

Capitolo 2

PROCESSO PRODUTTIVO DI UNA NUOVA POLVERE PRELEGATA CONTENENTE CROMO

Il settore automobilistico, alla continua ricerca della riduzione dei costi sui materiali, ha dato lo spunto per la sperimentazione di nuove polveri ad alte prestazioni. In particolare è stato ripreso in considerazione il cromo che, pur avendo effetti particolarmente incoraggianti sulle proprietà meccaniche dei materiali sinterizzati, era stato inizialmente scartato dalla metallurgia delle polveri a causa della sua elevata affinità con l'ossigeno. Grazie agli sviluppi della ricerca, i passi fatti sui nuovi materiali prelegati contenenti cromo sono stati notevoli ed hanno permesso di superare gran parte dei problemi presentatisi inizialmente.

Nel capitolo che segue si esporranno i principali problemi e i risultati ottenuti nella produzione di due polveri a base ferro aventi come denominatore comune il cromo. In entrambi i casi i materiali sono stati presi in considerazione fin dalla nascita del loro ciclo produttivo, con l'intento di descrivere una linea guida per una possibile commercializzazione.

Lo scopo del lavoro svolto è quello di sviluppare una metodologia per la produzione di polveri metalliche a base ferro contenenti cromo. Dopo un primo periodo di apprendimento delle tecnologie in esame, sono stati ritenuti fondamentali due parti del processo:

- La parte fusoria: in cui si intende ottenere una polvere omogenea (il cromo è un elemento che difficilmente si distribuisce in modo uniforme all'interno del forno fusorio) con una percentuale di ossigeno non superiore all' 1,2%. Le due cose sono antitetiche tra loro in quanto per avere omogeneità è necessaria una certa permanenza del cromo all'interno del forno fusorio, mentre per avere una bassa percentuale di ossigeno è opportuno avere tempi di ciclo più brevi possibile.
- La riduzione in forni appositi: per quanto ottimale possa essere il processo fusorio è sempre necessaria una riduzione della polvere ottenuta. Questa viene gene-

ralmente eseguita in forni a nastro con temperature non superiori ai 1000°C e atmosfere riducenti di idrogeno. L'obiettivo preposto è quello di sperimentare se tali forni possano essere utilizzati anche per le polveri contenenti cromo, e in caso di risposta negativa cercare metodi alternativi per la riduzione.

L'intero lavoro può essere diviso in due parti: una prima in cui ci si è occupati della produzione di una polvere già presente in commercio con il nome di astaloy CrM e una seconda dove si è cercato di concepire un nuovo prodotto denominato Castro, in onore del suo ideatore. Entrambe, come detto in precedenza, contenenti cromo.

2.1 Analisi delle caratteristiche delle polveri metalliche

2.1.1 Densità apparente e scorrevolezza

Ogni elemento è caratterizzato da una determinata densità. Questa densità è quella vera o teorica del materiale, esente da pori e microcavità interne. Fra le particelle di una massa di polvere non addensata, invece, sono presenti numerosissimi interstizi, cioè tanti spazi vuoti. In questi spazi vuoti è presente dell'aria che contribuisce ad un sostanziale aumento del volume occupato, e di conseguenza anche alla massa dell'insieme. Quando si pressa una qualsiasi polvere vengono eliminati in varia misura gli spazi vuoti precedentemente occupati dall'aria. Di conseguenza, all'aumentare della pressione di pressatura la densità del materiale aumenta, tendendo ad un valore limite che corrisponde alla densità teorica del materiale. Una qualsiasi polvere non addensata presenta quindi una densità caratteristica, che si chiama densità apparente. Questa è data dal rapporto fra la massa di polvere che è penetrata scorrendo liberamente in un volume determinato e questo volume. La determinazione della densità apparente delle polveri che scorrono liberamente viene effettuata secondo la norma ISO 3923/1.

Seguendo invece le indicazioni della norma ISO 4490 si determina il valore della scorrevolezza. Il tempo trascorso per il deflusso dalla polvere (moltiplicato per un fattore di taratura che caratterizza il particolare imbuto utilizzato per la prova) viene riportato come tempo di scorrimento. Pertanto, nelle condizioni di prova tanto minore è il tempo di efflusso tanto migliore è la scorrevolezza dalla polvere, e viceversa.

2.1.2 Granulometria

E' la distribuzione delle dimensioni delle particelle di polvere; è determinata misurando il peso delle frazioni di polveri trattenute da setacci di aperture differenti normalizzate, ed esprimendolo poi come percentuale della massa del campione rappresentativo analizzato. La distribuzione delle dimensioni delle particelle ha un effetto rilevante sul comportamento delle polveri metalliche, influenzando caratteristiche quali la densità apparente, la comprimibilità e di conseguenza anche prove di trazione e resistenza al verde. La prova viene effettuata secondo norma ISO 4497.

2.1.3 Comprimibilità

Verifica eseguita secondo norma ISO 3927. E' il rapporto tra la massa ed il volume di un compatto ottenuto dopo singola pressatura di una polvere in uno stampo. Con il termine comprimibilità si intende il valore limite al quale una massa di polvere può essere densificata mediante l'azione di una prefissata pressione di compattazione. Essa è influenzata da:

- durezza del metallo o della lega: durante la pressatura avviene una considerevole deformazione della polvere, di conseguenza sono importanti le caratteristiche di incrudimento del materiale di cui è composta;
- forma della particella: più la forma è irregolare e minore risulta la comprimibilità;
- porosità interna: la piccola porosità interna, eventualmente presente nella polvere, tende a non favorire le interconnessioni durante la pressatura, e mantiene intrappolato del gas nelle particelle. Le polveri prive di porosità presentano una maggiore comprimibilità.
- granulometria: se la distribuzione delle dimensioni è uniforme, la comprimibilità è relativamente bassa; al contrario miscele di particelle di differenti dimensioni mostrano una maggiore comprimibilità, perché le particelle tendono ad occupare in modo ottimale lo spazio disponibile;
- impurezze non metalliche: le impurezze costituite per esempio da ossidi non ridotti, diminuiscono la comprimibilità a causa della loro durezza e del loro basso peso specifico.

2.1.4 Resistenza al verde dei compatti (TRS)

E' una caratteristica che esprime la capacità di un compatto nel mantenere la propria dimensione e forma durante tutte le manipolazioni precedenti la sua sinterizzazione. Dipende principalmente dalle irregolarità delle superfici delle particelle, che favoriscono la formazione di interconnessioni tra le stesse durante la compattazione.

Per questo motivo la forma della particella è il più importante fattore che influenza la resistenza al verde; infatti, con le polveri di forma irregolare si hanno compatti aventi una resistenza al verde più elevata di quelli ottenibili con polveri di forma sferica, poiché queste ultime hanno una minore superficie iniziale di contatto tra le particelle adiacenti, a causa di un più basso rapporto superficie volume.

Una maggiore resistenza al verde si può ottenere diminuendo la dimensione media della polvere, aumentandone la rugosità e diminuendo il grado di ossidazione e di contaminazione delle superfici.

La prova per il calcolo del TRS viene fatta con l'attrezzo di figura 2 secondo i parametri descritti nella norma ISO 3995.

2.1.5 Durezza

La durezza esprime la resistenza del materiale alla deformazione della superficie causata dall'effetto di un corpo definito geometricamente.

Rispetto ai corrispondenti materiali completamente densi quelli porosi mostrano una maggiore variazione della durezza e dei valori che, a parità di altre condizioni possono essere relativamente più bassi. La differenza dipende chiaramente dal fatto che il penetratore può entrare in parte nei pori, incontrando così zone che non offrono alcuna resistenza.

In questo modo, a parità di carico applicato, il livello della durezza misurata risulta minore di quello che si rileva quando il penetratore deve entrare in una zona non porosa nel materiale. Pertanto i risultati vengono riferiti a quella che nella pratica viene definita come durezza apparente.

Questa è una caratteristica dipendente dalla massa volumica del materiale, dal carico di prova e dal tipo di penetratore. Si possono usare vari metodi di determinazione cono-

sciuti nella Metallurgia classica, quali: Brinell, Rockwell, Vickers. Tutte le prove riportate in questo scritto sono state eseguite con un penetratore brinell secondo norma ISO 4498-1.

Mentre le usuali tabelle di conversione fra scale di durezza possono essere usate anche per confrontare gli acciai della metallurgia delle polveri, una correlazione tra durezza vera e durezza apparente non è possibile. Tuttavia quando si applicano ai sinterizzati le tabelle di conversione valide per gli acciai compatti si possono incontrare delle discordanze, essenzialmente dipendenti dal diverso peso che la porosità superficiale esercita quando si impiegano diverse scale di durezza.

2.1.6 Contenuto di Ossigeno (ISO 4491-4 ⁱ) e Carbonio (ISO 9556 ⁱⁱ) residui all'interno della polvere

È di fondamentale importanza conoscere i contenuti di ossigeno e carbonio residui poiché questi vanno ad inficiare, almeno in parte nel caso del C, le caratteristiche della polvere.

