

Tecniche di formazione di leghe in metallurgia delle polveri

Gian Filippo Bocchini

Si riportano inizialmente le definizioni di lega, fase, acciaio, soluzione solida, di uso corrente nella metallurgia tradizionale, vale a dire dei materiali completamente densi. Vengono esposti alcuni esempi che evidenziano come la formazione di leghe sia dettata dall'esigenza di modificare e migliorare le proprietà dei metalli singoli. In particolare, negli acciai, il carbonio è determinante ai fini della durezza della martensite, ma influisce anche, positivamente, sulla temprabilità. Vengono esposte, per completezza, le influenze tipiche degli elementi di lega, più comuni, quali Cr, Mn, Mo, Si, Ni. La diversa sensibilità all'ossidazione, che caratterizza gli alliganti di impiego corrente per gli acciai classici, impone delle scelte diverse nella metallurgia delle polveri, limitando a Cu, Ni e Mo le scelte compatibili con gli impianti più diffusi. Si presentano e si analizzano le diverse tecniche di impiego corrente nell'industria per la formazione di leghe sinterizzate. Vengono esaminate anche le possibili influenze della distribuzione granulometrica sull'omogeneità chimica di tagli dimensionali diversi. La considerazione delle probabilità di contatto fra alliganti finissimi e particelle della polvere base conferma la presenza di tenori più elevanti di aggiunte nelle frazioni granulometriche più minute di polveri diffusion-bonded o con alliganti finissimi incollati. Si considera poi il comportamento in sinterizzazione del nichel non prediffuso e l'influenza delle escursioni di composizione chimica delle miscele di partenza sulla precisione dimensionale dei particolari. Si accenna ai possibili vantaggi delle polveri per materiali da sinterotempra e si conclude con alcune considerazioni sulle tendenze tecniche della metallurgia delle polveri e sulle prospettive di sviluppo futuro.

Parole chiave: metallurgia delle polveri, rassegna

INTRODUZIONE

Secondo la definizione dell'American Society for Materials, una lega è una sostanza che possiede proprietà metalliche e che è composta di due o più elementi chimici, dei quali almeno uno è un metallo, mentre un elemento di lega è un elemento che si aggiunge ad un metallo (e che rimane nel metallo) per causare cambiamenti delle proprietà. Una lega è microscopicamente omogenea e, a seconda del numero degli elementi chimici che sono presenti si chiama binaria, ternaria, ecc. Sempre secondo l'ASM, un acciaio è una lega a base ferro, ..., contenente manganese, di solito carbonio, e spesso altri elementi di lega. Negli acciai al carbonio e negli acciai basso-legati il tenore di carbonio massimo è circa 2%; negli acciai alto-legati, circa 2,5 %. La linea di separazione fra acciai basso-legati ed alto-legati è generalmente individuata a circa 5% di elementi di lega metallici. Un acciaio legato è un acciaio contenente quantità specificate di elementi di lega (diversi dal carbonio e dai quantitativi comunemente accettati di manganese, rame, silicio, zolfo, e fosforo) entro i limiti riconosciuti per gli acciai legati da costruzione, aggiunti per causare dei cambiamenti nelle proprietà meccaniche o fisiche.

Da un punto di vista chimico-fisico, in una lega si possono individuare una o più fasi, cioè delle porzioni di materia omogenee sia fisicamente sia chimicamente, aventi in ogni loro punto le medesime proprietà e la medesima composizione. Ogni lega è una soluzione solida, caratterizzata da cristalli misti costituiti da un miscuglio omogeneo, allo stato solido, di atomi di diversa natura che occupano nel reticolo

delle posizioni statisticamente casuali. Le soluzioni solide differiscono dai composti chimici, poiché possono esistere in un intervallo esteso di composizioni. In altri termini, una soluzione solida può essere considerata come una fase a composizione variabile; la variabilità può essere presente anche nel singolo cristallo.

Per completare questa raccolta di definizioni, può essere opportuno ricordare la distinzione fra soluzioni solide primarie, nelle quali la struttura cristallina è quella del metallo solvente, a meno di piccole variazioni delle costanti reticolari, e soluzioni solide secondarie, nelle quali la struttura cristallina non è quella del metallo solvente, e la differenza fra soluzioni solide di sostituzione, o sostituzionali, nelle quali degli atomi di soluto sostituiscono degli atomi di solvente nelle posizioni caratteristiche del reticolo di quest'ultimo, e soluzioni solide interstiziali, nelle quali gli atomi di soluto occupano posizioni situate negli interstizi fra gli atomi che fungono da solvente.

MOTIVAZIONI PER L'AGGIUNTA DI ALLIGANTI AL FERRO

Come è noto, la sola aggiunta del carbonio dà origine a forti miglioramenti delle proprietà degli acciai. Nella figura 1 è diagrammato l'andamento della durezza HRC della martensite presente negli acciai semplici (al solo carbonio, non contenenti altri elementi di lega aggiunti intenzionalmente). I dati riportati corrispondono a trattamento termico "perfetto", vale a dire con formazione di martensite al 100%. In realtà, per tenori di carbonio superiori a 0,65%, è frequente la comparsa di austenite residua, che genera una diminuzione della durezza raggiunta dopo tempra. L'effetto positivo del carbonio sulla durezza dopo trattamento appare ancora più evidente in figura 2, nella quale sono tracciati i valori della durezza HV30.

Gian Filippo Bocchini

Consulente in metallurgia delle polveri, Rapallo (GE)

Memoria pervenuta a febbraio 2002

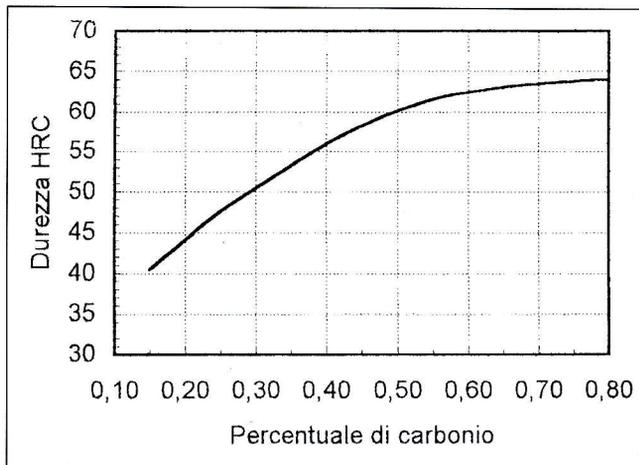


Figura 1 - Durezza HRC della martensite negli acciai semplici al carbonio

Figure 1 - HRC hardness of martensite for plain carbon steels

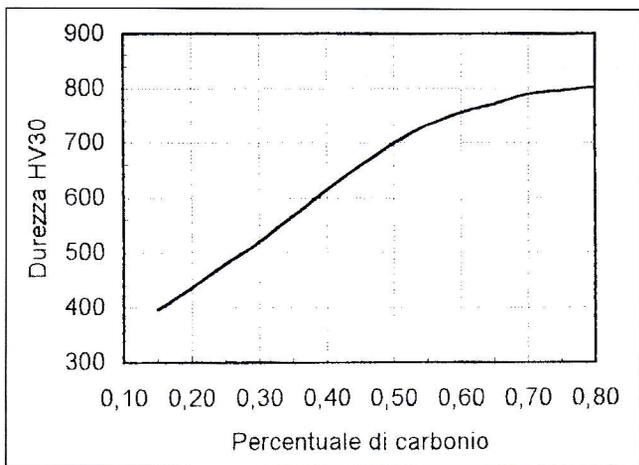


Figura 2 - Durezza HV30 della martensite negli acciai semplici al carbonio

Figure 2 - HV30 hardness of martensite for plain carbon steels

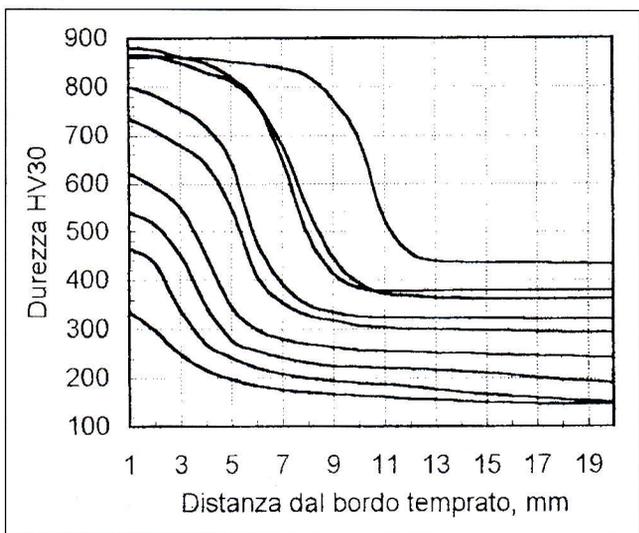


Figura 3 - Influenza del carbonio sulla temprabilità di acciai contenenti 0,8% di manganese.
C%, dall'alto, sulla destra: 0,88; 0,76; 0,66; 0,59; 0,49; 0,41; 0,30; 0,20; 0,11.

Figure 3 - Influence of carbon on the hardenability of 0.8% manganese steels.
C%, from the top right: 0.88, 0.76; 0.66; 0.59; 0.41; 0.30; 0.20; 0.11

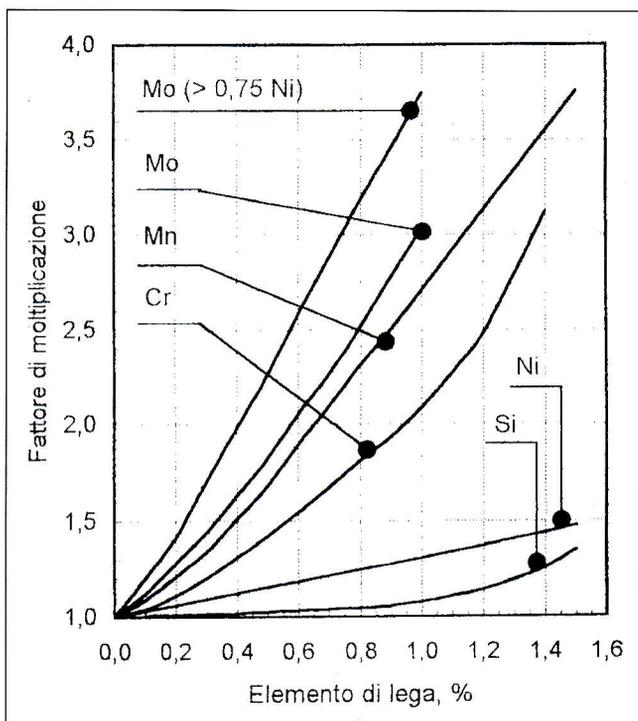


Figura 4 - Fattori moltiplicativi della temprabilità per elementi di lega diversi, in acciai contenenti carbonio fra 0,15 e 0,25%

Figure 4 - Influence of different alloy addition on the hardenability multiplying factor; steels containing 0.15 ÷ 0.25% carbon

La presenza di carbonio fa aumentare non solo la durezza, ma anche la temprabilità, individuata dalla distanza dalla superficie in corrispondenza della quale si raggiunge una determinata durezza o un determinato incremento di questa rispetto al valore "a cuore". L'influenza delle aggiunte di carbonio sulla temprabilità di acciai contenenti 0,8% di manganese è illustrata in figura 3. Anche gli elementi di lega aggiunti, in varia misura, migliorano la temprabilità degli acciai. L'effetto viene valutato numericamente mediante il cosiddetto fattore di moltiplicazione, definito dal rapporto fra la temprabilità dell'acciaio base, ad un dato tenore di carbonio, ma con aggiunta dell'alligante, e la temprabilità dell'acciaio semplice, avente lo stesso tenore di carbonio. I fattori di moltiplicazione corrispondenti alle aggiunte di lega più comuni, per acciai contenenti da 0,15 a 0,25% di carbonio, sono diagrammati in figura 4.

EFFETTI DEGLI ELEMENTI DI LEGA NELL'ACCIAIO

Il carbonio si distingue dagli altri alliganti comuni, quali Cr, Mn, Mo, Si, Ni, V, ecc. Da esso, infatti, come si è già visto, dipende la durezza della martensite. L'andamento evidenziato in figura 3, che fa supporre l'esistenza di un massimo della durezza per un determinato valore della percentuale di carbonio, è confermato nella pratica. All'aumentare del carbonio, infatti, diminuisce la temperatura di fine della trasformazione martensitica, che scende a valori inferiori a quella ambiente, con il risultato della comparsa di austenite residua e di diminuzione della durezza. In generale, il massimo di durezza per acciai semplici trattati si ottiene per tenori di carbonio dell'ordine di 0,6 ÷ 0,65%.

