



Università di Cassino
Facoltà di Ingegneria

Compendio di Metallurgia



Francesco Iacoviello

Indice

Capitolo 1: Metallurgia di elaborazione	1
1. Siderurgia	1
Capitolo 2: Struttura cristallina dei metalli e delle leghe	13
1. Legami interatomici	14
2. Cristallografia geometrica	15
3. Strutture cristalline principali dei metalli puri e delle leghe	17
4. Difetti cristallini	20
Capitolo 3: Deformazione plastica	22
1. Resistenza teorica dei metalli	22
2. Movimento delle dislocazioni	23
3. Cambiamento del piano di scorrimento	24
4. Sistemi di scorrimento	25
5. Relazione fra movimento delle dislocazioni e deformazione plastica	26
6. Altra modalità di deformazione: geminazione	27
7. Meccanismi di indurimento	28
Capitolo 4: Diffusione	30
1. Aspetto macroscopico della diffusione	30
2. Aspetto microscopico della diffusione	32
Capitolo 5: Metodi di prove meccaniche	34
1. Prova di trazione	34
2. Prova di durezza	40
3. Principi di meccanica della frattura	45
4. Determinazione sperimentale di K_{IC}	47
5. Prove di fatica	48
6. Prova di resilienza	51
7. Prove di scorrimento viscoso (creep)	54
Capitolo 6: Diagrammi di equilibrio	57
1. Diagramma schematico	57
2. Regole di interpretazione e di lettura dei diagrammi di fase	58
3. Diagramma di fase di leghe reali	65
4. Determinazione sperimentale di un diagramma di fase mediante l'analisi termica semplice	66
5. Fenomeni di segregazione	68
6. Solidificazione alla scala del lingotto	71
Capitolo 7: Acciai e ghise	72
1. Le proprietà del ferro	72
2. Il sistema binario Fe-C	74
3. Acciai e ghise non legati: classificazione rispetto ai diagrammi di equilibrio	75
4. Acciai non legati	76
5. Ghise non legate	82
6. Acciai legati: definizione e designazione convenzionale	93
7. Ghise legate	96

8. Acciai per getti	97	
Capitolo 8: Trattamenti termici	98	
1. Ricottura degli acciai	98	
2. L'austenitizzazione	102	
3. Trattamenti isotermitici	103	
4. Trattamenti termici isotermitici industriali degli acciai	108	
5. Trasformazioni anisotermitiche	109	
6. Dilatometria assoluta	111	
7. Temprabilità	111	
8. Rinvenimento degli acciai	114	
9. Saldatura degli acciai	118	
10. Trattamenti termici delle ghise	120	
11. Trattamenti superficiali	123	
Capitolo 9: Corrosione dei materiali metallici	129	
1. Termodinamica elettrochimica	129	
2. Cinetica elettrochimica. Velocità di corrosione	135	
3. Protezione contro la corrosione	141	
4. Prove di corrosione	145	
5. Corrosione localizzata	146	
Capitolo 10: Categorie e classi degli acciai	151	
1. Acciai da costruzione di uso generale	151	
2. Acciai speciali da costruzione	151	
3. Acciai per utensili		154
4. Acciai per usi particolari	157	
Capitolo 11: Acciai inossidabili	159	
1. Acciai inossidabili martensitici	161	
2. Acciai inossidabili ferritici	161	
3. Acciai inossidabili austenitici	162	
4. Acciai inossidabili indurenti per precipitazione	162	
5. La saldatura degli acciai inossidabili	163	
6. Corrosione degli acciai inossidabili	165	
Capitolo 12: Leghe non ferrose	167	
1. L'alluminio e le sue leghe.	167	

Capitolo 1

Metallurgia di elaborazione

1. Siderurgia

La siderurgia è il settore industriale che si occupa della metallurgia di elaborazione delle leghe ferrose e della loro messa in forma. Essa ha l'obiettivo di fornire dei semilavorati ai diversi settori industriali di utilizzazione. La tecnologia siderurgica è in perpetua evoluzione ed integra costantemente le possibilità e le esigenze congiunturali. Le sue preoccupazioni principali sono le economie di energia, l'incremento di produttività, l'automatizzazione ed l'informatizzazione dei processi produttivi.

1.1. Le Materie prime

Le materie prime che vengono utilizzate nella produzione delle leghe ferrose sono le seguenti:

Minerali di ferro: Il ferro si trova essenzialmente combinato sotto forma di ossidi: ossido ferrico Fe_2O_3 oppure ossido magnetico Fe_3O_4 (magnetite). Il ferro sarà dunque ottenuto mediante **riduzione**.

L'abbondanza della ganga determina la ricchezza del minerale, con un tenore di ferro che può variare dal 30% al 60%. Essa è formata da silico-alluminati di calcio e magnesio e di fosfato di calcio. La composizione della ganga varia in funzione della provenienza del materiale. Le risorse in minerale di ferro sono praticamente illimitate (5% di Fe sulla crosta terrestre).

Rottami di ferro: Provengono dagli scarti delle industrie di trasformazione, dall'industria siderurgica e dalla raccolta di beni di equipaggiamento e dal consumo fuori di utilizzazione. Contrariamente al minerale, la loro disponibilità è legata direttamente alla attività industriale.

Coke metallurgico: Alle temperature attese in un altoforno, il carbonio può ridurre gli ossidi di ferro, di manganese, di silicio e di fosforo, mentre Al_2O_3 , MgO e CaO non sono ridotti. Il carbonio è introdotto nella carica sotto forma di coke metallurgico che deve avere una porosità ed una resistenza allo schiacciamento sufficiente. E' parzialmente rimpiazzato da iniezioni di nafta o di gas naturale ed anche da iniezioni di carbone polverulento.

Fondenti: Permettono di eliminare la ganga sotto forma di loppa fusibile. Sono calcarei se la ganga è siliciosa (oppure alluminosa) e viceversa. Certe mescole di minerale sono autofondenti e non necessitano di alcuna addizione.

Ossigeno: Lo sviluppo attuale delle procedure di elaborazione dell'acciaio mediante ossigeno necessitano di una produzione massiva di questo gas in centrali ad ossigeno mediante rettificazione di aria liquida. L'ossigeno è prodotto ad una pressione di 40 bar ed alimenta l'acciaiera a 15 bar.

1.2. Preparazione delle cariche.

I principali progressi realizzati negli altiforni moderni hanno riguardato il miglioramento della loro produttività, la riproducibilità della composizione chimica del metallo prodotto, la riduzione della quantità di coke. Questi miglioramenti spesso considerevoli sono stati ottenuti grazie ad una preparazione accurata delle cariche.

Le materie prime della carica devono :

- rispondere ad una precisa analisi chimica del letto di fusione ;
- presentare una granulometria compatibile con un buon scorrimento nel tino dell'altoforno ;
- presentare delle caratteristiche fisico-chimiche ben determinate: riducibilità, resistenza agli shock termici, resistenza allo schiacciamento.

Si arriva a questo risultato mediante:

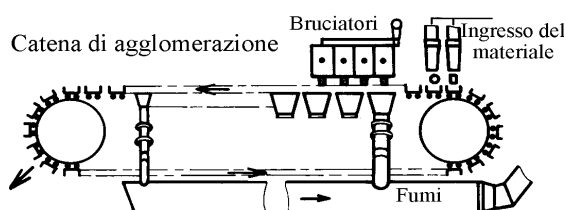


Figura 1: Impianto di agglomerazione

a) una **preparazione meccanica dei minerali** : a seguito di **frantumazione e di setacciatura** si ottiene dal materiale di prima estrazione (0 - 200 mm) il **materiale calibrato** (8 - 25 mm) alimentante direttamente l'altoforno e del materiale fine utilizzato per l'agglomerazione.

b) una **omogenizzazione** : per fornire una miscela costante a partire da minerali di differente origini ;
 c) una **agglomerazione** dei materiali fini omogeneizzati e mescolati con polvere di coke e di castina. Questa operazione si fa su una catena di **agglomerazione** : la miscela è portata a 1200°C in superficie, quindi sinterizzata per aspirazione d'aria dopo accensione (figura 1).

Vengono così ottenuti dei pezzi di 250 mm che vengono frantumati e vagliati fino a 20, 12 e 5 mm. L'agglomerato costituisce spesso il 75% e più dei prodotti ferrosi della carica. Si arriva addirittura a sostituire il minerale crudo con un minerale artificiale rispondente alle specificazioni desiderate.

1.3. Le operazioni siderurgiche

La produzione dell'acciaio mette in opera diverse filiere secondo le materie prime utilizzate ed il processo impiegato (figura 2). In ogni caso si possono mettere in evidenza tre operazioni fondamentali :

- Elaborazione: serie di processi metallurgici in cui l'ultimo almeno ha luogo in fase liquida ed è destinato ad ottenere la composizione chimica desiderata.
- Colata: passaggio dallo stato liquido a quello solido.
- Messa in forma: considerato a parte il caso della produzione di getti , è ottenuta per laminazione che è una deformazione plastica a caldo o a freddo che conduce a dei prodotti piatti (lamiere) o lunghi (profilati, barre, etc.)

Lo schema seguente riassume la sequenza delle operazioni per le filiere classiche di elaborazione a partire dal minerale o dai rottami. Non è stata inclusa la filiera che mette in gioco la riduzione diretta del minerale che non è arrivata allo stadio industriale nei paesi occidentali, dove il passaggio per l'altoforno è sicuramente la filiera più importante. Tuttavia, la riduzione indiretta potrà nel futuro interessare alcuni paesi in via di sviluppo, nel caso in cui siano ricchi del gas naturale necessario a fornire il mezzo riduttore delle sferette di minerale nel forno a tino.

1.4. Elaborazione della ghisa.

1.4.1. Generalità sull'altoforno.

La generica reazione di dissociazione dell'ossido è la seguente:



Per ogni temperatura esiste solo una pressione in corrispondenza della quale l'ossido ed il metallo possono coesistere. Tale pressione è definibile come "tensione di

dissociazione” dell’ossido. Al crescere della temperatura, la tensione di dissociazione cresce fino a raggiungere la pressione atmosferica. A tale temperatura si ha la decomposizione dell’ossido. Solo pochissimi ossidi possono essere decomposti solo mediante riscaldamento (temperatura di inversione troppo elevata). Una diminuzione della temperatura di inversione può essere ottenuta praticando il vuoto oppure, opzione più frequente, utilizzando agenti riduttori. Entrambi i metodi spostano verso destra la reazione di dissociazione grazie al principio di Le Chatelier.

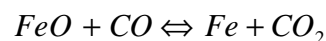
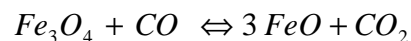
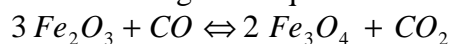
L’altoforno è un reattore a letto consumabile controcorrente. Le reazioni principali che si svolgono sono (figure 3-5):

- Le reazioni di riduzione degli ossidi.
- Le reazioni di scambio fra il metallo e la loppa

1.4.2 Gli scambi chimici nell’altoforno.

L’altoforno è un forno soffiato a tino, nel quale la carica (minerale, coke, fondenti ed aggiunte) , effettuata dall’alto, incontra in controcorrente dell’aria calda (vento), necessaria per la combustione del coke. Si distinguono diverse parti (figura 5). La ghisa e la loppa si raccolgono nel crogiolo, posto alla base dell’altoforno.

La riduzione dei minerali di ferro avviene nell’altoforno ad opera del C e del CO. SI considerino i seguenti equilibri di riduzione:



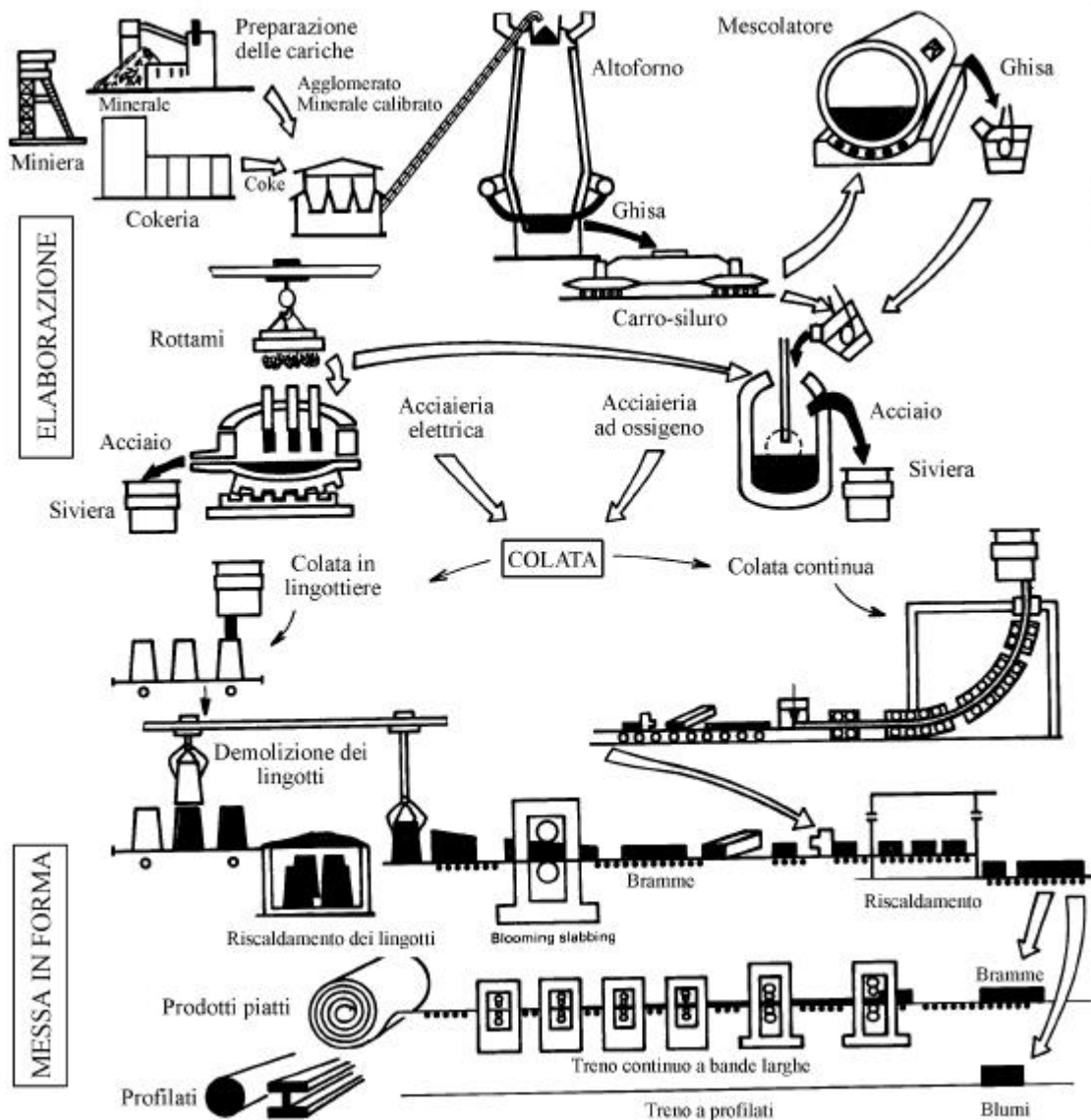


Figura 2: Processi di elaborazione e di messa in forma dell'acciaio.

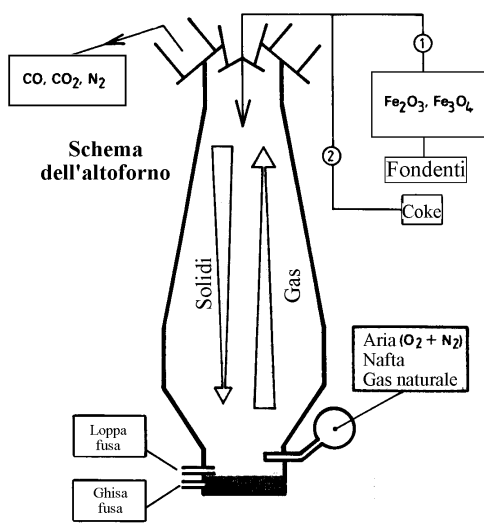


Figura 3: Schema di funzionamento dell'altoforno.

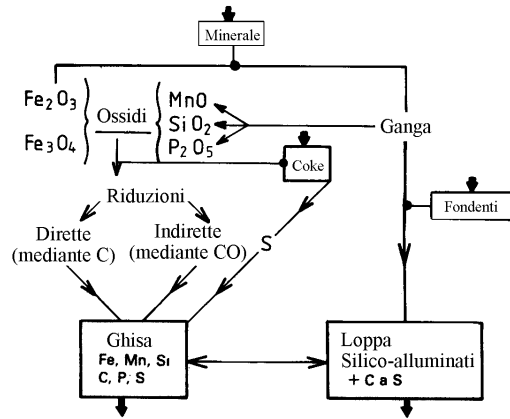


Figura 4: Schema delle reazioni chimiche nell'altoforno.

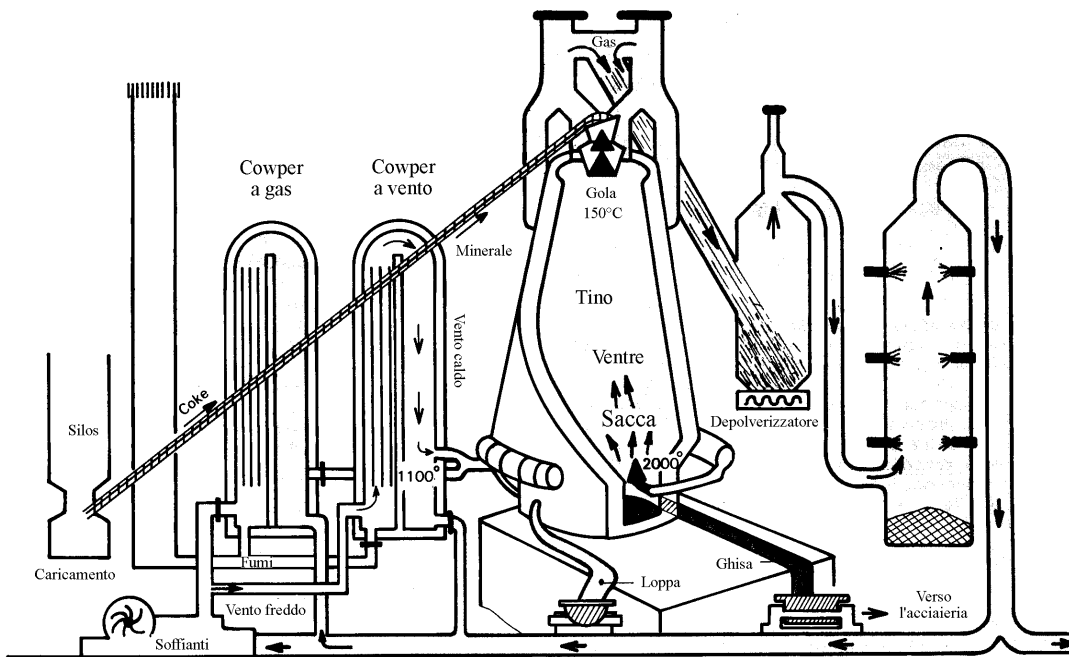
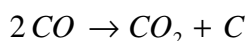
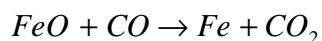
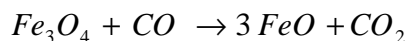


Figura 5: Schema di impianto dell'altoforno

La prima reazione è completamente spostata verso destra anche per tenori molto bassi di CO. Differente è il discorso per quello che riguarda gli altri ossidi del Fe. Considerando il diagramma di figura 6, si devono considerare due zone:

- Per temperature più basse (figura 6, zona a), in corrispondenza della parte più alta dell'altoforno, si ha la riduzione degli ossidi ad opera del CO (riduzione indiretta), con un leggero sviluppo di calore, secondo le reazioni:



Tali reazioni comportano la deposizione di carbonio (carbonio piroforico), che favorisce la successiva riduzione del minerale.

- Per temperature più elevate (figura 6, zona b), in corrispondenza della parte più bassa dell'altoforno, si ha la riduzione diretta dell'ossido di ferro FeO da parte del C, con assorbimento di calore:

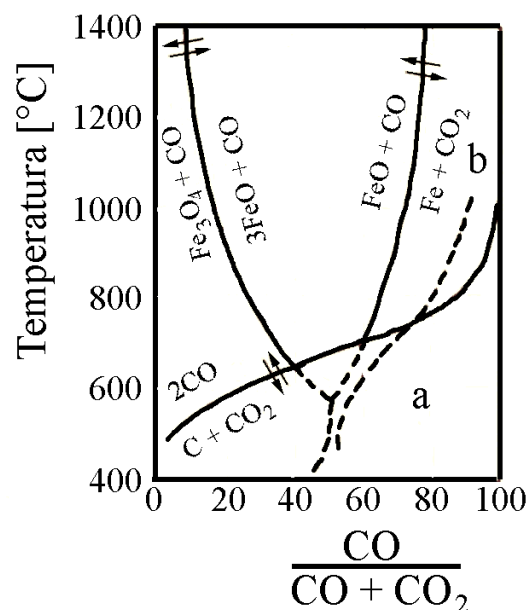
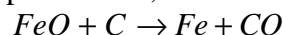


Figura 6: Curva di Boudouard e curve di equilibrio degli ossidi di ferro

1.5.3. Ruolo della loppa. Composizione della ghisa.

Formato a partire dai costituenti della ganga, del fondente e della cenere di coke, la loppa è un silicato complesso di alluminio, di calcio e di magnesio, e contiene inoltre degli ossidi di manganese e di ferro in piccola quantità ed anche del solfuro di calcio. La loppa è frequentemente caratterizzata dal suo indice di basicità, pari al rapporto fra la quantità di CaO e la quantità di SiO₂.

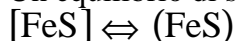
La loppa ha un duplice ruolo:

- permettere l'eliminazione della ganga grazie alle sue convenienti caratteristiche di fusibilità e di fluidità;
- permettere delle reazioni di scambio con il metallo liquido agendo sulla sua composizione chimica.

Esempio: Desolfurazione della ghisa nell'altoforno

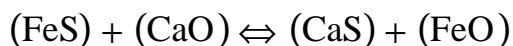
Lo zolfo è introdotto essenzialmente dal coke, ed arriva totalmente alla sacca ove forma FeS, molto solubile nel metallo. Si deve eliminare il più possibile lo zolfo della ghisa facendolo passare nella loppa.

Un equilibrio di scambio si stabilisce fra la ghisa e la loppa:

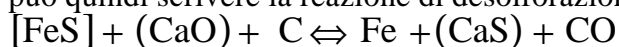


Tale equilibrio deve essere spostato il più possibile verso destra, per esempio mediante della calce nella loppa¹:

¹ Con la notazione [...] si intende l'elemento sciolto nella ghisa, mentre con la notazione (...) si intende l'elemento sciolto nella loppa.



Il solfuro di calcio è insolubile nel metallo e l'ossido di ferro è ridotto dal carbonio. Si può quindi scrivere la reazione di desolfurazione nell'altoforno



La composizione della ghisa dipende dalla composizione del letto di fusione e dalla temperatura della sacca.

Lo zolfo è eliminato al 95%.

Per quanto riguarda gli altri elementi, si hanno diversi comportamenti.

Il fosforo passa interamente nella ghisa.

Il manganese si suddivide in modo praticamente identico fra la loppa e la ghisa.

Il silicio proviene dalla riduzione della SiO_2 , ed è difficilmente riducibile (circa il 5%).

Il MgO , CaO , Al_2O_3 non sono riducibili.

Il carbonio (sotto forma di Fe_3C) è introdotto dalla combinazione diretta o dalla riduzione indiretta degli ossidi.

La tabella seguente mostra la marcia di un altoforno della SOLMER alimentato con minerale ricco ($V = 2175 \text{ m}^3$, $h = 30 \text{ m}$, $D \text{ crogiolo} = 10 \text{ m}$).

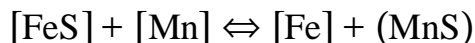
• Letto di fusione:	
Agglomerato:	1260 kg/t di ghisa
Minerale calibrato:	400 kg/t di ghisa
Additivi (fondente):	40 kg/t di ghisa
• Loppa :	300 kg/t di ghisa
• Combustibile :	
Coke :	405 kg/t di ghisa
Nafta :	80 kg/t di ghisa
• Vento :	1250°C a 0.4 MPa (4 bar)
• Compressione alla bocca superiore dell'altoforno :	0.15 MPa (1.5 bar)
• Produzione :	4300 t/giorno

1.6 Elaborazione dell'acciaio

L'elaborazione dell'acciaio si effettua:

- a partire dalla ghisa liquida (ghisa di affinazione): convertitore ad ossigeno
- a partire da rottami mediante rifusione al forno elettrico.

Al fine di costituire un deposito tampone fra gli altoforni e l'acciaieria, dato che i ritmi di colata sono molto diversi, si può utilizzare sia un mescolatore, sia un numero sufficiente di carri-siluro. Il mescolatore omogenizza la composizione della ghisa proveniente da differenti colate e conduce ad una certa desolfurazione della ghisa. Questa desolfurazione si ottiene dallo spostamento dell'equilibrio:



Il solfuro di manganese si elimina sia per combustione che per la messa in soluzione nella soluzione.

La desolfurazione può essere migliorata mediante la tecnica della **metallurgia in siviera**: introduzione del carbonato di sodio, di calce viva (CaO) con mescolamento, o più recentemente di magnesio.

La trasformazione della ghisa liquida in acciaio comporta la diminuzione di quasi tutti gli elementi, come si può vedere nella tabella seguente:

	%C	%Si	%Mn	%P	%S
Ghise	3-4	0.5-2.5	1-2	0.1-2	0.05
Acciai	0.05-1.5	0-0.5	0.3 - 1.5	< 0.05	< 0.05

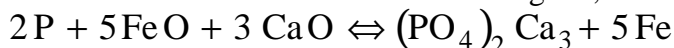
Modi di eliminazioni dei diversi elementi:

- **Carbonio:** si elimina allo stato di CO_2 e, soprattutto di CO ; l'eliminazione di questo gas è semplice.

- **Silicio:** la sua ossidazione comporta la formazione di biossido di silicio SiO_2 : questo ossido acido si combina con gli ossidi basici presenti MnO , FeO ed, eventualmente, CaO e forma una scoria liquida che si porta sulla superficie del bagno.

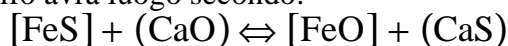
- **Manganese:** la sua ossidazione porta alla formazione dell'ossido basico MnO che si combina con SiO_2 .

- **Fosforo:** il suo ossido P_2O_5 è riducibile dal carbonio alle temperature elevate. Tuttavia il fosfato di calcio è meno riducibile dal carbonio. In presenza di CaO , ammettendo che FeO sia il vettore dell'ossigeno, la reazione si scriverà:



Il fosfato di calcio si elimina nella scoria. Quindi una defosforazione spinta esige un mezzo fortemente ossidante e decisamente basico.

- **Zolfo:** dato che l'ossidazione dei solfuri Mn o FeS è fortemente endotermica, essa è poco probabile alle elevate temperature di conversione. L'eliminazione dello zolfo avrà luogo secondo:



Questa reazione sarà favorita da un mezzo fortemente riduttore (eliminazione di FeO) e fortemente basico. Una elevazione della temperatura la agevolerà ugualmente e fluidificherà la scoria. In queste condizioni si ha l'interesse ad introdurre una ghisa con un tenore in zolfo il più basso possibile.

L'elaborazione comprende in generale due fasi distinte:

- **fase di ossidazione:** eliminazione del C, Si, Mn e del P, con l'azione simultanea del CaO per quest'ultimo;

- **fase di riduzione:** la fase precedente conduce ad un metallo molto ossidato (ricco in FeO) che si deve ridurre. In presenza di CaO si avrà contemporaneamente la desolfurazione.

1.6.1. L'acciaieria ad ossigeno.

Questo procedimento, attualmente il più diffuso, è basato sulla insufflazione dell'ossigeno puro in un bagno di ghisa liquida. Si può quindi trasformare questa in acciaio liquido, assicurando l'eliminazione contemporanea di C, Si, Mn, P e S, e l'aumento di temperatura necessario per passare da ghisa liquida (in media 1250°C) ad acciaio liquido (1600°C in media). La regolazione della temperatura finale si effettua mediante introduzione di rottami da rifondere.

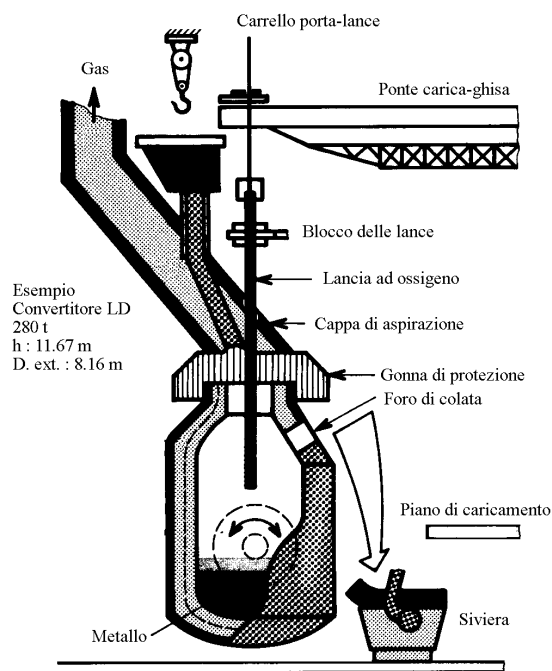


Figura 7: Convertitore ad ossigeno

Gli apparecchi (**convertitori**) arrivano a 8 m di diametro e 10 m di altezza (figura 7). Essi sono in generale immobili durante l'insufflazione ed i diversi procedimenti si distinguono in base al modo di insufflare l'ossigeno:

- Insufflazione mediante degli ugelli refrattari posizionati sul fondo del convertitore: procedure OBM e LWS.

- Insufflazione attraverso il becco del convertitore mediante una lancia metallica raffreddata ad acqua: processo LD (Linz-Donawitz) ed OLP (Ossigeno-Lancia-Polvere), nel quale la polvere di calce è introdotta simultaneamente per trattare delle ghise molto fosforose.

Nota: un miglioramento dei processi consiste nel rimescolare il bagno mediante insufflazione di gas (CO₂, O₂, Ar, N₂) dal fondo.

Il processo LD è adatto al trattamento di ghise poco fosforose o ematiti, il processo OLP è adatto al trattamento di ghise fosforose.

- **Processo LD.**

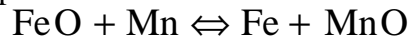
La carica è costituita da ghisa liquida, da rottami e della CaO necessaria.

L'insufflazione di ossigeno, durante la quale il silicio si elimina per primo, dura circa 15 minuti. La decarburazione, la defosforazione ed una parte della desolfurazione avvengono in seguito, con il resto della calce che viene aggiunta progressivamente durante l'insufflazione. Il fabbisogno di ossigeno è compreso fra 500 e 1000 m³ min⁻¹.

Dopo l'arresto dell'insufflazione, l'analisi di un campione permette di scegliere gli additivi da aggiungere in modo da ottenere una composizione chimica determinata. Queste aggiunte hanno luogo nel convertitore oppure nella siviera durante la colata. Oltre all'aggiustamento della composizione queste aggiunte hanno come obiettivo quello di **disossidare il bagno**, ricco in FeO.

In effetti, la presenza di FeO comporta la produzione di un prodotto che non è possibile forgiare e la liberazione di un quantità notevole di CO (riduzione di FeO da parte di C): **acciai effervescenti**.

Il disossidamento del bagno è effettuato essenzialmente dal manganese, introdotto soprattutto sotto forma di ferro-manganese, secondo la:



L'ossido di manganese è insolubile nell'acciaio, l'ossigeno non è eliminato dal bagno, ma è sotto forma di inclusioni di MnO, molto meno nocive del FeO.

L'utilizzazione del ferro-silicio o l'aggiunta di alluminio durante la colata permette di ottenere gli **acciai calmati**. In particolare, l'aggiunta di Al rimpiazza MnO mediante l'Al₂O₃ perfettamente non riducibile dal carbonio: non si ha quindi alcuna liberazione di CO durante il raffreddamento.

- **Processo OLP.**

Permette di affinare delle ghise contenenti fino al 2% di fosforo, mediante insufflazione di calce mescolato ad ossigeno. L'operazione consiste in una prima insufflazione, seguito da una scorificazione (eliminazione della scoria), quindi una seconda insufflazione per completare la defosforazione e la desolfurazione. L'analisi del bagno è seguita dalla aggiunta finale e dalla colata. La durata della colata varia da 40 a 60 minuti.

- **Processo OBM e LWS.**

Utilizza la stessa tecnica dell'antico processo Thomas. Si insuffla dell'ossigeno puro attraverso degli ugelli posti sul fondo del convertitore. Al fine di evitare il deterioramento del fondo, si inietta allo stesso tempo un idrocarburo la cui piroschissione endotermica provoca un raffreddamento sufficiente (fluido moderatore) alla uscita degli ugelli, che protegge il fondo da una forte elevazione della temperatura.

I processi ad ossigeno permettono di elaborare le più varie composizioni non legate o poco legate. Hanno un debole tenore in P e S e, soprattutto, in azoto (migliore duttilità e resistenza all'invecchiamento).

1.6.2. L'acciaieria elettrica.

La filiera della rifusione dei rottami utilizza un forno a suola refrattaria, sulla quale sono posti i materiali da rifondere. L'energia termica è fornita dalla produzione di archi elettrici fra tre elettrodi e la carica. Riservato alla elaborazione di acciai speciali, il processo elettrico assicura attualmente una parte importante del tonnellaggio degli acciai correnti. In questo campo ha completamente rimpiazzato il forno Martin. Il processo elettrico è il più utilizzato, ed è caratterizzato da:

- una elevata temperatura del bagno (1800°C), facilmente regolabile, che facilita la fusione delle loppe fortemente refrattarie e la riduzione degli ossidi;
- il non intervento dell'atmosfera del forno che è neutra. Le reazioni hanno unicamente luogo fra il bagno e le aggiunte, grazie alle quali si può realizzare un mezzo ossidante o riduttore. Si può inoltre realizzare la fusione degli elementi ossidabili, come il Cr, senza perdite per formazione di ossidi.

La figura 8 mostra l'installazione utilizzata. I forni, caratterizzati da una capacità variabile fra 5 e 250 tonnellate, sono alimentati con delle tensioni comprese fra 100 e 200V, con una intensità di corrente che può arrivare a 50000 A per elettrodo. La suola e le pareti sono ricoperti di dolomite (basica), e vengono periodicamente riparate.

L'utilizzazione delle pareti raffreddate ad acqua permette, fra l'altro, di aumentare la durata dei rivestimenti e di ridurre il consumo degli elettrodi.

La marcia comprende tre stadi:

a) **Fusione** : dopo il caricamento, la fusione ha inizio e dura qualche ora. Durante questo stadio, si aggiunge la calce che sarà necessaria alla formazione della loppa di defosforazione. Alla fine della fusione si introduce del minerale di ferro.

b) **Ossidazione e scorificazione**: l'ossido di ferro serve da vettore di ossigeno per eliminare il Si, il Mn, il C. La defosforazione può essere fortemente spinta. Alla fine dell'operazione il ferro inizia ad ossidarsi. L'alimentazione del forno si arresta e si procede alla scorificazione.

c) **Riduzioni ed aggiunte**: ricominciata l'alimentazione, si forma una loppa disossidante e desolforante mediante aggiunta di ferro-silicio, di calce e di spato fluoro. Si possono ottenere delle loppe carburate (carburo di calcio) fortemente riducenti. Al forno elettrico sono fortemente spinte sia la desolforazione che la disossidazione (lo zolfo può arrivare allo 0.008% e l'ossigeno allo 0.003%). Le aggiunte finali sono effettuate prima della colata².

² Il forno elettrico permette l'elaborazione sotto vuoto (forno ad induzione sotto vuoto, forno ad elettrodi consumabili in acciaio). Si ottengono degli acciai con tenori minimi di N₂, O₂, H₂ e delle proprietà fortemente spinte (bassa densità di inclusioni). Questi acciai di qualità molto elevata sono caratterizzati da un migliore limite di resistenza, un valore elevato della resilienza ed una tenuta allo scorrimento viscoso migliorata. Il loro costo è evidentemente più elevato rispetto a quello degli acciai elaborati in modo classico.

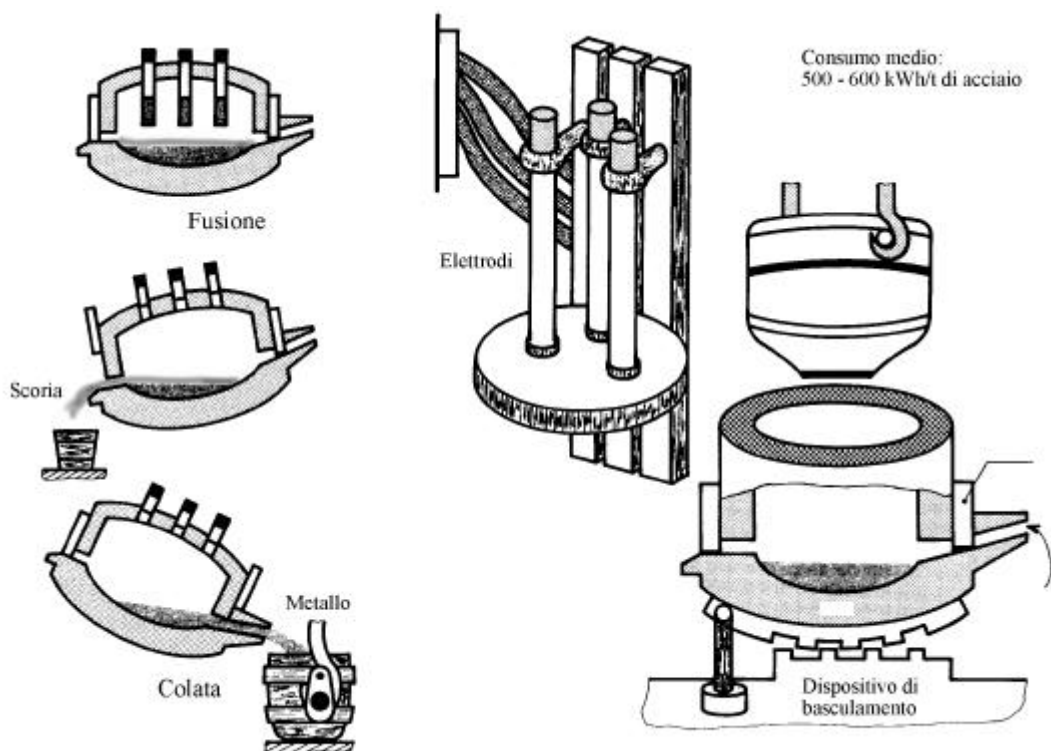


Figura 8: Forno elettrico ad arco

1.7. Colata dell'acciaio.

Con l'eccezione degli acciai per getti, la colata dell'acciaio liquido si effettua secondo due tecniche differenti.

- **Colata in lingottiera**, che resta la tecnica preponderante nei paesi a tecnologia siderurgica poco sviluppata (U.S.A., paesi ex-U.R.S.S.).
- **Colata continua**, che è divenuta preponderante nei paesi a tecnologia siderurgica sviluppata (Giappone, Germania, Italia).

1.7.1 La colata in lingottiera.

L'acciaio elaborato secondo le procedure precedenti è raccolto allo stato liquido nelle siviere. E' quindi colato e solidificato dopo una permanenza nella siviera da 5 a 10 minuti (decantazione).

Le lingottiere sono in generale in ghisa. La loro forma prefigura quella dei prodotti laminati che si devono produrre: lingotti a sezione quadrata per i prodotti lunghi, a sezione schiacciata per i prodotti piatti.

La colata si effettua secondo due procedure³:

- **Colata a caduta** : il metallo si versa direttamente nella lingottiera.

³ La colata sotto vuoto si adatta perfettamente alla colata in lingottiera e permette di diminuire il tenore di H₂, N₂, una forte disossidazione degli acciai effervescenti mediante l'eliminazione di CO (Fe + C → CO + Fe) ed inoltre una diminuzione della densità delle inclusioni.

- **Colata in sorgente:** il metallo arriva mediante un canale in refrattario attraverso la base della lingottiera. Questa tecnica permette di ottenere degli acciai di migliore qualità, ma è più costosa.

Quando la solidificazione è sufficientemente avanzata, ha luogo lo strippaggio ed i lingotti sono inviati in forni a fossa, dove la solidificazione si completa; la temperatura viene mantenuta a 1250°C.

I difetti principali dei lingotti sono:

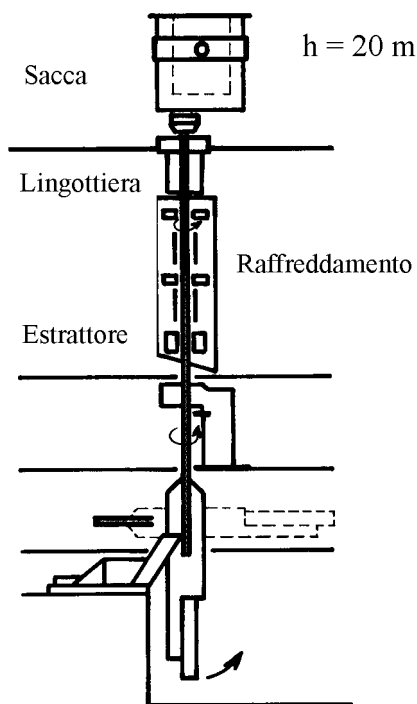


Figura 9: colata continua, macchina verticale

- **L'eterogeneità chimica** inerente al processo di solidificazione riguarda il fenomeno della macrosegregazione (alla scala del lingotto), che riguarda il C, S, P, O. La forgiatura seguita talvolta da una ricottura di omogenizzazione rimedia parzialmente a questo difetto.

- **La presenza del cono di ritiro**, dovuto al ritiro dell'acciaio durante il raffreddamento. Questo fenomeno riguarda essenzialmente gli acciai calmati, mentre gli acciai effervescenti ne sono esenti. Si può rimediare eliminando la parte superiore ove è localizzato il cono di ritiro, oppure mediante materozzatura, oppure ancora mediante compressione.

- **Le soffiature**, caratteristiche degli acciai effervescenti, sono dovute alla formazione di CO, H₂, N₂. Sono appiattite durante la forgiatura, ma le loro pareti possono non saldarsi.

L'utilizzazione degli acciai **semicalmati** permette di approfittare dei vantaggi delle due categorie (da 0.05 a 0.15 % di Si)

- **Le cricche superficiali**
- **La formazione di ponti di solidificazione interni**, dovuti a delle anisotropie di ritiro.

1.7-2 La colata continua.

La siviera alimenta direttamente un ripartitore che alimenta a sua volta diverse linee di colata. Diversi sistemi permettono di non interrompere la colata durante il cambio della siviera:

- **macchine verticali** (figura 9);
- **macchine curve** (figura 10), con curvatura allo stato solido oppure parzialmente solidificato. Le macchine verticali sono più onerose e più ingombranti. Tuttavia per alcuni prodotti l'estrazione a cuore liquido può portare alla formazione di cricche e di segregazioni. Inoltre sulle macchine curve si ha la decantazione delle inclusioni nella parte superiore dei prodotti. Le macchine verticali sono quindi preferite nel caso di acciai di alta qualità.

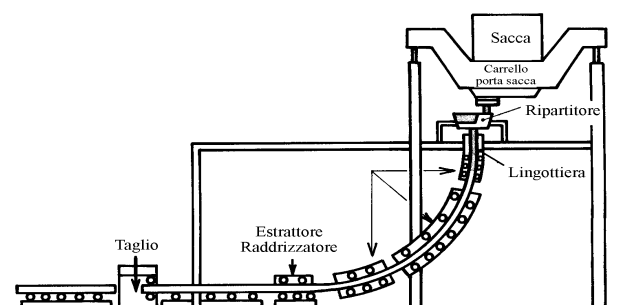


Figura 10 : Colata continua, macchina curva.

La colata continua comporta un aumento del ritmo di colata, e la assenza del cono di ritiro. In più essa sopprime il primo stadio della laminazione e permette di ottenere direttamente delle billette, dei blumi o delle bramme.

1.8. Formatura.

A parte la produzione di getti, la formatura è ottenuta per laminazione.

La laminazione consiste in una serie di operazioni che trasformano progressivamente il lingotto in un prodotto di forma determinata. E' spesso necessario effettuare dei riscaldamenti fra le differenti fasi della lavorazione.

Un laminatoio è composto essenzialmente di numerose gabbie che contengono i cilindri fra i quali passa il metallo che subisce uno schiacciamento progressivo. I cilindri girano in senso inverso e sono raggruppati a coppie. Sono lisci nel caso di prodotti piani, oppure sono scanalati, nel caso di prodotti con altre forme.

1.8.1. Laminatoi sgrossatori.

Dopo la colata in lingotto, la sbazzatura dei lingotti si effettua in un **blooming** per i prodotti lunghi ed in uno **slabbing** per i prodotti piatti. Il primo fornisce dei blumi, il secondo delle bramme.

1.8.2. Treno di laminazione.

I blumi e le bramme sono trasformate nei laminatoi a più gabbie, che formano un treno di laminazione. Sono spesso delle gabbie a quattro cilindri. L'evoluzione tecnologica ha portato alla messa a punto del treno continuo, nel quale non c'è alcuna discontinuità fra le differenti gabbie del laminatoio. La velocità di uscita può arrivare a 60 km/h per le lamiere ed a 200 km/h per i fili.

1.8.3. I prodotti.

I prodotti siderurgici in acciaio comune ed in acciaio speciale sono classificabili in due categorie:

I prodotti piatti: sono fabbricati a partire da bramme ottenute dallo slabbing o dalla colata continua:

- **Le piastre:**

- piastre di forte spessore ($s > 4.76$ mm)
- piastre di spessore medio ($3 < s < 4.75$ mm)
- piastre sottili ($s < 3$ mm)

- **I fogli:** sono dei prodotti piatti della larghezza massima compresa fra 500 e 600mm.

- **I piatti larghi:** di spessore compreso fra 6 e 60 mm e di larghezza variabile fra 150 e 1000 mm.

I prodotti piatti possono essere laminati a caldo ed i prodotti sottili possono essere laminati a freddo (migliorando in particolare lo stato della superficie).

I prodotti lunghi: sono fabbricati a partire da blumi ottenuti dal blooming o dalla colata continua. Sono ottenuti per laminazione a caldo. Una volta laminati, i prodotti possono subire dei trattamenti termici.

1.9. Conclusione.

La siderurgia fornisce ai diversi settori industriali degli acciai con tutte le composizioni chimiche, sotto forma di prodotti piatti o lunghi, adattati alle esigenze dell'utilizzatore che gli farà subire diverse trasformazioni meccaniche e differenti trattamenti termici.

Qualunque siano le trasformazioni, l'acciaio conserverà una "eredità" non modificabile dalla sua elaborazione e dalla sua messa in forma: le sue **caratteristiche inclusive** che giocheranno un ruolo importante nelle sue proprietà in servizio.

Le **inclusioni non metalliche** presenti in un acciaio sono caratterizzate dalla loro natura, forma, dimensione e distribuzione.

Esse sono essenzialmente:

- **solfori** (principalmente FeS ed MnS);
- **ossidi** (FeO, MnO, SiO₂, Al₂O₃);
- **silicati ed alluminati**.

- La natura delle inclusioni è determinata dalla analisi effettuata mediante microsonda.

- La loro forma, dimensione e distribuzione sono definite dalla normativa (ad esempio ASTM E 45-87).

- Si può diminuire la densità inclusiva mediante dei processi di elaborazione sotto vuoto, sotto loppa speciale, modificare la loro forma mediante dei processi di metallurgia in siviera (per esempio l'introduzione di Ca, Zr o Ce permette di controllare la forma dei solfori).

Capitolo 2

Struttura cristallina dei metalli e delle leghe

Un metallo è formato da una moltitudine di piccoli volumi poliedrici, denominati **grani**, la cui taglia varia fra 2 e 20 μm , limitati da superfici denominate **bordi grano**. Questa microstruttura granulare è messa bene in evidenza mediante la microscopia elettronica a scansione (figura 1) oppure mediante la microscopia ottica (figura 2).

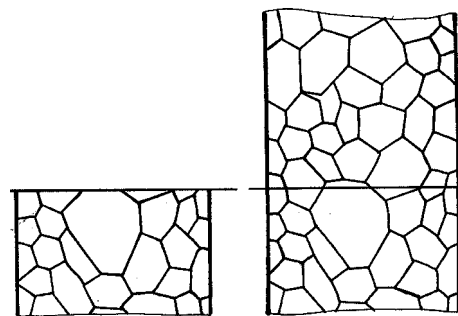
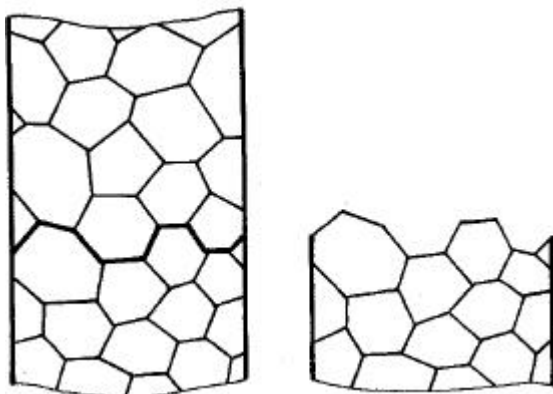
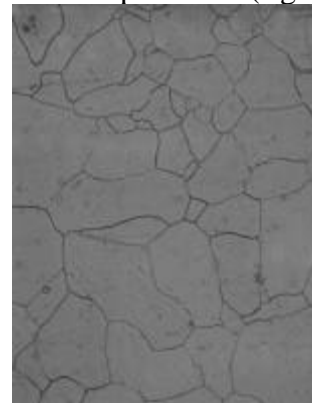
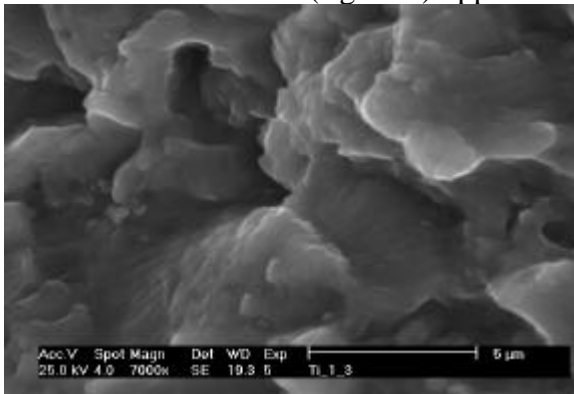
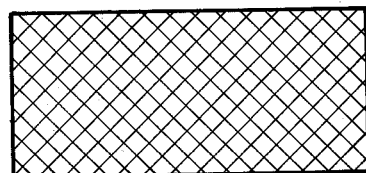


Figura 1: Superficie osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Figura 2: Superficie osservata al microscopio ottico.

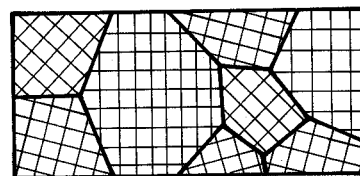
Ogni grano è in realtà un monocristallo, cioè un impilamento regolare di ioni metallici positivi la cui coesione è assicurata dal gas di elettroni (mare di Fermi);

Nel caso di un materiale policristallino (figura 3a), l'orientazione del reticolo differisce da grano a grano. Nel caso in cui il materiale è costituito da un solo grano, esso è denominato **monocristallino** (figura 3b).



Monocristallo

Figura 3a



Policristallo monofase

Figura 3b

Nei casi più semplici, (metalli puri, soluzioni solide), tutti i cristalli hanno una identica struttura e la stessa composizione: il materiale è detto **monofasico**. In generale, comunque, i materiali sono **polifasici**, in cui ognuno dei cristalli con la stessa struttura e composizione formano una fase distinta. Le proprietà macroscopiche di un materiale metallico sono in relazione diretta con la sua struttura cristallina.

1. Legami interatomici

1.1. Struttura dell'atomo.

L'atomo è costituito da un nocciolo intorno al quale ruotano degli elettroni.

Il nocciolo è formato da :

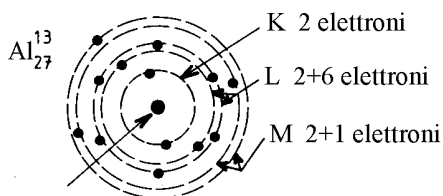
- protoni: massa $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg
carica positiva $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C;
- neutroni massa $m_N \approx m_p$
carica nulla.

Gli elettroni hanno una massa $m_e = m_p/1840$, ed hanno una carica negativa, pari a -e.

Il numero di elettroni è uguale al numero Z di protoni: la carica elettrica di un atomo è quindi complessivamente nulla. Il numero Z, detto numero atomico, permette di classificare gli elementi in ordine crescente rispetto al numero di protoni.

Gli elettroni sono distribuiti intorno al nocciolo su dei livelli elettronici di differenti energie, denominati K, L, M, N... . Ogni livello può contenere un numero massimo di elettroni: 2 per il livello K, 8 per L, 18 per M ...

Gli elettroni hanno una traiettoria complessa intorno al nocciolo, che può essere rappresentata in modo comodo, ma fisicamente non corretto, come una traiettoria



circolare. Questo permette di utilizzare un modello dell'atomo "a sfera" centrata su nocciolo, ed il cui raggio è pari a quello di ingombro elettronico (figura 4).

In questa sfera la massa è praticamente concentrata nel nocciolo, ed il rapporto

Figura 4

diametro sfera / diametro nocciolo è dell'ordine delle decine di migliaia.

Lo strato elettronico più esterno è il più importante: nel caso in cui lo strato esterno è saturo, l'elemento è molto stabile (gas rari: elio, neon ...). Gli altri elementi possono acquistare la struttura stabile:

- perdendo elettroni: metalli (Mg, Al, Fe);
- acquistando elettroni : non metalli (Cl, O ...)

I legami interatomici sono direttamente legati a questo strato esterno. Essi sono principalmente di tipo **ionico**, **covalente** o **metallico**.

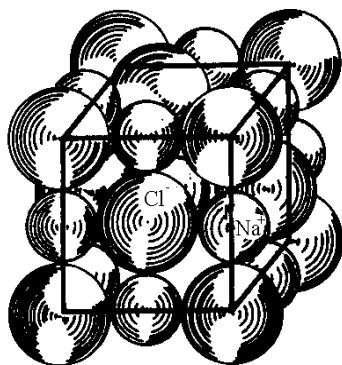


Figura 5

1.2. Legame ionico.

E' il legame che si può avere fra elementi fortemente elettropositivi (metalli) e fortemente elettronegativi (non metalli). L'atomo elettropositivo dona uno o più

elettroni all'atomo elettronegativo. Questo processo genera degli ioni di cariche opposte. Le forze del legame sono generate dall'attrazione elettrostatica fra gli ioni (figura 5).

1.3. Legame covalente.

Questo legame, contrariamente al legame ionico, ha luogo fra elementi vicini nella classificazione periodica. Gli atomi mettono in comune degli atomi per completare gli strati più esterni (figura 6).

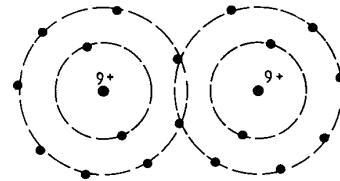


Figura 6

1.4. Legame metallico.

E' caratterizzato dal fatto che gli elettroni di legame sono liberi. Si può considerare il metallo come un impilamento di ioni positivi, immersi in una nuvola di elettroni.

Questo impilamento di ioni conduce a delle strutture compatte che possono essere rappresentate come un impilamento regolare di sfere indeformabili (figura 7).

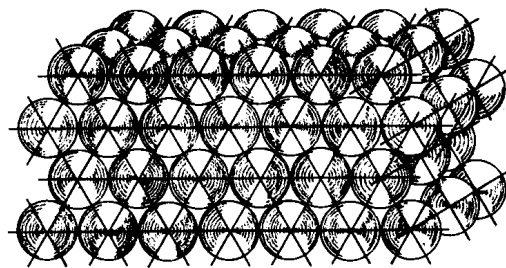


Figura 7

La compattezza si può esprimere attraverso il **numero di coordinazione**, definito come il numero di ioni tangenti allo stesso ione. Considerato che il numero di coordinazione è 4 per il reticolo del diamante (legame covalente), 6 per il cloruro di sodio (legame ionico), nel caso dei principali metalli tale numero è 8 o 12.

Legame	Materiale	Caratteristiche
Ionico	NaCl; Al ₂ O ₃	Cattiva conducibilità elettrica, fragile, trasparente, elevato punto di fusione
Covalente	Si; C (diam.)	Cattiva conducibilità elettrica, notevole durezza, punto di fusione molto elevato
Metallico	Na, Al, Cu, Fe	Buona conducibilità elettrica e termica, facile deformabilità, opacità

2. Cristallografia geometrica

2.1 Reticoli cristallini.

Un monocristallo geometricamente perfetto è un insieme di ioni regolarmente ripartiti nello spazio. Per descrivere comodamente questa sistemazione, si definisce un reticolo cristallino attraverso un insieme di nodi ottenuti da una maglia elementare che fissa la periodicità tridimensionale di ripetizione di un motivo elementare (figura 8).

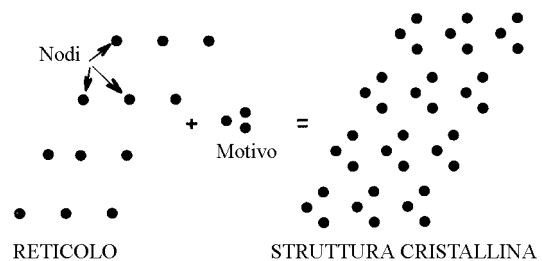


Figura 8

La maglia elementare è definita attraverso tre vettori **a, b, c**. Dopo aver scelto una origine degli assi, questi vettori sono i vettori di base su Ox, Oy, Oz. Questi sono i

parametri del reticoli. La posizione di uno qualsiasi dei nodi del reticolo è dato dal vettore:

$$\mathbf{r} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$$

ove u, v, w sono degli interi (figura 9).

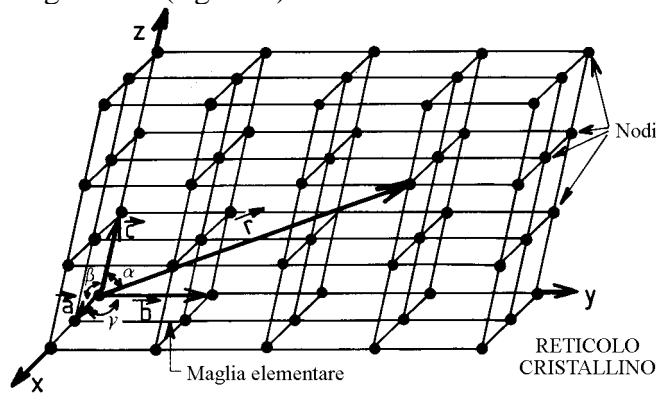


Figura 9

Tutti i reticoli cristallini possono essere descritti a partire da 7 sistemi cristallini descritti nella tabella seguente.

Sistema	a, b, c	Esempi
Triclino	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	
Monoclino	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	
Ortorombico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$U\alpha, Fe_3C$
Quadratico	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Martensitico (acciaio)
Esagonale	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \pi/2; \gamma = 2\pi/3$	Zn, Mg, Be
Romboedrico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	As, Sb, Bi
Cubico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Fe, Cu, Al, Ni

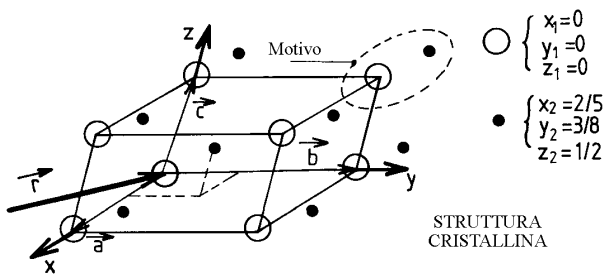


Figura 10

Definito lo spazio come un reticolo di punti, la suddivisione della materia è fissata dall'esistenza di un motivo elementare, definibile come il più piccolo insieme di ioni N di coordinate x_i, y_i, z_i , che, mediante traslazione a partire dal nodo origine, permette di ricostituire tutto il cristallo (figura 10). Ogni nodo è equivalente, ovvero è circondato dallo stesso insieme di ioni che costituisce il motivo elementare. Una struttura è quindi perfettamente definita dalla conoscenza del reticolo cristallini ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) e del motivo elementare (x_i, y_i, z_i), con i che varia da 1 ad N .

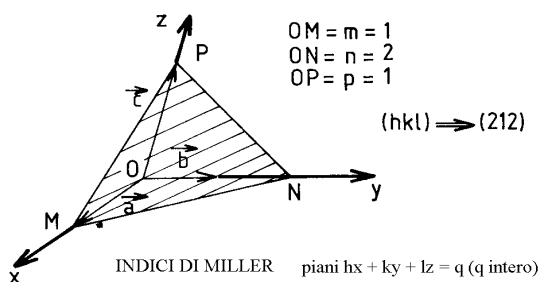


Figura 11

Si definisce piano cristallografico, un piano che passa per tre nodi non

allineati de reticolo. Considerato un tale piano che taglia gli assi Ox, Oy, Oz in M, N, P: tale piano sarà designato dagli **indici di Miller h, k, l**, definiti come i più piccoli interi proporzionali a 1/m, 1/n, 1/p (figura 11). I valori h, k, l, designano non solo un piano, ma un intero fascio di piani paralleli con : (hkl).¹

3. Strutture cristalline principali dei metalli puri e delle leghe.

3.1 Metalli puri.

Le strutture cristalline più frequenti per i metalli puri appartengono al sistema cubico ed al sistema esagonale.

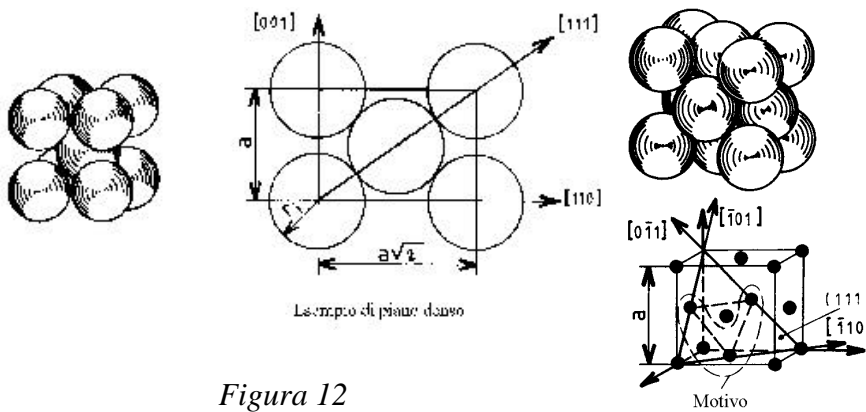


Figura 12

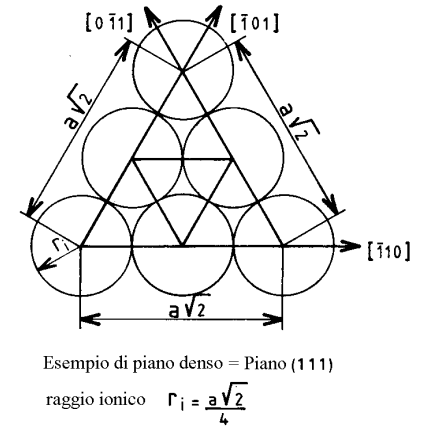


Figura 13

Nelle figure 12-14 sono rappresentate le strutture principali: Cubica Corpo Centrale (CCC), la struttura Cubica a Facce Centrate (CFC), la struttura Esagonale Compatta (EC).²

Per studiare le strutture cristalline, si rappresenta la maglia elementare posizionando al centro gli ioni. Si deve fare attenzione, in quanto tale rappresentazione non mette in evidenza la vera dimensione degli ioni per rapporto ai parametri della maglia. Per ottenere uno schema in scala, si disegnerà ogni volta i piani a massima

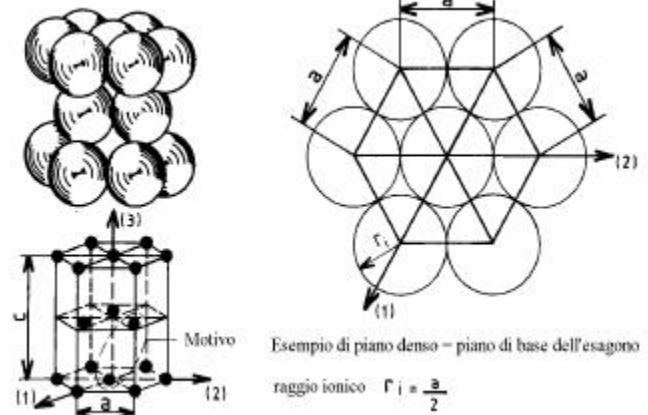


Figura 14

¹ L'indice negativo è rappresentato con una barra sopra l'indice.

² Uno stesso elemento (per esempio il ferro, il titanio etc) può presentare diverse strutture cristalline secondo l'intervallo di temperatura considerato. Si dice che l'elemento presenta un polimorfismo cristallino. Il passaggio da una forma ad un all'altra è una **trasformazione allotropica**:

Caso del ferro:
 $-273^{\circ}\text{C} \xleftrightarrow{\text{CCC}} 912^{\circ}\text{C} \xleftrightarrow{\text{CFC}} 1394^{\circ}\text{C} \xleftrightarrow{\text{CCC}} 1538^{\circ}\text{C}$

compattezza, rappresentando gli ioni con delle sfere dure.

La struttura CCC definita da un motivo a due ioni (uno all'origine, l'altro al centro della maglia). La maglia elementare comprende 2 ioni per maglia (1 al centro ed 8 ai vertici del cubo, appartenente ciascuno ad otto maglie). Il numero di coordinazione è uguale a 8.

La struttura CFC definita da un motivo a quattro ioni (uno all'origine, gli altri tre al centro delle facce del cubo). La maglia elementare comprende 4 ioni per maglia (6 sulle facce appartenenti ciascuno a due maglie, 8 ai vertici del cubo, appartenente ciascuno ad otto maglie). Il numero di coordinazione è uguale a 12 (compattezza massima).

La struttura EC definita da un motivo a due ioni. La maglia esagonale rappresentativa comprende 6 ioni per maglia (3 all'interno + 2 sulle basi, comuni ciascuno a due maglie, + 12 sui vertici, ciascuno comune a 6 maglie). Il numero di coordinazione è uguale a 12 (compattezza massima).

Si nota che i piani densi delle strutture CFC e EC sono identici (figura 15).

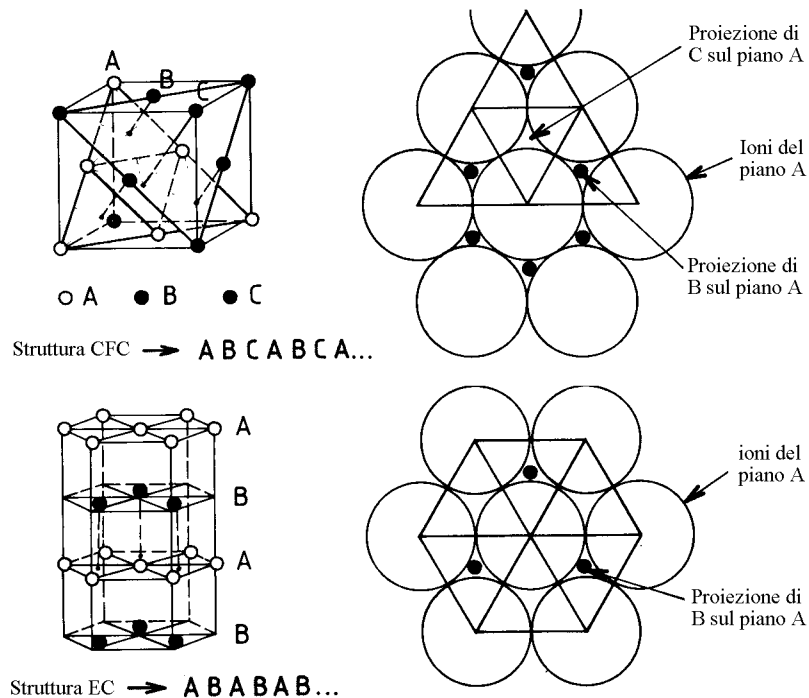


Figura 15

Si può mostrare che le strutture CFC ed EC corrispondono alla compattezza massima, cioè a due modi di impilare i piani compatti di sfere nello spazio.

