

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

INDIRIZZO: INGEGNERIA METALLURGICA

CICLO XXII

STUDIO DELL'EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE DI LEGHE METALLICHE SOTTOPOSTE A TRATTAMENTI SUPERFICIALI

Direttore della Scuola : Ch.mo Prof. Paolo Bariani

Coordinatore d'indirizzo: Ch.mo Prof. Emilio Ramous

Supervisore : Prof. Maurizio Magrini

Dottoranda : Ing. Ilaria Rampin

INDICE

Riassunto	1
Pubblicazioni	3
CAPITOLO UNO: Effetti di trattamento termico e deformazione sul comportamento a nitrurazione degli acciai	5
1.1 Introduzione	6
1.1.1. Principi teorici e tecnica di nitrurazione	6
1.1.2. Struttura dello strato nitrurato	12
1.1.3 Acciai per nitrurazione	13
1.2. Parte sperimentale	15
1.2.1 Materiale e preparazione dei campioni	15
1.2.2. Caratterizzazione	16
1.3. Risultati acciaio C40 e discussione dati	17
1.3.1. Microstruttura	17
1.3.2. Campioni tal quali	21
1.3.3. Campioni normalizzati	24
1.3.4. Campioni bonificati	27
1.3.5. Spessore della coltre bianca	30
1.3.6. Durezze superficiali e profili di durezza	32
1.4. Conclusioni acciaio C40	36
1.5. Risultati acciaio UNI 42CrMo4 e discussione dati	38
1.5.1. Microstruttura	38
1.5.2. Campioni tal quali	41
1.5.3. Campioni normalizzati	43
1.5.4 Campioni bonificati	45
1.5.5. Spessore della coltre bianca	47
1.5.6. Durezze	48
1.6. Conclusioni acciaio UNI42CrMo4	51
Bibliografia	53

CAPITOLO DUE: Trattamenti superficiali di Titanio Cp e lega Ti6Al4V	57
2.1. Introduzione	58
2.1.1 Classificazione delle leghe	58
2.1.1.1. Titanio commercialmente puro	59
2.1.1.2. Leghe α	59
2.1.1.3. Leghe β	60
2.1.1.4. Leghe $\alpha+\beta$	61
2.1.2 La lega Ti-6Al-4V	62
2.2. Parte sperimentale	64
2.2.1 Preparazione dei campioni	64
2.2.2. Soluzioni di deposizione	65
2.2.3. Strumenti di caratterizzazione	66
2.3. Risultati del Titanio Cp e discussione dati	67
2.3.1. Nichel elettrolitico	68
2.3.2 Nichel-Boro electroless	76
2.3.3. Microdurezza	79
2.4. Conclusioni Titanio Cp	83
2.5 Risultati della lega Ti6Al4V e discussione dati	84
2.5.1. Nichel elettrolitico	85
2.5.2. Nichel-Boro electroless	90
2.5.3. Microdurezze	94
2.6. Conclusioni lega Ti6Al4V	97
Bibliografia	98
CAPITOLO TRE: Trattamenti superficiali di Leghe di Alluminio	101
3.1. Introduzione	102
3.1.1. Leghe utilizzate	104
3.1.1.1 Lega EN AW 2024	104
3.1.1.2. Lega EN AW 7075	105
3.2. Parte Sperimentale	108
3.2.1. Preparazione dei campioni	108
3.2.2. Soluzione di deposizione	108

3.2.3. Trattamenti termici	109
3.2.4. Caratterizzazione	110
3.3. Risultati della lega EN AW 2024 e discussione dati	110
3.3.1. Microstruttura	110
3.3.2. Microdurezze	117
3.4. Conclusioni lega EN AW 2024	118
3.5. Risultati della lega EN AW 7075 e discussione dati	120
3.5.1. Microstruttura	120
3.5.2. Microdurezze	129
3.6. Conclusioni lega EN AW 7075	130
Bibliografia	132

CAPITOLO QUATTRO: Resistenza a corrosione di magneti NdFeB rivestiti con un triplice coating	135
4.1. Introduzione	135
4.2. Parte Sperimentale	137
4.2.1. Prove di corrosione	137
4.2.2. Caratterizzazione	138
4.3 Risultati e discussione dati	139
4.3.1 Microstruttura dei magneti e caratterizzazione superficiale	139
4.3.2 Prove in flusso	141
4.3.3. Comportamento elettrochimico	145
4.4 Conclusioni	151
Bibliografia	153

Riassunto

Il lavoro di ricerca del dottorato è stato prevalentemente concentrato sullo studio di rivestimenti elettrochimici di leghe leggere, in particolare nichelatura elettrolitica e deposizione chimica di nichel-boro su titanio Cp e lega Ti6Al4V, ramatura elettrolitica su leghe 2024AA e 7075AA, e sulla nitrurazione di acciai precedentemente trattati termicamente e deformati. Nel caso della nitrurazione la ricerca ha riguardato l'analisi degli strati nitrurati, del loro spessore e della loro morfologia e lo studio degli spessori di nitrurazione efficace al variare del grado di deformazione imposto prima della nitrurazione. Questo lavoro nasce da problematiche aziendali, sorte in seguito a nitrurazione di pezzi incruditi a causa di deformazioni meccaniche. Si è quindi proceduto con uno studio sistematico sull'acciaio UNI C40 sottoposto a vari gradi di laminazione a freddo (con riduzione dello spessore del 25 %, 50 % e 70 %) e sull'acciaio UNI 42CrMo4 tornito (con asportazione di materiale superficiale dello spessore di 1 mm, 4 mm e 8 mm). I pezzi così deformati sono stati sottoposti a nitrurazione gassosa.

Nel caso delle leghe leggere sono stati studiati i tempi e le temperature dei trattamenti termici che permettono la diffusione degli elementi depositati in superficie al fine di innalzare la durezza superficiale di questi materiali, noti per le loro scarse proprietà tribologiche. Si è andati a studiare l'evoluzione microstrutturale dei campioni considerati per poter valutare l'interazione tra gli elementi depositati e il materiale base.

Le tecniche usate per la caratterizzazione sono: microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione accompagnata da microanalisi EDS e PB-WDS, spettroscopia ottica, prove di microdurezza Vickers e diffrazione raggi X.

Nell'ambito dello studio di rivestimenti parte del lavoro di ricerca è stato volto anche allo studio della resistenza a corrosione di un triplice strato elettrolitico di Ni-Cu-Ni depositato su pezzi magneti di NdFeB sinterizzati. La caratterizzazione di tale rivestimento è stata svolta prevalentemente mediante prove in flusso e tecniche potenziodinamiche, al fine di rilevare la resistenza a corrosione in ambienti aggressivi, quali ambienti cloridico e solfureo, a diverse temperature. Si è, quindi, proceduto con l'analisi visiva e microscopica delle superfici sottoposte a tali prove e, mediante microanalisi, degli eventuali prodotti di corrosione formati. E' stata, inoltre, effettuata una caratterizzazione magnetica prima e dopo le prove di corrosione mediante un flussimetro con bobina di resistenza 37 Ω .

Abstract

In this Ph.D. work has been studied the surface coatings of light alloys, in particular titanium and aluminum alloys (Ti Cp, Ti6Al4V, 2024AA, 7075AA), with the aim of increasing the hardening of these alloys that are known for their poor tribological properties. Moreover, the other big topic is the nitriding of steels previously heat treated and cold deformed.

The investigation of nitriding treatments concerns the study of the constitution and morphology of the nitride layers. The attention was focused on the thickness of the compound layers (white layer) and on the effective nitriding thickness at changing of cold deformation degrees imposed before nitriding. This work reflects the industrial problematic about the nitriding of pieces workhardened by mechanical operations. The systematic research provides the investigation of UNI C40 steel submitted to various cold rolling degrees (thickness reduction of 25 %, 50 %, 70 %) and of UNI 42CrMo4 turned (surface material removed was 1 mm, 4 mm, 8 mm). Then the pieces were nitriding by a long gas nitriding treatments.

The research about light alloys, on one hand, has the aim to study the effect of the diffusion of nickel and nickel-boron on the microstructure and the hardness of TiCp and Ti6Al4V, on the other investigates the diffusion of copper into aluminium alloys, such as 2024AA and 7075AA. Nickel and copper were deposited on the substrate by electrolytic deposition, while nickel-boron was deposited electroless deposition. The research provides an investigation on the time and temperature of heat treatments, performed in a furnace, that permit the diffusion of coated elements into the substrates.

The microstructure was investigated by optical and electronic microscopy equipped with EDS and PB-WDS probes, glow discharge optical spectrometer (GDOS), XRD diffraction and hardness tests.

About the usefulness of surface coatings, the corrosion behaviour of a permanent magnetic alloy, Nd-Fe-B, coated by a triple layer of nickel-copper-nickel, was studied. The corrosion resistance was investigated by flux tests, carried out at 90 °C in an atmosphere containing chlorides or at 70 °C containing sulphides, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by potentiodynamic polarization tests, carried out in solution at different temperatures (0-90 °C) containing chlorides or sulphides. The morphology and the

composition of the samples and the corrosion products were analysed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), equipped with an energy dispersive x-ray (EDS) detector. The magnetic properties were characterised by magnetic flow measurements.

Pubblicazioni

- 1) I. Rampin, M. Dabalà, K. Brunelli, “Studio dell’evoluzione microstrutturale di trattamenti di indurimento superficiale di titanio e lega Ti-6Al-4V”, 21° Convegno di Trattamenti Termici AIM, Salsomaggiore Terme (PR), 09/05/2007, comunicazione orale.
- 2) I. Calliari, I. Rampin, E. Ramous, E. Gianotti, “Influence of rolling textures on nitriding behaviour of C40 steel”, European Conference: “Innovation in heat treatments in industrial competitiveness”, AIM, Verona, 09/05/2008, oral session.
- 3) I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabalà, “Indurimento superficiale di leghe di titanio mediante trattamenti termici di diffusione di Ni”, La metallurgia italiana, nov/dic 2008.
- 4) I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabalà, M. Magrini, “Effect of diffusion of Ni and B on the microstructure and hardness of Ti Cp”, Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 246-253.
- 5) I. Rampin, F. Bisaglia, M. Dabalà, “Corrosion properties of NdFeB Magnets coated by a Ni/Cu/Ni layer in chloride and sulphide environments”, DOI : 10.1007/s11665-009-9568-6.
- 6) K. Brunelli, I. Rampin, I. Calliari, M. Dabalà, M. Magrini, “Indurimento superficiale di leghe di alluminio mediante diffusione di rame”, 22° Convegno Nazionale di Trattamenti Termici, AIM, Salsomaggiore Terme (PR), 06-08/05/2009, comunicazione orale.
- 7) I. Rampin, I. Calliari, K. Brunelli, M. Dabalà, “The influence of deformation on nitriding behaviour of steels”, Convegno internazionale EUROMAT 2009, Glasgow (UK), 07-10/09/2009, oral session.
- 8) I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabalà, “Surface hardening of Al7075 alloy by diffusion treatments of electrolytic copper coatings”, Convegno internazionale EUROMAT 2009, Glasgow (UK), 07-10/09/2009, poster session.

CAPITOLO UNO

Effetti di trattamento termico e deformazione sul comportamento a nitrurazione degli acciai

Il trattamento termochimico di nitrurazione risulta influenzato da diverse variabili di processo come la composizione chimica del materiale trattato, la temperatura oppure il tempo di trattamento. Con il presente lavoro si vuole studiare il comportamento di un acciaio da costruzioni al trattamento di nitrurazione gassosa al variare della sua struttura iniziale.

Questo risulta essere uno studio sistematico che ha origini da osservazioni sia in ambiti produttivi che di ricerca, in quanto erano stati evidenziati comportamenti diversi del materiale nitrurato a seconda che questo fosse stato deformato plasticamente o trattato termicamente.

Il lavoro si è articolato nello studio del comportamento a nitrurazione dell'acciaio UNI C40. Sono stati preparati 12 campioni, i quali sono poi stati suddivisi in 3 gruppi: alcuni sono stati bonificati, altri normalizzati e altri mantenuti tal quali. Dopo il trattamento termico i campioni sono stati deformati plasticamente per laminazione a freddo, imponendo 3 diverse riduzioni di spessore: 25 %, 50 %, 70 %.

Lo studio si è poi rivolto ad un acciaio tipicamente da bonifica e nitrurazione: UNI 42CrMo4. Anche in questo caso i campioni sono stati in parte bonificati e in parte normalizzati. A questo acciaio è stata imposta una lavorazione di tornitura a diversa gravosità. Il materiale superficiale asportato durante la tornitura è di 1 mm (lieve deformazione della grana superficiale), 4 mm (deformazione di maggiore entità) e 8 mm (massima tornitura imponibile su questo acciaio con il tornio a disposizione).

In entrambi i casi, i campioni così deformati sono stati nitrurati in fase gassosa per 72 h a 510 °C.

La caratterizzazione è stata svolta mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione accompagnata dalle sonde EDS e PB-WDS, mediante microdurezza Vickers sulla superficie e in sezione, diffrazione raggi X e spettrometria GDOS. Nel caso dei campioni laminati sono state osservate le sezioni sia lungo la direzione di laminazione sia in direzione perpendicolare alla direzione di laminazione.

1.1 Introduzione

Il trattamento termochimico della nitrurazione è utilizzato per aumentare le caratteristiche tribologiche, la resistenza a fatica e la resistenza a corrosione di alcuni acciai [1-8]. Il processo di nitrurazione induce la formazione di uno strato superficiale di composti, detto coltre bianca, costituito da carbo-nitruri e di una zona di diffusione ricca in azoto. La coltre bianca solitamente è costituita da due strati: uno strato esterno di $\text{Fe}_3\text{N}-\epsilon$ e uno strato interno $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$, adiacente al substrato [9-12].

La struttura dello strato di nitruri dipende dall'interazione tra l'azoto che diffonde e la microstruttura dell'acciaio di partenza, il quale, nella maggior parte dei casi, viene bonificato prima di essere nitrurato. La struttura del materiale da nitrurare influenza la microstruttura e la composizione della superficie nitrurata in quanto influenza la diffusione dell'azoto e la sua interazione con il substrato [13-17]. La composizione e la struttura della coltre bianca dipende anche dal contenuto di carbonio ed altri elementi presenti nell'acciaio [18-22]. La presenza di cromo nell'acciaio fa sì che i carburi di cromo diventino azoturi di cromo e, quindi, il carbonio è libero di diffondere dallo strato di diffusione verso lo strato di composti dove può formare carburi [23].

Esperienze produttive hanno messo in luce che la struttura della superficie nitrurata è influenzata anche da alterazioni della struttura dell'acciaio dovute a lavorazioni di tipo meccanico, in particolare lavorazioni ad alta velocità. Deformazioni spinte modificano la microstruttura in termini di dimensione ed orientazione della grana, aspetti che, durante la nitrurazione, influenzano la diffusione dell'azoto e la sua interazione con il substrato deformato.

1.1.1 Principi teorici e tecnica di nitrurazione [24-26]

In presenza di azoto allo stato molecolare il ferro discioglie piccoli quantitativi di questo elemento.

I valori corrispondenti alla pressione di 10^5 Pa sono riportati in Fig. 1.1.

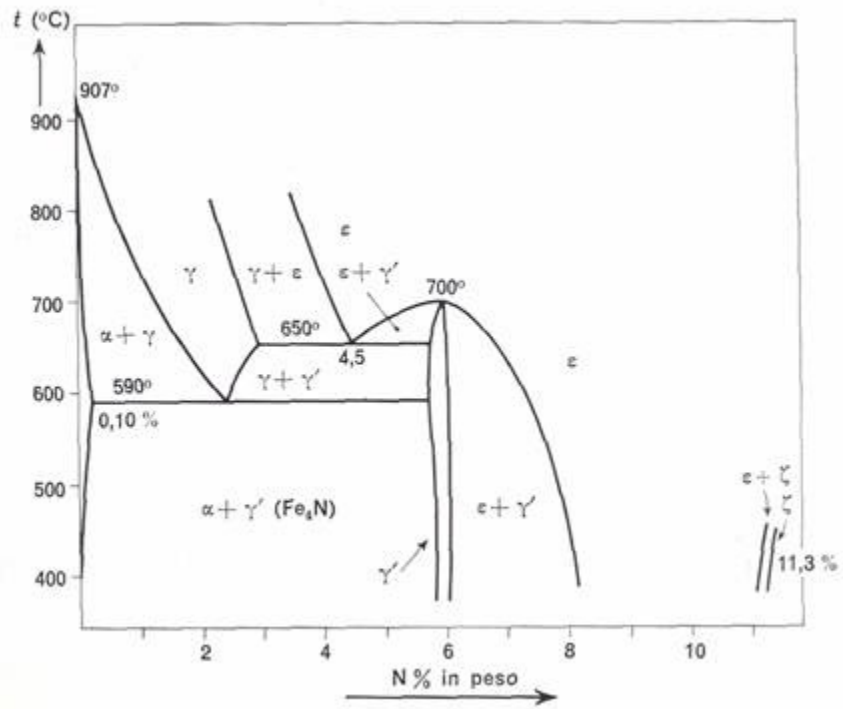


Figura 1.1: Isobara di solubilità dell'azoto nel ferro; $p=10^5$ Pa (pressione ordinaria).

In condizioni di metastabilità, trattando il ferro con opportune miscele ammoniac-idrogeno, si possono ottenere le fasi corrispondenti al diagramma di stato della Fig. 1.2.

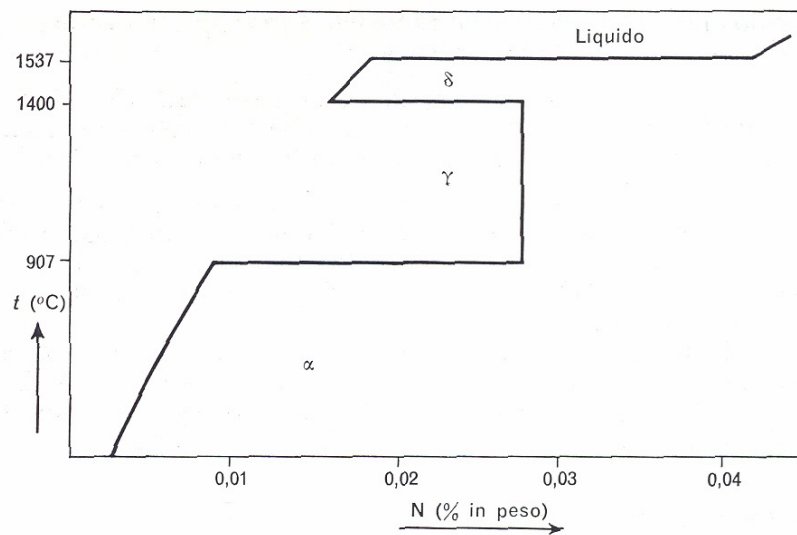


Figura 1.2: Diagramma di stato del sistema metastabile Fe-N.

Come sarà meglio precisato in seguito, la temperatura alla quale si esegue la nitrurazione è condizionata dalla temperatura dell'eutettoide (592°C), che non deve essere superata se si vuole ottenere un indurimento superficiale diretto, cioè senza successiva esecuzione di trattamenti termici. Tale durezza è originata dalla formazione del composto interstiziale Fe_4N e di altri nitruri metallici se si opera su acciai legati.

Le fasi a più alto contenuto di azoto (soluzioni solide ϵ e ζ) invece sono di minor interesse pratico ai fini del trattamento di nitrurazione, in quanto conferiscono minori caratteristiche di durezza.

Nel diagramma di stato metastabile del sistema ferro-azoto, figurano le seguenti fasi:

- *fase α* (azotoferrite): soluzione solida di azoto in ferro α , con tenore massimo di azoto dell'ordine dello 0.1%, alla temperatura di 590°C (eutettoide $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma'$; N = 2,4% in peso);
- *fase γ* : (azotoaustenite): soluzione solida di azoto in ferro γ , con tutte le caratteristiche morfologiche e cristallografiche dell'austenite e tenore massimo di azoto sul 3%;
- *fase γ'* : composto di tipo interstiziale corrispondente alla formula Fe_4N (tenore di azoto corrispondente a circa il 6% in peso e variabile in un intervallo estremamente ristretto);
- *fase ϵ* : soluzione solida a struttura esagonale con tenore di azoto variabile fino a circa l'11 % (questa fase al massimo grado di nitrurazione corrisponde con buona approssimazione alla formula Fe_3N);
- *fase ζ* : analoga alla precedente, il suo campo di esistenza si estende dall'11% all'11.3% di azoto.

La nitrurazione si esegue, in genere, su acciai bonificati di composizione opportuna ed è attuata in condizioni tali da ottenere, nella zona superficiale del pezzo, la formazione di fasi appartenenti al sistema termodinamicamente metastabile Fe-N, accompagnate eventualmente da nitruri degli altri metalli presenti nell'acciaio. Si opera, più comunemente, alla temperatura di 500°C in ambiente di ammoniaca parzialmente dissociata, in modo da provocare la formazione del composto interstiziale Fe_4N .

Come già si è detto l'azoto molecolare è molto poco solubile nel ferro anche se si opera a caldo o sotto pressione. Se, però, si tratta il ferro puro con ammoniaca in opportune condizioni si ottengono i solidi che compaiono nel diagramma Fe-N, metastabile, riportato nella Figura2.

Le fasi α , γ , ε (soluzioni solide, queste ultime con contenuto di azoto variabile entro ampi limiti) hanno tutte durezza modesta, del medesimo ordine di grandezza di quella della ferrite, o poco più alta.

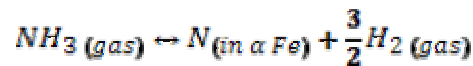
Il solido γ' (nitruro Fe_4N) è viceversa durissimo (700-750 Brinell).

Il metodo più semplice, comunemente utilizzato nella nitrurazione, consta nella reazione del ferro con l'ammoniaca, anch'essa altamente metastabile nei confronti di azoto e idrogeno, a temperatura tra i 400°C e 700°C.

Conoscendo i valori della costante di equilibrio della reazione di dissociazione termica dell'ammoniaca:



La reazione più facile da prevedersi nelle condizioni indicate è ovviamente la suddetta dissociazione, catalizzata, come è noto, dal ferro metallico. Potranno tuttavia stabilirsi altri equilibri, tipicamente metastabili, come ad esempio:



e inoltre la reazione della azotoferrite medesima con l'ammoniaca per formare il nitruro γ' , reazione che, considerando il basso contenuto di azoto solubile nella fase α , potrebbe indicarsi con buona approssimazione come:



Operando in condizioni dinamiche, vale a dire facendo passare sul solido miscela idrogeno-ammoniaca con velocità tale che la prevedibile dissociazione termica dell'ammoniaca non porti a variazioni significative della composizione dell'atmosfera gassosa, è possibile definire le modalità sperimentali che portano alla formazione dei vari solidi del sistema Fe-N, come è mostrato dal diagramma della Fig. 1.3.

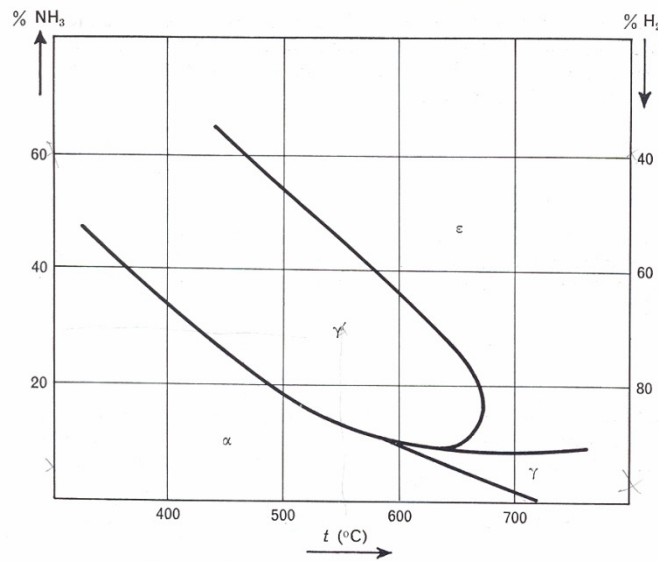


Figura 1.3: Equilibri fra miscele $\text{NH}_3\text{-H}_2$ e solidi del sistema Fe-N.

È possibile altresì calcolare la tensione di azoto dei solidi (più esatto sarebbe parlare di fugacità) sostituendo i valori sperimentali della pressione parziale di idrogeno e ammoniacca, riferentesi ai vari equilibri metastabili, nella relazione in precedenza indicata, relativa alla costante di equilibrio della reazione di dissociazione termica dell'ammoniaca. Si veda a tal proposito il diagramma fugacità-temperatura (Fig. 1.4), calcolato dai valori sperimentali indicati nella Fig. 1.3.

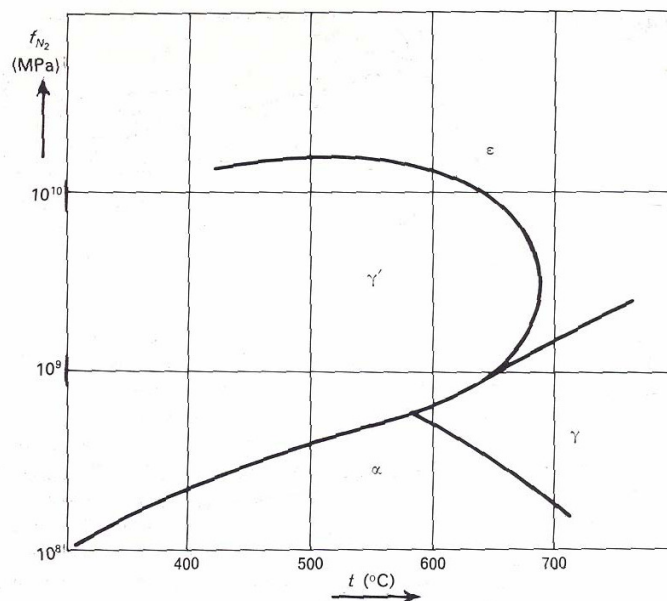


Figura 1.4: Diagramma fugacità-temperatura per solidi appartenenti al sistema Fe-N.

La nitrurazione deve portare la formazione in superficie di nitruro Fe_4N , o meglio di una miscela di minuti cristalli del suddetto nitruro con cristalli di ferrite e di cementite: si avrà inoltre formazione dei nitruri con gli elementi leganti, con conseguente ulteriore aumento di durezza e di resistenza all'usura.

Da quanto si è detto in precedenza sul sistema ferro-azoto e sulle condizioni di ottenimento delle fasi che in esso figurano, risulta evidente che si dovrà lavorare a temperatura inferiore a quella dell'eutettoide $\alpha + \gamma' + \text{Fe}_3\text{C}$ (al di sopra della quale compare austenite), cioè a circa 500°C , anche se in queste condizioni lo spessore dello strato nitrurato risulta assai piccolo (20-30 μm); l'ammoniaca dovrà essere, inoltre, parzialmente dissociata in modo che si formi un'atmosfera costituita in parte anche da azoto (inerte) e idrogeno, il quale impedisce una eccessiva nitrurazione con conseguente formazione di fase ϵ (di scarsa durezza) o di miscele $\gamma' + \epsilon$, che possono originare strati superficiali e poco consistenti. La percentuale di ammoniaca rispetto alla somma ammoniaca + idrogeno dovrà essere leggermente inferiore a quella dell'equilibrio $\gamma' \leftrightarrow \epsilon$ (Fig. 1.1), cioè a 500°C dovrà corrispondere a circa il 50 % in volume.

Dal punto di vista tecnologico, si parte in genere da ammoniaca in bombole, la si fa passare in un fornello dissociatore con velocità, condizioni di temperatura (circa 900°C) e catalizzatore regolati in modo che il 30-35% di ammoniaca si decomponga prima di essere immessa nel forno di nitrurazione, nel quale sono già sistemati i particolari da nitrurare, previamente trattati termicamente. Se l'azoto nascente (forma attiva) non diffonde nell'acciaio si trasforma in azoto molecolare (forma inattiva); è quindi necessario un continuo flusso di ammoniaca affinché la reazione prosegua. La parte di ammoniaca che non si dissocia è chiamata ammoniaca "non dissociata" ed è importante per la misura dell'attività di nitrurazione che avviene all'interno della camera.

L'atomo di azoto presenta dimensioni così piccole da riuscire a diffondere, in condizioni opportune, attraverso i cristalli costituiti da atomi di ferro in posizione interstiziale. Al crescere della temperatura crescono i movimenti vibrazionali degli atomi coinvolti nel processo favorendo la penetrazione degli atomi di azoto attraverso i siti interstiziali. Si vengono così a formare in superficie non solo zone in cui l'azoto è riuscito a diffondere, ma anche nitruri prodotti dalla reazione con altri elementi presenti in lega.

Finito il trattamento, il pezzo è pronto per la messa in opera previa, eventualmente, leggera rettifica ottenuta mediante lappatura. Allo scopo di evitare tale operazione in pezzi con

tolleranze dimensionali minime si può tenere conto in precedenza che in seguito a un corretto trattamento di nitrurazione si verifica un aumento lineare di dimensione che corrisponde a circa il 5% dello spessore nitrurato.

Data la temperatura del trattamento di nitrurazione ed il successivo lento raffreddamento dei pezzi non vi è alcun pericolo di deformazioni.

1.1.2. Struttura dello strato nitrurato.

Generalmente, per quanto riguarda gli acciai normalmente impiegati nei processi di nitrurazione, la struttura che si forma può venire raffigurata in Fig. 1.5.

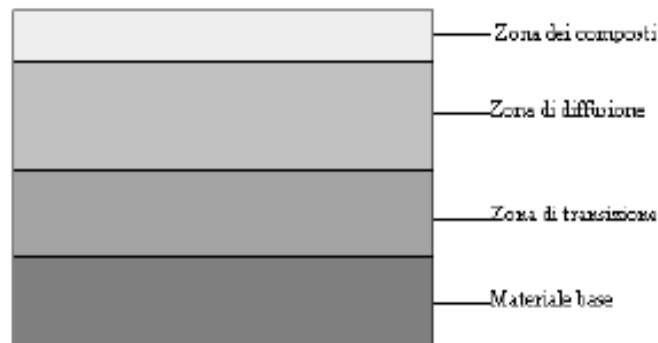


Figura 1.5: Struttura tipica della zona nitrurata.

Lo strato nitrurato presenta principalmente due zone visibilmente distinguibili:

- Lo strato dei composti, più esterno, sulla superficie dell'acciaio, conosciuto più comunemente con il nome di coltre bianca. Esso infatti assume una colorazione biancastra quando subisce un attacco chimico mediante Nital (3% acido nitrico e alcol) ed è composto dalle due distinte fasi ϵ e γ' . La concentrazione di ciascuna fase dipende dalla composizione chimica dell'acciaio (ed in particolare dal tenore di carbonio) e dalle caratteristiche del trattamento effettuato. La composizione di questo strato determina la resistenza superficiale alla corrosione ed all'usura; il suo spessore raggiunge di solito i 25-30 μm a seconda della composizione del gas nitrurante, della durata e della temperatura di trattamento.
- La zona di diffusione, ovvero l'area immediatamente al di sotto dello strato dei composti. Questa regione è costituita da azoto interstiziale e da nitruri stabili, formati dalla reazione tra l'azoto e gli elementi in lega che tendono a formare nitruri, quali

cromo, alluminio, vanadio, molibdeno, alluminio e tungsteno. Lo spessore di questa zona è anch'esso dipendente dal tempo e della temperatura di trattamento e può raggiungere i 1000 μm . Dallo spessore e dalla composizione di questa zona dipendono la resistenza a fatica ed il carico massimo sopportabile dal pezzo trattato.

Al di sotto della zona di diffusione vi è una zona di transizione che precede il cuore del materiale, ovvero la zona che conserva inalterate la microstruttura e le caratteristiche in seguito al trattamento nitrurante.

In seguito al trattamento nitrurante, sarà sempre presente lo strato dei composti, non essendo possibile nella pratica prevenirne la formazione; esso può essere ridotto trattando il pezzo, prima secondo una procedura di nitrurazione classica, poi con una nitrurazione gassosa a temperatura di circa 570°C in atmosfera di ammoniaca caratterizzata da un grado di dissociazione vicino all'85%.

1.1.3 Acciai per nitrurazione.

Per nitrurabilità di un acciaio si intende la sua capacità di assorbire azoto e, parallelamente, di subire un apprezzabile aumento della durezza superficiale, conseguentemente ad un trattamento di nitrurazione; tali proprietà dipendono da innumerevoli variabili, sia di natura metallurgica, sia di natura termodinamica.

Gli acciai adatti alla nitrurazione contengono in genere elementi leganti capaci di dare origine a nitruri particolarmente stabili, come il Cromo (1-2%), il Molibdeno (0.1-0.3%), il Vanadio (0.2-0.3%) e in particolare l'Alluminio ($\approx 1\%$), il cui nitruro AlN conferisce spiccatissime caratteristiche di durezza.

Gli acciai per nitrurazione possono anche talora non contenere cromo, compensato da più alti quantitativi di molibdeno e vanadio, o non contenere alluminio, compensato da maggiori percentuali di cromo, nel qual caso tuttavia non si raggiungono i massimi valori di durezza dello strato nitrurato.

Complessivamente il contenuto totale di elementi leganti si aggira sul 2-3%. La percentuale di carbonio oscilla tra lo 0.20% e lo 0.45% ed in genere cade intorno allo 0.4%; a questo proposito si fa osservare che tale percentuale è molto prossima a quella corrispondente, nel sistema Fe-C-N, all'eutettoide ternario $\alpha + \gamma' + \text{Fe}_3\text{C}$, il quale, come è mostrato nella Fig. 1.6, è composto (a 565 °C) per 1.75 % da azoto e per 0.38 % da carbonio.

Lo strato nitrurato ha una struttura fine, simile a quella dell'eutettoide ternario, con buona adesione al supporto, avente anch'esso caratteristiche morfologiche simili a quelle di una struttura eutettoidica: l'acciaio-base ($C = 0.4\%$) è infatti perlitico-ferritico con cristalli di ferrite finemente dispersi.

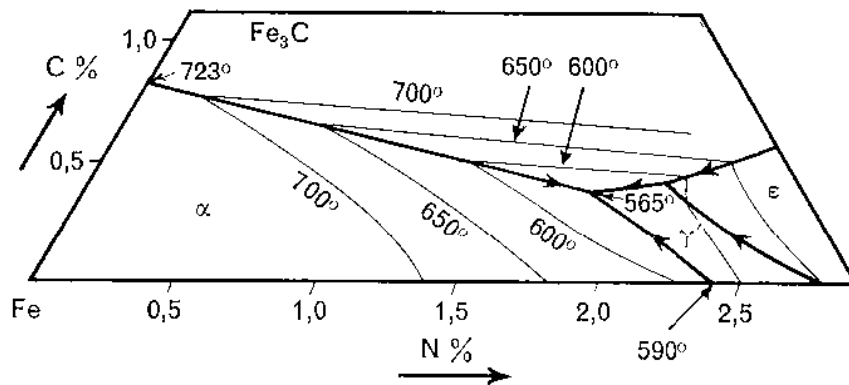


Figura .1.6: Diagramma di stato ternario Fe-C-N (parziale).

1.2. Parte Sperimentale

1.2.1 Materiale e preparazione dei campioni

I materiali di partenza sono gli acciai UNI C40 e UNI 42CrMo4, le cui caratteristiche fisico-meccaniche sono ben note. La composizione viene riportata nella Tabella 1.1. L'acciaio UNI C40 è stato fornito sottoforma di barra trafilata quadra di lato 15 mm, mentre per l'acciaio UNI 42CrMo4 si è lavorato con una barra circolare di diametro 42 mm.

Tabella 1.1: Composizione chimica degli acciai analizzati.

	C %	Mn %	Mo %	Cr %	Si %	Ni %	Cu %
C40	0.42	0.77	0.00	0.24	0.29	0.08	-
42CrMo4	0.43	0.85	0.21	1.15	0.24	0.122	0.27

Dal momento che la preparazione dei campioni nei due casi è la stessa (ad eccezione della deformazione plastica imposta, come è già stato specificato nell'introduzione), si procede a descrivere una sola volta tale preparativa.

Le barre sono state divise in tre spezzoni, così da poter eseguire su un pezzo la normalizzazione (880 °C per 20 min per il C40, 900 °C per 3 h per il 42CrMo4), su un altro pezzo la bonifica (850 °C per 20 min, raffreddamento in olio, rinvenimento a 580 °C per 2 h per il C40; 870 °C per 3 h, raffreddamento in olio, rinvenimento a 620 °C per 5 h per il 42CrMo4), un terzo pezzo non è stato trattato termicamente.

I campioni sono poi stati deformati: l'acciaio C40 è stato laminato, mentre il 42CrMo4 è stato tornito. Per il C40 si è utilizzato un laminatoio pilota Duo semplice con cilindri di diametro pari a 130 mm in grado di deformare il pezzo con una velocità di avanzamento di circa 0,03 m/s. Sono state imposte delle riduzioni dello spessore pari a 25 %, 50 %, 70 % della dimensione originaria. La massima deformazione imposta ai campioni, pari al 70 % di riduzione di spessore, rappresenta il limite di deformabilità del materiale allo stato bonificato, in quanto per deformazioni maggiori è ceduto a causa del fenomeno dell'alligatoring.

Per l'acciaio 42CrMo4 è stato usato un tornio parallelo in cui sono stati mantenuti costanti i seguenti parametri: velocità di rotazione di 500 rpm e velocità di avanzamento di 0,33

mm/s. E' stata effettuata un'asportazione del materiale superficiale di 1 mm, 4 mm, e 8 mm in una sola passata. In questo modo la struttura superficiale del materiale è stata deformata in maniera più pesante all'aumentare della quantità di materiale asportato.

Tutti i campioni sono poi stati nitrurati mediante il processo gassoso articolato nei seguenti step:

- riscaldamento fino a 450 °C in aria
- riscaldamento a 510 °C in atmosfera di azoto
- permanenza a 510 °C per 72 h in atmosfera di ammoniaca con rapporto di dissociazione pari a 20-25 %
- raffreddamento fino a temperatura ordinaria in atmosfera di azoto

Al termine del trattamento di nitrurazione i campioni sono stati preparati per la successiva caratterizzazione metallografica.

Sono stati ricavati più campioni da ogni barra che aveva subito i vari trattamenti sopra descritti; alcuni pezzi sono stati inglobati in sezione, altri, invece, sono stati utilizzati per la caratterizzazione direttamente sulla superficie nitrurata. Per i campioni laminati si è fatta particolare attenzione nell'inglobare i pezzi in modo da poter osservare sia la superficie parallela alla direzione di laminazione, sia quella perpendicolare alla medesima direzione.

I pezzi tagliati, prima di essere inglobati sono stati rivestiti con uno strato di nickel al fine di preservare lo strato nitrurato, tipicamente molto fragile, durante la preparazione metallografica. Per la nichelatura è stata utilizzata una deposizione di tipo elettrolitico mediante immersione in bagno di Watts a basso pH [27]. Questa deposizione, condotta a 50 °C, non altera la colore bianca.

I pezzi sono quindi stati inglobati in resina epossidica dura e si è proceduto con la preparazione metallografica, lucidando i campioni con carte abrasive al carburo di silicio di granulometria progressivamente decrescente da 180 a 1200 mesh.

1.2.2. Caratterizzazione

La microstruttura dei campioni, sia prima che dopo il trattamento, è stata osservata al microscopio ottico. Al fine di mettere in risalto aspetti diversi della microstruttura dei campioni in esame sono stati usati diversi agenti. Gli attacchi usati vengono riportati nella Tabella 1.2.

Tabella 1.2: Attacchi metallografici utilizzati.

ATTACCO CHIMICO	COMPOSIZIONE	TEMPO	RISULTATI
Nital 1%	HNO ₃ (1%vol.) + Etanolo (99%vol.)	25 s	Evidenzia la struttura del substrato lasciando inalterata la coltre bianca.
Picral 3%	Ac. Picrico (3%vol.) + Etanolo (97%vol.)	30 s	Evidenzia la struttura del substrato lasciando inalterata la coltre bianca.
HF 5%	Ac. Fluoridrico (5% vol.) + Etanolo (95%vol.)	60 s	Non evidenzia nessuna particolare struttura cristallina.
Nital 3% + Picral 3%	HNO ₃ (1,5%vol.) + Ac. Picrico (1,5%vol.) + Etanolo (97%vol.)	30 s	Evidenzia la struttura del substrato lasciando inalterata la coltre bianca.
Nital 3% + Hcl 2%	HNO ₃ (3%vol.) + HCl (2%vol.) + Etanolo (95%vol.)	25 s	Evidenzia la struttura dell'azoturo γ' corrodendo completamente ϵ e lasciando pressoché inalterato il substrato.

La morfologia superficiale e la microstruttura sono state caratterizzate mediante sia microscopio ottico Leitz sia Cambridge Stereoscan 440 SEM equipaggiato con sonde Philips PV9800 EDS (tensione 29 kV, corrente 300 pA) e Thermofisher PB-WDS (tensione 10 kV, corrente 700 nA). Lo strato nitrurato è stato indagato anche mediante diffrazione a raggi X condotta con un Philips con sorgente Cr K α , configurato secondo lo schema Bragg-Brentano.

Sui campioni è stata studiata la diffusione dell'azoto mediante spettrometria GDOS.

Infine, sono stati effettuati profili di microdurezza mediante tester Leitz con carico di 100g.

1.3. Risultati acciaio C40 e discussione dati

1.3.1. Microstruttura

In Tabella 1.3 sono riportate le denominazioni dei 12 campioni studiati. Sono stati caratterizzati anche i campioni non trattati termicamente e quelli trattati ma non deformati. Per ogni tipo di trattamento e deformazione sono stati studiati più campioni e condotte più prove al fine di avere dati statistici ed attendibili. I campioni sono stati studiati sia sulla superficie nitrurata sia in sezione, tenendo conto della direzione di laminazione. Pertanto,

si è adottato il termine “lungo” per indicare la superficie parallela alla direzione di laminazione e “trasverso” per la superficie perpendicolare alla direzione di laminazione.

Tabella 1.3: Nomenclatura utilizzata per i campioni studiati.

TRATTAMENTO TERMICO	RIDUZIONE DI SPESSORE			
	0 %	25 %	50 %	70 %
Tal Quale	TQ0	TQ25	TQ50	TQ70
Bonificato	B0	B25	B50	B70
Normalizzato	N0	N25	N50	N70

I campioni sottoposti ai diversi pre-trattamenti termici e ai diversi gradi di riduzione di spessore sono stati attaccati con Nital 1% ed osservati al microscopio ottico.

Il primo gruppo, contrassegnato dalla sigla TQ (*Tal Quale di fornitura*), è caratterizzato da campioni aventi la struttura del materiale di partenza: si evidenzia una struttura ferritica – perlitica con grani di dimensioni non omogenee e di morfologia non regolare. La struttura non mostra comunque evidenti tessiture dovute al processo di trafilatura (Fig. 1.7).

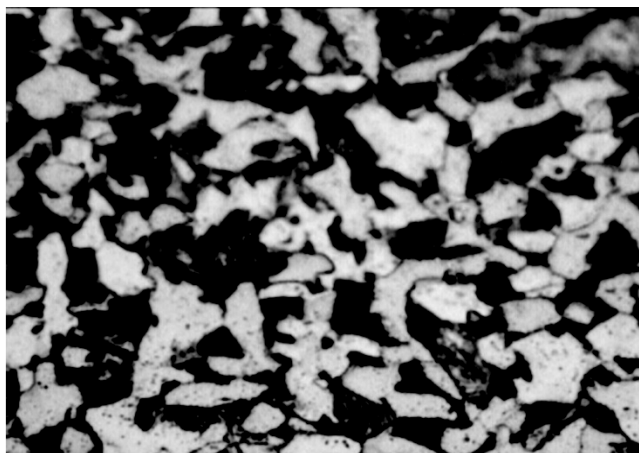


Figura 1.7: Microstruttura dell'acciaio allo stato *Tal Quale* di fornitura non deformato; Nital 1%; 500x..

Il secondo gruppo, contrassegnato dalla sigla B (*Bonificato*), è caratterizzato da campioni aventi struttura sorbitica, tipica struttura derivante dal rinvenimento della martensite. Ad un'analisi metallografica il materiale presenta una struttura senza orientazioni preferenziali, molto fine con morfologia aciculare leggermente arrotondata, tipica della

martensite rinvenuta, nella quale non si riescono più a distinguere i bordi grano della struttura originaria (Fig. 1.8).

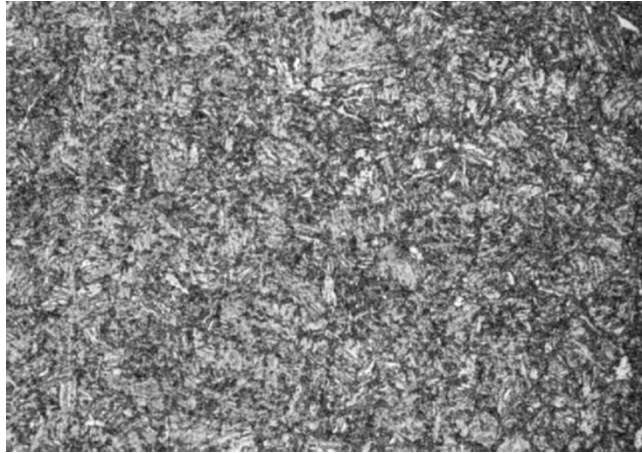


Figura 1.8: Microstruttura dell'acciaio allo stato Bonificato non deformato; Nital 1%; 500x..

Il terzo gruppo, contrassegnato dalla sigla N (*Normalizzato*), è caratterizzato da campioni aventi struttura ferritico – perlitica tipica del trattamento a cui sono stati sottoposti. La morfologia della grana cristallina risulta sicuramente più arrotondata di quella del materiale di partenza e la dimensione media dei grani cristallini risulta circa la metà di quella iniziale (Fig. 1.9).

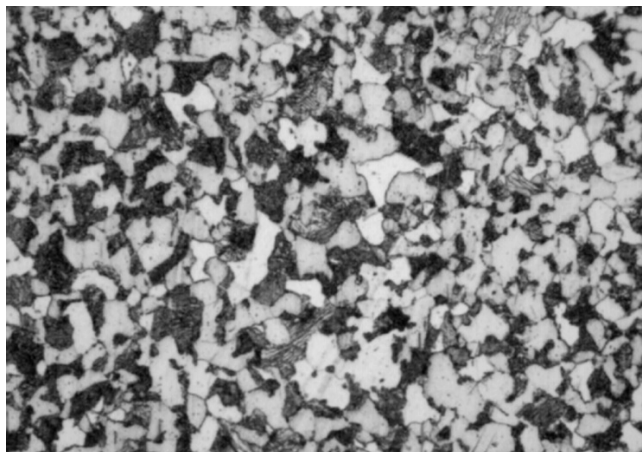


Figura 1.9: Microstruttura dell'acciaio allo stato Normalizzato non deformato; Nital 1%; 500x..

Ad un'analisi visiva i campioni normalizzati si presentavano con una buona finitura superficiale, esente da scagliature o zone ossidate, mentre i campioni bonificati

presentavano sulla superficie un lieve strato pulvirulento di color bruno, probabilmente residui d'olio dovuti alla tempra. Tale strato, di spessore pressoché irrilevante, è stato asportato per via meccanica con l'ausilio di carte abrasive.

La successiva deformazione mediante laminazione a freddo porta ad un allungamento dei grani lungo la direzione di laminazione e, come è logico aspettarsi, ciò si accentua all'aumentare del grado di deformazione. In Fig. 1.10 sono riportate le micrografie di tutti i campioni prima della nitrurazione.

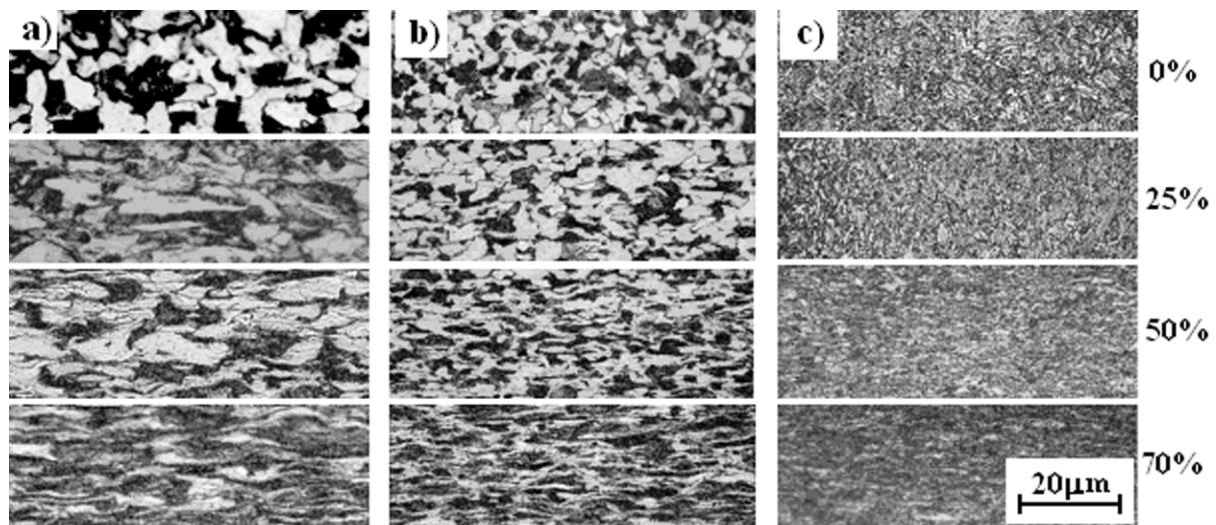


Figura 1.10: Micrografia ottica di tutti i campioni prima di nitrurazione, attacco Nital 1%..

Le analisi condotte sui campioni nitrurati hanno evidenziato che in tutti i pezzi si ha la presenza della coltre bianca, costituita da uno strato esterno ϵ (Fe_3N) e da un secondo strato γ' (Fe_4N), seguiti da un' ampia zona di diffusione dell'azoto, in cui questo elemento in parte va a formare nitruri a bordo grano, in parte si mette in posizione interstiziale grazie al suo piccolo raggio atomico. In tutti i campioni lo strato ϵ è poroso, mentre il composto γ' forma uno strato compatto, come si può notare in Figura 1.11, in cui viene riportato il campione B0, come esempio valido per tutti gli altri campioni.

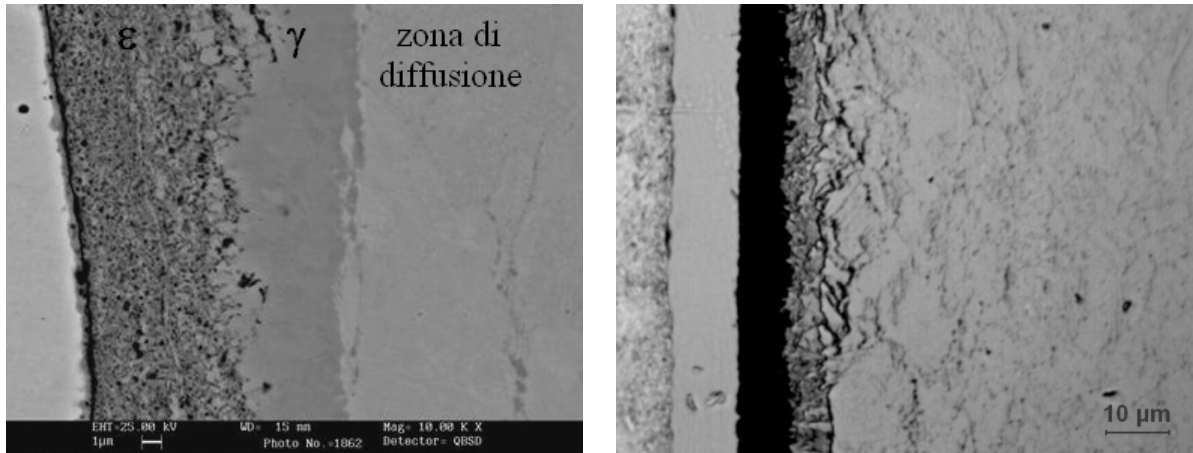


Figura 1.11: Morfologia dello strato interessato da nitrurazione: a sinistra SEM, a destra OM attacco Nital 1%.

Si procede a studiare la morfologia della coltre bianca raggruppando i campioni in base al pre-trattamento per poi effettuare un confronto incrociato.