Nella fattispecie una elevata quantità di ossigeno totale (ovvero presente sia in forma molecolare che come composto) può dare:

- ossidazione superficiale delle particelle che disturba la sinterizzazione ed infragilisce il pezzo finale;
- creazione di pori per degasaggio in fase di sinterizzazione che possono diventare punti d'innescio delle cricche;
- creazione di cavità in cui vi siano sacche di gas in pressione;
- eventuali inestetismi (macchie) sulla superficie dei pezzi

mentre il carbonio totale può influenzare:

- la morfologia e le dimensioni delle particelle;
- la comprimibilità e la resistenza al verde (l'una in controtendenza con l'altra);
- carbonio potenziale (ossidazione e decarburazione);
- precipitazione di carburi.

Si sono usati il LECO RO-116 a norma ISO 4491-4 ²⁵ per la misurazione

dell'ossigeno e del LECO CS-244 a norma ISO 9556²⁶ per il calcolo del carbonio.

2.2 Analisi della lega astaloy CrM

L'obiettivo di questa colata è di ottenere una polvere a base ferro contenente il 3% di cromo e lo 0,5% di molibdeno. Tutti gli altri elementi presenti nel bagno al di fuori di questi sono considerati come inquinanti e dovranno quindi essere presenti nella minor percentuale possibile. Un prodotto con queste caratteristiche già esiste sul mercato col nome di Astaloy CrM, verranno quindi confrontati i risultati ottenuti con quelli relativi alla CrM prodotta alla Pometon per poter esprimere un giudizio sull'efficacia del prodotto ottenuto.

2.2.1 Processo fusorio

La prova consiste in una colata di 12 tonnellate. Dopo aver fatto il calcolo delle cariche di partenza, queste sono state inserite nel forno. Il tutto fuso è stato raggiunto molto presto, dopo solo 90 minuti.



Figura 1 – Forno elettrico ad arco

Prima di arrivare al tutto fuso è stata aggiunta calce. La scoria si presentava particolarmente viscosa e difficile da lavorare, segno che il cromo era ancora in superficie. C'è stata una notevole difficoltà a farlo scendere nel bagno metallico.

Vengono di seguito riportati in dettaglio i valori trovati nei masselli:

Tabella 3 – Analisi chimica della colata

I MASSELLO					
Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo
BAL.	0,180	0,000	0,109	1,853	0,418
II MASSELLO					
Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo
BAL.	0,122	0,000	0,100	1,647	0,458
III MASSELLO					
Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo
BAL.	0,307	0,040	0,120	2,997	0,620
MASSELLO DA GARGOUSSE					
Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo
BAL.	0,140	0,000	0,120	2,750	0,480

2.2.2 Atomizzazione

Non appena è stata raggiunta la composizione chimica desiderata, si è proceduto con la fase di atomizzazione. Non sono stati rilevati particolari problemi, anche se di rado si è proceduto con l'inserimento di Fe-Si-Mn per evitare l'otturazione delle busette. Le vene fluide apparivano differenti dalle classiche vene che si osservano in un processo fusorio usuale della polvere di ferro. Esse infatti sembravano avere un diametro maggiore ed il metallo si presentava particolarmente fluido.

2.2.3 Analisi sul campione di polvere CS¹

Finito il processo di atomizzazione la polvere passa per l'impianto di asciugatura prima e per quello di setacciatura poi. A questo punto viene fatto un campione medio della polvere ottenuta per poterla analizzare in dettaglio. I risultati ottenuti da questo campione sono i seguenti:

Tabella 4 Analisi della polvere CrM dopo asciugamento

D.A.	2,86	g/cm ³
scorrevolezza	23	s
C	0,10	%
S	0,008	%
O₂	1,08	%
granulometria	0,1	>212 μm
	3,8	212-150 μm
	11,1	150-106 μm
	24,2	106-75 μm
	29,4	75-45 μm
	31,8	<45 μm

Come si può ben notare dai dati, la polvere presenta una percentuale di ossigeno superiore alla media se confrontata con le normali polveri a base ferro. Bisogna però tenere in considerazione che questa è una polvere contenente cromo, sostanza altamente affine all'ossigeno, è quindi da ritenere tale valore accettabile ai fini della prosecuzione dei lavori riguardanti tale lega.

Dopo aver eseguito le varie analisi di rito si è proceduto con la verifica dell'analisi chimica. Per vedere la composizione della polvere si è ricorsi a due differenti metodologie: in primis è stato fatto un massello dalla polvere poi analizzato con il quantometro, in secundis ci si è avvalsi della collaborazione di un'azienda amica per fare un'analisi direttamente sulla polvere. Le due indagini svolte hanno dato il seguente esito:

¹ Con il termine CS si intende la polvere come spruzzata, cioè non ridotta

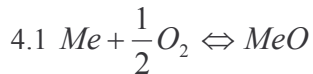
Tabella 5

	Cr	Mo	Fe
Analisi sul massello	1,8%	0,5%	BAL.
Analisi sulla polvere	2,5%	0,5%	BAL.

Mentre il valore di molibdeno risulta lo stesso in entrambe le analisi si può notare un risultato di gran lunga inferiore per quanto concerne il valore del cromo rilevato tramite massello. Ciò può essere dovuto o ad una distribuzione non omogenea del cromo nella polvere o ad una scarsa precisione del metodo adottato. Reputando comunque attendibile l'analisi chimica fornita dalla ditta esterna si è proseguito con il lavoro.

2.2.4 Ossidazione ed ossigeno potenziale

La reazione tra un metallo e l'ossigeno può essere descritta dalla relazione



La direzione della reazione è determinata dalla pressione parziale p_{O_2} . Una alta pressione p_{O_2} , implica una tendenza della reazione verso destra. La p_{O_2} dipende, oltre che dalla temperatura, dal fattore di attività di un metallo. Più tale valore è basso e maggiore sarà il potenziale di ossidazione del metallo. Nel caso in esame il fattore di attività per la polvere prodotta ha un valore pari a 0,02 volte quello del cromo puro. Come verrà illustrato nel capitolo 6 tale relazione sarà utilizzata per calcolare il volume di acqua prodotto all'interno del forno, oltre che capire il dew point necessario per ridurre la polvere.

2.2.5 Metodologie di riduzione della lega

Affinché la polvere possa essere utilizzata per l'ottenimento di componenti sinterizzati, si deve eseguire su essa un processo denominato riduzione. Con tale operazione si elimina l'ossigeno presente nella polvere a causa degli ossidi in essa contenuti. In particolare nella Cr-Mo vi sono principalmente due ossidi: l'ossido di ferro, facilmente eliminabile

anche a basse temperature, e l'ossido di cromo ben più ostico.

2.2.6 Osservazioni

La polvere trattata è ad alto valore aggiunto. Presenta notevoli problematiche sia di produzione a livello fusorio, sia di riduzione. I problemi principali riscontrati nella fase fusoria sono:

- Elevata perdita di cromo durante il processo fusorio
- Difficoltà nel rendere il bagno omogeneo
- Difficoltà nel non far ossidare il cromo

Quelli riscontrati durante la riduzione:

- Particolarmente problematico ridurre il cromo
- Volume di acqua prodotto dalla polvere in camera calda notevole
- Tempi di ciclo molto lunghi abbinati a portate di idrogeno elevatissime, che rendono la produzione oraria molto costosa
- Necessità di un ambiente altamente protetto
- Scarsa permeabilità dell'idrogeno all'interno della polvere

2.2.7 Caratteristiche meccaniche

Per poter testare l'efficacia della polvere prodotta sono state eseguiti dei test su resistenza a trazione e durezza.

Tabella 21

Materiale	Durezza	UTS (MPa)	Densità g/cm ³
CrM _{Hog} 0,50C	198 HB	346	6,5
CrM _{pom} 0.50C	197 HB	>520	6,6

Tali test sono stati fatti su due campioni di polvere CrM. Il primo con la polvere prodotta, ed il secondo con la polvere della concorrenza. Per avere un'idea dei risultati che si possono ottenere mediante sinterizzazione ad alta temperatura, un ulteriore campione di

polvere CrM_{pom} è stato sinterizzato a 1250°C, in atmosfera 90/10 Ar/H₂ per 30 minuti. Come si vede dalla tabella 22 i miglioramenti ottenuti sono notevoli. Infatti pur essendo la densità del provino inferiore, la resistenza a trazione è maggiore.

Tabella 22

Materiale	%C	Durezza	UTS (MPa)	Densità g/cm³
CrM_{pom}0.66C	0.55	N.P.	997	6,5

2.2.8 Stato dell'arte della CrM

Il cromo ed il molibdeno hanno un potenziale considerevole come elementi leganti negli acciai sinterizzati, specialmente per l'alta produttività, le elevate precisione geometrica e finitura superficiale dei componenti fatti con la tecnologia delle polveri metalliche (usati per esempio nei motori e trasmissioni in campo automobilistico), l'efficiente uso del materiale nonché per la loro alta riciclabilità (al contrario del rame) e il maggior rispetto per la salute dell'uomo (il cromo risulta sostitutivo rispetto al nichel).

