



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Effetto della microstruttura iniziale sulla risposta a creep del rame puro**

**Effect of the initial microstructure on the creep behaviour of pure copper**

Relatore: Chiar.mo/a

Prof. Stefano Spigarelli

Correlatore: Chiar.mo/a

Dott.ssa Chiara Paoletti

Tesi di Laurea di:

Clara Fatone

A.A. 2020 / 2021



## Indice

Introduzione.....	pag. 4
Capitolo 1: Il rame.....	pag. 7
1.1 Il rame puro e le sue proprietà.....	pag. 7
1.2 Tipologie del rame puro utilizzate industrialmente.....	pag. 9
1.3 Applicazioni del rame puro.....	pag. 10
1.4 Le leghe del rame.....	pag. 10
Capitolo 2: Friction stir processing.....	pag. 13
Capitolo 3: Il creep.....	pag. 18
3.1 La curva di creep.....	pag. 19
3.2 La velocità di creep nello stadio secondario.....	pag. 20
3.3 Il tempo a rottura.....	pag. 22
3.4 Il creep nei metalli puri.....	pag. 23
3.4.1 Il regime delle basse sollecitazioni.....	pag. 24
3.4.2 Il regime delle velocità di deformazioni intermedie.....	pag. 25
3.4.3 Il regime delle alte velocità di deformazione e delle basse temperature.....	pag. 26
3.5 I metodi per aumentare la resistenza a creep.....	pag. 27
3.6 La rottura per creep.....	pag. 30
Capitolo 4: Procedure sperimentali: preparazione dei campioni.....	pag. 34
4.1 Scelta e prelievo del campione.....	pag. 35
4.2 Inglobatura.....	pag. 35
4.3 Assottigliamento meccanico.....	pag. 37

4.4 Lucidatura.....	pag. 38
4.5 Attacco chimico.....	pag. 40
Capitolo 5: Procedure sperimentali: prova di durezza Vickers.....	pag. 43
Capitolo 6: Risultati sperimentali.....	pag. 46
6.1 Curve di creep.....	pag. 46
6.2 Dimensione media dei grani.....	pag. 52
6.3 Durezza dei campioni.....	pag. 56
Conclusioni.....	pag. 59
Bibliografia.....	pag. 62
Sitografia.....	pag. 64



## Introduzione

Nel corso degli ultimi cinquant'anni lo studio del comportamento meccanico dei metalli alle alte temperature è stato sempre più approfondito, grazie all'introduzione di tecniche di indagine perfezionate e all'utilizzo di procedure di prova più accurate e significative, in quanto il comportamento dei metalli ad alta temperatura è molto importante sia dal punto di vista tecnologico che progettuale.

In questa tesi si vedrà come si comporta il rame puro se sottoposto ad una prova di creep, cioè ad un carico costante ad elevata temperatura. In particolare, si andrà ad analizzare come varia la risposta a creep del rame puro a seconda della microstruttura iniziale del metallo, quindi al variare della dimensione media dei grani e della durezza.

Per fare tutto questo, si sono eseguite su dei provini delle prove di creep, in diverse condizioni di carico e temperatura, e da questi provini sono stati successivamente preparati otto campioni.

Le durezze dei campioni si sono ottenute svolgendo delle prove Vickers, mentre per calcolare la dimensione media dei grani si è utilizzato il metodo dell'intercetta lineare di Heyn sulle micrografie ricavate da ciascun campione al microscopio ottico.

Si scoprirà che la durezza media diminuisce con l'aumentare della durata della prova e che la dimensione media dei grani, a parità di temperatura di prova, diminuisce con l'aumentare del carico di prova. Si sono verificate delle eccezioni a tali comportamenti, ma in ogni caso la causa non dipendeva dall'errata esecuzione della prova di creep, bensì da errori di misurazione, dalle diverse tecniche a cui erano stati sottoposti i campioni (*friction stir processing*) e dai differenti valori del carico e della temperatura di prova dei campioni, che in un caso era così elevata da causare una ricristallizzazione dinamica.

La tesi è suddivisa in capitoli, in cui sono descritti nel dettaglio gli argomenti, le caratteristiche e le procedure che si sono affrontate durante lo studio effettuato.

Nel Capitolo 1 viene presentato il metallo oggetto dello studio, il rame puro. Si sono descritte le sue caratteristiche e le sue proprietà, si è parlato delle tipologie di rame puro utilizzate industrialmente e delle sue applicazioni. Per completezza si è accennato anche alle sue leghe principali.

Il secondo capitolo riguarda la *friction stir processing* (FSP), una tecnica che va a modificare la microstruttura del materiale, alla quale erano stati sottoposti due degli otto campioni oggetto dello studio. Dopo una breve descrizione della sua progenitrice, la *friction stir welding* (FSW), si illustra come eseguire la FSP, le proprietà del materiale che va ad incrementare ed i vantaggi che presenta rispetto a tecniche simili.

Nel Capitolo 3 si espone il fenomeno del creep, il quale consiste in una deformazione permanente che aumenta nel tempo quando il materiale viene sottoposto ad un carico costante ad elevata temperatura. Si indica come eseguire la prova di creep e le caratteristiche della macchina di prova, per poi mostrare la curva di creep che si ottiene da tale prova e che può essere suddivisa in tre stadi.

Nella trattazione vengono poi introdotti i due parametri ingegneristici, ricavabili dalla curva di creep, che consentono di valutare la risposta a creep del materiale: la velocità di creep nello stadio secondario e il tempo a rottura. Si prosegue approfondendo il creep nel caso dei metalli puri e analizzando nel dettaglio i tre diversi regimi in cui è possibile suddividere la curva della velocità di deformazione nello stadio secondario in funzione della tensione di prova, ad una data temperatura: il regime delle basse sollecitazioni, il regime delle velocità di deformazioni intermedie ed il regime delle alte velocità di deformazione e delle basse temperature.

Per terminare il capitolo si illustrano i metodi per aumentare la resistenza a creep di un materiale e la rottura per creep: in cosa consiste, la sua valutazione e la sua prevenzione.

Nel quarto capitolo si espone la procedura sperimentale utilizzata per la preparazione dei campioni, in tutte le sue fasi: scelta e prelievo del campione, inglobatura, assottigliamento meccanico, lucidatura e attacco chimico.

Il Capitolo 5 è dedicato alla prova di durezza e microdurezza Vickers. Si descrive lo svolgimento della prova e le caratteristiche per una sua corretta esecuzione, le caratteristiche del penetratore e come si calcola la durezza.

Nel Capitolo 6 sono presenti tutti i grafici e le considerazioni fatte sui dati sperimentali, che vengono poi ripresi ed approfonditi nelle Conclusioni.



# 1. Il rame

## 1.1 Il rame puro e le sue proprietà

Il rame è un metallo di colore rossastro conosciuto sin dall'antichità ed è il metallo più utilizzato dopo il ferro.

Quando il contenuto minimo di rame è pari al 99,9%, questo si classifica come "puro" e presenta una struttura cristallina cubica a facce centrate, densità di 8920 kg/m<sup>3</sup> e temperatura di fusione di 1083°C.

La sua conducibilità termica e quella elettrica sono inferiori solo all'oro e all'argento, in particolare la conducibilità elettrica è notevolmente influenzata dalle impurità, che costituiscono degli ostacoli al movimento della nube elettronica.

Questo metallo resiste ottimamente alla corrosione atmosferica di ogni tipo, anche nel caso di un'atmosfera marina o industriale, in virtù della formazione spontanea sulla sua superficie di una patina dal colore verde-azzurro costituita da sali basici di varia natura. Inoltre, il rame puro resiste bene anche al contatto con acque naturali.

Il rame puro ha una bassa fluidità e colabilità, perciò è inadatto alla produzione di getti fusi, mentre il suo elevato grado di deformabilità lo rende particolarmente adatto alle lavorazioni per deformazione a freddo, infatti il rame puro può essere facilmente ridotto in fili sottili e lamine sottili, il che lo rende duttile e malleabile. Però per deformazioni plastiche a temperature non comprese tra i 650-800°C, il metallo diventa fragile.

L'unico trattamento termico al quale può essere sottoposto il rame è la ricottura, che viene eseguita per eliminare le tensioni indotte dalle lavorazioni meccaniche e per rigenerare la struttura cristallina incrudita dalle lavorazioni plastiche a freddo, come ad esempio dalla laminazione.

Dato che la ricristallizzazione inizia tra i 200-300°C, in base alla purezza, e raggiunge i valori ottimali intorno a 550°C, quest'ultima è la temperatura migliore per la ricottura. Il trattamento viene quindi effettuato alla temperatura di 550°C per il tempo minimo necessario a consentire una ricristallizzazione uniforme, tale intervallo di tempo varia in

base al grado di incrudimento e alle dimensioni del componente. Dopodiché il metallo viene raffreddato in aria o ancor meglio in acqua.

Se si vuole preservare la brillantezza del rame, è necessario svolgere la ricottura in atmosfera controllata in forni a tenuta o addirittura sottovuoto, tramite l'utilizzo di gas inerti come l'azoto.

Il rame puro allo stato ricotto presenta le seguenti proprietà meccaniche:

- carico di rottura (R): 180 ÷ 220 MPa;
- carico di snervamento ( $R_{p0.2}$ ): 80 ÷ 120 MPa;
- rapporto tra carico di snervamento e carico di rottura ( $R_{p0.2}/R$ ): 0.5;
- durezza: 35 ÷ 45 HB;
- modulo elastico (E) di 120.000 Mpa;
- allungamento percentuale a rottura (A%) maggiore del 40%.

La resistenza meccanica del rame puro può essere notevolmente migliorata per incrudimento, attraverso il quale è possibile raddoppiare il carico di rottura e quadruplicare il carico di snervamento (Fig. 1).

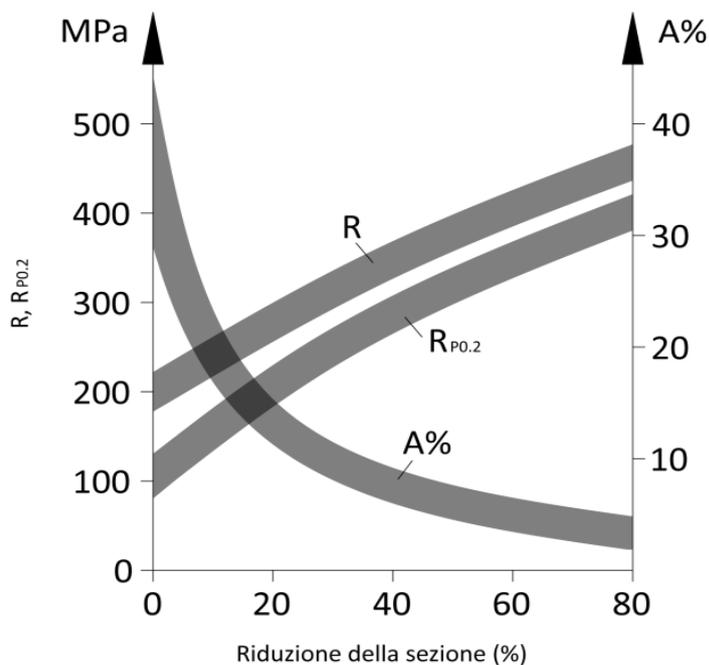


Figura 1: Andamento del carico di rottura (R), del carico di snervamento ( $R_{p0.2}$ ) e dell'allungamento percentuale a rottura (A%) in funzione del grado di incrudimento del rame puro (da Boniardi M. V., Casaroli A., Il rame e le sue leghe)

## 1.2 Tipologie del rame puro utilizzate industrialmente

Tutti i tipi di rame designati come “puro” hanno una purezza minima superiore al 99,90%, ma si distinguono gli uni dagli altri per la composizione di quel rimanente 0,10%, che a volte è responsabile di rilevanti variazioni delle caratteristiche tecnologiche.

Dal punto di vista industriale esistono tre tipi di rame puro:

- il rame contenente ossigeno;
- il rame disossidato con residuo di fosforo;
- rame a bassissimo contenuto di ossigeno, ottenuto senza l'utilizzo di disossidanti.

La ragione di tale distinzione sta nelle conseguenze che la presenza di ossigeno ha sulle proprietà del rame, infatti il rame contenente ossigeno diventa fragile se scaldato sopra i 500°C in ambienti ricchi di idrogeno. Questa caratteristica rende il rame contenente ossigeno inutilizzabile per le applicazioni in cui deve essere saldato o saldobrasato, perché durante il raffreddamento dallo stato liquido l'ossidulo  $\text{Cu}_2\text{O}$  si dispone sul bordo dei grani del cordone di saldatura e si combina con l'idrogeno formando vapore d'acqua, il quale genera rigonfiamenti sul bordo di grano e provoca il decadimento delle proprietà meccaniche.

Per contro la presenza di ossigeno in tenori moderati ( $\text{O}_2 < 0,04\%$ ) comporta un notevole miglioramento della conducibilità elettrica, che è favorita dalla formazione di ossidi insolubili da parte delle impurezze solubili nel metallo. Quindi questo tipo di rame, indicato come Cu-ETP, viene utilizzato per la produzione dei cavi elettrici e per il trasporto dell'energia elettrica.

Il rame disossidato si ottiene con delle aggiunte di fosforo nel bagno fuso, in quanto il fosforo ha un'affinità con l'ossigeno maggiore rispetto al rame e quindi si combina con esso formando una scoria che viene poi eliminata. Affinché la disossidazione sia efficace deve essere eseguita con un leggero eccesso di fosforo, che al termine della fusione sarà contenuto nella soluzione solida. Tale presenza di fosforo comporta un notevole

abbassamento della conduttività elettrica, però evita i rischi di fragilità in ambienti contenenti idrogeno e quindi permette una corretta ed efficace esecuzione delle saldature. Questo tipo di rame è denominato Cu-DHP.

Il rame privo di ossigeno, indicato come Cu-OF, si ottiene effettuando una colata sottovuoto o in gas inerte. Questa categoria presenta un tenore di impurezze molto basso ed ha un'ottima conducibilità elettrica, ma a causa del costo elevato viene utilizzato solo per impieghi pregiati.

### **1.3 Applicazioni del rame puro**

Il rame è largamente utilizzato in tutto ciò che riguarda la generazione, la trasmissione e l'uso dell'energia elettrica, come cavi, interruttori e spire di bobine. Infatti, nell'industria elettrica ed elettronica, questo metallo è il miglior compromesso tra caratteristiche tecnologiche, come conducibilità elettrica e duttilità, e costi da sostenere.

Il rame ha notevoli applicazioni anche nel settore edile, per via della sua elevata conducibilità termica, del costo ridotto, di un'alta temperatura di fusione e della sua elevata attitudine alla giunzione, sia per saldatura che per brasatura. Lo troviamo quindi negli scambiatori di calore e come tubazioni nelle reti per il trasporto di gas, acqua e fluidi caldi. Inoltre, il suo basso coefficiente di dilatazione termica rende le tubazioni in rame meno problematiche da integrare all'interno delle strutture murarie e lo avvantaggia rispetto ad altri materiali alternativi.

### **1.4 Le leghe del rame**

Dal punto di vista commerciale, più che il rame puro vengono utilizzate le sue leghe. Il rame forma leghe con molta facilità e con una grande quantità di metalli, anche in proporzioni molto ampie. Per aggiunte di elementi di lega inferiori al 5% si parla di leghe di rame basso-legate, se invece tali aggiunte sono superiori del 5% si hanno delle leghe di rame alto-legate.

