M. CAVALLINI, V. DI COCCO, F. IACOVIELLO



MATERIALI METALLICI

TERZA EDIZIONE ISBN 978-88-909748-0-9

Materiali Metallici

PRESENTAZIONE

Questo testo nasce come presentazione di argomenti che l'utilizzazione di materiali metallici riguardano il successivo presuppone ricorso di a testi approfondimento ed ai manuali per affrontare dei reali problemi applicativi o per completare la formazione sia teorica che professionale. Gli argomenti sono stati scelti in base alle esperienze didattiche e professionali degli autori ed inquadrati con un richiamo alle proprietà fondamentali sia chimiche che fisiche per comprendere il comportamento del materiale ideale e di quello reale, che effettivamente viene utilizzato per le auello applicazioni ingegneristiche, arrivando ad alcuni esempi di applicazione. Sono stati privilegiati gli aspetti di meccanica dei materiali ed, in parte, quelli di compatibilità con l'ambiente, dando poco spazio ad altre proprietà, come quelle elettriche o magnetiche. Per omogeneità didattica, si è preferito far riferimento alle leghe ferrose, lasciando solo alcune citazioni per gli altri

materiali metallici di interesse industriale. Per ogni singolo argomento si è cercato un compromesso per fornire gli elementi "necessari e sufficienti" ad inquadrare lo stato dell'arte. Le tabelle e le figure utilizzate hanno solo una funzione didattica e non hanno valore ufficiale. Per quanto riguarda le norme per la designazione degli acciai, si è preferito prendere atto del mancato adeguamento del mercato alle nuove regole, riportando sia le vecchie norme che le nuove e, nel caso degli acciai inossidabili, le designazioni americane AISI. In corsivo e tra parentesi sono riportate le traduzioni in inglese di alcuni termini di uso più frequente, in accordo con la norma UNI EU 52. Nella versione cartacea sono inoltre riportati in appendice alcuni esercizi numerici di applicazione dei concetti illustrati nel testo con le relative soluzioni, alcuni indirizzi WEB italiani e stranieri, aggiornati alla data di pubblicazione di questo testo, ove orientare eventuali approfondimenti in campo metallurgico, ed una tabella di conversione di unità di misura.

Infine, qualche parola sulle modalità di pubblicazione di questa terza edizione. Gli autori hanno scelto sia la forma tradizionale cartacea (arricchita con esercizi), che il web. Questa seconda modalità di pubblicazione viene offerta gratuitamente sia in un formato "ibook", una nuova forma di comunicazione legata all'utilizzo del servizio iTunesU, con molti collegamenti a video disponibili nel portale YouTube, che in una versione sfogliabile multipiattaforma, meno "divertente" della versione ibook ma sicuramente molto utile. Il formato cartaceo offre i medesimi video disponibili nelle

"versioni web" del volume mediante l'utilizzo di QR Code. Gli Autori si augurano che tale approccio consenta una più facile comprensione degli argomenti trattati. Le versioni on line sono disponibili gratuitamente nei servizi dedicati Apple e nei siti didattici degli autori.

Luglio 2014

Mauro Cavallini Università di Roma "La Sapienza"

Vittorio Di Cocco Università di Cassino e del Lazio Meridionale

Francesco Iacoviello Università di Cassino e del Lazio Meridionale



I - INTRODUZIONE

Per il tecnologo e l'ingegnere il materiale metallico, impiegato quasi solo in lega, è quello più utilizzato per la costruzione di macchinari e strutture nel settore industriale mentre, nel settore civile, è più utilizzato il cemento. Manufatti metallici come armi, utensili, attrezzature, gioielli, vengono costruiti ed impiegati da almeno cinque millenni, ma solo negli ultimi due secoli si è cominciato a capire le ragioni ed i meccanismi che permettono al metallo di fornire certe prestazioni e come intervenire per modificarle. La conoscenza teorica e pratica dei materiali non può prescindere da un indicare inquadramento scientifico che possa all'utilizzatore le potenzialità della materia che tratta. Lo scopo di questo testo è di richiamare succintamente le basi chimiche e fisiche applicate allo stato solido, in condizioni ideali, per interpretare e modificare comportamenti e le prestazioni dei materiali metallici reali, privilegiando gli aspetti pratici.

La definizione di metallo varia secondo il punto di vista adottato: il chimico ne evidenzia la disponibilità degli elettroni più esterni a formare il legame metallico, il fisico prende in considerazione la buona conducibilità (*conductivity*, italianizzato in conduttività) sia termica sia elettrica, l'ingegnere industriale si occupa di leghe (*alloys*) più che di metalli puri ed è interessato a proprietà come la resistenza meccanica (*mechanical strength*), la duttilità (*ductility*), la tenacità (*toughness*). I metalli sono presenti in natura per lo più nella forma ossidata costituendo minerali di diversa complessità

come ossidi, idrossidi, solfuri, carbonati, silicati ... Il primo intervento che subisce un metallo nel ciclo di vita "industriale" è in ambito minerario, per estrarre il minerale e preparare le materie prime (minerali ma anche combustibili e reagenti) per alimentare l'industria metallurgica. Questa ha l'obiettivo di estrarre i metalli dal minerale (con un insieme di processi che prevedono tipicamente riduzione, fusione e solidificazione) per fornire alle industrie di trasformazione un prodotto commercialmente utile (un semilavorato o un prodotto finito, di composizione chimica prefissata). L'industria settoriale come la meccanica, la chimica, la navale, l'aeronautica, infine elabora il prodotto metallurgico con le tecniche a sua disposizione per costruire il manufatto voluto, ma con l'accortezza di provvedere dagli inevitabili protezione processi alla di deterioramento (corrosione, usura, fatica ...) che coinvolgono il materiale metallico in esercizio e lo riportano verso la forma ossidata di partenza. chiudendone il ciclo di vita. Il manufatto metallico alla fine della sua vita è sempre più spesso riutilizzato come rottame per costituire una materia prima secondaria, diminuendo la dipendenza dal settore minerario e risparmiando l'energia richiesta dai di processi riduzione.

In questo volume, la maggior parte dei riferimenti sarà dedicata alle leghe del ferro (*iron*, acciaio, *steel* e ghisa, *cast iron*) che costituiscono, e costituiranno ancora nel prossimo futuro, il materiale metallico di più ampia diffusione. In ogni caso, i principi introdotti sul

materiale ferroso sono traducibili sugli altri materiali metallici.

Per esigenze didattiche in molti casi si farà riferimento ai metalli puri ed alle leghe a due componenti; nella realtà industriale non si ha quasi mai a che fare né con gli uni né con le altre ma con materiali assai complessi costituiti da un elevato numero di elementi, alcuni desiderati, altri tollerati ed altri, infine, contenuti ai livelli più bassi compatibili con le prestazioni richieste e con i prezzi di mercato. Così, ad esempio, parleremo di ferro anche se il ferro puro non ha grande interesse applicativo; di acciai e ghise come leghe di ferro e carbonio anche se i prodotti commerciali contengono sicuramente tenori non trascurabili di manganese e silicio (elementi tollerati o messi deliberatamente in lega per ottenere prestazioni particolari) e di zolfo e fosforo (elementi nella maggior parte dei casi non desiderati, ma tollerati in molte applicazioni purché al di sotto di livelli standard, come ad esempio 0,035%, a scanso di elevati costi di fabbricazione). Nel materiale reale saranno inoltre presenti "corpi" estranei, come le inclusioni non metalliche (ossidi, solfuri, silicati ...non metallic inclusions), eliminabili durante la permanenza del metallo allo stato liquido con costi tanto maggiori quanto più "pulito" deve essere il materiale. Distinguere quindi in una "ricetta compositiva" di un materiale metallico reale la funzione di uno o più elementi dalla particelle di elementi, fasi presenza 0 non caratterizzanti, sarà un obiettivo primario di questo testo.

Un'altra convenzione di notevole importanza per utilizzare gli strumenti della chimica e della fisica nell'interpretazione dei comportamenti dei materiali, è rappresentato dal riferimento alle condizioni termodinamiche di equilibrio (difficilmente realizzabili nei tempi e nelle situazioni di interesse industriali) non disgiunte da considerazioni cinetiche, che meglio tengono conto delle reali proprietà dei materiali in condizioni di disequilibrio. Vedremo così come la conoscenza dei diagrammi di di stato permetta individuare e classificare le fasi costitutive del materiale come i trattamenti sia termici (riscaldamenti, e permanenze a temperatura e raffreddamenti in tempi prefissati), che meccanici (deformazioni) permettano di modificare la situazione di equilibrio introducendo nuovi costituenti con le caratteristiche desiderate. Così ad esempio, sempre facendo riferimento ad un acciaio, saremo in grado di distinguere una struttura ottenuta con lento raffreddamento in forno (trattamento di ricottura) da una raffreddata per immersione rapida in acqua fredda (trattamento di tempra) per ottenere da uno stesso materiale di partenza caratteristiche assai diverse di durezza e tenacità, come ben noto empiricamente da millenni. La termodinamica ci permette di vari prevedere le strutture di equilibrio cui il materiale tende inesorabilmente; la cinetica ci dice invece in quanto tempo (da frazioni di secondo a molti secoli) il processo si svilupperà.