Il cromo, così come il molibdeno, ha un'alta affinità per il carbonio e quindi aumenta la resistenza alle più alte temperature (essenziale per componenti che funzionano 'a caldo'). Il molibdeno viene invece usato negli acciai come additivo al cromo a causa del suo costo più elevato, ma ha una maggiore influenza sulla temprabilità rispetto al Cr, stabilizza la bainite e rende il Cr insensibile alla fragilità al rinvenimento.

A causa però della struttura porosa dei componenti sinterizzati ed in particolare della polvere e dei compatti 'al verde', questi risultano più sensibili alle interazioni con l'ambiente: ciò da un lato porta all'ossidazione della superficie delle particelle in fase produttiva, dall'altro rende l'ossidazione e la decarburazione più veloce durante la sinterizzazione.

Se poi si considera che allo stato attuale l'unico produttore di una polvere CrM è il colosso svedese Höganäs AB, si capisce perché sono stati fatti numerosi studi sul comportamento della polvere al sinterizzato (di cui ne esiste una ampia bibliografia) mentre resti

un segreto custodito gelosamente il procedimento per ottenerla.

Caratteristiche della Astaloy CrM

L'Astaloy CrM, recentemente standardizzata dal MPIF (Metal Powder Industries Federation) con designazione FL-5300, è una polvere di ferro atomizzata in acqua, prelegata con il 3% di cromo e lo 0,5% di molibdeno.

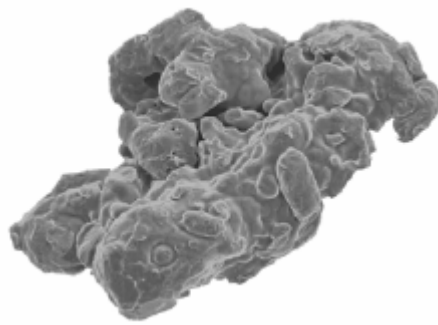


Figura 5-1 Particella di Astaloy CrM

Tramite tale prodotto è possibile produrre componenti particolarmente complessi e resistenti dotati di elevata finitura superficiale e strette tolleranze, mentre la bassa percentuale di ossigeno ($O_2 < 0,25\%$) permette di avere una discreta comprimibilità. Con questo tipo di polvere si è inoltre ottenuta un'ottima risposta alla tempra diretta dopo sinterizzazione. Mediante l'utilizzo di un apposito software (ThermoCalc) è possibile ricavare il diagramma di fase della CrM, riportato in fig. 5-2.

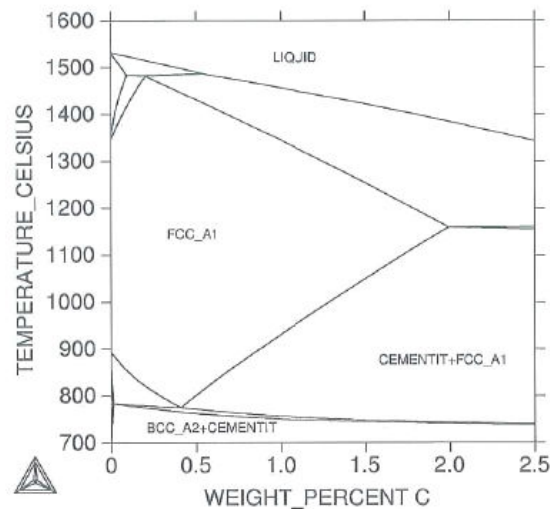


Figura 5-2 Diagramma di fase del Fe-3Cr-0,5Mo-C

Tale diagramma è sensibilmente diverso da quello ricavato in uno studio precedenteⁱⁱⁱ che presentava un'apprezzabile sottostima del valore del contenuto di carbonio relativo all'eutettoide ($\approx 0,25\%C$) rispetto a quanto accettato dalla metallurgia classica (diagramma di stato del Fe-C): ciò era dovuto alla presenza nei calcoli di carburi diversi dalla cementite, l'assenza dei quali dopo sinterizzazione è un fatto sperimentalmente accertato, ed a una sovrastima presente nel database del ThermoCalc dell'influenza del cromo sullo spostamento dell'eutettoide.

Tenendo conto di queste considerazioni si è potuto ottenere il diagramma di fig. 5-2 trascurando nei calcoli la presenza di altri carburi che non fossero la cementite.

La polvere per poter essere inserita negli stampi ed avere buone proprietà meccaniche dopo la sinterizzazione, viene miscelata con un lubrificante e della grafite. Il lubrificante generalmente utilizzato per tutte le polveri contenenti cromo è il Kenolube con una percentuale che può variare tra lo 0,6% e lo 0,8%. Per quanto riguarda la grafite invece la percentuale varia tra lo 0,3 e lo 0,8 a seconda delle caratteristiche meccaniche desiderate. Prendendo in esame l'elongazione massima e la resistenza a rottura, la prima risulta essere inversamente proporzionale al tenore di carbonio mentre la seconda direttamente proporzionale.

La non elevata comprimibilità ha portato ad eseguire numerosi studi per poterla aumentare: buoni risultati sull'innalzamento della comprimibilità sono stati ottenuti tramite

l'utilizzo di una tecnica denominata Warm Compaction, che permette un aumento della comprimibilità di 0,15 g/cm³.

Nella tab. 5-1 vengono riassunte le principali caratteristiche dell'Astalloy CrM.

Tabella 5-1 Caratteristiche dell'Astalloy CrM

D.A.	2,85	g/cm ³
scorrevolezza	25	s
C	< 100	p.p.m.
O₂	< 0,25	%
comprimibilità	6,98	g/cm ³
TRS	15	N/mm ²
granulometria	0%	>212 μm
	4%	212-150 μm
	72%	150-45 μm
	24%	<45 μm

Sinterizzazione della Astalloy CrM

Vengono qui di seguito riportati (tabella 5-2) i dati tratti dai manuali delle specifiche delle polveri della Höganäs e da recenti studi in v sulla sinterizzazione di provini di Astalloy CrM con aggiunta di 0,5% di carbonio e 0,75% di Kenolube.

Tabella 5-2 Astalloy CrM + 0,75% Kenolube + 0,5% C: condizioni di sinterizzazione e caratteristiche del sinterizzato

		Test 1	Test 2
CONDIZIONI OPERATIVE	Temperatura	1120°C	1250°C
	Permanenza in HZ	30min	30min
	Cooling rate	0,5÷1°C	2°C
	Atmosfera	10H ₂ -90N ₂	10H ₂ -90N ₂
CARATTER.	Contenuto O₂ residuo [%]	<0,02	<0,02

SINTERIZZ.	Contenuto C residuo [%]	0,45	0,44
	TRS medio [N/mm²]	1450	
	Comprimibilità [g/cm³]	6,9	7,0
	Durezza [HRC]	20	35
	Microdurezza [HV]	380	460
	Variazioni dimensionali [%]	-0,15	-0,79
	UTS [MPa]	860	1195

Dalla tab. 5-2 si vede che:

- innalzando la temperatura di sinterizzazione si ha un aumento delle proprietà meccaniche dovuto alla formazione di colli di sinterizzazione tra le particelle di polvere più sviluppati;
- una perdita di contenuto di C residuo intorno al 0,1÷0,2%, dovuto alla reazione del carbonio con l'ossigeno della polvere e l'atmosfera circostante;
- ridotto contenuto di O₂ finale, grazie alla maggiore pressione parziale di ossigeno permessa dalla più alta temperatura;
- pori maggiormente arrotondati che rendono la struttura più duttile.

Quindi il vantaggio di sinterizzare questo tipo di polveri ad alta temperatura, insieme ad un eventuale trattamento di tempra, è quello di combinare elevata resistenza con alti livelli di allungamento e resilienza.

Per maggiore chiarezza si riportano anche delle micrografie contenute in un recente studio di Bocchini^{vi}.

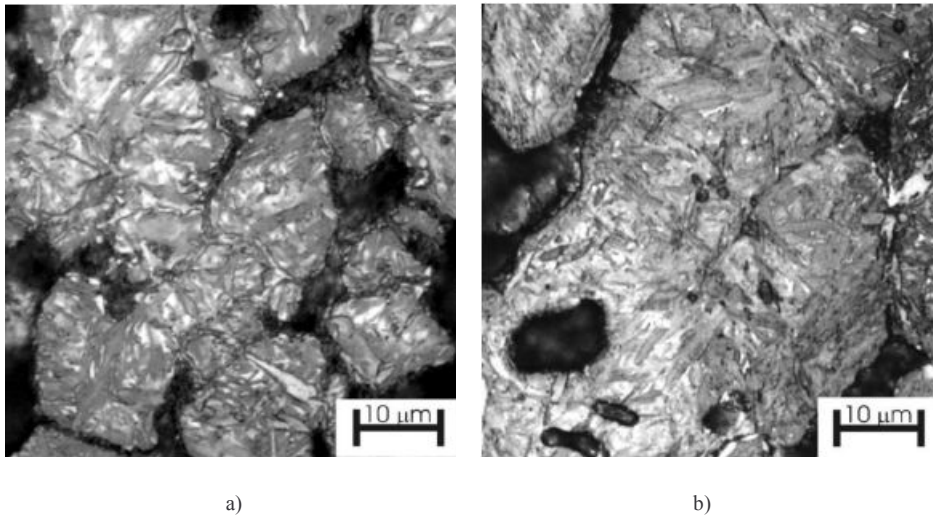


Figura 5-3: Micrografie della CrM + 0,6%C sinterizzato a: a) 1180°C; b) 1260°C.