1.3.2. Campioni tal quali

Questi campioni non sono stati sottoposti a nessun trattamento termico prima della laminazione e della nitrurazione.

In Fig. 1.12 e 1.13 sono riportate tutte le micrografie SEM ottenute sui campioni tal quali per tutti i gradi di deformazione.

Osservando il lato lungo la direzione di laminazione (Fig. 1.12), si nota che, all'aumentare del grado di deformazione imposto al materiale, il nitrato ϵ è più poroso, con porosità di maggiore dimensione all'interfaccia ϵ/γ' . Inoltre, all'aumentare del grado di deformazione, si osserva un aumento della compenetrazione tra composto ϵ e γ' , così come sono più numerose le ramificazioni del composto γ' all'interno del substrato disposte lungo la direzione di deformazione plastica.

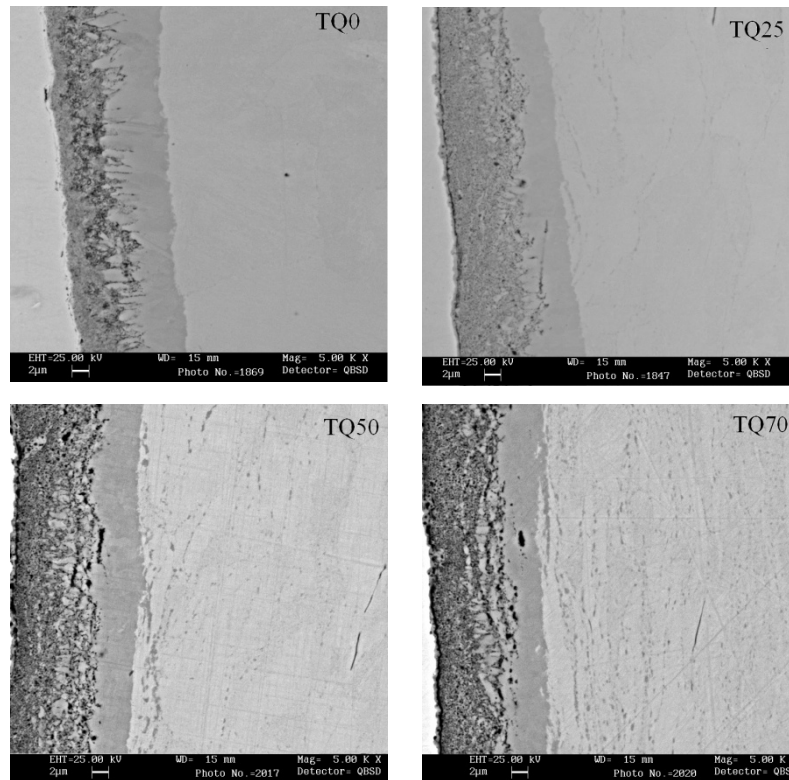


Figura 1.12: Immagini SEM campione TQ, superficie parallela alla direzione di laminazione.

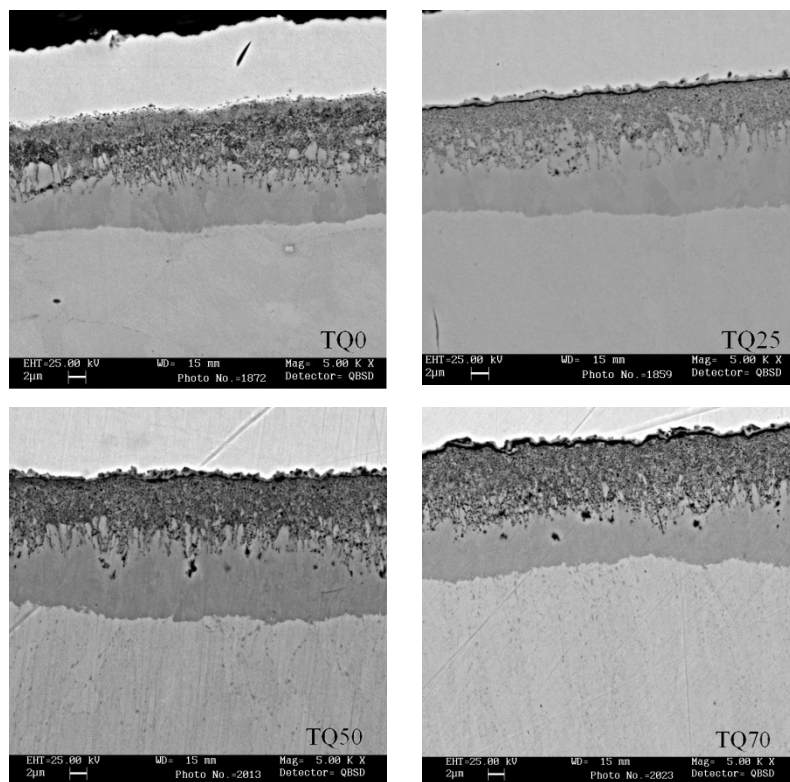


Figura 1.13: Immagini SEM campione TQ, superficie perpendicolare alla direzione di laminazione

Allo stesso modo, osservando il lato traverso (Fig. 1.13) si può affermare che la porosità aumenta con la riduzione di spessore. Ciò che sembra differenziarsi dal lato lungo è la penetrazione dello strato γ' all'interno del substrato e la precipitazione di nitruri a bordo grano. La coltre bianca appare più compatta e di spessore maggiore lungo questa direzione di laminazione.

L'attacco Nital 3% modificato con l'aggiunta del 2% di HCl ha permesso di ottenere informazioni sulla morfologia cristallina dell'azoturo γ' perdendo, però, completamente informazioni sul nitruro ϵ , il quale è stato completamente corrosivo dalla soluzione d'attacco. Il risultato ottenuto è riportato in Fig. 1.14 per il lato lungo e traverso del medesimo campione TQ50.

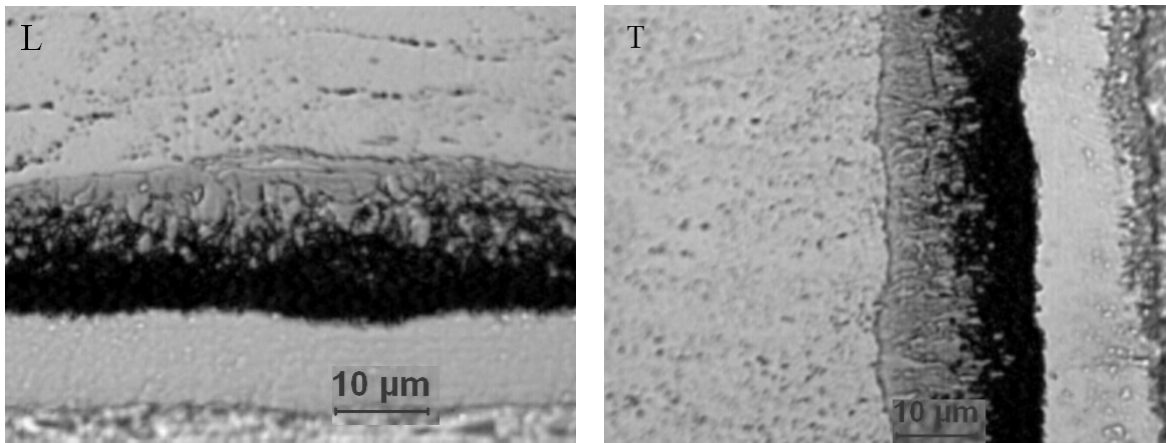


Figura 1.14: Immagine OM del campione TQ50 nelle due direzioni di laminazione. Attacco Nital 3% plus HCl.

Si nota che sul lato parallelo alla direzione di deformazione i grani γ' non presentano un'orientazione preferenziale, bensì assumono una dimensione equiassica che si accentua all'aumentare della deformazione imposta. Sul lato perpendicolare alla direzione di laminazione, invece, i grani appaiono di forma colonnare, allungati secondo la direzione di laminazione e sempre più fini all'aumentare della riduzione di spessore. Ciò è dovuto alla modalità di formazione dei composti superficiali [28,29], esemplificato in Fig. 1.15. Sul lato perpendicolare alla direzione di laminazione si avrà un numero sempre maggiore di siti in cui γ' può nucleare all'aumentare della riduzione di spessore del pezzo. In tal modo, il maggior numero di siti farà sì che la struttura di γ' risulti più fine e colonnare.

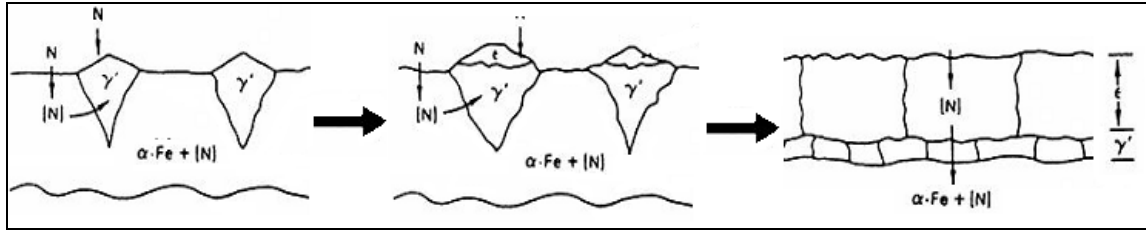


Figura 1.15: Schema della formazione dei composti durante la nitrurazione gassosa.

1.3.3. Campioni normalizzati

L'osservazione al microscopio sia ottico che elettronico a scansione di questi campioni, le cui micrografie sono riportate in Fig. 1.16 e Fig. 1.17, ha messo in evidenza che, contrariamente a quanto visto nelle altre tipologie di campioni, in questo caso la porosità non varia a seconda della deformazione. Inoltre, sia sul lato lungo che sul traverso la coltre bianca appare compatta, con scarsa penetrazione del composto γ' nel substrato. Si nota, però, che al massimo grado di deformazione sono presenti numerosi precipitati a bordo grano.

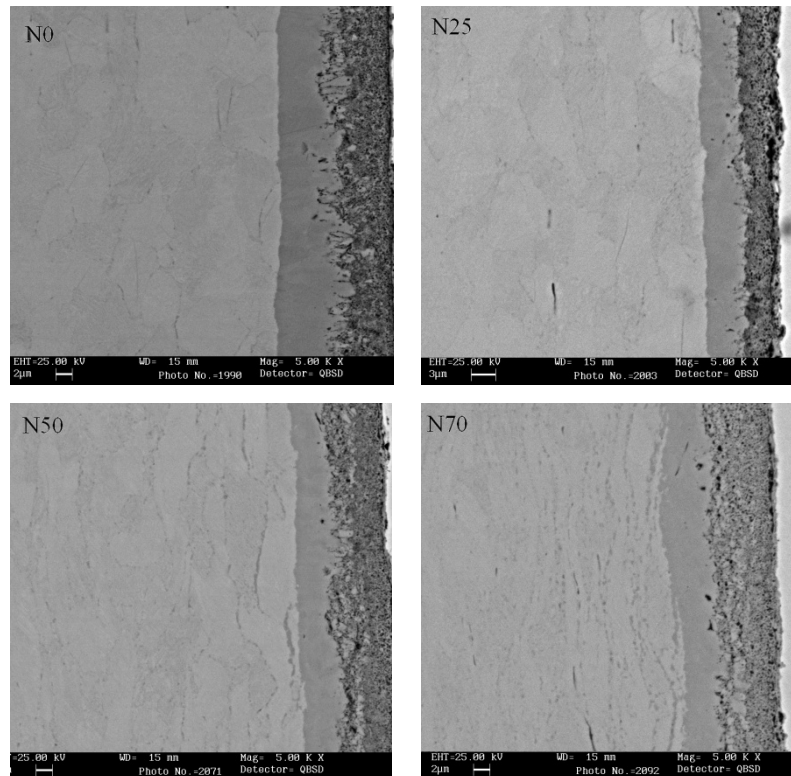


Figura 1.16: Immagini SEM campione N, superficie parallela alla direzione di laminazione.

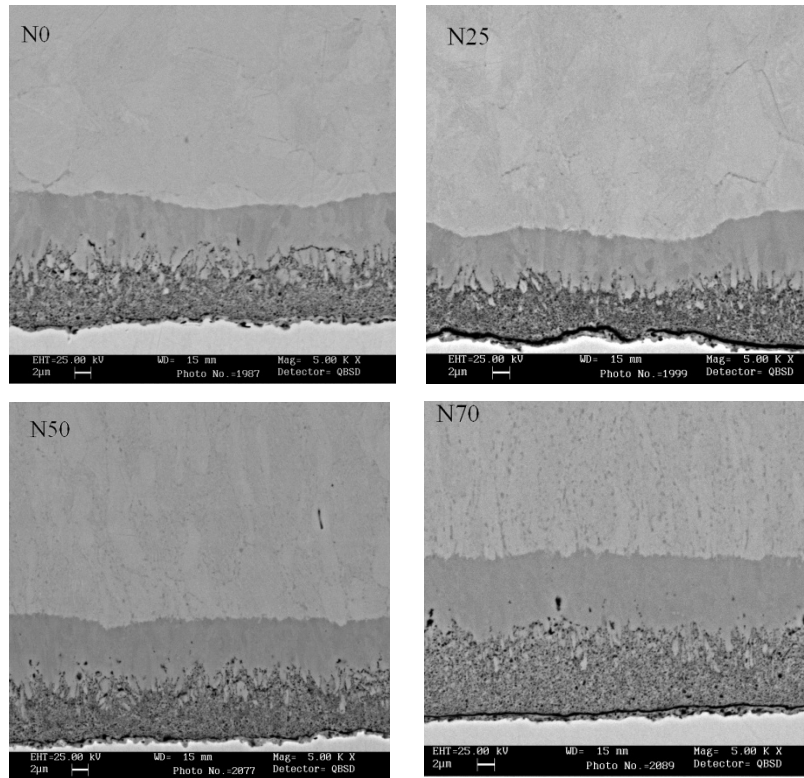


Figura 1.17: Immagini SEM campione N, superficie perpendicolare alla direzione di laminazione.

La differenza riscontrabile tra le direzioni di laminazione riguarda la struttura di γ' che, anche in questo caso, appare equiassica sul lungo e colonnare sul traverso, con dimensioni sempre più fini all'aumentare del grado di deformazione (Fig. 1.18).

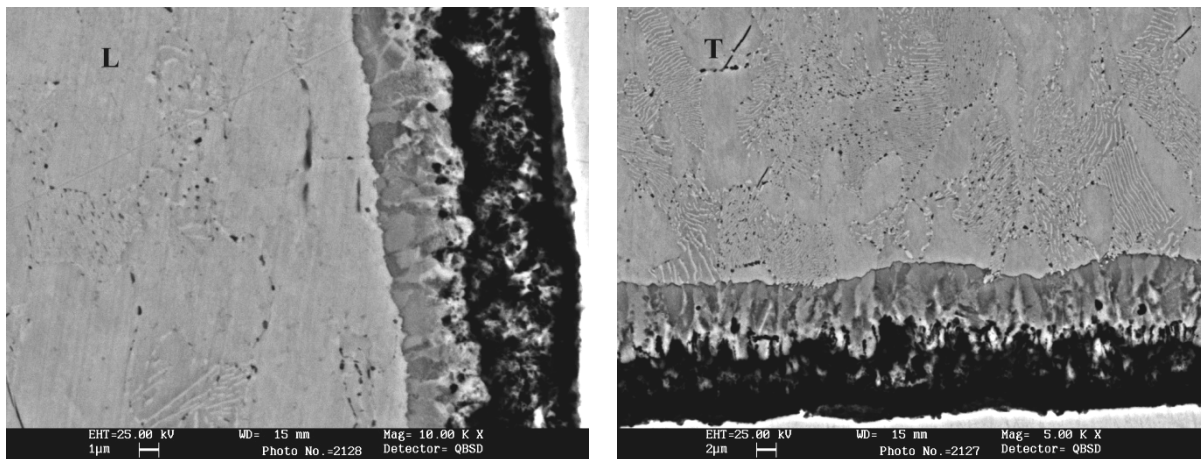


Figura 1.18: Immagine SEM del campione N25 nelle due direzioni di laminazione. Attacco Nital 3% plus HCl..

Dalle micrografie di Fig. 1.18 ottenute con attacco Nital + HCl sul campione N25, emerge la presenza nello strato γ' di grani senza orientazione preferenziale sul lungo e di numerosi nitruri nel substrato disposti lungo i bordi grano; mentre sul traverso γ' risulta composto da grani di forma allungata in direzione perpendicolare alla superficie, con una lunghezza media pressoché uguale allo spessore dello strato stesso.

Sulle superfici dei campioni nitrurati sono stati eseguiti dei profili GDOS per vedere se vi sono differenze tra i campioni. Ciò che si riscontra è che la percentuale di azoto sulla superficie è di circa 11 %, riconducibile al composto ϵ . Vi è una prima variazione di pendenza all'interfaccia ϵ/γ' e poi tra γ' e il substrato. Il confronto dei profili ottenuto sulle due direzioni di laminazione del campione normalizzato deformato del 50 % (Fig. 1.19) mette in luce che il profilo segue lo stesso andamento e che sulla superficie perpendicolare alla direzione di laminazione lo spessore dello strato γ' è maggiore che nell'altra direzione. Ciò verrà approfondito in seguito analizzando lo spessore della coltre bianca al variare del grado e della direzione di laminazione.

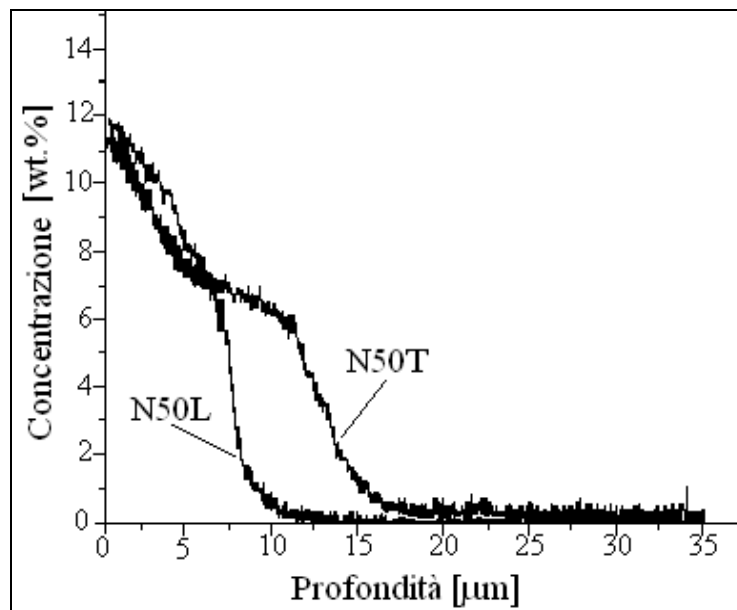


Figura 1.19: Profili di concentrazione dell'azoto ottenuti mediante GDOS.

1.3.4. Campioni bonificati

Analizzando le micrografie ottenute sui lati lunghi (Fig. 1.20) si può osservare che per i campioni B0 e B25 il nitruro γ' si ramifica all'interno del substrato disponendosi lungo i bordi grano, ma all'aumentare del grado di deformazione si viene a creare una vera e propria fascia di precipitati di composizione Fe_4N a ridosso dello strato γ' .

Allo stesso modo sul lato trasverso (Fig. 1.21) si osserva che, mentre per deformazione nulla o bassa (25%) appare una compenetrazione di fase γ' e substrato, per deformazioni medio - alte (50-70%) la coltre bianca appare più isolata dal substrato, ma al suo ridosso vi è la presenza di un elevato numero di precipitati anche di grandi dimensioni disposti secondo la tessitura dei campioni.

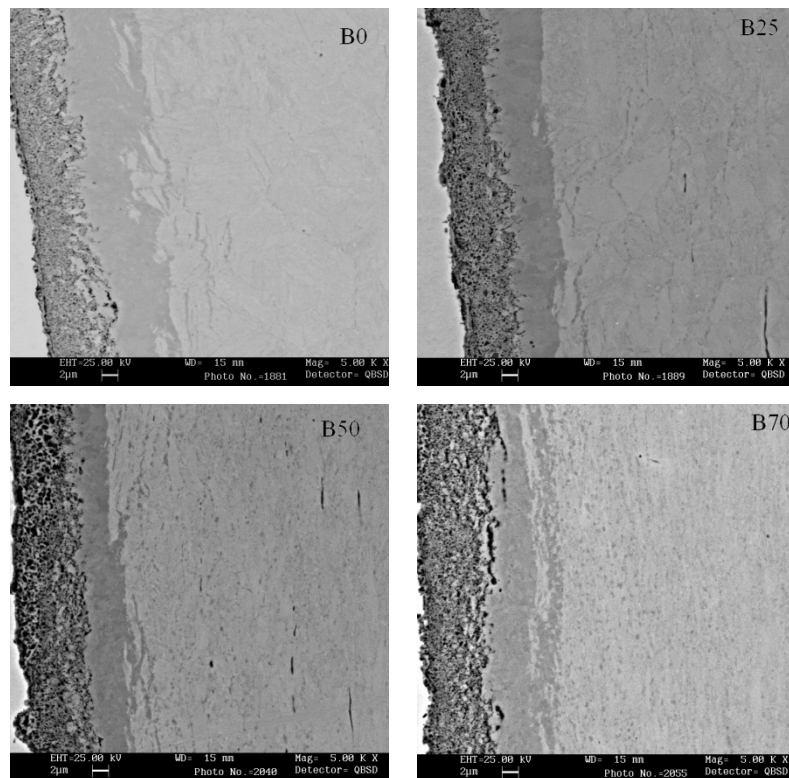


Figura 1.20: Immagini SEM campione B, superficie parallela alla direzione di laminazione.

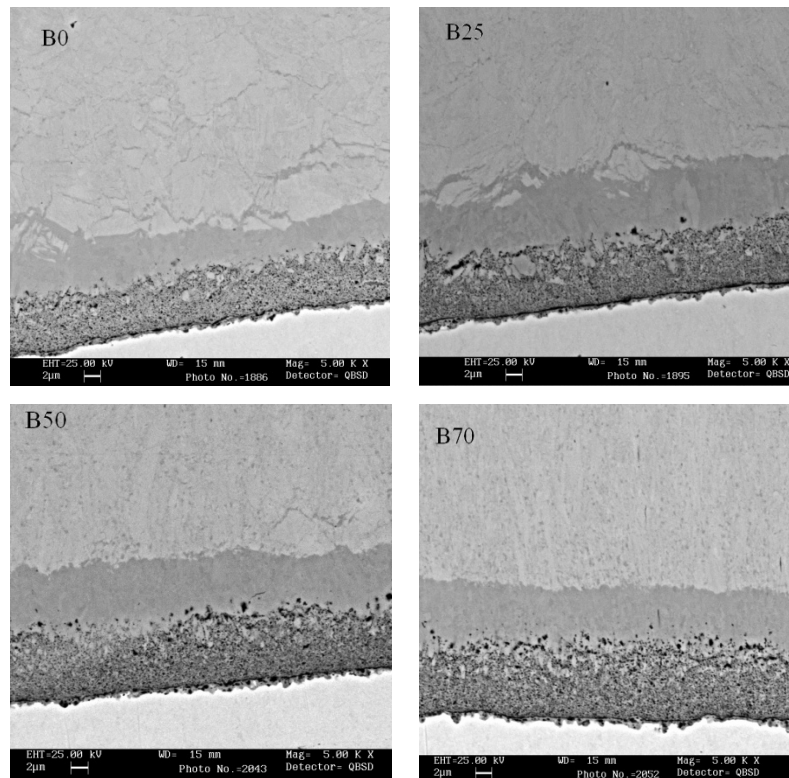


Figura 1.21: Immagini SEM campione B, superficie perpendicolare alla direzione di laminazione.

Per quanto riguarda la porosità della coltre bianca, si può affermare che, in entrambe le direzioni di laminazione, la porosità dello strato ϵ aumenta con la deformazione. La Fig. 1.22 raggruppa le immagini dello strato ϵ per i campioni bonificati, ordinate secondo deformazione crescente.

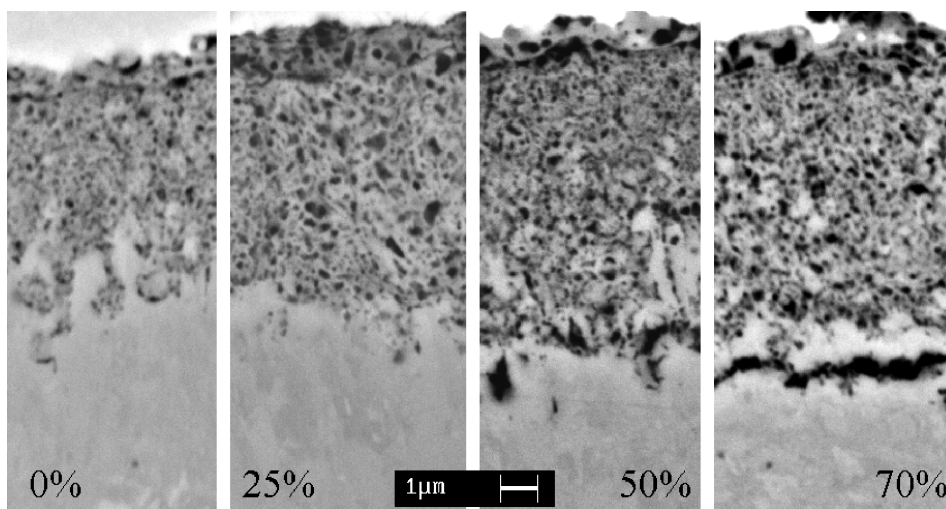


Figura 1.22: Ingrandimento immagine SEM dello strato ϵ .

Nei campioni bonificati la direzione di laminazione influenza scarsamente la struttura dello strato γ' . La differenza tra la struttura equiassica sul lungo e la struttura colonnare sul trasverso non è evidente come per i campioni tal quali e normalizzati. Dall'osservazione al SEM (Fig. 1.23) emerge che i grani hanno dimensioni decisamente minori rispetto ai grani dei campioni tal quali o normalizzati. Questo effetto è legato alla microstruttura del pezzo su cui si è effettuata la nitrurazione: i campioni bonificati hanno una struttura decisamente più fine degli altri campioni, cosicché, durante il processo di nitrurazione gassosa, si ha la formazione di nuclei più piccoli e numerosi.

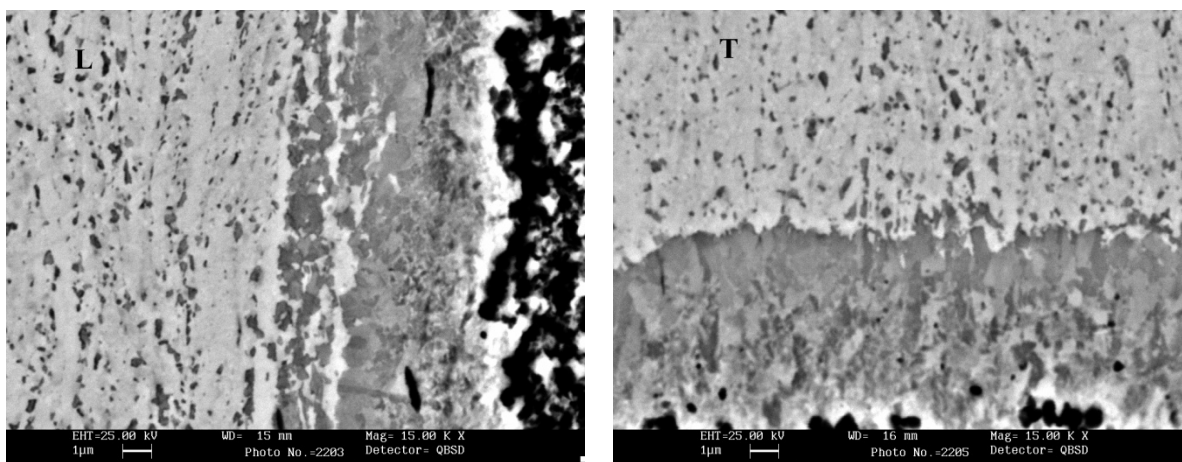


Figura 1.23: Immagine SEM del campione B50 nelle due direzioni di laminazione. Attacco Nital 3% plus HCl.

I campioni non inglobati sono stati studiati anche mediante diffrazione di raggi X. Per poter separare i picchi dei nitruri ϵ e γ' è stata usata la lampada al cromo ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$). Dal momento che si sono potute trarre le stesse conclusioni su tutti i campioni, gli spettri riportati in Fig. 1.24 (a-d) sono rappresentativi anche per gli altri campioni (TQ e N) sottoposti alla stessa deformazione.

Nello spettro si possono identificare i picchi riconducibili ai nitruri ϵ e γ' e un picco riconducibile al substrato. Gli spettri ottenuti sul lungo e sul trasverso dei campioni non deformati (grafici a e c) presentano i picchi nelle medesime posizione e di uguale proporzione tra le fasi.

I campioni deformati (grafici b e d) presentano spettri analoghi ai corrispondenti campioni non deformati, senza che vi siano traslazioni o allargamento dei picchi. La differenza che si

osserva nello spettro b è riconducibile alla proporzione di fase ϵ rispetto a γ' , in quanto il campione B70L presenta uno spessore maggiore di ϵ a discapito di γ' .

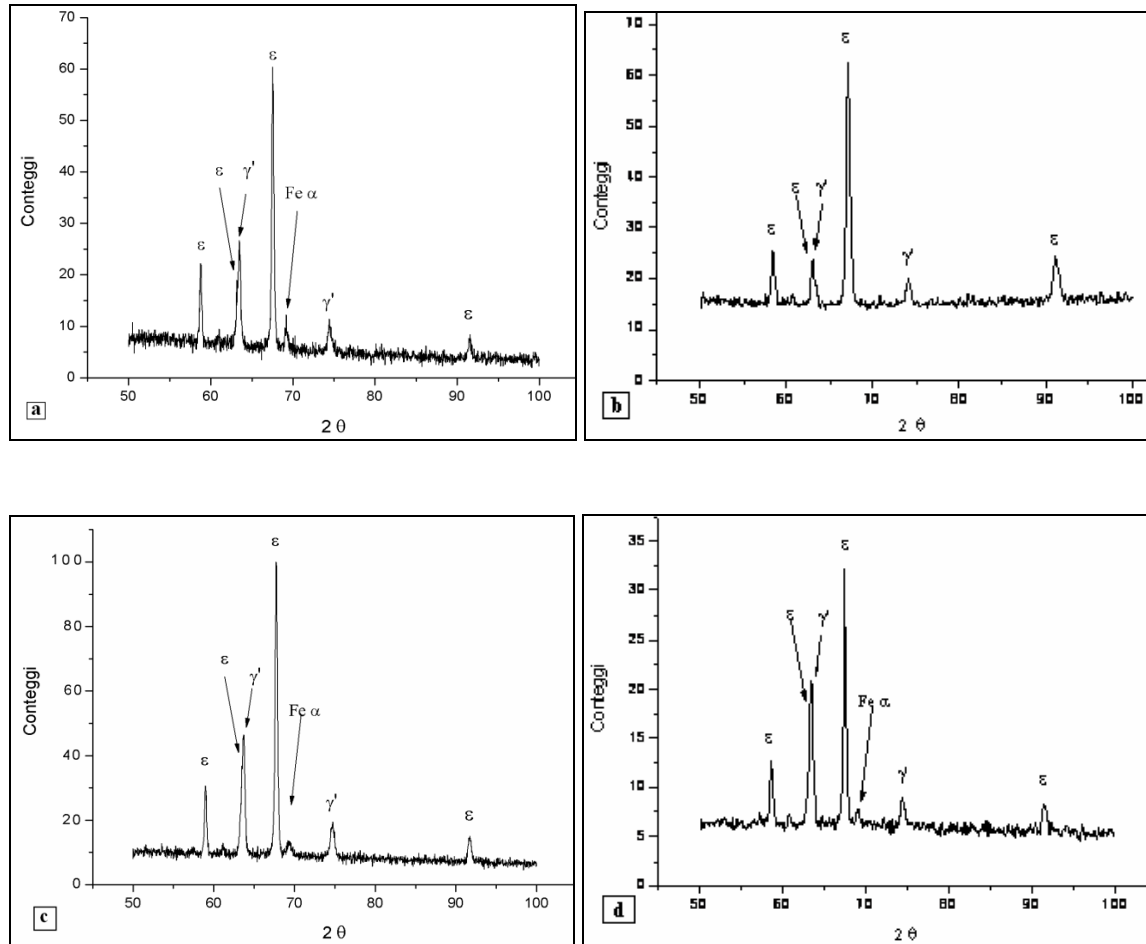


Figura 1.24: Spettri XRD dei campioni: (a) B0L; (b) B70L; (c) B0T; (d) B25T.

1.3.5. Spessore della coltre bianca

Per tutti i campioni studiati sono stati misurati gli spessori della coltre bianca, i cui valori sono riportati nella Tabella 1.4, in cui sono stati divisi i campioni in base al pre-trattamento termico. Per ogni categoria si riportano i valori ai vari gradi di deformazione e per entrambe le direzioni di laminazione.

I dati riportati sono stati ottenuti usando il Programma analisi d'immagine Image Pro - plus su micrografie ottenute al microscopio ottico. Sono i valori medi di dieci misure per foto e sono state prese in considerazione 5 immagini per campione.

Tabella 1.4: Spessore degli strati della coltre bianca.

	LUNGO				TRAVERSO			
	TQ0	TQ25	TQ50	TQ70	TQ0	TQ25	TQ50	TQ70
ε	7,5±0,2	9,7±0,2	10,8±0,3	10,3±0,2	6,3±0,2	8,0±0,3	10,3±0,3	9,1±0,2
γ'	4,8±0,1	4,5±0,2	3,7±0,2	4,1±0,2	5,3±0,2	6,2±0,3	6,3±0,3	7,0±0,2
$\varepsilon + \gamma'$	12,3	14,2	14,5	13,8	11,6	14,2	16,6	16,1
ε / γ'	1,6	2,1	1,6	1,3	1,2	1,3	1,6	1,3
	LUNGO				TRAVERSO			
	N0	N25	N50	N70	N0	N25	N50	N70
ε	7,2±0,2	6,3±0,2	7,6±0,2	8,7±0,3	7,7±0,1	9,2±0,2	8,3±0,2	9,7±0,2
γ'	5,8±0,2	3,9±0,2	4,4±0,2	4,5±0,3	7,0±0,1	6,4±0,2	7,1±0,2	7,4±0,2
$\varepsilon + \gamma'$	13,0	10,2	12,0	13,2	14,7	15,6	15,4	17,1
ε / γ'	1,2	1,6	1,7	1,9	1,1	1,4	1,2	1,3
	LUNGO				TRAVERSO			
	B0	B25	B50	B70	B0	B25	B50	B70
ε	6,3±0,1	9,0±0,2	10,3±0,3	8,8±0,3	7,7±0,2	7,7±0,2	9,4±0,3	10,8±0,3
γ'	4,6±0,1	4,6±0,2	3,9±0,3	4,6±0,3	6,1±0,2	6,4±0,2	6,2±0,3	7,3±0,3
$\varepsilon + \gamma'$	10,9	13,6	14,2	13,4	13,8	14,1	15,6	18,1
ε / γ'	1,3	1,9	2,7	1,9	1,3	1,2	1,5	1,5

Si nota che lo strato ε ha sempre uno spessore maggiore dello strato γ' , indipendentemente dal trattamento, dalla deformazione e dalla direzione di laminazione.

Un altro aspetto interessante che emerge dal confronto della somma $\varepsilon + \gamma'$ per campioni che sono stati sottoposti alla stessa riduzione di spessore è che lo spessore della coltre bianca è sempre maggiore sulla superficie perpendicolare alla direzione di laminazione. Questa differenza di spessore globale della coltre bianca è da imputare allo strato γ' . Infatti, si può notare che il rapporto ε/γ' è sempre minore sul traverso; ciò sta ad indicare che si ha un aumento dello spessore di γ' più rilevante di quello di ε . La causa è da attribuire alla crescita colonnare del nitruro γ' : essa è facilitata sulla superficie perpendicolare alla direzione di laminazione in quanto, su tale superficie, vi è un maggior numero di siti di nucleazione che permettono l'accrescimento colonnare e più fine del composto.

Se si confrontano i dati degli spessori di campioni sottoposti allo stesso pre-trattamento termico e a tutti i gradi di deformazione, si osserva che il divario del rapporto ε/γ' su lungo e su traverso aumenta con la deformazione imposta fino alla riduzione del 50 % e poi, per la deformazione del 70 %, decresce.

1.3.6. Durezze superficiali e profili di durezza

Su tutti i campioni sono state eseguite prove di durezza Vickers sulla superficie dei campioni nitrurati, sia sulla superficie parallela sia su quella perpendicolare alla direzione di laminazione. Il grafico in Fig. 1.25 riassume tutte i valori medi delle durezze, ottenuti con una serie di 20 misure per lato e campione. Come si può notare, le durezze superficiali sul lato lungo sembrano non risentire particolarmente del pre - trattamento e della variazione di deformazione imposta. Ciò, invece, non si può dire per i valori delle durezze sul traverso. In questo caso i campioni tal quali e normalizzati presentano lo stesso trend: si riscontra una maggiore durezza nei campioni deformati del 25 % (circa 560 HV_{0,05}), poi la durezza diminuisce all'aumentare del grado di deformazione (circa 490 HV_{0,05} col 70 % def.).

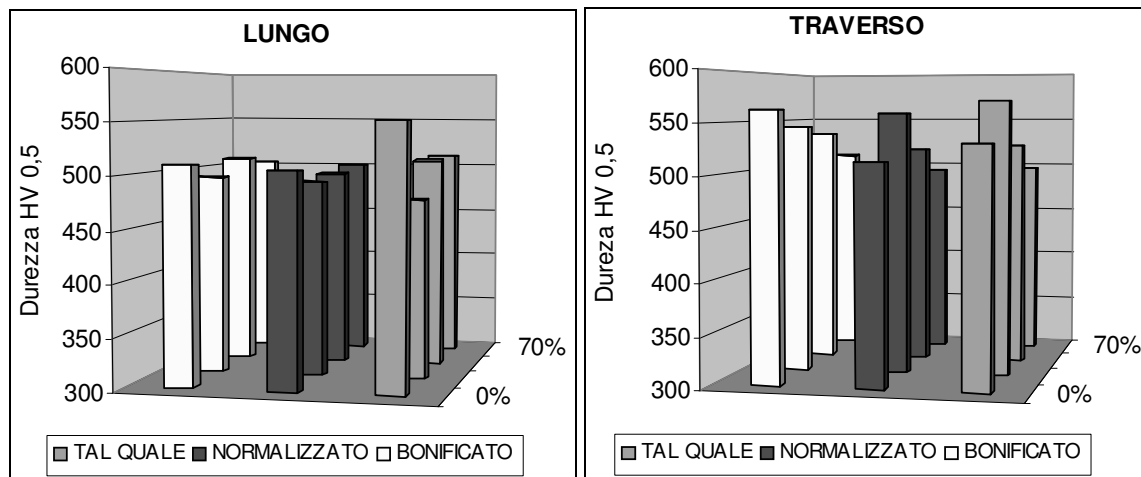


Figura 1.25: Durezze superficiali di tutti i campioni.

Le Fig. 1.26-28 riportano i profili di durezza ottenuti sui pezzi inglobati in sezione, suddivisi in base al trattamento termico subito prima di deformazione e nitrurazione e divisi secondo la direzione di laminazione. Il grafico in Fig. 1.29 riassume i profili di campioni che hanno subito diverso pre-trattamento ma uguale grado di deformazione. Infine vi è un confronto tra i profili di durezza ottenuti sul lungo e sul traverso fra tutti i campioni analizzati (Fig. 1.30).

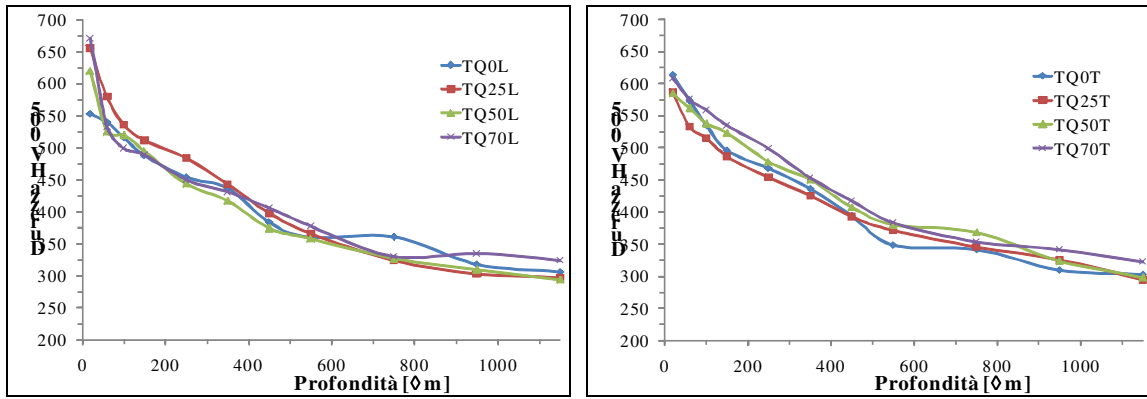


Figura 1.26: Profili di microdurezza dei campioni TQ, divisi in base alla direzione di laminazione.

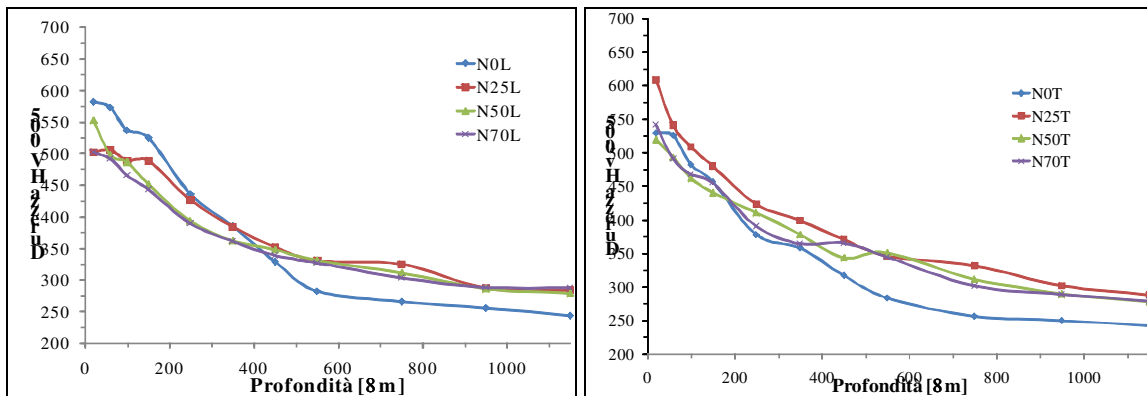


Figura 1.27: Profili di microdurezza dei campioni N, divisi in base alla direzione di laminazione.

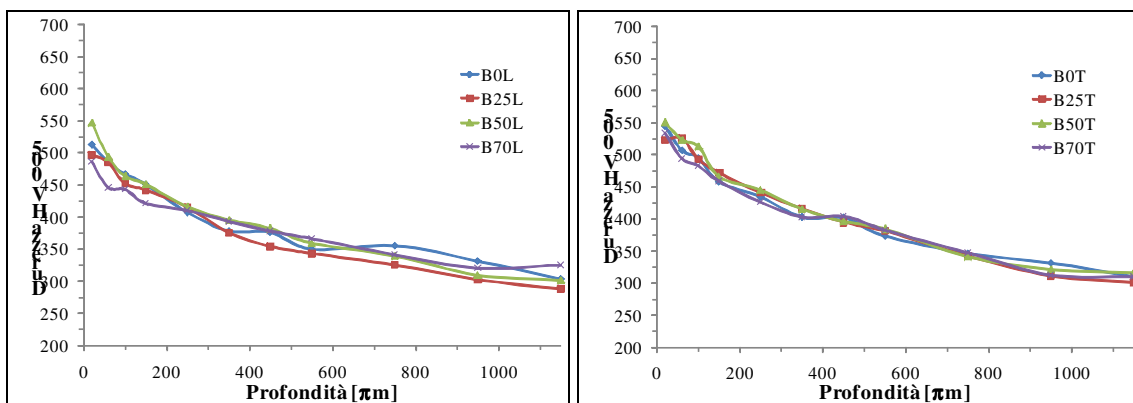


Figura 1.28: Profili di microdurezza dei campioni B, divisi in base alla direzione di laminazione.

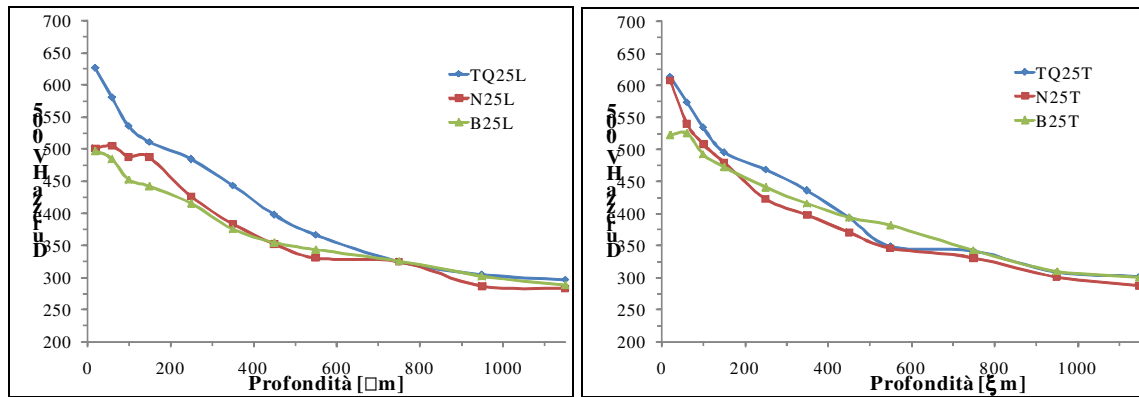


Figura 1.29: Profili di microdurezza dei campioni sottoposti allo stesso grado di deformazione.

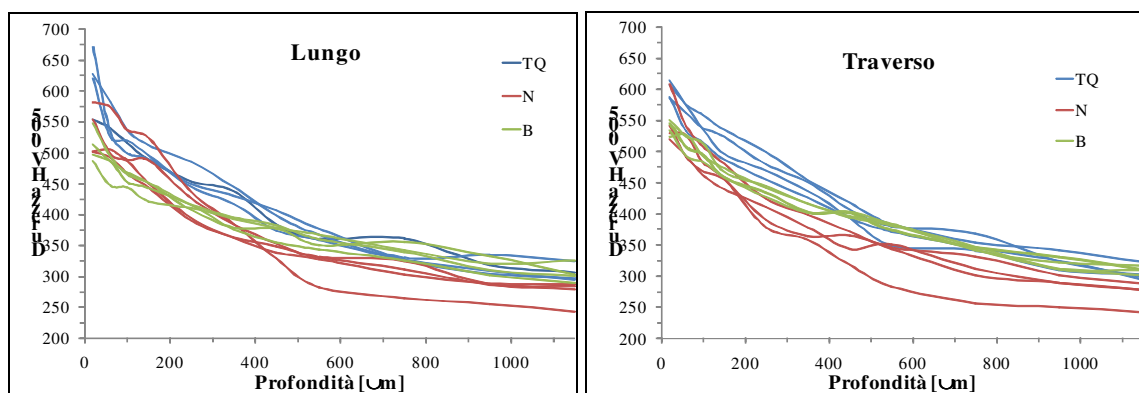


Figura 1.30: Confronto tra tutti i campioni, divisi in base alla direzione di laminazione.

Tutte le curve presentano il tipico andamento delle durezze degli acciai nitrurati, in cui si ha una diminuzione graduale della durezza dalla superficie verso il cuore del pezzo.

Se si confrontano le curve dei campioni TQ e B ai vari gradi di deformazione, si vede che quest'ultima non influenza particolarmente i profili, indice che la diffusione dell'azoto all'interno del substrato non viene né favorita né ostacolata dalla laminazione. Infatti, per i campioni Tal Quali sul lato traverso si ottengono spessori efficaci che variano da un minimo di 430 μm per TQ0 a un massimo di 485 μm per TQ50; mentre sul lato lungo da 375 μm per TQ70 a 450 μm per TQ25. Per i campioni bonificati sul lungo lo spessore efficace varia da 280 μm per B0 a 315 μm per B50, sul lato traverso da 350 μm di B70 a 420 μm di B25. Per i campioni normalizzati attorno a 450 μm di profondità il campione N0 presenta una decrescita più rapida.

Sono poi stati paragonati campioni sottoposti alla riduzione di spessore del 25 % (Fig. 1.29). Anche in questo caso non appaiono differenze significative.

Si può affermare che i campioni TQ e B hanno comportamento piuttosto lineare indipendentemente dalla deformazione imposta prima della nitrurazione e le curve si dispongono all'interno di fasce di piccola ampiezza. Nel gruppo dei campioni normalizzati, invece, si discosta dall'andamento comune il campione N0 che però, poiché presenta una curva più ripida solo dopo i 300 $H_{V0,005}$, ha spessore di nitrurazione efficace paragonabile agli altri campioni.

1.4. Conclusioni acciaio C40

Analizzando la morfologia degli strati superficiali nitrurati è stato possibile rilevare come la porosità dello strato di nitruro ϵ aumenti all'aumentare del grado di deformazione, con pori di dimensioni più grossolane all'interfaccia ϵ/γ' e di dimensioni più fini all'interno di ϵ . Non seguono questo trend i campioni Normalizzati, la cui porosità rimane pressoché costante.

Si può notare, inoltre, come all'aumentare del grado di deformazione compaiano, lungo i bordi di grano del substrato, numerosi precipitati di piccole dimensioni dei quali non si nota la presenza nei campioni non deformati o lievemente deformati (25% di riduzione di spessore).

Infine, grazie ad un particolare attacco metallografico messo a punto in laboratorio, è stato possibile osservare come la morfologia dello strato di nitruri γ' risulti molto diversa a seconda del lato nitrurato considerato: è stato, infatti, riscontrato come per i lati lunghi lo strato γ' appaia formato da grani essenzialmente equiassici senza orientazioni preferenziali; per i lati trasverso, invece, lo strato γ' risulta formato da cristalli di forma prevalentemente colonnare.

Gli spettri X.R.D. eseguiti su campioni a diverso grado di deformazione plastica e diverso trattamento termico iniziale, non evidenziano sostanziali differenze al variare delle condizioni iniziali dei campioni nè a seconda del lato analizzato (lungo o trasverso): le fasi metallografiche rilevate risultano sempre le stesse e non si notano spostamenti dei picchi di diffrazione, segno che le strutture non risultano tensionate. Si possono solo riscontrare differenze nell'intensità dei picchi principali, ma questo può esser ricondotto alle differenze di spessore degli strati superficiali.

Analizzando poi le micrografie ottenute mediante microscopia ottica e S.E.M. si può osservare come lo spessore globale della coltre bianca aumenti per i campioni deformati plasticamente (anche se in maniera non lineare con il grado di deformazione). Questo risulta particolarmente evidente soprattutto sul lato perpendicolare alla direzione di laminazione.

Inoltre, è emerso che, all'aumentare del grado di deformazione plastica impartita al materiale, l'aumento di spessore della coltre bianca è dovuto essenzialmente ad aumenti dello spessore dello strato di nitruro ϵ , mentre lo spessore di γ' risulta pressoché costante.

Risulta evidente la diversità di spessore della coltre bianca tra lungo e traverso, riscontrando spessori maggiori per tutti e tre i gruppi, distinti dai trattamenti termici di partenza, sempre per il lato perpendicolare alla direzione di laminazione (*traverso*). Tale variazione di spessore in funzione del lato analizzato va attribuita essenzialmente ad un diverso spessore dello strato γ' che risulta, mediamente, molto superiore (circa 50% in più) nel lato traverso rispetto al corrispondente lungo. Tali differenze, invece, non si riscontrano per il nitrato ϵ , i cui spessori non mostrano variazioni tra lungo e traverso.

Le prove di durezza eseguite sulle superfici in direzione parallela e perpendicolare alla direzione di laminazione evidenziano come per tutti i campioni si riscontrino durezze superficiali comprese tra i 490 HV_{0,1} ed i 560 HV_{0,1}, mostrando mediamente una durezza superiore per il lato perpendicolare alla direzione di laminazione.