L'impilamento CFC corrisponde ad un impilamento di piani densi del tipo **ABCABCABC**.

L'impilamento EC corrisponde ad un impilamento di piani densi del tipo: **ABABABABAB**.

3.2. Strutture cristalline delle leghe

A parte qualche caso particolare, i metalli sono raramente utilizzati allo stato puro, ma sotto forma di leghe che sono ottenute a partire da un metallo base con aggiunte metalliche e non metalliche.

Le leghe possono avere 2 (leghe binarie), 3 (leghe ternarie), ... n elementi. In funzione della temperatura e della composizione, le leghe sono monofasiche o polifasiche.

Una **fase** è una parte di un materiale fisicamente distinto, meccanicamente separabile, avente una struttura ed una composizione propria. Trascorrendo lo stato liquido, che non è che transitorio, si distinguono allo stato solido, due tipi di fasi: le **soluzioni solide** ed i **composti definiti**, i cui domini di stabilità sono forniti nei diagrammi di equilibrio.

3.2.1 Le soluzioni solide.

Gli atomi di B possono entrare in soluzione nel reticolo di A :

- occupando gli interstizi della struttura di A (soluzioni solide interstiziali); riguardano gli atomi di piccole dimensioni (C, H, O, N, B) (figura 16).

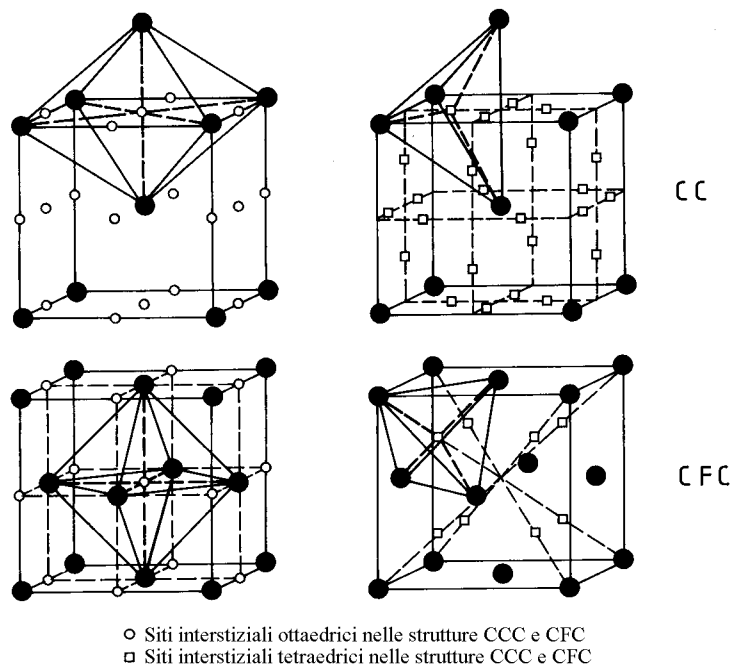
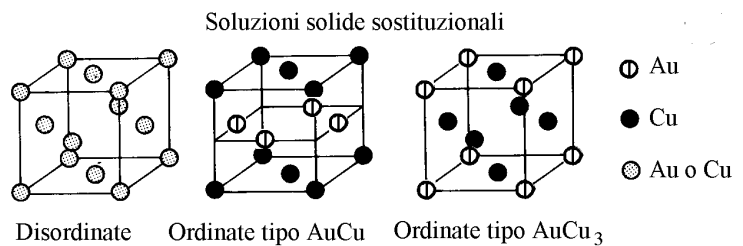


Figura 16

- sostituendo gli atomi di A (soluzioni solide sostituzionali). Sono le più numerose. La sostituzione è effettuata spesso a caso (soluzione disordinata), e talvolta in modo ordinato (soluzione ordinata) (figura 17).



3.2.2. I composti definiti.

Questi composti sono stabili solo in uno stretto dominio di composizione

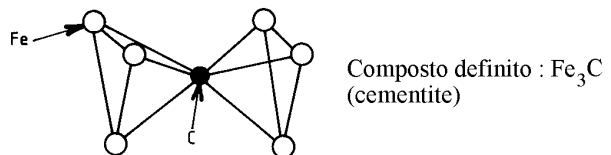


Figura 17

corrispondente ad una stechiometria A_mB_m . Essi hanno in generale una struttura cristallina differente da A e da B (figura 17).

Esempio: Cu_3Al , $CuAl_2$, TiC , NbC , Fe_3C .

4. Difetti cristallini.

I cristalli non sono mai perfetti. Ci sono sempre degli "errori" negli impilamenti che possono essere descritti come difetti puntuali, lineari e planari.

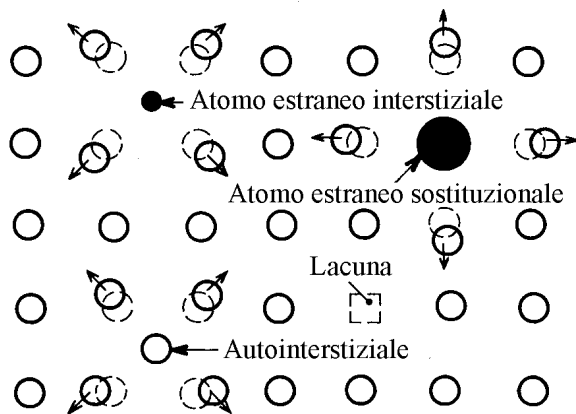


Figura 18

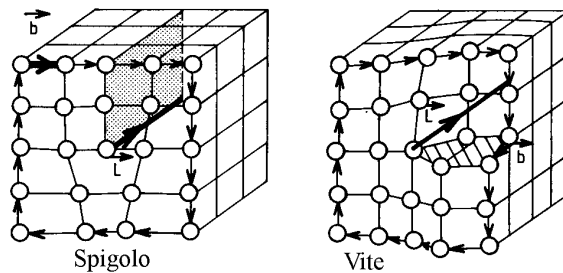


Figura 19

possono essere rapportati a due tipi: la dislocazione a spigolo e la dislocazione a vite.

La dislocazione a spigolo (figura 19) corrisponde all'introduzione di un semipiano supplementare nel reticolo cristallino che offre l'immagine di uno spigolo. Per definire una dislocazione si utilizza il metodo seguente: si sceglie un verso positivo sulla linea di dislocazione e si traccia un circuito nel cristallo intorno alla dislocazione. Questo circuito presenta un difetto di chiusura \mathbf{b} denominato vettore di Burgers. Nel caso della dislocazione a spigolo, \mathbf{b} è perpendicolare alla linea della dislocazione.

La dislocazione a vite (figura 19) deve il suo nome al fatto che il cristallo è costituito da una rampa perpendicolare intorno alla linea di dislocazione. Nel caso della dislocazione a vite, \mathbf{b} è parallelo alla linea della dislocazione.

La densità delle dislocazioni, che può essere espressa in lunghezza di linea di dislocazione per unità di volume, è dell'ordine di 10^6 - 10^8 cm^{-2} per un metallo ricotto, 10^{11} - 10^{12} cm^{-2} per un metallo molto deformato.

4.3 Difetti piani.

4.1. Difetti puntuali.

Questi difetti esistono al livello di dimensioni atomiche. Risultano dalla presenza di (figura 18):

- un atomo della matrice in posizione interstiziale (auto-interstiziale);
- un atomo estraneo in posizione interstiziale;
- un atomo estraneo in posizione sostituzionale;
- un sito del reticolo vacante (lacuna).

Le lacune, che sono alla base del processo di diffusione, sono sempre presenti nel reticolo e la loro concentrazione all'equilibrio varia con la temperatura.

4.2 Difetti lineari.

Tali difetti si chiamano dislocazioni e sono all'origine di tutti i processi legati alla deformazione plastica. Tutti i tipi di dislocazione

Superfici libere: Esse separano il solido dal gas. Molto raramente sono lisce e presentano, su scala atomica, degli scalini.

Ci si associa una energia di superficie che dipende dall'orientazione cristallografica.

Bordi grano: Essi separano regioni caratterizzate da differenti orientazioni cristallografiche. Si distinguono dei bordi a debole disorientazione ($<10^\circ$), che possono essere descritti come dei semplici arrangiamenti di dislocazioni, ed i bordi a forte disorientazione ($>10^\circ$), più complessi da definire.

Questi bordi possiedono una energia di interfaccia e rappresentano uno stato metastabile del metallo. Possono muoversi sotto effetto della temperatura, sono il luogo privilegiato della segregazione degli atomi estranei ed inoltre sono degli ostacoli alla propagazione delle dislocazioni.

Interfacce fra due fasi: L'interfaccia separa due fasi differenti. Si distinguono due casi limite:

- l'interfaccia incoerente, attraverso la quale non vi è continuità fra i reticoli cristallini delle due fasi;

- l'interfaccia coerente, ove le fasi adiacenti hanno dei piani cristallografici e alcune delle direzioni di questi piani coincidenti. Le strutture delle due fasi non sono mai strettamente identiche. Il passaggio da una struttura all'altra attraverso una interfaccia coerente conduce in generale alla esistenza di un campo di deformazione locale.

Capitolo 3

Deformazione plastica

Quando si effettua su un metallo una prova di trazione, sulla curva registrata si distinguono due zone principali (figura 1):

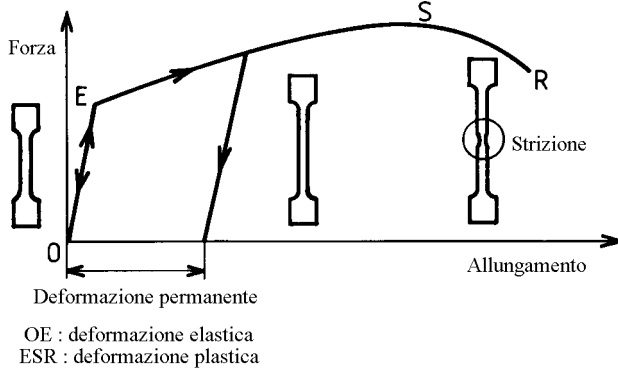


Figura 1

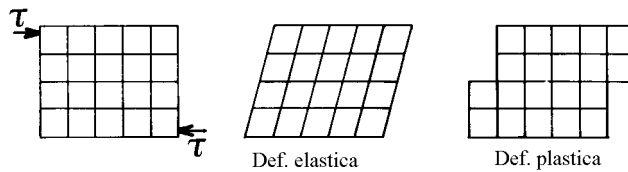


Figura 2

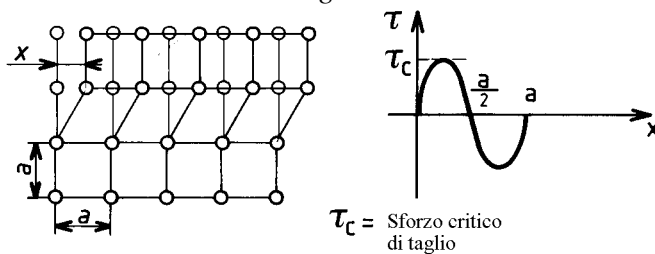


Figura 3

1. Resistenza teorica dei cristalli.

Se si considera un cristallo rettangolare sottoposto ad uno sforzo di taglio τ , e si suppone che la parte posta al di sopra del piano di scorrimento si sposta in blocco (riguardando contemporaneamente tutti i legami) rispetto alla parte inferiore (figura 3).

Se x è lo spostamento corrispondente a τ , si può tracciare schematicamente la variazione di τ in funzione di x e scrivere quindi:

$$\tau = \tau_c \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cong \tau_c \frac{2\pi x}{a} \quad (\text{se } \frac{x}{a} \text{ è piccolo})$$

Ammettendo che la relazione di Hooke è applicabile, si può scrivere:

$$\tau = G \frac{x}{a} \quad \text{ove } G \text{ è il modulo di taglio}$$

- Una zona di deformazione elastica, nella quale la deformazione è reversibile.

- Una zona di deformazione plastica, che corrisponde ad una deformazione permanente del metallo.

Al livello del cristallo, la deformazione plastica si effettua principalmente mediante lo scorrimento di una parte del cristallo rispetto all'altra secondo un numero intero di distanze inter reticolari (figura 2)

Questo scorrimento può essere interpretato mediante il movimento delle dislocazioni, e quindi la resistenza di un materiale metallico alla deformazione plastica è legato direttamente allo spostamento facile o difficile delle dislocazioni.

Combinando le due equazioni, si ottiene:

$$G \frac{x}{a} = \tau_c \frac{2\pi x}{a} \Rightarrow \tau_c = \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6}$$

I valori sperimentali misurati sono dell'ordine di 10^{-4} - 10^{-5} G per i monocristalli usuali. Quindi lo schema adottato per descrivere il passaggio dallo stato iniziale a quello finale non corrisponde alla realtà.

Questa discordanza ha portato Taylor ad introdurre il concetto di dislocazione.

2. Movimento delle dislocazioni.

La dislocazione è un difetto cristallino il cui movimento è progressivo (figura 4).

Più facile del taglio contemporaneo su tutto il piano, implica la stessa deformazione macroscopica.

Questo spostamento facile di zone deformate localmente ha numerosi esempi fisici più concreti (figura 5).

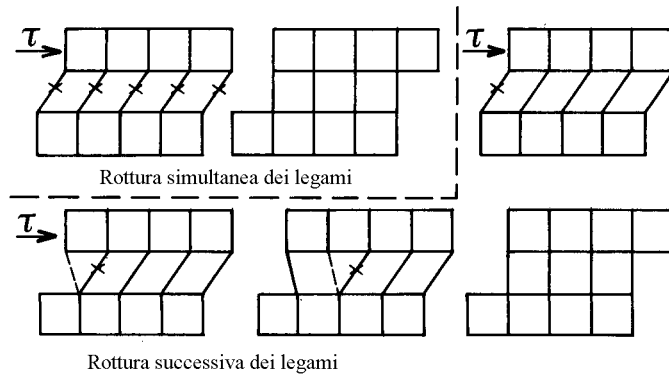


Figura 4

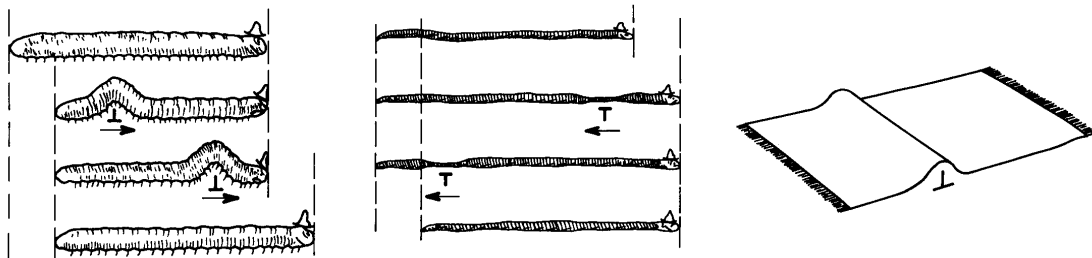


Figura 5

• **Dislocazione a spigolo (figura 6).**

Se si considera un blocco elastico, lo si tagli secondo un piano fino ad una linea CC'. Questo taglio separa il blocco in di parti A ed A'. Se si applica su A' una forza F, perpendicolare a CC', si forma uno scalino e si ha la deformazione di A'. Se si desidera che la deformazione si propaghi, si deve continuare ad applicare la forza F parallelamente a CC', fino a quando essa non esce dal blocco.

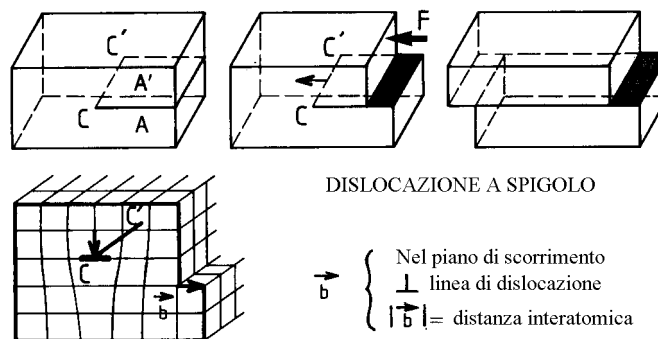


Figura 6

Se si considera ora un reticolo cristallino, si vede che l'azione della forza F forma un gradino che inserisce un semi-piano che va a formare uno spigolo. CC' è una linea di dislocazione a spigolo rappresentante la base di questo semi piano. La larghezza dello scalino è pari al vettore di BURGERS.

Il vettore di Burgers definisce sia l'ampiezza e la direzione dello scorrimento.

• **Dislocazione a vite (figura 7).**

Si consideri lo stesso blocco elastico tagliato come il precedente secondo un piano fino alla linea VV' . Si applichi sulla parte A' una forza F , parallela a VV' . Si forma uno scalino e si ha la deformazione di A' . Quando VV' arriva alla estremità del blocco, A' si ritrova al suo stato d sforzo iniziale.

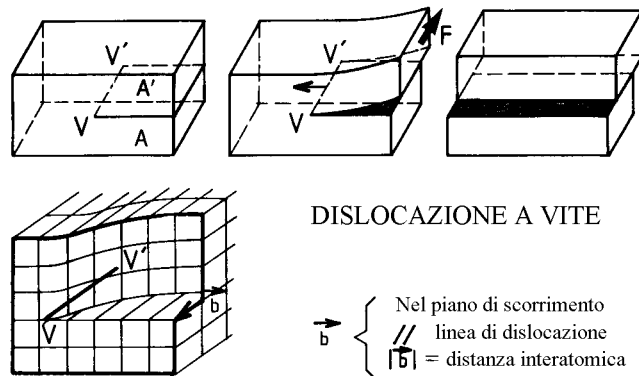


Figura 7

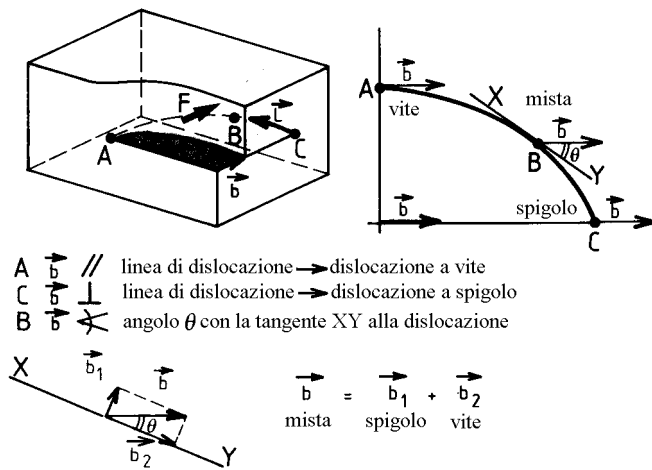


Figura 8

Lo scorrimento di A' rispetto a A si effettua mediante lo spostamento di una linea VV' che separa la parte che ha già subito lo scorrimento da quella che lo deve ancora subire.

Se si considera il reticolo cristallino, si vede che VV' è una linea di dislocazione a vite, e che lo scalino ha per larghezza la lunghezza del vettore di BURGERS

Lo scorrimento di A' rispetto a A si effettua mediante lo spostamento di una linea VV' che separa la parte che ha già subito lo scorrimento da quella che lo deve ancora subire.

• **Dislocazione mista (figura 8).**

Nel caso generale, la linea di dislocazione è una curva qualunque piana. In ogni punto si può definire sulla tangente alla linea un vettore unitario, scomponendo il vettore di BURGERS in una componente a spigolo ed in una componente a vite.

3. Cambiamento del piano di scorrimento.

Esiste una grande differenza fra la dislocazione a vite e quella a spigolo, dovuta alla orientazione differente del vettore di BURGERS rispetto al movimento della linea di dislocazione.

La dislocazione a vite può cambiare facilmente di piano di scorrimento, dato che il campo di sollecitazione ha una simmetria radiale. Questo spiega lo scorrimento deviato.

La dislocazione a spigolo non può cambiare di piano di scorrimento. Solo un processo di salita e di discesa, avente per origine il fenomeno di diffusione delle

lacune, permette uno spostamento perpendicolarmente al piano di scorrimento iniziale.

4. Sistemi di scorrimento

Si può mostrare che l'energia libera, per unità di lunghezza di una linea di dislocazione (a vite, a spigolo o mista), è proporzionale al quadrato del suo vettore di BURGERS:

$$E = \beta G b^2$$

Questa energia libera è positiva. Ciò implica che la dislocazione non è un difetto termodinamicamente stabile. Le dislocazioni più stabili sono quelle caratterizzate dai valori più piccoli dei vettori di BURGERS.

Le direzioni di scorrimento (o direzioni dei vettori di BURGERS) sono le direzioni dense del reticolo, perchè esse corrispondono alle distanze interatomiche più piccole.

I piani di scorrimento sono egualmente i piani densi del reticolo, dato che da una parte questi piani contengono in generale le direzioni dense, e d'altra parte questi piani sono da un punto di vista geometrico più "lisci" e più allineati (scorrimento più facile).

Ogni combinazione piano e direzione di scorrimento definisce un sistema di scorrimento.

Un sistema di scorrimento particolare partecipa alla deformazione nel caso in cui si arrivi ad un valore critico del taglio τ_c caratteristico del materiale e della temperatura.

Se si considera un monocristallo (figura 9) sottoposto ad una trazione uniassiale, il taglio secondo una direzione di scorrimento su un piano di scorrimento è tale che:

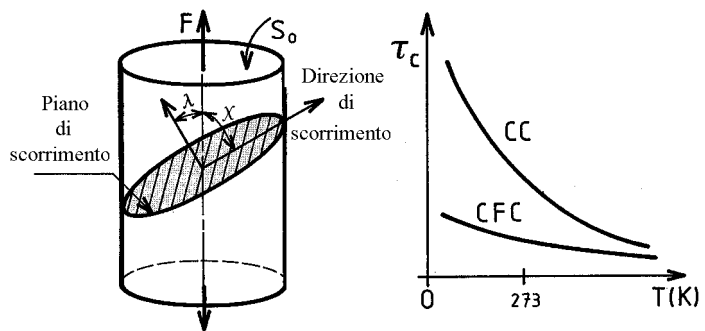


Figura 9

$$\tau = \frac{F \cos \chi}{S_0 / \cos \lambda} = \sigma \cos \chi \cos \lambda$$

Il sistema di scorrimento si attiverà nel caso che:

$$\tau = \sigma \cos \chi \cos \lambda = \tau_c$$

Nel caso generale, il sistema di scorrimento attivato sarà quello per il quale il taglio applicato è superiore a τ_c . Esso dipende dalla struttura cristallografica e dalla temperatura, oltre che dalla purezza (figura 9). Più un metallo è puro, più τ_c è piccolo e più il limite elastico è debole.

Nel caso di un monocristallo, oppure di un grano, la deformazione plastica per scorrimento produce sulla superficie del metallo degli scalini visibili al microscopio ottico, sotto forma di linee parallele. Se diversi sistemi di scorrimento si attivano, appariranno diverse famiglie di linee parallele.

Nel caso di un policristallo, ogni grano avente una orientazione cristallina differente avrà un comportamento differente per la stessa sollecitazione

macroscopica. Per conservare la coesione fra i grani, si può mostrare che è necessario che esistano cinque sistemi di scorrimento indipendenti. La maggior parte dei metalli possiede questi cinque sistemi con l'eccezione del sistema esagonale: per tale ragione i sistemi esagonali hanno una duttilità molto bassa.

5. Relazione fra il movimento delle dislocazioni e la deformazione plastica.

Se si considera un cristallo sotto forma di cubo. La deformazione di taglio associata al passaggio di una dislocazione è $\gamma_p = b/L$. Si può mostrare che questa deformazione associata allo spostamento medio \bar{x} di N dislocazioni, è pari a:

$$\gamma_p = \rho b \bar{x}$$

ove ρ è la densità di dislocazioni.

5.1. Moltiplicazione delle dislocazioni.

Applichiamo la formula precedente $\gamma_p = \rho b \bar{x}$ ad un policristallo avente una taglia dei grani di 10^{-2} cm con una densità di dislocazioni di 10^8 cm/cm³ (metallo ricotto). Supponendo che \bar{x} è pari alla taglia dei grani e che $b = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, si ottiene una deformazione di taglio di:

$$\gamma_p = 10^8 \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2} \quad (\text{oppure } 2\%)$$

E' noto che si possono ottenere delle deformazioni nettamente superiori, fino a 100%: è necessario quindi che le dislocazioni si moltiplichino durante la deformazione. Uno dei meccanismi principali di produzione delle dislocazioni è il meccanismo di FRANK-READ.

Consideriamo un segmento di dislocazione ancorato in due punti A e B, distanti "l". Sotto effetto di uno sforzo τ , il segmento di dislocazione si curverà fino a che la forza F applicata sulla linea equilibra una tensione di linea T.

Si può mostrare che $F = \tau bl$. All'equilibrio quindi:

$$\tau bl = 2T \sin \theta$$

Nel caso in cui $\theta = 90^\circ$, la forza dovuto alla tensione di linea T è massimo, e, oltre, lo sforzo necessario per continuare la curvatura del segmento decresce. Dato che $T = \beta G b^2$, questo sforzo critico è:

$$\tau_c = \frac{2T}{bl} = \frac{2\beta G b}{l} = \frac{\beta G b}{r} \quad (\text{perchè } r = \frac{l}{2})$$

Si forma quindi un anello di dislocazione avente come sorgente i punti A e B. Se lo sforzo applicato resta superiore a τ_c , la sorgente continua ad emettere degli anelli di dislocazioni: è il meccanismo di Frank-Read (figura 10).

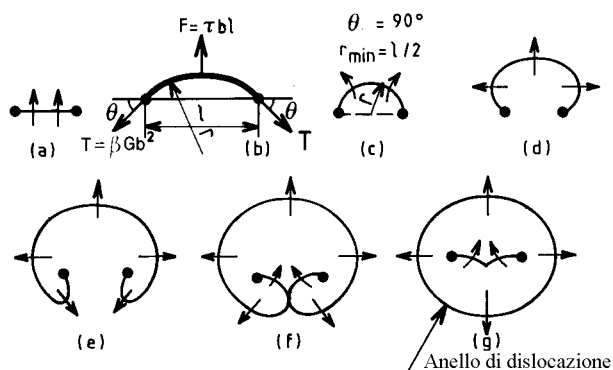


Figura 10

In un cristallo, le dislocazioni si arrangiano in un reticolo tridimensionale, con i punti di intersezione chiamati nodi, verificando la relazione fra i vettori di Burgers $\sum \bar{b} = 0$. Questi punti di intersezione possono agire come sorgenti di dislocazioni (figura 11). Delle altre sorgenti possono essere egualmente generate dal processo dello scorrimento deviato (figura 12).

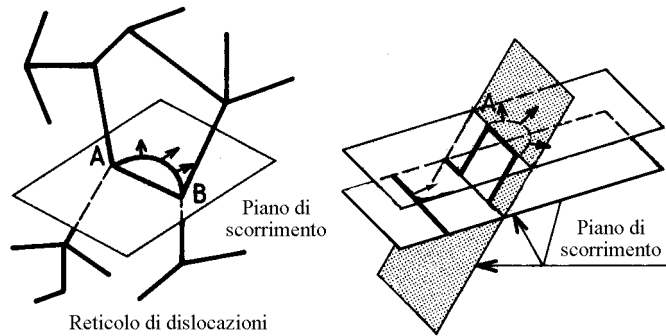


Figura 11

Figura 12

6. Altra modalità di deformazione: Geminazione.

La geminazione è un modo di deformazione plastica che corrisponde al livello del cristallo ad una traslazione dei piani parallelamente gli uni sugli altri di una quantità proporzionale alla distanza d dal piano di geminazione, in modo tale il cristallo deformato diviene simmetrico del cristallo non deformato rispetto al piano di geminazione (figura 13).

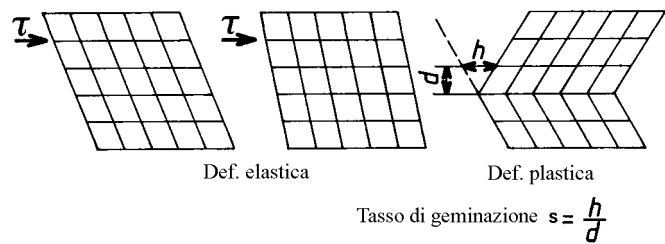


Figura 13

La geminazione è definita da un piano di geminazione, una direzione di geminazione ed un tasso di geminazione. Come nel caso dello scorrimento, esistono dei sistemi di geminazione in funzione della struttura cristallografica.

Come nel caso dello scorrimento, si definisce una sollecitazione critica τ_c di geminazione. Questa sollecitazione varia egualmente con la struttura cristallografica e la temperatura:

- Nel caso di sistema CCC, la geminazione è il modo principale di deformazione a bassa temperatura (figura 14).

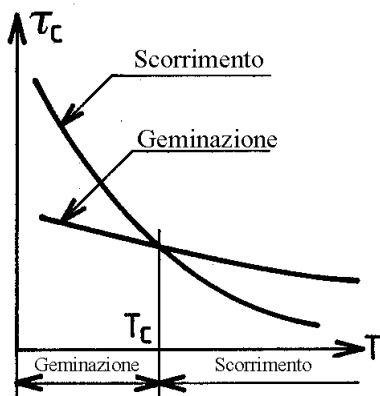


Figura 14

- Nel caso di sistema CFC, τ_c di geminazione resta sempre superiore al τ_c di scorrimento e la geminazione per deformazione plastica non è osservata.

- Nel caso di sistema EC, il tasso di geminazione è molto debole: la geminazione è il modo principale di deformazione per i metalli esagonali.

Dal punto di vista della microscopia ottica, la geminazione si differenzia dallo scorrimento perchè può essere osservato dopo pulitura ed attacco (la parte geminata ha una orientazione differente della parte non geminata).

7. Meccanismi di indurimento.

Il limite elastico σ_y è ottenuto qualora il campo di sollecitazioni applicate provoca lo spostamento irreversibile delle dislocazioni attraverso l'insieme della struttura. Se si desidera aumentare questo limite (parametro macroscopico), si deve aumentare la difficoltà dello spostamento delle dislocazioni (scala microscopica). A questo scopo, si debbono generare degli ostacoli al movimento di dislocazioni.

Si può schematizzare il problema ammettendo che il limite elastico di un materiale policristallino (mono o polifasico) è composto di due parti:

- Il limite elastico intrinseco σ_i del monocristallo.
- L'effetto della policristallinità essenzialmente collegato all'azione dei giunti grano.

7.1. Limite elastico intrinseco.

In un cristallo relativamente perfetto, per spostare una dislocazione isolata, si deve esercitare una forza detta di PEIERLS-NABARRO legata alla rottura dei legami al livello del cuore della dislocazione e la cui stima è difficile. Questa forza è più importante nel caso di materiali caratterizzati da legami direzionali (cristalli covalenti), mentre è debole nel caso dei metalli, con una maggiore importanza per i CCC piuttosto che per i CFC ed EC.

L'introduzione per sostituzione oppure inserimento di un atomo estraneo nella struttura genera un campo di sollecitazioni in vicinanza dell'impurezza che interagisce con il campo di sollecitazione della dislocazione in movimento, rendendo tale movimento più difficile.

La precipitazione di una seconda fase costituisce uno dei migliori metodi per aumentare la resistenza alla deformazione plastica di un materiale.

Nel caso in cui delle particelle non deformabili (ad esempio G elevato) sono disperse in una matrice, il superamento di una "linea" di precipitati da parte di una dislocazione si può ottenere solo mediante incurvamento della dislocazione fra le particelle, che esige una sollecitazione supplementare che può essere valutato mediante un calcolo analogo a quello utilizzato per il funzionamento di una sorgente di Frank-Read (figura 15).

Si deve sottolineare che un precipitato coerente (stessa struttura della matrice, continuità dei piani cristallini), potendo essere tagliato da una dislocazione, ha una interazione con questa superiore a quella di un precipitato incoerente (struttura differente dalla matrice) (figura 16).

Esiste una taglia limite al di sotto della quale l'efficacia diviene inferiore; lo stesso avviene se la particella ha una taglia importante.

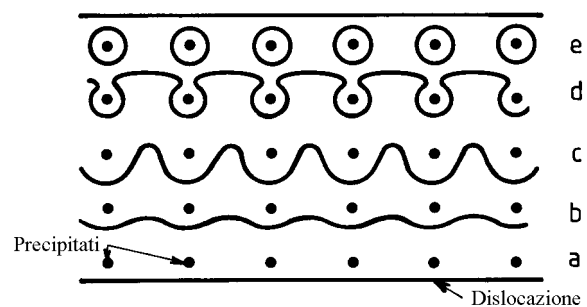


Figura 15

Nel caso in cui si deforma un materiale oltre il suo limite elastico, la resistenza continua ad aumentare. E' l'effetto del consolidamento, definibile come un indurimento dovuto alla interazione delle dislocazioni fra di loro.

Si può mostrare che la sollecitazione necessaria per produrre una deformazione plastica in un materiale indurito per consolidamento è:

$$\sigma = 0.2 G b \sqrt{\rho}$$

Ne segue che se la densità delle dislocazioni varia linearmente con la deformazione, la forma della curva sforzo-deformazione è parabolica, come si osserva sperimentalmente.

Se si aumenta gradualmente la temperatura di un metallo deformato, le dislocazioni tendono a riarrangiarsi, ad annichilirsi, con un conseguente abbassamento del limite elastico: questo è il fenomeno della restaurazione che precede la ricristallizzazione (formazione di nuovi grani ed abbassamento brusco del limite elastico del materiale).

7.2. Effetto dei bordi dei grani

Se si suppone che sotto l'effetto di uno sforzo di taglio τ in un grano A, delle dislocazioni a spigolo si spostano su uno stesso piano di scorrimento orientato favorevolmente (legge di Schmid). Questo grano subisce una deformazione plastica che, in generale, non si propaga nel grano B, perchè non c'è continuità nel piano di scorrimento. La deformazione plastica si propagherà da un grano all'altro per un valore critico dello sforzo di taglio, che è legato alla dimensione media del grano "d" (relazione di Hall-Petch):

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad k_y, \sigma_i = \text{costanti}$$

Questa legge, ben rispettata sperimentalmente, mostra che ad un affinamento del grano corrisponde un aumento del limite elastico.

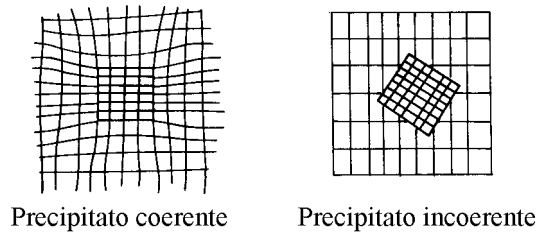


Figura 16

Capitolo 4

Diffusione

Se due pezzi di rame e di oro vengono posti a contatto e portati a 1000°C, si può osservare, dopo un certo tempo, la saldatura dei due pezzi. La misura della concentrazione di uno dei due elementi in funzione della distanza x mostra che degli atomi di rame si sono spostati verso l'oro e che, analogamente, degli atomi di oro si sono spostati verso il rame (figura 1).

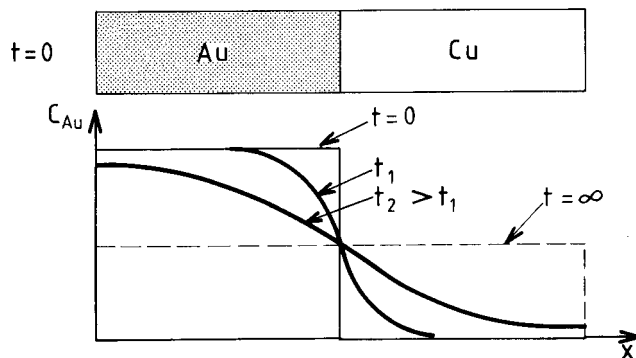


Figura 1

fenomeno può essere considerato sia macroscopicamente che microscopicamente.

1. Aspetto macroscopico della diffusione.

Nel caso particolare ove le specie che diffondono restano in soluzione solida, l'aspetto macroscopico del fenomeno di diffusione è fondamentalmente descritto dalla prima legge di Fick:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

La densità del flusso di materia J_x , definibile come la quantità di materia che

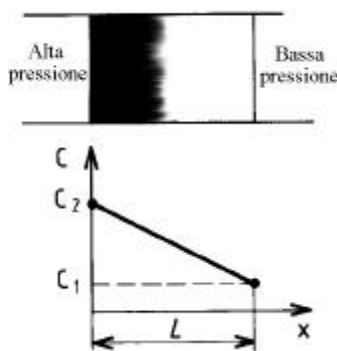


Figura 2a

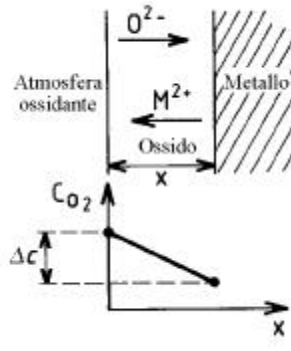


Figura 2b

Questa migrazione di atomo nel reticolo cristallino è denominata diffusione.

Questo fenomeno ha delle applicazioni e delle conseguenze molto importanti: tutti i cambiamenti di fase, con l'eccezione della trasformazione martensitica, i processi di omogenizzazione, i trattamenti superficiali (ad esempio la cementazione), etc. Tale

attraversa un piano perpendicolare alla direzione x per unità di superficie e per unità di tempo, è proporzionale al gradiente locale di concentrazione della specie che diffonde $\frac{\partial c}{\partial x}$. Il

coefficiente di proporzionalità D , detto anche coefficiente di diffusione, si esprime in $m^2 s^{-1}$.

1.

Questa relazione rende conto del fatto che gli atomi diffondono dalle regioni di concentrazione elevata verso le regione a bassa concentrazione.

La diffusione è detta uniforme oppure non uniforme, nel caso in cui il gradiente di concentrazione è indipendente oppure dipendente dal tempo.

Caso tipico della diffusione uniforme è quello di un gas (ad esempio H_2) che attraversa un foglio metallico, nel caso in cui dai due lati del foglio siano mantenuti una pressione molto elevata e molto bassa (figura 2a).

Applicando la 1° legge di Fick, si può mostrare che la quantità di gas che attraversa il metallo per unità di tempo è:

$$Q = J_x S = D \frac{C_2 - C_1}{L} S$$

ove S è la superficie del foglio.

Questo è anche il caso di un metallo in contatto con una atmosfera ossidante (figura 2b). Si forma un film di ossido sulla superficie del metallo che può crescere solo se gli atomi di ossigeno diffondono attraverso lo strato di ossido già formato, per reagire con gli ioni metallici. Al crescere dello spessore dell'ossido, la distanza di diffusione aumenta, e la velocità di ossidazione diminuisce.

La velocità di accrescimento dello spessore dello strato di ossido dx/dt è proporzionale al flusso di atomi di ossigeno che aggrediscono il metallo:

$$\frac{dx}{dt} = k J_0$$

Sottolineando che la differenza di concentrazione di ossigeno Δc resta costante, si può applicare la 1° legge di Fick:

$$J_0 = -D_0 \frac{\Delta c}{x} \quad \Delta c < 0$$

Da questa si ottiene

$$\frac{dx}{dt} = -k D_0 \frac{\Delta c}{x} \quad \Rightarrow \quad x^2 = -(2k D_0 \Delta c)t = K^2 t$$

L'espressione $x = K \sqrt{t}$ mostra che lo spessore dello strato x è proporzionale a $t^{1/2}$ (legge parabolica) ed ha un coefficiente di proporzionalità legato al coefficiente di diffusione (che varia in modo esponenziale con la temperatura).

La diffusione non uniforme è il caso in cui il gradiente di concentrazione varia con il tempo t e la distanza x . Questo è il caso normalmente incontrato in metallurgia.

Considerando sempre D indipendente dalla composizione, si può mostrare che (2° legge di Fick):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La 2° legge di Fick mostra che la velocità di variazione della composizione è proporzionale al tasso di variazione del gradiente di composizione, piuttosto che al gradiente di composizione stesso. Il coefficiente di proporzionalità è sempre il coefficiente di diffusione. Di conseguenza, la durata dell'omogeneizzazione di una soluzione solida inizialmente eterogenea è sempre molto elevata. In effetti, qualora il

sistema si avvicina all'equilibrio $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \rightarrow 0$ e la velocità di variazione della composizione $\frac{\partial c}{\partial t}$ tende egualmente verso zero.

La soluzione della 2° legge di Fick dipende dalle condizioni al limite. Nel caso di uno strato sottile del metallo A depositato sul metallo B (figura 3), la soluzione dell'equazione è :

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

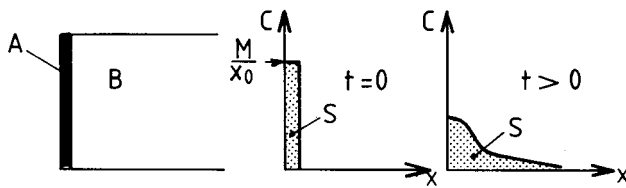


Figura 3

ove M è la massa di A per unità di superficie.

Si può egualmente mostrare che nel caso generale, la distanza di diffusione è proporzionale a $\sqrt{D t}$.

2. Aspetto microscopico della diffusione.

Il movimento degli atomi ha luogo grazie alla vibrazione termica la cui ampiezza aumenta con la temperatura. Numerosi meccanismi di spostamento possono essere ipotizzati (figura 4), ma, in effetti, solo due fra loro sono possibili:

- Meccanismo interstiziale, per gli atomi di piccole dimensioni (C, H, O, N, B).
- Meccanismo lacunare, per gli altri.

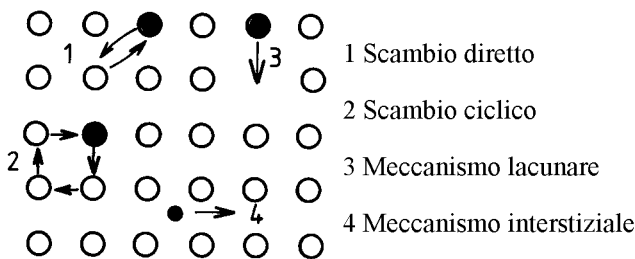


Figura 4

Nel caso in cui la diffusione avviene secondo questi due meccanismi, si parla di diffusione di volume. Comunque, si possono avere delle altre modalità di diffusione che permettono di aumentare la velocità di diffusione. Queste sono i corto-

circuiti di diffusione, come ad esempio le dislocazioni e, soprattutto, i bordi dei grani. La diffusione accelerata nei bordi grano ha delle conseguenze importanti nei fenomeni di precipitazione intergranulare, di corrosione sotto sforzo, etc..

Si può egualmente notare l'esistenza della diffusione in superficie ancora più rapida, dato che gli atomi sono meno legati.

In ogni caso, la diffusione di volume resta il fenomeno più importante, in quanto il numero di atomi coinvolti negli altri meccanismi è modesto.

Si possono definire diversi coefficienti di diffusione in funzione dell'elemento che diffonde.

- Caso di un sistema omogeneo (metallo puro o lega)

Si definisce un coefficiente di autodiffusione:

$$D_{A^*}^A \text{ (A}^* \text{ in A)} \text{ oppure } D_{A^*}^{AB} \text{ (A}^* \text{ in AB)}$$

- Caso di un sistema eterogeneo (lega)

Si definisce un coefficiente di diffusione intrinseco D_A (oppure D_B) che tiene conto della variazione di mobilità di A e B in un gradiente di concentrazione C_A (oppure C_B).

Per poter far sì che gli atomi interstiziali possano cambiare di sito, oppure che gli atomi del reticolo possano scambiare le loro posizioni con le lacune, si deve vincere una barriera di energia potenziale. L'altezza di questa barriera è caratterizzata dall'entalpia di attivazione ΔH_D , ed il numero di salti al secondo è descritto dall'equazione di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{R T}\right)$$

D_0 = costante legata alla frequenza di salto.

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}$; T = temperatura [K]

ΔH_D = entalpia di attivazione molare in J mol^{-1} .

D può variare con la composizione ed è funzione della struttura cristallina, ma varia leggermente con il tenore di impurezze.

Le trasformazioni ove la diffusione interviene sono dette per "nucleazione e crescita", e sono messe in evidenza nei diagrammi di equilibrio.

La trasformazione si innesca in numerosi punti detti "nuclei" che risultano da una fluttuazione della composizione della fase "madre". Questi nuclei hanno inizialmente un taglia molto piccola (qualche atomo), e si formano in modo omogeneo oppure, più spesso, in modo eterogeneo (in prossimità dei difetti). Essi sono coerenti con la matrice.

I nuclei si sviluppano subito. Nel caso in cui la temperatura aumenta, il numero delle particelle tende a diminuire e la loro taglia tende ad aumentare. Essi divengono più frequentemente semi-coerenti oppure incoerenti con la matrice.

Capitolo 5

Metodi di prove meccaniche

1. Prova di trazione.

Questa prova consiste nel sottoporre un provino ad uno sforzo di trazione, generalmente fino a rottura, in modo da poter determinare diverse proprietà meccaniche. Solitamente si impone una deformazione crescente su un provino sul quale sono tracciati due tratti che fungono da riferimenti posti ad una distanza L_0 . Durante la prova si misurano la forza F e l'allungamento $L - L_0$. Per quanto riguarda la prova di trazione, si fa riferimento alla terminologia adottata nella norma UNI EN 10002/1.

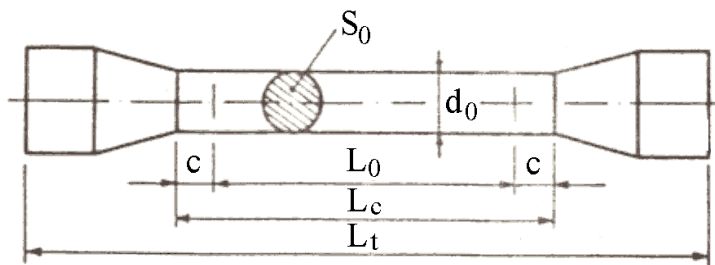


Figura 1

Elemento essenziale di qualsiasi prova meccanica è la provetta (o provino). Questa deve essere ricavata dal pezzo in esame con una lavorazione meccanica tale da non alterare le caratteristiche del materiale a seguito di un involontario trattamento termico (lavorazione effettuata in

modo troppo rapido) o di eccessive tensioni residue nel pezzo (figura 1).

Quella che segue è una legenda delle denominazioni e dei simboli utilizzati per le grandezze geometriche.

Diametro della sezione calibrata del provino a sezione circolare	d
Spessore della provetta piatta	a
Larghezza della provetta piatta	b
Lunghezza iniziale fra i riferimenti	L_0
Lunghezza parte calibrata	L_c
Lunghezza totale	L_t
Lunghezza ultima fra i riferimenti	L_u
Allungamento percentuale dopo rottura $100 \frac{L_u - L_0}{L_0}$	A
Sezione iniziale parte calibrata	S_0
Sezione minima dopo rottura	S_u
Coefficiente percentuale di strizione $100 \frac{S_0 - S_u}{S_0}$	Z

La provetta di trazione può essere distinta in alcune zone: 1) le teste di serraggio; 2) le zone di raccordo; 3) il tratto utile.

Le teste di serraggio, filettate o meno, permettono l'applicazione stabile senza slittamento del provino ai morsetti della macchina di prova. Il tratto utile (di lunghezza L_0), è la parte della provetta interessante ai fini della accettabilità dei

risultati: nel caso in cui la rottura non avviene all'interno di questa zona centrale, i risultati non sono accettabili. Le zone di raccordo uniscono il tratto utile (di sezione inferiore) con le teste di serraggio (di sezione maggiore) con raggi di raccordo tali per cui l'effetto di intaglio è limitato al minimo possibile. Le sezioni delle provette possono essere circolari o rettangolari, e le proporzioni delle provette stesse sono precisate all'interno della sopra citata norma. Normalmente la relazione fra il tratto utile L_0 e la sezione iniziale della parte calibrata S_0 è :

$$L_0 = 5.65 \sqrt{S_0}$$

Nel caso di provette a sezione circolare la precedente relazione corrisponde a $L_0=5d$ (provette proporzionali). Si può anche derogare in talune occasioni a tali relazioni, ma va scritto esplicitamente nel rapporto finale. Prima di effettuare la prova, conviene suddividere il tratto L_0 in un numero N di suddivisioni, mediante piccole incisioni oppure inchiostro ad asciugamento rapido. Nella tabella seguente si hanno un insieme di definizioni e di simboli riguardanti i carichi:

Carico di snervamento superiore	F_{eH}
Carico di snervamento inferiore	F_{eL}
Carico di scostamento dalla proporzionalità	F_p
Carico limite di allungamento totale	F_t
Carico limite di allungamento permanente	F_r
Carico massimo	F_m
Carico ultimo	F_u

Per avere i carichi unitari (denominati secondo la norma UNI con delle R con pedici analoghi ai precedenti, ma nei vari testi può essere usata la lettera σ) basta dividere il carico considerato per la sezione iniziale S_0 . Fa eccezione in carico unitario ultimo di rottura (tensione di rottura) che si ottiene dividendo F_u per la sezione minima di rottura S_u .

La rilevazione delle deformazioni può essere effettuata sia utilizzando un estensimetro applicato all'esterno del provino, sia rilevando l'allungamento grazie allo spostamento della testa traente.

Le macchine utilizzate per questo tipo di prove possono essere sia oleodinamiche che elettromeccaniche ed hanno potenze che possono andare da alcuni grammi (per fibre e filamenti) a centinaia di tonnellate (per grandi strutture). Le macchine di piccola potenza (inferiore ad una tonnellata) sono solitamente del tipo a leve. Per le grandi potenze si preferiscono quelle idrauliche.

Per le prove di trazione il campione viene fissato ai relativi morsetti della macchina o per mezzo di cunei autoserranti o con manicotti smontabili, facendo ben attenzione ad esercitare esclusivamente sollecitazioni assiali, senza generare né torsioni né flessioni supplementari. La normativa fissa delle velocità limite sia per ciò che riguarda la velocità di allungamento $\frac{\Delta L}{L_0 t}$ (compresa fra 0.0025 e 0.00025 s^{-1})

che per la velocità di incremento del carico, che deve essere minore di 30 $\frac{N}{mm^2 s}$

durante la fase elastica per evitare, fra l'altro, errori dovuti ad effetti di inerzia. Diversi sono i tipi di curve ottenibili sia al variare della composizione chimica della lega in esame (figura 2), sia dei trattamenti termomeccanici cui essa è stata sottoposta.

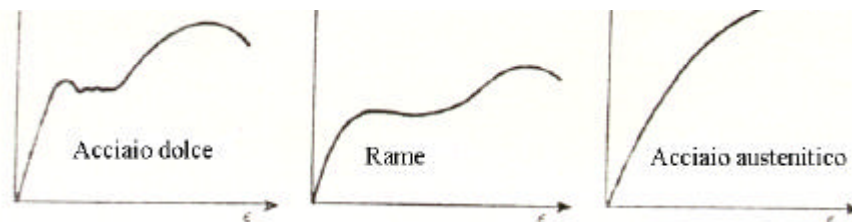


Figura 2

La curva trazione caratteristica di un acciaio dolce può essere convenzionalmente distinta in quattro zone. La prima è detta zona elastica. In essa è valida la legge di Hooke, e si ha quindi una proporzionalità diretta fra σ ed ϵ attraverso il modulo di Young E . Se, in corrispondenza di qualsiasi carico, si interrompe la prova e si fa ritornare il carico a zero, tutte le deformazioni sono completamente recuperate, in modo che sul provino non rimane traccia della precedente sollecitazione. Tutto ciò fino a che il carico non aggiunge il carico unitario di snervamento superiore. Da questo punto inizia la zona di snervamento ed iniziano le deformazioni non reversibili, e non più recuperabili, anche se il carico esterno viene riportato a 0. La zona dello snervamento è caratterizzata da un aumento della deformazione ϵ con un carico che può essere costante, oppure variare in modo piuttosto sensibile sempre però intorno ad un valore medio costante. Tale comportamento è dovuto alla modalità microscopica di deformazione, basata su processi di movimentazione, moltiplicazione e successivo arresto delle dislocazioni, che aumentano notevolmente in densità (anche due ordini di grandezza). Appena i processi che intervengono nella zona dello snervamento cessano di agire, inizia la zona detta di incrudimento. In questa fase il processo di deformazione non è più affidato alla movimentazione delle dislocazioni, che risultano completamente bloccate, ma allo scorrimento di interi piani cristallini di massima densità. Durante l'incrudimento, il carico ricomincia a crescere, con la deformazione che continua ad aumentare in modo irreversibile. La parte della curva corrispondente all'incrudimento può essere descritta mediante una correlazione del tipo: $\sigma = k \epsilon^n$, ove "n" è la pendenza della curva nel piano " $\ln(\sigma)$ - $\ln(\epsilon)$ ". Infatti la pendenza della curva nel piano " $\sigma - \epsilon$ " può essere ottenuta nel seguente modo:

$$n = \frac{d(\ln(\sigma))}{d(\ln(\epsilon))} = \frac{\epsilon d\sigma}{\sigma d\epsilon} \rightarrow \frac{d\sigma}{d\epsilon} = n \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Materiale	Trattamento	n	k [MPa]
Acc. 0.5% C	Ricotto	0.26	530
Acc.0.6% C	Bonif. 540 °C	0.10	1570
Acc.0.6% C	Bonif. 705 °C	0.19	1230
Rame	Ricotto	0.54	320
Ottone	Ricotto	0.49	900

Nella fase dell'incrudimento, si comincia ad evidenziare sul provino il punto della futura rottura: si ha una deformazione localizzata in un breve tratto del provino, che comincia a presentare una strizione sempre più accentuata (figura 3). Tale strizione coincide con una diminuzione della sezione effettiva su cui agisce la sollecitazione applicata. Quando la riduzione relativa dell'area della sezione trasversale diventa pari all'aumento relativo della sollecitazione si ha un massimo nel diagramma $\sigma - \epsilon$ in corrispondenza di R_m (ove per σ si intende il rapporto F/S_0).

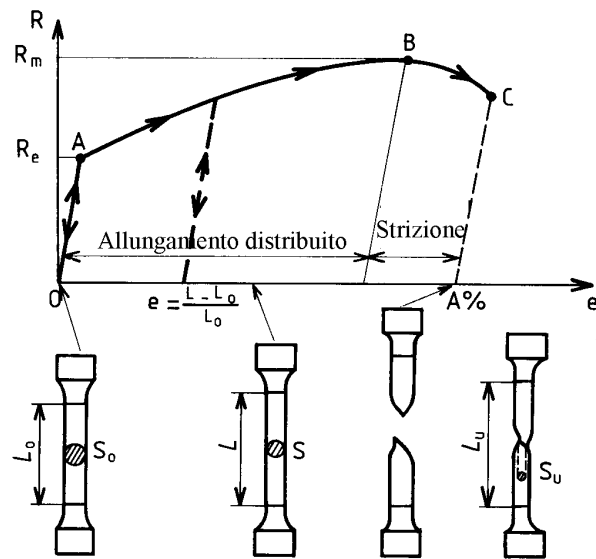


Figura 3

Da questo punto inizia la zona detta dello snervamento locale, in cui ad una diminuzione della sollecitazione applicata corrisponde un aumento della deformazione. Questo sembrerebbe insensato se non si ricordasse che si sta considerando un diagramma $\sigma - \epsilon$, ove σ è il rapporto fra carico e sezione iniziale S_0 . Questa è la cosiddetta curva ingegneristica. Se si considera la sezione vera S in corrispondenza della strizione si ottiene la cosiddetta curva reale. Tale curva differisce dalla precedente per quanto riguarda l'ultima parte, che segue un andamento sempre crescente.

Il passaggio dalla curva reale alla curva razionale può essere effettuato in parte basandosi su ragionamenti geometrici, in parte ricorrendo a misure effettuate in maniera particolare. Ricordando la definizione di deformazione

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{L_0} \int_{L_0}^L dL$$

si può definire una deformazione percentuale "vera" in cui lo scarto percentuale viene fatto riferire sempre alla lunghezza effettiva del provino:

$$\epsilon^* = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

Dato che

$$\epsilon = \frac{L}{L_0} - 1 \quad \rightarrow \quad \epsilon + 1 = \frac{L}{L_0} \quad \rightarrow \quad \epsilon^* = \ln(1 + \epsilon)$$

Dato che tutte le deformazioni che si considerano sono a volume costante, si ha che

$$A_0 L_0 = AL \quad \rightarrow \quad \frac{L}{L_0} = \frac{A_0}{A}$$

Se con σ^* si indica la sollecitazione nel diagramma razionale, si ha che

$$\sigma^* = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} \frac{A_0}{A} = \sigma \frac{L}{L_0} = \sigma (1 + \epsilon)$$

Dalle espressioni precedenti si può osservare che per piccoli valori di ϵ la curva razionale e la curva reale coincidono, mentre, per valori di ϵ non più trascurabili,

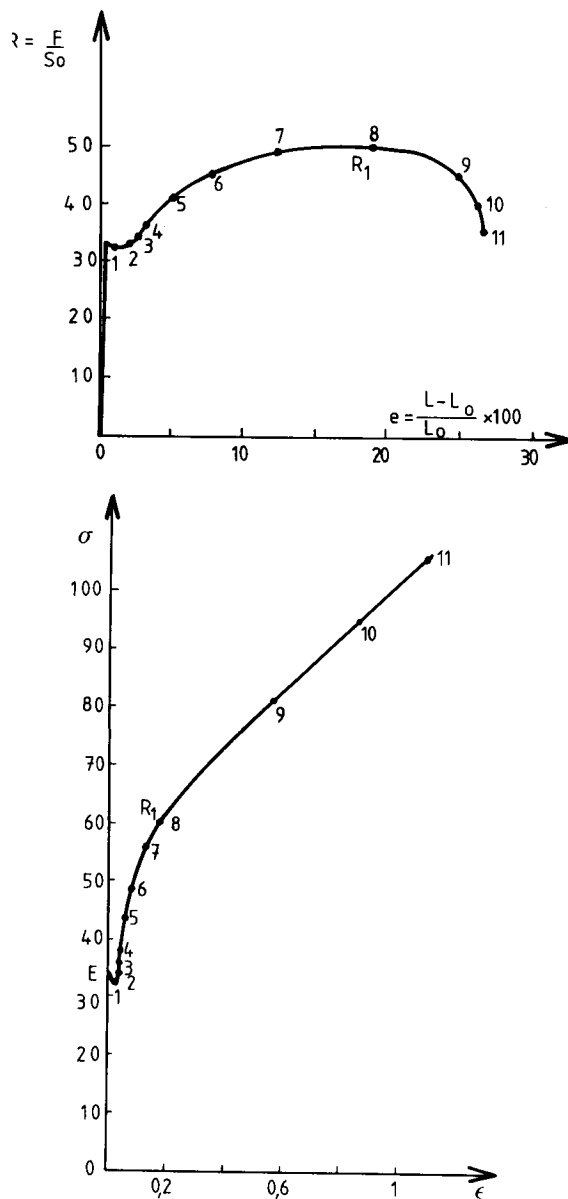


Figura 4

praticamente dallo snervamento in poi, la curva razionale sposta i punti rappresentativi della prova verso l'alto e verso sinistra (figura 4). Tutto ciò è valido con buona approssimazione fino al punto in cui, nel corrispondente diagramma reale, si ha il massimo. Da questo punto in poi la deformazione localizzata non può più essere descritta dal suddetto modello, in virtù proprio della sua localizzazione: per poter avere il diagramma razionale fino a rottura si deve "localizzare" la raccolta dei dati riguardanti la deformazione, utilizzando degli estensimetri collocati in modo da dare la deformazione percentuale riferita esclusivamente alla zona di strizione, e non a tutta la lunghezza del provino.

Questo appena esposto è il caso più generale che si può presentare, ma non è certamente l'unico. Infatti si può avere, nel caso di materiali fragili, una curva costituita solamente dalla parte lineare. Oppure si può avere una zona di snervamento senza caduta di carico oppure senza "seghettatura". Si può avere una curva senza snervamento, in cui si ha un passaggio diretto dalla zona di deformazione lineare a quella di

deformazione con incrudimento. Si può inoltre avere una curva senza una vera e propria parte lineare elastica.

Nel caso non si abbia un carico di scostamento dalla proporzionalità ben evidente, viene definito un carico unitario di scostamento dalla proporzionalità convenzionale corrispondente ad una deformazione permanente p.e. dello 0.2 % (figura 5). Da sottolineare la convenzionalità di un carico così definito: la deformazione che si ottiene infatti non è completamente reversibile, e di questo se ne deve tenere conto in sede progettuale. La determinazione di tale carico viene fatta, secondo la norma UNI 556 parte terza, tracciando una retta parallela alla parte rettilinea del primo tratto della curva di trazione, ad una distanza, misurata sulle ascisse e , pari alla percentuale di deformazione prescritta (p.e. lo 0.2%). Se durante la prova di trazione si interrompe l'applicazione del carico prima della rottura del campione, la curva $\sigma - \epsilon$ seguirà una retta con la stessa inclinazione della parte lineare elastica. Se la prova viene quindi interrotta nella zona elastica, non si avranno deformazioni permanenti.

Se, dopo avere interrotto la prova di trazione in corrispondenza di un σ per il quale il materiale subisce

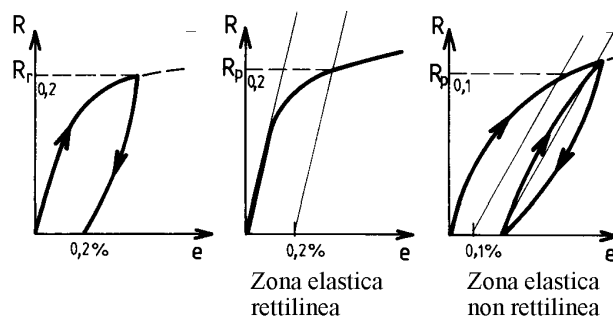


Figura 5

incrudimento, si riapplica il carico, la curva $\sigma - \epsilon$ che si ottiene è decisamente diversa dalla precedente: in questo caso il materiale metallico mostra un carico unitario di scostamento dalla proporzionalità decisamente superiore al precedente caso. Il materiale, attraverso il precedente incrudimento, acquista la capacità di sostenere maggiori carichi senza deformazioni residue. L'aumento del carico unitario di scostamento dalla proporzionalità di un materiale in seguito alla deformazione plastica preliminare è definito incrudimento, e si usa molto nella tecnica, p.e. nel caso di lamiere di rame o di ottone (lamine a freddo), oppure nel caso di catene, cavi, cinghie, spesso "stirate" con carichi che superano i carichi di lavoro.

Per la determinazione dell'allungamento a rottura A , si deve effettuare la misura della distanza fra i riferimenti del tratto utile sia prima della prova (L_0) che a rottura avvenuta (L), misurando in quest'ultimo caso la lunghezza del provino ottenuto unendo nel modo più aderente possibile le due facce della frattura. La norma prevede che il punto di rottura deve situarsi all'interno del tratto utile, e distare dal riferimento più vicino almeno un terzo della lunghezza ultima del provino. Qualora ciò non si verificasse, il valore di A ottenuto sarà minore di quello reale. Onde evitare di scartare i risultati di provini in cui il punto di rottura, pure verificatosi nel tratto utile, non risponde alla suddetta condizione, si può procedere con il seguente metodo: ricordando che il provino è stato preventivamente suddiviso in N parti uguali, dopo la prova si designa con A il riferimento iniziale dello spezzone più corto e con B quello dello spezzone più lungo la cui distanza dal punto di rottura è la più prossima a quella fra il punto di rottura ed il riferimento A .

Se n è il numero di intervalli tra A e B , il valore di A viene determinato nel seguente modo:

- se $N-n$ è un numero pari, si misura la distanza fra A e B e la distanza da B alla divisione C situata a $\frac{N-n}{2}$ intervalli da B ; il valore di A è dato da

$$A = 100 \frac{\overline{AB} + 2\overline{BC} - L_0}{L_0}$$

- se $N-n$ è dispari, si misura la distanza da B delle due divisioni C' e C'' situate a $\frac{N-n-1}{2}$ e $\frac{N-n+1}{2}$ intervalli da B; il valore di A è dato da

$$A = 100 \frac{\overline{AB} + \overline{BC'} + \overline{BC''} - L_0}{L_0}$$

Tutte le grandezze ottenibili con la prova di trazione non sono funzione solamente della composizione chimica del materiale considerato: esse variano con le condizioni di prova e con gli eventuali trattamenti termomeccanici subiti dal materiale (si deve ricordare l'eccezione costituita dal modulo di Young, che non varia al variare del trattamento termomeccanico subito dal materiale).

Considerando le condizioni di prova, si osserva che l'influenza maggiore sui risultati è dovuta alla temperatura ed alla velocità di prova (ed infatti la normativa si cura di fissare in modo univoco l'intervallo di variabilità della seconda, e di raccomandare di riportare accuratamente la prima nel rapporto finale).

Materiale	R_m [MPa]	R_{el} [MPa]	A%	E [MPa]
C14	340-440	235	28	206000
14CrMo3	440-570	294	22	206000
28CrMo125	740-880	560	14	=
14CrMo910	470-630	>255	19	206000
G20Mo5	440	245	20	=
Ghisa grigia non legata	=	294	1	=
Ghisa nodul. ferr.	461	304	17	
CuNi20Fe	361	127	39	90000
Inconel X	1140	628	=	=
Al-Cu-Mg	422	275	22	41000

2. Prova di durezza

La durezza può essere definita in vario modo a seconda del materiale considerato. Si può definire come durezza la resistenza alla scalfittura, la resistenza all'abrasione, la resistenza alla deformazione permanente sotto l'azione di un penetratore cui sia applicato un carico dinamico o statico.

Nel campo dei metalli si definisce come durezza la resistenza che il metallo preso in considerazione oppone all'azione di un penetratore cui sia applicato un carico statico.

A seconda del penetratore, delle modalità di prova e della modalità di analisi dei risultati, si possono definire diverse prove di durezza, normalizzate nella normativa UNI. Da sottolineare che quelle che verranno esposte nel seguito non sono le uniche prove di durezza esistenti, ma le altre hanno per i metalli un interesse solo storico, oppure sono state escogitate per altre classi di materiali.

Caratteristica comune delle prove che verranno descritte, è che il penetratore normalmente deve agire su una superficie liscia e piana, esente da ossidi ed impurezze superficiali. Qualora si effettuino prove su superfici non piane (superfici cilindriche

convesse o concave, superfici sferiche) le normative riguardanti la prova Vickers e la prova Rockwell forniscono delle tabelle all'interno delle quali sono contenuti i valori di correzione, mentre la normativa riguardante la prova Brinell non fornisce nessuna indicazione.

2.1. Prova di durezza Brinell

Nella esposizione di tale prova si farà riferimento alla nomenclatura ed alle indicazioni contenuti all'interno della norma UNI 560-75.

La prova consiste nel far penetrare nel pezzo in esame una sfera di acciaio molto duro di diametro "D" mediante un carico "F", e nel misurare il diametro "d" dell'impronta lasciata dal penetratore sulla superficie del pezzo, dopo avere tolto il penetratore.

La prova deve essere effettuata evitando che la macchina di prova subisca urti o vibrazioni, portando il penetratore a contatto con la superficie di prova (che deve essere pulita, priva di corpi estranei superficiali e di ossidi), applicando gradualmente il carico fino a raggiungere il valore di prova, che va mantenuto per 10-15 s (a meno di accordi diversi nel caso di materiali non ferrosi: in tal caso il diverso valore del tempo di applicazione del carico va segnalato nella relazione finale).

L'impronta che si ottiene deve rispondere a determinate caratteristiche :

- la sua profondità non deve essere maggiore di 1/8 dello spessore del pezzo;
- la distanza fra il centro dell'impronta e l'orlo del pezzo non deve essere inferiore a 2.5 volte il diametro dell'impronta;
- La distanza fra i centri di due impronte vicine non deve essere minore di 4 volte il diametro dell'impronta.

Tutte queste prescrizioni sono imposte dalla norma UNI con lo scopo di evitare l'arricciamento degli orli, il rigonfiamento del pezzo, l'influenza reciproca fra diverse impronte: queste sono eventualità che inficerebbero la validità dei risultati ottenuti.