Si nota che nella sinterizzazione a 1180 °C si ha una distribuzione di pori di piccole e medie dimensioni dalla forma arrotondata e il principale costituente è martensite con presenza di bainite inferiore e austenite. Inoltre c'è ancora una piccola quantità di ossidi, principalmente all'interno dei grani. A temperatura più elevata si ha la medesima configurazione dei pori ma si è in presenza di un'elevata quantità di martensite di tipo massivo mentre gli ossidi sono completamente spariti.

2.3 LEGA CR-NI-MO

La polvere Cr-Ni-Mo, che nel seguito verrà chiamata Castro in onore del suo ideatore, è caratterizzata da una elevatissima durezza. L'obiettivo è la commercializzazione di un prodotto avente il 2% di cromo, l' 1% di nichel e lo 0,8% di molibdeno. Sono state eseguite due colate con queste caratteristiche. Della prima viene tralasciata la sintesi del processo fusorio concentrando maggiormente l'attenzione sulle analisi eseguite.

2.3.1 Analisi Castro

Colata a base ferro con 2% Cromo, 1% Molibdeno, 0.5% Nickel, 0.5% Manganese,

eseguita utilizzando due atomizzatori a corona da APAC² ed uno da BPBC³ a xxx bar. Si assume che la composizione chimica della polvere sia uguale a quella rilevata nel massello finale (tabella 1).

Tabella1 - Analisi chimica massello

MASSELLO					
Fe	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
BAL.	0,07	0,48	1,98	0,80	1,05

In laboratorio sono state eseguite tutte le analisi di rito ottenendo i seguenti valori:

Tabella 2- Analisi

riduzione nel forno industriale ferrè		
D.A.	2,80	g/cm ³
scorrevolezza	22,8	s
C	0,11	%
O₂	0,85	%
granulometria	1,8	>212µm
	10,7	212-150µm
	18,5	150-106µm
	22,1	106-75µm
	27,2	75-45µm
	19,7	<45µm

Il prodotto ottenuto è stato poi ridotto in un forno industriale di proprietà della Stame in atmosfera di solo idrogeno, con una permanenza di 30 minuti ad una temperatura di 1000°C. Lo spessore massimo della polvere sulle bacinelle è di 30 mm. I dati ottenuti dall'analisi della polvere ottenuta sono i seguenti:

² La denominazione A.P.A.C. è una abbreviazione di alta pressione alto carbonio

³ La denominazione B.P.B.C. è l'abbreviazione di bassa pressione basso carbonio

Tabella 3

Polvere ridotta		
D.A.	3,04	g/cm ³
scorrevolezza	22	s
C	0,018	%
O₂	0,28	%
comprimibilità	6,89	g/cm ³
TRS	15	N/mm ²

Per provare ad abbassare l'ossigeno residuo nella polvere è stata provata una biriduzione, eseguita nel forno da laboratorio Fibex2. Le condizioni operative ed i risultati ottenuti si trovano nelle tabelle 4 e 5:

Tabella 4 - condizioni operative

Condizioni operative	
H ₂	1200 l/h
N ₂ di processo	0 l/h
N ₂ di sicurezza	0 l/h
N ₂ in cappa	500 l/h
Vel. Nastro	40 mm/min
Temperatura Hot Zone	1000°C
Permanenza in H.Z.	30 min

Tabella 5 – Risultati

Polvere ridotta		
D.A.	3,10	g/cm ³
scorrevolezza	21,5	s
C	40	p.p.m.
O₂	0,25	%
comprimibilità	6,95	g/cm ³
TRS	15	N/mm ²

Come si vede, pur essendo diminuita di poco la percentuale di ossigeno, la comprimibilità è aumentata parecchio.

La comprimibilità ed il T.R.S. sono stati calcolati aggiungendo alla polvere lo 0,8% di stearato di zinco secondo normativa vigente.

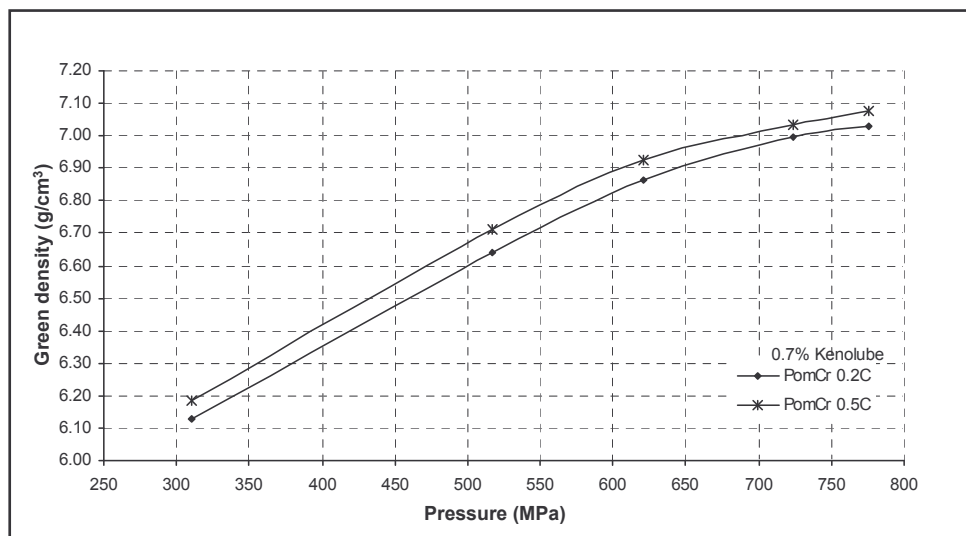
2.3.2 Studio sulle principali caratteristiche

Con la collaborazione di una università estera è stato condotto uno studio di massima sulle caratteristiche meccaniche della polvere prodotta; a tal proposito essa è stata miscelata con i comuni additivi utilizzati in commercio. Sono stati creati diversi componenti, denominati pomcr xxC le cui composizioni variano solamente per il diverso tenore di carbonio addizionato, il cui valore viene esplicitato nel nome.

Curva di comprimibilità

La prima indagine svolta è stata la tracciatura della curva di comprimibilità. Come si vede dal grafico, all'aumentare della percentuale di carbonio la comprimibilità diminuisce. Come valore standard di confronto con altre polveri, si assume rilevante la densità al verde a 600 MPa. Essendo in questo caso pari a 6,90 e 6,83 g/cm³, si nota una comprimibilità minore rispetto allo standard voluto, pari ad un valore di 7,00.

Grafico 1 - Curva di comprimibilità



Durezza

E' stata eseguita una sinterizzazione in atmosfera di azoto/idrogeno 90-10, con l'intenzione di osservare come si comportano i parametri di durezza e percentuale di carbonio. Come base di confronto dei risultati ottenuti è stata ridotta nelle medesime condizioni anche la polvere Astaloy CrM, miscelata con gli stessi additivi della castro e nelle stesse percentuali in peso. La pressatura è stata eseguita a 600 MPa.

Tabella 6 – confronto tra Castro e astaloy CrM

Polvere	%C	Durezza (HRB)	Densità (g/cm ³)	
			Green	Sinter
PomCr 0.2C	0,09	36	6,88	6,89
PomCr 0.36C	0,25	64	6,87	7,01
PomCr 0.5C	0,35	70	6,89	6,91
PomCr 0.66C	0,50	79	6,85	6,92
AsCrM 0.2C	0,16	73	6,87	6,89
AsCrM 0.5C	0,44	86	6,82	6,98

Si nota una maggiore decarburazione della lega Castro, rispetto alla CrM; questo è dovuto all'alto tenore di ossigeno presente nella lega. Infatti, durante la sinterizzazione, la deossidazione della polvere dà vita ad una reazione del tipo:



Anche la durezza apparente risulta essere di gran lunga inferiore.

Analisi strutturale

Nel seguito verranno illustrate alcune micrografie della lega denominata PomCr e della AsCrM 0,5C. Dalla loro analisi si osserva che la microstruttura della lega castro presenta una grana più grossa rispetto all'astaloy. Dalle micrografie si osservano grani grossolani di

ferrite (grani chiari), con una certa quantità di perlite lamellare. Le zone più scure sono composte da strutture di tipo bainitico. La causa della minor durezza della lega castro può essere addebitata alla notevole quantità di ferrite, componente che non conferisce alte proprietà meccaniche. Come si nota dalle foto tale elemento, si trova in percentuale molto minore nella lega astaloy.

