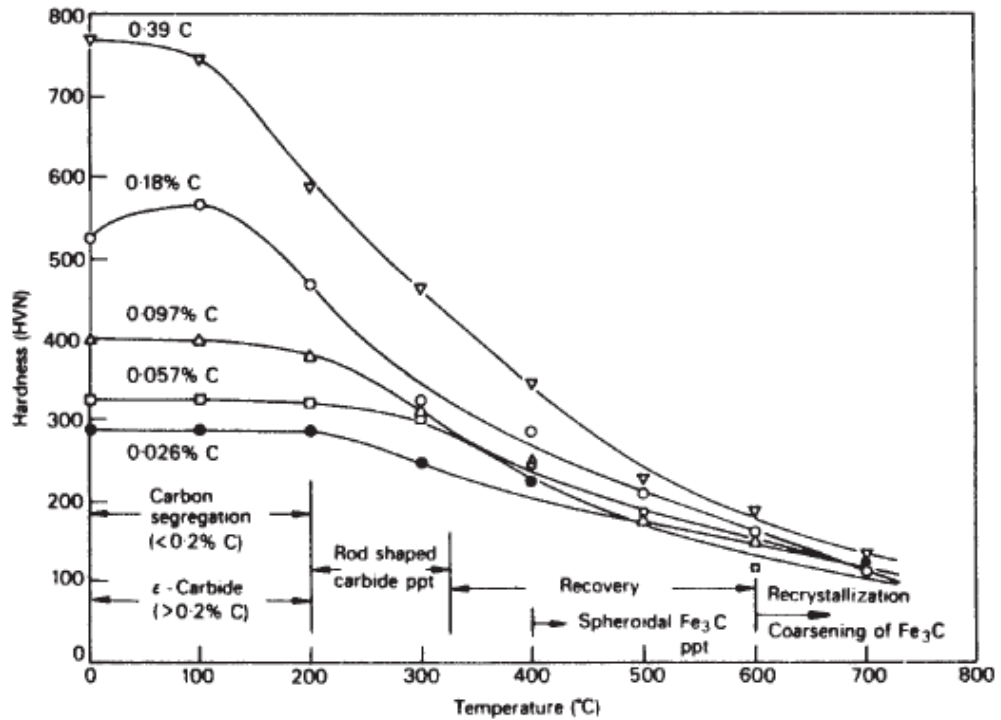


Figura 15 : Durezza di alcune strutture martensitiche ferro-carbonio rinvenute per 1 ora a 100-700°C [1].

Il risultato finale consiste nell'aver un arrangiamento di grani equiassici di ferrite con particelle sferiche di Fe_3C (Figura 16), per lo più, ma non esclusivamente, distribuite lungo i bordi grano [1].

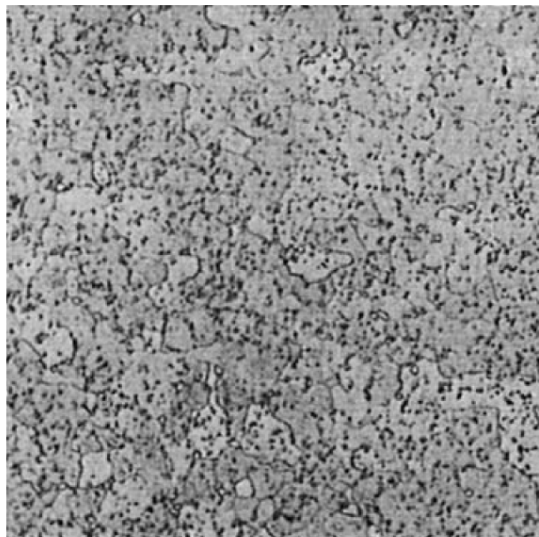


Figura 16: Acciaio Fe-0.17C temprato in acqua da 900°C e rinvenuto per 5 ore a 650°C. Fe_3C sferoidale in una matrice di ferrite equiassica. Micrografia ottica, x350 [1].

Le energie di attivazione misurate per la ricristallizzazione della martensite sono più alte (210-315 kJ/mol) rispetto a quelle per la diffusione di carbonio nella ferrite (≈ 84 kJ/mol), e più vicine all'energia di attivazione per l'auto-diffusione nel ferro α (≈ 250 kJ/mol) [1].

2.1.5 Effetto degli elementi alliganti sulla formazione dei carburi al rinvenimento

Le variazioni strutturali che avvengono durante lo stadio iniziale del rinvenimento sono difficili da monitorare. Comunque, alcuni elementi, in particolare l'aggiunta di 1-2wt% Si, possono stabilizzare i carburi ϵ fino a 400°C. Prove sperimentali dimostrano che sia la nucleazione che la crescita dei carburi viene rallentata e che il silicio entra a far parte della struttura dei carburi [1].

Molti elementi di lega, in particolare silicio, cromo, molibdeno e tungsteno, possono anche limitare l'accrescimento della cementite nel range di temperatura 400-700°C.

Infine, mentre la tetragonalità della martensite scompare dopo i 300°C in acciai al carbonio, nel caso di acciai contenenti alcuni elementi di lega, tra cui Cr, Mo, W, V, Ti, Si, il reticolo tetragonale permane anche dopo un rinvenimento effettuato a 450°C-500°C. Risulta quindi evidente che questi elementi di lega aumentano la stabilità della soluzione solida sovrassatura di ferro. Al contrario, elementi come manganese e nickel la diminuiscono [1].

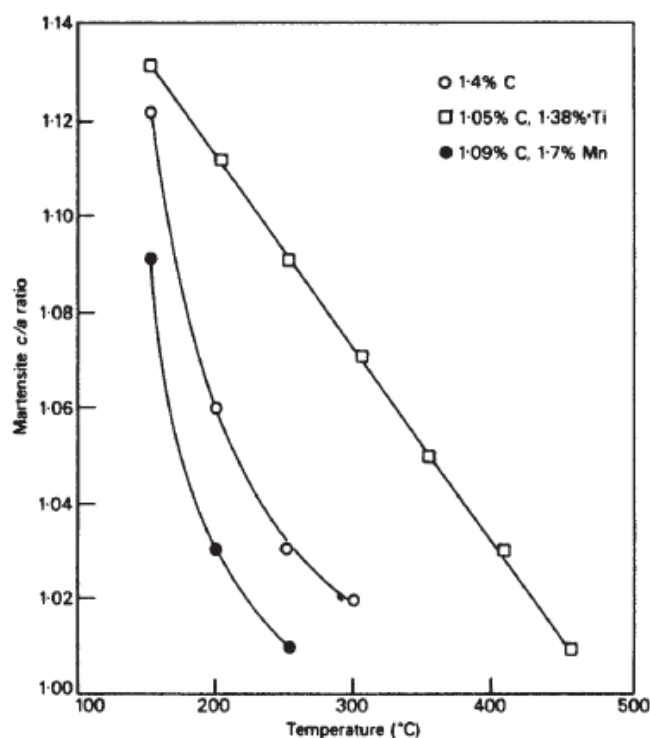


Figura 17: Effetto di Ti e Mn sulla tetragonalità della martensite durante il rinvenimento [1].

In Figura 17 è mostrato come l'aggiunta di Titanio permette di mantenere stabile la struttura tetragonale della martensite (rapporto c/a elevato): per esempio riferendosi ad una temperatura di 200°C un acciaio al titanio ha un rapporto c/a pari a circa 1.11, mentre un acciaio al manganese ha un rapporto di circa 1.03.

2.2 Bainite

Il termine bainite, introdotto per primo da Edgar Bain, viene utilizzato generalmente per indicare gli aggregati fini di lamelle di ferrite e le relative particelle di cementite. La trasformazione bainitica avviene a partire dalla fase austenitica a temperature comprese tra quelle alle quali si formano ferrite, perlite e martensite, ovvero tra circa 250°C e 550°C. La struttura bainitica può essere generata sia attraverso una trasformazione isoterma che attraverso un raffreddamento continuo (trasformazione anisoterma) al di sotto della temperatura di inizio trasformazione bainitica B_s (bainite-start) [1].

2.2.1 Formazione della bainite in condizioni isoterme

La morfologia della bainite varia con il diminuire della temperatura di trasformazione. Si possono distinguere due tipologie di bainite: bainite *superiore* e bainite *inferiore*, come mostrato in Figura 18 [1]:

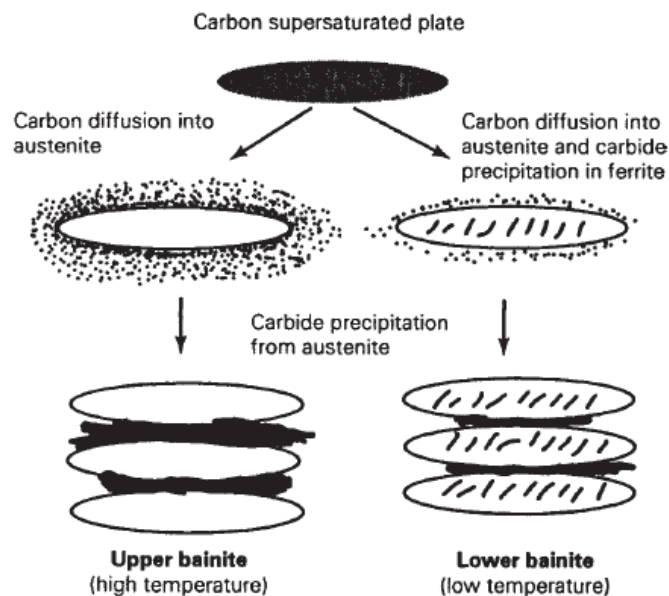


Figura 18: Schematizzazione della transizione tra bainite superiore ed inferiore [1].

Per distinguere la bainite superiore dalla bainite inferiore è necessario osservare la distribuzione delle particelle di cementite: se queste ultime precipitano anche all'interno delle lamelle ferritiche si tratta sicuramente di bainite inferiore, nel caso contrario (ovvero se le particelle di cementite precipitano esclusivamente tra le lamelle) si tratta di bainite superiore, come mostrato in Figura 19:

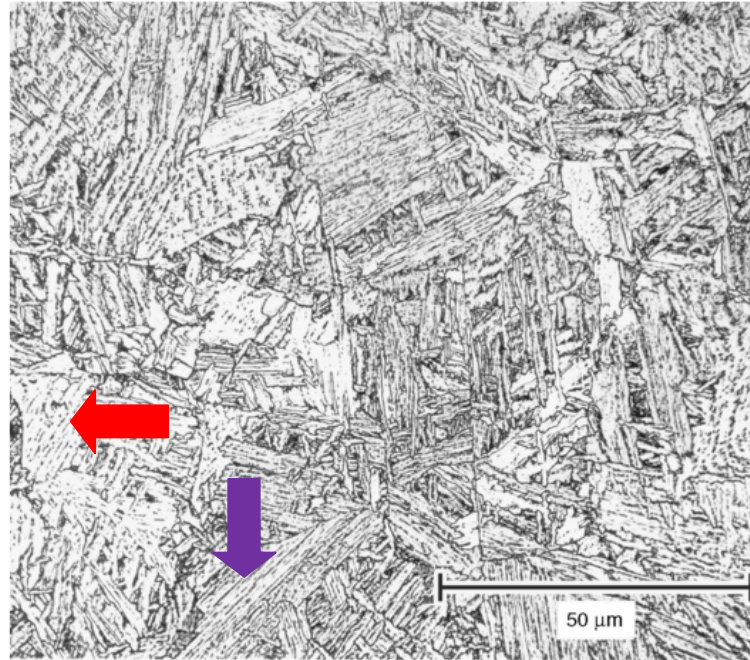


Figura 19: Microstruttura mista di bainite superiore ed inferiore di un acciaio basso legato. Freccia rossa: esempio di regione di bainite superiore. Freccia viola: esempio di regione di bainite inferiore. Micrografia ottenuta al microscopio ottico, x500 [4].

In Figura 19 è stata mostrata una microstruttura mista di bainite superiore ed inferiore: con la freccia rossa è stata indicata una regione di bainite superiore, mentre con la freccia viola una regione di bainite inferiore.

Bainite superiore (550-400°C)

La microstruttura della bainite superiore è composta da sottili lamelle di ferrite, ognuna delle quali ha uno spessore di 0.3-0.5 μm e una lunghezza di circa 10 μm . Le lamelle crescono raggruppate in clusters chiamati “fasci” (sheaves). All’interno di ciascun fascio le lamelle sono parallele e mostrano un’identica orientazione cristallografica.

Le lamelle sono generalmente separate da bordi a basso angolo oppure da particelle di cementite (Figura 20) [1].

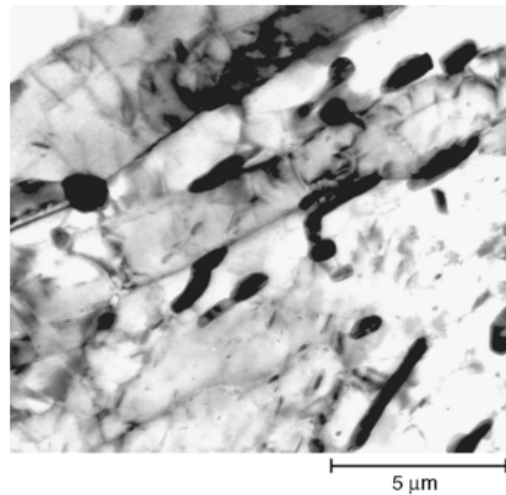


Figura 20: Microstruttura della bainite superiore osservata al microscopio elettronico a trasmissione. Si noti come le particelle di cementite siano precipitate sui bordi lamellari [4].

La bainite superiore si forma in due stadi distinti, iniziando dalla nucleazione delle lamelle di ferrite ai bordi grano austenitici: la ferrite ha una solubilità per il carbonio molto bassa (<0.02 wt%) e quindi durante la sua crescita si arricchisce la rimanente austenite in carbonio. Successivamente si ha la precipitazione della cementite dagli strati di austenite che si trovano tra le varie sotto-unità ferritiche, con l'assenza di precipitazione di cementite all'interno delle lamelle di ferrite. La crescita di ciascuna lamella di bainite è inoltre accompagnata da una variazione di forma della regione trasformata. Come nel caso della martensite, questa variazione di forma implica che il meccanismo di crescita della ferrite bainitica sia basato sullo spostamento degli atomi senza alcun fenomeno diffusivo. E' infatti la minimizzazione dell'energia di deformazione associata con gli spostamenti che garantisce che la bainite cresca sotto forma di sottili lamella [1].

Bainite Inferiore (400-250°C)

La bainite inferiore possiede caratteristiche microstrutturali e cristallografiche molto simili a quelle della bainite superiore. La differenza più evidente risiede nel fatto che le particelle di cementite precipitano anche all'interno delle lamelle di ferrite (Figura 21).

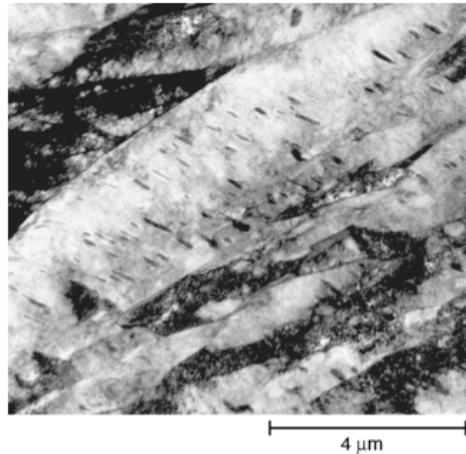


Figura 21: Microstruttura della bainite inferiore osservata al microscopio elettronico a trasmissione. Si noti come le particelle di cementite precipitano anche all'interno delle lamelle di ferrite [4].

Esistono quindi due tipologie di precipitati di cementite: precipitati che nucleano e crescono dall'austenite arricchita in carbonio, che separa le lamelle di bainite, e altri che precipitano dalla ferrite sovrassatura.

Rispetto alla martensite rinvenuta, nella bainite inferiore le particelle di cementite precipitano frequentemente orientate in una direzione ben precisa, cioè orientate di 60° rispetto all'asse della lamella [1].

Nella bainite inferiore i carburi sono molto fini, infatti presentano uno spessore di qualche nanometro e una lunghezza di circa 500nm. Dal momento che essi precipitano all'interno della ferrite, solo una piccola quantità di carbonio viene ripartita nell'austenite. Questo significa che si ha una minor quantità di carburi (e sono anche più fini) che precipita tra le lamelle di ferrite rispetto al caso della bainite superiore.

Una conseguenza importante si ritrova nel fatto che la bainite inferiore risulta più tenace rispetto alla bainite superiore, ed inoltre è anche più resistente. Infatti nella bainite superiore le particelle di cementite grossolana provocano la nucleazione di cricche per clivaggio e vuoti [1].

2.2.2 Il carbonio nella bainite

Valutare il ruolo del carbonio durante la trasformazione bainitica risulta più impegnativo rispetto al caso della martensite, in quanto nella bainite il carbonio è in grado di fuoriuscire dalle lamelle molto rapidamente, fenomeno che non avviene durante la trasformazione martensitica.

Ci sono tre possibilità [1]:

1. Il carbonio si ripartisce nell'austenite durante la crescita delle lamelle così che la ferrite bainitica non conterrà alcun eccesso di carbonio.
2. La crescita avviene senza fenomeni diffusivi, con il carbonio che rimane nella lamella mentre l'interfaccia avanza.
3. Caso intermedio: una parte del carbonio diffonde, mentre una seconda parte rimane intrappolata, così da lasciare la ferrite parzialmente sovrassatura.

In particolare, una crescita non diffusiva richiede che la trasformazione avvenga ad una temperatura inferiore a T_0 , quando cioè l'energia libera della bainite sia minore di quella dell'austenite di uguale composizione. La curva T_0 , in un grafico temperatura-concentrazione di carbonio, rappresenta il luogo dei punti in cui austenite e ferrite di uguale composizione chimica possiedono anche la stessa energia libera.

Una crescita senza diffusione può avvenire solamente se la concentrazione di carbonio dell'austenite si trova alla sinistra della curva T_0 , come mostrato per una generica curva T_0' in Figura 22:

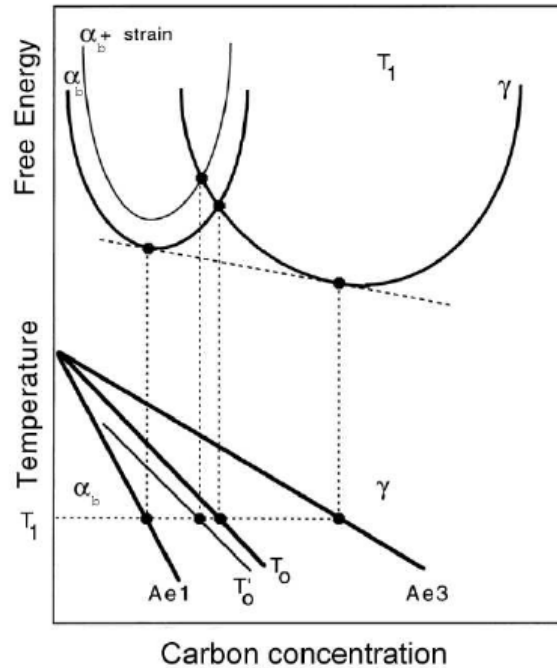


Figura 22: Schematizzazione delle curve T_0 e T_0' . La curva T_0' incorpora un termine di energia di deformazione per la ferrite dovuto al meccanismo non diffusivo della trasformazione. α_b indica la bainite. T_1 è la temperatura che corrisponde alle curve di energia libera. Ae_3 indica la temperatura che separa i campi $\alpha + \gamma$ e γ . Ae_1 è la temperatura minima alla quale l'austenite può esistere. L'austenite con un tenore di carbonio che si trova alla sinistra di T_0 può trasformarsi senza diffusione. Una trasformazione non diffusiva è termodinamicamente impossibile se il tenore di carbonio dell'austenite si trova a destra di T_0 [5].

Si ipotizzi che la lamella di bainite si formi senza fenomeni diffusivi, ma che il carbonio in eccesso sia immediatamente espulso all'interno dell'austenite. La successiva lamella di bainite dovrà quindi crescere dall'austenite arricchita di carbonio. Questo processo dovrà cessare nel momento in cui la concentrazione di carbonio nell'austenite avrà raggiunto la curva T_0 . Questa reazione è detta incompleta, in quanto l'austenite non ha raggiunto la sua composizione di equilibrio (data dalla curva Ae_3) nel punto in cui la reazione si ferma. È stato dimostrato sperimentalmente che la trasformazione bainitica si blocca quando viene raggiunta la curva T_0 [1].

Vi sono infine due importanti caratteristiche della bainite: in primo luogo, esiste una ben precisa temperatura B_s al di sopra della quale non si ha formazione di bainite. In secondo luogo, la frazione di bainite che si forma aumenta con il diminuire della temperatura della trasformazione al di sotto di B_s .

2.2.3 Formazione della bainite in condizioni anisoterme

Bainite granulare

In caso di raffreddamento continuo, oltre alla formazione di bainite superiore ed inferiore può aversi a fine tempra anche bainite granulare. Con il termine bainite granulare (Figura 23) viene indicata la bainite che si ottiene durante una trasformazione in raffreddamento continuo e che al posto della cementite contiene isole di MA.

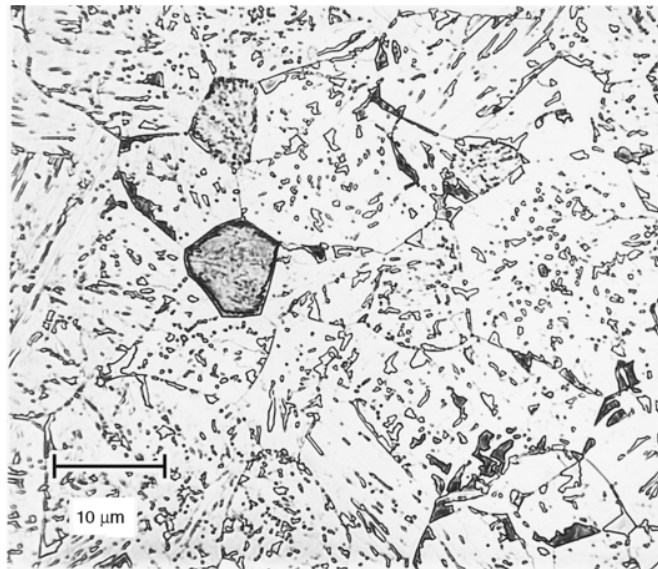


Figura 23: Microstruttura della bainite granulare in cui si possono osservare le isole di martensite (scure) e austenite residua (chiare) in una matrice ferritica. Attacco colorato ottenuto con metabisolfito di sodio al 10% [4].

Questo tipo di bainite si forma in acciai contenenti elementi in grado di stabilizzare l'austenite: tra questi vi è sia il carbonio che diffonde dalla ferrite bainitica che elementi quali Mn, Ni, Mo.

2.2.4 Ruolo degli elementi alliganti nella formazione di bainite

Carbonio

Il carbonio ha un effetto importante sull'intervallo di temperature in corrispondenza delle quali si ha la formazione di bainite superiore ed inferiore. La temperature B_s viene abbassata

da molti elementi alliganti, ma il carbonio ha l'influenza maggiore, come mostrato nella seguente equazione empirica [1]:

$$B_s(^{\circ}\text{C}) = 830 - 270\text{C} - 90\text{Mn} - 37\text{Ni} - 70\text{Cr} - 83\text{Mo},$$

dove le concentrazioni sono tutte espresse in wt%. Il carbonio ha una solubilità nell'austenite molto maggiore che nella ferrite, ed è un potente stabilizzante dell'austenite, il che provoca un generale ritardo nelle cinetiche di reazione. La frazione di carburi presente nella microstruttura finale aumenta all'aumentare della concentrazione di carbonio, così che la concentrazione deve essere mantenuta al di sotto dello 0.40 wt% per assicurare proprietà meccaniche soddisfacenti [1].

Manganese

Il manganese è uno degli elementi alliganti generalmente presente negli acciai che ha un effetto significativo sulla temprabilità, come mostrato in Figura 24:

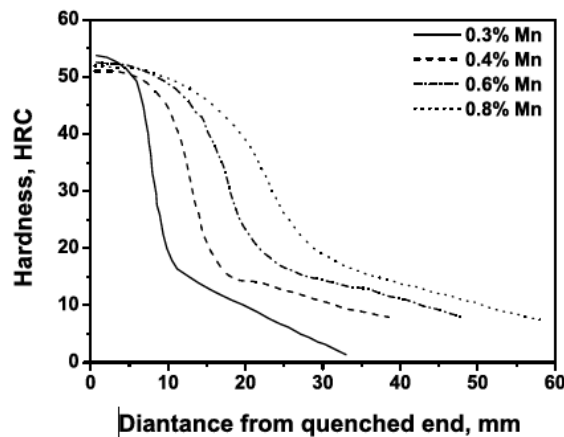


Figura 24: Curve Jominy di acciai duttili contenenti diverse percentuali di manganese [5].

Il manganese, dopo il carbonio, è l'elemento alligante che abbassa maggiormente la temperatura M_s , favorendo quindi la formazione di austenite residua.

Per quanto concerne la trasformazione bainitica, l'aggiunta di manganese riduce la percentuale di carbonio nell'austenite non trasformata in quanto abbassa la temperatura T_0 [5].

Molibdeno

Nel campo degli acciai, il molibdeno, dopo il manganese, è l'elemento che maggiormente abbassa la temperatura B_s . Viene aggiunto come elemento alligante in acciai microlegati a basso tenore di carbonio in quanto in grado di rallentare la trasformazione bainitica (con un conseguente abbassamento delle temperature B_s e B_f) così da ottenere una microstruttura più fine. Inoltre abbassa anche la temperatura M_s , così da ottenere una microstruttura caratterizzata da isole di MA molto fini e distribuite sui bordi dei grani oppure tra le lamelle bainitiche [8].

L'aggiunta di molibdeno in acciai per line-pipe aumenta la temprabilità con conseguente aumento della frazione volumetrica di ferrite aciculare e di isole di MA [9].

2.2.5 Rinvenimento della bainite

Il comportamento della bainite durante il rinvenimento è diverso rispetto a quello della martensite: la ferrite bainitica generalmente contiene un eccesso inferiore di carbonio in soluzione. Infatti, in un campione bainitico rinvenuto, la maggior parte del carbonio si trova già sotto forma di particelle di cementite, le quali risultano essere tendenzialmente di dimensioni maggiori rispetto a quelle che si formano a seguito del rinvenimento della martensite. Di conseguenza, nel caso di strutture di partenza bainitiche, gli effetti del rinvenimento sono meno marcati che nel caso di strutture di partenza martensitiche, soprattutto per quanto riguarda la variazione della resistenza meccanica [1].

Rispetto alla martensite, che si forma grazie ad un meccanismo "a scatto" e possiede quindi un'elevata densità di dislocazioni, la bainite, che si forma con un meccanismo diffusivo, è caratterizzata da una minore densità di dislocazioni: di conseguenza, quando si effettuano trattamenti di rinvenimento si assiste al crescere della temperatura a fenomeni di riarrangiamento delle dislocazioni (recovery) nelle strutture bainitiche piuttosto che a fenomeni di ricristallizzazione, come avviene invece per le strutture martensitiche.

In relazione alla microstruttura dell'acciaio ottenuta dopo tempra ed in relazione alla percentuale di bainite presente, si ha un diverso comportamento al rinvenimento, come mostrato in Figura 25:

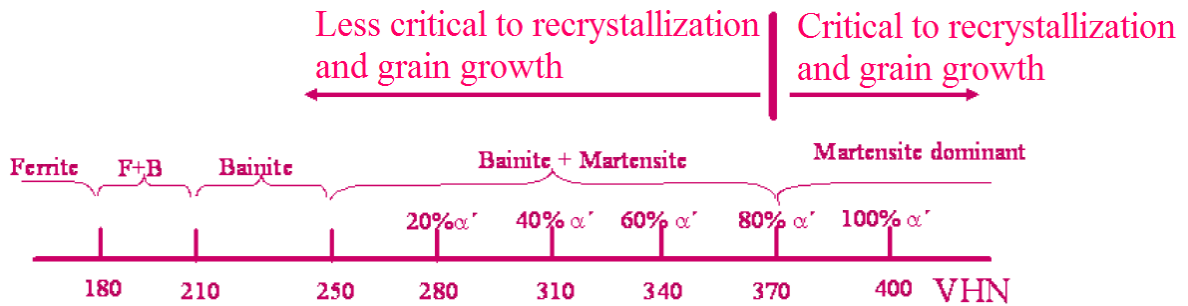


Figura 25: Tendenza alla ricristallizzazione durante rinvenimento in relazione alla tipologia di microstruttura ottenuta in seguito ad austenitizzazione e raffreddamento. Le durezza sono relative ad un acciaio con tenore di carbonio pari allo 0.1%.

All'aumentare della percentuale di bainite a spese della martensite l'acciaio è meno suscettibile alla ricristallizzazione.

Rispetto agli acciai martensitici, piccole variazioni nel tenore di carbonio (0.06-0.14%) influenzano in modo poco marcato il rinvenimento della bainite. Infatti, nel caso della martensite si assisteva ad una forte diminuzione della resistenza meccanica provocata dalla precipitazione del carbonio durante il rinvenimento. Nella bainite invece il carbonio è principalmente presente come carburi, i quali contribuiscono poco alla resistenza meccanica. Molte microstrutture bainitiche contengono inoltre una certa quantità di austenite residua. Il rinvenimento, solitamente a temperature superiori ai 400°C, induce la decomposizione di questa austenite in un miscela di ferrite e carburi [1].

Capitolo 3

Stato dell'arte sull'applicazione di tecniche dilatometriche e calorimetriche allo studio delle evoluzioni microstrutturali e della precipitazione in trattamenti di rinvenimento

3.1 Dilatometria

In letteratura sono disponibili risultati relativi a cicli termici di rinvenimento (su campioni precedentemente temprati) effettuati a diverse velocità di riscaldamento [10], come mostrato in Figura 26 e 27, eseguiti su acciai temprati con 0.85%C e alti tenori di Cr, Mo, W e V (con le composizioni dei due acciai mostrate in Tabella 2):

	% in massa						
Acciaio	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V
Acciaio 1	0.85	0.27	0.31	4.26	0.50	17.0	1.26
Acciaio 2	0.85	0.30	0.31	4.14	4.61	6.55	1.94

Tabella 2: Composizione chimica dei due acciai considerati [10].

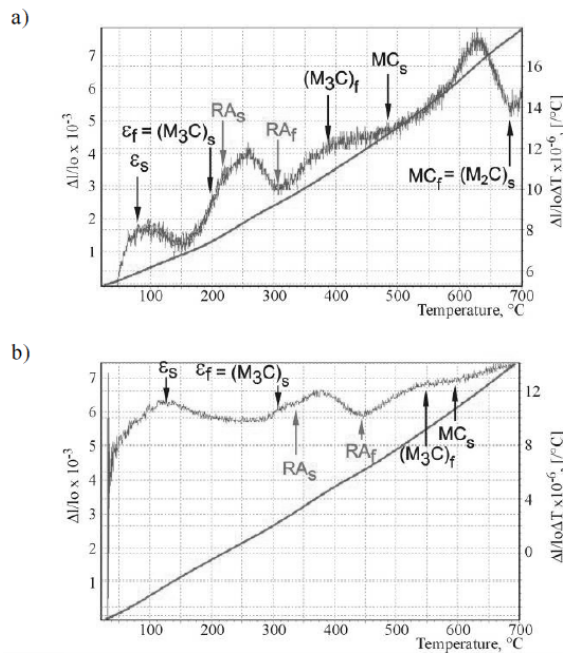


Figura 26: Curva dilatometrica e relativa derivata dell'Acciaio 1 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C alle velocità di: a) 0.05°C/s, b) 35°C/s [10].

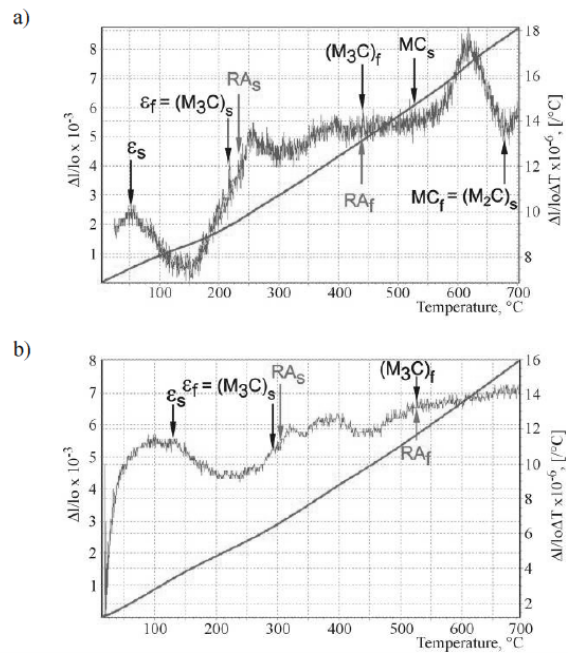


Figura 27: Curva dilatometrica e relativa derivata dell'Acciaio 2 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C alle velocità di: a) 0.05°C/s, b) 35°C/s [10].

Nelle Figure 26 e 27 sono stati mostrati quattro grafici, in ognuno dei quali sono state sovrapposte la curva dilatometrica (curva con andamento circa lineare) ottenuta in seguito alla prova e la relativa derivata: ogni variazione nella pendenza della curva può essere collegata ad un inizio/fine di trasformazione di fase. In particolare si può notare come sia chiaramente distinguibile l'inizio e la fine della precipitazione del carburo ϵ (rispettivamente ϵ_s e ϵ_f), della cementite (rispettivamente $(M_3C)_s$ e $(M_3C)_f$) e la decomposizione dell'austenite residua (rispettivamente RA_s e RA_f). I fenomeni di precipitazione sono caratterizzati da una contrazione del campione, mentre il fenomeno della decomposizione dell'austenite residua è accompagnato da un aumento di volume. Sia i due fenomeni di precipitazione che la decomposizione dell'austenite residua sono in linea con le temperature dei diversi stadi del rinvenimento illustrate nel capitolo 2. Inoltre, si può notare come all'aumentare della velocità di riscaldamento al rinvenimento ci sia uno spostamento delle trasformazioni a temperature più elevate.

Gli stessi fenomeni sono stati osservati in un altro esperimento riportato in letteratura [11] relativo ad un acciaio (Acciaio 3) con carbonio 0.3% e tenori di Cr, Mo, W e V inferiori rispetto all'esempio precedente (Tabella 3):

	% in massa						
Acciaio	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V
Acciaio 3	0.30	0.30	0.30	2.50	2.60	1.59	0.18

Tabella 3: Composizione chimica dell' Acciaio 3 [11].