Le leghe più comuni sono l'ottone e il bronzo, ottenute rispettivamente con lo zinco e con lo stagno. Entrambe hanno durezza e resistenza meccanica nettamente più elevate del rame puro, ma ne abbassano la malleabilità e la duttilità.

Dal punto di vista industriale gli ottoni si dividono in:

- ottoni binari: costituiti solo da rame e zinco;
- ottoni al piombo;
- ottoni speciali: oltre al rame e allo zinco sono presenti, in percentuale di alcune unità, uno o più elementi, come ferro, manganese, nichel, stagno, alluminio, silicio, arsenico e antimonio.

In termini generali tutti gli ottoni hanno una buona malleabilità e duttilità, una buona fusibilità e colabilità e buona resistenza alla corrosione, sia atmosferica che a contatto con liquidi corrosivi, ma non basici. Per quanto riguarda le applicazioni, gli ottoni sono largamente utilizzati nella bulloneria, nell'orologeria, valvolame, rubinetteria, pezzi stampati a caldo e strumenti musicali.

Il bronzo ha una buona malleabilità e duttilità, un'elevata fusibilità, colabilità e saldabilità e buona resistenza alla corrosione, sia atmosferica che a contatto con liquidi corrosivi, anche basici.

Attualmente il bronzo è stato soppiantato dalle leghe rame-alluminio, dette cupralluminio, in quanto l'alluminio ha un costo inferiore rispetto allo stagno e il cupralluminio ha proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione superiori al bronzo. Il bronzo continua ad essere utilizzato per produrre strumenti musicali e realizzare sculture, mentre nella produzione di corpi di valvola, giranti di pompe, cuscinetti, boccole e campane è stato sostituito dal cupralluminio.



## 2. Friction stir processing

La friction stir processing (FSP) è una tecnica che si è sviluppata dalla friction stir welding (FSW), ma mentre quest'ultima è utilizzata per le saldature, la FSP va a modificare la microstruttura del materiale.

La FSW è stata inventata dal The Welding Institute di Cambridge nel 1991 e consiste nel saldare due pezzi tramite un utensile rotante con un perno all'estremità (Fig. 2). Il materiale in lavorazione viene riscaldato e deformato plasticamente per l'attrito che si genera tra l'utensile e le superfici, unendo quindi le due parti con un minore impatto ambientale rispetto alle altre tecniche di saldatura.

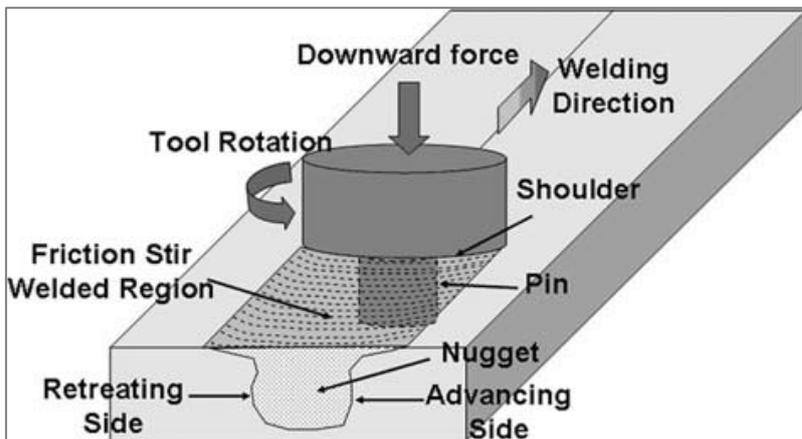


Figura 2: Schema rappresentativo del friction stir welding (da Ma Z. Y., *Friction Stir Processing Technology: A Review*, in "Metallurgical and Materials Transactions")

L'utensile rotante nella FSP è invece utilizzato solo su un pezzo, per aumentarne le proprietà meccaniche andando a modificare la microstruttura. A causa dell'attrito la superficie lavorata si scalda e si deforma plasticamente, perciò nella zona lavorata si verifica una ricristallizzazione dinamica, la quale dà una microstruttura alquanto uniforme e costituita da grani fini ed equiassici.

Di conseguenza nella zona lavorata si avrà un incremento delle proprietà del materiale, quali resistenza meccanica, durezza, resistenza a corrosione e vita a fatica. Inoltre, eseguendo la FSP è possibile frantumare le dendriti, disgregare le particelle di seconda fase, dissolvere i precipitati ed eliminare le porosità.

Ovviamente la microstruttura che si ottiene dopo la lavorazione dipende:

- dalla nucleazione e dalla crescita dei grani durante la ricristallizzazione dinamica;
- dalla temperatura nella zona in lavorazione;
- dalla pressione generata;
- dal tipo di materiale in lavorazione;
- dalla geometria dell'utensile;
- dai parametri di processo;
- dal raffreddamento della zona in lavorazione.

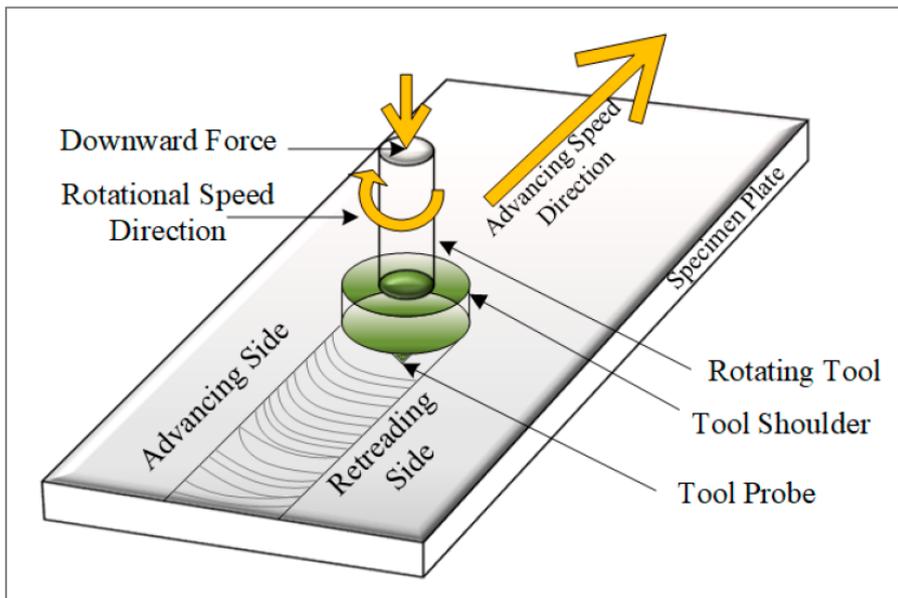


Figura 3: Schema rappresentativo dell'esecuzione del friction stir processing (da Abubaker H. M., Al-Badour F. A., Albinmousa J., Merah N., Sorour A. A., Influence of Friction Stir Processing on Mechanical Behavior of 2507 SDSS)

Durante il friction stir processing l'utensile scorre sul materiale seguendo un preciso percorso costituito da una o più linee (Fig. 3). La tipologia di percorso e la distanza tra le linee da percorrere sono i parametri del processo.

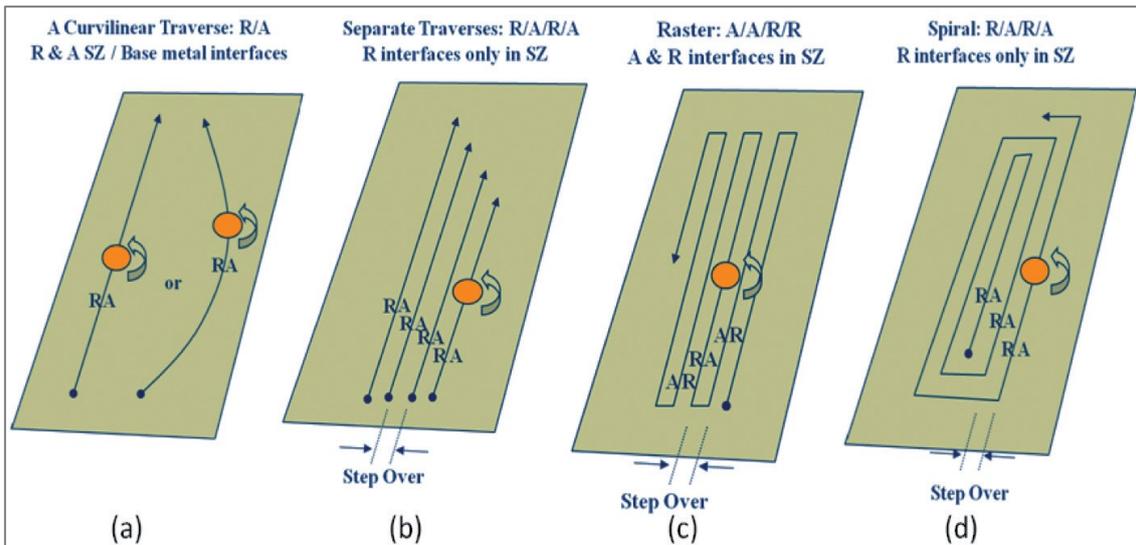


Figura 4: Tipologia di percorso del FSP: linea unica retta o curva (a), rette parallele (b), tipo raster (c), spirale (d) (da McNelley T. R., *Friction stir processing (FSP): refining microstructures and improving properties*, in "Revista de metalurgia")

Il percorso più semplice è costituito da un'unica linea retta o curva (Fig. 4a) ed è quello che modifica il minor volume di materiale.

Se si vogliono descrivere trame più complesse è importante fare una distinzione tra i due lati separati dalla linea percorsa; il lato in cui la velocità di avanzamento e la velocità di rotazione dell'utensile hanno stesso verso è il lato di avanzamento (A), l'altro è il lato di ritorno (R). Sul lato di avanzamento i gradienti della microstruttura sono più pronunciati.

Se l'utensile percorre una spirale (Fig. 4d) o una trama costituita da più rette parallele, poste ad una specifica ed uguale distanza tra loro (Fig. 4b), i lati identificabili come lati di avanzamento per una linea diventeranno poi lati di ritorno con il procedere della lavorazione, limitando di conseguenza i gradienti microstrutturali. Nel caso di un *raster* (Fig. 4c), invece, il lato di avanzamento e quello di ritorno restano tali anche quando l'utensile percorre la linea successiva e quindi si generano dei gradienti maggiori.

Generalmente, se si realizza una trama in cui la distanza che l'utensile deve oltrepassare per descrivere la linea successiva è pari a circa la metà del diametro del perno, si riescono ad eliminare i gradienti microstrutturali.

Rispetto a tecniche simili la FSP presenta quindi i seguenti vantaggi:

- si può utilizzare su un materiale allo stato solido;
- consente di ottenere una microstruttura omogenea e con un grano assottigliato con un'unica trasformazione;
- la profondità della zona di lavorazione può essere modificata semplicemente cambiando la lunghezza del perno;
- lascia pressoché invariate le dimensioni e la forma del pezzo;
- è molto più ecologica.



### 3. Il creep

Il creep è un fenomeno tipico di tutti i metalli e consiste in una deformazione permanente che aumenta nel tempo quando il materiale viene sottoposto ad un carico costante ad elevata temperatura, in particolare la temperatura deve essere superiore ad un 30-50% della temperatura assoluta di fusione.

Per studiare il creep si eseguono solitamente delle prove a carico uniassiale costante, anche se questa procedura non è totalmente accurata, in quanto la riduzione di sezione del campione, legata all'allungamento di quest'ultimo, comporta un aumento della tensione effettiva durante la prova stessa. Inoltre, si preferisce utilizzare una macchina con un'applicazione del carico tramite pesi al posto di una macchina idropneumatica, poiché quest'ultima è soggetta a delle interruzioni del funzionamento, legate all'erogazione dell'energia elettrica, ed è molto più costosa.

La macchina da utilizzare per effettuare una prova di creep deve avere le seguenti caratteristiche:

- possibilità di mantenere il carico, o la tensione applicata, costante per tempi di prova lunghissimi, anche centinaia di migliaia di ore;
- avere a disposizione un forno con il quale scaldare il campione per tutta la durata della prova;
- garantire un'oscillazione della temperatura pari a  $\pm 1^\circ\text{C}$  rispetto alla temperatura di prova;
- mantenere la temperatura costante lungo il tratto utile del campione;
- consentire la misura dell'allungamento.

Attualmente la prova di creep più utilizzata è quella del tipo *creep-rupture*, in cui l'allungamento del campione si misura con continuità tramite l'utilizzo di trasduttori montati sul campione stesso. Precedentemente si effettuavano prove di creep interrotte, durante le quali si interrompeva la prova più volte per smontare e misurare il campione, e ancor prima si eseguivano prove di *stress-rupture*, in cui si misurava solo il tempo a rottura.

### 3.1 La curva di creep

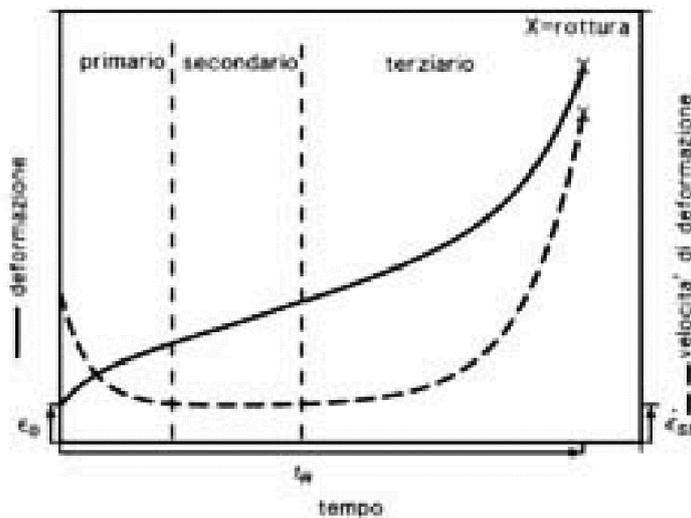


Figura 5: Andamento qualitativo della curva di creep (da Spigarelli S., *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura*, in "La metallurgia italiana")

Dall'esecuzione della prova di creep si ottiene generalmente il grafico mostrato in Figura 5, dove è rappresentata la curva deformazione-tempo. Dopo una deformazione istantanea  $\epsilon_0$ , la deformazione continua ad aumentare monotonicamente nel tempo fino a rottura, perciò può essere espressa con la relazione:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon(\sigma, T, t) \quad (3.1)$$

La curva di creep è generalmente divisa in tre stadi:

- 1) il primario, in cui la velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t}$  diminuisce nel tempo e a causa del moltiplicarsi delle dislocazioni la deformazione diventa sempre più difficile;
- 2) lo stadio secondario, in cui la velocità di deformazione si mantiene costante e pari a  $\dot{\epsilon}_{SS}$  e che talvolta è così breve da ridursi ad un punto. Il secondario è uno stadio stazionario, che si genera per il bilanciamento di fenomeni di addolcimento, come il ripristino, e fenomeni di rafforzamento, quali moltiplicazione e interazione di dislocazioni;

- 3) lo stadio terziario, dove la velocità di deformazione aumenta nel tempo fino alla rottura del provino. Questo aumento della velocità di deformazione è causato da una serie di fenomeni, come il formarsi della strizione, la cavitazione e la formazione di cricche. Tali meccanismi diminuiscono la sezione resistente e perciò comportano l'aumento della tensione effettiva, fin quando quest'ultima non provoca la rottura.