Misurato il diametro dell'impronta del penetratore, il valore della durezza Brinell (HB) è data dalla formula:

$$HB = \frac{0.102 \cdot 2 \cdot F}{\pi D \left[D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]}$$

ove

$$[F] = N \quad [D] = [d] = \text{mm}$$

I valori normali di F e di D sono

$$F = 29400 \text{ N} \quad (=3000 \text{ Kgf})$$

$$D = 10 \text{ mm}$$

Se si debbono utilizzare sfere di diametro minore (per motivi legati al rispetto delle raccomandazioni sopra elencate), onde ottenere risultati confrontabili, si deve agire in condizioni di "similitudine geometrica". Se infatti il carico di 29400 viene applicato ad una sfera di diametro inferiore a quello nominale (p.e. 2 mm), la distribuzione della pressione esercitata dalla sfera sul pezzo in esame sarà decisamente diversa da quella che si ha nel caso di sfera di diametro nominale, con la conseguenza che i valori di HB

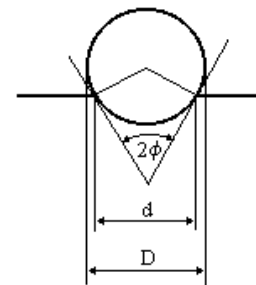


Figura 6

che si ottengono non sono confrontabili. Quindi si dovrà variare il carico in modo da far sì che l'angolo 2ϕ che si ottiene sia costante (figura 6).

Di solito si rinuncia ad avere un angolo di penetrazione costante per le difficoltà esecutive che tale obiettivo pone: la normativa infatti prevede che si effettui la prova con un valore costante del rapporto $\frac{F}{D^2}$. Tale rapporto può assumere i valori 30, 20, 10, 5, 2.5, 1.25, 0.5: i valori più alti sono utilizzati nel caso di metalli molto duri, viceversa i valori più bassi sono utilizzati per i metalli meno duri. La scelta di questa costante viene fatta in base al rapporto d/D . La norma UNI indica come poco attendibili i valori di durezza ottenuti con un rapporto d/D esterno all'intervallo $0.25 \div 0.5$. Tale limitazione si riflette direttamente in una limitazione sull'angolo di penetrazione, o meglio sul semiangolo di penetrazione ϕ , pari all' $\arcsin(d/D)$. Di conseguenza l'angolo di penetrazione 2ϕ deve essere compreso fra 120° e 151° .

La normativa sconsiglia di utilizzare la prova Brinell al di sopra di 450 HB: in tal caso si consiglia di utilizzare un penetratore più duro in carburo di wolframio, facendo bene attenzione a ricordare che il valore ottenuto rientra in scala diversa, segnalando ciò in una eventuale relazione finale (usando il simbolo HBW).

La prova Brinell unisce alla sua rapidità ed economicità ed al suo carattere sostanzialmente non distruttivo, la possibilità di legare, con una relazione empirica, la durezza alla resistenza alla trazione. Tale relazione ha la forma :

$$R = h \text{ HB}$$

ove "h" assume valori diversi a seconda della classe di materiali metallici considerati (p.e. nel caso di acciai da costruzione $h=1/3$).

2.2. Prova di durezza Vickers

Per quanto riguarda la prova Vickers, si farà riferimento alla norma UNI 1955-75. Tale prova si svolge secondo modalità simili a quelle della prova Brinell, differendo da essa principalmente per il penetratore.

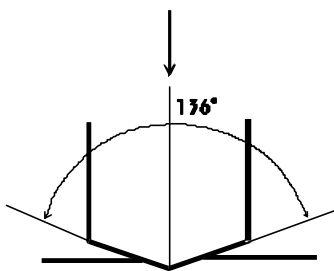


Figura 7

$$HV = 0.189 F/d^2$$

ove d è la media fra le due diagonali dell'impronta.

La conversione fra valori di durezza Vickers ottenuti con vari valori del carico applicato, oppure ottenuti con diversi tipi di prove, è affidata a tabelle ed a relazioni empiriche di limitata validità.

Da sottolineare che i risultati della prova Vickers coincidono con quelli della prova Brinell fino a valori di circa 300 HB-HV (se la prova Brinell è condotta in condizioni

Questo è costituito da una piramide retta, a base quadrata, di diamante, con l'angolo al vertice (angolo fra due facce opposte) di 136° (figura 7). A tale angolo corrisponde un rapporto d/D pari a 0.375. Tale valore è esattamente al centro dell'intervallo consigliato dalla norma UNI riguardante la prova Brinell. La prova Vickers si svolge quindi in condizioni di similitudine geometrica, con un angolo di penetrazione costante.

Nel caso di condizioni "normali", la prova si svolge applicando un carico di 294 N (= 30 Kgf) per 10-15 s. Possono essere anche usati carichi diversi, ma sempre compresi nell'intervallo 49-980 N (= 5-100 Kgf).

La durezza Vickers è data dalla formula:

normali) o addirittura fino a circa 550 HB-HV (se la prova Brinell è eseguita in modo da avere un angolo di penetrazione costante pari a 136°).

3.3. Prova di durezza Rockwell

Per tale prova si fa riferimento alla norma UNI 562-75.

Tale prova consiste nel far penetrare in due tempi un penetratore unificato e nel misurare l'accrescimento rimanente "e" della profondità dell'impronta .

Possono essere definite due diverse scale B e C a seconda che il penetratore sia una sfera di acciaio temprato e levigato (scala B) o sia un cono di diamante a base circolare con punta arrotondata ed angolo al vertice di 120° (scala C).

Il penetratore a cono è da usare per materiali aventi durezza Rockwell scala C (HRC) superiore a 20 (solitamente materiali aventi $HB > 200$). Il penetratore a sfera deve essere usato per materiali con durezza Rockwell scala B compresa fra 20 e 100 (solitamente materiali aventi $HB < 200$).

Comunque si scelga il penetratore, la prova si svolge nel seguente modo:

- posto il penetratore a contatto con la superficie del pezzo in oggetto, viene applicato un precarico iniziale $F_0 = 98 \text{ N}$ (= 10 Kgf);

- si azzerava l'indicatore di profondità;

- si applica un secondo carico F_1 pari a 980 N (=100 Kgf) nel caso della scala B, pari a 1470 N (=150 Kgf) nel caso della scala C;

- dopo 30 s il carico F_1 viene tolto, lasciando il carico F_0 applicato sul penetratore, che resta a contatto del pezzo in esame, immerso in esso per un certo tratto "e";

- si legge sull'apposito quadrante l'accrescimento rimanente della profondità dell'impronta "e" sotto il carico iniziale F_0 dopo l'eliminazione del carico F_1 (l'unità di misura adottata per "e" è 0.002 mm);

- la durezza Rockwell (HRB oppure HRC) è data dalla differenza fra 100 ed il valore dell'accrescimento rimanente "e" della profondità dell'impronta; molto spesso la macchina di prova è fornita di un quadrante che fornisce direttamente il valore desiderato;

Si deve ricordare che i valori di HRB e di HRC hanno l'inconveniente di essere dei valori di durezza convenzionali.

Durezza Brinell Acciai per molle (allo stato di ricottura di lavorabilità)	
C45	200
C60	230
C70	250
C75	265
C90	270
50Si7	250

50CrV4	250
Durezza Brinell Leghe di Rame	
P-CuAl5	80-115
P-CuAl8	90-120
G-CuZn40	70
G-CuZn36Si1Pb1	110

Durezza Brinell Ghise malleabili	
GMB35	125-200
GMB45	150-210
GMB55	190-240
GMB65	210-250
GMN35	110-150
GMN45	250-210
GMN55	190-240
GMN65	210-250

Durezza acciai legati inossidabili		
Acciaio	HB	HRB
X12Cr13 (Ricotto)	220	97
X6CrAl13 (Ricrist.)	192	90
X2CrNiMo17 12 (temp.aust.)	202	94

Durezza acciaio temprato, con raffreddamento in olio, in aria forzata , in aria tranquilla	
Raffreddamento	HB
Olio	390
Aria forzata	290
Aria tranquilla	250

Durezze ottenibili	
Cementazione	700 HV
Nitrurazione	1200 HV
Berilliatura	2000HV

3. Principi di meccanica della frattura

Le strutture sono normalmente progettate in modo che le sollecitazioni esterne non superino in alcun punto il limite di elasticità del metallo. Una specifica di progetto di questo tipo mette la struttura al riparo da una rottura classica di tipo duttile. Tuttavia altre

modalità di rottura sono spesso osservate (fragile oppure semi-fragile). Questo evento può avere luogo in circostanze diverse da quelle usuali, quali, ad esempio:

- basse temperature;
- elevate velocità di applicazione del carico;
- difetti preesistenti oppure generatesi durante il servizio.

Le prove classiche di rottura fragile (ad esempio la prova di resilienza) non permettono di definire una grandezza suscettibile di essere utilizzata come parametro di progetto quantitativo. E' stato quindi necessario caratterizzare quantitativamente la resistenza di un materiale alla propagazione improvvisa di un difetto, introducendo la nozione di tenacità alla rottura. Questo è l'obiettivo principale della meccanica della rottura.

Le rotture improvvise possono essere classificate in due categorie:

- Le rotture fragili propriamente dette, che riguardano i materiali che presentano una transizione duttile-fragile evidente (caso degli acciai dolci).

- Le rotture duttili a bassissima deformazione plastica, che riguardano i materiali ad elevatissima resistenza per i quali non esiste una dipendenza evidente fra la resilienza e la temperatura. In questo caso i fattori essenziali sono le inclusioni ed i difetti.

Lo stato generale della propagazione di una fessura all'interno di un metallo, rispetto allo stato di sollecitazioni esterno, può essere sempre riportato alla sovrapposizione di tre modi di rottura principali (figura 8).

Una superficie di rottura piana, sollecitato secondo la direzione ortogonale alla direzione di propagazione della fessura, corrisponde al modo I, quello sicuramente più estesamente analizzato, in quanto quello certamente più frequente. Nel seguito verrà unicamente considerato questo modo di sollecitazione.

3.1. Stato di sollecitazione in prossimità dell'apice di una fessura.

Si consideri una placca infinita di un materiale perfettamente elastico nella quale sia presente una fessura passante di lunghezza $2a$ e di spessore trascurabile, ovvero con un raggio di fondo intaglio $r = 0$.

Lo sforzo normale σ_y , in prossimità dell'apice della cricca, nel piano della fessura stessa, è pari a:

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad r \gg \rho$$

ove K_I è il fattore di intensità degli sforzi (modo I) che dipende esclusivamente dalla geometria della cricca e dalla distribuzione delle sollecitazioni nel corpo considerato. Considerando una geometria qualsiasi, si ottiene che:

$$K_I = \alpha \sigma \sqrt{\pi a}$$

ove α è un fattore che dipende dalla geometria e dalla distribuzione delle sollecitazioni.

L'unità di misura del K_I è il $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

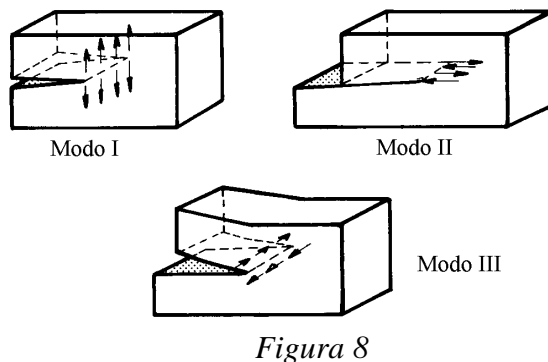


Figura 8

3.2. Criteri di propagazione improvvisa di una cricca.

Si possono considerare due criteri di propagazione di una cricca:

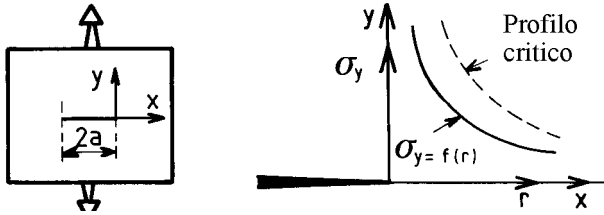


Figura 9

distribuzione delle sollecitazioni caratterizzato da un valore critico del fattore di intensificazione degli sforzi K_{IC} , che caratterizza la resistenza del metallo alla propagazione delle cricche esistenti (figura 9).

- *Il criterio dell'energia.* Si ha l'avanzamento spontaneo della cricca, nel caso in cui tale avanzamento coincida con una diminuzione dell'energia libera del sistema, ovvero nel caso in cui la variazione dell'energia elastica sia superiore alla variazione dell'energia superficiale. Se si considera una fessura ellittica in una placca di grandi dimensioni in materiale puramente elastico, si ha la propagazione della fessura nel caso in cui :

$$\sigma = \sigma_r = \sqrt{\frac{2 E \gamma_s}{\pi a}}$$

ove E è il modulo di Young e $2\gamma_s$ corrisponde all'energia necessaria per far aumentare la superficie della fessura di una quantità unitaria. Tale energia critica può essere designata con G_{IC} . Quindi:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{E G_{IC}}{\pi a}}$$

- *Equivalenza dei due criteri.* Le due grandezze precedentemente introdotte sono legate fra di loro secondo delle relazioni che dipendono dallo spessore della struttura:

- Strutture spesse (stato di deformazione piana):

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{E G_{IC}}{1 - \nu^2}}$$

ove ν è il modulo di Poisson.

- Strutture sottili (stato di sforzo piano):

$$K_{IC} = \sqrt{E G_{IC}}$$

4. Determinazione sperimentale di K_{IC} .

La conoscenza del K_{IC} permette di determinare un valore critico a_c della dimensione massima tollerabile di un difetto, per uno stato di sollecitazione determinato, oppure il valore critico della sollecitazione applicata σ_c per una determinata dimensione massima dei difetti presenti.

La metodologia per effettuare la prova per determinare il K_{IC} è mostrata nella normativa ASTM E399, ed è basata su delle prove di trazione o di flessione su tre punti effettuate su provette intagliata e precriccate a fatica. Durante queste prove di trazione o di flessione si registra la curva carico-apertura dell'apice dell'intaglio (Load-COD, ove

per COD si intende Crack Opening Displacement) e si determina il carico che corrisponde ad una propagazione della cricca del 2%.

Il valore del K_{IC} è calcolato a partire da questo carico grazie a delle relazioni che sono state ottenute mediante l'analisi degli sforzi elastici effettuate sulle provette. La validità dei risultati dipende dal reale raggio all'apice della cricca e dalle dimensioni del provino. Le condizioni che devono essere prese in considerazione affinché il risultato sia valido sono:

- Lo sforzo nominale deve essere inferiore al limite elastico.
- La zona plastica all'apice della cricca deve essere trascurabile rispetto alle dimensioni del provino, in modo che il comportamento sia il più possibile elastico.
- Le dimensioni del provino devono essere sufficienti da assicurare per la prova delle piene condizioni di deformazione piana.

Affinché queste condizioni siano rispettate, sia la lunghezza iniziale della cricca "a" che lo spessore del provino "B" devono essere superiori al seguente limite inferiore [mm]:

$$a, B \geq 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{R_e} \right)^2$$

Il tipo di provino normalmente più utilizzato è quello compatto (tipo CT, Compact Type, figura 10).

Le condizioni per il precriccaggio a fatica hanno una notevole influenza sul valore di K_{IC} ottenuto. Questo è il motivo per cui sono imposte le seguenti condizioni:

- Il precriccaggio deve essere effettuato sul metallo che ha già subito il trattamento termico finale.

- La lunghezza della cricca deve essere superiore a 1.3 mm.

- Per l'ultima parte dell'avanzamento a fatica (2.5%) il rapporto $K_{f \max}/E$ deve essere¹ inferiore a $0.00032 \text{ m}^{1/2}$ ed, inoltre, $K_{f \max}$ non deve essere superiore al 60% del valore di K_Q determinato durante la prova di trazione (è il valore di K corrispondente all'avanzamento della cricca del 2% e, se le sopra elencate condizioni sono tutte rispettate, corrisponde con il K_{IC}).

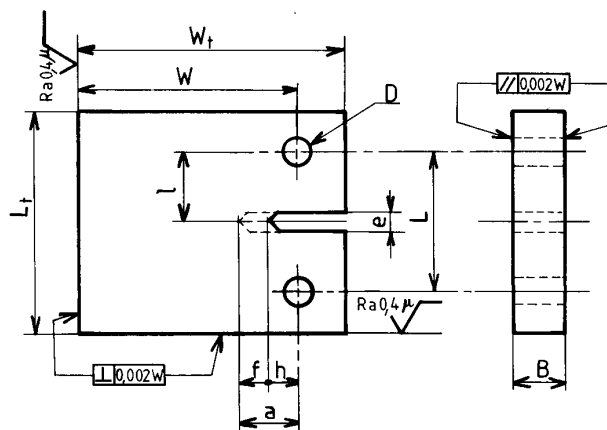


Figura 10

¹ $K_{f \max}$ è il valore massimo di K applicato durante il precriccaggio a fatica.

Diversi sono i tipi di curve carico-COD che possono essere ottenute (figura 11). Il valore critico del carico F_Q è ottenuto nel modo seguente. Si traccia a partire dall'origine degli assi la curva secante OF_5 , la cui pendenza è inferiore alla tangente alla curva nell'origine del 5%. Nel caso di curva di tipo 1, la variazione del carico durante la parte

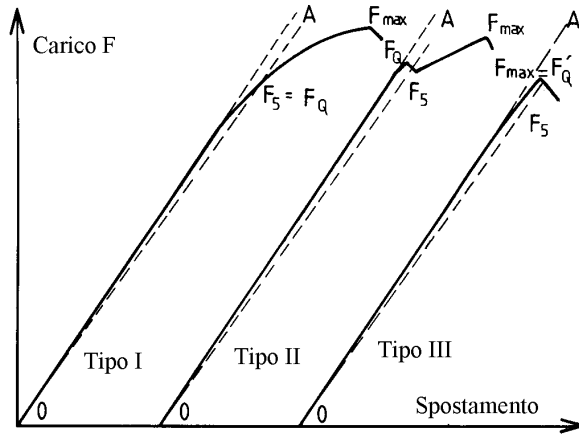


Figura 11

di prova antecedente a F_5 è tale che esso resta sempre inferiore ad F_5 . In tale caso $F_Q = F_5$. Nel caso di curva di tipo 2 oppure 3, nelle quali è evidente che il carico in qualche parte della curva antecedente a F_5 risulta maggiore di tale valore, si ha che F_Q è pari al carico massimo raggiunto durante la parte di prova precedente F_5 stesso.

Determinato F_Q , il valore di K_Q per il provino compatto CT è ottenuto utilizzando la seguente relazione:

$$K_Q = \frac{F_Q}{10\sqrt{10} B W^{0.5}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

ove B è lo spessore del provino [mm], F_Q è espresso in N, W è la lunghezza del provino misurata a partire dal punto di applicazione del carico [mm]. Se si pone $a/W = X$, il fattore di forma per il provino CT può scriversi:

$$f(X) = \frac{2+X}{(1-X)^{3/2}} [0.886 + 4.6 X - 13.32 X^2 + 14.72 X^3 - 5.6 X^4]$$

Nel caso in cui le condizioni sopra illustrate sono rispettate, $K_Q = K_{IC}$, ovvero K_Q risulta l'espressione numerica del valore critico del fattore di intensificazione degli sforzi in deformazione piana.

5. Prove di fatica.

Nel caso che un metallo sia sottoposto a dei cicli di sollecitazione ripetuti nel tempo, esso subisce delle modificazioni microstrutturali con un complessivo danneggiamento per fatica. Questo danneggiamento non si evidenzia con alcuna modificazione macroscopica e la rottura può avvenire in corrispondenza di carichi modesti, anche decisamente inferiori al limite di elasticità.

5.1 Diagrammi di Wöhler.

Le prove di fatica più semplici consistono nell'imporre ad una serie di provette di forma opportuna degli sforzi periodici, con forma d'onda sinusoidale, sia mediante carico assiale, sia mediante flessione rotativa (figura 12). Ogni ciclo è caratterizzato da un valore massimale della sollecitazione σ_{max} e da un rapporto di carico $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$. Per ogni livello di σ_{max} analizzato sia la frequenza che il rapporto di carico vengono mantenuti costanti, e si determina così il numero di cicli necessario a portare a rottura il provino (N). I risultati ottenuti presentano una dispersione che può essere più o meno elevata.

Il diagramma di Wöhler è una visualizzazione della resistenza alla fatica del materiale per una determinata modalità di sollecitazione. Esso rappresenta la relazione sperimentale fra σ_{max} ed N. La curva di Wöhler corrisponde ad un valore intermedio di N per il quale la probabilità di rottura, oppure di sopravvivenza, è 0.5 (figura 13).

Si possono distinguere tre zone diverse:

- *Zona della fatica plastica oligociclica.* Essa corrisponde a delle sollecitazioni comprese fra R_e ed R_m : ogni ciclo comporta una deformazione plastica macroscopica $\Delta\epsilon_p$ che comporta un indurimento per incrudimento. Per un numero di cicli compreso fra 10^4 e 10^5 è valida la relazione di Coffin:

$$N^n \Delta\epsilon_p = \text{cost}$$

$$\text{con } n \approx 0.5$$

- *Zona di vita a fatica limitata.* Questa zona corrisponde a delle sollecitazioni inferiori al limite elastico e si estende all'incirca da 10^5 a 10^7 cicli. Questo è il dominio classico della fatica. L'espressione più semplice che può essere considerata come valida in questo intervallo è quella di Weibull:

$$N (\sigma - \sigma_D)^n = \text{cost}$$

ove n è compreso fra 1 e 2 e σ_D è il limite di fatica.

- *Zona di vita a fatica illimitata.* Nel caso di sollecitazioni massime inferiori ad un valore limite denominato limite di fatica σ_D la durata della vita a fatica è superiore a quella prevista per le prove (da 10^7 a 10^9). Il limite di fatica è decisamente influenzato dalla modalità di sollecitazione, e di ha che il limite di fatica in flessione rotante è

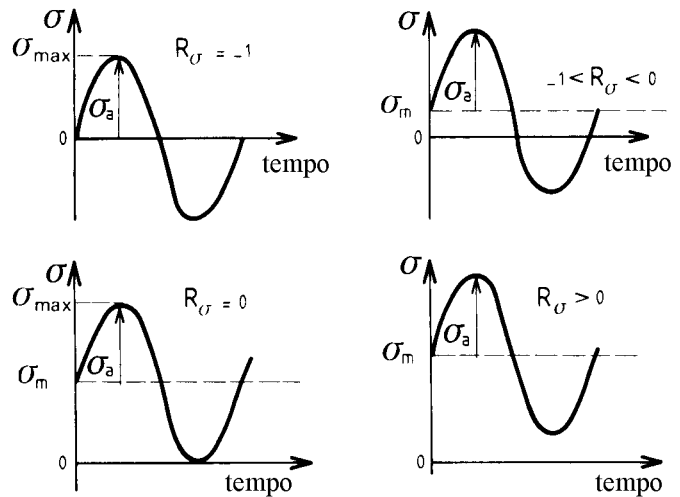


Figura 12

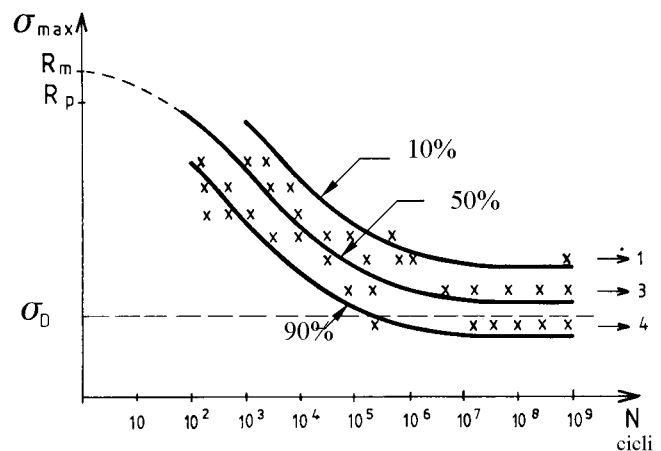


Figura 13

superiore a quello della tensione-compressione, che è superiore a quello della torsione. Questi oscillano fra il 20 ed il 60% del valore del carico massimo unitario.

5.2 . Meccanica della frattura e fenomeni di fatica.

La propagazione di una cricca di fatica procede secondo tre stadi successivi:

- stadio I : innesco della cricca;
- stadio II: stadio della propagazione lenta;
- stadio III: fase della propagazione rapida, che evolve poi nella rottura.

La meccanica della frattura classica può essere applicata solo per lo stadio II e III, cioè nel caso in cui il difetto suscettibile di propagarsi è già presente. L'applicazione dei principi della meccanica della frattura permette di valutare correttamente la vita residua del pezzo, sotto determinate condizioni di sollecitazione.

L'idea di base (normativa ASTM E647) è quella di calcolare il numero di cicli necessario affinché la cricca iniziale, di dimensioni a_i , si propaghi fino ad una dimensione critica a_c (figura 14). Per applicare questo metodo devono essere noti i valori sia il valore di K_{IC} che la legge di propagazione della cricca.

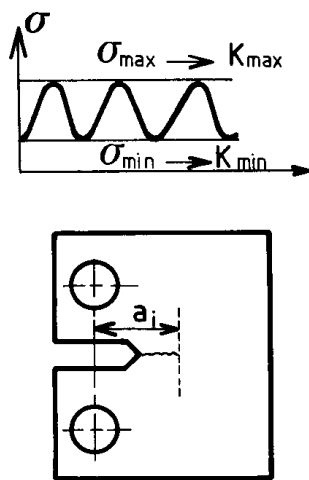


Figura 14

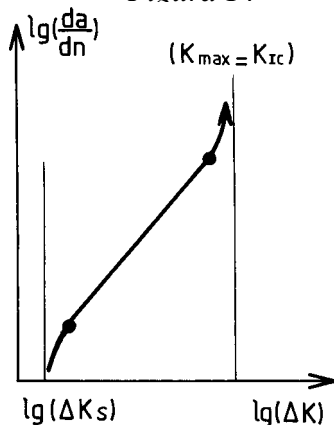


Figura 15

I risultati sperimentali mostrano che la velocità di propagazione della cricca, che per una frequenza di applicazione del carico f costante è data da da/dN , è funzione della variazione del fattore di intensità degli sforzi $\Delta K = K_{max} - K_{min}$. Questa relazione è indipendente dalla geometria del provino adottato. La legge di propagazione è una proprietà intrinseca del materiale.

Se si considera un diagramma bilogarithmico $\log(da/dN) - \log(\Delta K)$ si possono identificare tre diverse zone di propagazione (figura 15):

- Zona I (soglia): in questa zona si ha un valore asintotico del ΔK , denominato ΔK_{th} ($th = \text{threshold}$). Per condizioni di sollecitazione per le quali il ΔK che si genera all'apice della cricca è inferiore al valore di soglia, non si osserva alcuna propagazione della cricca di fatica.

- Zona II (zona di propagazione lineare, o zona di Paris): in questa zona si ha una legge di propagazione che, nel diagramma bilogarithmico, è descritta con ottima approssimazione da una legge di tipo lineare (legge di Paris-Erdogan)

$$\log(da/dN) = \log C + m \log(\Delta K)$$

ovvero

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^m$$

ove C ed m sono dei parametri ottenuti mediante interpolazione dei risultati ottenuti in questo stadio di propagazione e dipendono, in modo non evidente, dal materiale.

- Zona III (rottura di schianto),: in questa zona la velocità di avanzamento aumenta secondo un rateo più elevato di quello prevedibile estrapolando la relazione di Paris, e la cricca avanza molto velocemente, evolvendo a rottura di schianto in pochi cicli.

Oltre alla legge di Paris-Erdogan, valida solo per lo stadio II di propagazione della cricca di fatica, esistono numerose altre relazioni che permettono di interpolare i risultati in due oppure anche in tutti e tre gli stadi di propagazione.

5.3. Fattori influenzanti la resistenza a fatica.

I fattori che influenzano la resistenza alla propagazione della cricca di fatica sono diversi, in funzione dello stadio che si considera.

Per ciò che riguarda l'innescò della cricca, sono parametri fondamentali la natura della lega e lo stato microstrutturale, gli errori di progettazione (ad esempio, nel caso in cui il pezzo abbia improvvise diminuzioni di sezione), lo stato della superficie (una superficie non a specchio presenta un limite di fatica inferiore; inoltre, nel caso di trattamenti superficiali, la presenza di uno stato di sollecitazioni residue superficiali di compressione aumenta il limite di fatica). Le inclusioni, in modo particolare quelle situate in prossimità della superficie del pezzo sono dei siti di innescò preferenziali.

Per ciò che riguarda lo stadio della propagazione, i fattori principali sono la natura della lega ed il suo stato microstrutturale, la temperatura, la frequenza delle sollecitazioni.

Evidentemente, per ognuno degli stadi sopra considerati, l'aggressività o meno dell'ambiente può notevolmente influenzare la resistenza alla propagazione della cricca, in ognuno degli stadi sopra ricordati.

6. Prova di resilienza.

Le prove di trazione permettono di caratterizzare solo in parte il comportamento meccanico di un acciaio, dato che in alcuni casi le rotture possono avvenire per carichi inferiori al limite elastico. Ciò avviene in condizioni particolari, in corrispondenza delle quali il metallo mostra un comportamento fragile. I fattori principali sono:

- La triassialità degli sforzi.
- L'abbassamento della temperatura.
- L'aumento della velocità di deformazione.
- L'aumento delle dimensioni del pezzo.

Uno dei metodi più classici per caratterizzare la fragilizzazione di un metallo sotto l'azione di una sollecitazione dinamica è la prova di resilienza effettuata su provino intagliato.

La prova consiste nel rompere con un colpo di pendolo un provino intagliato. Tale provino viene colpito al centro, dopo essere stato opportunamente posizionato su due appoggi. Dal risultato della prova si ottiene l'energia W assorbita durante il colpo del maglio. La resilienza è pari all'energia assorbita per unità di superficie (espressa in J/cm^2).

La macchina di prova è costituita da un martello oscillante in un piano verticale, sul quale è montato un coltello. Una parte dell'energia cinetica che possiede il martello durante la sua caduta da una altezza predeterminata viene assorbita dal provino.

Il martello (di peso P) viene posizionato in modo da far sì che esso possieda una energia pari a 300 J. Il martello viene quindi liberato e, nel punto più basso della sua caduta, colpisce il provino. Tale provino intagliato viene posizionato in modo da far sì che il martello lo colpisca nella parte centrale, sulla faccia opposta rispetto all'intaglio.

Si misura l'energia assorbita nell'urto misurando la differenza fra l'altezza da cui è caduto (h_0) il martello e quella a cui è rimontato dopo l'urto (h_1). L'energia assorbita è pari a

$$W = P(h_0 - h_1)$$

Sono utilizzati diversi tipi di provini con intaglio a U oppure a V. I simboli che vengono utilizzati sono KU (oppure KV) per l'energia assorbita per la rottura (J) e KCU (oppure KCV) per la resilienza (J/cm^2). L'ultima lettera è U oppure V in funzione del tipo di intaglio utilizzato. Evidentemente l'intaglio a V è certamente più critico.

La misura della resilienza in funzione della temperatura del provino permette di tracciare una curva che permette di evidenziare l'eventuale esistenza di una zona di transizione duttile - fragile e di determinarne la posizione. Questa transizione è raramente brusca e si debbono scegliere delle temperature di transizione arbitrarie (la temperatura di transizione ad una determinata energia, ad esempio $35 J/cm^2$; la temperatura di transizione al 50% di frattura cristallina, ovvero fragile).

L'influenza della triassialità viene evidenziata utilizzando differenti tipi di intaglio. Nel caso in cui la triassialità sia molto elevata, (Charpy V) la temperatura di transizione è più elevata, ovvero la prova viene svolta in condizioni più critiche.

L'esistenza di una zona di transizione dipende da diversi parametri:

- i metalli CCC generalmente presentano questa transizione;
- i metalli CFC generalmente non la presentano.

Anche l'affinamento del grano ha una sua influenza. Più la grana è piccola, più la temperatura di transizione è bassa. L'affinamento del grano comporta quindi un aumento del limite elastico e della resilienza del metallo.

6.1. Meccanismi di frattura.

Lo scopo della frattografia è quello di determinare su scala macroscopica (macrofrattografia) e microscopica (microfrattografia) le cause ed i meccanismi di una rottura. Infatti ogni tipo di rottura è caratterizzata da una particolare morfologia e questo permette l'analisi, anche quantitativa, della superficie di frattura.

Si possono classificare diversi tipi di frattura:

- Fratture di tipo rapido (duttile, fragili, semi-fragili).
- Fratture di tipo progressivo (per sollecitazione ciclica meccanica o termica, per corrosione sotto sforzo oppure scorrimento viscoso, per sollecitazione complessa, come la fatica corrosione oppure la fatica scorrimento viscoso).

Morfologicamente le fratture possono essere transgranulari (ovvero propagarsi preferenzialmente all'interno dei grani) oppure intergranulari (cioè propagarsi lungo il bordo dei grani).

Si deve ricordare che un metallo tende ad avere un comportamento duttile oppure fragile in funzione delle condizioni imposte.

La frattura fragile è caratterizzata dalla assenza di una deformazione plastica macroscopica e, quindi, la sua propagazione è molto rapida, con un assorbimento di energia molto basso.

Si può avere:

- Frattura transgranulare (per clivaggio), in cui la frattura avviene lungo piani cristallografici ben precisi, detti piani di clivaggio². L'interazione della frattura con dei difetti strutturali comporta la formazione di microrilievi molto caratteristici, denominati

²{100} per i reticoli CCC e {001} per gli EC.

fiumi. Tali microrilievi convergono nella direzione di propagazione della frattura. Qualora oltrepassino un bordo grano, si ha la loro moltiplicazione, nel caso la disorientazione fra i due grani è bassa, oppure un nuovo innesco nel grano vicino se la disorientazione è più elevata. Per tale motivo la propagazione è più difficile in un materiale con una grana cristallina piccola.

- Frattura intergranulare, in cui si ha una decoesione intergranulare che ha per origine una fragilità dovuta, ad esempio, ad una seconda fase precipitata ai bordi grano, oppure alla segregazione di un elemento chimico.

La frattura duttile sembra essere legata essenzialmente alla presenza di inclusioni oppure di precipitati. In questo tipo di rottura si ha generalmente una deformazione plastica macroscopica notevole, con un assorbimento elevato di energia.

Si ha la deformazione plastica intorno alle inclusioni, la formazione di microcavità, l'allungamento di queste microcavità nella direzione di sollecitazione e la coalescenza di queste microcavità. Tale sequenza evolve fino alla rottura finale del pezzo.

I microrilievi che vengono in tale modo generati sono denominati cupole.

La presenza di precipitati ai bordi grano può ugualmente comportare un meccanismo di frattura implicante una morfologia intergranulare duttile con micro-cupole.

Fra le fratture di tipo progressivo considereremo il caso forse più frequente, ovvero quello della frattura per fatica. I tipi di frattura che possono essere osservati corrispondono ai tre stadi di innesco, propagazione lenta e propagazione finale con rottura di schianto.

Macroscopicamente ai tre stadi sopra ricordati corrispondono tre zone sulla superficie di frattura, di cui due sono chiaramente identificabili:

- una zona liscia, più lucente, con granulometria molto fine in cui sia ha avuto la propagazione per fatica;

- una zona duttile, fragile oppure semifragile in cui si ha avuto la rottura di schianto.

Avolte è anche identificabile la zona di innesco (ad esempio, se ciò è avvenuto in corrispondenza di una inclusione non metallica macroscopica, questa zona apparirà all'interno della zona più lucente come una zona più opaca).

Molte rotture in esercizio presentano delle linee di arresto che evidenziano gli arresti o le variazioni di regime durante l'esercizio del pezzo.

Microscopicamente le rotture per fatica sono transcristalline e le superfici sono spesso marcate da microrilievi denominate linee di fatica (o striature), che non vanno confuse con le linee di arresto.

Le striature sono una conferma di una rottura per fatica, ma la loro assenza non significa che la rottura non è avvenuta per fatica. Esse sono più evidenti nelle leghe CFC (leghe di alluminio, acciai austenitici), e molto meno evidenti nelle leghe CCC (ovvero moltissimi acciai).

7. Prove di scorrimento viscoso (creep).

Per temperature superiori a $0.4-0.5 T_0$ (ove per T_0 si intende la temperatura omologa, definita come il rapporto $T[K] / T_f[K]$), un metallo, sottoposto ad una sollecitazione anche inferiore al valore del limite elastico, presenta una deformazione plastica che evolve nel tempo fino ad arrivare anche alla rottura del pezzo. Questo tipo di danneggiamento è denominato scorrimento viscoso.

Il metodo di prova applicato permette di determinare l'allungamento per scorrimento viscoso in funzione del tempo per una determinata temperatura sottoposta ad un carico di trazione. La durata di queste prove può superare le 10000 ore. I provini utilizzati sono simili a quelli di trazione.

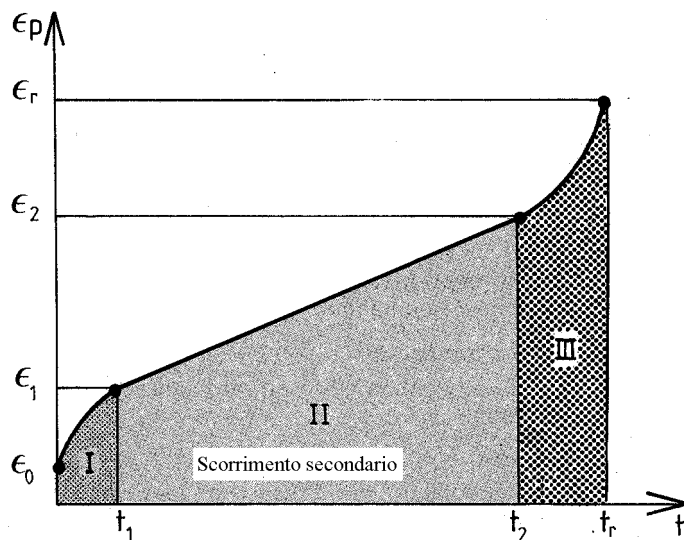


Figura 16

Per temperature "elevate" ($T_0 > 0.5$) la curva di scorrimento $\epsilon_p - t$ presenta tre zone caratteristiche:

- Stadio 1 (scorrimento primario, $\epsilon_0 < \epsilon_p < \epsilon_1$), in cui la velocità di deformazione diminuisce. Questa regione è spesso descritta da una funzione del tipo

$$\epsilon_p t^{-\frac{1}{3}} = \text{cost}$$

Il valore ϵ_1 è indipendente da T e da σ .

- Stadio 2 (scorrimento secondario, $\epsilon_1 < \epsilon_p < \epsilon_2$), in cui la velocità di deformazione è costante, e minima. Questa regione è descritta da

$$\epsilon_p - \epsilon_1 = \left(\dot{\epsilon}_p \right)_M t$$

Questo stadio intermedio rappresenta generalmente la maggior parte della vita della struttura. Per un determinato metallo si può utilizzare una relazione empirica semplice fra

la velocità di deformazione minima $\left(\dot{\epsilon}_p \right)_M$ e la vita a rottura t_r :

$$\left(\dot{\epsilon}_p \right)_M t_r = \text{cost}$$

- Stadio 3 (scorrimento terziario, $\epsilon_2 < \epsilon_p < \epsilon_r$), in cui la velocità di deformazione ricomincia a crescere fino alla rottura del metallo in corrispondenza di una deformazione ϵ_r .

Il comportamento di un metallo sottoposto a condizioni in cui lo scorrimento viscoso diventa un fenomeno importante è influenzato essenzialmente da due meccanismi: il consolidamento e la restaurazione.

La deformazione plastica comporta la moltiplicazione e l'interazione delle dislocazioni che comporta il consolidamento del metallo. La velocità di consolidamento può essere espressa sotto forma:

Le modalità di deformazione sono differenti in funzione della temperatura.

Per temperature "basse" ($T_0 < 0.5$) lo scorrimento viscoso è anche denominato logaritmico, dato che la deformazione plastica è una funzione logaritmica del tempo. La velocità di deformazione plastica $\dot{\epsilon}_p$ tende verso un valore molto basso, praticamente trascurabile, al di sotto della quale lo scorrimento viscoso non ha praticamente luogo.

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_c = k \frac{E}{\sigma} \dot{\varepsilon}_p$$

in cui il modulo di Young E dipende dalla temperatura.

L'elevata temperatura comporta una riorganizzazione delle dislocazioni che comporta la restaurazione del metallo. La velocità di restaurazione può essere espressa con la seguente relazione:

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_r = k' D \left(\frac{\sigma}{E}\right)^m$$

in cui D è il coefficiente di autodiffusione.

Nel caso dello stadio 2 dello scorrimento viscoso per $T_O > 0.5$ (scorrimento secondario) i due fenomeni si equilibrano. Quindi:

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_c = \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_r$$

Da questa relazione, applicando la legge di Arrhenius, imponendo che

$$n = m + 1$$

si ottiene che:

$$\ln\left(\dot{\varepsilon}_p\right)_M = \ln\left(\frac{K}{E^n}\right) + n \ln(\sigma) - \frac{\Delta H_D}{RT}$$

Lo scorrimento viscoso è quindi un processo termicamente attivato, favorito dalla applicazione di una sollecitazione.

Utilizzando l'espressione precedente, e la relazione

$$\left(\dot{\varepsilon}_p\right)_M t_r = \text{cost}$$

si può mostrare che il parametro di equivalenza :

$$P = \left(\frac{1}{T} - \frac{2.3 R}{\Delta H_D} \ln t_r\right)^{-1}$$

è costante per un rapporto σ/E costante.

Una lega può quindi essere caratterizzata da una curva di scorrimento che lega la sollecitazione a rottura al parametro di equivalenza.

Tutti gli ostacoli alla restaurazione favoriscono la tenuta allo scorrimento viscoso:

- struttura cristallina compatta (EC oppure CFC);
- presenza di precipitati stabili termicamente;
- dato che la rottura avviene essenzialmente per decoesione intergranulare, la presenza dei bordi grano è negativa; da questa considerazione ha origine lo sviluppo di metalli a solidificazione orientata o monocristallini.

Capitolo 6

Diagrammi di equilibrio

I metalli sono raramente utilizzati allo stato puro, ma piuttosto sotto forma di leghe. Lo stato di equilibrio termodinamico delle leghe metalliche si studia mediante i diagrammi di fase. Questi diagrammi sono importanti in quanto fanno riferimento ad uno stato di riferimento definito, e perché rappresentano lo stato verso il quale il sistema tende ad evolvere.

Le leghe metalliche sono dei sistemi mono o polifasici aventi delle proprietà generali simili a quelle dei metalli puri. Esse comprendono 2, 3, ..., n elementi (metallici o non). Essi possono essere studiati alla stregua di sistemi fisici la cui varianza è data dalla relazione di GIBBS:

$$v = n + 1 - \varphi$$

φ = numero delle fasi

In effetti, i fattori di equilibrio sono la composizione chimica delle fasi presenti e la temperatura. La pressione, che ha poca influenza, è supposta costante e pari ad una atmosfera.

Ci interesseremo quasi unicamente delle leghe binarie per le quali $n=2$ e quindi

$$v = 3 - \varphi$$

La composizione chimica globale è data dal tenore di ogni elemento. Essa si esprime in massa % oppure in atomi % di ciascuno degli elementi. Essa sarà rappresentata sull'asse delle ascisse dei diagrammi di fase.

La temperatura sarà rappresentata sull'asse delle ordinate dei diagrammi di fase. Considerando costante la composizione chimica globale X di una lega A - B, essa sarà rappresentata da una verticale nel piano T, X e caratterizzerà la lega studiata.

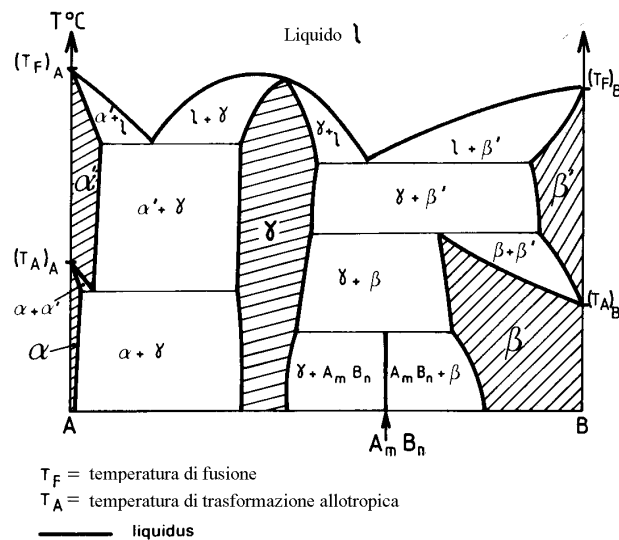


Figura 1

1. Diagramma schematico

Al fine di dare una prima idea dell'aspetto di un diagramma di fase, schematizziamo il caso fittizio di una lega binaria A - B mettendo in evidenza i domini mono, bi e trifase in accordo con la varianza $v = 3 - \varphi$ (figura 1).

In tale diagramma fittizio, gli elementi A e B presentano ognuno due forme cristalline denominate A_α e $A_{\alpha'}$, da una parte, e B_β e $B_{\beta'}$, dall'altra. Il diagramma presenta 7 fasi differenti:

- fase liquida l ;
- α : soluzione solida primaria di B in A_α ;

- α' : soluzione solida primaria di B in $A_{\alpha'}$;
- β : soluzione solida primaria di A in B_{β} ;
- β' : soluzione solida primaria di A in $B_{\beta'}$;
- γ : soluzione solida intermediaria ;
- A_mB_n : composto intermetallico.

I domini monofasici, ai quali si deve aggiungere la verticale del composto A_mB_n sono tratteggiati. Tutti gli altri domini sono bifasici, a parte le linee orizzontali sulle quali sono in equilibrio tre fasi.

La curva al di sopra della quale non è presente altro che liquido è denominata **liquidus**.

La curva al di sotto della quale non è presente altro che solido è denominata **solidus**.

2. Regole di interpretazione e di lettura dei diagrammi di fase.

Domini monofasici (n = 2)

T ed X possono variare nei limiti del dominio senza mutare la natura della fase. I domini di esistenza (i loro limiti in particolare) sono determinati mediante diversi metodi : analisi termica, diffrazione X, dilatomia, micrografia, etc.

Domini bifasici (n = 1)

Ad una temperatura T le composizioni delle due fasi in equilibrio sono perfettamente determinate. Due regole semplici permettono di precisare il problema (figura 2):

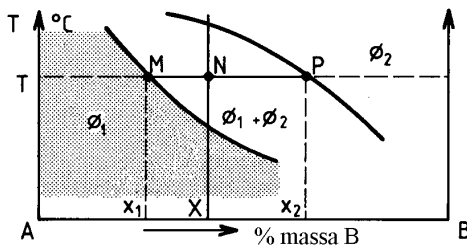


Figura 2

- **regola dell'orizzontale:** ad una temperatura T tutte le leghe di composizione X (% massa di B) tali che $x_1 < X < x_2$ sono costituite da due fasi ϕ_1 e ϕ_2 :

- ϕ_1 di tenore x_1 in B e $(100 - x_1)$ in A
- ϕ_2 di tenore x_2 in B e $(100 - x_2)$ in A

in A

Le composizioni x_1 , x_2 corrispondono alle ascisse dei punti M e P intersezioni dell'orizzontale con i limiti del dominio bifase. La regola dell'orizzontale precisa quindi la natura e la composizione chimica delle fasi in equilibrio.

- **regola della leva (o dei segmenti inversi):** alla temperatura T, la lega particolare il cui tenore in massa di B è X (punto N) è caratterizzata da una determinata frazione in massa delle fasi ϕ_1 e ϕ_2 . Se m_1 , m_2 ed m sono le masse rispettivamente di ϕ_1 e ϕ_2 e della lega, si ha che:

$$m_1 + m_2 = m$$

$$m_1 \frac{x_1}{100} + m_2 \frac{x_2}{100} = m \frac{X}{100} \quad (\text{conservazione di B})$$

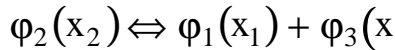
da cui :

$$\frac{m_1}{m} = \frac{x_2 - X}{x_2 - x_1} = \frac{PN}{PM}$$

$$\frac{m_2}{m} = \frac{NM}{PM}$$

Domini trifasici (n = 0)

Tre fasi di composizione determinata sono all'equilibrio ad una determinata temperatura (alcun grado di libertà). Si ha un equilibrio isotermico fra le tre fasi ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 :



Questa reazione isotermica evolve in un senso oppure nell'altro secondo che il sistema riceva oppure ceda del calore. Questa evoluzione avviene all'equilibrio a temperatura costante fino a che le tre fasi sono presenti.

Esistono tre reazioni isotermiche principali che possono essere incontrate nei diagrammi di fase (figura 3):

- Tutto il dominio trifasico è adiacente a tre domini bifasici distinti.
- Ogni volta che è implicata una fasa liquida, la denominazione termina con "ico".
- Ogni volta che la trasformazione avviene esclusivamente fra fasi solide, la denominazione termina con "oide"

2.1. Studio particolare di una reazione eutettica

Fra le varie reazioni che possono essere descritte nei diagrammi di fase, le trasformazioni eutettiche ed eutettoidiche sono particolarmente importanti, in quanto danno luogo a delle microstrutture con morfologia caratteristica, ed inoltre perchè presenti in numerosi diagrammi binari (Fe-C, Al-Si, Cu-Zn, Pb-Sn).

Tale diagramma può essere schematizzato per due elementi A e B come nella figura 4. Questo diagramma presenta tre domini monofasici:

- Il dominio liquido l ;
- Il dominio della soluzione solida primaria α di B in A;

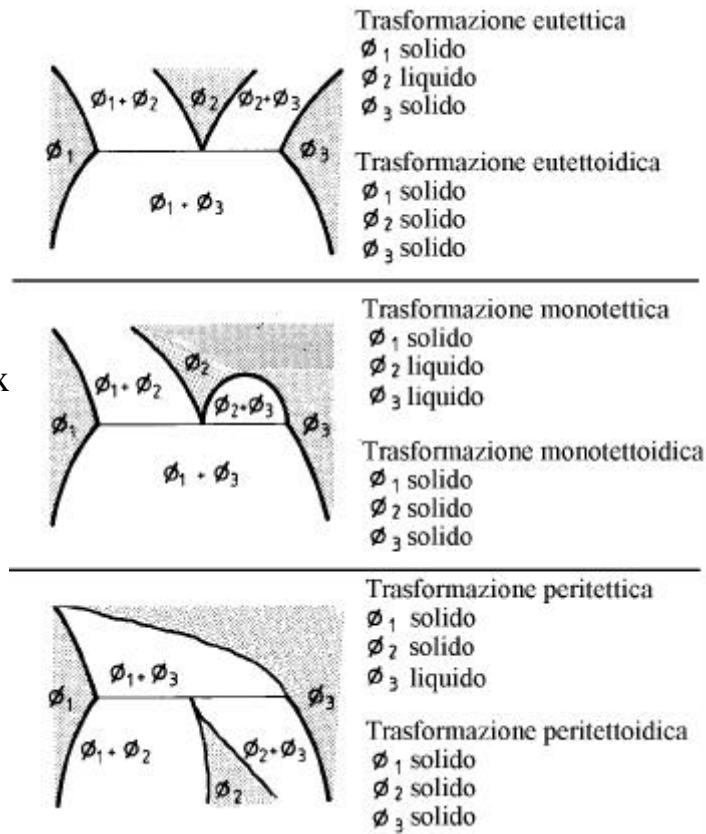


Figura 3

- Il dominio della soluzione solida primaria β di A in B.
 Alla temperatura T_e le leghe aventi una concentrazione X di B tale che $x(S_1) \leq X \leq x(S_2)$

sono trifasiche e sono costituite da **$\alpha(S_1)$, liquido (E), $\beta(S_2)$** . Si mette in evidenza l'equilibrio eutettico

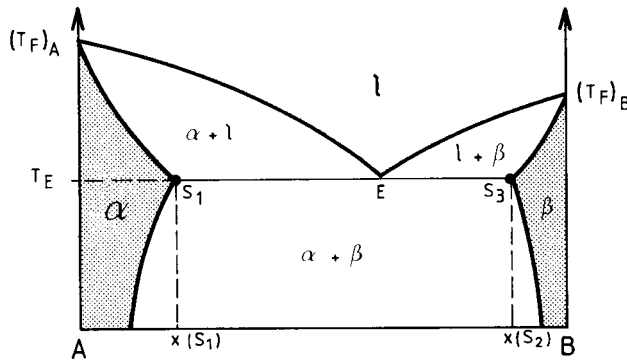
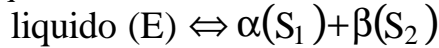


Figura 4

Vengono ora esposti alcuni dettagli delle trasformazioni subite dalla lega A-B

0 ≤ X ≤ x(S₁) (figura 5)

La verticale caratteristica di queste leghe non attraversa l'orizzontale eutettica. La descrizione del raffreddamento è la seguente:

$T > T_{c1}$: la lega è allo stato di composizione omogenea X.

$T = T_{c1}$: è l'inizio della solidificazione. I primi cristalli hanno una composizione chimica pari a $x(M_0)$.

$T_{c2} < T < T_{c1}$: la frazione del solido aumenta a detrimento della frazione del liquido. Per esempio alla temperatura T:

$$\frac{m(\alpha)}{m} = \frac{NP}{MP}$$

$$\frac{m(l)}{m} = \frac{MN}{MP}$$

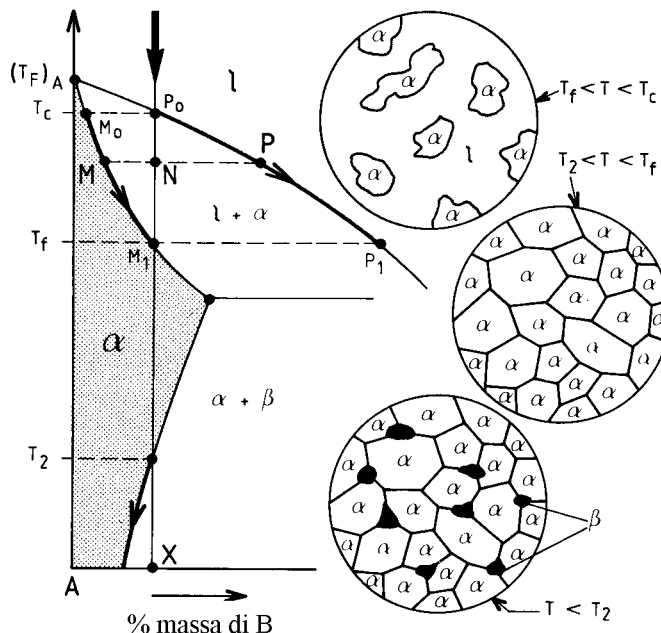


Figura 5

Simultaneamente la composizione chimica delle due fasi varia. La composizione della fase liquida segue il liquidus P_0PP_1 , mentre la soluzione solida a segue il solidus M_0MM_1 .

$T = T_{c2}$: La solidificazione termina. Le ultime gocce di liquido hanno la composizione $x(P_1)$. L'intervallo $T_{c1} - T_{c2}$ si

chiama intervallo di solidificazione.

$T_2 < T < T_{c2}$: La lega è allo stato di soluzione solida omogenea di composizione X.

$T = T_2$: X è uguale al limite di solubilità di B in A.

$T < T_E$ L'eccesso di B dà luogo ad una soluzione solida β (A in B). Si ha la formazione di cristalli di fase β in quantità corrispondente alla regola della leva applicata al dominio bifasico $\alpha + \beta$.

$$x(S_1) < X < x(S_3)$$

La verticale caratteristica attraversa l'orizzontale eutettica.

$$X = x(E) \text{ (figura 6)}$$

La composizione della lega è pari a quella del punto eutettico. Tale punto è quello che permette di ottenere il liquido alla temperatura più bassa di tutte le leghe A-B. La descrizione del raffreddamento è la seguente:

$T > T_E$: La lega è allo stato liquido di composizione omogenea X.

$T = T_E$: Si hanno due nuove fasi, $\alpha(S_1)$ e $\beta(S_2)$, per nucleazione a partire dal liquido, che non può più esistere al di sotto di T_E . Tale reazione è esotermica. Se estrae il calore, si ha una trasformazione progressiva del liquido eutettico, fino alla sua scomparsa totale: la lega è quindi formata dalle due fasi $\alpha(S_1)$ e $\beta(S_2)$, in proporzioni tali che

$$\frac{m(\alpha)}{m} = \frac{ES_3}{S_1S_3}$$

$$\frac{m(\beta)}{m} = \frac{S_1E}{S_1S_3}$$

$T < T_E$: La composizione e la quantità delle due fasi α e β della lega eutettica evolvono secondo le regole

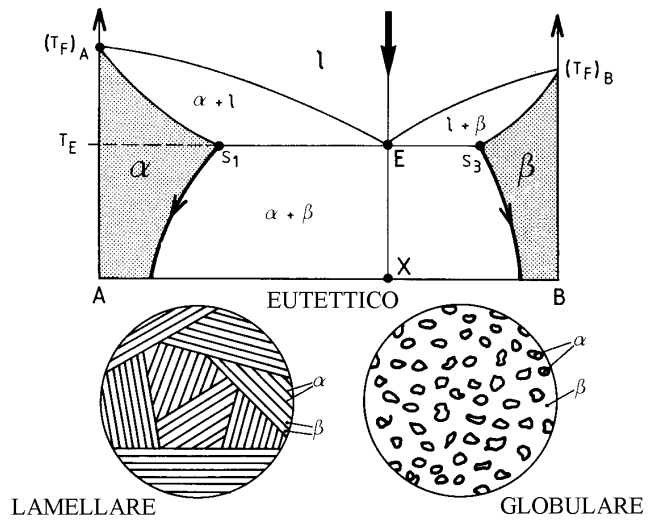


Figura 6

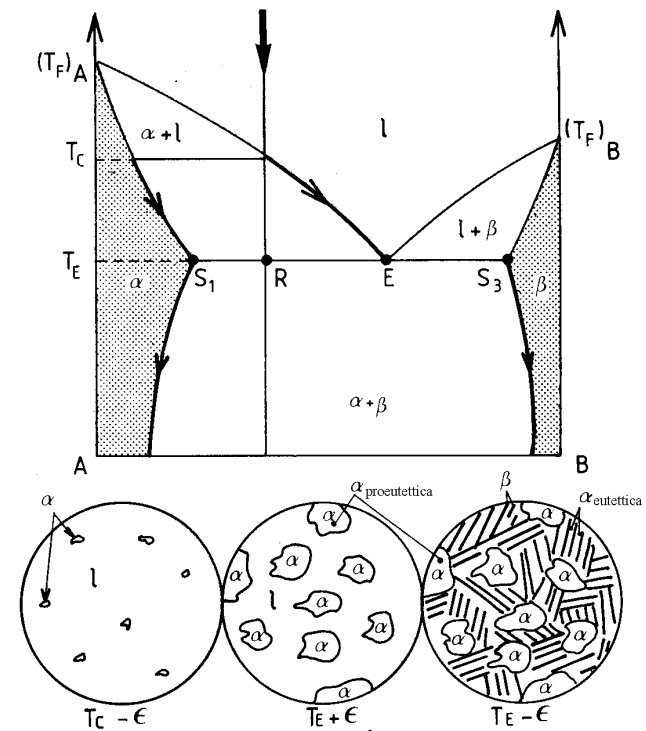


Figura 7

dell'orizzontale e della leva.¹

$x(S_1) < X < x(E)$ (figura 7)

Queste leghe sono chiamate ipoeutettiche. La descrizione del loro raffreddamento è la seguente:

$T = T_E + \varepsilon$: la lega è bifasica . E' costituita da cristalli di soluzione solida α di composizione chimica S_1 e da liquido eutettico. I grani di fase $\alpha(S_1)$ che si formano prima dell'eutettico sono chiamati proeutettici.

$T = T_E$: La soluzione solida proeutettica non subisce alcuna trasformazione. Solo il liquido eutettico subisce la trasformazione eutettica. Questa trasformazione è identica a quella della lega eutettica E, ma riguarda solo una parte della lega. Tuttavia, nell'eutettico, la proporzione delle fasi α e β è la stessa dato che esse provengono sempre dallo stesso liquido E.

$T = T_E - \varepsilon$: la lega è bifasica. Il comportamento dei cristalli della soluzione solida α di composizione chimica S_1 e dei cristalli di soluzione solida β di composizione chimica S_3 è dato dalle proporzioni seguenti:

$$\alpha(S_1): \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{R S_3}{S_1 S_3}$$

$$\beta(S_3): \frac{m(\beta)}{m} = \frac{S_1 R}{S_1 S_3}$$

Applicando inoltre la regola della leva al dominio $\alpha + \beta$, non si fa distinzione fra la fase α proeutettica e la fase α eutettica. E' tuttavia preferibile dire che alla temperatura $T_E - \varepsilon$ la lega è costituita dai due costituenti:

- Il costituente **a proeutettico** $\frac{m(\alpha \text{ proeut.})}{m} = \frac{RE}{S_1 E}$
- Il costituente eutettico $\frac{m(\text{eut.})}{m} = \frac{S_1 R}{S_1 E}$

Evidentemente, sommando le masse di α proeutettiche ed eutettiche, si ritrova la massa totale precedente.

$x(E) < X < x(S_3)$

Tali leghe sono denominate ipereutettiche. Lo studio è simile a quello fatto per le leghe ipoeutettiche, con la fase $\beta(S_3)$ che svolge il ruolo di fase proeutettica alla temperature T_E .

¹ Le due fasi α e β appaiono sotto forma di aggregati molto fini che fanno degli eutettici dei veri e propri costituenti bifasici. Le due strutture micrografiche più comunemente incontrate sono:

- la struttura lamellare
- la struttura globulare.

2.2 Diagramma costitutivo isotermico.

Dato che la regola della leva è una funzione lineare di X, è facile rappresentare globalmente la costituzione delle leghe A - B ad una determinata temperatura, anche dal punto di vista dei costituenti.

Nella figura 8 è dato un esempio per un diagramma di fase ad una temperatura $T_E - \epsilon$ (trasformazione eutettica terminata).

Ad esempio, per la lega di composizione R, si possono determinare le seguenti fasi:

- costituente eutettico \overline{Rt} $\left\{ \begin{array}{l} \beta \text{ eutettico } \overline{Rs} \\ \alpha \text{ eutettico } \overline{st} \end{array} \right.$
- costituente α proeutettico \overline{tv}

La quantità complessiva della fase α è data da : $\overline{sv} = \overline{st} + \overline{tv}$

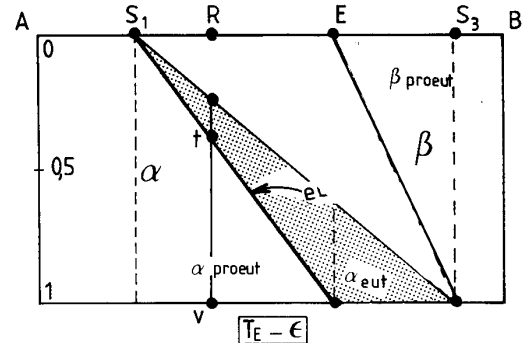


Figura 8

2.3. Trasformazioni eutettoidiche

Sono trasformazioni che si verificano interamente fra fasi solide e presentano notevoli analogie con le trasformazioni eutettiche (vedi, ad esempio, la trasformazione eutettoidica dell'austenite in perlite nelle leghe Fe - C).

2.4. Studio particolare di una reazione peritettica

Rispetto al diagramma eutettico, i due rami del liquidus e del solidus sono situati da entrambi i lati della linea isotermica passante per P (punto peritettico), intersezione dei due liquidus (figura 9). Questo tipo di diagramma è meno importante che il diagramma eutettico e tuttavia è caratteristico delle leghe Ag-Pt, Ag-Au, Cu-Sn ...

Un tale diagramma può essere schematizzato per due elementi A e B e presenta tre domini monofasici:

- Il dominio liquido l.
- Il dominio di soluzione solida primaria α di B in A.
- Il dominio di soluzione solida primaria β di A in B.

Alla temperatura peritettica T_p le

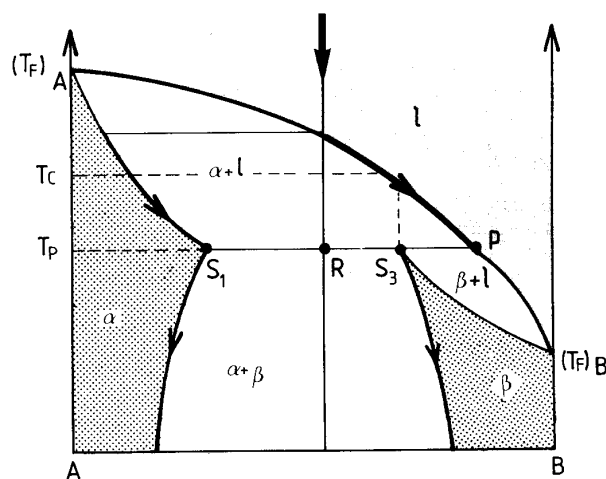
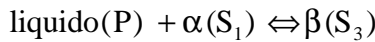


Figura 9

leghe X di composizione chimica tale che $x(S_1) \leq X \leq x(P)$ sono trifasiche e sono costituite da tre fasi, $\alpha(S_1)$, liquido (P), $\beta(S_3)$. Si mette in evidenza l'equilibrio peritettico



0 \leq X \leq x(S₁) oppure x(P) \leq X \leq 100

Il caso è identico alla soluzione unica oppure alla parte equivalente del diagramma eutettico.

x(S₁) < X < x(P)

La verticale di queste leghe attraversa l'orizzontale peritettica.

x = x(S₃)

$T > T_p$: la lega è allo stato liquido di composizione omogenea X.

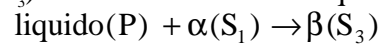
$T_p < T < T_c$: la solidificazione ha luogo come nel caso della soluzione solida già descritta.

$T = T_p + \epsilon$: la lega è bifasica. E' costituita da cristalli di soluzione solida α di composizione chimica S_1 e da liquido peritettico di composizione P nelle proporzioni seguenti :

$$\alpha(S_1): \quad \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{S_3 P}{S_1 P}$$

$$\text{liquido (P):} \quad \frac{m(l)}{m} = \frac{S_1 S_3}{S_1 P}$$

$T = T_p$: la soluzione solida $\alpha(S_1)$ si trasforma integralmente nella soluzione solida $\beta(S_3)$ consumando tutto il liquido (P) secondo la reazione:



A questa temperatura la natura della soluzione solida cambia, passando da $\alpha(S_1)$ a $\beta(S_3)$.

$T < T_p$: La soluzione solida $\beta(S_3)$ si decompone formando dei cristalli di fase α .

x(S₁) < X < x(S₃)

L'inizio della solidificazione fino alla temperatura T_p è identico al caso precedente.

$T = T_p + \epsilon$: la lega è bifasica ed i costituenti si trovano nelle proporzioni seguenti:

$$\alpha(S_1): \quad \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{R P}{S_1 P}$$

$$\text{liquido (P):} \quad \frac{m(l)}{m} = \frac{S_1 R}{S_1 P}$$

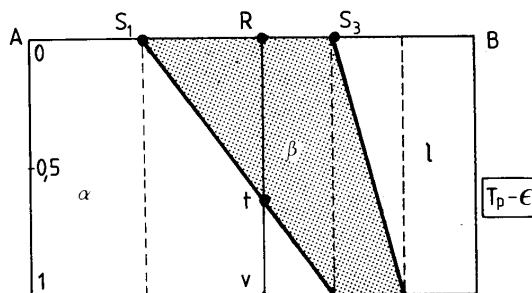


Figura 10

$T = T_p$: la reazione peritettica ha luogo con formazione di fase $\beta(S_3)$. Dato che la la proporzione di liquido è troppo bassa perché la trasformazione sia totale, resta un eccesso di fase $\alpha(S_1)$ non trasformata in presenza di $\beta(S_3)$.

$T < T_p$: le due fasi $\alpha(S_1)$ e $\beta(S_3)$ evolvono in quantità e composizione, seguendo sempre le regole precedentemente esposte.

$$x(S_3) < X < x(P)$$

La solidificazione fino a T_p è sempre identica e la lega alla temperatura $T_p + \epsilon$ è bifasica con una fase solida $\alpha(S_1)$ ed una liquida (P).

$T = T_p$: ha luogo la trasformazione peritettica, ma, questa volta, con del liquido in eccesso. Si ha quindi in presenza di $\beta(S_3)$, del liquido (P) non trasformato.