Anche in questo secondo caso, si possono osservare chiaramente le diverse precipitazioni/trasformazioni cui va incontro l'acciaio durante il trattamento di rinvenimento (Figura 28).

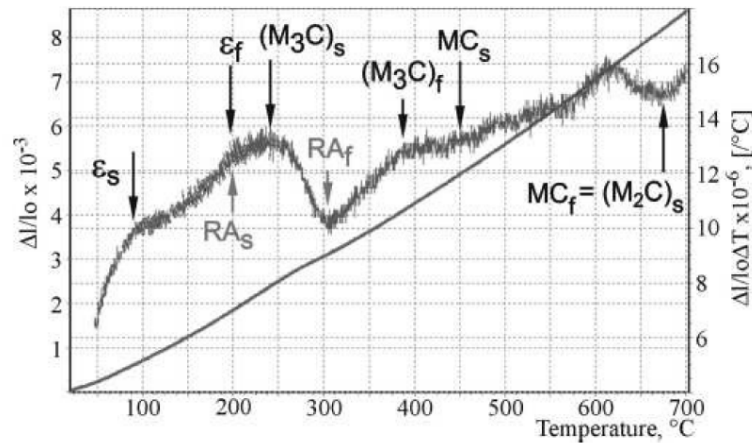


Figura 28: Curva dilatometrica e relativa derivata dell' Acciaio 3 (precedentemente temprato) ottenute con un rinvenimento da temperatura ambiente fino a 700°C ad una velocità di 0.05°C/s [11].

In letteratura sono inoltre disponibili dei risultati relativi a prove di rinvenimento effettuate su un altro acciaio (Acciaio 4) con alto tenore di Mn e Si di composizione mostrata in Tabella 4 [5]:

Acciaio	C	Mn	Si
Acciaio 4	0.22	3.0	2.03

Tabella 4: Composizione chimica dell' Acciaio 4 [5].

I campioni, dopo essere stati raffreddati dalla temperatura di austenitizzazione a temperatura ambiente con diverse modalità per ottenere strutture completamente martensitiche oppure

contenenti austenite residua, sono stati rinvenuti a 450°C per un tempo compreso tra 30 minuti e 5 ore [5]. In Figura 29 vengono riportate le curve dilatometriche relative a queste prove:

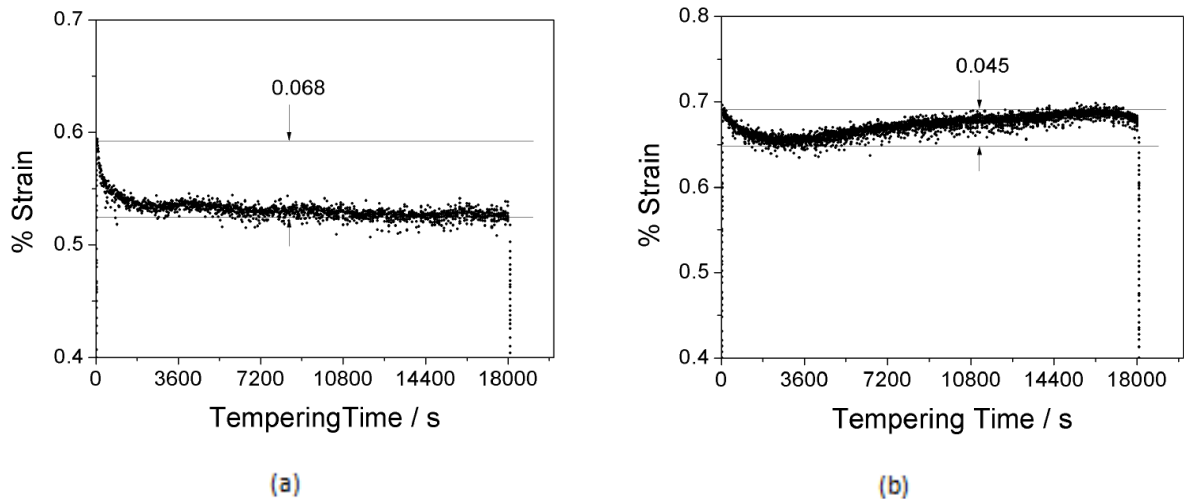


Figura 29: Curve dilatometriche ottenute con un rinvenimento a 450°C per 5 ore. (a) struttura iniziale completamente martensitica. (b) struttura iniziale contenente austenite residua [5].

Come si può notare, nel caso di una struttura iniziale completamente martensitica si ha una contrazione progressiva del campione con l'avanzamento del tempo di rinvenimento (Figura 29 a). Invece, nel caso di struttura iniziale caratterizzata dalla presenza di una certa percentuale di austenite residua, si assiste inizialmente ad una contrazione del campione, il che indica che il campione sta rinvenendo, seguita successivamente da un'espansione, che indica la decomposizione dell'austenite residua in ferrite e cementite (Figura 29 b).

3.2 Calorimetria differenziale a scansione - DSC

Per quanto riguarda la DSC, anch'essa è in grado di fornire informazioni sulle trasformazioni di fase subite da un materiale durante un ciclo di riscaldamento. Le trasformazioni rilevanti per questo lavoro di tesi sono i fenomeni di precipitazione, di decomposizione dell'austenite residua e di ricristallizzazione, tutti esotermici (che cioè sviluppano calore). I dati ottenuti da queste prove sono da utilizzare in maniera complementare a quelli ottenuti dalle prove dilatometriche.

In letteratura non vi sono molte informazioni: gli unici risultati che abbiamo ritenuto rilevanti riguardano una prova effettuata su un acciaio (Acciaio 5) con alto tenore di Al, la cui composizione è mostrata in Tabella 5 [12]:

Acciaio	% in massa			
	C	Mn	Si	Al
Acciaio 5	0.18	1.56	0.02	1.73

Tabella 5: Composizione chimica dell' Acciaio 5 [12].

In Figura 30 sono riportati i risultati:

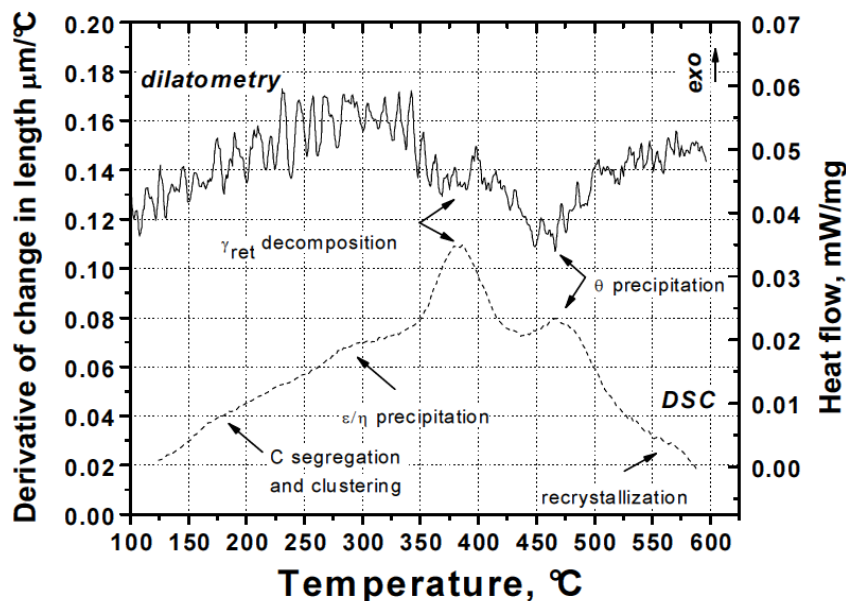


Figura 30: Derivata della curva dilatometrica (asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (asse verticale a destra) per l'Acciaio 5. Il campione è stato austenitizzato, temprato fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 600°C ad una velocità di riscaldamento di 20°C/min [12].

In Figura 30 sono chiaramente distinguibili i fenomeni di precipitazione (ϵ/η precipitation, θ precipitation), di decomposizione dell'austenite residua (γ_{ret} decomposition) e di ricristallizzazione (recrystallization). Come anticipato sono tutte trasformazioni esotermiche, come anche indicato in Figura 30 dalla direzione del flusso termico (exo). Questi fenomeni sono accompagnati da una variazione di pendenza della derivata della curva dilatometrica. Come precedentemente anticipato, il campione si contrae nel caso di fenomeni di precipitazione mentre espande nel caso di decomposizione dell'austenite residua: in

particolare la decomposizione dell'austenite residua corrisponde in Figura 30 al tratto della derivata a pendenza costante.

Capitolo 4

Materiali e Procedure Sperimentali

4.1 Materiali

In questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento al rinvenimento di due acciai a basso tenore di carbonio (di seguito identificati con le sigle di acciaio A ed acciaio B).

Questi due acciai sono caratterizzati da un tenore di carbonio di 0.06-0.08%. Inoltre hanno un tenore di carbonio equivalente simile (0.40-0.42%), ma differiscono esclusivamente per i tenori di manganese (più alto nell'acciaio A) e molibdeno (maggiore nell'acciaio B).

Sono stati scelti questi due acciai in quanto mostrano un comportamento diverso durante il rinvenimento, in particolare l'acciaio A è più suscettibile alla ricristallizzazione dell'acciaio B: infatti il molibdeno in soluzione solida è in grado di diminuire la mobilità dei bordi di grano e quindi di rallentare la crescita dei nuovi grani che daranno origine alla struttura ricristallizzata.

Infine è stato studiato il comportamento al rinvenimento di un terzo acciaio (acciaio C) caratterizzato da un alto tenore di silicio e contenente austenite residua pari al 18-20%.

4.2 Procedure e metodi

Nel descrivere le procedure utilizzate per l'ottenimento e la successiva preparazione dei campioni, è conveniente effettuare una distinzione in relazione alle successive prove effettuate sugli stessi. In particolare, questo lavoro di tesi si concentra su due tipologie di prove:

- **Dilatometria:** prove utili per valutare eventuali fenomeni di precipitazione, ricristallizzazione o trasformazioni di fase legati ad una variazione della dimensione del campione;
- **Calorimetria differenziale a scansione - DSC:** prove utili per valutare eventuali fenomeni di precipitazione, ricristallizzazione o trasformazioni di fase legati ad una emissione/cessione di calore da parte del campione.

4.2.1 Dilatometria

Preparazione dei provini

I provini utilizzati per le prove al dilatometro, di forma cilindrica, sono stati ottenuti da laminati a caldo attraverso una lavorazione alle macchine utensili (tornio); le dimensioni sono riportate in Tabella 6:

Provini per dilatometro	
Lunghezza Nominale	10 mm
Diametro Nominale	4 mm

Tabella 6: Dimensioni dei provini utilizzati per le prove al dilatometro.

I provini presentano un foro passante, per tutta la lunghezza del provino, di diametro pari a 2 mm, ottenuto tramite lavorazioni alle macchine utensili.

Questi provini forati consentono di realizzare con il dilatometro velocità di raffreddamento più alte ($\approx 300^\circ\text{C/s}$) di quelle relative a provini pieni ($\approx 200^\circ\text{C/s}$), insufflando gas (elio) sia sulla superficie esterna che interna, così da ottenere microstrutture paragonabili a quelle che si otterrebbero con un raffreddamento in acqua agitata.

Nonostante questa differenza nelle velocità di raffreddamento tra provini cavi e pieni, la microstruttura ottenuta è comparabile e costituita da un misto di martensite e bainite (come sarà mostrato nel capitolo 5).

Ciclo per la valutazione della stabilità del dilatometro

Mediante un provino di platino, che non presenta alcuna trasformazione, si è verificata la risposta del dilatometro ai cicli termici di interesse, verificando l'assenza di derive dello strumento.

Ciclo termico utilizzato:

- Riscaldamento da 20°C a 680°C ad una velocità di 1.1°C/s;
- Mantenimento a 680°C per 40 minuti;
- Raffreddamento da 680°C a 20°C ad una velocità di 1.1°C/s.

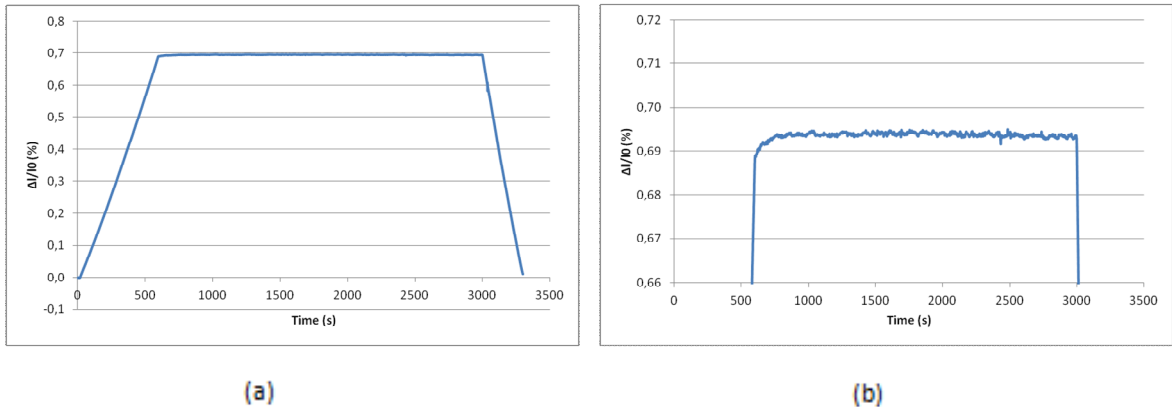


Figura 31: (a) curva dilatometrica ottenuta su un provino di platino; (b) dettaglio della curva dilatometrica mostrata in (a).

Come mostrato in Figura 31, la curva dilatometrica ottenuta è piatta, il che indica l'assenza di derive strumentali.

Cicli dilatometrici

Le prove sperimentali sono caratterizzate dal seguente ciclo termico:

1. Riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 920°C della durata di 10 minuti (ad una velocità di 1.5°C/s) seguito da un mantenimento sempre a 920°C della durata di 10 minuti (**austenitizzazione**);
2. **Raffreddamento** da 920°C a 20°C;
3. **Riscaldamento** da 20°C a 680°C;
4. **Mantenimento** a 680°C di durata variabile;
5. **Raffreddamento** rapido da 680°C a 20°C.

Il tratto di **austenitizzazione (1)** è stato mantenuto sempre identico nelle diverse prove, scaldando gli acciai al di sopra della temperatura A_{c3} (temperatura alla quale, durante il riscaldamento, termina la trasformazione della ferrite in austenite). Nel nostro caso, la temperatura

A_{c3} è pari a circa 880°C ed è stata calcolata utilizzando l'equazione di Andrews [13]. L'obiettivo di questo trattamento è di ottenere una microstruttura del provino completamente austenitica. Abbiamo sempre utilizzato un tempo di mantenimento a 920°C di 10 minuti per due motivi principali:

1. Omogeneizzare la temperatura del provino;
2. Ottenere la stessa dimensione del grano austenitico iniziale.

Condizioni utilizzate:

Raffreddamento da 920°C a 20°C (2): abbiamo considerato due diverse velocità di raffreddamento:

- **Alta velocità di raffreddamento (300°C/s):** per ottenere una microstruttura costituita da martensite e bainite. Siamo riusciti a raggiungere velocità di raffreddamento così elevate utilizzando un flusso di elio e grazie anche alla geometria dei provini (provini cavi).
- **Bassa velocità di raffreddamento:** per ottenere una microstruttura costituita da ferrite, bainite ed MA; in questo caso abbiamo utilizzato due diverse velocità di raffreddamento per i due acciai, in modo tale da ottenere la massima quantità di MA:
 - Acciaio A: 10°C/s con $\text{MA} \approx 15\%$
 - Acciaio B: 20°C/s con $\text{MA} \approx 10\%$

Riscaldamento da 20°C a 680°C (3): abbiamo considerato due diverse velocità di riscaldamento:

- **Riscaldamento “standard”,** ad una velocità di 1.1°C/s della durata di 10 minuti;
- **Riscaldamento “lento”,** ad una velocità di 0.1°C/s della durata di 110 minuti.

Combinando queste quattro condizioni sono state effettuate diverse prove sugli acciai A e B considerando differenti tempi di mantenimento a 680°C .

Abbiamo inizialmente considerato un tempo di mantenimento pari a 120 minuti per entrambi gli acciai e per entrambe le condizioni di riscaldamento da 20°C a 680°C .

Successivamente sono stati variati i tempi di mantenimento a 680°C, esclusivamente per l'acciaio A (il motivo della scelta del solo acciaio A per ulteriori prove sarà illustrato in seguito), considerando un mantenimento di 330 minuti nel caso di riscaldamento standard e un mantenimento di 230 minuti nel caso di riscaldamento lento. Abbiamo scelto questi tempi per ottenere condizioni prossime ad una situazione di equilibrio al rinvenimento, calcolati in base alla frazione di materiale ricristallizzato ottenuta dalle precedenti prove effettuate con un tempo di mantenimento a 680°C pari a 120 minuti.

Quindi, le prove effettuate al dilatometro possono essere schematizzate come in Figura 32:

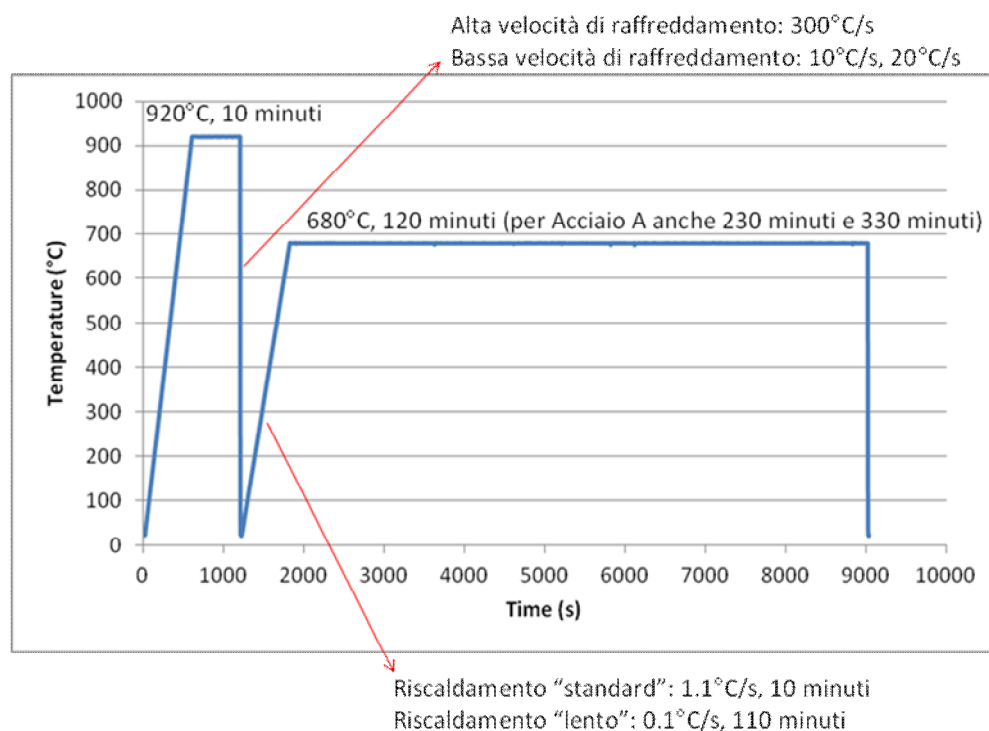


Figura 32: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove al dilatometro con le diverse condizioni utilizzate.

Infine, per l'acciaio A si sono eseguite ulteriori prove al dilatometro per determinare l'istante di inizio della ricristallizzazione, per i cicli termici caratterizzati da elevate velocità di raffreddamento dopo austenitizzazione, sia per un riscaldamento standard (10 minuti) che lento (110 minuti). I cicli sono stati interrotti a diversi istanti sia durante il tratto di riscaldamento da 20°C a 680°C che durante il successivo mantenimento a 680°C, effettuando una tempra per congelare la struttura per un certo tempo, come mostrato in Figura 33:

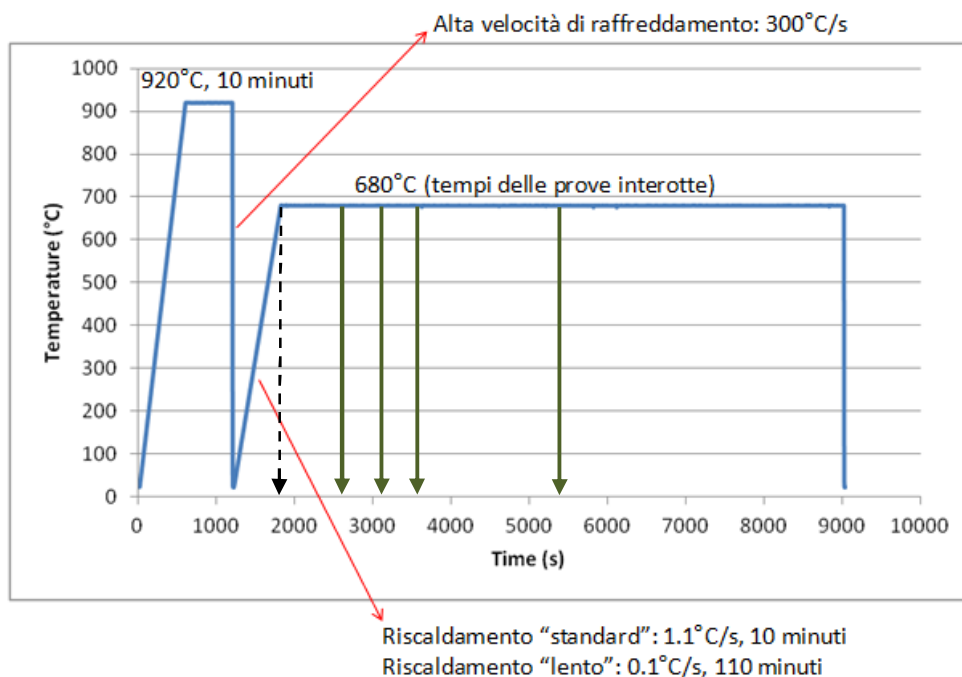


Figura 33: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove al dilatometro effettuate sull'acciaio A, per valutare l'istante di inizio della ricristallizzazione. In verde sono stati indicati i tempi a cui sono state interrotte le prove durante il tratto di mantenimento a 680°C, ovvero 15, 22, 30 e 60 minuti (misurati a partire dall'inizio del mantenimento a 680°C indicato dalla linea tratteggiata in nero).

In Appendice 2 è riportato il dettaglio di tutte le prove effettuate al dilatometro.

4.2.2 Calorimetria differenziale a scansione - DSC

Preparazione dei provini

Abbiamo ricavato i campioni per le prove alla DSC direttamente dagli stessi provini utilizzati per le prove al dilatometro e precedentemente descritti, con l'unica differenza che in questo caso i provini non sono cavi, ma pieni. Per le prove DSC è stato necessario utilizzare provini pieni per poter analizzare una sufficiente quantità di materiale.

Per prima cosa abbiamo effettuato un ciclo termico al dilatometro su provini pieni per ottenere la microstruttura di partenza desiderata:

1. Riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 920°C della durata di 10 minuti (ad una velocità di 1.5°C/s) seguito da un mantenimento sempre a 920°C della durata di 10 minuti (**austenitizzazione**);
2. **Raffreddamento** da 920°C a 20°C: abbiamo utilizzato un'alta velocità (circa 200°C/s per entrambi gli acciai) ed una bassa velocità (10°C/s per l'acciaio A e 20°C/s per l'acciaio B), sempre per le stesse motivazioni precedentemente illustrate.

Successivamente abbiamo tagliato il provino utilizzando una troncatrice di precisione (microtomo), in modo tale da ottenere campioni del peso compreso tra 70 mg e 100 mg. Abbiamo quindi pulito questi campioni in acetone con ultrasuoni.

Cicli termici

Le prove effettuate alla DSC sono caratterizzate dal seguente ciclo termico (Figura 34):

1. Riscaldamento da 25°C a 720°C ad una velocità di 20°C/min (0.33°C/s);
2. Raffreddamento da 720°C a 25°C ad una velocità di 20°C/min (0.33°C/s).

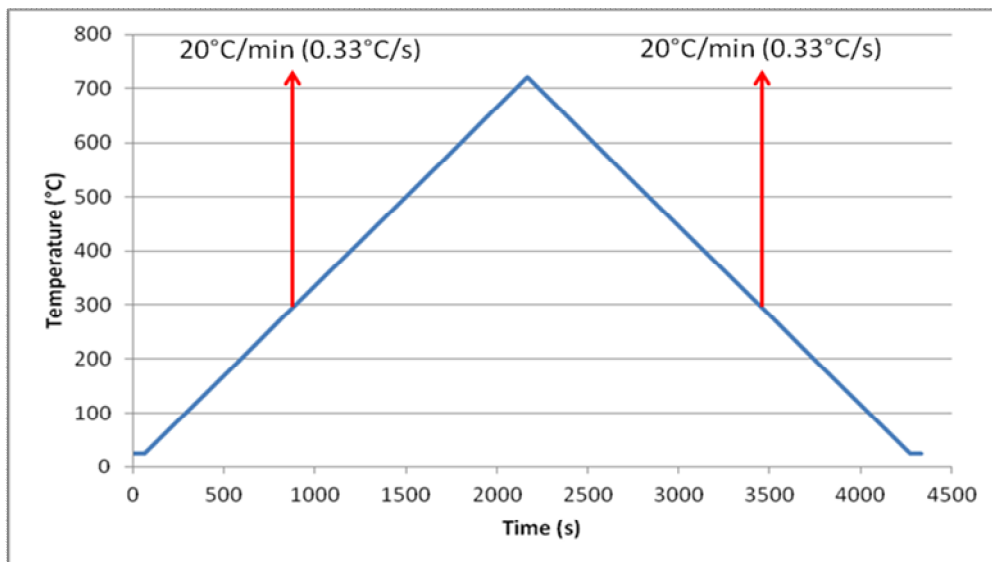


Figura 34: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC.

In Appendice 2 è riportato il dettaglio di tutte le prove effettuate alla DSC.

4.3 Esami microstrutturali

Microscopia Ottica

Abbiamo osservato sia i provini utilizzati per le prove al dilatometro che quelli utilizzati per le prove alla DSC con un microscopio ottico Leica DMR munito di fotocamera.

Per poter osservare la microstruttura dei provini li abbiamo preparati (inglobati e lucidati) secondo le procedure standard per la preparazione di campioni metallografici. La lucidatura è stata effettuata ai panni utilizzando una sospensione di pasta diamantata con particelle di dimensioni decrescenti fino ad un minimo di 1 μm . Abbiamo infine attaccato chimicamente i campioni utilizzando come reagente il NITAL (acido nitrico al 3% di alcool etilico).

Microscopia Elettronica a Scansione - SEM

I provini inglobati, lucidati e attaccati seguendo la stessa procedura illustrata per il microscopio ottico sono stati osservati al microscopio elettronico, uno Zeiss EVO 50.

4.4 Misure di durezza

Le misure di durezza rappresentano un metodo rapido per caratterizzare l'effetto generale di un trattamento termico sulla resistenza meccanica e forniscono informazioni utili sulle trasformazioni subite dal materiale.

Abbiamo effettuato le prove di durezza utilizzando una macchina per le durezze Vickers Leica VMHT. Tutte le prove sono state effettuate utilizzando un carico di 2 Kg.

Capitolo 5

Risultati

Per comodità abbiamo suddiviso il capitolo dei risultati in tre parti: la prima riguardante le strutture iniziali di tempra, la seconda sulle trasformazioni che avvengono durante il riscaldamento da temperatura ambiente fino a 680°C, e la terza relativa ai fenomeni che avvengono durante il mantenimento a 680°C.

Il riscaldamento è stato effettuato sia dopo un raffreddamento ad elevata velocità (300°C/s) che dopo un raffreddamento a bassa velocità (10°C/s per l'acciaio A e 20°C/s per l'acciaio B). Nel primo caso abbiamo osservato fenomeni di precipitazione, mentre nel secondo caso fenomeni legati alla decomposizione del costituente MA.

5.1 Microstrutture di tempra

I due acciai raffreddati ad alta velocità (300°C/s) presentano una microstruttura mista di bainite e martensite, come mostrato in Figura 35:

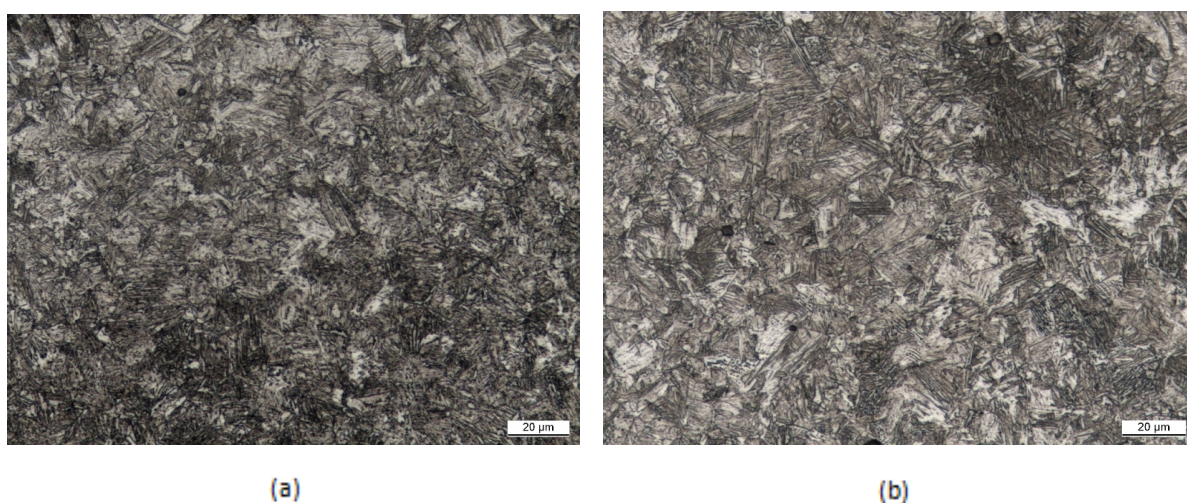


Figura 35: Micrografie ottenute al microscopio ottico, x500, dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità : a) dell'acciaio A. b) dell'acciaio B.

In particolare possiamo stimare una quantità di martensite pari a circa 60% e di bainite pari a circa 40%.

Inoltre, considerando un provino cavo ed uno pieno, sempre di un acciaio caratterizzato da un tenore di carbonio equivalente compreso tra 0.40 % e 0.42%, le microstrutture ottenute in seguito ad un raffreddamento ad alta velocità sono tra loro confrontabili, come mostrato in Figura 36:

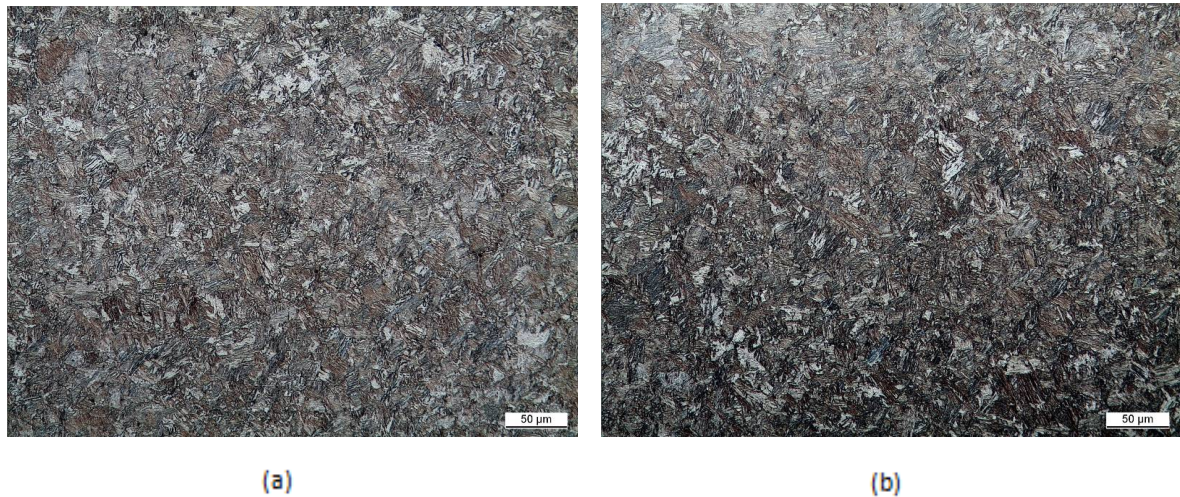


Figura 36: Micrografie rappresentative di un acciaio microlegato con tenore di carbonio equivalente compreso tra 0.40% e 0.42% ottenute al microscopio ottico, x200, dopo raffreddamento ad alta velocità di un provino: a) pieno. b) cavo.

Invece, dopo austenitizzazione e raffreddamento a basse velocità, questi due acciai presentano nella loro microstruttura una diversa quantità di MA (circa il 15% per l'acciaio A e circa il 10% per l'acciaio B), in relazione alla loro composizione chimica, come mostrato in Figura 37:

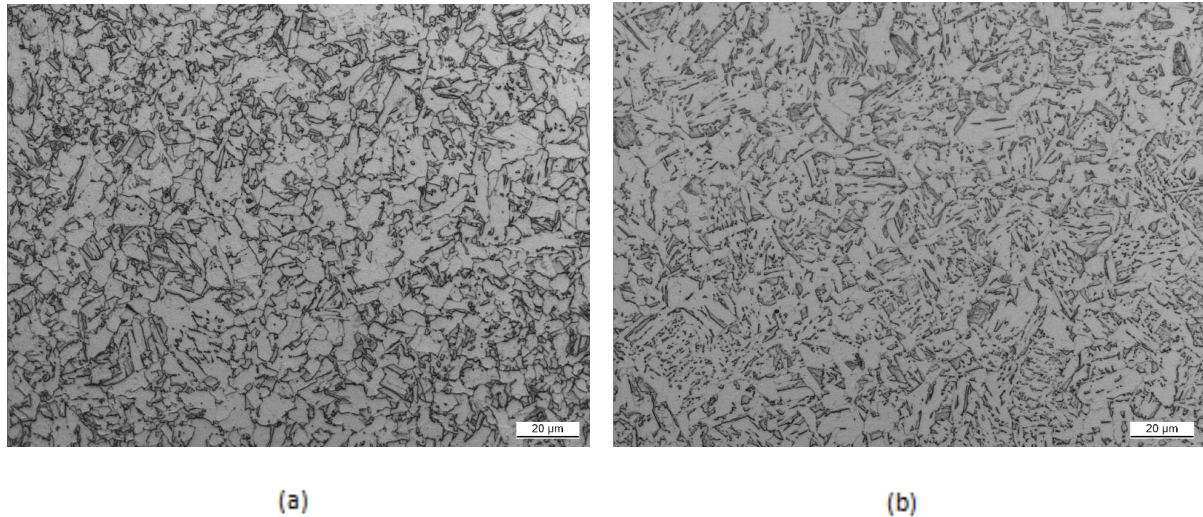


Figura 37: Micrografie ottenute al microscopio ottico, x500, dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità: a) dell'acciaio A. b) dell'acciaio B.