Una delle equazioni più utilizzate per descrivere la curva di creep è:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_p(1 - e^{-t/t_p}) + \dot{\varepsilon}_{SS}t + \varepsilon_T(e^{t/t_T} - 1) \quad (3.2)$$

dove  $\varepsilon_p$  e  $t_p$  sono due parametri associati con la durata e l'ampiezza della deformazione primaria,  $\varepsilon_T$  e  $t_T$  sono i corrispondenti parametri nello stadio terziario,  $\varepsilon_0$  è la deformazione elasto-plastica istantanea all'applicazione del carico e  $\dot{\varepsilon}_{SS}t$  è il termine che descrive il comportamento del materiale nello stadio secondario. Tutti questi parametri dipendono dalla tensione e dalla temperatura di prova.

Dall'analisi della curva di creep si possono determinare il tempo a rottura e la velocità di deformazione nello stadio secondario, cioè la velocità di creep. Questi due parametri ingegneristici ci consentono di valutare la risposta a creep del materiale.

### 3.2 La velocità di creep nello stadio secondario

La velocità di creep nello stadio secondario permette anche di stimare l'accumularsi della deformazione in servizio e di stimare in maniera approssimata la vita del componente.

La velocità di deformazione nello stadio secondario è legata alla tensione di prova tramite la formula:

$$\dot{\varepsilon}_{SS} = B\sigma^n \quad (3.3)$$

dove B dipende dalla temperatura e n è pari a 4-5 nel caso di metalli puri.

La relazione precedente si può rappresentare in un grafico bilogarithmico (Fig. 6). Tale grafico mostra che la velocità di deformazione nello stadio secondario, in funzione della

tensione di prova, fornisce una serie di rette, ciascuna relativa ad una temperatura di prova (isoterme) e di pendenza pari ad n.

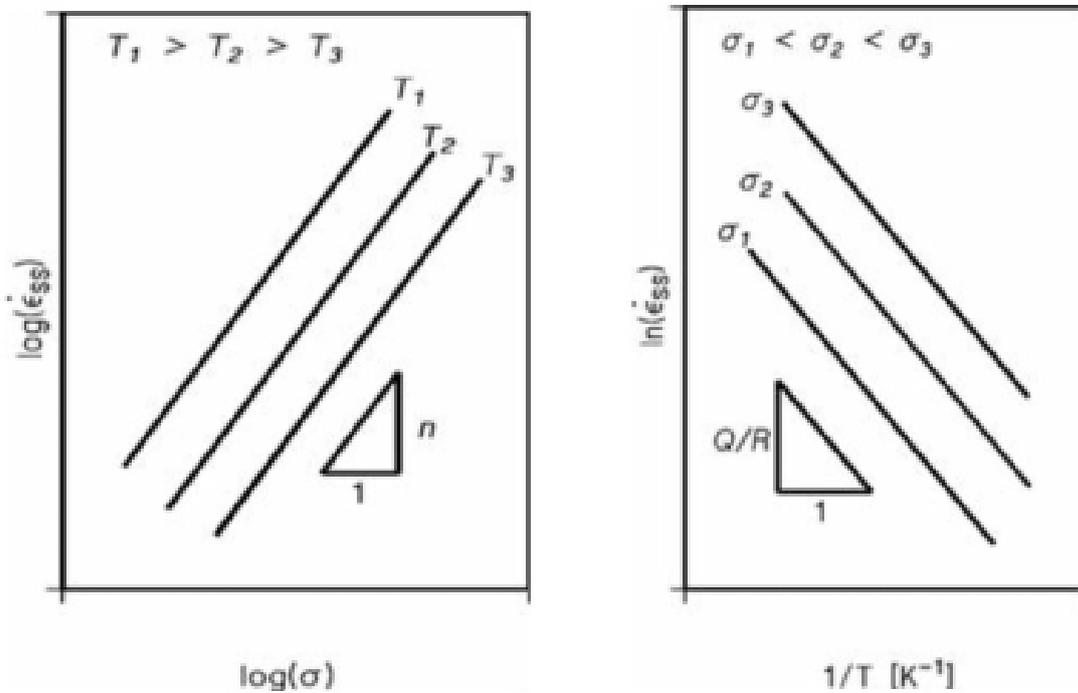


Figura 6: Descrizione qualitativa dell'andamento ideale delle isoterme (a sinistra) e delle isobare (a destra) per un metallo puro (da Spigarelli S., Il comportamento dei metalli ad alta temperatura, in "La metallurgia italiana")

Come detto in precedenza, per i metalli puri n è pari a 4-5, ma nel caso di tensioni di prova particolarmente basse il suo valore si riduce ad 1. La transizione da n = 4-5 ad n = 1 viene comunemente associata ad un passaggio da creep da dislocazioni, in corrispondenza di carichi alti, a creep puramente diffusivo, in regime di carichi bassi.

A sollecitazione costante, la dipendenza della velocità di deformazione nel secondario dalla temperatura si può esprimere con la formula:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = C e^{-Q/RT} \quad (3.4)$$

in cui C è una costante che dipende dal carico applicato e Q è l'energia di attivazione del creep, che nel caso dei metalli puri è pari alla all'energia di attivazione per l'autodiffusione  $Q_{sd}$ .

Riportando su scala semi-logaritmica la velocità di deformazione in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, si ottengono anche in questo caso una serie di rette, ciascuna relativa ad una tensione di prova (isobare) e di pendenza  $-Q/R$  (Fig. 6).

Dall'unione delle due ultime equazioni si ottiene la formula:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = A\sigma^n e^{-Q/RT} \quad (3.5)$$

dove A è un parametro del materiale. Dato che n non dipende dalla temperatura e Q non dipende dalla tensione di prova, questa relazione è una descrizione soddisfacente solo per i metalli puri.

### 3.3 Il tempo a rottura

Il tempo a rottura è il parametro ingegneristico che insieme alla velocità di creep nello stadio secondario consente di valutare la risposta a creep del materiale.

Questi due parametri vengono messi in correlazione dalla seguente formula:

$$\dot{\epsilon}_m t_R = C_R \quad (3.6)$$

in cui la velocità di deformazione nel secondario è presente nel suo valore minimo  $\dot{\epsilon}_m$ .

Combinando la (3.6) con la (3.5) otteniamo:

$$t_R = A_R \sigma^{-n} e^{Q/RT} \quad (3.7)$$

con  $A_R = C_R/A$ .

Il problema di quest'ultima formula è che si deve operare con tre variabili, il tempo, la temperatura e la tensione, quindi si dovrebbero utilizzare dei grafici tridimensionali che correlano tutte queste grandezze. Perciò si preferisce usare un approccio parametrico, nel quale si vanno ad accorpate due variabili in un unico parametro, che viene poi riportato in funzione della terza variabile in un grafico bidimensionale.

L'approccio parametrico più utilizzato è quello di Larson-Miller, in cui la dipendenza del tempo a rottura dalla tensione e dalla temperatura viene espressa dalla relazione:

$$t_R = B_0 e^{Q(\sigma)/RT} \quad (3.8)$$

dove  $B_0$  è una costante, mentre l'energia di attivazione  $Q$  dipende dalla tensione di prova  $\sigma$  e quindi non è più una costante.

Dalla (3.8) si ottiene:

$$LMP = \frac{Q(\sigma)}{2,3R} = T(C_{LM} + \log t_R) \quad (3.9)$$

in cui  $C_{LM}$  è una costante che per molti materiali si assume pari a 20.

Andando a rappresentare i risultati sperimentali sotto forma di LMP, i dati collassano in una singola curva, detta *master curve*, che viene poi utilizzata per stimare la resistenza a creep.

### 3.4 Il creep nei metalli puri

Nonostante la (3.5) sia una relazione sufficientemente accurata, la forma più corretta per esprimere la dipendenza della velocità di deformazione nel secondario dalla tensione e dalla temperatura è la seguente:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = A_0 \frac{D G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (3.10)$$

dove  $D = D_0 e^{-Q_{sd}/RT}$  è il coefficiente di autodiffusione, cioè l'energia di attivazione per la diffusione delle vacanze,  $d$  è la dimensione del grano,  $k$  è la costante di Boltzmann e  $b$  è la lunghezza del vettore di Burgers, il quale viene utilizzato per fare in modo che  $A_0$  sia adimensionale, oltre ad essere una costante del materiale.

Riportando la velocità di deformazione nel secondario in funzione della tensione di prova, ad una data temperatura, si ottiene la curva in Figura 7.

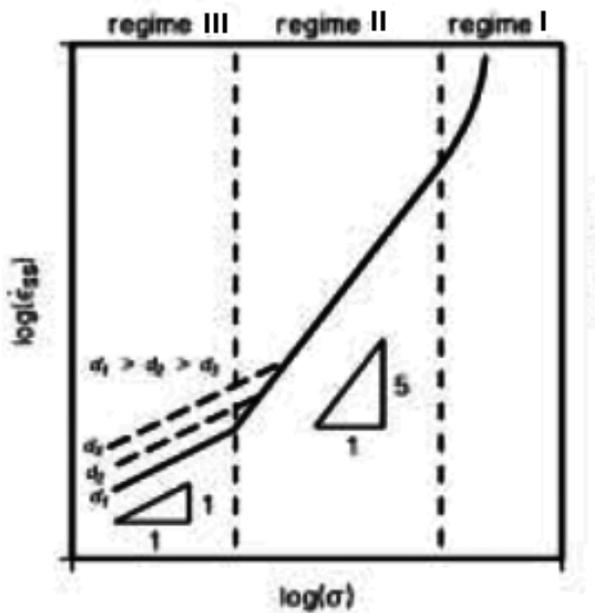


Figura 7: Andamento qualitativo della dipendenza della velocità di deformazione nello stadio secondario dalle condizioni di prova per un metallo puro (da Spigarelli S., *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura*, in "La metallurgia italiana")

Tale curva consente di identificare tre diversi regimi:

- I. il regime delle tensioni elevate e delle alte velocità di deformazione, a cui di solito corrispondono lavorazioni di deformazione plastica;
- II. un regime intermedio, cioè il regime del creep controllato dal climb delle dislocazioni, in cui  $n = 4,5$ ;
- III. il regime delle basse tensioni, dove la pendenza  $n$  è pari a 1 e in cui si osserva una forte dipendenza della velocità di deformazione dalla dimensione del grano.

### 3.4.1 Il regime delle basse sollecitazioni

In questo regime la tensione applicata è troppo bassa per permettere il movimento delle dislocazioni, quindi la deformazione del singolo grano è da imputarsi al flusso delle vacanze ed il creep è puramente diffusivo.

Sono stati identificati due meccanismi di creep puramente diffusivo (Fig. 8).

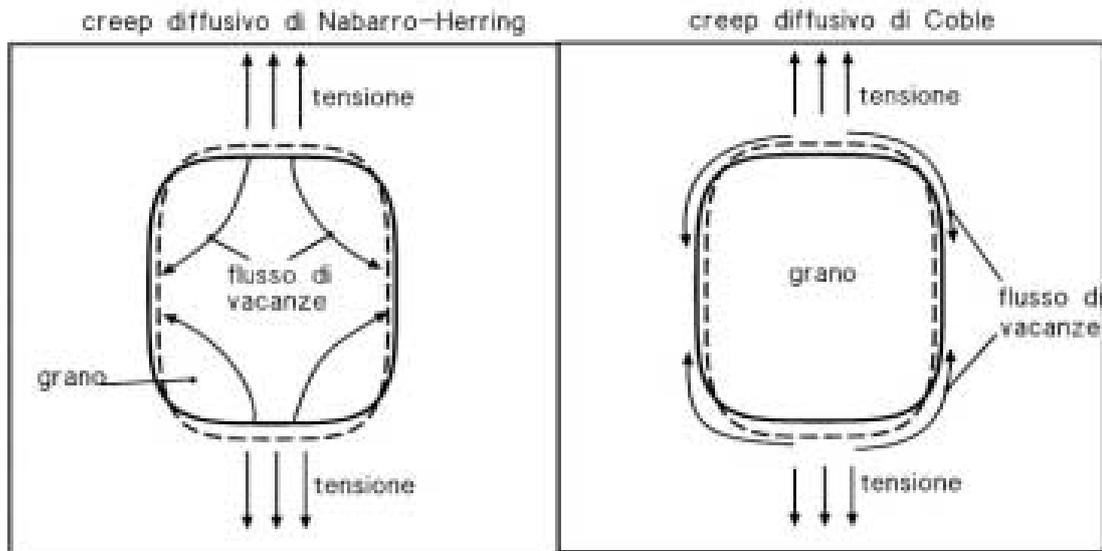


Figura 8: Meccanismi di creep diffusivo (da Spigarelli S., *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura*, in "La metallurgia italiana")

Nel creep di Nabarro-Herring il flusso delle vacanze avviene attraverso il reticolo, cioè all'interno del grano, e quindi si ha  $n = 1$ ,  $Q = Q_{sd}$  e  $p = 2$ .

Invece, nel creep di Coble il flusso delle vacanze avviene attraverso i bordi di grano, ossia attraverso percorsi diffusivi preferenziali, e si ha  $n = 1$ ,  $p = 3$  e  $Q = 0,6Q_{sd}$ , poiché la diffusione è più facile nel bordo di grano che nel reticolo e quindi l'energia di attivazione è più bassa.

In entrambi i casi il flusso di vacanze avviene dal lato perpendicolare al lato parallelo del grano, rispetto alla tensione applicata (Fig. 8).

### 3.4.2 Il regime delle velocità di deformazioni intermedie

In questo regime, la deformazione è governata dal movimento delle dislocazioni, il quale si articola in una serie di scorrimenti (*glide*) e salti (*climb*). Il valore della velocità di deformazione dipende dal meccanismo più lento dei due, cioè dal climb; dato che il creep dipende dal climb, l'energia di attivazione è pari all'energia di autodiffusione ed  $n = 4-5$ .

La deformazione è caratterizzata dalla presenza del ripristino dinamico, perciò nel primo stadio si formeranno i sottogranì, la cui dimensione si manterrà statisticamente costante nello stadio secondario. In realtà nel secondario alcuni sottogranì si evolvono, altri spariscono ed altri ancora si formano e quindi si ha un equilibrio dinamico.

La relazione di Hirth e Lothe per esprimere la mobilità delle dislocazioni:

$$m_d = \frac{Db}{kT} \exp\left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \quad (3.11)$$

consente di scrivere la velocità di deformazione in funzione della temperatura:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = \frac{2b^2 C_L T_1 D}{MkT} \exp\left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \left(\frac{\sigma}{\alpha M G b}\right)^3 \quad (3.12)$$

Quest'ultima formula correla la risposta a creep di un materiale all'evoluzione microstrutturale e fornisce un'eccellente descrizione del comportamento osservato sperimentalmente, infatti se questa equazione venisse riportata su un grafico bilogarithmico risulterebbe, nell'intervallo di sollecitazione intermedio tipico del creep, praticamente equivalente ad una retta di pendenza  $n = 4-5$ .