La presenza di altri elementi di lega fa variare, ma in misura modesta, la durezza della martensite. In linea di massima, le influenze tipiche dei diversi elementi di lega sulle proprietà degli acciai sono raccolte nella tabella I.

Elemento Effetti tipici

Cromo	Spiccata tendenza alla formazione di carburi. Aumento notevole della temprabilità, data la riduzione della velocità critica di tempra. Aumento della resistenza dell'acciaio allo stato bonificato. Miglioramento del complesso resistenza-tenacità, in conseguenza dell'effetto indurente dell'elemento disciolto nella matrice e della fine dispersione dei carburi. Riduzione della sensibilità al surriscaldamento, conseguente alla presenza dei carburi: questi, non disciolti nell'austenite, ostacolano l'ingrossamento del grano. Aumento della stabilità al rinvenimento. Aumento della resistenza all'usura.
Manganese	Riduzione della fragilità a caldo provocata dai solfuri. Aumento notevole della temprabilità, data la riduzione della velocità critica di tempra. Aumento della resistenza e miglioramento del complesso resistenza-tenacità, in conseguenza della sua soluzione nella matrice.
Molibdeno	Tendenza alla formazione di carburi più spiccata di quella del cromo. Forte aumento della temprabilità, data la rilevante riduzione della velocità critica di tempra. Aumento della stabilità al rinvenimento. Notevole diminuzione della sensibilità al surriscaldamento, conseguente alla presenza dei carburi: questi, non disciolti nell'austenite, ostacolano l'ingrossamento del grano. Aumento della durezza, della tenacità e della resistenza all'usura. Notevole aumento della resistenza allo scorrimento viscoso. Forte riduzione della fragilità di rinvenimento, grazie alla formazione di carburi globulari fini.
Nichel	Fortissimo miglioramento del complesso resistenza-tenacità, in conseguenza dell'effetto indurente dell'elemento disciolto nella matrice. L'effetto è superiore a quello di qualsiasi altro elemento. Miglioramento forte della tenacità alle basse temperature; abbassamento dei punti critici. Aumento della temprabilità, data la netta riduzione della velocità critica di tempra. Diminuzione della sensibilità al surriscaldamento.
Silicio	Aumento del limite elastico e della resistività elettrica. Aumento modesto della temprabilità e della resistenza meccanica
Vanadio	Fortissima tendenza alla formazione di carburi molto stabili, contenenti anche percentuali elevate di cromo (se presente). Affinamento del grano, riduzione della sensibilità al surriscaldamento, aumento della stabilità al rinvenimento, aumento della resistenza all'usura.
Rame	Aumento della resistenza alla corrosione in presenza di certi agenti atmosferici o condizioni di lavoro. D'impiego limitato e specifico.

Tabella 1 - Effetti tipici degli elementi di lega sulle proprietà degli acciai

Table 1 - Typical effects of alloy additions on the properties of steels

VINCOLI DA RISPETTARE IN SINTERIZZAZIONE

A prima vista le indicazioni della tabella precedente potrebbero essere trasferite direttamente agli acciai sinterizzati. Infatti, se si prescinde dalla porosità (e se si tiene conto degli aspetti economici) non esistono ragioni contrarie "a priori" al trasferimento alla metallurgia delle polveri delle conoscenze e delle esperienze della metallurgia tradizionale. In realtà, si deve considerare adeguatamente la possibilità di sinterizzare gli acciai legati senza favorire la formazione di

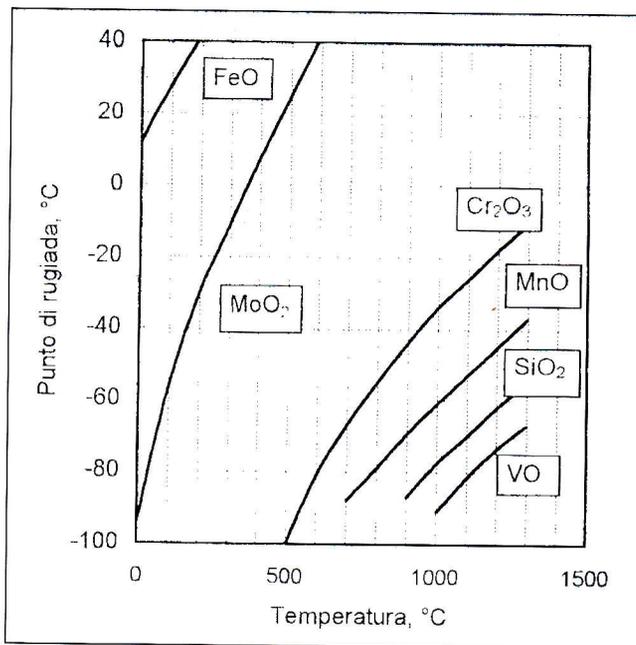


Figura 5 - Equilibri ossido-metallo in atmosfere di idrogeno e vapor d'acqua

Figure 5 - Metal-oxide equilibria in hydrogen and water vapour atmospheres

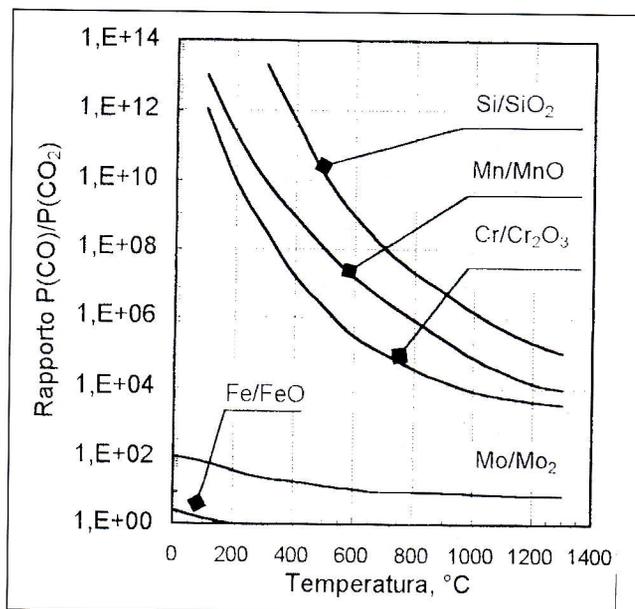


Figura 6 - Rapporti fra pressioni parziali di CO e CO₂ corrispondenti all'equilibrio fra metallo e ossido

Figure 6 - Ratios between CO and CO₂ partial pressures corresponding to equilibrium between metal and oxide

ossidi dei metalli più facilmente ossidabili a caldo. Quest'esigenza impone l'impiego di atmosfere a bassissimo contenuto di sostanze ossidanti. Ad esempio, nel caso di atmosfere di solo idrogeno, i punti di rugiada corrispondenti all'equilibrio fra ossido e metallo a diverse temperature sono diagrammati in figura 5. Se si tiene conto che i fenomeni di ossidazione iniziano a decorrere con velocità discrete a temperature dell'ordine di 800 °C, si comprende come sia molto difficile sinterizzare correttamente miscele di polveri contenenti cromo o manganese allo stato elementare. Ancora più proibitive sono le esigenze di purezza dell'idrogeno da rispettare per la corretta sinterizzazione di miscele di polveri ferro-silicio o ferro-vanadio.

Nel caso di atmosfere contenenti CO, e quindi soggette all'equilibrio (di Boudouard) fra CO e CO₂, le condizioni da rispettare per la riduzione degli ossidi dei diversi alliganti considerati sono illustrate in figura 6. Per il silicio, il manganese ed il cromo i rapporti da rispettare per la corretta sinterizzazione di loro miscele a base ferro sono incompatibili, a qualsiasi temperatura, con l'equilibrio termodinamico fra la pressione parziale del CO e quella della CO₂. L'impiego del molibdeno, invece, è pienamente compatibile con i rapporti di equilibrio fra pressioni parziali. Infine, con qualsiasi tipo di atmosfera, le esigenze da rispettare per la corretta sinterizzazione di rame e nichel sono meno severe di quelle imposte dal ferro.

RASSEGNA DELLE TECNICHE DI FORMAZIONE DI LEGA IN METALLURGIA DELLE POLVERI

La possibilità di produrre agevolmente delle leghe di composizione diversa costituisce uno dei punti di forza della metallurgia delle polveri. A seconda delle varie esigenze delle possibili applicazioni, si possono formulare composizioni nuove, oppure modificare o adattare delle composizioni chimiche già in uso. In linea di principio, le uniche limitazioni da rispettare dipendono da:

- vincoli termodinamici,
- comportamento di determinati metalli durante il riscaldamento,
- variazioni dimensionali da ottenere in sinterizzazione nel caso di stampi già disponibili.

In diversi casi, l'ampia possibilità di formulare e modificare le miscele ha dato origine ad una proliferazione di composizioni di difficile giustificazione sul piano tecnico.

Il risultato di questa elasticità della tecnologia diventa paradossale quando si trova che determinati particolari, destinati esattamente alle stesse applicazioni e soggetti ad identiche condizioni di esercizio, vengono fabbricati impiegando leghe di diversa formulazione. Come è ovvio, l'impiego di leghe diverse per far fronte alle stesse esigenze funzionali non contribuisce ad arricchire l'immagine di validità tecnica della metallurgia delle polveri e comporta, inevitabilmente, de-

gli ingiustificabili incrementi di costi rispetto a quelli minimi possibili.

Le varie tecniche di possibile impiego per la produzione di leghe sinterizzate sono illustrate negli schemi di figura 7.

In a) è rappresentato il caso di miscele i polveri allo stato elementare. Questa tecnica è presumibilmente quella più antica escogitata dai produttori. L'investimento necessario è modesto e la tecnologia di miscelazione, per molte esigenze correnti, risulta alla portata di qualsiasi azienda. È chiaro, però, che la costanza di composizione chimica fra lotti diversi dipende spesso dal corretto comportamento degli addetti, a meno che non si utilizzino degli impianti attrezzati con dosatori automatici e sistemi di registrazione affidabili. La miscelazione di polveri allo stato elementare, inoltre, non è in grado di impedire possibili fenomeni di segregazione, specialmente nel caso di aggiunte, al ferro base, di additivi e di elementi di lega leggeri e di granulometria molto minuta, come, ad esempio, la grafite.

In passato, per qualche decennio, i processi di produzione di leghe ferrose mediante sinterizzazione hanno spinto i produttori all'utilizzazione della tecnica a). Si può facilmente intuire come i livelli di omogeneità chimica dei materiali fossero definiti – e siano definiti ancora oggi, nell'ipotesi di preparazione perfetta delle miscele – dall'intensità delle condizioni di sinterizzazione.