Come mostrato in Figura 37, la microstruttura è costituita da ferrite, bainite ed isole di MA.

5.2 Studio dei fenomeni di precipitazione e di decomposizione del costituente MA al rinvenimento

5.2.1 Fenomeni di precipitazione durante il riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 680°C

I fenomeni di precipitazione interessano i campioni (sia dell'acciaio A che dell'acciaio B) raffreddati ad elevata velocità e successivamente riscaldati. Secondo quanto riportato in letteratura, durante il primo stadio del rinvenimento i carburi di transizione ϵ non precipitano in acciai con tenore di carbonio inferiore allo 0.20 wt% [5]. Dal momento che i due acciai che abbiamo studiato hanno entrambi un tenore di carbonio inferiore allo 0.20 wt%, possiamo ipotizzare che non osserveremo la precipitazione dei carburi ϵ .

Acciaio A

Per caratterizzare i fenomeni di precipitazione che avvengono in questa fase del rinvenimento abbiamo utilizzato in modo complementare i dati ottenuti dal dilatometro e dalla DSC, come mostrato in Figura 38:

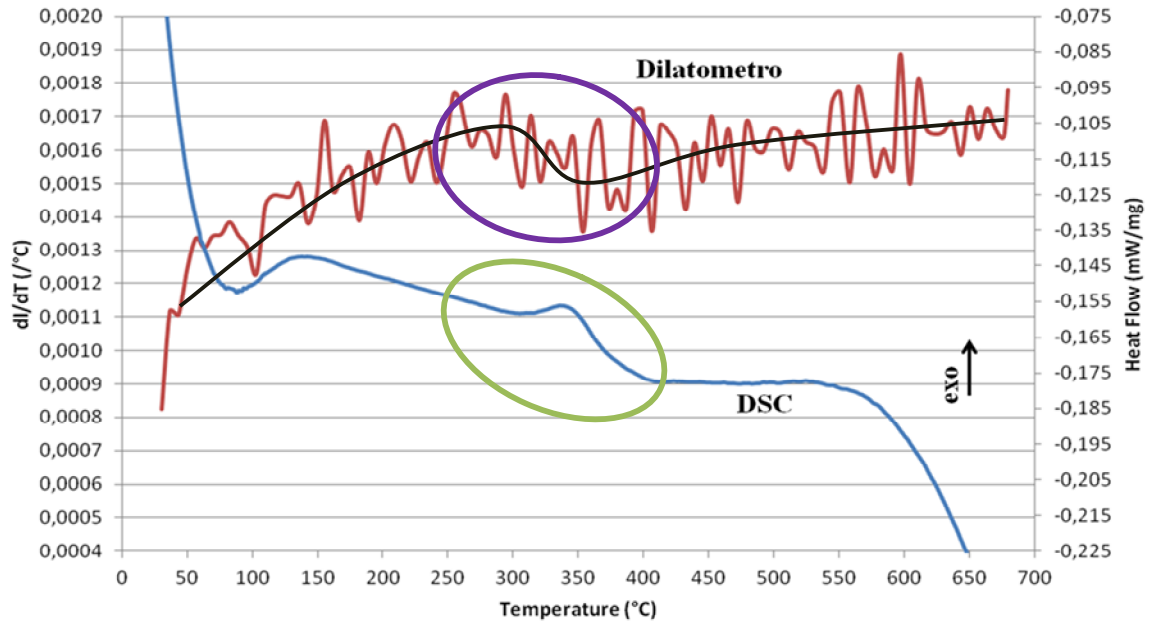


Figura 38: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio A. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato ad alta velocità (300°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare.

Dalla Figura 38 possiamo notare come la curva relativa alla DSC (in blu) mostri un piccolo esotermico a 343°C, in particolare la trasformazione inizia a circa 304°C (onset) e finisce a circa 375°C (offset), come indicato dal cerchio verde: dal momento che avevamo precedentemente raffreddato il campione in questione ad elevata velocità, questo picco si riferisce ad un fenomeno di precipitazione. Per quanto detto all'inizio di questo capitolo, non precipiteranno i carburi ϵ , ma più probabilmente cementite.

Per quanto riguarda la curva dilatometrica (in rosso), essa è la derivata della curva variazione di lunghezza in funzione della temperatura ottenuta in seguito alla prova dilatometrica, e la abbiamo calcolata utilizzando una media mobile per cercare di diminuire il più possibile il rumore. Infatti, come mostrato dalla Figura 38, il segnale è ancora molto rumoroso, ma è possibile distinguere una variazione di pendenza in prossimità della temperatura del picco

della DSC (regione indicata dal cerchio viola). Si nota infatti una diminuzione della derivata: questo indica una diminuzione della velocità di allungamento del provino dovuto al fenomeno di precipitazione, che è in linea con quanto riportato in letteratura (capitolo 3). Lungo la curva dilatometrica abbiamo aggiunto una linea di tendenza (di colore nero) in modo tale da renderne maggiormente visibile l'andamento, in particolare per evidenziarne il cambiamento di pendenza. La difficoltà nell'osservare in modo distinto la variazione di pendenza è imputabile al basso tenore di carbonio degli acciai studiati. Rispetto ai risultati presenti in letteratura per l'Acciaio 5 (capitolo 3), caratterizzato da un tenore di carbonio vicino a quello dei due acciai da noi studiati, si osserva che l'ampiezza delle oscillazioni dovute alla rumorosità del segnale è confrontabile.

Una conferma che il picco nella curva DSC sia dovuto a precipitati fini e non ad altre alterazioni microstrutturali è stata ottenuta raccogliendo alcune immagini al SEM ad ingrandimenti diversi utilizzando come segnale gli elettroni secondari, come mostrato nelle Figure 39 e 40, in cui abbiamo interrotto il ciclo termico prima del picco indicato dalla DSC (a 250°C) e dopo il picco (450°C):

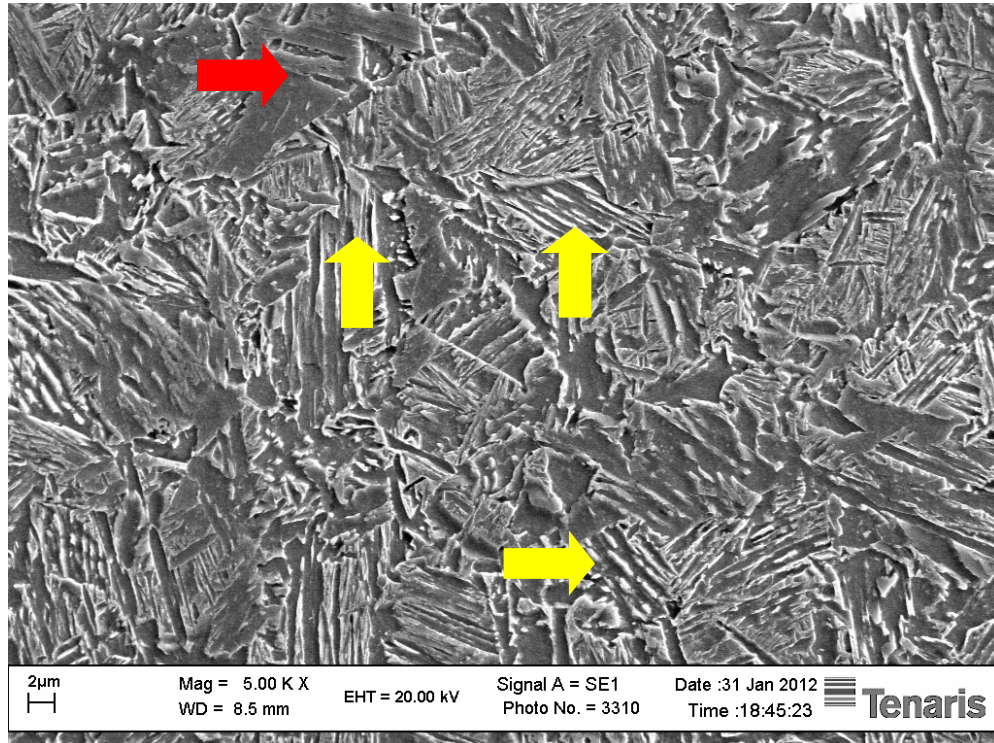


Figura 39: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato con le frecce gialle alcuni esempi di regioni bainitiche e con la freccia rossa una regione martensitica.

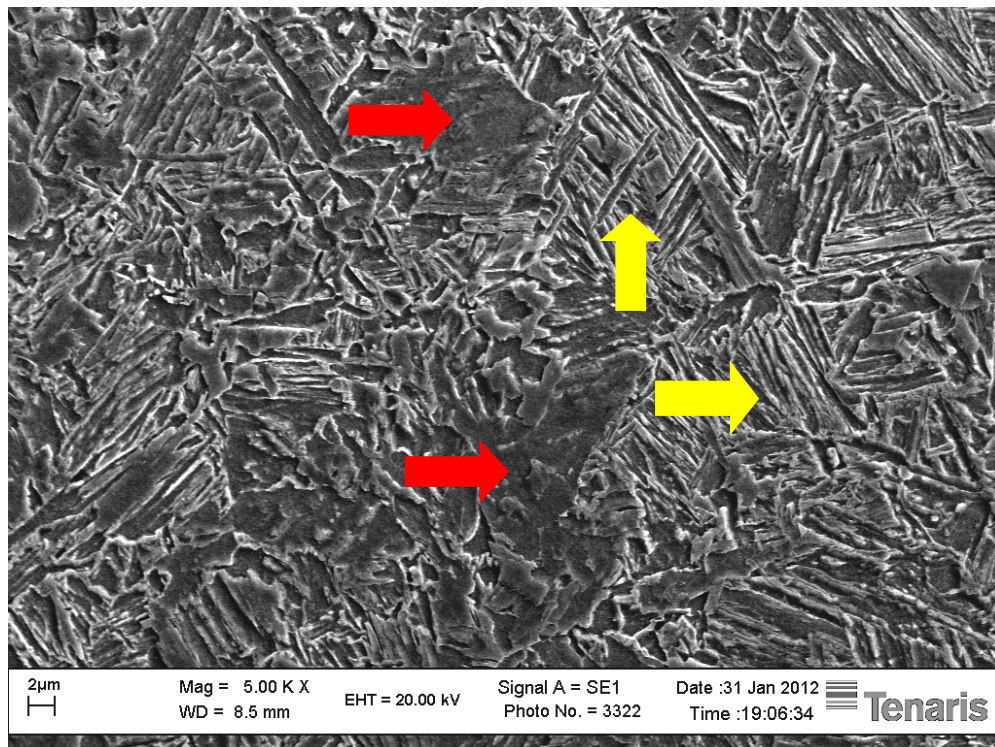


Figura 40: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato con le frecce gialle alcuni esempi di regioni bainitiche e con le frecce rosse alcune regioni martensitiche.

Dal confronto tra le microstrutture delle Figure 39 e 40, non abbiamo osservato differenze macroscopiche: in entrambe le immagini infatti la microstruttura è costituita da martensite rinvenuta (regioni dall'aspetto compatto, indicate dalle frecce rosse) e da bainite rinvenuta (regioni indicate dalle frecce gialle). Successivamente abbiamo raccolto altre immagini al SEM ad ingrandimenti più elevati (20000x), degli stessi campioni (Figure 41 e 42):

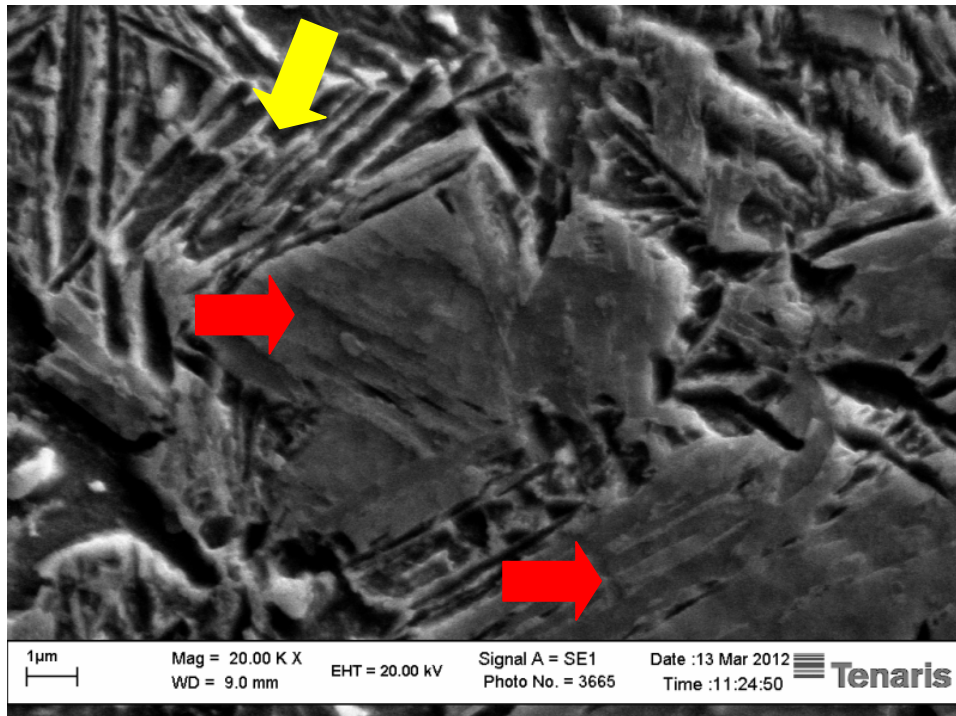


Figura 41: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 20000x. Abbiamo indicato con le frecce rosse le regioni martensitiche, mentre con la freccia gialla un esempio di regione bainitica.

In Figura 41, ottenuta ad una temperatura di 250°C, quindi prima del picco indicato dalla curva DSC, si nota la presenza di regioni martensitiche compatte (indicate dalle frecce rosse) circondate da regioni bainitiche (indicate dalla freccia gialla). All'interno della regione martensitica non si osservano precipitati.

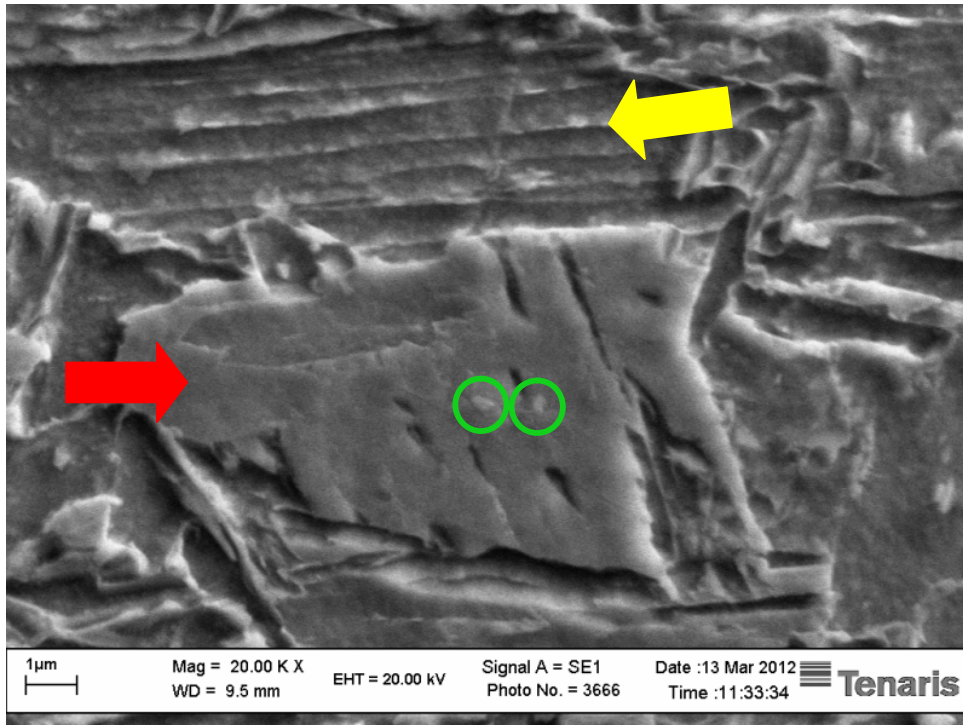


Figura 42: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità), ad un ingrandimento di 20000x. Abbiamo indicato con la freccia rossa la regione martensitica, con la freccia gialla un esempio di regione bainitica e con i cerchi in verde i precipitati presenti nella regione martensitica.

In Figura 42, ottenuta ad una temperatura di 450°C, quindi dopo il picco indicato dalla curva DSC, si nota ancora la presenza di una regione martensitica compatta di forma triangolare (indicata dalla freccia rossa) circondata da regioni bainitiche (indicate dalla freccia gialla). In questo caso però all'interno della regione martensitica è possibile osservare pochi precipitati della dimensione di circa 500nm (indicati dai cerchi in verde): a questi ingrandimenti non è possibile osservare questi precipitati in numero consistente in quanto potrebbero avere dimensioni molto più piccole, e quindi nel caso si potrebbe ricorrere a tecniche di microscopia elettronica a trasmissione – TEM per la loro osservazione.

Acciaio B

Come mostrato in Figura 43, nella curva DSC è presente un picco esotermico a 348°C e la trasformazione inizia a circa 307°C (onset) e finisce a circa 380°C (offset), come indicato dal cerchio verde. Inoltre la corrispondente derivata della curva dilatometrica (in rosso) presenta una diminuzione della derivata nello stesso range di temperatura, come indicato dal cerchio viola.

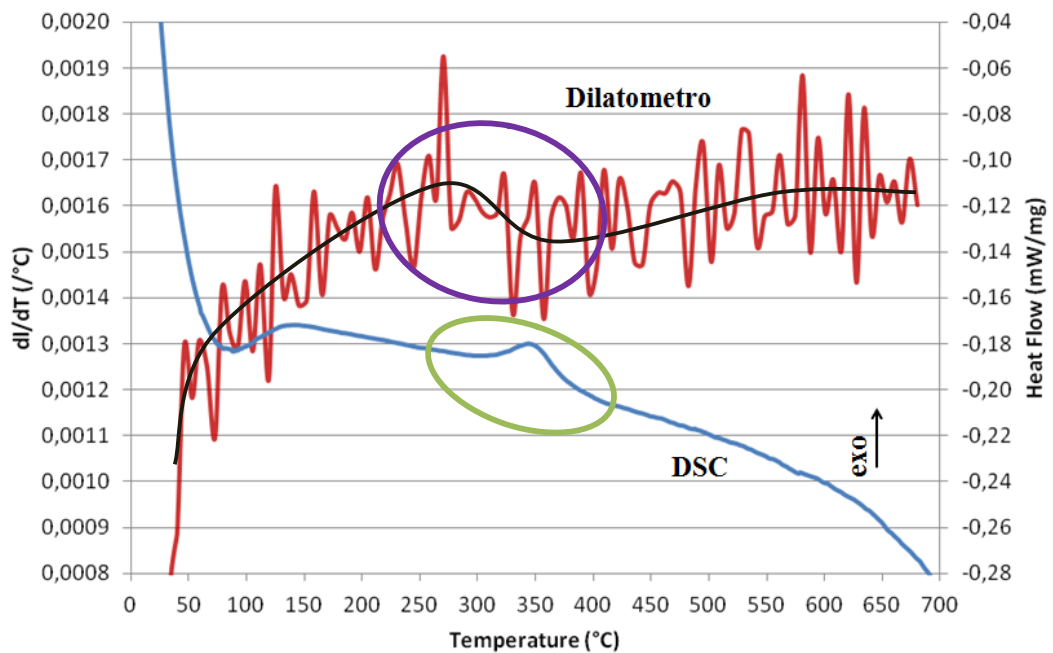


Figura 43: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio B. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato ad alta velocità (300°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare.

Dal momento che la temperatura del picco della curva DSC è confrontabile con quella dell'acciaio A (343°C) e che, come nel caso dell'acciaio A, si ha una diminuzione della derivata della curva dilatometrica, valgono tutte le considerazioni già fatte per l'acciaio A, e possiamo quindi identificare questa trasformazione con la precipitazione di cementite.

5.2.2 Decomposizione del costituente MA durante il riscaldamento da temperatura ambiente (20°C) fino a 680°C

Acciaio A

Il fenomeno della decomposizione del costituente MA (martensite ad alto carbonio ed austenite residua) in ferrite e cementite interessa i campioni inizialmente raffreddati a bassa velocità e successivamente riscaldati fino a 680°C. In Figura 44 abbiamo riportato i dati ottenuti:

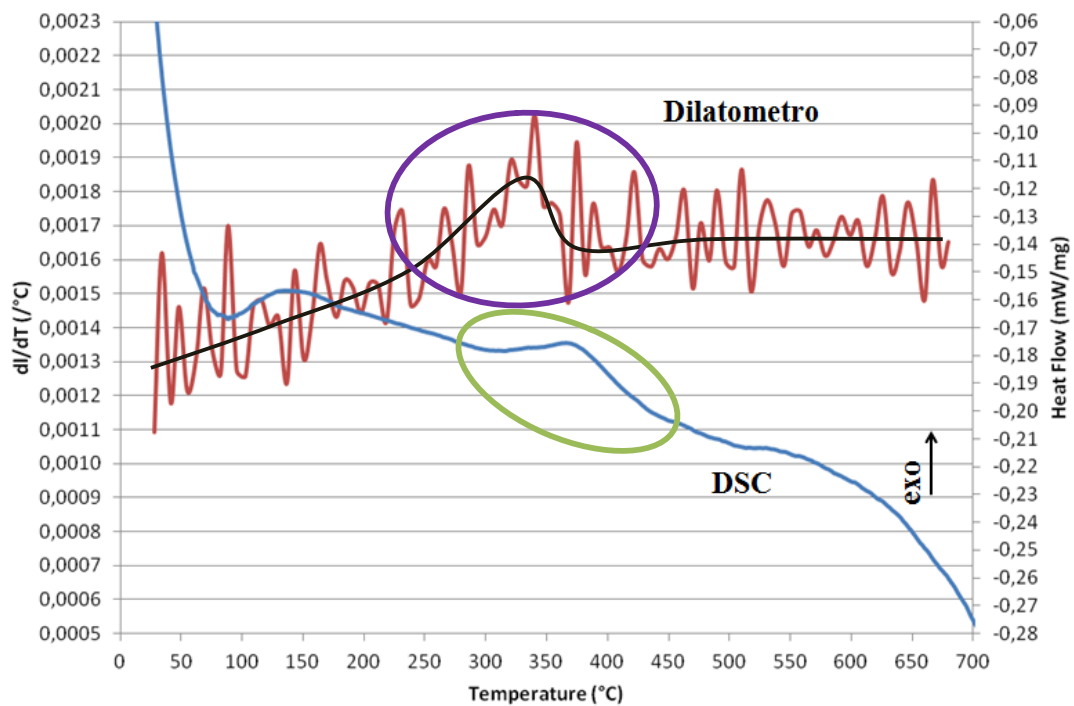


Figura 44: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio A. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato a bassa velocità (10°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare.

Come mostrato in Figura 44, la curva relativa alla DSC mostra un picco esotermico ad una temperatura di 372°C, e la trasformazione inizia a circa 307°C (onset) e finisce a circa 428°C (offset), come indicato dal cerchio verde. Rispetto al picco relativo alla precipitazione della cementite, che avveniva a 343°C, il picco della decomposizione dell'MA avviene a

temperature leggermente superiori (cioè a 372°C), con una differenza di temperatura tra le due trasformazioni pari a circa 29°C.

La corrispondente derivata della curva dilatometrica evidenzia una variazione di pendenza nello stesso intervallo di temperatura (regione evidenziata dal cerchio viola). Rispetto ai risultati disponibili in letteratura (capitolo 3) si nota una differenza: infatti nella curva da noi ottenuta, considerando il tratto relativo alla variazione di pendenza, è assente il tratto a pendenza costante. Questo tratto è stato identificato con la decomposizione dell'austenite residua, in quanto questo fenomeno è accompagnato da un'espansione del provino: nel nostro caso è assente perchè nei nostri provini raffreddati a bassa velocità non si forma austenite residua, bensì MA, e quindi il suo contributo all'espansione del provino è inferiore. Di conseguenza nella derivata della curva dilatometrica si ha una variazione di pendenza simile a quella osservata per la precipitazione di cementite, e quindi identificabile con la diffusione del carbonio, fenomeno responsabile della decomposizione dell'MA.

Per valutare a quali variazioni microstrutturali fosse riconducibile il picco nella curva DSC abbiamo raccolto alcune immagini al SEM ad ingrandimenti diversi utilizzando come segnale gli elettroni secondari, come mostrato nelle immagini seguenti, in cui abbiamo interrotto il ciclo termico prima del picco indicato dalla DSC (a 250°C) e dopo il picco (450°C). Di seguito riportiamo tre immagini rappresentative del provino riscaldato fino a 250°C (Figure 45, 46 e 47):

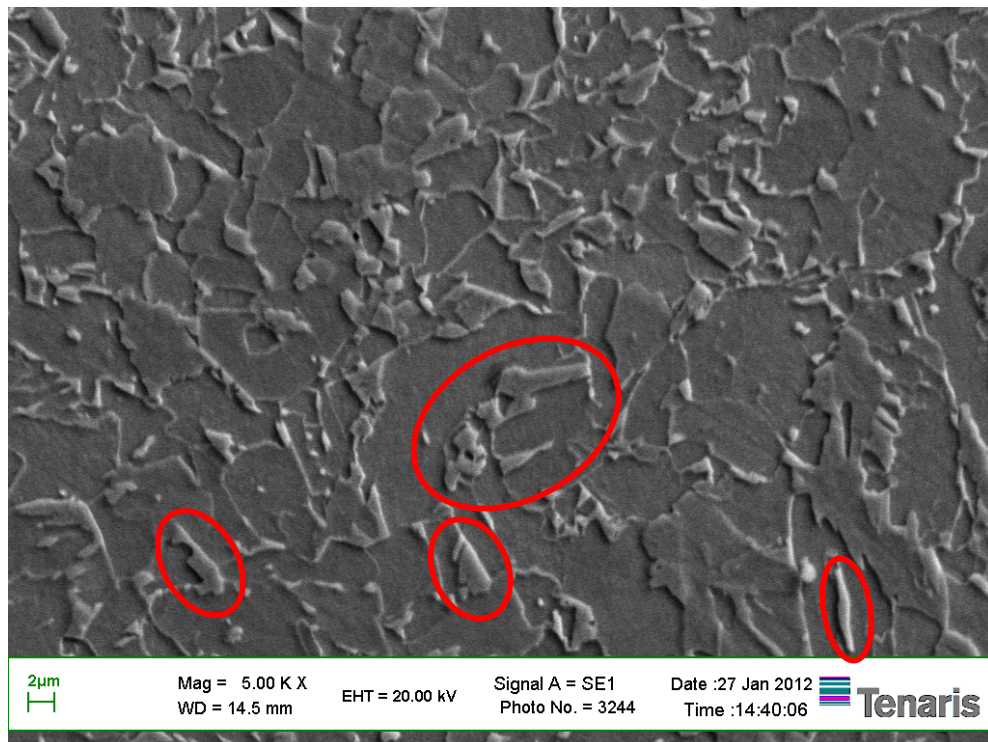


Figura 45: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA.

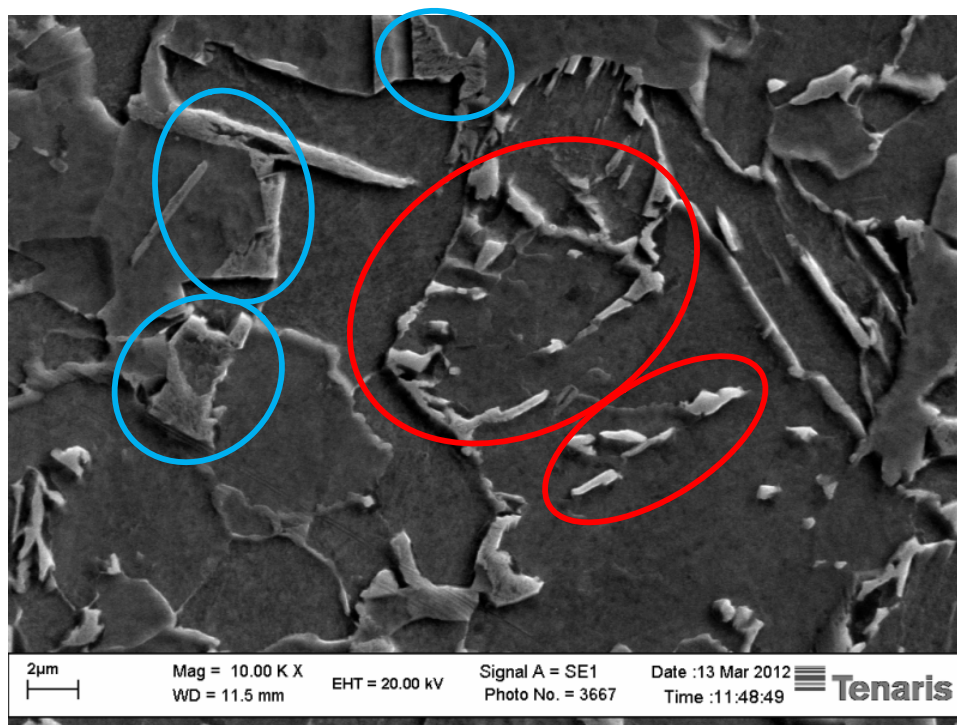


Figura 46: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA non decomposte, mentre in azzurro le regioni che hanno già iniziato a decomporre.

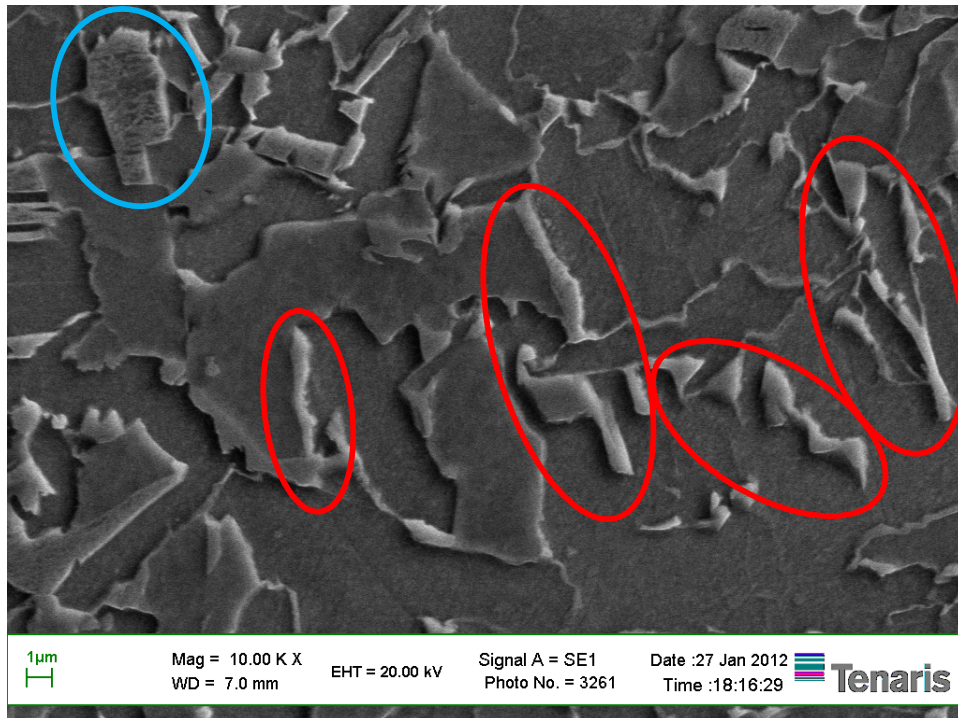


Figura 47: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 250°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo cerchiato in rosso alcuni esempi di isole di MA non decomposte, mentre in azzurro una regione che ha già iniziato a decomporre.

Dalle tre immagini precedenti (Figure 45, 46 e 47), relative ad un ciclo interrotto a 250°C, possiamo notare la presenza di isole di MA (alcune delle quali sono state evidenziate dai cerchi in rosso), all'interno di una matrice prevalentemente ferritica. Queste isole sono presenti in quantità pari a circa il 15%. Nelle isole di MA più piccole in cui il tenore di carbonio è maggiore non vi è alcun segnale di inizio della decomposizione mentre, in quelle più grandi (Figure 46 e 47, regioni cerchiato in azzurro), in cui il tenore di carbonio è inferiore (e pertanto meno stabili) la decomposizione sta iniziando. Dato che la quantità di queste regioni già trasformate è piccola rispetto alla massa del campione, non si ha un segnale apprezzabile nella curva DSC, che infatti a questa temperatura (250°C) conferma che la trasformazione non è ancora avvenuta.