Per lo studio della termodinamica dei processi metallurgici è opportuno richiamare alcune grandezze

caratteristiche, quali l'entropia S, l'entalpia H e l'energia libera (o funzione di Gibbs) G, legate dalla relazione:

G = H-TS

Come altre funzioni termodinamiche, anche l'energia libera di Gibbs è una funzione di stato, ossia è definita a meno di una costante additiva dalle proprietà del sistema. La variazione di energia libera tra stato finale ed iniziale misura la tendenza di un processo isotermo ed isobaro a svolgersi spontaneamente. In particolare la variazione di energia libera in una reazione chimica misura la tendenza della reazione a svolgersi. Un processo è termodinamicamente impossibile se è Δ G>0. Se è invece Δ G <0 il processo è possibile e la sua tendenza è di svolgersi spontaneamente in quel senso. L'equilibrio è caratterizzato da

 $\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{H} \mathbf{-} \mathbf{T} \Delta \mathbf{S} = \mathbf{0}$

E' questo un criterio generale d'equilibrio rispetto ad ogni possibile cambiamento di un sistema. Una prima indicazione di massima, per lo studio delle reazioni che riguardano la metallurgia estrattiva, si ha riferendosi a condizioni standard e calcolando il ΔG relativo a tale condizione, che definiamo come ΔG^0 . Possiamo scrivere che:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Nella figura I.1 sono riportate le curve delle energie libere standard di formazione di vari ossidi d'interesse metallurgico in funzione della temperatura. Le curve sono caratterizzate da valori di ΔH^0 negativi, che testimoniano che le reazioni d'ossidazione sono tipicamente esotermiche, così come negativi sono i valori di ΔG^0 a testimonianza che i metalli considerati sono stabili in condizioni ossidate. Il metallurgista si trova a dover produrre il metallo a partire dall'ossido (o meglio da una generica forma ossidata): i valori negativi considerati parametri dei due ora hanno come conseguenza che le reazioni di riduzione d'interesse metallurgico sono tipicamente endotermiche e non sono spontanee ed hanno quindi bisogno di somministrazione di energia.



Figura I.1: Energie libere standard di formazione di vari ossidi d'interesse metallurgico in funzione della temperatura.



Figura I.2: Energie libere standard di formazione di un ossido di Fe e degli ossidi di C in funzione della temperatura.

All'aumentare della temperatura, i ΔG^0 di formazione degli ossidi riportati in figura sono sempre meno negativi, ad eccezione quelli di CO e CO₂ a partire da C; questo comportamento è utilizzato per ridurre gli



ossidi mediante carbone perché se mettiamo a reagire un ossido con carbonio in condizioni standard ad una temperatura sopra a quella dell'intersezione delle curve caratteristiche ΔG^0 - T si ottiene l'ossidazione del carbonio e la riduzione dell'ossido.

Ad esempio, facendo riferimento alla sola reazione di formazione di CO:

$$2 C + O_2 = 2 CO$$

la curva caratteristica interseca quella di formazione di FeO a circa 800°C, quella di formazione di SiO₂ a circa 1500°C e quella di formazione di Al₂O₃ a circa 2000°C. Per quanto riguarda le reazioni di riduzione degli ossidi di ferro, schematizzati con il solo FeO, la figura I.2 mostra che la riduzione è termodinamicamente possibile a temperature molto inferiori a quella di fusione del ferro metallico e che, a partire dalle temperature di intersezione A e B, quanto maggiore è la temperatura, tanto maggiore è l'energia disponibile per il processo. La riduzione degli ossidi di ferro a bassa temperatura è stata sfruttata per millenni nei processi primitivi che non erano in grado di raggiungere alte temperature, ed è utilizzano gas naturale opportunamente trattato.

Lo studio dei materiali ha bisogno di esplorare scale di grandezza diversa (figura I.3) che vanno dal livello atomico o nanometrico (scala dei nanometri, $1nm = 10^{-9}$ m), al livello **microscopico** (scala dei micrometri, 1 µm = 10^{-6} m, o dei millimetri, 10^{-3} m) con il ricorso di strumenti ottici ed elettronici di ingrandimento, al livello **macroscopico** (scala dei centimetri o dei metri), perché le informazioni che si possono ottenere sono diverse e devono essere integrate tra loro. I difetti di punto e di linea (presenza o assenza di alcuni atomi o di filari atomici, per valori di nanometri) dovranno essere rapportati alle dimensioni del grano (*grain*, cristallo elementare che costituisce la base del materiale) che vanno tipicamente da frazioni di micrometri ad alcuni millimetri, alla presenza di fasi estranee, di cricche, di

difetti di solidificazione o di lavorazione osservabili anche ad occhio nudo. Così, ad esempio, la resistenza di un intero ponte metallico lungo 100 m, può essere compromessa dalla presenza di zone di corrosione delle dimensioni di alcuni centimetri da cui nasce una cricca fatica lunga alcuni millimetri che si propaga di facilmente in presenza di difetti delle dimensioni di frazioni di millimetro. Le indagini a diverse scale richiedono strumenti diversi, tanto più specializzati (e costosi) quanto più raffinata è l'indagine, come l'osservazione a occhio nudo, la semplice lente d'ingrandimento, i microscopi ottici, i microscopi elettronici, ma le informazioni che se ne ricavano sono tutte importanti e complementari per prevedere il comportamento di un materiale.



Figura I.3: Dimensioni lineari caratteristiche nello studio dei materiali metallici.

Le applicazioni industriali possono richiedere materiali omogenei ed isotropi, ma a volte, invece, caratteristiche particolari non uniformemente distribuite e localizzate in zone precise, come su una punta destinata a perforare o su un'intera superficie da esporre in ambiente aggressivo. La moderna ingegneria delle superfici risponde a quest'esigenza sia utilizzando materiali diversi collegati strettamente (ad esempio una punta di diamante riportata su una barretta o uno strato ceramico su una lastra metallica) sia modificando il metallo solo localmente con interventi mirati a creare un gradiente di proprietà ottenibile, ad esempio, con un gradiente compositivo (*surface alloying*) o con un trattamento termico localizzato (figura I. 4).



Figura I.4: Vista in sezione di un materiale omogeneo, con un gradiente compositivo, oppure con riporto.

Oltre alle considerazioni finora introdotte, distingueremo quindi tra proprietà di "massa" o volume (meglio individuate dal termine inglese *bulk*) e proprietà di superficie.

La classe dei materiali compositi, ottenuti combinando opportunamente le caratteristiche di una matrice (metallica, polimerica, ceramica ...) con quelle di un secondo componente disperso sotto forma di particelle, fibre, lamelle ... sta trovando sempre maggiori sviluppi con l'obiettivo di rispondere alle richieste di prestazioni specifiche, come leggerezza e resistenza meccanica.





Tabella di Mendeleev

	ρ[Kg/m ³]	T _f [°C]	c[kJ/kgK]	λ[W/mK]	α[10 ⁻⁶ K ⁻¹]
Mg	1740	649	1,04	155	26
Al	2700	660	0,92	238	23,5
Ti	4510	1660	0,53	16,7	8,9
Cr	7100	1860	0,46	91	6,5
Mn	7400	1244	0,48	7,8	23
Fe	7870	1538	0,45	88	13,3
Со	8900	1493	0,419	71,2	12,3
Ni	8900	1455	0,45	88	13,3
Cu	8960	1083	0,38	397	17,0
Zn	7140	419	0,39	120	31
Sn	7300	232	0,22	73	23,5
Pb	11680	327	0,13	35	29

II - METALLURGIA ESTRATTIVA

La metallurgia estrattiva si occupa dei processi di "estrazione" del metallo dalla materia prima a disposizione; nella maggior parte dei casi le reazioni coinvolte sono di riduzione della forma ossidata disponibile in natura. I cicli



schematicamente tecnologici sono quelli della tratta il pirometallurgia che minerale ad alta temperatura mediante un elemento riducente come il carbonio, quelli della idrometallurgia che ricorre a reazioni con i componenti trattati in soluzioni acquose e quello della elettrometallurgia che sfrutta i fenomeni di elettrolisi di soluzioni acquose o di sali fusi.

La metallurgia estrattiva del ferro prende il nome di siderurgia, è di tipo pirometallurgico, ed è articolata in due linee ben diverse e consolidate di produzione:

• <u>dal minerale</u>: trattando il minerale (*ore*) con carbon coke in forni di riduzione (altoforno, *blast furnace*) per produrre ghisa liquida (lega Fe-C con un tenore di carbonio compreso tra 2,1 e 6,6%) che viene successivamente (in acciaieria) convertita in acciaio (lega Fe-C con un tenore di carbonio minore di 2,1%).

• <u>dal rottame</u>: rifondendo in forni elettrici ad arco diretto il rottame (*scrap*) per produrre acciaio di composizione più o meno diversa da quella del materiale di partenza.