In b) è illustrato il caso delle polveri completamente prelegate. Mentre con tutte le altre tecniche la lega si forma durante la sinterizzazione, in misura di solito parziale, (con l'eccezione del carbonio, che raggiunge rapidamente l'omogeneità di distribuzione), grazie ai fenomeni diffusivi che decorrono in condizioni chimicamente favorevoli, il metodo b) si impiega per la produzione di leghe completamente omogenee. Fra i possibili elementi di lega nelle polveri prelegate non è incluso il carbonio. Si deve tener conto, al riguardo, che l'aggiunta di alliganti in soluzione solida alle polveri comporta inevitabilmente un incremento del limite di snervamento del materiale ed un conseguente scadimento della comprimibilità. La diminuzione di comprimibilità, in ogni caso, deve essere compatibile con le pressioni di pressatura che si possono applicare in condizioni industriali e di durata economicamente accettabile degli stampi. Questa ne-

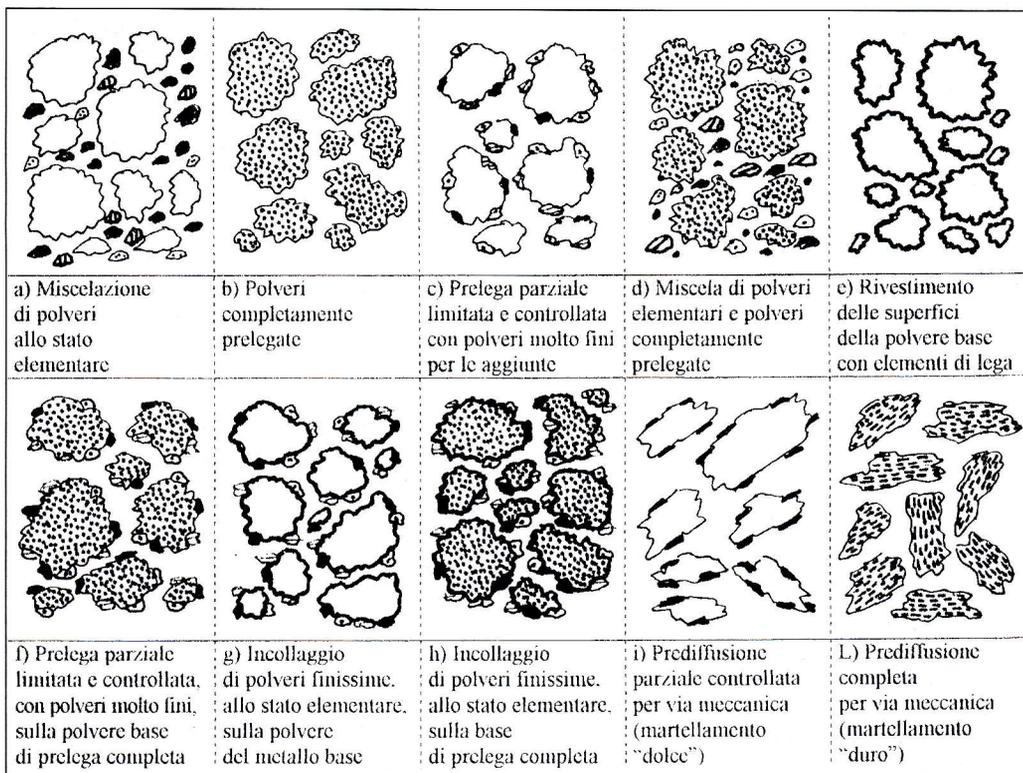


Figura 7 – Tecniche di preparazione delle polveri per la formazione di leghe sinterizzate

Figure 7 – Techniques of powder preparation to form sintered alloys

cessità spiega perché la produzione di acciai al carbonio sinterizzati avviene sempre con impiego di miscele di polveri di ferro e di grafite. In linea di massima, e trascurando altri possibili effetti negativi, 0,1% di carbonio combinato – a parità di pressione di pressatura – provoca una diminuzione di massa volumica al verde di circa 0,1 g/cm³. Se invece il carbonio è aggiunto in miscela, sotto forma di grafite, la sua diffusione nell'austenite procede rapidamente, ed è generalmente completa quando si raggiunge la temperatura di sinterizzazione, di solito compresa fra 1120 e 1150 °C. La corretta elaborazione delle leghe semplici Fe-C impone sempre il rispetto dei vincoli termodinamici che definiscono le condizioni di equilibrio fra l'atmosfera e la fase solida, condizioni di equilibrio che variano al variare della temperatura, sia durante il riscaldamento che precede la sinterizzazione, sia durante la fase iniziale del raffreddamento, fino a circa 800 °C. Prescindendo dall'effetto del carbonio, poiché anche gli altri possibili elementi di lega disciolti nella polvere base fanno aumentare il limite di snervamento e le pressioni necessarie per la compressione, il metodo b) viene utilizzato quando sussistono determinati vincoli di ordine chimico-fisico. Gli acciai inossidabili sinterizzati costituiscono un esempio tipico di queste esigenze prioritarie. Per questi materiali, infatti, la resistenza alla corrosione dipende strettamente dall'omogeneità di distribuzione del cromo, in misura non inferiore a 13%. Per questo motivo, il rispetto delle esigenze funzionali delle applicazioni prevale sulla necessità di impiegare polveri facilmente addensabili nella pressatura entro stampi rigidi. Nel campo dei materiali ferrosi, un altro esempio di impiego di polveri completamente prelegate è rappresentato dalle materie prime per la sinteroforgiatura: anche in questo caso, infatti, l'omogeneità di distribuzione delle aggiunte di lega è di solito vincolante. Poiché i materiali sinteroforgiati presentano porosità nulla o trascurabile, sono ad essi applicabili le valutazioni relative agli acciai elaborati mediante la metallurgia convenzionale, le quali considerano un difetto qualsiasi escursione delle composizioni chimiche locali. In generale, al crescere della densità degli acciai sinterizzati, le conoscenze già disponibili nella metallurgia degli acciai completamente densi diventano progressivamente sempre più utili e preziose.

Il metodo c) può essere considerato un perfezionamento rilevante apportato dai produttori di polvere al metodo a). Nella letteratura tecnica inglese la sua definizione è diffusion bonding. Il processo di preparazione di questo tipo di polveri include una fase a caldo, successiva alla miscelazione controllata della polvere base (di solito già pronta all'impiego) con additivi contenenti i metalli di lega prescelti. Durante la fase a caldo avviene una saldatura localizzata fra la polvere base e gli elementi di lega, con una diffusione modestissima degli alliganti nel ferro. Questa limitata prediffusione parziale controllata si ottiene mediante un processo termico in atmosfera controllata, effettuato a meno di 1000 °C. Nelle polveri preparate utilizzando questa tecnica, nelle zone di contatto non sono presenti degli strati di ossido che separano la polvere base da quelle degli alliganti. Come è facile comprendere, le condizioni di processo sono stabilite in modo da limitare il grado di diffusione degli alliganti, per evitare diminuzioni rilevanti della comprimibilità. (In generale, la differenza di comprimibilità fra la polvere base e quella delle polveri diffusion-bonded è molto modesta o trascurabile. In qualche caso, poiché gli elementi di lega sono generalmente più densi del ferro, si può riscontrare addirittura un incremento della comprimibilità, bilanciato però, inevitabilmente, da una diminuzione del livello di addensamento, vale a dire del rapporto fra la massa volumica raggiunta in condizioni determinate e la massa volumica che quella stessa miscela raggiungerebbe se fosse addensata completamente, eliminando cioè ogni cavità o spazio vuoto fra le diverse particelle). La modestissima o modesta dimi-

nuzione del livello di addensamento, nettamente inferiore a quella che si avrebbe nel caso di polveri completamente prelegate di identica composizione chimica, è pienamente compensata da altri innegabili vantaggi, elencati in dettaglio nella tabella II.

L'immissione sul mercato delle polveri diffusion-bonded, avvenuta nella seconda metà degli anni sessanta, segnò veramente una svolta nell'evoluzione della tecnologia della metallurgia delle polveri dei materiali ferrosi. Alla luce dei cambiamenti avvenuti da allora, appare lecito affermare che essa fu una vera e propria rivoluzione tecnica, da cui è scaturita una spinta sostanziale alla crescita delle applicazioni industriali dei componenti sinterizzati a base ferro. Il metodo d) è una combinazione di quelli a) e b). Esso sembrò destare grande interesse alla fine degli anni sessanta, quando furono avviate, prevalentemente in Germania, numerose ricerche sui materiali cosiddetti "ibridi". Per almeno vent'anni, salvo qualche caso molto particolare, le diverse ricerche fatte non sono sfociate in applicazioni industriali significative. Negli ultimi anni, però, sembra che il metodo d) sia stato rivalutato fino ad applicazioni industriali significative. Secondo la letteratura tecnica recente, infatti, un produttore nordamericano di particolari sinterizzati ha avviato delle produzioni innovative basate sul metodo d). Queste interessanti soluzioni tecniche sono una combinazione ottimale fra preleghe ricche in ferro e un'elevata temperatura di sinterizzazione. In pratica, si tratta di un ritorno in auge della tecnica studiata a fondo, ma senza successo, in Germania, più di venti anni fa. La ricomparsa della tecnica che non ebbe successo allora autorizza ad ipotizzare altre possibili applicazioni, non solo in Nord America. La scelta di elevate temperature di processo, infatti, rende nettamente meno problematica la sinterizzazione di determinati elementi di lega, quali il cromo ed il manganese, e consente di raggiungere, per diffusione, l'omogeneità pressoché completa della soluzione solida, se la finezza delle aggiunte è spinta, con tempi di permanenza a temperatura che comportano comunque costi accettabili. In passato, un altro aspetto negativo della sinterizzazione ad al-

- Assenza di fenomeni di segregazione, sia nella manipolazione delle miscele che in riempitura.
- Notevole attività di sinterizzazione, grazie all'assenza di pellicole di ossido che separano fisicamente le particelle di polvere metallica nelle ridotte superfici di contatto e che richiedono un tempo di "incubazione" prima dell'inizio dei fenomeni di diffusione.
- Ripetibilità delle variazioni dimensionali in sinterizzazione, derivante dalla costanza di composizione chimica su scala "micro" in ogni porzione del pezzo.
- Possibilità di raggiungere elevata resistenza meccanica già allo stato sinterizzato, grazie alla rapida diffusione delle aggiunte di lega, alla ridotta dimensione dei pori prodotti dalla fusione del rame, alla peculiare mescolanza di microstrutture che si formano nel raffreddamento.
- Idoneità alle operazioni di calibratura o coniatura, necessarie per migliorare la precisione dimensionale, purché il contenuto di carbonio non superi determinati limiti. Al contrario, l'idoneità alla ripressatura è completa, purché la presinterizzazione sia fatta a temperatura inferiore a quella di austenitizzazione.
- Idoneità ai trattamenti termici, sia in superficie che al cuore.
- Modesta idoneità alla lavorazione meccanica per asportazione di truciolo, che può essere migliorata mediante aggiunta di opportuni additivi alla polvere base.

Tabella 2 – Vantaggi tipici delle polveri parzialmente prelegate per prediffusione incipiente controllata (diffusion-bonded)

Table II – Typical advantages of diffusion bonded powders

ta temperatura è stato rappresentato dalla variabilità incontrollabile delle variazioni dimensionali, con sensibile scadimento della precisione dei particolari. Presumibilmente, la natura degli alliganti impiegati recentemente (Cr o Mn, o loro combinazioni, in misura inferiore al 2%), ed i miglioramenti tecnici degli impianti, hanno eliminato l'ostacolo costituito dalla scarsa precisione dimensionale dopo sinterizzazione.

Il metodo e), consistente nel rivestimento della polvere base con gli elementi di lega, sembra essere ancora in una fase di ricerca. Nel caso di materiali per applicazioni magnetiche, invece, il rivestimento di particelle di polvere di ferro ad alta purezza con strati di ossido e di sostanze organiche è ormai una tecnica industriale consolidata.

Il metodo f) è una combinazione di quelli contrassegnati con b) e c). La sua utilizzazione ha avuto inizio intorno alla metà degli anni novanta. Per i pochi tipi di polveri disponibili, l'elemento disciolto completamente in soluzione solida nella polvere base è il molibdeno o il nichel. Nel primo caso la diminuzione di comprimibilità è modesta, mentre non è certo trascurabile l'effetto negativo del nichel disciolto nella matrice. Alla luce di questa differenza, la scelta del molibdeno appare preferibile, soprattutto se:

- si considera l'insieme delle esigenze di pressatura e sinterizzazione,
- si attribuisce l'importanza corretta alla relazione fra massa volumica "minima" (o di sicurezza, contro rischi di comportamento imprevedibilmente e pericolosamente fragile) e grado di alligazione,
- si tiene presente che, fra i diversi alliganti di possibile impiego, il molibdeno è quello che influisce più fortemente sulla temprabilità.