Successivamente abbiamo interrotto il ciclo termico a 450°C, cioè dopo il picco indicato dalla curva DSC, come mostrato nelle seguenti immagini rappresentative del campione (Figure 48, 49 e 50):

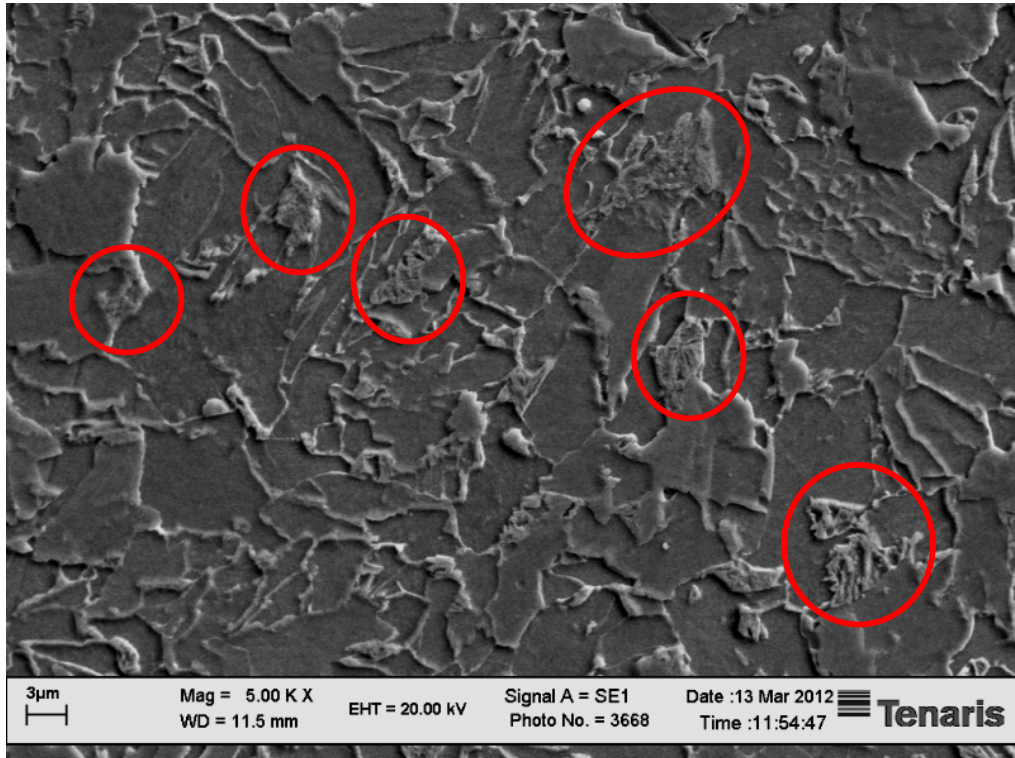


Figura 48: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 5000x. Abbiamo indicato in rosso alcuni esempi di regioni in cui si assiste alla decomposizione delle isole di MA.

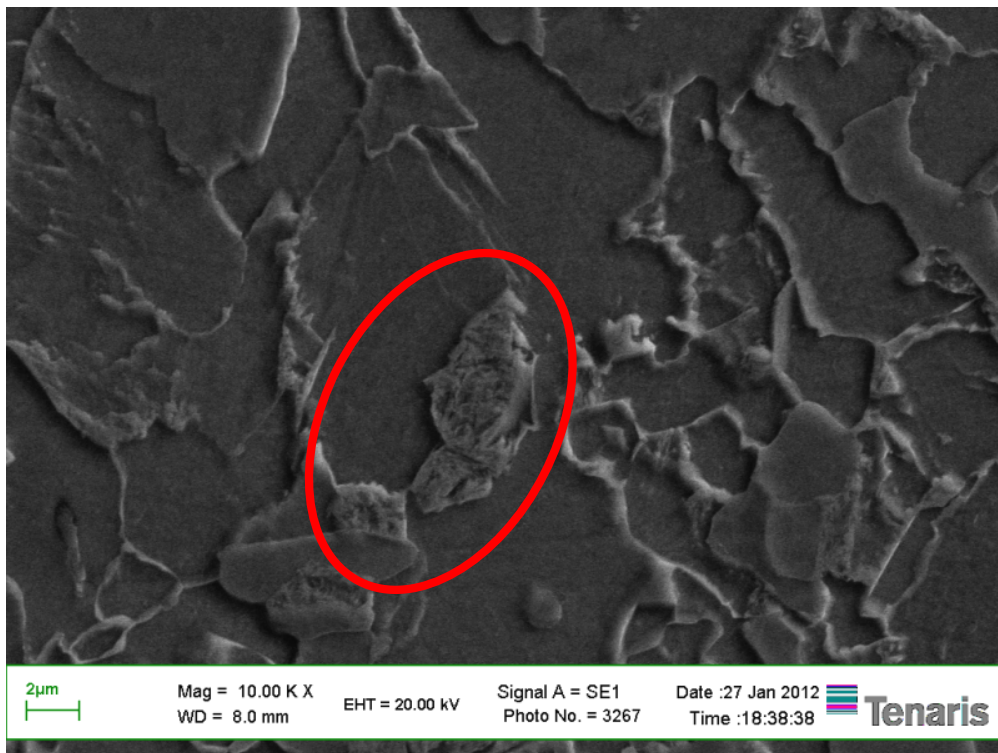


Figura 49: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 10000x. Abbiamo indicato in rosso una regione in cui si assiste alla decomposizione del costituente MA.

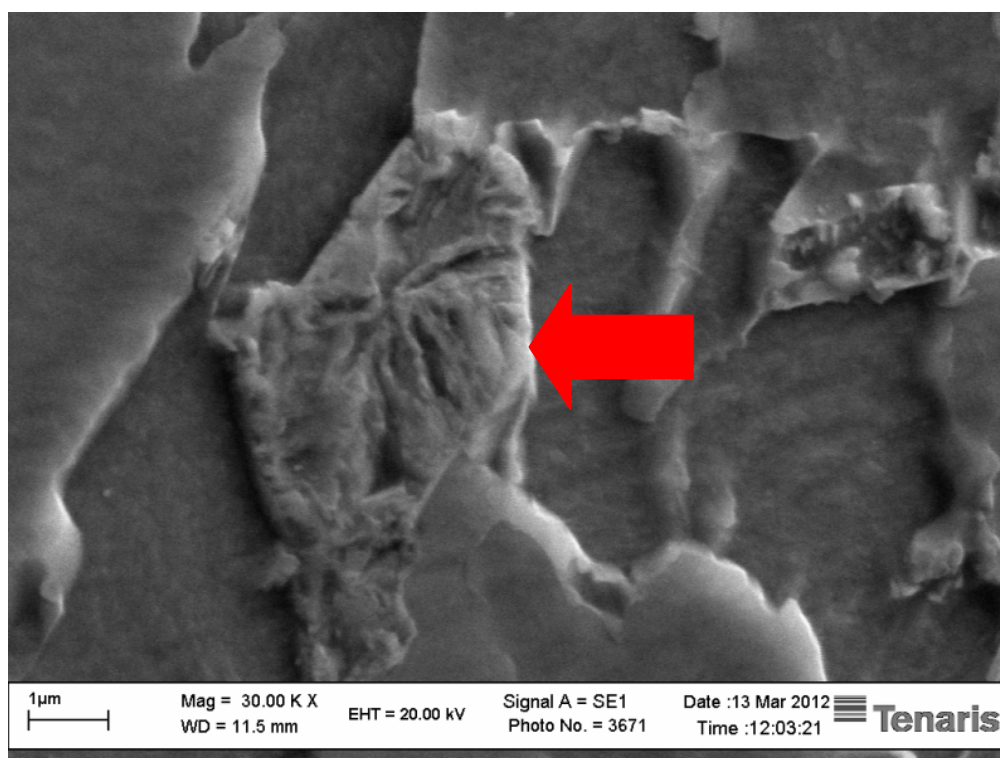


Figura 50: Immagine ottenuta al SEM per l'acciaio A riscaldato fino a 450°C ad una velocità di 0.33°C/s (dopo austenitizzazione e raffreddamento a bassa velocità), ad un ingrandimento di 30000x. Abbiamo indicato in rosso una regione in cui si assiste alla decomposizione del costituente MA.

Come mostrato dalle tre immagini precedenti (Figure 48, 49 e 50), le isole di MA di dimensioni maggiori (indicate in rosso) risultano già completamente trasformate, mentre soltanto quelle molto piccole sono agli inizi della decomposizione. Anche in questo caso le isole più piccole, ancora agli inizi della decomposizione, non danno un segnale apprezzabile nella curva DSC a causa della loro quantità limitata rispetto alla massa del campione, che infatti indica che a questa temperatura la trasformazione è già avvenuta.

Acciaio B

Come mostrato in Figura 51, nella curva DSC è presente un picco esotermico a 362°C e la trasformazione inizia a circa 316°C (onset) e finisce a circa 403°C (offset), come indicato dal cerchio verde. La corrispondente derivata della curva dilatometrica (in rosso) evidenzia una diminuzione della derivata nello stesso intervallo di temperatura (regione evidenziata dal cerchio viola).

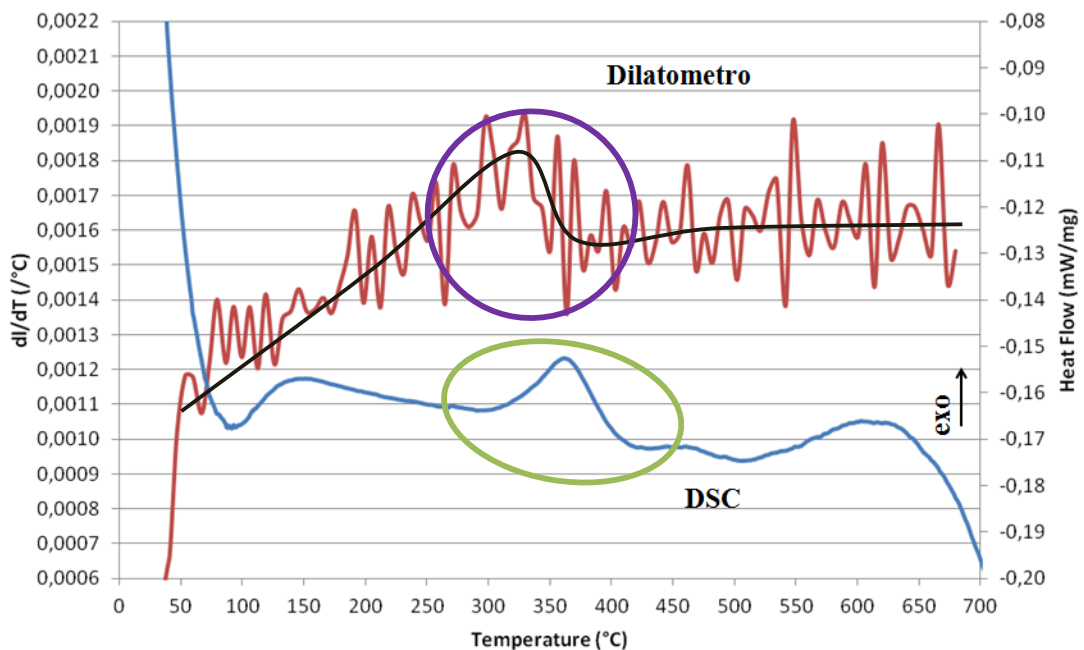


Figura 51: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio B. Il campione è stato austenitizzato, raffreddato a bassa velocità (20°C/s) fino a temperatura ambiente e successivamente riscaldato fino a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con i cerchi viola e verde abbiamo evidenziato le regioni di maggiore interesse, quelle cioè in cui avviene la trasformazione da analizzare.

Dal momento che la temperatura del picco della curva DSC è confrontabile con quella dell'acciaio A (372°C) e che, come nel caso dell'acciaio A, si ha una diminuzione della derivata della curva dilatometrica, valgono tutte le considerazioni già fatte per l'acciaio A, e possiamo quindi identificare questa trasformazione con la decomposizione del costituente MA in ferrite e cementite.

Anche per l'acciaio B si ha una differenza di temperatura tra il picco osservato alla DSC in seguito ad un raffreddamento ad alta velocità rispetto ad un raffreddamento a bassa velocità:

nel primo caso abbiamo osservato il picco a 348°C mentre nel secondo caso a 362°C (14°C di differenza).

Acciaio C

Questo terzo acciaio (caratterizzato da un alto tenore di silicio) contiene una percentuale di austenite residua pari a circa il 18-20%, mentre il restante 80% è costituito da martensite rinvenuta. Per ottenere questa quantità di austenite residua il campione è stato sottoposto ad un ciclo termico di quenching e partitioning (Q&P), come mostrato in Figura 52:

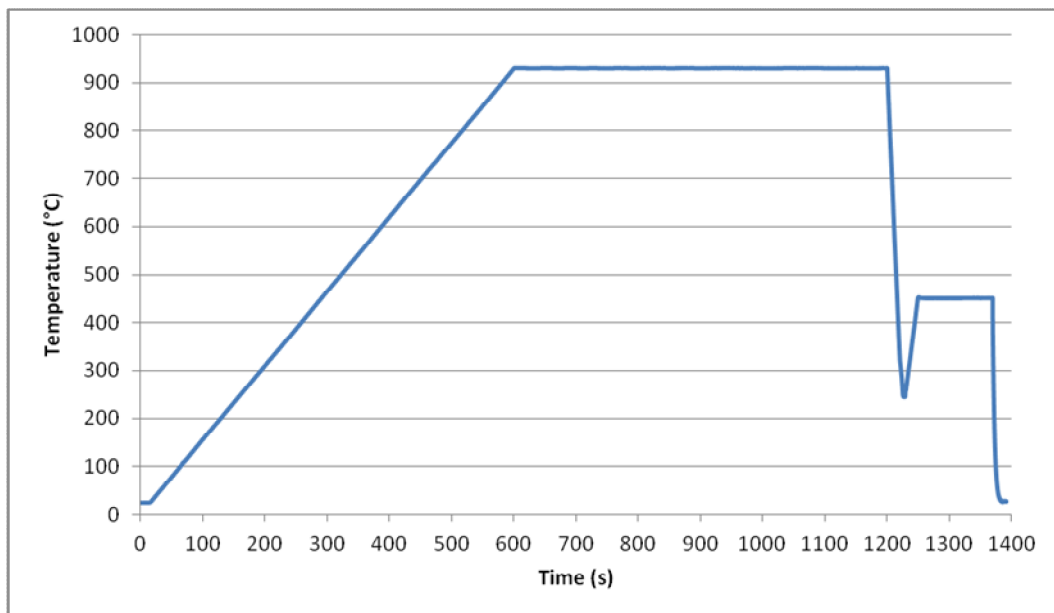


Figura 52: Schematizzazione del ciclo di quenching e partitioning utilizzato per l'Acciaio C.

In particolare, abbiamo evidenziato le diverse fasi del ciclo termico:

1. Austenitizzazione: riscaldamento da temperatura ambiente fino a 930°C di 10 minuti (ad una velocità di 1.55°C/s) e mantenimento a 930°C di 10 minuti;
2. Raffreddamento da 930°C a 245°C ad una velocità di 30°C/s;
3. Riscaldamento da 245°C a 450°C ad una velocità di 10°C/s;
4. Mantenimento a 450°C di 2 minuti;
5. Raffreddamento da 450°C fino a temperatura ambiente.

Dopo aver austenitizzato (920°C) il campione, lo abbiamo raffreddato ad una temperatura (245°C) compresa tra le temperature M_s ed M_f , così da avere una microstruttura prevalentemente martensitica, con isole di austenite residua (Quenching). Successivamente abbiamo riscaldato il campione fino a 450°C e siamo rimasti a questa temperatura il tempo sufficiente per favorire la diffusione del carbonio dalla martensite all'austenite residua, che in questo modo viene arricchita in carbonio (Partitioning). In questa fase la precipitazione dei carburi è impedita dalla presenza di un alto tenore di silicio [14]. Infine abbiamo raffreddato il campione fino a temperatura ambiente.

Successivamente abbiamo effettuato un riscaldamento da temperatura ambiente fino a 720°C ad una velocità di 0.33°C/s per valutare i fenomeni legati alla decomposizione dell'austenite residua.

Rispetto all'MA, che avevamo nei due acciai precedenti (A e B), l'austenite residua è più stabile, quindi ci aspettiamo un picco della curva DSC a temperature più elevate, accompagnato parallelamente da una variazione della derivata della curva dilatometrica nello stesso intervallo di temperature. In Figura 53 abbiamo riportato i dati ottenuti:

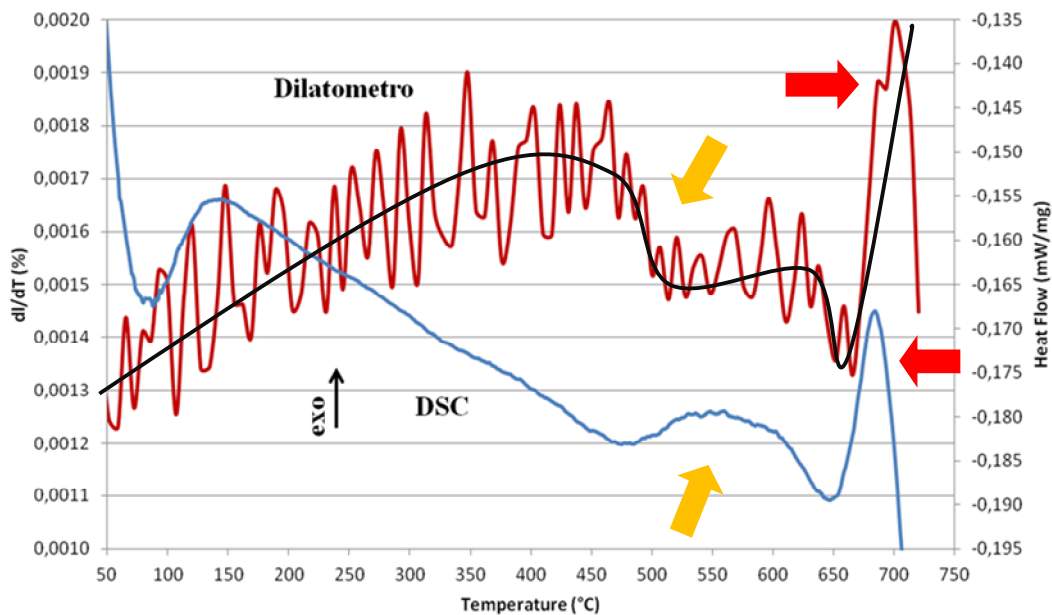


Figura 53: Derivata della curva dilatometrica (curva rossa, asse verticale a sinistra) e flusso termico ottenuto da una prova effettuata alla DSC (curva blu, asse verticale a destra) per l'acciaio C. Il campione è stato sottoposto ad un trattamento di quenching e partitioning (come mostrato in Figura 52) e successivamente riscaldato fino a 720°C ad una velocità di 0.1°C/s per la prova dilatometrica e 0.33°C/s per la prova alla DSC. In nero, sulla derivata della curva dilatometrica, abbiamo aggiunto una linea di tendenza. Con le frecce gialle abbiamo indicato la prima trasformazione mentre con le frecce rosse la seconda.

Come mostrato in Figura 53, nella curva DSC è presente un picco esotermico a 560°C e la trasformazione inizia a circa 497°C (onset) e finisce a circa 638°C (offset), come indicato dal cerchio verde. La corrispondente derivata della curva dilatometrica (in rosso) evidenzia una variazione di pendenza nello stesso intervallo di temperature (regione evidenziata dal cerchio viola). Inoltre nella curva DSC è presente un secondo picco esotermico, più accentuato del precedente, ad una temperatura di 685 °C: questa trasformazione inizia a circa 658°C (onset) e finisce a circa 705°C (offset). La corrispondente derivata della curva dilatometrica mostra un aumento improvviso della pendenza nello stesso intervallo di temperatura.

Possiamo identificare il primo picco esotermico (indicato dalle frecce gialle) con la precipitazione di cementite nell'austenite residua (tratto a pendenza negativa, contrazione del campione), precedentemente arricchita in carbonio grazie al trattamento di quenching e partitioning. Successivamente la precipitazione procede stabilizzando la derivata della curva dilatometrica ad un valore costante. Il secondo picco esotermico (indicato dalle frecce rosse) si riferisce invece alla trasformazione dell'austenite, ora impoverita in carbonio, in ferrite.

5.3 Energie di Attivazione

Per il calcolo delle energie di attivazione dei fenomeni indicati dai picchi delle curve DSC mostrati precedentemente (per gli acciai A e B raffreddati ad alta e bassa velocità) abbiamo utilizzato l'equazione di Kissinger modificata, come riportato in letteratura per lo studio delle trasformazioni allo stato solido di bronzi [15] ed acciai [12]:

$$\ln (\beta / T_{\text{peak}}^2) = - (E / RT_{\text{peak}}) + \text{const}$$

dove T_{peak} è la temperatura (in K) a cui il picco della trasformazione raggiunge il suo massimo; β la velocità di riscaldamento (in K/s); E è l'energia di attivazione per la trasformazione; R è la costante universale dei gas.

Abbiamo scelto velocità di scansione in riscaldamento di 6, 13 e 20 K/min (ovvero $\beta = 0.1$ K/s, 0.22 K/s e 0.33 K/s) e abbiamo ricavato la T_{peak} direttamente dalla curva calorimetrica. La scelta di queste velocità di riscaldamento è stata dettata dal fatto che per velocità superiori a 20 K/min abbiamo incontrato problemi di riproducibilità delle prove. Inoltre abbiamo scelto

una velocità minima di 6 K/min perchè al diminuire della velocità di riscaldamento il picco della trasformazione tende ad allungarsi e quindi risulta sempre più difficile da individuare. Infine abbiamo scelto la velocità intermedia tra le due (13K/min) così da avere tre punti per l'interpolazione.

La scelta di utilizzare la temperatura corrispondente al massimo del picco è dovuta alla necessità di identificare una temperatura esattamente riferibile ad uno stesso tasso di trasformazione. Misurando T_{peak} in funzione delle tre diverse velocità di riscaldamento, abbiamo ricavato il valore dell'energia di attivazione come pendenza della retta in cui $X = 1/R * T_{peak}$ e $Y = \ln(\beta/T_{peak}^2)$.

Nelle Figure 54 e 55 abbiamo riportato i dati ottenuti:

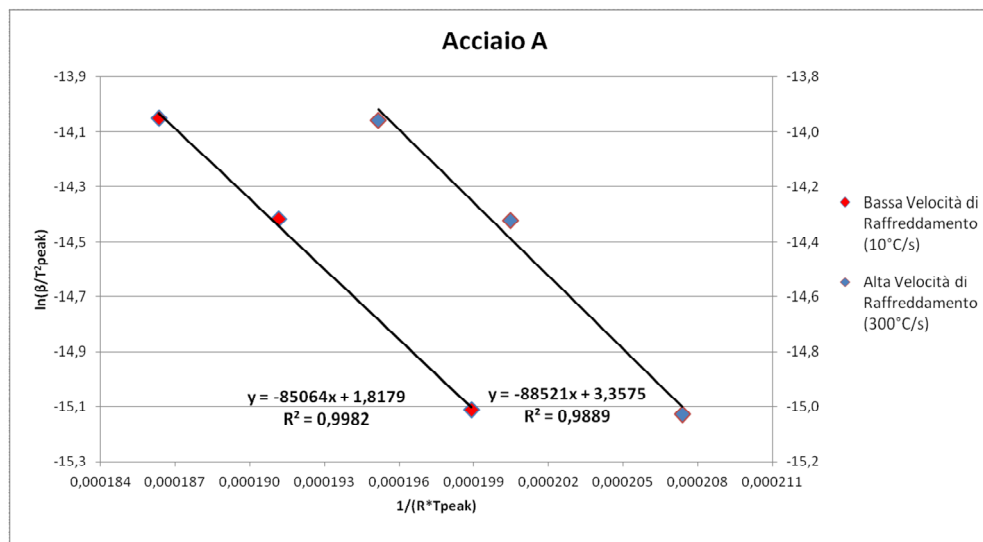


Figura 54: Dati ottenuti in seguito alle prove DSC effettuate sull'acciaio A per il calcolo dell' energia di attivazione delle trasformazioni indicate dai picchi precedentemente mostrati nelle curve DSC. In rosso i dati ottenuti nel caso di raffreddamento al dilatometro a bassa velocità (10°C/s), mentre in blu i dati ottenuti nel caso di un raffreddamento ad alta velocità (300°C/s). In nero abbiamo aggiunto la retta ricavata attraverso un'interpolazione lineare, con la relativa equazione e valore di R².

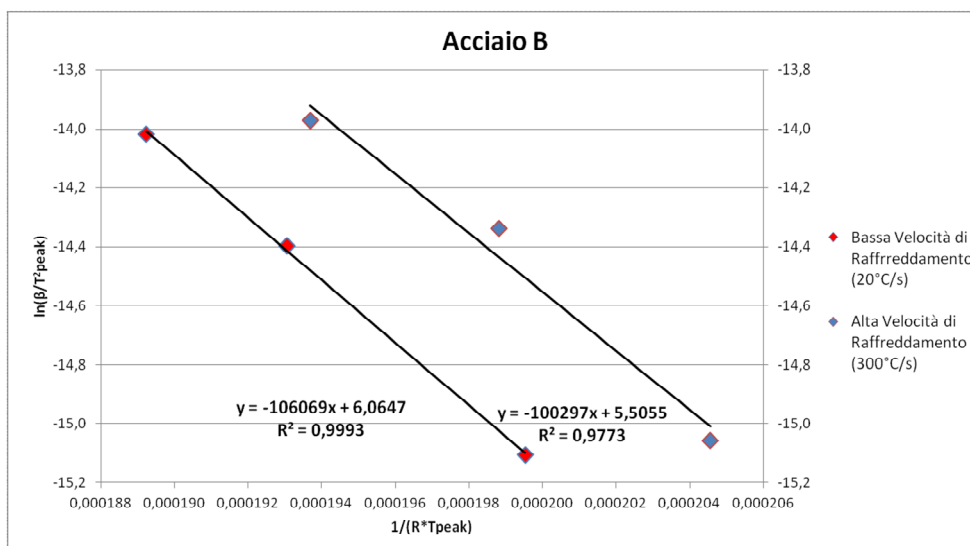


Figura 55: Dati ottenuti in seguito alle prove DSC effettuate sull'acciaio B per il calcolo dell'energia di attivazione delle trasformazioni indicate dai picchi precedentemente mostrati nelle curve DSC. In rosso i dati ottenuti nel caso di raffreddamento al dilatometro a bassa velocità (10°C/s), mentre in blu i dati ottenuti nel caso di un raffreddamento ad alta velocità (300°C/s). In nero abbiamo aggiunto la retta ricavata attraverso un'interpolazione lineare, con la relativa equazione e valore di R².

Come mostrato nelle Figure 54 e 55, per entrambi gli acciai e per entrambe le condizioni di raffreddamento si ha un andamento lineare. Dalla pendenza delle rette (la cui equazione e il cui valore R² sono mostrati nelle Figure 54 e 55) abbiamo calcolato il relativo valore dell'energia di attivazione, che abbiamo riportato per semplicità nella seguente Tabella 7:

	Alta velocità di raffreddamento (300°C/s)	Bassa velocità di raffreddamento (10°C/s – 20°C/s)
Acciaio A	88 KJ/mol	85 KJ/mol
Acciaio B	100 KJ/mol	106 KJ/mol

Tabella 7: Energie di attivazione per gli acciai A e B nelle due condizioni di raffreddamento.

Questi valori di energia di attivazione sono attribuibili alla diffusione del carbonio attraverso il reticolo dei due acciai, che nel caso dei provini raffreddati ad alta velocità porta alla precipitazione di cementite, mentre nel caso dei provini raffreddati a bassa velocità provoca la decomposizione del costituente MA.

Inoltre, le energie di attivazione risultano essere indipendenti dal trattamento effettuato (alta - bassa velocità di raffreddamento), mentre invece si ha una variazione di circa 20 KJ/mol tra l'acciaio A e l'acciaio B. Questa differenza può essere attribuita alla diversa composizione chimica dei due acciai considerati (nell'acciaio B parte del Mn è stato sostituito dal Mo).

5.4 Confronto delle temperature alle quali si osservano i fenomeni di precipitazione di cementite e di decomposizione del costituente MA

In Tabella 8 sono state confrontate le temperature alle quali avvengono i fenomeni di precipitazione di cementite e di decomposizione del costituente MA per i due acciai A e B:

Tecnica	Acciaio	Precipitazione di cementite	Decomposizione del costituente MA
Dilatometria	Acciaio A	250°C ÷ 350°C	300°C ÷ 350°C
	Acciaio B		
Calorimetria	Acciaio A	300°C ÷ 400°C	300°C ÷ 400°C
	Acciaio B		

Tabella 8: Confronto tra le temperature alle quali si osservano i fenomeni di precipitazione di cementite e di decomposizione del costituente MA per i due acciai A e B utilizzando tecniche dilatometriche e calorimetriche.

Come mostrato in Tabella 8, l'intervallo di temperatura in corrispondenza del quale avvengono i due fenomeni osservati utilizzando le due tecniche di dilatometria e calorimetria è confrontabile. Inoltre è possibile notare che le due trasformazioni avvengono all'incirca nello stesso intervallo di temperatura.

5.5 Studio della ricristallizzazione al rinvenimento

5.5.1 Mantenimento di 120 minuti a 680°C

In seguito al riscaldamento da temperatura ambiente fino a 680°C abbiamo effettuato un mantenimento (di durata variabile) per studiare il fenomeno della ricristallizzazione ed il suo tempo di incubazione.

Per studiare la ricristallizzazione abbiamo utilizzato la dilatometria, la microscopia ottica (metallografia) e le prove di durezza. In quest'ambito infatti non è stato possibile utilizzare la DSC perchè il picco esotermico relativo alla ricristallizzazione non è chiaramente distinguibile dalla curva ottenuta (vedi Appendice 2).

In Figura 56 sono mostrate le curve dilatometriche ottenute per un mantenimento di 120 minuti (variazione in lunghezza $\Delta l/l_0$ in funzione del tempo) :

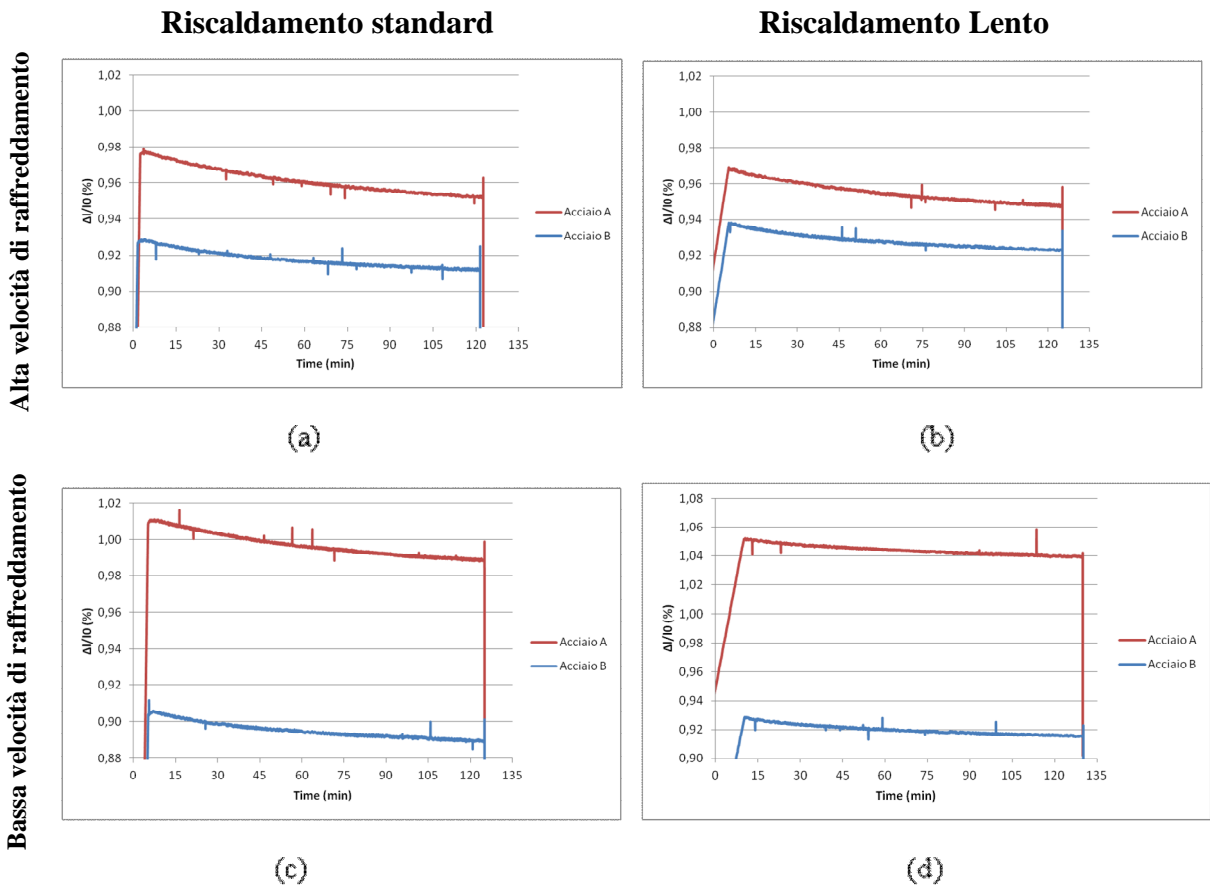


Figura 56: Curve dilatometriche, in rosso dell'acciaio A mentre in blu dell'acciaio B, relative al tratto di mantenimento a 680°C di 120 minuti, ottenute dopo austenitizzazione e: (a) raffreddamento ad alta velocità e riscaldamento standard fino a 680°C. (b) raffreddamento ad alta velocità e riscaldamento lento fino a 680°C. (c) raffreddamento a bassa velocità e riscaldamento standard fino a 680°C. (d) raffreddamento a bassa velocità e riscaldamento lento fino a 680°C.

Come si nota dalla Figura 56, per quanto riguarda i provini raffreddati ad alta velocità (Figura 56 a e b), con il procedere del mantenimento si ha una contrazione del campione, il che indica l'avanzamento del rinvenimento: questo comportamento è in linea con quanto riportato in letteratura (capitolo 3).

Invece, considerando i due provini raffreddati a bassa velocità (Figura 56 c e d), rispetto ai dati disponibili in letteratura (capitolo 3), non si ha un'espansione dovuta alla decomposizione del costituente MA. Probabilmente tutta l'MA formatasi in seguito al raffreddamento si è decomposta durante il riscaldamento da 20°C a 680°C precedente al tratto di mantenimento a

680°C. Infine, le quattro curve relative all'acciaio A si trovano sistematicamente a valori di $\Delta l/l_0$ maggiori rispetto a quelle dell'acciaio B.