### 3.4.3 Il regime delle alte velocità di deformazione e delle basse temperature

In queste condizioni di prova la (3.10) viene sostituita dall'equazione di Garofalo:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = A' \left(\frac{b}{d}\right)^p \left[\sinh\left(\alpha \frac{\sigma}{G}\right)\right]^n e^{-Q/RT} \quad (3.13)$$

dove in genere  $p = 0$ , perché la dimensione del grano non è un parametro rilevante per questo regime.

Per quanto riguarda la relazione (3.12), è facile notare come aumentando la tensione di prova la pendenza della curva su scala bilogarithmica aumenti progressivamente. Quindi, sotto tale aspetto, questo modello è in grado di descrivere l'aumento della pendenza senza necessità di modifiche.

Se però la temperatura si abbassa al di sotto del 60% della temperatura assoluta di fusione, anche  $Q$  tende a diminuire fino a valori intorno a 80-90 kJ/mol e quindi non corrisponde più all'energia di autodiffusione.

Tale fenomeno potrebbe essere legato alla necessità di utilizzare carichi molto elevati per avere una deformazione misurabile e questo comporta un'elevata densità di dislocazioni e di conseguenza l'attivarsi di meccanismi di diffusione preferenziale. Infatti, i movimenti diffusivi possono manifestarsi, oltre che all'interno del reticolo, anche lungo dei percorsi preferenziali, nei quali il flusso di atomi avviene con maggiore facilità a causa delle distanze interatomiche maggiori.

Gli esempi tipici di diffusione preferenziale sono la diffusione lungo le dislocazioni e quella lungo i confini di grano. Nella maggior parte dei casi questi meccanismi danno dei contributi trascurabili, ma a volte consentono di spiegare dei fenomeni particolari, legati sia al trattamento termico che alla deformazione a caldo. Per questi fenomeni l'energia di attivazione si riduce fino ad un valore pari a circa il 60% dell'energia di autodiffusione.

Sotto questo aspetto, la relazione (3.12) può essere modificata tenendo conto dei meccanismi che determinano una riduzione dell'energia di attivazione con l'aumentare della sollecitazione alle basse temperature e la (3.11) diventa:

$$m_d = \frac{D_0 b}{kT} \exp\left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{Q_{sd}}{RT} \left[1 - \left(\frac{\sigma}{1,5R}\right)^2\right]\right\} \quad (3.14)$$

dove  $R$  è la resistenza a trazione del metallo puro a temperatura ambiente.

### 3.5 I metodi per aumentare la resistenza a creep

Sulla base delle osservazioni fin qui fatte, si possono dare alcune indicazioni per sviluppare materiali con resistenza al creep più elevata rispetto ai metalli puri ed alle semplici leghe.

Nel caso del creep da dislocazioni, si può:

- scegliere un materiale con alto punto di fusione;

- ridurre la mobilità delle dislocazioni introducendo ostacoli al loro moto.

Quando il creep è controllato solo da fenomeni diffusionali, si deve:

- scegliere un materiale con punto di fusione elevato;
- ottimizzare il trattamento termico in modo da ottenere grani grossolani e rallentando così i fenomeni diffusivi lungo i confini di grano;
- facilitare la precipitazione di particelle lungo i confini di grano, evitando però la formazione di una precipitazione troppo estesa, che generi una catena ininterrotta di particelle lungo i confini di grano, poiché tale catena potrebbe fungere da percorso preferenziale per eventuali cricche.

Restano poi sempre valide le seguenti indicazioni di carattere generale:

- la riduzione della dimensione del grano a temperatura ambiente aumenta la resistenza secondo la relazione di Hall-Petch, ma ad alte temperature ed in regime di creep questo può rivelarsi controproducente;
- l'incrudimento è un metodo efficace per aumentare la resistenza a bassa temperatura, ma non è applicabile ai materiali resistenti al creep perché la struttura incrudita ripristina e talvolta ricristallizza molto facilmente;
- la precipitazione di particelle è il solo metodo che produce un innalzamento rilevante della resistenza meccanica sia a temperatura ambiente che a temperature relativamente alte. Tuttavia, una prolungata esposizione ad una temperatura eccessivamente elevata, causa l'accrescimento competitivo e talvolta anche la dissoluzione dei precipitati stessi e di conseguenza una progressiva perdita della resistenza inizialmente aumentata.

Il rafforzamento più efficiente è quello che si ottiene introducendo nel materiale una dispersione di particelle stabili, che non subiscano alterazioni per l'esposizione ad elevata temperatura, infatti per conferire ad un materiale un'ottima resistenza a creep alle temperature più alte vi si introducono delle dispersioni di ossidi o ceramici.

Riportando l'andamento della velocità di deformazione nello stadio secondario in funzione della tensione di prova, si ottengono delle curve come quelle riportate in Figura 9.

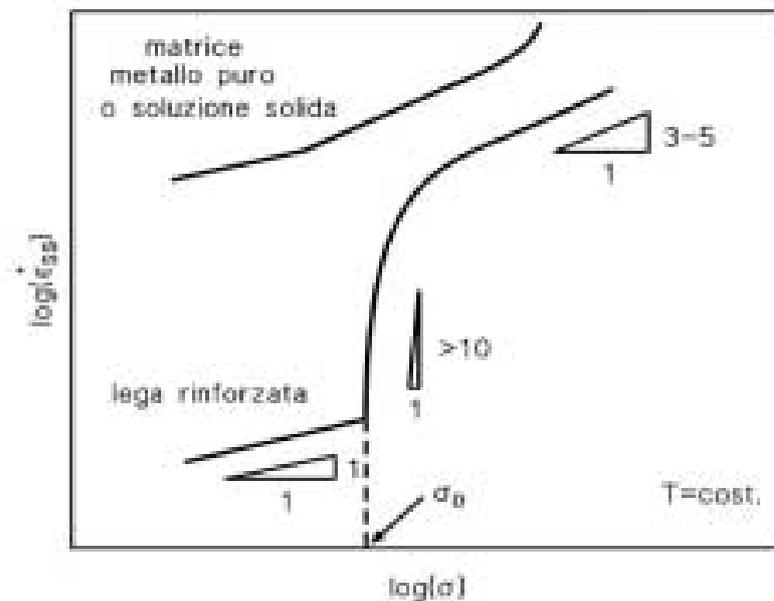


Figura 9: Dipendenza della velocità di deformazione nello stadio stazionario dalla tensione di prova per un materiale rinforzato tramite dispersoidi (da Spigarelli S., Il comportamento dei metalli ad alta temperatura, in "La metallurgia italiana")

Nel regime delle tensioni intermedie la curva ha una pendenza estremamente elevata, e se i punti sperimentali disponibili sono tutti compresi in questo intervallo, l'esponente  $n$  che si ottiene utilizzando l'equazione (3.12) risulta estremamente alto, tipicamente  $n = 8 \div 30$ .

Tra le teorie che vanno a razionalizzare questo comportamento, una delle più diffuse è quella che si basa sulla seguente modifica dell'equazione (3.10):

$$\dot{\epsilon}_{SS} = A_0 \frac{Dgb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^n \quad (3.15)$$

dove  $\sigma_0$  è la tensione di soglia e rappresenta l'effetto di rafforzamento dovuto alle particelle.

### 3.6 La rottura per creep

La rottura per creep avviene per una serie di fenomeni spesso concorrenti, come la strizione e la cavitazione, ma la sua frattura tipica è completamente intergranulare con una strizione poco apprezzabile.

Tale frattura è dovuta al fenomeno dello slittamento del bordo di grano, in cui i grani scorrono gli uni sugli altri a causa delle elevate temperature del creep e generano così una modesta deformazione, che di solito è trascurabile rispetto a quelle causate dalla strizione e dalla cavitazione. Lo slittamento del bordo di grano è presente in tutti e tre i regimi.

Quindi, sotto l'azione di una sollecitazione di trazione i grani slittano l'uno rispetto all'altro ed il risultato di questi scorrimenti è la formazione di microcavità, principalmente sul bordo di grano perpendicolarmente alla direzione della tensione (Fig. 10).

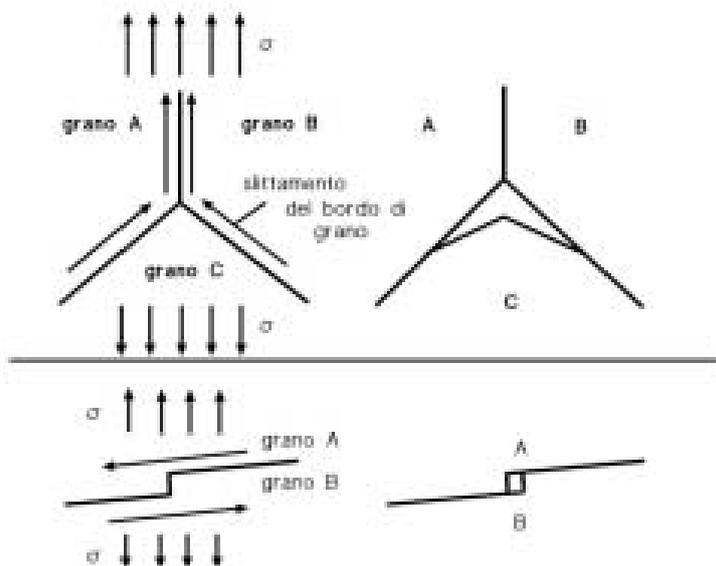


Figura 10: Meccanismi di danneggiamento intergranulare dovuto allo slittamento dei bordi di grano (da Spigarelli S., *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura*, in "La metallurgia italiana")

La Figura 10 illustra la genesi di due cavità di tipo diverso. La prima è la cavità di tipo w, che di solito si forma sui giunti tripli di grano ed è particolarmente allungata. La seconda

cavità ha una forma tondeggiante ed è la cavità di tipo r. La coalescenza di queste cavità porta alla comparsa di cricche macroscopiche, le quali alla fine causeranno una rottura di tipo intergranulare.

Il danneggiamento intergranulare da creep può iniziare già nel primo stadio, con il formarsi di cavità isolate che non sono particolarmente pericolose, ma poi si evolve fino a determinare la comparsa di microcricche nel terzo stadio. Tale danneggiamento determina una rottura senza preavviso, in quanto non è accompagnata da strizione.

Per prevenire il danneggiamento intergranulare da creep si dovrebbe impedire lo slittamento dei bordi di grano e questo si può ottenere favorendo la comparsa di precipitati sui confini del grano. Poche particelle non ostacolerebbero significativamente lo scorrimento dei confini, ma una catena continua di particelle sarebbe un percorso ideale per la propagazione di eventuali difetti, quindi la soluzione ideale è la formazione di una catena semi-continua di particelle.

La valutazione della vita residua di un materiale sottoposto a creep si basa sulla definizione qualitativa del microdanneggiamento del metodo di Neubauer (Tab. 1).

<b>Grado di danneggiamento</b>	<b>Caratteristiche della microstruttura ricavate dall'osservazione al microscopio ottico</b>
0	Microstruttura equivalente a quella del metallo appena prodotto
1	Trasformazioni microstrutturali in corso
2	Microstruttura fortemente alterata dall'esposizione a creep; microcavità isolate sul confine di grano
3	Danneggiamento incipiente, con inizio di fessurazione sui confini; la cricca intergranulare è lunga almeno quanto la dimensione del grano

Grado di danneggiamento	Caratteristiche della microstruttura ricavate dall'osservazione al microscopio ottico
4	Danneggiamento avanzato, con microcricche che si estendono sui confini per parecchi grani
5	Presenza di macrocricche di lunghezza dell'ordine del millimetro

*Tabella 1: Schematizzazione della classificazione del danneggiamento secondo il modello di Neubauer*



## 4. Procedure sperimentali: preparazione dei campioni

Il microscopio ottico è uno strumento che usa la radiazione ottica per ingrandire e risolvere, permettendo di osservare dettagli di un campione dell'ordine dei micrometri e di ottenere delle micrografie tramite appositi software.

Per osservare la microstruttura del campione e ricavarne delle micrografie è necessario eseguire una buona preparazione del campione.

Questa si compone di più fasi:

- 1) scelta e prelievo del campione;
- 2) inglobatura;
- 3) assottigliamento meccanico;
- 4) lucidatura;
- 5) attacco chimico.

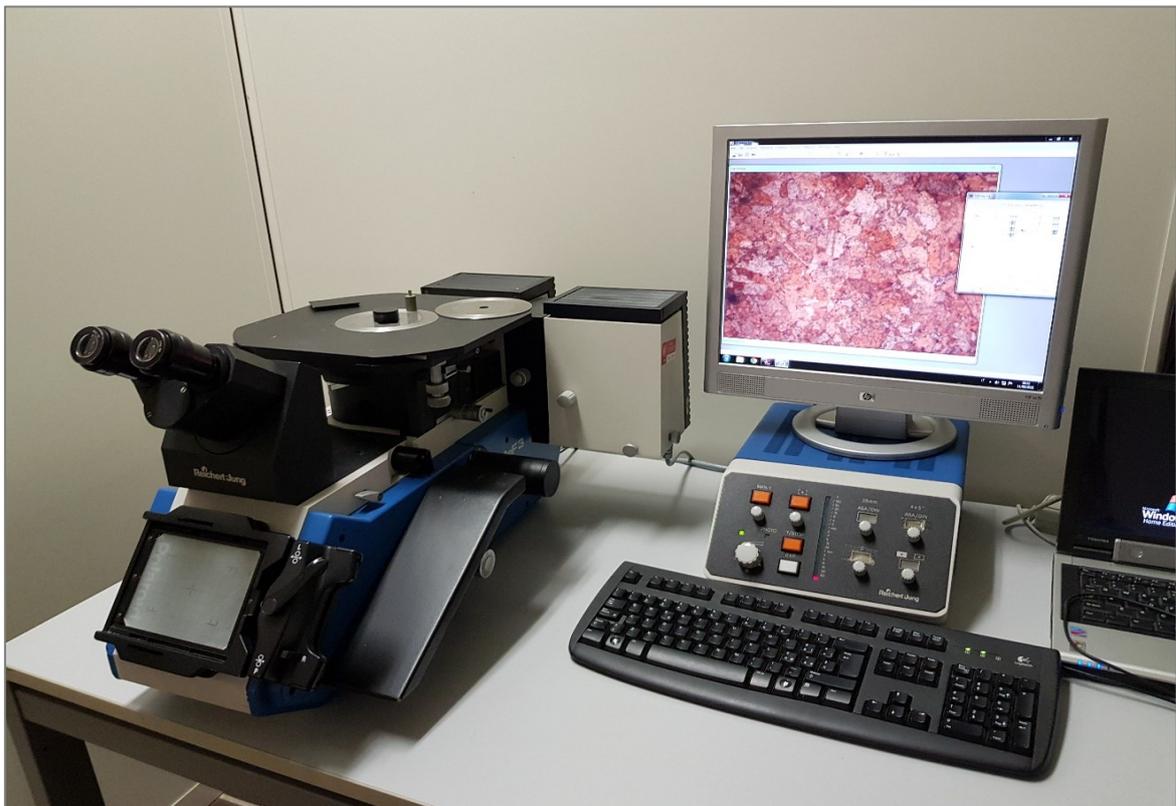


Figura 11: Realizzazione di una micrografia

## 4.1 Scelta e prelievo del campione

Si sceglie la zona del pezzo che ci interessa osservare più in dettaglio, o comunque una zona rappresentativa, e da questa si preleva il provino eseguendo un taglio con mola abrasiva, oppure con una fresa o una sega.