Come già detto, l'effetto negativo del 2% (o più) di nichel prediffuso sulla comprimibilità non è trascurabile e, in linea di principio, può essere un freno alle applicazioni. Tuttavia, per le aziende che hanno messo a punto la tecnologia della pressatura ad alta pressione (formulazione della miscela, ottimizzazione del tipo e dell'aggiunta di lubrificante, progettazione rigorosa degli stampi con verifiche di resistenza ed eliminazione dei tanti possibili effetti di indebolimento, montaggio accurato e manutenzione delle presse), la perdita di comprimibilità può essere compensata dall'applicazione di pressioni superiori a 800 MPa, fino addirittura a superare 1000 MPa. Un punto a favore del nichel prediffuso è la sostanziale diminuzione dell'impatto ambientale. Come è noto, infatti, esiste il sospetto che le polveri di nichel, specialmente se molto minute, abbiano effetto cancerogeno. Questa possibile azione negativa, mai confermata né smentita in modo inoppugnabile sul piano scientifico, scompare nel caso di nichel disciolto in soluzione solida. L'unico effetto negativo noto e documentato si limita allora a possibili allergie da contatto. Alla luce di queste considerazioni, non appare azzardato prevedere che la sicurezza d'impiego delle polveri prelegate con nichel contribuisca ad un loro impiego crescente, nonostante la contropartita negativa della perdita di comprimibilità. Per completezza, anche se l'affermazione può apparire paradossale, i dati della letteratura tecnica sulle proprietà di acciai sinterizzati con nichel distribuito omogeneamente sono relativamente scarsi. Il grado di alligazione delle polveri elaborate secondo la tecnica f) consente di entrare nel campo dei materiali da sinterotempra. Per questi materiali, infatti, se la velocità di raffreddamento, dopo sinterizzazione, fra circa 800 e 400 °C, è superiore a $1 \div 2$ °C/s, si può avere formazione di martensite, in misura superiore al 50%, direttamente nella fase finale del processo termico base. Almeno in linea di principio, l'eliminazione del trattamento termico dovrebbe compensare abbondantemente il maggior costo dovuto all'alta percentuale di aggiunte di lega. È prevedibile che molte applicazioni innovative di queste nuove polveri potranno scaturire da forme di collabora-

zione costruttiva fra produttori lungimiranti di polveri e di componenti sinterizzati ed utilizzatori aperti alle novità

La tecnica g) è un perfezionamento recente della classica miscelazione di polveri allo stato elementare, indicata con a) in figura 7. In realtà, delle soluzioni simili sono state utilizzate da tempo, e vengono utilizzate tuttora, per evitare o limitare fortemente la possibile segregazione della grafite nelle miscele a base ferro. I sinterizzatori che mirano alla produzione di acciai sinterizzati con caratteristiche costanti sanno come sia importante limitare le escursioni del tenore di carbonio in ogni fase del processo produttivo. Poiché le polveri di grafite da aggiungere al ferro, per esigenze metallurgiche, debbono essere molto fini, è necessario attenuarne o addirittura bloccarne la naturale tendenza alla volatilità, favorita ulteriormente dalla modesta densità. Una soluzione semplice per "bloccare" le particelle di grafite sui granuli di ferro adiacenti consiste nell'aggiunta alle miscele di opportune sostanze organiche, liquide, a modesta tensione di vapore, ma in quantità piccola, per non evitare effetti negativi sulla scorrevolezza.

La tecnica g) è stata introdotta negli Stati Uniti nei primi anni novanta. Il produttore di polveri che la ha sviluppata utilizza un legante organico di composizione non dichiarata, il quale sembra influire positivamente anche sulla lubrificazione in pressatura. L'incollaggio degli additivi alla polvere base consente di utilizzare delle polveri finissime, con il vantaggio di un aumento rilevante dell'estensione delle superfici di diffusione in sinterizzazione. In questo modo, anche se comunque sono presenti degli strati di ossido da eliminare prima della diffusione degli alliganti (il legante organico scompare quasi parallelamente all'eliminazione del lubrificante durante il riscaldamento) si realizzano situazioni paragonabili a quelle già descritte nel caso delle polveri diffusion-bonded, con una forte accelerazione della sinterizzazione. A differenza della tecnica c), che richiede la produzione di lotti di materiale di quantità consistente, l'incollaggio può essere limitato a quantitativi modesti, dell'ordine di circa una tonnellata, con il vantaggio di possibili formulazioni specifiche.

Con la tecnica h) l'incollaggio di polveri finissime, allo stato elementare, viene fatto su una base completamente prelegata. In questo modo, sussistono ancora tutti i vantaggi connessi all'impiego di polveri minutissime degli alliganti, e diventa possibile la produzione di polveri idonee alla realizzazione di materiali ad altissima temprabilità, vale a dire da sinterotempra. L'impiego di basi completamente prelegate limita la possibile elasticità del metodo alle sole aggiunte di lega incollate.

Sulla tecnica i), per i materiali a base ferro, non esistono indicazioni nella letteratura tecnica. In linea di principio, tuttavia, non si può escludere l'ipotesi di una prealligazione parziale controllata per via meccanica, effettuata, ad esempio, in un mulino a palle. Come è ovvio, l'intensità dell'operazione deve essere calibrata, in modo da "spalmare" le particelle dell'elemento di lega sulle superfici dei granuli della polvere base, senza includere significativamente il materiale che le caratterizza e senza ridurre le asperità delle particelle base, dalle quali dipende la resistenza al verde dei pressati. Un requisito essenziale, quindi, è rappresentato da una sensibile differenza di parametri. La possibile presenza di elementi di lega in soluzione solida nella base consente idealmente di aumentare la differenza di proprietà plastiche rispetto alle possibili aggiunte di lega, con il vantaggio di minori vincoli sul livello di energia da impiegare nell'operazione, senza che divengano elevati i rischi di incrudimento e deformazione delle zone superficiali dei granelli di polvere base. Non è improbabile che qualche produttore di particolari sinterizzati abbia utilizzato o messo a punto ed utilizzi delle tecniche di questo tipo, senza diffondere notizie che sarebbero state o potrebbero essere utili ai concorrenti.

Anche per la tecnica 1), sempre per i materiali a base ferro, non esistono indicazioni nella letteratura tecnica. L'applicazione di energie elevate, però, implica inevitabilmente delle deformazioni plastiche non trascurabili anche dei granelli di polvere base. Queste deformazioni del materiale, e l'incrudimento corrispondente, non sono compatibili con la pressatura "a freddo" entro stampi rigidi.

RELAZIONE FRA GRANULOMETRIA E COMPOSIZIONE CHIMICA PER LE POLVERI DIFFUSION-BONDED O INCOLLATE

Con riferimento alla fig. 7, quando si impiegano miscele di

- polveri allo stato elementare, caso a),
- polveri diffusion-bonded, casi c) e f),
- polveri con alliganti incollati, casi g) e h),

sia dopo pressatura che dopo sinterizzazione è sempre presente una certa mancanza di omogeneità chimica. Fra i diversi elementi di lega, il carbonio diffonde con grande rapidità, con la conseguente formazione di soluzioni omogenee, se si prescinde, ovviamente, dalla dualità delle strutture ferrite-perlite o perlite-cementite e se si suppone che non si abbiano alterazioni incontrollate del tenore di carbonio negli strati superficiali dei pezzi sinterizzati. Sebbene l'affermazione possa apparire a prima vista sorprendente, anche le polveri diffusion-bonded o con additivi minutissimi incollati fanno registrare delle variazioni di composizione chimica fra tagli granulometrici diversi della polvere base. In entrambi i casi, infatti, le caratteristiche di omogeneità della miscela, vale a dire di distribuzione statistica dei costituenti, vengono raggiunte attraverso un'operazione di miscelazione. Su questo assunto, è opportuno considerare la probabilità che una particella di aggiunta di lega si trovi a contatto di una particella, molto più grossolana, della polvere base: questa probabilità dipende dall'estensione della superficie della base. In formula, assumendo, per semplicità, che le particelle di ferro abbiano forma sferica, la probabilità di contatto è funzione dell'area della particella di ferro. Questa condizione è espressa dalla relazione

$$P_c = K_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (1)$$

nella quale

P_c è la probabilità che una particella di una determinata aggiunta di lega sia a contatto della superficie di un granulo di polvere di ferro di raggio r ,

K_a è una costante di proporzionalità.

La quantità delle aggiunte di lega e di altri eventuali additivi che corrisponde ad una determinata frazione granulometrica è data da una relazione che include le masse (oppure i volumi, se si considerano opportunamente le masse volumiche) dei due tipi di materiale, relazione del tipo

$$T = K_c \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r^3} \quad (2)$$

nella quale K_c è un'altra costante di proporzionalità, dipendente dalle densità e dai tenori medi delle aggiunte.

Pertanto, la frazione ponderale (o la percentuale in peso) di una data aggiunta, per un determinato taglio granulometrico della base, è funzione del prodotto $P_c \times T$, che dipende dalla dimensione della particella di polvere base. La formula corrispondente è

$$C = P_c \cdot T = K_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot K_c \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r^3} = K_a \cdot K_c \cdot \frac{3}{r} = K_g \cdot \frac{1}{r} \quad (3)$$

nella quale

C è la frazione in peso, o la percentuale, di una data aggiunta "incollata" o "saldata" su una particella di ferro di raggio r ,

K_g è una costante di proporzionalità, che ingloba K_a e K_c .

Per poter applicare la formula (3) è necessario conoscere la distribuzione granulometrica della polvere base ed assumere una determinata legge di distribuzione delle dimensioni delle particelle, in modo da poter individuare e definire una "dimensione media" o "tipica". Qualsiasi aggiunta di alligante o di additivo, in valore medio noto, deve essere riferita a questa dimensione media delle particelle. Presumibilmente, il metodo più corretto per caratterizzare una distribuzione granulometrica è quello proposto da Rosin, Rammler e Sperling, ma un'approssimazione accettabile si può ottenere ipotizzando che la distribuzione sia di tipo log-normale.

Giusto a titolo di esempio, consideriamo una miscela a base di polvere diffusion-bonded o con aggiunte di lega "incollate" ed assumiamo che si tratti, in entrambi i casi, di materiali contenenti 4% di nichel. Supponiamo anche di aver determinato la distribuzione granulometrica secondo Rosin-Rammler-Sperling e di aver rilevato che il raggio medio delle particelle è uguale a 50 μm .

Dall'applicazione dalla relazione (3) si ricava

$$4 = K_g \cdot \frac{1}{50} \quad \text{vale a dire} \quad K_g = 200 \% \cdot \mu m$$

Una volta determinate la costante di proporzionalità, nell'ipotesi che la forma delle particelle sia la stessa per tutti i tagli granulometrici, vale a dire che sia indipendente dalle dimensioni, diventa possibile calcolare le percentuali di nichel collegate a tagli granulometrici diversi. Procedendo con l'esempio, se il raggio tipico della frazione più minuta è 20 μm , mentre quello tipico della frazione più grossolana è 80 μm , sempre utilizzando la formula (3) ed introducendo il valore di K_g calcolato sopra, si ricavano le percentuali di nichel corrispondenti ai tagli granulometrici estremi:

$$C_{20} = 200 \cdot \frac{1}{20} = 10\% \quad C_{80} = 200 \cdot \frac{1}{80} = 2.5\%$$

Le escursioni stimate possono apparire molto forti, ma valori quasi coincidenti con quelli calcolati sono stati rilevati sperimentalmente in diverse circostanze.

CONSIDERAZIONI SULLA DIFFUSIVITÀ DEL NICHEL

Se le leghe ferrose vengono elaborate a partire da polveri non completamente prelegate, il livello di omogeneità dopo sinterizzazione sarà funzione delle condizioni di processo, presumibilmente secondo una relazione tipo Larson-Miller. Come si può comprendere, all'intensificarsi della sinterizzazione diminuisce la disomogeneità fra zone a diverso tenore di alligante. Poiché la diffusività dei metalli aumenta con la temperatura, si può stimare l'effetto di una variazione di questo parametro in un intervallo tipico, cioè fra 1120 e 1150 °C. L'attenzione deve essere concentrata sul nichel, che, fra i diversi alliganti considerati, è quello che diffonde meno velocemente nel ferro. La diffusività del nichel, secondo i dati della letteratura, è diagrammata in figura 8. Se si ipotizza che non siano presenti degli strati di ossido fra le particelle metalliche, si può ritenere non trascurabile (circa 1% del valore raggiunto alla temperatura di sinterizzazione) la diffusività del nichel a 900 ÷ 950 °C.