Di seguito vengono mostrate le micrografie ottenute al termine del mantenimento a 680°C per 120 minuti dei campioni precedentemente raffreddati ad alta velocità (Figura 57):

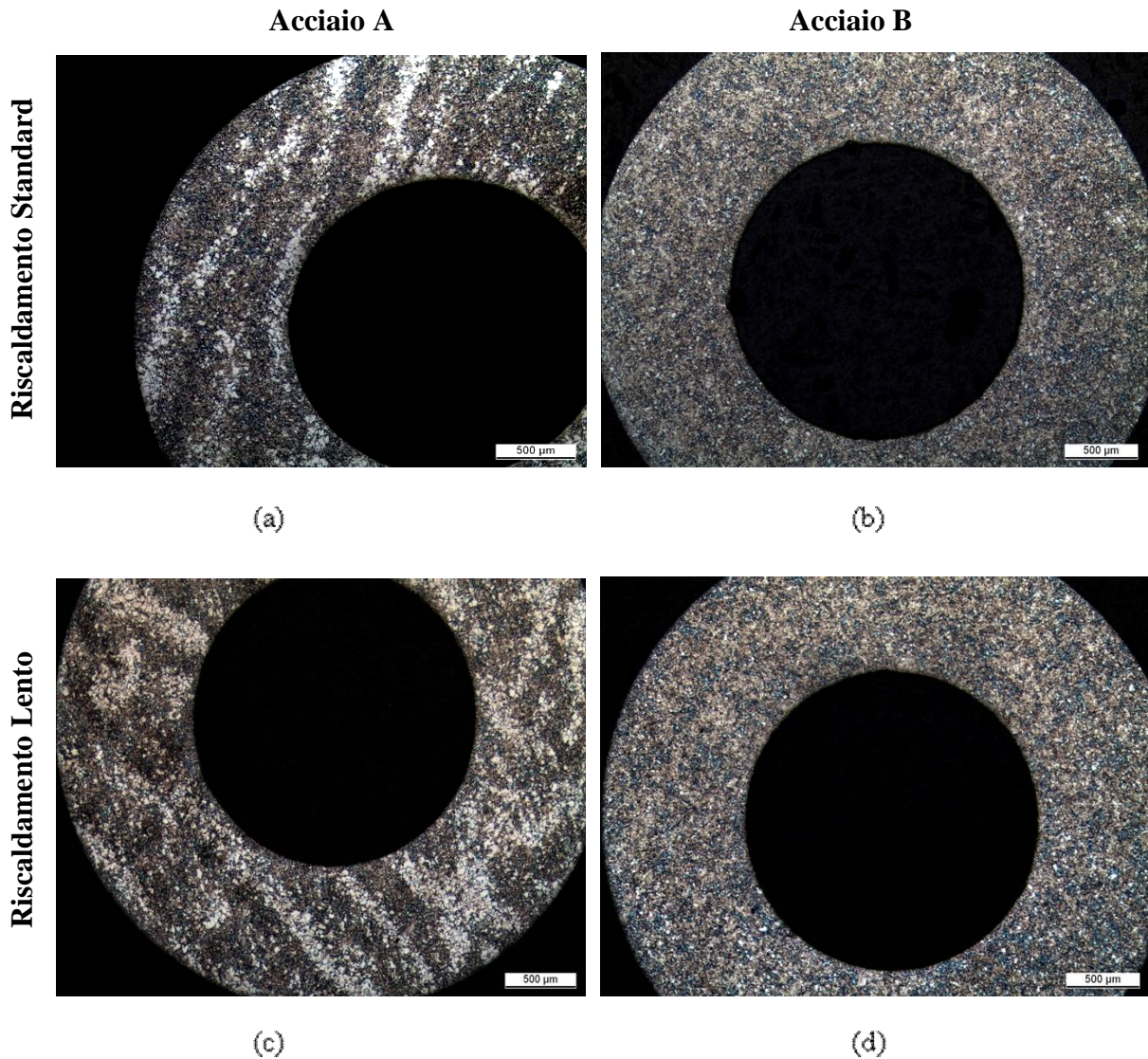


Figura 57: Confronto delle micrografie ottenute al microscopio ottico a 25x tra l'acciaio A e l'acciaio B. (a) e (b): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (c) e (d): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti.

Si può notare che sia con un riscaldamento da 20°C a 680°C di 10 minuti (Figura 57 a e b) che con un riscaldamento da 20°C a 680°C di 110 minuti (Figura 57 c e d) l'acciaio A ricristallizza parzialmente mentre l'acciaio B non ricristallizza. Per l'acciaio A le regioni

ricristallizzate con grani di ferrite grossolani appaiono chiare mentre la matrice non ricristallizzata appare scura a basso ingrandimento.

In Figura 58 si riportano alcune immagini ad alto ingrandimento (500x):

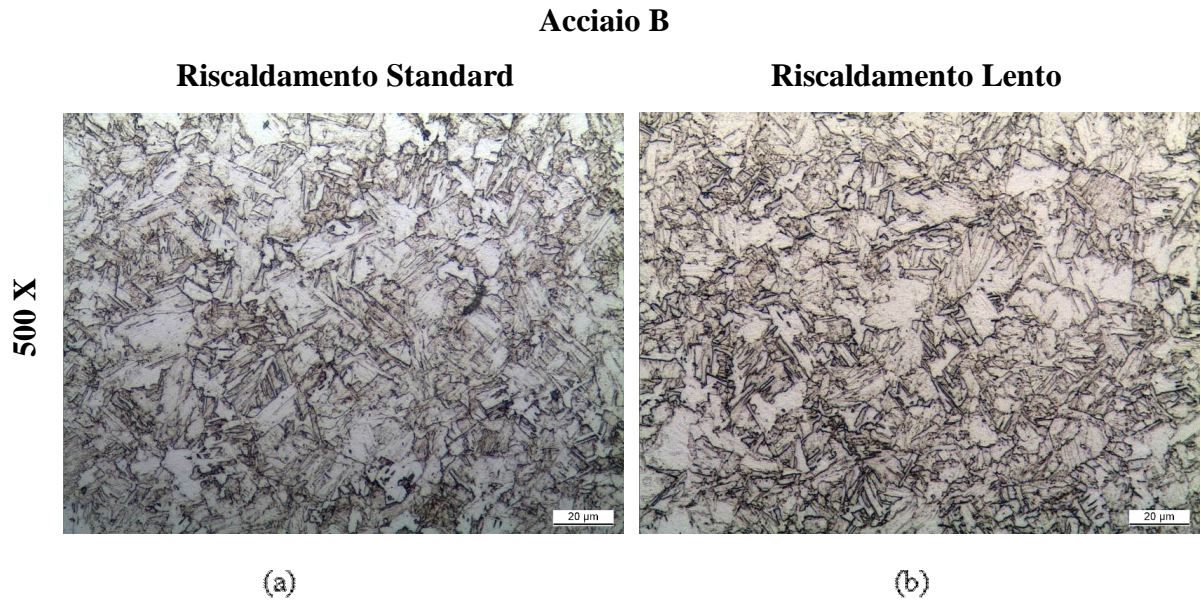


Figura 58: Micrografie ottenute al microscopio ottico (500x) dell'acciaio B. (a) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (b) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti.

Come già anticipato, l'acciaio B non ricristallizza in nessuna delle due condizioni di riscaldamento: in Figura 58 è infatti possibile osservare una microstruttura mista di bainite e martensite rinvenuta, con l'assenza di grani di ferrite grossolani tipici di una microstruttura ricristallizzata.

Al contrario l'acciaio A ricristallizza in entrambe le condizioni di riscaldamento, come mostrato in Figura 59, dove è possibile osservare parte della microstruttura ricristallizzata (regioni chiare costituite da grani grossolani di ferrite) e parte non ricristallizzata (regioni miste di bainite e martensite rinvenute):

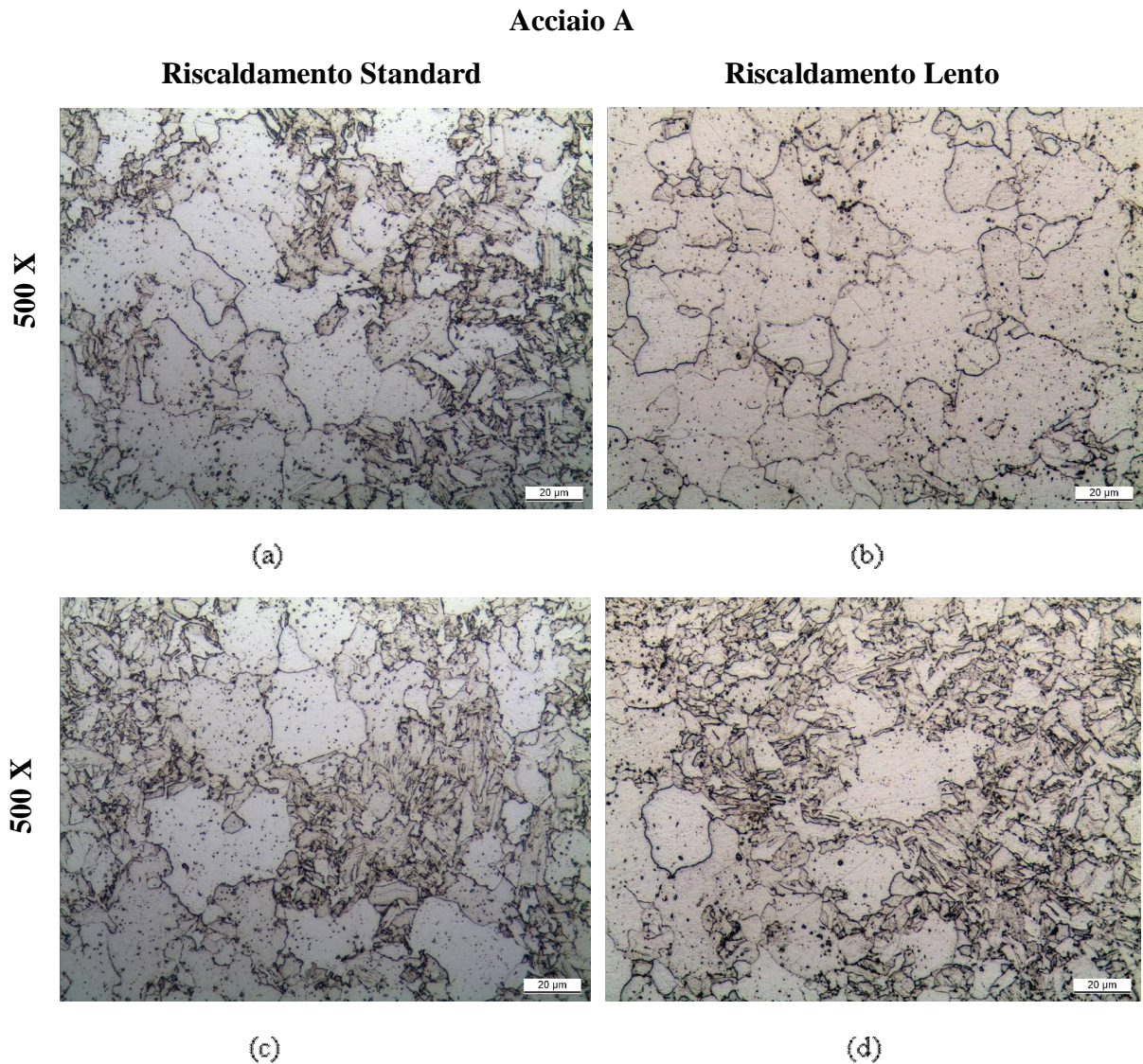


Figura 59: Micrografie ottenute al microscopio ottico (500x) dell'acciaio A. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti. (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti.

Inoltre la durata del riscaldamento che precede il tratto di mantenimento influenza l'avanzamento della ricristallizzazione, come mostrato in Figura 60 per l'acciaio A:

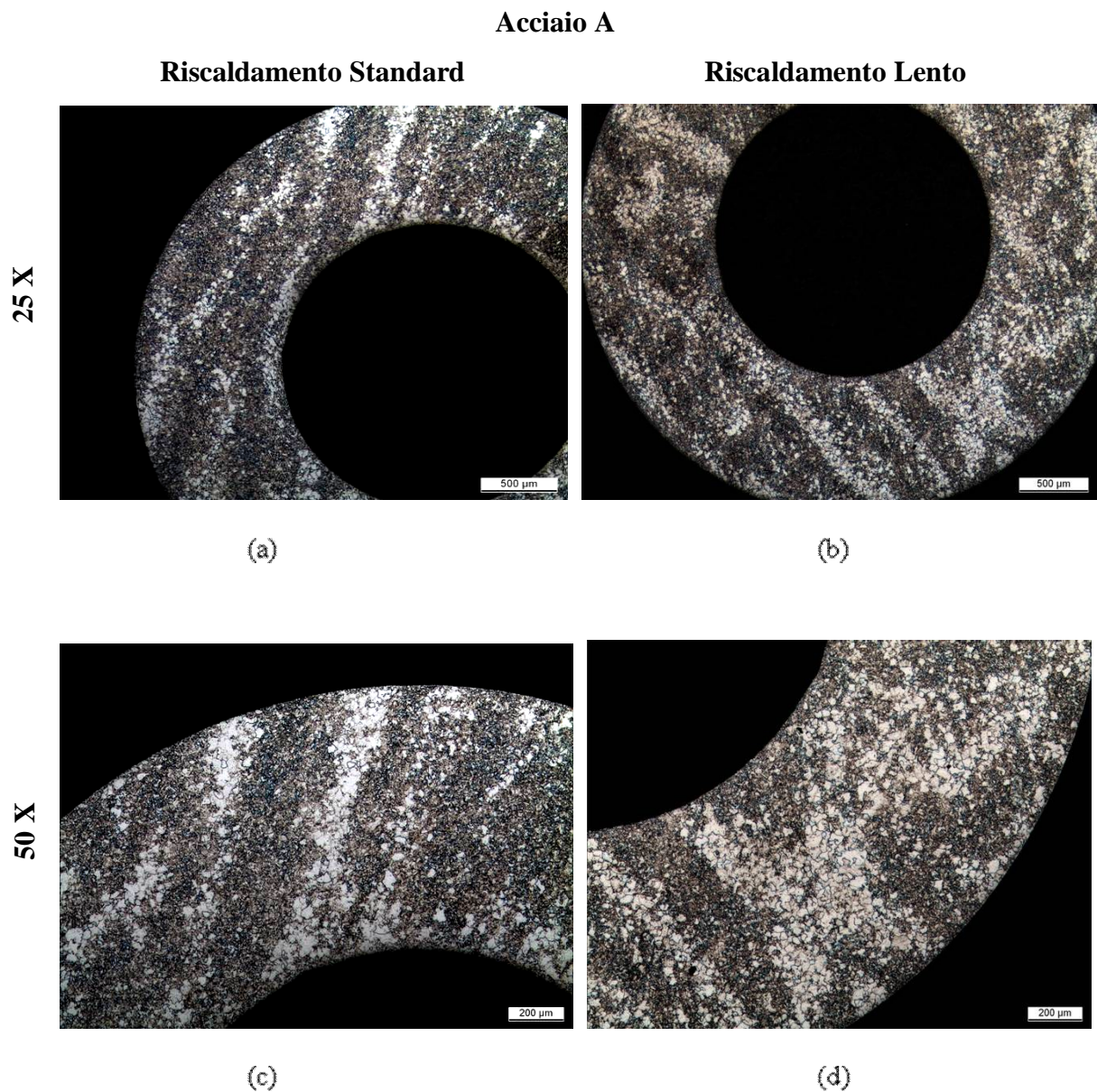


Figura 60: Confronto delle microstrutture dell'acciaio A: effetto della durata del riscaldamento precedente al tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x).

In Figura 60 abbiamo evidenziato come nel caso di un riscaldamento lento, della durata di 110 minuti, vi sia una frazione di materiale ricristallizzato maggiore rispetto ad un riscaldamento più breve della durata di 10 minuti.

5.5.2 Mantenimento lungo (330 minuti e 230 minuti) a 680°C

Per l'acciaio A, che a 680°C presenta il fenomeno della ricristallizzazione, si è aumentato il tempo di mantenimento per arrivare a condizioni più vicine a quella di equilibrio. In particolare:

- Nel caso di riscaldamento della durata di 10 minuti: tempo di mantenimento di **330 minuti**;
- Nel caso di riscaldamento della durata di 110 minuti: tempo di mantenimento di **230 minuti**.

Abbiamo calcolato questi tempi in base alla frazione di materiale ricristallizzato dopo 120 minuti di mantenimento a 680°C in modo da sviluppare una microstruttura pressochè completamente ricristallizzata.

Le curve dilatometriche ($\Delta l/l_0$ in funzione del tempo) relative a queste due nuove prove sono riportate in Figura 61:

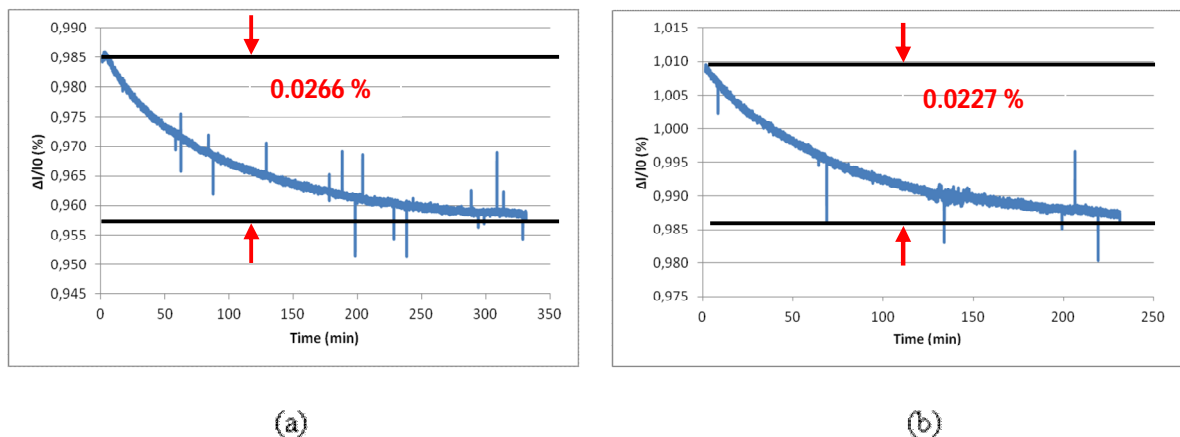


Figura 61: Curve dilatometriche dell'acciaio A relative al tratto di mantenimento: (a) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento per 330 minuti. (b) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento per 230 minuti. In rosso abbiamo indicato la variazione $\Delta l/l_0$ (%) tra l'inizio e la fine del tratto di mantenimento.

Come mostrato in Figura 61, si ha una contrazione maggiore rispetto al caso di un mantenimento di 120 minuti, dovuto appunto ad un tempo maggiore a disposizione del materiale per rinvenire e/o ricristallizzare (vedi Tabella 9).

Nel dettaglio, i valori di contrazione $\Delta l/l_0$ sono stati riportati in Tabella 9:

Prova (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità)	$\Delta l/l_0$ (%)
Riscaldamento da 20°C a 680°C in 10 minuti, mantenimento a 680°C di 120 minuti	0.0234
Riscaldamento da 20°C a 680°C in 110 minuti, mantenimento a 680°C di 120 minuti	0.0220
Riscaldamento da 20°C a 680°C in 10 minuti, mantenimento a 680°C di 330 minuti	0.0266
Riscaldamento da 20°C a 680°C in 110 minuti, mantenimento a 680°C di 230 minuti	0.0227

Tabella 9: Riepilogo delle prove effettuate sull'acciaio A con i relativi valori di deformazione $\Delta l/l_0$ (%).

I valori di $\Delta l/l_0$ che abbiamo ottenuto per un rinvenimento lungo (330 minuti e 230 minuti) sono stati confrontati con il valore teorico calcolato con la seguente equazione [5]:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \left[\frac{(2V_\alpha a_\alpha^3 + \frac{1}{3}V_\theta a_\theta b_\theta c_\theta) - 2V_{\alpha'} a_{\alpha'}^2 c_{\alpha'}}{2V_{\alpha'} a_{\alpha'}^2 c_{\alpha'}} \right]$$

dove:

V_α = Volume di ferrite ottenuta in seguito al rinvenimento (all'equilibrio)

V_θ = Volume di cementite ottenuta in seguito al rinvenimento (all'equilibrio)

$V_{\alpha'}$ = Volume di martensite iniziale

$a_\theta, b_\theta, c_\theta$ = Parametri reticolari della cementite

a_α = Parametro reticolare della ferrite

$a_{\alpha'}, c_{\alpha'}$ = Parametri reticolari della martensite

$a_{\alpha'} = a_\alpha + 0,00124 * [\%C]$: parametro reticolare della martensite

$c_{\alpha'} = a_\alpha + 0,0115 * [\%C]$: parametro reticolare della martensite

Inoltre a_θ , b_θ , c_θ sono stati calcolati utilizzando le seguenti equazioni [5]:

$$\begin{aligned}
 a_\theta &= 4.5165[1 + \{6.0 \times 10^{-6} + 3.0 \times 10^{-9}(T - 273) + \\
 &\quad 1.0 \times 10^{-11}(T - 273)^2\}(T - 298)] \quad \text{Å} \\
 b_\theta &= 5.0837[1 + \{6.0 \times 10^{-6} + 3.0 \times 10^{-9}(T - 273) + \\
 &\quad 1.0 \times 10^{-11}(T - 273)^2\}(T - 298)] \quad \text{Å} \\
 c_\theta &= 6.7475[1 + \{6.0 \times 10^{-6} + 3.0 \times 10^{-9}(T - 273) + \\
 &\quad 1.0 \times 10^{-11}(T - 273)^2\}(T - 298)] \quad \text{Å}
 \end{aligned}$$

Questa formula permette di calcolare il valore della deformazione $\Delta l/l_0$ all'equilibrio, considerando come dati di input, oltre ai parametri reticolari dei costituenti della microstruttura (martensite, ferrite e cementite), anche il volume di martensite iniziale $V_{\alpha'}$ (pari ad 1, struttura iniziale completamente martensitica), il volume di ferrite ottenuta in seguito al rinvenimento (V_α) e il volume di cementite ottenuta in seguito al rinvenimento (V_θ). Abbiamo calcolato questi ultimi due volumi (V_α e V_θ) utilizzando un software commerciale (JMAT-PRO) in grado di prevedere l'andamento della precipitazione nel tempo.

La microstruttura dei nostri due acciai non è completamente martensitica, ma costituita da un misto di bainite e martensite: abbiamo ipotizzato di essere nella situazione di una struttura costituita dal 100% di martensite per poter confrontare il valore di deformazione $\Delta l/l_0$ misurato con il valore calcolato.

Nelle Tabelle 10, 11 e 12 abbiamo riportato i dati utilizzati per il calcolo:

Ferrite (α)		Cementite (θ)	
a_α	2,8698	a_θ	4,5529
		b_θ	5,1247
		c_θ	6,8019

Tabella 10: Valori del parametro reticolare della ferrite (a_α) e della cementite (a_θ , b_θ , c_θ) utilizzati per il calcolo.

$V_{\alpha'}$	V_α	V_θ
1	0,9885	0,0115

Tabella 11: Valori del volume iniziale di martensite ($V_{\alpha'}$), del volume di ferrite trasformata (V_α) e del volume di cementite trasformata (V_θ) utilizzati per il calcolo.

ACCIAIO A		
$a_{\alpha'}$ [Å]	$c_{\alpha'}$ [Å]	$\Delta l/l_0$ (%) Teorico
2,8698	2,8706	0,0345

Tabella 12: Valori dei parametri reticolari della martensite ($a_{\alpha'}$, $c_{\alpha'}$) utilizzati per il calcolo. Valore $\Delta l/l_0$ teorico calcolato.

In Tabella 13 abbiamo riportato un confronto tra il valore ottenuto sperimentalmente e il valore calcolato con l'equazione teorica:

ACCIAIO A		
	Prova 1	Prova 2
$\Delta l/l_0$ (%) Sperimentale	0,0266	0,0227
$\Delta l/l_0$ (%) Teorico	0,0345	0,0345
Differenza	-0,0079	-0,0118

Tabella 13: Confronto tra valore sperimentale e valore teorico di $\Delta l/l_0$ per le due prove effettuate.

dove: **Prova 1:** Alta velocità di raffreddamento – **Riscaldamento standard (10 minuti)** – **Mantenimento di 330 minuti**

Prova 2: Alta velocità di raffreddamento – **Riscaldamento lento (110 minuti)** – **Mantenimento di 230 minuti**

I due valori sono confrontabili per entrambe le Prove (1 e 2), il che indica che l'ipotesi iniziale di considerare i nostri provini come costituiti da una microstruttura completamente martensitica è valida e che quindi la martensite svolge un ruolo dominante (rispetto alla bainite) nella contrazione dei provini osservata nelle prove dilatometriche.

Infine riportiamo per completezza le micrografie di queste ultime due prove caratterizzate da un mantenimento lungo, per confrontarle con quelle precedenti relative ad un mantenimento di 120 minuti (Figure 62 e 63):

Acciaio A - Riscaldamento Standard

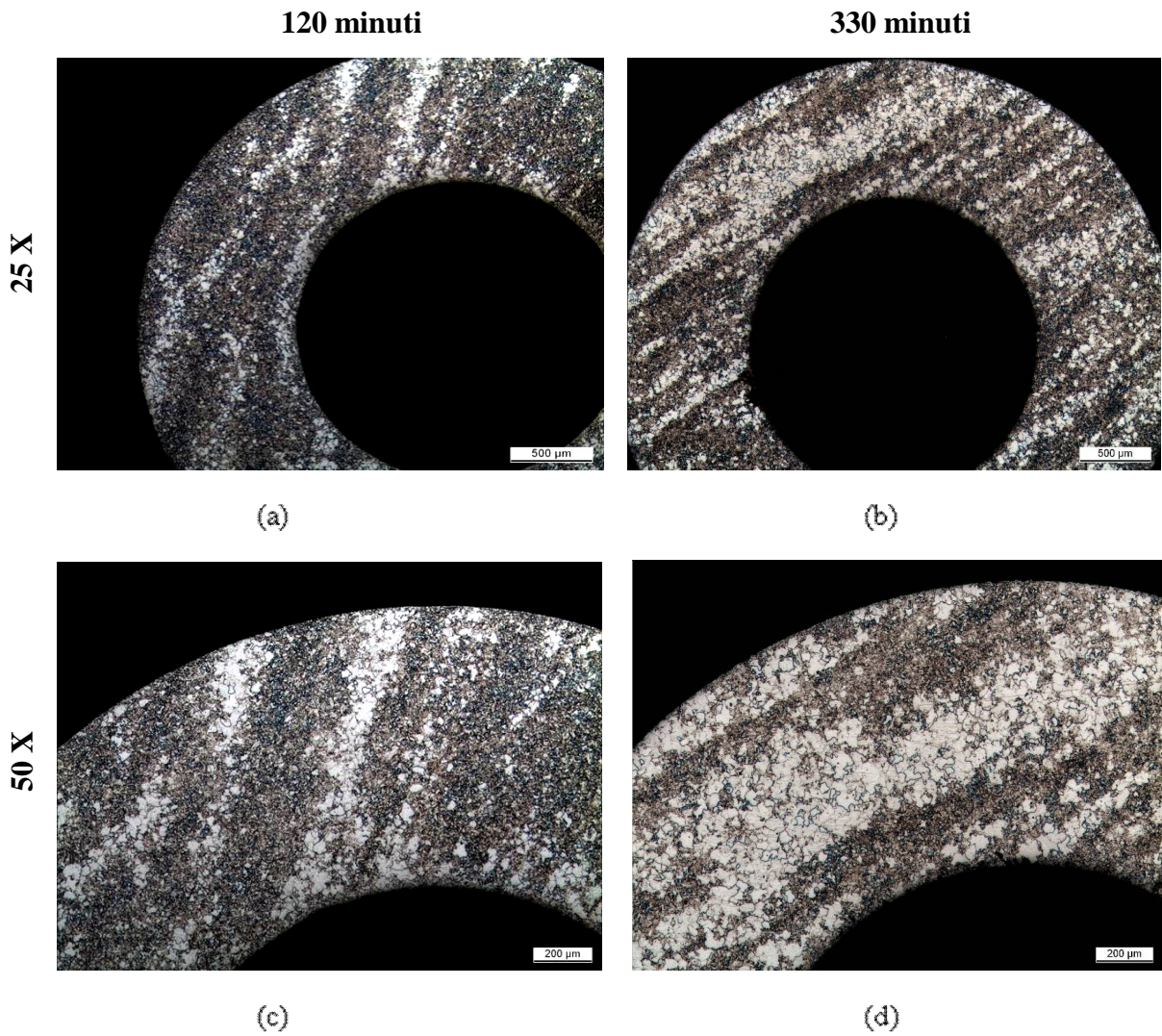


Figura 62: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico sull'effetto della durata del tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 330 minuti (rispettivamente a 25x e 50x).

Acciaio A - Riscaldamento Lento

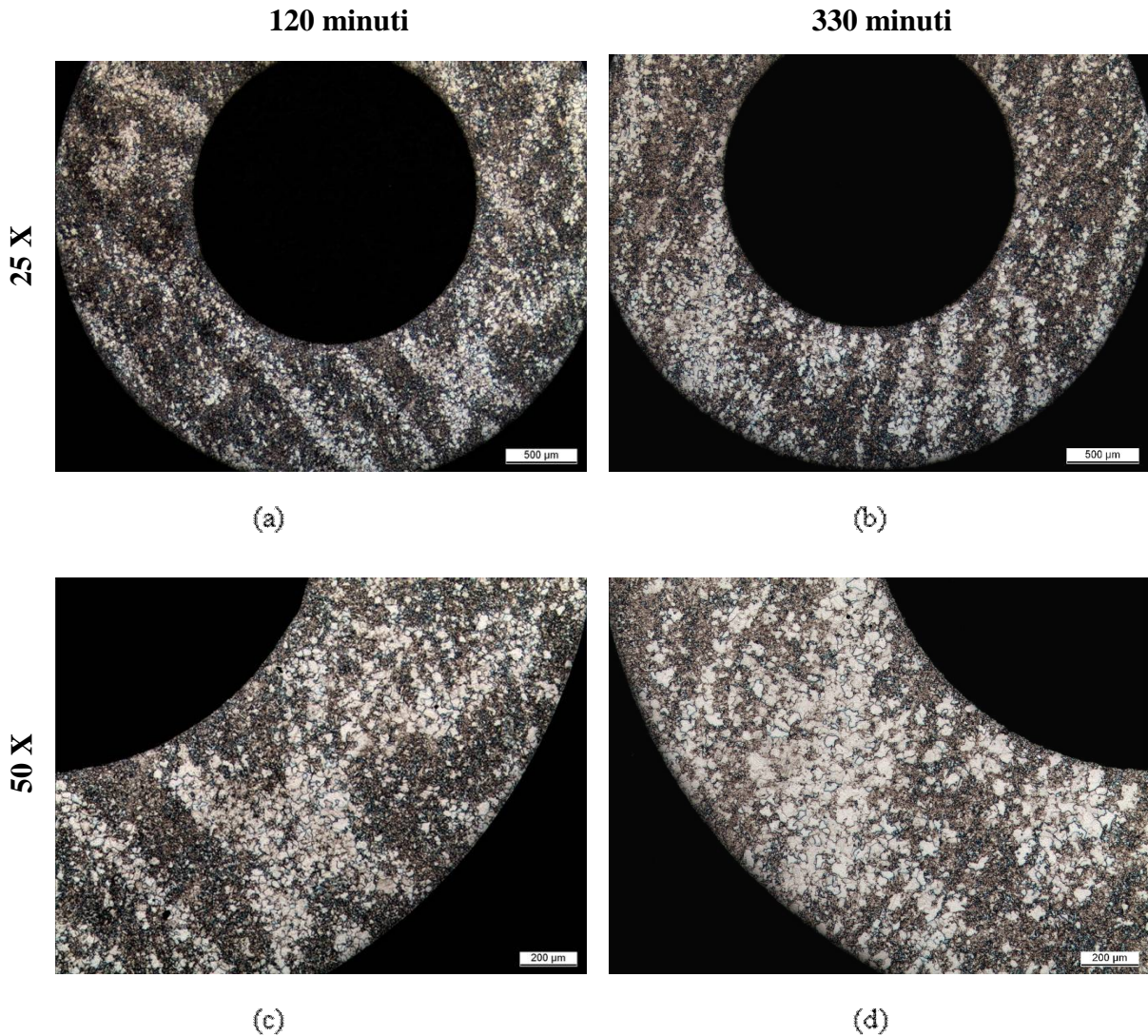


Figura 63: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico sull'effetto della durata del tratto di mantenimento a 680°C sulla ricristallizzazione. (a) e (c) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 120 minuti (rispettivamente a 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 230 minuti (rispettivamente a 25x e 50x).

Dalle Figure 62 e 63 si nota che all'aumentare del tempo di rinvenimento vi sia una frazione di materiale ricristallizzato maggiore, come già esposto in precedenza. Questo comportamento è più evidente soprattutto in corrispondenza di un riscaldamento della durata di 10 minuti precedente al mantenimento a 680°C (Figura 62).

Per quanto riguarda invece un riscaldamento lento di 110 minuti, dalla Figura 63 non si nota in modo così evidente un aumento della frazione di materiale ricristallizzato all'aumentare del tempo di mantenimento: questo diverso comportamento può essere spiegato dal fatto che con

un mantenimento di 120 minuti il materiale si trova già in condizioni vicine all'equilibrio, ovvero che la ricristallizzazione ha ormai perso la sua driving force.

5.5.3 Mantenimento a 680°C interrotto a tempi diversi

Per valutare il momento in cui viene innescata la ricristallizzazione, abbiamo effettuato una serie di prove relative all'acciaio A (l'unico che ha mostrato una propensione alla ricristallizzazione) austenitizzato e raffreddato ad alta velocità, con un mantenimento di durata variabile. Nella Tabella 14 è stato riportato il dettaglio di tutte le prove:

Velocità di riscaldamento (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità)	Tempo di riscaldamento da 20°C a 680°C	Tempo di mantenimento a 680°C
1.1°C/s (riscaldamento standard)	10 minuti	15 minuti
	10 minuti	22 minuti
	10 minuti	30 minuti
	10 minuti	60 minuti
0.1 °C/s (riscaldamento lento)	55 minuti (ovvero a 330°C)	Nessuno
	110 minuti (ovvero a 680°C)	Nessuno
	110 minuti	22 minuti

Tabella 14: Prove effettuate sull'acciaio A per valutare l'istante di innesco della ricristallizzazione e la sua evoluzione nel tempo.

Dalle prove effettuate abbiamo osservato che nel caso di riscaldamento di 10 minuti la ricristallizzazione viene innescata dopo un tempo di mantenimento a 680°C pari a circa 22 minuti.