È buona norma prelevare più provini da uno stesso pezzo e variare la direzione del prelievo, ricavando quindi provini perpendicolari all'asse del pezzo ma anche paralleli ad esso, in questo modo si potranno osservare delle deformazioni plastiche severe e l'eventuale anisotropia del materiale.



Figura 12: Macchina per il taglio con mola abrasiva

## 4.2 Inglobatura

I provini tagliati vengono di solito inglobati in formelle di resina, in modo da poterli maneggiare con più facilità nelle fasi successive, in particolare durante la lappatura e la lucidatura.

Le resine utilizzate possono essere trasparenti o opache, ma una distinzione importante va fatta tra le resine polimerizzanti a freddo quelle polimerizzanti a caldo.

Le resine polimerizzanti a freddo, o termoplastiche, al momento dell'uso vengono miscelate con un indurente, generando così un liquido viscoso che viene colato nello stampo contenente il provino. Questo tipo di resine si utilizza per inglobare principalmente metalli e leghe bassofondenti e materiali teneri.

Le resine termoindurenti invece necessitano di un'applicazione di temperatura e pressione per poter polimerizzare, perciò sono anche dette polimerizzanti a caldo. Il provino e i granuli di resina vengono inseriti in una inglobatrice meccanica, costituita da un cilindro e una pressa, e vengono scaldati fino alla temperatura ottimale per la fusione della resina. A questo punto si mantiene la temperatura costante a circa 80-120°C e si aumenta la pressione fino a 20Pa per un tempo variabile tra i 5-8 minuti a seconda della dimensione del campione e della quantità di resina introdotta. Una volta avvenuta la compattazione, il composto di resina e campione viene raffreddato fino al raggiungimento della temperatura ambiente, tramite acqua che scorre sulle bobine avvolte attorno alla camera dove sono alloggiati la resina e il campione.

Terminato il processo di inglobatura il campione viene contrassegnato per renderlo identificabile.



Figura 13: Inglobatrice per resine termoindurenti

### 4.3 Assottigliamento Meccanico

In questa fase il campione inglobato viene progressivamente assottigliato utilizzando una lappatrice meccanica. La lappatrice meccanica manuale è una macchina costituita da un piatto rotante, sul quale viene inserita la carta abrasiva, e da un rubinetto da cui fuoriesce acqua fredda, questa facilita l'asportazione di detriti durante l'abrasione ed evita il surriscaldamento del campione e dell'attrezzatura.



Figura 14: Lappatrice manuale

La normativa internazionale classifica le carte abrasive assegnandole un numero, detto mesh, che indica la densità media dei carburi di silicio per pollici quadrati. Minore è il numero di riportato sulla carta abrasiva e minore è la densità di carburi di silicio, con conseguente maggiore grossezza media dei singoli carburi presenti. Perciò le carte a bassa mesh producono dei solchi profondi e spessi e sono quindi utilizzate per le prime fasi dell'assottigliamento, mentre le carte ad alta mesh si adoperano nella parte finale della lavorazione in quanto graffiano la superficie del campione con solchi più piccoli, fino a 6  $\mu\text{m}$  di diametro e profondità. Le carte più diffuse sono le 180, 320, 600, 1200, 2400, 4000.

L'assottigliamento si inizia premendo la superficie del campione su di una carta a bassa mesh e si continua a levigare il campione finché non si hanno solo solchi della stessa profondità e direzione, dopodiché si passa alla carta con mesh più alta.

Quando si utilizza una carta abrasiva è importante mantenere sempre il campione nella stessa orientazione e dopo aver cambiato carta abrasiva, quindi granulometria, il campione deve essere ruotato di 90° e mantenuto in tale posizione. In questo modo ci è possibile ricollegare i graffi sulla superficie del campione alla granulometria attuale o alla precedente.

Dopo aver utilizzato tutte le carte abrasive, si può passare alla lucidatura.

#### 4.4 Lucidatura

La lucidatura meccanica si esegue con modalità e attrezzatura simile all'assottigliamento meccanico. Anche in questa fase si utilizza un disco rotante, rivestito però da un panno di tessuto quale lino, cotone o nylon, sul quale viene applicata pasta diamantata a diversa granulometria, che ci permette di produrre solchi tra 3-0,25  $\mu\text{m}$  sulla superficie del campione.



Figura 15: Lucidatrice manuale

Analogamente alla fase di assottigliamento meccanico, la superficie del campione va premuta sul panno, accuratamente lubrificato con una miscela di alcol e olii, finché non si ottiene una superficie perfettamente lucida a specchio.

La lucidatura è di fondamentale importanza in quanto consente di ottenere superfici pronte per essere attaccate chimicamente, perché prive di imperfezioni, infatti solchi di  $0,25\ \mu\text{m}$  non sono risolvibili neanche col massimo ingrandimento del microscopio ottico, perciò eventuali solchi visibili dopo la lucidatura sono da imputarsi ad un errato assottigliamento meccanico.

La lappatura e la lucidatura possono essere sia manuali che automatiche, ma se si utilizza una lappatrice automatica si possono assottigliare contemporaneamente più campioni. Con la lappatrice automatica bisogna scegliere le carte abrasive ed i lubrificanti in base al materiale e alle indicazioni di sistema della macchina, ma sarà quest'ultima a eseguire l'assottigliamento dei campioni in un intervallo di tempo previsto dal sistema.



Figura 16: Lappatrice automatica

## 4.5 Attacco chimico

Gli attacchi chimici alle superfici metalliche lucidate permettono di evidenziare la microstruttura del materiale, per effetto della corrosione selettiva della soluzione chimica su zone superficiali dotate di maggiore energia.

Su di un campione attaccato correttamente si possono osservare: bordi di grano, seconde fasi, strutture allotropiche (martensite, ferrite, austenite), geminati, linee di flusso e gli effetti delle lavorazioni meccaniche subite dal campione.

Gli attacchi chimici sono diversi a seconda del materiale del campione e delle caratteristiche microstrutturali che si vogliono evidenziare, ma in generale si compongono tutti di uno o più acidi e di un solvente, come l'alcol metilico, l'alcol etilico o l'acqua distillata. Per i campioni di rame analizzati è stato eseguito un attacco chimico con acido nitrico e acido acetico e come solvente è stata utilizzata l'acqua distillata.

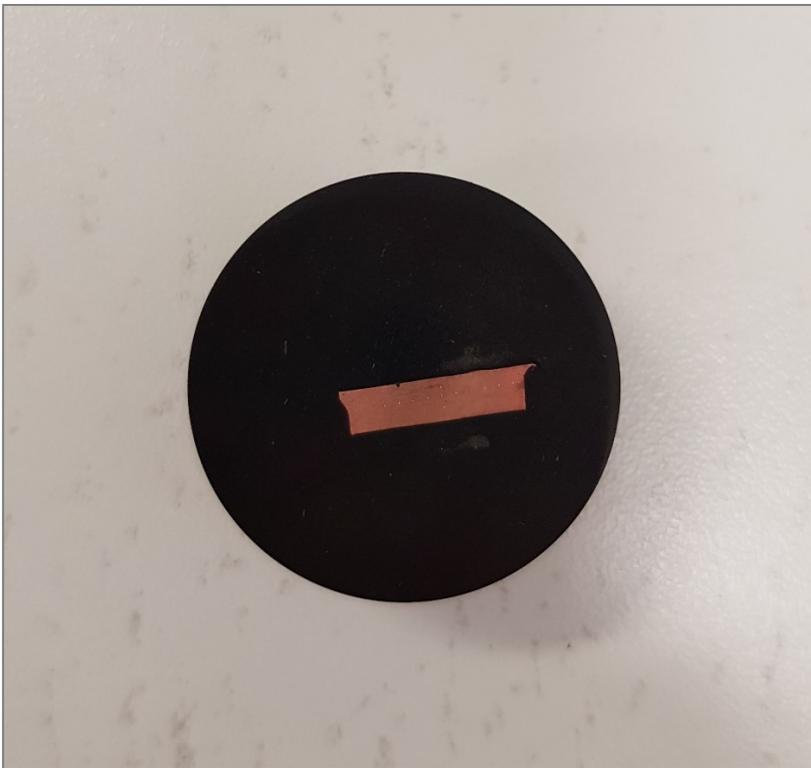
Una volta scelto e preparato l'attacco chimico questo va versato e lasciato agire sul campione per un tempo che varia in base alla soluzione e successivamente lo si risciacqua con acqua distillata.



Figura 17: Attacco chimico eseguito su uno dei campioni di rame oggetto dello studio

Se dopo l'attacco chimico sulla superficie del campione non è ancora completamente visibile la microstruttura, significa che il campione è stato sotto-attaccato, ovvero che l'attacco chimico è stato eseguito per un tempo minore del previsto. Per poter evidenziare completamente la microstruttura basterà rieseguire l'attacco chimico per il tempo mancante.

Se invece si applica l'attacco chimico per un tempo maggiore del previsto, il campione risulterà sovra-attaccato e al microscopio ottico si vedranno le bruciature eseguite dal reagente. Nel caso del sovra-attacco il campione va nuovamente lappato e lucidato per eliminare lo strato bruciato e solo a questo punto si esegue di nuovo l'attacco chimico.



*Figura 18: Campione di rame oggetto dello studio che ha completato la preparazione*



## 5. Procedure sperimentali: prova di durezza Vickers

In metallurgia la durezza di un materiale è definita come la sua resistenza alla penetrazione, questa viene determinata attraverso prove di indentazione di tipo statico come la prova Vickers.

La prova di durezza Vickers, definita dalla norma UNI EN ISO 6507/1 (1999), consiste nel premere con un certo carico di prova un penetratore di diamante a forma di piramide retta a base quadrata, con un angolo delle facce opposte al vertice di 136°, sulla superficie del campione.

Il penetratore viene premuto sul materiale con un carico gradualmente crescente per un tempo variabile tra 2-10s ed una volta raggiunto il valore predefinito del carico di prova, questo viene mantenuto per 10-15s con una tolleranza di  $\pm 2s$ . Dopo tale lasso di tempo, si rimuove il carico e si visualizza su un apposito schermo l'impronta, si misurano le diagonali e si calcola la loro media aritmetica.

La durezza di Vickers si calcola come rapporto tra il carico di prova applicato e l'area dell'impronta piramidale, secondo la formula:

$$HV = 0.102 \frac{2F \sin(136^\circ/2)}{d^2} \cong 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (5.1)$$

La prova Vickers si può considerare veritiera se:

- si è svolta in assenza di urti e vibrazioni;
- durante la prova la temperatura è stata compresa tra 10-35°C, o in condizioni controllate a 23 $\pm$ 5°C;
- è stata eseguita su di una superficie liscia, piana, perpendicolare al carico, libera da ossidazione ed esente da alterazioni dovute, ad esempio, a riscaldamento o a incrudimento;
- la finitura della superficie è stata tale da permettere un'accurata misurazione delle diagonali dell'impronta;
- il penetratore ha facce ben levigate ed esenti da difetti superficiali;

- lo spessore di prova ha un valore pari o superiore a 1,5 volte la diagonale media dell'impronta.

A differenza delle altre prove di durezza, la prova Vickers ha un campo di applicazione illimitato, sia per la durezza che lo spessore del pezzo da provare, in quanto non è necessario cambiare il penetratore, ma basta modificare il carico di prova. Quest'ultimo si sceglie in funzione del materiale da analizzare, del suo spessore e del volume di prova interessato.

Quando il carico di prova è inferiore a 0,981N si parla di prova di microdurezza. Tale prova si esegue con un microdurometro su pezzi di limitata superficie e spessore sottile, pezzi di materiale fragile, o quando si vuole valutare la durezza delle singole fasi che costituiscono il materiale. Tutto quanto detto in precedenza sulle condizioni e sulle modalità di esecuzione della prova Vickers è valido anche nel caso di una prova di microdurezza.



Figura 19: Microdurometro



## 6. Risultati sperimentali

Per indagare come la risposta a creep del rame puro sia influenzata dalla microstruttura iniziale di quest'ultimo, si sono eseguite delle prove di creep in diverse condizioni di carico e temperatura. Dopodiché sono stati preparati gli otto campioni indicati in Tabella 2 con la procedura descritta nel Capitolo 4.

CAMPIONE	TEMPERATURA	CARICO	CONDIZIONE DI PARTENZA
	°C	Mpa	
250_85	250	85	fsp
252_120	252	120	as recived
355_50	355	50	fsp
355_55	355	55	as recived
355_95	355	95	as recived
475_20	475	20	as recived
475_55	475	55	as recived
475_70	475	70	as recived

Tabella 2

Si è ricavato un certo numero di micrografie per ciascun campione e con queste è stata calcolata la dimensione media del grano. Dopo sono state calcolate le durezza.

### 6.1 Curve di creep

Tutte le prove di creep sono state svolte mantenendo il carico costante e dai dati ottenuti sono state rappresentate le seguenti curve di creep:

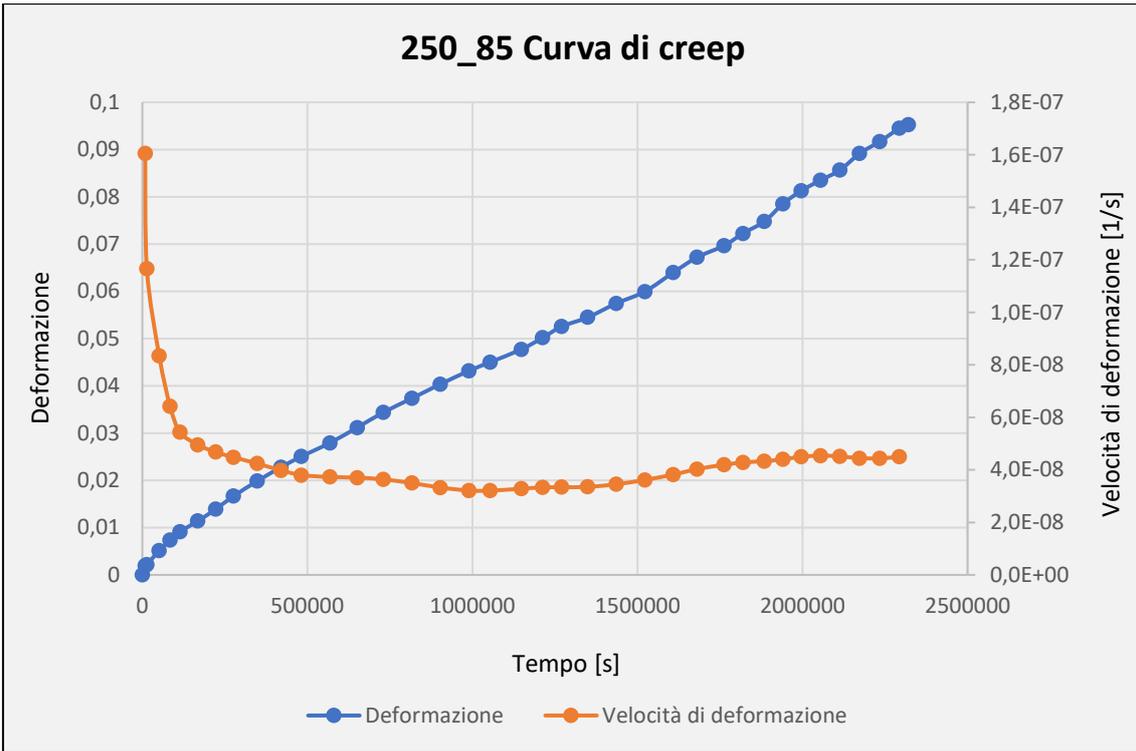


Figura 20: Curva di creep del campione 250\_85

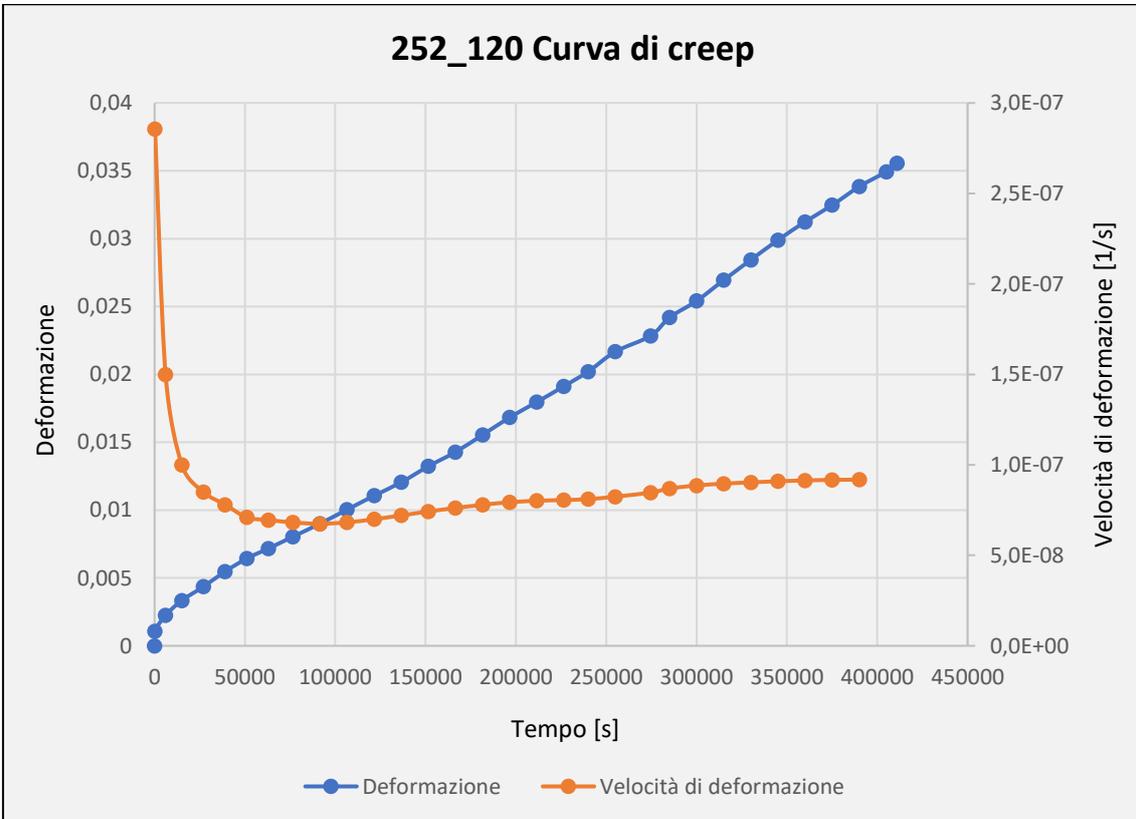


Figura 21: Curva di creep del campione 252\_120

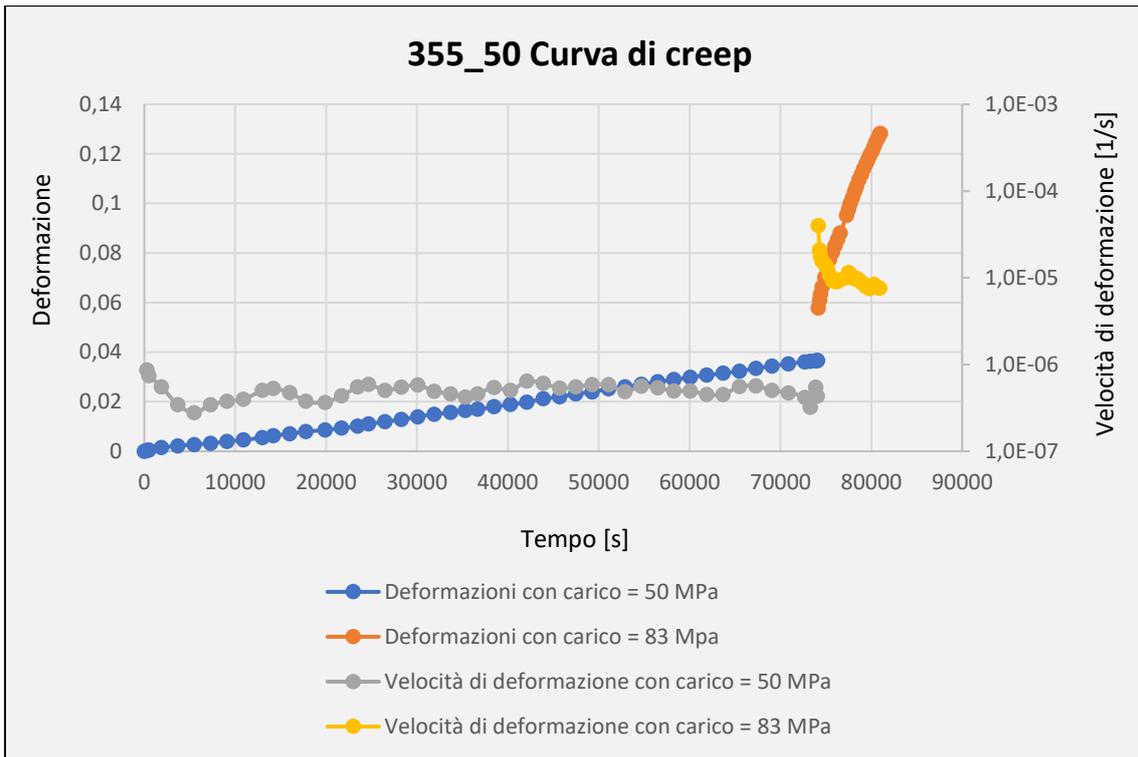


Figura 22: Curva di creep del campione 355\_50

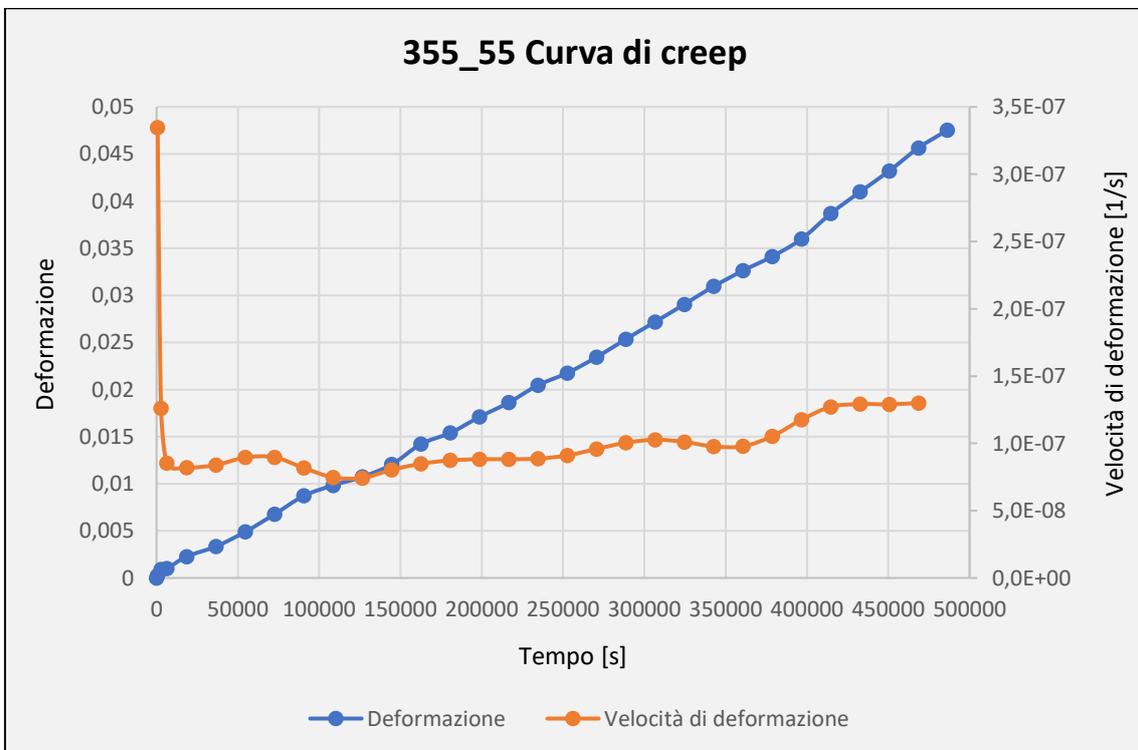


Figura 23: Curva di creep del campione 355\_55

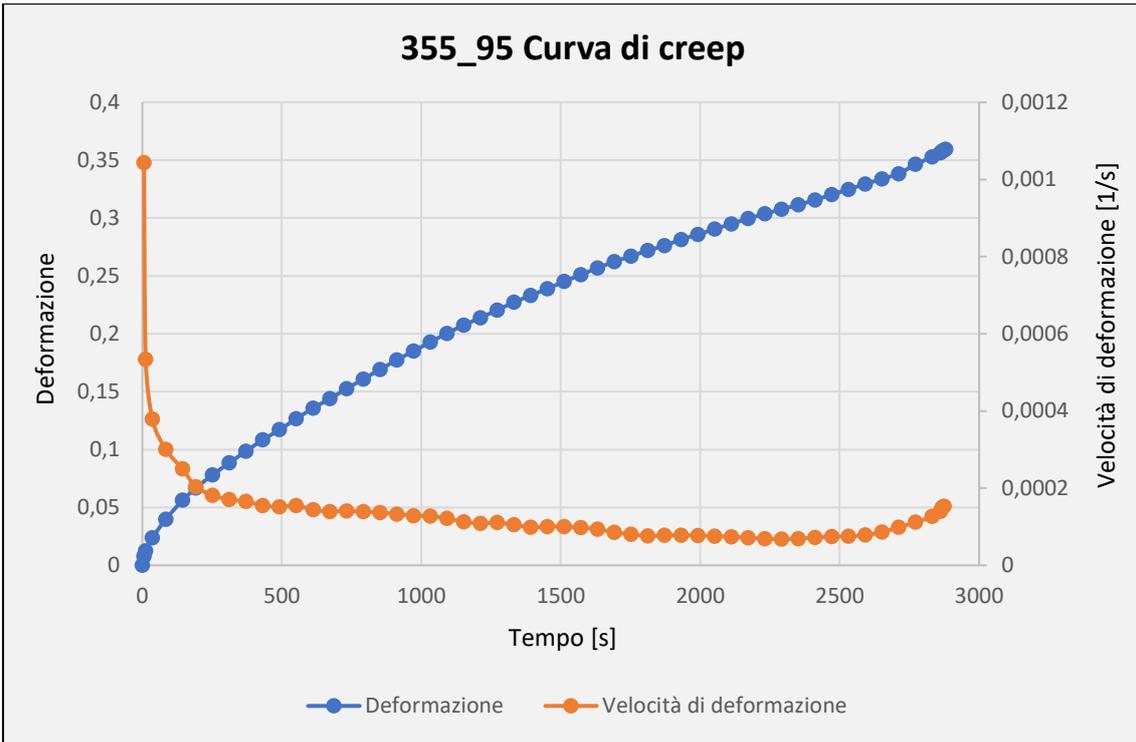


Figura 24: Curva di creep del campione 355\_95

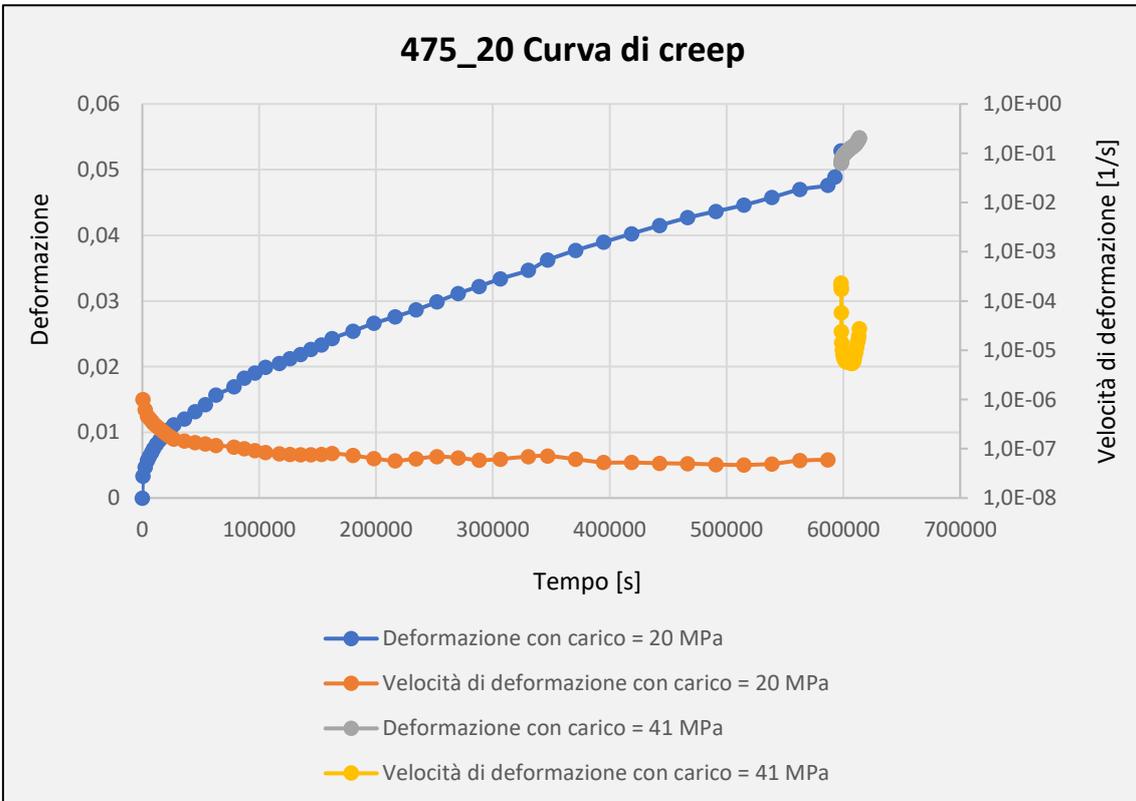


Figura 25: Curva di creep del campione 475\_20

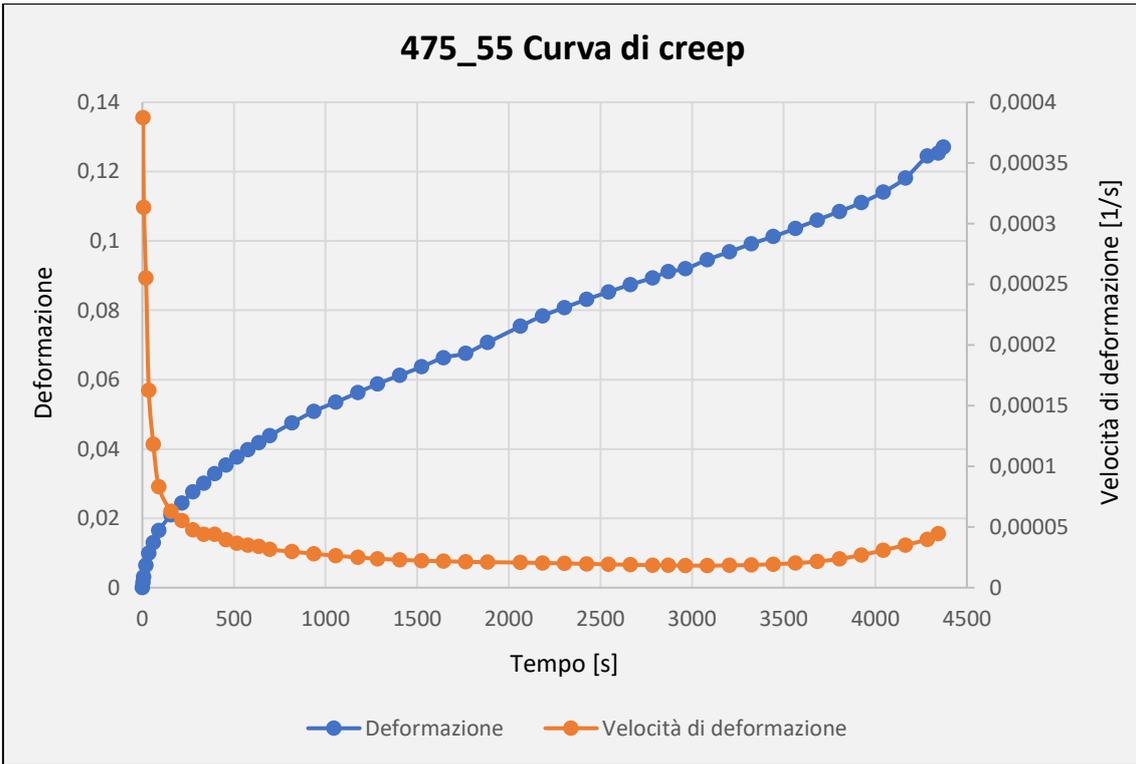


Figura 26: Curva di creep del campione 475\_55

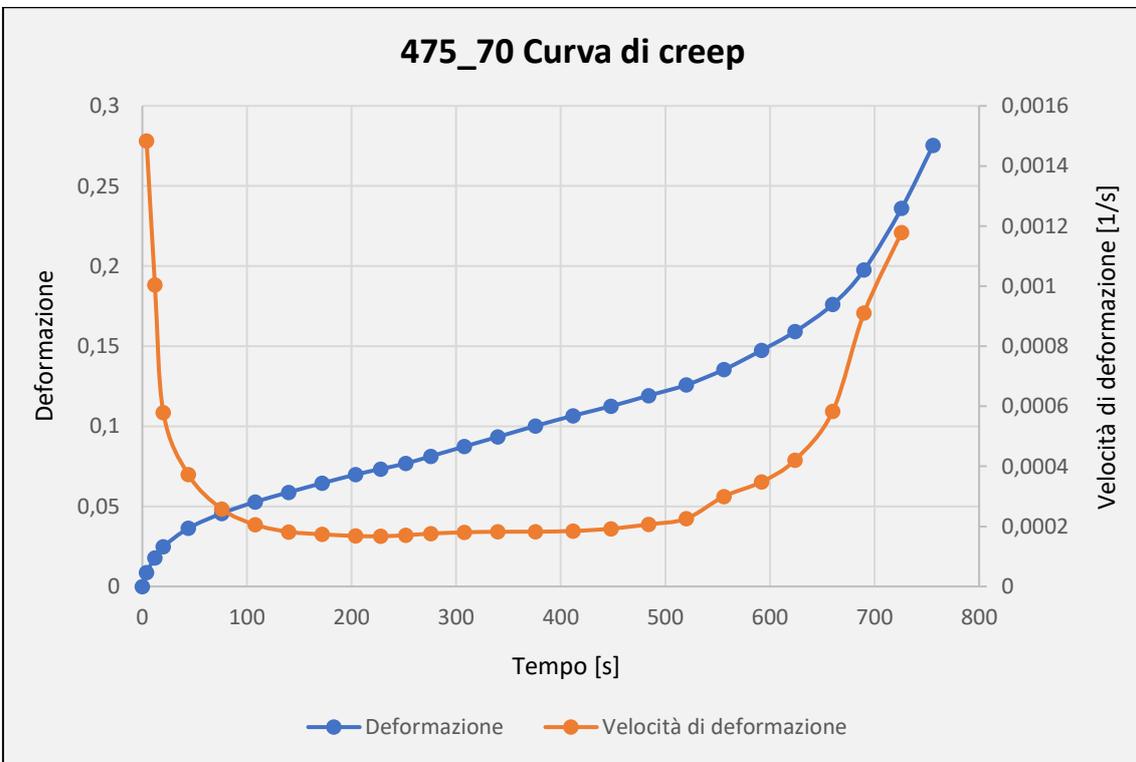


Figura 27: Curva di creep del campione 475\_70

I grafici dei campioni 355\_50 e 475\_20 sono diversi dagli altri perché questi hanno subito una prima prova di creep a carico costante, rispettivamente pari a 50 MPa e 20 MPa, e successivamente una seconda prova di creep sempre a carico costante, pari a 83 MPa e 41 MPa.

Le curve di creep di tutti gli altri campioni rispecchiano l'andamento teorico della Figura 5, anche se i campioni 250\_85, 252\_120, 355\_55, 355\_95 e 475\_55 presentano uno stadio secondario estremamente breve.

Andando a rappresentare l'andamento della velocità di deformazione al variare del carico si ottiene il seguente grafico:

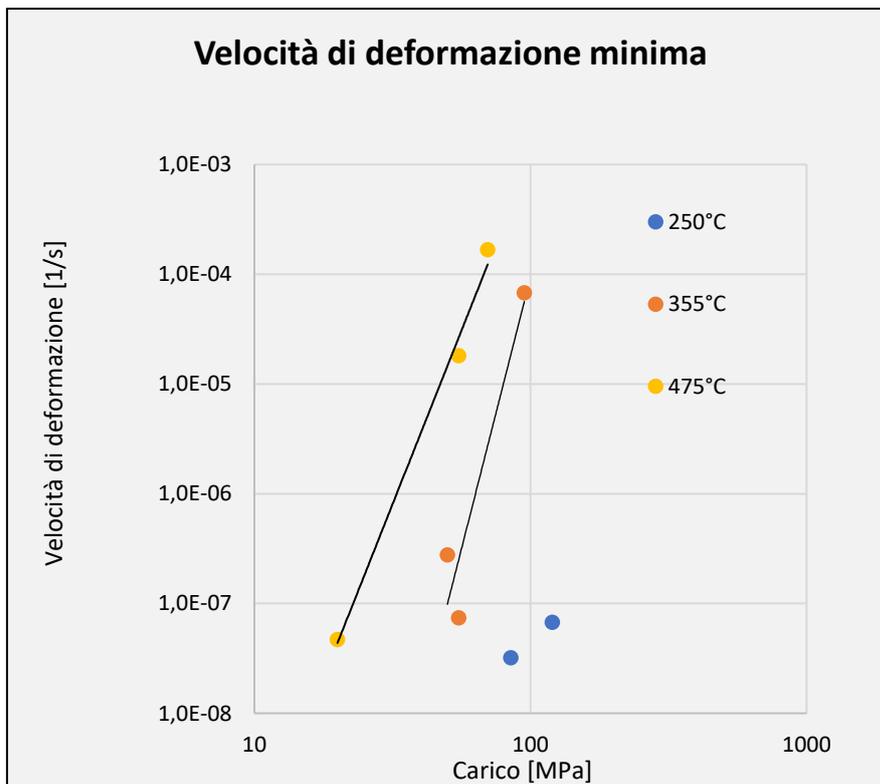


Figura 28: Grafico dell'andamento della velocità di deformazione minima in funzione del carico

Dal grafico si vede che la dipendenza della velocità di deformazione minima dal carico di prova non è lineare, tranne che per i campioni sottoposti ad una temperatura di prova di 250°C, ma tali campioni sono solo due.

## 6.2 Dimensione media dei grani

La dimensione media dei grani è stata calcolata analizzando 10 micrografie per ciascuno dei campioni 250\_85, 355\_50, 355\_55 e 475\_20, 29 micrografie per il 252\_120, 14 per il 355\_95, 18 micrografie per il campione 475\_55 e 16 micrografie per il 475\_70.