Per un incremento di temperatura da 1100 °C a 1150 °C la diffusività del nichel nel ferro aumenta di più del 100%. Pertanto, nell'intervallo indicato, ad una differenza di temperatura dell'ordine di 25 °C corrisponde una variazione del 50% di diffusione del nichel. Questa banale osservazione evidenzia l'importanza di un corretto profilo di temperatura del forno, da rispettare costantemente. Sia le polveri diffu-

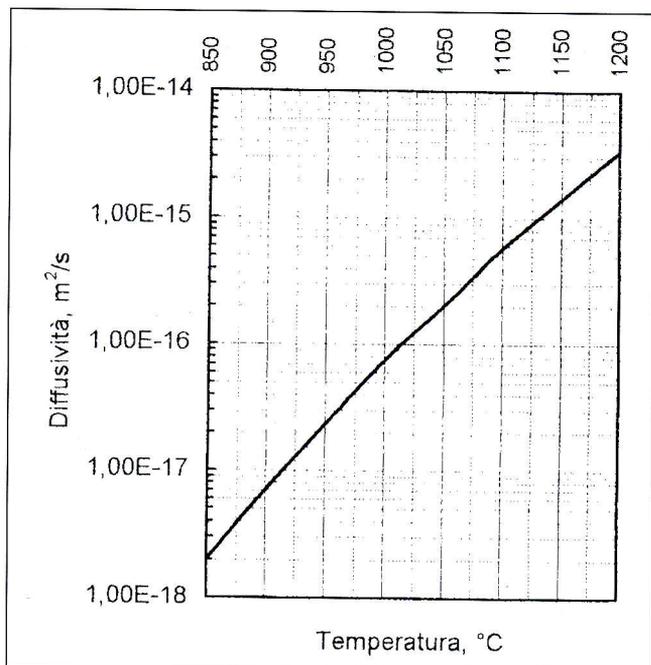


Figura 8 - Diffusività del nichel nel ferro in funzione della temperatura

Figure 8 - Diffusivity of nickel into iron versus temperature

sion-bonded che le loro omologhe con legante organico, per quanto correttamente elaborate e precise nella composizione chimica, non possono rimediare all'incostanza delle condizioni di sinterizzazione. Ogni variabilità incontrollata della temperatura di sinterizzazione si traduce in escursioni, altrettanto incontrollate di:

- variazioni dimensionali,
- caratteristiche fisico-meccaniche,
- risposta ai trattamenti termici.

INFLUENZA DELLE TOLLERANZE DI COMPOSIZIONE CHIMICA SULLE VARIAZIONI DIMENSIONALI

Le polveri preparate secondo le tecniche c), f), g), h) di figura 7 presentano, inevitabilmente, delle escursioni di composizione chimica. Di solito, i produttori garantiscono tolleranze di $\pm 10\%$ rispetto al valore medio, o nominale. Può essere pertanto opportuno stimare l'effetto di queste tolleranze sulle escursioni delle variazioni dimensionali. Per una polvere contenente 4% di nichel e 1,5% di rame, nel caso di sinterizzazione a 1120 °C, con un tempo di permanenza dell'ordine di 25 minuti, una variazione del contenuto di nichel di 0,8% genera un'escursione del ritiro stimabile in 0,08%, mentre una variazione del contenuto di rame di 0,3% causa un'escursione della dilatazione stimabile ancora in 0,08%. Nelle condizioni più sfavorevoli, allora, la combinazione delle due escursioni porta ad un totale stimabile in 0,16%. Questa possibile escursione non è compatibile con la produzione di particolari molto precisi, a meno che le loro dimensioni non siano molto piccole.

Infatti, come si può rilevare dalla figura 9, se si diagrammano le curve del rapporto fra campo di tolleranza dimensionale e dimensione media dell'intervallo, si ottengono delle curve che intersecano, in corrispondenza di dimensioni diverse, la linea orizzontale a tratto e punto tracciata dall'ordinata 0,16%. Le escursioni delle variazioni dimensionali in sinterizzazione dovute alle tolleranze sui contenuti di nichel e rame hanno effetti diversi sulla precisione: per le porzioni di curve situate sotto l'orizzontale tracciata per 0,16%, nelle ipotesi fatte, non è possibile rispettare la tolleranza richiesta

dalle curve stesse. Anche se l'ipotesi di somma degli effetti massimi corrisponde alla combinazione di eventi più sfavorevoli, dalla figura 9 si ricava che la precisione compatibile con l'impiego di polveri tipo diffusion-bonded o con additivi finissimi incollati diventa progressivamente più grossolana all'aumentare delle dimensioni dei particolari. In pratica, ciò significa che per la produzione di pezzi precisi di grandi dimensioni può diventare inevitabile effettuare delle scelte diverse dei materiali di partenza. Ovviamente, l'effetto delle tolleranze di composizione sulla precisione dopo sinterizzazione vale pienamente anche per le miscele di polveri allo stato elementare.

INFLUENZA DEI PORI SULLE PROPRIETÀ DEI MATERIALI SINTERIZZATI

Le caratteristiche di forma dei pori sono strettamente dipendenti dalle condizioni di sinterizzazione, mentre le dimensioni dipendono dalla pressatura e dall'eventuale formazione di cavità durante il processo termico. Queste cavità si creano per effetto della scomparsa o della fusione di sostanze o elementi presenti nelle miscele. Le forme e le dimensioni delle cavità che si generano in sinterizzazione dipendono dalle dimensioni e dalla tipologia delle sostanze mescolate con la base. Sotto questo aspetto, è opportuno distinguere fra rame, lubrificanti e grafite. Mentre gli ultimi due materiali debbono essere molto sottili, per garantirne l'efficacia per ridurre gli attriti o per l'omogenea diffusione nel ferro, l'omogeneità di distribuzione del rame dopo sinterizzazione è implicitamente garantita dal cambiamento di stato che esso subisce prima della diffusione. Tuttavia, anche se distribuito uniformemente, il rame lascia delle cavità che replicano, "in negativo", la forma e le dimensioni delle particelle originarie. Se la polvere di rame è caratterizzata dalla stessa granulometria della polvere di ferro base, nella sezione del sinterizzato si potranno osservare delle "caverne", de-

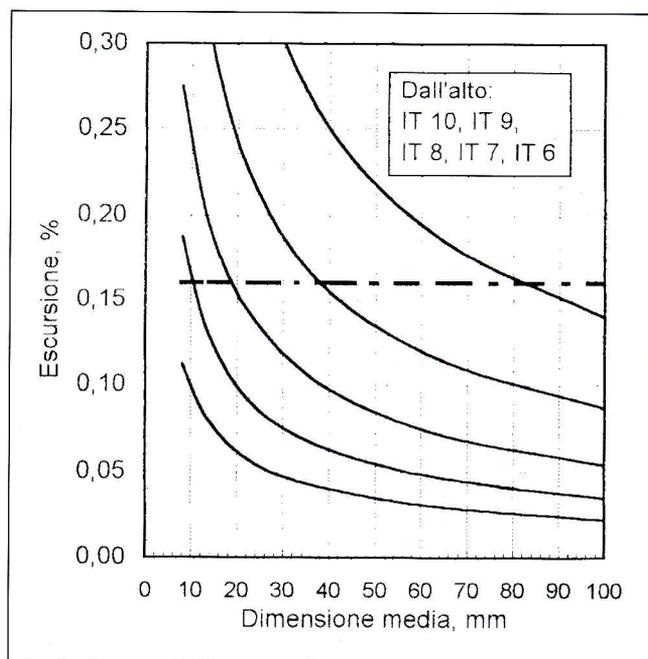


Figura 9 - Livelli di precisione relativi, per IT da 6 a 10, e confronto con le escursioni delle variazioni dimensionali in sinterizzazione, a 1120 °C dovute all'effetto combinato di nichel ($\pm 0,4\%$) e rame ($\pm 0,15\%$)

Figure 9 - Relative precision levels, for IT between 6 and 10, and comparison with excursion of dimensional changes, due to combined scattering of Ni ($\pm 0.4\%$) and Cu ($\pm 0.15\%$), after sintering at 1120 °C, for half hour

cisamente non classificabili come microcavità. L'effetto di queste porosità grossolane è negativo per la resistenza meccanica, sia statica che a fatica. Si ritiene che la porosità aperta costituisca una serie di possibili inneschi di cricche in presenza di sollecitazioni: si può immaginare facilmente come gli inneschi siano facilitati da cavità grossolane affioranti. Si deve tener presente che, al microscopio, non è possibile distinguere fra porosità aperta o interconnessa e porosità chiusa, poiché la rete dei pori interconnessi si estende in tutte le direzioni, e non è certamente limitata al piano di osservazione. In generale, una qualsiasi sezione metallografica fornisce un'impressione incompleta e falsata della macrostruttura di un materiale sinterizzato, poiché essa fa apparire tutti i pori, inclusi quelli interconnessi, come più o meno isolati: una sezione bidimensionale non può rappresentare fedelmente una struttura spaziale irregolare di natura tridimensionale. Tuttavia, pur riconoscendo queste limitazioni, al microscopio si possono comunque individuare le cavità grossolane eventualmente formatesi a seguito della fusione di particelle di rame. I pori grossolani da rame fuso sono tipici di miscele di polveri allo stato elementare, preparate trascurando qualsiasi considerazione di tipo non economico. Al contrario, i materiali sinterizzati ottenuti da polveri diffusion-bonded o prodotte con incollaggio alla base di additivi finissimi non presentano macrostrutture intrinsecamente indebolite da macrocavità. Ovviamente, anche con i tipi di polveri citate per ultimo la fusione del rame lascia delle cavità molto piccole, la cui caratterizzazione e classificazione richiedono tecniche statistiche raffinate, basate su dati ricavati da analisi dell'immagine.

INFLUENZA DELLA DISOMOGENEITÀ CHIMICA SULLE PROPRIETÀ DEI MATERIALI FERROSI SINTERIZZATI

Per effetto della variabilità delle composizioni chimiche locali, che caratterizza frequentemente gli acciai sinterizzati elaborati da polveri non completamente prediffuse, sono da considerare normali delle microstrutture non omogenee dopo raffreddamento. La decomposizione dell'austenite durante il raffreddamento, che avviene ad una velocità ben definita e praticamente costante all'interno di uno stesso pezzo, genera infatti la formazioni di fasi diverse, a seconda delle composizioni chimiche locali. In realtà, quando la diffusione di uno o più degli elementi di lega è incompleta, il concetto tradizionale di velocità critica di tempra deve essere interpretato in maniera estensiva.

Con riferimento alla figura 10, nella quale sono indicate le condizioni di massima e minima temprabilità (tipiche, rispettivamente delle zone più ricche e di quelle meno ricche in elementi di lega), nell'ipotesi che il tenore di carbonio presente non sia trascurabile, si può osservare che:

- quando le velocità di raffreddamento sono inferiori a V_p' , si formano solamente delle strutture perlitiche. V_p' individua le aree del pezzo più ricche di elementi di lega e, quindi, più temprabili;
- quando le velocità di raffreddamento sono superiori a V_m , si formano solamente delle strutture marten-sitiche. V_m individua le aree del pezzo più povere di elementi di lega e, quindi, meno temprabili;
- quando le velocità di raffreddamento sono superiori a V_p ma inferiori a V_m si formano strutture di tipo bainitico nelle zone più ricche di elementi di lega e di tipo perlitico nelle zone meno ricche;
- quando le velocità di raffreddamento sono maggiori di V_m ma inferiori a V_p si formano ancora strutture di tipo bainitico nelle zone più ricche di elementi di lega e di tipo perlitico nelle zone meno ricche. Le caratteristiche della bainite differiscono da quelle del caso precedente.