A conferma di ciò riportiamo le micrografie relative ad un mantenimento di 22 minuti e di 30 minuti (Figura 64):

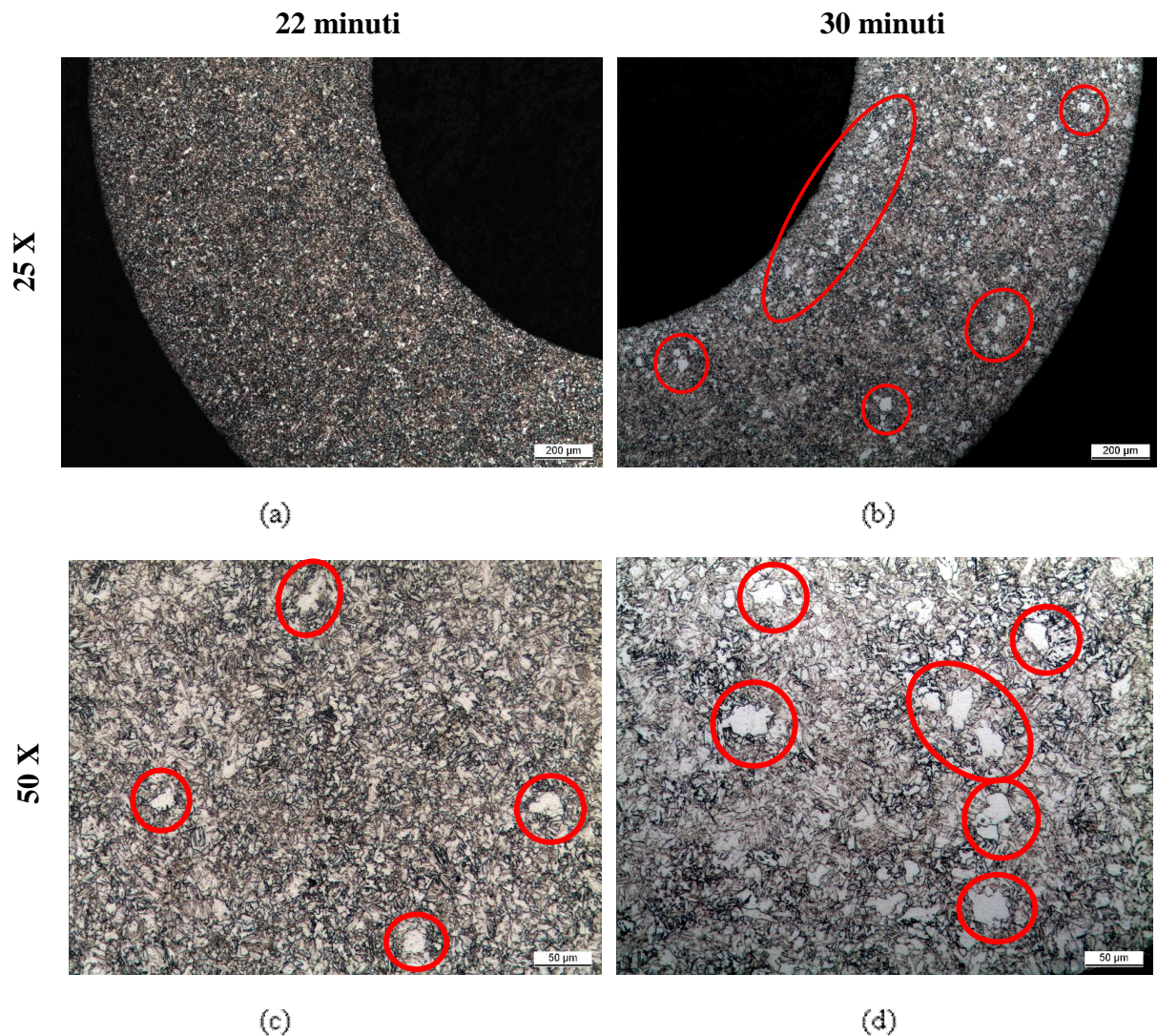


Figura 64: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico per determinare l'istante di innesco della ricristallizzazione. (a) e (c): dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 22 minuti (rispettivamente 25x e 50x). (b) e (d) dopo austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento per 30 minuti (rispettivamente 25x e 50x).

In Figura 64, nel caso di mantenimento di 30 minuti, soprattutto per un ingrandimento di 50x, notiamo che i grani di ferrite dovuti alla ricristallizzazione della struttura di tempra (regioni chiare, cerchiare in rosso) sono più numerosi rispetto ad un mantenimento di 22 minuti (e anche leggermente più grandi), dove possono comunque essere individuati, seppur con maggiore difficoltà. Di conseguenza abbiamo fissato l'istante di inizio ricristallizzazione a circa 22 minuti.

Considerando un riscaldamento di 110 minuti, l'istante in cui viene innescata la ricristallizzazione corrisponde anche in questo caso a circa 22 minuti, come mostrato in Figura 65:

22 minuti

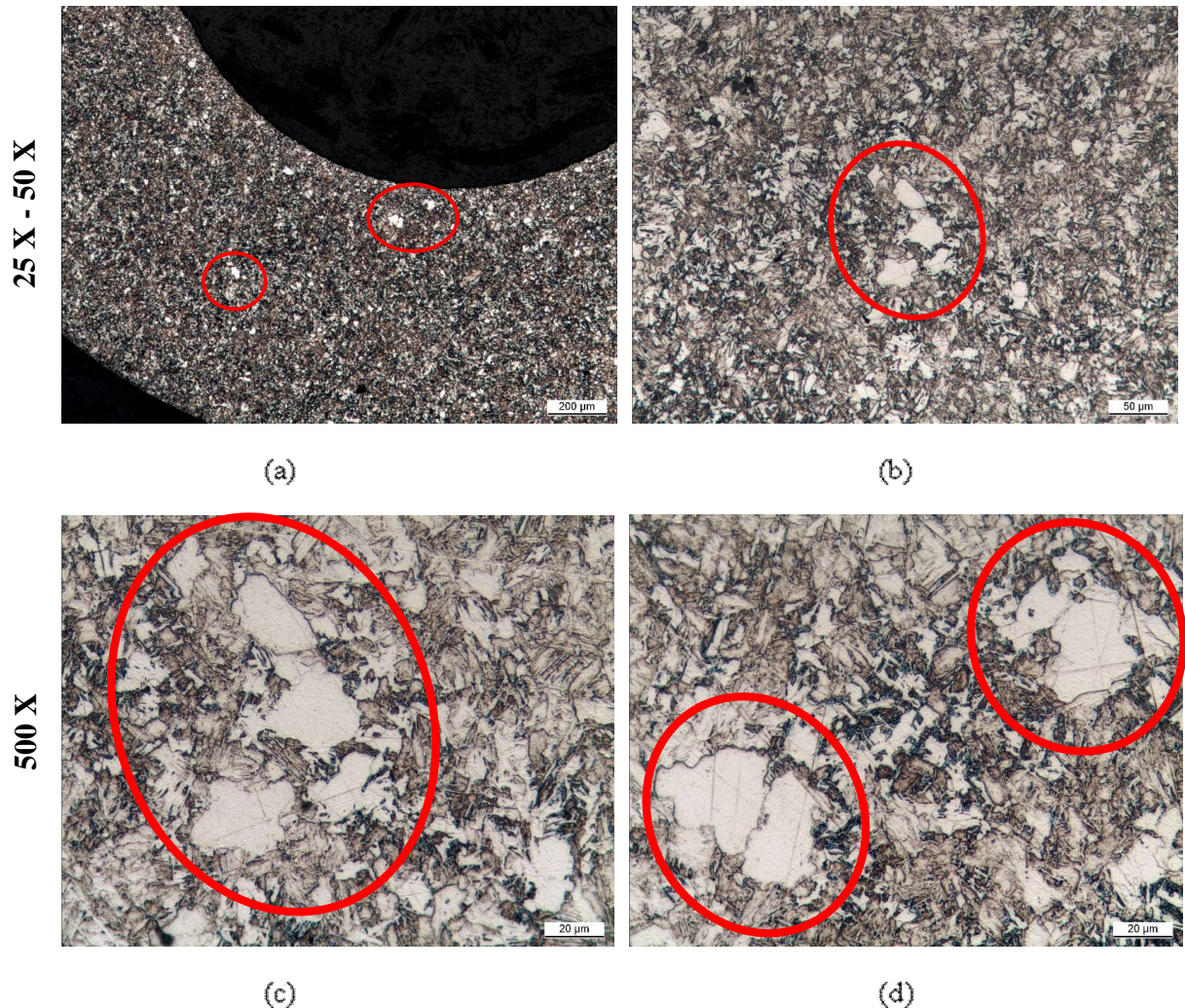


Figura 65: Confronto delle micrografie dell'acciaio A ottenute al microscopio ottico per determinare l'istante di innesco della ricristallizzazione. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C per 22 minuti. (a): 25x. (b): 50x. (c) e (d): 500x.

Abbiamo osservato la presenza di grani ricristallizzati (indicati in Figura 65 con i cerchi rossi): in un'immagine a basso ingrandimento è difficile individuare questi grani, il che indica che siamo ancora all'inizio della ricristallizzazione, mentre per ingrandimenti più alti si possono osservare più distintamente.

5.5.4 Avanzamento della ricristallizzazione

In Figura 66 riportiamo l'avanzamento della ricristallizzazione per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C, misurata calcolando la frazione di materiale ricristallizzato dalle micrografie ottenute al microscopio ottico:

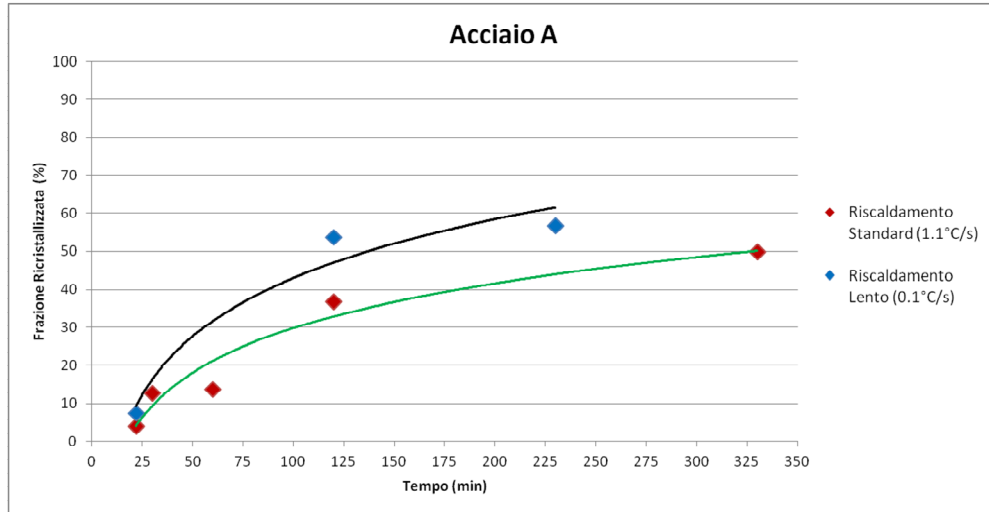


Figura 66: Avanzamento della ricristallizzazione per l'acciaio A durante il mantenimento a 680°C. Abbiamo aggiunto le linee di tendenza logaritmiche per le due serie di dati. Linea di tendenza in nero relativa al seguente ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento da temperatura ambiente fino a 680°C a 0.1°C/s, mantenimento a 680°C della durata variabile. Linea di tendenza in verde relativa al seguente ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard da temperatura ambiente fino a 680°C a 0.1°C/s, mantenimento a 680°C della durata variabile. La durata del tratto di mantenimento e la relativa frazione ricristallizzata sono riportate in Tabella 15.

In Tabella 15 abbiamo riportato il dettaglio della frazione di materiale ricristallizzato durante il tratto di mantenimento a 680°C:

Tempo di Mantenimento a 680°C (min)		22	30	60	120	230	330
Frazione Ricristallizzata (%)	Riscaldamento Standard (1.1°C/s)	4.2	12.7	13.8	36.8	/	50
	Riscaldamento Lento (0.1°C/s)	7.5	/	/	53.7	56.7	/

Tabella 15: Riepilogo della frazione di materiale ricristallizzato per l'acciaio A per il tratto di mantenimento a 680°C della durata variabile (22, 30, 60, 120 e 230 minuti).

Come mostrato in Figura 66 e in Tabella 15, in entrambe le condizioni di riscaldamento si ha un aumento della frazione ricristallizzata nel tempo, che per un riscaldamento standard

raggiunge il 50% mentre per un riscaldamento lento il 56.7%. Con un riscaldamento lento inoltre per tutti i tempi si ha una frazione ricristallizzata maggiore rispetto ad un riscaldamento standard, dovuto al fatto che con un riscaldamento lento il materiale ha avuto un tempo maggiore a disposizione per ricristallizzare. Sempre per lo stesso motivo, notiamo che per un riscaldamento lento passando da 120 minuti a 230 minuti la frazione ricristallizzata tende a stabilizzarsi, il che indica che già a 120 minuti quasi la totalità delle regioni che potevano ricristallizzare sono ricristallizzate (in relazione alla microstruttura: le regioni martensitiche tenderanno infatti a ricristallizzare più facilmente rispetto a quelle bainitiche).

5.5.5 Avanzamento del rinvenimento

Abbiamo costruito la curva di avanzamento del rinvenimento, considerando una generica curva dilatometrica, come rapporto tra la lunghezza del tratto DE e la lunghezza del tratto DF, come mostrato in Figura 67:

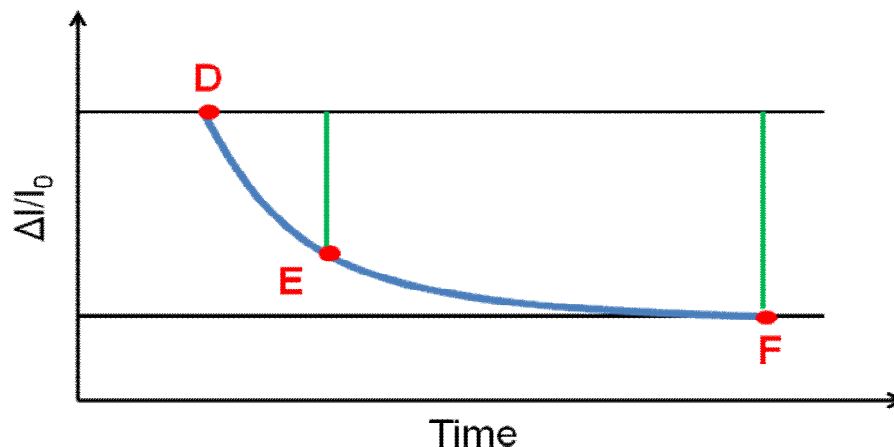


Figura 67: Schematizzazione dell'ottenimento delle curve di avanzamento del rinvenimento durante il tratto di mantenimento a 680°C per una generica curva dilatometrica (in blu). Con le lettere D, E e F in rosso e i due segmenti in verde sono stati indicati gli elementi utilizzati per ottenere le curve.

Il punto E corrisponde al valore di deformazione considerato (variabile tra il valore del punto D ed il valore del punto F), mentre i punti D e F sono fissi e corrispondono rispettivamente al valore di deformazione all'inizio del tratto di mantenimento a 680°C e al valore di deformazione alla fine del tratto di mantenimento a 680°C.

Nelle Figure 68 e 69 abbiamo riportato l'avanzamento del rinvenimento per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C, nelle due condizioni di riscaldamento, ottenuto dalle relative prove dilatometriche:

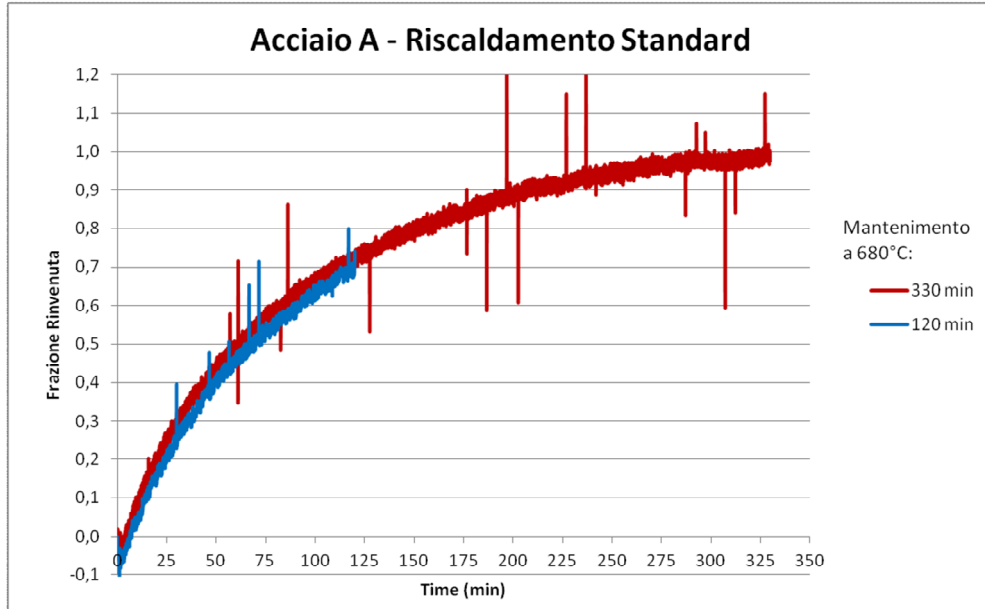


Figura 68: Frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento standard di 10 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per un tempo di 120 minuti (curva blu) e di 330 minuti (curva rossa).

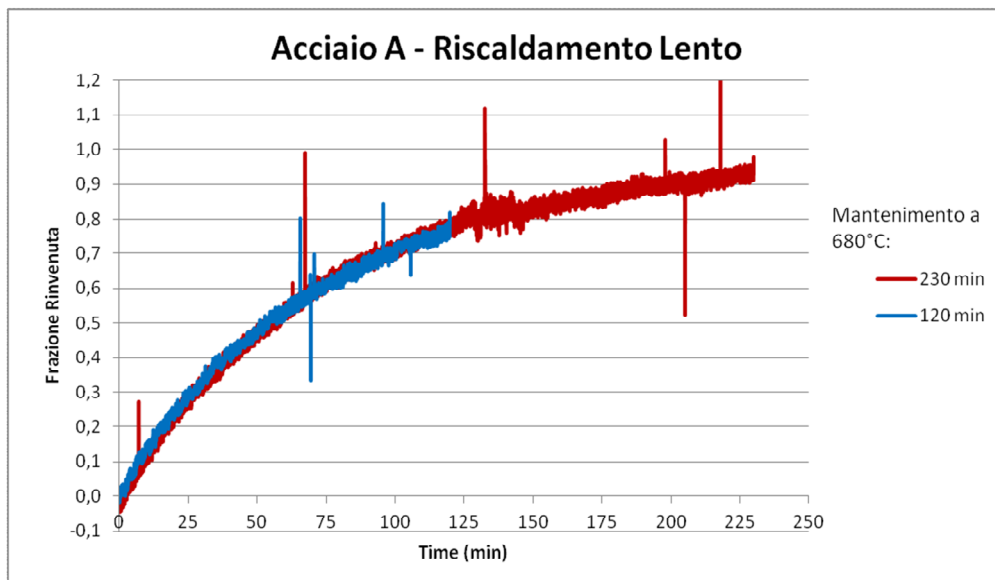


Figura 69: Frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento lento di 110 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per un tempo di 120 minuti (curva blu) e di 230 minuti (curva rossa).

In entrambe le Figure 68 e 69 il valore massimo raggiunto nel caso di mantenimento lungo (230 minuti e 330 minuti) è circa pari a 1: questo valore corrisponde alla massima deformazione (contrazione) ottenuta in seguito alla relativa prova dilatometrica (vedi Figura 67).

Le curve tendono a stabilizzarsi verso un plateau (corrispondente a 1) con l'avanzare del tempo: questo indica che il materiale sta rinvenendo e che la driving force necessaria per il rinvenimento tende a diminuire stabilizzando la frazione di materiale rinvenuto. Inoltre, mentre la frazione di materiale ricristallizzato (mostrata nel in Figura 66), per un riscaldamento lento di 110 minuti da 20°C a 680°C dopo 120 minuti tende a stabilizzarsi, la frazione rinvenuta continua ad aumentare : questo indica che la ricristallizzazione ha raggiunto il suo completamento, ovvero non si ha più un'ingrossamento del grano ferritico, ma il materiale continua comunque a rinvenire dando origine ad una microstruttura costituita da ferrite fine e carburi fini.

Per quanto riguarda l'istante di inizio della ricristallizzazione, con l'analisi metallografica diretta dei provini abbiamo osservato che corrisponde a circa 22 minuti: nelle curve dilatometriche, invece, non vi è alcuna variazione collegabile con l'inizio della ricristallizzazione.

Infine, in Figura 70 riportiamo il confronto tra l'avanzamento del rinvenimento per l'acciaio A per un mantenimento di 330 minuti nel caso di riscaldamento standard e di 230 minuti nel caso di riscaldamento lento:

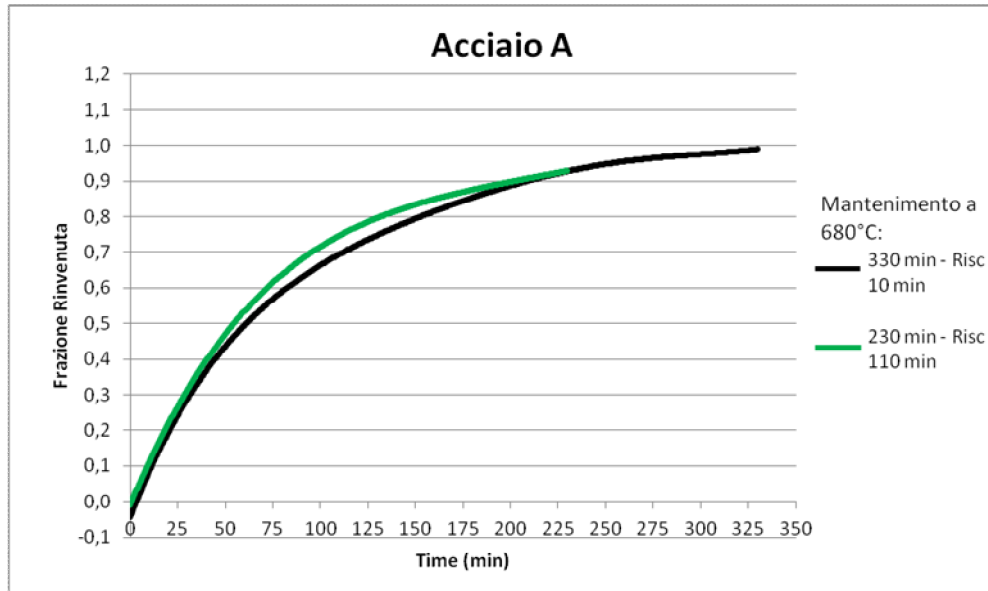


Figura 70: Linee di tendenza delle curve relative alla frazione di materiale rinvenuto dell'acciaio A austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento lento di 110 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per 230 minuti (curva verde) e austenitizzato, raffreddato ad alta velocità, sottoposto ad un riscaldamento standard di 10 minuti da 20°C a 680°C e mantenuto a 680°C per 330 minuti (curva verde) .

In Figura 70 si nota un andamento molto simile delle due curve, che possono essere considerate come sovrapponibili in quanto il rumore impedisce di apprezzarne una differenza di comportamento.

Anche l'evoluzione della durezza con il tempo di mantenimento fornisce una misura del grado di rinvenimento raggiunto dal materiale (Figure 71 e 72 relative alle durezza di tutti i campioni dell'acciaio A sottoposti alle prove mostrate in Tabella 14 e di quelli caratterizzati da un tratto di mantenimento a 680°C della durata di 120 minuti, 230 minuti e 330 minuti):

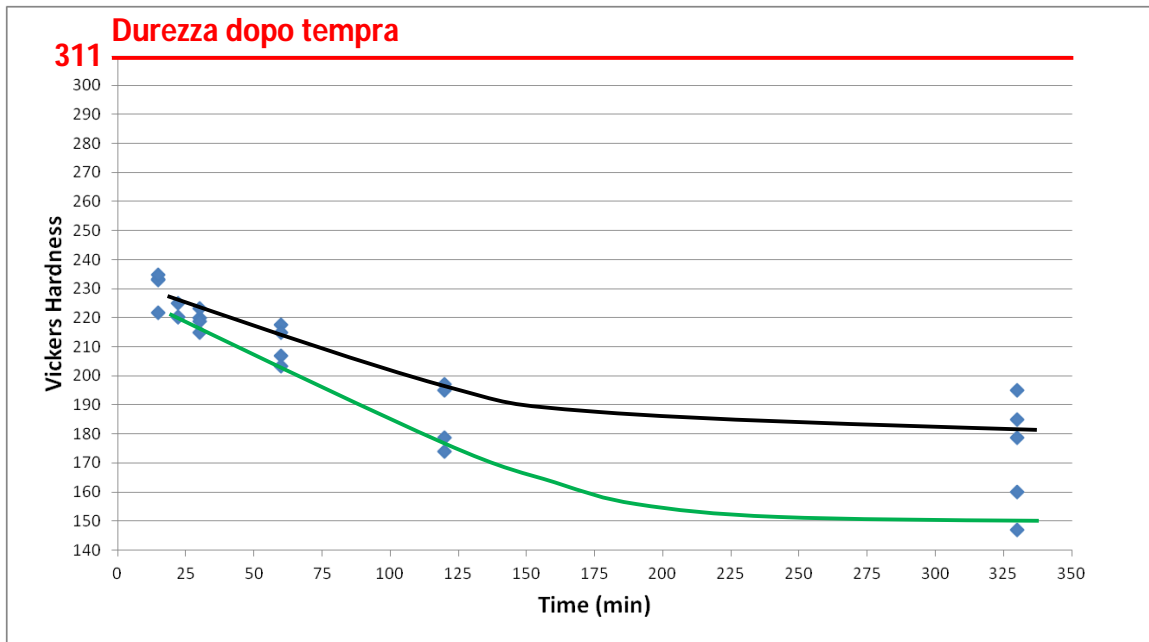


Figura 71: Andamento della durezza nel tempo per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento standard fino a 680°C e mantenimento a 680°C della durata variabile (15, 22, 30, 60, 120 e 330 minuti). In rosso è stata indicata la durezza misurata dopo il trattamento di tempra. E' stata aggiunta una linea di tendenza in nero che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni non ricristallizzate ed una linea di tendenza in verde che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni ricristallizzate.

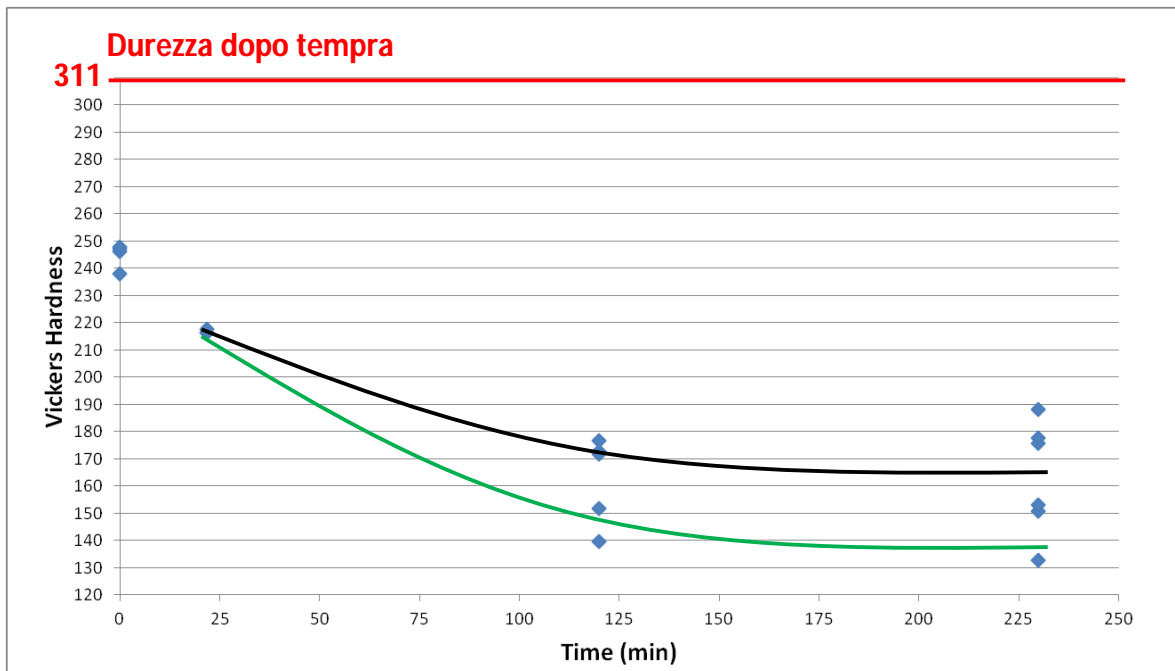


Figura 72: Andamento della durezza nel tempo per l'acciaio A durante il tratto di mantenimento a 680°C. Ciclo termico utilizzato: austenitizzazione, raffreddamento ad alta velocità, riscaldamento lento fino a 680°C e mantenimento a 680°C della durata variabile (0, 22, 120 e 230 minuti). In rosso è stata indicata la durezza misurata dopo il trattamento di tempra. E' stata aggiunta una linea di tendenza in nero che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni non ricristallizzate ed una linea di tendenza in verde che rappresenta l'andamento della durezza delle regioni ricristallizzate.

In entrambi i casi, si nota una diminuzione della durezza con l'avanzamento del tempo di mantenimento, indice del fatto che il materiale sta rinvenendo/ricristallizzando.

In particolare, per un riscaldamento di 10 minuti (Figura 71) abbiamo osservato una diminuzione della durezza partendo da valori iniziali (corrispondenti ad un mantenimento a 680°C di 15 minuti) compresi tra 234 HV e 221 HV e arrivando a valori finali (corrispondenti ad un mantenimento a 680°C di 330 minuti) compresi tra 195 HV e 147 HV. Questa differenza nei valori finali è dovuto al fatto che abbiamo effettuato alcune impronte su porzioni di materiale non ricristallizzato (valori di durezza più elevati, linea di tendenza in nero in Figura 71) mentre altre su porzioni di materiale ricristallizzato (valori di durezza più bassi, linea di tendenza in verde in Figura 71).

Lo stesso vale per un riscaldamento di 110 minuti (Figura 72): abbiamo osservato infatti una diminuzione della durezza partendo da valori iniziali (corrispondenti alla fine del tratto di riscaldamento) compresi tra 248 HV e 238 HV e arrivando a valori finali (corrispondenti ad un mantenimento a 680°C di 230 minuti) compresi tra 188 HV e 133 HV. Per quanto riguarda la differenza nei valori finali, vale la stessa motivazione esposta per un riscaldamento di 10 minuti.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono valutati vantaggi e limiti delle tecniche combinate di dilatomatria e calorimetria nello studio delle trasformazioni al rinvenimento, quali la precipitazione di cementite, la decomposizione del costituente MA e la ricristallizzazione, di due Acciai (A e B) caratterizzati da un basso tenore di carbonio (0.06-0.08%). Nonostante il basso tenore di carbonio, la dilatomatria e la calorimetria si sono rivelate due tecniche efficaci nel determinare l'intervallo di temperatura in corrispondenza del quale avvengono i fenomeni di precipitazione e di decomposizione. Per quanto riguarda invece la ricristallizzazione, le due tecniche non ci hanno permesso di identificare il tempo di incubazione, dal momento che non è stato possibile apprezzare variazioni significative nei segnali.

- **Precipitazione di cementite e decomposizione del costituente MA.** I dati ottenuti dalle prove termiche effettuate alla DSC ci hanno permesso di valutare l'inizio e la fine della trasformazione grazie ad un ben definito picco esotermico: entrambe le trasformazioni avvengono tra circa 300°C e 400°C. In aggiunta le prove effettuate al dilatometro hanno confermato la presenza di queste trasformazioni mostrando una variazione della derivata della curva dilatometrica circa nello stesso intervallo di temperature, ovvero 250°C ÷ 350°C per la precipitazione e 300°C ÷ 350°C per la decomposizione.

Comunque, dal solo utilizzo di queste due tecniche, non è stato possibile apprezzare una differenza tra i due fenomeni: infatti, dalle prove effettuate alla DSC, sono stati ottenuti valori identici di energia di attivazione nelle due condizioni di raffreddamento, e anche le curve dilatometriche relative alle due trasformazioni hanno mostrato una buona sovrapposizione nello stesso range di temperature. Questo comportamento indica che, per i due acciai da noi studiati e per le condizioni da noi utilizzate, i fenomeni di precipitazione e di decomposizione sono indistinguibili. E' stato quindi necessario utilizzare tecniche di analisi diretta del campione

(metallografia e microscopia elettronica) per valutare le alterazioni microstrutturali subite dal materiale.

- **Ricristallizzazione.** Dalle curve ottenute in seguito a cicli termici alla DSC non è stato possibile individuare il picco esotermico relativo alla ricristallizzazione (perché il fenomeno da studiare avviene in modo continuo, più distribuito nel tempo rispetto ad una precipitazione di fase) e anche nelle curve dilatometriche non si è osservato alcuna variazione specifica, ma si è notata una contrazione progressiva del provino (indice dell'avanzamento del rinvenimento) senza però alcun segnale relativo all'innesco. Anche in questo caso è stato necessario effettuare un'analisi diretta dei provini, che ci ha permesso di osservare che l'acciaio A è più propenso alla ricristallizzazione rispetto all'acciaio B, che l'avanzamento del rinvenimento dipende dalla durata del riscaldamento precedente al tratto di mantenimento a 680°C e che, per l'acciaio A, il tempo di incubazione è pari a circa 22 minuti.

Al meglio delle nostre conoscenze, questa è la prima volta che tecniche dilatometriche e calorimetriche sono state utilizzate per studiare fenomeni di precipitazione di cementite, di decomposizione del costituente MA e di ricristallizzazione per acciai caratterizzati da un tenore di carbonio compreso tra 0.06% e 0.08%.

Appendice 1

Strumentazione

1.a Tecniche di analisi dilatometrica e termica

Le analisi dilatometriche e termiche comprendono un gruppo di tecniche utilizzate per misurare una proprietà fisica di una sostanza, sottoposta ad un ciclo termico controllato, in funzione della temperatura. Nelle analisi termiche differenziali, viene misurata la differenza di temperatura tra il campione ed un materiale inerte, considerato come riferimento, entrambi sottoposti allo stesso ciclo termico.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) permette di misurare l'energia termica necessaria a mantenere il campione e il riferimento alla stessa temperatura. La dilatomia invece consente di misurare i cambiamenti in lunghezza che un materiale subisce quando sottoposto ad un ciclo termico.

Dilatometria

Il dilatometro Bähr (DIL805A lo strumento da noi utilizzato) è un dispositivo controllato da computer in grado di misurare, mediante un dispositivo chiamato Linear Differential Transformer (LVDT), le variazioni di lunghezza di un campione metallico associate alle trasformazioni di fase allo stato solido, che avvengono in funzione del tempo e della temperatura, in grado di operare anche ad alte velocità di riscaldamento e raffreddamento.