Tale fenomeno è riconducibile, oltre che a differenze negli strati di nitruri e negli strati di diffusione, anche alla diversa orientazione della grana cristallina che risulta di morfologia via via più anisotropa all'aumentare del grado di deformazione plastica imposta al materiale.

Analizzando i profili di durezza, eseguiti sulle sezioni dei campioni lungo le due direzioni, si nota come i campioni seguano un trend comune a seconda del loro trattamento termico preliminare, senza risentire in modo evidente delle modificazioni impartite alla struttura dalle deformazioni plastiche di laminazione. Confrontando, inoltre, i profili di durezza ottenuti secondo le due direzioni principali si può notare che, in generale il profilo di durezza risulta migliore per i lati disposti perpendicolarmente rispetto alla direzione di laminazione i quali mostrano, a parità di distanza dalla superficie del pezzo, durezze maggiori anche di 50 HV rispetto ai reciproci lati lunghi.

1.5. Risultati acciaio UNI 42CrMo4 e discussione dati

1.5.1. Microstruttura

Sono stati preparati campioni dello stesso materiale e sottoposti a trattamenti termici e deformazioni plastiche differenti prima di inviarli al trattamento di nitrurazione.

Globalmente sono stati preparati dodici campioni: quattro campioni per ogni tipo di trattamento termico, ognuno dei quali è stato soggetto ad un diverso grado di deformazione plastica. Questi provini sono stati contrassegnati con dei codici, che vengono riassunti nella Tabella 1.5.

Tabella 1.5: Nomenclatura utilizzata per i campioni studiati.

Trattamento Termico	Grado di deformazione (Riduzione di spessore)			
	0 mm	1 mm	4 mm	8 mm
Tal Quale di fornitura	TQ0	TQ1	TQ4	TQ8
Bonificato	B0	B1	B4	B8
Normalizzato	N0	N1	N4	N8

La barra che non è stata inviata ai trattamenti termici, contrassegnata con la sigla TQ, presenta la struttura del materiale di partenza così come reperito sul mercato. Il materiale evidenzia una struttura lamellare costituita da ferrite e perlite; le lamelle sono di dimensioni piuttosto ridotte, non omogenee e prive di un'orientazione preferenziale, come si può vedere in Fig. 1.31.

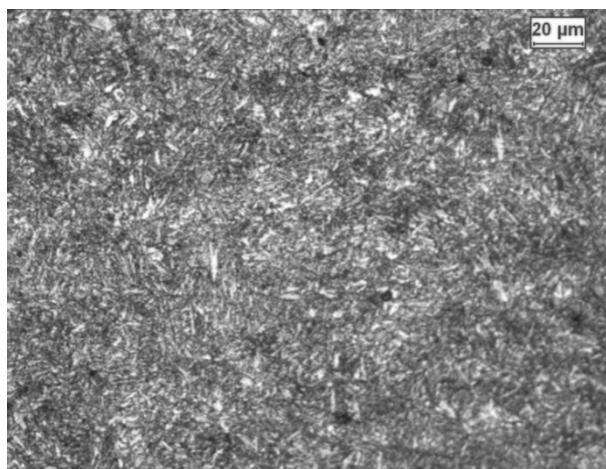


Figura 1.31: Microstruttura dell'acciaio allo stato Tal Quale non deformato; Nital 1%; 500x

La barra che invece è stata bonificata, contrassegnata con la sigla B, è caratterizzata da una struttura sorbitica, tipica struttura derivante dal rinvenimento della martensite (Fig. 1.32). Ad un'analisi metallografica il materiale presenta una struttura senza orientazioni preferenziali, con morfologia aciculare leggermente arrotondata, tipica della martensite rinvenuta.

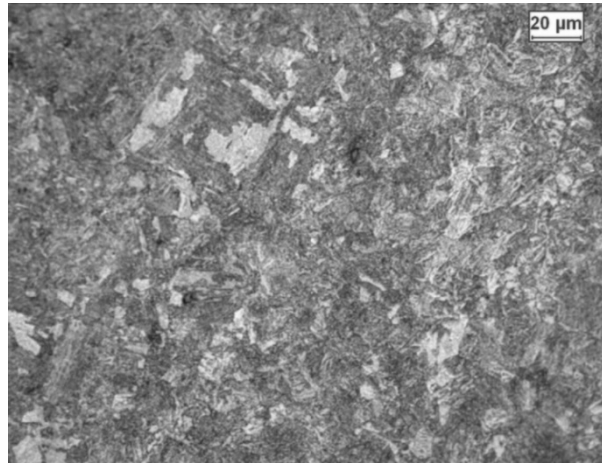


Figura 1.32: Microstruttura dell'acciaio allo stato Bonificato non deformato; Nital 1%; 500x.

Per quanto riguarda la barra normalizzata, contrassegnata invece con la sigla N, si distingue una struttura ferritico-perlitica, tipica del trattamento a cui è stata sottoposta; la morfologia della grana cristallina risulta più arrotondata e di dimensioni maggiori rispetto al materiale di partenza (Fig. 1.33).

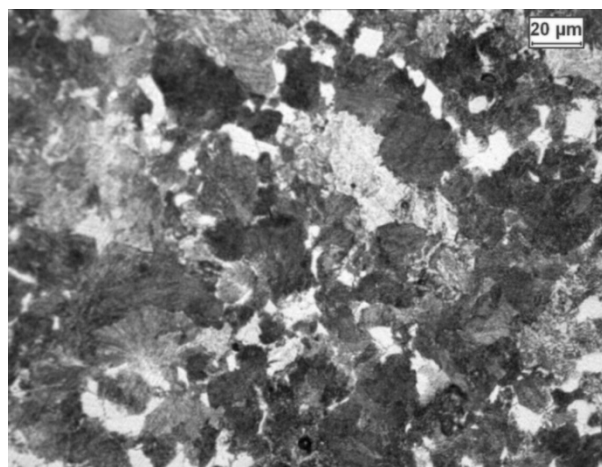


Figura 1.33: Microstruttura dell'acciaio allo stato Normalizzato non deformato; Nital 1%; 500x.

L'operazione di tornitura ha portato ad un'alterazione della struttura dello strato superficiale del materiale. Questo effetto si è riscontrato in tutti i materiali in analisi; in Fig. 1.34 si riportano le micrografie che confermano gli effetti che i vari gradi di deformazione hanno conferito al materiale allo stato normalizzato.

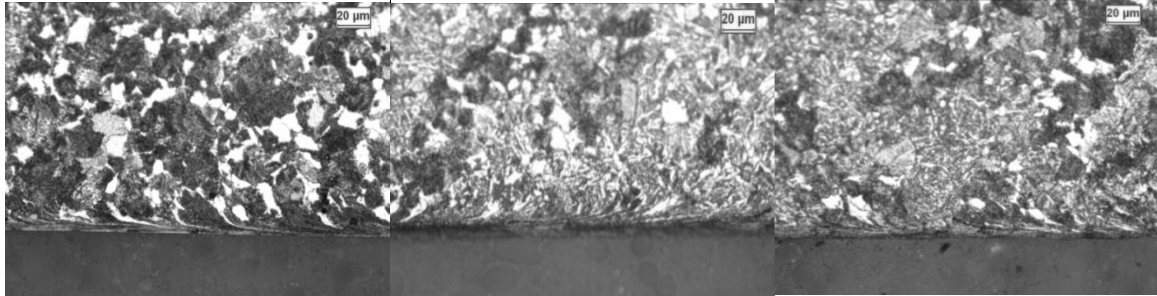


Figura 1.34: Immagini OM dei campioni N, con asportazione crescente da sinistra verso destra.

Come è ben visibile dalle micrografie, un maggior grado di deformazione comporta una maggiore alterazione dello strato più esterno della struttura; la tornitura induce un allungamento dei grani presenti nella parte più esterna i quali tendono ad orientarsi lungo la direzione della deformazione impressa. Ovviamente, maggiore è il grado di deformazione e più evidente risulta questo effetto.

Le analisi condotte sui campioni nitrurati, mediante sia microscopia ottica ed elettronica che diffrazione raggi X, hanno evidenziato che in tutti i pezzi si ha la presenza della coltre bianca, costituita da uno strato esterno ϵ (Fe_3N) e da un secondo strato composto da azoturi γ' (Fe_4N) e nitruri di cromo, seguiti da un' ampia zona di diffusione dell'azoto, in cui questo elemento in parte va a formare nitruri a bordo grano, in parte si mette in posizione interstiziale. In tutti i campioni lo strato ϵ è poroso, mentre il composto γ' forma uno strato compatto (Fig. 1.35 in cui viene riportato come esempio per tutti gli altri, il campione B0). La zona dei composti che si sviluppa ad alti valori di potenziale di nitrurazione è in accordo con il diagramma di Leher. La microstruttura dei campioni torniti presenta lo stesso tipo di composti, alcune differenze possono essere osservate nella zona di diffusione a ridosso dello strato γ' .

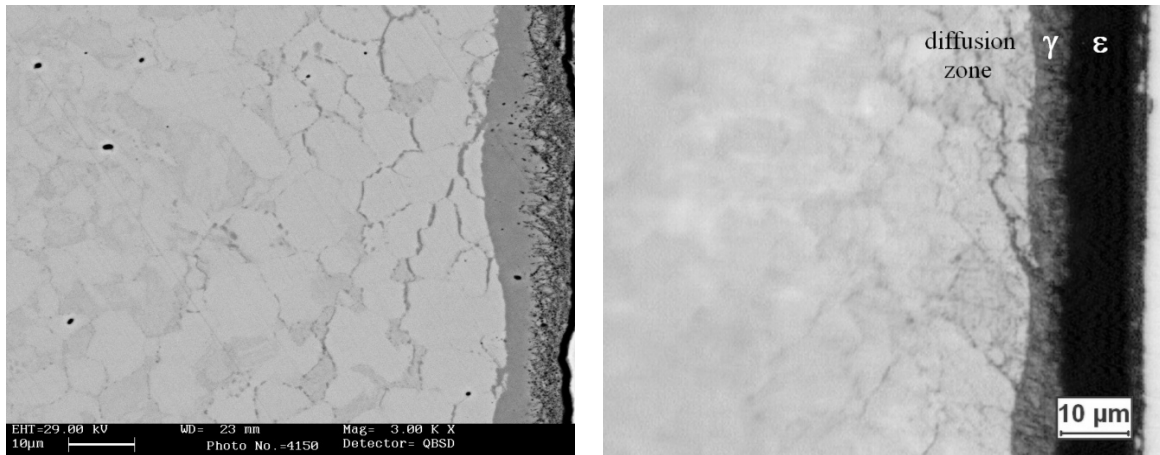


Figura 1.35: Strato nitrurato campione B0: (a) immagine SEM; (b) immagine OM.

Nei paragrafi seguenti sono riportati i risultati relativi alla morfologia della coltre bianca, raggruppando i campioni in base al pre-trattamento per poi effettuare un confronto incrociato tra i dati.

1.5.2. Campioni tal quali

Questi campioni non sono stati sottoposti a nessun trattamento termico prima della tornitura e della nitrurazione.

In Fig. 1.36 vengono riportate tutte le micrografie SEM ottenute sui campioni tal quali per tutti i gradi di tornitura.

Dall'osservazione microscopica è emersa la presenza di un'elevata porosità nello strato ϵ , con pori che raggiungono la dimensione di $1 \mu\text{m}$ all'interfaccia con lo strato γ' e formano una fascia parallela alla superficie nitrurata.

L'aumento della distorsione superficiale del campione, passando dall'asportazione di 1 mm a 4 mm, comporta una maggiore estensione dei precipitati γ' disposti nella zona di diffusione sottostante alla coltre bianca secondo le tessiture del substrato. Non segue questo trend il campione TQ8 per il quale si osserva una fitta ramificazione dello strato γ' all'interno del substrato limitato ad una fascia superficiale di 6-7 μm . Tale dato troverà poi conferma nello spessore di nitrurazione efficace.

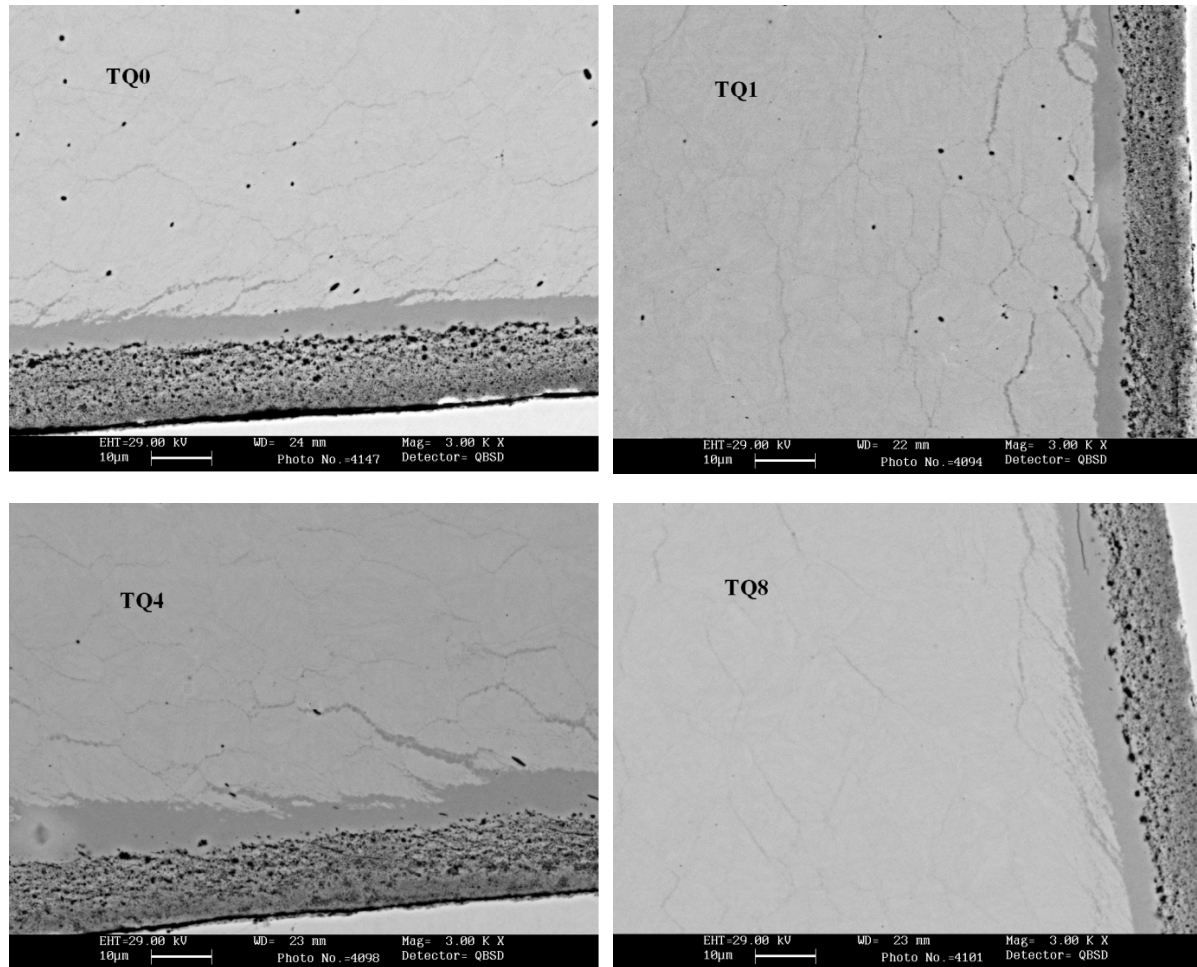


Figura 1.36: Immagini SEM-BSE delle sezioni di tutti i campioni TQ osservati.

L'attacco Nital 3% modificato con l'aggiunta del 2% di HCl ha permesso di ottenere informazioni sulla morfologia cristallina dell'azoturo γ' . La Fig. 1.37 riporta le micrografie ottenute sia mediante OM che SEM per il campione TQ4.

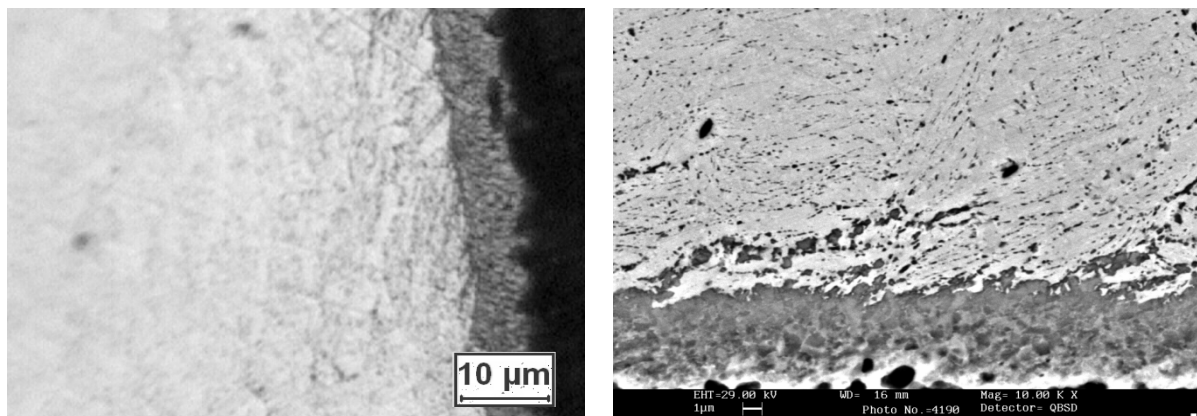


Figura 1.37: Immagine OM del campione TQ4. Attacco Nital 3% plus HCl.

Anche in questo caso, l'attacco non dà informazioni sul nitruro ϵ in quanto viene corrosivo, ma permette di rilevare che lo strato γ' è costituito da grani tondeggianti di dimensione media attorno a 1 μm . La struttura equiassica molto fine non viene influenzata dalla deformazione superficiale dell'acciaio tornito e vi è una notevole quantità di precipitati lungo i bordi grano (Fig. 1.38).

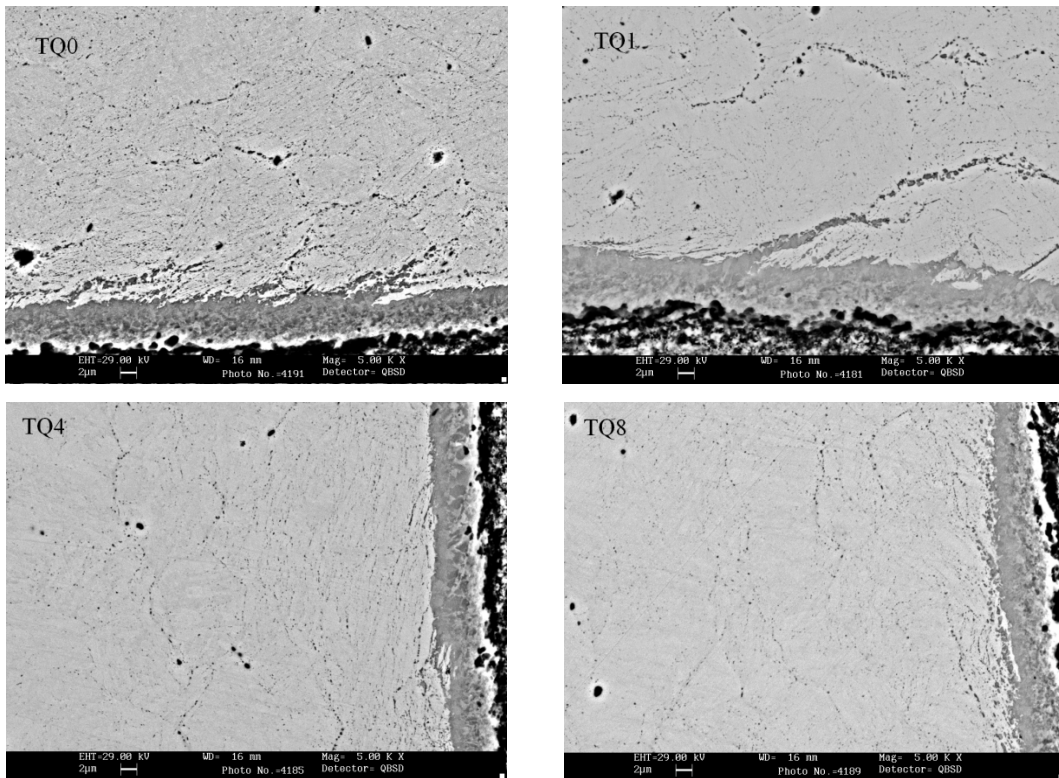


Figura 1.38: Immagini SEM-BSE dei campioni TQ, attacco Nital 3% plus HCl.

1.5.3. Campioni normalizzati

In Fig. 1.39 vengono riportate tutte le micrografie SEM ottenute sui campioni normalizzati per tutti i gradi di tornitura.

L'elevata porosità dello strato ϵ , concentrata all'interfaccia con la fase γ' , aumenta con il grado di deformazione impartito alla superficie, in particolare i pori assumono dimensioni maggiori.

La presenza di precipitati lungo i bordi grano è maggiormente evidente nel campione N4, mentre, così come già visto per i campioni tal quali, il campione N8 concentra i precipitati in una zona del substrato spessa 10 μm .

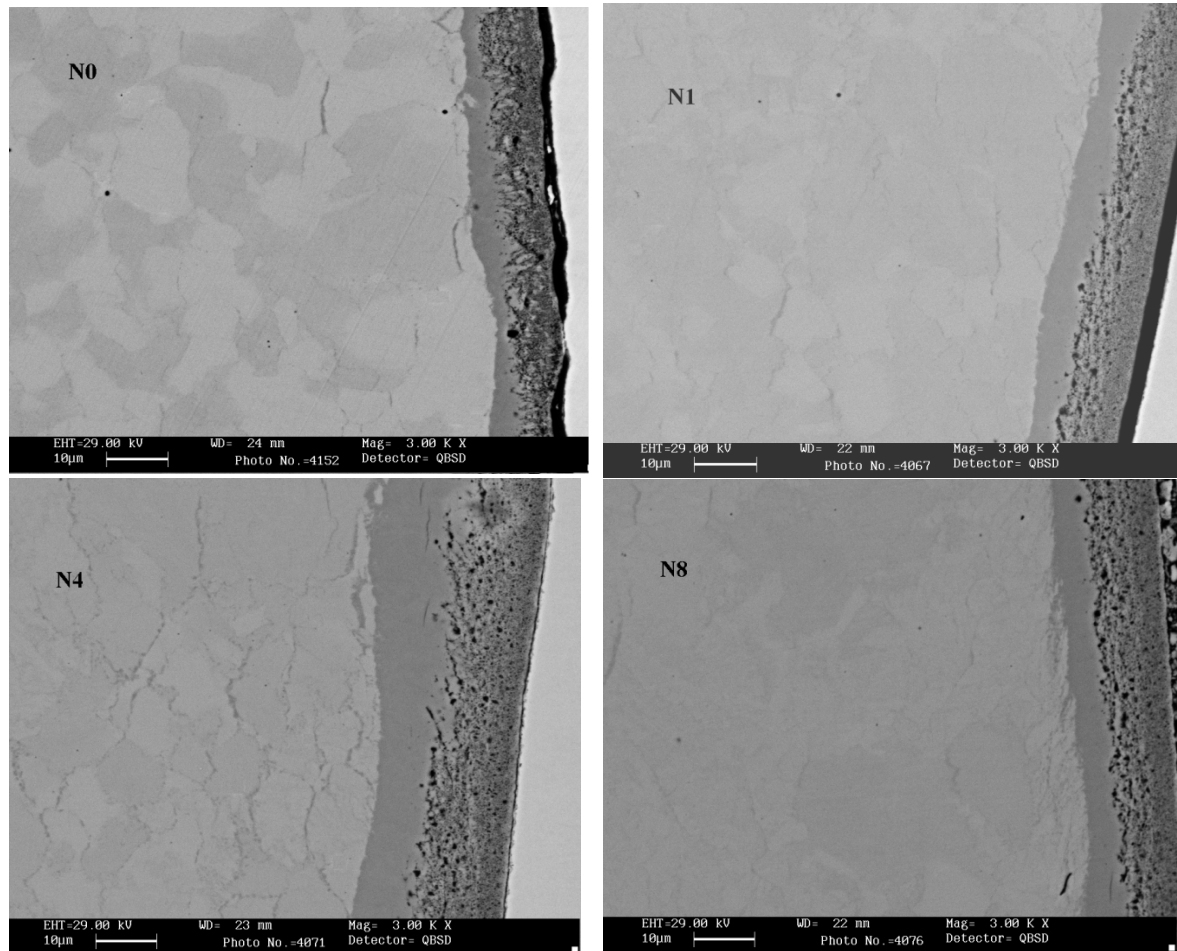


Figura 1.39: : Immagini SEM-BSE delle sezioni dei campioni N.

L'attacco Nital 3% modificato con l'aggiunta del 2% di HCl evidenzia una struttura fine dello strato γ' su tutti i campioni e la precipitazione di nitruri lungo i bordi grano del substrato. Come esempio significativo dei campioni osservati viene riportata l'immagine SEM ottenuta dal campione N4 (Fig. 1.40).

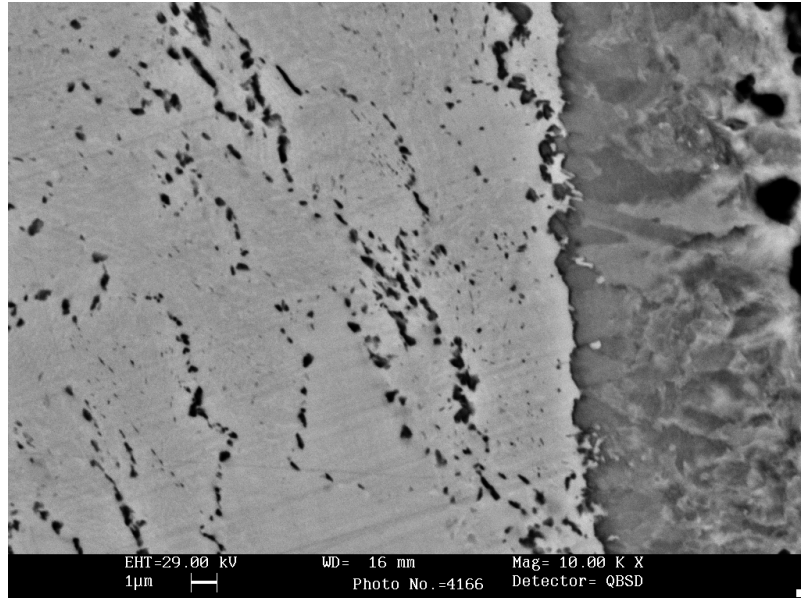


Figura 1.40: Immagine SEM del campione TQ4. Attacco Nital 3% plus HCl.

1.5.4 Campioni bonificati

L'osservazione mediante microscopio ottico ed elettronico (Fig. 1.41) mette in evidenza lo strato esterno di composti e la zona di diffusione di morfologia del tutto analoga a quanto visto per gli altri campioni. Lo strato ϵ appare disomogeneo solo nel campione non tornito, mentre negli altri casi mantiene uno spessore costante lungo tutta la superficie e ha elevata porosità all'interfaccia con lo strato γ' . La precipitazione di nitruri a bordo grano inizia adiacente alla coltre bianca in tutti i campioni. Ciò che varia a seconda del grado di tornitura è la quantità di tali precipitati: nei campioni B0 e B1 la zona di precipitazione ha uno spessore di 20-30 μm , mentre nei campioni B4 e B8 i precipitati sono concentrati in una zona di circa 10 μm .

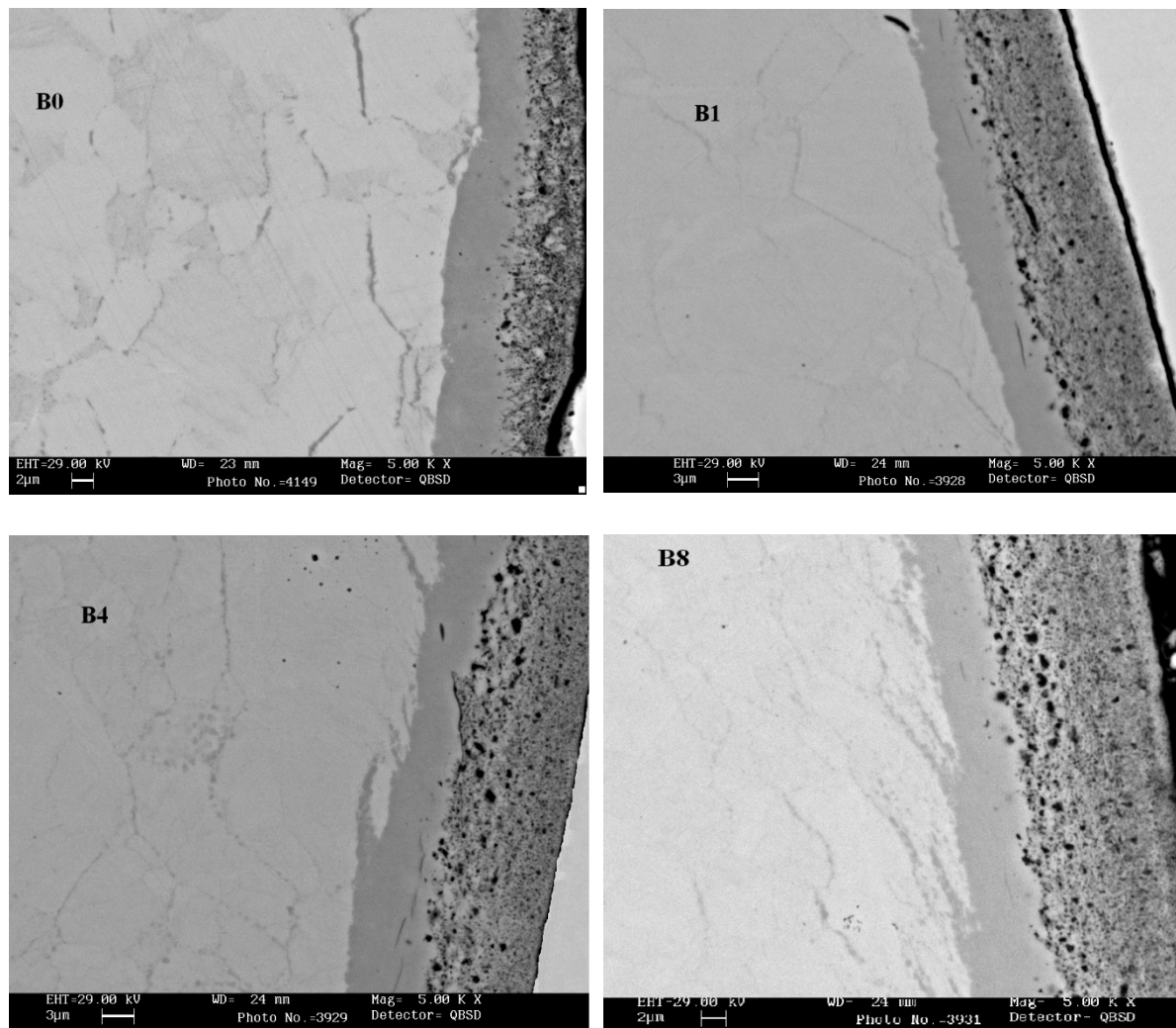


Figura 1.41: Immagini SEM-BSE delle sezioni dei campioni B.

I profili di concentrazione dell'azoto sulle sezioni dei campioni in esame sono stati determinati mediante sonda PB-WDS. I dati sono riportati come conteggi/sec/nA. In Fig. 1.42 sono messi a confronto i due profili di concentrazione dell'azoto ottenuti per i campioni B4 e B8. L'elevata concentrazione di azoto è da attribuire ai composti intermetallici, sia della coltre bianca che della zona di diffusione ad essa adiacente. La concentrazione superficiale nel campione B4 è maggiore di quella di B8, in quanto nel primo caso lo strato esterno è meno poroso e più omogeneo. Il profilo del campione B4 si mantiene a conteggi maggiori in quanto vi è la presenza di precipitati ad una profondità maggiore, come è già stato osservato nelle immagini SEM.

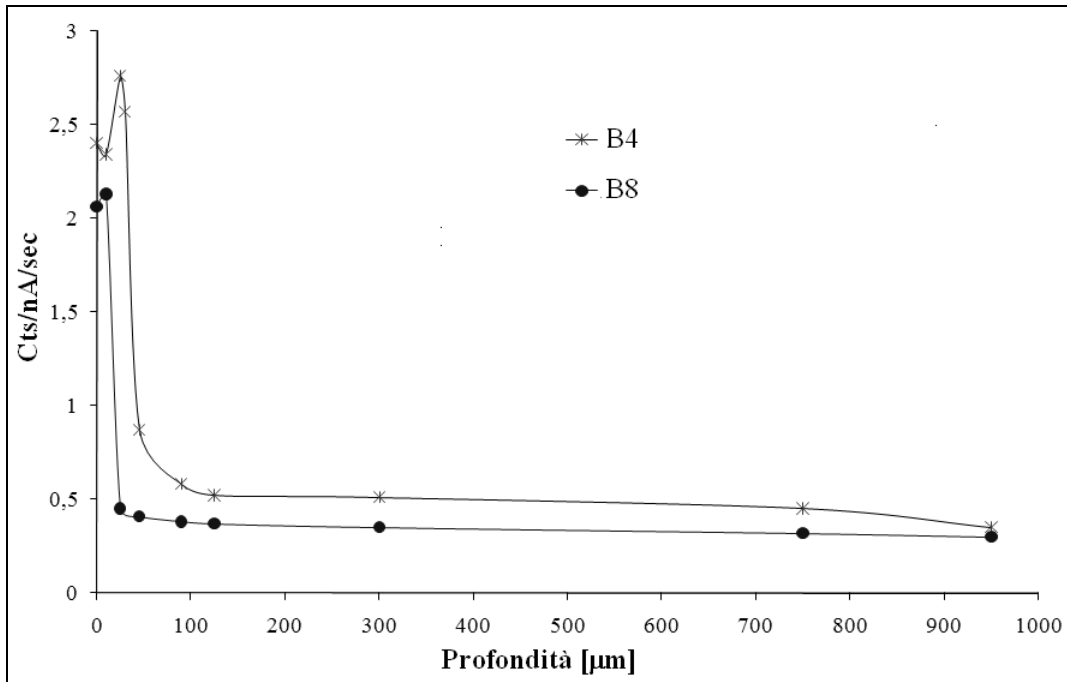


Figura 1.42: Profili di concentrazione dell'azoto ottenuti sulle sezioni dei campioni mediante PB-WDS.

1.5.5. Spessore della coltre bianca

Per tutti i campioni studiati sono stati misurati gli spessori della coltre bianca, i cui valori sono riportati nella Tabella 1.6. Per ogni categoria si riportano i valori medi, ottenuti usando il Programma d'immagine Image Pro - plus su micrografie ottenute al microscopio ottico, ai vari gradi di tornitura.

Si nota che non vi è una variazione significativa degli spessori in funzione della deformazione impressa al materiale; infatti, considerando la deviazione standard, gli spessori misurati rientrano nello stesso intervallo di dati. Lo spessore dello strato di nitruri ϵ è doppio rispetto a quello dello strato di nitruri γ' .

Le uniche eccezioni si sono avute con i campioni B0 e N4; se dal primo è emerso che in seguito ad una tornitura, anche lieve, si riscontra un incremento doppio nello spessore dello strato di nitruri ϵ , dal secondo si sono ottenuti valori degli spessori dei due strati molto maggiori rispetto a tutti gli altri campioni.

Tabella 1.6: Spessore degli strati costituenti la coltre bianca.

Campione	ϵ	γ'	Totale	ϵ/γ'
TQ0	12,5 ± 0,3	6,0 ± 0,3	18,5 ± 0,6	2
TQ1	11,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	17,0 ± 0,6	2
TQ4	11,0 ± 0,3	6,5 ± 0,3	17,5 ± 0,6	2
TQ8	12,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	18,0 ± 0,6	2
B0	6,0 ± 0,3	7,0 ± 0,3	13,0 ± 0,6	1
B1	11,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	17,0 ± 0,3	2
B4	11,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	17,0 ± 0,3	2
B8	11,0 ± 0,3	7,0 ± 0,3	18,0 ± 0,6	2
N0	13,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	19,0 ± 0,6	2
N1	11,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	17,0 ± 0,6	2
N4	16,0 ± 0,3	10,0 ± 0,3	26,0 ± 0,6	1.6
N8	13,0 ± 0,3	6,0 ± 0,3	19,0 ± 0,6	2

1.5.6. Durezza

Su tutti i campioni sono state eseguite prove di durezza Vickers sulla superficie dei campioni nitrurati, i cui valori sono riportati nella prima colonna della tabella 6, e profili di microdurezza sulle sezioni (Fig. 1.43).

I valori di durezza superficiali sono valori medi ottenuti da dieci misure eseguite sulla superficie di ogni campione: le durezze superficiali sono superiori ai 600 HV_{0,05} richiesti da normativa per l'acciaio UNI 42CrMo4 nitrurato. La durezza superficiale non è influenzata dalla lavorazione con asportazione di materiale; infatti, le differenze riscontrabili tra i vari campioni sono troppo piccole per essere attribuite ad un effetto della tornitura. La durezza superficiale è, quindi, determinata solo dai parametri di nitrurazione che consentono di ottenere lo stesso strato di coltre bianca per tutti i nostri pezzi.

I profili di microdurezza presentano il tipico trend dei campioni nitrurati: si ha una diminuzione abbastanza graduale della durezza fino a raggiungere il valore di durezza del substrato. Ciò è attribuibile all'elevato valore di durezza raggiunto nella zona di diffusione in seguito al lungo processo di nitrurazione.

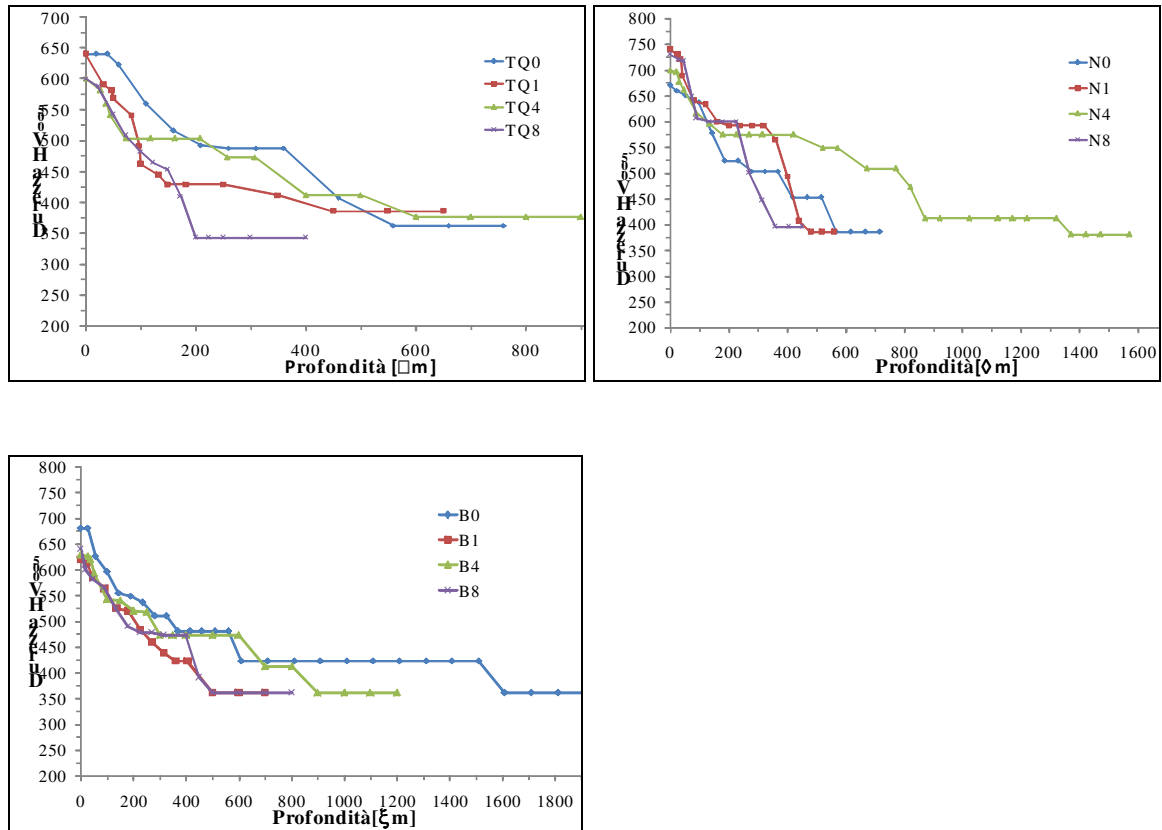


Figura 1.43: Profili di microdurezza dei campioni suddivisi in base al pre-trattamento.

Dal confronto dei profili dei campioni nitrurati sottoposti a diversi gradi di tornitura emerge che ciò che viene influenzato dalla tornitura è lo spessore di nitrurazione.

I profili di durezza dei campioni “4” decrescono ad una profondità maggiore rispetto agli altri campioni. Poiché lo spessore efficace di nitrurazione è definito come la profondità a cui la durezza è solo 100 punti Vickers più alta della durezza del cuore del pezzo, è evidente che la deformazione superficiale imposta durante la nitrurazione influenza lo spessore di nitrurazione. Gli spessori di nitrurazione, totale ed effettivo, sono riportati nelle colonne 3 e 4 della Tabella 1.7 e graficati in Fig. 1.44.

Tabella 1.7: Durezze superficiali e spessori di nitrurazione.

Campione	Durezza superficiale [HV _{0,05}]	Spessore totale nitrurazione [μm]	Spessore efficace nitrurazione [μm]
TQ1	640 ± 10	450	100
TQ4	600 ± 16	600	300
TQ8	600 ± 12	210	160
B1	620 ± 14	500	280
B4	630 ± 12	900	620
B8	640 ± 14	500	400
N1	740 ± 10	490	410
N4	700 ± 16	1370	810
N8	730 ± 12	370	280

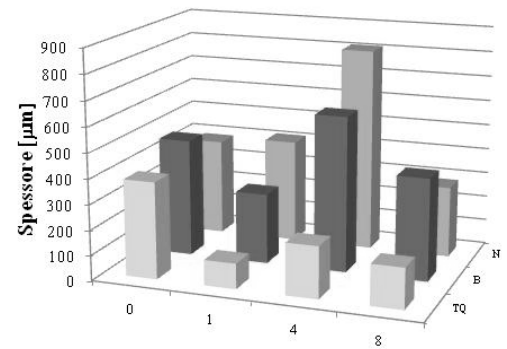


Figura 1.44: Durezze superficiali

La nucleazione e l'accrescimento della coltre bianca e la deformazione della superficie dei pezzi influenzano la zona di diffusione dell'azoto e quindi lo spessore di nitrurazione [30].

Il valore più basso della profondità di nitrurazione è stato riscontrato sui campioni tal quali: è stato calcolato un valore di 300 μm per il campione TQ4, mentre per il campione B4 è stato trovato un valore di 620 μm e per N4 addirittura di 810 μm.

Tra l'asportazione di 1 mm e quella di 4 mm vi è un incremento dello spessore effettivo di deformazione. Ciò può essere spiegato dalla maggiore facilità di diffusione dell'azoto nel substrato grazie alla leggera deformazione imposta sulla superficie del pezzo dalla tornitura stessa [31-33]. Infatti, passando da 1 a 4 mm di materiale asportato si induce un aumento della densità di difetti. Per il campione 4 vi è un maggior numero di siti di nucleazione per i nitruri e un percorso di diffusione dell'azoto che facilita la formazione di composti a bordo grano. Questo comportamento può essere spiegato in termini di elevate densità di difetti e bordi grano.

Se però la deformazione è troppo elevata (campioni 8), allora l'orientazione dei grani superficiali, che sono sempre più paralleli alla superficie nitrurata, ostacola la diffusione dell'azoto e, quindi, torna a diminuire lo spessore efficace di nitrurazione.

1.6. Conclusioni acciaio UNI 42CrMo4

Analizzando la morfologia degli strati superficiali nitrurati è stato possibile rilevare che la porosità dello strato di nitruro ϵ aumenta all'aumentare del grado di deformazione, con i pori di dimensioni più grossolane che si concentrano prevalentemente all'interfaccia ϵ/γ' . Si è osservato, inoltre, che a parità di deformazione, i campioni Bonificati presentano una minor porosità dello strato di nitruro ϵ , contrariamente ai campioni Tal Quale di fornitura che riportano la maggior porosità.

Dalla caratterizzazione è emerso come la compenetrazione tra il substrato e lo strato di nitruri γ' sia influenzata dal trattamento termico effettuato e dalla deformazione impressa: è presente una forte compenetrazione solamente nei campioni Tal Quale di fornitura, mentre questa è risultata molto scarsa nei campioni Normalizzati. In generale si è visto che un maggior grado di deformazione comporta una maggiore compenetrazione tra i due strati.

Per quanto riguarda gli spessori dei due strati che compongono la coltre bianca, è emerso come solamente nei campioni Normalizzati questi siano fortemente irregolari; nei campioni delle altre categorie, invece, gli spessori sono risultati nel complesso abbastanza regolari.

Le inclusioni di nitruro γ' nel substrato sono presenti in tutti i campioni analizzati; il trattamento di Normalizzazione porta ad avere una maggior precipitazione al crescere della deformazione, contrariamente a quanto osservato negli altri campioni nei quali un più alto grado di deformazione comporta un substrato con meno precipitazione. Inoltre, è emerso che solamente nel materiale non trattato termicamente tali inclusioni tendono ad assumere un'orientazione concorde con la deformazione impressa. Quest'ultima influenza la grana cristallina in corrispondenza dell'interfaccia tra lo strato di nitruro γ' ed il substrato anche nei campioni Tal Quali; infatti si nota che all'aumentare del grado di deformazione si ha una grana sempre più fine ed orientata lungo la direzione di deformazione. Nei campioni che invece hanno subito un trattamento termico la grana cristallina presente in questa zona non viene particolarmente influenzata dalle operazioni eseguite.

Inoltre, è interessante considerare come i trattamenti termici e meccanici modifichino la struttura dello strato di nitruro γ' . Questa non viene particolarmente influenzata nei

campioni Tal Quale di fornitura, mentre ne riduce le dimensioni nei campioni Normalizzati.

Per quanto riguarda gli spessori della coltre bianca, è emerso che non vengono particolarmente influenzati dalla tornitura e dai trattamenti termici; in generale, infatti, lo spessore totale rimane invariato, così come il rapporto ϵ/γ' che si attesta intorno a 2. Le uniche eccezioni riscontrate hanno riguardato i campioni B0 e N4: nel primo, in seguito ad una tornitura anche lieve, si riscontra un incremento doppio nello spessore dello strato di nitruri ϵ , nel secondo si sono ottenuti valori degli spessori dei due strati molto maggiori rispetto a tutti gli altri campioni.

Per quanto riguarda i profili di durezza, dal loro confronto emerge che la tornitura influenza lo spessore di nitrurazione. I profili di durezza dei campioni "4" decrescono ad una profondità maggiore rispetto agli altri campioni. Se si impone una deformazione media (asportazione di 4 mm) piuttosto che minima (asportazione di 1 mm) vi è un incremento dello spessore effettivo di deformazione. Ciò può essere spiegato dalla maggiore facilità di diffusione dell'azoto nel substrato grazie alla leggera deformazione imposta sulla superficie del pezzo dalla tornitura stessa. Infatti, passando da 1 a 4 mm di materiale asportato si induce un aumento della densità di difetti. Per il campione 4 vi è un maggior numero di siti di nucleazione per i nitruri e un percorso di diffusione dell'azoto che facilita la formazione di composti a bordo grano. Questo comportamento può essere spiegato in termini di elevate densità di difetti e bordi grano.

Se però la deformazione è troppo elevata (campioni 8), allora l'orientazione dei grani superficiali, che sono sempre più paralleli alla superficie nitrurata, ostacola la diffusione dell'azoto e, quindi, torna a diminuire lo spessore efficace di nitrurazione.

Bibliografia

- [1] S. Karaoglu, *Structural characterization and wear behavior of plasma-nitrided AISI 5140 low-alloy steel*, *Materials Characterization* 49 (2003) 349-357.
- [2] L.H. Chiu, C.H. Wu, H. Chang, *Wear behavior of nitrocarburized JIS SKD61 tool steel*, *Wear* 253 (2002) 778-786.
- [3] Y.H. Qiang, S.R. Ge, Q.J. Xue, *Sliding wear behavior of nitrocarburized bearing steel*, *Materials Science and Engineering A278* (2000) 261-266.
- [4] N. Krishnaraj, K.J.L. Iyer, S. Sundaresan, *Scuffing resistance of salt bath nitrocarburized medium carbon steel*, *Wear* 210 (1997) 237-244.
- [5] Y.H. Qiang, S.R. Ge, Q.J. Xue, *Microstructure and tribological properties of complex nitrocarburized steel*, *Journal of Materials Processing Technology* 101 (2000) 180-185.
- [6] S. Barella, M. Boniardi, F. D'Errico, A. Sironi, *Nitrurazione e post-ossidazione su acciai speciali da costruzione: corrosione, usura e fatica*, *La metallurgia italiana* 4 (2007) 39-45.
- [7] F. Berto, P. Lazzarin, *Caratterizzazione a fatica di provini di acciaio C40 soggetti a trazione e torsione combinate, in fase e fuori fase*, *La metallurgia italiana* 3 (2005) 23-31.
- [8] A. Molinari, G. Straffelini, M. Pellizzari, M. Pirovano, *Wear behaviour of diffusion and compound layers in nitrided steels*, *Surface Engineering* 14-6 (1998) 489-495.
- [9] H.C.F. Rozendaal, P.F. Colijn, E.J. Mittemeijer, *Morphology, composition, and residual stresses of compound layers of nitrocarburized iron and steels*, *Surface Engineering* 1-1 (1985) 30-42.
- [10] J. Ratajski, J. Tacikowski, M.A.J. Somers, *Development of compound layer of iron (carbo)nitrides during nitriding of steel*, *Surface Engineering* 19-4 (2003) 285-291.
- [11] T. Liapina, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, *Nitrogen redistribution in ϵ/γ' -iron nitride compound layers upon annealing*, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1643-1648.
- [12] M. Hernandez, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera, *Evaluation of microstructure and mechanical properties of nitride steels*, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 1935-1943.
- [13] X. Xiaolei, W. Liang, Y. Zhiwei, H. Zukun, *A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe*, *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 220-224.

- [14] N.E. Vives Diaz, R.E. Schacherl, L.F. Zagonel, E.J. Mittemeijer, *Influence of microstructure on the residual stresses of nitride iron-chromium alloys*, Acta Materialia 56-6 (2008) 1196-1208.
- [15] J. Liu, F. Sun, H. Yu, A. Shan, *Thermal stability of iron nitrides prepared by mixing laser and plasma beam nitriding technology*, Current Applied Physics 8 (2008) 212-216.
- [16] D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel*, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 6686-6689.
- [17] D. Manova, I. Eichentopf, D. Hirsch, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Influence of microstructure on nitriding properties of stainless steel*, IEEE Transactions on plasma science, 34-4 (2006) 1136-1140.
- [18] M.E. Djeghlal, L. Barralier, *Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys*, Ann. Chim. Sci. Mat. 28 (2003) 43-52.
- [19] J. Bielawski, J. Baranowska, K. Szczecinski, *Microstructure and properties of layers on chromium steel*, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6572-6577.
- [20] M. Keddad, M.E. Djeghlal, L. Barralier, *The use of Calphad approach to analyse the phase stability of nitride 32CrMoV13 grade steel: Validation by XRD experiment*, Materials Letters 59 (2005) 1214-1218.
- [21] I. Calliari, M. Dabalà, M. Zanesco, E. Bernardo, F. Olmi, G. Vagelli, *Surface characterization of a decarburized and nitride steel*, Microscopy and Microanalysis 12-4 (2006) 335-339.
- [22] P. Egert, A.M. Malinska, H.R.T. Silva, C.V. Speller, *Decarburization during plasma nitriding*, Surface & Coatings Technology 221 (1999) 33-38.
- [23] P.C. Van Wiggeren, H.C.F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, *The nitriding behavior of iron-chromium-carbon alloys*, Journal of Materials Science 20 (1985) 4561-4582.
- [24] W. Nicodemi, *Metallurgia-Principi generali*, Zanichelli, Bologna, 2000.
- [25] A. Burdese, *Metallurgia e tecnologia dei materiali metallici*, UTET, Torino, 1992.
- [26] G.M. Paolucci, *Tecnologia dei materiali metallici*, Libreria Progetto, Padova, 1996.
- [27] E. Bertorelle, *Trattato di galvanotecnica*, vol. 1, Hoepli, Milano, 1974.