L'aspetto comune delle due linee consiste nella disponibilità, a fine ciclo, di metallo allo stato liquido

che viene fatto solidificare sotto forma di getti, lingotti o semilavorati di diverse forme per assumere un insieme di caratteristiche che solo in parte potranno essere modificate dal successivo utilizzatore. Mentre la scelta della linea di fabbricazione comporta conseguenze pratiche secondarie per l'acquirente del prodotto metallico, l'insieme dei trattamenti a partire da quelli a ridosso dei processi di solidificazione condiziona in modo determinante la qualità del prodotto finale.

Metallo	Da	Da rottame	
	minerale		
Alluminio	44,2	1,7	
Rame	11,6	1,5	
Ferro	3,7	1,4	
Magnesio	78,1	1,6	
Titanio	108,5	45,1	

Tabella II.1: Consumi energetici (kcal/g) per la produzione dei metalli.

Il tipico impianto di metallurgia estrattiva del ferro da minerale è quello così detto a ciclo integrale che è generalmente situato in prossimità di un porto così da ricevere le materie prime provenienti da varie parti del mondo e inizia con la preparazione del minerale e la fabbricazione del carbon coke a partire da carbon fossile per alimentare l'altoforno. Il basso valore di mercato della ghisa prodotta all'altoforno impone la costruzione di impianti giganteschi che possono trattare annualmente milioni di tonnellate di minerale e di carbone per produrre ghisa. Tipicamente una tonnellata di ghisa viene prodotta da due tonnellate di materie prime e da mezza tonnellata di carbon coke; un altoforno di grandi dimensioni produce 10000 tonnellate di ghisa al giorno, pari a circa 400 t/h.

Il processo chimico che avviene nell'altoforno è fondamentalmente una riduzione dell'ossido a metallo da parte del carbonio che si ossida a CO e CO₂. Il processo avviene ad alta temperatura così che il metallo prodotto è allo stato liquido e cola nella parte bassa dell'altoforno, detta crogiolo. Il carbonio presente in grande quantità nell'interno dell'altoforno passa facilmente in soluzione nel metallo appena ridotto creando nel crogiolo una ghisa contenente elementi presenti nel minerale di partenza, come Mn, Si, S e P.

La ghisa viene spillata a circa 1450°C dalla base dell'altoforno e trasferita, sempre allo stato liquido, in acciaieria dove viene convertita in acciaio. La conversione avviene per quantità discontinue, ad esempio 200 tonnellate



fondamentalmente colata, e consiste ogni per nell'abbassamento del tenore di carbonio fino ai valori desiderati per l'acciaio da produrre (tipicamente 0,30%). Il processo chimico è un'ossidazione controllata del bagno metallico, condotta mediante il soffiaggio di ossigeno puro, così da ossidare la quantità prescritta di carbonio lasciando inalterato il ferro metallico. La rappresenta schematicamente reazione che 1aconversione è:

$[C]+[O]=\{CO\}$

in cui le parentesi quadre indicano che gli elementi che reagiscono sono in soluzione nel metallo e la parentesi graffe indica che il prodotto è un gas. Durante e dopo la conversione si può modificare la composizione finale liquido alla dell'acciaio in base ricetta voluta. nell'ambito di un intervallo compositivo prescritto. Mentre gli elementi a forte affinità verso l'ossigeno, come Al, Si, Cr e Mn possono essere facilmente rimossi, quelli meno ossidabili del ferro, come P e Cu, nonché lo zolfo, vengono rimossi con difficoltà; tutti e tre questi elementi sono particolarmente dannosi per le proprietà finali dell'acciaio. L'acciaio prodotto viene travasato a circa 1600°C dal forno ad una siviera (*ladle*) per il trasferimento nella zona di colata. La siviera è un recipiente contenitore in lamiera d'acciaio saldata, rivestito internamente in refrattario per evitare il contatto diretto con il metallo fuso.

Lo stesso carico di acciaio liquido in siviera può essere prodotto partendo da rottame in acciaieria elettrica. Mancando la fase della riduzione del minerale e della conversione della ghisa, l'apporto



energetico da fornire è quello per la fusione del rottame. I forni hanno capienze che, partendo da esemplari da poche tonnellate, arrivano alle centinaia di tonnellate dell'acciaieria ad ossigeno; il processo è molto flessibile e non è condizionato dal gigantismo dell'impianto a ciclo integrale. Come alcuni elementi contenuti nelle materie prime possono inquinare la ghisa all'altoforno, così elementi contenuti nel rottame possono andare ad inquinare l'acciaio prodotto al forno elettrico: è il caso di elementi non desiderati come P, S, Cu, Pb, Zn, Sn che provengono da rivestimenti superficiali o da componenti massicci non separabili a basso costo dal rottame.

Indipendentemente dal processo produttivo, la gestione di una certa quantità di metallo allo stato liquido impone delle precauzioni perché, a parte i problemi di sicurezza nei confronti degli operatori, il metallo è fortemente reattivo formando ossidi con l'ossigeno dell'aria e tende naturalmente a raffreddarsi con grave rischio per lo svuotamento della siviera ed il corretto svolgimento dei successivi fenomeni di solidificazione. Per limitare la formazione di ossidi che, essendo di densità minore del metallo tendono a galleggiare su di esso, sono sali fusi più utilizzabili gas 0 0 meno inerti. eventualmente residui delle precedenti lavorazioni proteggere (scorie. slags) per le superfici metallo/ambiente. Analoghi problemi di protezione di un metallo fuso reattivo devono essere affrontati in saldatura, quando per unire due lembi metallici si provvederà a fondere e far solidificare localmente in un'unica struttura i lembi stessi e l'eventuale materiale d'apporto.

Il prodotto industriale fuso è tipicamente una lega a più componenti, in cui sono sicuramente presenti elementi non desiderati, tollerati nell'ambito di una quantità ben precisa, perché la loro eliminazione comporta dei costi aggiuntivi, accettabili solo se effettivamente necessari. Nel caso dell'acciaio, oltre ad elementi di lega, come il carbonio o il manganese ed il silicio, sono inevitabili, anche se in quantità dell'ordine di poche centinaia di parti per milione, elementi non desiderati come i già citati S, P, Cu, Zn, Pb, Sn, ed elementi gassosi, presenti in soluzione come atomi di O, N, H.



Figura II.1: Andamento della solubilità dell'azoto nel ferro in funzione della temperatura.

La solubilità di questi elementi varia con la temperatura (figura II.1) ed è in equilibrio con la pressione P del gas, secondo la reazione:

$$\{N_2\} = 2 [N]$$

in cui la parentesi quadra indica che l'elemento è in soluzione nel metallo e la graffe indica che la molecola di azoto è un gas. L'equilibrio della reazione è descritto dalla formula di Sievert:

$$[\mathbf{N}] = \mathbf{k} \ \sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{N}2}}$$

Durante la permanenza allo stato liquido ed all'atto della solidificazione, a causa della brusca diminuzione solubilità, si può avere sviluppo di gas che di gorgogliano in superficie o rimangono intrappolati nel metallo solido a costituire un difetto di continuità. Il processo di conversione della ghisa in acciaio comporta la somministrazione di ossigeno sul/nel metallo fuso per far avvenire la reazione di formazione dell'ossido di insolubile nel carbonio metallo. il Durante raffreddamento del metallo fuso e la la successiva solidificazione le reazioni di formazione di ossido di carbonio proseguono e le bolle difficilmente riescono ad uscire dal metallo: un acciaio contenente queste bolle è detto effervescente (rimmed steel) perché il fenomeno ricorda in qualche modo l'effervescenza di una bibita gassata. Per evitare l'effervescenza occorre calmare l'acciaio eliminando l'ossigeno residuo in soluzione con efficaci disossidanti, quali Al, Si e Mn; l'acciaio così prodotto è detto calmato (killed steel). Altri eventuali prima della solidificazione trattamenti il sono degasaggio e l'elaborazione sotto vuoto.

Quattro sono le tecniche industriali di solidificazione:

1. <u>solidificazione in getto</u> di quantità finite di metallo con forme e dimensioni quanto più possibile vicine a quelle del pezzo finale che si vuol produrre. Questa tecnica è tipica della fonderia ed è comune a molti materiali metallici industriali, come la ghisa e le leghe di Al e Cu.

2. <u>Solidificazione in lingotto</u> di quantità finite di metallo con forme tronco-piramidali standardizzate. I lingotti (*ingots*) verranno poi avviati alle lavorazioni per

deformazione plastica per realizzare sia semilavorati sia finiti.

3. <u>Solidificazione in colata continua</u> per la produzione diretta di semilavorati. Questa tecnica è tipica degli stabilimenti a ciclo integrale e delle acciaierie elettriche e riguarda la maggior parte dell'acciaio prodotto nei paesi



tecnologicamente più sviluppati. L'acciaio fuso viene versato in continuo in un cristallizzatore di rame che provvede alla formazione della pelle per asportazione rapida di calore e determina il profilo del solido. In continuo questo prodotto solidificato solo all'esterno viene estratto dal cristallizzatore e guidato in una via a rulli dove completa la solidificazione fino al cuore per mezzo di abbondanti getti d'acqua. Nella figura II.2 è rappresentato lo schema di una linea di colata continua.



Figura II.2: Schema di funzionamento del processo di colata continua.