Strumentazione

Il provino opportunamente dimensionato e preparato viene riscaldato per induzione inserendolo in un coil di rame, costituito di una parte esterna in cui circola acqua (utilizzata esclusivamente per il raffreddamento), ed una parte interna in cui circola gas (azoto o elio). Il provino viene posizionato tra due bacchette, come mostrato in Figura 73:

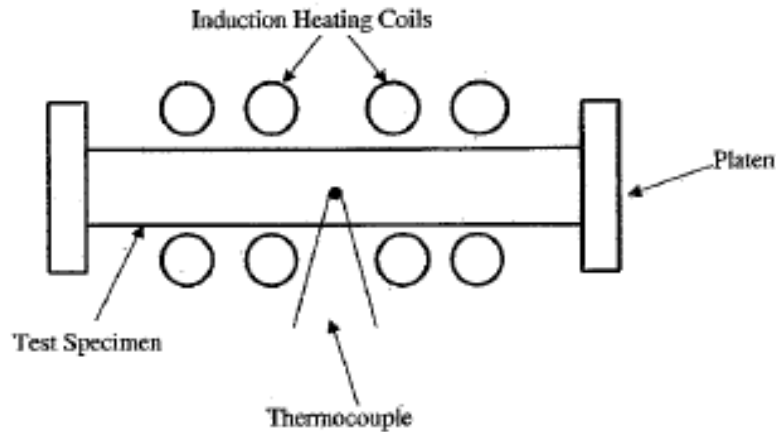


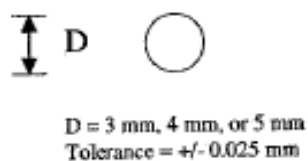
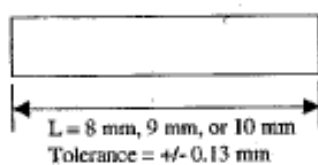
Figura 73: Schematizzazione del posizionamento del provino nella macchina di prova [16].

Il raffreddamento è ottenuto tramite controllo del gas circolante nel coil che è insufflato tramite dei fori direttamente sul provino. La variazione dimensionale è misurata da un apparecchiatura elettromeccanica (LVDT) lungo l'asse longitudinale del provino, mentre la temperatura è misurata grazie ad una termocoppia saldata sulla superficie del provino circa a metà della sua lunghezza.

Provini

I provini utilizzati nel caso di dilatometro con riscaldamento ad induzione sono ottenuti per lavorazione meccanica in modo tale che l'asse longitudinale del provino sia parallelo alla direzione di laminazione della barra. In Figura 74 sono mostrate le due tipologie di provino utilizzabili (pieno e cavo) con le relative dimensioni:

Solid Test Specimens



Hollow Test Specimens

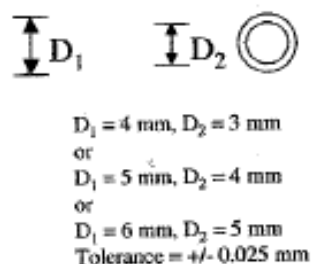
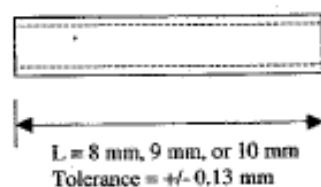


Figura 74: Provini per dilatometro con riscaldamento ad induzione [16].

La scelta di utilizzare provini pieni o cavi dipende dalla velocità di raffreddamento che si vuole raggiungere: infatti con i provini cavi è possibile raggiungere velocità di raffreddamento più elevate rispetto a provini pieni grazie ad un sistema che insuffla il gas anche sulla parete interna del provino.

Procedura

Secondo quanto riporta la norma ASTM-A-1033-04, tutte le prove devono essere effettuate ad un livello massimo di vuoto pari a $1 \cdot 10^{-5}$ torr. I provini devono essere trattati utilizzando come solvente acetone o alcool metilico. Per ottenere un'opportuna connessione della termocoppia al provino, la superficie del provino, nel punto in cui deve essere attaccata la termocoppia, deve essere preparata utilizzando una carta da 600 grit per rimuovere eventuali ossidi superficiali. Attenzione a non rimuovere anche parte della superficie metallica del provino. Successivamente si misurano la lunghezza e il diametro del provino con l'ausilio di un micrometro. Queste misure saranno di aiuto nel verificare eventuali variazioni dimensionali che avvengono durante un ciclo termico. A questo punto si può collegare la termocoppia: i fili della termocoppia devono essere individualmente saldati sulla superficie del provino. Il provino viene poi inserito tra le due piastre del dilatometro, cercando di ottenere il miglior allineamento possibile. Per ottenere la più elevata precisione, il dispositivo che misura la variazione di lunghezza del provino, nel nostro caso il LVDT, deve essere

posizionato in modo tale che non passi per il suo punto di zero naturale durante il ciclo termico. Una volta che il provino è stato sottoposto al ciclo termico ed è stato rimosso dalla macchina, si toglie la termocoppia e vengono nuovamente misurati lunghezza e diametro del provino.

Il dilatometro è collegato ad un computer che permette di visualizzare un grafico in cui in ascissa è riportata la temperatura ed in ordinata la deformazione lineare, attraverso la quale è possibile risalire al cambiamento microstrutturale responsabile di questa variazione di deformazione del provino.

Calcolo delle deformazioni

Le variazioni dimensionali misurate per ogni valore di tempo e temperatura registrate durante il ciclo termico devono essere convertite in valori di deformazioni ingegneristiche medie utilizzando le seguenti equazioni [16]:

- Deformazione ingegneristica lineare longitudinale: $e_l = \Delta l / l_0 = (l_f - l_0) / l_0$

dove: l_0 = lunghezza iniziale del provino

l_f = lunghezza del provino per determinati valori di tempo e temperatura

- Deformazione volumetrica: in certe circostanze può essere utile valutare la deformazione volumetrica a partire dalla deformazione lineare, utilizzando la seguente equazione:

$$e_v = \Delta v / v_0 = (v_f - v_0) / v_0$$

E' da tenere inoltre presente che: $e_v \approx 3e_l \approx 3e_d$

dove e_d : deformazione ingegneristica lineare diametrale

Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

Principi Generali

La calorimetria differenziale a scansione fa parte delle cosiddette analisi termiche differenziali (DTA): queste tecniche si basano sulla valutazione di differenze di temperatura tra un campione ed un riferimento sottoposti a cicli termici identici in un ambiente riscaldato o raffreddato ad una velocità controllata. Le differenze di temperatura così misurate vengono quindi diagrammate rispetto al tempo oppure alla temperatura, e dai grafici ottenuti è possibile risalire ad eventuali trasformazioni di fase e reazioni chimiche del campione, che comportano un assorbimento o un'emissione di calore.

La calorimetria differenziale a scansione viene utilizzata per determinare un'ampia gamma di proprietà fisiche, chimiche e termodinamiche dei materiali, tra le quali troviamo:

- Temperatura di transizione vetrosa;
- Temperature di fusione, di evaporazione e di sublimazione;
- Transizioni di fase;
- Percentuale di cristallinità;
- Capacità termica;
- Idratazione/disidratazione;
- Assorbimento/desorbimento;
- Ossidazione/riduzione;
- Decomposizione;
- Combustione;
- Cinetiche di reazione;
- Stabilità termica;
- Polimerizzazione;
- Purezza.

Modello	Labsys TGA-DSC 1600
Fornace	Resistore metallico
Range della temperatura della fornace	Tamb-1600°C
Rate di scansione	Da 0.01 a 49.99°C/min
Range di temperatura dei moduli	Tamb-800°C Tamb-1600°C
Risoluzione	0.4μW
Rumore RMS	0.4μW
Gas utilizzato	Argon

Tabella 16: Caratteristiche tecniche dello strumento Labsys TGA-DSC 1600, utilizzato per le prove [17].

In questa tecnica di analisi termica un campione ed un materiale di riferimento sono sottoposti ad un ciclo termico controllato. Quando avviene una trasformazione di fase, come ad esempio la fusione, è necessario fornire energia per mantenere il campione e il riferimento alla stessa temperatura. Successivamente, grazie alla misura di questa differenza di energia, è possibile valutare quali trasformazioni ha subito il campione in esame.

Descrizione della macchina

Esistono due sistemi DSC, come mostrato in Figura 75:

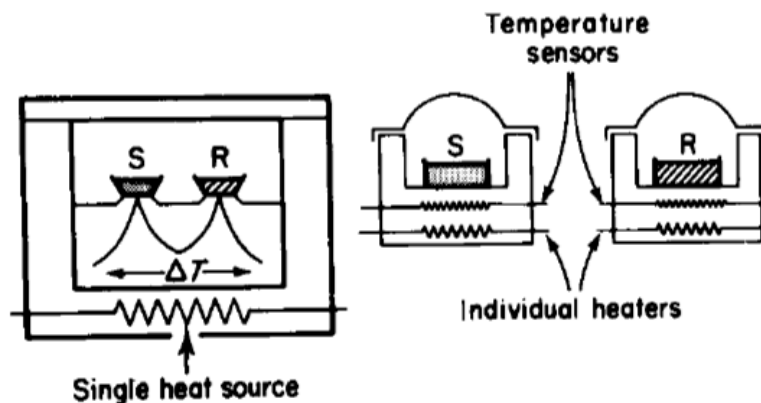


Figura 75: A sinistra, schematizzazione di un heat flux DSC. A destra, di un power compensation DSC. Con S è stato indicato il campione, con R il riferimento [18].

1. **Power Compensation DSC:** le temperature del campione e del riferimento sono controllate in modo indipendente utilizzando due fornaci identiche e separate. Le temperature del campione e del riferimento sono mantenute uguali modificando opportunamente la potenza di input delle due fornaci; l'energia richiesta per farlo è una misura della variazione dell'entalpia nel campione rispetto al riferimento.
2. **Heat Flux DSC (da noi utilizzato):** il campione ed il riferimento sono collegati alla stessa sorgente di calore, di conseguenza in questo caso abbiamo una sola fornace. Variazioni di entalpia nel campione provocano una differenza di temperatura rispetto al riferimento. Questa differenza di temperatura viene misurata e relazionata alla variazione di entalpia nel campione attraverso esperimenti di calibrazione.

Funzionamento

La macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame: per questo motivo i crogioli da noi utilizzati sono prodotti in allumina. In un crogiolo viene inserito il campione da esaminare, mentre l'altro rimane vuoto in quanto servirà da riferimento, come mostrato in Figura 76. Prima di inserire il campione nel crogiolo è necessario lavarlo (per esempio in acetone) per eliminare possibili contaminazioni che influenzerebbero la prova, e quindi pesarlo.

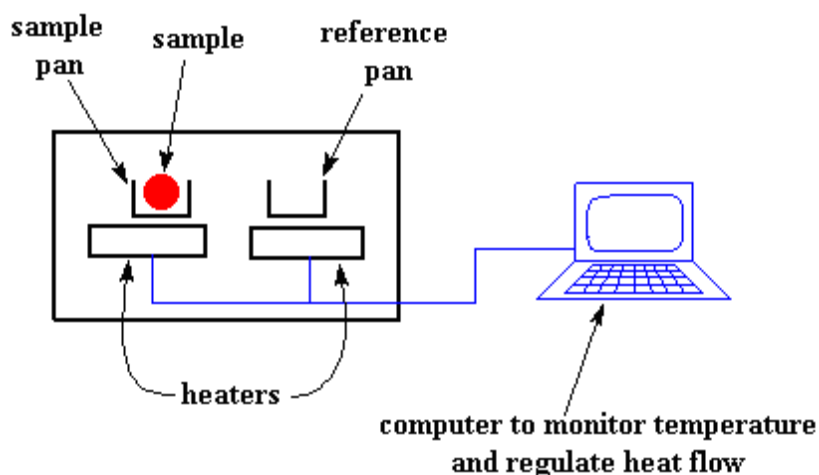


Figura 76: Schematizzazione di una macchina DSC e del posizionamento del campione, indicato in rosso [19].

Successivamente si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno e si inserisce il programma termico desiderato tramite un computer collegato allo strumento. Viene quindi creata un'atmosfera inerte all'interno della fornace attraverso un flusso continuo ed uniforme di Argon o Azoto (Argon nel nostro caso). Una volta iniziata la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica la abbasserà. Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che mediante un apposito software li elabora per generare l'output per l'utente. Una volta terminata la prova il sistema di raffreddamento (nel nostro caso ad acqua) permette la rimozione dei crogioli.

Interpretazione dei grafici DSC

Una volta completato il ciclo termico desiderato, i risultati della prova vengono elaborati da un computer collegato alla DSC così da ottenere un grafico in cui in ascissa si considera la temperatura (in alcuni casi anche il tempo), mentre in ordinata il flusso di calore, come mostrato in Figura 77 per due prove effettuate su due acciai diversi [20, 21]:

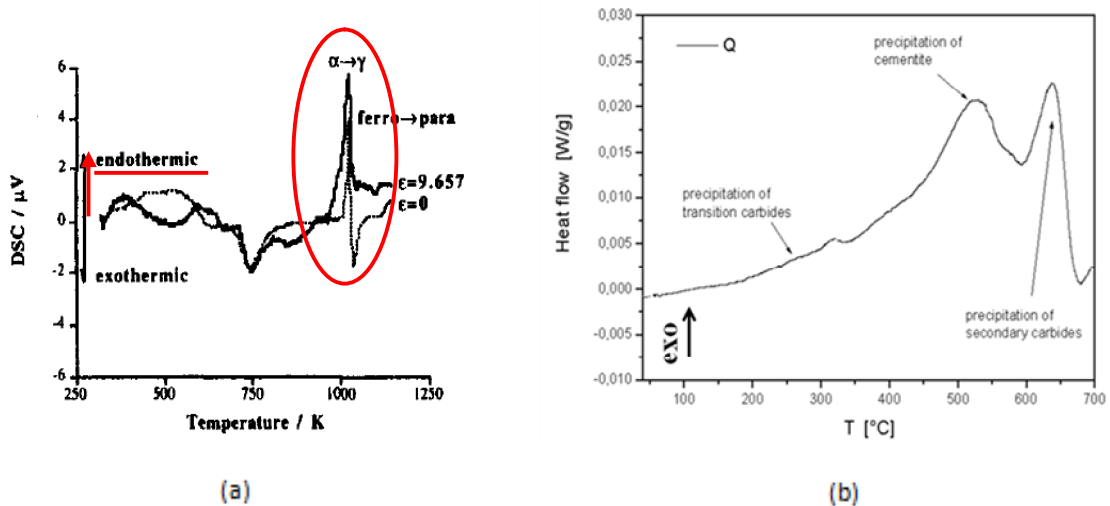


Figura 77: Esempio di grafici DSC. a) acciaio 0.2C-1.5Mn-1.2Si (wt.%), sistema di riferimento: picco verso l'alto indica una trasformazione endotermica, picco verso il basso esotermica [20]. b) acciaio X110CrMoV8 2. Sistema di riferimento: picco verso l'alto indica una trasformazione esotermica (exo), picco verso il basso endotermica [21].

Dalla Figura 77 possiamo avere informazioni fisiche precise sul materiale considerato, come ad esempio le temperature alle quali avvengono le trasformazioni di fase e i fenomeni di precipitazione.

Nella Figura 77 a) viene mostrato il picco di trasformazione di fase ferrite-austenite ($\alpha \rightarrow \gamma$, indicato dal cerchio in rosso) ad una temperatura di circa 1000 K (circa 720°C): in questo caso il picco è rivolto verso l'alto e come indicato in Figura 77 a) si tratta di una trasformazione di fase endotermica, in quanto bisogna fornire calore dall'ambiente esterno [20]. Se invece avessimo fatto una prova sempre sullo stesso acciaio ma considerando un ciclo termico di raffreddamento, avremmo ottenuto un grafico con lo stesso picco del grafico precedente alla stessa temperatura, questa volta però rivolto verso il basso: infatti durante il raffreddamento la stessa trasformazione di fase avverrebbe con una cessione di calore verso l'ambiente esterno (trasformazione esotermica).

In Figura 77 b) sono invece visibili tre picchi esotermici, relativi a fenomeni di precipitazione. Il primo picco (a circa 300°C) si riferisce alla precipitazione di carburi di transizione, il secondo picco (a circa 510°C) alla precipitazione della cementite mentre il terzo picco (a circa 630°C) alla precipitazione di carburi responsabili dell'indurimento secondario [21].

Inoltre, la temperatura di ogni picco varia in relazione alla velocità di riscaldamento: infatti all'aumentare della velocità di riscaldamento il picco si sposterà a temperature più elevate (il contrario diminuendo la velocità di riscaldamento). Infine, al diminuire della velocità di riscaldamento il picco risulterà sempre meno accentuato e più allargato, il che renderà la sua osservazione molto più difficoltosa, soprattutto sarà molto più difficile distinguerlo rispetto al resto della curva.

Infine riportiamo un esempio di curva DSC ottenuta in seguito ad una delle nostre prove (Figura 78):

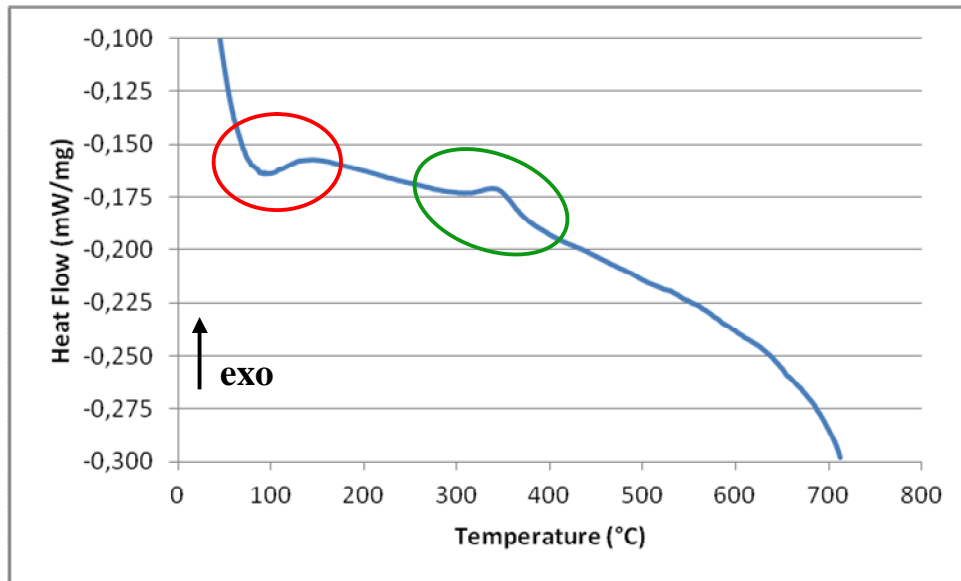


Figura 78: Esempio di un grafico ottenuto in seguito ad una delle nostre prove effettuate alla DSC. Con il cerchio rosso è stata indicata una variazione iniziale del flusso termico dovuta alla sua stabilizzazione, con il cerchio verde una trasformazione esotermica e con “exo” (esotermico) la direzione del flusso termico.

Innanzitutto, nella regione indicata in rosso si ha una variazione del flusso termico intorno ai 100°C: questa variazione non può essere riconosciuta come un picco e quindi attribuita ad una trasformazione in quanto a queste temperature il flusso termico si sta stabilizzando. Questa variazione iniziale è presente in tutte le prove effettuate. Successivamente, a circa 350°C, è presente un picco esotermico, indicato in Figura 78 con il cerchio verde: questo picco è attribuibile ad una trasformazione del materiale in esame. Infine, si ha una diminuzione del flusso termico al crescere della temperatura fino alla trasformazione di fase della ferrite in austenite $\alpha \rightarrow \gamma$ (che in questo grafico non è presente in quanto si è arrivati ad una temperatura massima di 720°C).

Microscopio Elettronico a Scansione – SEM

Principi di funzionamento del SEM

Il principio di funzionamento di un SEM prevede che un fascio elettronico, generato da una opportuna sorgente e focalizzato da un sistema di lenti elettromagnetiche, sia mandato ad esplorare la superficie di un campione.

La sorgente più comune prevede l'impiego di un filamento metallico che, riscaldato al passaggio di una corrente elettrica, emette elettroni; questi passano poi attraverso alcuni diaframmi circolari (cilindro di Wehnelt) ai quali è applicata una tensione e vengono così accelerati verso il preparato. Il segnale generato a seguito dell'interazione prodotta tra elettroni e campione, viene raccolto da un opportuno rilevatore e trasferito alla griglia di controllo di un oscilloscopio a raggi catodici (CRT): la modulazione prodotta permette di regolare l'intensità del fascio elettronico dell'oscilloscopio stesso, in funzione della quantità di segnale ricevuto, ottenendo un'immagine corrispondente sullo schermo del CRT.

Componenti fondamentali del SEM

In Figura 79 sono mostrati i componenti fondamentali del SEM:

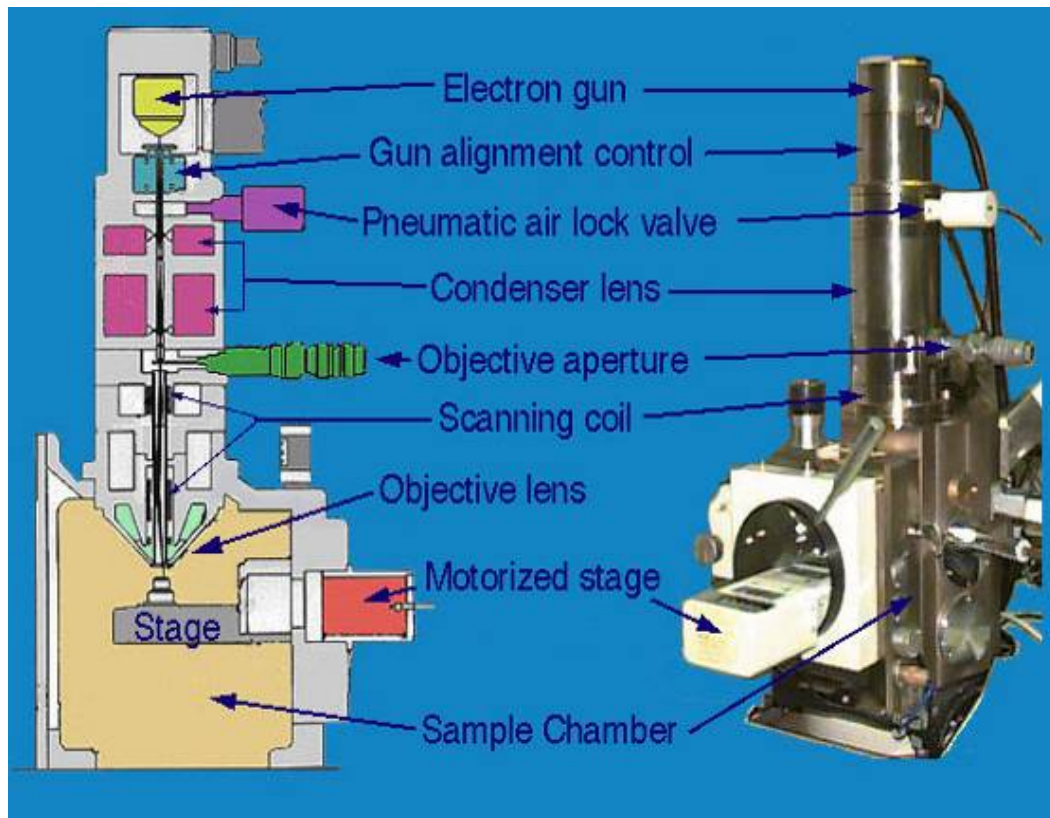


Figura 79: Rappresentazione schematica di un SEM.

Le lenti elettromagnetiche

Hanno il compito di far convergere gli elettroni sul preparato e sono anche dette “condensatori”. Nei moderni SEM troviamo un sistema di focalizzazione costituito da due o tre lenti elettromagnetiche poste in serie; quella inferiore, immediatamente vicina al campione, viene convenzionalmente denominata “obiettivo”. Le lenti elettromagnetiche sono costituite da un nucleo cilindrico di ferro dolce contenente un avvolgimento di spire di rame: quando una corrente viene fatta passare attraverso l’avvolgimento, si forma un campo magnetico con direzione parallela all’asse della lente.

Interazione tra fascio di elettroni e campione

In seguito all’interazione degli elettroni accelerati con il campione in esame si possono generare diversi segnali (Figura 80), tra cui quelli maggiormente utilizzati per valutare la morfologia superficiale e la presenza di determinati costituenti sono gli elettroni retrodiffusi e gli elettroni secondari.

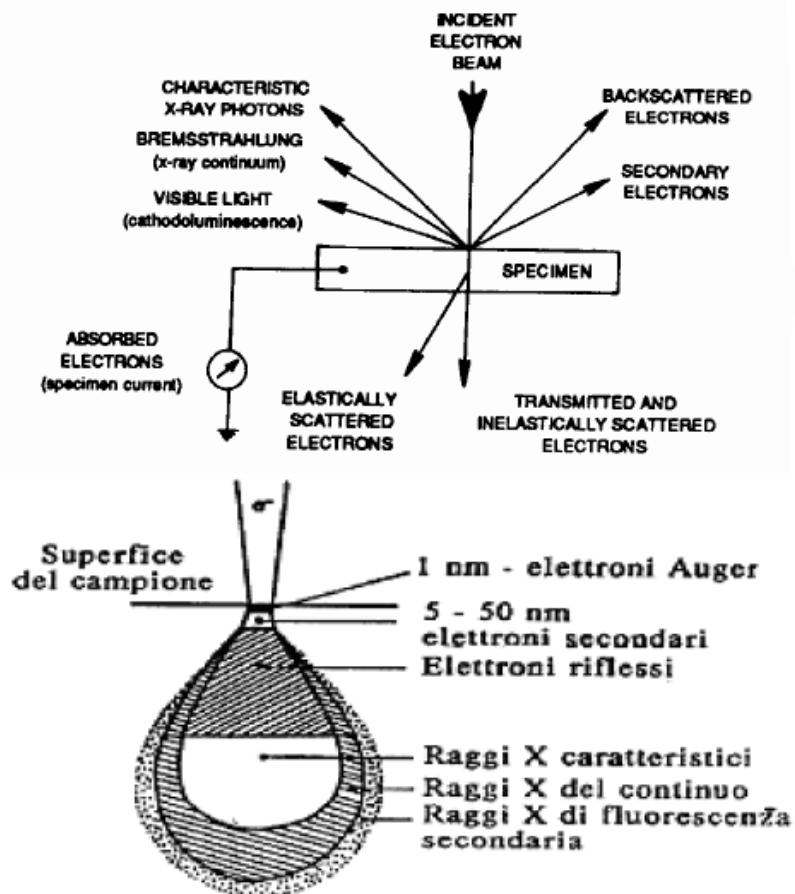


Figura 80: Tipi di segnale generati dall'interazione elettrone-campione.

- **Elettroni secondari (SE – Secondary Electrons):** sono elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nanometri e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione). Gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla morfologia del campione, in quanto l'immagine appare in rilievo poichè il segnale è rafforzato nelle zone in cui si risente di un effetto "di spigolo".
- **Elettroni Retrodiffusi (BSE – Backscattered Electrons):** sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e non) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio del volume di interazione (circa qualche μm). Questo risulta in diversi toni di grigio, tali che elementi più pesanti (con un elevato Z) appaiono in toni di grigio più chiaro.

Appendice 2

Prove Effettuate

2.a Elenco di tutte le prove di dilatomatria effettuate

Nelle Tabella 17, 18 e 19 è stato riportato il dettaglio di tutte le prove effettuate al dilatometro (da tener presente che non è stato inserito il trattamento iniziale di austenitizzazione, ovvero riscaldamento da 20°C a 920°C alla velocità di 1.5°C/s della durata di 10 minuti ed il successivo mantenimento a 920°C per 10 minuti, in quanto è in comune a tutte le prove):

ACCIAIO A			
Prova 1	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 2	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 3	Raffreddamento a bassa velocità (10°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 4	Raffreddamento a bassa velocità (10°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 5	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 330 minuti
Prova 6	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 230 minuti
Prova 7	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 15 minuti
Prova 8	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 22 minuti

Prova 9	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 30 minuti
Prova 10	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 60 minuti
Prova 11	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 55 minuti) da 20°C a 350°C	Nessun Mantenimento
Prova 12	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Nessun Mantenimento
Prova 13	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 22 minuti

Tabella 17: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio A.

ACCIAIO B			
Prova 1	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 2	Raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 3	Raffreddamento a bassa velocità (10°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento standard (1.1°C/s, 10 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti
Prova 4	Raffreddamento a bassa velocità (10°C/s) da 920°C a 20°C	Riscaldamento lento (0.1°C/s, 110 minuti) da 20°C a 680°C	Mantenimento a 680°C di 120 minuti

Tabella 18: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio B.

ACCIAIO C (*)		
Prova 1	Q&P	Riscaldamento da 20°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)

Tabella 19: Elenco di tutte le prove effettuate al dilatometro sull'acciaio C.

(*) Per l'Acciaio C, non abbiamo utilizzato un trattamento di austenitizzazione e raffreddamento, ma bensì un trattamento di Quenching e Partitioning (Q&P).

2.b Calorimetria differenziale a scansione - DSC

Abbiamo effettuato due tipologie diverse di prove, legate all'utilizzo di due aste diverse (l'asta è un componente della DSC indispensabile per la misurazione della temperatura e del flusso termico). La prima asta permette di arrivare fino ad una temperatura di 1600°C, mentre la seconda fino a 800°C.

Asta da 1600°C

Le prove effettuate con l'asta da 1600°C sono caratterizzate dal seguente ciclo termico (Figura 81):

1. Riscaldamento da 25°C a 850°C a diverse velocità;
2. Mantenimento a 850°C per 300 secondi;
3. Raffreddamento da 850°C a 25°C ad una velocità di 30°C/min (0.5°C/s).

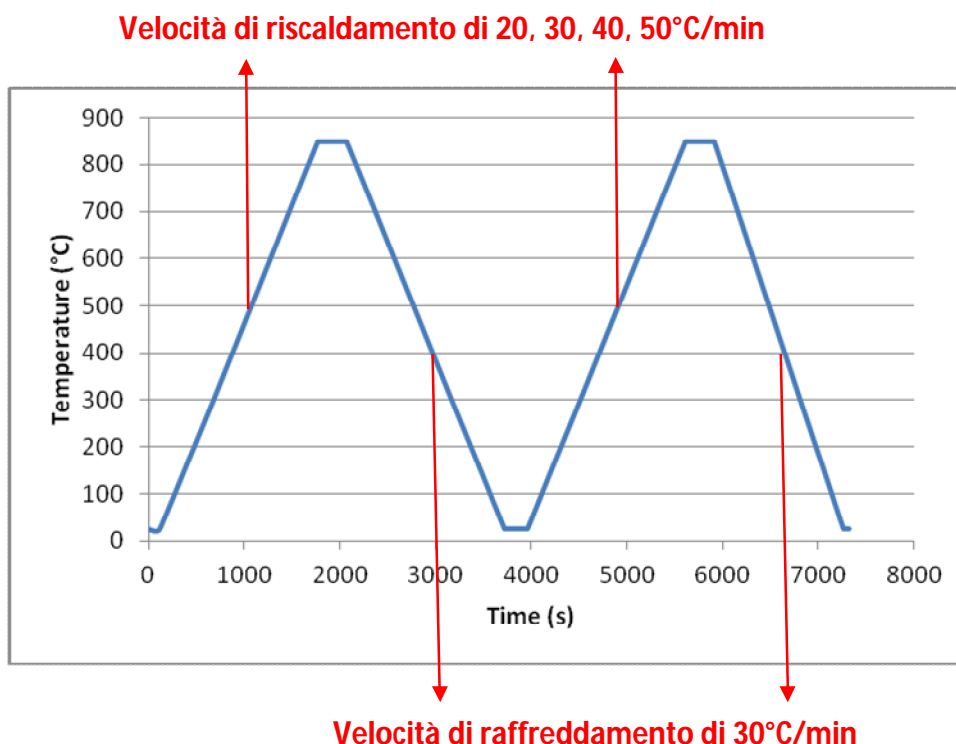


Figura 81: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l'asta da 1600°C.

Come mostrato in Figura 81, il ciclo termico è composto da due rampe consecutive di riscaldamento, mantenimento e raffreddamento che abbiamo effettuato sullo stesso campione (senza estrarlo dal crogiolo): la prima rampa ci è servita per evidenziare i fenomeni al rinvenimento quali precipitazione e ricristallizzazione, entrambe trasformazioni esotermiche (che cioè sviluppano calore). La seconda rampa (identica alla prima) invece ci è servita come conferma delle trasformazioni avvenute durante la prima rampa: infatti alla fine della prima rampa il materiale si trovava in condizioni di equilibrio, e quindi durante la seconda non avremmo dovuto osservare nessuna trasformazione (esclusa la trasformazione di fase ferrite-austenite).

Per quanto riguarda le velocità di riscaldamento, abbiamo considerato velocità di 20°C/min (0.33°C/s), 30°C/min (0.5°C/s), 40°C/min (0.67°C/s) e 50°C/min (0.83°C/s).

Le curve ottenute in seguito a queste prove sono risultate non affidabili, in quanto non riproducibili: sono state infatti osservate notevoli differenze sia nella forma delle curve che nell'ampiezza dei picchi. Questi problemi sono insorti per due ragioni:

1. L'asta non era adatta al nostro ciclo termico, infatti potendo arrivare fino a 1600°C, probabilmente non garantiva sufficiente sensibilità e fedeltà nel riprodurre le diverse prove, che arrivavano ad una temperatura massima di 850°C.
2. Le velocità di riscaldamento erano troppo elevate: soprattutto considerando una velocità di 50°C/min, le curve non erano tra loro confrontabili. Inoltre, al diminuire della velocità di riscaldamento da 50°C/min, passando per i 40°C/min, i 30°C/min e arrivando fino a 20°C/min, le differenze tra le curve diminuivano, potendo quindi scorgere un andamento comune alle diverse prove.