$T < T_p$: la solidificazione prosegue (figura 10). La fase solida si accresce e, allo stesso tempo, la sua composizione chimica evolve. Si ottiene una miscela di fasi $\alpha + \beta$ oppure una fase unica β a seconda che la verticale attraversi o meno la linea di trasformazione $\alpha + \beta$.²

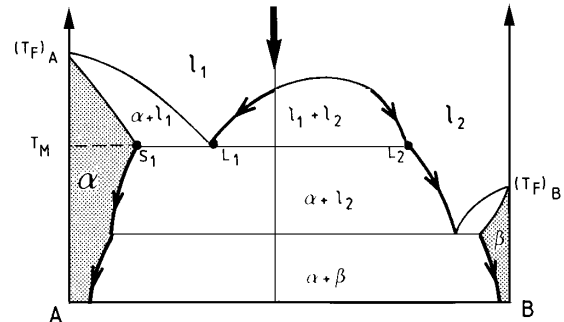


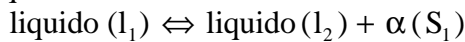
Figura 11

2.5. Studio particolare di una reazione monotettica

Il diagramma è caratterizzato dalla presenza di un dominio con due fasi liquide non miscibili (ad esempio, il diagramma Cu-Pb). La lega diviene omogenea solo ad alta temperatura (figura 11)

Nel dominio dei due liquidi la costituzione della lega è data dalla regola dell'orizzontale.

Alla temperatura T_M , le leghe caratterizzate da una composizione chimica tale che $x(S_1) < X < x(L_2)$ sono costituite da tre fasi: $\alpha(S_1)$, liquido (l_1), liquido (l_2). Si può metter in evidenza l'equilibrio monotettico³:



3. Diagrammi di fase di leghe reali.

Nel precedente paragrafo sono stati

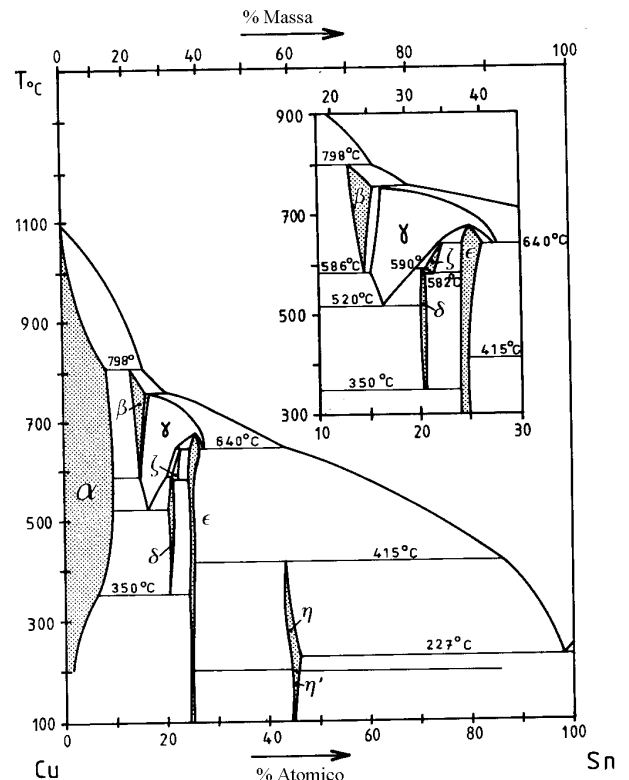


Figura 12

² Come per le trasformazioni eutettiche, anche per le trasformazioni peritettiche si può tracciare il diagramma costitutivo (figura 10).

Lo stesso ragionamento effettuato per le trasformazioni peritettiche può essere fatto per le trasformazioni peritettoidiche, considerando che tali trasformazioni avvengono fra fasi solide.

³ Lo stesso tipo di reazione può avere luogo fra tre fasi allo stato solido: si ha allora una reazione monotettoidica.

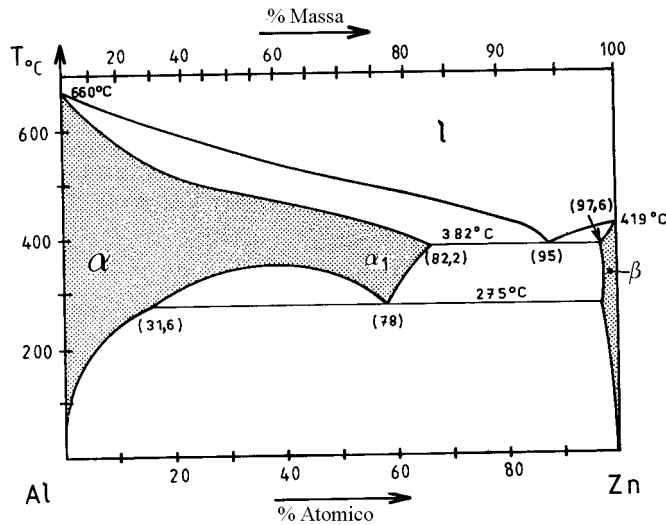


Figura 13

descritti alcuni diagrammi di fase semplici con due soluzioni solide. In effetti nel caso generale, i diagrammi di fase sono più complessi soprattutto nel caso in cui le leghe possono dar luogo a diverse soluzioni solide oppure a composti definiti. Si è allora in presenza di diagrammi che associano spesso diverse trasformazioni eutettiche (oppure eutettoidiche) e diverse trasformazioni peritettiche (oppure peritettoidiche).

Tuttavia le regole esposte per i diagrammi semplici si applicano

sempre. Tali regole permettono di dedurre la natura, la composizione e la frazione in massa dei costituenti della lega all'equilibrio.

Sono qui riportati due diagrammi a titolo di esempio:

- Diagramma Cu-Sn (bronzi) (figura 12). Tale diagramma presenta in particolare:
 - Numerose fasi intermedie.
 - Delle trasformazioni peritettiche a 798, 755 e 415°C.
 - Una trasformazione eutettica a 227°C.
 - Delle trasformazioni eutettoidiche a 586, 582, 520 e 350°C.
 - Delle trasformazioni peritettoidiche a 640 ed a 590°C.
 - Inoltre a 640°C si ha la reazione isotermica $\gamma \leftrightarrow \epsilon + \text{liquido}$ (58,6% Sn)
- Diagramma Al - Zn (figura 13): Tale diagramma presenta in particolare:
 - Una reazione eutettica a 382°C.
 - Una lacuna di miscibilità chiusa allo stato solido associata ad una reazione monotettoidica: $\alpha(78\% \text{ Zn}) \leftrightarrow \beta(99,4\%) + \alpha(31,6\%)$

4. Determinazione sperimentale di un diagramma di fase mediante l'analisi termica semplice.

Il metodo più utilizzato per determinare le temperature delle trasformazioni di fase, in particolare del passaggio dallo stato liquido a quello solido, è lo studio delle curve di raffreddamento "T = f(t)". Si tratta di diagrammi di equilibrio, in cui la velocità di raffreddamento è necessariamente molto lenta.

L'analisi termica semplice è realizzata misurando continuamente la temperatura del metallo durante il raffreddamento mediante una termocoppia collegata all'asse Y di un registratore Y = F(tempo) (figura 14).

Si possono ottenere le curve seguenti:

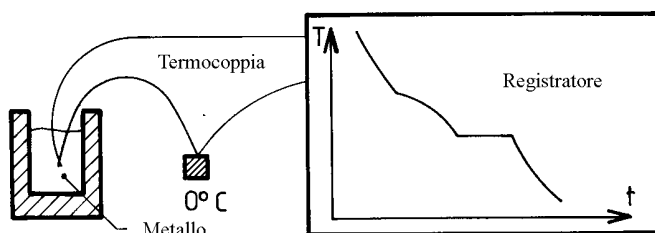


Figura 14

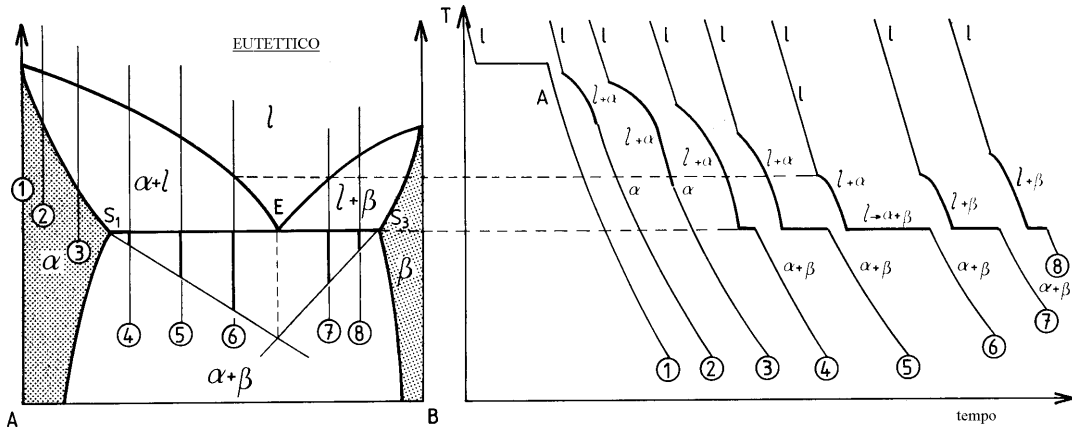


Figura 15

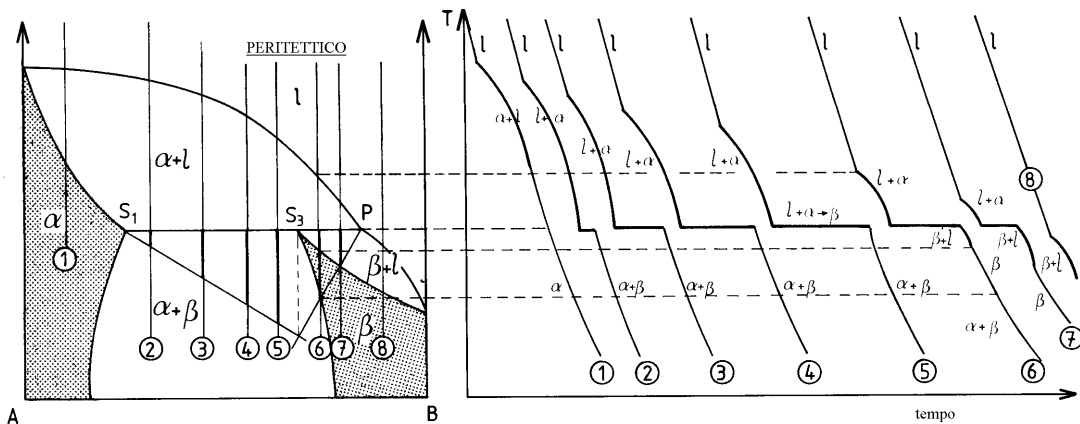


Figura 16

- Un metallo che si raffredda senza trasformazioni segue una legge di raffreddamento regolare, di tipo esponenziale.
- La formazione di una nuova fase si rende evidente mediante un effetto termico (emissione di calore) che corrisponde ad una anomalia sulla curva $T = f(t)$.
- Una reazione isotermica (solidificazione, trasformazione allotropica, reazione eutettica, peritettica, monotettica) si evidenzia con l'apparizione di un "pianerottolo" sul diagramma $T = f(t)$. L'effetto termico è proporzionale alla frazione della lega trasformata.

Nel caso di reazioni isotermitiche, la durata del "pianerottolo" è quindi la prima approssimazione proporzionale alla frazione della lega trasformata. Ciò conduce alla costruzione del diagramma di Tamman, di cui vengono riportati i casi della trasformazione eutettica e peritettica (figure 15 e 16). Questo metodo consiste nel riportare verticalmente delle lunghezze proporzionali alla durata dei "pianerottoli"⁴. L'estrapolazione :

- a durata nulla da i punti S_1 ed S_3 (oppure P);
- a durata massima da il punto E (oppure S_3).

⁴ Altri metodi termici (analisi termica differenziale, dilatomètria ...), la microscopia ottica ed elettronica, la diffrazione dei raggi X permettono di determinare i limiti fra i domini contenenti le fasi.

5. Fenomeni di segregazione.

Le condizioni di realizzazione dell'equilibrio termodinamico necessita di velocità di raffreddamento molto lente, in modo che, in ogni istante, ognuna delle fasi presenti possa essere considerata come chimicamente omogenea. Queste condizioni sono raramente realizzate.

L'omogenizzazione è assicurata dai fenomeni di diffusione. Questa diffusione è più lenta in fase solida che in fase liquida e, in prima approssimazione, saranno ammesse le seguenti ipotesi:

- la diffusione è nulla nella fase solida;
- la diffusione è perfetta nella fase liquida.

Queste ipotesi permettono di descrivere qualitativamente il fenomeno della segregazione.

5.1. Caso del diagramma di fase ad un fuso.

Si consideri una lega di composizione X (figura 17). Alla temperatura T_c di solidificazione iniziano ad aversi i primi nuclei di fase α di composizione $(x_s)_c$. Se la

diffusione fosse perfetta fra le due fasi, la composizione delle fasi solide e liquide seguirebbero il solidus ed il liquidus di equilibrio teorico secondo M_0M_1 e P_0P_1 . Alla temperatura T si avrebbero dei cristalli di fase α omogenei di composizione x_s in presenza di una fase liquida omogenea di composizione x_l . La solidificazione si arresterebbe alla temperatura $(T_f)_{th}$, in corrispondenza della quale le ultime tracce di liquido di composizione X si solidificherebbero.

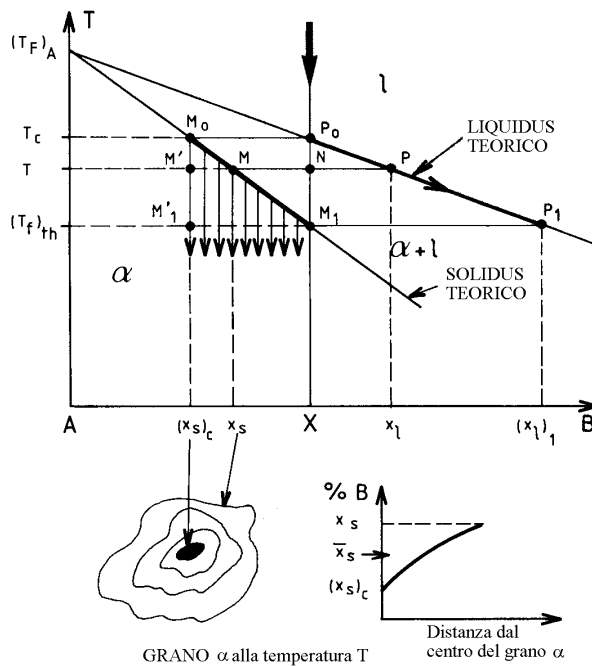


Figura 17

strati di solido che si depositano a partire dal liquido non evolvono e si ha l'equilibrio termodinamico solo in corrispondenza delle interfacce delle due fasi.

Alla temperatura T si ha quindi la presenza di un liquido omogeneo x_l e di una fase solida formata da grani di composizione eterogenea che va da $(x_s)_c$ del cuore del grano fino a x_s dell'interfaccia. Secondo le ipotesi fatte, si può calcolare la composizione media della fase solida \bar{x}_s ed ottenere una curva "solidus medio" $\bar{x}_s = f(T)$.

Lo sviluppo della solidificazione può quindi essere descritto secondo lo schema della figura 18 che tiene conto di una certa diffusione allo stato solido. In questo schema:

- $M_{0,c}$ rappresenta l'evoluzione della composizione del centro dei grani;
- $M_{0,t}$ rappresenta l'evoluzione della composizione della superficie dei grani (solidus teorico);
- $M_{0,r}$ rappresenta l'evoluzione della composizione media dei grani (solidus medio).

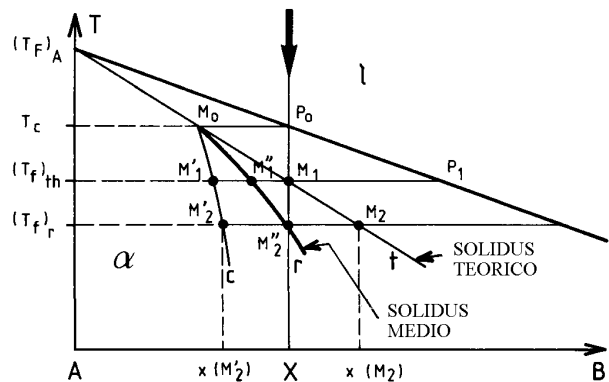


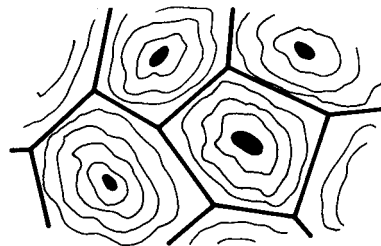
Figura 18

Come ulteriore conseguenza delle ipotesi fatte sulla diffusione allo stato liquido e solido, si ha che alla temperatura di fine solidificazione teorica resta ancora del liquido residuo la cui frazione è data dalla regola della leva applicata fra il liquidus ed il solidus medio:

$$\frac{m_1}{m} = \frac{M_1'' M_1}{M_1'' P_1}$$

La solidificazione termina alla temperatura $(T_f)_r$. La composizione media è X , ma varia dal centro al bordo del grano (da $x(M'_2)$ a $x(M_2)$).

Questo fenomeno è denominato "microsegregazione" (figura 19). Essa si differenzia dalla "macrosegregazione" che consiste in una eterogeneità chimica alla scala macroscopica di lingotto.



Schema delle linee di isocomposizione in una lega monofase con una microsegregazione

Figura 19

L'esistenza dei fenomeni di microsegregazione ha delle conseguenze negative sulle proprietà delle leghe. Tale segregazione può essere corretta ricorrendo ad una **ricottura di omogenizzazione** che consiste, dopo un eventuale ritorno alla temperatura ambiente, in una permanenza del metallo ad una temperatura T_R la più elevata possibile senza che si abbia fusione parziale.

5.2. Caso del diagramma di fase con una trasformazione eutettica.

Qualora il diagramma presenta una trasformazione eutettica, la presenza dei fenomeni di segregazione può condurre alla formazione di un eutettico anche per leghe con una composizione tale che $X \leq x(S_1)$ (figura 20).

In effetti, se si considera il solidus medio alla temperatura $T_E + \epsilon$, la lega è costituita da un solido eterogeneo α e da una fase liquida di composizione $x(E)$ tale che :

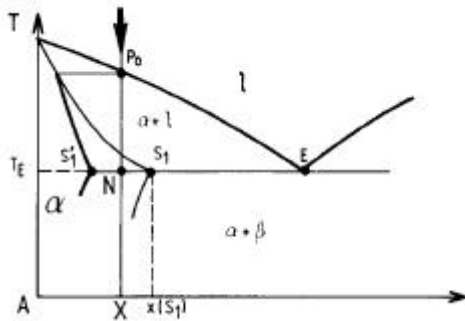


Figura 20

$$\frac{m(l)}{m} = \frac{S'_1 N}{S'_1 E}$$

Alla temperatura T_E il liquido eutettico dà luogo all'aggregato eutettico tale che:

$$\frac{m_{(eut)}}{m} = \frac{S'_1 N}{S'_1 E}$$

La quantità di eutettico che si forma a seguito di fenomeni di segregazione è generalmente bassa, ma tale costituente è concentrato sui bordi grano (figura 21). Un innalzamento della temperatura rischia di provocare una disgregazione del metallo, che in tal caso viene detto **bruciato**. In tal caso non resta che riportare il metallo completamente in fase liquida.



Figura 21

Ciò spiega perché la solubilizzazione delle leghe di alluminio, che presentano spesso un diagramma eutettico, si effettua ad una temperatura leggermente inferiore a T_E .

5.3. Caso del diagramma di fase con una trasformazione peritettica.

La reazione peritettica è più difficile cinematicamente della reazione eutettica, in quanto essa mette in gioco direttamente la diffusione allo stato solido. La conseguenza immediata è che la reazione peritettica è raramente completa.

Se si considera una lega X alla temperatura $T_p + \epsilon$ (figura 22), essa è costituita da due fasi liquide (P) + $\beta(S_3)$, tali che

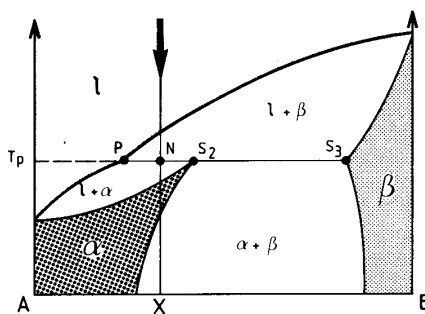
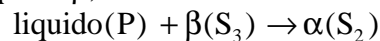


Figura 22

due fasi liquide (P) + $\beta(S_3)$, tali che

$$\frac{m(l)}{m} = \frac{NS_3}{PS_3}$$

Alla temperatura T_p , all'interfaccia liquido β , si ha la reazione



I cristalli di β si circondano quindi di uno strato di fase α e, perché la reazione peritettica possa continuare, è necessario che si abbia la diffusione

degli atomi A del liquido attraverso lo strato di α già formato per reagire con la fase β .

La conseguenza è, in generale, la presenza di una quantità residua di fase β dopo la reazione peritettica. Se il raffreddamento fosse avvenuto in condizioni di equilibrio, si avrebbe avuto un completo "consumo" della fase β .

6. Solidificazione alla scala del lingotto.

6.1. Eterogeneità strutturale.

Se si considera una sezione della lingottiera effettuata a metà altezza, si osservano normalmente tre zone di differente cristallizzazione (figura 23):

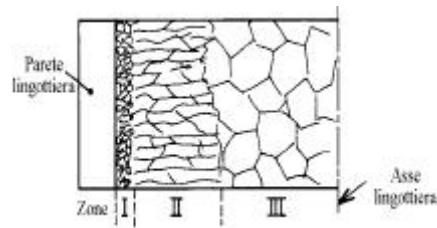


Figura 23

- Zona I: A contatto con la parete il raffreddamento è molto intenso, con un conseguente notevole sottoraffreddamento del metallo liquido ed un conseguente aumento dell'importanza della nucleazione. La zona è caratterizzata da una cristallizzazione molto fine.

- Zona II: Dopo che la solidificazione della pelle si è sviluppata, il sottoraffreddamento del liquido diminuisce notevolmente, ma il gradiente di temperatura resta elevato. La nucleazione diminuisce di importanza, e si ottengono dei cristalli di grandi dimensioni allungati (cristallizzazione basaltica).

- Zona III: La solidificazione avviene in un liquido a temperatura praticamente omogenea. Si ottiene una cristallizzazione equiassica.

6.2. Eterogeneità chimica.

Questa eterogeneità è denominata macrosegregazione. Essa è dovuta alla esistenza di un gradiente termico nel lingotto ed al fatto che la solidificazione non è simultanea in tutti i punti.

Le zone solidificate per ultime hanno la tendenza ad arricchirsi in elementi basso fondenti.

Capitolo 7

Acciai e ghise

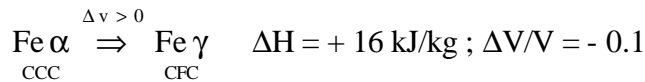
1. Le proprietà del ferro.

1.1. Strutture cristalline e punti di trasformazione del ferro puro.

La più importante proprietà del ferro dal punto di vista metallurgico è il suo polimorfismo cristallino. I punti di trasformazione legati ai cambiamenti della struttura possono essere studiati mediante l'uso dell'analisi termica, $T(t)$, o mediante la dilatomètria, $\Delta l(T)$.

La figura 1 mostra i differenti punti di trasformazione e la curva dell'analisi termica corrispondente. Oltre alla fusione, il ferro presenta due trasformazioni di fase importanti allo stato solido, corrispondenti a dei cambiamenti della struttura cristallina corrispondenti a delle trasformazioni isoterme (per nucleazione e crescita). Le temperature corrispondenti vengono indicate con Ae_3 ed Ae_4 (nelle condizioni di equilibrio).

Ae_3 (912°C)



Ae_4 (1394°C)

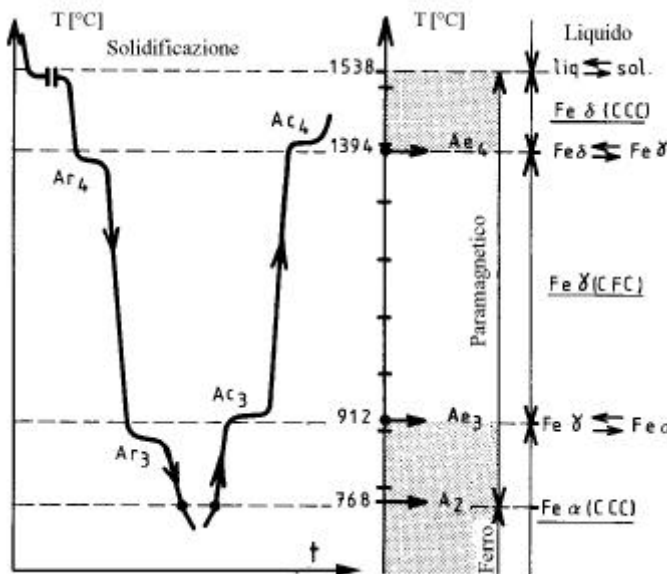
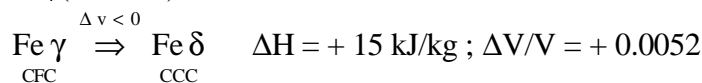


Figura 1

120°C/s , e 892°C per una velocità di raffreddamento di 720°C/s ¹.

Molto importante è la presenza, nelle curve $T(t)$ oppure $\Delta l(T)$, di una isteresi **Ac-Ar**, dipendente dalla direzione della trasformazione (se viene effettuata riscaldando oppure raffreddando). L'ampiezza di tale isteresi aumenta con la velocità di variazione della temperatura e con il tenore di impurezze nel metallo. Questa isteresi è molto evidente per il punto A_3 ed è dovuta essenzialmente ad un abbassamento di Ar_3 (che diventa 898°C per una velocità di raffreddamento di

¹ - Il punto A_2 (punto di Curie) non corrisponde ad un cambiamento di fase, ma al passaggio dallo stato ferromagnetico allo stato paramagnetico.

- Per alcune leghe ferrose (ad esempio Fe-C) si ha un punto A_1 legato ad una trasformazione eutettoïdica.

Il ferro puro ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M : 55.847

Parametri cristallini:

Fe α (CCC) $a = 0.2866$ nm a 20°C

Fe γ (CFC) $a = 0.3647$ nm a 916°C

Le proprietà medie del ferro policristallino sono:

ρ : densità (20°C) 7870 kg/m³

c : capacità termica per unità di massa :

Fe α (fra 20 e 700°C) da 0.45 a 0.95 kJ/kg K

Fe γ (fra 900 e 1400°C) da 0.51 a 0.72 kJ/kg K

λ : conduttività termica: fra 0 e 800°C da 75 a 30 W/m K

α : coefficiente di dilatazione lineare:

Fe α (fra 100 e 600°C) da 12.6 a $16 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹

Fe γ (fra 900 e 1100°C) $23.4 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹

Le caratteristiche meccaniche, a parte il modulo di Young, dipendono dalla purezza del metallo e dalla grandezza del grano:

$R_m = 180-290$ MPa

$R_e = 100-170$ MPa

HB = 45-55

$E = 210$ GPa

Le proprietà elettrochimiche sono legate ai valori $\epsilon_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^0 = -0.42$ V/SHE, per il quale il ferro è attaccabile dalle soluzioni acquose acide, e $\epsilon_{\text{P}}^0 = +0.53$ V/SHE, per il quale il ferro è passivabile dagli acidi ed anioni ossidanti.

1.2. Leghe ferrose: elementi a-ageni e g-ageni.

Il ferro forma delle leghe con un gran numero di elementi. La messa in soluzione solida di elementi di lega nel ferro modifica la posizione dei punti A_3 ed A_4 . Tale modificazione è particolarmente importante, ed i vari elementi sono stati classificati in base alla loro influenza sulla posizione di questi punti.

Sono definiti alfa-geni tutti gli elementi che stabilizzano la fase CCC. Essi aumentano la temperatura del punto A_3 ed abbassano quella del punto A_4 .

Sono definiti gamma-geni tutti gli elementi che stabilizzano la fase CFC. Essi abbassano la temperatura del punto A_3 ed aumentano quella del punto A_4 .

La figura 2 mostra schematicamente questi due comportamenti.

Si deve notare che:

- Le soluzioni solide nel Fe γ sono denominate **austeniti**. Sono designate con **g** ; esse sono CFC.
- Le soluzioni solide nel Fe α o Fe δ sono denominate **ferriti**. Esse sono designate con **a** oppure **d** ; esse sono CCC.

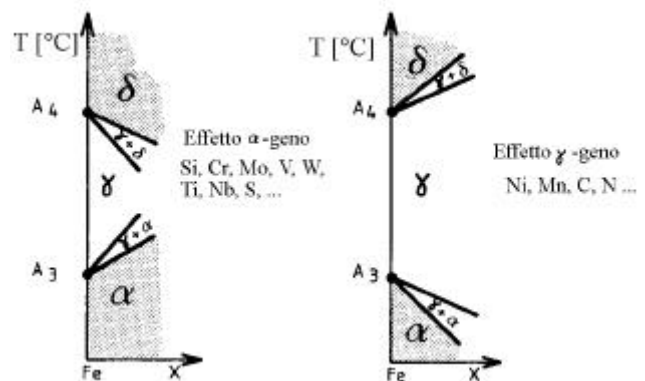


Figura 2

2. Il sistema binario Fe-C.

Il carbonio è un elemento fortemente gammageno. Grazie a questo, ed al fatto che permette la formazione dei carburi, il carbonio gioca un ruolo particolare nelle leghe ferrose. Esso è in effetti sempre presente. Il sistema binario Fe-C serve da riferimento per lo studio di tutte le leghe ferrose.

2.1. Le fasi.

L'insieme delle leghe binarie Fe-C presentano le seguenti fasi:

- **Ferrite α** : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro α (solubilità massima dello 0.02% in massa a 727°C). La ferrite α è CCC.

- **Ferrite δ** : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro δ (solubilità massima dello 0.1% in massa a 1487°C). La ferrite δ è CCC.

- **Austenite γ** : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro γ . L'austenite è CFC.

- **Cementite o carburo di ferro Fe_3C** : La sua composizione corrisponde ad un tenore in C del 6.67% in massa. Questo carburo è un composto interstiziale a reticolo ortorombico. La cementite è un carburo metastabile, che tende a decomporsi in ferrite (oppure austenite) e grafite, secondo la:



In effetti questa trasformazione non si manifesta che a temperature sufficientemente elevate ed in condizioni particolari.

- **Carbonio puro (grafite) C_{gr}** : La solubilità del ferro nel carbonio è nulla. La grafite è la forma stabile della fase ricca in carbonio nel sistema Fe-C.

2.2. I diagrammi di equilibrio del sistema Fe-C.

Il sistema binario Fe-C può subire due tipi di evoluzione, secondo che la fase ricca in carbonio che si forma sia la cementite (Fe_3C) (figura 3) oppure la grafite (C_{gr}) (figura 4).

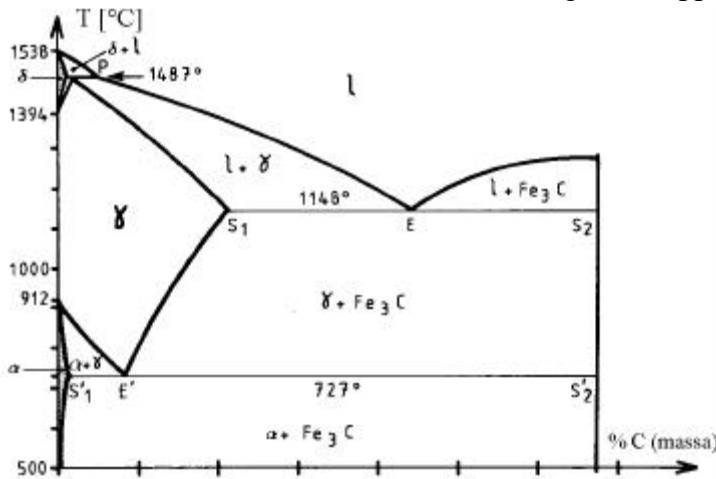


Figura 3

Se la fase ricca in carbonio che si forma è Fe_3C , l'evoluzione del sistema è descritta dal **diagramma metastabile**.

Se la fase ricca in carbonio che si forma è C_{gr} , l'evoluzione del sistema è descritta, nelle condizioni di equilibrio, dal **diagramma stabile**.

Questi due tipi di evoluzione non si hanno mai simultaneamente.

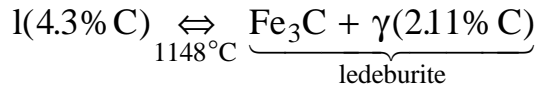
I due diagrammi sono

caratterizzati da²:

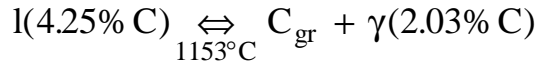
² I valori numerici delle temperature e dei tenori in carbonio variano secondo gli autori.

• Una **trasformazione eutettica**:

- diagramma metastabile:

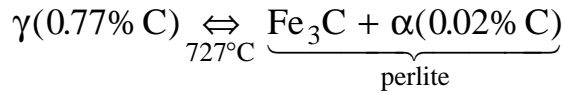


- diagramma stabile:

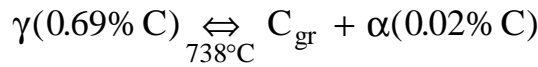


• Una **trasformazione eutettoidica**:

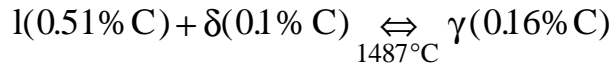
- diagramma metastabile:



- diagramma stabile:



• Una **trasformazione peritettica** comune:



3. Acciai e ghise non legati: classificazione rispetto ai diagrammi di equilibrio.

Gli acciai e ghise, anche se non legati, contengono altri elementi di lega, in funzione della modalità di elaborazione seguita. Essi sono quindi delle leghe a n elementi (Fe, C, Mn, Si, P, S, Cu, N, O,...). Questi elementi influenzano, talvolta in maniera preponderante, le proprietà meccaniche di queste leghe.

Tuttavia, l'impiego dei diagrammi binari Fe-C risulta ancora comodo per descrivere almeno quantitativamente la costituzione degli acciai e delle ghise non legate, nel caso in cui la velocità di raffreddamento è sufficientemente piccola.

Una prima distinzione riguarda gli **acciai** e le **ghise cementitiche** (o bianche) e le **ghise grafittiche** (o grigie).

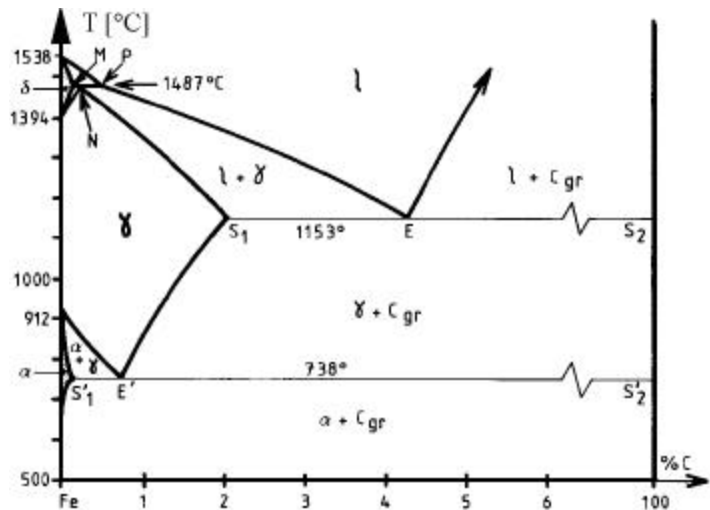


Figura 4

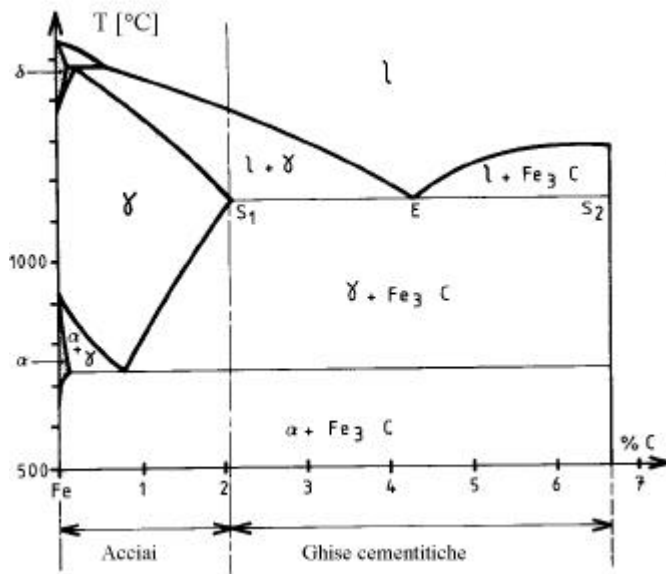


Figura 5

carbonio sono Fe_3C e C_{gr} presenti simultaneamente in proporzioni variabili secondo i casi (figura 5).

Una seconda distinzione riguarda gli acciai e le ghise cementitiche. Dal punto di vista metallurgico gli acciai sono caratterizzati dal non intervento della trasformazione eutettica. Gli acciai sono quindi caratterizzati da un tenore in carbonio inferiore a quello del punto S_1 sul diagramma metastabile (circa il 2% in massa di C).

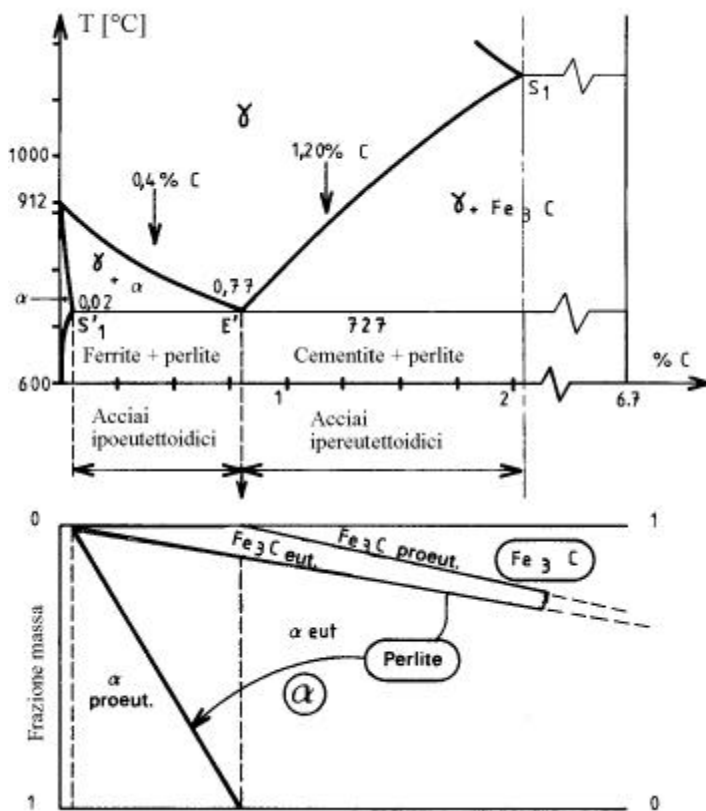


Figura 6

proprietà sul “traverso corto” di alcuni prodotti.

Per gli acciai e le ghise cementitiche, le condizioni sono tali che le trasformazioni a partire dallo stato liquido sono descritte unicamente dal diagramma metastabile: in queste leghe la fase ricca in carbonio è unicamente Fe_3C .

Per le ghise grafittiche, le condizioni sono tali che la solidificazione avviene secondo il diagramma stabile e, allo stato solido per una certa composizione dell'austenite, si ha una transizione sul diagramma metastabile: in queste leghe le fasi ricche in

4. Acciai non legati.

Sono delle leghe con tenore di C inferiore al 2% (limite pratico 1.4-1.5%), nelle quali il tenore degli altri elementi è inferiore ai limiti fissati dalla norma UNI EN 10027.

Fra i vari elementi di lega “residui”, cioè quegli elementi il cui tenore non può essere industrialmente abbassato oltre un certo limite, si possono ricordare:

P : diminuisce la duttilità e la tenacità; la sua segregazione ai bordi grano, così come quella del Sn, Sb, As, è la causa principale della fragilità al rinvenimento di alcuni acciai.

S : sotto forma di inclusioni allungate di MnS diminuisce le

N : diminuisce la duttilità e la tenacità; la sua migrazione interstiziale verso il cuore delle dislocazioni comporta l'invecchiamento di alcuni acciai alla temperatura ambiente.

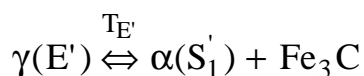
4.1. Costituzione allo stato ricotto.

La **ricottura** è un trattamento termico che ha come scopo quello di portare il metallo in un stato prossimo a quello di equilibrio. Si può quindi utilizzare, in prima approssimazione, il diagramma binario Fe-C per descrivere la costituzione degli acciai non legati allo stato ricotto.

La costituzione degli acciai non legati alla temperatura ambiente è particolarmente semplice. La figura 6 illustra le conclusioni del diagramma di fase riassunte nella tabella seguente:

Tenore in carbonio	Costituzione
$0 < \%C < 0.02$	Ferrite + Cementite ³
$0.02 < \%C < 0.77$ (ipoeutetoidici)	Ferrite proeutettoide + perlite
$\% C = 0.77$ (eutettoide)	Perlite
$0.77 < \%C < 2.11$ (ipereutetoidici)	Cementite proeutettoide + perlite

La **perlite** è l'aggregato eutetoidico ottenuto dalla trasformazione isoterma dell'austenite secondo la:



La perlite è un costituente bifasico, le cui frazione di massa delle due fasi sono:

$$\% Fe_3C = 0.11$$

$$\% \alpha = 0.89$$

L'aggregato è in generale lamellare. Esso è formato da lamelle alternate di Fe_3C ed α . La fase nucleante è la cementite. La nucleazione avviene in corrispondenza dei bordi grano della fase γ genitrice. La crescita è cooperativa e si effettua senza una relazione cristallografica

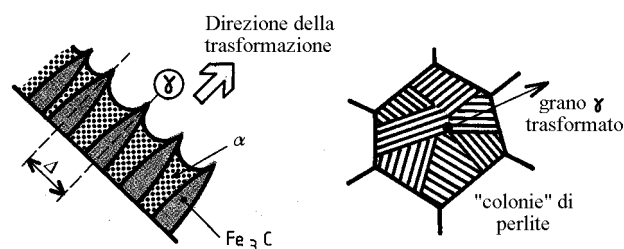


Figura 7

con la fase γ genitrice. Questa fase fa intervenire la diffusione del carbonio (figura 7).

Un parametro importante è la distanza interlamellare Δ .

Mediante un trattamento termico appropriato, è possibile ottenere una perlite globulare sia direttamente, sia a partire da una perlite lamellare: essa è allora formata da sferoidi di Fe_3C in una matrice ferritica. Essa corrisponde ad uno stato meno duro e più deformabile.

³ Questa cementite precipita fra θ_E e l'ambiente ed è denominata cementite terziaria. E' importante solo per gli acciai extra dolci per i quali non si ha la perlite .

4.2. Influenza dell'evoluzione $T(t)$ sui punti di trasformazione e sulla microstruttura.

L'impiego del diagramma Fe-C permette di studiare la costituzione degli acciai non legati nelle condizioni di equilibrio termodinamico. Qualora la velocità di raffreddamento non sia più sufficientemente lenta, il fattore tempo gioca un ruolo importante: il parametro cinetico non è incluso nell'aspetto puramente termodinamico del diagramma di equilibrio.

La legge di evoluzione $T(t)$ ha una influenza sulla posizione dei punti di trasformazione e sulla microstruttura dei costituenti.

4.2.2. Punti di trasformazione.

La figura 8 riassume i principali punti di trasformazione degli acciai nelle condizioni di equilibrio.

Ae₁ : temperatura di equilibrio che definisce il limite inferiore di esistenza dell'austenite; temperatura della trasformazione eutettoidica.

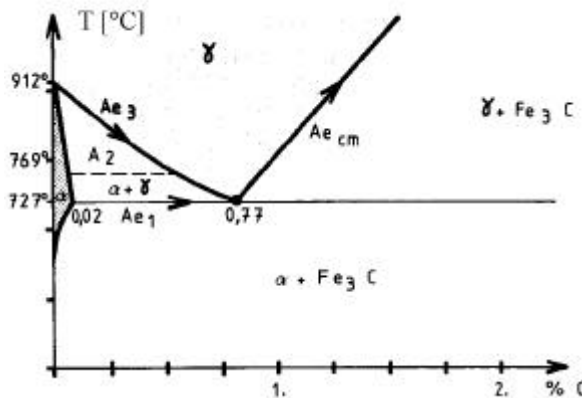


Figura 8

Ae₃ : temperatura di equilibrio che definisce il limite superiore di esistenza della ferrite.

Ae_{cm} : temperatura di equilibrio che definisce il limite superiore di esistenza della cementite in un acciaio ipereutettoide.

Ae₄ : temperatura di equilibrio che definisce il limite fra il dominio di esistenza dell'austenite e della ferrite δ . Questo punto ha importanza solo in alcuni casi particolari (ad esempio, la saldatura).

A₂ (729°C): punto di Curie.

A₀ (210°C): trasformazione magnetica de Fe_3C .

A causa della cinetica di nucleazione delle nuove fasi ed alla cinetica di diffusione del carbonio, le trasformazioni durante il riscaldamento e durante il raffreddamento non avvengono alla stessa temperatura. In generale, l'isteresi nel riscaldamento è piccola, e **Ac** è una buona

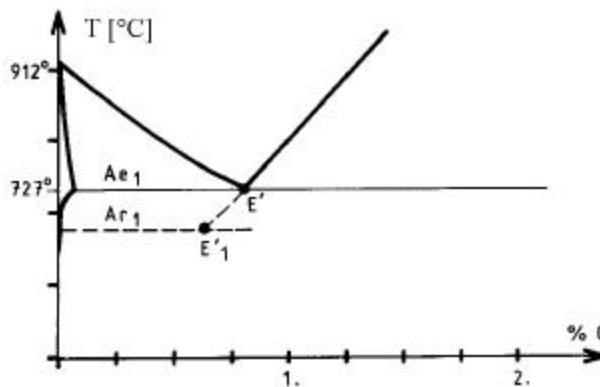


Figura 9

approssimazione di **Ae**, mentre **Ar** dipende molto più fortemente dalla velocità di raffreddamento e si può scostare anche notevolmente da **Ae** (da alcune decine fino a duecento gradi).

L'insieme dei punti interessanti è quindi:

- per un acciaio ipoeutettoidico $Ac_1 - Ac_3 - Ar_1 - Ar_3$

- per un acciaio ipereutettoideo $Ac_1 - Ac_{cm} - Ar_1 - Ar_{cm}$

Ad esempio, la figura 9 mostra l'abbassamento di Ar_1 per un acciaio ipoeutettoideo.

Una conseguenza immediata è l'impossibilità di utilizzare i valori numerici del diagramma Fe-C d'equilibrio per determinare le composizioni e le frazioni delle fasi formate.

La dilatomatria assoluta o differenziale permette di determinare la posizione dei punti precedenti. Nella seconda tecnica si compara in ogni istante la dilatazione di un campione dell'acciaio con quella di un provino campione. La curva registrata è data dalla variazione, nel tempo, della differenza delle dilatazioni termiche.

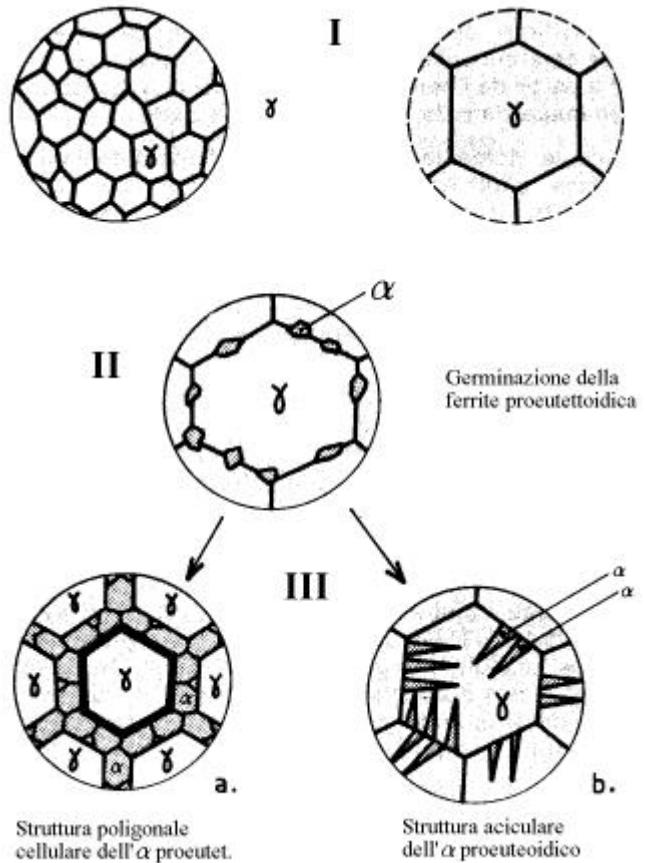
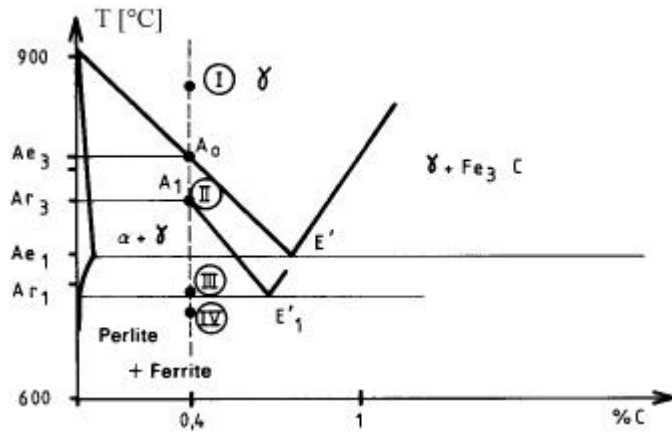


Figura 10

4.2.2. Microstruttura degli acciai.

Il diagramma di fase permette di determinare la natura dei costituenti che si possono formare: in nessun caso esso permette di prevedere la morfologia che definisce la microstruttura del metallo. Questa microstruttura, che dipende dalle condizioni di nucleazione e di crescita delle diverse fasi, è essenzialmente fissata dalle condizioni di raffreddamento.

Si consideri, ad esempio, un acciaio ipoeutettoideo con lo 0.4% in carbonio (acciaio ferrito-perlitico) (figura 10).

In (I), nel dominio austenitico, la struttura è policristallina monofasica, caratterizzata da una grandezza del grano γ determinata dalle condizioni di austenitizzazione.

In (II), nel momento in cui la temperatura arriva a $Ar_3 (< Ae_3)$ caratteristica della velocità di raffreddamento considerata, ha inizio la nucleazione della fase ferritica α .

Tale nucleazione ha luogo generalmente sui bordi grano austenitici, ove tale fenomeno è energeticamente favorito.

La crescita dei cristalli di ferrite proeutettoide dipende dalla velocità di trasferimento del calore prodotto dalla trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ e dalla velocità di diffusione del carbonio, in eccesso rispetto al limite di solubilità nella ferrite.

- Per delle velocità di raffreddamento basse e delle dimensioni dei grani austenitici ridotte, i cristalli ferritici possono avere una forma poligonale normale e comportare quindi (nel caso qui analizzato) una ripartizione cellulare della ferrite (in IIIa).

- Per delle velocità di raffreddamento elevate e dei grani austenitici grossolani, i cristalli ferritici si sviluppano sotto forma di placchette che permettono di aumentare le velocità di diffusione termica e del carbonio. Inoltre la diffusione del carbonio è massima parallelamente a $\{1,1,1\}_\gamma$: si ha una relazione cristallografica fra $\{1,1,1\}_\gamma$ e $\{1,1,0\}_\alpha$. Le placchette appaiono quindi parallele a delle direzioni determinate, dando luogo ad una **ripartizione aciculare**, detta anche di **Widmanstätten**. Le strutture IIIb sono caratteristiche delle zone surriscaldate, in vicinanza dei giunti saldati e negli acciai per getti, allo stato di grezzo di fusione.

Attraversando la linea eutettoidica Ar_1 , l'austenite residua in (III) subisce la trasformazione perlitica ed è rimpiazzata interamente da colonie di perlite.

La distanza interlamellare Δ nella perlite dipende dallo scarto $Ae_1 - Ar_1$, e quindi dalla velocità di raffreddamento. Si può mettere in evidenza una relazione del tipo:

$$\log \Delta = a - b/T(Ar_1)$$

che mostra che Δ diminuisce con la diminuzione di Ar_1 , quindi con l'aumento della velocità di raffreddamento. Δ varia da alcune decine ad alcune centinaia di nanometri.

Il diagramma in figura 10 corrisponde ad una velocità di raffreddamento determinata. Man mano che la velocità di raffreddamento

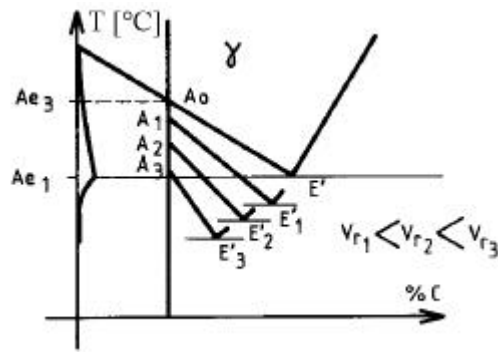


Figura 11

aumenta, E'_1 si sposta verso il basso e verso sinistra: si ha un impoverimento in carbonio della perlite ed una diminuzione della quantità di ferrite. Ciò rende illusoria la determinazione del tenore di carbonio di un acciaio non perfettamente ricotto mediante valutazione metallografica della frazione superficiale della perlite (errore per eccesso) (figura 11).

4.3 Relazioni fra la microstruttura e le proprietà meccaniche: acciai ferrito-perlitici.

Gli acciai ipoeutettoidici non legati rappresentano il più importante tonnellaggio di leghe ferrose utilizzato. Allo stato ferrito-perlitiche, esse forniscono le soluzioni più comuni nelle costruzioni metalliche ogni qual volta che si richiede una resistenza modesta unita ad un basso costo (ponti, putrelle, recipienti in pressione, lamiere per carrozzeria, etc.). Le proprietà meccaniche di questo tipo di acciai dipendono da:

- Le frazioni in peso e la ripartizione di ogni fase secondo il diagramma di fase.
- I parametri microstrutturali: grandezza del grano, spazio interlamellare della perlite.

Nel campo delle costruzioni metalliche, due grandezze sono particolarmente importanti: il limite elastico R_e e la temperatura di transizione fragile-duttile (ad esempio t_{50}). La tabella seguente riassume l'influenza dei parametri microstrutturali.

	R_e	t_{50}
Grandezza media del grano ferritico d:	-	-
Distanza interlamellare D:	-	-

Questa tabella mostra che l'affinamento del grano ferritico migliora contemporaneamente la resistenza e la resilienza. I bordi grano sono in effetti degli ostacoli al movimento delle dislocazioni (influenza su R_e) ed il loro numero, per effetto del disorientamento, agisce sull'energia di propagazione di una rottura (azione su t_{50}).

Invece, l'affinamento della perlite comporta ugualmente ad un miglioramento della resistenza, ma deteriora le caratteristiche di resilienza, per l'aumento delle interfacce fragili α/Fe_3C .

Nel caso in cui $C < 0.3\%$ (circa), il parametro piú significativo è d. Per tenori superiori la distanza interlamellare Δ è il fattore principale.

4.4. Alcuni risultati sperimentali.

Al fine di illustrate le considerazioni precedenti, sono dati alcuni risultati sperimentali che quantificano l'influenza della composizione chimica e della microstruttura sulla resistenza alla trazione e sulla resilienza degli acciai non legati.

• **Influenza del tenore di carbonio.** Nel caso in cui il tenore di carbonio aumenta:

- R_e ed R_m aumentano, e la variazione di R_m è piú rapida di quella di R_e (figura 12).
- $A\%$ diminuisce (figura 12).
- La temperatura di transizione duttile-fragile aumenta (figura 13).
- Il valore della resilienza nell'intervallo duttile diminuisce (figura 13).

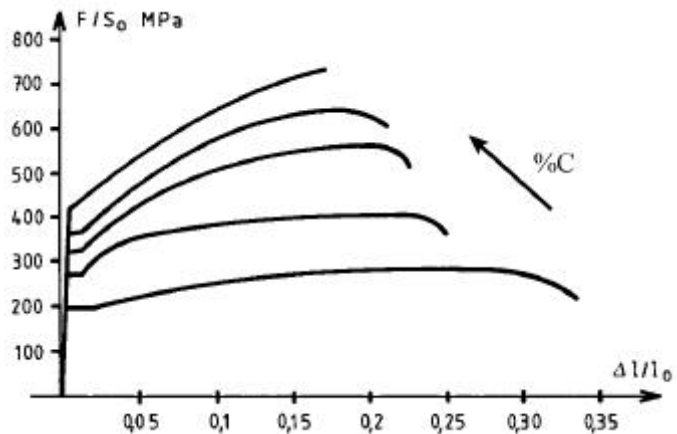


Figura 12

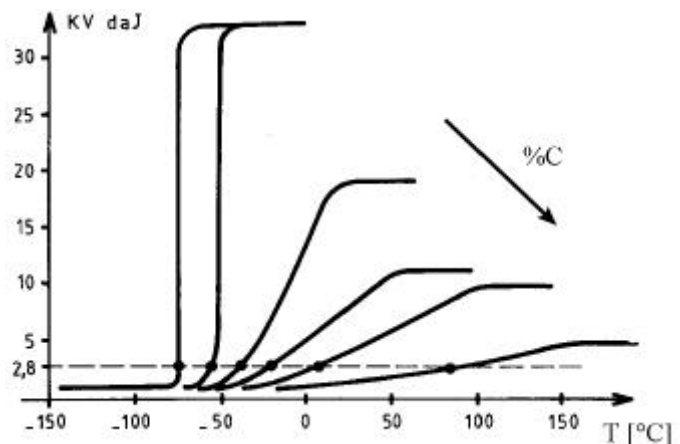


Figura 13

Per considerare l'influenza degli altri elementi di lega, sono disponibili delle relazioni empiriche del tipo:

$$R_m(\text{MPa}) = 265 + (480 + 1.95(\% \text{Mn}))(\% \text{C}) + 20.6(\% \text{Mn}) + (0.17 + 0.008(\text{C}))(\% \text{Mn}) + 700(\% \text{P}) + 235(\% \text{Si}) + k$$

ove k dipende dalle dimensioni del provino di trazione e va da -20 a +20 MPa.

• **Influenza della microstruttura.** Nel caso in cui la grandezza del grano aumenta:

- R_e ed R_m diminuiscono (figura 14).

- A% aumenta (figura 14).

Se la grandezza del grano ferritico aumenta:

- La temperatura di transizione fragile-duttile aumenta (figura 15)
- L'altezza del pianerottolo duttile si abbassa (figura 15).

5. Ghise non legate.

Le ghise il cui tenore in carbonio è superiore a quello del punto S_1 del diagramma stabile o di quello metastabile, sono caratterizzate dall'intervento di una trasformazione eutettica che gli conferisce una particolare attitudine alla realizzazione di getti.

Nelle ghise, i tenori negli elementi normali di elaborazione, Mn, Si, P, sono normalmente più elevati che negli acciai. Per questo motivo, la descrizione delle loro

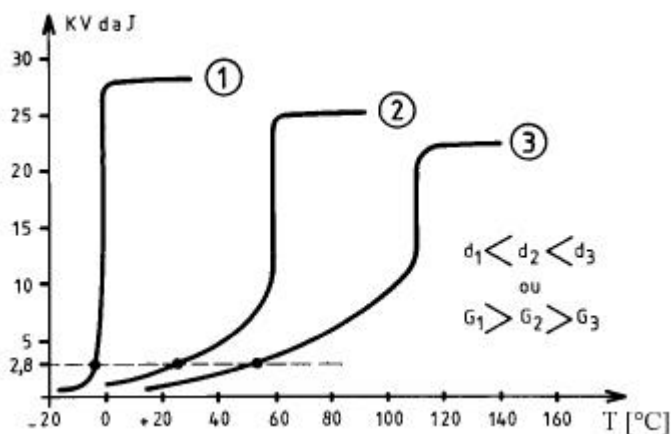
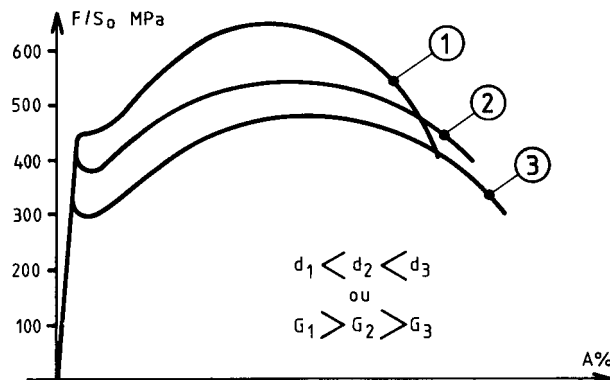


Figura 15

trasformazioni con il diagramma binario Fe-C è ancora più approssimativa degli acciai. Si dovrebbe per lo meno introdurre i diagrammi ternari Fe-C-Si e Fe-C-P. In questo testo si continuerà a considerare solo il diagramma Fe-C, che permette di ottenere le proprietà costitutive essenziali.

Comunque, è indispensabile sottolineare che la costituzione di una ghisa non è data unicamente dal suo tenore in carbonio. A partire dalla stessa colata, si può ottenere da una ghisa bianca ad una ghisa grigia a grafite grossolana, agendo sulla velocità di raffreddamento.

In effetti il fenomeno della grafitizzazione dipende:

- dalla velocità di raffreddamento (natura della parete del getto, grandezza del pezzo), con la grafitizzazione che viene agevolata da velocità di raffreddamento basse.
- dalla presenza di elementi grafitizzanti, quali il Si, o di antigrafitizzanti, quali il Mn.

5.1. Ghise bianche (o ghise cementitiche).

Le trasformazioni sono descritte esclusivamente dal diagramma metastabile, per il fatto che la sola fase ricca in carbonio è Fe_3C (in effetti $(Fe,Mn)_3C$).

In funzione del tenore di carbonio, si possono avere ghise bianche ipoeutettiche, eutettiche ed ipereutettiche (figura 16).

Ghise ipoeutettiche, con $x(S_1) < \%C < x(E)$

Si consideri, ad esempio, una lega con il 3% in carbonio (punti M nel diagramma Fe-C). La temperatura di colata è M_0 . In M_1 , inizio della solidificazione, si ha l'inizio della formazione dei cristalli che si sviluppano fino a M_2 , in generale sotto forma dendritica. Dato che la temperatura è relativamente elevata, l'omogenizzazione per diffusione delle fasi liquida e solida è rapida.

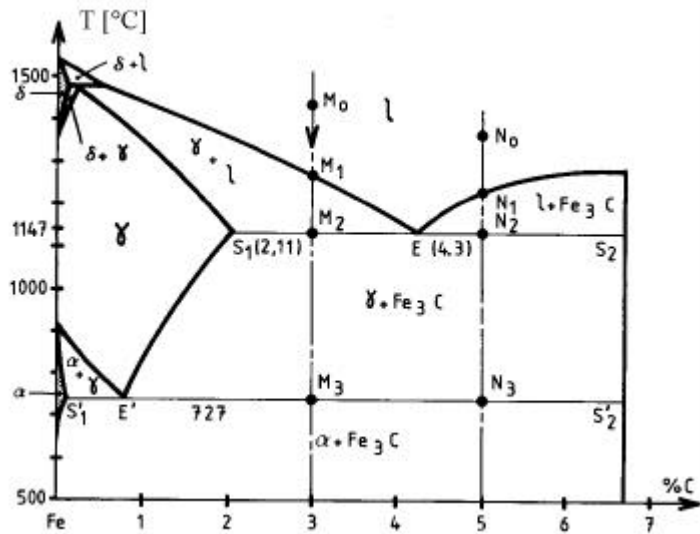


Figura 16

A $1148^\circ\text{C} + \epsilon$ la lega è bifasica ed è costituita da dendriti di γ a circa il 2% di C e da liquido al 4.3% di C con

$$\frac{\text{massa } \gamma}{\text{massa totale}} = \frac{M_2E}{S_1E} \cong 0.60$$

A 1148°C il liquido si trasforma in un aggregato eutettico (ledeburite) formato da isole di γ al 2% di C in una matrice cementitica. Si può agevolmente verificare che le frazioni in peso delle due fasi (γ e Fe_3C) che costituiscono l'eutettico sono praticamente uguali. Si noti che le dendriti di γ proeutettica non subiscono alcuna modifica (figura 17).

Al di sotto di 1148°C , e fino a 727°C (punti M_2 e M_3), si ha un impoverimento in carbonio (da 2 a 0.8 %) della fase eutettica con

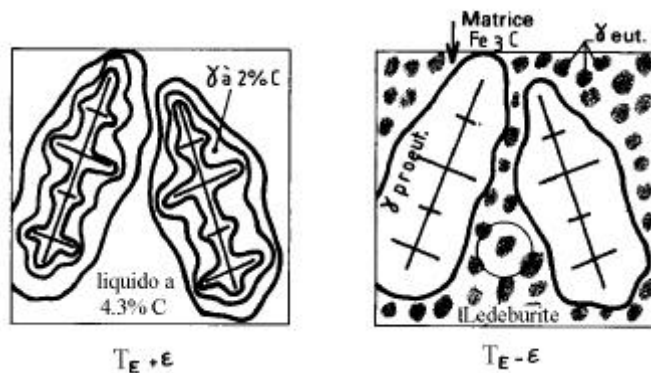


Figura 17

formazione di cementite proeutettoide (o secondaria) che si forma in generale al contatto della matrice di Fe_3C e dell'austenite (non è distinguibile metallograficamente).

A $727^\circ\text{C} + \epsilon$, la frazione in massa di γ è dell'ordine di 0.37.

A 727°C , dato che l'austenite ha raggiunto il tenore eutettoidico, essa si trasformerà interamente in perlite.

Alla temperatura ambiente una ghisa bianca ipoeutettoidica è quindi costituita da una matrice di cementite (eutettica + proeutettoidica) e da blocchi di perlite provenienti dalle dendriti iniziali e delle isole più piccole disseminate provenienti da γ eutettica modificata. Una ghisa bianca conserva quindi un aspetto che richiama la cristallizzazione dendritica iniziale e la morfologia ledeburitica, in modo sempre più marcato quanto più il tenore in C si avvicina a E.

Ghise ipereutettiche, con $x(E) < \%C < 6.7$

Si consideri, ad esempio, una lega con il 5% in C (punti N nel diagramma Fe-C). In corrispondenza di N_1 si ha l'inizio della solidificazione, con formazione di Fe_3C proeutettica (o primaria) che si sviluppa sotto forma di placchette rettilinee in contatto con il liquido (figura 18).

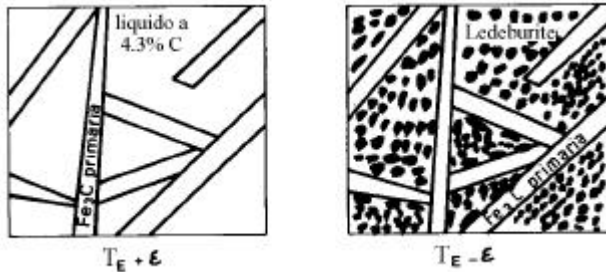


Figura 18

A $1148^{\circ}C + \epsilon$, la lega è bifasica ed è costituita da placchette di Fe_3C primaria e da un liquido con 4.3% C:

$$\frac{\text{massa } Fe_3C}{\text{massa totale}} = \frac{EN_2}{ES_2} \cong 0.30$$

seguito, le trasformazioni, qualitativamente identiche a quelle descritte precedentemente

per le leghe ipoeutettiche, portano ad avere alla temperatura ambiente una struttura formata da una matrice di cementite (eutettica+proeutettica) contenente delle grandi placchette di Fe_3C primaria (caratteristiche di questo tipo ghise), e di isole di eutettoide proveniente dal γ eutettico trasformato. Anche in questo caso la morfologia eutettica è conservata alla temperatura ambiente.