Si è utilizzato il metodo dell'intercetta lineare di Heyn, che consiste nel tracciare un segmento, misurarne la lunghezza e dividere tale valore per il numero di grani che il segmento intercetta (N) o il numero di bordi di grano intersecati dal segmento (P), ottenendo così il diametro medio dei grani.

In particolare, si è scelto di contare i bordi di grano intersecati P e quindi si è attribuito un punto se la linea attraversava il bordo di grano o era tangente ad esso, un punto e mezzo quando il segmento intersecava un punto triplo.

Per ogni micrografia il conto è stato eseguito su quattro linee e per ciascuna linea è stato ricavato il diametro medio dei grani. Eseguendo la media geometrica dei diametri di tutte le linee si è calcolato il diametro medio dei grani del singolo campione:

$$\bar{d} = \sqrt[N]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \dots \cdot x_N} \quad (6.1)$$

L'errore è stato calcolato come deviazione standard:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (6.2)$$

I risultati così ottenuti sono riassunti nella tabella seguente (Tab. 3):

CAMPIONE	$\bar{d}$	$\sigma$
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
250_85	7,4	0,5
252_120	7,0	0,7
355_50	13,4	2,4
355_55	10,4	2,1
355_95	6,5	0,8
475_20	17,1	4,9
475_55	13,7	1,7
475_70	14,6	2,0

Tabella 3: Diametro medio dei grani di ciascun campione e relativo errore

Andando a rappresentare la dimensione media dei grani in funzione della durata della prova di creep, si ottiene il seguente grafico:

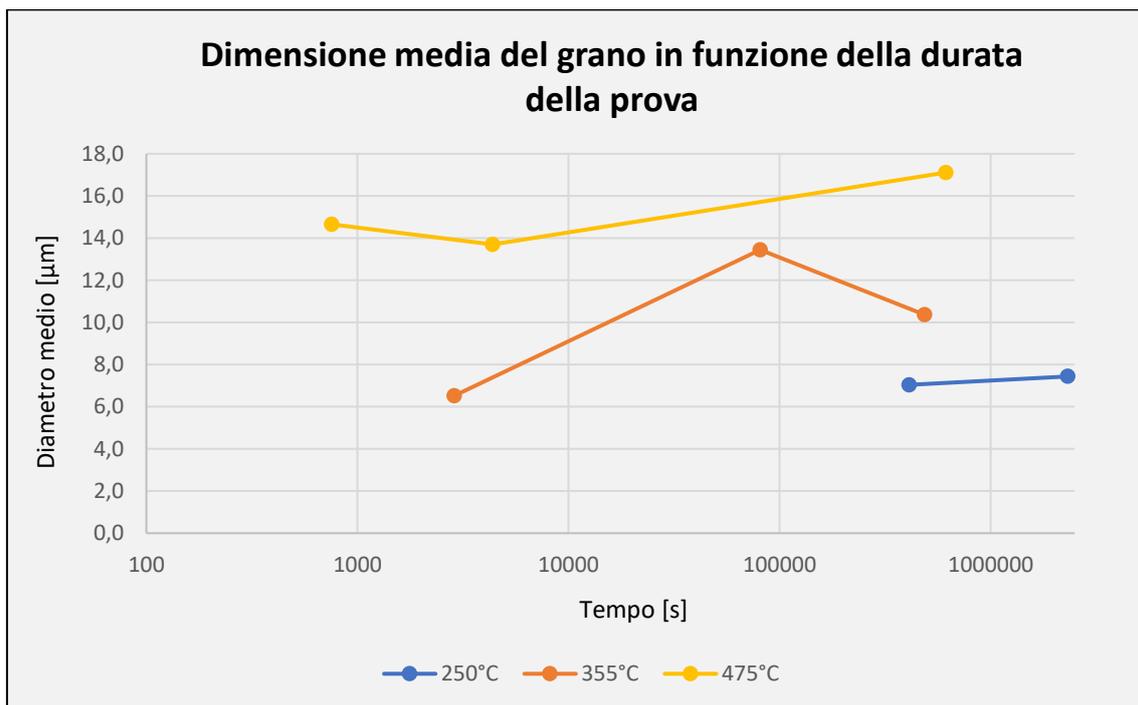


Figura 29: Grafico dell'andamento della dimensione media del grano in funzione della durata della prova

Nello specifico si è andato a vedere come il carico influenza la dimensione media del grano a parità di temperatura, ricavando i seguenti istogrammi:

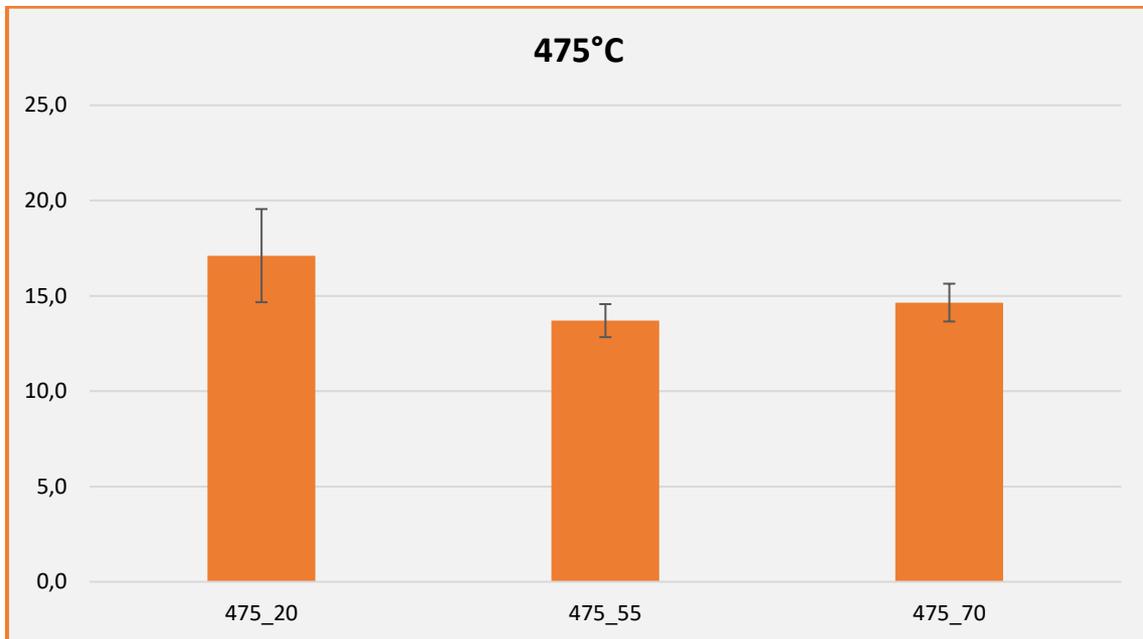


Figura 30: Istogramma dell'andamento della dimensione media del grano in funzione del carico per i campioni con temperatura di prova pari a 475°C