4. <u>Solidificazione in polveri</u> per la successiva sinterizzazione (cap. XI).

colata del metallo costituisce La una complessa tecnologia, della massima importanza per il successo qualitativo della produzione. L'obiettivo fondamentale è l'ottenimento di un prodotto che, dopo solidificazione, omogeneo chimicamente e che presenti sia una determinata struttura sia micro- che macroscopica. Vedremo come nel materiale reale ha un ruolo fondamentale la presenza di difetti: la solidificazione è un'operazione in cui si introducono facilmente molti difetti sia nel volume che nella superficie.

LA SOLIDIFICAZIONE

I materiali metallici vengono usati per lo più allo stato solido. E' di notevole importanza conoscerne il comportamento quando sono ancora liquidi per comprendere e guidare, per quanto possibile, la trasformazione liquido - solido.

Nello schema elementare del metallo puro il passaggio di stato dal liquido al solido e viceversa avviene ad una precisa temperatura di solidificazione T_s (o di fusione, T_f); al di sopra di tale temperatura è stabile la fase liquida ed al di sotto, sempre in condizioni di equilibrio termodinamico, il solido. Riferendosi alla funzione di Gibbs (G = H-TS), alla temperatura $T_f = T_s$ risulta che:

$$G_L = G_S$$

cioè

$$\Delta G_{\rm LS} = G_{\rm S} - G_{\rm L} = 0.$$

Il passaggio dallo stato liquido a quello solido comporta la formazione di un insieme più ordinato di atomi, cui corrisponde una diminuzione di entropia,

$$\Delta S_{\rm LS} = S_{\rm S} - S_{\rm L} < 0$$

La condizione di variazione nulla di G comporta che per avere

$$\Delta G_{LS} = \Delta H_{LS} - T \Delta S_{LS} = 0$$

deve necessariamente essere

$\Delta H_{LS} < 0$

Per le convenzioni adottate in termodinamica, ad una variazione negativa di entalpia corrisponde un'erogazione di calore da parte del sistema, che è pari al cosiddetto calore latente di solidificazione L_s . Nel passaggio dallo stato liquido a quello solido gli atomi si allineano in reticoli ordinati, come indicato nella figura II.3, con aumento generalmente della densità (massa volumica).



Figura II.3: Passaggio dallo stato liquido a quello solido.

In condizioni reali sarà possibile avere situazioni di disequilibrio, con liquido sottoraffreddato al di sotto di T_s , per le quali

 $\Delta G_{LS} = G_S \text{-} G_L < 0$

Durante la solidificazione gli atomi devono raggrupparsi in insiemi ordinati e distinti dal liquido: questo avviene maggiore quanto più facilmente il tanto è sottoraffreddamento. Una volta che i nuclei si sono formati, l'accrescimento può procedere con facilità. Nella realtà industriale un aiuto al processo di nucleazione di particelle solide è offerto dalla presenza di particelle estranee e dalle rugosità superficiali dei contenitori. Le condizioni che favoriscono i processi di nucleazione tendono a formare un solido costituito da molti cristalli di piccole dimensioni, altrimenti i cristalli sono pochi e di grandi dimensioni. Con raffreddamenti molto lenti e in presenza di un solo nucleo di possono invece produrre solidificazione, si dei monocristalli.

La solidificazione di una lega binaria comporta (cap. IV) la formazione iniziale di un solido (i primi nuclei di solidificazione) a più alta concentrazione di elemento altofondente mentre la massa liquida si arricchisce

dell'elemento bassofondente. La composizione media della lega (solido + liquido) sarà istante per istante pari a quella nominale ed i processi di diffusione allo stato solido dovrebbero provvedere ad omogeneizzare anche a



microscopica ogni differenza locale scala nelle concentrazioni. La presenza di variazioni di composizione chimica è un difetto che prende il nome di segregazione. Se la solidificazione avviene in un il quale contenitore. attraverso si realizza prevalentemente la sottrazione di calore, le pareti saranno sede dei primi fenomeni di solidificazione con formazione di cristalli ricchi di elemento altofondente. Se il raffreddamento avviene, come spesso succede nelle situazioni industriali, per cessione prevalente di calore al contenitore e successivo raffreddamento naturale o forzato del contenitore stesso, le condizioni di sottoraffreddamento tendono a diminuire nel tempo, con formazione di un solido con una pelle costituita da cristalli fini, uno strato intermedio colonnare di cristalli orientati secondo la direzione di asportazione del calore (dendriti) ed un cuore a cristallizzazione equiassica grossolana, ricca di elementi bassofondenti (figura II. 4).



Figura II.4: Possibili cristallizzazioni al variare della velocità di raffreddamento.

Il passaggio da liquido a solido per i metalli avviene, di norma, con diminuzione di volume. Se il processo di

solidificazione avviene dall'esterno verso l'interno, la pelle già solidificata definisce un volume esuberante rispetto al liquido che deve ancora solidificare; la parte che non potrà essere riempita dall'ultimo liquido in solidificazione individua la/le cavità di ritiro (shrinkage), che costituiscono un difetto macroscopico della struttura finale. Nella figura II.5 è indicato come un volumetto di ferro fuso "a" si trasforma in un volumetto solido di dimensioni inferiori, rendendo disponibile uno spazio maggiore al ferro ancora allo stato liquido: ne consegue un abbassamento del pelo libero del liquido ed un profilo concavo della superficie superiore del lingotto. Se la superficie superiore del metallo solidifica precocemente, la cavità di ritiro può collocarsi nell'interno del lingotto, con grave danno alla qualità del prodotto finale.



Figura II.5: Formazione della cavità/cono di ritiro durante la solidificazione.

La parte che solidifica per ultima è quindi difettosa per la presenza non solo di cavità di ritiro che costituiscono discontinuità nel materiale, ma delle anche di grossolana, cristallizzazione ricca di elementi bassofondenti. Nell'interno di una massa metallica in corso di solidificazione sono inoltre presenti elementi inclusioni non come le estranei, metalliche (tipicamente negli acciai ossidi di Si e Al e ossidi e solfuri di Mn, Fe e Ca) e le soffiature, bolle di gas (ad esempio H₂, N₂ e CO) che provengono dal processo di elaborazione del metallo e che possono rimanere intrappolate nel materiale per diminuita solubilità nel solido rispetto al liquido a costituire un'ulteriore fonte di difetti (figura II.6).



Figura II.6: Posizionamenti delle cavità di ritiro.

Nella realtà industriale il colaggio dell'acciaio avviene per la quasi totalità con la tecnica della colata continua che consente di ottenere barre di sezione limitata e di forma appropriata per la diretta utilizzazione da parte dei treni di laminazione finitori, senza dover procedere alle operazioni preliminari di sbozzatura per laminazione, cui devono essere sottoposti i lingotti, particolarmente quelli di dimensioni maggiori. Con la tecnica della colata continua si ottengono direttamente all'atto della colata e solidificazione dell'acciaio semiprodotti a sezione quadra, semiquadra o piatta: billette, blumi e bramme.

Oltre ai già visti difetti di volume che si producono durante la solidificazione, si devono considerare anche i difetti superficiali che deteriorano non solo l'aspetto ma anche la funzionalità delle superfici. La superficie di un prodotto industriale non deve presentare cricche, che si formano sia a caldo che a freddo, nelle ultime fasi del raffreddamento, né bande di disomogeneità dovute a difetti nel processo di formazione della prima pelle solida, né affioramenti di inclusioni e di soffiature sia sotto che sopra la superficie. La superficie di un materiale metallico ha un ruolo fondamentale nel comportamento di un'intera struttura perché sede di possibili fenomeni di degrado molto sensibili alla presenza di disomogeneità, come la corrosione, l'usura o la formazione di cricche di fatica.

Quanto visto per la solidificazione di un metallo puro o di una lega interessa non solo i processi massivi di lingotti o di semilavorati prodotti in colata continua, ma anche, in scala più piccola, i processi di fonderia e di saldatura. Per quanto riguarda la fonderia bisogna tener conto di un altro parametro tecnologico di notevole importanza che è la **colabilità** del metallo, intesa come facilità di riempire una forma di disegno complesso. L'acciaio, ad esempio, è un materiale metallico che pone molti problemi in fonderia per l'elevata temperatura di fusione, la reattività con l'ambiente e la bassa colabilità, tanto da richiedere tecnici e fonderie altamente specializzate. Il prodotto siderurgico più utilizzato in fonderia è la ghisa, che non ha comunque, una volta solidificata, prestazioni meccaniche paragonabili a quelle dell'acciaio. Sono poi molto diffuse le fonderie di alluminio, di rame e di leghe di basso pregio quando non siano richieste prestazioni meccaniche elevate.

I PRODOTTI SIDERURGICI

I prodotti siderurgici in uscita dallo stabilimento, secondo lo stadio di fabbricazione, vanno dal grezzo, al semilavorato, al prodotto finito o a quello finale.



Grezzo - Il lingotto si ottiene colando

acciaio allo stato liquido in una matrice di forma genericamente a tronco di piramide o di cono ad asse verticale. La sezione orizzontale può essere quadrata, rettangolare (larghezza minore del doppio dello spessore), piatta (larghezza maggiore del doppio dello spessore), poligonale, tonda, ovale o profilata in funzione delle successive lavorazioni. Le dimensioni del lingotto variano da pochi chili di una colata sperimentale a più di dieci tonnellate.