- [28] M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides*, Metallurgical and Materials Transactions A 26A (1995) 57-74.
- [29] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, M. Gantois, *Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system*, Metallurgical and Materials Transactions A 27A (1996) 1823-1835.
- [30] J. Ratajski, *Relation between phase composition of compound zone and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel*, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 2300-2306.
- [31] P. Shewmon, Diffusion in solids, TMS 2nd Ed., Warrendale, 1989.
- [32] V.N. Chuvil'deev, N. Novgorod, *Micromechanism of deformation-induced grain boundary self-diffusion. Influence of extrinsic grain boundary dislocation parameters of grain boundaries*, Fiz. Met. Metall. 81-2 (1996) 5-13.
- [33] S.V. Divinski, J. Geise, E. Rabkin, C. Herzig, *Grain boundary self-diffusion in α -iron of different purity: effect of dislocation enhanced diffusion*, Materials Research and advanced techniques 95-10 (2004) 945-952.

CAPITOLO DUE

Trattamenti superficiali di Titanio Cp e lega Ti6Al4V

Il titanio e le sue leghe offrono proprietà che li rendono competitivi nei confronti degli acciai in quanto hanno un ridotto peso specifico, buona resistenza meccanica ed eccellente resistenza alla corrosione. Per questo vengono usati in vari settori industriali, quali aerospaziale, chimico automobilistico e biomedico, ed è in continua evoluzione lo studio delle potenzialità di questa lega

I problemi legati al titanio e alle sue leghe sono causati dalla bassa durezza superficiale e dall'esigua resistenza all'usura, pertanto sono stati sperimentati vari trattamenti, dalla nitrurazione al PVD, da deposizioni electroless a plasma spray [1-7]. Negli anni gli approcci migliori per risolvere tali problemi si sono dimostrati essere i rivestimenti e i trattamenti termici [8].

L'indurimento superficiale può essere conseguito attraverso la diffusione nel substrato di elementi in grado di occupare posizioni interstiziali nel reticolo cristallino oppure di formare con il titanio composti intermetallici.

Nel presente studio si è cercato di aumentare la durezza superficiale del titanio puro e della lega Ti-6Al-4V mediante deposizioni e trattamenti termici diffusivi.

Si è scelto di usare due metodi di deposizione: è stato usato un processo elettrolitico per la deposizione del nickel, mentre si è scelto un metodo chimico per depositare nickel-boro.

Studi precedenti avevano eseguito deposizioni chimiche ed elettrochimiche su campioni di lega Ti-6Al-4V che poi venivano trattati termicamente al di sotto della temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$ del titanio (980° C) per tempi diversi [9,10].

In questo lavoro si vuole studiare l'influenza di un trattamento termico condotto al di sopra della β -transus per un'ora sulla durezza superficiale dei pezzi di lega rivestiti.

Lo studio, inoltre, si occupa di analizzare il comportamento del titanio puro sul quale si effettua la deposizione di nickel o nickel-boro e un trattamento termico. In questo caso i trattamenti termici sono stati eseguiti sia al di sotto che al di sopra della β -transus (882° C) per capire quale contributo è attribuibile alla diffusione dell'elemento depositato e quanto alla variazione di fase del substrato.

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dell'effetto della temperatura sulla diffusione del Ni e del B all'interno del substrato e sulla profondità di indurimento dei campioni sono microscopio ottico ed elettronico a scansione con sonda EDS, diffrazione a raggi X, spettrometria ottica GDOS e prove di microdurezza.

2.1. Introduzione

Il titanio è caratterizzato dalla trasformazione polimorfica da α a β che avviene a 882 °C, la quale consente di ottenere leghe con struttura α/β o miscele delle due. Analogamente a quanto si fa con gli acciai è, inoltre, possibile usare dei trattamenti termici per estendere il campo di esistenza delle fasi citate.

2.1.1 Classificazione delle leghe [11-13]

Una prima classificazione si può fare distinguendo il titanio non legato, noto come titanio puro (CP), dalle leghe di titanio. Le leghe, a loro volta, sono classificate in tre grandi categorie in base alle fasi predominanti presenti nella microstruttura a temperatura ambiente: leghe α e quasi α , leghe β , leghe $\alpha + \beta$.

L'aggiunta di elementi in lega al titanio ha lo scopo di innalzare le proprietà meccaniche del metallo di base. La loro principale influenza è quella di allargare o di restringere i campi di esistenza della fase α .

Tra gli elementi stabilizzanti della fase α , detti elementi α -stabilizzanti, si ricordano principalmente l'ossigeno, l'azoto e il carbonio, che formano soluzioni solide interstiziali nel titanio, e l'alluminio, che invece va in soluzione solida come elemento sostituzionale. Questi elementi hanno inoltre la proprietà di produrre un indurimento della fase solida α .

Gli stabilizzanti della fase β sono, invece, il vanadio, il manganese, il cromo, il ferro, il niobio, il molibdeno ed il tantalio. I due più importanti sono il vanadio ed il molibdeno, però il molibdeno, pur essendo uno stabilizzante migliore del vanadio è poco usato perché ha un'alta densità e presenta problemi di segregazione nella preparazione della lega. Essi abbassano la temperatura di trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$, rendendo la fase β stabile alle basse temperature.

Stagno e zirconio, infine, sono altamente solubili in entrambe le fasi e sono sostanzialmente neutrali nelle quantità presenti nelle leghe attuali, agendo come rinforzanti della fase alfa.

Nel sistema con eutettico, sotto condizioni di raffreddamento molto lente, la fase β si può trasformare nella fase α più un composto intermetallico. Gli elementi che formano questo diagramma di stato possono essere formatori rapidi o lenti. I primi, quali silicio ed il rame causano una rapida decomposizione della fase β , mentre aggiungendo il cromo, il manganese, il ferro, il nichel, il cobalto si ha una decomposizione lenta.

2.1.1.1. Titanio commercialmente puro

Ci sono quattro tipi di titanio commercialmente puro (CP) ed ognuno contiene una diversa quantità di impurezze; il titanio CP "Grade 1" è il più puro. Contengono dal 99.01% al 99.5% di titanio, più piccole quantità di ferro, carbonio, idrogeno, azoto ed ossigeno. Tali elementi sono presenti normalmente in forma residuale e non hanno un effetto significativo sulle proprietà meccaniche; quindi, in senso stretto, il titanio CP è una lega di titanio e di elementi interstiziali.

Nel titanio CP l'ossigeno funziona da rinforzante controllato: la resistenza aumenta se aumenta la quantità di ossigeno all'interno di un range controllato, poiché troppo ossigeno produce un infragilimento del materiale.

Nonostante le diverse tipologie di titanio puro non abbiano resistenza simile alle leghe, esse coprono un intervallo relativamente ampio di livelli di resistenza e sono usate sia per applicazioni strutturali che non. Le qualità a bassa resistenza sono usate generalmente in applicazioni in cui sono ricercate la resistenza a corrosione e l'ottima formabilità piuttosto che la resistenza meccanica. Tutti i tipi di titanio CP sono facilmente saldabili e hanno il vantaggio che la zona fusa alterata e il materiale base hanno la stessa resistenza a corrosione. La produzione è possibile attraverso tutte le lavorazioni al laminatoio, per colata o per metallurgia delle polveri.

2.1.1.2. Leghe α

Queste leghe non sono induribili con un trattamento termico ma solo mediante soluzione solida (Al e O) e deformazione plastica a freddo.

L'elemento principale di lega è l'alluminio il cui contenuto deve essere inferiore al 7%, limite oltre il quale i materiali non sono suscettibili di trattamento termico a caldo.

L'alluminio entra in soluzione solida ed indurisce la matrice, circa 35 - 70 MPa ogni 1% di Al.

Si raggiungono così i $\sigma = 700$ MPa ed $\varepsilon = 20\%$ anche a caldo.

La principale variabile microstrutturale delle leghe alfa è la dimensione del grano. Per una composizione fissata, la resistenza a breve termine (snervamento) e la resistenza a lungo termine (rottura per creep) sono influenzate dalla dimensione del grano e dall'energia immagazzinata a deformazione.

Queste leghe sono facilmente saldabili, hanno una buona duttilità ed un'eccellente resistenza meccanica ed alla corrosione nell'intervallo 320 - 600° C. La saldabilità e la duttilità sono attribuibili alla microstruttura α , mentre la resistenza meccanica e all'ossidazione sono dovute all'alluminio.

All'interno di questa categoria si possono distinguere le leghe completamente α e quelle quasi α . Le prime vengono usate per serbatoi a basse temperature poiché in queste condizioni il rapporto σ/ρ è circa il doppio di quello delle leghe di Al e di acciai a pari temperatura. La più nota è la Ti - 5Al - 2.5Sn che ha $\sigma = 850$ MPa ed è in grado di mantenere duttilità e tenacità anche a temperature criogeniche.

Le seconde, invece, sono caratterizzate dalla presenza di una piccola quantità di elementi beta stabilizzanti; la loro risposta a trattamento termico ed a lavorazione segue più da vicino quella delle leghe alfa che non quella delle convenzionali leghe alfa-beta. Una delle più usate è la Ti - 11Sn - 2.25Al - 5Zr - 1Mo - 0,2Si.

2.1.1.3. Leghe β

Queste leghe hanno a temperatura ambiente una struttura CCC, grazie alla presenza di alti tenori di elementi β -stabilizzanti che permettono di ottenere con velocità di raffreddamento appropriate una microstruttura in cui sia presente solo fase beta. Proprio a causa del loro alto contenuto di elementi in lega, le leghe beta hanno densità maggiore (4,84 - 5,06 g/cm³) rispetto alle leghe alfa-beta e, quindi, i valori dei loro rapporti resistenza/densità non possono essere alti come quelli delle leghe alfa o alfa-beta. Le leghe beta sono instabili e la precipitazione di fase alfa nella fase beta metastabile è un metodo usato per rinforzarle. Sono leghe in grado di acquisire una buona durezza, hanno buona lavorabilità a freddo quando sono trattate in soluzione dal momento che la struttura cubica ha più piani di scorrimento e presentano alta resistenza quando sono invecchiate. Possono essere formate a temperatura ambiente ed a temperature un po' più alte; inoltre, hanno miglior saldabilità rispetto alle leghe alfa-beta.

Nonostante percentuali elevate di vanadio e molibdeno producano una microstruttura completamente β anche a temperatura ambiente, le leghe commerciali non raggiungono questi tenori di alliganti in quanto si preferisce ottenere la struttura β mediante minori alliganti e opportuni raffreddamenti.

2.1.1.4. Leghe $\alpha+\beta$

Queste leghe a struttura bifasica sono ottenibili bilanciando opportunamente la percentuale degli elementi di lega. La fase β , rinforzata dagli elementi β -stabilizzanti, è più resistente di quella α ; se poi la fase α è pure rinforzata dalla presenza di alluminio, la lega $\alpha+\beta$ è ancora più resistente, specialmente a caldo. Le leghe $\alpha+\beta$ possono venire ulteriormente rinforzate con una tempra seguita da un invecchiamento a temperature moderatamente elevate.

Le leghe vengono riscaldate ad una temperatura alla quale c'è ancora un po' di fase α in maniera tale da non ingrossare troppo i grani. Il raffreddamento lento permette la formazione di grani equiassici di fase α immersi nella matrice β mentre un raffreddamento veloce produce lunghi "aghi" di fase α nella matrice β . Con la prima microstruttura i cracks si producono con maggior difficoltà, ma con la seconda anche se si producono la propagazione è più ostacolata. Il trattamento termico che produce la resistenza più elevata consiste in un riscaldamento alla massima temperatura consentita dal campo di esistenza delle fasi $\alpha+\beta$, seguito da una tempra e da un invecchiamento a circa 500 °C, in questo modo precipitano composti molto duri e piccoli e le proprietà meccaniche aumentano notevolmente.

Queste leghe sono le più usate fra quelle del titanio, infatti offrono resistenze elevate, $\sigma=1400$ MPa, e sono saldabili (con particolari accorgimenti).

Tipiche leghe di questa classe sono la Ti - 6Al - 4V per palette e dischi del compressore delle turbine a gas e la raccorderia forgiata dei telai di aeroplano ($\sigma_T = 1020$ MPa, $\epsilon = 13\%$ se riscaldata a 185 °C e raffreddata all'aria $\sigma_T = 1200$ MPa, $\epsilon = 12\%$), e la Ti - 8Mn per fusoliere di aereo ed elementi strutturali che operano nell'intervallo di temperatura tra 90 e i 320°C.

2.1.2 La lega Ti-6Al-4V [5]

La lega Ti-6Al-4V appartiene alla categoria delle leghe $\alpha+\beta$, il cui diagramma di fase è riportato in Fig. 2.1, ed è una delle più usate a livello industriale (50% dell'intera produzione di titanio). Essa contiene un elemento stabilizzante la fase α (l'alluminio) assieme al 4-6% di elemento β -stabilizzante (il vanadio).

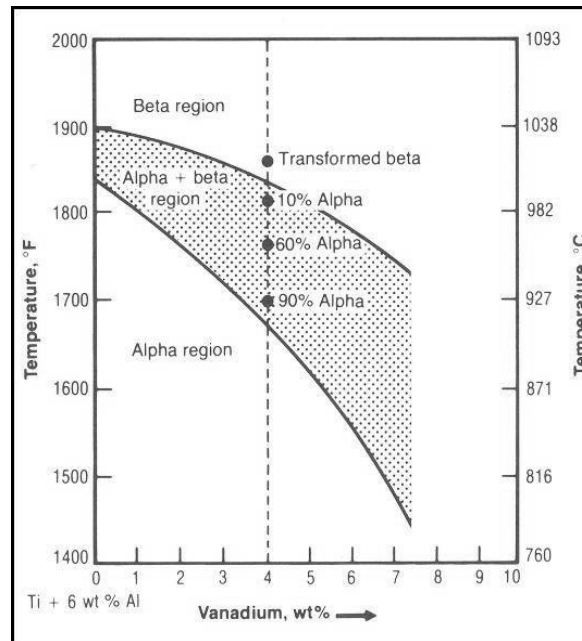


Figura 2.1: Diagramma di fase della lega Ti6Al4V.

L'alluminio forma soluzioni limitate allo stato solido con le fasi α e β del titanio. Dal diagramma di fase si possono rilevare i peritettici allo stato solido. L'alluminio forma numerosi composti intermetallici col titanio durante la solidificazione dalla fase liquida. Uno dei più importanti è il Ti_3Al che garantisce un aumento della resistenza meccanica della lega.

Il vanadio, invece, è miscibile nella fase β del titanio. Esso va a porsi in posizione sostituzionale e quindi causa una piccola distorsione del reticolo cristallino poiché ha il raggio atomico e il numero di elettroni del guscio esterno diversi dal titanio. Ciò permette un aumento della resistenza.

Le proprietà della lega vengono riassunte nella Tabella 2.1 [10]

Tabella 2.1: Principali caratteristiche della lega Ti6Al4V.

Composizione chimica							
Ossigeno [%max]	Azoto [%]	Idrogeno [%]	Carbonio [%]	Ferro [%]	Alluminio [%]	Vanadio [%]	Residui [%]
0,2	0,05	0,015	0,08	0,40	5,5-6,5	3,5-4,5	0,10
Proprietà meccaniche							
<i>Carico a rottura:</i> 895 MPa				<i>Durezza:</i> 300-340 HV			
<i>Carico di snervamento</i> [0,2%]: 828 MPa				<i>Allungamento:</i> 10%			
<i>Modulo di Young:</i> 106 GPa				<i>Coefficiente di Poisson:</i> 0,34			
Proprietà fisiche							
<i>Densità:</i> 4,4 g/cm ³				<i>Conducibilità termica:</i> 6,6 W/m°C			
<i>Punto di fusione:</i> 1650 °C				<i>Resistenza elettrica:</i> 1,71 μΩm			
<i>Coefficiente di espansione termica:</i> 9 μm/°C				<i>Conducibilità elettrica:</i> 0,98			
<i>Calore specifico:</i> 586 J/kg°C				<i>Permeabilità magnetica:</i> 1,0005			

Come si può notare questa lega presenta buone proprietà meccaniche che la rendono superiore agli altri materiali, come si vede anche dalla Tabella 2.1.

La resistenza può essere ulteriormente aumentata mediante trattamenti termici di invecchiamento con raffreddamenti a partire dalla zona β o $\alpha+\beta$. La struttura e, di conseguenza, le proprietà ottenibili a seguito di un trattamento termico dipendono non solo dalla temperatura iniziale del trattamento, ma anche dalla velocità di raffreddamento (Fig. 2.2).

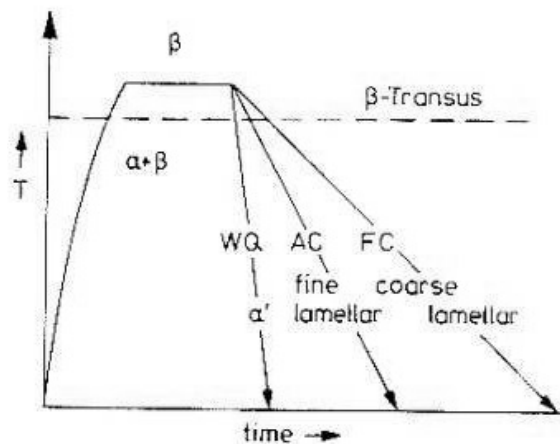


Figura 2.2: Importanza della velocità di raffreddamento nella struttura finale della lega.

Se si raffredda lentamente a partire dalla zona β fino al di sotto della β -transus si formano scaglie di fase α in relazione cristallografica con la fase β . Si ottiene quindi una matrice di fase β contenente scaglie di fase α la cui grandezza e quantità dipendono dalla velocità di raffreddamento. Tale struttura è detta di Widmanstätten. [1]

Se, invece, si raffredda a partire dalla zona $\alpha+\beta$ a temperatura ambiente si ottiene una struttura composta da grani α equiassici insieme ad una fase β trasformata.

2.2. Parte Sperimentale

2.2.1 Preparazione dei campioni

I campioni di Titanio Cp con una superficie di circa $6,4 \text{ cm}^2$ sono stati ricavati da una lamiera che, presumibilmente, ha subito un trattamento di laminazione a caldo seguito da ricottura e da un'ulteriore laminazione a freddo con successivo trattamento termico. I campioni della lega Ti-6Al-4V, invece, sono stati ricavati da una billetta in modo tale da avere anche in questo caso un'area superficiale di $6,4 \text{ cm}^2$. I campioni, quindi, sono stati levigati su carte abrasive al carburo di silicio di granulometria progressivamente decrescente: 180, 320, 500, 800, 1200, 2400 mesh. La lucidatura finale è stata realizzata usando una sospensione colloidale di silice su panno di lana. In tal modo si è potuto

rimuovere lo strato di ossido presente sulla superficie e i graffi superficiali, ottenendo superfici omogenee in grado di garantire una buona aderenza del rivestimento.

Sui campioni su cui è stato depositato nichel-boro è stata effettuata anche una sabbiatura con microsferi di allumina di dimensione 70-110 μm così da assicurare l'asportazione di tutto lo strato di ossidi ed aumentare la superficie catalitica.

Infine, i campioni, prima di essere messi nel bagno di deposizione, sono stati immersi per pochi secondi in una soluzione di acido fluoridrico al 6% in peso per attivare la superficie [9].

2.2.2. Soluzioni di deposizione

Le concentrazioni dei reagenti e il volume della soluzione per la reazione chimica di deposizione sono stati scelti seguendo le indicazioni trovate in letteratura. La composizione del bagno di nichelatura e le condizioni di lavoro vengono riportate nella Tabella 2.2 [10,14].

Tabella 2.2: Composizione dei bagni di deposizione.

<i>Bagno electroless</i>		<i>Bagno elettrolitico</i>	
Nickel cloruro	20 g/l	Nickel solfato	45 g/l
Sodio idrossido	90 g/l	Nickel cloruro	6 g/l
Sodium boroidruro	1 g/l	Acido borico	30 g/l
Tallio nitrato	0,11 g/l		
Etilendiammina	100 g/l		
Temperatura	90° C	Temperatura	65-70° C
pH	14	pH	3

Per la nichelatura la cella elettrolitica è stata formata utilizzando un generatore esterno al cui anodo c'è il campione da nichelare, mentre il catodo è una piastra di nickel. Il bagno è stato mantenuto alla temperatura desiderata mediante un termostato a resistenza.

La deposizione chimica di Ni-B è stata effettuata mediante l'impianto schematizzato in Fig. 2.3: il reattore è un contenitore a due entrate e con un ricadere posto nell'apertura superiore. La termostatazione è stata conseguita mediante un termostato a resistenza in grado anche di agitare il bagno mediante un agitatore magnetico.

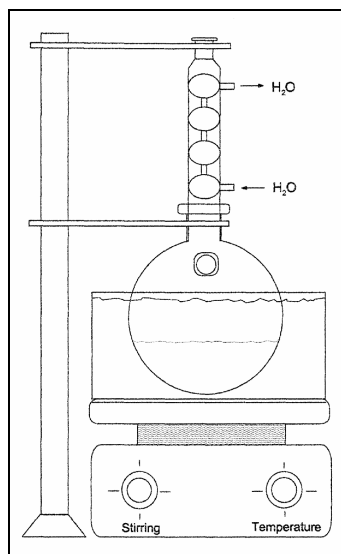


Figura 2.3: impianto deposizione chimica di Ni-B.

I trattamenti termici sono stati eseguiti in un forno tubolare in controllo di temperatura. Per il titanio puro sono stati condotti trattamenti sia al di sotto che al di sopra della β -transus (880°C), mentre per la lega Ti-6Al-4V sono stati eseguiti al di sopra. In entrambi i casi la durata della prova è di un'ora.

2.2.3. Strumenti di caratterizzazione

La microstruttura dei campioni, sia prima che dopo il trattamento, è stata valutata al microscopio ottico. A tal fine i campioni tagliati in sezione sono stati inglobati in resina epossidica e levigati nella maniera convenzionale su carte abrasive e panno di lana, come è già stato illustrato in precedenza.

La morfologia superficiale e la microstruttura sono state caratterizzate mediante sia un microscopio ottico Leitz sia un Cambridge Stereoscan 440 SEM equipaggiato con un Philips PV9800 EDS. Gli strati di interdiffusione tra l'elemento depositato e il substrato sono stati indagati anche con diffrattometria a raggi X condotta con un diffrattometro Philips con sorgente Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$), configurato secondo lo schema Bragg - Brentano.

Mediante LECO GDS 750A sono stati eseguiti profili di concentrazione.

Infine, i profili di durezza sono stati eseguiti mediante un tester Leitz con un carico di 100 g.

2.3. Risultati del Titanio Cp e discussione dati

La microstruttura del materiale di partenza, attaccato con soluzione Kroll, è stata osservata al microscopio ottico: il materiale è costituito dalla sola fase α -Ti e alcuni grani sono allungati lungo la direzione di laminazione, come si può vedere in Fig. 2.4.

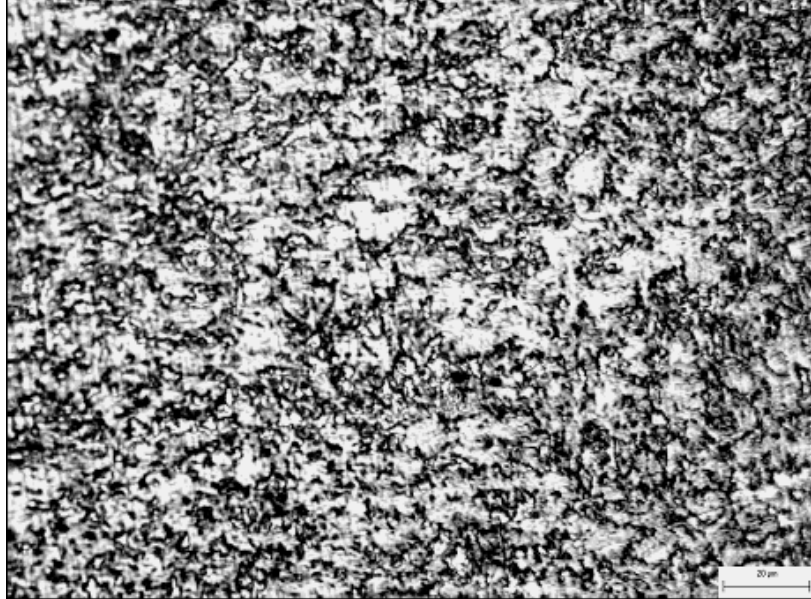


Figura 2.4: Immagine OM della microstruttura del Ti Cp, attacco Kroll..

La Fig. 2.5 è una micrografia ottenuta al SEM, grazie alla quale si è potuto determinare la dimensione dei grani: la piccola dimensione media dei grani, inferiore anche a 1 μm , è dovuta alla ricristallizzazione avvenuta durante il trattamento termico eseguito sul titanio dopo la laminazione a freddo [15]. L'indagine SEM in modalità BSE e l'analisi XRD hanno confermato l'assenza di fase β .

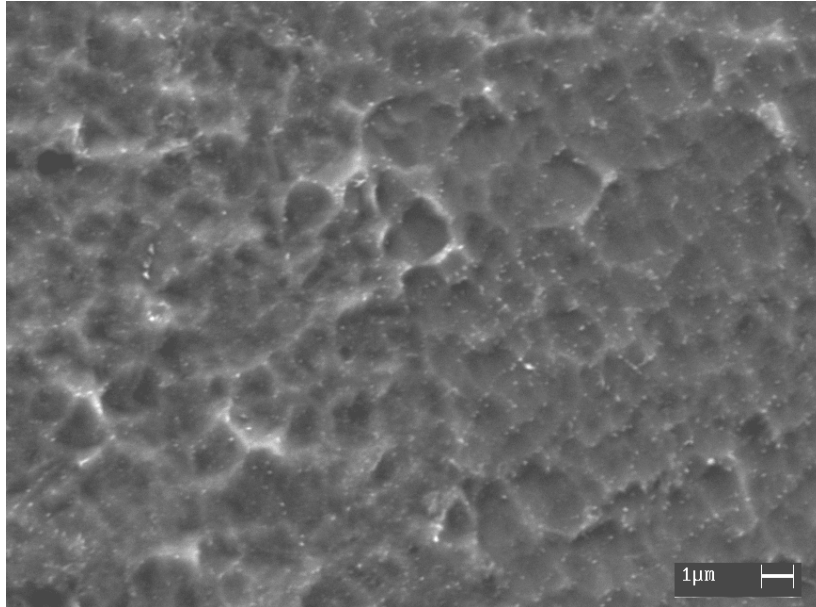


Figura 2.5: Immagine SEM della microstruttura del Ti Cp, attacco Kroll..

Il rivestimento ottenuto mediante deposizione elettrolitica di nichel ha uno spessore di circa 40 μm, mentre mediante deposizione electroless di nichel-boro si ottiene uno strato spesso 10 μm. Quest'ultimo è costituito da 2 wt.% B e bal.% Ni.

2.3.1. Nichel elettrolitico

La Fig. 2.6 è la micrografia SEM-BSE della sezione del campione rivestito elettroliticamente di nichel e trattato termicamente per 1 ora a 800 °C (cioè al di sotto della temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$).

E' possibile individuare una struttura costituita da più strati tra la zona superficiale esterna, costituita esclusivamente dal nichel non diffuso durante il trattamento termico in forno, e il substrato. Si distinguono le seguenti zone: uno strato esterno di nichel non diffuso dello spessore di 20 μm, un'area di composti intermetallici e una zona eutettoidica. Nell'area dei precipitati intermetallici si distinguono tre strati di composti a diverso contenuto di nichel: uno strato esterno (indicato nell'immagine come layer 1) dello spessore di 2 μm con un contenuto di nichel pari al 75 at.%; uno strato intermedio spesso 4 μm con un 50 at.% di nichel (layer 2); uno strato più interno con il 36 at.% di nichel e spesso 3 μm (layer 3).

Dallo studio del diagramma di fase Ni-Ti [16] si può supporre la presenza del composto intermetallico Ni₃Ti nel layer 1, NiTi nel layer 2 e NiTi₂ nel layer 3.

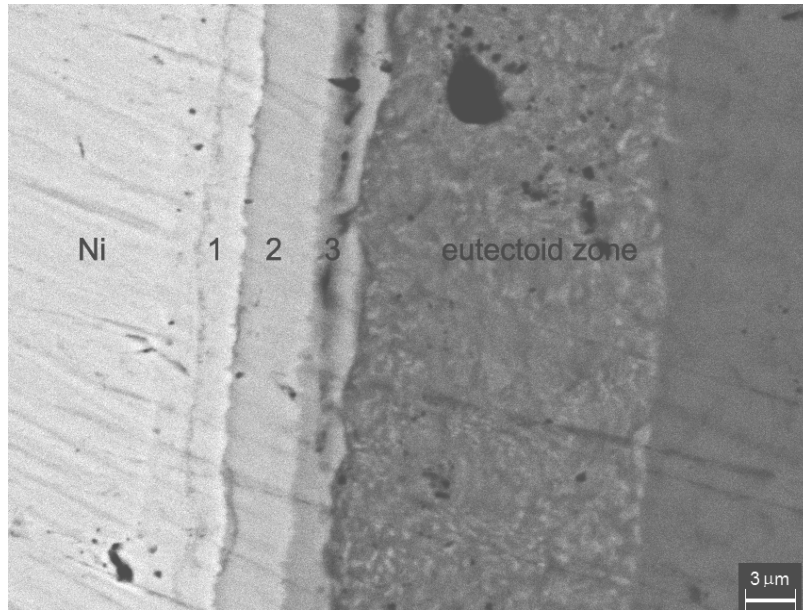


Figura 2.6: Micrografia SEM della sezione del campione rivestito con Ni e trattato in forno per 1 h a 800 °C.

I risultati ottenuti dall'analisi EDS e le supposizioni avanzate basandosi sul diagramma di fase sono stati confermati dalla diffrazione di raggi X. Infatti, come si può vedere in Fig. 2.7, il pattern di diffrazione evidenzia la presenza sia del nichel, che dei composti intermetallici (Ni_3Ti , NiTi e NiTi_2) e del substrato (titanio α).

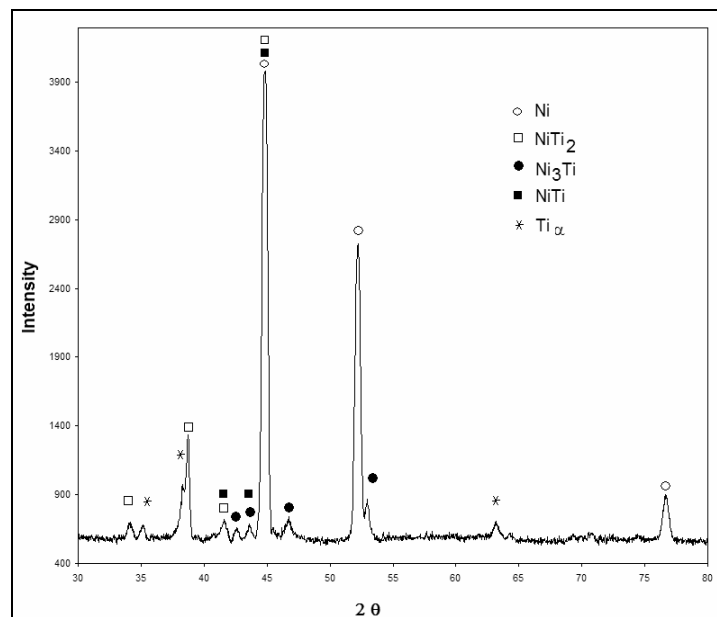


Figura 2.7: XRD del campione nichelato e trattato termicamente 1 per 1 h a 800 °C.

La zona eutettoide (Fig. 2.8) ha uno spessore di circa 20 μm ed è caratterizzata dalla presenza di una struttura lamellare fine con un contenuto di nichel pari a circa 30 at.% dispersa in una matrice in cui non vi sono tracce di nichel. Pertanto, si può dire che la fase eutettoide è costituita da titanio α e composto NiTi_2 . Ciò è dovuto al fatto che il nichel è un elemento β -stabilizzante nelle leghe di titanio e appartiene alla famiglia del sistema eutettico β , perciò, con raffreddamenti lenti, la fase β si trasforma in una struttura costituita da fase $\alpha + \text{NiTi}_2$ [17,18]. La temperatura a cui viene trattato il pezzo (800 °C) è al di sotto della temperatura β -transus (882 °C), ma quando il nichel diffonde la temperatura β -transus viene abbassata dalla presenza del nichel stesso e, quindi, è possibile la formazione di titanio β durante il raffreddamento [16].

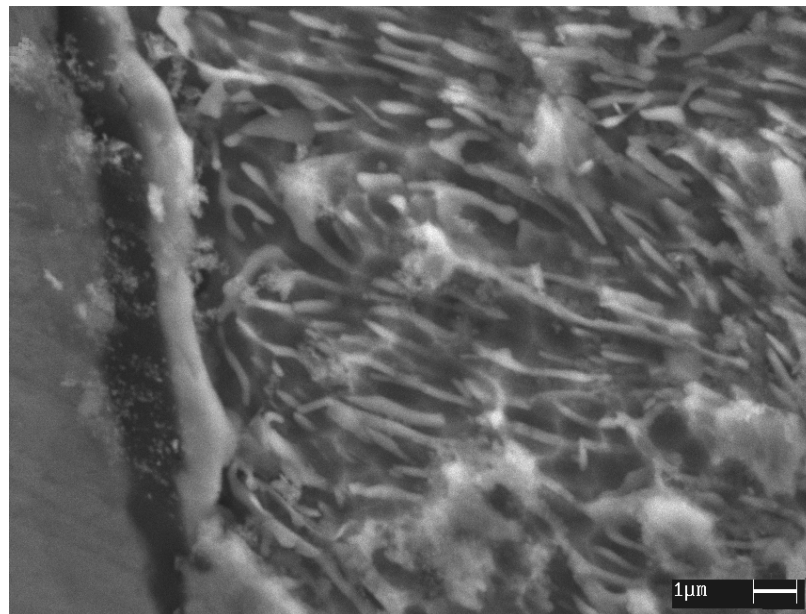


Figura 2.8: Ingrandimento della zona tra composti intermetallici e zona eutettica, attacco Kroll.

Il trattamento condotto per 1h a 950 °C sul pezzo nichelato provoca, anche in questo caso, la formazione di uno strato esterno di nichel non diffuso dello spessore di 20 μm , di tre strati intermetallici e della zona eutettoide (Fig. 2.9 a-b).

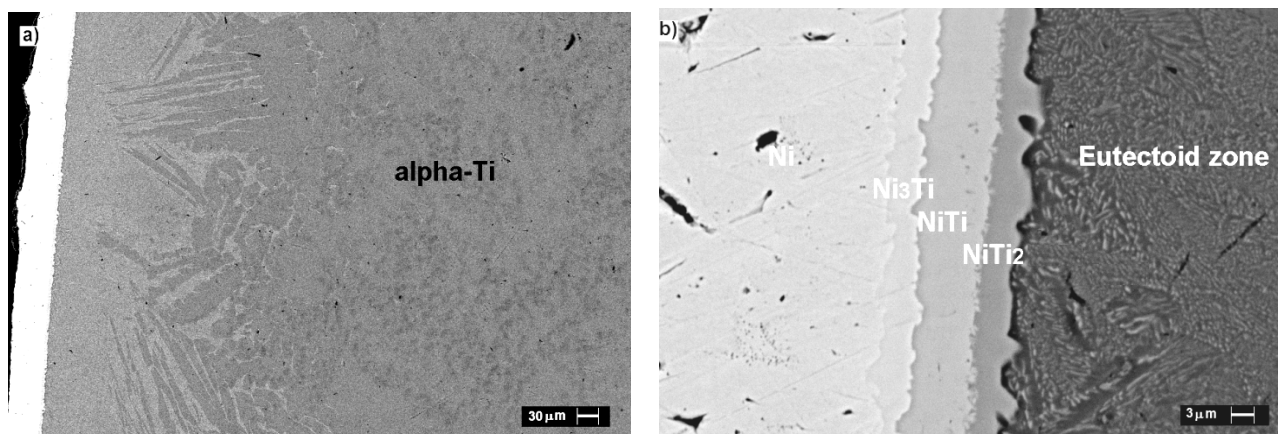


Figura 2.9: (a) immagine SEM-BSE del pezzo nichelato e trattato in forno per 1 h a 950 °C; (b) ingrandimento degli strati intermetallici e della zona eutettoide.

Dall'analisi EDS è emerso che la zona di precipitati intermetallici è costituita da un primo strato spesso 4 μm in cui vi sono 74 at.% Ti e 26 at.% Ni (intermetallico Ni₃Ti), da uno strato intermedio di spessore 9 μm composto da 50 at.% Ti e 50 at.% Ni (intermetallico NiTi) e da uno strato più interno spesso 5 μm con 35 at.% Ni e 65 at.% Ti (intermetallico NiTi₂). Con questo trattamento a 950 °C si forma una zona eutettoide di spessore 200 μm, dieci volte superiore allo spessore ottenuto con il trattamento a 800 °C (20 μm). Il trattamento in forno al di sopra della temperatura β-transus permette agli atomi di nichel di diffondere a profondità maggiori all'interno del substrato in quanto la struttura β – bcc è meno compatta della struttura α – hcp.

Inoltre, come si può osservare in Fig. 2.10, all'interfaccia tra la zona interessata dalla diffusione del nichel e il substrato integro si forma la struttura Widmanstätten costituita da lamelle di fase alpha in matrice di beta trasformata.

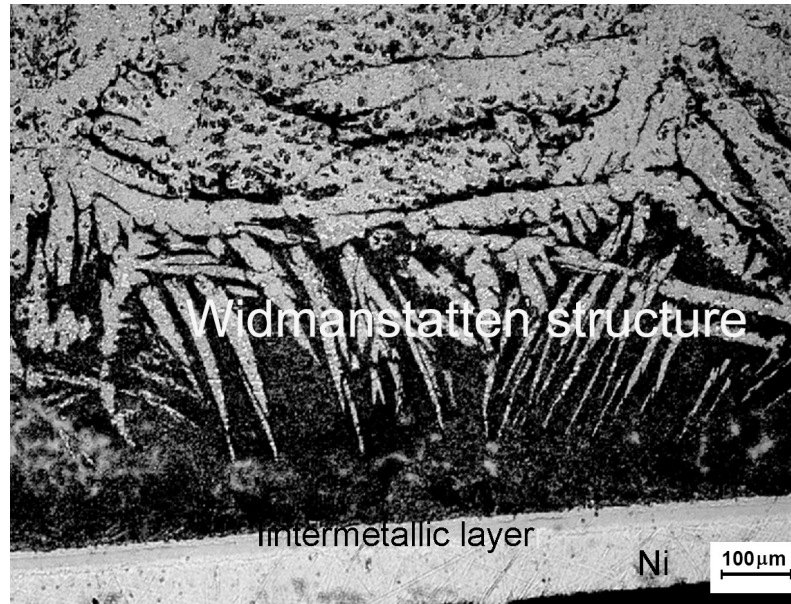


Figura 2.10: Immagine OM della sezione del campione trattato 1 h a 950 °C, attacco Kroll.

La formazione di una struttura di tipo Widmanstätten è controllata da processi diffusivi [19,20] e, in questo caso è legata alla diffusione del nichel. La Fig. 2.11 propone una schematizzazione del meccanismo di formazione della struttura Widmanstätten.

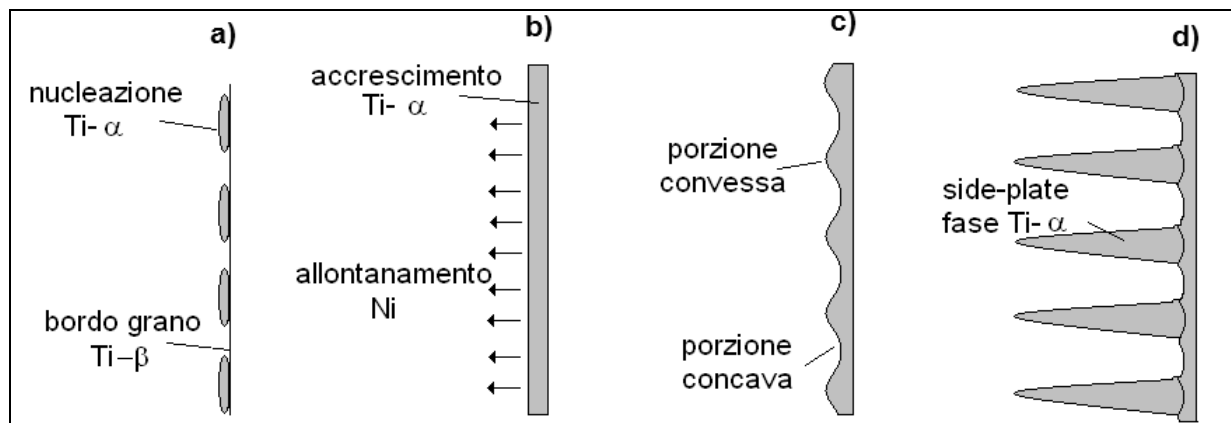


Figura 2.11: Illustrazione schematica del meccanismo di formazione della struttura Widmanstätten.

Come primo step si forma il bordo grano α lungo i bordi grano β , rigettando il nichel nella fase beta adiacente al bordo grano della fase alpha (figura 2.11 a). La nucleazione della fase alpha lungo i bordi grano di beta è favorita soprattutto dove la concentrazione di nichel è più bassa, quindi all'interfaccia tra la zona di diffusione e il substrato.

L'accrescimento di una struttura lamellare di Ti- alpha presuppone la formazione di zone concave e convesse lungo il bordo grano della fase alpha. Nella fase beta adiacente alla zona convessa la concentrazione di nichel è più bassa che non nella zona convessa stessa (figura 2.11 c). Di conseguenza, la fase beta diventa più instabile e la porzione convessa riesce ad accrescersi con più facilità. Inoltre, all'interfaccia alpha/beta della zona convessa, la fase alpha riesce a nucleare ed accrescersi all'interno dei grani di fase beta, formando plate di fase alpha (figura 2.11 d). Durante la fase di raffreddamento lento e controllato, la fase beta ha il tempo di trasformarsi in una struttura del tipo fase alpha + NiTi₂, dando luogo ad una struttura eutettoide lungo le lamelle di Ti- α, come si può vedere nello schema della Fig. 2.12.

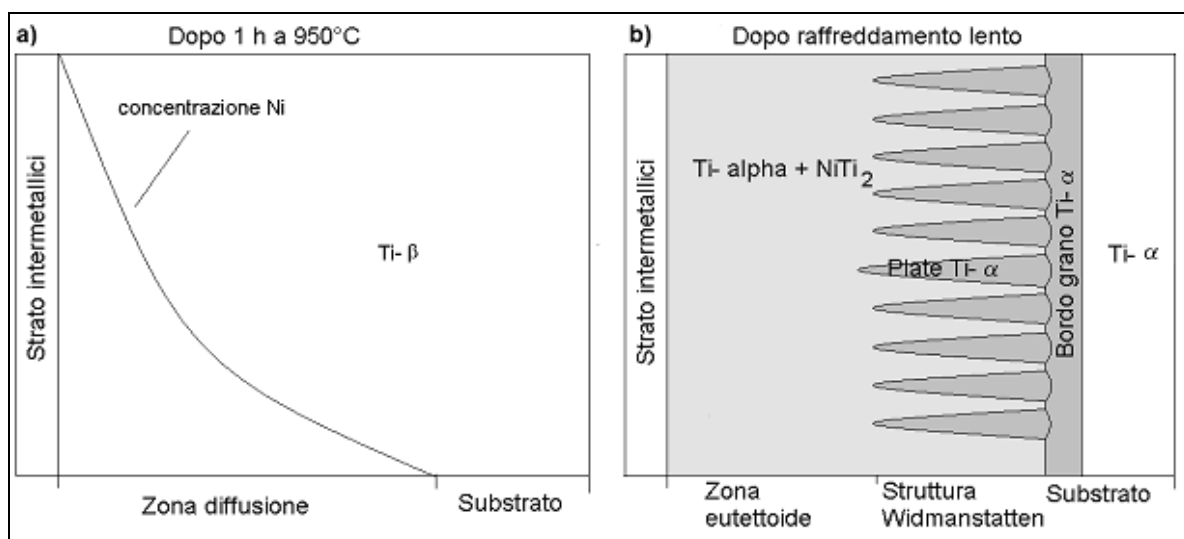


Figura 2.12: Illustrazione schematica della struttura (a) durante il trattamento termico e (b) dopo il raffreddamento lento.

Dalla micrografia (Fig. 2.13) del campione rivestito di nichel e trattato termicamente per 1 h a 1000 °C, si osserva che questo trattamento ha portato alla formazione di strati intermetallici già osservati negli altri campioni, cioè NiTi₃ (3 μm), NiTi (10 μm), e NiTi₂ (30 μm), e di una zona spessa circa 60 μm costituita da NiTi₂ (zona più chiara) ed eutettoide (Ti- α + NiTi₂) (zona più scura). Questa struttura di solito si forma durante la solidificazione eutettica del liquido ricco in titanio, con una composizione vicina al 24 at.% di Ni. E' una conseguenza della reazione eutettica che avviene quando il materiale è scaldato al di sopra di 942 °C: (Ti- β) + NiTi₂ → L [21]. Inoltre, da questa struttura si può dedurre che, mantenendo il campione a 1000 °C, si ha una parziale fusione la quale porta

alla formazione di una fase liquida che penetra a profondità maggiori, seguita dalla solidificazione eutettica durante il raffreddamento.

Anche in questo caso è possibile riconoscere una zona di eutettoide, dello spessore di 200 μm , e la struttura di Widmanstätten.

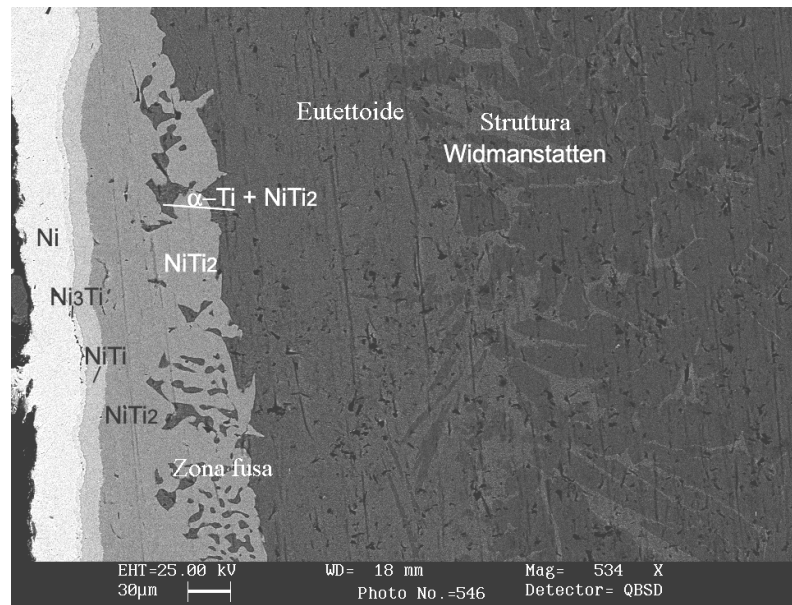


Figura 2.13: Immagine SEM della sezione del campione nichelato e trattato 1 h a 1000 °C.

Il trattamento termico condotto a 1200 °C porta alla formazione di una struttura diversa da quelle analizzate nei precedenti campioni (Fig. 2.14). In questo campione non vi sono più gli strati intermetallici e il nichel diffonde nel substrato fino ad una profondità di 400 μm formando isole di NiTi_2 . In prossimità della superficie si nota uno strato irregolare dello spessore di 10 μm costituito da NiTi_2 e $\text{Ti-}\alpha$, come confermato dall'analisi XRD (Fig. 2.15).

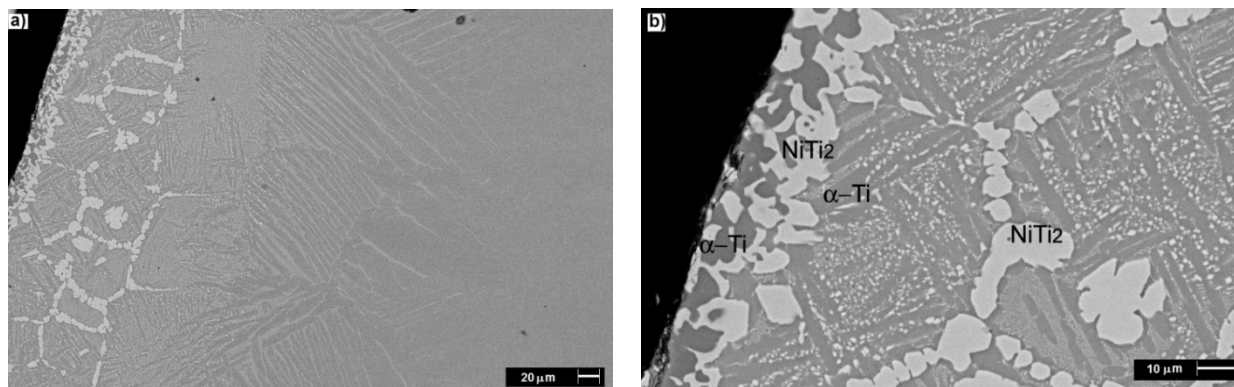


Figura 2.14: (a) Immagine SEM campione trattato a 1200 °C; (b) ingrandimento della zona intermetallica.

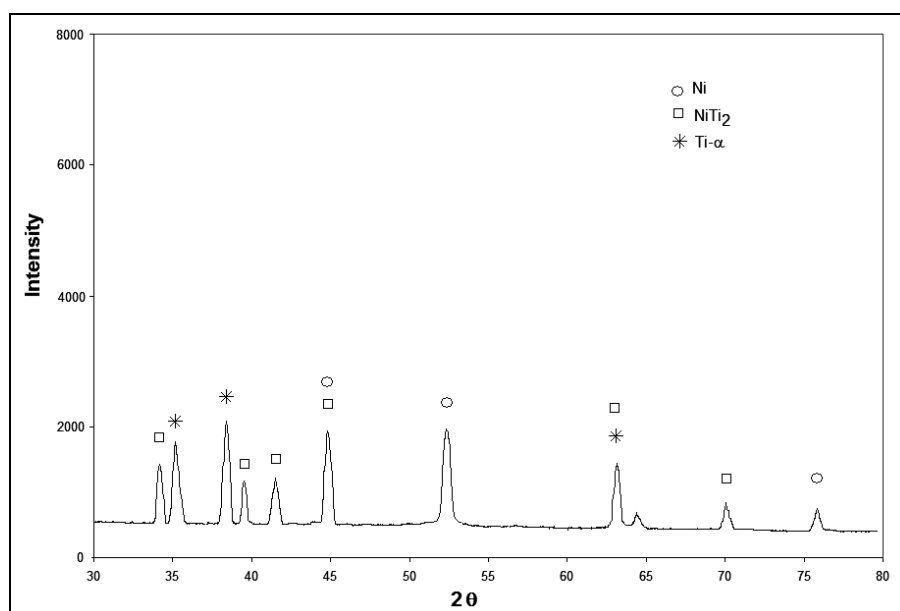


Figura 2.15: Spettro XRD del campione nichelato e trattato 1 h a 1200 °C.

La zona degli intermetallici è caratterizzata dalla presenza di grani di NiTi₂, fini lamelle di Ti- α circondate dalla fase eutettoide. Anche per il trattamento a 1200 °C, così come per quello a 1000 °C, si ha una parziale fusione della zona superficiale. A questa temperatura di trattamento la zona liquida raggiunge una profondità maggiore di quella osservata a 1000 °C, grazie alla maggiore temperatura di trattamento. Ciò comporta che, dopo raffreddamento e solidificazione eutettica, si possono osservare isole di NiTi₂ di grandi dimensioni fino ad una profondità di 400 μm. Laddove si accrescono ampie isole di NiTi₂, la zona adiacente si impoverisce di nichel permettendo, quindi, la formazione di ampie zone di Ti- α.

Inoltre, all'interfaccia tra la zona di diffusione e il substrato si può osservare la struttura Widmanstätten, costituita da plates di Ti- α in una matrice di Ti- β , la quale si trasforma in una struttura eutettoide Ti- α + NiTi₂.