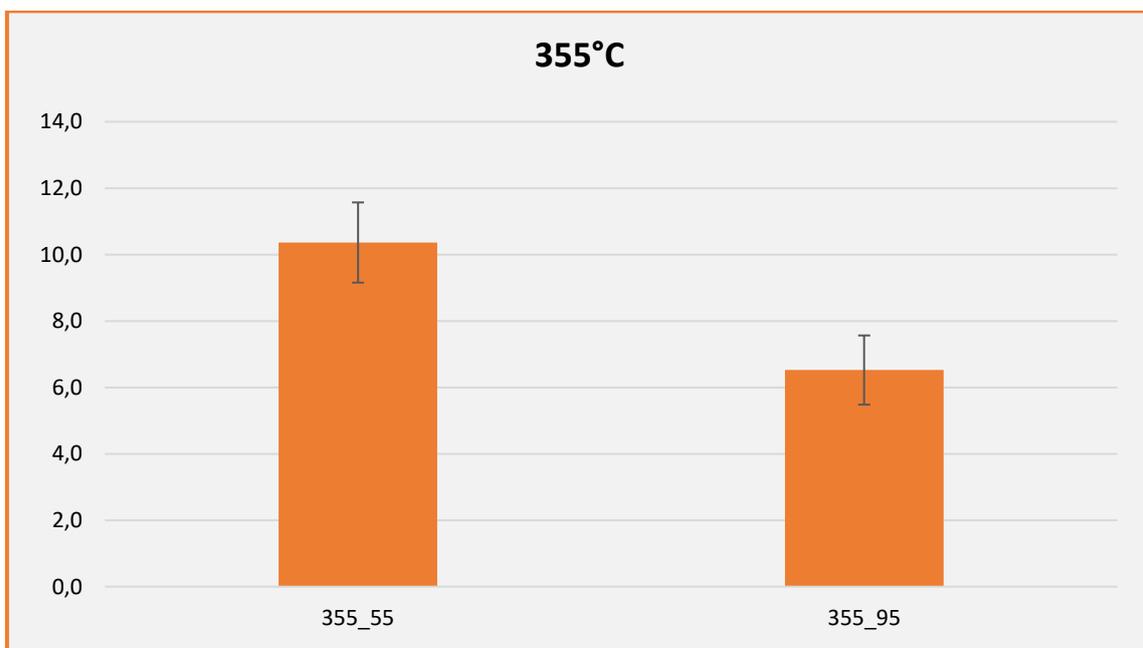


Figura 31: Istogramma dell'andamento della dimensione media del grano in funzione del carico per i campioni con temperatura di prova pari a 355°C

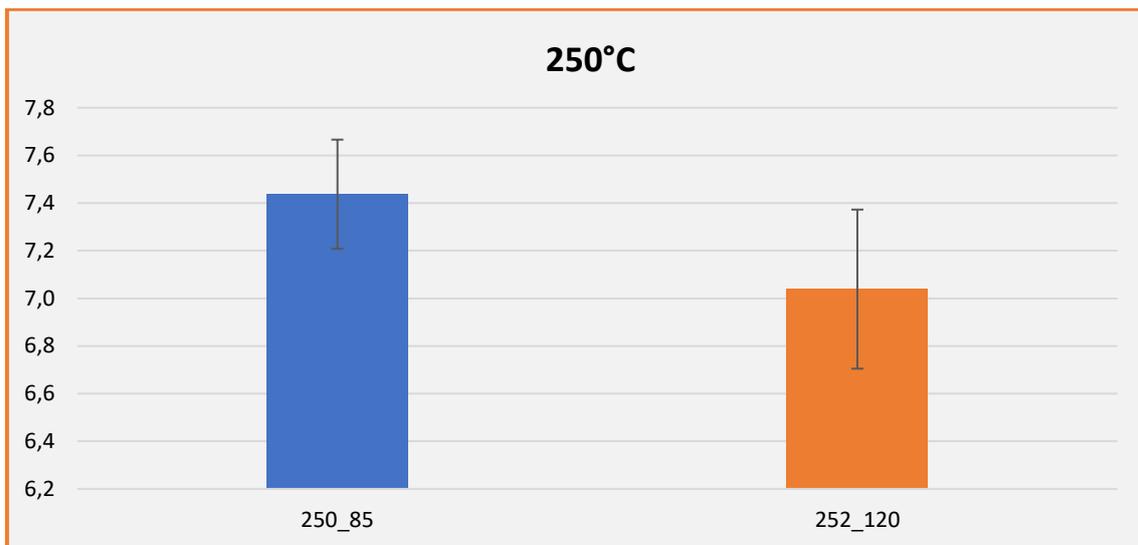


Figura 32: Istogramma dell'andamento della dimensione media del grano in funzione del carico per i campioni con temperatura di prova pari a 250°C

Da questi istogrammi si evince che, a parità di temperatura, la dimensione media dei grani diminuisce all'aumentare del carico. In Figura 32, la differenza di altezza tra le due colonne non è molto elevata perché il campione 250\_85 è stato sottoposto a *friction stir processing*, che ha assottigliato i suoi grani.

Dato che anche il 355\_50 è un campione sottoposto a *friction stir processing*, non è direttamente confrontabile con i campioni *as received* 355\_55 e 355\_95 e perciò si è preferito non inserirlo nell'istogramma di Figura 31.

In Figura 30 notiamo che il campione 475\_70 ha un diametro medio dei grani inaspettatamente superiore al campione 475\_55. Dato che il campione 475\_70 è stato sottoposto ad una prova di creep in condizioni di temperatura e carico elevate, è molto probabile che si sia verificata una ricristallizzazione dinamica, in cui la fase di crescita dei grani prevale sulla nucleazione e quindi la dimensione media dei grani è aumentata fino a superare quella del campione 475\_55.

### 6.3 Durezza dei campioni

Sui campioni di rame sono state eseguite varie prove Vickers al microdurometro, sia in direzione della lunghezza che della larghezza del singolo campione, e per ciascuna prova si è applicato un carico di 100gf che è stato mantenuto per 15s.

Le durezze medie ottenute sono sintetizzate nella tabella che segue:

CAMPIONE	HV
250_85	79
252_120	78
355_50	70
355_55	75
355_95	94
475_20	63
475_55	75
475_70	87

*Tabella 4: Durezze in Vickers dei campioni di rame*

L'andamento della durezza in funzione della durata della prova di creep è riportato nel seguente grafico:

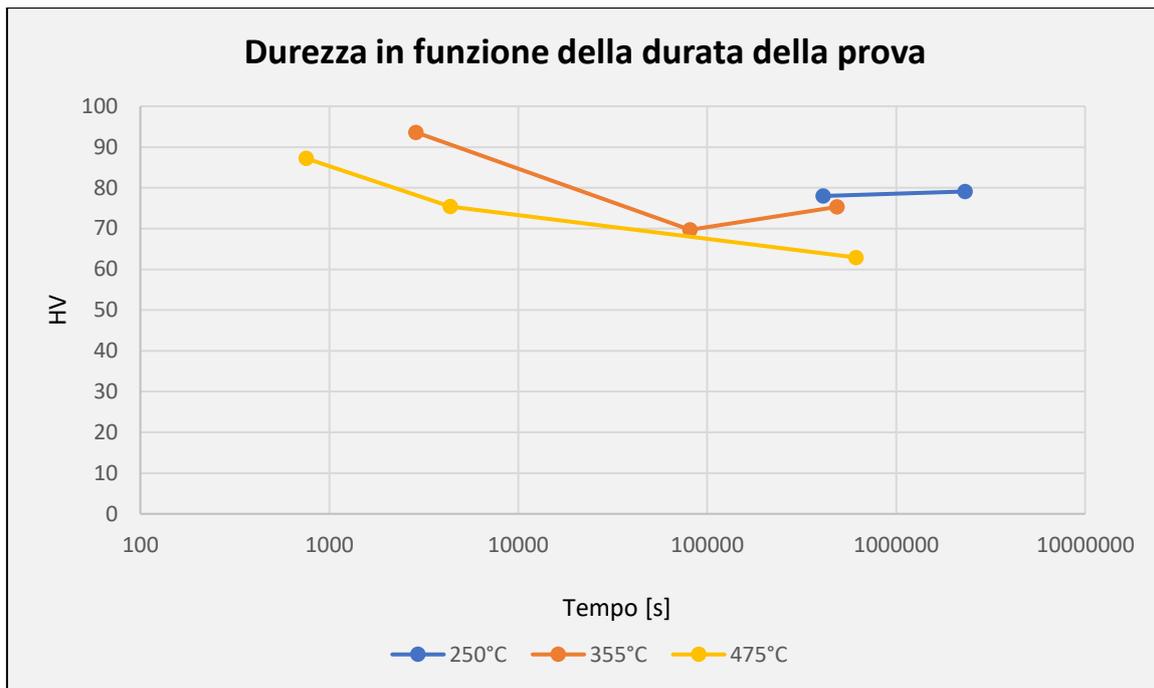


Figura 33: Grafico dell'andamento della durezza media dei campioni in funzione della durata della prova

Si nota che solo la durezza media dei campioni sottoposti ad una temperatura di prova di 475°C diminuisce nel tempo.

Dato che l'aumento di durezza per i campioni 250\_85 e 252\_120, e quello nell'ultimo tratto della linea della classe di campioni 355 (Fig. 33) non sono molto elevati, si presume che queste eccezioni siano dovute ad una combinazione di più fattori: diverso carico di prova, errori nelle misure sperimentali e probabilmente l'aver eseguito le prove di microdurezza su delle zone più morbide del campione.



## Conclusioni

In questa trattazione si è indagato su come la microstruttura iniziale del rame puro ne influenza la risposta a creep, analizzando otto campioni sottoposti a prove di creep differenti per temperatura e carico di prova.

Si è iniziato facendo una panoramica sul rame ed esponendo brevemente la tecnica *friction stir processing*, per poi illustrare in dettaglio il creep, concentrandosi in particolare sul creep dei metalli puri. Dopodiché si è passati alla parte più sperimentale dello studio, parlando della preparazione dei campioni e delle prove di durezza.

Con i dati delle diverse prove eseguite sono stati realizzati vari grafici, fondamentali per l'analisi dei dati ottenuti in laboratorio.

Le curve di creep rispecchiano l'andamento teorico, a conferma che le prove svolte sono corrette, e la velocità di deformazione minima dipende dal carico di prova con una relazione non lineare.

Una volta ottenute le micrografie al microscopio ottico, si è visto come calcolare la dimensione media dei grani, per poi andare a confrontare il diametro medio dei grani dei campioni.

Tale confronto mostra che, a parità di temperatura, la dimensione media dei grani diminuisce all'aumentare del carico. Se uno dei campioni messi a confronto è stato sottoposto a *friction stir processing*, la differenza tra le dimensioni medie dei grani è meno accentuata.

Si è verificato un unico caso in cui, a parità di temperatura, il diametro medio dei grani non diminuiva all'aumentare del carico. Considerando le condizioni di temperatura e di carico elevate della specifica prova di creep, il risultato inaspettato è stato spiegato con una ricristallizzazione dinamica. Infatti, durante la ricristallizzazione dinamica, la fase di crescita dei grani prevale sulla nucleazione e quindi la dimensione media dei grani aumenta.

Analizzando i dati riguardanti le durezze dei campioni, si è osservato che la durezza media diminuisce con l'aumentare della durata della prova, con due eccezioni.

Queste eccezioni sono state spiegate con una combinazione di più fattori: diverso carico di prova, errori nelle misure sperimentali e probabilmente l'aver eseguito le prove di microdurezza su delle zone più tenere del campione.



## Bibliografia

Abubaker H. M., Al-Badour F. A., Albinmoussa J., Merah N., Sorour A. A., *Influence of Friction Stir Processing on Mechanical Behavior of 2507 SDSS*

Barella S., Gruttadauria A., *Metallurgia e Materiali non Metallici*, Esculapio

Boniardi M. V., Casaroli A., *Il rame e le sue leghe*

Gianotti E., *Rame e sue leghe: Classificazioni e trattamenti termici*, Trattamenti termici Ferioli e Gianotti

Ma Z. Y., *Friction Stir Processing Technology: A Review*, in “*Metallurgical and Materials Transactions*”

McNelley T. R., *Friction stir processing (FSP): refining microstructures and improving properties*, in “*Revista de metalurgia*”

Spigarelli S., *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura*, in “*La metallurgia italiana*”

Spigarelli S., *Metallurgia meccanica*, Esculapio



## Sitografia

### **Analisi degli errori nelle misure sperimentali:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/269616/mod\\_resource/content/1/Lezione15a-AnalisiErrori.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/269616/mod_resource/content/1/Lezione15a-AnalisiErrori.pdf)

**Copperalliance:** <https://copperalliance.it>

### **Dimensione media dei grani:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/279099/mod\\_resource/content/1/Lezione17-Stereologia\\_Dimensione\\_Grani.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/279099/mod_resource/content/1/Lezione17-Stereologia_Dimensione_Grani.pdf)

### **Esami metallografici e controlli non distruttivi:**

<http://iacotekno.altervista.org/alterpages/files/10Esamimetallograficiecontrolli.pdf>

### **Introduzione stereologia:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/269618/mod\\_resource/content/1/Lezione15b-IntroStereologia.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/269618/mod_resource/content/1/Lezione15b-IntroStereologia.pdf)

### **La microscopia ottica:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/233492/mod\\_resource/content/1/Lezione2\\_MO.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/233492/mod_resource/content/1/Lezione2_MO.pdf)

### **La prova di trazione e le prove di durezza:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85956/mod\\_resource/content/1/02%20prove%20meccaniche.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85956/mod_resource/content/1/02%20prove%20meccaniche.pdf)

### **La solidificazione:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85957/mod\\_resource/content/1/03\\_04%20%20solidificazione%202016.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85957/mod_resource/content/1/03_04%20%20solidificazione%202016.pdf)

**Microscopio ottico e metallografia:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/235515/mod\\_resource/content/1/Lezione3\\_Metallografia.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/235515/mod_resource/content/1/Lezione3_Metallografia.pdf)

**Prove di durezza e microdurezza:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/265017/mod\\_resource/content/1/Lezione13\\_Sett8-Durezza.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/265017/mod_resource/content/1/Lezione13_Sett8-Durezza.pdf)

**Stereologia:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/274473/mod\\_resource/content/1/Lezione16-Stereologia\\_Vv.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/274473/mod_resource/content/1/Lezione16-Stereologia_Vv.pdf)

**Struttura dei metalli:**

[https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85955/mod\\_resource/content/1/01%20lezione%201-2h%20Struttura%20Cristallina%20e%20difetti%202016.pdf](https://learn.univpm.it/pluginfile.php/85955/mod_resource/content/1/01%20lezione%201-2h%20Struttura%20Cristallina%20e%20difetti%202016.pdf)