Quale che sia il tenore in carbonio, una ghisa bianca è costituita da una matrice quasi continua di cementite contenente dei blocchi o dei "globuli" eutettoidici. La cementite è una fase dura ($HV=800-1000$) e molto fragile. Le ghise bianche sono dei metalli che non possono essere deformati a freddo. Esse sono interessanti per la loro elevata resistenza all'usura ed all'abrasione (sfere di macinazione, scarico di minerali, ruote di carri merci, cilindri per laminatoi, varie parti per compressori stradali). La resistenza all'urto è decisamente bassa, ma si può migliorare agendo sulla proporzione di Fe_3C e di perlite, relativamente più duttile. Le ghise bianche hanno buona colabilità.

5.2 Ghise grigie (o ghise grafitiche).

Le ghise ordinarie hanno praticamente dei tenori di carbonio compresi fra 3 e 4%, di $Si < 3\%$, $Mn < 1.2\%$, e $P < 1.2\%$.

Nel caso in cui le condizioni di raffreddamento e di composizione sono favorevoli alla grafitizzazione, si ottiene una ghisa nella quale una parte del carbonio è sotto forma di grafite.

La solidificazione di una ghisa grigia avviene interamente sul diagramma stabile e, quindi, si ha una transizione sul diagramma metastabile per un certo tenore in C di γ . Tale tenore dipende fortemente dalle condizioni di raffreddamento.

Ghise ipoeutettiche, con $x(S_1) < \%C < x(E)$

Si consideri, ad esempio, una lega con il 3% in carbonio (punti M nel diagramma Fe-C, figura 19). La temperatura di colata è M_0 . In M_1 , inizio della solidificazione, si ha la formazione di γ che si sviluppa sotto forma di cristalli dendritici, arricchendosi progressivamente in carbonio, come pure la fase liquida.

A $1153^{\circ}C + \epsilon$, la lega è bifasica e forma delle dendriti di austenite al 2% di C e di liquido al 4.25% di C:

$$\frac{\text{massa } \gamma}{\text{massa totale}} = \frac{M_2 E}{S_1 E} \cong 0.55$$

A 1153°C il liquido subisce una trasformazione di tipo eutettico:



L'applicazione della regola della leva mostra che nell'eutettico:

$$\frac{\text{massa grafite}}{\text{massa "eutettico"}} = \frac{ES_1}{S_1 S_2} \cong 0.023$$

e la grafite rappresenta circa il 7.7% in volume. In un tale eutettico, in cui una delle due fasi è nettamente preponderante rispetto all'altra, non sono più valide le condizioni di nucleazione reciproca. La figura 20 mostra la formazione di aggregati eutettici grafitici (grafite di tipo lamellare).

Fra M_2 ed M_3 si ha un impoverimento in carbonio dell'austenite per la precipitazione di grafite detta secondaria. Quando il carbonio raggiunge un valore critico (in questo caso 1.2%) la grafitizzazione si arresta e si ha una transizione sul diagramma metastabile. A partire da questo momento la grafite già formata non interviene più nelle successive trasformazioni: queste sono assimilabili a quelle di un acciaio ipereutettoidico con 1.2% di C.

In M_3 le due fasi presenti sono γ allo 1.2% in C e la grafite (eutettica + secondaria).

L'austenite continua ad impoverirsi in carbonio, con la formazione di cementite proeutettoidica fino al punto M_4 . Nel punto $(T_E + \epsilon)$ sono presenti tre fasi: grafite (0.02), Fe_3C (0.07), γ eutettoidica (0.91).

A 727°C la fase γ si trasforma completamente in perlite

Alla temperatura ambiente la ghisa ipoeutettica comprende tre costituenti:

- perlite;
- cementite proeutettoide;
- grafite lamellare.

La transizione dal diagramma stabile al diagramma metastabile può avere luogo per differenti tenori in C di γ . Si è già visto il caso di una transizione per una composizione ipereutettoidica di γ . Il quadro sommario delle varie possibilità è il seguente (figura 21):

- Transizione nella zona (I) (il tenore di C dell'austenite è compreso fra $x(S'_1)$ e $x(E')$); alla temperatura ambiente la ghisa è costituita da:

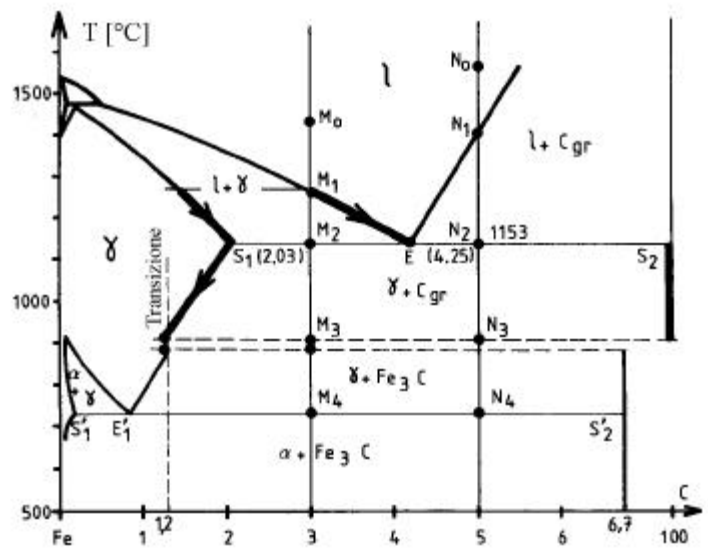


Figura 19

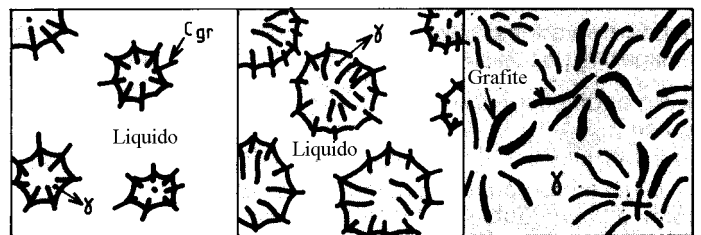


Figura 20

I principali elementi che hanno una evidente influenza sono il silicio ed il fosforo.

L'esame dei diagrammi ternari Fe-C-Si e Fe-C-P mostra che questi elementi comportano una diminuzione del tenore in carbonio dell'austenite eutettica, dell'eutettico e dell'eutettoide (spostamento verso sinistra dei punti S_1 , E ed E' rispetto al diagramma binario). La figura 22 è una sezione pseudo-binaria al 2.4% di Si. Tale diagramma illustra bene l'influenza del Si nel caso di ghise grigie ordinarie poco fosforose.

Per tenere conto allo stesso tempo dell'effetto del P e del Si, in particolare sul punto eutettico E, si è introdotto la nozione di carbonio equivalente ($\%C_{eq}$), data da:

$$\%C_{eq} = \%C + 1/3 (\%Si + \%P)$$

Tale espressione permette di valutare se una determinata ghisa ha un comportamento di tipo ipo, iper oppure eutettico.

Inoltre il diagramma ternario Fe-C-P (metastabile) mostra la presenza di un eutettico ternario Fe-Fe₃C-Fe₃P a basso punto di fusione (953°C) Questo eutettico appare nella maggior parte delle ghise grigie ordinarie, sia sotto forma di un reticolo continuo intorno alle celle eutettiche, oppure sotto forma di zone isolate. Questo eutettico fosforoso o **steadite** diminuisce la resistenza alla trazione ed all'urto.

5.4 Analisi sommaria dei fattori che influenzano la costituzione e la microstruttura delle ghise.

• Elaborazione del metallo.

- La temperatura alla quale è portato il metallo al di sopra del liquidus caratterizza il surriscaldamento (punti M_0 ed N_0). L'aumento del grado di surriscaldamento accresce il fenomeno di sopraffusione: ad esempio, qualora M_0 passa da 1250°C a 1475°C, per una determinata ghisa, il punto eutettico si abbassa da 1148 a 1100°C. Una conseguenza importante dell'aumento del surriscaldamento è un affinamento progressivo della grafite ed, inoltre, il passaggio ad una ghisa trotata e poi bianca.

- L'inoculazione consiste nell'aggiungere al metallo, al momento della colata, delle quantità minime di un prodotto grafitizzante a base di grafite e/o di silicio. Questa addizione comporta la diminuzione delle celle eutettiche e all'ottenimento di una grafite più fine.

• Composizione chimica.

Gli elementi sempre controllati dai fonditori sono: C, Mn, Si, P, ed S.

Il carbonio ed il silicio esercitano una influenza diretta sul passaggio dal sistema metastabile al sistema stabile. Il silicio è l'elemento grafitizzante di base. Tuttavia, conviene controllare i tenori di Si e di C in modo da evitare strutture ferritiche con grafite grossolana. I tenori di carbonio minimi sono dell'ordine di 2.8-3%, dato al di sotto l'intervallo di solidificazione diviene troppo ampio: ciò comporta una diminuzione della colabilità ed un aumento dei rischi di soffiature.

Il manganese è un elemento antigrafitizzante come tutti gli elementi che formano dei carburi più stabili dell'Fe₃C: il suo tenore è, generalmente, limitato all'1%. Esso forma con S delle inclusioni di MnS. Il tenore in S raramente supera lo 0.12%.

Nonostante sia un grafitizzante, il fosforo provoca la formazione di Fe₃C nell'eutettico ternario sopra esposto. Esso aumenta notevolmente la colabilità del metallo. Il suo tenore è limitato al 1.2%.

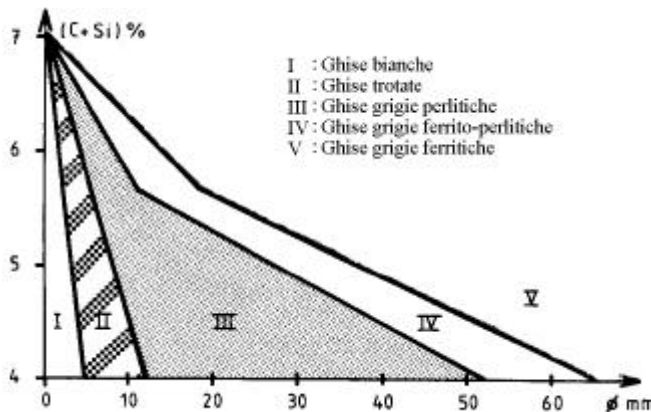
Si deve sottolineare che taluni elementi, nonostante abbiano un basso tenore, possono avere una importanza notevole sulla capacità di nucleazione del bagno liquido (Ti, Pb, As, Sn,...).

• Condizioni di raffreddamento.

Esse sono fissate da:

- Metallo: temperatura di colata, conduttività termica.
- Stampo: natura delle pareti, temperatura.
- Pezzo: spessore, forma.

In generale, una diminuzione della velocità di raffreddamento favorisce la grafitizzazione ed ha come risultato finale dei costituenti più grossolani (grafite e perlite). La figura 23 da un esempio dell'influenza dello spessore. La sensibilità allo spessore,



cioè la variazione con lo spessore della costituzione e della microstruttura, è una caratteristica originale delle ghise fra le leghe da fonderia. Questa eterogeneità della struttura e, quindi, delle proprietà meccaniche, può manifestarsi fra diverse sezioni di uno stesso pezzo, oppure anche fra la superficie ed il cuore di una sezione di elevate dimensioni.

Figura 23

5.5. Analisi sommaria dei costituenti delle ghise grigie.

Le ghise grigie sono costituite da una matrice perlitica, ferrito-perlitica oppure ferritica, nella quale sono presenti delle lamelle di grafite, delle zone di eutettico fosforoso e delle inclusioni (solfuri, carbonitruri), il cui ruolo è trascurabile, contrariamente a ciò che avviene per gli acciai.

- **Ferrite:** Nelle ghise le proprietà della ferrite possono essere fortemente influenzate dalla messa in soluzione del Si e del P che hanno dei tenori nettamente più elevati che negli acciai. La sua durezza va da 75 HB nel caso degli acciai dolci, a 85 HB con 0.8% di Si, a 150 HB con il 3.5% di Si.

- **Perlite:** Come negli acciai, le sue caratteristiche sono direttamente legate alla sua finezza, con la sua durezza varia da 200 a 300 HB. Per le ghise perlitiche sono disponibili delle relazioni come (Belaiev):

$$HB \times \Delta(\mu m) = 80 \quad \text{e} \quad R_m = 0.32 HB$$

- **Cementite:** Costituente di durezza molto elevata, con HB compreso fra 700 ed 800HB.

- **Steadite:** Costituente spesso distribuito in un reticolo intorno alle celle eutettiche, con una durezza compresa fra 400 e 900 HV. In assenza di cementite libera, esso costituisce la parte più dura del metallo.

- **Grafite:** E' il costituente che condiziona in gran parte le proprietà meccaniche delle ghise grigie attraverso la forma, la distribuzione, la dimensione e l'abbondanza delle sue lamelle.

Per ciò che riguarda la forma, la normativa UNI 3775-73 comprende sei forme caratteristiche:

- I) lamelle sottili con punte aguzze;
- II) noduli con accentuate ramificazioni di lamelle;
- III) lamelle spesse con punte arrotondate;
- IV) flocculi frastagliati;

- V) flocculi compatti;
- VI) noduli a contorno regolare pressoché circolare (sferoidi).

La distribuzione della grafite è classificata secondo la seguente modalità (figura 24):

A) lamelle sottili distribuite uniformemente senza orientamento preferenziale.

Distribuzione normale nelle ghise eutettiche o leggermente ipoeutettiche (C_{eq} da 4 a 4.4%), pezzi di spessore superiore a 20 mm, colati in sabbia.

B) lamelle raggruppate in rosette senza orientamento preferenziale.

Distribuzione normale nelle ghise ricche in Si (>2.5%) ed in C (>3.5%), raffreddate rapidamente (pezzi sottili, con spessore inferiore a 10mm, colati in sabbia).

C) lamelle spesse e dritte senza orientamento preferenziale.

Distribuzione caratteristica delle ghise ipereutettiche (senza importante sopraffusione).

D) lamelle molto piccole orientamento preferenziale, raggruppate nelle zone interdendritiche.

Distribuzione che si ottiene con raffreddamenti molto rapidi (a contatto delle pareti degli stampi metallici). La notevole sopraffusione produce delle lamelle molto fini (< 25 μ m) localizzate fra le dendriti γ . tale distribuzione D è generalmente considerata come sfavorevole.

E) lamelle piccole con orientamento preferenziale, raggruppate nelle zone interdendritiche.

Distribuzione caratteristica delle ghise nettamente ipoeutettiche (C_{eq} <4%) e per velocità di raffreddamento medie o basse (spessore superiore a 20 mm per la colata in sabbia). L'orientazione delle lamelle, e le dimensioni medie, sono imposte dalle dendriti γ .

Per quanto riguarda le dimensioni, la normativa prevede 8 classi ed utilizza un indice numerico convenzionale da 1 a 8 (rilevamento microscopico effettuato al microscopio ottico a x100).

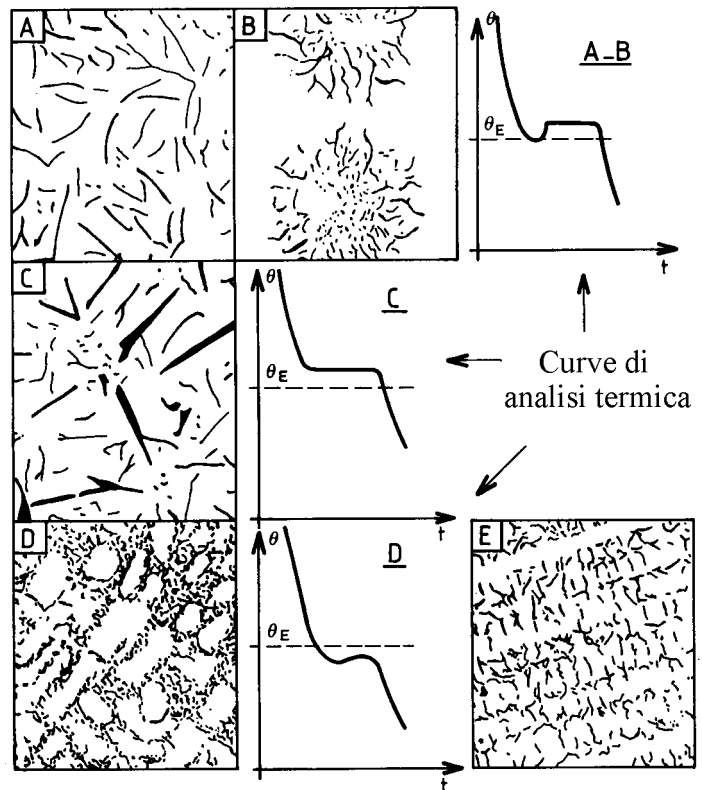


Figura 24

Indice	1	2	3	4	5	6	7	8
Dimensioni massime (mm)	> 1	da 0.5 a 1	da 0.25 a 0.5	da 0.12 a 0.25	da 0.06 a 0.12	da 0.03 a 0.06	da 0.01 a 0.03	< 0.015

5.6. Caratteristiche meccaniche delle ghise grigie non legate con grafite lamellare.

La resistenza a trazione di una ghisa è tanto maggiore quanto più è elevata la resistenza della matrice e quanto meno è abbondante la grafite. Per ciò che riguarda la matrice, la perlite è nettamente il costituente più favorevole: sperimentalmente si constata che le ghise ad alta resistenza sono le perlitiche.

La morfologia della grafite che, nelle ghise grigie non legate, è sotto forma lamellare, spesso fortemente interconnessa, gioca un ruolo essenziale sulla resistenza alla trazione. La grafite è un costituente senza resistenza meccanica e la sua presenza corrisponde a dei “vuoti” nella matrice sotto forma di fessure naturali.

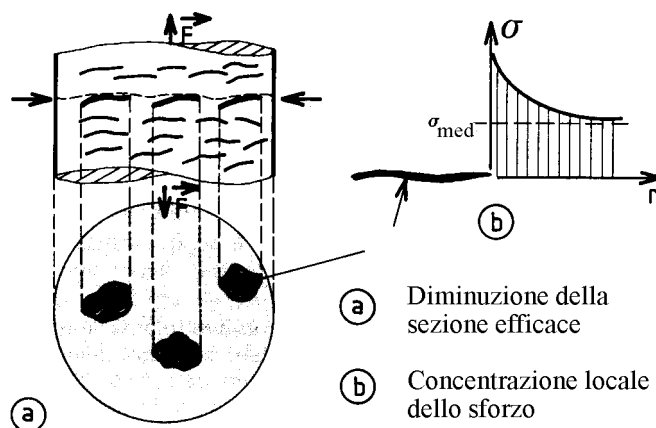


Figura 25

La grafite diminuisce la resistenza meccanica grazie a:

- una diminuzione della sezione efficace, con un aumento della sollecitazione media (figura 25a);

- un effetto di intaglio che comporta una concentrazione degli sforzi locali in corrispondenza del bordo dell'apice della fessura (figura 25b).

La presenza di questi “intagli interni” spiega il

motivo per cui le ghise sono poco sensibili agli intagli interni, contrariamente agli acciai.

Riassumendo, affinché una ghisa abbia una buona resistenza alla trazione è necessario che la sua matrice sia perlitica con la quantità minore possibile di grafite, distribuita in modo omogeneo ed in lamelle fini (tipo A, B ed E, con indice da 4 a 6).

La durezza può variare all'interno di limiti piuttosto ampi:

- ghise bianche: da 400 a 600 HB (in funzione di %C);
- ghise grigie perlitiche: da 170 a 270 HB in funzione di Δ ;
- ghise grigie ferritiche: da 100 a 150 HB.

La conoscenza della durezza, contrariamente al caso degli acciai, non permette di ottenere direttamente delle indicazioni sulla resistenza alla trazione. Esistono alcune formule che permettono di legare indirettamente le due grandezze:

1) (Collaud)

$$\log\left(\frac{R_m}{R_{0m}}\right) = 1.57 \log\left(\frac{HB}{HB_0}\right)$$

ove R_{0m} ed HB_0 sono misurate su un provino elaborato nelle stesse condizioni del pezzo, ed HB è misurata sul pezzo.

2) (Weis ed Orths, per le ghise perlitiche)

$$R_m = 257.4 + 1.41 HB - 63.8 (\%C) - 25 (\%Si) - 31.4 (\%P)$$

Per correlare R_m con la durezza, si può anche utilizzare un nomogramma che, come nella formula di Collaud, permette di correlare la R_m e la durezza del provino, con la R_m del pezzo, nota la durezza del pezzo.

Le proprietà di resistenza, di tenacità di plasticità delle ghise grige formano un insieme relativamente mediocre. Ma tali leghe presentano delle proprietà di impiego uniche, dovute per la maggior parte alla presenza della grafite:

- Capacità di ammortizzare le vibrazioni.
- Lavorabilità. Il carattere lubrificante della grafite, gioca un ruolo di primo piano. Il rapporto ferrite/perlite nella matrice è ugualmente importante, dato che la presenza di carburi tende a far diminuire la lavorabilità.
- Buona resistenza all'usura.
- Buona resistenza alla corrosione.
- Sostanziale permanenza delle suddette proprietà fra -100 e 350°C .
- Buona tenuta agli urti termici.
- Notevoli qualità di fonderia.

Nel caso in cui le proprietà di resistenza o di resilienza sono insufficienti, si possono utilizzare le ghise malleabili, le ghise sferoidali oppure le ghise legate.

Le ghise grige non legate sono designate in base alla normativa UNI 5007-69, e vengono classificate in base al carico unitario di resistenza alla trazione.

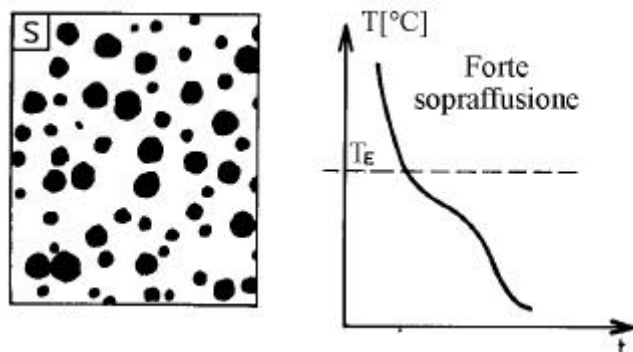


Figura 26

5.7. Ghise grige sferoidali.

Sono delle ghise grige nelle quali la grafite è ottenuta durante l'elaborazione sotto forma di sferoidi (figura 26). Grazie a ciò, gli inconvenienti dovuti alla forma lamellare sono fortemente diminuiti. Per uno stesso tenore in grafite, la diminuzione della sezione efficace è minore ed, inoltre, la forma sferica comporta un effetto d'intaglio meno severo. Il metallo conserva tutti i vantaggi dovuti alla presenza di grafite (figura 27).

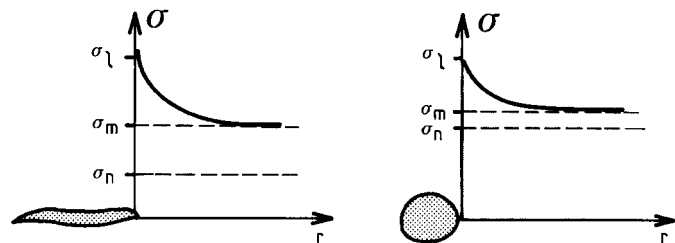


Figura 27

Attualmente, il processo a base di magnesio (elemento modificatore della grafite) è il solo utilizzato. Il magnesio è introdotto nel bagno della ghisa da trattare a 1450°C (circa):

- sotto forma di leghe ferrose contenenti spesso silicio (Fe-Mg-Si) e degli elementi desolfuranti o nodulizzanti (Ce, terre rare ...).
- allo stato puro.
- su supporti porosi (coke, silicoalluminati).

La quantità efficace di magnesio (lo 0.04 % circa) è molto più bassa di quella introdotta: infatti sono inevitabili delle perdite di magnesio per ossidazione e solfurazione per combinazione con elementi come As e Bi.

Il trattamento di modificazione è, nella maggior parte dei casi, seguito da una inoculazione di Fe-Si.

La composizione di una ghisa sferoidale è caratterizzata dai tenori dei vari elementi che possono oscillare all'interno dei seguenti intervalli:

$$\begin{array}{lll} C = 3.4-4\% & Si = 2-3\% & Mn = 0.1-0.8\% \\ P < 0.01\% & S < 0.02\% & Mg = 0.02-0.1\% \end{array}$$

Si deve notare che il basso tenore in zolfo è necessario per evitare perdite di magnesio dovute alla formazione di MgS .

La sferoidizzazione è legata ad una sovraraffusione importante ($50-100^{\circ}C$) dovuta ad un "avvelenamento da Mg" dei nuclei di grafite. Alcuni autori ritengono che la grafite sferoidale cresca in fase solida mediante apporto di carbonio per diffusione attraverso uno strato di austenite (reazione di tipo peritettico), in contrapposizione alla grafite lamellare che si forma mediante un eutettico ove le tre fasi (γ , liquido, C_{gr}) sono costantemente in contatto. Altri autori richiamano la formazione iniziale di Fe_3C che formerebbe quindi della grafite sferoidale per decomposizione e, sviluppandosi isotropicamente, porterebbe alla forma sferica.

Allo stato grezzo di colata, le ghise sferoidali possono essere:

- perlitiche, con oppure senza Fe_3C libera;
- ferrito-perlitiche, con la ferrite che si forma normalmente per ferrizzazione diretta.

Si può ottenere una ghisa completamente ferritica mediante una ricottura di ferrizzazione oppure una ghisa completamente perlitica mediante un trattamento di normalizzazione (figura 28). Grazie alla forma sferoidale della grafite, una ghisa sferoidale può raggiungere una resistenza ed una duttilità pari a 2/3 di quella della matrice priva di grafite.

- una ghisa sferoidale a matrice perlitica può avere una R_m compresa fra 600 ed 800 MPa, con A% compreso fra 1 e 5.

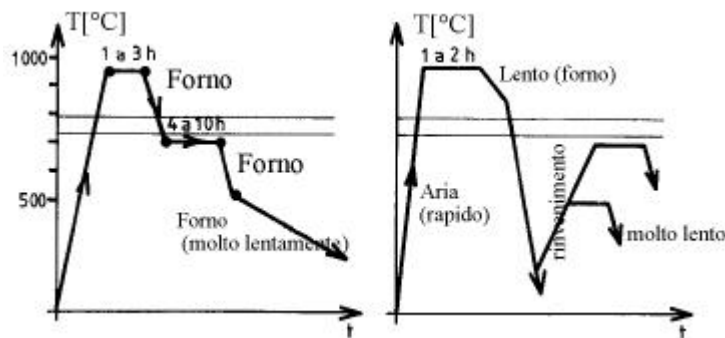


Figura 28

- una ghisa sferoidale a matrice ferritica può avere una R_m compresa fra 450 e 500 MPa, con A% pari a circa 25.

La ghisa sferoidale ha quindi un comportamento intermedio fra quello di una ghisa grigia lamellare e

l'acciaio per getto.

6. Acciai legati: definizione e designazione convenzionale.

L'insufficienza delle proprietà degli acciai non legati per alcune applicazioni impone l'impiego degli acciai legati. La normativa UNI EN 10027 fissa due sistemi di designazione degli acciai.

• Designazione alfanumerica (UNI EN 10027 parte 1°).

Si considerano due gruppi principali:

Gruppo 1: acciai designati in base al loro impiego ed alle loro caratteristiche meccaniche o fisiche;

Gruppo 2: acciai designati in base alla loro composizione chimica (suddivisi in quattro sottogruppi).

Gruppo 1: La designazione comprende:

- un simbolo principale, che indica la caratteristica meccanica o fisica oppure l'impiego. Esempi: S = acciai per impieghi strutturali
P = acciai per impieghi sotto pressione
L = acciai per tubi di condutture
B = acciai per cemento armato
R = acciai per o sotto forma di rotaie
- un numero pari alla valore minimo della proprietà meccanica o fisica che deve essere specificata (sempre secondo normativa). Ad esempio, per i casi sopra elencati, si deve aggiungere il carico unitario di snervamento minimo in N/mm^2 .

Gruppo 2: Questo gruppo si suddivide in quattro sottogruppi:

Sottogruppo 2.1 (Mn<1%):

- La lettera C.
- Il tenore medio in C moltiplicato 100.

Sottogruppo 2.2 (Mn>1%, il tenore di tutti gli elementi di lega è < 5%):

- Il tenore medio in C moltiplicato 100.
- I simboli chimici degli elementi di lega caratterizzanti l'acciaio (in ordine decrescente rispetto ai rispettivi tenori).
- I numeri indicanti i valori dei tenori degli elementi di lega moltiplicati per un determinato fattore dato nella seguente tabella:

Elemento	Fattore
Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	4
Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr	10
Ce, N, P, S	100
B	1000

Sottogruppo 2.3: Acciai legati (con eccezione acciai rapidi) in cui il tenore di almeno un elemento di lega è >5%.

- Lettera X
- Il tenore medio in C moltiplicato 100.
- I simboli chimici degli elementi di lega caratterizzanti l'acciaio (in ordine decrescente rispetto ai rispettivi tenori).
- I numeri indicanti i valori dei tenori degli elementi di lega.

Sottogruppo 2.4: Acciai rapidi.

- Lettere HS.
- I numeri indicanti i valori dei tenori degli elementi di lega, nel seguente ordine :
 - Tungsteno (W),
 - Molibdeno (Mo),
 - Vanadio (V),
 - Cobalto (Co).

• Designazione numerica (UNI EN 10027 parte 2°).

Tale designazione è complementare alla precedente designazione alfanumerica.

La formulazione è la seguente:

1. XX XX(XX)

ove:

1. è il numero di gruppo del materiale (1 = acciaio)

- XX numero di gruppo dell'acciaio (fornito in un prospetto della normativa)
 XX(XX) Numero sequenziale, attualmente di due cifre, ma è previsto un aumento fino a quattro cifre.

E' importante sottolineare che la designazione numerica può essere attribuita soltanto ad acciai che hanno una diffusione commerciale.

6.1. Influenza degli elementi di lega.

Le trasformazioni in condizioni di equilibrio degli acciai non legati sono rappresentate in modo soddisfacente sul diagramma binario Fe-C. Se si considera come riferimento tale diagramma, si può schematizzare l'influenza degli elementi di lega, insistendo sui tre punti più importanti dal punto di vista metallurgico:

- Modificazione dello sviluppo delle reazioni, delle temperature e dei tenori corrispondenti alle trasformazioni eutettiche ed eutetoidiche.
- Modificazione dell'estensione dei domini di esistenza delle soluzioni solide FCC e CCC: effetto gammageno oppure alfa-geno che viene a sommarsi a quello gammageno del carbonio.
- Modificazione della natura dei carburi in equilibrio, a seconda che l'elemento sia o meno carburigeno.

6.1.1 Diagrammi di equilibrio.

Nel caso in cui si abbia un solo elemento di lega principale, il sistema può essere considerato come ternario Fe-C-X. Nei casi più complessi, si possono utilizzare dei diagrammi approssimativi più semplici, che raggruppano gli elementi aventi una identica influenza (ad esempio, il diagramma di Schaeffler).

Se l'approssimazione ternaria è valida, si possono utilizzare dei diagrammi bidimensionali sotto forma di:

- Sezioni ternarie isoterme: se si considerano delle sezioni isoterme opportunamente scelte dei diagrammi ternari, si può ottenere una rappresentazione conveniente dell'evoluzione della lega.
- Sezioni pseudo-binarie: il tenore di uno degli elementi è considerato costante.

Sono disponibili delle relazioni empiriche che permettono di ottenere i punti di trasformazione in funzione del tenore degli elementi di lega, ciascuno moltiplicato per un coefficiente (positivo oppure negativo).

Ad esempio (per %C<0.6):

$$Ac_1(^{\circ}C) = 727 + 10.7(\%Mn) - 16.9(\%Ni) + 29.1(\%Si) + 16.9(\%Cr) + 6.38(\%W) + 290(\%As)$$

La visualizzazione dell'influenza della presenza di elementi di lega sulla estensione del dominio austenitico è possibile utilizzando la proiezione di sezioni pseudo-binarie (allo stesso tenore dell'elemento X) sul piano Fe-C.

La presenza del carbonio negli acciai può portare alla formazione di carburi con i differenti elementi di lega. L'affinità termodinamica per il carbonio dei differenti elementi può essere classificata con la seguente sequenza (ad affinità crescente):

Si-Al-Cu-Ni-Co-Fe-Mn-Cr-Mo-W-V-Ti-Nb

Quindi, negli acciai, gli elementi a sinistra del ferro non sono carburigeni, mentre quelli a destra lo sono.

I carburi che si formano sono di due tipi, in funzione della natura dell'elemento e del suo tenore:

- Cementiti legate $(Fe,X)_3C$, ortorombica.
- Carburi $(Fe,X)_mC_n$, fra cui i principali sono $M_{23}C_6$, M_6C , M_2C , M_7C_3 , MC .

Si può definire un coefficiente di ripartizione di un elemento fra due fasi: nel caso più comune fra carburi e ferrite (X_K/X_α) esso dipende dal suo tenore ma anche da quello degli altri elementi:

- Si, Al, Cu, Co hanno un coefficiente di ripartizione nullo.
- Mn, Cr, W, Mo hanno un coefficiente di ripartizione medio.
- V, Ti, Zr, Nb hanno un coefficiente di ripartizione elevato.

6.1.2. Influenza degli elementi di lega sulle proprietà.

In questo paragrafo si considererà il caso degli acciai ferrito-perlitici debolmente legati. L'influenza specifica che si ha in alcune leghe fortemente legate (acciai inossidabili, acciai per utensili) sarà considerata successivamente.

Si è già visto che i fattori metallurgici principali negli acciai ferrito-perlitici sono:

- la frazione di ferrite e di perlite;
- le microstrutture dei due costituenti (grandezza del grano ferritico d , distanza fra le lamelle di perlite Δ).

I vari elementi di lega possono essere presenti solo nella ferrite (ad esempio P, Si, Al, Cu, Ni, Co) oppure si possono ripartire fra ferrite e carburi (ad esempio Mn, Cr, W, Mo, V).

Gli elementi solubili nella ferrite influenzano le proprietà secondo due meccanismi differenti:

- per effetto della messa in soluzione solida, a cui consegue un aumento di R_e ed un aumento della temperatura di transizione fragile-duttile;
- per il loro carattere alfaceno o gammageno: gli elementi gammageni, grazie all'abbassamento del punto A_3 , comportano un affinamento del grano ferritico, con un miglioramento di R_e e della temperatura di transizione fragile-duttile; gli elementi alfaceni hanno l'effetto inverso.
- per la loro azione indiretta sulla presenza di precipitati fragilizzanti ai bordi grano (effetto estremamente negativo sulla temperatura di transizione fragile-duttile).

Per questa classe di acciai sono valide relazioni del tipo:

$$R_e = R_{e0} + \sum_i \beta_i (\% X_i) + k d^{-1/2}$$

dove β_i rappresenta l'azione dell'elemento X_i per effetto della messa in soluzione solida. Si ha che $\beta_{C,N} \gg \beta_{Nb} > \beta_P \gg \beta_{Si} > \beta_{Mn,Mo,Ni} > \beta_{Cr}$. Anche la temperatura di transizione fragile-duttile può essere oggetto di una simile analisi. Gli elementi gammageni (Mn, Ni) permetteranno una forte diminuzione della temperatura di transizione (ad esempio il Ni fa diminuire tale temperatura di 30°C per ogni % aggiunto), mentre quelli alfaceni aumenteranno tale temperatura anche in modo notevole (ad esempio, il Si aumenta la temperatura di transizione di 70°C per ogni % aggiunto).

Una applicazione di questi risultati è l'impiego del Ni per usi criogenici: il nickel è l'unico elemento che aumenta la duttilità ed, allo stesso tempo, sposta la zona duttile verso le basse temperature.

La presenza di taluni elementi in soluzione solida permette di controllare la formazione di precipitati fragilizzanti, grazie all'azione che essi hanno sulla solubilità del carbonio e dell'azoto.

Per gli acciai ferrito-perlitici debolmente legati la presenza di elementi di lega nella cementite non ha una grande importanza. Più interessante è l'azione sulla distanza interlamellare: il rallentamento della diffusione e l'abbassamento del punto A_1 (Ni e Mn) comportano un affinamento della microstruttura perlitica e, quindi, un miglioramento di

R_e . Il miglioramento delle proprietà meccaniche può essere ottenuto mediante aggiunta di elementi favorevoli come il Ni, il Mn ed il C, ma, problemi legati alla saldabilità limitano spesso i tenori utilizzabili. Si può ugualmente aumentare R_e mediante dispersione di una seconda fase nella massa ferritica, controllando la distribuzione e la morfologia dei precipitati. Gli elementi più utilizzati sono Nb, Ti, V. Ad un aumento di R_e corrisponde una diminuzione della resilienza, ma, dato che effetto indurente è notevole, si può diminuire il tenore in C, migliorando la resilienza. In tale modo si ottengono gli acciai a dispersoidi microlegati.

7. Ghise legate.

Oltre al carattere alfageno e gammageno ed alla loro azione sulla temprabilità, validi per tutte le leghe ferrose, gli elementi introdotti nelle ghise sono anche caratterizzati dalla loro azione grafitizzante (Al, C, Cu, Ni, Si, Ti(<0.1%), Zr) oppure antigrafitizzante (Cr, Mo, Mn, S, V, W, B, Se, Te). Gli elementi di lega essenziali nelle ghise sono: Cu, Ni, Cr, Mo, Si.

- Rame, Nickel: elementi grafitizzanti di solidificazione soprattutto a bassi tenori di Si, essi contribuiscono notevolmente all'affinamento della perlite mediante la loro azione gammagena. Inoltre il rame è fortemente anti ferritizzante, mentre il nickel ha un effetto trascurabile. La loro aggiunta comporta un aumento della resistenza e della durezza.

- Cromo: elemento antigrafitizzante, stabilizza i carburi ritardandone la decomposizione termica, oltre che l'ossidazione interna. Grazie a ciò, esso migliora la tenuta a caldo.

- Molibdeno: esso è soprattutto utilizzato per la sua importante azione sul "naso" perlitico nelle curve TTT. Esso migliora notevolmente la resistenza agli urti termici.

- Silicio: elemento grafitizzante di base delle ghise grigie, per tenori superiori al 3% aumenta la refrattarietà delle ghise e la loro resistenza ad alcuni tipi di corrosione.

8. Acciai per getti.

La formatura degli acciai per laminazione o estrusione permette di ottenere solo dei pezzi a sezione costante. L'imbutitura e la fucinatura permettono di ottenere dei pezzi più complessi. Ma in alcuni casi, qualora il pezzo ha una forma molto complicata, è necessario ricorrere alla formatura per getto. Allo stato laminato il metallo presenta delle proprietà anisotrope, mentre sono praticamente assenti difetti come le microporosità. Invece, dopo la formatura per getto, il metallo presenta delle proprietà praticamente isotrope, ma può presentare delle microporosità ed una densità più o meno elevata, in funzione della tecnica utilizzata (getto per gravità, per centrifugazione).

8.1 Acciai per getti non legati.

Le loro proprietà sono essenzialmente definite dal loro tenore in carbonio (rapporto ferrite/perlite), ma anche dal trattamento di normalizzazione. In effetti, allo stato di grezzo di colata, il metallo presenta delle microstrutture di ferrite aciculare nocive per la duttilità e la tenacità. Il trattamento di normalizzazione, che permette di ottenere una struttura a perlite fine, è praticamente sempre richiesto. Il processo di deossidazione è ugualmente importante. L'aggiunta di Al, congiuntamente a quella di Si, permette di evitare l'ingrossamento del grano, ma può portare alla formazione di solfuri intergranulari e di precipitati di AlN (rischio elevato di fragilizzazione).

8.2. Acciai per getti debolmente legati.

Sono utilizzati quando è richiesta una elevata resistenza insieme ad una accettabile tenacità e duttilità. Tuttavia, eccetto per pezzi di piccole dimensioni, non si può ricorrere alla tempra seguita da un rinvenimento. Essi sono più frequentemente utilizzati allo stato normalizzato. In tale caso essi hanno una resistenza comparabile ed una tenacità ed una duttilità migliori a quella delle leghe non legate, insieme a delle proprietà particolari: resistenza allo scorrimento viscoso (Cr, Mo), tenacità alle basse temperature (Ni), etc.

8.3. Acciai per getti fortemente legati.

Gli acciai inossidabili ed gli acciai refrattari sono praticamente tutti utilizzabili allo stato di getto. L'inconveniente maggiore per le leghe austenitiche e, soprattutto, ferritiche è l'impossibilità di rigenerare mediante trattamento termico la struttura grezza di colata, caratterizzata spesso da grani molto grossi. Tuttavia le leghe a basso tenore di carbonio ed a tenore di Cr non troppo elevato, presentano una trasformazione allotropica e sono rigenerabili.

8.4. Acciai per getti austenitici al Mn.

Tali acciai, denominati anche acciai Hadfield, trattati a 1000-1100°C, permettono di ottenere una austenite molto instabile che, mediante incrudimento, si trasforma in martensite. I pezzi sottoposti ad urti divengono superficialmente estremamente duri, nonostante restino interiormente duttili e tenaci. Per contro, la lavorazione alle macchine utensili è estremamente difficile.

Capitolo 8

Trattamenti termici

1. Ricottura degli acciai.

Nel corso della sua storia, un acciaio si può trovare in stati di non equilibrio dovuti a dei precedenti trattamenti termici o meccanici. Ad esempio, si possono avere delle segregazioni durante il processo di solidificazione, un incrudimento per deformazione a freddo, degli sforzi residui durante la saldatura etc.. Diversi trattamenti termici sono adatti alla eliminazione od alla riduzione degli effetti nefasti di tali stati, in vista di operazioni ulteriori sul metallo o di utilizzazione corretta dell'acciaio.

Fra questi, le ricotture formano un insieme di trattamenti che mirano ad ottenere degli stati prossimi all'equilibrio termodinamico provocando la formazione di strutture ferrite-carburi dopo il passaggio in uno stato parzialmente o completamente austenitico.

Il ciclo di trattamento comprende:

- Un riscaldamento fino ad una temperatura, detta di trattamento, che dipende dal tipo di "correzione" che si deve realizzare ed è legata alle difficoltà energetiche dei processi che avvengono.

- Un mantenimento isotermico alla temperatura di trattamento, oppure con delle oscillazioni intorno a questa temperatura.

- Un raffreddamento all'aria calma oppure in forno secondo una legge programmata. La velocità di raffreddamento deve essere in generale inferiore alla velocità critica di ricottura V_3 .

1.1. Tipi di ricottura.

1.1.1. Temperatura massima raggiunta superiore o interna all'intervallo critico.

- **Ricottura completa, o ricottura.**

Esso comprende un mantenimento a $A_{c3} + 50$ °C per gli acciai ipoeutetoidici o $A_{c1} + 50$ °C per gli acciai ipereutetoidici, seguito da un raffreddamento lento in forno soprattutto durante l'attraversamento dell'intervallo critico di trasformazione.

Nel caso degli acciai ipoeutetoidici, la ferrite e la perlite formate sono relativamente grossolane: la resistenza e la durezza sono basse. Nel caso degli ipereutetoidici, la globulizzazione parziale della cementite proeutetoidica permette di evitare l'aumento della fragilità dinamica legata alla presenza dei carburi nel reticolo intergranulare.

- **Ricottura di omogenizzazione, o di diffusione.**

Nel caso in cui, durante la solidificazione, si manifestano dei fenomeni di segregazione minore (ad esempio, acciai per getti), gli elementi di lega e il carbonio sono distribuiti in modo eterogeneo alla scala del grano austenitico. Questa eterogeneità chimica, che si conserva durante le successive trasformazioni, è negativa per le proprietà del metallo (risposta ai trattamenti di tempra, formazione di strutture in bande durante la laminazione, difficoltà di lavorazione a caldo).

Per eliminare, o almeno ridurre, questa eterogeneità, si fa ricorso alla ricottura di omogenizzazione. Tale ricottura consiste nel mantenere il metallo nel campo austenitico. L'omogenizzazione ha luogo per diffusione in fase γ ad una velocità tanto più elevata quanto più elevata è la temperatura di mantenimento. Tuttavia, le temperature di mantenimento sono limitate per i rischi di fusione parziale che comporta una forte

alterazione dei bordi grano (acciaio bruciato), e per i rischi di surriscaldamento, consistenti in un eccessivo ingrossamento del grano austenitico.

La temperatura del trattamento di omogenizzazione è, in generale, compresa fra 1000 e 1200°C.

• **Ricottura di rigenerazione, o trattamento di affinazione strutturale.**

I pezzi che hanno subito un trattamento di omogenizzazione per diffusione, le zone prossime ai giunti saldati, i pezzi forgiati ad alta temperatura, il cuore dei pezzi cementati, hanno spesso delle strutture surriscaldate. Tuttavia la presenza di elementi carburigeni o che favoriscono la formazione di nitruri (acciai calmati all'alluminio) può limitare l'ingrossamento del grano γ .

Come schematizzato nella figura 1, gli acciai presentano all'attraversamento dell'intervallo critico una trasformazione che porta ad una moltiplicazione dei grani durante il riscaldamento: questo fenomeno permette la rigenerazione di una struttura surriscaldata. La ricottura di rigenerazione comprende:

- Un riscaldamento senza mantenimento prolungato ad una temperatura leggermente superiore ad Ac_3 (Ac_1 per gli acciai ipereutetoidici), in modo da ottenere una austenite a grana fine.

- Un raffreddamento a velocità opportuna che permette di ottenere una struttura ferrito-perlitica fine (caso degli acciai ipoeutetoidici). Il raffreddamento non deve essere troppo lento nei dintorni di Ar_1 (750-600°C). dato che in tale zona il grano ferritico tende ad ingrossarsi, specialmente nel caso degli acciai dolci.

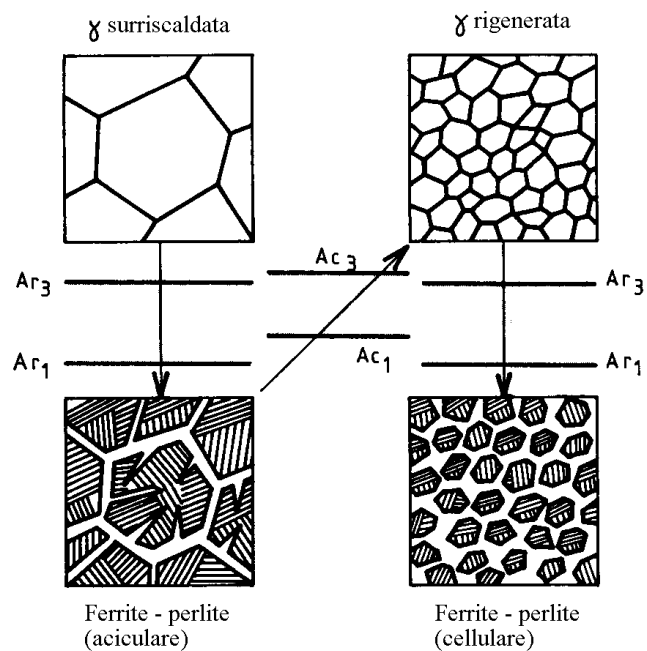


Figura 1

• **Normalizzazione.**

Tale trattamento permette di ottenere delle strutture ferrito-perlitiche. La temperatura di mantenimento è più elevata che nella ricottura, e, nel caso degli acciai ipereutetoidici, supera Ac_{cm} . Inoltre il raffreddamento effettuato in aria calma è più rapido rispetto a quello effettuato nel caso della ricottura completa. Le strutture ferrito-perlitiche ottenute corrispondono dunque a dei grani ferritici fini ed a distanze interlamellari piccole nella ferrite. Queste microstrutture molto omogenee possono essere desiderate nel caso di talune applicazioni meccaniche e costituiscono uno stato iniziale ideale per il trattamento di austenitizzazione antecedente la tempra.

1.1.2. Temperatura massima raggiunta inferiore a Ac_1 .

• **Ricottura di addolcimento o di miglioramento della lavorabilità.**

E' una ricottura effettuata qualche decina di gradi al di sotto di Ac_1 con un successivo raffreddamento lento per ottenere uno stato sufficientemente addolcito e, quindi, esente da sforzi residui.

Tale trattamento ha come obiettivo quello di migliorare la lavorabilità o l'attitudine alla deformazione a freddo, nel caso in cui solo lo sforzo di scorrimento plastico è importante (e non la capacità di deformazione).

• **Ricottura di sferoidizzazione o di globulizzazione.**

Se nell'attitudine alla deformazione a freddo si deve tenere conto della capacità di deformazione, si cerca in generale di ottenere una struttura globulizzata della cementite.

La ricottura di globulizzazione comprende successivamente:

- Un riscaldamento giusto al di sopra di Ac_1 .

- Un mantenimento prolungato a questa temperatura (o eventualmente una serie di raffreddamenti e di riscaldamenti fra due temperature vicine situate da una parte e dall'altra di Ac_1 , ricottura oscillante).

- Un raffreddamento lento, in modo da ottenere una coalescenza spinta della cementite.

La figura 2 mostra schematicamente il processo di sferoidizzazione della cementite a partire da una perlite lamellare. La sferoidizzazione può anche essere ottenuta molto più facilmente mediante un rinvenimento prolungato al di sotto di Ac_1 , da una struttura iniziale martensitica.

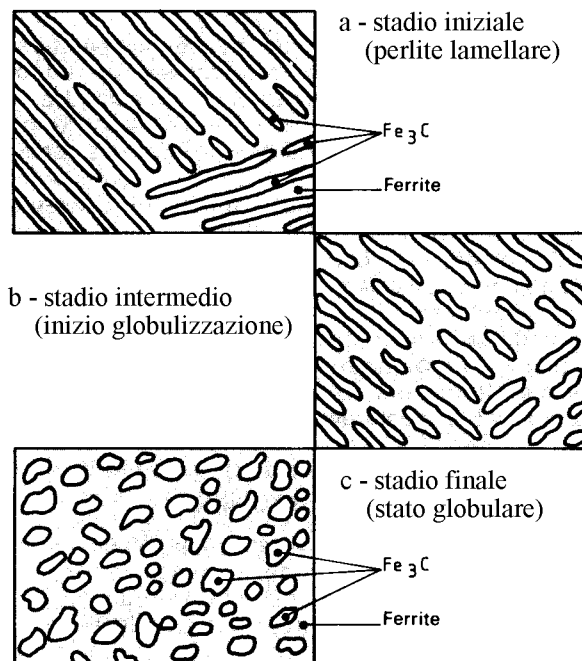


Figura 2

• **Trattamento di restaurazione e**

di ricristallizzazione.

La lavorazione a freddo di un metallo per deformazione plastica (ad esempio, la laminazione), comporta un incrudimento del metallo. Una struttura incrudita è caratterizzata da una forte deformazione orientata dei grani ed, anche, da una scomparsa dei bordi dei grani. Una struttura incrudita contiene una densità di difetti molto elevata, in particolar modo di lacune e di dislocazioni.

Dal punto di vista macroscopico, l'incrudimento di un metallo comporta un aumento di R_m , R_e , della durezza ed una diminuzione di $A\%$ e della resilienza.

Un metallo incrudito diviene fragile ed è spesso necessario procedere a dei trattamenti per utilizzare il metallo o per poter continuare la lavorazione a freddo. Ad esempio, se si richiede un tasso di riduzione del 60% e la fessurazione avviene per un tasso di riduzione del 20%, si dovranno eseguire due operazioni intermedie durante la lavorazione. La figura 3 mostra l'influenza dell'innalzamento della temperatura sulla durezza di un metallo incrudito, in cui la curva (I) corrisponde al caso in cui si abbia deconsolidamento senza invecchiamento, e la curva (II) invece corrisponde al caso in cui si ha il deconsolidamento con una zona di indurimento per invecchiamento (caratteristico delle soluzioni solide interstiziali, come la ferrite con C ed N).

Si possono distinguere due tipi di trattamento, in funzione dell'intervallo di temperatura raggiunto:

- Il trattamento di restaurazione, che consiste in una ricottura ad una temperatura superiore a quella di ricristallizzazione, e permette di restaurare in parte o completamente le proprietà fisiche o meccaniche senza alcuna modificazione apparente della struttura. Non si ha la formazione di nuovi grani ed il processo si svolge regolarmente. Durante tale processo si hanno dei diversi processi, quali l'annichilimento parziale delle lacune e delle dislocazioni, ed il riarrangiamento in pareti di certe dislocazioni che limitano dei blocchi cristallini debolmente disorientati e quasi perfetti (fenomeno della poligonalizzazione).

- Il trattamento di ricristallizzazione, che consiste in un riscaldamento ad una temperatura superiore ad una temperatura dipendente dalla composizione della lega e dal suo livello di incrudimento. La struttura, distorta ed incrudita per la lavorazione meccanica a freddo, è rimpiazzata da una nuova struttura con grani riformati. Questa trasformazione è accompagnata da una diminuzione importante di R_e , R_m , e della durezza,

e da un aumento di $A\%$ e della resilienza (figura 4). Qualora un metallo incrudito è portato alla sua temperatura di ricristallizzazione (primaria), si ha la nucleazione di nuovi grani e, quindi, la loro crescita fino al contatto reciproco. Si può ricordare che: la temperatura si abbassa con l'aumento del tasso di incrudimento; la grandezza del grano diminuisce, per una stessa temperatura di ricristallizzazione, se il tasso di deformazione cresce; la ricristallizzazione, per una stessa temperatura, inizia solo a partire da un tasso critico di deformazione. Per diminuire l'energia d'interfaccia complessiva, si può avere l'ingrossamento del grano di ricristallizzazione primaria mediante

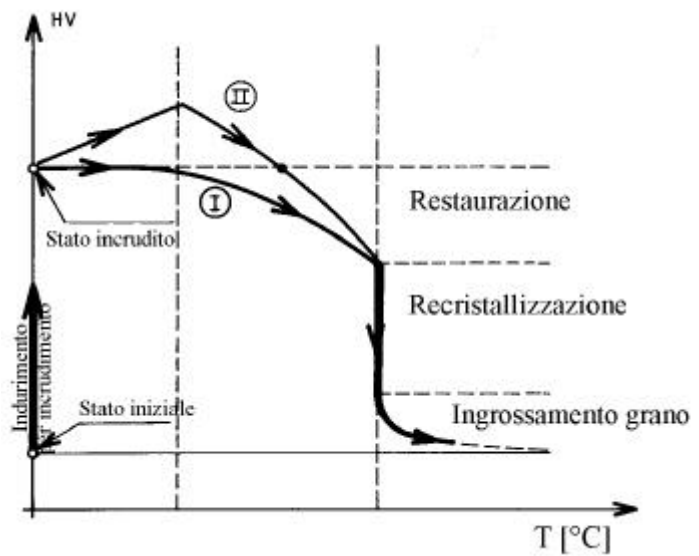
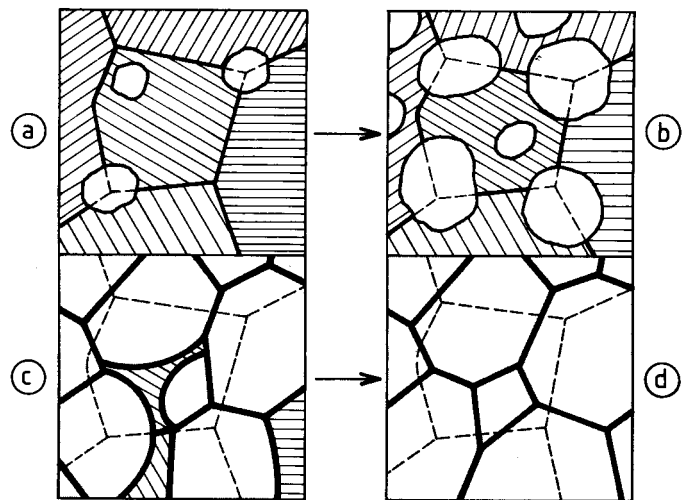


Figura 3



- (a) Inizio della ricristallizzazione
- (b) - (c) Progresso della ricristallizzazione
- (d) Struttura finale ricristallizzata

Figura 4

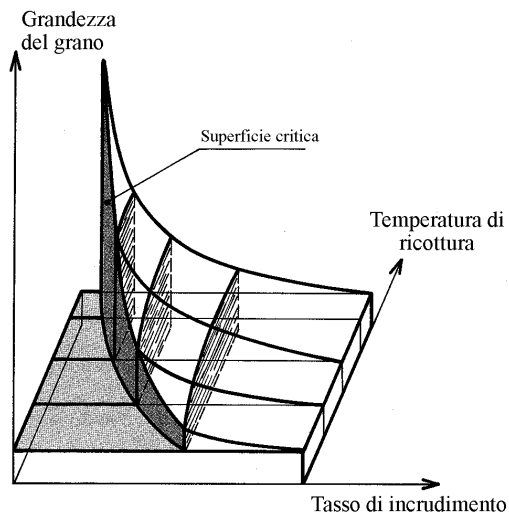


Figura 5

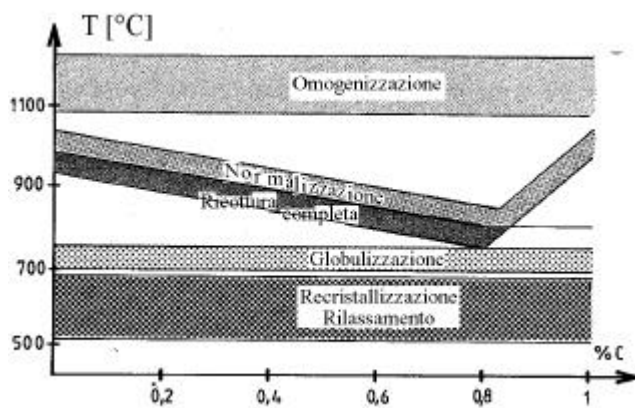


Figura 6

migrazione dei bordi grano: i grani grossi assorbono quelli piccoli¹.

Il trattamento di distensione: un gran numero di processi termici o meccanici stabiliscono uno stato di sforzi residui, spesso pericolosi per i pezzi o le strutture meccaniche. Il raffreddamento rapido di pezzi di forte spessore dopo austenitizzazione, la tempra degli acciai, le operazioni di saldatura, le lavorazioni a freddo possono avere come conseguenza la formazione di uno stato di sforzi residui anche pericoloso. Tali sforzi sono ridotti o anche eliminati mediante dei trattamenti termici subcritici nell'intervallo di temperatura inferiore o coincidente con quello della ricristallizzazione (figura 6). Le velocità di riscaldamento e di raffreddamento devono essere sufficientemente basse per non introdurre dei nuovi sforzi o anche per non provocare delle fessurazioni durante il trattamento. Essenzialmente dovuto alla restaurazione, il fenomeno della distensione praticamente non

modifica le proprietà meccaniche del metallo. In particolare, si può distendere sulla superficie un pezzo deformato a freddo, conservando l'aumento di durezza dovuto all'incrudimento.

2. L'austenitizzazione.

La possibilità di far subire ad un acciaio un indurimento per tempra dipende da una condizione metallurgica e da una condizione termica.

La condizione metallurgica è legata all'esistenza di un dominio austenitico (γ) nel diagramma di equilibrio e di una trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$, in cui la ferrite sia la fase stabile alla temperatura ambiente. Gli acciai che possono subire la tempra sono costituiti all'ambiente, allo stato ricotto, da ferrite + perlite oppure carburi + perlite.

La condizione termica è legata alla possibilità di raffreddare l'acciaio, a partire dallo stato austenitico, con una velocità sufficiente in modo da provocare la formazione di costituenti non compresi nel diagramma di equilibrio. Si definisce **tempra** l'operazione che consiste nel raffreddare un acciaio più rapidamente che all'aria calma.

¹ Il diagramma di ricristallizzazione (figura 5) mostra che il grano ricristallizzato può essere molto grosso per un tasso di incrudimento basso: si deve evitare di procedere alla ricristallizzazione, nel caso in cui la formatura avviene con una bassa deformazione.

2.1 L'operazione di austenitizzazione degli acciai.

La possibilità di austenitizzare un acciaio è una condizione assolutamente necessaria per poter ottenere un indurimento mediante tempra.

I parametri di austenitizzazione sono:

- La temperatura di austenitizzazione q_a . Per gli acciai ipoeutetoidici tale temperatura è superiore ad Ac_3 di 30-50°C (figura 7).

- La durata di austenitizzazione t_a . La durata di permanenza è funzione dello spessore del pezzo considerato.

L'austenite, soluzione solida policristallina CFC, contiene in soluzione tutti gli elementi di lega, se l'austenitizzazione è completa, ed una parte, se l'austenitizzazione è parziale, con la coesistenza di fasi non disciolte, spesso dei carburi. Un caso tipico di austenitizzazione parziale è quello degli acciai ipereutetoidici, per i quali spesso la temperatura di austenitizzazione è superiore di circa 50°C ad Ac_1 . In tale caso si ottiene una struttura formata da γ + carburi.

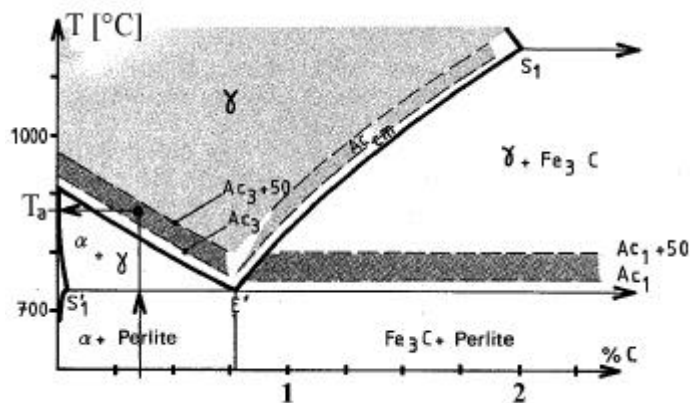


Figura 7

Lo stato austenitizzato, al termine di t_a è caratterizzato da:

- La composizione chimica media dell'austenite che, nel caso di austenitizzazione parziale, può essere molto diversa da quella dell'acciaio di partenza, e, nel caso che t_a sia insufficiente, può mostrare dei fenomeni di microsegregazione.

- La grandezza del grano austenitico \bar{G}_a , dato che la permanenza ad alta temperatura può portare anche a forti ingrossamenti del grano. Tale processo è funzione delle temperature e delle durate considerate.

2.2 Influenza degli elementi sull'austenitizzazione.

Gli elementi di lega agiscono sulla austenitizzazione:

- Per il loro carattere alfaogeno oppure gammaogeno.

- Per il loro carattere carburigeno. La presenza di elementi carburigeni agisce sulla composizione della fase γ alla fine dell'austenitizzazione e sulla grandezza del grano austenitico. La presenza di una fine dispersione di carburi o di carbonitruri rende più difficile la migrazione dei bordi grano. Tale processo è tanto più efficace quanto più stabili sono i carburi presenti (ad esempio V, Ti, Nb).

3. Trattamenti isotermitici.

L'impiego di trattamenti isotermitici permette di studiare separatamente l'influenza dei fattori tempo e temperatura sulle trasformazioni dell'austenite.

Si consideri un campione di piccole dimensioni, molto sottile, austenitizzato e raffreddato molto rapidamente alla temperatura θ_1 ($<Ac_1$). Questo raffreddamento istantaneo non permette alcuna trasformazione nell'austenite, e permette a quest'ultima di evolversi in condizioni di non equilibrio. In tale modo si può studiare l'evoluzione qualitativa e quantitativa dell'austenite in funzione del tempo. Le tecniche micrografiche, l'analisi dilatometrica, l'analisi termica e magnetica permettono di caratterizzare i

costituenti formati (natura, microstruttura, frazione volumica), per ogni temperatura di mantenimento θ_1 .

I risultati ottenuti costituiscono il diagramma di trasformazione in condizioni isoterme dell'austenite dell'acciaio considerato o diagramma TTT (Temperatura-Tempo-Trasformazione).

In questi diagrammi e negli altri che verranno considerati (ad esempio CCT) verranno indicati con diverse lettere le differenti fasi e costituenti strutturali:

A :	austenite stabile
(A) :	austenite metastabile
F :	ferrite
C :	carburi formati durante la trasformazione di (A)
c :	carburi primari non disciolti
M :	martensite
P :	perlite
B :	bainite

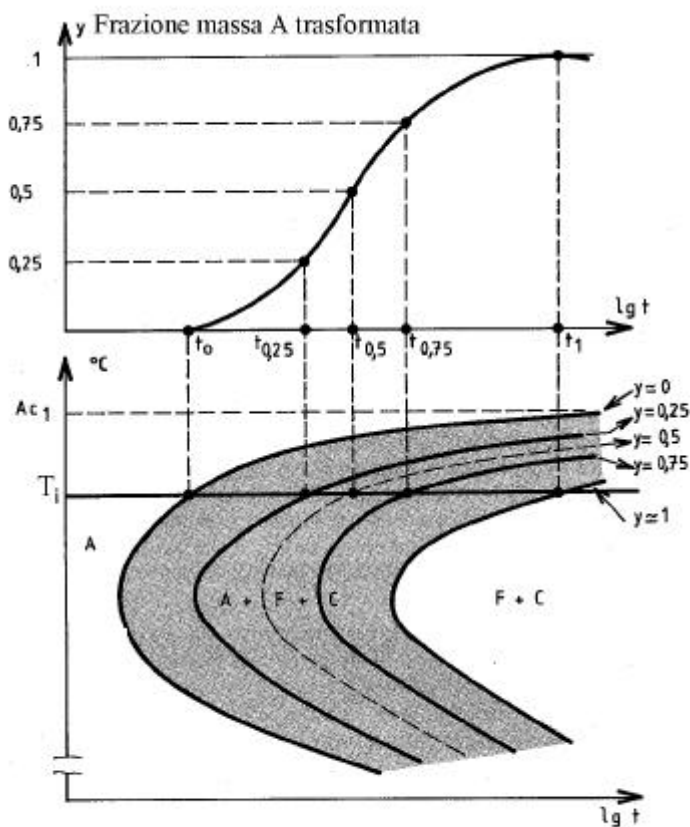


Figura 8

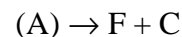
permettono di valutare il tempo t_y al termine del quale la frazione y di austenite è trasformata.

Si può anche tracciare un fascio di curve iso-austenite che definiscono per ciascuna temperatura la cinetica della trasformazione (figura 8).

La cinetica di precipitazione è governata dalla tendenza alla trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ che è tanto più elevata quanto più si è distanti da A_1 , e dalla tendenza a non formare carburi

3.1 Trasformazioni della austenite basate sulla diffusione.

Nel caso in cui la temperatura di mantenimento è compresa fra A_{e1} ed M_s (definita in seguito) le trasformazioni isoterme dell'austenite portano alla formazione di aggregati ferrite - carburi:



mettendo quindi in gioco dei fenomeni di diffusione che regolano la cinetica di questo tipo di trasformazioni.

Ad una temperatura di mantenimento determinata, la trasformazione di (A) inizia dopo un certo tempo di incubazione t_0 e termina alla fine del tempo t_1 . Fra t_0 e t_1 l'austenite si trasforma progressivamente in (F + C) ed i differenti metodi sperimentali

quanto più T_i è bassa (la velocità di diffusione del carbonio e degli elementi di lega diminuisce fortemente).

Questa cinetica è più o meno complessa e nei casi più semplici (dominio perlitico) può essere descritta da leggi esponenziali del tipo:

$$y = 1 - \exp(-(k t)^n)$$

ove y è la frazione in peso trasformata, k ed n sono dei coefficienti sperimentali, t è il tempo. Comunque, nella maggior parte dei casi le curve non sono interpretabili in modo così semplice, specialmente nella zona compresa fra l'intervallo perlitico e quello bainitico.

In effetti, in questa classe di trasformazioni per diffusione, si possono metter in evidenza due tipi differenti, corrispondenti a due meccanismi differenti di formazione dell'aggregato ferrite-carburo.

3.1.1. Trasformazione perlitica.

Essa interviene per delle temperature elevate del dominio di trasformazione isoterma della austenite metastabile (750-600°C). L'aggregato (F+C) che si forma è del tipo perlitico lamellare. La fase nucleante è il carburo. La crescita cooperativa delle lamelle avviene senza relazione cristallografica con l'austenite. Lo spazio interlamellare diminuisce con la temperatura e si ottengono delle microstrutture molto fini per dei valori di temperatura inferiori al dominio perlitico. Ne consegue che la durezza del costituente che viene a formarsi è tanto più elevata quanto più è bassa la temperatura di trasformazione.

La trasformazione perlitica fa intervenire degli importanti fenomeni di diffusione del carbonio e degli elementi di lega sostituzionali nell'austenite: i carburi che si formano sono sia delle cementiti legate, sia dei carburi legati, nel caso degli elementi più carburigeni.