Dal grezzo con operazioni di lavorazione per deformazione plastica di laminazione (o fucinatura), si

ottengono i semilavorati, che sono destinati a successive lavorazioni per ottenere un prodotto finito siderurgico.

Semilavorato - I semilavorati sono caratterizzati da sezioni rette di vario tipo, ma di dimensioni costanti. Le tolleranze sono in genere ampie e gli spigoli arrotondati.

I semilavorati possono essere fabbricati da lingotto, con successive lavorazioni per deformazione plastica a caldo, ovvero direttamente dal metallo liquido, per colata continua. Forme e dimensioni



dei semilavorati, indipendentemente dal tipo di acciaio utilizzato, sono riassumibili nella seguente classificazione:

<u>Blumi (*blooms*)</u>: semilavorati di sezione quadrata, con spigoli arrotondati e spessori da 120 mm e fino a 400 mm.

<u>Billette (*billets*)</u>: semilavorati di sezione quadrata, con spigoli arrotondati e spessori maggiori di 50 mm e fino a 120 mm.

- <u>Blumi rettangolari</u>: Sezione maggiore di 14400 mm^2 e rapporto lunghezza/ spessore compreso tra 1 e 2.

<u>Billette rettangolari</u>: Analoghi ai blumi rettangolari, ma con sezione compresa tra $2500 \text{ e } 14400 \text{ mm}^2$.

<u>Bramme (*slabs*)</u>: Il rapporto larghezza/ spessore è maggiore o uguale a 2 e lo spessore non inferiore a 50 mm. Se il rapporto è maggiore di 4 si parla di bramme appiattite.

<u>Bidoni</u>: semilavorati in barre piatte con spigoli arrotondati, ovvero smussate sui fianchi, aventi larghezza maggiore di 150 mm e spessore compreso tra 6 e 50 mm. **Prodotti finiti** - In campo siderurgico sono considerati finiti quei prodotti ottenuti per laminazione a caldo (*hot rolling*) o per fucinatura (*forging*), che hanno necessariamente bisogno di ulteriori lavorazioni, ma non di lavorazioni a caldo nell'ambito dello stabilimento. Sono caratterizzati da sezioni rette costanti, forme e dimensioni con tolleranze ben definite, superfici tecnicamente lisce. Un caso a parte sono i prodotti finali, che sono dei piatti laminati a caldo con rivestimento permanente.

<u>Prodotti finiti laminati</u>: In base a forme e dimensioni, si distinguono in: lunghi, vergella e piatti. In base alle modalità di fabbricazione in laminati a caldo e laminati a freddo. In base allo stato superficiale a seconda se abbiano avuto o no un trattamento o una copertura protettiva (cromatazione, fosfatazione, deposito di grasso, olio, catrame, carta, vernice...).

Lunghi laminati a caldo: sono forniti in barre dritte, curvate o piegate; mai in rotoli. In base alle sezioni rette possiamo avere, ad esempio, profilati (travi) ad I (IPE = trave ad I ad ali Parallele, rispondenti a norme Europee), H (HE = trave a H, europea), U, T, angolari a L, tondi, quadri, esagoni, piatti.., ottenuti tipicamente per laminazione.

Vergella: è un prodotto finito laminato ed avvolto a caldo in matasse a spire non ordinate. Le sezioni possono essere di vario tipo (tonda, ovale, quadrata...), di dimensione nominale non inferiore a 5 mm, superficie liscia.

Una categoria a parte tra i prodotti lunghi è quella caratterizzata dalla applicazione finale, come barre o matasse

per armature per cemento o il materiale generico d'armamento ferroviario (e analogo), come le rotaie.

<u>Prodotti piatti finiti</u> - Hanno sezione rettangolare con larghezze molto superiori allo spessore. In base alle condizioni di laminazione si distinguono in laminati a caldo e laminati a freddo.

Largo piatto per larghezza maggiore di 150 mm e spessore maggiore di 4 mm;

Lamiera (*sheet*), grossa per spessori superiori a 3 mm e sottile se inferiori; la larghezza varia tipicamente tra 2 e 4 metri e la lunghezza può arrivare fino a 40 metri.

Nastro (*thin sheet*), avvolto in rotoli (*coils*) a fine laminazione, largo o stretto se la larghezza supera o meno i 600 mm. Gli spessori sono compresi tipicamente tra 1,5 e 8 mm.

Laminati a freddo: Sono considerati tali i prodotti che abbiano avuto una riduzione a freddo di almeno il 25%. In analogia con i laminati a caldo, si distinguono in: lamiere grosse, sottili e nastri.

<u>Prodotti finiti fucinati</u>: Rientrano in questa categoria alcuni prodotti lunghi, specialmente tondi e quadri, ottenuti mediante fucinatura, con caratteristiche analoghe a quelle dei laminati. Tra i prodotti ottenuti per fucinatura con matrice aperta, che non rientrano tra i prodotti lunghi, ci sono dei prodotti specifici per l'industria ferroviaria, automobilistica, dell'energia, o caratteristici per forma, come dischi, ruote...

Prodotti finali - Appartengono a questa categoria alcuni prodotti piatti, eventualmente ondulati, sottoposti a rivestimento permanente; si producono lamiere e nastri rivestiti su una o due facce di stagno (come la banda stagnata, latta), zinco, cromo, piombo, alluminio o con rivestimenti organici o non organici (cromati, fosfati, smalti). Tra i prodotti finali occorre ricordare il lamierino per applicazioni elettromagnetiche.

Dividendo grossolanamente il mercato dei laminati tra prodotti lunghi e piatti, i secondi costituiscono circa il 60%, di cui meno di un terzo è rappresentato da prodotti finali.



Figura II.7: Dal semilavorato al prodotto finito.
III - LA STRUTTURA DEI METALLI

Proviamo a costruire schematicamente la struttura cristallina di un metallo puro partendo dai singoli atomi. Immaginiamo di avere due soli atomi: tra loro si sviluppa una forza attrattiva che li porta a raggiungere una ben precisa distanza di equilibrio al di sotto della quale si manifesta una forte azione repulsiva che impedisce un ulteriore avvicinamento. Se immaginiamo di inserire un terzo atomo, questo va a turbare l'equilibrio prima raggiunto, trovando una nuova posizione di equilibrio, in un piano, con i tre atomi al vertice di un triangolo equilatero. Se inseriamo un quarto atomo, la nuova configurazione di equilibrio si raggiunge posizionando il nuovo atomo nello spazio lasciato libero al di fuori del piano definito dai tre atomi, definendo un tetraedro. Gli ulteriori atomi si dispongono in posizioni ben precise dello spazio andando a costruire un edificio geometrico ordinato, il cristallo. Visualizzando gli atomi come sfere rigide è possibile individuare i reticoli cristallini che si ripetono nello spazio (Figura III.1).



Figura III.1: Costruzione teorica di un reticolo atomico.

I reticoli cristallini più frequenti per i metalli puri possono essere di massima compattezza come il cubico a facce centrate e l'esagonale compatto nei quali ogni atomo-sfera sta in contatto con 12 atomi vicini, o ad elevata compattezza come il cubico a corpo centrato.

Il reticolo cubico a facce centrate (CFC, *face centered cubic*, *f.c.c.*, figura III.2) è un reticolo di massimo impilaggio, tipico di alluminio, argento, nichel (*nickel*), oro, piombo (*lead*), rame, e ferro γ .

Il reticolo esagonale compatto (EC, *hexagonal close packed, h.c.p.* figura III.3) è un reticolo di massimo impilaggio, tipico di cadmio (*cadmium*), magnesio (*magnesium*), titanio α (α -titanium), zinco (*zinc*).



Figura III.2: Modellizzazione del reticolo cubico a facce centrate.

Nel reticolo cubico a corpo centrato (CCC, *body centered cubic*, *b.c.c.*, figura III.4) non c'è la massima densità di atomi-sfera ed ogni atomo è a contatto con 8 soli vicini. Cristallizzano in questo sistema cromo (*chromium*), ferro α e ferro δ , molibdeno (*molybdenum*), tungsteno (*tungsten*, *wolfram*).

Materiali Metallici



Figura III.3: Modellizzazione del reticolo esagonale.



Figura III.4: Modellizzazione del reticolo cubico a corpo centrato.

Dall'elenco sopra riportato si vede come uno stesso metallo, ad esempio il ferro, possa presentare diverse strutture cristalline (**polimorfismo**) al variare della temperatura. Il passaggio da una forma all'altra prende il nome di trasformazione allotropica: partendo dalle più basse temperature, il ferro α a 912 °C si trasforma in ferro γ stabile fino a 1394 °C che si trasforma poi in ferro δ , stabile fino alla temperatura di fusione. Un altro caso di polimorfismo è quello del carbonio, presente sotto forma di grafite o di diamante.

Un singolo cristallo di un metallo puro, a causa dell'allineamento degli atomi che lo compongono lungo

direzioni privilegiate, è intrinsecamente asimmetrico: alcune proprietà, come ad esempio il modulo di Young E, variano al variare della direzione lungo la quale sono misurate, con un comportamento



anisotropo nel monocristallo che diventa mediamente isotropo nel policristallo.