Pertanto, nella pratica industriale corrente, quando si impie-

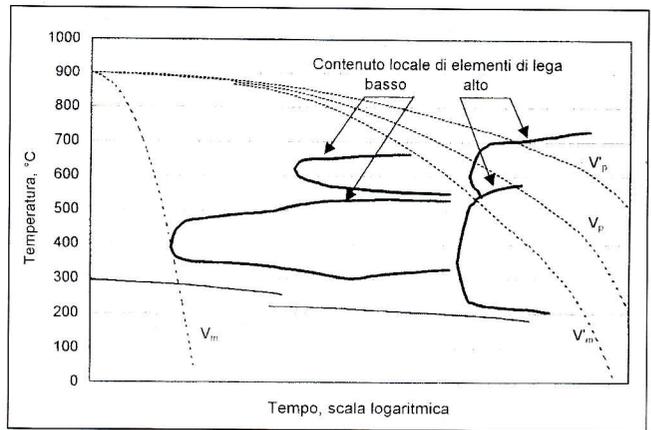


Figura 10 - Acciaio sinterizzati non completamente omogenei: illustrazione schematica della differenza fra livelli della temprabilità locale

Figure 10 - Not completely homogeneous sintered steels: schematic illustration of the differences between local hardenability

gano polveri non completamente prelegate, i gradienti di diffusione in sinterizzazione si manifestano attraverso distribuzioni microstrutturali tipiche. Per molti materiali, infatti, le velocità di raffreddamento dopo sinterizzazione, nei campi in cui avviene la decomposizione dell'austenite, sono generalmente comprese fra V_p' e V_m . Questa condizione "intermedia" è sempre presente quando si impiegano polveri tipo diffusion-bonded (contenenti Ni, Cu, Mo), opportunamente arricchite con carbonio, e la sinterizzazione viene fatta in forni a nastro. Il risultato di questa combinazione di fattori è la formazione, direttamente dopo sinterizzazione, di strutture tipiche del trattamento termico. Questa peculiarità differenzia significativamente la metallurgia delle polveri da quella tradizionale degli acciai compatti. Se le microstrutture disuniformi che si osservano vengono valutate in base ai criteri della metallografia tradizionale si rischia di incorrere in errore. Per molte famiglie di acciai sinterizzati, infatti, le microstrutture presentano una varietà di fasi, con distribuzione statisticamente ripetitiva di piccole aree caratterizzate da fasi dure, frequentemente circondate ed annegate in aree caratterizzate da fasi meno dure, suscettibili di deformazione plastica in presenza di sollecitazioni meccaniche esterne. Questa attitudine all'adattamento locale e, quindi, ad una ridistribuzione meno irregolare degli sforzi, consente la riduzione dei picchi di tensione, e può essere vista come un effetto smorzante o "cuscinetto". Le fasi meno dure, generalmente austenitiche, contengono valori relativamente elevati di nichel, naturale conseguenza della sua modesta diffusività. Quando le concentrazioni locali superano una determinata soglia, dell'ordine di circa 10%, l'austenite tende a diventare stabile, praticamente insensibile alla velocità di raffreddamento e all'eventuale abbassamento di temperatura, volto a scendere fino a M_f .

Per questo motivo, una frazione non piccola dell'austenite che si rileva in acciai sinterizzati elaborati a partire da polveri diffusion-bonded deve essere distinta da quella residua. Mentre questa, infatti, è suscettibile di trasformazione in condizioni favorevoli, quella caratterizzata da tenori di nichel prossimi al 10% è "incoercibile", capace di sopravvivere inalterata a qualsiasi velocità di raffreddamento ed a qualsiasi trattamento criogenico. L'austenite incoercibile non compare nel caso di condizioni di sinterizzazione più spinte di quelle tipiche dei forni a nastro. In questo modo, attenuando le escursioni di composizioni chimiche locali e le disuniformità strutturali, si perde però l'effetto di smorzamento o "cuscinetto", e le proprietà meccaniche dei materiali peggiorano sensibilmente.

**ALCUNE OSSERVAZIONI SULLA SINTEROTEMpra
E SULLE MISCELE DI POLVERI DI POSSIBILE IMPIEGO**

Come indicato ripetutamente, nella fase di raffreddamento che segue la sinterizzazione, fin quasi alla temperatura ambiente, si formano delle microstrutture le cui caratteristiche dipendono dalla velocità di discesa della temperatura, entro un intervallo determinato. Questa velocità dipende anche dalle dimensioni e dalla forma dei pezzi e dalla composizione chimica locale del materiale. Nei forni di sinterizzazione a nastro, di tipo tradizionale, che sono oggi quelli più diffusi, la velocità di raffreddamento, nell'intervallo fra 900 e 400 °C, è di solito inferiore a 0,5 °C al secondo. A velocità inferiori a 0,5 °C/s, dalla decomposizione dell'austenite contenente carbonio si formano prevalentemente strutture perlitiche. Da alcuni decenni, tuttavia, specialmente nel caso dei materiali ferro-nichel-rame-carbonio, sono state rilevate, nelle microstrutture di pezzi sinterizzati, delle aree bainitiche o addirittura martensitiche. La presenza e le frazioni di bainite e martensite rilevate già dopo sinterizzazione sono poi aumentate, a seguito dell'impiego progressivamente crescente delle polveri cosiddette *diffusion-bonded*, immesse sul mercato alla fine degli anni '60. Dalla constatazione della possibilità di formazione di strutture di tempra, sia pure in misura limitata, senza dover effettuare un trattamento termico separato, è scaturita ovviamente l'idea di studiare delle modifiche del processo tradizionale, atte ad accrescere sostanzialmente la frazione di fase dura, in modo da poter combinare in un solo passaggio in forno i processi di sinterizzazione e trattamento termico, generalmente effettuati in successione. A questo possibile processo unico, o "globale", è stato dato il nome *sinterotempra* (*sinter-quenching* o *sinter-hardening* nella letteratura tecnica anglo-americana). Le linee di azione per la modifica del processo più comune sono sostanzialmente due: l'aumento del tenore di alliganti oppure l'aumento della velocità di raffreddamento, nel campo di trasformazione anisotermica dell'austenite. Le innovazioni e le ricerche finalizzate alle applicazioni industriali della sinterotempra sono state avviate già nella prima metà degli anni 90, con l'introduzione di nuove polveri prediffuse (parzialmente o completamente) e con la presentazione di forni di nuova concezione, dotati di un'apposita sezione di raffreddamento rapido. L'obiettivo delle varie attività sperimentali è evidente: ottenere caratteristiche di durezza e resistenza molto elevate, tipiche di strutture prevalentemente martensitiche, già direttamente dopo sinterizzazione. Alla possibile eliminazione del trattamento termico finale corrisponde una riduzione di costi non trascurabile, tale da aumentare le possibilità competitive dei particolari meccanici prodotti mediante metallurgia delle polveri. Dei vantaggi indotti, inoltre, possono derivare da una diminuzione della dispersione di variazioni dimensionali, poiché non avviene più la combinazione casuale di variazioni dimensionali distinte in fasi successive, e dalla riduzione delle deformazioni, derivante dall'eliminazione del drastico raffreddamento che caratterizza i pezzi nel bagno di tempra. A questi possibili aspetti positivi si contrappone in parte l'ostacolo delle dimensioni dei pezzi. Il raffreddamento nella fascia di temperature fra 900 e 400 °C, infatti, avviene per effetto del calore trasmesso dai pezzi stessi al gas costituente l'atmosfera protettiva, che viene fatto circolare a velocità elevata (ed eventualmente raffreddato, in uno scambiatore esterno al forno, prima della reimmissione nel forno stesso). La quantità di calore asportata dalla miscela gassosa, per convezione forzata, in tempi brevi, è inferiore a quella che potrebbe essere trasferita al bagno dell'olio di tempra. La velocità di smaltimento del calore, inoltre, dipende in misura rilevante dal rapporto fra superficie e volume dei pezzi. Di conseguenza, allo stato attuale, non si ritiene che il processo di sinterotempra sia applicabile anche a pezzi relativamente pesanti e di

forma massiccia. Si deve tuttavia tener presente che, in molti casi, sono ammissibili e lecite delle variazioni di caratteristiche microstrutturali, fra zone di uno stesso particolare diversamente sollecitate in esercizio: basti pensare ad una ruota dentata cilindrica con un grosso mozzo, nella quale possono coesistere, senza problemi di funzionalità, delle microstrutture prevalentemente o completamente martensitiche nella corona dentata e delle strutture meno dure nelle altre zone. In linea di larga massima, un limite superiore del peso può essere oggi indicato in circa 300 grammi. Dato l'elevato tenore di lega dei materiali da sinterotempra (almeno 4% di alliganti totali, con punte di quasi 8%) la frazione di porosità deve essere limitata, orientativamente, a meno del 12%, per evitare rischi di scadimento casuale della resistenza meccanica e della tenacità ed i pericoli conseguenti di comportamento fragile. (All'aumentare del tenore di lega e della durezza dei costituenti microstrutturali dei materiali sinterizzati e trattati deve diminuire la frazione del volume apparente occupata da microcavità, cioè la frazione di porosità, e deve diminuire anche la dimensione massima dei pori, che agiscono, in presenza di sollecitazioni, come "difetti" e come punti di concentrazione delle tensioni). La massa volumica dei materiali sinterotemprati affidabili, pertanto, non deve mai essere inferiore a 6,9 g/cm³, poiché l'affidabilità migliora all'aumentare della massa volumica, il campo preferibile di questa caratteristica va da 7,0 g/cm³ in su. Per questo motivo, la scelta delle aggiunte di lega, il loro dosaggio, le modalità delle aggiunte (prediffusione parziale controllata o completa) vanno valutate preventivamente con molta cura. In tema di affidabilità, si deve anche richiamare l'attenzione su due vincoli di processo, che valgono, in generale, per tutti gli acciai sinterizzati, ma che diventano particolarmente severi nel caso degli acciai sinterotemprati: la temperatura effettiva di sinterizzazione ed il tenore di carbonio combinato. In qualche caso, i produttori di particolari sinterizzati non rilevano con sistematicità i profili termici dei forni. Ciò significa che la ripetitività di un fondamentale processo produttivo non è assicurata e che le caratteristiche di pregio di una determinata polvere non vengono pienamente utilizzate. Le caratteristiche finali dei prodotti, specialmente nel caso di fenomeni diffusivi la cui entità dipende univocamente dal profilo tempo-temperatura (a parità di successiva velocità di raffreddamento nell'intervallo critico), possono variare significativamente, se si passa da una permanenza di almeno 20 minuti, sempre fra 1120 e 1125 °C, a permanenze ugualmente lunghe, ma a temperature anche di poco inferiori a 1120 °C. Altrettanto importante è il controllo del tenore di carbonio, sia in superficie che al cuore. Anche se l'affermazione può apparire sorprendente a chi non si è interessato in modo approfondito agli scambi solido-gas in sinterizzazione, il tenore di carbonio degli acciai sinterizzati, per spessori superficiali che possono oltrepassare il millimetro, è definito prevalentemente dalle caratteristiche dell'atmosfera e dal profilo di temperatura nel forno, mentre l'influenza della grafite aggiunta inizialmente alla miscela è molto modesta o addirittura trascurabile. Poiché il tenore di carbonio, a parità di altre condizioni, influisce significativamente sulla temprabilità del materiale, sulla frazione eventuale di austenite residua, sulle caratteristiche meccaniche dopo raffreddamento "rapido", è evidente come delle lacune nel controllo di questo parametro possano provocare delle ripercussioni pesantemente negative. Per questo motivo, il dosaggio preciso e l'omogeneità di distribuzione della grafite sono dei vincoli determinanti. In qualche caso la difficoltà di controllo del carbonio deriva da scelte dei produttori di forni, che potremmo definire disinvolute e singolari rispetto ad elementari e basilari valutazioni di termodinamica. Dall'insieme di queste considerazioni risulta evidente come sia necessario vagliare adeguatamente e realisticamente le competenze, i cicli produttivi, le caratteristiche tipiche delle materie prime,

quelle dei prodotti e degli impianti dei possibili produttori di materiali sinterotemprati, per evitare che a facili promesse sulle caratteristiche ottenibili sistematicamente facciano poi seguito, in produzione, delle spiacevoli, pericolose ed incontrollabili escursioni di proprietà fra lotti di uno stesso pezzo prodotti in tempi diversi o fra pezzi di geometria e dimensioni diverse prodotti pressoché simultaneamente. Un altro aspetto da non sottovalutare è rappresentato dalla necessità di distensione. Le strutture martensitiche di fresca formazione sono sempre fortemente tensionate: per evitare possibili problemi funzionali, alla sinterotempra deve sempre seguire un trattamento di distensione, con permanenza di almeno un'ora a 180 °C. Le proprietà meccaniche che si possono ottenere su materiali sinterotemprati elaborati correttamente, a partire da polveri valide, per pezzi non molto grandi e per forme non troppo massicce, sono orientativamente le seguenti:

- frazione di martensite maggiore del 50%;
- durezza > 70 HRA;
- durezza > 500 HV5;
- microdurezza > 650 HV 0,1;
- limite di snervamento > 600 MPa;
- carico di rottura a trazione > 800 MPa;
- allungamento a rottura > 1%.