3.1.2. Trasformazione bainitica.

Diminuendo la temperatura di trasformazione, la diffusione degli elementi di lega sostituzionali diviene sempre più difficoltosa, e la trasformazione perlitica viene progressivamente rimpiazzata dalla trasformazione bainitica.

Nella trasformazione bainitica la fase nucleante è la ferrite: essa si forma mediante taglio del reticolo austenitico, con la nucleazione che avviene secondo i piani ottaedrici dell'austenite. I carburi che si formano sono essenzialmente dei carburi di ferro, dato che il carbonio è l'unico elemento che ha un coefficiente di diffusione sufficientemente elevato.

Si distinguono due tipi principali di bainite:

- bainite superiore: si trova nella parte superiore del dominio bainitico (600-400°C), con la ferrite sotto forma di lamelle ed i carburi di ferro che precipitano fra queste lamelle sotto forma di placchette fra loro parallele. Tale morfologia conferisce alla bainite superiore delle pessime caratteristiche di resilienza.

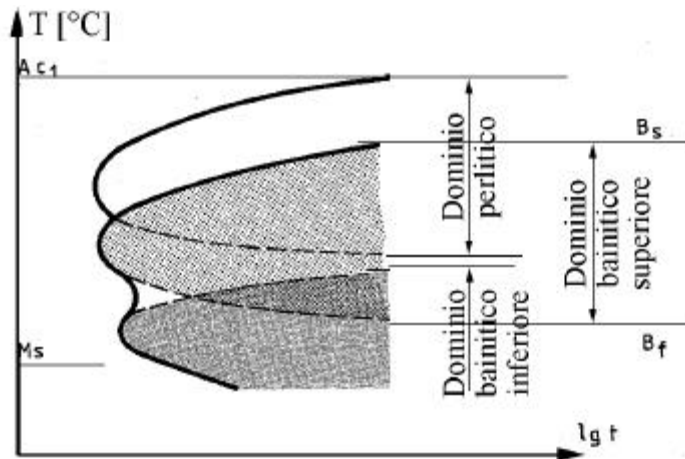


Figura 9

loro formazione. I carburi di ferro precipitano all'interno degli aghetti di ferrite sotto forma di placchette molto fini, semicoerenti con la matrice ferritica. La presenza di questi precipitati molto fini porta ad un indurimento per precipitazione della matrice ferritica che permette alla bainite inferiore di raggiungere un eccellente compromesso fra limite elastico e resilienza.

Riassumendo, si hanno tre tipi di trasformazioni in condizioni isoterme, che permettono di ottenere tre aggregati F + C aventi microstrutture differenti. Al variare della composizione dell'acciaio, i differenti domini si possono ricoprire in modo più o meno ampio ed in certi casi non sono separati (figura 9).

3.2. Trasformazioni dell'austenite non diffusive, o martensitiche.

Nel caso in cui la temperatura di permanenza dell'austenite metastabile sia inferiore ad M_s (Martensite Starting) caratteristica della lega e delle condizioni di austenitizzazione, la trasformazione dell'austenite prende un carattere molto particolare, dando luogo ad un costituente denominato martensite (M).

Al di sotto di M_s la diffusione del carbonio diviene molto difficile ed infatti la trasformazione martensitica avviene senza diffusione. Essa è quasi istantanea e, ad ogni temperatura θ_i , una frazione determinata di austenite si trasforma in martensite: un mantenimento isotermico non modifica il tasso di avanzamento della reazione. Le linee iso-austenitiche sono parallele all'asse dei tempi. Il punto M_f (Martensite finishing), temperatura per la quale la trasformazione $A \rightarrow M$ è terminata, non può essere esattamente determinato. Se la temperatura T_i è tale che $M_s > T_i > M_f$, la trasformazione martensitica è incompleta. L'austenite non trasformata in martensite alla temperatura T_i è denominata austenite residua A_{res} .²

- La trasformazione martensitica diviene fortemente dipendente dal tempo se T_i è inferiore a $-100, -150^\circ\text{C}$, a seconda della composizione chimica dell'acciaio.

² Se un mantenimento isotermico non fa sviluppare la reazione $A \rightarrow M$, esso può:

- stabilizzare A rispetto ad un ulteriore raffreddamento.
- trasformare A_{res} in un altro costituente (ad esempio bainite inferiore).
- comportare un autorinvenimento di M, se T_i è sufficientemente elevata.

La martensite è ottenuta per taglio complesso del reticolo dell'austenite, non mettendo quindi in gioco che degli spostamenti di ioni inferiori alle distanze inter-ioniche della struttura cristallina. Essa appare sotto forma di placchette o di aghi.

Dato che la diffusione non interviene nella trasformazione martenistica, la martensite ha la stessa composizione chimica dell'austenite iniziale, che può essere differente da quella dell'acciaio se l'austenitizzazione è parziale (austenitizzazione effettuata a temperature insufficienti). In particolare, la martensite è sovrassatura in carbonio rispetto ad una ferrite di equilibrio.

La martensite ha una struttura cristallina tetragonale o quadratica a corpo centrato, nella quale gli atomi di carbonio interstiziali occupano preferibilmente i siti z (figura 10). Il rapporto c/a dipende essenzialmente dal tenore in carbonio.

La formazione della martensite corrisponde al passaggio di una struttura CFC ad una struttura prossima a CCC, meno compatta, che avviene con aumento di volume.

La martensite è un costituente di durezza elevata. Tale durezza è dovuta ad una elevata densità di dislocazioni associata ad un caso estremo di indurimento per messa in soluzione solida interstiziale di carbonio. Tale durezza dipende essenzialmente dal tenore in carbonio di M . A queste elevata durezza corrisponde una resilienza estremamente bassa.

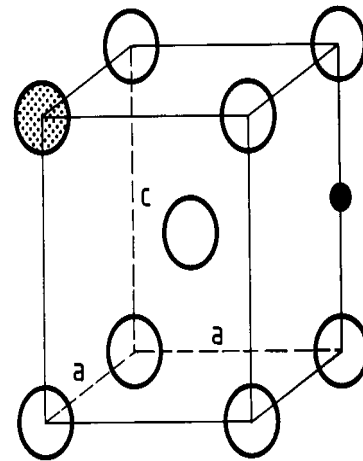


Figura 10

3.3 Parametri influenzanti le trasformazioni dell'austenite.

La **composizione chimica** dell'austenite è un fattore essenziale nel comportamento di un acciaio dopo austenitizzazione.

Gli elementi in soluzione solida nell'austenite, con l'eccezione del Co, aumentano i tempi di incubazione e spostano i domini perlitici e bainitici verso destra: tale proprietà è essenziale e giustifica l'impiego di acciai legati nei trattamenti termici. Gli elementi fortemente gammageni (Ni, Mn), diminuendo Ac_1 ed Ac_3 , hanno la tendenza a fare sovrapporre i due domini, mentre il Si tende a farli separare, grazie al suo carattere alfa-geno.

Gli elementi carburigeni (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti,...), allo stesso tempo alfa-geni, spingono i domini verso destra e fanno apparire i due "nasi" perlitici e bainitici, con le due zone che possono essere separate da un intervallo caratterizzato da una grande stabilità dell'austenite.

A parte il Co e l'Al, gli elementi di lega in soluzione solida nell'austenite, abbassano i punti M_s ed M_f . Esistono numerose relazioni empiriche o semiempiriche che permettono di legare le temperature M_s ed M_f con la composizione chimica.

Le **condizioni di austenitizzazione** T_a , t_a possono influenzare la composizione chimica, l'omogeneità della A iniziale e la grandezza media del grano austenitico. L'aumento del grano austenitico comporta un aumento dei tempi di incubazione. Tale effetto si spiega ricordando che i siti preferenziali di nucleazione sono i bordi grano, e ,

dato che l'aumento della dimensione dei grani comporta una diminuzione del numero dei bordi grano, si ha una diminuzione dell'importanza di questa nella nucleazione³.

4. Trattamenti termici isotermitici industriali degli acciai.

Tempra scalare martensitica (martempering): Dopo l'austenitizzazione, il pezzo è portato e mantenuto ad una temperatura leggermente superiore ad M_s . Il raffreddamento deve essere sufficientemente rapido da evitare tutte le trasformazioni prima di M_s . Ciò limita l'impiego di tale trattamento a pezzi di piccole dimensioni ed a degli acciai con

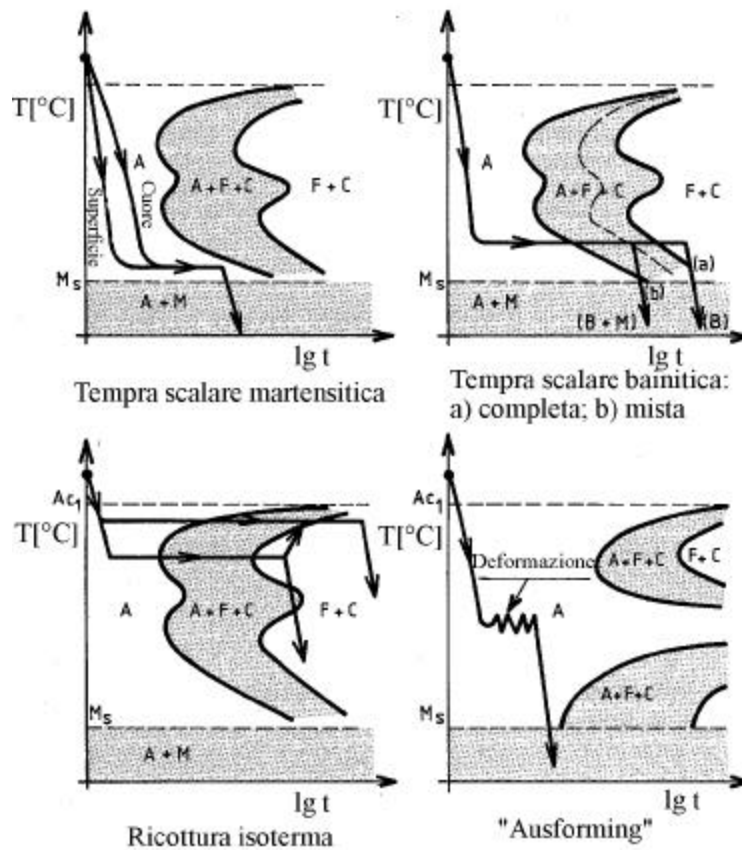


Figura 11

una composizione chimica tale che i tempi di incubazione siano sufficientemente lunghi. Lo scopo è quello di omogenizzare la temperatura del pezzo prima della trasformazione martensitica: la permanenza al di sopra di M_s deve essere inferiore a t_0 per evitare un inizio della trasformazione bainitica. La trasformazione $A \rightarrow M$ avverrà quindi all'incirca simultaneamente in tutto il pezzo ed i gradienti termici saranno piccoli, con una complessiva diminuzione delle sollecitazioni e dei rischi di deformazione e di rottura. Oltre alla limitazione dovuta alle dimensioni del pezzo da trattare, le caratteristiche del pezzo da trattare dopo

rinvenimento sono leggermente inferiori a quelle ottenute per tempra classica e rinvenimento.

Tempra scalare bainitica (austempering): Dopo austenitizzazione, il pezzo è portato e mantenuto ad una temperatura leggermente superiore ad M_s . Contrariamente al caso del martempering, in questo caso la permanenza deve essere sufficiente affinché la trasformazione bainitica abbia luogo totalmente o parzialmente. In quest'ultimo caso si otterrà una struttura $B + M$. Il trattamento perfettamente isotermitico riduce al minimo il rischio di deformazioni di tempra ed, inoltre, la bainite inferiore ha delle caratteristiche R_e e K buone almeno come quelle di una martensite rinvenuta. La soppressione del rinvenimento è ugualmente interessante per quelle leghe che presentano una elevata fragilità al rinvenimento e per i pezzi di piccole dimensioni e di forma complicata.

³ L'importanza di inclusioni esogene o di precipitati può agire sui tempi di incubazione, fornendo dei siti di nucleazione e rallentando l'ingrossamento dei grani.

Ricottura isoterma: Dopo austenitizzazione, l'acciaio è portato ad una temperatura di $A_{c1} - 25^{\circ}\text{C}$ e mantenuto a questa temperatura: si ottiene una struttura F + P per gli acciai ipoeutetoidici.

Nel caso di acciai ad elevata temprabilità, la ricottura classica esige dei raffreddamenti estremamente lenti. In tale caso si procede ad una ricottura isoterma al livello del "naso" perlitico. Se la durata è troppo elevata, si deve far seguire questo trattamento da una ricottura di addolcimento.

Si deve notare che la scelta di una temperatura di austenitizzazione T_a relativamente bassa (prossima ad A_{c3}) favorisce la formazione di perlite globulare, mentre una T_a relativamente elevata favorisce la formazione di perlite lamellare. La prima è più indicata per la tornitura, mentre la seconda è più indicata per la fresatura.

Ausforming: Si tratta di un trattamento termomeccanico che consiste in una deformazione intensa (forgiatura, laminazione) in fase austenitica, prima della trasformazione martensitica. Questa richiede di utilizzare una lega il cui diagramma presenta dei domini perlitici e bainitici separati da una zona di grande stabilità di A, permettendo così la deformazione. Questo importante incrudimento aumenta notevolmente la densità delle dislocazioni della fase austenitica, permettendo quindi la formazione di una martensite molto più fine e con caratteristiche migliorate dopo rinvenimento (precipitazione di carburi molto fini): l'incremento di R_e ed R_m può raggiungere il 50%⁴.

5. Trasformazioni anisotermiche.

Dei campioni di piccole dimensioni, dopo austenitizzazione, sono sottoposti a delle leggi di raffreddamento differenti, da qualche grado all'ora a diverse centinaia di gradi per secondo. Si possono anche simulare approssimativamente le leggi di raffreddamento caratterizzanti i differenti punti di un pezzo in funzione della sua massività ed in funzione del fluido di tempra utilizzato, nel caso di un raffreddamento continuo o anisotermico.

Le trasformazioni dell'austenite durante il raffreddamento sono seguite mediante dilatomia differenziale (nel caso di raffreddamenti molto lenti), per dilatomia assoluta (nel caso di raffreddamenti lenti e rapidi), per analisi termica e magnetica (nel caso di raffreddamenti molto rapidi).

L'analisi qualitativa e quantitativa delle registrazioni dilatometriche permette, per ogni legge di raffreddamento, di individuare i limiti dei differenti domini di trasformazione dell'austenite nei diversi costituenti. Gli esami micrografici permettono di precisare e di confermare i risultati dell'analisi dilatometrica. I risultati sperimentali sono riassunti in un diagramma $T(^{\circ}\text{C})/\log(t)$, in cui sono delimitati i differenti domini di trasformazione mediante la sovrapposizione delle diverse leggi di raffreddamento studiate. I grafici ottenuti sono denominati diagrammi CCT (Continuous Cooling Transformation)⁵.

⁴ La posizione delle curve TTT è influenzata dal livello di sforzi nel materiale. Durante l'ausforming le curve TTT si spostano verso destra.

⁵ - Per uno stesso acciaio, e per le stesse condizioni di austenitizzazione, l'inizio della trasformazione della austenite in condizioni di raffreddamento continuo è spostato verso il basso e verso destra rispetto alle trasformazioni in condizioni isoterme. In effetti un raffreddamento continuo corrisponde ad una sequenza di permanenze elementari a delle temperature ove il tempo di incubazione è molto elevato: se si ammette l'additività delle

a (12) rappresenta quindi un ventaglio esteso delle condizioni di raffreddamento. Il numero indicato lungo ogni curva particolare corrisponde alle percentuali in peso del costituente formatosi. Consideriamo ad esempio la legge (8). Dopo un tempo di incubazione di 200 s la trasformazione della austenite inizia a 675°C con la formazione del 15% di ferrite properlitica e, quindi, del 20% di perlite. Fra 580°C, fine del dominio perlitico, e 485°C, non si ha alcuna trasformazione. In corrispondenza di questa temperatura si entra nel dominio bainitico che fino a 360°C permette la formazione del 40% di bainite. Dopo un ulteriore dominio di stabilità compreso fra 360 e 285°C, si ha in corrispondenza di quest'ultima temperatura la trasformazione dell'austenite residua in martensite (25%). Al termine del raffreddamento, l'acciaio sarà costituito dal 15% di ferrite, 20% di perlite, il 40% di bainite ed il 25% di martensite, con una durezza apri a 36HRC.

6. Dilatometria assoluta.

Le trasformazioni $A \rightarrow M$ ed $A \rightarrow F + C$ corrispondono, semplificando un pò, ad una trasformazione da una fase CFC ad una fase CCC. Tali trasformazioni avvengono con aumento di volume, e, quindi, le curve dilatometriche $\Delta l(T)$ mostrano delle anomalie. E' da notare che la dilatometria differenziale non è utilizzabile qualora i raffreddamenti effettuati sono troppo rapidi.

L'interpretazione quantitativa delle registrazioni dilatometriche è basata su un certo numero di ipotesi semplificatrici, fra cui la più importante è che il coefficiente di dilatazione lineare di un miscuglio di fasi $\alpha + \gamma$ è funzione lineare della frazione volumica (oppure in peso) di tali fasi⁷.

7. Temprabilità.

Si può definire come temprabilità di un acciaio la sua attitudine a non formare aggregati ferrite-carburi, in corrispondenza a dei raffreddamenti sempre più lenti da T_a fino ad M_s . Quindi più è lento il raffreddamento che vede l'inizio della trasformazione $A \rightarrow F + C$, più è elevata la temprabilità.

Lo studio delle trasformazioni anisotermiche dell'austenite permette di precisare i fattori che influiscono sulla temprabilità. In modo generale, tutti i fattori che agiscono sul tempo di incubazione della reazione $A \rightarrow F + C$, cioè sulla velocità di nucleazione della ferrite o della cementite, ha una azione diretta sulla temprabilità:

- La solubilizzazione di elementi di lega nell'austenite, con eccezione del Co, ritarda la nucleazione dei carburi, permettendo di aumentare la temprabilità. Questo spiega il ricorso ad acciai più fortemente legati per risolvere dei problemi di tempra non risolvibili con degli acciai ordinari. La presenza di precipitati o di inclusioni può apportare dei siti di nucleazione esogena e diminuire la temprabilità.

- Le condizioni di austenitizzazione, fissando la grandezza del grano austenitico e l'omogeneità chimica dell'austenite, hanno un'influenza notevole sulla temprabilità. Un aumento del grano austenitico migliora la temprabilità ma degrada contemporaneamente la maggior parte delle proprietà meccaniche. Non si usa mai questo metodo per migliorare la temprabilità di un acciaio.

7.1 Curve di penetrazione della tempra.

⁷ Ciò è sicuramente non più vero nel caso in cui si abbia della austenite residua alla temperatura ambiente.

Qualora si effettua la tempra di un pezzo, le velocità di raffreddamento cambiano da un punto all'altro. Per un determinato mezzo di tempra ed una data dimensione del pezzo, si può legare ogni punto del pezzo con una legge di raffreddamento. La differenza di temprabilità fra acciai di differenti composizioni si traduce in una differenza di penetrazione di tempra. Tale penetrazione di tempra può essere quantificata attraverso la misura della durezza dopo il raffreddamento, in funzione della posizione del pezzo. Tale determinazione sperimentale (prova Jominy) viene effettuata su provini cilindrici. La variazione della durezza lungo una generatrice del cilindro permette di quantificare la temprabilità dell'acciaio in oggetto. Le caratteristiche curve ad U della durezza ottenute su una sezione trasversale permettono di identificare l'influenza dei vari fattori sulla temprabilità.

La **temprabilità**, che dipende essenzialmente dal tenore in elementi di lega, è meno elevata per gli acciai meno legati che per gli acciai al Cr. La **durezza massima** è più elevata per gli acciai non legati che per gli acciai legati.

7.2 Determinazione della temprabilità e delle caratteristiche dopo tempra.

Per determinare quantitativamente la temprabilità si possono usare i diagrammi CCT e la prova Jominy. Esistono anche dei programmi di calcolo che permettono di prevedere le proprietà meccaniche dopo tempra in funzione della costituzione fisico-chimica del metallo. Taluni programmi permettono anche di ottenere delle previsioni dopo rinvenimento.

Impiego dei diagrammi CCT. Tali diagrammi permettono di identificare, normalmente mediante interpolazione, la velocità di raffreddamento minima che bisogna applicare per evitare di formare degli aggregati di ferrite e carburi. Tale velocità è denominata velocità critica di tempra martensitica (V_r^{700}) oppure (Δt_{700}^{300}) (vedi nota 5). Tale velocità costituisce una valutazione quantitativa della temprabilità di un acciaio austenitizzato in condizioni determinate. Tale valutazione risulta interessante in quanto considera contemporaneamente l'effetto chimico e la grandezza dei grani.

Al fine di ottenere un pezzo completamente martensitico è necessario che la velocità di raffreddamento sia superiore alla velocità critica di tempra martensitica in ogni punto del pezzo. In effetti la legge di raffreddamento $T(t)$ in punto del pezzo dipende dalla conduttività λ del metallo, dalla forma e dalle dimensioni del pezzo, dalla capacità di raffreddamento del fluido di tempra che dipende a sua volta dal coefficiente di scambio h legato, fra l'altro, all'agitazione del bagno.

Se si considerano delle forme semplici (tondi, piatti, giunti saldati), i risultati sperimentali sono ben rappresentati da relazioni del tipo:

$$\log(V) = \alpha + \beta \log(r)$$

ove:

$$V = (V_r^{700}) \text{ oppure } (\Delta t_{700}^{300})$$

r = diametro del tondo oppure spessore del piatto.

α, β = coefficienti dipendenti dal mezzo di tempra e dal punto del pezzo considerato.

L'esperienza mostra che la capacità di raffreddamento dei mezzi di tempra normalmente utilizzati può variare notevolmente.

Ad esempio, se si considerano dei tondi austenitizzati a 850°C (ove $[(\Delta t_{700}^{300})] = s$, $[d] = \text{mm}$), al centro dei tondi si ha che:

- in acqua $\log ((\Delta t_{700}^{300})) = 1.568 \log (d) - 1.012$

- in olio $\log ((\Delta t_{700}^{300})) = 1.372 \log (d) - 0.331$

- in aria $\log ((\Delta t_{700}^{300})) = 0.961 \log (d) + 1.516$

Se si hanno dei tondi di 100 mm di diametro, le velocità medie di raffreddamento sono rispettivamente 10^4 , $5 \cdot 10^3$ e $5 \cdot 10^2$ °C/h.

Il livello degli sforzi residui dopo la tempra costituisce un aspetto importante di un trattamento termico. Il campo degli sforzi interni dipende dalla geometria del pezzo e dal mezzo di raffreddamento utilizzato, ed è legato alla presenza di gradienti di temperatura all'interno del pezzo e ad anomalie di dilatazione associate alle trasformazioni di fase descritte precedentemente.

I gradienti di temperatura dipendono direttamente dalla massività del pezzo e dal mezzo di tempra⁸. Un mezzo di raffreddamento più severo, comporta una velocità di raffreddamento più elevata, ma anche un gradiente spaziale di temperatura più elevato. L'esistenza di gradienti termici e la non simultaneità delle trasformazioni dell'austenite metastabile nei diversi punti di un pezzo comporta la formazione di eterogeneità di deformazione legate alla formazione di un campo di sollecitazioni dovuto alla tempra. A seconda del livello raggiunto dalle sollecitazioni e della natura del metallo, il limite elastico può essere superato, con una deformazione plastica più o meno estesa ed una possibile rottura locale del pezzo.

In conclusione, i rischi di incidente di tempra aumentano con la severità H del mezzo, la massività del pezzo, il tenore in carbonio. Gli acciai legati hanno una temprabilità più elevata che i non legati (a parità di C). Questi ultimi possono essere temprati in sicurezza solo se si considerano mezzi di tempra non severi.

Principio della prova Jominy. La prova Jominy ha come obiettivo quello di ottenere, in una sola operazione effettuata su di una provetta normalizzata (figura 13), delle indicazioni globali sulla temprabilità di un acciaio (curva Jominy). Tale prova è effettuata in tre fasi (UNI 3150):

- austenitizzazione di una provetta normalizzata ad una temperatura T_a (normalmente fissata dalla normativa);

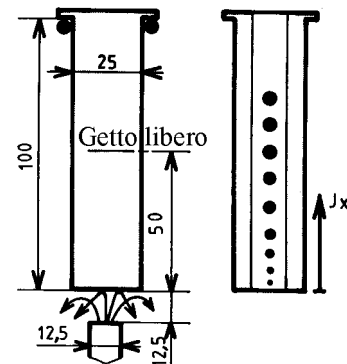


Figura 13

⁸ Si ricorda che l'acqua, l'olio e l'aria hanno una capacità di raffreddamento decrescente.

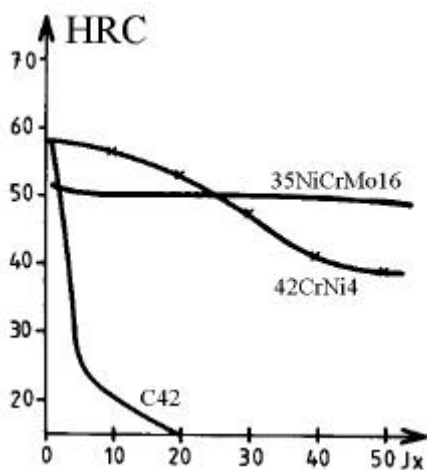


Figura 14

- raffreddamento di un estremo della provetta effettuato mediante getto d'acqua in condizioni imposte;

- misura della durezza effettuata su una superficie piana ottenuta con una lavorazione effettuata in modo da non avere un riscaldamento eccessivo.

I risultati di una prova unica sono presentati graficamente su una curva $HRC = f(J_x)$ detta curva Jominy dell'acciaio considerato. L'evoluzione di tale curva può essere osservata in figura 14 per diversi acciai. Man mano che la distanza x aumenta, le velocità di raffreddamento diminuiscono e così pure le durezza (con formazione prima di bainite, quindi di perlite e

cementite).

La temprabilità di un acciaio è in generale rappresentato da una banda Jominy che considera una dispersione delle composizioni in funzione del prelievo dal lingotto e delle differenze da una colata all'altra⁹.

La conoscenza delle curve Jominy permette di comparare facilmente la temprabilità di differenti acciai.

8. Rinvenimento degli acciai.

Dopo la tempra, un acciaio è caratterizzato dalla sua costituzione e dal suo stato di sforzi interni.

La tempra anisotermica è in generale un trattamento energetico che permette di ottenere un acciaio con elevati R_e , R_m , H , grazie alla presenza di martensite. Tuttavia, i valori della $A\%$ e della resilienza K sono molto bassi per la stessa ragione. Se si considera anche la presenza di un livello di sforzi residui spesso elevati, è evidente che un acciaio non può essere utilizzato direttamente allo stato temprato.

L'operazione di rinvenimento è destinata a correggere più o meno questi inconvenienti. Essa permette di ottenere un metallo con caratteristiche convenienti, giusto compromesso fra R_m ed R_e da una parte e $A\%$ e K dall'altra. Contrariamente alla tempra, che è un'operazione rapida e di difficile controllo, il rinvenimento permette un controllo agevole delle trasformazioni e, quindi, delle proprietà del metallo.

Il rinvenimento è un trattamento effettuato dopo una tempra e consiste in:

- un riscaldamento ad una temperatura $T_R < A_{c1}$;
- una permanenza a T_R per una durata t_R ;
- un raffreddamento fino alla temperatura ambiente secondo una legge programmata o meno.

⁹ - La prova descritta in questo paragrafo non può essere effettuata con le suddette modalità nel caso di acciai a bassissima o ad elevatissima temprabilità, come pure nel caso di acciai cementati.

- La prova Jominy è decisamente più semplice da ottenere delle curve CCT, ma è meno completa, dato che non offre alcuna indicazione sulle strutture metallurgiche corrispondenti alle durezza misurate.

Il rinvenimento provoca una evoluzione dell'acciaio verso uno stato più vicino allo stato fisico-chimico di equilibrio senza tuttavia arrivarci. La scelta di T_R e di t_R permette di controllare questo ritorno più o meno completo verso lo stato di equilibrio.

8.1. Trasformazioni delle strutture durante il rinvenimento.

Le proprietà meccaniche ottenute dopo rinvenimento dipendono dalle trasformazioni subite dai costituenti ottenuti dopo la tempra, che, alla temperatura ambiente, si trovano in una situazione di equilibrio metastabile: un aumento della temperatura può favorire la rottura di questi pseudo-equilibri e l'evoluzione verso uno stadio più vicino all'equilibrio stabile.

L'insieme ferrite-perlite e, in misura minore, le bainiti, sono molto vicine all'equilibrio ed in condizioni ordinarie di rinvenimento subiscono solo delle trasformazioni minori. Invece la martensite e l'austenite residua subiscono le evoluzioni decisamente più importanti. Nonostante che queste trasformazioni siano, in alcuni intervalli di temperatura, contemporanee, esse verranno qui esposte separatamente.

Trasformazioni della martensite durante il rinvenimento. Se si considerano degli acciai non legati, oppure legati ma non contenenti elementi carburigeni, si possono considerare tre diversi stadi dell'evoluzione della martensite, in funzione della T_R . Tali stadi si ricoprono parzialmente:

1) Per delle temperature comprese fra la temperatura ambiente e 100-150°C, il carbonio tende a lasciare i siti che occupa preferenzialmente nella maglia quadratica della martensite. Tale spostamento non è accompagnato da alcuna precipitazione rilevabile. Il carbonio segrega sui difetti cristallini (dislocazioni). Questo è uno stadio di pre-precipitazione, che non comporta la formazione di una maglia cubica. Tali fenomeni si arrestano quando il tenore di C nella martensite raggiunge all'incirca lo 0.25%¹⁰. Questo spostamento del carbonio permette una diminuzione degli sforzi interni al livello della maglia: R_e subisce un aumento sensibile, mentre R_m varia poco.

2) A partire da circa 130°C fino a 250-300°C si ha la precipitazione di carburi di ferro ϵ [$Fe_{2,4}C$], per taluni acciai si può avere la precipitazione di carburi χ [$Fe_3C_{1.05}$]. Questa precipitazione comporta una contrazione del volume la cui ampiezza aumenta con il tenore in carbonio¹¹.

3) Fra 300 e 450°C si ha un ritorno alla maglia cubica con la formazione di Fe_3C e scomparsa dei carburi ϵ e χ . La cementite si forma all'inizio sotto forma di placchette che a partire da 450°C fino a Ac_1 si sferoidizzano e quindi aumentano di volume per coalescenza, con una progressiva diminuzione di R_m ed R_e ed un progressivo aumento di A% e di K.

Le strutture ferrite+cementite ottenute (o martensiti rinvenute) hanno delle caratteristiche migliori di quelle ottenibili da γ ed in particolare una più elevata resistenza alla rottura fragile. Tuttavia la coalescenza di Fe_3C è troppo rapida negli acciai non legati per portare ad un indurimento per precipitazione: nel caso di acciai legati certi elementi come il Ni, Mn e, soprattutto, il Si ritardano la coalescenza dei carburi.

¹⁰ Essi non iniziano proprio nel caso di acciai con un tenore in C inferiore allo 0.25%.

¹¹ E' interessante notare che durante la stessa trasformazione martensitica, fra M_s ed M_f , per raffreddamenti non troppo rapidi, si può avere un auto rinvenimento con una pre-precipitazione ed, anche, una precipitazione di parte del carbonio sotto forma di carburo ϵ .

Se si considerano gli acciai legati contenenti degli elementi carburigeni (Mo, W, Ti, Nb), in quantità sufficiente, si può evidenziare un nuovo stadio nel rinvenimento della martensite:

4) per temperature superiori a 450°C si ha la sostituzione della cementite Fe₃C con dei carburi legati, tutti più stabili della cementite, che si formano in modo preferenziale rispetto alla cementite. La velocità di crescita dei carburi legati è essenzialmente controllata dalla diffusione degli elementi corrispondenti nella matrice ferritica, molto più lenta di quella del carbonio. Il risultato è una dispersione dei carburi legati molto più fine di quella della cementite e più resistente alla coalescenza. Queste circostanze giustificano l'esistenza di un indurimento per precipitazione (o secondaria) della massa ferritica al di sopra di 450°C per acciai con elementi fortemente carburigeni (ad esempio, acciai per utensili). Per temperature superiori a 550-600°C la coalescenza interviene a sua volta, con una conseguente diminuzione della durezza.

Trasformazione dell'austenite durante il rinvenimento. L'austenite residua eventualmente mantenuta metastabile alla temperatura ambiente può ritrovare durante il rinvenimento delle condizioni che permettano la sua trasformazione. In effetti un rinvenimento è un mantenimento isotermico e l'evoluzione dell'austenite residua seguirà una cinetica prossima a quella descritta dalle curve TTT nel caso di austempering (i tempi di incubazione sono in generale ridotti a causa della presenza di martensite e dei suoi prodotti di trasformazione al rinvenimento). Due sono i casi che si possono presentare:

- Il diagramma TTT presenta una trasformazione bainitica di durata relativamente breve: in tale caso la trasformazione dell'austenite in bainite si verifica fra circa 200 e 400°C. Questa circostanza è quella della maggior parte degli acciai non legati o debolmente legati.

- Il diagramma TTT presenta un tempo di incubazione per la trasformazione bainitica molto elevato. Tale circostanza interviene per certi acciai molto legati: acciai rapidi, acciai per utensili al 12% in Cr In tale caso la trasformazione della A_{res} è spostata verso i 650-700°C con la formazione di aggregati F+C, come quella descritta nel diagramma TTT.

Per tale categoria può intervenire un fenomeno particolare a modificare le condizioni di trasformazione della A_{res}. Tali acciai infatti si trovano in uno stato di sovrassaturazione rispetto all'equilibrio e si può avere una precipitazione di carburi nella matrice austenitica verso i 500-600°C. Tale austenite si ritrova quindi impoverita in carbonio, con un conseguente aumento di M_s. Un successivo raffreddamento dell'austenite comporta la formazione di martensite detta secondaria: l'austenite ha subito un fenomeno di destabilizzazione. E' necessario quindi procedere a un secondo rinvenimento e, talvolta, a diversi successivi per trasformare completamente l'austenite e la martensite secondaria che si ottiene¹².

8.2 Evoluzione delle proprietà durante il rinvenimento.

¹² La perlite o gli aggregati F + C formati non possono subire che delle modifiche della microstruttura, restando immutata in particolare la composizione dei carburi. Questi carburi coalescono: tale importante fenomeno comporta una diminuzione delle caratteristiche di resistenza, mentre A%, Z aumentano e la temperatura di transizione duttile-fragile diminuisce.

Le modifiche strutturali sopra descritte hanno delle conseguenze importanti sulle proprietà meccaniche. I principali parametri che influenzano i risultati del trattamento di rinvenimento (dopo tempra) sono la composizione chimica, ed i fattori legati alla modalità di trattamento (temperatura e durata del rinvenimento).

La figura 15 mostra l'evoluzione della durezza in funzione della temperatura di rinvenimento, per la stessa durata di rinvenimento. Si può osservare che gli elementi di lega generalmente ritardano la diminuzione della durezza per l'azione diretta sulla durezza della ferrite (effetto di soluzione solida) e soprattutto per l'aumento della resistenza

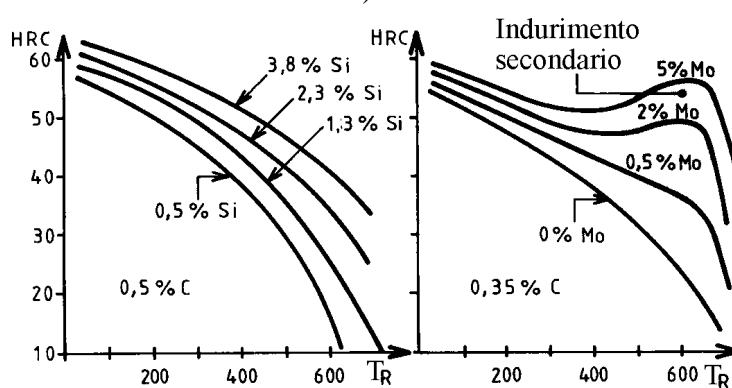


Figura 15

alla coalescenza dei carburi. Inoltre gli elementi carburigeni possono causare un indurimento secondario per precipitazione di carburi legati¹³.

Nella prima categoria l'influenza cresce secondo la seguente sequenza:

Ni < Mn < Si

Nella seconda categoria (legata alla formazione dei carburi) l'influenza cresce secondo la seguente sequenza:

Cr << Mo, W < V < Ti

Inoltre si hanno degli effetti sinergici fra Cr, Ni, Mo, che permettono di ottenere delle durezza elevate anche nel caso di rinvenimenti di lunga durata e/o effettuati ad elevata temperatura¹⁴.

La temperatura di rinvenimento è un parametro decisamente importante. Infatti i fenomeni sopra descritti fanno intervenire il processo di diffusione che è termicamente attivato: la diffusione del carbonio per la precipitazione dei carburi di ferro, l'autodiffusione del ferro per la coalescenza dei carburi di ferro, la diffusione degli elementi di lega per la formazione e la coalescenza dei carburi legati.

L'intervento di un processo termicamente attivato comporta sempre l'introduzione di un parametro di equivalenza tempo-temperatura, che può avere diverse forme. Una delle più utilizzate è la seguente

$$P = T_R (\beta + \log t_R)$$

ove T_R e t_R sono rispettivamente la temperatura [K] e la durata del rinvenimento [h], β è una costante che per gli acciai assume il valore di 20. Tale parametro permette di valutare la durezza di un acciai rinvenuto per qualsiasi combinazione T_R - t_R .

¹³ La massima resistenza si ha per delle particelle dell'ordine di 10 nm.

¹⁴ L'evoluzione della resilienza presenta dei caratteri più complessi rispetto all'evoluzione della durezza. Nel caso di alcuni acciai si può assistere al fenomeno della fragilità al rinvenimento che si manifesta per dei rinvenimenti compresi fra 450 e 525°C e comporta un aumento notevole della temperatura di transizione duttile-fragile. Tale fragilità viene soppressa con un rinvenimento ad una temperatura superiore a 550°C seguito da un raffreddamento rapido. Il molibdeno diminuisce il rischio di fragilizzazione.

9. Saldatura degli acciai.

La saldatura dei materiali metallici è un processo tecnologico che consiste nel fornire continuità meccanica e metallica a due o più lembi mediante fusione (e/o pressione) e

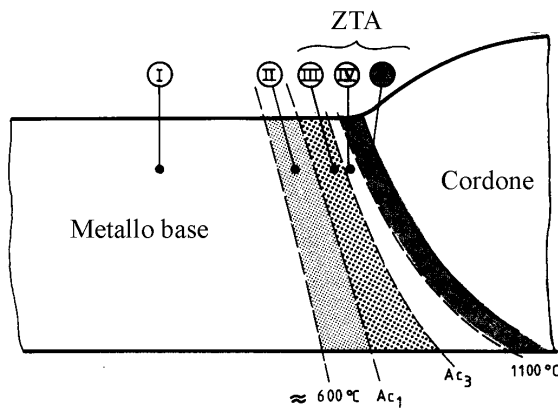


Figura 16

successiva solidificazione. Considerando il caso più comune di saldature ottenute per fusione, il giunto necessita di un bagno di fusione costituito dal metallo base fuso e da un eventuale metallo di apporto, di composizione prossima a quella del metallo base. Il giunto verrà eseguito con una o più passate (cordoni), ottenute con moto relativo fra sorgente e lembi.

La figura 16 mostra la regione vicina alla linea di fusione. Si possono identificare cinque zone differenti la cui costituzione e la cui microstruttura dipendono dalla posizione delle linee

isoterme durante la fase di riscaldamento e dalla velocità di raffreddamento, in funzione della posizione rispetto al cordone di saldatura.

- Zona 1: La temperatura non supera i 600°C circa, e non si ha alcuna modifica evidente del metallo di base.

- Zona 2: La temperatura è compresa fra 600°C ed A_{c1} . Si possono rilevare delle modifiche a seconda dello stato iniziale del metallo di base: precipitazioni, rinvenimento, globulizzazione.

- Zona 3: La temperatura è compresa fra A_{c1} ed A_{c3} . Le modifiche sono importanti. L'austenitizzazione parziale può comportare ad un affinamento della struttura durante il raffreddamento. La zona rappresenta l'inizio della ZTA (Zona Termicamente Alterata).

- Zona 4: La temperatura è compresa fra A_{c3} e 1100°C circa. Dopo il raffreddamento si ottengono delle strutture normalizzate e delle strutture grossolane, a seconda della temperatura raggiunta.

- Zona 5: La temperatura è compresa fra 1100 e 1500°C (fusione). L'ingrossamento del grano austenitico è tale da far sì che la temprabilità aumenti considerevolmente e che le strutture ottenute in questa zona dopo il raffreddamento varino da strutture ferrito-perlitiche aciculari molto grossolane a delle strutture bainitiche oppure martensitiche, nel caso di velocità di raffreddamento più elevate. Si possono inoltre avere diversi problemi durante la stessa fase di solidificazione, fra cui la formazione di strutture dendritiche, la formazione di cavità di ritiro e l'inglobamento di particelle non metalliche (ossidi, scorie).

Zona sotto cordone (zona 5). La maggior parte dei problemi metallurgici di saldatura sono relativi alla costituzione di zone sotto cordone e nelle quali ha luogo un trattamento termico in condizioni di austenitizzazione particolari, ad una temperatura superiore a 1200°C per un tempo molto breve. Le diverse microstrutture possono essere ottenute sovrapponendo le curve di raffreddamento al diagramma CCT dell'acciaio base. Tali diagrammi però sono di difficile impiego. Comunque, nei vari punti del cordone, per velocità di raffreddamento decrescenti, si ottengono strutture martensitiche, bainitiche e ferrito-perlitiche.

Fenomeno della fessurazione a freddo. I costituenti che si formano nella zona sotto cordone ed la loro microstruttura giocano un ruolo essenziale in un fenomeno particolarmente importante: la fessurazione a freddo. Tale fenomeno si manifesta attraverso la formazione di fessure nella ZTA. L'analisi sperimentale ha permesso di attribuire la fessurazione a freddo a tre cause principali:

- La presenza nella ZTA di idrogeno introdotto per diffusione a partire dal metallo di apporto.
- L'esistenza di sollecitazioni interne o di origine esterna nel giunto saldato.
- La presenza nella zona sotto il cordone di microstrutture molto sensibili alla fessurazione sotto l'influenza congiunta dei due fattori precedenti.

La suscettibilità alla fessurazione a freddo è molto elevata per le strutture martensitiche e diminuisce nel caso delle strutture bainitiche.

Nomogramma Parametro di raffreddamento-Condizioni di saldatura.

La conoscenza del valore di Δt_{300}^{700} , e la conoscenza delle curve $HV/\Delta t_{300}^{700}$, permette di ottenere la durezza sotto il cordone, ed, in certa misura, la corrispondente microstruttura. Il nomogramma in figura 17 permette di ottenere tale parametro di raffreddamento Δt_{300}^{700} in funzione della geometria del giunto saldato, dello spessore del pezzo saldato, dell'energia di saldatura, della temperatura di preriscaldamento, del processo di saldatura.

Si considerino i due casi principali: senza preriscaldamento (curva tratteggiata) e con preriscaldamento (curva continua).

Senza preriscaldamento: dalla conoscenza della quantità di energia specifica immessa nel sistema (E) espressa in kJ/cm, si determina il primo punto sull'asse delle ascisse orientato verso sinistra. Tracciando la verticale a partire da tale punto, nota la geometria del giunto e, quindi, il valore di "j" (saldature ad X) oppure di "a" (saldature a T), si ottiene la energia corretta secondo la geometria del giunto, grazie ad un fascio di rette parallele parametrizzate secondo il valore di "j" oppure di "a". Tale valore corretto viene letto sull'asse delle ordinate orientato verso il basso (E_{corr}). Un secondo fascio di rette posto nel secondo quadrante permette la correzione per il

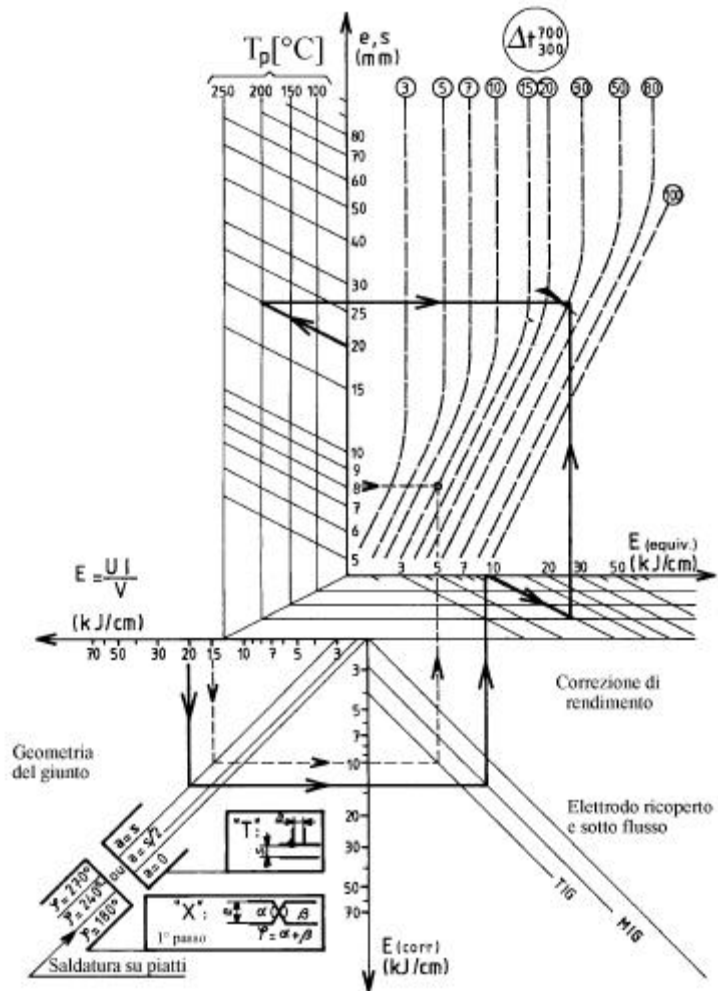


Figura 17

rendimento del processo di saldatura scelto. Ogni retta corrisponde ad un differente processo. In tal modo si ottiene il valore di E_{equiv} (da leggere sull'asse delle ascisse orientato verso destra). Noto lo spessore della piastra da saldare "s" (asse delle ordinate, orientato verso l'alto), si può determinare un punto nel primo quadrante. In questo settore sono presenti una serie di curve, ognuna legata ad un differente valore del tempo necessario a passare da 700 a 300°C, espresso in secondi.

Con preriscaldamento: nota la temperatura di preriscaldamento T_p , la procedura per determinare l'energia equivalente E_{equiv} è la stessa del caso precedente (linea tratteggiata). Il preriscaldamento comporta uno spostamento dell'asse delle ascisse e delle ordinate secondo le rette oblique indicate, fino alla coppia di assi corrispondenti alla T_p utilizzata.

La scelta del metallo di apporto dipende dal tipo di saldatura (numero di passate, trattamenti pre e post saldatura, ...). Normalmente si sceglie una composizione prossima a quella del metallo base, con un tenore di C inferiore (ad esempio 0.1 contro 0.2%), una aggiunta di Mo (0.15-0.75%) che aumenta la resistenza del giunto senza diminuire la tenacità, una presenza di Ni superiore a quella del metallo base (per le stesse ragioni del Mo), un tenore di Mn più elevato (sia per l'indurimento della matrice che per l'effetto desolforante in fase liquida), un tenore di Si, S, P e V ridotti al minimo.

Per valutare la saldabilità di un acciaio sono disponibili alcune formule che considerano il Carbonio Equivalente C_{eq} :

$$C_{eq} = C + (Mn/6) + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15$$

oppure

$$C_{eq} = (C) + (Mn/6) + (Ni/20) + (Cr/10) + (Cu/40) - (V/10)$$

Se $C_{eq} < 0.4$ la saldatura non pone particolari problemi metallurgici, mentre per valori compresi fra 0.4 e 0.6 è necessario un preriscaldamento, e, al di sopra dello 0.6 è necessario anche un post-riscaldamento.

10. Trattamenti termici delle ghise.

Le ghise sono costituite da una matrice comparabile a quella di un acciaio nella quale sono distribuite delle lamelle o degli sferoidi di grafite (ghise grigie) o dei carburi (ghise bianche).

La matrice può essere trattata secondo i principi esposti nel caso degli acciai, tenendo conto che:

- La grafite ed i carburi sono delle "riserve" di carbonio che, messo in soluzione durante il riscaldamento, può portare alla saturazione in carbonio della matrice (che si trova essenzialmente allo stato austenitico).
- Durante il raffreddamento l'austenite si può impoverire in carbonio per la precipitazione di grafite o di carburi.

La matrice delle ghise si trasforma come un acciaio il cui tenore in carbonio cambia durante il trattamento:

- Nelle condizioni convenienti di temperatura e di permanenza, la cementite (metastabile) può trasformarsi in grafite (stabile).
- Per le ghise a grafite lamellare, una severità troppo importante del mezzo di tempra può portare a degli incidenti di tempra non accettabili: per tale ragione si ha l'esclusione della tempra con acqua per le ghise.

10.1 I trattamenti di ricottura.

Ricottura di distensione. Tale trattamento ha come obiettivo quello di distendere le sollecitazioni residue di colata dovute alla complessità delle forme ed alla eterogeneità delle leggi di raffreddamento nei diversi punti del pezzo. La ricottura di distensione si impone solo per i pezzi per i quali la stabilità dimensionale sia prioritaria.

Essa consiste in un riscaldamento a 500-550°C per le ghise non legate, 550-600°C per le ghise mediamente legate, 600-650°C per le ghise fortemente legate. La permanenza a tale temperatura è di almeno 2 h per uno spessore di 25 mm ed una ora in più ogni 25 mm di spessore in più. La velocità di raffreddamento è compresa fra 20 e 40°C/h fino ad una temperatura compresa fra 100 e 300°C, in corrispondenza del quale il pezzo è raffreddato all'aria.

Ricottura di addolcimento. Al fine di aumentare la lavorabilità alle macchine utensili delle ghise perlitiche a grafite lamellare o sferoidale, si può procedere ad un addolcimento (diminuzione della durezza, con un aumento della plasticità). Si può effettuare:

- La grafitizzazione dei carburi liberi, che si effettua a circa 850-950°C (in fase γ). La grafitizzazione si ottiene dopo un tempo variabile da qualche decina di minuti a qualche ora (in funzione della massività del pezzo, del tenore in Si, del tenore degli elementi carburigeni).

- La globulizzazione della cementite eutettoidica o la coalescenza della perlite mediante mantenimento per qualche ora ad Ac_1 . Tale punto può essere stimato mediante formule empiriche in funzione della composizione chimica. Tale globulizzazione è in generale accompagnata da una ferritizzazione più o meno importante.

- La ferritizzazione totale mediante austenitizzazione della matrice seguita da un raffreddamento molto lento in corrispondenza dell'attraversamento di Ar_1 , in modo da ottenere l'eutettoide ferrite-grafite del sistema stabile. La velocità di raffreddamento di qualche °C/h per un tenore basso di Si (< 1.5%) ed una grafite grossolana (tipo A), di qualche decina o centinaia di °C/h per un tenore elevato in Si (>3%) ed una grafite di tipo fine (tipo D).

10.2. I trattamenti di bonifica o di tempra isoterma.

Utilizzabile per le ghise ordinarie, il trattamento di bonifica è soprattutto applicato alle ghise legate la cui velocità critica è bassa, o che sono martensitiche dopo raffreddamento all'aria. L'austenitizzazione fa variare il tenore in carbonio della matrice ma può anche comportare la grafitizzazione dei carburi eutettici. L'ingrossamento del grano γ è un fenomeno meno importante che per gli acciai.

Grazie alla tempra, la matrice è trasformata in M e/o B con un tasso di A_{res} più o meno elevato. Con il rinvenimento l'austenite residua scompare e si ha la trasformazione della martensite. La grafite ed i carburi hanno un ruolo trascurabile.

I trattamenti di tempra isoterma sono applicabili alle ghise, specialmente a quelle sferoidali. Essi possono essere effettuati nelle seguenti condizioni:

- a temperature più basse ($M_s + 10^\circ C$) con formazione di bainite inferiore di elevata durezza e di elevata resistenza meccanica ed all'usura.

- a temperature prossime alla transizione bainite inferiore-bainite superiore, che permette di ottenere una duttilità ed una tenacità migliorata ed R_m ed R_e ancora elevate.

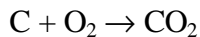
10.3 Il trattamento di malleabilizzazione.

I vantaggi offerti dalla ghisa (facilità di colata, buona lavorabilità alle macchine utensili) sono limitati dalla presenza di grafite lamellare che implica un metallo fragile, caratterizzato da un piccolo allungamento a rottura.

Un modo per mitigare, almeno parzialmente questa influenza negativa, è quello di utilizzare le ghise sferoidali, le cui caratteristiche si avvicinano a quelli degli acciai per getti. Un'altra possibilità è offerta dal trattamento di malleabilizzazione delle ghise bianche, ottenibili mediante uno dei due seguenti trattamenti:

- ricottura grafitizzante, che permette di ottenere una ghisa malleabile a cuore nero, la cui grafite nodulare permette una deformazione plastica più o meno elevata;
- ricottura decarburante, che permette di ottenere una ghisa malleabile a cuore bianco analoga ad un acciaio dolce.

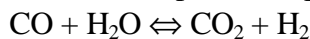
Malleabilizzazione per ricottura decarburante (ghise malleabili a cuore nero). E' un processo termochimico durante il quale i pezzi sono portati a 1050-1070°C per 50-100 h in un forno ermetico ad atmosfera controllata. Il carbonio della ghisa viene eliminato progressivamente per ossidazione effettuata dalla fase gassosa secondo la



durante il riscaldamento, e



durante il mantenimento. Il biossido di carbonio è rigenerato mediante iniezione di aria satura di vapore d'acqua :



in modo da mantenere il rapporto CO/CO₂ al valore ottimale.

La sequenza dei fenomeni che avvengono è, schematicamente, la seguente:

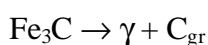
- sulla superficie del pezzo si ha l'ossidazione del carbonio in soluzione solida nell'austenite (che ha la tendenza ad impoverirsi di carbonio);
- diffusione del carbonio dal cuore verso la superficie.
- mantenimento della saturazione dell'austenite per la messa in soluzione della cementite Fe₃C e delle grafite formatasi dalla decomposizione della cementite. La grafite di solidificazione viene eliminata difficilmente, e si preferisce utilizzare delle ghise bianche povere in Si (0.4-0.7) in modo da limitare la grafitizzazione della cementite durante il mantenimento.

Il metallo ottenuto è essenzialmente costituito da ferrite ed è assimilabile ad un acciaio dolce. La decarburazione può essere totale solo su un piccolo spessore (<5mm). Per degli spessori più elevati, il cuore contiene della grafite della grafite ed eventualmente della perlite. Il processo è quindi limitato ai piccoli spessori, e, per i piccoli pezzi, è in concorrenza con le leghe sinterizzate o con la ghisa malleabile a cuore nero. Tuttavia la ghisa malleabile a cuore bianco ha il vantaggio di una buona saldabilità (assenza di grafite).

Malleabilizzazione per ricottura grafitizzante (ghise malleabili a cuore bianco). E' un trattamento che utilizza il passaggio dal sistema metastabile al sistema stabile (figura 18). Il risultato può essere una ghisa malleabile ferritica oppure "perlitica".

Nel primo caso il trattamento comprende due fasi:

- grafitizzazione durante il mantenimento a 900-950°C per 6-12 h. La decomposizione in fase solida della cementite



permette di ottenere una grafite in noduli frastagliati, che hanno un effetto di intaglio sulla matrice poco importante. La grafittizzazione dipende essenzialmente dalla temperatura di mantenimento, dal tenore di silicio¹⁵, dall'impiego di elementi nucleanti (B, Al);

- ferritizzazione durante il raffreddamento, che deve essere lento (15 h fra 800 e 680°C) perché γ possa trasformarsi in α e grafite secondo il sistema stabile (ferritizzazione diretta) o perché la perlite che si può eventualmente formare possa dare luogo ad α e grafite.

La ghisa malleabile "perlitica" a cuore nero è ottenuta a partire da una ghisa malleabile ferritica austenitizzata per 2h a 900°C, che viene temprata all'olio e, quindi rinvenuta a 700°C (1-2 h). In effetti il risultato è una matrice sorbitica.

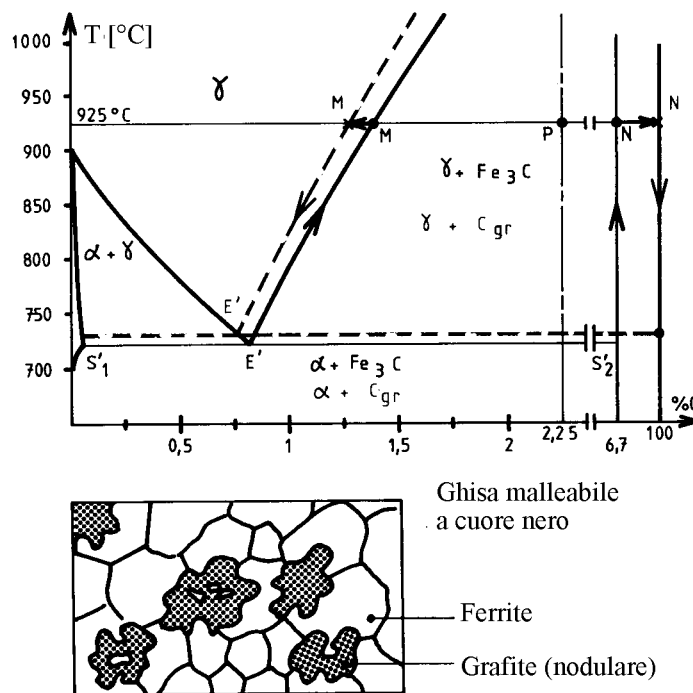


Figura 18

11. Trattamenti superficiali

I trattamenti superficiali degli acciai hanno come obiettivo quello di ottenere una durezza elevata sulla superficie insieme ad una elevata duttilità ed una buona tenacità del cuore del pezzo. La struttura è quindi macroscopicamente eterogenea. Inoltre, l'elevata durezza della superficie permette un aumento della resistenza all'usura e, in molti casi, un aumento del limite di fatica.

Tale risultato può essere ottenuto in diversi modi:

- Modifica della superficie mediante trattamento termico localizzato (indurimento mediante tempra superficiale).
- Modifica della superficie mediante trattamento termochimico di diffusione di un elemento di lega (nitrazione, solfonitrurazione, cromizzazione, ...)
- Modifica della superficie per diffusione di uno o più elementi, seguito da un trattamento termico (cementazione oppure carbonitrurazione, seguita da bonifica).

11.1. Tempra superficiale.

Essa ha come obiettivo quello di ottenere una struttura martensitica in uno strato superficiale di qualche millimetro di spessore. Per tale ragione si deve portare rapidamente questo strato alla temperatura di austenitizzazione ($> A_{c3}$ dinamica). Il raffreddamento si effettua dopo un tempo rapido di austenitizzazione, in modo da evitare il trasferimento di calore per conduzione verso l'interno del pezzo. A tale fase segue un

¹⁵ Il tenore di Si deve avere un valore massimo compatibile con l'assenza di grafite di solidificazione (ghisa bianca): esso varia da 0,8 a 1,7%. L'aggiunta di Be o di Te in sivera permette di aumentare tale tenore.

raffreddamento energico. Oltre ad una elevata durezza, tale trattamento comporta la formazione di sforzi residui di compressione che agiscono sullo strato superficiale che aumentano la resistenza a fatica del pezzo.

Il riscaldamento può essere effettuato mediante un generatore di tensione ad alta frequenza, mediante fiamma ossiacetilenica, oppure, più recentemente, per bombardamento elettronico, per fascio laser, mediante torcia al plasma.

La tempra può seguire due metodi, in funzione delle dimensioni e delle forme dei pezzi da trattare:

- tempra generale istantanea;
- tempra “a seguire”.

Dato che l'austenitizzazione e la tempra devono interessare solo uno spessore superficiale, è inutile ricorrere ad acciai ad elevata temprabilità. Si utilizzano normalmente degli acciai non legati o basso legati, con dei tenori di carbonio inferiori generalmente allo 0.5%. Tali acciai devono avere una buona omogeneità di composizione, rispettare dei limiti nei tenori di S, P, Ni, Mo, Cu, un grano fine e, possibilmente, poco sensibile all'ingrossamento¹⁶.

11.2. Cementazione.

La cementazione è un trattamento termochimico di diffusione avente come obiettivo quello dell'arricchimento in carbonio di uno strato superficiale del pezzo da trattare. Tale arricchimento si effettua mediante contatto con un mezzo carburante pulverulento, pastoso, liquido oppure gassoso. L'operazione di diffusione è sempre seguita da una tempra, in modo da ottenere un indurimento dello strato arricchito per formazione di martensite. Inoltre l'indurimento per tempra martensitica induce la formazione di sforzi di compressione nella zona superficiale del pezzo, la cui resistenza a fatica risulta migliorata.

11.2.1. Arricchimento in carbonio.

E' lo stadio termochimico del trattamento. Si effettua mediante contatto ad alta temperatura del pezzo con un mezzo cementante. In tale modo si forma sulla superficie del pezzo (avente un tenore in carbonio iniziale di 0.1-0.2%) uno strato superficiale più o meno ricco in carbonio. I tenori superficiali finali variano fra 0.7 e 1.2%.

Si hanno due fenomeni contemporanei:

- una reazione chimica che fornisce il carbonio alla superficie del metallo;
- un processo di diffusione del carbonio nella zona superficiale, dalla superficie verso l'interno.

Le condizioni di diffusione del carbonio sono scelte in base al fatto che la solubilità del carbonio in fase austenitica è molto più elevata che in fase ferritica e che il coefficiente di diffusione aumenta con la temperatura. Il trattamento di diffusione avviene quindi in fase γ a 900-950°C. I tempi di mantenimento (diverse ore) sono piuttosto lunghi, in quanto temperature di trattamento più elevate rischiano di condurre ad un ingrossamento del grano inaccettabile.

Si utilizzano tre tipi di cementi: cementi pulverolenti o pastosi, cementi liquidi e cementi gassosi.

¹⁶L'indurimento per tempra superficiale è applicabile a tutte le ghise non ferritiche ed, in particolare, alle ghise sferoidali.

Nella cementazione gassosa l'atmosfera del forno è costituita da un gas portante con aggiunte di metano CH₄ o di propano C₃H₈ (dallo 0.5 al 3.5%). Le aggiunte di idrocarburi (agenti carburanti) dipendono dalla quantità di carbonio assorbita dalla carica del forno.

Il gas portante è costituito da CO, N₂, H₂. La CO₂ e l'H₂O vengono eliminate completamente in modo da ottenere un gas rigorosamente riduttore.

Le reazioni di produzione del carbonio sono:



Il propano eventualmente aggiunto si decompone in metano ed etilene:



Una atmosfera di cementazione gassosa è caratterizzata dal suo potenziale carbonio. Esso è il tenore in carbonio di un campione dell'acciaio in equilibrio allo stato austenitico con l'atmosfera cementante alla temperatura ed alla pressione di utilizzazione. Una atmosfera sarà quindi carburante oppure decarburante a seconda che il potenziale carbonio dell'acciaio sia superiore oppure inferiore al suo tenore in carbonio. Il mezzo cementante agisce come una sorgente di carbonio superficiale che fissa il tenore in carbonio in superficie C_s nell'austenite. Si ha quindi simultaneamente un processo di diffusione del carbonio dalla superficie all'interno. Il profilo del tenore di carbonio nello spessore del pezzo varia con il tempo. Nel processo di diffusione del carbonio verso l'interno del pezzo si deve ricordare che:

- il coefficiente di diffusione del carbonio dipende dal suo tenore nell'austenite;
- l'introduzione di elementi di lega ha una influenza importante sulla diffusione del carbonio, oltre che sulla solubilità in fase γ .

11.2.2 Trattamenti termici dopo cementazione.

L'indurimento dello strato superficiale cementato si ottiene generalmente mediante tempra (in olio). I pezzi possono quindi subire un rinvenimento di distensione (150-190°C), con un aumento della tenacità dello strato cementato.

Nel caso in cui la differenza del tenore di carbonio fra cuore e superficie sia rilevante, si preferisce effettuare una tempra doppia che consiste nell'effettuare prima un riscaldamento ad una temperatura sopra l'Ac₃ del metallo base (+ 50°C), in modo che raffreddando in acqua oppure in olio il cuore si tempri in condizioni ottimali, mentre la superficie, grazie alla austenitizzazione effettuata ad una temperatura eccessiva presenta un grano martensitico troppo grande. Quindi si effettua un secondo riscaldamento, questa volta ad una temperatura superiore alla Ac₃ dello strato cementato, seguito da un raffreddamento da un raffreddamento in acqua oppure in olio. In tale modo il cuore del pezzo subisce complessivamente una bonifica che gli conferisce le proprietà meccaniche desiderate (buona resistenza, elevata tenacità) mentre la superficie raggiunge i massimi valori di durezza ottenibili. Successivamente viene ancora effettuato un rinvenimento a 100-200°C in modo da aumentare la tenacità dello strato cementato senza diminuire la durezza¹⁷.

¹⁷ E' proprio quest'ultimo trattamento termico che impone la temperatura massima di impiego degli acciai cementati.

Le proprietà dello strato cementato dipendono dalla costituzione qualitativa e quantitativa dopo tempra. Le caratteristiche metallurgiche ottenute sono funzione della temprabilità di questo strato e del trattamento termico applicato. La costituzione dello strato cementato può comprendere, oltre alla martensite, anche della austenite residua, della bainite, della perlite, dei carburi. Vanno comunque assolutamente evitate le strutture bainitiche superiori, le strutture perlitiche, i carburi in noduli oppure grossolani, in quanto diminuiscono la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura. Inoltre la presenza di austenite residua nello strato cementato diminuisce la durezza, anche se aumenta la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura¹⁸.

11.2.3. Sforzi residui in un pezzo cementato.

Dopo il trattamento termico, un pezzo cementato presenta uno stato di sforzi residui che dipende fortemente dalla composizione dell'acciaio, dalla composizione e dallo spessore dello strato cementato. La presenza di un campo di sforzi residui dipende da fenomeni puramente termici e dalle trasformazioni allotropiche che subisce l'acciaio. Queste ultime hanno un ruolo importante nel caso di pezzi cementati a causa della differenza di tenore fra superficie e cuore del pezzo. Questa differenza influisce sui punti di trasformazione di queste due regioni, oltre che sul punto M_s .

Considerando la differenza fra il tenore di C fra il cuore e la superficie, è evidente che la trasformazione $A \rightarrow M$ avviene prima al centro del pezzo, quindi sulla superficie. Considerando questa sequenza, e ricordando che la trasformazione martensitica avviene con aumento di volume, si può comprendere il motivo per cui si ottengono degli sforzi residui di compressione in superficie.

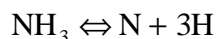
11.3. Nitrurazione.

La nitrurazione è un trattamento termochimico che permette un indurimento superficiale grazie alla diffusione di azoto. Generalmente esso non è seguita da alcun trattamento termico.

L'agente nitrurante può essere liquido (bagno di sali fusi), solido (polveri), gassoso (l'azoto può essere attivo allo stato atomico, nitrurazione gassosa classica, oppure allo stato ionico in un plasma, nitrurazione ionica).

11.3.1. Nitrurazione gassosa.

Nel processo classico l'apporto di azoto atomico alla superficie dell'acciaio è ottenuto mediante dissociazione termica dell'ammoniaca, catalizzata dal ferro:



La temperatura usuale di nitrurazione è compresa fra 500 e 550°C. Essa è inferiore alla temperatura di trasformazione eutettoïdica del diagramma binario Fe-N (590°C, con formazione di brunite, costituente molto fragile).

Il trattamento può comprendere diversi "pianerottoli" isotermitici.

La nitrurazione ha interesse solo nel caso di acciai contenenti Cr, Mo, V, Al.

Uno strato nitrurato comprende normalmente:

¹⁸ - Lo spessore dello strato cementato è fissato, per convenzione, per quello spessore avente una durezza superiore a 550HV, con la durezza superficiale che può raggiungere i 700-900HV. Tale spessore è generalmente compreso fra 0.5 e 2 mm.

- La zona di legame fra lo strato cementato ed il cuore del pezzo deve avere un tenore progressivamente decrescente, in modo da evitare la scagliatura del pezzo.