Nei materiali reali non si ha a che fare generalmente con monocristalli di metalli puri ma con policristalli altamente difettosi, e costituiti da leghe a più componenti.

I cristalli che costituiscono i materiali metallici da costruzione prendono il nome di grani (*grains*); hanno dimensioni che vanno da frazioni di μ m a qualche mm, ognuno orientato secondo le sue direzioni privilegiate, così da costituire una simmetria ed un'isotropia statistica. I grani vengono rappresentati come volumetti poliedrici limitati da superfici di confine dette bordi (o giunti) di grano (*grain boundaries*). I bordi di grano costituiscono delle zone fortemente distorte perché nello spazio di poche distanze atomiche devono rendere compatibili due cristalli orientati in modo diverso. Sono

delle zone a contenuto energetico più alto di quello dell'interno ben orientato dei grani e, quindi, di elevata reattività chimica. Le tecniche metallografiche riescono a mettere bene in evidenza i bordi di grano, leggibili ad occhio nudo o con una lente di ingrandimento se di dimensioni millimetriche o con microscopi ottici od elettronici se di dimensioni minori. La visualizzazione dei bordi di grano permette di misurare la

grandezza del grano (*grain size*), esprimibile mediante un "diametro" o con un numero convenzionale.

Un materiale metallico a più componenti può presentarsi come un'unica fase

omogenea o come miscuglio di più fasi. Definiamo come fase una parte di un sistema (gassoso, liquido o solido) fisicamente distinto, meccanicamente separabile, avente una struttura ed una composizione propria. Consta di due fasi distinte, pur se con stessa composizione chimica, un sistema composto da acqua e ghiaccio, mentre è un'unica fase la soluzione di zucchero in acqua o la lega Cu-Ni sia in presenza di solo liquido che di solo solido.

Una generica lega è definita dalla presenza di un elemento metallico caratterizzante, il solvente, e da uno o più elementi non necessariamente metallici, il/i soluti. La composizione chimica è definita normalmente come percentuale in peso o in massa, espressa in %; se si tratta di presenze molto basse, in parti per milione (p.p.m.), sempre riferite al peso. Qualora si voglia indicare la percentuale in numero di atomi si farà espresso riferimento al simbolo %at. Se gli elementi che costituiscono la lega sono perfettamente solubili avremo la presenza di un'unica fase omogenea. Più probabilmente il materiale reale sarà polifasico, costituito da fasi diverse per composizione chimica e struttura: ad esempio coesistenza di cristalli di Fe α e Fe γ o Fe α e composti interstiziali come Fe₃C con inclusioni non metalliche di SiO₂ o MnS.

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

Difetti puntuali.

Questi difetti esistono al livello di dimensioni atomiche e sono la conseguenza di (figura III.5):

 un sito del reticolo non occupato dall'atomo previsto (vacanza A); le lacune, che sono alla base del processo di diffusione, sono sempre presenti nel reticolo; la loro concentrazione all'equilibrio aumenta esponenzialmente

con la temperatura;
un atomo della matrice in posizione interstiziale (auto-interstiziale B), cioè là dove è previsto uno spazio vuoto; la



presenza di un atomo modifica localmente il reticolo e non può essere vista con il modello delle sfere rigide.

• Se sono presenti atomi diversi rispetto a quelli del metallo puro, possiamo pensare a nuovi difetti puntuali, rappresentabili con sferette di dimensione e "colore" diversi rispetto alla matrice:

un atomo estraneo in posizione sostituzionale (C);

un atomo estraneo in posizione interstiziale (D);



Figura III.5: Schema dei difetti puntuali: A vacanze; B interstiziale; C atomi estranei sostituzionali; D atomi estranei in posizioni interstiziali.

Difetti lineari.

Tali difetti si chiamano dislocazioni e sono all'origine di tutti i processi legati alla deformazione plastica. Tutti i tipi di dislocazione possono essere rapportati ad una combinazione di tipi (figura III.6): la dislocazione a spigolo (o lineare o a cuneo, *edge*) e la dislocazione a vite (o elicoidale, *screw*).

La dislocazione a spigolo corrisponde all'introduzione di un semi piano 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 **b** denominato vettore di Burgers. Nel caso della dislocazione a spigolo, **b** è perpendicolare alla linea della dislocazione. La dislocazione a vite 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.



Figura III.6: Rappresentazione tridimensionale della dislocazione a vite ed a spigolo.

Le dislocazioni sono già presenti in ogni cristallo reale all'atto della solidificazione e possono variare di numero ed estensione con trattamenti termici e meccanici. 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.

Difetti piani.

Superfici libere che separano il solido dal gas. Molto raramente sono lisce e presentano, su scala atomica, degli scalini. Ad esse è associabile un'energia di superficie che dipende dall'orientazione cristallografica.

Bordi grano: Costituiscono la transizione tra grani diversamente orientati. 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 ($>10^\circ$).



Figura III.7: Difettosità nella transizione fra due differenti grani (bordo grano).

Questi bordi possiedono un'energia di interfaccia e individuano una zona del metallo ad elevata energia G. Possono muoversi sotto effetto della libera il luogo privilegiato della temperatura, sono segregazione degli atomi estranei ed inoltre sono degli ostacoli alla propagazione delle dislocazioni.

Un altro difetto piano è rappresentato dalle **Interfacce fra due fasi:** come superfici di separazione tra due fasi differenti. Si distinguono due casi limite:

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

2. 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 un'interfaccia coerente conduce in generale all'esistenza di un campo di distorsione locale.

Difetti di volume

Le interfacce fra due fasi possono essere definite anche da difetti di volume costituti, nel materiale reale, da elementi estranei al metallo, come inclusioni non metalliche a base di ossidi, solfuri, micropori o soffiature. Questi difetti sono osservabili con microscopia ottica, elettronica o addirittura ad occhio nudo.

Difetti, tensioni e deformazioni

I vari tipi di difetti sinora visti permettono di spiegare molti dei comportamenti chimici, fisici, e meccanici in particolare, dei materiali metallici. Un cristallo ideale di metallo puro reagisce alle sollecitazioni di una forza esterna di trazione deformandosi approssimativamente secondo la legge di Hooke fino alla rottura per $\sigma_{teor} \cong$ difetti In di il E/10. presenza metallo reale policristallino si deforma invece in modo reversibile fino allo snervamento per poi deformarsi plasticamente in modo irreversibile fino alla rottura, che avviene ad un valore di σ molto inferiore a quello teorico.

La presenza delle dislocazioni permette di spiegare la differenza tra comportamento teorico e reale. Facendo riferimento per semplicità alle sole dislocazioni a spigolo, si può osservare che applicando una

sollecitazione tangenziale τ , come in figura III.8, sono sufficienti valori bassi (ma comunque superiori ad un valore critico tipico del materiale) per produrre lo scivolamento della dislocazione; la presenza di altri difetti, di qualunque natura (anche altre dislocazioni) sul cammino della dislocazione ne può ostacolare il movimento. L'affioramento della singola dislocazione sulla superficie del cristallo produce una deformazione microscopica ed irreversibile.



Figura III.8: Movimento di una dislocazione a spigolo.

La deformazione macroscopica sarà la somma del movimento di un elevato numero di dislocazioni. Le dislocazioni sono comunque presenti in gran numero nei cristalli reali e, durante la deformazione agiscono meccanismi di



moltiplicazione che mettono a disposizione quanto serve per produrre le deformazioni macroscopiche. I generatori di dislocazioni, studiati da Frank e Read sono basati sull'esistenza di ancoraggi che impediscono alla dislocazione di muoversi liberamente. La dislocazione a spigolo è convenzionalmente rappresentata con il simbolo \perp (figura III.9) che individua con il segmento verticale la posizione del semipiano in più e con quello orizzontale la posizione del piano su cui la dislocazione può scorrere.



Figura III.9: Rappresentazione convenzionale di una dislocazione a spigolo.

E' possibile visualizzare alcuni dei meccanismi di movimento e di interazione tra dislocazioni a spigolo. La dislocazione rappresentata in figura III.10 si muove liberamente dalla posizione iniziale "a" fino a "b" sotto l'azione di una tensione tangenziale τ . Il movimento può proseguire finché non si incontrano degli ostacoli rappresentati da un precipitato o da un bordo di grano. Il precipitato, se è di piccole dimensioni, può essere superabile, il bordo di grano no, anche perché la direzione lungo la quale può scorrere un'eventuale dislocazione nel cristallo adiacente è posta su un piano diverso da quello originario, lungo il quale la tensione τ ha un effetto inferiore. Materiali Metallici



Figura III.10: Interazione fra dislocazioni a spigolo ed ostacoli quali un precipitato oppure un bordo grano.

Le dislocazioni a spigolo interagiscono tra di loro con azioni attrattive o repulsive date dalla distorsione del reticolo cristallino (figura III.11). Due dislocazioni uguali tendono a respingersi, due dislocazioni opposte si



attraggono e, a seconda dei piani in cui sono poste, possono dar luogo a semplici operazioni di somma di piani in più, che vanno dalla ricombinazione in un piano perfetto (1), alla formazione di un filare di vacanze (2) o di un filare di atomi interstiziali (3).