A proposito dell'allungamento a rottura, il cui valore può apparire pericolosamente modesto ai tecnici più abituati agli acciai tradizionali, completamente densi, si deve sottolineare un aspetto fondamentale: caratteristica comune praticamente a tutti i particolari meccanici sinterizzati è la discreta o buona precisione dimensionale. La precisione dimensionale, inoltre, è spesso un'esigenza funzionale vincolante in moltissime applicazioni, che non tollerano delle deformazioni permanenti comunque piccole. Se si prende come riferimento la definizione convenzionale del limite di snervamento, si osserva come la deformazione implicitamente possibile in esercizio debba essere inferiore a 0,2%. Se l'allungamento a rottura del materiale è superiore a 1%, il rapporto fra i due valori implica un "coefficiente di sicurezza" superiore a 5, valore che non è di certo molto frequente nelle costruzioni meccaniche di serie.

TENDENZE DI SVILUPPO

La gamma di polveri metalliche oggi proposte, da produttori diversi, per la fabbricazione di acciai sinterizzati è ampia. A prima vista, quindi, considerando anche la tecnica tuttora frequente della preparazione di miscele di polveri allo stato elementare, sembrerebbe ingiustificato dover preconizzare la comparsa di materiali di nuova formulazione. Inoltre, grazie a tutta una serie di miglioramenti tecnici degli impianti, è oggi possibile la corretta sinterizzazione di acciai al cromo o al manganese (circa 3% massimo), ma la disponibilità di polveri di queste categorie è limitata, né si trovano indicazioni esaurienti sulle possibili proprietà nella letteratura tecnica. Al riguardo, può essere interessante ricordare che, intorno alla metà degli anni ottanta, la Sumitomo Electric (che non figurava fra i produttori nipponici di polveri ferrose) presentò una polvere ferro-cromo (1,5% di Cr) ottenuta mediante atomizzazione in olio. Tutte le prove preliminari di impiego, con sinterizzazione a 1150 °C, in forni a nastro, fecero rilevare dei risultati eccellenti, con caratteristiche meccaniche addirittura superiori a quelle dichiarate dal nuovo produttore. Poco dopo la presentazione, però, quella polvere innovativa fu ritirata dal mercato, non si sa se per problemi di gestione degli impianti, valutazioni di costo sfavorevoli, considerazioni di natura strategica o altri motivi. La prelega Fe-Cr atomizzata in olio fu una meteora, probabilmente anche perché di concezione troppo avanzata per le esigenze e la situazione materiali sinterizzati dell'epoca.

Fe (a)	Elementi di lega, % in peso						
	Ni (b)	Ni (c)	Mo	Cr	Mn	Cu (b)	Cu (d)
96,95	1,40	1,25	0,4	1,0
97,45	1,80	0,55	0,20	1,0
97,20	0,90	1,00	0,45	0,45	1,0
95,30	4,00	0,50	0,20	1,0
96,50	1,50	2,0
92,50	4,0	1,50	2,0
96,90	1,85	0,75	0,50	2,0
96,55	1,85	1,10	0,50	1,5
97,5	1,5	1,0	2,0
97,45	1,85	0,5	0,20	1,0
95,25	4,0	0,55	0,20	1,0

(a) prima dell'aggiunta di rame, grafite e lubrificante;
 (b) aggiunto mediante diffusion-bonding;
 (c) aggiunto prima dell'atomizzazione;
 (d) aggiunta consigliata dal produttore.

Tabella 3 - Composizioni chimiche di polveri per sinterotempra di diversa produzione

Table III - Chemical composition of powders, of different origin, suitable to sinter hardening

(Poco prima, era stata proposta, senza successo, una polvere ferro-cromo di tipo diffusion-bonded, realizzata senza tener conto che il meccanismo di smorzamento microstrutturale delle punte di tensione implica esclusivamente l'introduzione di alliganti gammageni e non alfageni). In tempi tecnici più maturi, in Nord America, i materiali Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Cr-Mn sono ricomparsi, e sono diventati applicazioni industriali correnti, pur se limitati, per ora, ad un solo produttore. L'alternanza di eventi riscontrata fa supporre un'evoluzione del mercato delle polveri, con la possibile presentazione di nuovi tipi e nuove composizioni fatta non solo dai produttori principali. Fino ad oggi, infatti, il mercato mondiale è stato un oligopolio ristretto, con una quota dell'ordine di due terzi controllata solo da cinque aziende. Per motivi comprensibili, le scelte tecniche fatte dai principali produttori mondiali, magari attraverso forme di proficua collaborazione tecnica con utilizzatori di grosse dimensioni, riconosciuta capacità tecnologica e scientifica, propensione all'innovazione, hanno orientato anche i produttori di polveri meno importanti. In altri termini, la funzione di apripista e di leader assunta da poche aziende molto grandi ha da un lato contribuito allo sviluppo del settore, ma dall'altro ha generato, di fatto, una corsa alla replica di prodotti già messi a punto e consolidati. In questo modo, ovviamente, si sviluppano delle forme di concorrenza validissime, ma il tasso di possibile innovazione della metallurgia delle polveri viene limitato. Da un certo punto di vista, una situazione di mercato "cristallizzata" sul piano tecnico può essere considerata una limitazione difficile da superare; da un punto di vista opposto, essa offre delle opportunità ai produttori relativamente meno importanti, orientati alla crescita tecnica, che possono avanzare delle proposte innovative, basate sulle richieste dei produttori, e destinate al successo se studiate attentamente alla luce delle esigenze più tipiche delle applicazioni. La situazione di indirizzo tecnico del mercato sembra decisamente meno forte nei settori più recenti della tecnologia. Indicativa, al riguardo, è la gamma delle polveri da sinterotempra, tecnica produttiva ancora in fase di sviluppo, con una situazione di mercato ancora fluida per quanto concerne le composizioni dei materiali più favorevoli dal punto di vista tecnico-economico. Per i produttori di particolari sinterizzati interessati alla sinterotempra sono disponibili delle polveri di diversa concezione tecnica, come risulta chiaramente dal-

la tabella III. Presumibilmente, pur tenendo conto delle tendenze tecniche tipiche di aree geografiche diverse, per selezione "naturale", nel prossimo futuro la gamma di polveri di impiego corrente coprirà solo una parte dell'ampia varietà oggi disponibile.

OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Per completare questa serie di indicazioni sulle leghe ferrose sinterizzate è opportuno evidenziare alcuni punti salienti:

- nella metallurgia tradizionale l'aggiunta di elementi di lega al ferro implica in generale dei trattamenti termici;
- nella metallurgia delle polveri, in molti casi, gli incrementi di caratteristiche derivanti da aggiunte di elementi di lega vengono sfruttati senza ricorrere necessariamente ai trattamenti termici;
- nella metallurgia delle polveri, quando i tenori di lega sono sufficientemente elevati, si possono rilevare strutture dure, tipiche dei trattamenti termici, direttamente dopo sinterizzazione;
- nella metallurgia delle polveri, un'opportuna combinazione di grado di alligazione elevato e sufficiente velocità di raffreddamento nella parte finale dei forni di sinterizzazione consente di ottenere strutture dure, prevalentemente martensitiche, senza necessità di processi successivi. Le caratteristiche della martensite impongono comunque la distensione;
- nella metallurgia tradizionale le scelte di ingegneria dei materiali sono "bidimensionali": le caratteristiche ottimali per un determinato impiego si individuano in un piano avente per assi una funzione della composizione e la microstruttura;
- nella metallurgia delle polveri le scelte di ingegneria dei materiali sono di tipo "tridimensionale" poiché possono essere fatte nello spazio, con un terzo asse, ortogonale ai due precedenti, su cui riportare la densità;
- le tecniche possibili per la formazione di leghe sono svariate, ma quelle più affidabili sono basate sull'impiego di polveri diffusion-bonded, oppure completamente prelega-

te, o con aggiunte minutissime opportunamente incollate al ferro base;

- i criteri di scelta degli elementi di lega negli acciai sinterizzati dipendono dai vincoli sulle atmosfere controllate;
- mentre negli acciai tradizionali qualsiasi mancanza di omogeneità è considerata un difetto da evitare, negli acciai sinterizzati si possono riscontrare delle disuniformità microstrutturali decisamente positive ai fini delle proprietà meccaniche;
- da un punto di vista tecnico, il mercato ha finora seguito le scelte fatte dai principali produttori di materie prime. Questa situazione ha motivato i produttori relativamente meno grandi a fare, spesso, delle scelte tecniche simili;
- le scelte tecniche in linea con il mercato consolidato favoriscono l'introduzione di polveri di caratteristiche note, ma esistono spazi ampi per sviluppi innovativi, poiché non è per niente dimostrato che la gamma di materie prime attualmente disponibili sia quella più idonea a soddisfare al meglio il complesso di esigenze diversificate delle applicazioni.

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

1. R. M. German: "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996
2. W. Nicodemi: "Metallurgia", Masson Italia Editori, Milano, 1986
3. D. T. Llewellyn & R. C. Hudd: "Steels, Metallurgy and Applications", Butterworth - Heinemann, Oxford, 1998
4. Sias Acciai: "Generalità sugli acciai speciali", Sias-Egam, 1974
5. K. Goto, H. Masuda, K. Higashitani: "Powder Technology Handbook", Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York, 1997
6. W. Batel: "Einführung in die Korngrößenmess-technik", Dritte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1971
7. E. A. Brandes & G. B. Brook: "Smithells Metals Reference Book", Seventh Edition, Butterworth - Heinemann, Oxford, 1998

A B S T R A C T

ALLOYING TECHNIQUES IN POWDER METALLURGY

Some definitions of basic terms customarily used in conventional metallurgy are initially presented. The terms, to be properly transferred to powder metallurgy, are: alloy, phase, solid solution. The reasons for alloying are dictated by technical needs, mostly to increase the properties of a base metal. With special attention to steels, carbon strongly influences the martensite hardness and hardenability. Figures 1, 2 and 3 show the effects of carbon on unalloyed steels. To be complete, the influences exerted on steel properties by the most common alloy additions are presented. Chromium promotes formation of carbides and notably increases hardenability, enhances strength after quenching and tempering and improves the mix strength-toughness, as a consequence of the hardening effect of the element dissolved into the matrix and a distribution of fine carbides. The carbides inhibit grain growth, so reducing sensitiveness to overheating, and improve stability after tempering and wear resistance as well. Manganese decreases hot-brittleness caused by sul-phides, notably increases hardenability, enhances strength and the mix strength-toughness, as a consequence of its solution into the matrix. Molybdenum strongly promo-

tes formation of carbides and increases hardenability, as a consequence of a dramatic decrease of critical quenching speed; it improves stability after tempering and notably decreases sensitiveness to overheating, as a consequence of carbides presence. The latter ones, not dissolved in austenite, inhibit grain growth. Mo improves hardness, toughness, wear strength, creep resistance and strongly decreases tempering brittleness, due to the presence of globular fine carbides. Nickel has a very strong positive influence on the mix strength-toughness, due to the hardening effect of the element dissolved into the matrix; this influence exceeds any other alloy element. Nickel strongly increases toughness at low temperatures and decreases critical points on cooling; it improves hardenability, due to a remarkable decrease of critical cooling speed, and decreases sensitiveness to overheating. Silicon increases yield strength and electrical resistance; its influence on hardenability and strength is modest. Vanadium strongly promotes forming of very stable carbides, which can contain high chromium amounts if this element is present; it decreases grain size and sensitiveness to overheating, while increasing stability after tempering and wear resistance. Copper improves corrosion resistance in presence of some atmospheric agents or in specific

working environments. Its influence on hardenability can be considered comparable to that of nickel. In conventional metallurgy, its use is restricted to some very special cases. The hardenability multiplying factors corresponding to listed alloy additions are plotted in figure 5.

In powder metallurgy the choice of alloy additions must take into account the different sensitivity to oxidation, on sintering, of different alloy additions. If endogas atmospheres are considered, the choice is restricted to metals characterised by a low affinity towards oxygen at typical sintering temperatures, namely, only to copper, nickel, molybdenum. In case of nitrogen/hydrogen mixes, and rather high sintering temperatures, also chromium and manganese can be added to iron without oxidation problems. Figure 5 shows the influence of temperature and dew point on the equilibria between some metals and the corresponding oxides. A diagonal line from the point (0, -100) to the point (1500, 40) separates out the metals "easy" to sinter, located on the top left region, from those "difficult" to sinter, located on the bottom right region. Figure 6 shows the influence of temperature and CO/CO₂ partial pressures ratio on the equilibrium between some metals and their corresponding oxides. Copper and nickel are not included in the figure, but the curves corresponding to reduction-oxidation equilibrium for the latter metals are located below the curve corresponding to Fe/FeO equilibrium.