- in superficie una zona di combinazione (5-30 μm) costituita in proporzioni variabili di nitruri di Fe γ' Fe_4N (CFC) relativamente duttile, ϵ Fe_{2-3}N (EC) relativamente fragile e di buona resistenza all'usura;

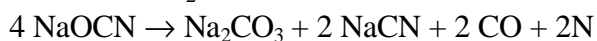
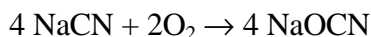
- una successiva zona di diffusione (0.05-0.8 mm) costituita da una soluzione solida di N interstiziale nella ferrite nella quale sono precipitati dei carbonitruri o dei nitruri legati (CrN, AlN, ...) sotto forma di particelle estremamente fini e resistenti alla coalescenza. Si possono raggiungere durezza di 900-1100 HV, che risultano stabili fino a circa 500°C.

La precipitazione nello strato di diffusione di nitruri comporta un aumento del volume specifico con la formazione di un campo di sforzi di compressione. Si ottiene così un ulteriore aumento dei limiti di resistenza alle sollecitazioni di fatica in flessione ed in torsione¹⁹.

Il trattamento di nitrurazione gassosa è normalmente applicato su acciai che hanno già subito la bonifica. La temperatura di rinvenimento è superiore a quella di nitrurazione per evitare delle deformazioni del cuore durante la nitrurazione. Il tenore di C è compreso fra 0.3 e 0.4% in modo da ottenere una tenacità conveniente nel cuore del pezzo. Una aggiunta di Mo (0.2%) è necessaria per evitare il fenomeno di fragilità di rinvenimento. Gli acciai utilizzati sono quindi normalmente al Cr-Mo oppure al Cr-Mo-Al. Si possono inoltre nitrurare con buoni risultati gli acciai per utensili, gli acciai inossidabili austenitici (a condizione di depassivare preventivamente la superficie), gli acciai maraging, le ghise al Cr ed al Cr-Al.

11.3.2. Nitrurazione liquida.

Questo trattamento viene effettuato in un bagno di sali fusi (cianuri alcalini) posto a 570°C. Esso è applicabile agli acciai non legati ed agli acciai da nitrurazione legati. L'apporto di azoto è assicurato dalla decomposizione dei cianati formati per ossidazione dei cianuri:



Il bagno nitrurante è anche leggermente carburante, ma, alla temperatura di trattamento, il fenomeno preponderante è quello di nitrurazione.

Lo strato che si forma ha una struttura complessa:

- una zona superficiale sottile, ricca in azoto e contenente dei nitruri del tipo ϵ Fe_{2-3}N , molto resistente al grippaggio ed all'usura (10-20 μm);

- una zona di diffusione (con uno spessore massimo di 0.5 mm) corrispondente a quella ottenuta con la nitrurazione gassosa. Essa raggiunge delle durezza elevate solo nel caso di acciai al Cr e con Al.

La nitrurazione liquida è meno indicata della nitrurazione gassosa ad ottenere uno strato nitrurato spesso. (>0.3mm).

11.3.3. Nitrurazione ionica.

Tale processo, di recente introduzione, permette l'introduzione dell'azoto a partire dagli ioni di un plasma ottenuto mediante una scarica elettrica di qualche centinaio di Volt in un ambiente di $\text{N}_2 + \text{NH}_3$ a bassa pressione. I pezzi da trattare costituiscono il catodo, le pareti del forno costituiscono l'anodo. Il plasma si forma solo in prossimità

¹⁹ Uno degli svantaggi della nitrurazione è la durata del processo che va da qualche giorno a qualche ora: ciò aumenta notevolmente il costo.

della superficie che viene bombardata da un flusso uniforme di ioni. Tale processo permette è caratterizzato da una più elevata rapidità (fino a cinque volte inferiore a quella dei normali processi), da deformazioni più piccole, da un decapaggio ionico delle superfici²⁰.

Lo strato nitrurato comprende tre zone successive, la cui importanza relativa varia con i parametri tecnologici del processo di nitrurazione:

- una zona di combinazione fragile molto fine;
- una zona di combinazione ad elevatissima durezza (10-30 μm) nella quale si può ottenere una fase γ' (con durezza di 1000-1200 HV) oppure una fase ϵ (con durezza di 1200-1300HV);
- una zona di diffusione (100-500 μm).

²⁰ Ciò permette di applicare il processo agli acciai inossidabili direttamente, senza un preventivo decapaggio chimico.

Capitolo 9

Corrosione dei materiali metallici

Nel corso del loro impiego, i materiali metallici sono spesso in contatto con un mezzo aggressivo liquido oppure gassoso: la tendenza generale dei sistemi fisici a raggiungere lo stato termodinamicamente più stabile si manifesta attraverso il fenomeno della corrosione.

I processi di corrosione comportano la distruzione del materiale metallico e sono, quindi, di notevole importanza economica. I costi annuali attribuibili alla corrosione ed alle sue conseguenze sono valutabili in alcune migliaia di miliardi di lire nella maggior parte dei paesi industrializzati.

I due tipi principali di corrosione sono:

- La corrosione chimica: ad esempio la corrosione a secco in atmosfera ossidante ad alta temperatura.

- La corrosione elettrochimica: ad esempio la corrosione in ambiente marino.

In ogni caso, il fenomeno della corrosione è un problema di superficie o, più precisamente, di interfaccia fra un metallo ed un ambiente aggressivo liquido oppure gassoso.

In questo capitolo sarà considerata essenzialmente la corrosione elettrochimica in ambiente acquoso. Un approccio empirico permette di constatare che, qualora un metallo è messo in contatto con una soluzione aggressiva, si possono avere diversi fenomeni:

- corrosione del metallo;
- immunità del metallo;
- passività del metallo;
- copertura del metallo mediante un composto non metallico.

Per spiegare queste differenti possibilità, si devono esporre le basi della termodinamica e della cinetica elettrochimiche.

1. Termodinamica elettrochimica.

1.2. Tensione d'elettrodo all'equilibrio. Equazione di Nerst.

Un elettrodo è una fase, il più delle volte metallica, in contatto con un elettrolita. L'insieme metallo-soluzione è spesso chiamato elettrodo per estensione.

Esempi:

1) Una lamina di rame in contatto con una soluzione di sale rameico costituisce un elettrodo;

2) Dell'idrogeno adsorbito su una lamina di platino in contatto con una soluzione acida costituisce un elettrodo;

3) Una struttura in acciaio immersa in acqua di mare costituisce un elettrodo.

Nei casi 1) e 2), che fanno intervenire un solo sistema elettrochimico (Cu/Cu^{+2} oppure H_2/H^+), si stabilisce spontaneamente una differenza di potenziale (d.d.p.) fra il metallo e la soluzione denominata **tensione d'elettrodo all'equilibrio**, che è caratteristica del sistema studiato.

Si può precisare questo punto con l'aiuto dell'elettrodo semplice costituito da una lamina del metallo M in contatto con una soluzione dei suoi sali M^{z+} . Tale elettrodo viene simbolizzato con $M|M^{z+}$ (figura 1). La messa in equilibrio del sistema comporta lo stabilizzarsi di un doppio strato elettrochimico assimilabile in prima approssimazione ad un condensatore carico. Questa separazione delle cariche in tale regione (globalmente neutra) è associata ad una differenza di potenziale ai "limiti" del doppio strato (di

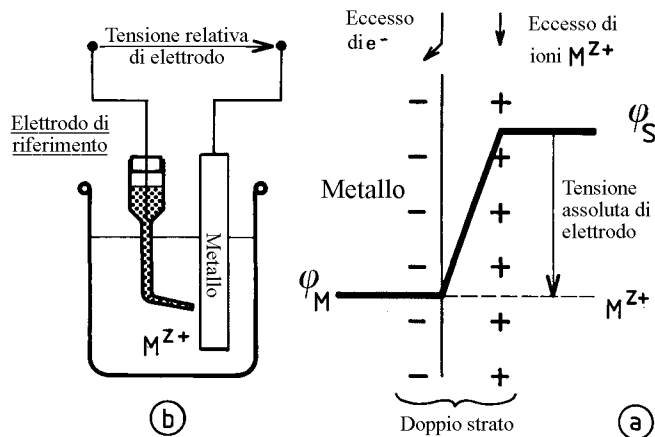
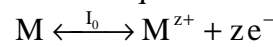


Figura 1

spessore di alcuni nanometri). Questa differenza di potenziale $\phi_M - \phi_S$ si chiama **tensione assoluta dell'elettrodo**: essa è dell'ordine del Volt.

Lo **stato di equilibrio** si descrive mediante l'equilibrio elettrochimico:



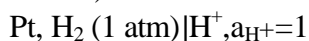
E' fondamentale sottolineare che questo equilibrio corrisponde effettivamente all'esistenza simultanea di due reazioni aventi senso inverso, che avvengono con velocità uguali ed opposte. Il flusso

di elettroni e^- che ne risulta corrisponde a due correnti elettriche uguali ed opposte la cui intensità I_0 è **l'intensità di corrente di scambio**.

L'equilibrio constatato è quindi il risultato dello stabilirsi di $\phi_M - \phi_S$ ad un valore tale che i due flussi siano esattamente identici. All'equilibrio la corrente totale è nulla: l'elettrodo è isolato.

In effetti, è impossibile misurare o calcolare le tensioni assolute d'elettrodo e si è costretti a misurarle con riferimento ad un **elettrodo di riferimento**, formando così una pila: si definisce in tale modo una **tensione relativa di elettrodo**.

L'elettrodo primario di riferimento è l'elettrodo ad idrogeno (Standard Hydrogen Electrode):



costituito da idrogeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera, adsorbito su Platino in contatto con una soluzione acida di attività unitaria in ioni H^+ (in effetti H_3O^+). La tensione di elettrodo dell'elettrodo SHE è nulla per convenzione.

In effetti l'elettrodo SHE è di impiego troppo delicato, e, per le misure pratiche, è normalmente sostituito da elettrodi di riferimento secondari: ad esempio l'elettrodo a calomelano saturato (SCE) ha una tensione di +0.2415 V/SHE.

Nel caso dell'elettrodo semplice $M|M^{z+}$ corrispondente all'equilibrio



la tensione d'elettrodo dipende dalla natura del sistema $M|M^{z+}$, dall'attività degli ioni M^{z+} in soluzione e dalla temperatura.

La tensione d'elettrodo è data dalla **equazione di Nerst**. Denominando con ε la tensione relativa di elettrodo, si ha:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

- $a_{M^{z+}}$ è l'attività degli ioni M^{z+} in soluzione. L'attività è il prodotto della molarità degli ioni $[M^{z+}]$ per il coefficiente di attività $\gamma_{M^{z+}}$ dipendente dalla forza ionica della soluzione.

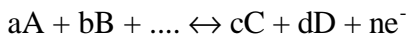
- R e F sono rispettivamente la costante universale ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ed il Faraday (96500 C). T è la temperatura in Kelvin.

- $\epsilon^0_{M/M^{z+}}$ è la tensione standard d'elettrodo (corrispondente ad una attività unitaria).

Le tensioni standard dipendono solo dalla natura del sistema considerato. Esse sono generalmente reperibili in tabelle. Alcuni valori possono essere visti nella tabella seguente.

Sistema	$\epsilon^0 \text{ V/SHE}$	Sistema	$\epsilon^0 \text{ V/SHE}$
Au/Au ³⁺	+ 1.5	Pb/Pb ²⁺	- 0.13
Hg/Hg ²⁺	+ 0.8	Sn/Sn ²⁺	- 0.14
Ag/Ag ⁺	+ 0.79	Fe/Fe ²⁺	- 0.44
Cu/Cu ²⁺	+0.34	Zn/Zn ²⁺	- 0.76
H ₂ /H ⁺	0.00	Al/Al ³⁺	- 1.33

Generalizzazione: per un elettrodo per il quale si ha l'equilibrio

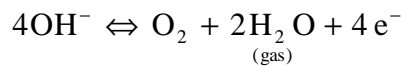


l'equazione di Nerst si scrive

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

essendo unitarie le attività dei metalli puri e del solvente (acqua).

Esempio: per il sistema O₂/OH⁻ (elettrodo ad ossigeno)¹:



$$\epsilon = \epsilon^0_{OH^-/O_2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{p_{O_2} \text{ (atm)}}{(a_{OH^-})^4} \right)$$

$$\epsilon = 1.23 + 0.015 \log p_{O_2} - 0.06 \text{ pH} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

1.2. Previsione di reazioni elettrochimiche.

Si consideri la cella galvanica Zn|Zn²⁺|Cu²⁺|Cu schematizzata nella figura 2.

- La misura della f.e.m. E (a corrente nulla), ottenuta utilizzando un voltmetro ad elevata impedenza, mostra che la polarità è quella indicata (figura 2a): l'elettrodo Zn (-), l'elettrodo Cu (+). Trascurando le tensioni di giunzione delle connessioni metalliche e soluzione-soluzione, si può scrivere:

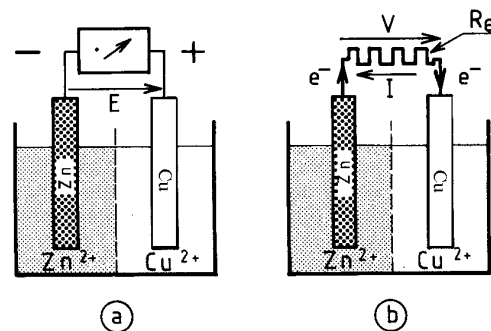


Figura 2

¹ - Il fattore $2.3 RT/F$ è uguale a circa 0.06 V (a 298K)

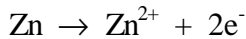
- $\text{pH} = - \log a_{H^+}$

$$E = (\epsilon_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - \epsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}) > 0$$

$$\text{con } E = \epsilon_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - \epsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + 0.03 \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

• Se i due elettrodi sono collegati mediante una resistenza (figura 2b), un flusso di elettroni va dallo zinco al rame, ed è misurabile una corrente I che va dal rame allo zinco.

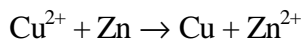
All'elettrodo di Zn ha luogo la reazione



All'elettrodo di Cu ha luogo la reazione



Globalmente si ottiene



con il rame che si riduce e lo zinco che si ossida.

- L'elettrodo di zinco, ove ha luogo una **ossidazione**, è un **anodo**.
- L'elettrodo di rame, ove ha luogo una **riduzione**, è un **catodo**.

L'anodo di zinco è progressivamente messo in soluzione sotto forma di ioni Zn^{2+} e subisce un fenomeno di corrosione che appare quindi sotto forma di ossidazione del metallo. Tale ossidazione è possibile in quanto:

$$\epsilon_{\text{Cu/Cu}^{2+}} > \epsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

Il confronto delle tensioni di elettrodo dei due sistemi redox permette quindi la previsione delle reazioni elettrochimiche.

1.3. Condizione termodinamica della corrosione metallica.

Se si suppone che la resistenza R_e tende ad annullarsi, la cella galvanica è in corto circuito, e V tende anch'esso ad annullarsi. Questa condizione è, ad esempio, ottenuta considerando un sistema metallico costituito da un pezzo di zinco in contatto con un pezzo di rame, immersi in una soluzione contenente Cu^{2+} e Zn^{2+} . I fenomeni restano qualitativamente gli stessi descritti precedentemente:

- lo zinco va in soluzione sotto forma di ioni Zn^{2+} e costituisce l'anodo del sistema;
- il rame si deposita sul catodo di rame.

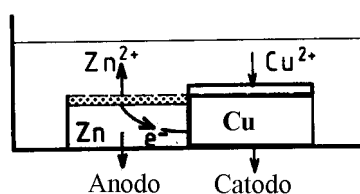


Figura 3

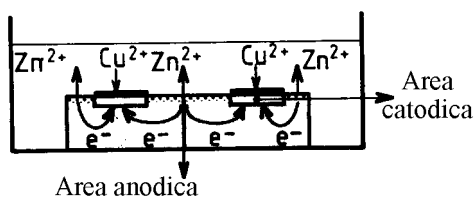


Figura 4

Gli elettroni vanno dallo zinco al rame all'interno della massa metallica (figura 3).

Una situazione analoga è rappresentata sulla figura 4 ove delle "inclusioni" di rame sono contenute in una matrice di zinco.

Un sistema metallo-elettrolita in cui si sta sviluppando un fenomeno corrosivo appare quindi come una cella galvanica in corto circuito: le zone anodiche si corrodono ed il metallo subisce una ossidazione. La massa metallica è equipotenziale e, se si può trascurare la caduta ohmica nell'elettrolita, le zone anodiche e catodiche sono caratterizzate da una tensione d'elettrodo comune denominata **tensione di corrosione**.

Non si deve confondere la tensione d'equilibrio di un elettrodo semplice (equazione di Nerst) e la tensione di corrosione. Un elettrodo complesso in cui si stanno verificando

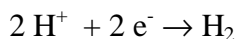
fenomeni di corrosione è la sede di fenomeni irreversibili che non possono essere descritti mediante la termodinamica dei sistemi all'equilibrio.

Negli esempi precedenti le aree anodiche e catodiche sono nettamente distinte: la corrosione è la conseguenza della formazione di pile localizzate. L'esistenza di tali micro o macro pile può essere dovuta a differenze di composizione chimica delle diverse zone del metallo, a differenze di composizione delle diverse zone dell'elettrolita, a delle differenze nelle sollecitazioni fra le diverse parti del metallo, etc., ed in generale è dovuta alla formazione di eterogeneità.

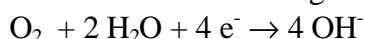
La teoria delle pile localizzate implica una corrosione eterogenea, ma non permette di affrontare il problema della corrosione nei materiali omogenei.

Si può generalizzare tale teoria dicendo che la condizione necessaria perché un metallo si corroda (sistema fornitore di elettroni), è che esista un sistema accettore di elettroni in grado di scambiare elettroni con tale metallo. Tali sistemi accettori esistono in generale negli elettroliti. Nel caso delle soluzioni acquose i più importanti sono:

- La riduzione dei protoni:



- La riduzione dell'ossigeno disciolto



Questo tipo di corrosione non necessita della presenza di aree anodiche e catodiche localizzate. Si può ammettere che queste zone in effetti esistono, ma sono distribuite a caso nel tempo e nello spazio su tutta la superficie del metallo, causando in tale modo la corrosione omogenea.

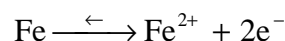
Riassumendo ciò che è stato detto precedentemente, perché il sistema accettore (sottoposto a riduzione) possa scambiare degli elettroni con il sistema donatore (sottoposto ad ossidazione), è necessario che la sua tensione di equilibrio sia superiore:

$$\varepsilon_R > \varepsilon_M$$

ε_R : tensione di equilibrio (a corrente nulla) del sistema accettore

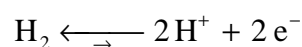
ε_M : tensione di equilibrio del sistema donatore (metallo).

Ad esempio, per una lamina in ferro in contatto con una soluzione acida (a pH = 1), di attività 10^{-6} mol/l in Fe^{2+} , il sistema donatore che può essere preso in considerazione è:



$$\varepsilon_M = -0.44 + 0.03 \log 10^{-6} = -0.62 \text{ V/SHE}$$

Il sistema accettore che può essere preso in considerazione è:

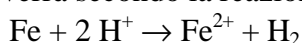


$$\varepsilon_R = 0.00 - 0.06 \text{ pH} - 0.03 \log p_{\text{H}_2} \text{ (atm)}$$

$$\varepsilon_R = 0.00 - 0.06 \times 1 = -0.06 \text{ V/SHE}$$

(considerando $p_{\text{H}_2} = 1$ atm, pressione di formazione delle bolle di gas).

Quindi in tale caso $\varepsilon_R > \varepsilon_M$, e la corrosione è termodinamicamente possibile ed avverrà secondo la reazione:



Il ferro si corrode uniformemente sotto forma di ioni Fe^{2+} che entrano in soluzione, con la formazione di bolle di idrogeno sulla placca metallica.

E' importante sottolineare che la condizione $\varepsilon_R > \varepsilon_M$ permette solo di dire se la corrosione è **possibile o impossibile** nelle condizioni sperimentali precisate. Essa non da alcuna informazione sulla velocità con cui il fenomeno della corrosione avviene.

1.4. Influenza del pH. Diagrammi $\epsilon(\text{pH})$ o di Pourbaix.

La condizione $\epsilon_R > \epsilon_M$ può evolvere quantitativamente in funzione della variazione dei parametri esterni: pH, presenza di ioni complessanti, presenza di microrganismi, etc. . Fra questi fattori, il pH gioca un ruolo particolarmente importante.

Esso può intervenire per due ragioni:

- si ha una influenza sulla reazione accettrice, dunque su ϵ_R ;
- si ha una influenza sulla reazione donatrice (ossidazione), dunque su ϵ_M .

Il diagramma di Pourbaix di un sistema è la rappresentazione isoterma della evoluzione $\epsilon(\text{pH})$ per una composizione determinata, cioè con concentrazioni molari

delle specie ioniche in soluzione fissate: è normale scegliere 10^{-6} mol/l per le specie ioniche nei problemi di corrosione (a meno che esse abbiano dei valori sperimentali noti).

La figura 5 rappresenta il diagramma di Pourbaix del ferro tracciato per una concentrazione molare delle specie in soluzione di 10^{-6} mol/l, limitato alle specie Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

Nella figura sono evidenti i domini in cui le differenti specie sono preponderanti,

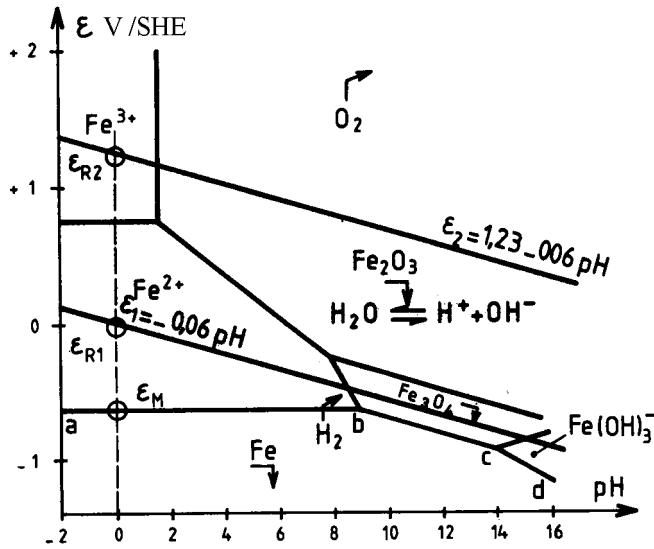
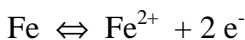


Figura 5

limitate da linee di confine che rappresentano i differenti equilibri possibili.

Ad esempio:

- la frontiera **ab** corrisponde all'equilibrio:



in cui $\epsilon = -0.44 + 0.03 \log[\text{Fe}^{2+}] = -0.62$ V/SHE per $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ mol/l, indipendentemente dal pH.

Se si impone alla lamina di ferro una tensione superiore a -0.62 V, essa si ossiderà in ioni Fe^{2+} . Se si imporrà una tensione inferiore, degli ioni Fe^{2+} saranno ridotti e la concentrazione molare diventerà inferiore a 10^{-6} mol/l.

- la frontiera **bc** corrisponde all'equilibrio



in cui $\epsilon = \epsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + 0.06/8 \log [\text{H}^+]^8 = \epsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 0.06 \text{ pH}$. In questo caso la tensione

di equilibrio decresce linearmente con il pH.

Le altre frontiere sono interpretabili in maniera analoga.

Nella figura 5 è stato inoltre sovrapposto il dominio di stabilità dell'acqua, delimitato dalle seguenti frontiere:

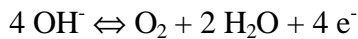
$$\epsilon_1 = -0.06 \text{ pH}$$

$$\epsilon_2 = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$$

corrispondenti rispettivamente agli equilibri:



$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$



$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$$

Se si considera il pH = 0 si ha che :

- per $\epsilon_{R_1} > \epsilon_M$ il ferro è ossidabile dagli ioni H^+ con formazione di Fe^{2+} e di bolle di idrogeno gassoso, ed è quello che in effetti è osservabile sperimentalmente.

- per $\epsilon_{R_2} > \epsilon_M$ il ferro è ossidabile dall'ossigeno disciolto. In effetti in un ambiente acido questa reazione non interviene nonostante $\epsilon_{R_2} > \epsilon_{R_1}$. La sua cinetica è, in queste condizioni, quasi nulla.

Quindi, si possono determinare nel piano ϵ - pH i seguenti domini (figura 6):

- un **dominio di corrosione**,

in cui le forme di corrosione sono gli ioni Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$;

- un **dominio di passività** eventuale, in cui le forme di ossidazione del metallo sono gli ossidi Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , che possono essere protettori;

- un **dominio di immunità**, in cui si il metallo stabile, o, meglio, in cui la concentrazione molare degli ioni è inferiore a 10^{-6} mol/l.

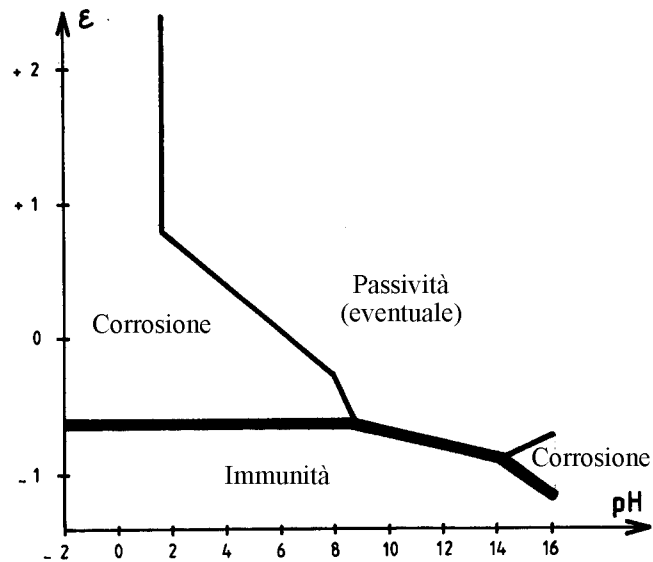


Figura 6

2.Cinetica elettrochimica. Velocità di corrosione.

L'approccio termodinamico sviluppa un insieme logico di previsione della possibilità o dell'impossibilità delle reazioni di corrosione. Tuttavia, non si deve nascondere che i problemi concreti sono decisamente più ardui dei semplici esempi prima illustrati, grazie alla complessità delle soluzioni industriali e delle leghe utilizzate.

Comunque, l'approccio termodinamico, che consiste nel comparare due tensioni d'elettrodo all'equilibrio, non da alcuna indicazione sulla velocità di reazione di corrosione. La determinazione di tale velocità è dominio della cinetica elettrochimica.

2.1. Sovratensioni. Relazioni di Tafel.

Si consideri la cella galvanica già analizzata



Si chiuda il circuito di questa cella su un carico esterno di resistenza R_e , misurando simultaneamente la corrente di cella I e le tensioni e_c ed e_a del catodo e dell'anodo. Si constata che (figura 7):

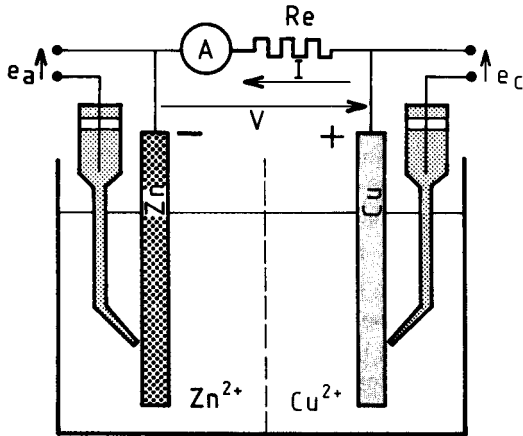


Figura 7

ben descritte anche da $\mu_c(I)$ ed $\mu_a(I)$ (figura 8).

Se ci si allontana sufficientemente dall'equilibrio, Tafel ha osservato una relazione lineare fra η e $\log I$. Tale relazione è confermata dalla teoria. In queste condizioni, spesso incontrate nei casi di corrosione, si ha:

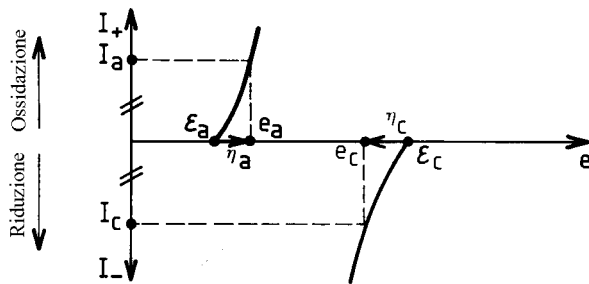
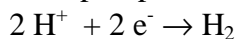


Figura 8

anodica e catodica.

b e I_0 sono dei parametri cinetici. Le velocità di reazione sono tanto più elevate quanto più b è piccolo ed I_0 è elevato. Esse dipendono non solo dal sistema elettrochimico ma anche dal substrato sul quale ha luogo la corrosione (soprattutto I_0). Tale punto è fondamentale nella corrosione.

Esempio: per la reazione di riduzione dei protoni:



$$b_c = - 0.12 V$$

$$I_0 = 10^{-13} A cm^{-2} \text{ sul Pb e } 10^{-3} A cm^{-2} \text{ sul Pt.}$$

In effetti in certi casi le correnti sono limitate da fenomeni di trasporto per diffusione delle specie chimiche reagenti. Le curve di polarizzazione sono allora caratterizzate da una corrente I_L detta corrente limite la cui intensità è proporzionale alla concentrazione della specie che diffonde nell'elettrolita.

- e_c ed e_a sono differenti dalle tensioni di equilibrio ϵ_c ed ϵ_a a corrente nulla.

- e_c ed e_a dipendono dalla corrente che passa attraverso la cella.

Le curve $e_c(I)$ ed $e_a(I)$ sono le **curve di polarizzazione** anodica e catodica.

Si introduce spesso la **sovratensione h** , definita come:

$$\eta = e_{I \neq 0} - e_{I=0}$$

La sovratensione anodica $\eta_a = e_a - \epsilon_a$ è sempre positiva.

La sovratensione catodica $\eta_c = e_c - \epsilon_c$ è sempre negativa.

Le curve di polarizzazione saranno

$$\eta_a = b_a \log \frac{I}{I_{0,a}}$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{I}{I_{0,c}}$$

ove $b_a > 0$ e $b_c < 0$ sono i coefficienti di Tafel delle reazioni anodica e catodica.

$I_{0,a}$ e $I_{0,c}$ sono l'intensità delle correnti di scambio delle reazioni

Esempio: La riduzione dell'ossigeno O_2 disciolto è limitata dalla diffusione: la solubilità dell' O_2 è bassa ed il suo coefficiente di diffusione è poco elevato.

2.2 Diagrammi di Evans. Tensione di corrosione e_{corr} . Intensità di corrosione I_{corr} .

Nella maggior parte dei casi, un sistema metallico semplice sottoposto a corrosione è assimilabile ad una cella galvanica in corto circuito. Se si considera il caso di una sola reazione di ossidazione ed una sola reazione di riduzione (elettrodo doppio) si ha che $V \rightarrow 0$ e che:

$$e_R - e_M = \eta_a + |\eta_c| + R_{el} I_{corr}$$

ove R_{el} è la resistenza elettrica dell'elettrolita.

Il diagramma di Evans di un sistema sotto corrosione è la rappresentazione nel piano $e - \log I$ oppure $e - I$ delle curve di polarizzazione anodica (ossidazione del metallo) e catodica (riduzione dell'accettore di elettroni), quest'ultima riportata nel semi piano anodico.

Nel caso in cui R_{el} è trascurabile, il punto di corrosione è dato dalla intersezione delle due curve le cui coordinate sono e_{corr} e $\log I_{corr}$. La figura 9 presenta una tale situazione nel caso in cui le sovratensioni sono descritte mediante l'approssimazione di Tafel.

La figura 10 rappresenta il caso in cui la reazione catodica presenta "pianerottolo" di diffusione (esistenza di una corrente limite I_L). Si incontra per esempio nel caso in cui l'ossidante è l'ossigeno disciolto.

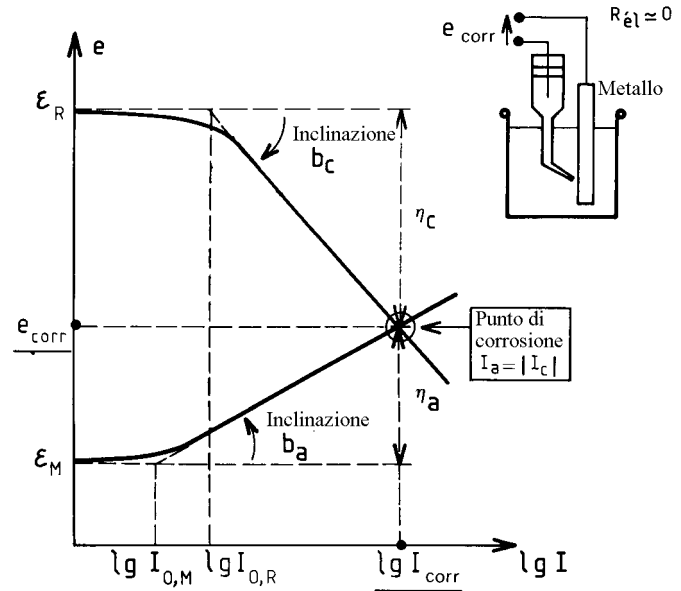


Figura 9

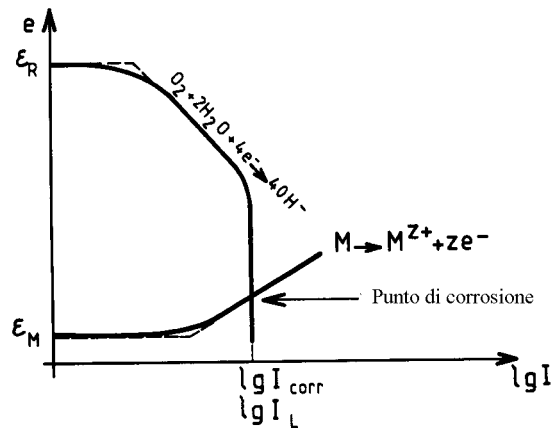


Figura 10

Nel caso in cui le aree anodica e catodica sono separate da un elettrolita a bassa conducibilità (ad esempio acqua di mare) si deve tenere conto della caduta ohmica ($R_{el}I_{corr}$) e la situazione è rappresentata nella figura 11. Si constata che in questo caso la tensione d'elettrodo dell'area anodica è differente da quella dell'area catodica. Questo caso si incontra qualora la corrosione è dovuta all'esistenza di una macropila localizzata (ad esempio accoppiamento galvanico fra due parti di una struttura).²

Nel caso di una corrosione omogenea (uniforme) si può stimare sperimentalmente il valore istantaneo della corrosione per mezzo dei "misuratori di corrosione" mediante la

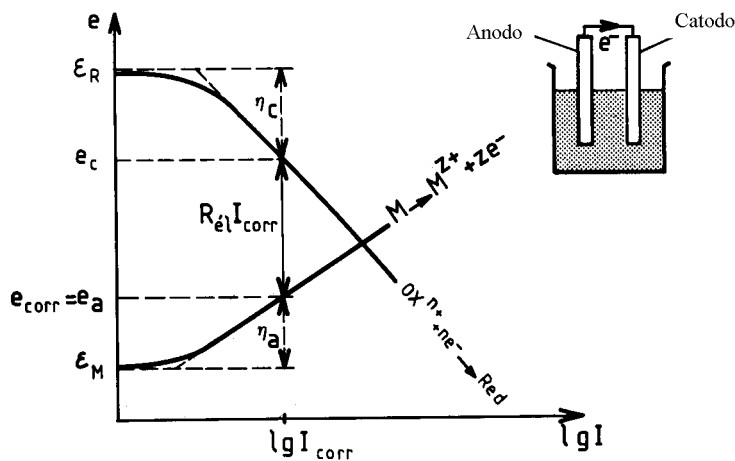


Figura 11

misura della resistenza di polarizzazione (Stern e Geary). La conoscenza della I_{corr} permette di calcolare la velocità di corrosione istantanea espressa in massa di materia o in spessore corrosivo per unità di tempo. Si può definire una massa corrosa per unità di tempo e di superficie:

$$m = (M i_{corr}) / (z F)$$

ove

$$i_{corr} = I_{corr}/S$$

M = massa molare del

metallo M

Esempio: per una densità di corrente di 10^{-5} A cm^{-2} , la corrosione uniforme del ferro corrisponde ad una velocità di corrosione di 0.1 mm/anno circa (sotto forma di Fe^{2+}).

Nei casi in cui si ha una corrosione omogenea, i materiali metallici sono suddivisibili in tre gruppi:

- $v_{corr} < 0.125$ mm/anno in cui si ha una buona resistenza alla corrosione (molle, alberi, sedi di valvole);
- 0.125 mm/anno $< v_{corr} < 1.25$ mm/anno, in cui si ha una resistenza media alla corrosione (canalizzazioni, pareti di serbatoi);
- $v_{corr} > 1.25$ mm/anno, in cui si ha una cattiva resistenza alla corrosione.

2.3. Sistemi polielettrodi.

Sono dei sistemi nei quali hanno luogo simultaneamente diverse reazioni anodiche e/o catodiche. Il loro studio teorico è basato sulla additività delle curve di polarizzazione. Dato che il caso generale è decisamente complesso, si richiamano qui di seguito due casi particolari.

² Nel caso in cui e_{corr} è comodamente misurabile, è generalmente impossibile misurare direttamente I_{corr} .

Caso 1 (figura 12a): Due aree uguali di Fe e Cu sono in contatto elettrico e sono bagnate da una soluzione neutra areata nella quale l'ossidante è l'O₂ disciolto. La cinetica di riduzione dell'O₂ è praticamente la stessa sul Cu e sul Fe. Le curve di polarizzazione catodica sono identiche e rappresentate da (I). La curva di polarizzazione catodica globale è quindi (II) = (I) x 2. Il punto di corrosione è l'intersezione di (II) e della curva di polarizzazione anodica. La corrosione del ferro è moltiplicata per due dal semplice accoppiamento con un'area uguale di rame (mentre quest'ultimo si trova in condizione di immunità). L'effetto è proporzionale all'area di Cu associata: è enorme il pericolo nel caso di accoppiamento di un piccolo anodo con un grande catodo (caso limite: corrosione localizzata per vaiolatura).

Caso 2 (figura 12b): Due aree uguali di Fe e di Pt sono in contatto elettrico e sono bagnate da una soluzione acida. La reazione di riduzione è quella dei protoni. La sovratensione di formazione di H₂ è molto più piccola sul Pt che sul Fe. In presenza di Pt la corrente di corrosione del Fe passa da I_{corr1} a I_{corr2}, ed è moltiplicata per diversi ordini di grandezza. La formazione di H₂ è praticamente localizzata sul Pt che, evidentemente, non si corrode affatto.

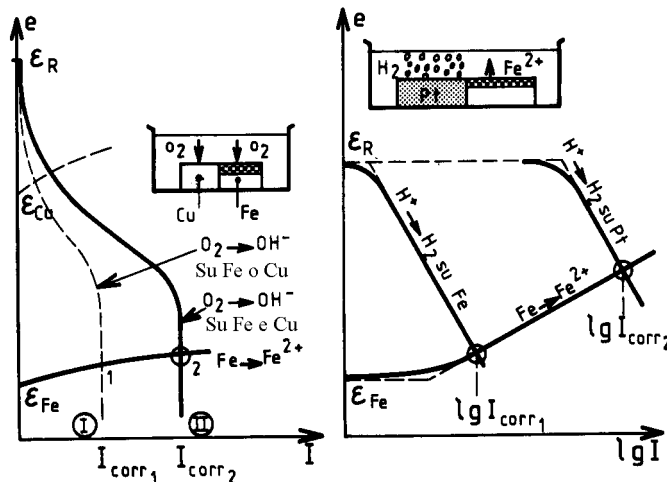


Figura 12 a

Figura 12b

2.4. Fenomeni di passivazione.

La passivazione corrisponde alla trasformazione di una superficie attiva in via di corrosione in una superficie quasi inattiva, grazie alla formazione di uno strato di passivazione.

Attualmente, si pensa che lo stadio iniziale di formazione di questo strato è un adsorbimento di ioni OH⁻ che porta alla formazione di un composto di adsorbimento che evolve rapidamente (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) o molto più lentamente (Cr, Fe, Co, Ni) verso un ossido.

Se si ammette che lo strato di passivazione è un ossido, i diagrammi di Pourbaix permettono di definire i domini di **passività possibile**. Tuttavia, dato che questo ossido è spesso differente da un composto stabile, termodinamicamente definito, i diagrammi ε-pH non possono essere considerati come rigorosi: malgrado tutto, essi permettono di fornire una visione d'insieme delle proprietà di passività e di corrosione dei metalli.

2.4.1. Curva di polarizzazione anodica di un metallo passivabile.

La figura 13 mostra schematicamente le caratteristiche principali della curva di polarizzazione anodica e-log(I) di un metallo (o di una lega) passivabile. Sono evidenti diverse regioni, in funzione del valore della tensione e:

- Per $e < e_F$: il metallo è allo stato attivo, subisce una corrosione sotto forma di ioni M^{z+} , seguendo ad esempio una relazione e-I del tipo di Tafel. La corrente cresce con l'aumento di e, arrivando alla tensione e_F (tensione di Flade) al valore massimo della

corrente di corrosione I_{crit} (intensità critica) corrispondente al completamento dello strato di passivazione.

• Per $e = e_F$: la corrente subisce una brutale variazione fino a I_{pass} , di solito di molti ordini di grandezza inferiore a I_{crit} . La tensione di Flade dipende dal materiale e dal pH

della soluzione: in prima approssimazione:

$$e_F = e_F^0 - 0.06 \text{ pH}$$

• Per $e > e_F$: si possono avere diversi comportamenti, in funzione del metallo.

- La corrente I conserva il valore di I_{pass} , fino alla perforazione dielettrica del film per delle tensioni che possono raggiungere alcune decine di V (Ti, Ta) (13 a).

- La corrente I conserva il valore di I_{pass} , quindi cresce di nuovo quando si raggiunge la tensione di ossidazione dell'acqua: questo fenomeno si manifesta con formazione di ossigeno gassoso sul metallo passivo (13 b)

- La corrente I conserva il valore di I_{pass} , quindi cresce di nuovo mediante dissoluzione del metallo allo stato transpassivo (Ni, Cr, acciai inossidabili) (13 c)³.

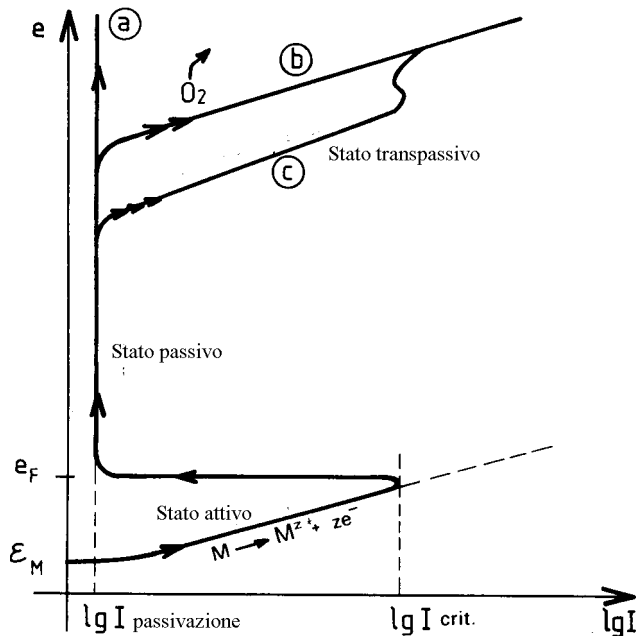


Figura 13

2.4.2. Passivazione “chimica”.

Per portare un metallo nel suo dominio di passivazione si può utilizzare un potenziostato che impone al metallo un valore di tensione opportuno. Si può anche utilizzare un ossidante in condizioni tali che il punto di corrosione del sistema sia nel dominio di passivazione del metallo: la corrosione avverrà quindi ad una velocità estremamente bassa corrispondente a I_{passiv} . In tale caso è necessario che $e_R > e_F$ e I abbia potuto raggiungere il valore I_{crit} prima di fissarsi a I_{passiv} .

Ad esempio:

Metallo	$e_F^0/SHE(V)$	Ossidanti	$e_R^0/SHE(V)$
Fe	+ 0.58	H_2CrO_4	+ 1.28
Ni	+ 0.36	$HClO_4$	+ 1.28
Cr	-0.22	HNO_3	+0.93
Ti	-0.24	H_2SO_4	+0.13

³ I due ultimi fenomeni possono intervenire più o meno simultaneamente.

- In certi casi la transpassività può essere seguita da una repassivazione più o meno mascherata dalla formazione di O_2 .

Se ne deduce che i quattro metalli citati sono passivabili teoricamente dai suddetti ossidanti.

La figura 14 riassume i casi possibili.

La stabilità degli strati passivati e la loro possibilità di autoriparazione dipendono da numerosi fattori, fra cui il pH, la capacità ossidante dell'ambiente, la presenza di alcuni ioni (Cl^- , Br^- , ...).

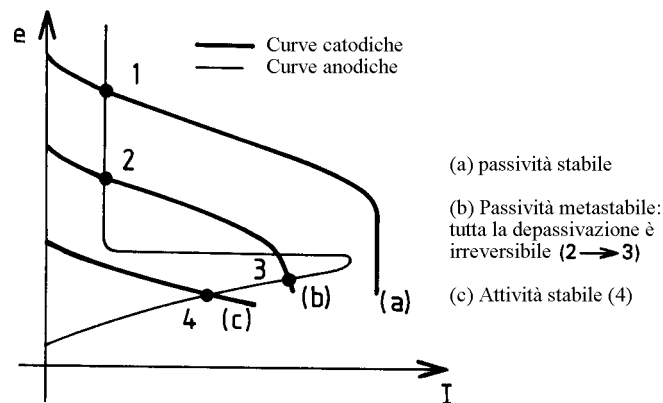


Figura 14

3. Protezione contro la corrosione.

Si possono avere numerose modalità di classificazione dei tipi di corrosione. Ad esempio, si possono considerare le corrosioni **endogene** ed **esogene**.

- Corrosione endogena: è la corrosione propria del metallo utilizzato. Si può manifestare sotto forma di corrosione uniforme nel caso dei materiali monofasici sufficientemente omogenei oppure nel caso in cui le eterogeneità sono distribuite uniformemente nel materiale polifasico. Essa si può anche manifestare sotto forma di corrosione localizzata nel caso in cui le eterogeneità (inclusioni, ...) sono sufficientemente estese per fissare in modo permanente delle aree anodiche in punti determinati della superficie del metallo (ad esempio, la corrosione per vaiolatura).

- Corrosione esogena: le cause di questo tipo di corrosione non sono da ricercarsi nel metallo stesso ma in fattori esterni. Essa si manifesta spesso con zone anodiche e catodiche estese perfettamente localizzate. I fattori principali sono:

- degli "incidenti" durante la posa in opera del metallo: difetti di superficie (rigature ...), incrudimenti locali (curvatura dei tubi, ...), etc.;
- dei errori nel progetto della struttura:
 - ◆ accoppiamento galvanico fra due parti dell'apparecchiatura;
 - ◆ eterogeneità dell'ambiente in contatto con il metallo, dovuto alla formazione di zone morte;
 - ◆ esistenza di "caverne", interstizi, assemblaggi non stagni, linee d'acqua (ad esempio, gocce).

Tutta la ricerca nella lotta alla corrosione deve iniziare con la soppressione delle cause di corrosione esogena.

3.1. Metodi di protezione contro la corrosione.

Un punto di vista particolare permette di classificare i diversi metodi in metodi cinetici e metodi termodinamici: tale classificazione è arbitraria ma comoda.

- Metodi cinetici: permettono di agire direttamente sui parametri cinetici: densità di corrente di scambio anodica e catodica $I_{0,a}$ e $I_{0,c}$, coefficienti di Tafel anodici e catodici b_a e b_c , aree anodiche e catodiche S_a e S_c . In tale categoria possono essere ricordati:

- l'impiego degli **inibitori**;
- l'impiego dei **rivestimenti**;
- in una certa misura, la **passivazione anodica**.

• Metodi termodinamici: essi consistono nel diminuire $\epsilon_R - \epsilon_M$, fino addirittura a rendere tale differenza negativa. Si possono citare in tale categoria:

- la **scelta del metallo**;
- la **protezione catodica**, che permette di posizionare il metallo nella sua zona di immunità.

3.1.1. Impiego di inibitori.

Gli inibitori sono dei prodotti aggiunti all'ambiente corrosivo (ammine, fosfati, benzoati) che agiscono direttamente sul meccanismo della reazione intervenendo nella regione interfascia metallo/soluzione, modificando le correnti di scambio, i coefficienti di Tafel e/o le superfici attive. Senza entrare nei complessi dettagli dell'azione delle sostanze inibitrici, nella figura 15 sono illustrate le modifiche del diagramma di Evans apportate dall'azione di inibitori catodici, anodici o misti. In questa figura viene ipotizzato che solamente le correnti di scambio sono diminuite per la presenza dell'inibitore.

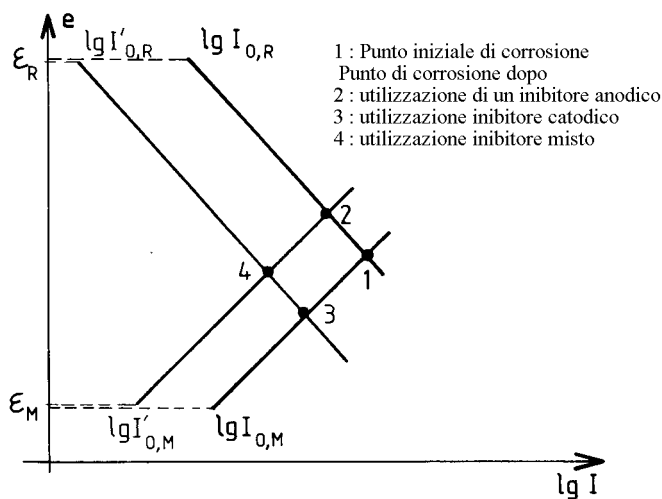


Figura 15

3.1.2. Impiego dei rivestimenti.

I rivestimenti costituiscono una barriera fisica fra l'ambiente aggressivo ed il metallo da proteggere. La loro efficacia dipende dal loro comportamento in presenza dell'ambiente aggressivo. Si possono distinguere:

- Rivestimenti metallici, ottenuti per:
 - elettrolisi (Zn, Ni, Cr, Cu, Cd, ...)
 - immersione (Zn, Sn,

Al)

- diffusione di un elemento di lega (Zn, Al)
- placcatura, su prodotti piani durante la laminazione a caldo (saldatura per diffusione). Sono placcati anche su acciaio al carbonio: acciai inossidabili, ottone, nickel, cupro-nickel, rame,
- Rivestimenti non metallici
 - pitture, vernici contenenti eventualmente degli inibitori di corrosione;
 - smalti, vetri;
 - materie plastiche, gomme;
 - fosfatazione;
 - ossidazione anodica (Al) oppure chimica (Mg).

3.1.3. Impiego di metalli passivabili.

Certe leghe sono allo stato passivo in un certo numero di ambienti: essi sono quindi utilizzabili senza che sia necessaria una protezione supplementare. Tuttavia, è stato già evidenziato il problema della stabilità e della possibilità dell'autoriparazione degli strati passivati.

Praticamente sono utilizzabili i metalli che presentano una zona di passivazione sufficientemente estesa. Essi sono principalmente:

- Gli **acciai inossidabili**, la cui passivazione è dovuta alla presenza in lega del Cr.

- Le **leghe di alluminio**, per le quali è l'elemento base Al che è passivabile. Dato che l'alluminio è attaccabile in ambiente acido ($\rightarrow \text{Al}^{3+}$) ed in ambiente basico ($\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$), l'impiego di queste leghe è limitato a quegli ambienti in cui il pH è compreso fra 4 e 9.

Come per gli acciai inossidabili, le leghe di alluminio possono presentare delle corrosioni per vaiolatura, cavernosa, intergranulare e sotto tensione. Inoltre esse sono sensibili all'accoppiamento galvanico ($\epsilon_{\text{Al/Al}^{3+}}^0 = -1.66 \text{ V/SHE}$). Gli accoppiamenti più pericolosi sono quelli con le leghe di rame, gli acciai comuni, la grafite ed anche alcune altre leghe di alluminio. Inoltre gli ioni Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} presenti nell'ambiente possono essere ridotti direttamente ed i depositi metallici risultanti possono portare ad una corrosione galvanica severa.

- Le **leghe di titanio**: Il titanio si passiva facilmente nell'acqua e negli acidi ossidanti. Grazie alla stabilità del suo strato passivato, è utilizzato principalmente in ambienti neutri e clorurati (industria del cloro, scambiatori in ambiente marino).

- Le **leghe di nickel**: relativamente nobile e difficilmente passivabile, il nickel è principalmente utilizzato sotto forma di leghe con Cr (Inconel 600), con Cr-Mo (Inconel 625, Hastelloy C): queste leghe sono facilmente passivabili come gli acciai inossidabili, e permettono di risolvere i problemi che non possono essere trattati con gli acciai inossidabili. Ad esempio, l'impiego di Inconel 625 permette di risolvere i casi di corrosione per vaiolatura o cavernosa in ambiente marino. Inoltre le leghe nickel-rame (Monel), nickel-molibdeno (Hastelloy B), sebbene difficilmente passivabili, sono più nobili del nickel: ad esempio, esse sono impiegate negli acidi concentrati caldi non ossidanti, come HCl e HF.

- Le **leghe di zirconio**: lo zirconio è passivabile molto facilmente e può essere utilizzato anche negli acidi non ossidanti. Invece il suo strato passivo è meno stabile in ambiente clorurato di quello del titanio. Impiego specifico: lega Zircalloy 2 oppure 4 nelle centrali nucleari per la sua resistenza alla corrosione in vapore d'acqua fino a 350°C (lo Zr è caratterizzato da una sezione d'urto di cattura dei neutroni estremamente bassa).

- Il **tantalio**: questo è passivabile molto facilmente e gli strati di passivazione formati sono molto stabili. Esso detiene il "record" di resistenza alla corrosione in ambienti aggressivi contenenti HF, F₂, SO₃²⁻, e basi forti. Malgrado il suo costo molto elevato, esso costituisce talvolta la sola soluzione per i casi estremi (industrie dell'H₂SO₄, degli alogeni, farmaceutiche, etc.)⁴.

3.1.4. Protezione anodica.

Essa consiste nell'aumentare la tensione metallo-ambiente in modo da portarlo nella sua zona di passivazione. Questa tecnica viene impiegata nelle industrie dell'acido solforico, dell'acido fosforico, negli ambienti alcalini e per alcuni sali (alogenuri esclusi). Si può considerare:

⁴ L'aggiunta di ossidanti quali i cromati, i nitriti, etc. nell'elettrolita permettono di passivare un metallo: questi sono denominati **agenti passivanti**.

- L'impiego di **catodi statici**, convenientemente distribuiti sulla struttura da proteggere e costituiti da metalli più nobili.

- L'impiego di un **potenziostato** che porta la struttura al di sopra della tensione di Flade e la mantiene fra i due limiti di passivazione. Dato che si deve raggiungere I_{crit} , le potenze istantanee che debbono essere fornite sono elevate, mentre le potenze che debbono essere fornite sotto passivazione sono piccole (I_{passiv} molto piccola).

3.1.5. Protezione catodica.

Essa consiste nell'abbassare la tensione metallo-ambiente in modo da portarla nella zona di immunità. Due sono le possibilità praticamente utilizzate:

- Protezione catodica per **corrente imposta**, utilizzando un generatore esterno di f.e.m. regolabile ed un anodo ausiliario (figura 16).

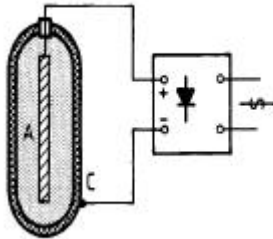


Figura 16

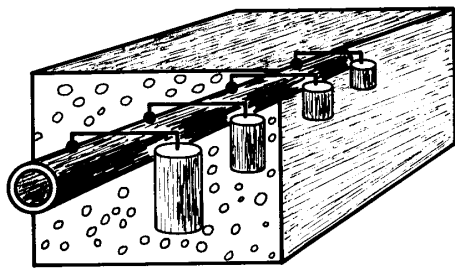


Figura 17

- Protezione catodica con **anodo sacrificale**. In questo caso la f.e.m. necessaria è ottenuta dalla differenza fra la tensione media della coppia di corrosione e la tensione propria (e più negativa) di un anodo, detto sacrificale (figura 17).

La figura 18 mostra il principio della protezione catodica con anodo sacrificale su un diagramma di Evans semplificato ove, in particolare, è stato ipotizzato che la caduta ohmica nell'elettrolita sia trascurabile.

Il punto A rappresenta la corrosione iniziale del metallo M, intersezione della curva di polarizzazione anodica del metallo e della curva di polarizzazione catodica dell'ossidante (riduzione di protoni, riduzione dell'ossigeno disciolto, etc.).

La posa in opera della protezione catodica consiste nel collegare il metallo M ad un altro metallo M' meno nobile in modo che la tensione dell'insieme metallico così costituito, rispetto alla soluzione, sia inferiore a ϵ_M : M è quindi nel suo dominio di immunità e la sua corrosione è nulla. Tale situazione è rappresentata dal punto P, intersezione della curva di polarizzazione anodica (qui ridotta a quella di ossidazione del metallo M') e della curva di polarizzazione catodica (che, per semplificare, si suppone non modificata).

La condizione di protezione catodica è quindi

$$e_P \leq e_M$$

Praticamente si cerca di mantenere ($\epsilon_M - e_p$) fra 100 e 200 mV circa. Una sovrapprotezione troppo importante rischia di introdurre degli inconvenienti dovuti alla reazione catodica: formazione di idrogeno gassoso per riduzione dei protoni, alcalinizzazione dell'ambiente per riduzione dell' O_2 disciolto, processo che può portare alla distruzione parziale dei rivestimenti protettivi della struttura. In effetti, in molti casi, per ridurre il consumo di materia o di energia, si diminuisce considerevolmente la superficie da proteggere applicando inizialmente un rivestimento protettivo (pitture, smalti, resine epossidiche etc.): la protezione catodica viene quindi limitata ai "difetti" del rivestimento.

Si deve sottolineare che l'interpretazione precedente è molto semplificata. In particolare:

- La protezione catodica comporta in effetti due stadi:

- polarizzazione della struttura, in modo da portarla dalla tensione di corrosione iniziale alla tensione di protezione e_p ;

- mantenimento di questa tensione durante tutta la durata il servizio.

- Si può avere una caduta ohmica non trascurabile nell'elettrolita oppure anche nella stessa struttura (è il caso, ad esempio, delle tubazioni).

I diversi anodi più utilizzati per la protezione di strutture in acciaio sono a base di magnesio, di alluminio e di zinco.

I dispersori di corrente utilizzati per il metodo a corrente imposta sono in ferro, in ferro-silicio, in piombo all'argento, in titanio platinato o in grafite.

L'impiego di uno o l'altro dei procedimenti dipende dal caso particolare. I loro domini di impiego si sovrappongono:

- Opere interrate: tubazioni.
- Opere immerse: carene di navi, recipienti, piattaforme off-shore, etc.

4. Prove di corrosione

Le prove di corrosione riguardano:

- Il metallo.
- Il sistema di protezione (per omologazione oppure per controllo di qualità).

Esse sono realizzate:

- In laboratorio.
- In sito.

e:

- su campioni.
- su modelli in scala oppure in piena grandezza.

Le estrapolazioni fra le differenti categorie di prove sono spesso pericolose.

Le prove di corrosione consistono in:

- Misure globali di perdita di massa o di variazione di spessore che permettono di ottenere la velocità di corrosione uniforme medie.

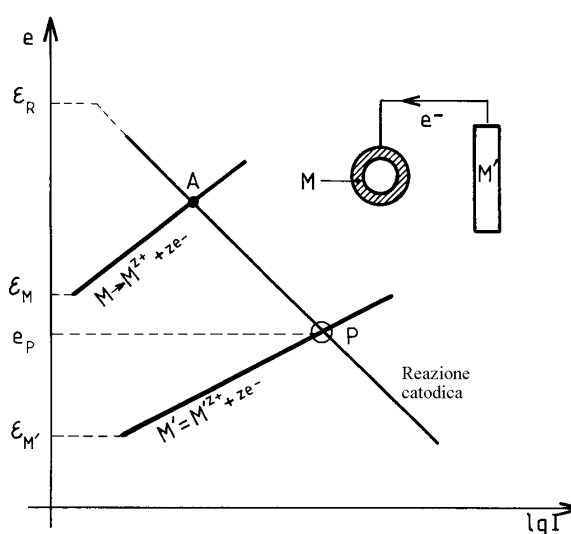


Figura 18

- Misure elettriche o elettrochimiche effettuate in modo continuo (corrosiometria) che permettono di ottenere la velocità di corrosione uniforme istantanea.
- La determinazione dei parametri elettrochimici (tensione di vaiolatura, pH di depassivazione nel caso di un metallo passivabile).
- Prove qualitative oppure semiquantitative:
 - prove in nebbia salina, per valutare la qualità di un rivestimento, mediante conteggio dei punti di vaiolatura;
 - prove di determinazione della resistenza alla corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici; i risultati delle prove vanno controllati mediante esame microscopico;
 - prove su leghe di rame;
 - prove su leghe di alluminio.

5. Corrosione localizzata.

Dopo avere analizzato nei precedenti paragrafi i principali aspetti termodinamici ed elettrochimici della corrosione generalizzata, in questo paragrafo saranno brevemente esposte alcune tipologie di attacco corrosivo localizzato, rimandando lo studente a testi specialistici per una trattazione più completa.

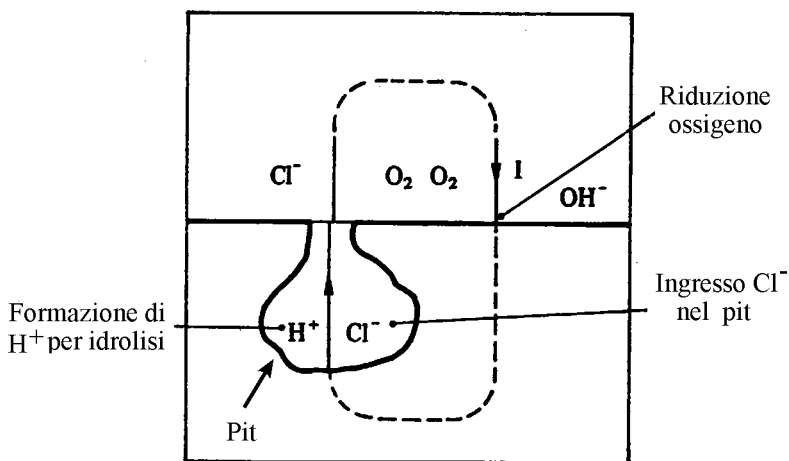
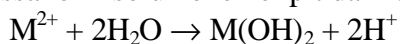


Figura 1

caso in cui si abbia un ambiente ossidante contenente ioni alogenuri (Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻), e risulta particolarmente pericoloso in quanto la perdita complessiva di massa risulta decisamente trascurabile. Infatti, le micro cavità che vengono a formarsi possono costituire innesco di cricche (ad esempio di fatica).

L'innesco dei pit avviene nei punti in cui lo strato protettivo superficiale è più debole, ad esempio in corrispondenza dei bordi grano, delle inclusioni oppure delle bande di scorrimento affioranti. Queste zone risultano anodiche rispetto al resto della superficie del metallo. Si ottiene localmente una diminuzione della concentrazione dell'ossigeno disciolto ed un aumento della concentrazione degli ioni Cl⁻. Gli ioni del metallo che passano in soluzione nel pit danno luogo a reazioni di idrolisi del tipo:



5.1. Vaiolatura (pitting).

La vaiolatura è una modalità di attacco corrosivo che si presenta sotto forma di cavità (pit) molto piccole (0.1-2 mm). Le leghe sensibili a questo tipo di attacco sono quelle che presentano nel diagramma di Evans la transizione comportamento attivo - comportamento passivo, in particolare acciai inossidabili ed ottoni. Tale attacco si verifica solo nel

con una diminuzione del pH locale della soluzione. Nella zona attaccata, l'ossigeno non riesce ad entrare, sia per la geometria schermata che per la forte diminuzione della sua solubilità dovuta alla presenza di elevate concentrazioni di altri ioni. La riduzione dell'ossigeno si localizza sulla superficie del metallo prossima al pit. La concentrazione di ioni Cl^- all'equilibrio risulta invece legata all'equilibrio fra gli ioni Cl^- che entrano nel pit per trasporto elettroforetico e quelli che ne escono per diffusione.

L'ambiente che si viene quindi a formare all'interno del pit ha una composizione chimica completamente differente da quella media dell'ambiente, grazie ad un elevato tenore di alogenuri e di ioni H^+ ed alla assenza di ossigeno. Viene quindi a funzionare una cella ad aerazione differenziale (figura 1) in cui la composizione chimica locale evolve notevolmente, in modo peggiorativo, durante l'attacco.

La figura 2 mostra le curve caratteristiche di un materiale attivo-passivo in assenza (curva 1) ed in presenza (curva 2) di alogenuri in soluzione. In presenza di alogenuri la curva 2 risulta spostata verso destra rispetto alla curva 1. Se il materiale è portato ad una tensione superiore ad E_r (detta tensione di rottura) l'attacco per vaiolatura avviene. Normalmente il valore di E_r è piuttosto elevato, ed è quindi necessario un ambiente caratterizzato da un forte potere ossidante.

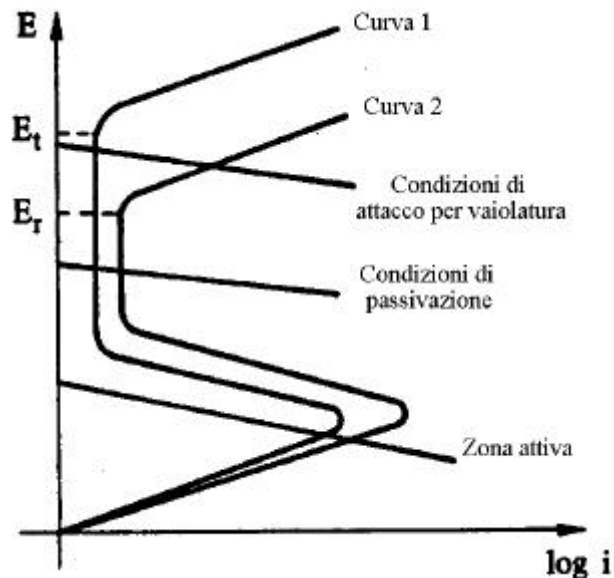


Figura 2

5.2. Corrosione interstiziale (crevice).

Tale forma di attacco corrosivo localizzato si ha nel caso in cui l'ambiente penetra in interstizi (0.025-0.1 mm) delle superfici di leghe metalliche passivabili (intagli, saldature porose, collegamenti filettati...).

Inizialmente si ha un attacco corrosivo generalizzato della superficie del pezzo, con un consumo di ossigeno su tutta la superficie. In corrispondenza dell'interstizio l'approvvigionamento di ossigeno risulta difficoltoso, vista la lentezza dei moti diffusivi (sulla superficie libera l'ossigeno è anche rimpiazzato dalla circolazione della soluzione aggressiva). La reazione anodica si localizza sempre più nell'interstizio, richiamando, per trasporto elettroforetico, gli anioni presenti in soluzione. L'idrolisi degli ioni del metallo attaccato comporta la formazione di idrossidi insolubili e di ioni H^+ , con una diminuzione del pH nell'interstizio. Come si vede, le modalità di attacco caratteristiche della corrosione interstiziale sono molto simili a quelle della vaiolatura.

5.3. Corrosione intergranulare.

L'attacco per corrosione intergranulare può comportare lo scollamento di un grano rispetto agli altri, con una notevole diminuzione della resistenza meccanica ed agli urti, nonostante una perdita in massa trascurabile.