La presenza di un generatore di dislocazioni, indicato nella figura III.12 con la lettera G, permette di creare sempre nuove dislocazioni che vanno ad interagire tra di loro e con gli altri difetti del cristallo. I difetti puntuali (nuvole di



Cottrell) hanno in genere modesta influenza sul movimento delle dislocazioni, mentre l'interazione tra dislocazioni può diventare un motivo di blocco quando numero e distribuzione rendono il reticolo cristallino fortemente distorto (foreste di dislocazioni).



Figura III.11: Differenti interazioni fra dislocazioni a spigolo.



Figura III.12: Interazione fra un generatore di dislocazioni (G) ed un bordo grano.

La teoria delle dislocazioni permette di interpretare il macroscopico di comportamento un materiale. provino Applicando ad un metallico carico un lentamente crescente, come nella prova di trazione, le dislocazioni non si muovono finché non si raggiunga un valore critico della sollecitazione, quello corrispondente a τ degli esempi precedenti, prossimo al carico unitario di snervamento. La mancanza di fenomeni irreversibili fino a questo punto fa sì che togliendo la sollecitazione esterna, la deformazione si annulla rigorosamente.

Il movimento delle dislocazioni ed il loro affioramento (irreversibile) ai bordi di grano sia interni che esterni spiega la deformazione plastica (permanente) macroscopicamente rilevabile del provino in corrispondenza dello

snervamento. Il movimento delle dislocazioni è reso più difficile dalla presenza di difetti puntuali (per la presenza di elementi diversi di soluto, nuvole di Cottrell) ma soprattutto lineari (altre dislocazioni) e piani (bordi dei grani): quanto più difficile è il movimento delle dislocazioni, tanto maggiore sarà il carico unitario di snervamento e la pendenza poi della curva nel tratto di incrudimento. Al

procedere della deformazione dopo lo snervamento (figura III.13), le dislocazioni si moltiplicano; il loro aumento di numero favorisce prima la deformazione ma la rende più difficile





poi quando se ne raggiungono elevate densità (foresta di dislocazioni).



Figura III.13: Sollecitazione a trazione e micromeccanismi di deformazione.

La teoria delle dislocazioni permette di individuare meccanismi di intervento sui materiali metallici per modificarne, almeno parzialmente, il comportamento. Il tratto lineare elastico non è modificabile, perché legato alla natura delle forze interatomiche del metallo stesso, se non con l'introduzione di elementi di lega e/o la formazione di fasi diversi.

Per aumentare, invece, il carico unitario di snervamento di un materiale metallico occorre ostacolare l'inizio del moto delle dislocazioni: si hanno a disposizione diversi **meccanismi di rafforzamento** (chiamati anche meccanismi di indurimento), schematicamente raggruppabili nei seguenti tipi:

rafforzamento per alligazione (*solution hardening*)
 con l'aggiunta di elementi sia interstiziali (ad esempio C
 o N in Fe) che sostituzionali (come Mn, Si, Cr in Fe): le
 leghe sono più resistenti dei metalli puri.

rafforzamento per incrudimento (work hardening). L'incrudimento, che si manifesta durante \mathbf{la} deformazione stessa, può esaltato da essere deformazioni macroscopiche imposte preliminarmente con lavorazioni meccaniche dall'esterno come laminazione, fucinatura, trafilatura, piegatura. **I**1 di rafforzamento per incrudimento meccanismo è dovuto all'aumento del numero di dislocazioni.

• rafforzamento per affinamento del grano. Quanto più piccole sono le dimensioni (D) del grano cristallino, tanto minore è il percorso che le dislocazioni possono compiere prima di bloccarsi contro le pareti che rappresentano tipicamente un ostacolo difficilmente superabile. La legge di Hall Petch lega σ_s con D secondo l'espressione:

$$\sigma_{\rm s} = a + b / \sqrt{D}$$

• Rafforzamento particellare: la presenza di fasi diverse, sia coerenti che incoerenti con la matrice, è un ostacolo efficace al movimento delle dislocazioni per ben definite dimensioni, forme e distribuzioni delle particelle. Le particelle possono essere endogene e formarsi per precipitazione (*precipitation hardening*) ad esempio di carburi, nitruri, fasi intermetalliche, o esogene ed essere disperse durante la fabbricazione del

materiale (*dispersion hardening*). Nel caso di materiali metallici non ferrosi con il termine di invecchiamento, artificiale o naturale, (*age hardening*) si intendono fenomeni di precipitazione di seconde fasi da situazioni di disequilibrio.

Con l'aumento del carico unitario di snervamento ricorrendo ad uno o più dei meccanismi sopra elencati, si ha a disposizione un più esteso tratto utile elastico reversibile nel quale far lavorare il materiale. Anche il carico unitario di



rottura può essere influenzato dai meccanismi di rafforzamento: nel caso più generale l'aumento del carico unitario di snervamento e l'avvicinamento al carico unitario di rottura produce un aumento della componente elastica a scapito di quella plastica con una diminuzione dell'allungamento a rottura $A_{\%}$ e dell'energia necessaria a rompere il provino.

La temperatura a cui si effettua la prova e la velocità di applicazione del carico sono due parametri di ulteriore differenziazione del comportamento di un materiale. Una più alta temperatura di prova ed una più lenta applicazione delle sollecitazioni permettono un più facile movimento delle dislocazioni rispetto ad una prova effettuata a più bassa temperatura e con un carico applicato impulsivamente. In questo secondo caso il materiale può comportarsi in modo fragile, fratturandosi senza preavviso, come già visto a proposito della temperatura di transizione.

Facendo riferimento alla temperatura omologa T_0 , definita per ogni singolo materiale come il rapporto tra

le temperature di funzionamento e di fusione espresse in Kelvin

$$T_{O} = T(K) / T_{f}(K)$$

già per valori di $T_0 > 0.2 - 0.3$ (100-300 °C per un acciaio) e anche in assenza di sollecitazioni, si iniziano a manifestare fenomeni di diminuzione di difetti puntuali e di riordino dei difetti lineari che, intorno a T_{O} = 0,5 (600 °C per un acciaio) arrivano alla ricristallizzazione ed alla diminuzione dei bordi di grano con la scomparsa progressiva dei grani piccoli e la crescita di quelli grossi. I meccanismi di rafforzamento per incrudimento e per affinamento del grano tendono quindi a scomparire. In base a quanto detto, uno stesso materiale che lavora ad alte temperature si deforma più facilmente (e la deformazione è tanto più facile quanto più lunga è la permanenza) rispetto allo stesso servizio fatto a bassa temperatura e con sollecitazione dinamica. Per $T_0 > 0.3$ la relazione tra σ ed ϵ diventa funzione anche di T e t. Quindi, a parità di sollecitazione e per una data temperatura, la deformazione aumenta nel tempo. Anche il meccanismo di rafforzamento per dispersione di particelle può venir meno per fenomeni di coalescenza dei precipitati. Pur senza arrivare alla rottura del pezzo, in molti casi la deformazione eccessiva non è tollerabile con il corretto funzionamento del manufatto, come ad esempio per corpi a contatto in moto relativo (ingranaggi, cuscinetti ...) o dove la geometria del sistema deve essere rispettata (fasci tubieri, scambiatori di calore ...); quindi le proprietà del

manufatto decadono nel tempo fino alla messa fuori servizio.

D'altro canto l'abbassamento delle caratteristiche resistenziali ad alta temperatura viene utilizzato per tutte le lavorazioni di formatura per deformazione plastica, per ottenere una modifica della forma con l'applicazione di sollecitazioni modeste.

FENOMENI DI TRASPORTO

La diffusione

La diffusione in un materiale è un processo spontaneo di trasporto di materia che si verifica quando siano presenti differenze di concentrazioni di un elemento. Il movimento di atomi per distanze superiori a quella interatomica tende ad annullare nel tempo le differenze iniziali.



Figura III.14: Evoluzione della concentrazione di oro (Au) nel rame (Cu) per differenti permanenze ad alta temperatura.

Se si pongono a contatto due pezzi di rame e di oro (figura III.14) e vengono portati ad elevata temperatura, ad esempio 900°C, si potrà osservare, dopo un certo tempo, la saldatura dei due pezzi. Se si osserva l'evoluzione della concentrazione dei due elementi, si potrà osservare che gli atomi di rame si sono spostati verso l'oro e viceversa. Concentrandoci sulla evoluzione della concentrazione dell'oro, si può osservare un'evoluzione sia lungo l'asse delle X che nel tempo. Tale evoluzione risulterà più rapida per temperature più elevate e più lenta per temperature più basse.

Elementi essenziali di questo meccanismo di trasporto della materia sono quindi:

- La temperatura
- Il tempo

• Le differenze di concentrazione degli elementi.