In questa lega inoltre, la struttura bainitica è molto più definita e ciò porta ad un

Figura 1 – Lega Astaloy CrM

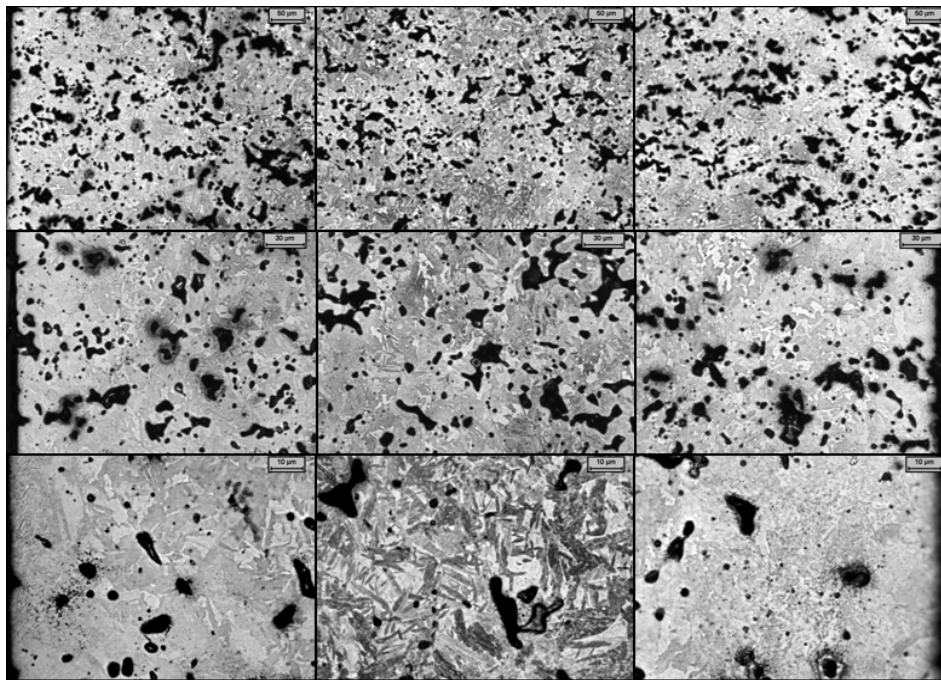
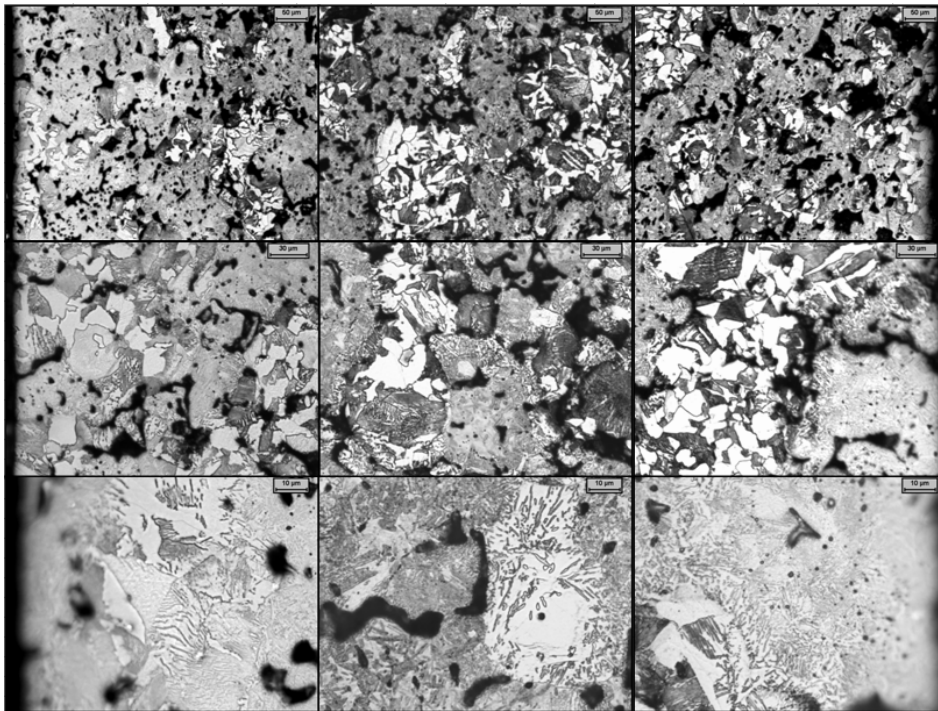


Figura 2 - Lega Castro + 0,66%C

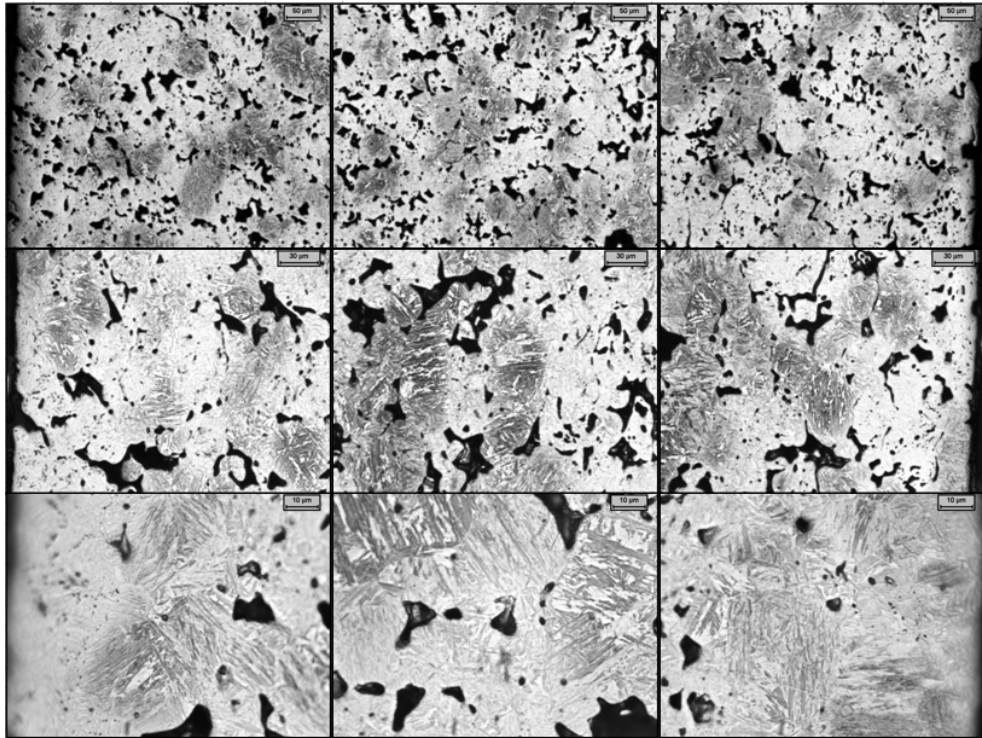


miglioramento della durezza. Per quanto riguarda la porosità, essa sembra analoga in entrambi i materiali.

Lega Castro dopo trattamento termico

La polvere chiamata PomCr 0,66C è stata prima sinterizzata in un ambiente $N_2-H_2-CH_4$ (90-9-1) e poi austenitizzata alla temperatura di $1100^\circ C$ con tempra in acqua a $250^\circ C$. Dall'analisi micrografica effettuata (vedi figura 3), si può notare una disomogeneità del componente, che presenta zone più scure e quindi a più alta concentrazione di carbonio e zone più chiare. Queste ultime sono decarburate e contengono una certa percentuale di ferrite.

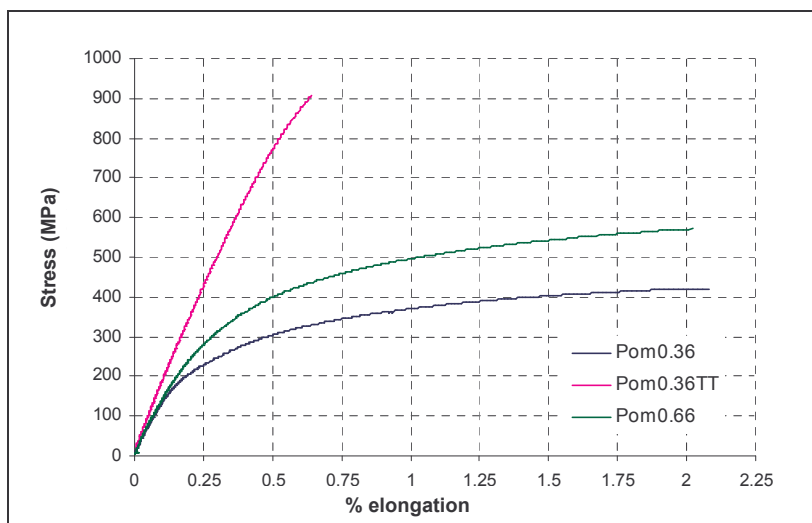
Figura 3



Caratteristiche meccaniche

Con la polvere in esame sono stati eseguiti dei provini secondo norma ISO 2740 e tracciate le relative curve. Dai grafici si nota come la percentuale di carbonio influisce sulla durezza, portando il limite a rottura da poco più di 400 Mpa a quasi 550 MPa, non diminuendo di molto l'elongazione massima. Se la stessa polvere viene trattata termicamente, le caratteristiche di durezza diventano eccellenti, a discapito della elongazione massima che non arriva nemmeno allo 0,7%.