The different methods for alloy forming in powder metallurgy are presented in figure 7 and critically reviewed. In principle, then different techniques are available:

- a) mixing of elemental powders,
- b) use of completely pre-alloyed powders,
- c) addition of fine alloy elements to plain iron base by diffusion-bonding,
- d) mixing of metal and alloy powders,
- e) coating of the base powder with alloy additions,
- f) addition of fine alloy elements to a iron base alloy by diffusion-bonding,
- g) bonding of fine alloy elements to plain iron base by a gluing process,
- h) bonding of fine alloy elements to a iron base alloy by a gluing process,
- i) controlled (partial) pre-diffusion by "soft" mechanical alloying,
- j) complete pre-diffusion by "hard" mechanical alloying.

Method a) has been the first one applied to powder metallurgy to prepare alloy materials. Unless completely automatic equipment is used, the consistency of mixes prepared in different times depends on the correct behaviour of mixer operators. In case of light and very fine additions, such as graphite, the risk of segregation is always present. Some tricks can reduce this risk. The material homogeneity after sintering, of course, is defined by the intensity of the thermal process, namely by a complicated function of time and temperature.

The case b) is based on the use of completely pre-alloyed powders. In this case, complete homogeneity is attained after sintering, even if process conditions do not include high temperature and long time. If combined carbon is required after sintering, fixed amounts of graphite are added to the alloy powder, and homogeneous microstructures are easily achieved, since carbon quickly diffuses into austenite. On the contrary, any ferrous alloy containing some combined carbon would be characterised by a dramatic drop on compressibility. Indicatively, 0.1% combined carbon causes 0.1 g/cm³ decrease of compressibility. Since any element dissolved in solid solution increases yield strength, so decreasing powder compressibility, method b) is used when functional requirements prescribe a completely homogeneous materials; stainless steel and sinter-forging materials are typical examples of the constraint of perfectly homogeneous alloys.

In principle, since sinter-forged materials are nearly fully dense, the ideas of conventional metallurgy, not accepting lack of homogeneity, are applicable.

Method c) can be considered a substantial improvement of method a), carried out by some metal powder producers. Its typical definition is diffusion bonding. Powders prepared by this process undergo a thermal process, aimed at a controlled partial diffusion of very fine alloy additions into coarser iron particles. During the process, surface oxides are removed and some welding of added elements to iron occurs. Process conditions are established in order to get a high-enough diffusion of alloy additions, without any significant drop of compressibility. It should be stressed that in some cases, when high contents of alloy additions denser than iron are present, even a compressibility increase may be observed: this apparently strange phenomenon is due to the high density of alloying. If densification levels are compared, at equal compaction pressure the compacts based on diffusion-bonded powders are always less densified than the corresponding compacts made up of a comparable plain iron. When using diffusion-bonded powders, the risk of segregation of alloy additions is eliminated, and their fineness, and their big specific surface, together, enhance sintering. Absence of segregation improves the consistency of dimensional changes on sintering, so improving the typical precision of parts, while the fast diffusion of alloy elements, favoured by their high specific surface, increases mechanical strength. The fineness of additions eliminates coarse porosity, typically due to copper particle melting, which is detrimental to mechanical properties. Often, depending on carbon content and cooling speed after sintering, parts made from diffusion-bonded powders can be sized or coined. With a correct choice of pre-sintering temperature, parts made from diffusion-bonded powders can be also repressed, to increase up to $7.4 \div 7.6$ g/cm³ the final density. Any steel obtained from diffusion-bonded powder is suited to heat treatment, better than the equivalent material based on elemental mixes. The introduction on the market of diffusion-bonded powders has been really a milestone in the process of development of high property powder metallurgy steels.

Method d) combines methods a) and b). Many studies on the subject were made in Germany, starting more than three decades ago, when the so-called "hybrid" materials were deeply investigated. It seems that method d) is now enjoying a revival, at least in North America. Hybrid powders, characterised by very fine additions, and high temperature sintering enable to achieve good homogeneity, combined with round porosity, which is beneficial to mechanical behaviour. The choice and the amounts of alloy additions reduce the scattering on dimensional changes, which is customarily associated with high temperature sintering.

Method e) is still in a research stage for PM steel production, but it is used since some years for specific magnetic applications.

Method f) combines methods b) and c). It has been introduced at the beginning of Nineties. At present, it seems that molybdenum and nickel are the only alloying elements diffused into the base iron. The adverse influence of Mo on compressibility is modest, while the effect of Ni can jeopardise significantly the powder behaviour under pressure. On the contrary, as far as hardenability, the situation is reversed. Familiarity of some company with high-pressure compaction, up to 1000 MPa, can partially compensate the drawback of diffused nickel. In these conditions, in comparison with pure powders, the environmental impact of nickel strongly decreases.

With method f) the extent of alloying can rise and materials suitable to sinter hardening can be prepared. According to many experts, the applications of sinter-hardened steels are increasing, worldwide.

Method g) is a rather recent improvement of classical method a). To avoid segregation of very fine alloy additions, an organic binder is added to the mix, and sticking of various components is achieved. In principle, the process can be considered similar to diffusion bonding, but without any thermal process accomplished to join alloy additions to base metal.

Method h) is an evolution of previous one: sticking of alloy addition is made on an alloyed base. Analogously to method f), it appears suitable to sinter hardening. In both cases, the binder is removed during the lubricant removal stage preceding sintering.

Method i), at least in principle, could be utilised to prepare alloy powders. The process intensity, of course, should be controlled, to avoid excessive work hardening, with consequent compressibility decrease, and smoothing of particle surfaces, with consequent loss of green strength. No indications on the method are available in the literature, but we cannot exclude that it has been developed at some P/M company, definitely not interested in disclosing such a novelty.

Method l) appears too violent to be used to prepare alloy powders for PM applications, with only exception of hot pressing.

Diffusion (thermal) bonding and glue bonding are apt to avoid segregation of very fine alloy additions. Both techniques, however, are not able to avoid chemical differences between different sieve cuts. As a matter of fact, when powder mixes or diffusion-bonded powders are used, some lack of chemical homogeneity is generally present after compaction and sintering. Among various alloy additions, only carbon diffuses so rapidly, that completely homogeneous compositions are achieved, if we neglect the dual structures ferrite-pearlite or perlite-cementite, and if we suppose that no carbon enrichment or depletion occurs, on the surface zones. Any "bonded" powder, achieved either by a thermal process or by adding a suitable binder before mixing, always exhibits some chemistry differences among different sieve fraction. In fact, in both cases, a mixing operation defines the distribution of base material and alloy additions or additives. On this assumption, we must consider that the probability that a particle of alloy addition is contacting a particle of the base powder depends on the extension of exposed surfaces of that base particle. In formula, assuming, to be simple, spherical shape of iron particles, this probability is a function of the surface area of the particle itself

$$P_c = K_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (1)$$

where P_c is the probability that a particle of a given addition is contacting the surface of an iron powder particle with r radius, K_a is a constant of proportionality.

The quantity of alloy additions and additives corresponding to a certain sieve fraction is given by a relation including the weights (or the volumes, once densities are known) of both materials, such as the following expression

$$T = K_c \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r^3} \quad (2)$$

where K_c is another proportionality constant, depending on densities and on the average addition content.

Then, the ponderal fraction (or weight %) of a specific addition in a certain sieve cut of base powder is a function of the product $P_c T$, which depends on particle size of the base powder. The corresponding formula is

$$\begin{aligned} C &= P_c \cdot T = K_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot K_c \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r^3} = \\ &= K_a \cdot K_c \cdot \frac{3}{r} = K_g \cdot \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (3)$$

where C is the weight fraction, or percent (depending on the choice of the constant), of a given addition bonded to iron particles with r radius, K_g is a global constant of proportionality, including K_a and K_c .

To apply this formula, the sieve analysis of the base powder must be known and a reliable law on particle size distribution must be utilised to evaluate the average particle size. Any average content of alloying addition or additive must be referred to this "typical" dimension. A suitable method to describe sieve analysis distribution is the Rosin-Rammler-Sperling approach, but a good enough approximation is also obtained by assuming a lognormal distribution. Just as an example, let us consider a diffusion bonded or chemically bonded mix, where the amount of a given alloy addition, for instance Ni, is 4% by weight, and the average radius of iron particle, according to RRS approach, is 50 μm .

The application of formula (3) gives

$$4 = K_g \cdot \frac{1}{50} \quad \text{namely} \quad K_g = 200 \% \cdot \mu\text{m}$$

Once the proportionality constant has been found, in the hypothesis that the particle shape is the same for every particle size (or sieve cut), the percentages of nickel for different sieve cuts may be determined. Going on with the example, if the typical radius for the finest fraction is 20 μm and rises to 80 μm for the coarsest fraction, still from formula (3) we can get the corresponding Ni per cent at the extremities

$$C_{20} = 200 \cdot \frac{1}{20} = 10\% \quad C_{80} = 200 \cdot \frac{1}{80} = 2.5\%$$

The evaluated difference, which may be checked by experiments, indicates that any possible segregation, before compaction, of the base iron particles, can promote some scattering in local chemical composition of green parts.

Powders prepared according to techniques c), f), g), h) of figure 7 always present some scattering of average chemical composition. As a rule, powder suppliers guarantee $\pm 10\%$ excursion on the percent of any addition. This amplitude affects dimensional precision after sintering. Let us consider, for instance, a diffusion-bonded powder containing Ni (4% on the average) and Cu (1.5% on the average). The latter elements exert opposite actions on sintering: nickel promotes shrinkage while copper promotes swelling. In the most unfavourable combinations, a powder lot can combine the highest Ni content with the lowest Cu content and vice-versa. If sintering is carried out at 1120 °C, 0.8% nickel increases shrinkage, by about 0.08%, while 0.3% copper increases growth, by about 0.08%. Then, if both conditions occur, the effect on dimensional changes, assuming no interactions, sums up to 0.16%. This unfavourable combination is specially adverse in case of large components, as shown in figure 9, where the horizontal line passing for the 0.16% ordinate characterise the precision capability of the considered powder.

When preparing sintered alloys, the influence of pore morphology and dimensions on mechanical properties must be considered. While pore shape is strongly affected by sintering, pore dimension is defined by compaction and by the particle size of low-melting additions. Consequently, in the case of iron-copper materials, for exacting applications the Cu powder should definitely be finer than the iron base, and sintering conditions should promote a good enough pore rounding.

As already stated, most sintered steels present in-homogeneous composition and uneven microstructure, as a consequence of incomplete diffusion of alloy additions during sintering. The variability of local chemical compositions figures out significant differences of hardenability, at equal cooling speed after sintering. As shown in figure 10, it is

possible to distinguish between alloy-rich zones and alloy-poor zones. The first ones are characterised by high hardenability, so that hard phases can be formed at relatively modest cooling speeds. On the contrary, even at high cooling speed after sintering, the hardenability of less alloyed regions is low, so that soft microstructures form on cooling. The simultaneous presence of hard phases, surrounded by soft and plastically deformable phases, is a positive factor to resist external stresses. The soft regions yield and self-adapt continuously, under the pushes exerted by the contacting harder structures, so that stress peaks are levelled and stress distributions become relatively uniform. This repeated experience indicates that for many applications an optimum level of sintering (not easy to define) can be pinpointed, while any over-sintering increases the costs and worsens material performances.

Sinter hardening is a new breakthrough in powder metallurgy technology. The technique is very promising, but sophisticated approaches are required, starting from carbon control: the typical tolerances admitted on common PM steels are too wide for reliable and consistent sinter harde-

ned steels. Another important difference is the allowable lowest density. As the alloy content increases, also the material density should increase, to avoid brittleness problems. Shortly, it seems hard to consider reliable any sinter-hardened steel at a density lower than 6.9 g/cm^3 . Finally, sintering conditions should be precisely controlled: a precise temperature profile should be repeated on each lot, to avoid inconsistent behaviour. Of course, since martensite is typically a highly stressed structure, a stress relieving operation should always be carried out after sinter hardening.

As far as technical evolution, different powder producers follow different lines. In the past, the biggest powder suppliers made good technical choices, opening new application possibilities to sintered steels. Smaller producers were addressed to replicate the raw materials already offered by bigger companies. The present evolution period offers to any powder supplier the chance to be innovative, without any need to duplicate already known and used materials. Less important powder producers, to gain market share and to extend applications of powder metallurgy, should exploit this possibility.