2.3.2. Nichel-Boro electroless

In Fig. 2.16 vi è la micrografia ottenuta mediante SEM-BSE della sezione del campione rivestito electroless di NiB e trattato per 1 ora a 800 °C. Si può subito notare che lo strato depositato non è aderente al campione di titanio. Grazie all'analisi EDS è emerso che nello strato distaccato vi è una quantità pari all'1 at.% di titanio, perciò si può affermare che il distacco è avvenuto dopo il trattamento termico. Ciò è dovuto al fatto che il rivestimento NiB appena depositato è amorfo, ma se viene riscaldato passa ad una struttura cristallina, diventando fragile.

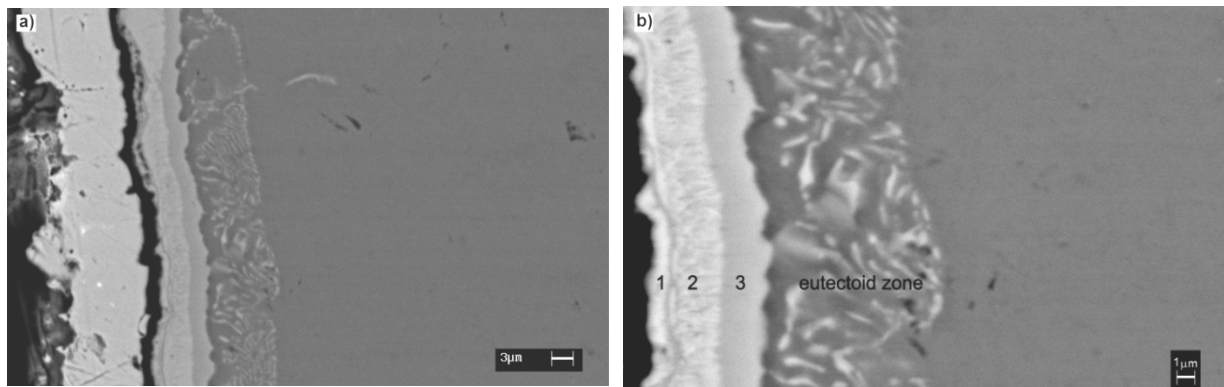


Figura 2.16: (a) immagine SEM del campione rivestito con NiB e trattato 1 h a 800 °C; (b) ingrandimento del medesimo campione in corrispondenza degli strati intermetallici e dell'eutettoide.

Come si può vedere dalle immagini 2.16 a-b, sulla superficie si è formato un multilayer di intermetallici dello spessore di 6 μm ed una zona eutettoide di 9 μm . Dall'analisi EDS è emerso che vi sono tre strati intermetallici (1, 2, 3) che a partire dalla superficie sono costituiti da Ni₃Ti, NiTi, NiTi₂. Vi è poi una zona a ridosso dello strato 3 in cui non è stato rilevato nichel. Nell'eutettoide la quantità di fase alpha presente è maggiore di quella riscontrata nel campione nichelato e trattato a 800 °C per un'ora. Ciò può essere spiegato dalla presenza del boro. Il boro è un elemento alpha-stabilizzante, perciò la sua diffusione all'interno del titanio porta alla formazione di zone più ampie di fase alpha [22].

L'analisi GDOS condotta su questo campione ha confermato la presenza di boro fino ad una profondità di 20 μm , a partire dallo strato 1 (è stata, infatti, rimossa la scaglia superficiale non aderente). Sulla superficie è stata misurata una concentrazione pari a 1,25 wt.%, la quale fa presupporre la formazione di composti intermetallici Ni-B durante il trattamento; allontanandosi dalla superficie la concentrazione di boro diminuisce rapidamente.

Il campione rivestito e trattato 1 h a 950 °C presenta uno strato superficiale non aderente. Anche in questo caso il distacco è avvenuto durante il trattamento termico in quanto all'interno della scaglia esterna, in particolare nella zona più scura dello strato esterno riportato in Fig. 2.17, è stata rilevata una cospicua quantità di titanio diffuso (fino a 97 at.%). La figura 2.17 mostra la presenza di uno strato intermetallico sottile ed irregolare dello spessore di 9 μm e costituito da Ni_3Ti , NiTi e NiTi_2 . Vi è poi la zona eutettoide di ampiezza 200 μm e la struttura di Widmanstätten.

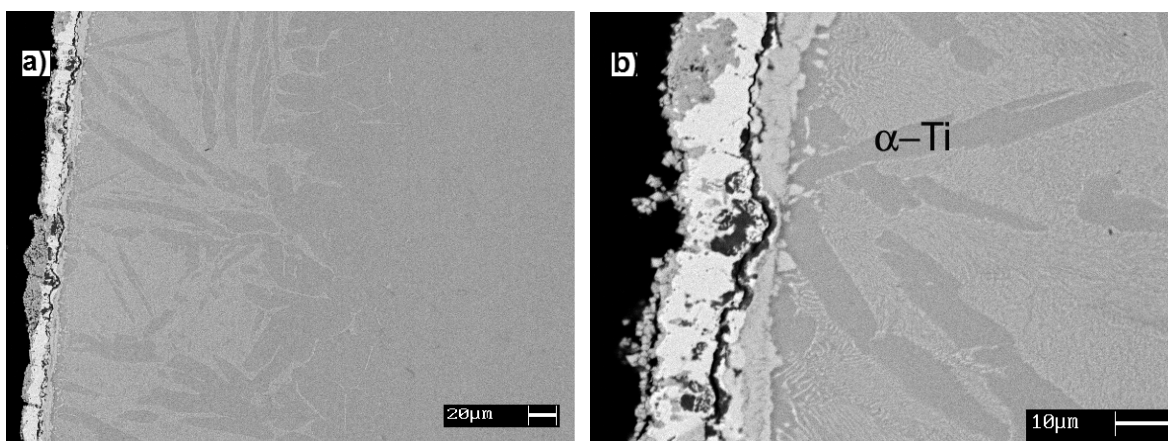


Figura 2.17: (a) Immagine SEM del campione rivestito con NiB dopo trattamento di 1 h a 950 °C; (b) ingrandimento della zona intermetallica.

Dall'osservazione al microscopio ottico in seguito ad attacco Kroll (Fig. 2.18) emerge la presenza di strutture lenticolari all'interno dell'eutettoide, a partire dallo strato di intermetallici. Queste strutture, che non sono presenti nei campioni rivestiti solo di nichel, sono state identificate come plates di fase Ti-alpha.

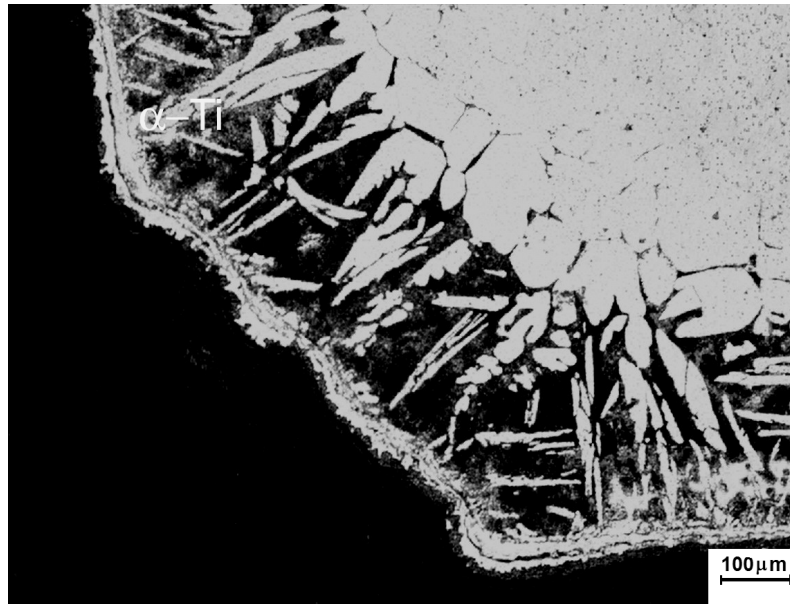


Figura 2.18: micrografia OM del campione rivestito con NiB e trattato 1 h a 950 °C. Attacco Kroll.

La presenza di fase alpha va legata alla presenza del boro diffuso nel substrato di titanio, in quanto si ricorda che è un elemento α -stabilizzante. Il boro arriva fino ad una profondità di 20 μm con una concentrazione media di 0,5 wt.%, confermato dall'analisi GDOS, il cui grafico è riportato in Fig. 2.19 assieme alla curva di concentrazione ottenuta per il boro nel campione trattato 1 h a 800 °C.

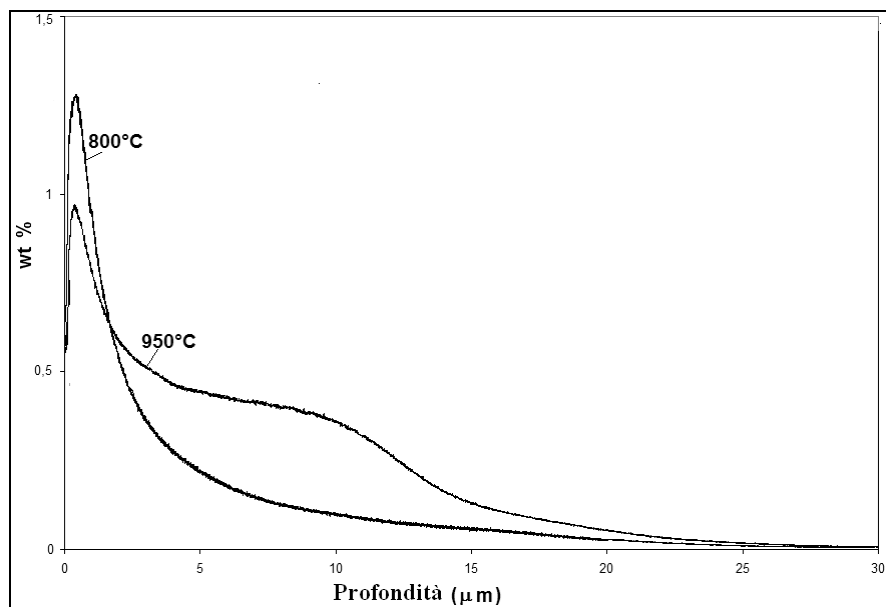


Figura 2.19: profili GDOS dei campioni rivestiti con NiB e trattati 1 h a 800 °C e 950 °C.

Dal confronto tra i campioni rivestiti con Ni e con NiB e poi trattati nelle stesse condizioni, cioè 1 h a 800 °C e 1 h a 950 °C, si può affermare che lo spessore dello strato intermetallico preso nel suo complesso e la profondità di diffusione del nichel all'interno del substrato sono minori nei campioni rivestiti con NiB. Questo fatto trova principalmente due spiegazioni: in primo luogo lo spessore del rivestimento NiB (10 µm) è decisamente inferiore dello spessore del rivestimento di Ni (40 µm); in secondo luogo parte del nichel del rivestimento del NiB reagisce con il boro formando fasi Ni-B durante il trattamento termico.

La Tabella 2.3 riassume gli spessori dei composti intermetallici e la profondità di diffusione del nichel per i campioni analizzati.

Tabella 2.3: confronto dei risultati ottenuti per i campioni rivestiti con Ni e con NiB.

	Campioni rivestiti con Ni [µm]	Campioni rivestiti con NiB [µm]
Spessore strato intermetallici a 800 °C	9	6
Spessore strato intermetallici a 950 °C	18	9
Profondità diffusione Ni a 800 °C	18	9
Profondità diffusione Ni a 950 °C	390	200

2.3.3. Microdurezza

In Fig. 2.20 sono riassunti tutti i profili di durezza effettuati sulle sezioni dei campioni nichelati dopo il trattamento diffusivo condotto a diverse temperature. I profili di durezza partono dal primo strato intermetallico e non si considera, quindi, lo strato di nichel non diffuso. I valori di durezza aumentano con la temperatura di trattamento, in quanto, all'aumentare della temperatura, aumenta la profondità di diffusione del nichel e, di conseguenza, aumenta lo spessore sia degli strati intermetallici vicino alla superficie che dell'eutettoide.

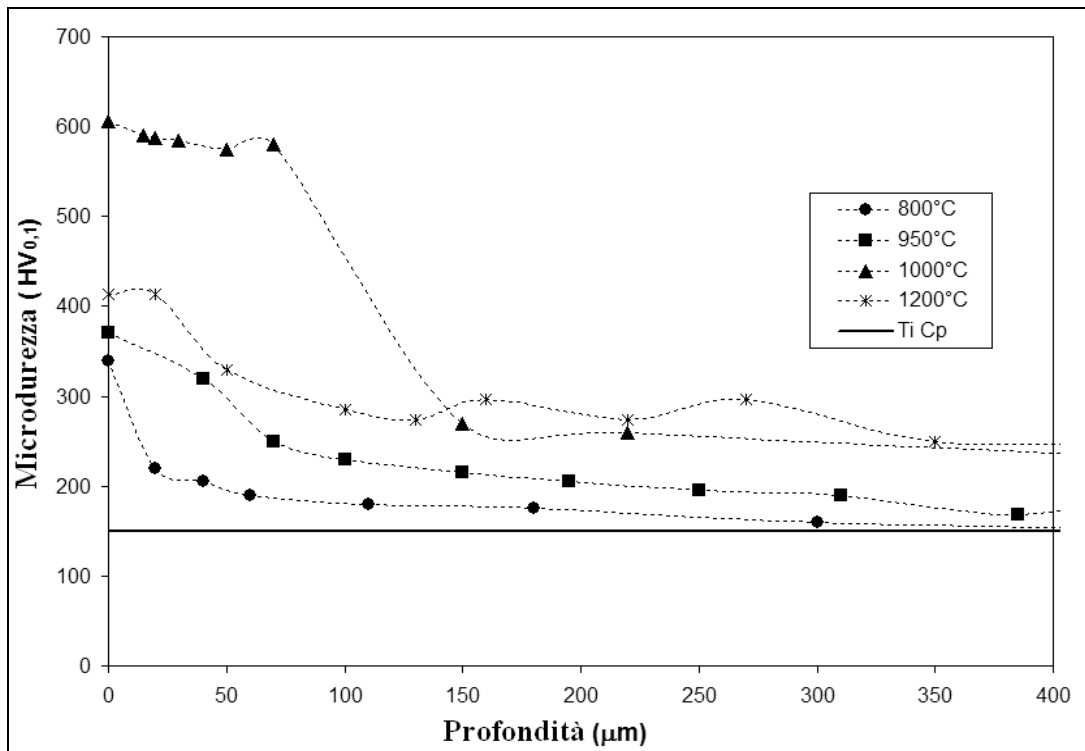


Figura 2.20: Profili di microdurezza dei campioni nichelati e trattati termicamente alle diverse temperature.

I valori più alti di durezza che sono stati misurati in prossimità della superficie sono 350 HV_{0,1} in seguito al trattamento a 800 °C, 370 HV_{0,1} con 950 °C e 610 HV_{0,1} °C per 1000 °C. Essi sono dovuti alla presenza di fasi intermetalliche Ni-Ti, anche se si deve precisare che non sono valori del tutto rappresentativi della durezza dei composti Ni-Ti in quanto, per spessori troppo piccoli, l'impronta cade in parte al di fuori dello strato d'interesse. Tuttavia, le misure eseguite direttamente sulla superficie dei pezzi, dopo aver rimosso il nichel non diffuso, hanno confermato una durezza superficiale attorno ai 900 HV_{0,1}, tipica degli intermetallici identificati nella sezione precedente. L'unico campione che non arriva a questa durezza è il pezzo trattato a 1200 °C in quanto, contrariamente a quanto visto per gli altri campioni, non si è formato uno strato compatto di composti intermetallici.

Le curve presentano una decrescita lineare fino a raggiungere il valore tipico del titanio Cp (150 HV_{0,1}). In corrispondenza dell'eutettoide è stato misurato un valore medio di 350 HV_{0,1} il quale è dovuto alla struttura costituita da Ti- α e NiTi₂. In corrispondenza della struttura Widmanstätten la durezza è pari a 250 HV_{0,1}.

I migliori risultati in termini di profili di durezza sono stati riscontrati nei campioni nichelati e trattati a 1000 °C: la durezza mantiene un valore pari a 600 HV_{0,1} fino ad una profondità di 100 µm in corrispondenza della zona di solidificazione eutettica dove è presente il composto NiTi₂ con ampie zone di fase eutettica.

Per quanto riguarda il campione trattato a 1200 °C, si nota che il valore superficiale di durezza è di circa 410 HV_{0,1}. Questo valore di durezza, più basso rispetto a quanto trovato negli altri campioni, è dovuto alla diversa microstruttura osservata nel campione in esame. A differenza degli altri campioni, nel pezzo trattato a 1200 °C non sono presenti strati intermetallici, ma solo isole di NiTi₂ disperse nella matrice α. Per questo motivo è stata rilevata una durezza di 300 HV_{0,1} fino alla profondità di 250 µm.

Si prendano ora in considerazione i profili di microdurezza ottenuti nelle sezioni dei campioni rivestiti con NiB e trattati a 800 °C e a 950 °C (Fig. 2.21).

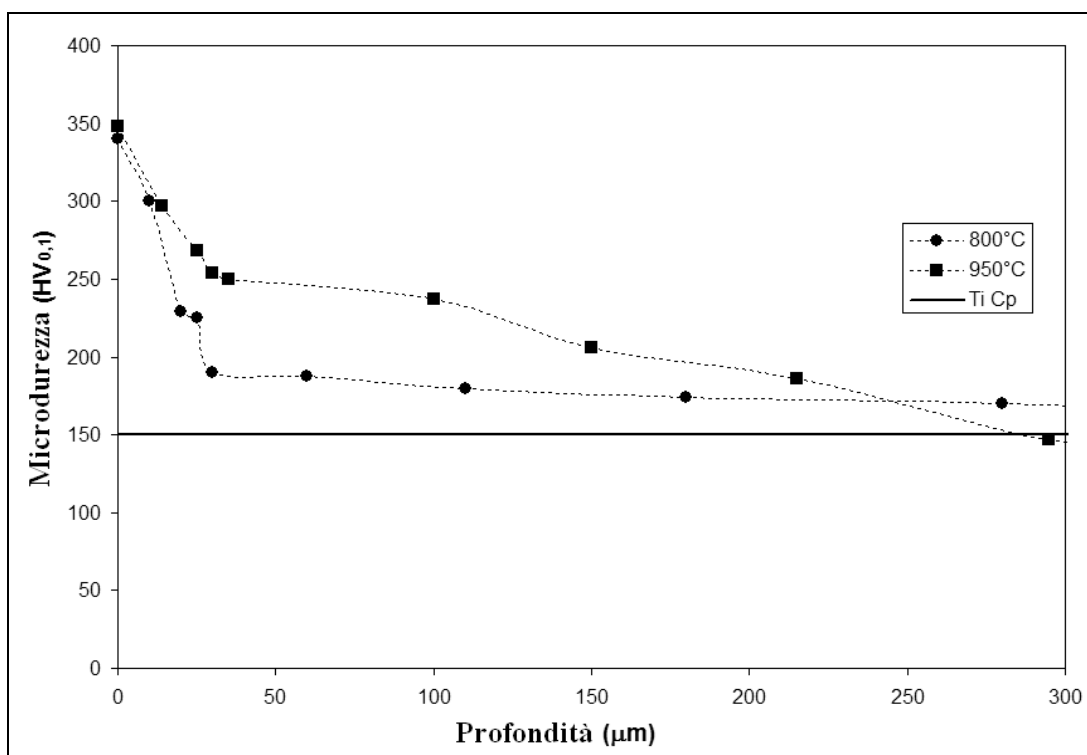


Figura 2.21: Profili di microdurezza dei campioni su cui è stato depositato NiB e trattati a diverse temperature

Anche per questi campioni le impronte sono state fatte a partire dallo strato intermetallico più superficiale, tralasciando lo strato di NiB esterno.

Per quanto riguarda il campione trattato a 800 °C si nota che sono stati rilevati valori analoghi a quelli trovati per il campione trattato alla medesima temperatura dopo nichelatura, pari a 345 HV_{0,1}. Questo dato è in linea con quanto già spiegato per il campione nichelato, dato che lo spessore è analogo e, quindi, non è possibile far cadere l'impronta del micro - durometro solo all'interno dello strato intermetallico più esterno.

Quando ci si allontana dalla superficie, si può osservare che il campione NiB presenta una durezza maggiore del campione Ni: ad una profondità di 40 µm si registra una durezza di 225 HV_{0,1} per il campione NiB, mentre di neanche 200 HV_{0,1} per il campione Ni. Dal momento che la profondità di diffusione del nichel nel campione NiB è inferiore a quella nel campione Ni, si deve supporre che l'incremento di durezza sia dovuto alla presenza di boro nella soluzione solida interstiziale con il Ti- α.

Se si confrontano i profili di microdurezza dei campioni Ni e NiB trattati in forno a 950 °C si nota una significativa differenza. Il campione su cui è stato depositato NiB mostra valori di durezza significativamente più bassi di quelli riscontrati sul campione nichelato. Una spiegazione va ricercata nel diverso spessore di questi campioni: si deve, infatti, ricordare che nel campione NiB lo spessore degli intermetallici nel suo complesso è la metà dello spessore degli intermetallici del campione Ni. Inoltre, nel campione NiB si ha la presenza di grossolane lamelle di Ti- α le quali influenzano negativamente sulla durezza.

2.4. Conclusioni Titanio Cp

In questo lavoro sono stati eseguiti dei trattamenti diffusi di Ni e B su Ti Cp sia al di sopra che al di sotto della temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$, seguiti da un lento raffreddamento in forno, al fine di studiare gli effetti sulla microstruttura e sulla durezza del materiale di partenza.

A seconda della temperatura di trattamento, si è visto che la diffusione del nichel agisce in maniera diversa sulla microstruttura del substrato. I trattamenti che sono stati condotti sotto β -transus permettono la formazione di sottili strati di composti intermetallici Ni-Ti e di una zona eutettoide. I trattamenti condotti, invece, sopra β -transus fanno sì che, non solo aumenti lo spessore degli strati intermetallici Ni-Ti e della zona eutettoide, ma anche si formi una struttura Widmanstätten all'interfaccia tra la zona interessata dalla diffusione del nichel e il substrato non interessato dalla diffusione. Alle temperature più elevate, cioè 1000 °C e 1200 °C, subentra un'ulteriore struttura dovuta alla fusione della zona superficiale. La fusione, seguita dalla solidificazione eutettica del liquido ricco in Ti- α dà luogo ad una struttura mista in cui si identificano NiTi₂ e la fase eutettoide Ti- α + NiTi₂.

Nel caso in cui il rivestimento superficiale sia costituito da Ni e B, la diffusione del boro assieme al nichel non varia il tipo di microstruttura che si viene a formare nel titanio. Tuttavia, la presenza del boro incrementa la quantità di fase Ti- α , confermando il suo ruolo di elemento α -stabilizzante nel titanio.

Per quanto riguarda la durezza, i valori sono influenzati dalla temperatura del trattamento di diffusione in quanto temperature più elevate permettono di ottenere spessori maggiori dei composti intermetallici Ni-Ti e della zona eutettoide, i quali conferiscono l'elevata durezza superficiale misurata nei campioni. I valori più alti di durezza sono stati ottenuti con il trattamento di 1 h a 1000 °C effettuato sul campione nichelato. In questo caso si è formato uno strato di NiTi₂ dello spessore di 100 μm con durezza 600 HV_{0,1}. Da questo lavoro si può affermare che il boro agisce in maniera secondaria nel trattamento condotto a 800 °C in quanto incrementa di poco la durezza andandosi a posizionare in soluzione solida interstiziale, mentre sembra avere un effetto negativo nel trattamento condotto a 950 °C in quanto promuove la formazione di lamelle grossolane di Ti- α che abbassano la durezza del campione.

2.5 Risultati della lega Ti6Al4V e discussione dati

La microstruttura del materiale di partenza, attaccato con soluzione Kroll, è stata osservata al microscopio ottico: è una tipica struttura Widmanstätten, costituita da grani di fase α a forma di scaglia immersi nella fase β , come si può vedere nella Fig. 2.22.

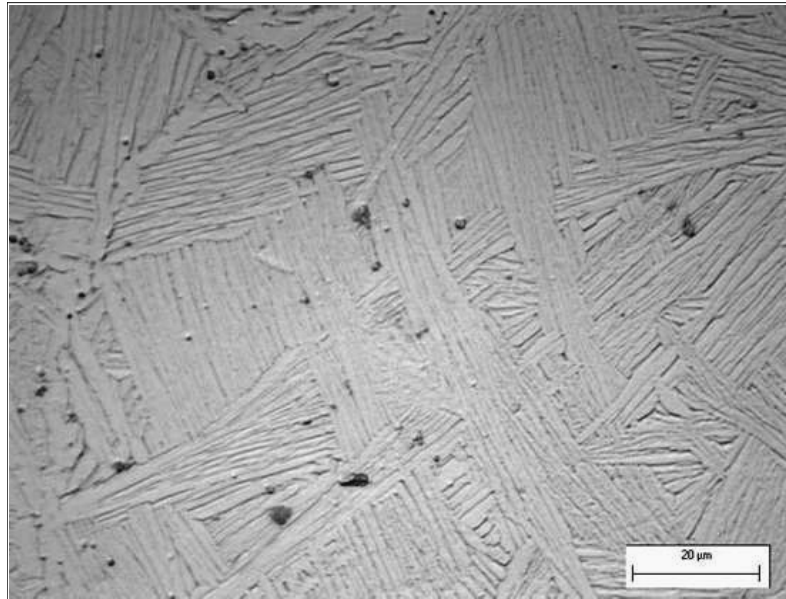


Figura 2.22: Immagine OM della microstruttura della lega Ti6Al4V, attacco Kroll.

I campioni della lega in questione sono stati rivestiti e poi trattati tutti ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$ della lega (982 °C). La microstruttura che si ottiene dopo il trattamento termico al cuore del campione, zona quindi non interessata dai fenomeni di diffusione del rivestimento, è riportata in Fig. 2.23.

Raffreddando lentamente dal campo di esistenza di beta al di sotto della β -transus, inizia a formarsi la fase alpha. Questa fase si separa sottoforma di scaglie che si trovano in relazione cristallografica con la fase beta. Le scaglie α formano il loro piano basale parallelamente al piano (110) della fase β . Dopo il processo di nucleazione, l'accrescimento avviene in direzione ortogonale a tale piano e, poiché in un grano di fase β sono presenti 6 giaciture di piani non paralleli di tipo (110), la struttura della fase α presenta altrettante giaciture non parallele.

La durezza della lega così trattata è attorno a 300 HV_{0,1}.

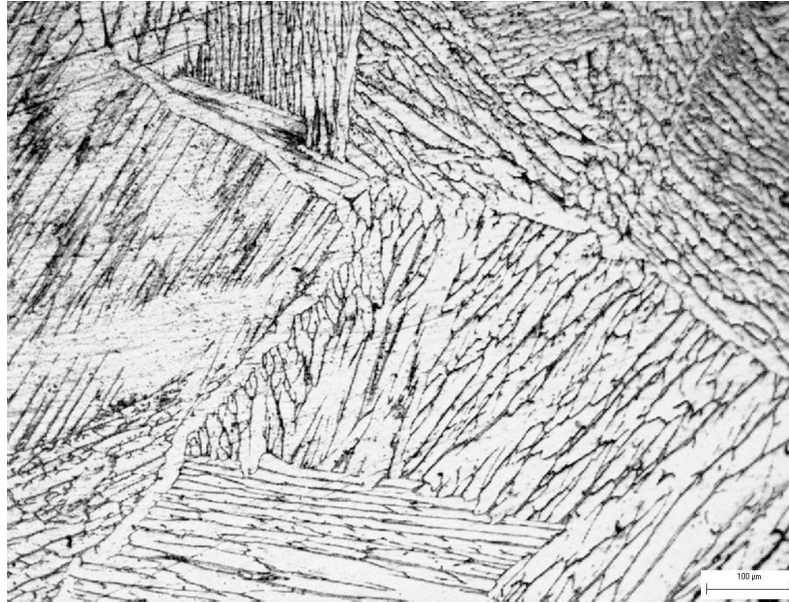


Figura 2.23: Microstruttura lega T64 scaldata in campo β e raffreddata lentamente.

2.5.1. Nichel elettrolitico

Il primo trattamento termico su campioni di lega di titanio rivestita elettroliticamente di nichel è stato condotto in forno a 1000 °C per 1h. In Fig. 2.24 è riportata la micrografia SEM-BSE effettuata sulla sezione di questo campione.

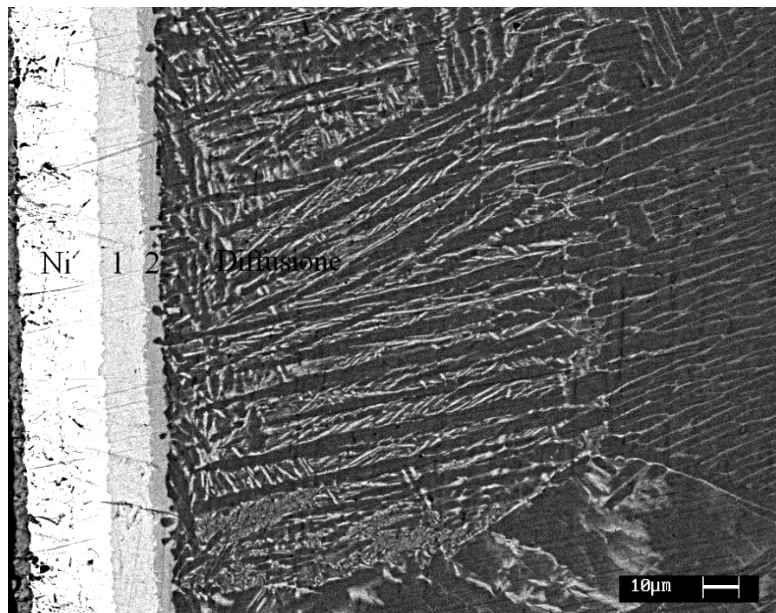


Figura 2.24: micrografia SEM della sezione del campione rivestito con Ni e trattato 1 h a 1000 °C.

Si osserva che sulla superficie vi è uno strato spesso 20 μm di nichel non diffuso durante il trattamento termico. Vi sono poi due strati di composti intermetallici a diverso contenuto principalmente di titanio e nichel e un'ampia zona di diffusione del nichel. Mediante analisi EDS si è riscontrato che lo strato esterno (layer 1), di spessore circa 12 μm , è costituito da 65 at.% di Ni, 30 at.% di Ti e 5 at.% di Al. Lo strato sottostante (layer 2) è più sottile (spessore 6 μm) e ha la seguente composizione: 50 at.% Ni, 47 at.% Ti, 2 at.% Al e tracce di V. Si può dunque dire che il primo strato è costituito dall'intermetallico Ni_3Ti e il secondo da NiTi . I dati vengono confermati dall'analisi XRD (Fig. 2.25) effettuata sul pezzo dal quale è stato asportato lo strato superficiale di nichel non diffuso.

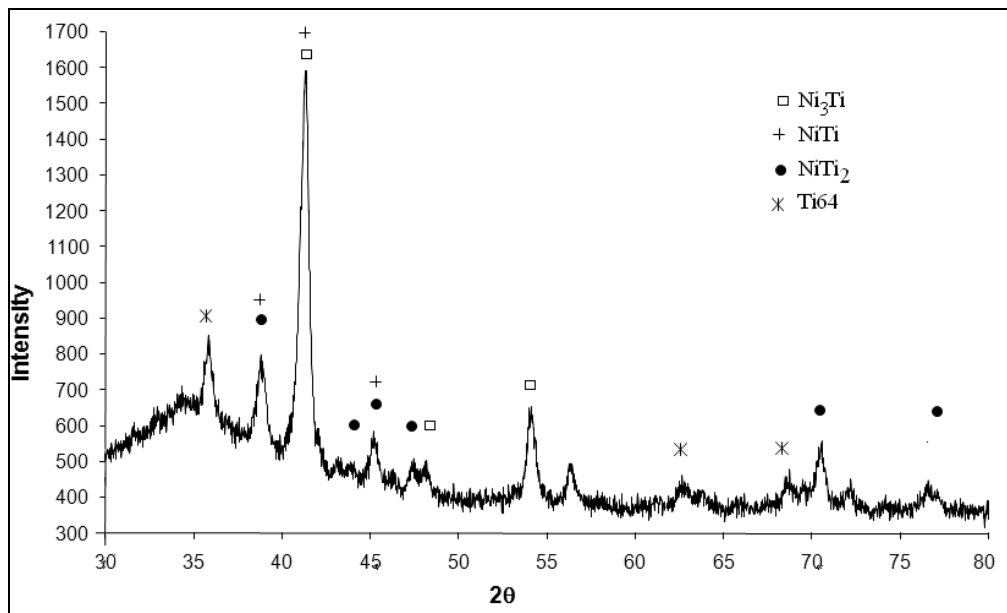


Figura 2.25: spettro XRD del campione nichelato e trattato termicamente per 1 h a 1000 °C.

La zona adiacente agli strati intermetallici è costituita da una struttura data da piccole lamelle ricche in nichel uscenti da lamelle di fase alpha in cui non è stato rilevato nichel. Nella Fig. 2.26 viene riportato un ingrandimento della zona d'interesse al confine tra eutettoide e substrato T64.

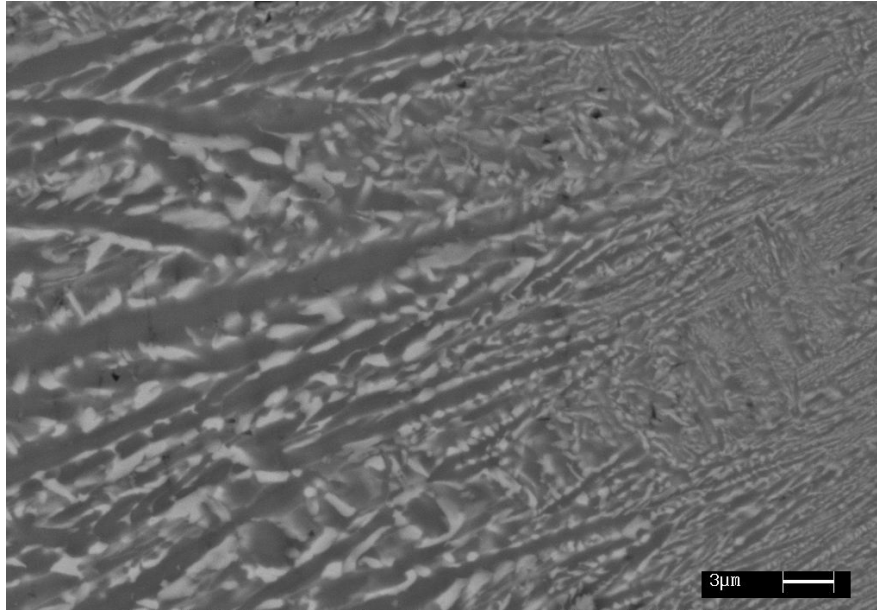


Figura 2.26: ingrandimento della zona di transizione tra zona di diffusione e substrato.

La zona interessata da questo fenomeno ha uno spessore di circa 100 μm ed è caratterizzata dalla presenza di lamelle di piccole dimensioni ricche in nichel che diventano via via più fini allontanandosi dalla superficie. Tale struttura è dovuta a due fenomeni concomitanti. Durante il raffreddamento del campione dal campo beta a temperatura ambiente, si ha la trasformazione di gran parte della fase beta in alpha. Durante tale processo la fase alpha tende ad espellere gli elementi beta-stabilizzanti e quindi, in questo caso, espelle il nichel. Il nichel va quindi a disporsi nelle zone subito adiacenti alla fase alpha, pertanto parte della fase beta durante il raffreddamento si trasforma in fase alpha e composti Ni-Ti (in questo caso NiTi_2). Allo stesso modo, però, parte della fase beta rimane stabile anche a temperatura ambiente. Nell'ampia zona in cui diffonde il nichel la fase beta assume dimensioni maggiori a temperatura ambiente rispetto a come appare al cuore del pezzo dove avviene la semplice trasformazione $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ senza la presenza di nichel. Parte del nichel uscente dalla fase alpha va a disporsi nelle zone che rimangono fase beta durante il raffreddamento e permette l'accrescimento di queste ultime.

Il trattamento condotto per 1h a 1050 $^{\circ}\text{C}$ sul pezzo nichelato induce la completa diffusione del nichel all'interno del substrato. Come si può osservare in Fig. 2.27-a, il trattamento termico provoca la formazione di uno strato intermetallico esterno uniforme e di una zona

intermetallica sottostante di spessore irregolare in cui sono presenti isole che hanno raggiunto fusione durante il riscaldamento.

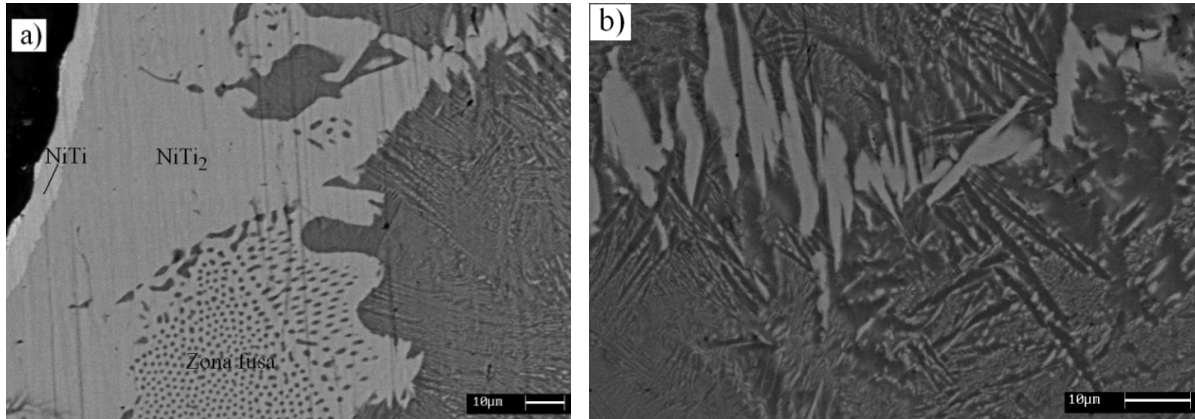


Figura 2.27: (a) immagine SEM-BSE del pezzo nichelato e trattato in forno per 1 h a 1050 °C; (b) ingrandimento della zona eutettoide.

Dall'analisi EDS è emerso che la zona di precipitati intermetallici è formata da un primo strato spesso 6 µm costituita da 45 at.% Ti, 48 at.% Ni, 6 at.% Al e 1 at.% V (intermetallico NiTi) e da uno strato sottostante di morfologia irregolare, composto da 60 at.% Ti, 30 at.% Ni, 9 at.% Al e 1 at.% V (intermetallico NiTi₂). Il secondo strato ha uno spessore medio di 70 µm e, contrariamente a quanto visto nel campione precedente, non appare netto il confine tra questo strato e la zona sottostante. Inoltre, all'interno dello strato vi sono zone con struttura di solidificazione eutettica del liquido ricco in titanio, con una composizione vicina al 24 at.% di Ni. Quanto detto per il TiCp trattato a 1000 °C, è valido anche per la lega Ti6Al4V in questione. In questo caso il fenomeno compare trattando il pezzo a 1050 °C e, anche in questo caso, si ha la seguente trasformazione: $(\text{Ti} - \beta) + \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{L}$. La parziale fusione fa sì che la fase liquida penetri ad una profondità maggiore di quanto si ha con la diffusione solida, pertanto la solidificazione eutettica durante il raffreddamento porta ad avere quantità di NiTi₂ anche ad un'elevata distanza dalla superficie.

L'ingrandimento in figura 2.27-b evidenzia il passaggio tra la zona solidificata dopo fusione e il substrato. Si possono osservare isole di composto intermetallico NiTi₂ che sono disposte lungo la direzione di diffusione del nichel e hanno una forma allungata nella direzione perpendicolare a questa. Attorno a questi composti si nota una struttura

eutettoide in cui vi sono lamelle grossolane di fase alpha con piccole lamelle di fase beta e NiTi_2 ad essa adiacenti. Durante il raffreddamento la fase alpha espelle il nichel il quale, in parte, contribuisce alla formazione dell'eutettico di solidificazione, in parte, rimane intrappolato nella fase beta.

Dal profilo EDS eseguito sul campione (Fig. 2.28) emerge che il nichel arriva ad una profondità di 250 μm .

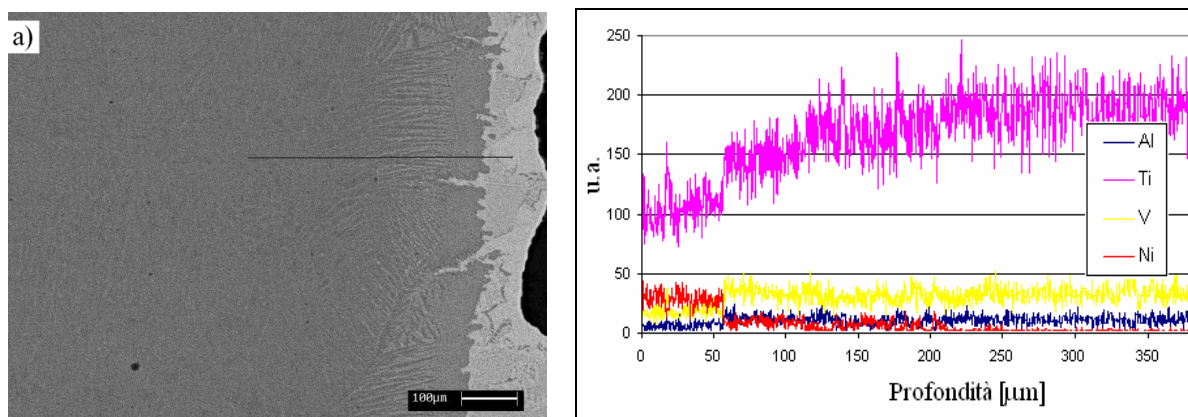


Figura 2.28: (a) immagine SEM della linea di profilo; (b) profilo EDS.

Il trattamento termico condotto a 1150 $^{\circ}\text{C}$ per 1 ora porta alla formazione di una struttura diversa da quella vista nei campioni precedenti, in quanto non è più identificabile uno strato compatto di intermetallici. Si individua, invece, un'area dello spessore di 300 μm data dall'intermetallico NiTi_2 con isole di $\text{Ti-}\alpha + \text{NiTi}_2$ dovute alla fusione parziale di $\text{Ti-}\beta + \text{NiTi}_2$ durante il trattamento termico (Fig. 2.29 a).

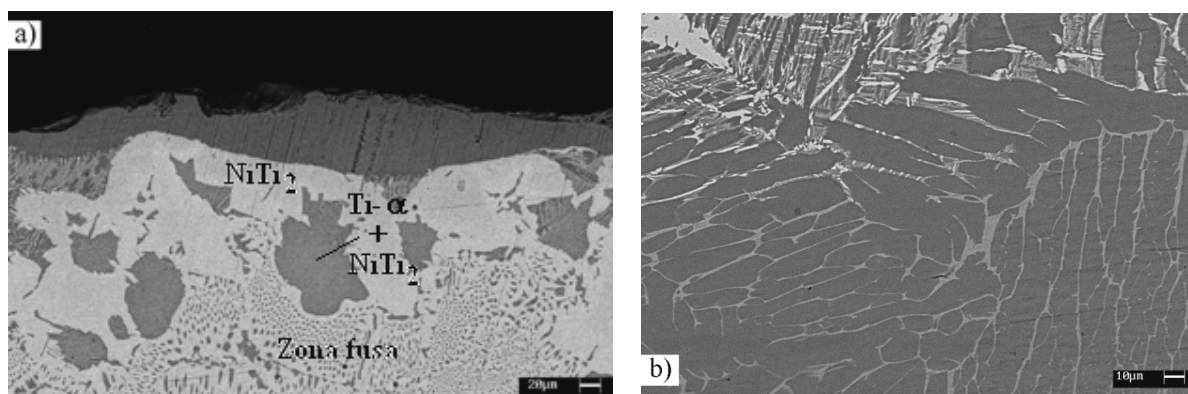


Figura 2.29: (a) Zona superficiale intermetallica; (b) zona di transizione tra diffusione e substrato.

Anche in questo campione si nota come le lamelle di fase beta siano di dimensioni maggiori nella zona in cui riesce a diffondere il nichel, dopodiché tornano ad assumere una struttura fine tipica della struttura Widmanstätten.

2.5.2. Nichel-Boro electroless

In Fig. 2.30 vi è la micrografia ottenuta mediante SEM-BSE della sezione del campione rivestito electroless di NiB e trattato per 1 ora a 1000 °C. Lo strato depositato di NiB ha uno spessore che non supera i pochi micron e durante il trattamento termico gli elementi depositati diffondono interamente all'interno del substrato. Il rivestimento non è rimasto adeso al substrato: il distacco è avvenuto durante il trattamento termico dato che le parti staccate contengono titanio.

Come si può notare dalla micrografia 2.30, sul campione rivestito con NiB e trattato termicamente in forno per 1 h a 1000 °C si forma un unico strato intermetallico compatto spesso circa 20 µm. Dall'analisi EDS è emerso che si tratta del composto intermetallico NiTi₂, dato confermato anche dall'analisi diffrazione di raggi X, il cui pattern è riportato in Fig. 2.31.

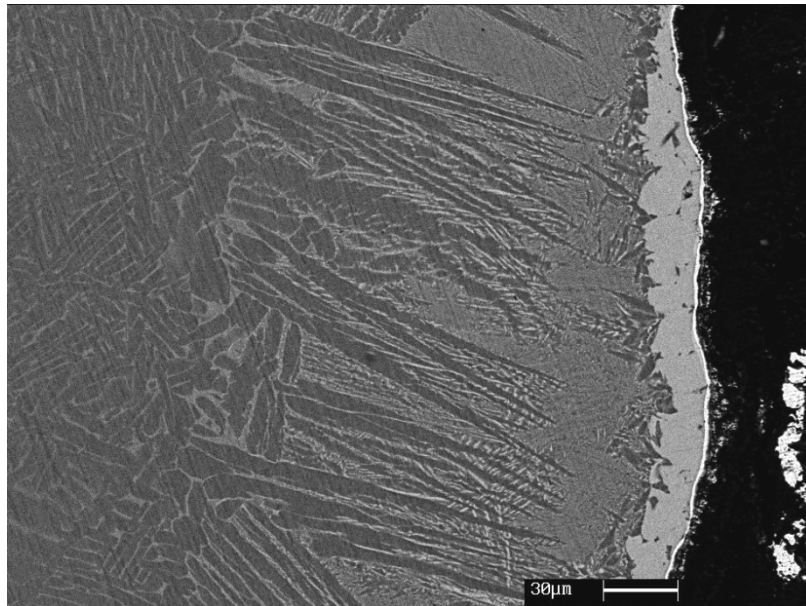


Figura 2.30: Immagine SEM del campione rivestito con NiB e trattato 1 h a 1000 °C

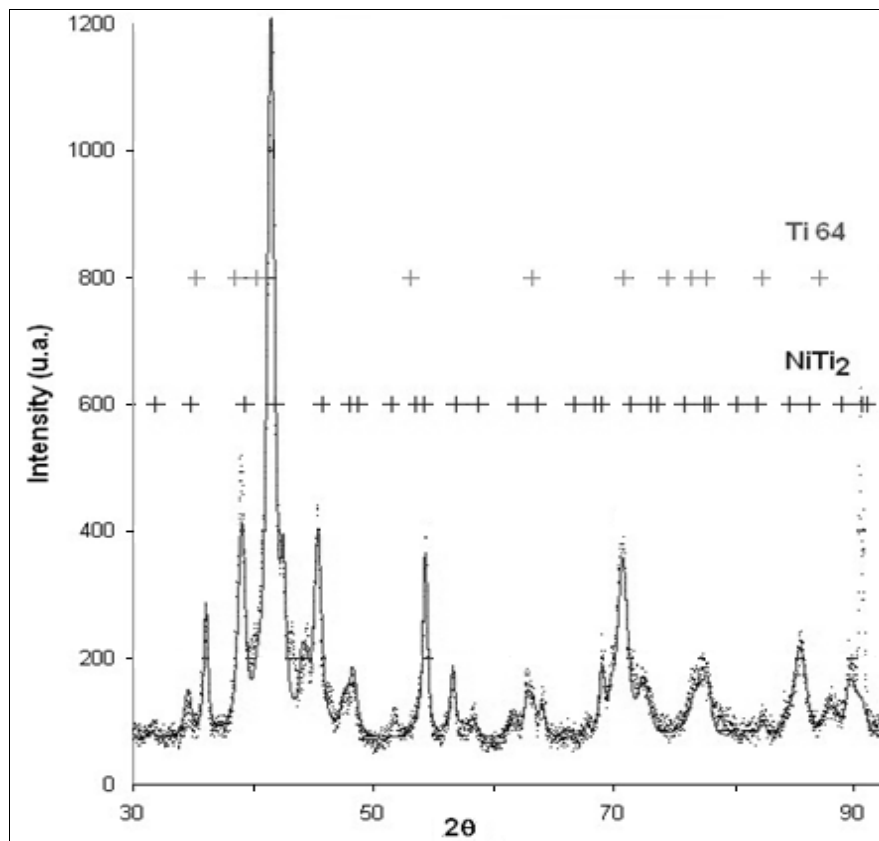


Figura 2.31: Spettro XRD del campione NiB trattato termicamente per 1 h a 1000 °C.

La presenza di boro sulla superficie e la sua diffusione per pochi micron all'interno del substrato fa sì che nella zona adiacente allo strato intermetallico si stabilizzi, durante il raffreddamento, la fase alpha a discapito della fase beta. L'arricchimento in boro della zona superficiale, inoltre, permette di ottenere lamelle di fase alpha di dimensioni inferiori rispetto alla fase alpha della struttura della lega di partenza [23].

Procedendo verso l'interno del pezzo, vi è poi un'area spessa 30 μm in cui si è stabilizzata la fase beta, grazie all'arricchimento in nichel. All'aumentare della distanza dalla superficie si torna ad avere una struttura già osservata nel campione nichelato e trattato a 1000 °C: si vedono piccoli precipitati uscenti dalla fase alpha con composizione che richiama l'intermetallico NiTi_2 . Questo riarrangiamento della struttura è dovuto ad una duplice componente: durante il raffreddamento parte della fase beta rimane stabile anche a temperatura ambiente, ma gran parte si trasforma in fase alpha la quale espelle il nichel che è riuscito a diffondere. La struttura Widmanstatten della lega Ti6Al4V torna ad essere inalterata ad una profondità di circa 250 μm dalla superficie.

L'analisi GDOS condotta su questo campione ha confermato la presenza di boro fino ad una profondità di 30 μm , a partire dallo strato 1 (è stata, infatti, rimossa la scaglia superficiale non aderente). Sulla superficie è stata misurata una concentrazione pari a 2 wt.%, la quale fa presupporre la formazione di composti intermetallici Ni-B durante il trattamento; allontanandosi dalla superficie la concentrazione di boro diminuisce rapidamente, come si può osservare in Fig. 2.32.

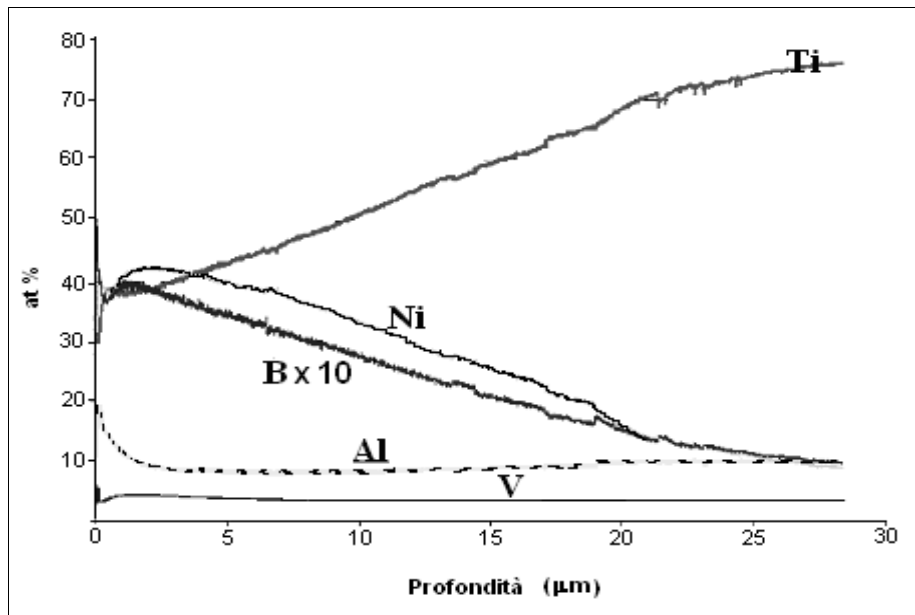


Figura 2.32: profili GDOS del campione rivestito con NiB e trattati 1 h a 1000 °C.