Grafico 2



2.4 Seconda prova colata Castro

In base ai risultati ottenuti dalle varie analisi, dopo attente osservazioni si è ritenuto di eseguire una seconda colata. Per ovviare ai problemi di comprimibilità e di omogeneizzazione della lega si è pensato di risolvere tali problemi optando per le seguenti soluzioni:

- Prolungare il più possibile il tempo che intercorre tra il raggiungimento della composizione chimica voluta all'interno del forno e la fase di atomizzazione, in modo da permettere al fuso di omogeneizzarsi.
- Provare ad eliminare il manganese dagli elementi in lega, in modo da aumentare la comprimibilità.
- Non utilizzare il silicio durante il processo fusorio, evitando così il rischio di averlo presente all'interno della polvere. Anche questo accorgimento è stato pensato per aumentare la comprimibilità.

2.4.1 Processo fusorio

Il forno è stato caricato esclusivamente con rottame di ferro e carbone, portando il tutto alla fusione in un tempo di 40 minuti. Credendo fosse eccessivo il carbone all'interno del forno, è stata usata la lancia ad ossigeno per 10 minuti al fine di eliminare il carbonio in

eccesso. Una volta reso liquido il metallo all'interno del forno, sono state aggiunte le cariche mancanti, ad esclusione del ferrocromo. Dal primo massello eseguito poco prima del tutto fuso, si sono ottenuti valori di nichel molto vicini a quelli voluti ed una perdita di cromo nell'ordine del 50% circa. Il molibdeno è risultato essere molto inferiore come valore rispetto a quello desiderato, ciò però non è dovuto alla sua ossidazione ma alla alta densità specifica di tale elemento. Quindi dopo 5 minuti è stato fatto un secondo massello (contrassegnato come I) prelevando però il metallo da una zona del forno più profonda ed il livello di molibdeno è risultato essere nella norma. Dal massello risulta un livello di carbonio pari a 0,47%, si è provveduto ad eseguire un'analisi con il Leco ed è risultato C = 0,32%. La temperatura a questo punto del processo è attorno ai 1600°C ed è stata fatta la prima scorifica. A differenza della colata Cr-Mo in cui erano state inserite tutte le cariche subito, stavolta la scoria risulta più lavorabile anche se comunque si nota una certa presenza di cromo in superficie. A questo punto si è lasciato lavorare per un po' il forno ed è stata rilevata una temperatura di 1650°C dopo circa dieci minuti. Dopo poco è stato fatto un ulteriore massello trovando i valori riportati nella tabella con la denominazione di massello II. Dopo due ore dall'inizio del processo, è stata rilevata la temperatura del fuso pari a 1720°C, ed eseguito un ulteriore massello (qui non riportato) attraverso il quale si è deciso di intervenire aggiungendo tutto il cromo a disposizione (320 Kg), ed inoltre 10 Kg di molibdeno e 7 Kg di Nickel. A questo punto sono stati fatti passare alcuni minuti (una decina circa) per lasciare che gli elementi, in particolare il cromo, avessero il tempo di diffondersi e creare così un fuso omogeneo. Dopo due ore e venti è stata eseguita l'ultima scorifica e rilevata una temperatura di 1725°C. Fatto il massello prima di colare, si è passati alla fase di atomizzazione.

Tabella 10

I MASSELLO							
Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni
97,120	0,467	0,020	0,115	0,025	0,499	0,700	1,008
II MASSELLO							
Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni
96,870	0,340	0,019	0,180	0,020	0,560	0,730	0,840

III MASSELLO							
Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni
95,030	0,360	0,020	0,260	0,020	2,140	0,780	0,840
MASSELLO DA GARGOUSSE							
Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni
95,050	0,400	0,040	0,260	0,010	2,000	0,794	0,850

2.4.2 Atomizzazione

Durante questo processo si è notato un fuso non molto calmo, con delle vene fluide più grosse rispetto al solito ed un metallo meno pastoso secondo una analisi visiva. Altra cosa anomala che è stata rilevata, sono delle fiamme abbastanza alte (circa un metro, un metro e mezzo) provenienti dalla gargousse. Ad una prima analisi si ritiene che il motivo sia dovuto ad una ossidazione del cromo che, essendo altamente esotermico, sviluppa calore e quindi fiamme. Tale ipotesi è avvalorata dal fatto che provando ad introdurre nella gargousse del silicio, subito il bagno si è calmato e le fiamme sono cessate. Il processo ha avuto una durata di 28 minuti e non si sono verificati particolari problemi.

Al minuto venti è stato fatto un massello dalla gargousse per controllare l'analisi chimica ed in particolar modo per vedere la perdita percentuale di cromo.

2.4.3 Analisi sui campioni di polvere CS

E' stato fatto un campione medio nel seguente modo: sei sondate per ogni contenitore, due sul lato due intermedie e due nella parte centrale. Tale metodo viene usato per cercare di avere un campione medio della polvere. A questo punto sono state svolte tutte le analisi di rito ottenendo i risultati riportati in tabella 11:

Tabella 11

Campione medio Castro		
D.A.	2,79	g/cm ³
scorrevolezza	27,5	s

C	0,25	%
S	0,022	%
O₂	1,05	%
granulometria	0	>212 µm
	5,4	212-150 µm
	13,5	150-106 µm
	19,4	106-75 µm
	29,5	75-45 µm
	32,1	<45 µm

Subito si nota una densità apparente inferiore a quella ottenuta con la polvere Cr-Mo, ciò è probabilmente dovuto al maggior livello di carbonio che rende le particelle più irregolari e meno pesanti. Tale ipotesi è avvalorata anche dal fatto che la scorrevolezza risulta abbastanza elevata. Il livello di zolfo è più alto rispetto a quello che di solito viene rilevato in una colata standard a base ferro, ma è comunque all'interno del valore di soglia. La percentuale di ossigeno presente è leggermente inferiore a quella ottenuta con la Cr-Mo, ciò può essere dovuto alla maggior percentuale di carbonio. La differenza è però talmente poca (0,03%) da non poter essere considerata come un dato particolarmente rilevante.

2.4.4 Metodologie di riduzione della lega

Come nel caso della polvere Cr-Mo sono state svolte due differenti riduzioni della lega. La prima è stata operata con il forno da laboratorio H₂ loss, con lo scopo di trovare il valore limite di ossigeno residuo nella polvere. La seconda è stata eseguita nel Fibex2 (Forno da laboratorio che riproduce in modo soddisfacente le condizioni dei forni industriali presenti nell'azienda), con lo scopo di trovare il miglior ciclo termico per la riduzione dell'elemento preso in considerazione.

Riduzione nel forno H₂loss

La polvere è stata posizionata nell'apposita navicella, e inserita nel tubo in ceramica

fungente da muffola. L'andamento della temperatura in funzione del tempo è riportata nel grafico di figura 4.

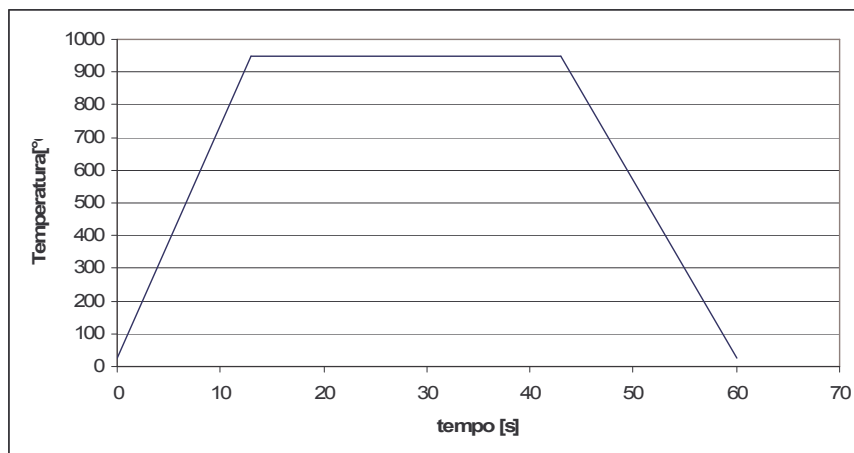


Figura -4- Andamento della temperatura in funzione del tempo

E' stato eseguito un ciclo termico di 30 minuti a 950°C in atmosfera di idrogeno puro con gas a perdere. Sono di seguito riportati i valori ricavati nell'analisi svolta su un campione di circa 100 g ridotta con tale metodologia:

Tabella 12 – caratteristiche

Campione ridotto nell' H ₂ loss		
D.A.	3,17	g/cm ³
Scorrevolezza	19	s
C	29	p.p.m.
S	0,01	%
O₂	0,10	%
Comprimibilità	6,93	g/cm ³

La comprimibilità è stata ottenuta mescolando la polvere con lo 0,7% di Kenolube, un lubrificante spesso utilizzato per polveri destinate alla sinterizzazione in forni a vuoto. Considerando un livello di ossigeno particolarmente basso, si può notare una comprimibilità insoddisfacente. Ipotizzando infatti che in un forno industriale si possa arrivare ad una percentuale di ossigeno residuo pari a 0.20%, si prevede una comprimibilità pari a 6,83 g/cm³, valore decisamente poco lusinghiero. Tale previsione è stata svolta considerando l'analisi di dati sperimentali dai quali si è notato che ad ogni

variazione della percentuale di ossigeno pari a $\pm 0,01$, la comprimibilità varia di $0,01 \text{ g/cm}^3$.