In Figura 82 è stato riportato un confronto tra tre curve DSC relative allo stesso acciaio ottenute in riscaldamento (da 20°C ad 850°C) con lo stesso ciclo termico, utilizzando l'asta da 1600°C, ad una velocità di riscaldamento di 50°C/min (0.83°C/s):

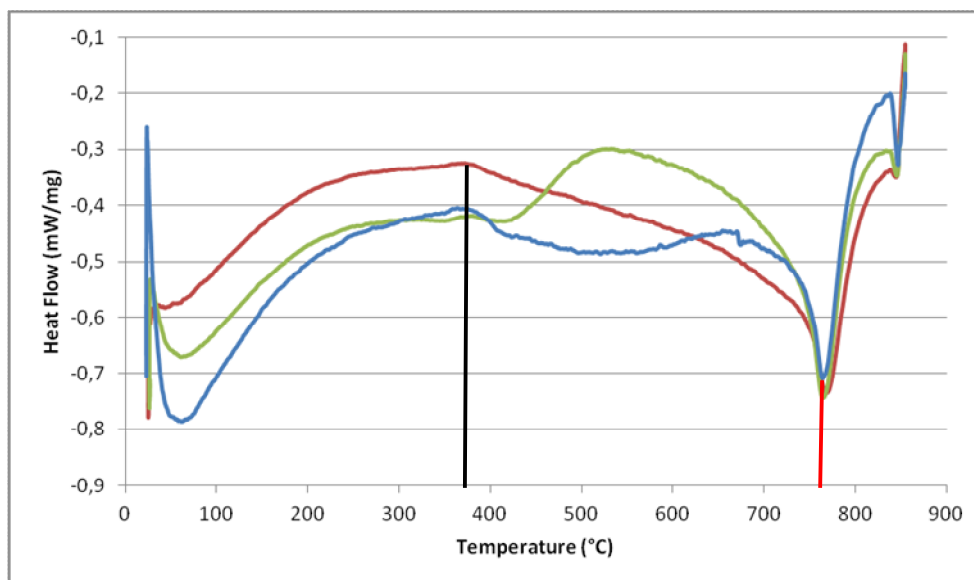


Figura 82: Esempio di tre curve ottenute dopo tre prove DSC effettuate sullo stesso acciaio, considerando lo stesso ciclo termico e la stessa velocità di riscaldamento (50°C/min). Con la retta in nero è stata indicata la temperatura oltre la quale le curve mostrano un andamento differente, mentre con la retta rossa la temperatura della trasformazione di fase endotermica ferrite-austenite $\alpha \rightarrow \gamma$.

Dalla Figura 82 si osserva come non vi sia riproducibilità tra le tre curve: infatti, soprattutto dopo la temperatura di circa 380°C (indicata dalla retta in nero), le tre curve mostrano andamenti differenti, fino alla trasformazione di fase, che invece risulta essere sempre alla stessa temperatura di circa 770°C (che corrisponde al picco rivolto verso il basso, e quindi endotermico, indicato dalla retta in rosso).

Asta da 800°C

Insoddisfatti dei risultati ottenuti, è stata cambiata sia l'asta, che la velocità di riscaldamento: è stata montata un'asta in grado di raggiungere una temperatura massima di 800°C, e la velocità di riscaldamento è stata diminuita a 20°C/min. Inoltre è stato modificato anche il ciclo termico, come mostrato in Figura 83:

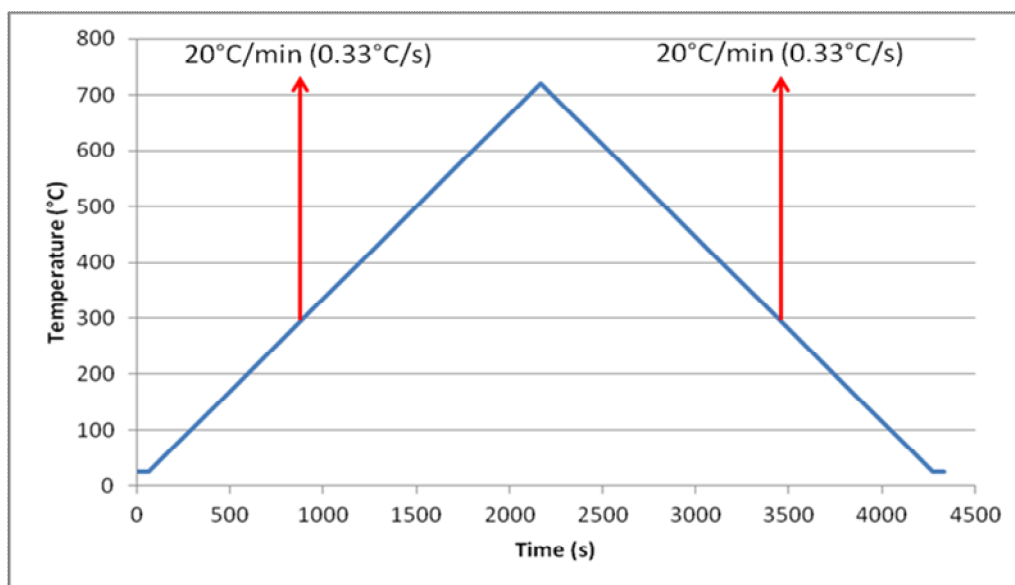


Figura 83: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l'asta da 800°C.

Queste nuove prove sono state soddisfacenti e le curve ottenute sono state quindi riportate nel capitolo 5. In Figura 84 è stato riportato un confronto tra due curve DSC relative allo stesso acciaio, ottenute in riscaldamento con lo stesso ciclo termico (da 20°C a 720°C), utilizzando l'asta da 800°C, ad una velocità di riscaldamento di 20°C/min (0.83°C/s):

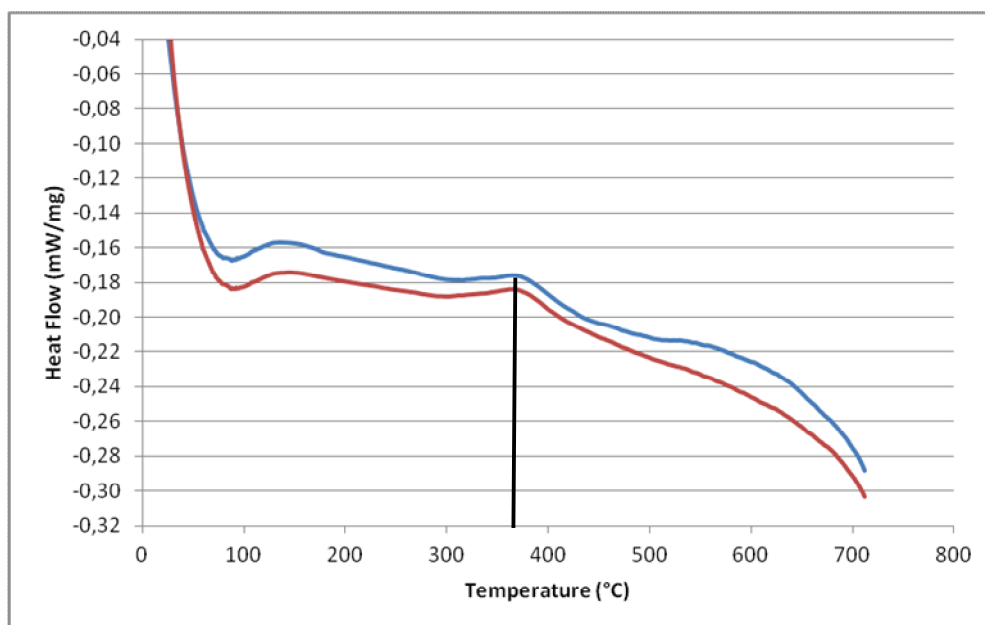


Figura 84: Esempio di due curve ottenute dopo due prove DSC effettuate sullo stesso acciaio, considerando lo stesso ciclo termico e la stessa velocità di riscaldamento (20°C/min). Con la retta in nero è stata indicata la temperatura alla quale si osserva il picco esotermico.

Come mostrato in Figura 84, si ha una buona riproducibilità tra le due curve, dalle quali si può osservare la presenza di un picco esotermico alla stessa temperatura (circa 370°C) e il cui andamento è confrontabile. Il fatto che vi sia una differenza costante nel flusso termico tra le due curve può essere attribuito al diverso peso dei due campioni utilizzati.

2.c Ricristallizzazione

Per identificare il picco relativo alla ricristallizzazione dell'acciaio A sono state effettuate tre prove con l'asta da 800°C.

Per prima cosa si è ripetuto lo stesso ciclo termico utilizzato per una precedente prova effettuata al dilatometro, in cui si è potuto osservare in modo evidente la ricristallizzazione del materiale. In Figura 85 è stato riportato il ciclo termico utilizzato (dopo austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità al dilatometro):

1. Riscaldamento da 25°C a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s;
2. Mantenimento a 680°C per 120 minuti;
3. Raffreddamento da 680°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.

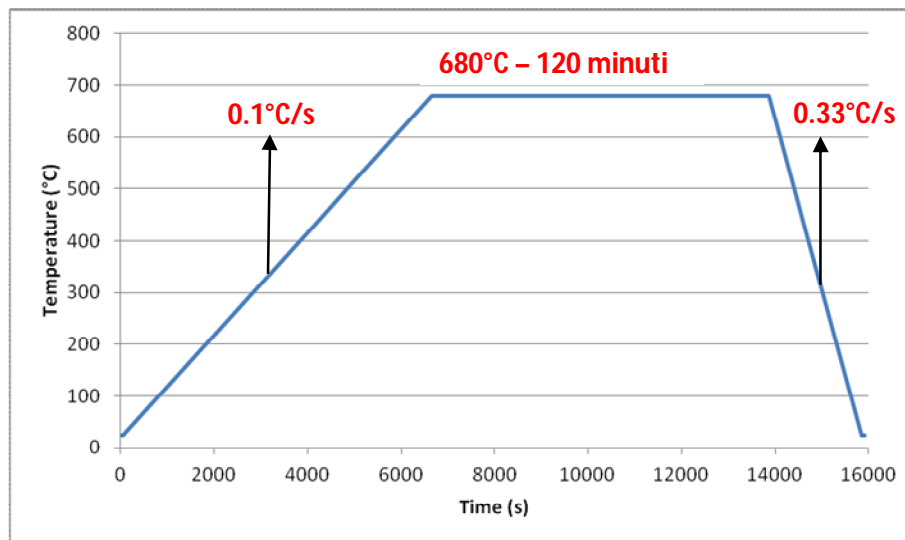


Figura 85: Schematizzazione del ciclo termico utilizzato per le prove DSC effettuate con l'asta da 800°C per valutare l'innesco della ricristallizzazione.

Nelle Figure 86 e 87 è stato riportato il grafico DSC ottenuto:

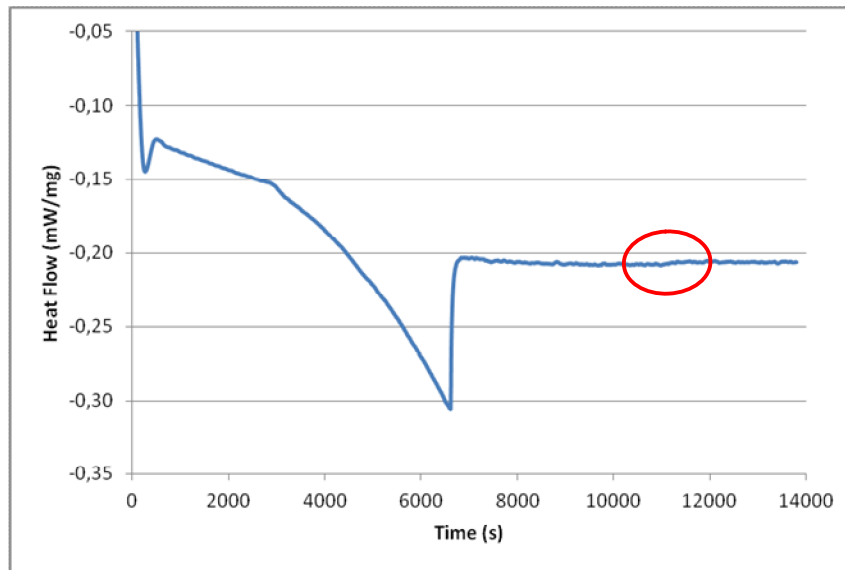


Figura 86: Curva DSC per valutare l'innesco della ricristallizzazione dell'acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 680°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 680°C per 120 minuti, raffreddamento da 680°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente. Con il cerchio rosso abbiamo evidenziato la presenza di una variazione “a gradino” del flusso termico.

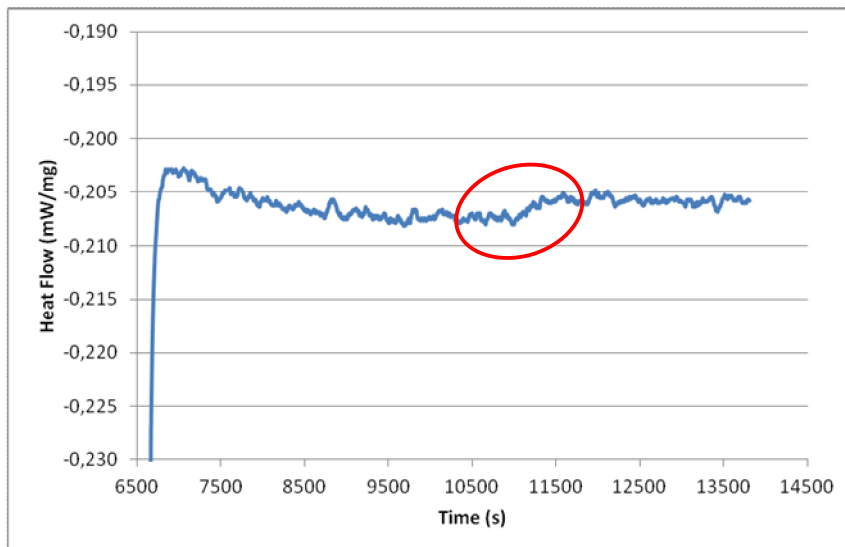


Figura 87: Particolare della curva in Figura 86 relativo al tratto di mantenimento a 680°C della durata di 120 minuti. Con il cerchio rosso abbiamo evidenziato la presenza di una variazione “a gradino” del flusso termico.

Come mostrato dalle Figure 86 e 87, non si osserva il picco di ricristallizzazione: è però presente a circa 11000 secondi (che corrisponde ad un mantenimento a 680°C di circa 70 minuti, come evidenziato nelle Figure 86 e 87 con il cerchio in rosso) una variazione “a gradino” del flusso termico, seppur limitata. Abbiamo quindi deciso di ripetere la stessa

prova, considerando però un mantenimento a 700°C e 660°C, per valutare se la variazione a gradino del flusso termico fosse ripetibile e come si spostasse variando la temperatura di mantenimento.

Il campione è stato successivamente osservato al microscopio ottico, come mostrato dalle micrografie nelle Figure 88 e 89:

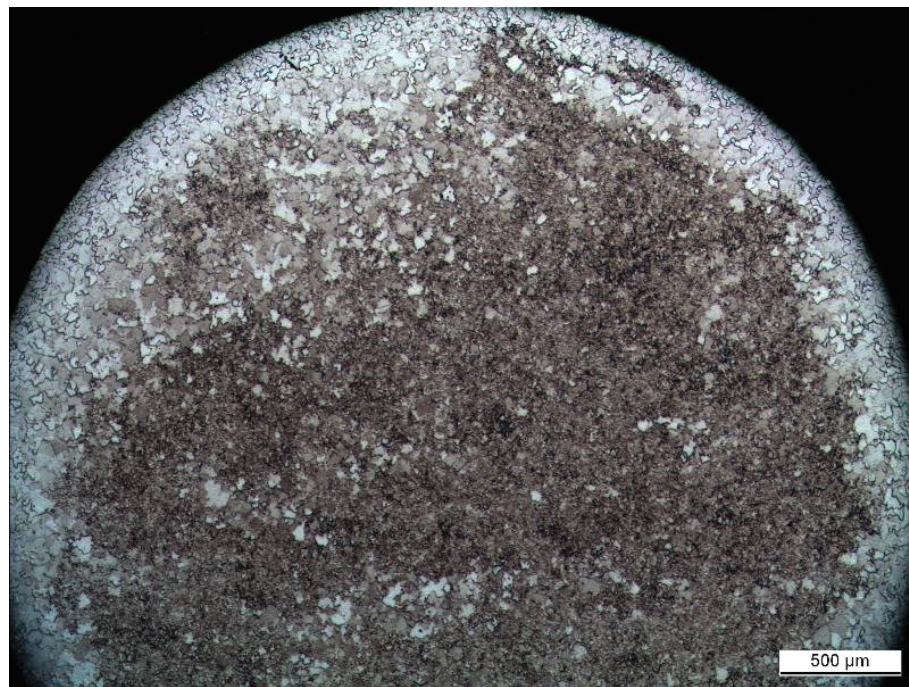


Figura 88: Micrografia dell'acciaio A ottenuta al microscopio ottico, ad un ingrandimento di 25x. Ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità al dilatometro, riscaldamento alla DSC a 0.1°C/s da temperatura ambiente fino a 680°C e mantenimento alla DSC a 680°C di 120 minuti.

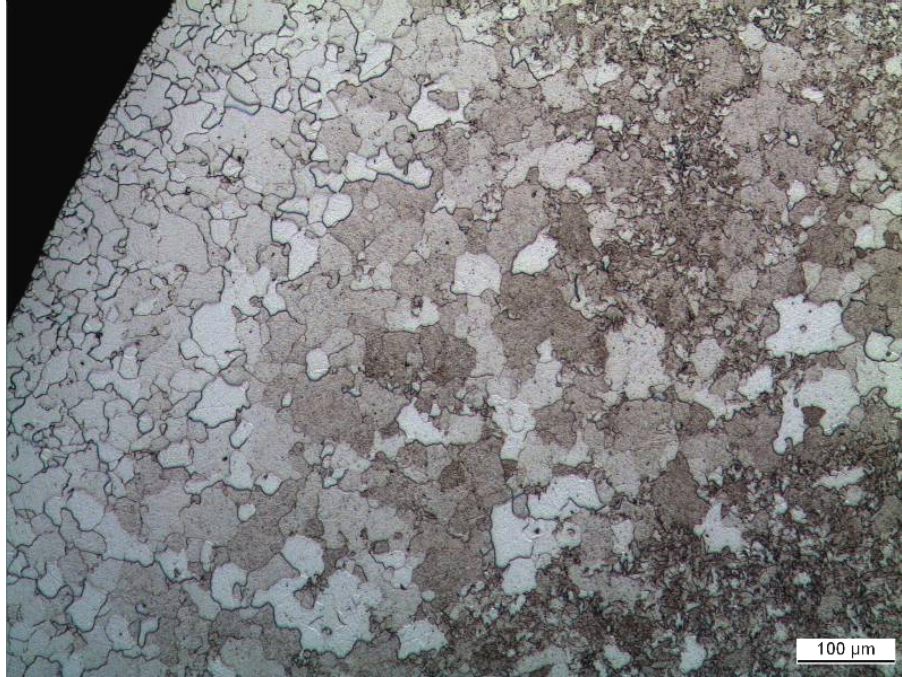


Figura 89: Micrografia dell'acciaio A ottenuta al microscopio ottico, ad un ingrandimento di 100x. Ciclo termico: austenitizzazione e raffreddamento ad alta velocità al dilatometro, riscaldamento alla DSC a 0.1°C/s da temperatura ambiente fino a 680°C e mantenimento alla DSC a 680°C di 120 minuti.

Come mostrato dalle Figure 88 e 89, il campione ricristallizza. In particolare la ricristallizzazione è avvenuta principalmente nelle regioni esterne del campione, mentre le regioni più interne risultano inalterate: questo è dovuto al fatto che durante il raffreddamento effettuato al dilatometro le regioni esterne risentono maggiormente del flusso di gas e quindi avranno una struttura martensitico-bainitica maggiormente suscettibile alla ricristallizzazione. Procedendo verso l'interno del campione invece si è ottenuto un raffreddamento meno intenso e di conseguenza la microstruttura ottenuta risulta meno suscettibile alla ricristallizzazione. Infine abbiamo effettuato le due prove per valutare la ripetibilità della variazione a gradino del flusso termico e l'influenza della temperatura di mantenimento su di essa. Ciclo termico utilizzato per la prima prova:

1. Riscaldamento da 25°C a 700°C ad una velocità di 0.1°C/s;
2. Mantenimento a 700°C per 120 minuti;
3. Raffreddamento da 700°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.

Nelle Figure 90 e 91 è stata riportata la curva DSC ottenuta:

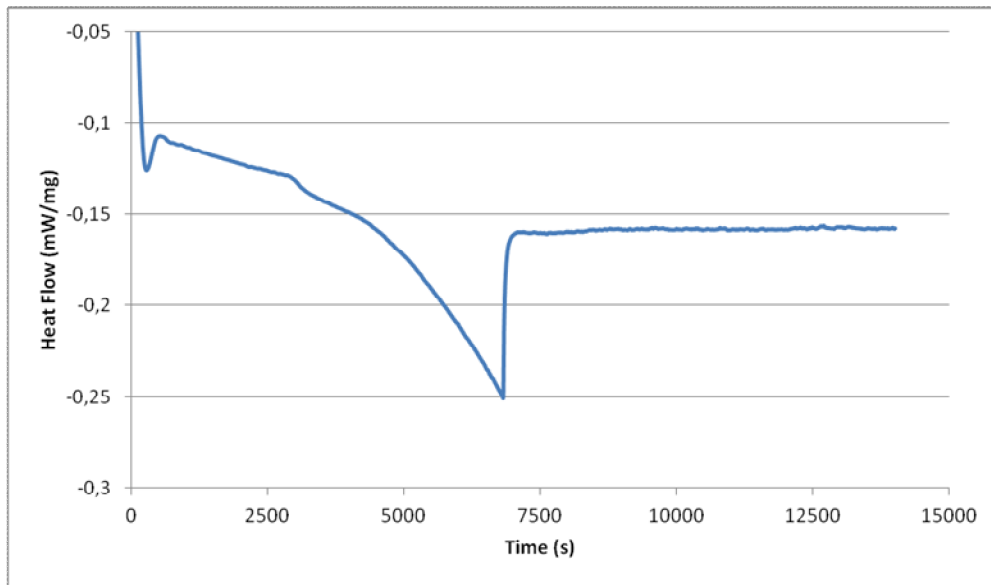


Figura 90: Curva DSC per valutare l'innesco della ricristallizzazione dell'acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 700°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 700°C per 120 minuti, raffreddamento da 700°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.

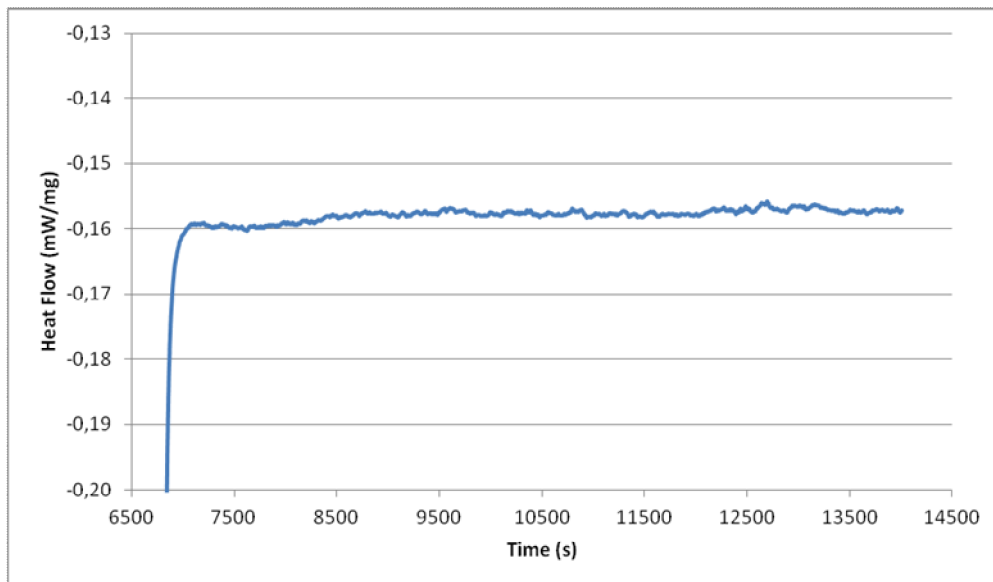


Figura 91: Particolare della curva in Figura 90 relativo al tratto di mantenimento a 700°C della durata di 120 minuti.

Ciclo termico utilizzato per la seconda prova:

1. Riscaldamento da 25°C a 660°C ad una velocità di 0.1°C/s;
2. Mantenimento a 660°C per 200 minuti;
3. Raffreddamento da 660°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.

Nelle Figure 92 e 93 è stata riportata la curva DSC ottenuta:

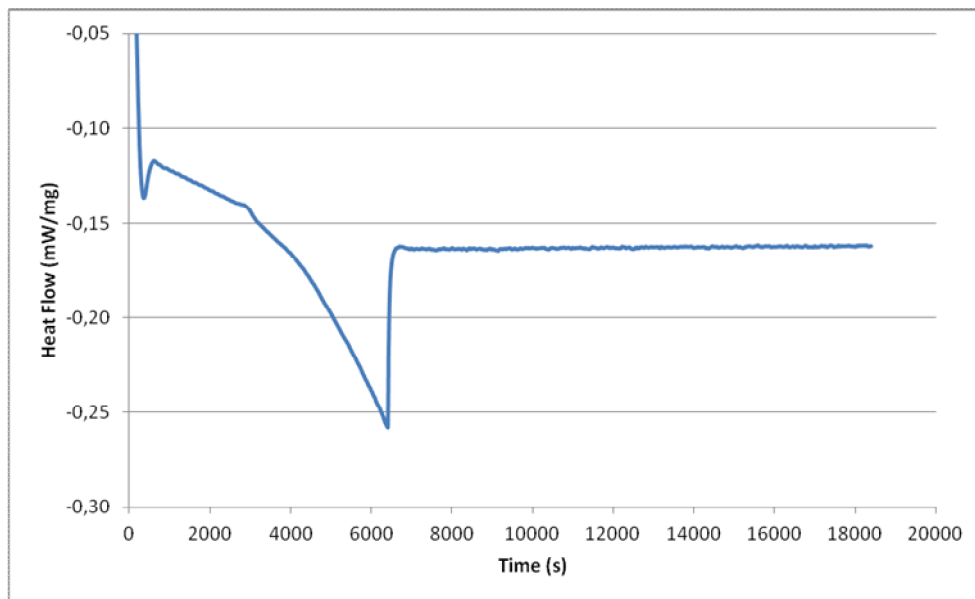


Figura 92: Curva DSC per valutare l'innesco della ricristallizzazione dell'acciaio A, austenitizzato e raffreddato ad alta velocità al dilatometro. Ciclo termico effettuato alla DSC: riscaldamento da 25°C a 660°C ad una velocità di 0.1°C/s, mantenimento a 660°C per 200 minuti, raffreddamento da 660°C a 20°C/min (0.33°C/s) fino a temperatura ambiente.

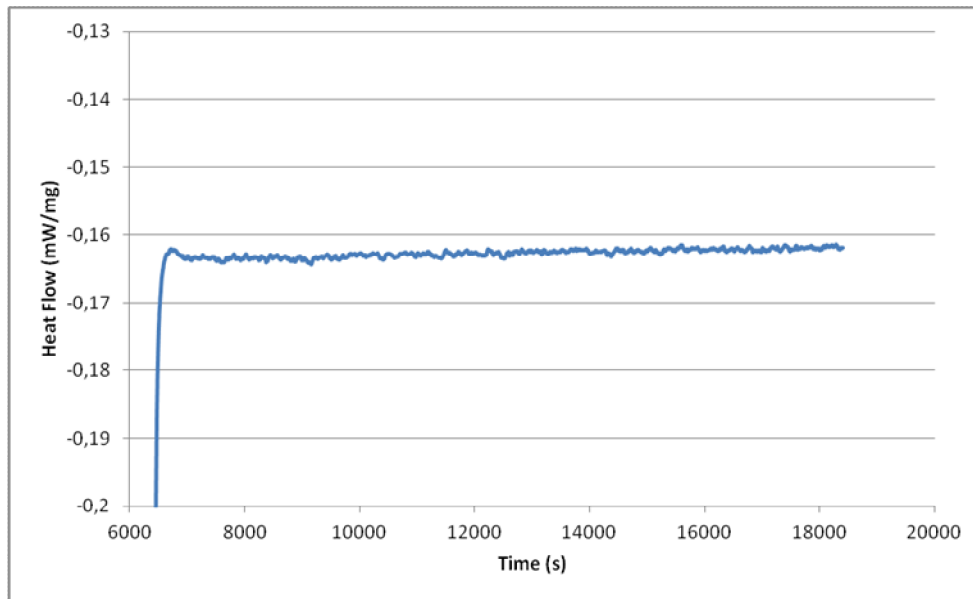


Figura 93: Particolare della curva in Figura 92 relativo al tratto di mantenimento a 660°C della durata di 200 minuti.

Per entrambe le prove precedenti non si osserva alcun picco di ricristallizzazione; inoltre la variazione a gradino del flusso termico presente nella prima prova, caratterizzata un mantenimento a 680°C di 120 minuti, ora non è più presente.

Di conseguenza, per gli acciai da noi studiati la DSC non è utilizzabile nello studio delle trasformazioni di ricristallizzazione: per individuare l’innesco della ricristallizzazione è stato quindi necessario utilizzare la metallografia.

2.d Elenco di tutte le prove di calorimetria effettuate

Nelle Tabelle 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26 è stato riportato il dettaglio di tutte le prove effettuate alla DSC (da tener presente che non è stato inserito il trattamento iniziale di austenitizzazione, ovvero riscaldamento da 20°C a 920°C alla velocità di 1.5°C/s della durata di 10 minuti ed il successivo mantenimento a 920°C per 10 minuti, in quanto è in comune a tutte le prove):

Asta da 1600°C

Prove effettuate dopo raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) al dilatometro (da tenere presente che nella tabella che segue è stato riportato solo il primo ciclo termico effettuato alla DSC, il secondo è stato ripetuto identico al primo):

ACCIAIO A			
Prova 1a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 30°C/min (0.5°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 1b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 30°C/min (0.5°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2d	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2e	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2f	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 4a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 4b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)

Prova 4c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
-----------------	---	--------------------------------------	---

Tabella 20: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 1600°C.

ACCIAIO B			
Prova 1a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 30°C/min (0.5°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 1b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 30°C/min (0.5°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 1c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 30°C/min (0.5°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 2c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 50°C/min (0.83°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3a	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3b	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)
Prova 3c	Riscaldamento da 25°C a 850°C a 40°C/min (0.67°C/s)	Mantenimento a 850°C per 300 secondi	Raffreddamento da 850°C a 25°C a 30°C/min (0.5°C/s)

Tabella 21: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 1600°C.

Asta da 800°C

Prove effettuate dopo raffreddamento ad alta velocità (300°C/s) al dilatometro:

ACCIAIO A		
Prova 1a	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)
Prova 1b	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)

Tabella 22: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 800°C.

ACCIAIO B		
Prova 1	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)

Tabella 23: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro ad alta velocità) con l'asta da 800°C.

Prove effettuate dopo raffreddamento a bassa velocità (10°C/s per l'Acciaio A e 20°C/s per l'Acciaio B):

ACCIAIO A		
Prova 1a	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)
Prova 1b	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)

Tabella 24: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio A (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.

ACCIAIO B		
Prova 1	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)

Tabella 25: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio B (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.

ACCIAIO C (*)		
Prova 1	Riscaldamento da 25°C a 720°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 720°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)
Prova 2	Riscaldamento da 25°C a 770°C a 20°C/min (0.33°C/s)	Raffreddamento da 770°C a 25°C a 20°C/min (0.5°C/s)

Tabella 26: Elenco di tutte le prove effettuate alla DSC sull'acciaio C (dopo raffreddamento al dilatometro a bassa velocità) con l'asta da 800°C.

(*) Per l'Acciaio C, al dilatometro non abbiamo utilizzato un trattamento di austenitizzazione e raffreddamento, ma bensì un trattamento di Quenching e Partitioning (Q&P).

Bibliografia

- [1] H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe. Steels – Microstructures and Properties, Third Edition, 2006.
- [2] http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2008/Steel_Microstructure/SM.html.
- [3] http://www.google.it/imgres?q=steel+cct&hl=it&client=firefox-a&hs=KCK&sa=X&rls=org.mozilla:it:official&biw=1366&bih=662&tbm=isch&prmd=imvns&tbnid=xRDDb69dNiCeAM:&imgrefurl=http://en.wikipedia.org/wiki/File:CCT_curve_steel.svg&docid=tuZtYh0tWNOfeM&imgurl=http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fc/CCT_curve_steel.svg&w=607&h=404&ei=_URnT5blErLO4QT7-KX_Bw&zoom=1.
- [4] ASM Handbook, Volume 9.
- [5] Tesi “Tempering of a Mixture of Bainite and Retained Austenite” di Arijit Saha Podder, St. John’s College, Cambridge, 2011.
- [6] P. Bala, J. Pacyna and J. Krawczyk. The kinetics of phase transformations during tempering in the new hot working steel. *Journal of AMME*, Volume 22, 2007.
- [7] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2007/Epsilon/Epsilon.html>.
- [8] Junhua Kong, Changsheng Xie. Effect of molybdenum on continuous cooling bainite transformation of low-carbon microalloyed steel. *Materials and Design*, Volume 27, 2006.
- [9] Zhenghua Tang, Waldo Stumpf. The role of molybdenum additions and prior deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb–Ti low-carbon line-pipe steels. *Materials Characterization*, Volume 59, 2008.
- [10] P. Bala, J. Pacyna. The kinetics of phase transformations during tempering in high-speed steels. *Journal of AMME*, Volume 23, 2007.
- [11] P. Bala, J. Pacyna, J. Krawczyk. Continuous heating from as-quenched state in a new hot-work steel. *Archives of materials science and engineering*, Volume 28, 2007.
- [12] E. de Moor. Dilatometric study of quenching and partitioning process. The 3rd International Conference on Advanced Structural Steels, 2006.
- [13] K.W. Andrews. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, *JISI*, Vol 203, 1965.

- [14] John G. Speer. The “Quenching and Partitioning” process: background and recent progress, *Materials Research*, Vol. 8, 2005.
- [15] N. Ammannati. L’energia di attivazione nel processo di ricristallizzazione del bronzo: influenza del tenore di stagno. *La metallurgia italiana*, 2006.
- [16] Norma ASTM-A1033-04.
- [17] <http://www.setaram.fr/LABSYS-evo-Specifications-fr.htm>.
- [18] H.K.D.H. Bhadeshia. *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, *Materials Science and Metallurgy*.
- [19] <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>.
- [20] H.G. Read. Tempering of a cold-drawn dual-phase $\alpha + \alpha'$ steel wire, *Scripta Materialia*, Vol. 37, 1997.
- [21] M.Pellizzari, A. Molinari. Deep cryogenic treatment of cold work tool steel, 6th international cooling conference.