Osservando i profili GDOS dei vari elementi si nota che, mentre il vanadio ha una concentrazione pressoché costante in tutto il pezzo, l'alluminio, invece, si trova in concentrazione maggiore sulla superficie per poi assestarsi dopo una decina di micron al valore medio presente in lega. Questo fatto è in accordo con quanto detto sulla presenza di fase alpha a ridosso dello stato intermetallico. Dal momento che l'alluminio è un elemento α -stabilizzante per il titanio, durante il raffreddamento la fase alpha che si forma in superficie ha come causa ed effetto la presenza di alluminio diffuso verso la superficie.

Il campione rivestito e trattato 1 h a 1050 °C, la cui micrografia SEM è riportata in Fig. 2.33, non presenta uno strato vero e proprio di intermetallici, bensì una zona di spessore 80 μm in cui sono presenti strutture lenticolari di fase alpha a partire dalla superficie. All'interfaccia tra la fase alpha e la fase beta che rimane stabile durante il raffreddamento

vi sono composti Ni-Ti di forma aciculare. In figura 30b si possono osservare le tre fasi che sono state confermate mediante analisi EDS. Anche in questo caso si può affermare che il nichel diffuso all'interno del campione ha permesso di stabilizzare una maggiore quantità di fase beta in superficie e di formare composti Ni-Ti lungo i bordi della fase alpha che lo ha espulso durante il raffreddamento.

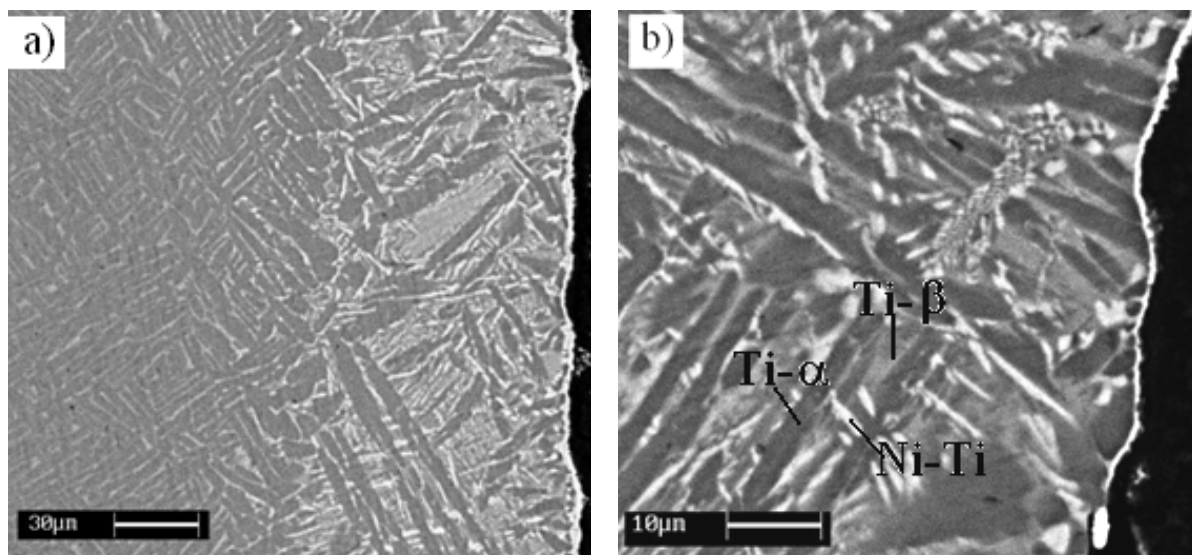


Figura 2.33: (a) Immagine SEM del campione rivestito con NiB dopo trattamento di 1 h a 1050 °C; (b) ingrandimento della zona superficiale.

La fase alpha, che nello strato eutettoide assume una struttura lenticolare, appare di dimensioni minori nei primi 20 μm di profondità. La presenza di fase alpha va correlata alla presenza del boro diffuso nel substrato di titanio, in quanto, come già detto, il boro è un elemento α-stabilizzante. La minore dimensione in superficie della fase alpha è dovuta all'azione concomitante del nichel e del boro: il nichel favorisce la fase beta a scapito della fase alpha, inoltre, l'aggiunta di boro, pur stabilizzando la fase alpha, ne riduce anche le dimensioni, come già spiegato per il campione precedente.

La presenza di boro è stata confermata mediante profilo GDOS dal quale emerge la presenza di 2 at.% di boro sulla superficie che decresce fino a non essere più rilevato dopo 20 μm di profondità.

2.5.3. Microdurezze

In Fig. 2.34 sono riassunti tutti i profili di durezza effettuati sulle sezioni dei campioni nichelati dopo il trattamento diffusivo condotto a diverse temperature. I profili di durezza partono dal primo strato intermetallico e non si considera, quindi, lo strato di nichel non diffuso.

La durezza della lega Ti6Al4V di partenza è di circa 350 HV_{0,1}. I valori di durezza aumentano con la temperatura di trattamento, in quanto, all'aumentare della temperatura, aumenta la profondità di diffusione del nichel.

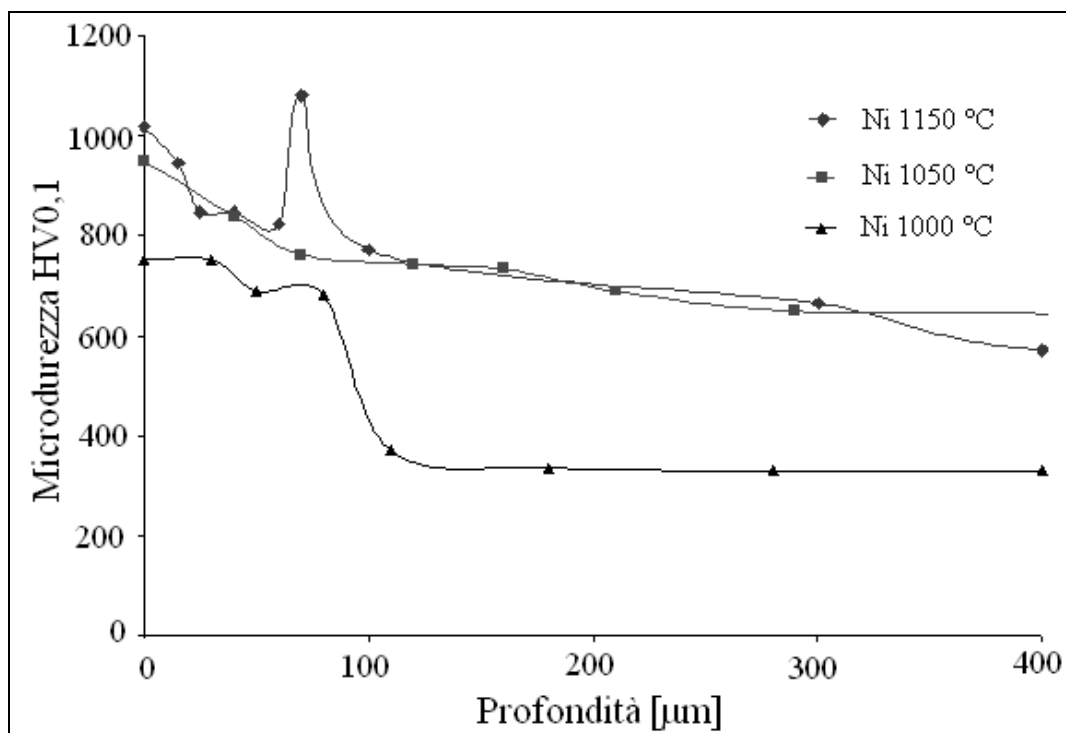


Figura 2.34: Profili di microdurezza dei campioni nichelati e trattati termicamente a diverse T.

Per il rivestimento di nickel il picco maggiore di durezza (1050 HV_{0,1}) è stato rivelato in seguito a trattamento termico condotto a 1150 °C. Questo campione mantiene una durezza elevata fino a 300 µm di profondità. Un andamento del tutto analogo è riscontrabile nel campione trattato a 1050 °C per il quale si registra una diminuzione molto graduale della durezza, con valori superiori a 650 HV_{0,1} per 400 µm.

Il pezzo che è stato trattato a 1000 °C, invece, raggiunge la durezza del substrato già a 100 µm di profondità.

Tutto questo è in accordo con quanto visto per la microstruttura: l'aumento di temperatura porta ad una zona più ampia interessata dai fenomeni di diffusione e formazione di composti intermetallici Ni-Ti.

Anche per i campioni NiB trattati le impronte sono state eseguite a partire dallo strato intermetallico più superficiale, tralasciando lo strato di NiB esterno. I profili sono riportati in Fig. 2.35, a confronto con i profili ottenuti per i campioni nichelati e trattati alle stesse temperature (1000 °C, 1050 °C).

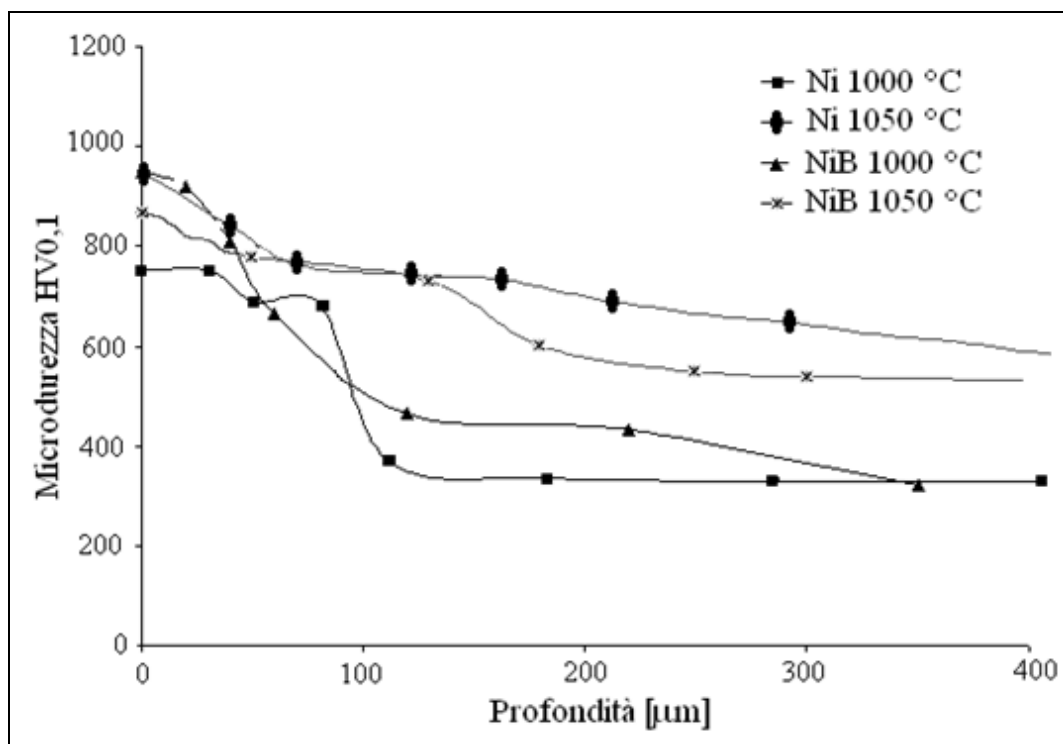


Figura 2.35: Profili di microdurezza dei campioni Ni e NiB trattati a 1000 °C e 1050 °C.

Per quanto riguarda il campione trattato a 1000 °C si nota che sulla superficie si raggiunge un valore pari a 950 HV_{0,1}, tipico dei composti intermetalli Ni-Ti, ma la curva decresce rapidamente già nei primi 100 µm di profondità. In effetti, questo campione presenta uno strato compatto di NiTi₂ dello spessore di 20 µm, ma a 50 µm di profondità la struttura presenta fase alpha lenticolare di grandi dimensioni che causa la diminuzione della durezza.

Se si confronta la curva di Ni e NiB trattati a 1000 °C, si osserva che la curva del campione nichelato presenta un gradino a 80 µm di profondità e la durezza assume valori più bassi di

quelli del campione NiB: ad una profondità di 100 μm si registra una durezza di 500 $\text{HV}_{0,1}$ per il campione NiB, mentre di neanche 400 $\text{HV}_{0,1}$ per il campione Ni.

Se si confrontano i profili di microdurezza dei campioni Ni e NiB trattati in forno a 1050 $^{\circ}\text{C}$ si nota che il campione nichelato raggiunge una durezza superficiale di 950 $\text{HV}_{0,1}$, come è giusto aspettarsi visto che presenta uno strato superficiale di NiTi, mentre il campione NiB ha una durezza di 100 punti Vickers inferiore, in quanto non ha uno strato di intermetallici bensì una fine struttura di lamelle alpha circondate da composti Ni-Ti. La curva del campione Ni rimane a valori maggiori in quanto presenta una zona ampia di eutettoide e fase beta.

2.6. Conclusioni lega Ti6Al4V

In questo lavoro sono stati eseguiti dei trattamenti diffusi di Ni e B sulla lega Ti6Al4V al di sopra della temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$, seguiti da un lento raffreddamento in forno, al fine di studiare gli effetti sulla microstruttura e sulla durezza del materiale di partenza.

Il trattamento effettuato a 1000 °C porta alla formazione di strati superficiali intermetallici e di un'ampia zona in cui si sono formate piccole lamelle di NiTi₂ adiacenti alla fase alpha e si è stabilizzata una maggiore quantità di fase beta rispetto alla struttura tipica di questa lega.

L'aumento della temperatura di trattamento comporta una parziale fusione della zona superficiale: la fusione, seguita dalla solidificazione eutettica del liquido ricco in Ti- α dà luogo ad una struttura mista in cui si identificano NiTi₂ e la fase eutettoide Ti- α + NiTi₂.

Anche nel caso in cui il rivestimento superficiale sia costituito da Ni e B, il trattamento a 1000 °C induce la formazione di uno strato superficiale intermetallico di NiTi₂. La presenza del boro sulla superficie permette la formazione di lamelle di fase alpha di dimensioni ridotte rispetto alle lamelle osservate nella zona eutettoide. Il boro, quindi, non solo è un elemento α -stabilizzante, ma anche un affinatore della fase alpha.

Per quanto riguarda la durezza, i valori sono influenzati dalla temperatura del trattamento di diffusione in quanto temperature più elevate permettono di ottenere spessori maggiori dei composti intermetallici Ni-Ti e della zona eutettoide, i quali conferiscono l'elevata durezza superficiale misurata nei campioni. I valori più alti di durezza sono stati ottenuti con il trattamento di 1 h a 1050 °C effettuato sul campione nichelato. In questo caso si è formato uno strato di intermetallici NiTi₂ dello spessore di 80 μm , seguito da un'ampia zona eutettoide.

Da questo lavoro emerge che il boro influenza la microstruttura della zona interessata da diffusione e porta ad una affinazione fase alpha.

Bibliografia

- [1] K.G. Budinski, *Tribological properties of titanium alloys*, Wear 151 (1991) 203-217.
- [2] S. Yerramareddy, S. Bahadur, *Effect of laser surface treatments on the tribological behavior of Ti-6Al-4V*, Wear 157 (1992) 245-262.
- [3] S. Yerramareddy, S. Bahadur, *Effect of operational variables, microstructure and mechanical properties on the erosion of Ti-6Al-4V*, Wear 142 (1991) 253-263.
- [4] W. Beck, J.F. Danovich, *Wear protection of a pressured-loaded titanium alloy by lubricated electroless nickel coatings*, Wear 14 (1969) 15-32.
- [5] M. Ignatiev, E. Kovalev, I. Melekhin, I. Yu Smurov, S. Sturlese, *Investigation of the hardening of a titanium alloy by laser nitriding*, Wear 166 (1993) 233-236.
- [6] H. Dong, A. Bloyce, T. Bell, *Slurry abrasion response of surface engineered Ti6Al4VELI*, Tribology International 32 (1999) 517-526.
- [7] A. Bloyce, P.Y. Qi, H. Dong, T. Bell, *Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance*, Surface and Coatings Technology 107 (1998) 125-132.
- [8] Y.W. Riddle, T.O. Bailer, *Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys*, JOM (2005) 40-45.
- [9] M. Dabalà, A. Variola, M. Magrini, *Surface hardening of Ti-6Al-4V alloy using combined electroless Ni-B plating and diffusion treatments*, Surface Engineering 17 (2001) 393-396.
- [10] M. Dabalà, K. Brunelli, R. Frattini, M. Magrini, *Surface hardening of Ti-6Al-4V alloy by diffusion treatment of electroless Ni-B coatings*, Surface Engineering 20 (2004) 103-107.
- [11] I.J. Polmear, *Light alloys-Metallurgy of the light metals*, Arnold, Londra, 1995.
- [12] *Manuale dei materiali per l'ingegneria*, AIMAT, Milano, 1996.
- [13] E.W. Collins, *The physical metallurgy of titanium alloys*, ASM, 1986.
- [14] E. Bertorelle, *Trattato di galvanotecnica*, Hoepli, Milano, 1974.
- [15] Y.B. Chun, S.L. Semiatin, S.K. Hwang, *Monte Carlo modeling of microstructure evolution during the static recrystallization of cold-rolled, commercial-purity titanium*, Acta Materialia 54 (2006) 3673-3689.

- [16] J.L. Murrat, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.
- [17] R. Roger, E.W. Collins, G. Weisch, *Materials Property Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- [18] W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw Hill, NY, 1993.
- [19] B. Appolaire, L. Hericher, E. Aeby-Gautier, *Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys- Isothermal treatments*, Acta Materialia 53 (2005) 3001-3011.
- [20] H. Fujii, *Continuous cooling transformation characteristics of $\alpha + \beta$ Titanium alloys*, Nippon steel technical report 62 (1994) 74-79.
- [21] M. Whitney, S.F. Corbin, R.B. Gorbet, *Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of NiTi using differential scanning calorimetry and microstructural analysis*, Acta Materialia 56 (2008) 559-570.
- [22] S. Tamirisakandala, R.B. Bhat, D.B. Miracle, S. Boddapati, R. Bordia, R. Vanover, V.K. Vasudevan, *Effect of boron on the beta transus of Ti-6Al-4V alloy*, Scripta Materialia 53 (2005) 217-222.
- [23] I. Sen, S. Tamirisakandala, D.B. Miracle, U. Ramamurty, *Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6Al-4V alloys*, Acta Materialia 55 (2007) 4983-4993.

CAPITOLO TRE

Trattamenti superficiali di Leghe di Alluminio

Le leghe di alluminio sono ampiamente utilizzate nel settore automobilistico ed aeronautico grazie al loro basso peso specifico e all'elevata conducibilità termica. Il loro limite maggiore sono le scarse proprietà superficiali, sia dal punto di vista tribologico che della resistenza a corrosione. Negli ultimi anni sono stati condotti vari studi per sopperire a questo loro limite, ricorrendo a rivestimenti superficiali ottenuti attraverso varie tecniche e con diversi materiali di rivestimento. Le tecniche più usate sono state la deposizione PVD [1,2], CVD [3], la deposizione elettrochimica e l'utilizzo di laser [4,5]. Gli elementi maggiormente utilizzati per i rivestimenti di leghe di alluminio sono nichel [6-9], cromo [10,11], ferro [12], molibdeno [13] e cerio [14].

Lo scopo di questo lavoro è di innalzare la durezza superficiale delle due leghe di alluminio scelte attraverso elettrodeposizioni e successivi trattamenti termici che permettano la diffusione dell'elemento depositato. L'indurimento superficiale avviene mediante la diffusione nel substrato dell'elemento depositato che va a formare composti intermetallici con l'alluminio e con gli altri elementi in lega o che si posiziona in siti interstiziali a seconda della temperatura di trattamento e della velocità di raffreddamento[15-20].

In questo lavoro sono state effettuate delle deposizioni elettrochimiche di rame su campioni di lega 2024 e lega 7075. I pezzi sono poi stati trattati termicamente in forno per tempi e temperature diverse in modo da ottimizzare il processo diffusivo e studiare l'interazione degli elementi coinvolti nella diffusione al variare dei parametri di trattamento termico. Dal momento che queste leghe vengono solitamente utilizzate allo stato invecchiato, su alcuni campioni ramati sono stati eseguiti trattamenti di solubilizzazione, tempra ed invecchiamento, andando ad osservare dopo ogni step l'evoluzione dello strato superficiale.

La caratterizzazione è stata effettuata mediante microscopia sia ottica che elettronica a scansione, microanalisi EDS, diffrattometria raggi X e microdurezze Vickers.

3.1. Introduzione

Le leghe di alluminio vengono comunemente classificate in funzione della trasformazione tecnologica cui sono destinate in : leghe da lavorazione plastica e leghe da fonderia. A tale suddivisione, si sovrappone un altro importante criterio di classificazione che si basa sul principale meccanismo di indurimento a cui rispondono. Si possono quindi distinguere leghe trattabili termicamente e leghe non trattabili termicamente. Le prime subiscono un indurimento tramite un opportuno trattamento termico di invecchiamento, mentre per le seconde gli incrementi di resistenza e durezza sono possibili solo tramite lavorazioni plastiche e, in parte, con indurimento per soluzione solida.

La designazione maggiormente diffusa è la designazione convenzionale della Aluminium Association americana utilizzata per le leghe da lavorazione plastica. Questo sistema di designazione convenzionale prevede l'individuazione del tipo di lega di alluminio mediante un numero di quattro cifre significative. La prima delle quattro cifre indica i principali elementi in lega, i quali caratterizzano le proprietà della lega e ne determinano la risposta al trattamento termico. La seconda cifra definisce le eventuali varianti della lega originaria cui è riservato il numero 0. Le ultime due cifre individuano le singole leghe comprese nell'ambito del gruppo. Per il primo gruppo, invece, esse indicano il grado di purezza dell'alluminio, sempre superiore al 99,00%: ad esempio, la lega 1050 corrisponde ad un alluminio tecnico contenente il 99,50 % di alluminio.

Serie 1xxx-alluminio non legato

Dal momento che l'alluminio tecnico contiene sempre impurezze di vario genere, in particolare ferro e silicio, sottoforma di composti poco solubili, esso viene considerato alla stregua di una lega.

È caratterizzato da elevata conducibilità elettrica e termica e da un'ottima resistenza alla corrosione e per questa ragione viene utilizzato nell'industria chimica ed alimentare.

Serie 2xxx-leghe alluminio-rame

Sono leghe trattabili termicamente con ottime caratteristiche meccaniche, buona resistenza al creep, ma con scarsa saldabilità e bassa resistenza alla corrosione. Trovano maggiormente impiego nell'industria aeronautica.

Serie 3xxx-leghe alluminio-manganese

L'aggiunta di manganese, in quantità prossima all'1%, incrementa la resistenza rispetto all'alluminio non legato mantenendo una buona duttilità e formabilità. Grazie anche all'ottima resistenza a corrosione, queste leghe vengono usate per fogli alimentari, lattine ma anche per pannelli nell'industria automobilistica.

Serie 4xxx-leghe alluminio-silicio

Sono leghe non trattabili termicamente. Il silicio viene aggiunto principalmente per diminuire la temperatura di fusione, pertanto tali leghe vengono utilizzate come materiale d'apporto nei processi di saldatura e brasatura.

Serie 5xxx-leghe alluminio-magnesio

Queste leghe, non trattabili termicamente, presentano elevate proprietà meccaniche unite ad un'elevata resistenza a corrosione e a una buona saldabilità. Per queste loro caratteristiche vengono usate nell'industria chimica e nel settore navale per la costruzione di serbatoi.

Serie 6xxx-leghe alluminio-silicio-magnesio

Presentano buone proprietà meccaniche, saldabilità e resistenza alla corrosione. Sono, inoltre, trattabili termicamente e vengono pertanto utilizzati per molteplici impieghi di tipo strutturale.

Serie 7xxx-leghe alluminio-zinco-magnesio

Sono le leghe di alluminio con le migliori proprietà meccaniche e hanno buona saldabilità. Sono principalmente usate nel settore aeronautico.

Di seguito alla classificazione numerica appena esposta, le leghe presentano una lettera seguita da un'ulteriore cifra che stanno ad indicare, rispettivamente, il tipo e il grado di finitura: F indica il grezzo allo stato di lavorazione, O ricotto, ovvero portato al massimo grado di addolcimento, H incrudito tramite lavorazione di deformazione plastica a freddo, T trattato termicamente. Per le leghe non trattabili termicamente si distinguono diversi stati di incrudimento in cui il massimo è indicato con il numero 8.

Per le leghe invecchiabili il numero che segue la lettera T indica le modalità secondo cui viene effettuato il trattamento termico. I trattamenti più comuni sono:

T3: solubilizzazione, incrudimento e invecchiamento naturale;

T4: solubilizzazione e invecchiamento naturale;

T5: raffreddamento rapido dopo formatura ed elevate temperature e invecchiamento artificiale;

T6: solubilizzazione e invecchiamento artificiale;

T7: solubilizzazione, incrudimento e invecchiamento artificiale

3.1.1. Leghe utilizzate [21]

Le leghe utilizzate in questo lavoro sono : EN AW 2024 e EN AW 7075. Sono entrambe leghe trattabili termicamente, le cui caratteristiche principali vengono riportate di seguito.

3.1.1.1 Lega EN AW 2024

Appartiene alla serie 2000 delle leghe di alluminio, ovvero al gruppo di leghe il cui principale alligante è il rame. Quasi tutte le leghe commerciali della serie si basano in realtà sul sistema ternario Al-Cu-Mg che offre le maggiori potenzialità di risposta ai trattamenti termici di invecchiamento.

Precursore di questa serie è la 2017-T4, meglio nota col nome commerciale di Duralluminio, brevettata nel 1910 Ulteriori nuovi studi portarono alla formulazione della 2024-T4.

La composizione della lega (Tabella 3.1) non differisce molto da quella del duralluminio.

Tabella 3.1: Composizione chimica della lega 2024 (percentuali in peso).

Lega	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Altri
2024	0.50	0.50	3.8-4.9	0.3-0.9	1.2-1.8	0.25	0.1	0.15	0.20 Ti+Zr

Le fasi di equilibrio maggiormente presenti a temperatura ambiente sono Al_2Cu (fase θ), Al_2CuMg (fase S) e Al_6CuMg_4 (fase T).

Durante l'invecchiamento si ha la seguente sequenza di precipitazione:

Soluzione Solida Supersatura \rightarrow GPB zones \rightarrow S' \rightarrow S

Le zone GPB sono regioni ordinate ricche in rame e magnesio, S è la fase di equilibrio Al_2CuMg a struttura ortorombica, ed S' è un precipitato di transizione della stessa composizione chimica e semicoerente con la matrice.

La forma delle zone GPB è essenzialmente discoidale, mentre S' ed S sono lamellari con superficie corrugata e giacciono lungo i piani {021} della matrice.

Il trattamento termico più utilizzato è il T4, basato su un invecchiamento di tipo naturale ed in grado di garantire una buona combinazione delle proprietà di resistenza meccanica, duttilità, tenacità a frattura e resistenza a fatica; le ultime due si devono in particolare alla mancanza di precipitazione di fasi secondarie grossolane ai bordi grano ed alla conseguente riduzione del fenomeno delle PFZ, rispetto all'invecchiamento artificiale.

La maggior parte dell'effetto di indurimento avviene durante le prime 24 ore, mentre la stabilità viene raggiunta dopo circa 4 giorni. Il massimo carico di snervamento si ottiene mediante invecchiamento artificiale col trattamento termico T6, ma la combinazione con le altre proprietà meccaniche non è soddisfacente; in particolare all'aumento dello snervamento non si accompagna un adeguato incremento del carico di rottura e questo avvicinamento dei due valori è una situazione poco auspicabile per strutture fortemente sollecitate. La lega risponde molto bene a deformazione a freddo prima dell'invecchiamento artificiale e ciò permette di ottenere una buona combinazione di proprietà resistenziali con il trattamento termico T8. Questo miglioramento è legato all'affinazione di dimensione e distribuzione delle particelle indurenti e la riduzione di precipitati a bordo grano e PFZ. Nella Tabella 3.2 vengono riportate le principali proprietà meccaniche della lega 2024.

Tabella 3.2 Proprietà meccaniche della lega 2024.

Trattamento termico	Carico di snervamento (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Allungamento	Durezza Brinell (500Kg-10mm ball)
0	75	185	20%	47
T3	345	485	18%	120
T4, T351	325	470	20%	120

3.1.1.2. Lega EN AW 7075

Appartiene alla serie 7000 delle leghe di alluminio, ovvero al gruppo di leghe il cui principale alligante è lo zinco. Tale elemento è uno dei più solubili nell'alluminio allo stato

solido e tra i più efficienti allo scopo di aumentare le caratteristiche tensili. Tutte le leghe della serie si basano sul sistema ternario Al-Zn-Mg che offre le maggiori potenzialità di risposta ai trattamenti termici di invecchiamento. Loro punto debole è l'elevata suscettibilità alla corrosione sotto stress (stress-corrosion cracking o S.S.C.), per ridurre la quale è bene mantenere un tenore complessivo di Zn e Mg inferiore al 6%.

La lega 7075 rimane una delle migliori tanto è vero che i maggiori successi si sono ottenuti mettendo appunto nuovi trattamenti termici sulla stessa composizione.

La composizione della lega oggetto di questo studio è riportata in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Composizione della lega 7075.

Lega	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Altri
7075	0.40	0.50	1.2-2.0	0.3	2.1-2.9	5.1-6.1	0.18-0.28	0.2	0.25 Ti+Zr

La struttura di una lamiera ricotta di lega 7075 consiste di grossolane particelle di $MgZn_2$ e di poche particelle insolubili di $FeAl_3$ in una matrice di soluzione solida α .

Durante l'invecchiamento si ha la seguente sequenza di precipitazione:

Soluzione Solida Supersatura \rightarrow GP zones \rightarrow η' \rightarrow η

Dove le zone GP sono regioni ordinate ricche in magnesio e zinco, η è la fase di equilibrio $MgZn_2$ a struttura esagonale ed η' è il precipitato coerente o semicoerente della stessa composizione chimica.

La forma delle zone GP è essenzialmente sferica, mentre η' ed η sono lamellari e giacciono lungo i piani $\{111\}$ della matrice. Il picco massimo di resistenza meccanica corrisponde alla copresenza di zone GP ed η' .

La presenza di un più elevato tenore di Cu rispetto alle altre leghe del gruppo, permette la formazione del composto $AlMgCu$, isomorfo con $MgZn_2$ perché ottenuto da quest'ultimo mediante sostituzione dello Zn con Al e Cu; l' $AlMgCu$ aumenta la resistenza a SCC grazie alla riduzione dell'attività elettrochimica dei precipitati dovuta all'aumento del contenuto in rame.

Importante è la presenza del cromo che, grazie al dispersoide $Al_{12}Mg_2Cr$ che si viene a creare in seno ai grani, aumenta la resistenza a corrosione. Tali particelle contribuiscono infatti a mantenere la struttura a grani allungati sviluppata durante le fasi di lavorazione e prevengono un'eccessiva crescita dei grani che ricristallizzano durante i successivi

trattamenti termici; tale struttura fortemente orientata evita lo sviluppo di forti tensioni lungo i bordi grano, dove insorgono le cricche di SCC. Il precipitato $Al_{12}Mg_2Cr$ ha però l'inconveniente di aumentare la sensibilità di tempra della lega, dato che agisce da agente nucleante per gli altri precipitati, limitando l'efficacia dei trattamenti termici a pezzi non troppo spessi.

La 7075 risponde ad invecchiamento naturale, ma in maniera poco soddisfacente e senza raggiungere una stabilità strutturale. Per questo motivo essa viene sempre utilizzata dopo trattamento termico con invecchiamento artificiale. Il T6 è il trattamento che produce il maggior indurimento sulla lega, ma la rende molto suscettibile alla SCC; per questo motivo la 7075 non viene mai utilizza, in tali condizioni, in strutture altamente sollecitate.

Le principali proprietà meccaniche della lega 7075 sono riportate nella Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Proprietà meccaniche della lega 7075.

Trattamento termico	Carico di snervamento (MPa)	Carico di rottura (Mpa)	Allungamento	Durezza Brinell (500Kg-10mm ball)
0	103	228	17%	60
T6, T651	503	572	11%	150
T73, T7351	434	503	13%	-

3.2. Parte Sperimentale

I campioni sono stati preparati seguendo i seguenti step:

- preparazione metallografica
- deposizione elettrolitica di rame
- trattamenti termici di diffusione a diversi tempi e temperature
- trattamenti termici di solubilizzazione ed invecchiamento
- caratterizzazione

3.2.1. Preparazione dei campioni

I campioni delle leghe prese in esame sono stati ricavati da un lingotto del diametro di 30 cm che non aveva subito nessun tipo di trattamento. Sono stati tagliati dei campioni a forma di parallelepipedo con una superficie di circa 8 cm².

I pezzi così ottenuti sono stati lucidati con carte abrasive al carburo di silicio di granulometria progressivamente decrescente: da 180 a 1200 mesh. Sono poi stati sabbiati con microsfele di allumina di dimensione 70-110 µm al fine di assicurare l'asportazione dell'ossido ed aumentare la superficie catalitica.

Infine, i campioni sono stati immersi nel bagno di deposizione.

3.2.2. Soluzione di deposizione

Le concentrazioni dei reagenti e i volumi della soluzione per la deposizione sono stati scelti seguendo le indicazioni in letteratura [22]. La composizione del bagno, a base di solfato, e le condizioni di lavoro vengono riportate in Tabella 3.5.

Tabella 3.5: Composizione bagno di deposizione.

Bagno elettrolitico	
Solfato di rame	150 g/l
Acido solforico	30 g/l
Solfato di sodio	20 g/l
Temperatura	25 °C

La deposizione inizia non appena il campione viene immerso nel bagno. La ramatura, infatti, è una tecnica che si attiva spontaneamente anche senza il passaggio di corrente tra anodo e catodo. La deposizione spontanea, però, è risultata insoddisfacente per lo scopo di questo lavoro in quanto si sono ottenuti strati troppo sottili per poter proseguire con i trattamenti termici.

Il bagno è stato mantenuto in agitazione mediante un termostato a resistenza e si è lavorato a temperatura ambiente. La cella elettrolitica è costituita da un generatore esterno in cui l'anodo è costituito dal campione da rivestire mentre il catodo è un pezzo di rame. E' stata imposta una differenza di potenziale di 1 V e una intensità di corrente di 0,2-0,3 A. E' stato variato il tempo di immersione, da un minimo di 20 minuti ad un massimo di 100 minuti, ottenendo rivestimenti di spessore crescente con l'aumentare del tempo di deposizione. Data la geometria semplice dei pezzi, il rivestimento ottenuto è di spessore uniforme.

3.2.3. Trattamenti termici

Sono stati eseguiti due tipi di trattamenti termici: i trattamenti di diffusione del rame depositato in superficie e i trattamenti termici che vengono solitamente effettuati sulle leghe delle serie 2xxx e 7xxx al fine di innalzare le proprietà meccaniche dell'alluminio sfruttando i meccanismi di indurimento per precipitazione.

Il trattamento di diffusione consiste in un riscaldamento a temperatura leggermente inferiore a quella di inizio fusione dei composti intermetallici ed è finalizzato all'aumento della mobilità atomica che promuove una redistribuzione degli elementi, in particolare sugli strati superficiali con la contemporanea diffusione di atomi di rame verso l'interno e di alluminio verso lo strato depositato. Tale trattamento è stato eseguito in un forno a tubo, in controllo di temperatura.

I campioni sono poi stati sottoposti al trattamento di tempra ed invecchiamento, sia naturale che artificiale, secondo le modalità indicate in letteratura. La solubilizzazione è stata condotta a 500 °C per la lega 2024 e a 465 °C per la lega 7075 e la tempra è stata fatta in acqua. Alcuni pezzi della lega 2024 sono stati invecchiati naturalmente mantenendoli a temperatura ambiente per alcuni giorni, altri sono stati riscaldati a 190 °C per 12 ore. La lega 7075 è stata invecchiata con un trattamento di 24 ore a 120 °C.

3.2.4. Caratterizzazione

La microstruttura dei campioni, sia prima che dopo il trattamento, è stata osservata al microscopio ottico. A tal fine i campioni tagliati in sezione sono stati inglobati in resina epossidica e levigati secondo le procedure di preparazione metallografica.

La morfologia superficiale e la microstruttura sono state caratterizzate mediante sia un microscopio ottico Leitz sia un Cambridge Stereoscan 440 SEM equipaggiato con sonda Philips PV9800 EDS. Gli strati di interdiffusione tra rame depositato e substrato sono stati indagati anche mediante diffrattometria raggi X condotta con un Philips con sorgente Cu $K\alpha$ configurato secondo lo schema Bragg-Brentano.

Infine, sono stati effettuati profili di micro durezza mediante tester Leitz con carico di 100 g.

3.3. Risultati della lega EN AW 2024 e discussione dati

3.3.1. Microstruttura

La microstruttura del materiale di partenza, attaccato con soluzione Keller, è stata osservata al microscopio ottico: è costituita da grossolani precipitati di fasi secondarie stabili a bordo grano e precipitati più fini all'interno del grano. I precipitati, come è stato appurato dall'analisi EDS, sono Al-Cu-Mg e Al-Cu-Fe-Mn. Dopo i trattamenti termici la lega presenta una maggiore finezza dei precipitati interni e una riduzione della presenza di precipitati a bordo grano.

In Fig. 3.1a-b sono riportate le immagini OM della lega 2024 di partenza (a) e dopo trattamento di invecchiamento (b).

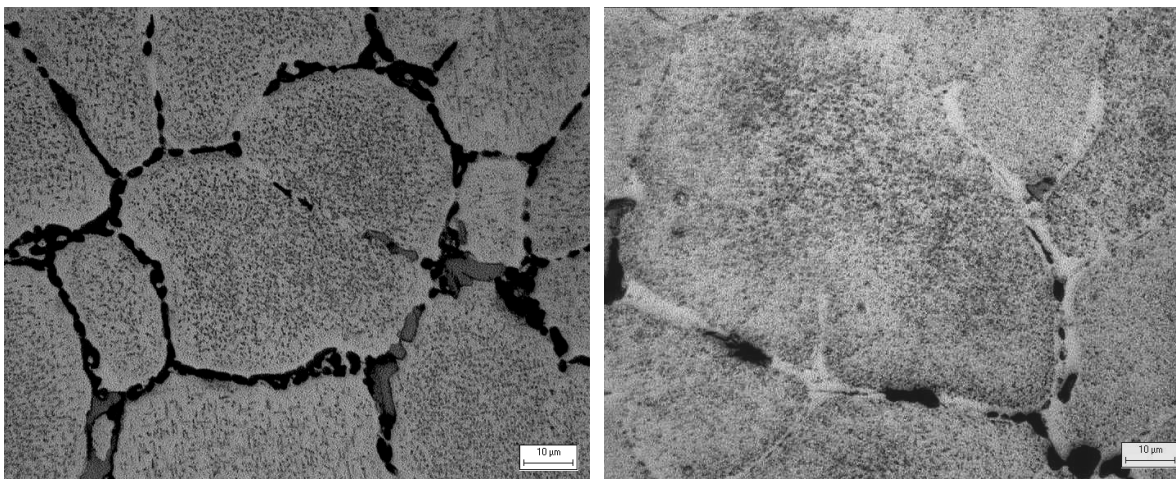


Figura 3.1: Immagine OM (a) lega di partenza; (b) lega invecchiata.

Con la deposizione in bagno acido si ottiene un rivestimento uniforme di rame cristallino, la cui morfologia è visibile nella micrografia SEM-SE di Fig. 3.2.

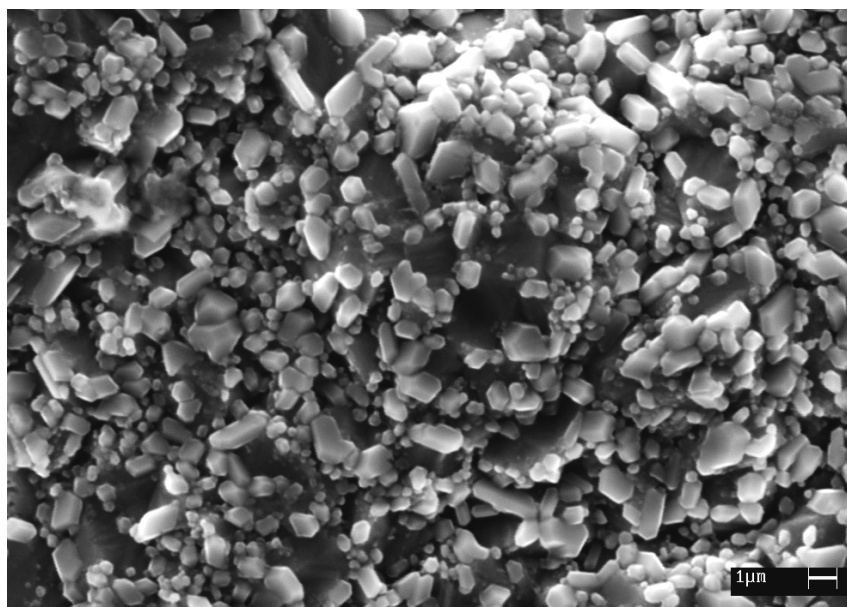


Figura 3.2: Immagine SEM-SE del rivestimento di rame elettrolitico.

L'analisi al microscopio ottico rivela che lo strato di rame depositato è uniforme, privo di porosità e aderente al substrato, come si può vedere in Fig. 3.3. Lo spessore aumenta con l'aumentare del tempo di deposizione ed assume i valori di 20 µm dopo un tempo di deposizione pari a 20 minuti, 30 µm dopo 40 minuti e 50-60 µm dopo 60 minuti.

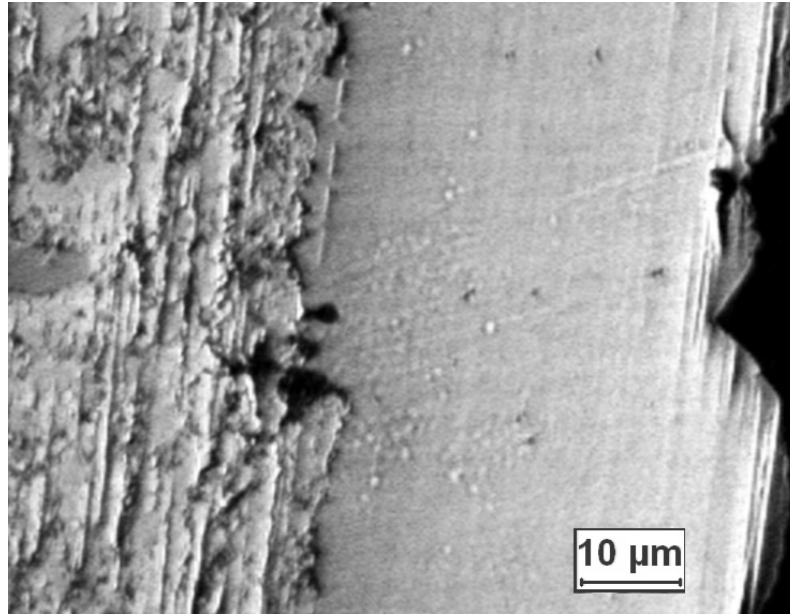


Figura 3.3: Immagine OM della sezione del campione ramato.

La Fig. 3.4 è la micrografia SEM-BSE della sezione del campione rivestito elettroliticamente di rame e trattato termicamente per 24 ore a 495 °C.

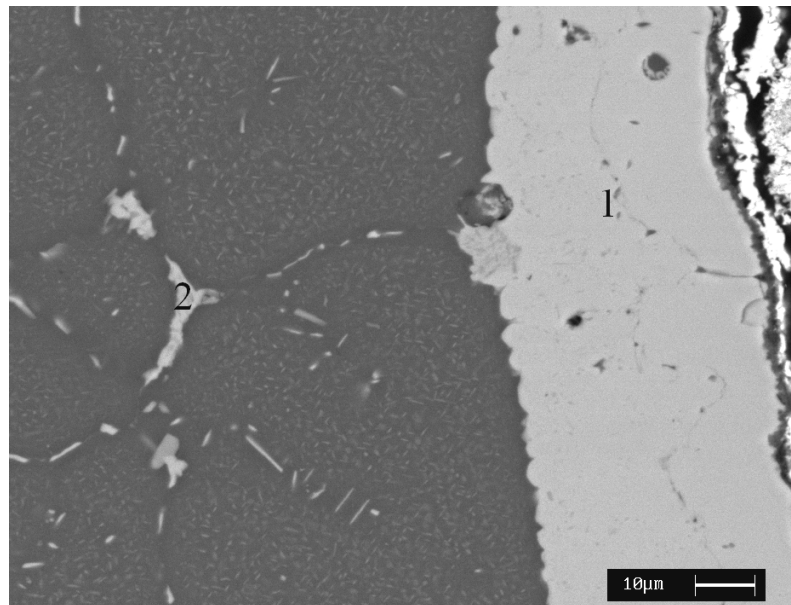


Figura 3.4: Micrografia SEM-BSE della sezione del campione rivestito con Cu e trattato in forno per 24 h a 495 °C.

Come si può osservare nella figura, il trattamento termico ha indotto un'elevata diffusione del rame depositato, in quanto lo spessore di rame non diffuso non supera i 4 µm. Si è

formato uno strato compatto ed uniforme dello spessore di circa 50 μm , che corrisponde allo spessore del rame depositato. Mediante analisi EDS si è trovato che questa zona è composta esclusivamente da 70 at.% Al e 30 at.% Cu (Fig. 3.5, punto 1).

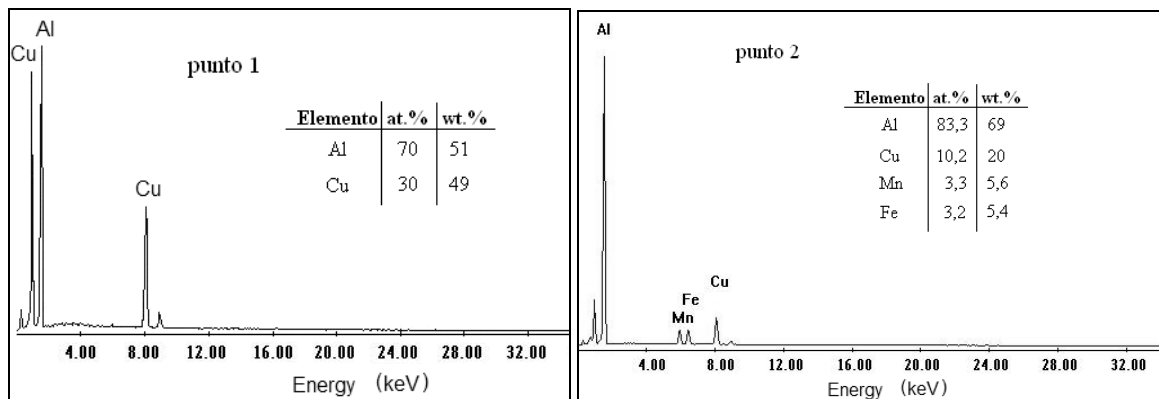


Figura 3.5: Analisi EDS dei punti 1 e 2 indicati in figura 3.4.

Dallo studio del diagramma di fase Al-Cu (Fig. 3.6) [23] si può supporre la presenza del composto intermetallico Al_2Cu (θ).

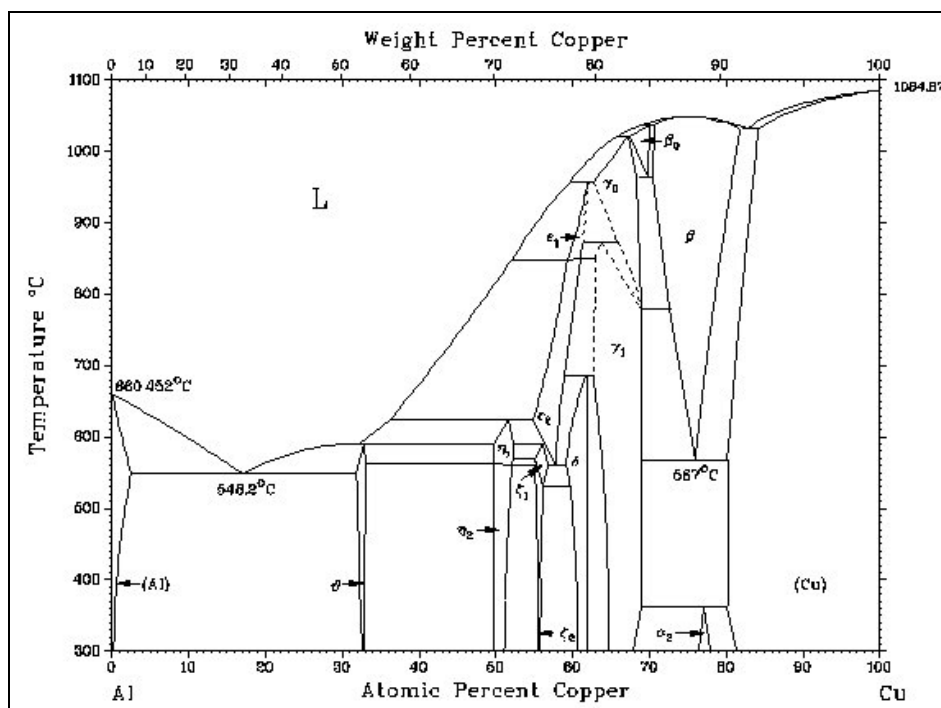


Figura 3.6: Diagramma di fase Cu-Al.

I risultati ottenuti dall'analisi EDS e le supposizioni avanzate basandosi sul diagramma di fase sono stati confermati dalla diffrazione di raggi X. Infatti, come si può vedere in Fig. 3.7, il pattern di diffrazione evidenzia la presenza del composto intermetallico Al_2Cu .

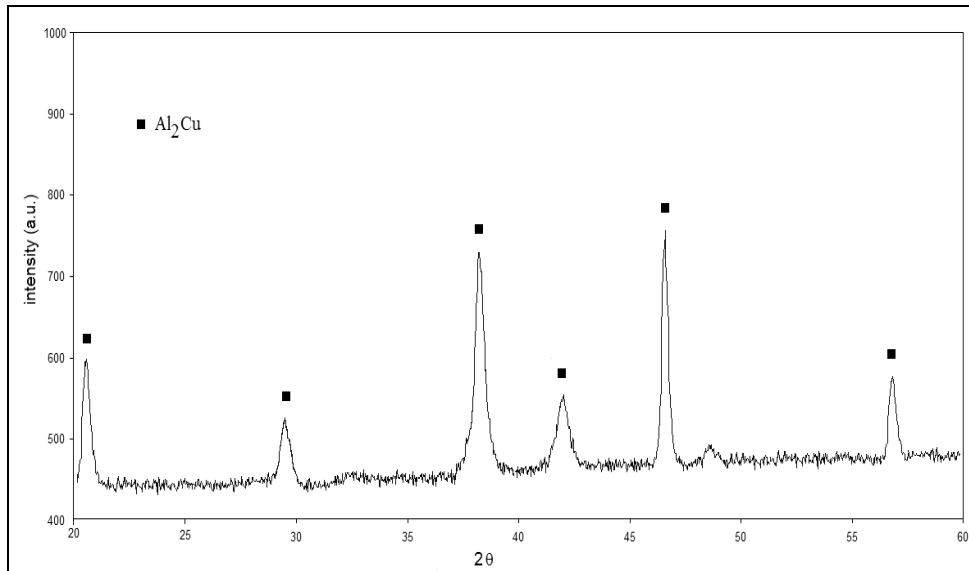


Figura 3.7: Spettro XRD campione ramato e trattato 24 h a 495 °C.