La corrosione intergranulare è tipica degli acciai inossidabili austenitici che hanno subito un processo di sensibilizzazione. Nel caso di riscaldamento, per una durata sufficiente, ad una temperatura compresa fra 500 e 850°C circa, si ha la precipitazione di carburi del tipo $(Cr, Fe)_{23}C_6$ preferenzialmente a bordo dei grani. Il notevole potere carburigeno del Cr comporta un disproporzionamento della lega in corrispondenza del bordo dei grani, mentre nel centro dei grani il tenore di Cr resta praticamente invariato. Nel caso in cui il tenore di Cr libero, ovvero non legato a formare carburi, scenda localmente al di sotto del limite di inossidabilità (12%), l'acciaio diventa suscettibile di attacco intergranulare.

Il meccanismo elettrochimico può essere schematizzato in figura 3, in cui sono rappresentate le curve caratteristiche di un acciaio inossidabile e di un acciaio avente una composizione chimica identica a quella del bordo sensibilizzato. Un acciaio sensibilizzato subisce un attacco intergranulare nel caso in cui il processo catodico porti la lega a funzionare negli intervalli descritti in figura, in cui il cuore si trova in

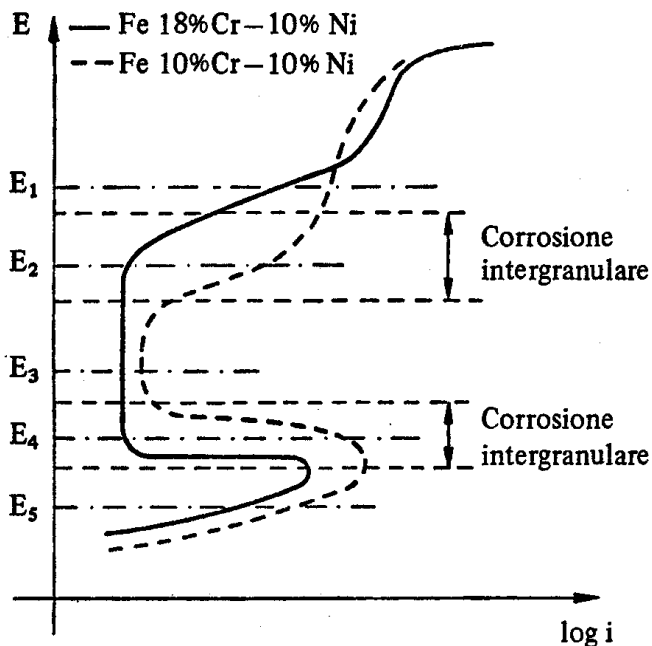


Figura 3

condizioni di passività ed il bordo grano si trova in condizioni di attività.

Per evitare i problemi di corrosione intergranulare, si agisce sul metallo o attraverso un trattamento termico oppure modificando la composizione chimica, in modo da non avere la precipitazione dei carburi di Cr. I metodi utilizzati sono i seguenti:

- Solubilizzazione dei carburi;
- Diminuzione del contenuto di C;
- Impiego di elementi stabilizzanti (Ti, Nb, V, Ta), congiuntamente ad un trattamento di stabilizzazione.

5.4. Corrosione sotto sforzo.

La corrosione sotto sforzo ha luogo nei casi in cui ambienti blandamente aggressivi, oppure completamente non aggressivi, interagiscono con uno stato di sollecitazione, con la formazione di cricche che possono evolvere fino alla rottura del pezzo. Il fenomeno si sviluppa mediante l'evoluzione di cricche intergranulari, transgranulari oppure transgranulari a delta di fiume (nella figura 4 sono mostrate le differenti morfologie; in

tutti e tre i casi il carico si considera applicato ortogonalmente alla direzione di propagazione della cricca).

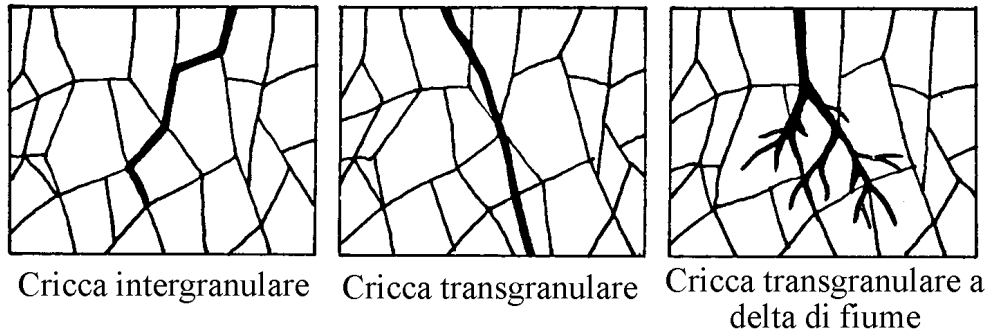


Figura 4

L'evoluzione di queste cricche può essere suddivisa in tre stadi: innesco, propagazione e rottura di schianto.

L'innesco ha luogo in corrispondenza di rotture locali del film protettivo. La cricca si forma mediante meccanismi che richiamano l'evoluzione del pit, nel caso di attacco per vaiolatura. Una volta che la cricca si è formata, essa avanza grazie alla azione sinergica dello stato di sollecitazioni e dell'ambiente locale (all'interno della cricca) che diviene decisamente aggressivo (per la variazione della concentrazione di anioni, di ossigeno e di ioni H^+). La rottura avviene quando i valori del K applicato raggiungono un valore critico, con una rottura che risulta duttile oppure fragile in funzione della tenacità del metallo. L'evoluzione della cricca è tale per cui il fattore di intensificazione degli sforzi (che nel caso di modo I di propagazione è definito come K_I) passa da un valore K_{ISCC} (valore di soglia al di sotto del quale non si osserva alcuna propagazione della cricca) fino al valore critico K_{IC} (tenacità del materiale), in corrispondenza del quale si ha la rottura di schianto (figura 5). Durante l'evoluzione della cricca per tensocorrosione, l'apice della cricca risulta anodica rispetto al resto della superficie del pezzo. La criticità dell'attacco corrosivo per tensocorrosione risulta inoltre incrementata dallo sfavorevole rapporto delle superfici anodiche/catodiche.

L'idrogeno che viene a formarsi nelle zone catodiche, in parte si ricombina a formare idrogeno molecolare, secondo la sequenza $H^+ \rightarrow H \rightarrow 1/2 H_2$, in parte viene adsorbito e, quindi, assorbito nel metallo, ove diffonde nella zona plasticizzata, formando una soluzione solida interstiziale, con un infragilimento della zona. Tale idrogeno può inoltre formare dei composti estremamente fragili, denominati idruri.

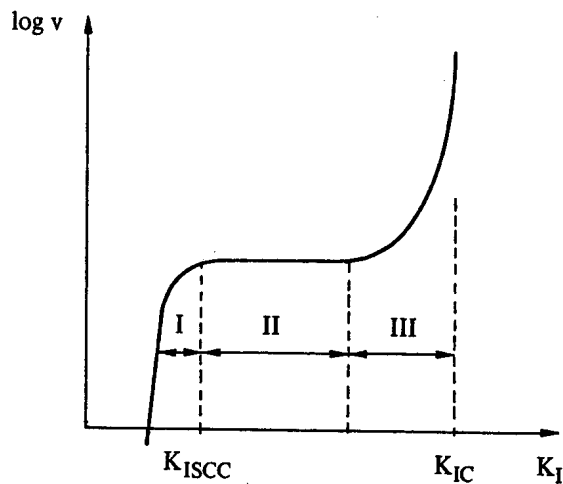


Figura 5

5.5. Corrosione-fatica.

La presenza di un ambiente anche moderatamente aggressivo può comportare un aumento della sensibilità di un metallo alle rotture per fatica. Considerando le curve di fatica di un acciaio in aria ed in presenza di un ambiente aggressivo, si osserva la scomparsa del limite di fatica (figura 6).

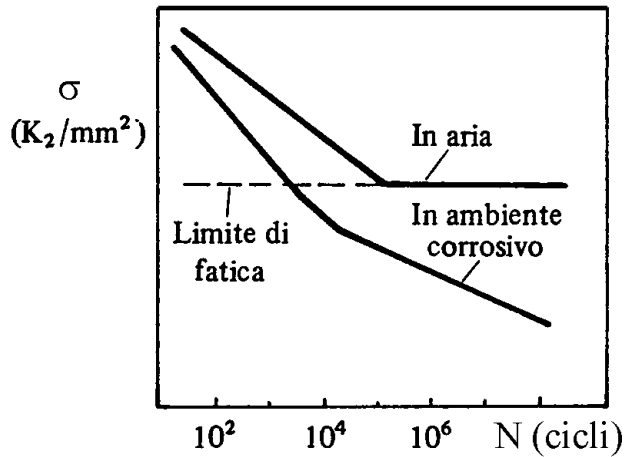


Figura 6

La presenza di un ambiente non inerte comporta una modifica delle curve di propagazione che varia in funzione della combinazione metallo-ambiente. Si può osservare una diminuzione del valore di soglia ΔK_{th} , oppure un aumento della velocità di propagazione (figura 7a: Fatica corrosione vera; figura 7b: Fatica sotto sforzo; figura 7c: sovrapposizione dei casi "a" e "b").

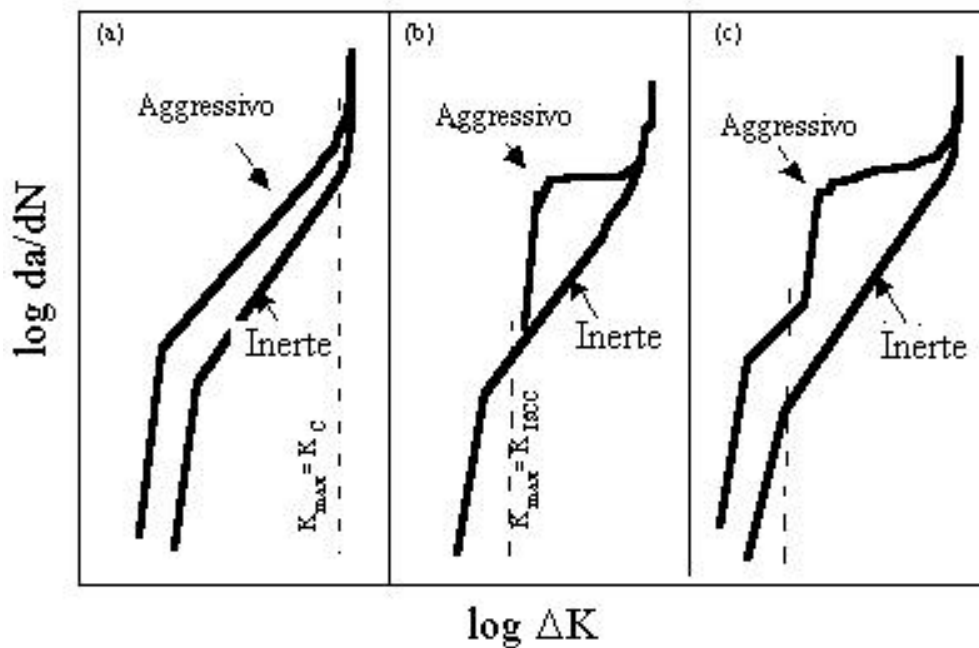


Figura 7

Capitolo 10

Categorie e classi degli acciai

E' stata già descritta precedentemente la modalità di designazione degli acciai secondo la normativa UNI. La loro classificazione può seguire numerosi criteri (applicazioni, composizione chimica, microstruttura etc.). Comunque, per i fini pratici, risulta conveniente considerare le applicazioni come criterio per una classificazione. Si possono considerare cinque grandi categorie:

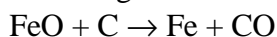
- acciai da costruzione di uso generale;
- acciai speciali da costruzione;
- acciai da utensili;
- acciai per usi particolari;
- acciai inossidabili.

1. Acciai da costruzione di uso generale.

Tali acciai, impiegati principalmente nelle costruzioni civili, sono la categoria sicuramente più importante come tonnellaggio. Sono posti in opera senza trattamento termico, oppure, al massimo, dopo una normalizzazione. Ad essi viene normalmente richiesto solo di possedere un limite di snervamento specifico ed una resistenza specifica alla trazione superiori a determinati valori. Essi possono essere suddivisi in due classi principali:

- acciai effervescenti (ad effervescenza libera oppure ad effervescenza bloccata);
- acciai non effervescenti (semicalmati, calmati, e calmati a grano controllato).

La forte effervescenza degli acciai appartenenti al primo gruppo è legata ad un bassissimo grado di disossidazione ed al conseguente svolgimento della reazione



L'effervescenza di questi acciai è quindi legata alla formazione di microcavità contenenti monossido di carbonio. Ciò implica un bassissimo livello di C nell'acciaio (acciai extradolci) ed elevate caratteristiche di imbutibilità e deformabilità plastica a freddo.

Gli acciai non effervescenti sono ottenuti in modo da non permettere la formazione di monossido di carbonio mediante trattamenti chimici oppure meccanici. Nel caso degli acciai calmati si cerca di evitare gli effetti dannosi dovuti al ritiro ed alla segregazione chimica. Nel caso di aggiunta di Al, V, Ti, Zr si possono ottenere degli acciai calmati a grano fine.

Fra gli acciai da costruzione di uso generale si possono ricordare :

Acciaio	R _m [MPa]	R _s [MPa]	A %	%C max	%P max	%S max	%N max
Fe360B	460-490	235	26	0.19	0.045	0.045	0.009
Fe510C	510-650	355	21	0.20	0.040	0.040	-
Fe690	690-840	380	15	0.61	0.040	0.040	0.010

2. Acciai speciali da costruzione.

Questi acciai devono poter resistere alle sollecitazioni statiche e dinamiche cui vengono sottoposti senza rompersi né deformarsi. Esistono diverse classi di acciai, secondo i loro impieghi. Tali acciai possono essere al C oppure legati, con gli elementi di lega che vengono aggiunti secondo la tabella seguente:

Elemento	%	Azione
C	0.1-0.6	Aumenta la resistenza a trazione; Diminuisce la resilienza;
Mn	< 2	Disossidante durante la fabbricazione dell'acciaio; Aumenta leggermente resistenza a trazione;
Si	0.2-2	Aumenta leggermente R_m ; Aumenta notevolmente R_s/R_m ;
Cr	0.5-3	Migliora resistenza alla trazione; Migliora tenacità;
Ni	0.5-5	Migliora resistenza alla trazione; Migliora tenacità;
Mo	0.2-1	Elimina il problema della fragilità al rinvenimento; Aumenta molto R_m ;
V	0.1-0.2	Aumenta notevolmente R_s ed R_m ; Fa diminuire dimensione del grano (azione disossidante);
Al	0.3-1.0	Aumenta notevolmente la durezza dello strato nitrurato;
B	>0.10	Aumenta la temprabilità;
Pb		Aumenta la lavorabilità alle macchine utensili;
S		Aumenta la lavorabilità alle macchine utensili;

Nel caso degli acciai da costruzione, diverse grandezze quali R_m , R_s , $A\%$, KCU ,... ed i punti di transizione A_3 , M_s , M_f , oltre che essere misurati, possono anche essere calcolati mediante delle empiriche o semi-empiriche in base alla loro composizione chimica ed al trattamento termico effettuato (ad esempio, la temperatura di rinvenimento).

Si possono avere le seguenti classi di acciai speciali da costruzione:

- *Acciai da bonifica*: essi subiscono il trattamento di tempra seguito da un rinvenimento effettuato a 600°C . Ciò gli permette di resistere a sforzi sia statici che dinamici (urti e vibrazioni). I vari elementi di lega sono presenti con concentrazioni comprese nei seguenti intervalli:

$0.2 < C < 0.6$;
 $Si < 0.3$
 $Mn < 2$
 $Ni < 5$
 $Cr < 3$
 $Mo < 0.8$
 $V < 0.2$

Le caratteristiche, oltre ad essere influenzate dalla composizione chimica, sono decisamente dipendenti dalle modalità di tempra e dalla temperatura di rinvenimento che, compresa fra 550 e 650°C , può, ad esempio, far diminuire R_s del 25%. Ecco alcuni acciai da bonifica:

Designazione	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	R_m [MPa]	R_s [MPa]
C35	0.35	0.70	-	-	-	740	470
36CrMn5	0.35	1.00	1.15	-	-	980	685
35CrMo4	0.35	0.75	1.00	-	0.20	1030	735
38NiCrMo3	0.38	0.65	0.85	0.85	0.20	1080	785

- *Acciai da nitrurazione*: elementi chimici caratteristici di questa classe sono Al (<1%) e Cr ($\cong 1.7\%$), che favoriscono la nitrurazione, e Mo, che elimina il problema della fragilità al rinvenimento. Tale problema risulta essere importante per questi acciai, vista la presenza del Cr e la lunga permanenza a temperature intorno ai 500°C. Il C arriva al massimo allo 0.5%.

- *Acciai da cementazione*: sono caratterizzati da un basso tenore di C (<0.2%) e normalmente hanno valori massimali degli elementi di lega pari a:

Mn = 2%

Ni = 5%

Cr = 2%

Mo = 0.5%

Sono qui di seguito riportati alcuni acciai da cementazione:

Designazione	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	R _m [MPa]	R _s [MPa]
C15	0.15	0.50	-	-	-	740	440
12NiCr3	0.12	0.45	0.55	0.65	-	740	490
18NiCrMo7	0.18	0.55	0.55	0.65	0.25	1230	980

- *Acciai per molle*: essi sono sottoposti ad un rinvenimento effettuato a temperatura decisamente bassa (max. 450°C), in modo da conservare un elevato valore dello snervamento. Elementi caratteristici sono il C (< 1%), il Mn (< 2%), il Si (<2%):

Designazione	%C	%Mn	%Si	%Cr	R _m [MPa]	R _s [MPa]
C55	0.56	0.75	0.30	-	610	-
C100	1.00	0.50	0.30	-	690	-
60SiCr8	0.60	0.85	1.95	0.35	1575	1250
51CrMoV4	0.51	0.85	0.28	1.05	1505	1180

- *Acciai autotempranti*: tali acciai raggiungono una struttura martensitica dopo semplice normalizzazione, ovvero dopo raffreddamento in aria. La loro temperatura di rinvenimento è intorno ai 200°C e permettono di ottenere R_m molto elevati (anche 2400 MPa) con tenacità ancora soddisfacenti. Gli acciai autotempranti più interessanti sono quelli con C (fra 0.3 e 0.5), Ni (3-6 %) e Cr (1-2%), con un tenore complessivo dei tre elementi almeno pari a 5%. Non si può eccedere comunque con tale valore, in quanto l'eccessivo spostamento verso destra delle curve CCT avrebbe come conseguenza quello di ottenere una struttura martensitica anche dopo ricottura

- *Acciai speciali per cuscinetti a rotolamento*: sono caratterizzati da elevata lavorabilità (allo stato ricotto) e da elevata durezza (dopo tempra). Si tratta di acciai ipereutetoidici che, dopo tempra, vengono rinvenuti fra i 150 ed i 400°C. Eccone alcuni:

Designazione	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Si	%Mo
100Cr6	0.95-1.10	0.25-0.45	1.40-1.60	-	0.15-0.35	-
X105CrMo7	0.95-1.20	<1.00	16-18	<0.50	<1.00	0.35-0.75

- *Acciai per funi*: tali acciai devono avere una elevata resistenza alla trazione, alla torsione, al piegamento ed una elevata tenacità. Ciò viene ottenuto ottimizzando la composizione chimica, il trattamento meccanico (riduzione di sezione, fino al 90%, e

numero di passate durante il processo di trafilatura) ed il trattamento termico (patentamento). Il tenore di C è compreso fra 0.2 e 0.9, con un valore ottimale intorno alla composizione eutetoidica, in quanto la struttura perlitica fine, con basso tenore di inclusioni non metalliche, risulta essere quella ottimale. La limitazione del tenore di inclusioni non metalliche si riflette sul controllo del tenore di S (<0.03%).

- *Acciai maraging*: si tratta di acciai caratterizzati da un elevatissimo rapporto R_s/R_m , con un carico unitario di snervamento che può superare i 2000 MPa, con una durezza di 30 HRC ed una elevata tenacità. Tali acciai hanno un tenore di C estremamente basso (< 0.03%), un reticolo della martensite CCC, e non tetragonale, ottenibile in condizioni isoterme e stabile fino a 500°C, un tenore complessivo degli elementi di lega superiore al 30%. Si tratta fundamentalmente di leghe ferrose di Ni (17-25%), con aggiunte di Mo (3-5%), Co (7-9%), Ti (0.2-0.8%), Al (0.05-0.15%). L'elevato tenore di Ni comporta una forte isteresi nella transizione $\gamma \leftrightarrow \alpha$, anche di 400°C. Il trattamento termico inizia dopo la laminazione o la fucinatura. Si effettua una solubilizzazione a 820°C (per una durata di 1 ora ogni 25 cm di spessore), in modo da ottenere una struttura completamente austenitica, seguita da un raffreddamento in aria fino a temperatura ambiente. Si effettua quindi la lavorazione meccanica, seguita dal trattamento di "martensite aging", che consiste nella permanenza per 3-6 ore a 480°C, in modo da ottenere la precipitazione di composti intermetallici.

3. Acciai per utensili.

Questi acciai sono utilizzati nella fabbricazione di utensili destinati sia alla formatura di altri materiali (con o senza asportazione di materia) sia alla presa ed alla misurazione degli oggetti.

Le proprietà necessarie per la posa in opera degli acciai da utensili sono:

- buona temprabilità, al fine di ottenere delle durezza elevate ed omogenee su grossi spessori, senza eccessive deformazioni;
- una conveniente resistenza al surriscaldamento, all'ingrossamento del grano ed al surriscaldamento;
- buona lavorabilità e buona attitudine alla rettifica.

Le proprietà generalmente richieste sono:

- durezza molto elevata;
- resistenza all'usura;
- tenacità elevata, in modo da poter sopportare sollecitazioni elevate senza incorrere nella rottura fragile; tale caratteristica è spesso completata da una buona resistenza alle sollecitazioni cicliche (fatica).

Per ciò che riguarda la composizione chimica, si ricorre normalmente a degli acciai ad elevato contenuto di C (molto spesso > 0.6%) associato ad elementi carburigeni come il W, Mo, V, Cr, Co ed ad altri elementi come Mn e Si.

Tali aggiunte vengono effettuate con le seguenti finalità:

- l'elevato tenore in C permette di ottenere dopo tempra un eccesso di carburi non disciolti durante l'austenitizzazione, caratterizzati da elevata durezza e da un elevato potere abrasivo;
- la presenza di elementi carburigeni permette inoltre una diminuzione della suscettibilità all'ingrossamento del grano austenitico e la precipitazione di carburi legati a 500-600°C (fenomeno dell'indurimento secondario);

• gli elementi di lega, con l'eccezione del Co, aumentano la temprabilità, ma, diminuendo M_s , aumentano il tenore di austenite residua; la presenza di A_{res} pone spesso dei problemi nei trattamenti degli acciai da utensili (durezza troppo bassa, deformazione per trasformazione martensitica da incrudimento, azione nefasta sull'usura per decoesione).

3.1. Strutture.

Allo stato ricotto questi acciai raggiungono una struttura ed un livello di addolcimento che permettono la lavorazione ed una formatura più facili. Inoltre la struttura post ricottura porta il metallo in uno stato appropriato per i successivi trattamenti termici.

Il trattamento termico più utilizzato per questo scopo sarà la ricottura completa, che comporta un riscaldamento al di sopra di A_{c3} per un tempo sufficiente, seguito da un raffreddamento molto lento che assicura la decomposizione di γ in ferrite e cementite globulare. Il raffreddamento può essere accelerato verso la fine della trasformazione.

Per l'impiego, gli acciai da utensili vengono sottoposti ad altri trattamenti termici. I processi di trasformazione legati ai trattamenti termici effettuati sono i seguenti:

- l'austenitizzazione mette in soluzione una parte dei carburi;
- l'operazione di tempra di può effettuare mediante raffreddamento continuo oppure mediante tempra scalare;
- il rinvenimento può essere sia un rinvenimento di distensione (verso i 200°C), sia un rinvenimento verso i 500°C, nel caso il tasso di austenite residua sia troppo elevato; questa temperatura corrisponde al massimo di indurimento secondario ed è spesso necessario un doppio oppure un triplo rinvenimento per eliminare completamente l'austenite residua e la martensite secondaria che può formarsi;
- un trattamento criogenico (da -60°C fino a -100°C) seguito da un rinvenimento di distensione a 200°C per eliminare completamente l'austenite residua, nel caso degli utensili ad elevata durezza.

3.2. Classificazione.

La classificazione degli acciai da utensili considera la temperatura di impiego massimo:

- Acciai per lavorazione a freddo ($T < 150^\circ\text{C}$). Tali acciai sono caratterizzati da una elevata durezza a freddo ($> 55\text{HRC}$) ma da una bassa durezza a caldo. In funzione della loro composizione, si possono distinguere gli acciai per utensili al C e gli acciai legati per lavorazione a freddo.

Designazione	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%Ni	%V	%W
45WCrV8KU	0.45	0.95	0.30	1.05	-	-	0.20	2.00
7CrNiMo8KU	<0.10	0.25	0.35	1.95	0.20	0,50	-	-
C140KU	1.40	<0.30	0.35	-	-	-	-	-

- Acciai per lavorazione a caldo ($T > 300^\circ\text{C}$). La loro durezza a temperatura ambiente è compresa fra 40 e 55 HRC e resta ad un buon livello a caldo, grazie alla precipitazione di carburi in forma finemente dispersa.

Designazione	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%Ni	%V	%W	%Co
55NiCrMoV7KU	0.55	0.25	0.80	0.78	0.40	1.75	0.15	-	-

30CrMoCoV 12 30 12 KU	0.30	0.25	0.45	3.00	3.00	-	0.90	-	3.00
X30WCrV 9 3 KU	0.30	0.25	0.30	2.85	-	-	0.40	8.80	-

• Acciai rapidi: essi sono caratterizzati da una durezza molto elevata alla temperatura ambiente (>60HRC) e da una ottima durezza a caldo.

Designazione	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%V	%W	%Co
X78WV18 1 KU	0.78	<0.50	<0.40	4.00	<1.00	1.05	18.00	<1.00
X82MoWV8 1 1 KU	0.82	<0.50	<0.40	4.00	8.50	1.15	1.70	<1.00
X127CoWMoV10 10 4 3 KU	1.28	<0.50	<0.40	4.00	3.55	3.25	9.75	10.00

3.3. Gli acciai rapidi.

Il mantenimento di una elevata durezza e di una buona tenacità a caldo è ottenuta mediante l'aggiunta importante di elementi carburigeni (W, Mo, V) associati al Cr (miglioramento della temprabilità) ed, eventualmente, al Co. Quest'ultimo elemento ritarda il sovrainvecchiamento dell'acciaio per temperature superiori a quelle dell'indurimento secondario.

I differenti elementi di lega si comportano praticamente allo stesso modo e si può definire un tenore equivalente in W che permette una rapida classificazione:

$$W_{eq} = \%W + 2\%Mo + 4\%V + 0.5\%Cr$$

La sostituzione del Mo è frequente per ragioni economiche. Inoltre, dato che il coefficiente di diffusione del Mo nell'acciaio è circa 4 volte il coefficiente di diffusione del W, il Mo segrega meno del W. La duttilità è migliore e la messa in soluzione dei carburi di Mo è più facile: Sfortunatamente la presenza del Mo aumenta la sensibilità alla decarburazione.

Questi acciai sono generalmente ledeburitici. La presenza di elevati tenori di W, Mo, V, sposta la linea dell'orizzontale eutettica. Grazie a ciò la solubilità del C nell'austenite diviene inferiore al tenore in C dell'acciaio e la trasformazione eutettica può in parte avvenire. Allo stato grezzo di colata questi acciai contengono un reticolo di grossolani carburi ledeburitici. Questi carburi sono ripartiti in modo praticamente omogeneo nella matrice.

3.3.1. Trattamenti termici.

L'austenitizzazione viene preceduta da un pre-riscaldamento in uno o due stadi, allo scopo di diminuire le sollecitazioni dovute alla trasformazione $\alpha \rightarrow \gamma$, a causa della bassa conducibilità termica.

L'austenitizzazione si deve effettuare alla temperatura più elevata possibile, allo scopo di solubilizzare nella austenite la quantità maggiore possibile di elementi. Dopo la tempra la struttura sarà composta da martensite, austenite residua e carburi.

Il rinvenimento, effettuato a 550°C, comporta un indurimento secondario dovuto alla precipitazione di carburi estremamente fini che difficilmente coalescono nella fase γ e nella martensite rinvenuta. Si deve notare questo intervallo di temperatura di rinvenimento corrisponde anche ad una elevata stabilità dell'austenite. Inoltre, l'austenite, impoverita in C ed in elementi di lega, ha un punto M_s più elevato che nella prima austenitizzazione e, durante l'ulteriore raffreddamento, si trasforma, a volte

parzialmente a volte completamente, in martensite secondaria. Un secondo rinvenimento, anche un terzo, sono necessari per eliminare interamente l'austenite residua ed ottenere il massimo indurimento.

3.3.2. Trattamenti superficiali.

Per aumentare le proprietà della superficie degli utensili (resistenza all'usura ed alla fatica) si possono effettuare diversi trattamenti superficiali: nitrurazione, cromizzazione, borurazione, rivestimenti a base di carburi, nitruri o boruri. I problemi che si pongono sono essenzialmente legati alla fragilità degli strati superficiali ed alla modalità del trattamento, allo scopo di evitare delle deformazioni troppo elevate.

4. Acciai per usi particolari.

- *Acciai per impieghi a bassa temperatura*: si deve ricordare che gli acciai con struttura CFC non sono soggetti alla fragilità a bassa temperatura, non presentando la temperatura di transizione. Invece, gli acciai con struttura CCC presentano un intervallo di temperatura di transizione al di sotto del quale il loro comportamento è fragile. La scelta della classe di acciai da impiegare dipende dalla temperatura di utilizzo. Si possono utilizzare:

- fino a 0°C Acciai al carbonio effervescenti e semicalmati;
- fino a -20°C Acciai al carbonio calmati;
- fino a -45°C Acciai al Mn ($\cong 1\%$) calmati e normalizzati;
- fino a -80°C Acciaio 1.5% Ni normalizzato;
- fino a -103°C Acciaio 3.5% Ni normalizzato e rinvenuto a 620°C;
- fino a -196°C Acciaio 9% Ni sia bonificato che normalizzato e rinvenuto;
- fino a -269°C Acciai inossidabili austenitici.

- *Acciai per impieghi ad elevata temperatura*: questi acciai devono resistere sia allo scorrimento viscoso che alla corrosione ed all'ossidazione a caldo. Si possono utilizzare:

- fino a 450°C Acciai al C (%C<0.2, %Mn<1.6, 0.15<%Si<0.5,%S e %P<0.04);
Acciaio con C (0.16%) e Mo (0.5%)
- fino a 520°C Acciaio con Cr (1%) e Mo (0.5%);
- fino a 600°C Acciaio con Cr (2.25%) e Mo (1%);
- fino a 1100°C Acciai inossidabili ferritici (AISI 446).

- *Acciaio al 13% di manganese*: tale acciaio è un austenitico al Mn, detto anche acciaio Hadfield ed è caratterizzato da una elevatissima capacità incrudimento che gli permette di resistere ad una contemporanea azione esterna di costipazione ed usura, conservando nel cuore una elevata tenacità. Gli elementi di lega sono:

$$C = 1.1 \div 1.4\%$$

$$Mn = 11 \div 14\%$$

$$Si < 0.7\%$$

Esso viene austenitizzato a 1050°C, in modo da solubilizzare tutti i carburi eventualmente precipitati, e quindi raffreddato in acqua.

Capitolo 11

Acciai inossidabili

Tale denominazione riguarda un insieme di leghe a base di ferro resistenti ad un gran numero di ambienti corrosivi, in un campo esteso di temperatura.

L'elemento indispensabile perché un acciaio sia inossidabile è il Cr che deve essere presente almeno con un tenore minimo del 12%. Il Cr permette la formazione superficiale di un film di passivazione che conferisce all'acciaio il suo carattere inossidabile.

L'impiego di tali acciai deve essere considerato sotto il duplice aspetto della resistenza alla corrosione e delle proprietà meccaniche richieste nelle condizioni di impiego.

Gli acciai inossidabili sono essenzialmente delle leghe Fe-Cr oppure Fe-Cr-Ni con un tenore di C variabile dallo 0.02 all'1%. Nonostante numerosi altri elementi, come il Mo, il Cu, il Si, il Ti, il Nb possono essere aggiunti per migliorare la resistenza alla corrosione oppure le proprietà meccaniche, gli aspetti più importanti degli acciai inossidabili sono legati ai diagrammi di fase ed ai diagrammi CCT delle leghe ternarie Fe-C-Cr oppure quaternarie Fe-C-Cr-Ni.

Se si considera il diagramma binario Fe-Cr (figura 1), si deve ricordare che il Cr è un elemento alfa-geno, cioè favorisce l'espansione del dominio α , restringendo alle elevate temperature il campo γ . In questo diagramma si possono

distinguere due regioni, limitate da un tenore in Cr del 13%. Per tenori inferiori le leghe hanno la possibilità di essere austenitizzate e di subire quindi la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ durante il raffreddamento. Per tenori superiori le leghe sono sempre ferritiche ed esse non possono essere indurite mediante tempra martensitica. Per tenori sufficienti si può ottenere una fase σ che, per raffreddamenti lenti, precipita nella matrice ferritica oppure ai bordi grani, con un notevole infragilimento della lega stessa. Ovviamente il tenore limite del 13% cambia nel caso siano presenti altri elementi.

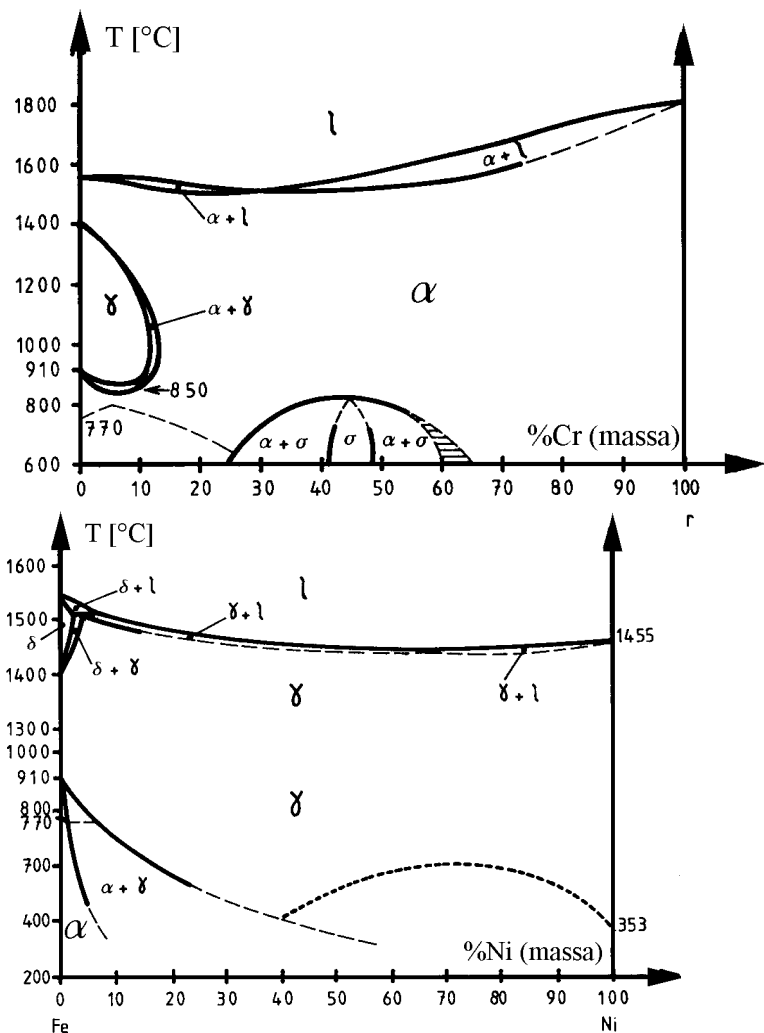


Figura 2

Il Ni oltre a stabilizzare la presenza della austenite fino alla temperatura ambiente (figura 2), introduce un forte isteresi nella trasformazione $\alpha \leftrightarrow \gamma$. La temperatura di trasformazione può variare notevolmente a seconda che essa sia effettuata riscaldando oppure raffreddando.

La costituzione di equilibrio di leghe ternarie Fe-Cr-Ni dipende dai tenori relativi dei due elementi. Se si considerano delle sezioni isoterme del diagramma ternario (raffreddamenti lenti) si vede che la fase σ si ottiene per dei tenori di Cr inferiori a quelli del diagramma binario.

L'aggiunta di altri elementi implica una complicazione della trattazione svolta fino a questo punto: ognuno degli elementi influirà sulla costituzione dell'acciaio in base alla sua maggiore o minore influenza alfa-gamma oppure gamma-gamma. In tale caso si può, ad esempio, utilizzare il diagramma di Schaeffler (valido per le leghe dopo solidificazione), che considerando dei tenori di Ni_{eq} e di Cr_{eq} (nickel equivalente e cromo equivalente) permettono di ottenere la microstruttura corrispondente ad una determinata composizione

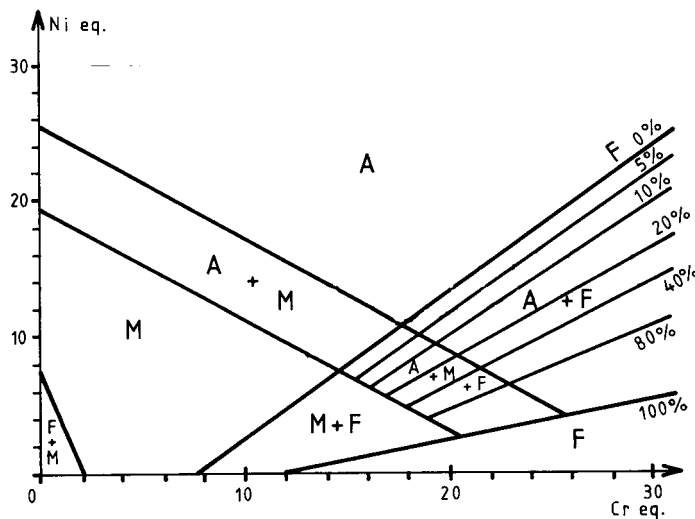


Figura 3

chimica ed a determinate condizioni di raffreddamento, in questo caso grezzo di fusione (figura 3).

Le espressioni del Ni_{eq} e del Cr_{eq} sono le seguenti:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 0.5 \%Mn$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \%Si + 0.5 \%Nb$$

Il carbonio influisce notevolmente sulla costituzione degli acciai inossidabili. La sua principale influenza riguarda il suo carattere essenzialmente gammageno

che tende quindi a stabilizzare l'austenite, e la possibilità che offre di formare carburi (normalmente di Cr, ma anche di altri elementi).

Dal diagramma di Schaeffler possono essere evidenziati diversi campi fra cui i principali sono quelli degli acciai inossidabili martensitici, ferritici ed austenitici. Per gli acciai inossidabili si tende ad utilizzare la designazione americana AISI. tale designazione è organizzata in serie (nel caso degli acciai inossidabili serie 400 per gli acciai inossidabili martensitici e ferritici e serie 300 per gli acciai inossidabili austenitici). Ad ogni acciaio in commercio è associato un numero contenuto nella serie corrispondente. La normativa AISI fissa per tale acciaio la composizione chimica e le proprietà meccaniche (tutte ovviamente all'interno di un certo intervallo di variazione).

1. Acciai inossidabili martensitici.

Si tratta di acciai con un tenore di Cr non molto elevato (rispetto al limite del 12%), al massimo del 17%, ma normalmente intorno al 13%, ed un tenore di C superiore allo 0.12%, in modo da presentare ad alta temperatura il campo γ e quindi presentare la possibilità di essere austenitizzati e, quindi temprati. Essi hanno una ottima temprabilità, e la loro velocità critica corrisponde ad un raffreddamento all'aria. Le loro proprietà

meccaniche sono comparabili a quelle di diversi acciai per trattamenti termici. Nella tabella seguente sono riportate le composizioni chimiche e le proprietà tensili di alcuni acciai inossidabili martensitici.

Tipo AISI	%C	%Cr	Altri elementi	R _s [MPa]	R _m [MPa]	A%
410	0.12	13	-	500	700-900	14
420	0.30	13	-	550	750-1050	10
431	0.16	16	Ni = 2.00%	600	800-1000	14

I trattamenti tipici di questi acciai, che vengono effettuati nei diversi stadi di lavorazione, sono la ricottura, la tempra ed il rinvenimento.

La ricottura ha come obiettivo quello di portare l'acciaio in uno stato di maggiore addolcimento, in modo da poterlo lavorare.

La loro austenitizzazione, anche se effettuata a 1000°C, non è normalmente completa, in quanto dei carburi tipo M₂₃C₆ restano non disciolti. Nel loro diagramma CCT essi non presentano la zona bainitica. Invece, la zona perlitica è preceduta da una zona di precipitazione di carburi intergranulari, sempre più importante quanto più la velocità di raffreddamento è lenta. Per evitare questa precipitazione, gli acciai inossidabili martensitici sono normalmente raffreddati in olio.

2. Acciai inossidabili ferritici.

La sezione pseudo-binaria al 17% in Cr mostra che questi acciai hanno una costituzione all'ambiente composta da ferrite+carburi. Durante il riscaldamento si può avere una parziale formazione di γ , fino ad ottenere completamente una ferrite δ . Nel caso di un rapido raffreddamento si può ottenere una frazione di martensite. Nel caso di un rinvenimento ulteriore è impossibile evitare la formazione di questa fase fragile, mentre è comunque possibile spostare M_s al di sotto della temperatura ambiente mediante delle aggiunte di Mn e/o di Mo, oppure stabilizzando con Ti e/o Nb. In effetti l'aggiunta di Ti e/o di Nb permette di formare facilmente dei carburi o dei nitrucci che comportano un impoverimento della matrice in C e N, con un restringimento ulteriore del campo γ .

La maggiore mobilità degli atomi nelle strutture CCC rispetto alle strutture CFC rende gli acciai ferritici più sensibili all'ingrossamento del grano rispetto agli acciai austenitici, con una complessiva diminuzione di K e di R.

Nella tabella seguente sono riportate le composizioni chimiche e le proprietà tensili di alcuni acciai inossidabili ferritici (i valori di R e di A si riferiscono agli acciai dopo aver subito il processo di ricristallizzazione).

Tipo AISI	%C	%Cr	Altri elementi	R _s [MPa]	R _m [MPa]	A%
405	0.06	13	Al = 0.20%	230	450-600	20
430	0.08	17	-	250	450-650	18
446	0.16	26	N ≤ 0.25%	280	500-700	15

Gli acciai inossidabili ferritici presentano una transizione duttile-fragile nella curva della resilienza molto evidente. Questa temperatura può essere abbassata diminuendo il tenore degli elementi interstiziali (C+N).

3. Acciai inossidabili austenitici.

Tali acciai presentano alla temperatura ambiente, dopo trattamento di austenitizzazione a 1000-1100°C e raffreddamento rapido, una struttura completamente austenitica, in parte metastabile. Questa austenite può parzialmente trasformarsi, nella sua frazione metastabile, in martensite “termica” (al di sopra di M_s) ed in martensite “di incrudimento”, mediante deformazione a freddo (effettuata al di sotto di M_d).

Nel caso in cui questi acciai siano raffreddati lentamente, o mantenuti ad una temperatura compresa fra 500 ed 800°C, si può avere la precipitazione di carburi $M_{23}C_6$ essenzialmente intergranulare, oppure in corrispondenza dei geminati, nel caso in cui si ha un incrudimento preventivo.

Come nel caso degli acciai ferritici, anche gli acciai inossidabili austenitici non presentano dei punti di trasformazione e sono quindi sensibili all’ingrossamento del grano senza avere la possibilità di rigenerarlo mediante trattamento termico. Per poter rigenerare il grano cristallino, l’unica possibilità è quella di un trattamento termico a freddo oppure a caldo.

Nella tabella seguente sono riportate le composizioni chimiche e le proprietà tensili di alcuni acciai inossidabili austenitici.

Tipo AISI	%C	%Ni	%Cr	Altri elementi	R_s [MPa]	R_m [MPa]	A%
304	0.05	10	18	-	250	600	55
310	0.22	20	25	-	350	650	45
321	0.06	11	18	Ti>5 %C	250	600	50

Grazie alla elevata solubilità del carbonio e dell’azoto nel reticolo FCC dell’austenite, questi due elementi possono aumentare il limite elastico mediante effetto di soluzione solida. Tale processo non è praticamente utilizzabile negli acciai inossidabili ferritici perché in questo caso la loro solubilità nel reticolo CCC è decisamente ridotta. Inoltre, nel caso degli acciai inossidabili austenitici, si può aumentare il limite elastico mediante incrudimento.

Gli acciai inossidabili austenitici sono caratterizzati da una elevata resilienza e non sono sensibili alla rottura fragile, neppure a temperature molto basse.

4. Acciai inossidabili indurenti per precipitazione.

Questi acciai contengono elementi come il Cu, Al, Mo, Nb. Questi acciai hanno delle proprietà meccaniche migliorate grazie alla precipitazione di una seconda fase che ostacola il movimento delle dislocazioni. Questa seconda fase è composta da una fine precipitazione di composti intermetallici. Il trattamento termico consiste in una ipertempra che permette la formazione di una soluzione solida satura, seguita da un rinvenimento durante il quale si ha la precipitazione del composto intermetallico. Si possono avere tre gruppi di acciai indurenti per precipitazione:

- acciai austenitici;
- acciai a trasformazione martensitica indiretta;
- acciai a trasformazione martensitica diretta.

Si deve sottolineare che questi tre gruppi derivano da composizioni classiche le cui proprietà di deformabilità a caldo e di trasformazione a freddo sono indipendenti dalla operazione di rinvenimento finale.

Gli acciai a trasformazione martensitica indiretta hanno una temperatura M_s inferiore alla temperatura ambiente, per cui l’ipertempra ha come risultato una struttura austenitica. Questa austenite può essere facilmente trasformata in martensite (mediante raffreddamento a temperatura inferiore a quella ambiente, ad esempio -80°C)

caratterizzata da una bassa durezza. Lo stadio finale del trattamento consiste in un rinvenimento a 450-500°C che provoca un indurimento ottimale mediante precipitazione.

Gli acciai a trasformazione martensitica diretta hanno un intervallo M_s - M_f superiore alla temperatura ambiente, per cui il trattamento è decisamente più semplice del caso precedente, e consiste in una tempra martensitica (che permette di ottenere R_m prossimi a 1000 MPa), seguito da un rinvenimento di indurimento a 350-600°C.

5. La saldatura degli acciai inossidabili.

I problemi metallurgici legati alla saldatura degli acciai inossidabili dipende dal tipo di acciaio e dalla sua struttura.

Nel caso degli acciai inossidabili martensitici, essi, dopo il raffreddamento successivo alla saldatura, sono completamente martensitici. La formazione della martensite comporta la formazione di sforzi interni che rischiano di provocare una fessurazione della ZTA e del cordone di saldatura. Per alleviare questi inconvenienti si può:

- limitare a 0.15-0.20% il tenore in carbonio degli acciai che debbono essere saldati;
- utilizzare un metallo di apporto che, dopo la diluizione, favorisca la formazione di un cordone austenitico oppure austeno-ferritico, caratterizzato da una buona duttilità;
- preriscaldare lentamente fino a 250-300°C e post-riscaldare dopo la saldatura a 300-400°C, o addirittura, quando possibile, effettuare un trattamento completo di bonifica, oppure un semplice rinvenimento (600-750°C);
- assicurare una protezione contro la diffusione dell'idrogeno (impiego di un gas protettore, etc.)

Gli acciai inossidabili ferritici hanno una tendenza pronunciata all'ingrossamento irreversibile del grano che diviene sensibile alla corrosione intergranulare, nel caso di permanenze a 1000°C. Per evitare questo inconveniente si deve:

- impiegare la minore energia di saldatura possibile;
- effettuare una ricottura di tutta la zona saldata oppure della ZTA verso i 750-800°C; questa operazione permette di correggere una eventuale tempra martensitica parziale e di desensibilizzare la ZTA rispetto al pericolo di un attacco corrosivo intergranulare, ma, comunque, tale trattamento non rigenera il grano cristallino;
- utilizzare un metallo di apporto austenitico oppure ferritico.

L'impiego di acciai stabilizzati al Ti oppure al Nb, soprattutto nel caso di presenza di Mo, comporta una minore sensibilità al fenomeno dell'ingrossamento del grano.

Gli acciai inossidabili austenitici sono facilmente saldabili ed, in principio, non presentano problemi di infragilimento nella ZTA. Tuttavia, si possono avere taluni inconvenienti, quali la sensibilizzazione alla corrosione intergranulare della ZTA (di cui si parlerà più avanti) e la fessurazione a caldo. Questo tipo di fessurazione avviene ad alta temperatura (superiore a 1100°C) durante il raffreddamento. Le fessure sono interdendritiche e seguono i giunti di solidificazione nel cordone di saldatura, oppure, talvolta, esse si formano in prossimità del cordone di saldatura. Il meccanismo di formazione considera il fatto che durante la solidificazione la formazione di segregazioni nella ZF comporta un arricchimento del giunto di elementi basso fondenti con un conseguente allargamento dell'intervallo di fusione. I principali elementi che hanno una influenza negativa sono P, S, Nb, Si, B.

In effetti questi elementi formano spesso degli eutettici basso fondenti che accentuano la decoesione dei grani sotto l'influenza degli sforzi residui di saldatura.

Oltre alla soluzione, peraltro ovvia, di diminuire il tenore degli elementi nefasti, il rimedio più spesso impiegato consiste nel bilanciare il tenore degli elementi in modo da ottenere, al termine della solidificazione, un tenore compreso fra il 3 ed il 6% di ferrite. La ferrite infatti riesce a solubilizzare meglio dell'austenite gli elementi nefasti, impedendo così la formazione di eutettici basso fondenti, ed, inoltre, la resistenza alla deformazione ad alta temperatura della ferrite è decisamente inferiore a quella dell'austenite e, quindi, l'assorbimento degli sforzi residui di saldatura è agevolata.

L'impiego del diagramma di Schaeffler permette di ottenere la costituzione di un

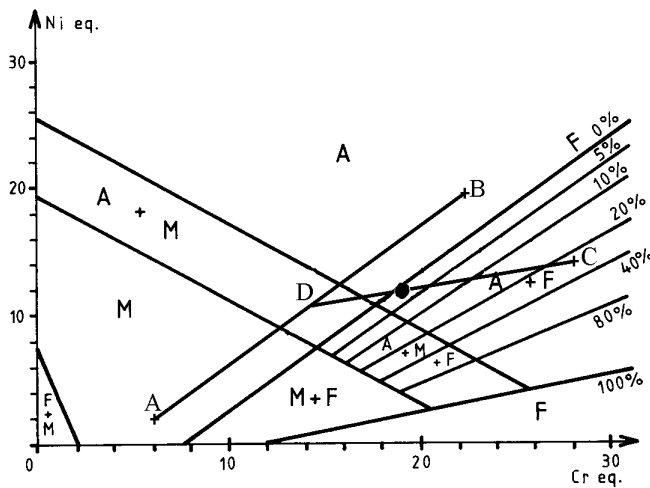


Figura 4

giunto saldato in funzione del tenore di Ni_{eq} e di Cr_{eq} . Tale diagramma permette sia di analizzare le condizioni che permettono di evitare strutture martensitiche sia di controllare le condizioni in modo da ottenere una tendenza ferritica soddisfacente.

Esempio (figura 4): si considerino due acciai da saldare aventi una composizione chimica tale che i loro punti caratteristici nel diagramma di Schaeffler siano in A ed in B, mentre il metallo di apporto

abbia il suo punto caratteristico in C. Considerando una diluizione relativa fra A e B di 0.5, si avrà nel giunto un apporto identico dei due metalli di saldare, ed il punto caratteristico diverrà D. Considerando quindi un rapporto di diluizione globale

$\frac{A+B}{A+B+C}$ pari a 0.7, si può ottenere la costituzione del giunto saldato, ovviamente solo

indicativa (punto pieno).

6. Corrosione degli acciai inossidabili.

Gli acciai inossidabili sono così denominati grazie alla loro caratteristica resistenza alla corrosione, dovuta alla formazione di un film protettivo passivante legato alla presenza del Cr. La figura 5 ricorda i diversi parametri caratterizzanti una curva $e(I)$ di una lega passivabile.

Diversi sono i parametri elettrochimici e fisici che influenzano la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili:

- acidità del mezzo aggressivo (pH);
- tenore in ioni alogenuri (essenzialmente Cl^-);
- potere ossidante della soluzione aggressiva;

- temperatura.

Gli attacchi corrosivi cui questi acciai possono essere sottoposti possono essere di tipo generale (in ambienti acidi), oppure localizzato (vaiolatura, per caverne, sotto sforzo, intergranulare).

Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione generalizzata, tutto dipende dal tenore di Cr e dalla presenza di elementi quali, ad esempio, il Mo che riduce la corrosione negli acidi riduttori, ma che ha una scarsa azione negli ambienti ossidanti.

La corrosione per vaiolatura dipende fondamentalmente dalla presenza di ioni Cl^- nel mezzo aggressivo. Essa è indotta da una depassivazione locale dovuta alla formazione di condizioni localmente riduttrici, con gli ioni Cl^- che svolgono una forte azione depolarizzante. La figura 6 mostra l'innescò di un attacco per vaiolatura in corrispondenza di una inclusione non metallica affiorante. Si può avere sia lo sviluppo dell'attacco corrosivo, nel caso di una concentrazione sufficiente di un agente ossidante (O_2 disciolto, Fe^{3+} ...) oppure una ripassivazione del metallo.

La corrosione cavernosa è un tipo di attacco corrosivo localizzato cui possono essere sottoposti tutti gli acciai inossidabili. Tale forma di attacco è legata a fenomeni di idrolisi e, quindi, ad una diminuzione locale del pH, con gli ioni Cl^- che hanno comunque un ruolo importante.

La corrosione sotto sforzo avviene ogni qual volta si hanno degli sforzi (esterni, residui post-saldatura, dovuti a trattamenti meccanici o termici ...) in presenza di ambienti clorurati. Gli acciai inossidabili austenitici subiscono in queste condizioni una fessurazione transgranulare piuttosto importante, mentre gli acciai inossidabili ferritici sembrano essere meno sensibili a questo tipo di corrosione.

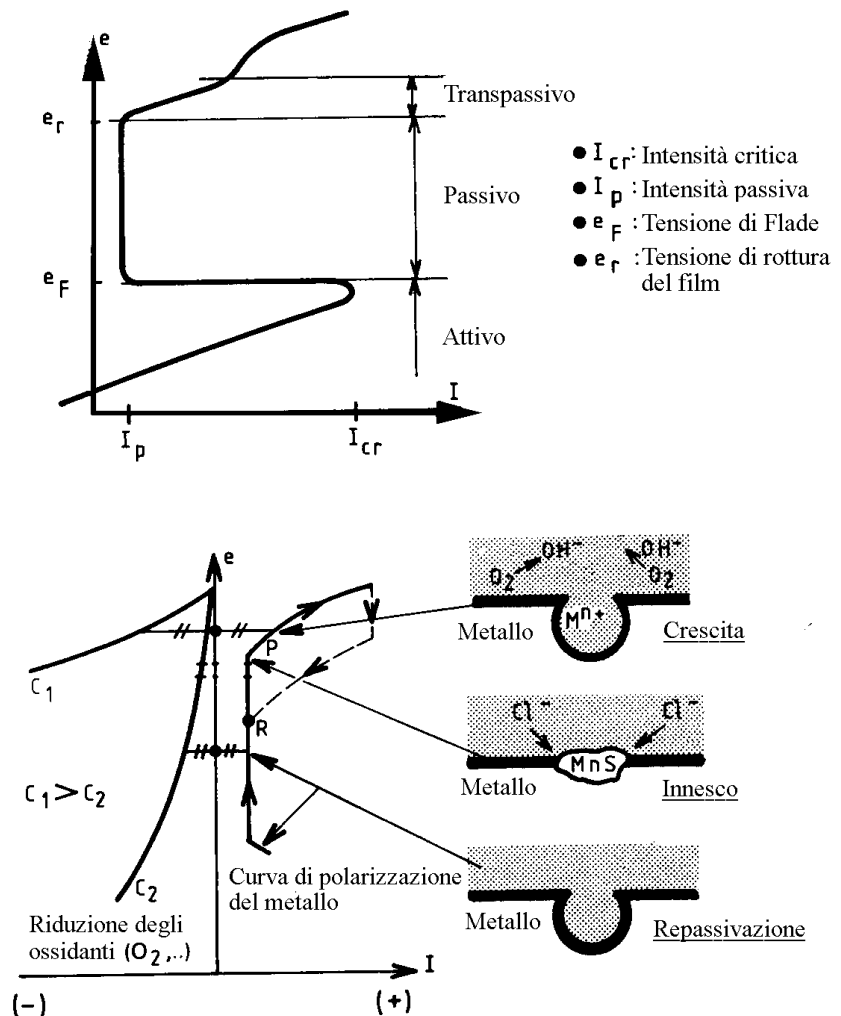


Figura 6

Gli acciai inossidabili austenitici e ferritici possono subire un attacco corrosivo preferenziale localizzato ai bordi grano, con la matrice che resta praticamente inattaccata.

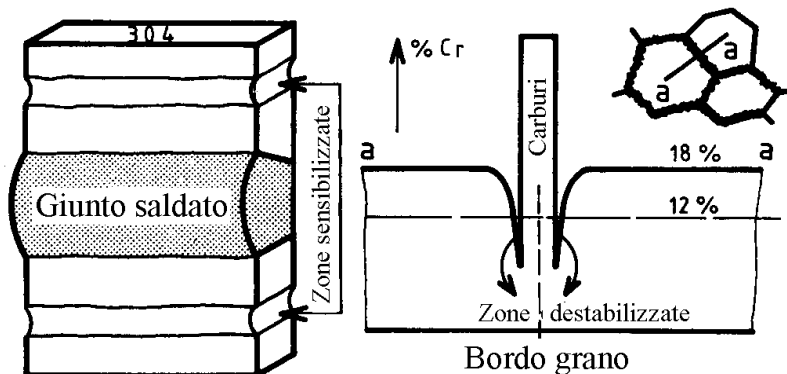


Figura 7

Questo tipo di attacco può portare alla disgregazione totale del metallo senza che questo fenomeno possa essere evidenziato da una perdita di materiale rilevante. Affinché si abbia questa forma di attacco corrosivo, il metallo deve subire un processo di sensibilizzazione e,

quindi, deve essere posto in contatto con un ambiente aggressivo opportuno (soluzioni contenenti Cu^{2+} e Fe^{3+} , soluzioni nitriche).

Il mantenimento degli acciai inossidabili in un intervallo di temperatura compreso fra 500 ed 800°C comporta la precipitazione ai bordi grano dei carburi Cr_{23}C_6 (sensibilizzazione). Questa precipitazione comporta un impoverimento in Cr libero nella matrice in prossimità dei carburi. Nel caso questa precipitazione sia molto spinta si può avere una depassivazione di queste zone, che divengono anodiche al contatto con il mezzo aggressivo. Un caso tipico è quello della corrosione intergranulare nella successiva alla ZTA, nel caso di saldatura di acciai inossidabili (figura 7).

I rimedi a questo processo di sensibilizzazione sono:

- Scelta del trattamento termico, in cui si rigenera il metallo sensibilizzato mediante permanenza a 1000°C, con ridissoluzione dei carburi di Cr precipitati, e successiva ipertempra in modo da attraversare l'intervallo critico di sensibilizzazione in modo decisamente rapido e non subire quindi nuovamente il processo di sensibilizzazione.
- Utilizzare degli acciai a basso contenuto di C; tenori dello 0.02 % assicurano una precipitazione dei carburi praticamente trascurabile; inoltre la diminuzione del tenore di carbonio ritarda notevolmente la cinetica di precipitazione ed il metallo quindi può permanere nell'intervallo di temperatura critico più a lungo senza rischi.
- Impiego di acciai stabilizzati al Ti o al Nb e di un trattamento termico di stabilizzazione. Il Ti ed il Nb presentano, a temperature molto elevate, una maggiore affinità chimica per il C del Cr. Aggiunti in tenori minimi (almeno 5 volte il tenore di C nel caso del Ti, almeno 10 volte il tenore di C nel caso del Nb), e sottoposto l'acciaio al trattamento di stabilizzazione (permanenza a 885°C per due ore, quindi raffreddamento in aria) essi legano il carbonio formano carburi decisamente stabili, permettendo quindi la permanenza all'interno dell'intervallo critico senza rischio di precipitazione di carburi di Cr.

Capitolo 12

Leghe di alluminio

1. L'alluminio e le sue leghe.

L'alluminio puro è caratterizzato da un reticolo CFC ed ha una densità di 2700 kg/m^3 . La sua conducibilità elettrica è pari al 65% di quella del rame.

L'alluminio puro industrialmente ($\text{Al} > 99\%$) contiene un tenore di almeno lo 0.5 % di impurezze (solitamente Fe e Si). Esso può essere ulteriormente raffinato per via elettrolitica fino a raggiungere purezze superiori al 99.99%. La presenza delle impurezze comporta la diminuzione della conducibilità elettrica (nel caso di tutti gli elementi). Inoltre il Ti ed il B affinano il grano durante la solidificazione, lo Zr inibisce l'ingrossamento del grano, il Si diminuisce la resistenza alla fessurazione a caldo, aumentando però la resistenza allo scorrimento viscoso, il Ni ed il Fe aumentano la resistenza meccanica a caldo, il Cr ed il Mn favoriscono la resistenza alla corrosione. La sommatoria dei tenori di Cu, Ni, Sn, Pb deve essere inferiore a 0.1 per aumentare la resistenza alla corrosione.

L'alluminio è un metallo che si ricopre di una pellicola di ossido protettivo Al_2O_3 . Esso mostra una buona resistenza alla corrosione alle soluzioni acide cloridriche, solforiche e nitriche, mentre mostra un pessimo comportamento in presenza di basi. La sua resistenza alla corrosione può essere migliorata mediante il trattamento di anodizzazione, in cui si favorisce la formazione di uno strato spesso ma poroso di Al_2O_3 .

Le proprietà meccaniche dell'alluminio non legato allo stato ricotto sono pessime. Nel caso di un alluminio industrialmente puro si ottengono i seguenti valori:

$$R_m = 70-80 \text{ MPa}$$

$$R_{p0.2} = 10-20 \text{ MPa}$$

$$A\% = 50-60$$

$$E = 65-70 \text{ GPa}$$

Le proprietà meccaniche sono fortemente influenzate dalla deformazione plastica effettuate ad una temperatura prossima a quella ambiente.

Dopo l'incrudimento, un successivo riscaldamento comporta l'attivazione di fenomeni di restaurazione e di ricristallizzazione analoghi a quelli descritti nel caso degli acciai. Nel caso dell'alluminio, questi fenomeni si attivano in corrispondenza di temperature più basse, che, nel caso delle leghe più pure, possono divenire decisamente prossime alla temperatura ambiente. Quindi, il fenomeno della ricristallizzazione è decisamente importante per l'alluminio.

L'alluminio industriale trova la sua principale applicazione nella produzione di conduttori elettrici di potenza. Infatti la sua conducibilità elettrica specifica è decisamente più elevata di quella del rame, con un inferiore riscaldamento dovuto al passaggio della corrente.

Per migliorare le proprietà meccaniche dell'alluminio sono utilizzati degli elementi di lega che possono entrare in soluzione solida oppure formare dei precipitati. Fra le leghe a base di Al si possono distinguere le leghe ad indurimento strutturale e le leghe senza indurimento.

1.1. I trattamenti termici caratteristici delle leghe di alluminio.

Si possono considerare tre tipi di trattamenti termici:

- *I trattamenti di omogeneizzazione.* Tali trattamenti comportano un riscaldamento a temperature relativamente elevate e sono finalizzati a facilitare le trasformazioni a caldo oppure a freddo. Essi consistono generalmente in riscaldamenti a 450-610°C per 6-48 ore. In tal modo vengono disciolte tutte le fasi eventualmente precipitate durante la solidificazione e si realizza una buona omogeneizzazione della composizione della soluzione solida.

- *I trattamenti di addolcimento.* Essi hanno lo scopo di addolcire un metallo indurito per indurimento o mediante tempra strutturale. Nel caso di incrudimento questi trattamenti vanno sotto il nome di restaurazione e di ricottura di ricristallizzazione. Questi trattamenti effettuati sulle leghe differiscono da quelli effettuati sull'alluminio puro per le temperature, che nel caso delle leghe a base di Al sono più elevate. Infatti la restaurazione viene effettuata a 200-300°C per 1-8 ore, mentre la ricristallizzazione è effettuata a 300-400°C per 0.5-3 ore. Nel caso della tempra di soluzione, si ha una ricottura di precipitazione (invecchiamento artificiale) che consiste in un riscaldamento prolungato ad una temperatura compresa fra quella di rinvenimento e quella di soluzione.

- *I trattamenti di tempra di soluzione (o tempra strutturale).* Questo tipo di trattamenti consiste in una solubilizzazione della lega, seguita da un raffreddamento sufficientemente rapido, in modo da "congelare" alla temperatura ambiente la soluzione solida stabile alle elevate temperature, e quindi in un trattamento di rinvenimento che può essere effettuato alla temperatura ambiente (invecchiamento naturale) oppure a temperatura elevata (invecchiamento artificiale) in modo da ottenere l'indurimento della lega. Tale indurimento è ottenuto grazie alla decomposizione della soluzione solida

sovrassatura¹. Nel caso di invecchiamenti artificiali si ottiene direttamente la fase θ , mentre nel caso di un invecchiamento naturale la precipitazione procede in diversi stadi che comportano la formazione di "pre-precipitati" (zone GP, fasi θ' e θ''). Se l'invecchiamento viene troppo prolungato, si ottiene un ingrossamento dei precipitati di fase θ .

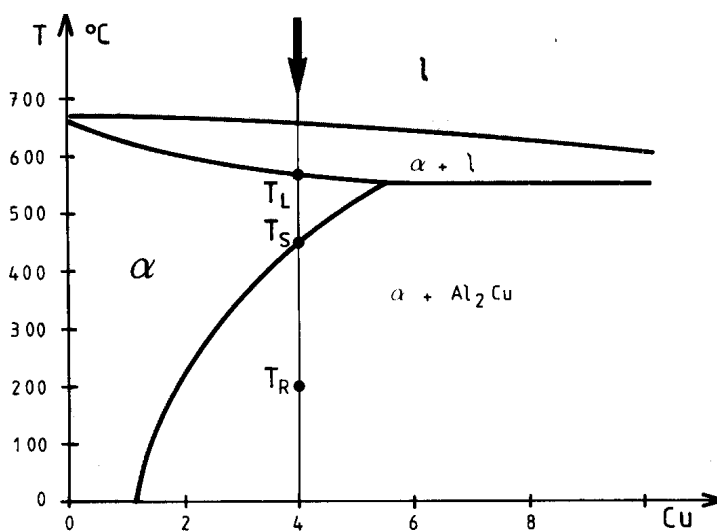


Figura 1

1.2. Designazione delle leghe a base di Al.

Le differenti leghe a base di Al sono designate utilizzando un numero a quattro cifre, in cui la prima indica il gruppo di appartenenza, la seconda indica eventuali varianti alla composizione base, la terza e la quarta indicano la composizione di leghe originali.

¹Alcuni acciai, denominati acciai ad indurimento strutturale, subiscono un trattamento termico analogo a quello delle leghe di alluminio.

Nella tabella seguente è indicata la designazione delle principali leghe a base di Al per lavorazione plastica, con le principali fasi che possono precipitare².

	<i>Designazione</i>	<i>Fasi principali</i>
<i>Senza indurimento strutturale</i>	1XXX	Al-Fe-Si
	3XXX	Al ₆ Mn
	5XXX	Al ₃ Mg ₂
<i>Con indurimento strutturale</i>	6XXX	Mg ₂ Si
	2XXX	Al ₂ Cu Al ₂ CuMg
	7XXX	MgZn ₂

Per quanto riguarda le leghe senza indurimento strutturale, si possono ottenere differenti valori della resistenza meccanica (valore massimo di R_m per le leghe della serie 5XXX di quasi 400 MPa) variando le condizioni di incrudimento e di addolcimento per ricottura o restaurazione.

Nel caso delle leghe con indurimento strutturale, i differenti livelli di resistenza (oltre i 700 MPa di R_m per le leghe della serie 7XXX) possono essere ottenuti variando i parametri relativi al trattamento di tempra di soluzione ed invecchiamento.

² Le leghe della serie 4XXX (Al-Si) sono piuttosto delle leghe da fonderia.