Riduzione nel forno Fibex2

Vista la alta percentuale di cromo, e le numerose problematiche riscontrate nella riduzione della polvere citata nel capitolo 4, simile per alcuni aspetti alla Cr-Ni-Mo, si è optato per un ciclo termico che prevede la permanenza della polvere in zona calda di un'ora ad una temperatura di 1030°C , con un'atmosfera operativa di idrogeno puro. Per aumentare l'efficacia della riduzione, è stata aumentata la lunghezza della hot-zone, regolando tutti e cinque i termostati del forno a 1030°C . La polvere è stata ridotta in una bacinella di acciaio inox della lunghezza di 50 cm e larghezza 6 cm, su cui sono stati collocati 400 g di materiale.

Viene ora riportato uno schema riassuntivo riguardante le condizioni operative ed i risultati ottenuti con la riduzione:

Tabella 13

Condizioni operative	
H ₂	2000 l/h
N ₂ di processo	0 l/h
N ₂ di sicurezza	0 l/h
N ₂ in cappa	1000 l/h
Vel. nastro	20 mm/min
Temperatura Hot Zone	1030°C
Permanenza in H.Z.	60 min

Tabella 14

Campione ridotto nel Fibex 2		
D.A.	2,97	g/cm^3
Scorrevolezza	19,9	s
C	25	p.p.m.
S	0,005	%
O₂	0,19	%

Comprimibilità	6,81	g/cm ³
TRS	20,4	N/mm ²

Visti i risultati conseguiti, si è deciso di proseguire il lavoro cercando di ricavare la temperatura ideale di ciclo.

Per fare questo è stato deciso di operare quattro riduzioni, eseguite sempre con le stesse condizioni operative ed aventi una sola variabile: la temperatura. Come limite ci si è posti 1030°C, non arrivando gli attuali forni a temperature più elevate.

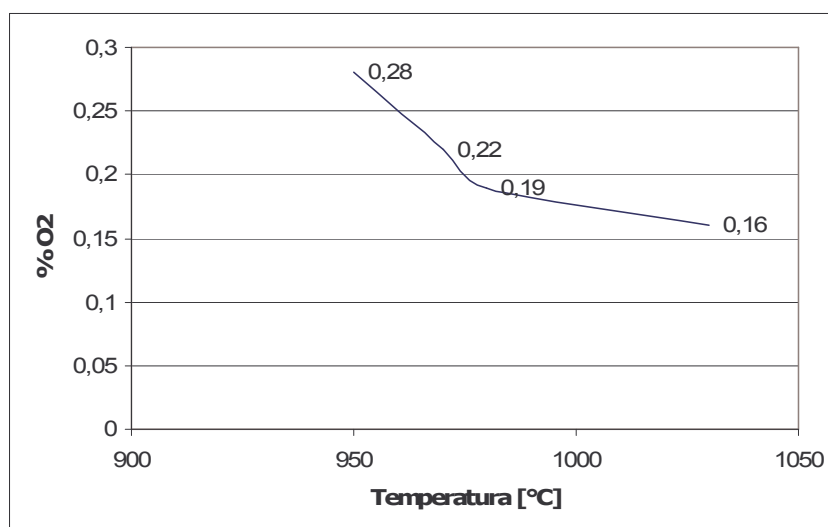


Grafico -4- Curva T - %O₂

La quantità di polvere immessa nel forno è pari a 350 g/m. Molto interessante risulta la curva Temperatura - % O₂ residuo, illustrata nel grafico 4.

Dalle varie prove eseguite la temperatura ideale di riduzione risulta essere tra i 970°C e i 980°C. Avendo quindi optato per una temperatura operativa di 980°C, si è provveduto a realizzare un campione significativo. Ciò è stato fatto tenendo in considerazione i seguenti aspetti:

- Bisogna sempre utilizzare una bacinella in acciaio inox
- Prima della riduzione è necessario eliminare gli ossidi presenti sul nastro, nel modo spiegato in 4.6.2.
- Ipotizzando un funzionamento in continuo, considerando una velocità del nastro di 20 mm/min ed un carico di polvere pari a 350 g/m, per avere una polvere allo

0,19% di ossigeno con tale ciclo si avrebbe una produzione oraria pari a :
 $350 \cdot 1,2 = 420$ g/h. Decisamente bassa.

- Controllare sempre che la cappa della zona di uscita del forno funzioni regolarmente.

La polvere ricavata è stata prima mulinata sei o sette volte, mescolata mediante l'utilizzo di un quartatore, e poi analizzata ottenendo i seguenti dati:

Tabella 15

Campione ridotto nel Fibex 2		
D.A.	2,88	g/cm ³
scorrevolezza	21,1	s
C	20	p.p.m.
S	0,005	%
O₂	0,19	%
comprimibilità	6,82	g/cm ³
TRS	20,1	N/mm ²

Sia la comprimibilità che il T.R.S. sono stati calcolati addizionando alla polvere lo 0,7% di Kenolube.

Riduzione in forno a vuoto industriale

Questa tipologia di forno è raramente utilizzata per la riduzione in quanto non permette di trattare quantità di materiale elevate. Nel caso in esame si ritiene comunque interessante tale riduzione sia dal punto di vista sperimentale, che dal punto di vista economico per una ipotetica commercializzazione della polvere.

La Castro è stata sottoposta a ciclo riduttivo ottenendo dei risultati non lusinghieri per quanto concerne la percentuale di ossigeno residuo. Come si nota dalla tabella 16 la polvere, che ha subito una sola macinazione, presenta una densità apparente più bassa di quella di partenza, segno che è avvenuta una parziale sinterizzazione. La percentuale di ossigeno elevata e la bassa presenza di carbonio lasciano intendere una portata di idrogeno

all'interno del forno troppo bassa. A dispetto dell'ossigeno residuo la comprimibilità risulta essere elevata, facendo presupporre al possibile raggiungimento di un valore prossimo a 7,00 g/cm³ nel caso si riesca ad ottenere il target voluto di 0,20% di O₂.

Tabella 16

Campione medio Castro		
D.A.	2,59	g/cm ³
scorrevolezza	28,1	s
C	11	p.p.m.
S	0,008	%
O₂	0,55	%
Comprimibilità	6,73	g/cm ³
TRS	N.P.	N/mm ²
granulometria	0,1	>212 μm
	5,9	212-150 μm
	18,8	150-106 μm
	23,9	106-75 μm
	28,5	75-45 μm
	22,6	<45 μm

2.4.5 Prove meccaniche

La polvere Castro è stata ridotta in un forno da laboratorio, ottenendo una percentuale di ossigeno pari a 0,24%. In seguito si è provveduto alla creazione dei provini per le prove a trazione, i quali sono stati sinterizzati nelle seguenti condizioni operative di tabella 17. La polvere è stata preventivamente miscelata con lo 0,5% di carbonio e lo 0,7% di kenolube.

Tabella 17

Condizioni operative	
H ₂	300 l/h

N ₂ di processo	750 l/h
N ₂ di sicurezza	750 l/h
N ₂ in cappa	1000 l/h
Vel. nastro	40 mm/min
Temperatura Hot Zone	1150°C
Permanenza in H.Z.	30 min

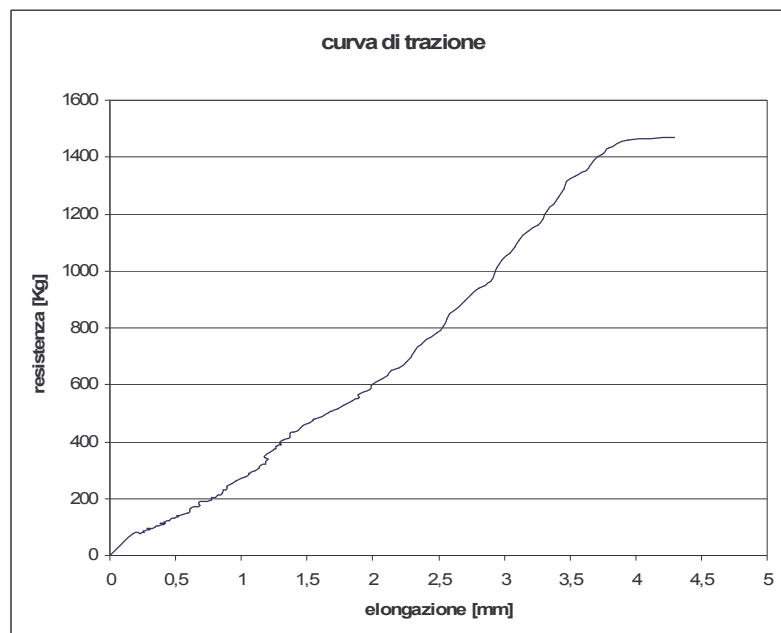


Figura 2

Dopo la sinterizzazione è stata ottenuta una percentuale di carbonio residuo pari a 0,26%. La notevole decarburazione è dovuta alla elevata percentuale di ossigeno residuo. Dalla prova è stato calcolato un UTS = 380 MPa. Si presume che proprio come per la polvere ottenuta con la prima colata, se si opera un trattamento termico la resistenza a rottura aumenti di più del doppio. Vista la notevole decarburazione, è stato eseguito un ulteriore test con una maggiore percentuale di grafite aggiunta. Nella tabella 18 si possono notare i risultati ottenuti.