Si può, inoltre, osservare che lo strato di intermetallici è nettamente separato dal substrato. Mediante indagine EDS si è appurato che non vi è diffusione del rame lungo i bordi grano e che i precipitati che ivi si trovano sono tipici delle leghe della serie 2000, come si può dedurre dallo spettro in figura 3.5 effettuato nel punto 2, cioè in corrispondenza di un precipitato a 30 μm dal fronte diffusivo.

Lungo tutta la zona di interfaccia tra fronte compatto di diffusione e substrato vi sono zone in cui sono presenti anche ferro e manganese. L'immagine 3.8 è un ingrandimento di una delle piccole penisole a composizione mista; la composizione rilevata con EDS nei vari punti è riportata nella Tabella 3.6.

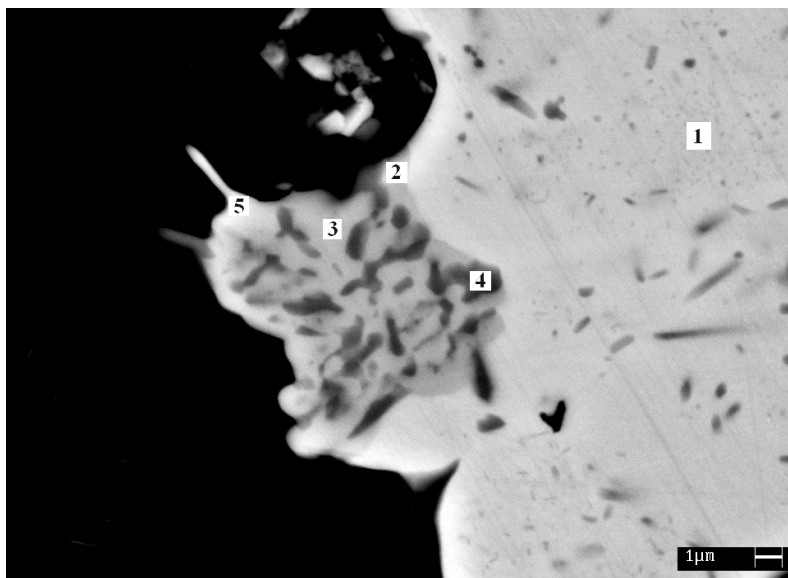


Figura 3.8: Ingrandimento della zona di confine tra strato intermetallico e substrato.

Tabella 3.6: composizione EDS delle zone indicate in Fig. 3.8.

Punto	Al at. %	Cu at. %	Fe at. %	Mn at. %
1	70,5	28,7	--	0,8
2	80,9	16,2	0,9	1,5
3	78,5	14,7	3,9	2,8
4	75,1	17,2	3,1	4,6
5	83,8	12,1	2,2	1,8

La disomogeneità in prossimità del substrato è dovuta alla diversa diffusione degli elementi. Durante il trattamento termico non si ha solo la diffusione del rame verso l'interno del pezzo, ma anche degli elementi in lega verso la superficie. La diffusione dell'alluminio e la sua elevata affinità con il rame portano alla formazione di uno strato esterno compatto costituito praticamente solo da questi due elementi. Gli elementi manganese e ferro diffondono meno, ma vanno pur sempre a creare zone di composti misti. La struttura della lega appena al di sotto dello strato intermetallico (osservabile in figura 3.4 a) è del tutto analoga alla struttura del cuore del pezzo: sono evidenti grossi precipitati a bordo grano e numerosi precipitati di piccole dimensioni all'interno del grano (Fig. 3.9).

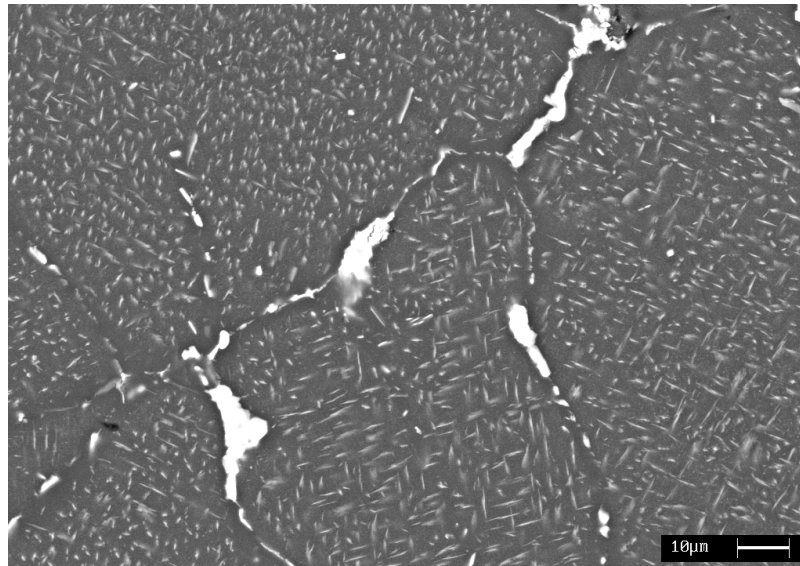


Figura 3.9: struttura al cuore del campione di lega 204 trattato 24 h a 495 °C.

Il trattamento termico di invecchiamento eseguito sul campione rivestito e sottoposto al trattamento diffusivo in forno porta, come ci si aspetta, ad un'affinazione dei precipitati all'interno del substrato. Poiché il tempo di solubilizzazione è relativamente breve, non è lecito aspettarsi un aumento rilevante nello spessore dello strato di diffusione. In Fig. 3.10 si distinguono ancora un strato residuo di rame depositato e non diffuso, dello stesso spessore del rame non diffuso in seguito al solo trattamento di diffusione, e lo strato di diffusione.

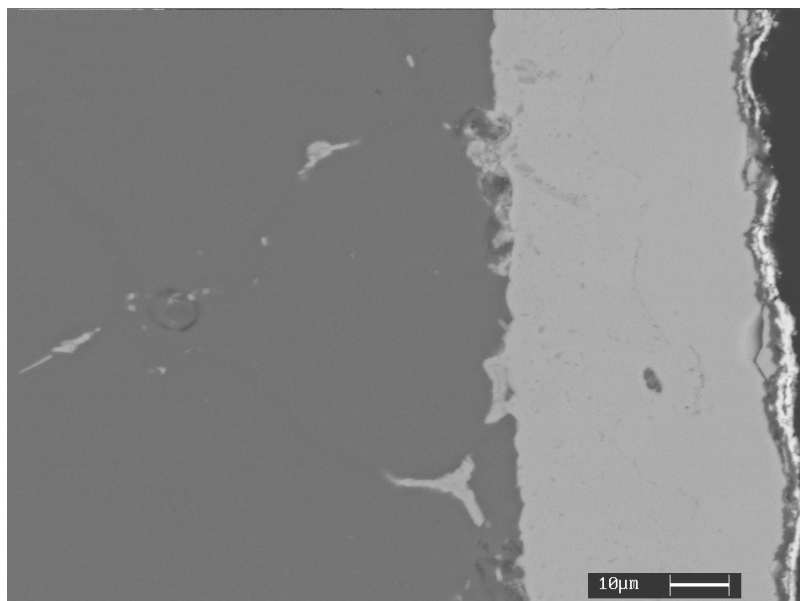


Figura 3.10: Micrografia SEM della sezione del campione rivestito con Cu e trattato 24h a 495 °C

La zona di diffusione è costituita da uno spesso strato intermetallico di Al_2Cu (θ) e da soluzione solida α , come per il campione non sottoposto ad invecchiamento. In questo campione la quantità di rame rilevata è del 31 %at. perciò si può pensare che vi sia una maggiore quantità di intermetallico a scapito della soluzione solida. Lo spessore dello strato intermetallico rimane invariato. Ciò può essere dovuto al fatto che i composti intermetallici sono fasi stabili che non subiscono alterazioni in seguito ai trattamenti di solubilizzazione ed invecchiamento. Non vi è la presenza di altri elementi della lega nello strato di interdizione: probabilmente il riscaldamento ha fatto sì che questi elementi (Fe, Mn) presenti nella soluzione solida non come composti intermetallici siano migrati verso il substrato.

3.3.2. Microdurezze

Per quanto riguarda le prove di microdurezza, i profili effettuati sui campioni prima e dopo i trattamenti di diffusione e di tempra+invecchiamento sono riportate in Fig. 3.11.

Come già riscontrato in letteratura, è stato registrato un maggior indurimento nel campione sottoposto ad invecchiamento naturale. Precisamente la durezza della lega è risultata di 78 $\text{HV}_{0,1}$ non trattata, 130 $\text{HV}_{0,1}$ dopo trattamento T6 e 140 $\text{HV}_{0,1}$ dopo invecchiamento naturale T4.

L'elevata durezza superficiale dello strato ricco in rame si deve alla presenza dei precipitati duri Al_2Cu (caratterizzati da microdurezze dell'ordine di 400-600 HV) e, in maniera minore, alla saturazione della soluzione solida di alluminio, così come previsto dal diagramma di stato Al-Cu. L'invecchiamento naturale (T4) contribuisce all'indurimento di tale zona favorendo la sovrassaturazione dell'alluminio ivi presente.

E' da supporre, invece, che l'invecchiamento artificiale (T6) abbia provocato una diminuzione delle proprietà meccaniche dello strato superficiale a causa dell'ingrossamento dei precipitati di Al_2Cu , ivi già presenti.

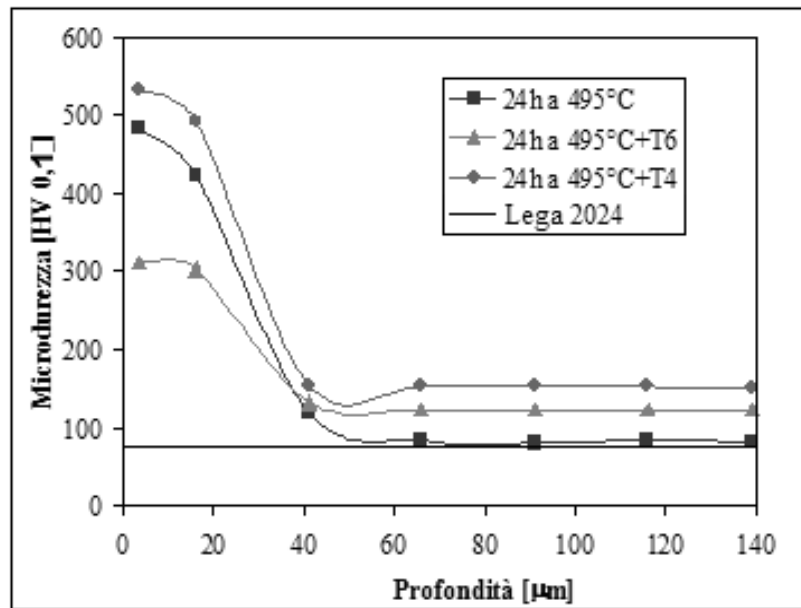


Figura 3.11: Profili di microdurezza dei campioni ramati dopo i diversi stadi di trattamento termico.

3.4. Conclusioni lega EN AW 2024

Lo strato di rame depositato elettroliticamente sulla lega EN AW 2024 appare uniforme, aderente al substrato e privo di porosità, con spessore crescente all'aumentare del tempo di deposizione.

Il trattamento termico condotto in forno a 495 °C per 24 h porta la diffusione totale del rame depositato e alla formazione di un unico strato compatto intermetallico costituito da Al_2Cu (θ). Lo strato ha uno spessore uniforme di 50 µm, pari allo spessore di partenza del rame depositato. All'interfaccia tra l'intermetallico e il substrato vi sono piccole aree dell'ordine del micron in cui sono stati rivelati anche gli elementi della lega (Fe e Mn). Con questo trattamento non si assiste alla diffusione del rame lungo i bordi grano del substrato e la microstruttura a ridosso dello strato intermetallico appare inalterata rispetto alla microstruttura del cuore del pezzo. Il trattamento di invecchiamento condotto sul campione trattato in forno non comporta variazioni microstrutturali: il campione presenta uno strato superficiale di intermetallico Al_2Cu (θ) spesso 50 µm.

Per quanto riguarda le durezze, il trattamento termico in forno consente alla lega di raggiungere una durezza superficiale di 500 HV_{0,1}, valore attribuibile all'intermetallico Al-Cu. Il successivo trattamento di invecchiamento dà esiti diversi a seconda che sia naturale o artificiale: l'invecchiamento naturale permette al campione di mantenere la stessa elevata durezza superficiale raggiunta con il trattamento in forno, mentre quello artificiale comporta una diminuzione di oltre 100 HV. Questo fatto può essere dovuto all'ingrossamento dei composti intermetallici durante le fasi del trattamento.

3.5. Risultati della lega EN AW 7075 e discussione dati

3.5.1. Microstruttura

La microstruttura del materiale di partenza, attaccato con soluzione Keller, è stata osservata al microscopio ottico: è costituita da grossolani precipitati di fasi secondarie stabili a bordo grano e precipitati più fini all'interno del grano. I precipitati, come è stato appurato con analisi EDS, sono Mg_2Si , $FeSiAl_{12}$ e $Mg(ZnAlCu)$ (Fig. 3.12-a). In Fig. 3.12-b si può osservare la lega dopo essere stata sottoposta al trattamento di solubilizzazione (in questo caso 90 minuti a 465 °C), tempra ed invecchiamento (24 ore a 120 °C) con il quale si ottiene una struttura caratterizzata da piccoli precipitati finemente dispersi. I precipitati a bordo grano sono quasi completamente spariti e sono rimaste solo alcune fasi Si-Mg-Fe, le quali solubilizzano ad una temperatura maggiore di quella del trattamento.

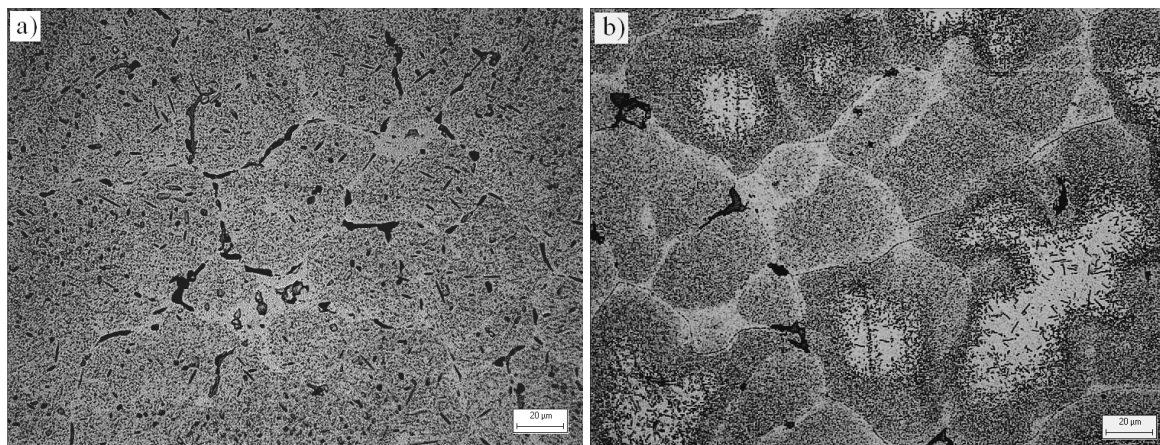


Figura 3.12: Immagine Om (a) lega 7075 di partenza; (b) lega 7075 invecchiata.

Anche per questa lega di alluminio la deposizione elettrolitica di rame ha portato alla deposizione di uno strato uniforme e compatto di rame. I campioni sono, quindi, stati trattati in forno a temperature diverse e per tempi diversi.

Il primo trattamento in forno è stato condotto a 470 °C per una durata di 8 ore. Dall'immagine SEM-BSE riportata in Fig. 3.13 si vede che il rame depositato è diffuso completamente nel substrato ed ha interagito con l'alluminio e gli elementi in lega.

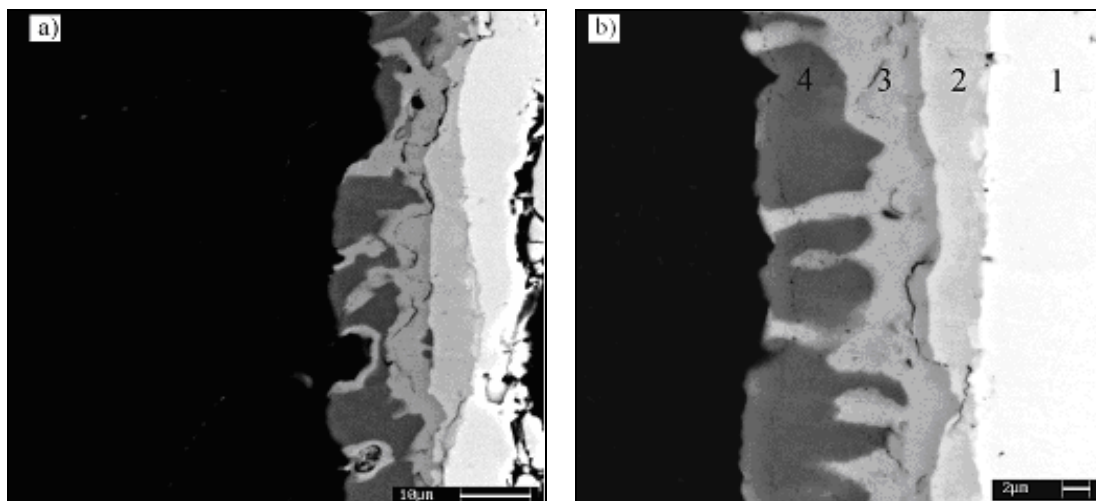


Figura 3.13: Immagine SEM-BSE del campione di lega 7075 trattato 8 h a 470 °C; (b) ingrandimento degli strati intermetallici.

La fascia superficiale di intermetallici è ben delineata ed è costituita da più strati a diverso contenuto di rame ed alluminio, ma anche con una variazione di concentrazione degli elementi in lega. La zona interessata da diffusione ha uno spessore totale di circa 30 μm.

Mediante analisi EDS, effettuata sulle zone indicate in Fig. 3.13-b, si è rivelato che lo strato esterno (layer 1), spesso 10 μm, è composto da Al 41 at.%, Cu 56 at.% e Zn 3 at.%, che presuppone la formazione dei composti θ -Al₂Cu e η -AlCu [24]. Vi è poi uno strato di 5 μm contenente Al 50,5 at. %, Cu 43 at.%, Zn 2 at.% e Mg 4,5 at. %. Il terzo e quarto strato non sono separati tra loro e nel complesso sono spessi 15 μm. In quello che può essere definito il terzo strato è stata riscontrata la seguente composizione: Al 55 at.%, Cu 32 at.%, Zn 2 at.% e Mg 11 at. %, mentre nel quarto si ha: Al 77 at.%, Cu 19 at.%, Zn 1 at.% e Mg 3 at.%. Lo strato intermetallico è separato dal substrato e ciò rivela che non si ha diffusione preferenziale lungo i bordi di grano.

Tabella 3.7: Analisi EDS negli strati intermetallici indicati in figura 13-b.

Punto	Al at. %	Cu at. %	Zn at. %	Mg at. %
1	41	56	3	--
2	50,5	43	1,8	4,4
3	54,8	32,3	2,2	10,6
4	77,5	18,8	0,6	3,1

Come si può notare dalla tabella riassuntiva della composizione degli strati di diffusione (Tabella 3.7), l'unico elemento in lega che riesce a migrare fino alla superficie del campione è lo zinco e proprio nello strato più esterno è presente in maggiore quantità.

A conferma del fatto che non vi è diffusione lungo i bordi grano del substrato, in Fig. 3.14 sono affiancate le micrografie del campione in corrispondenza del confine tra zona superficiale interessata da diffusione e substrato (a) e nel cuore del pezzo (b).

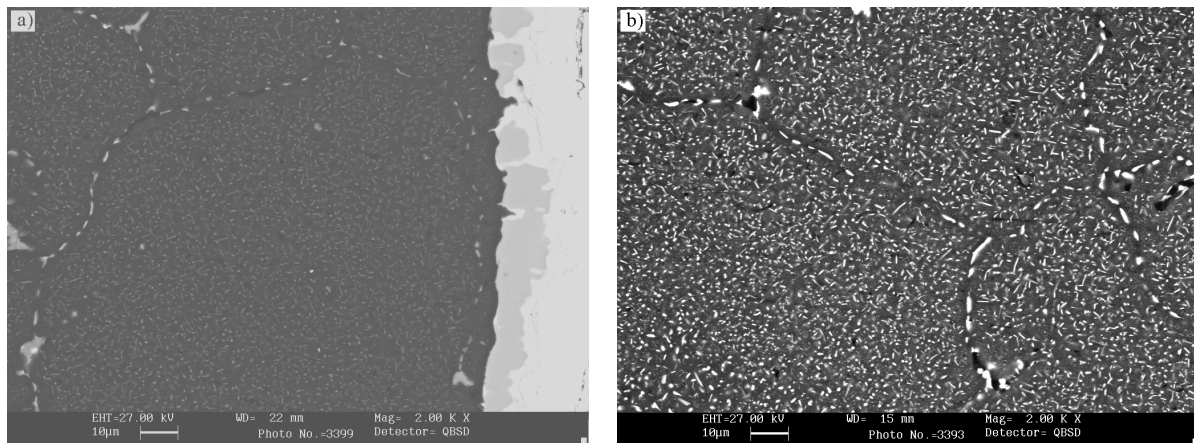


Figura 3.14: Micrografia SEM: (a) confine tra zona intermetallica e substrato; (b) cuore del pezzo

In entrambi i casi sono visibili precipitati a bordo grano di dimensione 6-7 μm e numerosissimi precipitati all'interno del grano di diametro inferiore al micron.

Si è poi proceduto aumentando il tempo di trattamento termico in forno. Il trattamento termico condotto a 470 °C per 16 h porta alla formazione di strati intermetallici di morfologia diversa da quella osservata nel campione trattato alla stessa temperatura ma per un tempo inferiore (8 ore). Come si può vedere in Fig. 3.15 la zona di diffusione è spessa 80 μm ed è caratterizzata dalla presenza di 4 zone compenetranti tra loro, a diversa composizione. Sul campione è stata effettuata sia l'analisi EDS puntuale sia profili di concentrazione per gli elementi di maggiore interesse (Fig. 3.15-b).

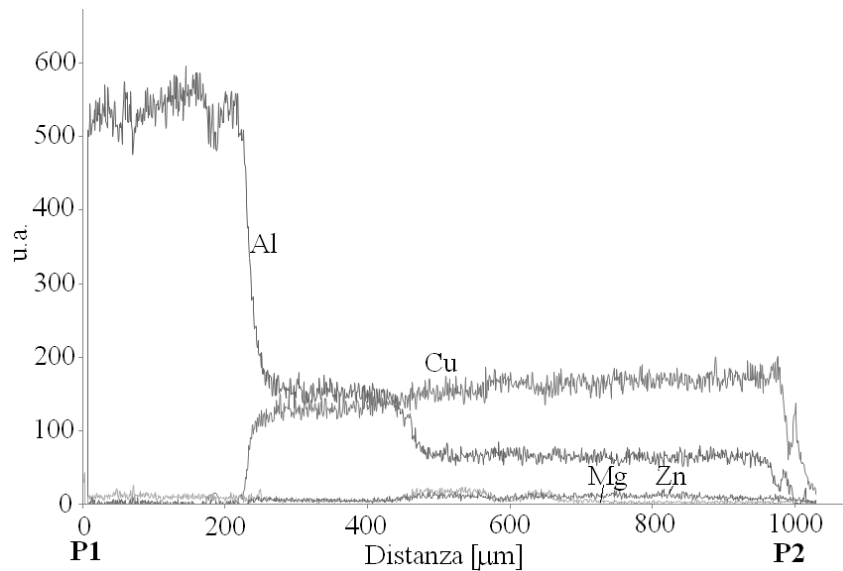
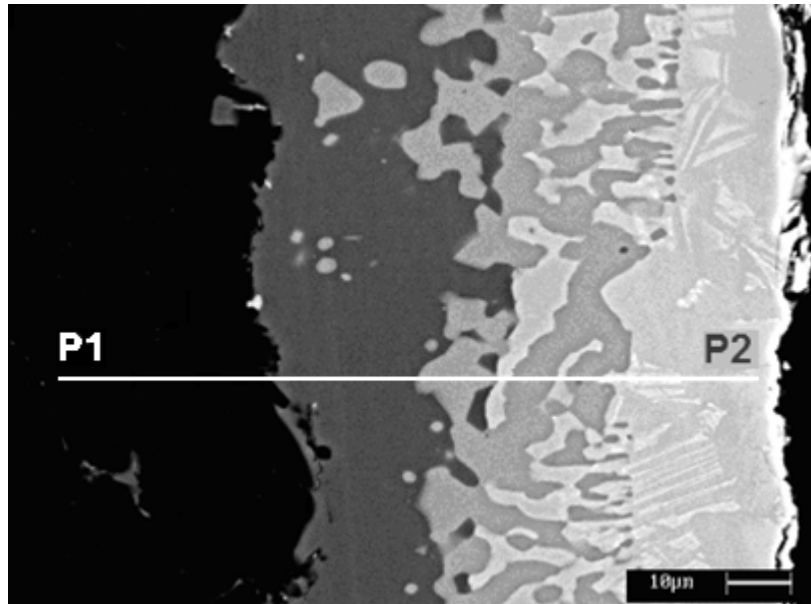


Figura 3.15: Immagine SEM-BSE del campione trattato 16 h a 470 °C.

Dall'analisi puntuale emerge che lo strato esterno ha la seguente composizione: 68 at.% Cu, 30 at.% Al ed è costituito prevalentemente dall'intermetallico Al_2Cu .

E' interessante notare che il profilo di concentrazione dell'alluminio presenta due gradini: il primo in corrispondenza del confine tra substrato e strato intermetallico, il secondo tra la zona intermetallica più interna e gli strati più superficiali. In corrispondenza del secondo gradino dell'alluminio aumenta la concentrazione del rame, ma anche quella di magnesio e zinco. Il profilo del rame va a zero non appena termina la zona intermetallica. La distribuzione degli alliganti non segue lo stesso andamento di Al; infatti, lo zinco è presente in maggiore quantità negli strati di diffusione più esterni rispetto all'interfaccia tra

strato di diffusione e substrato. La sua percentuale varia dal 2 al 4 at. %, mentre il magnesio è presente in maggiore quantità negli strati intermedi, dove arriva ad essercene l'8 at.%. Negli strati in cui vi è magnesio vi è anche zinco, ma non il contrario.

Dal momento che il rame depositato è diffuso completamente durante il trattamento di 16 ore, si è proceduto aumentando lo spessore di deposizione del rame e trattando il campione ancora una volta a 470 °C per 16 ore. Lo spessore di rame depositato in questo caso è di 100 μm .

Al termine del trattamento il rame non diffuso è dello spessore di circa 80 μm e lo strato interessato da diffusione è costituito da 3 strati, come si può vedere in Fig. 3.16.

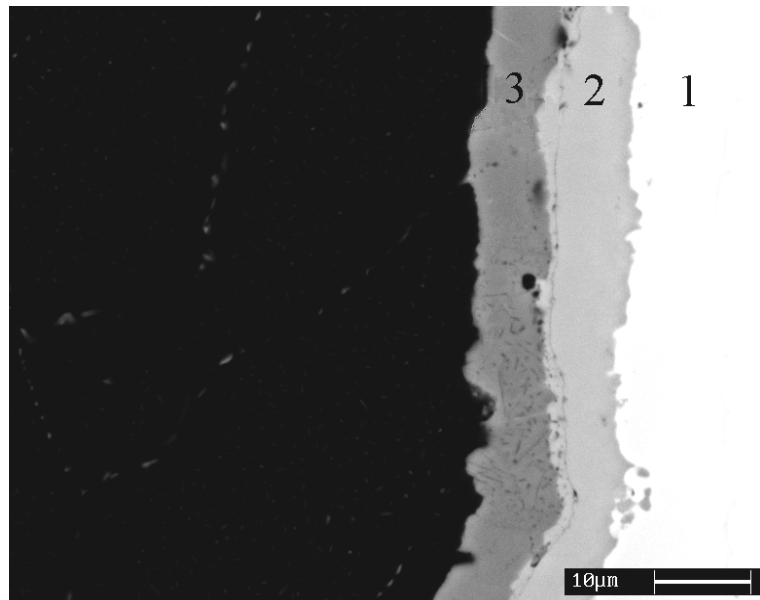


Figura 3.16: Immagine SEM-BSE degli strati intermetallici del campione trattato 16 h a 470 °C.

Il primo strato (1) contiene Al 35 at.%, Cu 60 at.% e Zn 5 at.% ed è spesso 8 μm ; il secondo strato (2) è formato da Al 43 at.%, Cu 38 at.%, Mg 15 at.% e Zn 4 at.% ed è spesso 6 μm ; il terzo strato (3) è costituito da 49 at.% sia di Al che di Cu con la restante percentuale data da Mg e Zn ed è spesso 6 μm . Si può quindi pensare che si siano formati i primi due strati di composti misti Cu-Al-Zn e CuMgAl_2 e il terzo strato di AlCu.

Anche in questo caso, così come già osservato nei campioni analizzati in precedenza, il fronte di diffusione è nettamente separato dal substrato.

Si è proseguito variando la temperatura di trattamento termico: sono stati effettuati dei trattamenti a 500 °C della durata di 4 h e di 16 h.

Come si può vedere nelle figure 3.17 a-b, il trattamento di 4 h porta alla formazione di uno strato superficiale compatto di circa 10 µm costituito da Al₂Cu e di ampie zone di composto AlCu. Si ha, inoltre, la formazione di un'area spessa circa 100 µm costituita dall'eutettico Al₂Cu-Al(Cu) nella matrice di Al(Cu). Secondo il diagramma di fase Al-Cu tale struttura si dovrebbe formare quando l'intermetallico Al₂Cu in matrice di Al raggiunge i 548 °C. In questo caso la matrice non è alluminio puro, bensì una lega contenenti percentuali di magnesio e zinco i quali portano ad un abbassamento della temperatura eutettica. Lo spessore delle lamelle dell'eutettico in media è circa 2-3 µm.

Inoltre, è interessante notare che, a differenza di quanto osservato nei campioni trattati a temperature inferiori, la zona adiacente agli strati intermetallici appare decisamente diversa rispetto al cuore del campione. Infatti, i precipitati lungo i bordi grano appaiono più numerosi ed ingrossati fino a 600 µm di profondità. Ciò è dovuto alla maggiore capacità di diffusione del rame legata soprattutto alla fusione della zona superficiale.

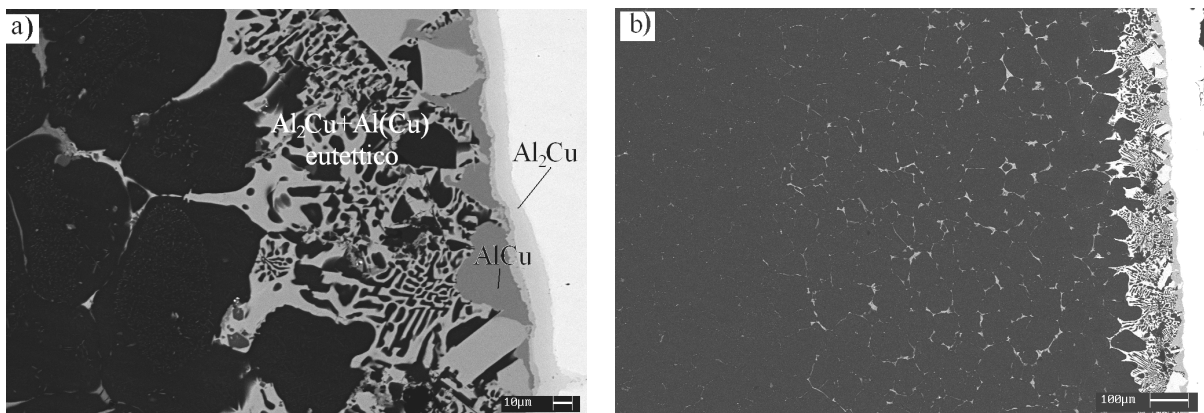


Figura 3.17: Immagini SEM-BSE: (a) ingrandimento zona superficiale; (b) substrato interessato da diffusione.

L'aumento del tempo di trattamento, da 4 a 16 ore, comporta un ispessimento dello strato intermetallico superficiale con la comparsa di un'ulteriore stratificazione. Le micrografie a diversi ingrandimenti della sezione del campione in esame sono riportate in Fig. 3.18. Lo strato più esterno (1), spesso 25 µm, è costituito da Al 25 at.%, Cu 72 at.% e Zn 3 at.%, lo strato 2, spesso 3 µm, ha Al 46 at.%, Cu 51 at.%, Mg 2 at.% e Zn 1,4 at.%, lo strato 3, di 5 µm, contiene Al 51 at.%, Cu 48 at.%, Zn 1 at.% ed, infine, lo strato 4, di spessore variabile

tra i 10 e i 30 μm , ha Al 68 at.%, Cu 28 at.%, Zn 1 at.% e Mg 2 at.%. I composti che si formano sono quindi Al_2Cu , AlCu con zinco e magnesio.

Adiacente agli strati appena descritti vi è una zona di composizione eutettica Al_2Cu - $\text{Al}(\text{Cu})$. In Fig. 3.18 b all'interno dell'eutettico si possono distinguere due strutture diverse: vi è il cosiddetto eutettico anomalo (indicato con la lettera A) e l'eutettico lamellare (indicato con la lettera L). Il primo è il risultato di nucleazione ed accrescimento separati per le due fasi eutettiche, mentre nel secondo si ha la crescita simultanea delle due fasi. La

distanza interlamellare può essere approssimata con l'equazione $\lambda = \sqrt{\frac{K}{V}}$ dove V è la

velocità di crescita dell'eutettico e K la costante di solidificazione legata ad uno specifico sistema. Poiché la fine struttura lamellare ha un'energia d'interfaccia relativamente alta, per ridurre tale energia viene favorita la formazione della struttura anomala più grossolana e termodinamicamente più stabile. Nel raffreddamento dalla temperatura superiore all'eutettico, la prima fase a solidificare è $\text{Al}(\text{Cu})$ dendritica, la quale rilascia calore alla zona fusa interdendritica. La rimanente parte fusa solidifica ad una velocità minore. In tal modo le velocità di nucleazione ed accrescimento delle due fasi risultano diverse, perciò si ha una maggiore distanza interlamellare (λ) così da dar luogo alla struttura detta anomala [25].

Il campione che è stato trattato per un tempo maggiore esibisce una quantità elevata di zone a struttura anomala, mentre nel campione trattato per 4 ore queste zone sono quasi assenti.

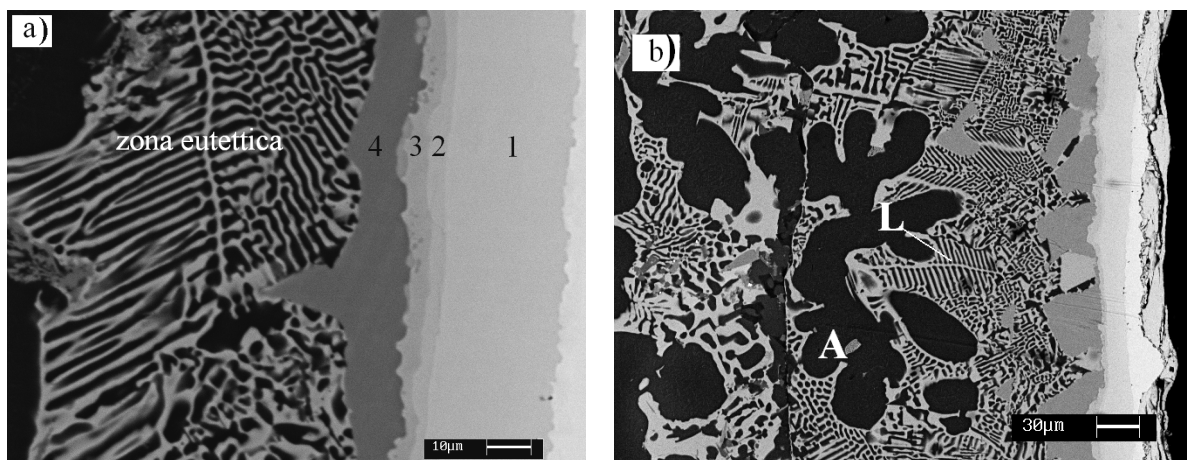


Figura 3.18: Immagine Sem (a) della zona superficiale; (b) dell'eutettico.

Il trattamento termico condotto a 530 °C per 12 h porta alla formazione di una struttura diversa da quelle analizzate nei precedenti campioni (Fig. 3.19). In questo campione non vi sono più gli strati intermetallici e il rame diffonde nel substrato lungo i bordi grano fino ad una profondità di 500 µm, formando una struttura eutettica mista. Dall'ingrandimento in Fig. 3.19 b si nota che, anche in questo caso, è presente sia la struttura eutettica di tipo lamellare, con lamelle dello spessore di 1-2 µm, sia la struttura anomala in cui vi sono ampie distanze interlamellari.

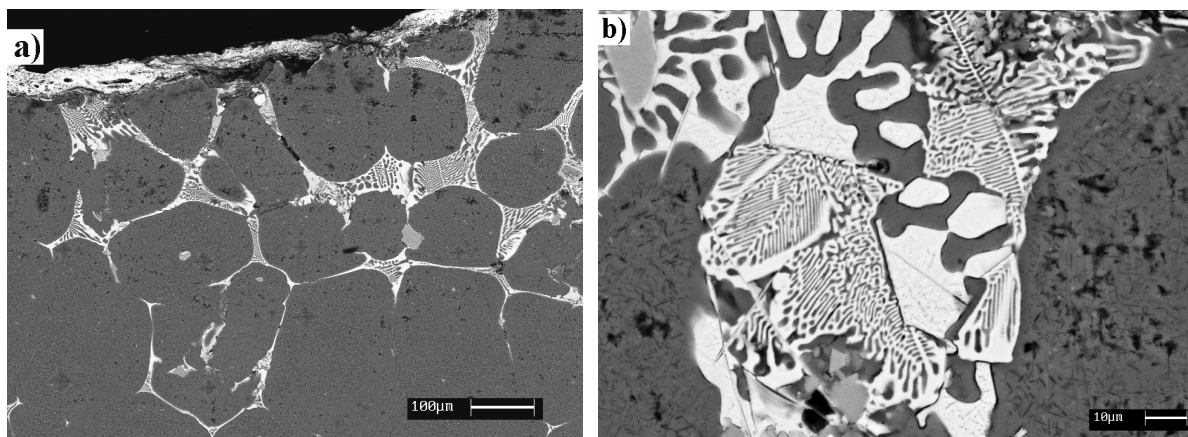


Figura 3.19: Immagine SEM campione trattato 12 h a 530 °C (a); (b) ingrandimento della zona eutettica.

Dal momento che le leghe di alluminio solitamente vengono messe in uso allo stato invecchiato, si è proceduto con i trattamenti convenzionali sul campione trattato in forno a 470 °C per 16 ore. E' stata osservata l'evoluzione microstrutturale del campione al termine di ogni trattamento. Come è già stato esposto in precedenza, al termine del trattamento diffusivo il campione presenta uno strato di rame non diffuso e tre strati intermetallici di spessore globale 25 µm, ben delimitati rispetto al substrato, il quale risulta non interessato da diffusione (Fig. 3.20 a).

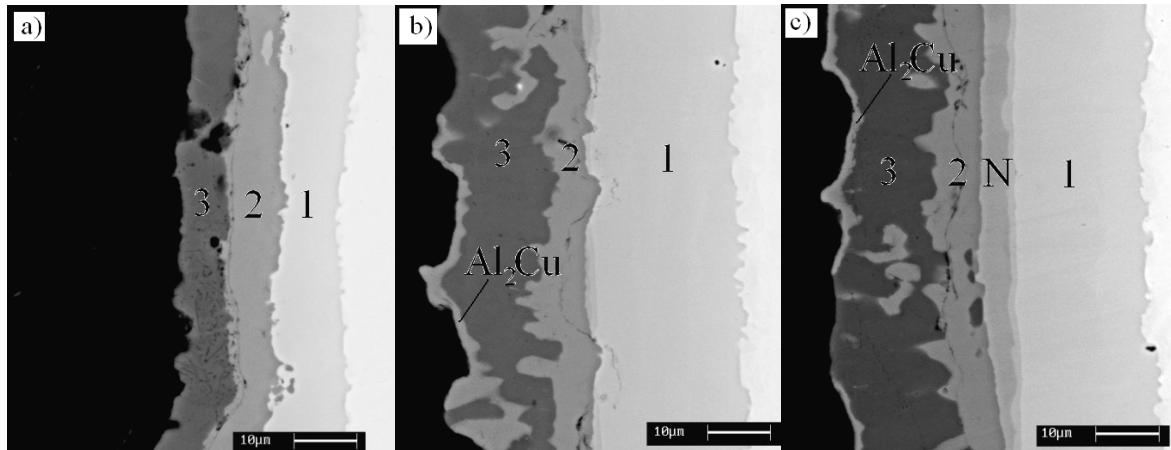


Figura 3.20: Immagini SEM (a) campione sottoposto a trattamento diffusivo; (b) campione diffusione + solubilizzazione e tempra; (c) campione invecchiato.

Il campione trattato, solubilizzato a 465 °C per 90 minuti e temprato in acqua mostra un aumento di spessore dei composti intermetallici. Infatti, come si può osservare in figura 20 b, si ha un aumento dello spessore in particolare dello strato 1 e 3 e la formazione di un'ulteriore zona all'interfaccia intermetallici-substrato. La composizione di questa fascia di spessore 2-3 µm richiama il composto Al_2Cu .

L'ulteriore trattamento di invecchiamento condotto a 120 °C per 24 h non modifica lo spessore complessivo della zona intermetallica, ma si ha un riarrangiamento degli elementi che induce la formazione di un ulteriore strato (Fig. 3.20 c).

Nella Tabella 3.8 sono esposte le percentuali atomiche degli elementi presenti negli strati (1-3) indicati in Fig. 3.20. Nel campione invecchiato è stato indicato con "N" lo strato in più rispetto agli altri campioni.

Tabella 3.8: composizione degli strati intermetallici dei campioni in Fig. 3.20.

Strato	a				b				c			
	Al at. %	Cu at. %	Zn at. %	Mg at. %	Al at. %	Cu at. %	Zn at. %	Mg at. %	Al at. %	Cu at. %	Zn at. %	Mg at. %
1	35	60	5	-	40	57	3	-	40	57,5	2,5	-
N									51	47	2	-
2	43	38	4	15	46	35	3	15	44	38	2,5	15
3	69	28	<1	2	69	28	<1	2,5	68	29	<1	2

Gli strati 1-3 presentano la stessa composizione in tutti i campioni; lo strato N del campione invecchiato è ancora una volta un composto di tipo AlCu, probabilmente con una struttura diversa rispetto al composto del primo strato.

3.5.2. Microdurezze

Per quanto riguarda la durezza, in Fig. 3.21 sono riassunti i profili più significativi effettuati sulle sezioni dei campioni studiati.

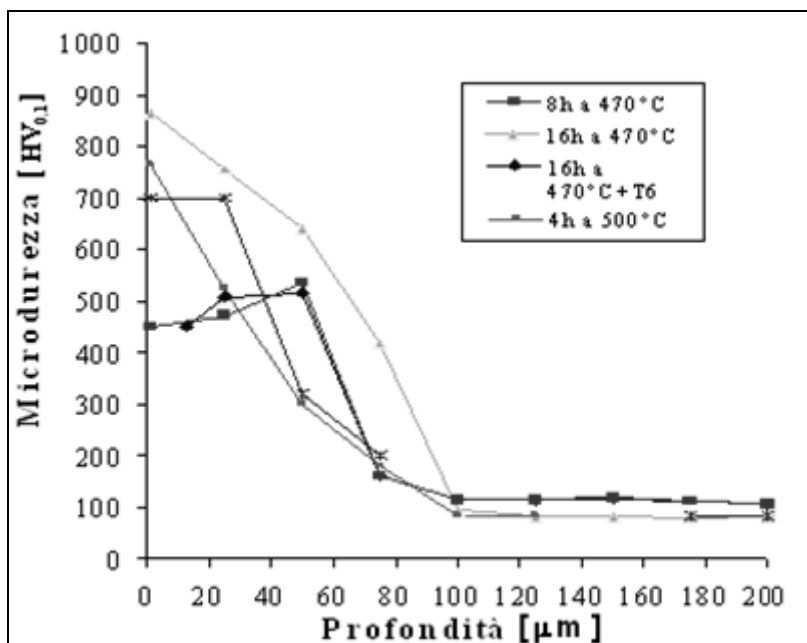


Figura 3.21: Profili di microdurezza dei campioni di lega 7075 dopo i diversi trattamenti termici.

La durezza superficiale dei campioni trattati a 470 °C assume valori molto elevati con un massimo di 850 HV_{0,1} per il trattamento più lungo. L'aumento della quantità di rame depositato aumenta il picco di durezza superficiale, così come l'innalzamento del tempo di permanenza del pezzo a 470 °C incrementa la profondità di indurimento in quanto aumenta lo spessore degli intermetallici. Valori di durezza così elevati sono dovuti alla presenza di composti intermetallici duri ad alto contenuto di rame, quali Al₂Cu, AlCu (caratterizzati da durezza tra 400 e 600 HV_{0,1}). Tuttavia, vista la presenza non trascurabile dello zinco in superficie e i valori di durezza ivi raggiunti (oltre 800 HV_{0,1}), è lecito ipotizzare il contributo di altri composti intermetallici misti. Dal profilo di microdurezza emerge che la durezza viene innalzata solo nella zona superficiale interessata da diffusione in cui si

formano composti intermetallici e presenta un brusco scalino nel passaggio al substrato. Ciò conferma quanto già detto nello studio microstrutturale: il substrato non è interessato dalla diffusione del rame.

Il trattamento condotto a 500 °C permette di avere una durezza superficiale di 780 HV_{0,1}, come è lecito aspettarsi dal momento che si forma uno strato compatto di Al₂Cu dello spessore di 10 µm. Nella zona eutettica si mantiene una durezza di 300-500 HV_{0,1}. In questa zona del campione la durezza è dipende dalla frazione di volume relativo di fase eutettica e dendritica. I valori maggiori, inoltre, si ottengono dove lo spazio interlamellare è minore.

L'invecchiamento artificiale porta ad una diminuzione della durezza superficiale la quale si stabilizza nei primi 50 µm su valori poco superiori ai 500 HV_{0,1}, per poi decrescere rapidamente raggiungendo i valori usuali alla profondità di 100 µm.

3.6. Conclusioni lega EN AW 7075

Nel caso della lega 7075 il trattamento termico condotto a 470 °C induce la formazione di una zona di diffusione pluristratificata, dello spessore totale di 30 µm, costituita da 4 strati in cui le fasi presenti sono Al₂Cu (θ), intermetallici misti Al-Cu-Zn e CuMgAl₂. Aumentando il tempo di permanenza del campione a 495 °C si ha un aumento dello spessore degli strati intermetallici, i quali presentano la stessa composizione degli strati ottenuti per il trattamento più breve. Si può quindi pensare che si siano formati i primi due strati di composti misti Cu-Al-Zn e CuMgAl₂ e il terzo strato di AlCu. Si ottiene, invece, un multilayer più sottile (circa 20 µm) quando lo strato di rame depositato è maggiore. In questo caso la divisione in strati è netta. Per tutti i campioni trattati a 470 °C si osserva che non vi è diffusione di rame lungo i bordi grano.

L'innalzamento della temperatura a 500 °C induce la formazione di due strati esterni di Al₂Cu (θ) e AlCu, come per il trattamento precedente, e di una zona spessa 100 µm di eutettico Al₂Cu-Al(Cu) nella matrice Al(Cu). L'abbassamento della temperatura dell'eutettico (548 °C per l'alluminio puro) è dovuta alla presenza degli elementi in lega. Lo spessore delle lamelle dell'eutettico in media è circa 2-3 µm. Nel substrato i precipitati

lungo i bordi grano appaiono più numerosi ed ingrossati fino a 600 μm di profondità. La formazione di fase liquida aumenta la capacità del rame di diffondere nella lega.

L'aumento del tempo di trattamento, da 4 a 16 ore, comporta un ispessimento dello strato intermetallico superficiale con la comparsa di un'ulteriore stratificazione. All'interno dell'eutettico si possono distinguere due strutture diverse: vi è il cosiddetto eutettico anomalo e l'eutettico lamellare.

Il trattamento termico condotto a 530 $^{\circ}\text{C}$ per 12 h porta alla formazione di una struttura diversa da quelle analizzate nei precedenti campioni in cui non vi sono più gli strati intermetallici e il rame diffonde nel substrato lungo i bordi grano fino ad una profondità di 500 μm , formando una struttura eutettica mista.

Il trattamento di solubilizzazione e tempra eseguito su campioni già trattati in forno comporta un aumento dello spessore dello strato intermetallico, il quale rimane invariato al termine dell'ulteriore trattamento di invecchiamento.

I campioni di alluminio così rivestiti e trattati raggiungono una durezza superficiale di 850 $\text{HV}_{0,1}$ dovuti alla presenza di composti intermetallici misti Al-Cu-Zn. La durezza cade ai valori del substrato non appena termina lo strato intermetallico.

Nei campioni trattati a temperature maggiori a 500 $^{\circ}\text{C}$ la zona eutettica mantiene una durezza media di 400 $\text{HV}_{0,1}$. In questa zona del campione la durezza dipende dalla frazione di volume relativo di fase eutettica e dendritica. I valori maggiori, inoltre, si ottengono dove lo spazio interlamellare è minore.

In seguito ad invecchiamento artificiale la durezza superficiale si stabilizza nei primi 50 μm su valori poco superiori ai 500 $\text{HV}_{0,1}$, per poi decrescere rapidamente raggiungendo i valori usuali alla profondità di 100 μm .

Bibliografia

- [1] E. Lugscheider, G. Kramer, C. Barimani, H. Zimmermann, *PVD coatings on aluminium substrates*, Surface & Coatings Technology 74 (1995) 497-502.
- [2] M.H. Staia, Y.Y. Santana, Z. del V. Marcano, *Dry sliding wear of TiN_x PVD coating on 7075-T6 aluminium alloy*, Surface Engineering 20 (2004) 128-134.
- [3] K.T. Rie, A. Gebauer, J. Whole, *Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance*, Surface & Coatings Technology 86-87 (1996) 498-506.
- [4] L. Dubourg, H. Pelletier, D. Vaissiere, F. Hlawka, A. Cornet, *Mechanical characterisation of laser surface alloyed aluminium-copper systems*, Wear 253 (2002) 1077-1085.
- [5] L. Dubourg, F. Hlawka, A. Cornet, *Study of aluminium-copper-iron alloys: application for laser cladding*, Surface & Coatings Technology 151-152 (2002) 329-332.
- [6] K. Brunelli, M. Dabalà, C. Martini, *Surface hardening of Al 7075 alloy by diffusion treatments of electrolytic Ni coatings*, La metallurgia italiana 7-8 (2006) 37-40.
- [7] I. Apachitei, J. Duszczuk, *Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance*, Surface & Coatings Technology 132 (2000) 89-98.
- [8] J. Alexis, D. Adrian, T. Masri, J.A. Petit, *Adherence of electrodeposited Zn-Ni coatings on EN AW2024 T3 aluminium alloy*, Surface Engineering 20-2 (2004) 121-127.
- [9] D. Vojtech, M. Novak, M. Zelinkova, A. Michalcova, T. Fabian, *Structural evolution of electroless Ni-P coating on Al-12 wt.% Si alloy during heat treatment at high temperatures*, Applied Surface Science 255 (2009) 3745-3751.
- [10] A. Almeida, M. Anjos, R. Vilar, R. Li, M.G.S. Ferreira, W.M. Steen, K.G. Watkins, *Laser alloying of aluminium alloys with chromium*, Surface & Coatings Technology 70 (1995) 221-229.
- [11] Y.Y. Qui, A. Almeida, R. Vilar, *Microstructure of Al-4.3(at.%)Cr alloy produced by laser surface alloying*, Scripta Metallurgica and Materialia, 33-6 (1995) 863-870.
- [12] W.J. Tomlinson, A.S. Bransden, *Sliding wear of laser alloyed coatings on Al-12% Si*, Journal of Materials Science Letters 13 (1994) 1086-1088.
- [13] Y.Y. Qui, A. Almeida, R. Vilar, *Structure characterization of laser-processed of Al-Mo alloy*, Journal of Materials Science 33 (1998) 2639-2651.

- [14] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J.O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, *Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6*, Surface & Coatings Technology 176 (2004) 349-356.
- [15] L. Lasa, J.M. Rodriguez-Ibabe, *Characterization of the dissolution of the Al₂Cu phase in two Al-Si-Cu-Mg casting alloys using calorimetry*, Materials Characterization 48 (2002) 371-378.
- [16] I.N. Khan, M.J. Starink, J.L. Yan, *A model for precipitation kinetics and strengthening in Al-Cu-Mg alloys*, Materials Science and Engineering A 472 (2008) 66-74.
- [17] S.C. Wang, M.J. Starink, *Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys*, Acta Materialia 55 (2007) 933-941.
- [18] T.J. Bastow, S. Celotto, *Structure evolution in dilute Al(Cu) alloys observed by Cu NMR*, Acta Materialia 51 (2003) 4621-4630.
- [19] S.W. Kim, D.Y. Kim, W.G. Kim, K.D. Woo, *The study on characteristics of heat treatment on the direct squeeze cast 7075 wrought Al alloy*, Materials Science & Engineering A304-306 (2001) 721-726.
- [20] S.C. Wang, M.J. Starink, N. Gao, *Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited*, Scripta Materialia 54 (2006) 287-291.
- [21] I.J. Polmear, *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, Arnold, London, 1995.
- [22] E. Bertorelle, *Trattato di galvanotecnica*, Hoepli, Milano, 1974.
- [23] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Co.Inc., New York, 1958.
- [24] Y. Funamizu, K. Watanabe, *Interdiffusion in the Al-Cu System*, Trans JIM 12 (1970) 147-152.
- [25] M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, Dickon H.L. Ng, *Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering*, Materials Science & Engineering A 380 (2004) 384-393.

CAPITOLO QUATTRO

Resistenza a corrosione di magneti NdFeB rivestiti con un triplice coating

In questo lavoro è stata studiato il comportamento a corrosione di magneti di NdFeB rivestiti elettroliticamente con un triplice strato protettivo, costituito da nichel-rame-nichel. La resistenza a corrosione è stata testata mediante prove in flusso, prove di impedenza e polarizzazione. Le soluzioni scelte per testare la resistenza del rivestimento dei magneti contengono cloruri e solfuri. Le prove sono state condotte sia a temperatura ambiente che a 90 °C.

La morfologia del rivestimento e del substrato e la composizione dei prodotti di corrosione sono stata osservate mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione, equipaggiata con sonda EDS. Le proprietà magnetiche sono state monitorate nel corso delle prove mediante misure di flusso magnetico.

4.1. Introduzione

I magneti di NdFeB sinterizzati hanno eccellenti caratteristiche magnetiche, quali alta rimanenza (11 kG), alta coercività (13 kOe) ed elevata energia prodotta ($>350 \text{ kJ/m}^3$) [1,2]. Tuttavia, la loro scarsa resistenza a corrosione, anche in ambienti comuni, causa una breve vita in esercizio [3-5]. La scarsa resistenza a corrosione è dovuta alla coesistenza di più fasi nella microstruttura. Questo tipo di magneti è, infatti, costituito dalla matrice di $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (detta fase φ), $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (fase η) e dalla fase n ricca in neodimio. L'elettronegatività relativa di queste fasi induce la formazione di coppie elettrochimiche tra le fasi $\eta+n$, le quali fungono da anodo, e la fase φ , che, invece, funge da catodo. I processi di corrosione iniziano nelle regioni intergranulari di fase φ , dove c'è una maggiore quantità di Nd e B. Queste fasi durante i processi corrosivi si espandono e causano una disintegrazione della superficie e, di conseguenza, i prodotti di corrosione e i grani di fase φ si staccano dal

magnete base [6]. La corrosione in ambiente acquoso è influenzata dall'esistenza del campo magnetico, tanto è vero che la velocità di corrosione varia a seconda della presenza o meno del campo magnetico. Prove potenzio dinamiche e di impedenza eseguite in soluzioni contenenti cloruri hanno dimostrato che i campioni non magnetizzati mostrano un elevato potenziale libero di corrosione e una velocità di corrosione più bassa rispetto ai campioni magnetizzati [7]. Ciò è dovuto al fatto che le molecole di O₂ sono paramagnetiche e, quindi, il trasporto di ossigeno è influenzato dalla presenza di un campo magnetico. In presenza di un campo magnetico il trasporto dell'ossigeno all'interfaccia magnete/elettrolita è facilitato e quindi il processo corrosivo avviene più velocemente.

Studi eseguiti su magneti di NdFeB in vari ambienti, tra cui ambienti acidi, sia umidi che secchi, o in assenza di azoto, hanno rilevato che i magneti mostrano una scarsa resistenza a corrosione in ambiente acido se non sono rivestiti con un film protettivo. Inoltre, il parametro che risulta essere determinante nelle prove di corrosione è l'umidità dell'ambiente in cui vengono effettuate più che la temperatura. Un elemento che inibisce la corrosione è la presenza di azoto nell'ambiente corrosivo, infatti, negli ambienti di vapore acqueo i magneti resistono di più che non in ambiente privato dell'azoto [8,9].

Per aumentare la resistenza a corrosione di questo materiale si è ricorso all'aggiunta di elementi in lega, quali Co e N [10] o polimeri [11], che permettono di ridurre l'effetto di coppia galvanica che si crea tra la matrice ferromagnetica e le fasi intergranulari ricche in neodimio [12-16].

Per proteggere la superficie si è ricorso a vari tipi di rivestimenti, quali Zn, Au, Ni, Ni/Cr. In questo lavoro è stato studiato il comportamento a corrosione di magneti sinterizzati di NdFeB rivestiti con un triplice strato costituito in ordine da nichel, rame e nichel. Si è proceduto mediante test in flusso e prove elettrochimiche, caratterizzando i campioni prima e dopo le prove sia dal punto di vista morfologico mediante microscopia ottica ed elettronica sia dal punto di vista magnetico. Le prove sono state condotte in ambienti contenenti cloruri e solfuri a temperature tra 0 °C e 90 °C.

4.2. Parte Sperimentale

I campioni di partenza sono magneti ottenuti per sinterizzazione della polvere di Nd-Fe-B e hanno la forma a corona circolare con spessore 5 mm, diametro esterno 14,5 mm e diametro interno 3,5 mm (Fig. 4.1). Tutti i campioni sono stati forniti rivestiti da uno strato interno di nichel, uno strato intermedio di rame ed, infine, uno strato esterno nuovamente di nichel [17]. I campioni studiati sono tutti magnetizzati.

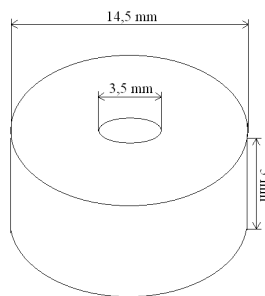


Figura 4.1: dimensione e forma dei campioni

4.2.1. Prove di corrosione

Le prove in flusso sono state condotte in una camera di volume 5 l, completamente isolata. L'impianto usato per queste prove è costituito da un gorgogliatore posto prima della camera al fine di umidificarla a saturazione, una piastra riscaldante posta sotto la camera, la camera di reazione in cui sono presenti le aperture di entrata ed uscita del gas e un'apertura per il posizionamento del termo-igrometro. All'interno della camera è possibile posizionare ad una distanza costante tra loro tre pezzi, la cui posizione viene annotata in modo da controllare se reagiscono diversamente a causa della diversa posizione rispetto all'entrata del flusso di gas. Il moto convettivo naturale impedisce possibili stratificazioni o brevi circoli del flusso che non permetterebbero di mantenere tutta la camera nelle stesse condizioni. Temperatura ed umidità sono monitorate mediante un termo-igrometro.

Alcuni campioni sono stati esposti per 96 h ad una atmosfera contenente cloruri alla temperatura di 90 °C. L'ambiente è stato mantenuto a saturazione di umidità. Altri campioni sono invece stati esposti ad una atmosfera contenente solfuri e mantenuti a 70 °C per 96 h. L'atmosfera clorurica è stata ottenuta scaldando una soluzione di 3,5 % NaCl e

1,4 % Na₂SO₄, mentre l'atmosfera solfurea è stata ottenuta scaldando a 70 °C una soluzione 3,7 % CH₃CSNH₂, la quale a 60-70 °C subisce idrolisi e libera acido solfidrico.

Le prove in flusso sono state eseguite sia su campioni integri sia su campioni sui quali è stato rimosso il triplice rivestimento mediante abrasione con una carta 320 grid. Durante l'esperimento è stato monitorato il peso dei campioni.

Per quanto riguarda i test elettrochimici, le curve di polarizzazione sono state ottenute mediante potenziostato AMEL 551, equipaggiato con un generatore AMEL 567. La velocità di scansione usata è pari a 0,5 mV/s, l'elettrodo al calomelano funge da elettrodo di riferimento e quello al platino da contro elettrodo. Le misure in Spettrometria Elettrochimica di Impedenza (EIS) sono state condotte con uno spettrometro Solatron Schlumberger 1255 FA accoppiato con un potenziostato EG&G 273 A al potenziale di libera corrosione nel range di frequenza tra 10⁵ e 10⁻² Hz.

Sia i test di polarizzazione anodica che quelli EIS sono stati condotti in soluzioni contenenti 3,5 % NaCl e 1,4 % Na₂SO₄ a tre diverse temperature (0 °C, 20 °C e 90 °C). Le prove potenzio dinamiche sono state condotte anche in ambiente saturo con H₂S. Per poter eseguire questi test i campioni sono stati inglobati in resina epossidica lasciando esposta una superficie del campione.

4.2.2. Caratterizzazione

I campioni di NdFeB sinterizzati e rivestiti con Ni-Cu-Ni, prima di essere sottoposti alle prove di corrosione, sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione accompagnata da microanalisi EDS.

Durante le prove in flusso è stato monitorato il peso dei campioni ogni 24 h.

Le misure magnetiche sono state eseguite sui campioni prima e al termine delle prove mediante un flussimetro MPS EF 5, con una resistenza di 37 Ω.

Al termine delle prove la morfologia dei campioni e i prodotti di corrosione sono stati analizzati mediante OM e Cambridge Stereoscan 440 SEM con microanalisi EDS.

4.3 Risultati e discussione dati

4.3.1 Microstruttura dei magneti e caratterizzazione superficiale

La Fig. 4.2-a mostra la microstruttura del magneti di partenza, osservati al SEM-BSE. La microstruttura è costituita da una matrice di $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ con ampie aree ricche in neodimio, dentro alle quali vi sono piccole quantità di boro. La rappresentazione schematica viene riportata in Fig. 4.2-b.

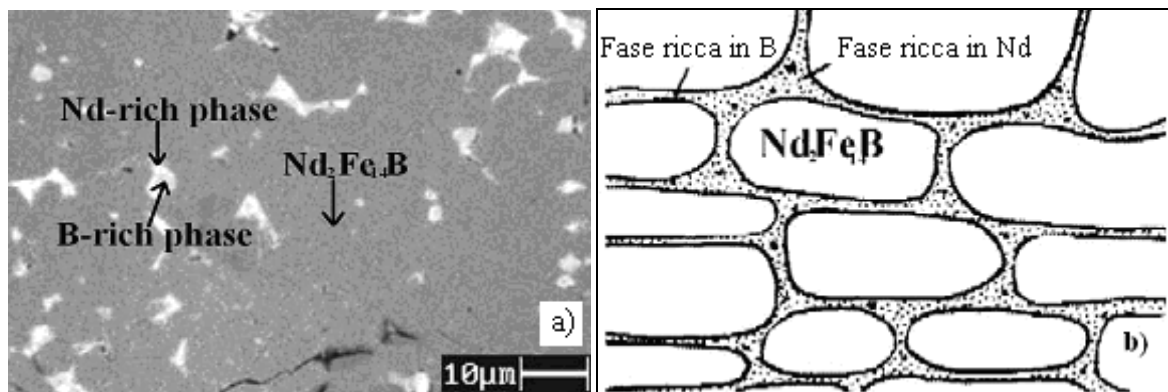


Figura 4.2 : Microstruttura dei campioni di NdFeB sinterizzati: (a) immagine SEM; (b) schema.

La sezione del campione integro è stata analizzata al SEM. La preparazione del campione da osservare al microscopio elettronico è stata resa difficile dall'elevato campo magnetico di questo materiale. Si è dovuto ricavare un campione di area non più grande di 4 mm^2 per non compromettere la funzionalità dello strumento di analisi stesso. Come si può vedere in Fig. 4.3, il rivestimento è costituito da un triplice strato costituito da uno strato esterno di nichel spesso $45\ \mu\text{m}$, uno strato intermedio di rame spesso $12\ \mu\text{m}$ e uno strato interno di nichel dello spessore di $12\ \mu\text{m}$. Le rotture visibili nel substrato a ridosso della superficie sono da attribuire unicamente alla preparazione del campione per l'osservare al microscopio elettronico.

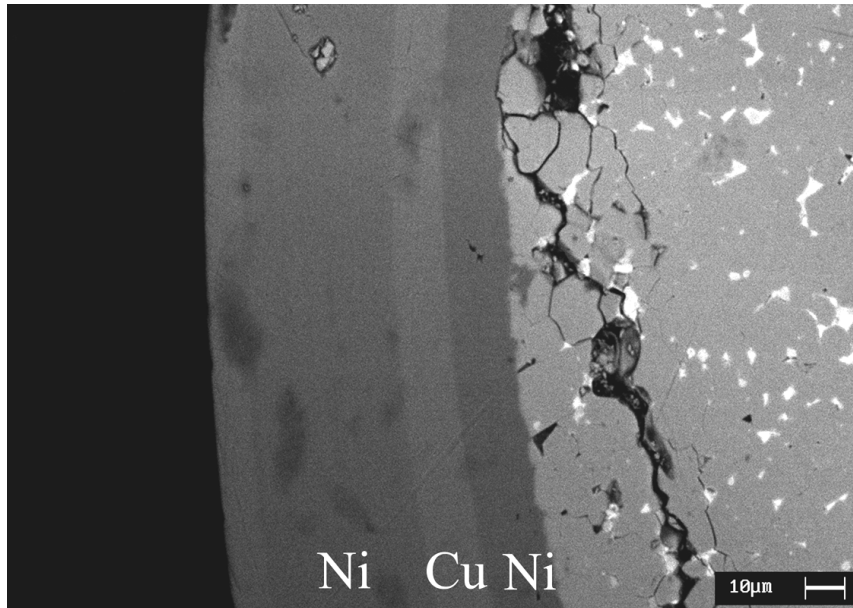


Figura 4.3: Immagine SEM-BSE del triplice rivestimento elettrolitico dei magneti in esame.

Il rivestimento appare uniforme e aderente lungo l'intera superficie. Vi è una differenza di spessore tra la zona esterna e il diametro interno dei campioni. Come si può vedere dalle micrografie in Fig. 4.4, la superficie esterna presenta un rivestimento totale di circa 70 μm (Fig. 4.4-a), mentre quella interna ha uno spessore medio di circa 40 μm (Fig. 4.4-b). Ciò è dovuto alla modalità elettrolitica di rivestimento che risente della geometria del pezzo.

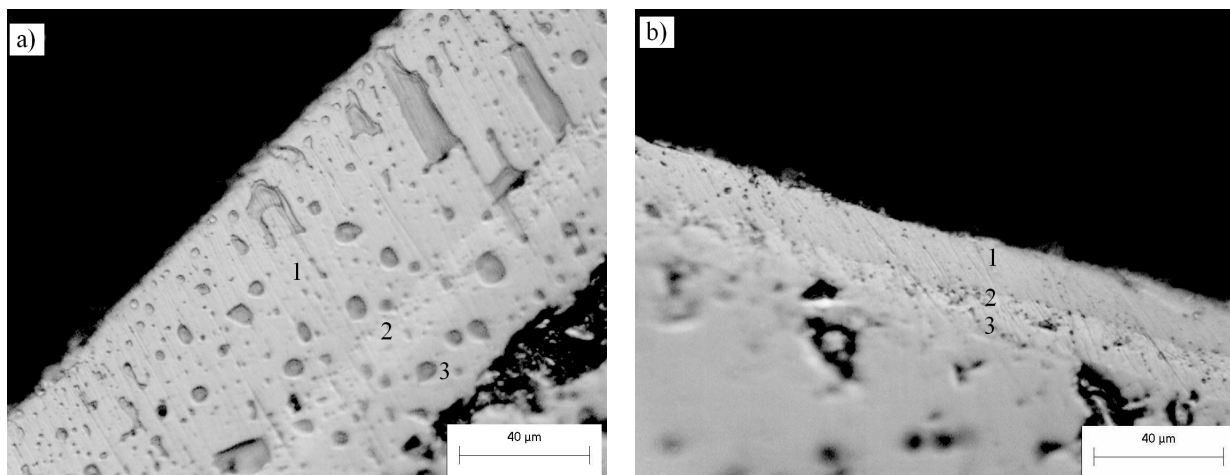


Figura 4.4: Immagine OM del rivestimento: superficie esterna (a); superficie interna (b).

4.3.2 Prove in flusso

Al fine di testare la resistenza a corrosione dei rivestimenti sono state effettuate una serie di prove in flusso della durata di 96 h ad alta temperatura ed umidità, in diverse condizioni atmosferiche, su campioni integri e graffiati.

La permanenza dei campioni integri a 90 °C per 96 h in atmosfera clorurica non ha comportato alterazione della superficie dei magneti. Il rivestimento mostra un'ottima resistenza a corrosione, in quanto rimane inalterato e ben aderente al substrato (Fig. 4.5).

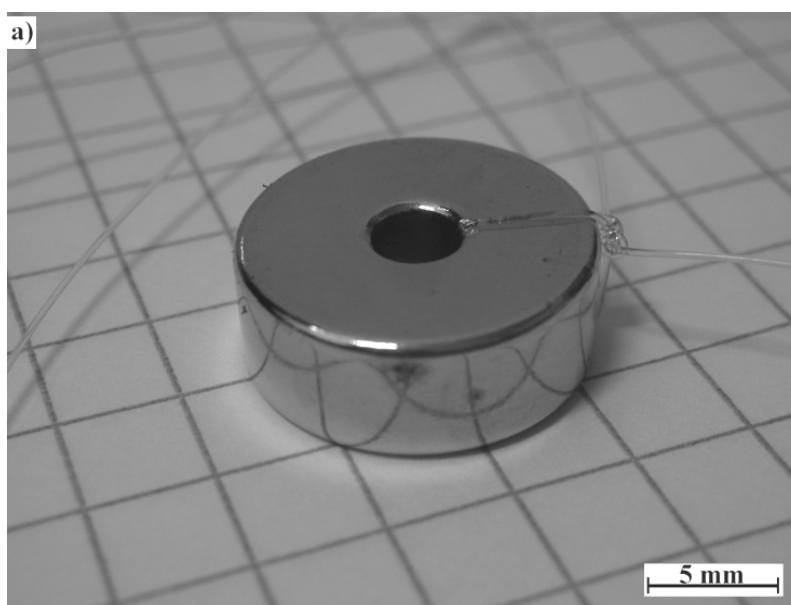


Figura 4.5: Immagine del campione integro sottoposto ad atmosfera contenente ioni Cl⁻ a 90 °C.

La variazione di peso dei pezzi tra prima e dopo le prove in flusso è di 0,14 %, una variazione che rientra nell'errore sperimentale e che, quindi, ci permette di affermare che i pezzi non hanno subito variazioni. In Tabella 4.1 sono riportati i pesi di alcuni dei campioni testati; come si può notare la variazione è sia in perdita che in aumento di peso, indice che non vi è un trend comune a tutti i campioni.

Tabella 4.1: Misure di peso di alcuni campioni sottoposti ad atmosfera contenente ioni Cl⁻ a 90 °C.

Campione	Peso iniziale [g]	Peso dopo test [g]
1	6,5315	6,5355
2	6,5306	6,4955
3	6,5056	6,5087

Il comportamento dei campioni ai quali è stato rimosso in un punto il rivestimento elettrolitico è diverso. La superficie dei campioni graffiati, a differenza di quella dei campioni integri, appare corrosa (Fig. 4.6). Pertanto, non appena parte del rivestimento viene rimosso dal magnete, i campioni di NdFeB presentano una scarsa resistenza a corrosione in ambienti umidi ad alto contenuto di cloruri. I prodotti di corrosione che si sono formati sulla superficie sono stati analizzati con la microsonda EDS dalla quale è emerso che si tratta di ossidi di ferro e rame.

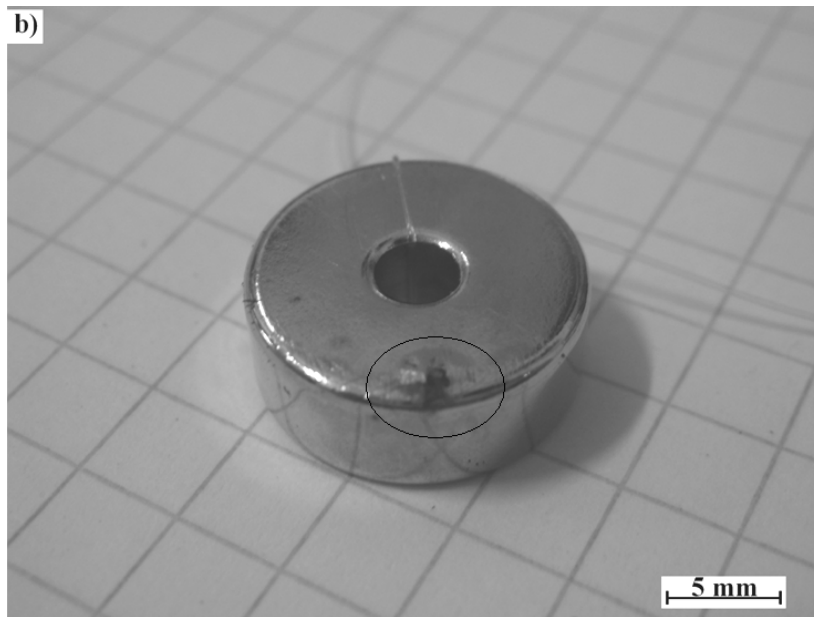


Figura 4.6: Immagine del campione graffiato sottoposto ad atmosfera contenente ioni Cl^- a $90^\circ C$.

I test in flusso sono stati condotti anche in atmosfera con ioni S^{2-} a $70^\circ C$. In questo caso già all'osservazione visiva appare evidente la formazione di prodotti di corrosione sulla superficie sia dei campioni graffiati che di quelli integri, come si può vedere in Fig. 4.7 a-b.

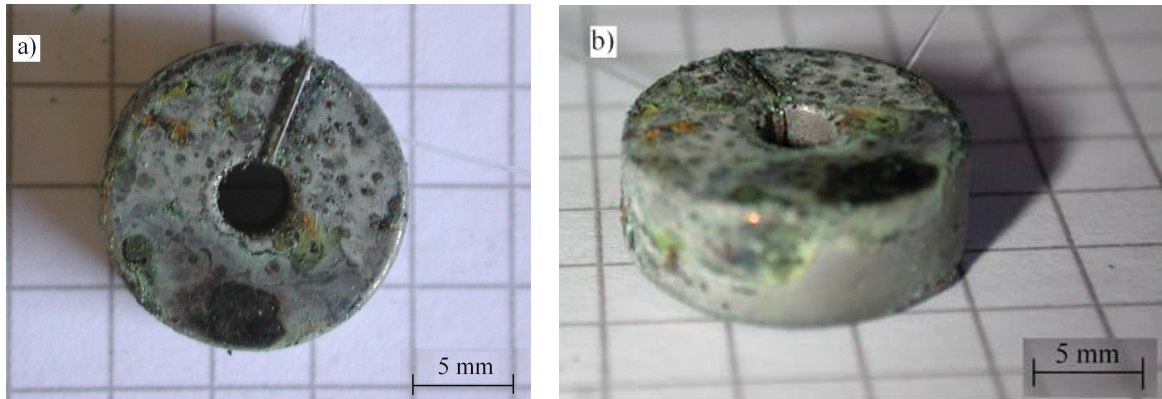


Figura 4.7: Campioni sottoposti al flusso sulfureo a 70 °C: (a) campione con rivestimento integro; (b) campione graffiato.

Dall'analisi EDS è emerso che sulla superficie dei campioni integri vi è un'elevata quantità di ossigeno, zolfo e nichel, mentre in minore quantità sono presenti ferro e rame. Si sono dunque formati ossidi e solfuri di ferro e rame. L'ambiente ricco di S^{2-} rimuove velocemente il rivestimento più esterno di nichel e, in alcune zone, rimuove l'intero triplice strato, lasciando scoperto il substrato che è ancora più facilmente corrodibile. Nelle zone in cui viene rimosso solo lo strato esterno di nichel, il rame interagisce e va a formare solfuri ed ossidi di rame; dove, invece, viene rimosso l'intero rivestimento si formano come prodotti di corrosione gli ossidi del ferro presente nel campione sinterizzato. In Fig. 4.8 vengono riportati gli spettri effettuati sui prodotti di corrosione del campione con rivestimento iniziale integro (a) e del campione con rivestimento graffiato (b).

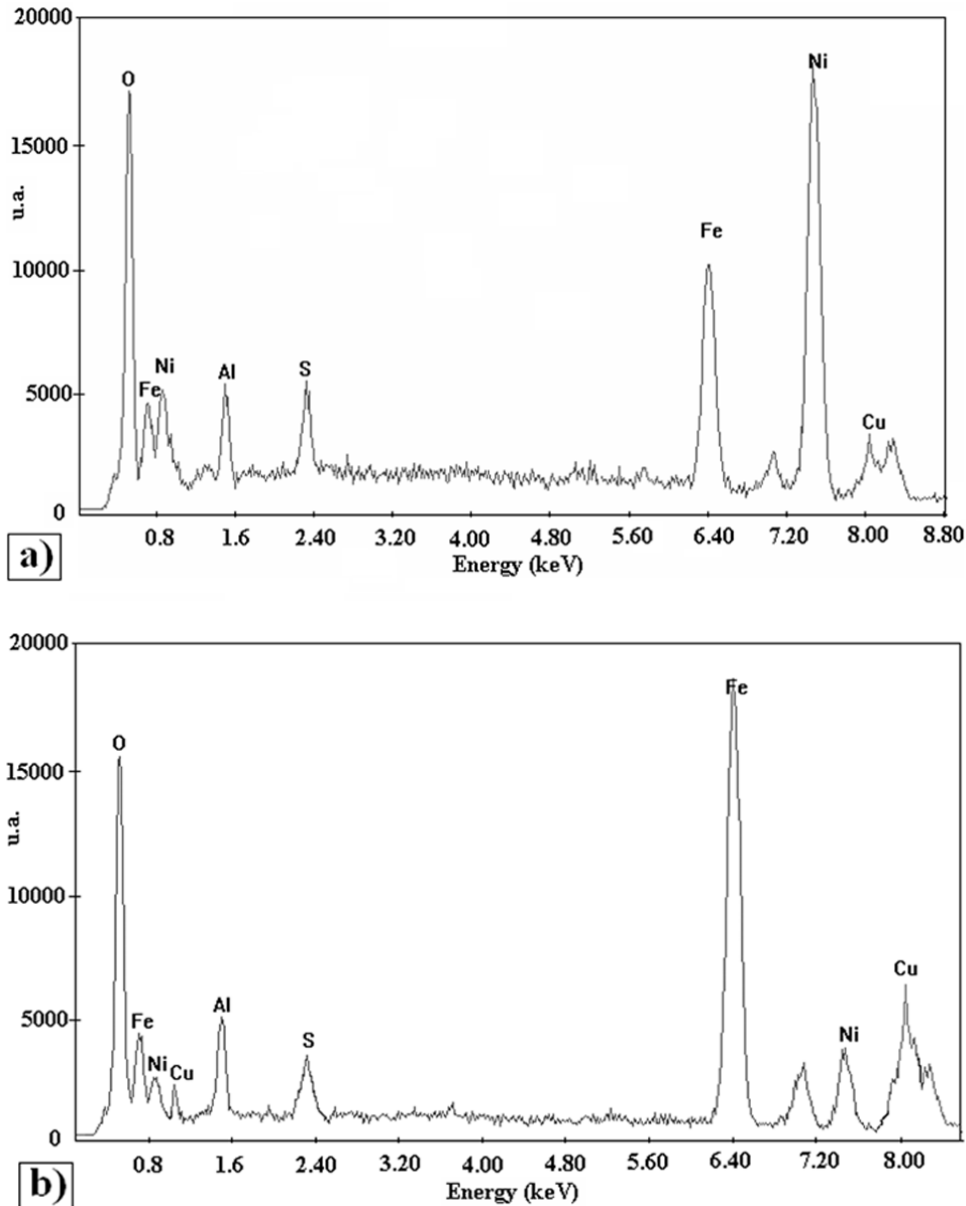


Figura 4.8: Spettro EDS dei prodotti di corrosione del campione con rivestimento iniziale integro (a), con rivestimento iniziale graffiato (b).

Il picco dell'alluminio presente negli spettri è da attribuire unicamente al porta campione sul quale sono stati messi i prodotti di corrosione prelevati dal campione.

Ancora più evidente è la corrosione sul campione graffiato. I prodotti di corrosione sono presenti in maggiore quantità nella zona già priva di rivestimento e, anche in questo caso, si tratta di ossidi e solfuri di ferro e rame.

E' evidente che i campioni di NdFeB rivestiti elettroliticamente presentano una minore resistenza alla corrosione in ambiente solfureo rispetto che in ambiente clorurico.

Per quanto riguarda le proprietà magnetiche dei campioni, in Tabella 4.2 sono riportati alcuni dei valori di induzione magnetica misurati prima e dopo le prove appena descritte, sia in ambiente clorurico che solfureo. Come si può notare dai valori di induzione magnetica, espressi in mT, tra prima e dopo le prove si ha una diminuzione media di 1,4 %.

Tabella 4.2: Valori di induzione magnetica misurati prima e dopo le prove in flusso.

Campione	B iniziale [mT]	B finale [mT]
1	1050	1027
2	1051	1043
3	1053	1036
4	1040	1027
5	1053	1036
6	1050	1039

4.3.3. Comportamento elettrochimico

In primo luogo sono state condotte prove potenziodinamiche su campioni di magneti NdFeB non rivestiti in soluzione acquosa contenente 3,5 % NaCl e 1,4 % Na₂SO₄. Dalla curva di polarizzazione anodica riportata in Fig. 4.9 si ricava che il potenziale di libera corrosione è -750 mV e la corrente di libera corrosione è pari a 3×10^{-6} A/cm².

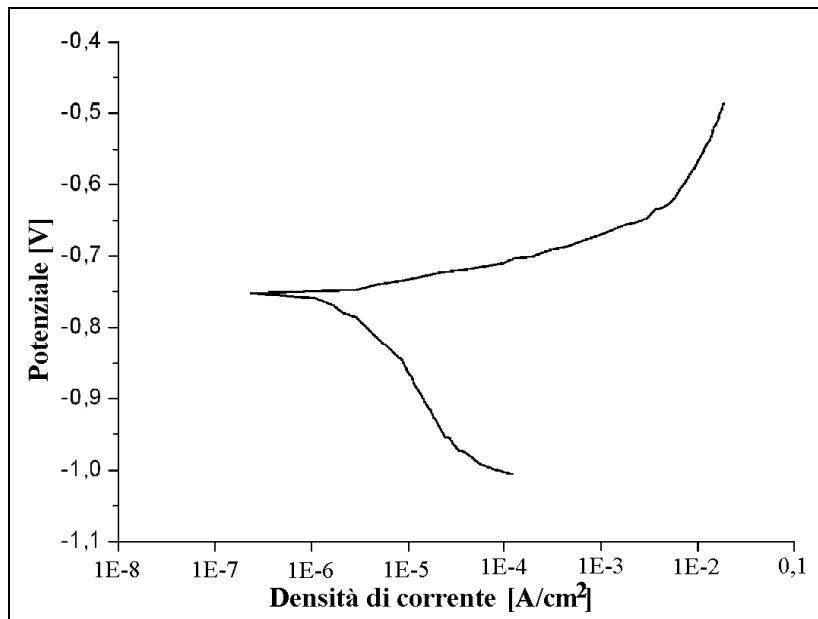


Figura 4.9: Curva di polarizzazione anodica ottenuta su un campione di NdFeB non rivestito.

I campioni di NdFeB rivestiti con il triplice strato Ni-Cu-Ni sono stati testati inizialmente a temperatura ambiente su entrambe le facce del campione (lato A e B). Le curve di polarizzazione anodica che si ottengono sui due lati sono diverse (Fig. 4.10).

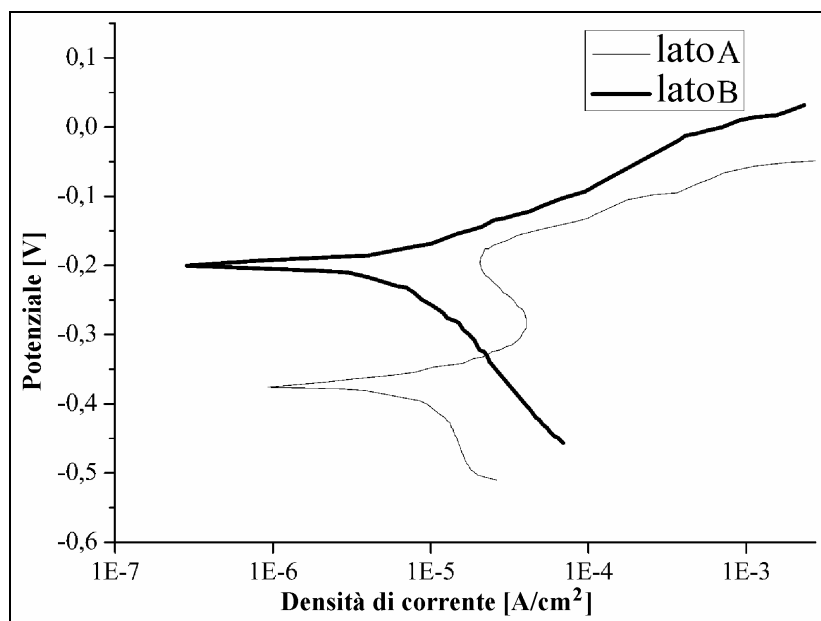


Figura 4.10: Curve di polarizzazione anodica ottenute sui due lati del campione, soluzione salina, T ambiente.

In un caso si ottiene un potenziale di libera corrosione pari a -200 mV, nell'altro caso, invece, si calcola un potenziale pari a -400 mV. In entrambi i casi la corrente di libera corrosione è dell'ordine di 10^{-5} A/cm². Questo fenomeno può essere spiegato dal fatto che il trasporto dell'ossigeno in soluzione è influenzato dal campo magnetico dato che la molecola O₂ è paramagnetica.

In entrambi i casi, dalle prove di polarizzazione si evince che i campioni rivestiti presentano un potenziale di libera corrosione più nobile rispetto al campione non rivestito, indice di una maggiore resistenza a corrosione data dal rivestimento esterno di nichel.

In Fig. 4.11 sono riportate le curve di polarizzazione anodica ottenute nella stessa soluzione acquosa (3,5 % NaCl e 1,4 % Na₂SO₄) a tre diverse temperature, cioè 0 °C, 20 °C e 90 °C. I valori del potenziale di libera corrosione e della corrente di libera corrosione sono riassunti nella Tabella 4.3.

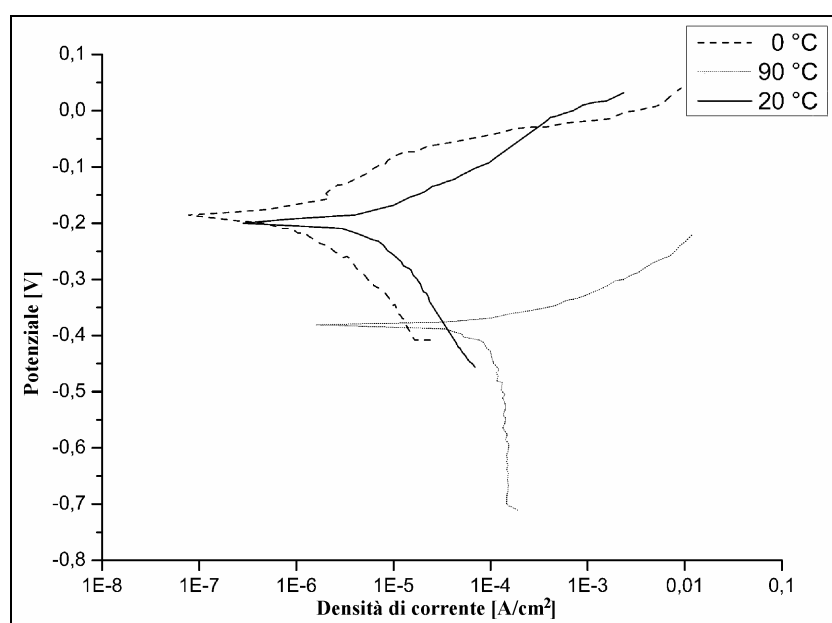


Figura 4.11: Curve di polarizzazione anodica ottenute alle diverse temperature.

Tabella 4.3: Valori di potenziale e corrente di libera corrosione.

	E_{corr}	I_{corr}
0 °C	-187	1,18E-6
20 °C	-200	5,74E-6
90 °C	-385	1,24E-4

Le curve ottenute nelle prove condotte a 0 °C e a 20 °C sono molto simili, in quanto il potenziale della prova a 0 °C è più nobile di 20 mV e la corrente è dello stesso ordine di grandezza. La curva ottenuta alla temperatura di 90 °C, invece, presenta un potenziale di libera corrosione pari a -385 mV, valore decisamente più negativo di quanto calcolato nelle altre due prove, e corrente di corrosione di addirittura due ordini di grandezza superiore alla corrente di corrosione della prova condotta a temperatura ambiente. Ciò conferma che l'aumento di temperatura causa una diminuzione della resistenza a corrosione e, quindi, accelera la velocità di corrosione dei campioni.

Al termine delle prove potenziometriche i campioni sono stati osservati al microscopio ottico per investigare la morfologia superficiale. Sulla superficie dei campioni testati a 90 °C sono presenti pit di grandi dimensioni che arrivano a scoprire il secondo strato di rame (Fig. 4.12).

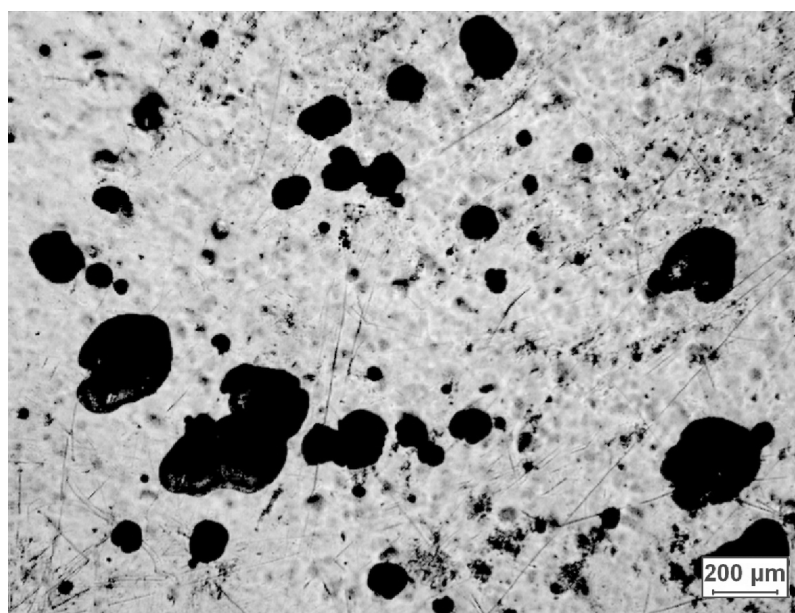


Figura 4.12: Immagine OM del magnete dopo il test potenziometrico dinamico condotto in soluzione salina a 20 °C.

Per quanto riguarda le prove di spettrometria elettrochimica di impedenza, i dati sperimentali sono rappresentati mediante diagramma di Nyquist. In Fig. 4.13 sono confrontate le curve ottenute per i campioni su entrambi i lati e alle diverse temperature in soluzione acquosa con 3,5 % NaCl e 1,4 % Na₂SO₄.

Gli spettri di impedenza sono stati interpretati mediante il circuito in Fig. 4.14, dove R_1 rappresenta la resistenza della soluzione, R_2 la resistenza dello strato esterno di nichel, R_3 l'interfaccia tra nichel e rame ed, infine, R_4 la resistenza dello strato di rame. Gli elementi C_2 e C_4 sono la capacità rispettivamente dello strato di nichel e dello strato di rame.

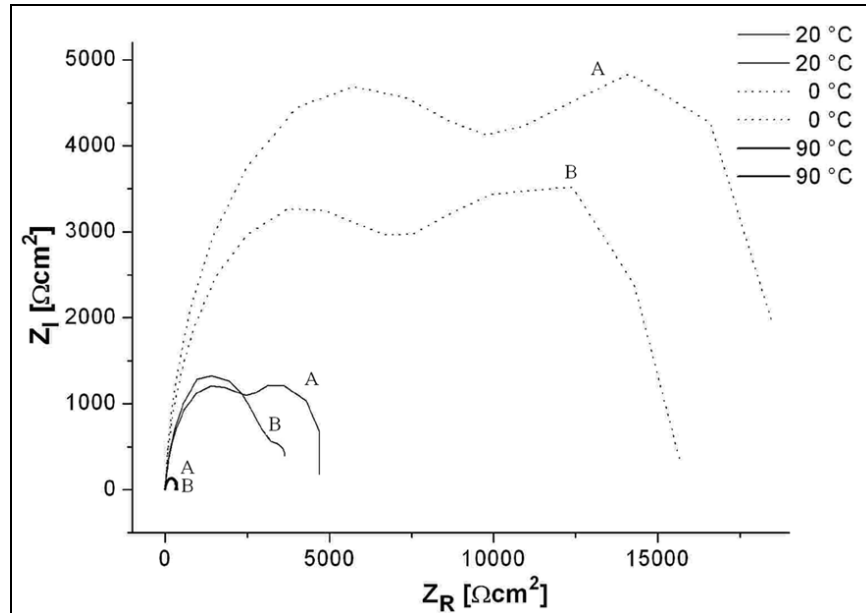


Figura 4.13: Diagramma di Nyquist per i campioni testati in soluzione 3,5 % NaCl e 1,4 % Na₂SO₄ alle diverse temperature .

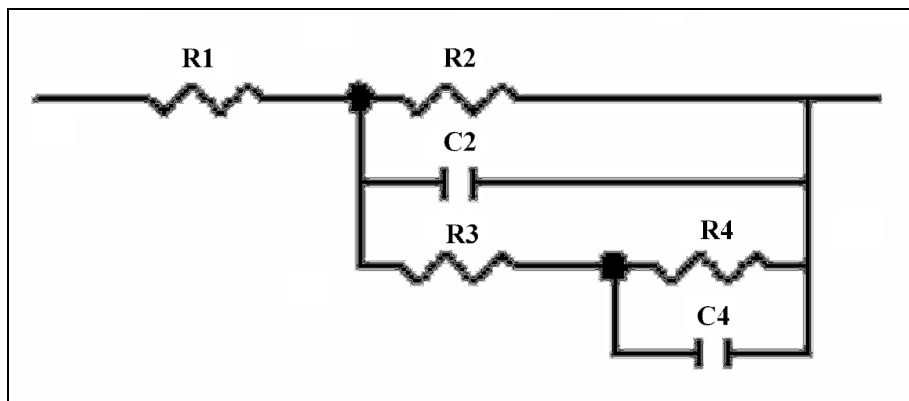


Figura 4.14: Circuito equivalente.

I diagrammi di Nyquist mostrano, per tutti i campioni, due costanti di fase: una per le medie ed alte frequenze e una per le basse frequenze.

I parametri ottenuti dal fitting dei dati sono riportati nella Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Resistenze ottenute dal fitting.

	0 °C	20 °C	90 °C
R2 (Ω)	23,700	6,300	2000
R2 (Ω)	19,100	3,000	250
R4 (Ω)	4,6 x 10 ⁶	138,000	760

Dai dati della prova di impedenza condotta a basse temperature, si ricava che la resistenza dello strato di nichel (R2) e la resistenza dello strato di rame (R4) sono di un ordine di grandezza superiore rispetto alla medesima resistenza calcolata dai dati della prova condotta alla temperatura di 90 °C. Dai valori della resistenza si evince che lo strato di nichel è meno resistente dello strato di rame. Ciò è in accordo con quanto già emerso dalle prove di polarizzazione anodica; infatti, i campioni a cui è stato fatto il test di polarizzazione a 90 °C mostravano una corrosione localizzata che intaccava lo strato esterno di nichel ma non lo strato di rame sottostante.

L'effetto del campo magnetico sul processo di corrosione viene evidenziato anche nel diagramma di Nyquist. Infatti, le curve ottenute sui due lati del campione sono diversi e la differenza è maggiore per le temperature più basse. Ciò è dovuto al fatto che la mobilità delle molecole di ossigeno decresce con la temperatura e l'effetto del campo magnetico è più accentuato quando si ha bassa mobilità.

Le curve potenziodinamiche sono state ottenute anche in ambiente solfureo. La curva di polarizzazione anodica ottenuta mantenendo la soluzione alla temperatura di 20 °C è riportata in Fig. 4.15.

Dalla curva si ricava che il potenziale di libera corrosione è -146 mV e la corrente di libera corrosione è 4×10^{-6} A/cm². Confrontando questi valori con i dati ottenuti in soluzione salina si vede che la corrente di corrosione è dello stesso ordine di grandezza e quindi la velocità di corrosione è paragonabile.

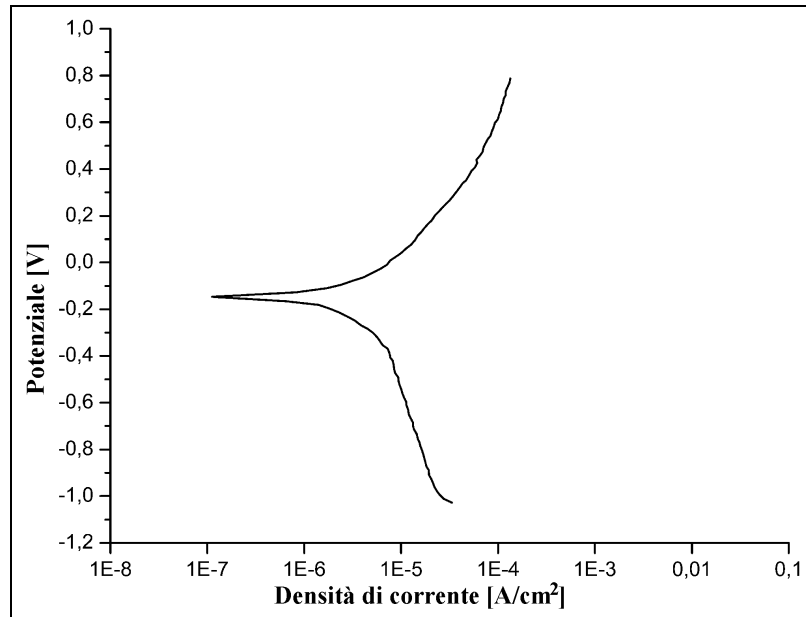


Figura 4.15: Curva di polarizzazione anodica in soluzione solfurea.

Al termine della prova i campioni appaiono integri, contrariamente a quanto ci si sarebbe aspettati in seguito ai risultati ottenuti con le prove in flusso. Tuttavia, la spiegazione va ricercata nella diversa severità dei test e nel diverso meccanismo di corrosione che prevale nei due test aventi una durata di tempo diversa (le prove di polarizzazione durano 2 h, mentre le prove in flusso sono della durata di 96 h).

4.4 Conclusioni

Il comportamento a corrosione di magneti sinterizzati e rivestiti con un triplice strato elettrolitico di Ni-Cu-Ni è stato studiato mediante prove in flusso e prove potenziodinamiche. Sono state scelte due tipi di atmosfere: una salina e l'altra solfurea, mantenute a diverse temperature.

Dalle prove in flusso è emerso che i magneti rivestiti hanno un'ottima resistenza a corrosione in ambiente contenente ioni Cl⁻, decisamente superiore alla resistenza che hanno mostrato i campioni di NdFeB non rivestiti.

Il nichel risulta essere meno resistente in ambiente solfuro dal momento che durante le 96 h in flusso il rivestimento è stato in gran parte stato rimosso lasciando scoperto lo strato di

rame sottostante. In alcuni punti è stato corrosivo l'intero triplice strato così che sulla superficie si sono formati ossidi e solfuri sia di rame che di ferro.

Le curve di polarizzazione anodica ottenute sui campioni in soluzione salina mantenuta a tre diverse temperature (0 °C, 20 °C, 90 °C) evidenziano la dipendenza della velocità di corrosione dalla temperatura. Il potenziale di libera corrosione assume valori via via meno nobili all'aumentare della temperatura. I campioni testati a 90 °C hanno una velocità di corrosione tre ordini di grandezza più elevata dei campioni testati a 0 °C. Dai diagrammi di Nyquist emerge che la resistenza degli strati protettivi diminuisce all'aumentare della temperatura.

L'induzione magnetica dei campioni, misurata prima dei test e dopo, rimane invariata.

In questo studio è stata confermata l'influenza della polarità del campo magnetico sulla velocità di corrosione dei magneti che, come è emerso in studi precedenti, è dovuta al paramagnetismo delle molecole di O₂ le quali sono le principali responsabili della corrosione negli ambienti testati.

Bibliografia

- [1] K.J. Strnat, *Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology*, Proc. IEEE 78-6 (1990) 923-946.
- [2] J.M.D. Coey, *Permanent Magnet Applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 248 (2002) 441-456.
- [3] D. Brown, B.M. Ma, Z. Chen, *Developments in the Processing and Properties of NdFeB-Type Permanent Magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 248 (2002) 432-440.
- [4] A.M. El-Aziz, A. Kirchner, O. Gutfleisch, A. Gebert, L. Schultz, *Investigations of the corrosion behavior of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets*, Journal of Alloys and Compounds 311 (2000) 299-304.
- [5] A.A. El-Moneim, O. Gutfleisch, A. Plotnikov, A. Gebert, *Corrosion behaviour of hot-pressed and die-upset nanocrystalline NdFeB-based magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 248 (2002) 121-133.
- [6] L. Schultz, A.M. El-Aziz, G. Barkleit, K. Mummert, *Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys*, Materials Science and Engineering A267 (1999) 307-313.
- [7] I. Costa, M.C.L. Oliveira, H.G. de Melo, R.N. Faria, *The effects of magnetic field on corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 278 (2004) 348-358.
- [8] I. Gurappa, *Corrosion characteristics of permanent magnets in acid environments*, Journal of Alloys and Compounds 360 (2003) 236-242.
- [9] D.F. Cygan, M.J. McNallan, *Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150 °C*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 139 (1995) 131-138.
- [10] S. Sunada, K. Majima, Y. Akasofu, Y. Kaneko, *Corrosion assessment of Nd-Fe-B alloy with Co addition through impedance measurements*, Journal of Alloys and Compounds 408-412 (2006) 1373-1376.
- [11] J. Xiao, J. Otaigbe, *Polymer-bonded magnets III*, Journal of Alloys and Compounds 309 (2000) 100-106.

- [12] H. H. Man, H. C. Man, L. K. Leung, *Corrosion protection of NdFeB magnets by surface coatings – Part I: salt spray test*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 152 (1996) 40-46.
- [13] H. H. Man, H.C. Man, L.K. Leung, *Corrosion protection of NdFeB magnets by surface coatings – Part 2: electrochemical behaviour in various solutions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 152 (1996) 47-53.
- [14] A. Walton, J. D. Speight, A. J. Williams, I. R. Harris, *A zinc coating method for Nd-Fe-B magnets*, Journal of Alloys and Compounds, 306 (2000) 253-261.
- [15] S. M. Tamborim Takeuchi, D. S. Azambuja, A. M. Saliba-Silva, I. Costa, *Corrosion protection of NdFeB magnets by phosphating with tungstate incorporation*, Surface Coatings & Technology 200 (2006) 6826-6831.
- [16] C. B. Ma, F. H. Cao, Z. Zhang, J. Q. Zhang, *Electrodeposition of amorphous Ni-P coatings onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates*, Applied Surface Science 253 (2006) 2251-2256.
- [17] L.M. Weisenberger, L. Gianelos, *Metal Handbook-Surface cleaning, finishing and coating*, vol.5, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1987, 161-200.