Tabella 18

Materiale	%C	Durezza	UTS (MPa)	Densità g/cm ³
-----------	----	---------	-----------	---------------------------

Castro0.66C	0.45	134 HB	406	6,4
--------------------	------	--------	-----	-----

Dalle analisi si può notare una maggiore decarburazione della lega Castro rispetto alla CrM, ma soprattutto una minor durezza. Anche il limite a rottura è minore nella lega Castro, ma la differenza non è notevole.

Per concludere, essendo le polveri al cromo materiali che prediligono la sinterizzazione ad alta temperatura, è stato realizzato un ciclo termico a 1250°C in atmosfera 90/10 Ar/H₂ per osservare l'incremento delle caratteristiche meccaniche.

Tabella 13

Materiale	%C	Durezza	UTS (MPa)	Densità g/cm³
Castro0.50C	0.24	N.P.	1068	6,4

La prova ha dato l'esito desiderato, confermando le teorie di ottima resistenza meccanica.

2.5 Problematiche generali

Essendo la Castro una polvere contenente cromo, la sua produzione risulta alquanto difficoltosa. Nella fase fusoria si sono verificate le seguenti problematiche:

- ✓ Una elevata perdita di cromo dovuta al passaggio di questo dal fuso alla scoria.
- ✓ Particolare difficoltà nella fase di affinazione a causa di una suola troppo logorata che non permetteva una buona scorifica.
- ✓ La presenza di fiamme dell'altezza di circa 1,5 metri dovute all'ossidazione del cromo nel passaggio dal forno alla gargousse, sintomo che l'atmosfera operativa deve essere protetta.

Per quanto riguarda la riduzione :

- ✓ Processi di riduzione particolarmente lunghi, a causa della elevata mole di

acqua che si genera all'interno del forno

- ✓ Temperature di esercizio elevate, dovute alla necessità di tenere il dew point basso
- ✓ Elevata durezza della polvere, che ha causato una certa difficoltà per portarla a densità apparente $3,00 \text{ g/cm}^3$.

2.6 Conclusioni

Il lavoro svolto è stato focalizzato su due leghe: la CrM e la Castro. Mentre la prima è stata realizzata prendendo spunto da una polvere già commercializzata, la seconda è di nuova concezione. Entrambe hanno come denominatore comune il cromo e sono prodotti ad elevate caratteristiche meccaniche. Come tutte le polveri contenenti cromo anche queste sono di difficile produzione. La parte che presenta le maggiori problematiche è il processo di riduzione, in cui si notano:

- ✓ Elevato dew point necessario per la riduzione del Cr_2O_3 , che si traduce nell'utilizzo di un'atmosfera di riduzione con 100% idrogeno.
- ✓ Elevato volume di acqua prodotto dalla polvere durante il processo; ciò implica una portata di idrogeno superiore alla media.
- ✓ Innalzamento della temperatura di ciclo da 950°C a 1030°C .

Come facilmente si può intuire tutte e tre questi punti portano come conseguenza un innalzamento dei costi di produzione. Nella riduzione della lega Castro si è riscontrata una minore difficoltà. Se ciò è in parte dovuto al tenore di cromo inferiore, dall'altra si ritiene che il fatto di inserire il cromo, in fase fusoria, quando all'interno del forno è presente un elevato tenore di carbonio, crei degli effetti benefici. Infatti il cromo, oltre ad essere altamente affine all'ossigeno forma facilmente carburi, i quali sono molto stabili ed evitano che il cromo si leghi con l'ossigeno. Tale ipotesi è avvalorata dal fatto che la lega Castro è risultata avere una comprimibilità di $6,8 \text{ g/cm}^3$, contro quella della CrM pari a $6,9 \text{ g/cm}^3$. Durante la fase fusoria della Castro si era proceduto con l'aggiunta del cromo solo in fase di affinazione, e tale aggiunta era avvenuta con un tenore di carbonio di 0,32%. Durante la realizzazione invece della CrM, il cromo era stato aggiunto in carica all'inizio e con uno

scarso tenore di carbonio. Ciò ha portato alla formazione di una maggior percentuale in peso di ossido di cromo, conferma di ciò è il fatto che la lega Castro ha sviluppato delle fiamme all'interno della gargousse a causa della reazione di ossidazione del cromo (reazione esotermica).

Dopo la realizzazione e la caratterizzazione al verde, il percorso ha seguito la strada della caratterizzazione del materiale sinterizzato per poter realmente testare le caratteristiche meccaniche ottenibili. Sono state svolte due tipologie di esperimenti: la prima tramite sinterizzazione a 1120°C e la seconda a 1250°C. Durante la prima sinterizzazione è stato aggiunto lo 0,66% di carbonio, per cercare di conferire una buona resistenza al materiale. Ciò è avvenuto in quanto entrambe le leghe hanno una resistenza a trazione superiore ai 400MPa, con la lega Castro che presenta valori leggermente inferiori rispetto alla CrM. Ciò non è detto sia dovuto però al fatto che la Castro sia meno resistente. In essa infatti si è notata una maggiore decarburazione (carbonio residuo=0,26%) dovuta anche all'alto tenore di ossigeno presente nella polvere. Tale decarburazione può essere anche la causa della minor durezza della Castro che risulta essere 134 HB, contro i 198 HB della CrM. Infine, per avere una comparazione con la concorrenza sono state sinterizzate nelle stesse condizioni operative un campione di CrM della Pometon ed uno della Hoganas, riscontrando una maggior resistenza a trazione nel campione Pometon che resiste ad oltre 520 MPa.

La seconda fase di sinterizzazione è invece stata svolta per vedere l'incremento di resistenza in funzione dell'aumento della temperatura. I risultati ottenuti sono stati a dir poco soddisfacenti, riscontrando un aumento di resistenza di più del doppio, considerando che la lega Castro resiste fino ad oltre 1000 MPa.

Devono ancora essere fatti notevoli sviluppi per poter ridurre i costi, aumentare la produzione oraria, la qualità del prodotto e l'efficienza di tutte le fasi del ciclo. Si ritiene comunque che lo sviluppo di un processo produttivo ottimale e redditizio per le polveri ferrose contenenti cromo sia una cosa realizzabile, motivo per cui il progetto continuerà nel suo sviluppo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Processi siderurgici: la fabbricazione della ghisa e dell'acciaio
- [2] CrM Hoganas manual
- [3] MPR october 2003: "Chrome brightnes the way for sinter-hardening".
- [4] P. Ortiz and F. Castro: "Thermodynamic and experimental study of role of sintering atmospheres and graphite additions on oxide reduction in Astaloy CrM powder compacts".
- [5] Barbara Maroli, Berg Sigurd, Thorne Peter, Ulf Engstrom: "Sinter-Hardening and heat treatment of materials based on astaloy CrM".
- [6] M. Campos, D. Sanchez, J.M. Torralba: "Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder stell through Mn additions and others liquid phase promoters".
- [7] La metallurgia italiana 9/2002
- [8] J.M. Torralba, M. Campos Powder metallurgy progress, vol.2 (2002), No3: "Low alloyed Cr-Mo sintered steels-update".
- [9] HoganasAB MPR march 1999: "Expanding opportunities with chromium".
- [10] Andrej Salak: "ferrous powder metallurgy, Cambridge international scienze publishing 1995."
- [11] ASM Handbook, vol 7, ASM international,1998
- [12] Mosca E: "La metallurgia delle polveri, criteri di progettazione e di controllo".
- [13] "Metal Handbook ninth edition, vol7, powder metallurgy, Wwarrendale,1994".
- [14] Peckner D., Bernstein I. M., Handbook of Stainless Steels, Mc Graw Hill, 1977

ⁱ ISO 4491-4 - Metallic powders – Determination of oxygen content by reduction methods – Part 4: Total oxygen by reduction-extraction; 1989, International Organization for Standardization, Geneve, Swizerland.

ⁱⁱ ISO 9556 - Steel and iron – Determination of total carbon content – Infrared absorption method after combustion in an induction furnace; 1989, International Organization for Standardization, Geneve, Swizerland.

ⁱⁱⁱ P. Ortiz and F. Castro: Powder Metallurgy, 2004, 47, 291-298.

^{iv} B. Maroli, B. Siggurd, T. Peter, U. Engstrom: Sinter-hardening and heat treatment of materials based on Astaloy CrM.

^v U. Engstrom, D. Milligan, A. Klekovkin: Metal Powder Report, 2006, 7, 36-41.

^{vi} G. F. Bocchini, A. Parodi, M. R. Rinasco, B. Rivolta, A. Silvestri, E. Stagno: Influence of sintering conditions on properties of P/M steels based on Cr-prealloyed powders, 'PM05: world congress on powder metallurgy', 2005, Prague, EPMA.