L'evoluzione descritta qualitativamente nella figura può essere definita matematicamente utilizzando le due leggi di Fick. Definendo con c(x) la concentrazione dell'elemento considerato lungo la direzione x, J_x la quantità di materia che passa attraverso un piano perpendicolare alla direzione x nell'unità di tempo, la prima legge di Fick definisce un legame tra la variazione di c(x) lungo l'asse x e la quantità di materia che passa:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{x}} = -\mathbf{D} \left(\partial \mathbf{c} / \partial \mathbf{x} \right)$$

Il coefficiente di proporzionalità D prende il nome di coefficiente di diffusione e si misura in m^2s^{-1} , può

variare con la concentrazione dell'elemento e certamente è funzione della struttura cristallina e della temperatura. Strutture più "compatte" (ad esempio CFC) saranno caratterizzate da valori più bassi di D rispetto a strutture meno compatte (ad esempio CCC). Inoltre, al crescere della temperatura, il valore di D aumenterà in modo differente a seconda della struttura considerata.

La seconda legge di Fick lega la variazione di c nel tempo con la derivata della variazione di c nello spazio:

$$\partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2)$$

La differenza di concentrazione si annulla sempre più lentamente man mano che la diffusione procede. La soluzione di queste equazioni, abbastanza semplice nel caso considerato nella figura, diviene sempre più difficile man mano che ci si avvicina ai casi di impiego reali.

Il movimento degli atomi avviene grazie alla vibrazione termica la cui ampiezza aumenta con la temperatura. Numerosi meccanismi di spostamento possono essere ipotizzati, ma, in effetti, i più frequenti sono:

• Meccanismo interstiziale, per gli atomi di "piccole" dimensioni (C, H, O, N, B).

• Meccanismo per vacanze, per gli altri.

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 aumentarne la velocità, di cortocircuiti diffusione i (attraverso come dislocazioni e, soprattutto, bordi di grano). 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 di una diffusione in superficie molto 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: in un sistema omogeneo (metallo puro o lega) si definisce un coefficiente di autodiffusione D_{AA} dell'elemento A in A; in un sistema eterogeneo si definisce un coefficiente di diffusione D_{AB} che tiene conto della mobilità di A in un metallo (o lega a base di) B.

Elemento	Ferro liquido (1600 °C)	Ferrite δ (1400 °C)	Austenite γ (1380 °C)
С	7,4 10 ⁻⁹	5,1 10 ⁻⁹	7,3 10 ⁻¹⁰
Ν	4,6 10 ⁻⁹	2,0 10-9	10-10
Р	1,5 10 ⁻⁹	10^{-10}	10 ⁻¹¹
S	3,0 10 ⁻⁹	1,8 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹
Mn	3,8 10 ⁻⁹	1,8 10 ⁻¹¹	10^{-12}

Tabella III.1: Coefficienti di diffusione D (m^2s^{-1}) di vari elementi nel ferro.

La trasmissione di calore

Nella produzione di manufatti metallici si deve ricorrere molto spesso ad un trattamento termico per ottimizzare le prestazioni del materiale metallico sia durante la lavorazione che in servizio. I trattamenti termici consistono in riscaldamenti, mantenimenti a temperatura e raffreddamenti secondo modalità che verranno esaminate in seguito; ogni trattamento comporta un gradiente di temperatura per la trasmissione del calore dal forno (o verso il bagno di tempra) al manufatto ed all'interno del manufatto stesso.

Il calore specifico C_s (o capacità termica per unità di massa) di un materiale rappresenta l'energia scambiata da una massa unitaria per la variazione unitaria di temperatura; si misura in kJ/kg K. Il calore specifico dei solidi è tipicamente una funzione della temperatura, aumentando con essa, caratterizzata da variazioni brusche connesse alle trasformazioni che il materiale stesso subisce.

Materiale	C _s a 25°C (kJ/kg K)	λ a 25 °C (W/m K)
Al	0,98	238
Cu	0,38	397
Fe α	0,50	80
Legno	2,5	0,15
Cemento	1,1	0,07

Tabella III.2: Valori di calore specifico C_s e di conducibilità termica λ a 25°C.

La conducibilità termica λ , misurabile in W/m K, è il flusso termico per unità di superficie in un materiale sottoposto ad un gradiente unitario di temperatura. La conducibilità di un metallo tipicamente diminuisce all'aumentare della temperatura.

IV - DIAGRAMMI DI STATO

informazioni sulla Le natura, composizione e quantità delle diverse fasi presenti in un metallo o in una lega equilibrio condizioni di in termodinamico si ricavano dai Focalizzando diagrammi di stato. l'interesse alle leghe metalliche a due componenti (binarie) ed alle applicazioni industriali, adotteremo una rappresentazione grafica che riporta in ascisse la composizione percentuale in peso della lega ed in ordinate la temperatura (°C). Il diagramma più generale rappresenta le composizioni comprese tra 100% dell'elemento A e 100% dell'elemento B tra le temperature di esistenza del liquido e quelle di interesse pratico; la pressione, che ha poca influenza nei sistemi che prenderemo in considerazione, viene considerata costante. Il caso più semplice da descrivere riguarda una lega binaria con completa miscibilità allo stato liquido solido, come la lega Ni-Cu. Con ed allo stato riferimento alla figura IV.1, è possibile descrivere il comportamento degli elementi puri A e B che sono solidi fino alle temperature T_{fA} e T_{fB} in corrispondenza delle quali subiscono la trasformazione solido-liquido. Per individuare le trasformazioni di una lega di composizione nominale X_{nom} , costituita da una percentuale nota di A (X_{nom}) e di B (100 - X_{nom}), partiamo dalla temperatura T₁ per la quale si ha un'unica fase allo stato liquido di composizione omogenea X_{nom}.



Figura IV.1: Diagramma di fase di una lega A B in cui i due elementi sono perfettamente miscibili sia allo stato liquido che a quello solido.

Raffreddando lentamente fino alla temperatura T₂ non si produce alcun cambiamento di fase. In corrispondenza di T₂ si incontra la curva detta di liquidus che individua l'inizio della trasformazione liquido⇒solido con la formazione di primi cristalli di solido a composizione X_{2A} . Questa composizione è determinata dalla curva cosiddetta di solidus che, per l'ordinata T₂ definisce un'ascissa X_{2A} . Il campo compreso tra le due curve di liquidus e di solidus descrive la transizione, in condizioni di equilibrio, tra la presenza di un'unica fase liquida che per la lega X_{nom} è situata al di sopra di T_2 e quella di un'unica fase solida al di sotto di T₄. Per una generica temperatura T_3 la lega di composizione X_{nom} vede la coesistenza di una fase liquida a composizione X_{3B} più ricca dell'elemento B (bassofondente) e di una fase solida a composizione X_{3A} , più ricca dell'elemento invariata (altofondente), pur rimanendo A \mathbf{la} composizione globale del sistema, pari a quella nominale. E' possibile ricavare graficamente la quantità percentuale delle due fasi presenti (W_{3sol} di composizione X_{3A} e W_{3liq} di composizione X_{3B}) mediante la cosiddetta regola della leva, per la quale:

$$W_{3sol} / W_{3liq} = (X_{3B} - X_{nom}) / (X_{nom} - X_{3A})$$

Per le temperature al di sotto di T_4 il processo di solidificazione si completa e abbiamo nuovamente un'unica fase omogenea, questa volta allo stato solido, con miscibilità completa di A in B e viceversa. La solidificazione avviene quindi non più ad una ben precisa temperatura, come per gli elementi puri, ma raffreddando in un intervallo di temperature, all'interno del quale c'è un continuo sproporzionamento compositivo tra le due fasi pur nella costanza della composizione globale.

Le soluzioni solide di una lega binaria sono classificabili in soluzioni solide sostituzionali (ordinate o disordinate) ed interstiziali, secondo la posizione degli atomi del soluto.

Un caso più complesso riguarda la presenza di non completa miscibilità allo stato solido, come nella lega Ag-Cu. Si manifestano allora due fasi α e β caratterizzate da una maggior ricchezza dell'elemento A e B rispettivamente. Nell'esempio riportato nella figura IV.2, si nota che il campo di stabilità del liquido si è ampliato fino a temperature inferiori a quella di solidificazione dell'elemento bassofondente, in

particolare si scende fino alla temperatura T_e che individua la composizione X_e detti rispettivamente temperatura e composizione eutettica (*eutectic*).



Figura IV.2: Diagramma di fase di una lega A B in cui i due elementi sono perfettamente miscibili allo stato liquido e parzialmente immiscibili allo stato solido, con formazione di eutettico.

Nel caso riportato a sinistra (linee verdi) si può seguire il processo di solidificazione di una lega a composizione X'_{nom} ricca nell'elemento A. Dalla temperatura T_1 alla quale è presente un'unica fase omogenea allo



stato liquido, si scende alla temperatura T_2 di intersezione con la curva di liquidus e formazione di cristalli solidi di composizione X₂. Alla temperatura T₃ di intersezione con la curva di solidus si completa la solidificazione con l'ultima parte di liquido di composizione X₃. Al di sotto di questa temperatura è presente solo solido omogeneo, classificabile, come visto in precedenza, come soluzione solida sostituzionale o interstiziale.

Nel caso riportato a destra (linee viola) si può seguire il processo di solidificazione di una lega a composizione X''_{nom} ricca nell'elemento B. Dalla temperatura T_1 alla quale è presente un'unica fase omogenea allo stato liquido, si scende alla temperatura T₂ di intersezione con la curva di liquidus e formazione di cristalli solidi di composizione X₂. Questa volta la solidificazione si conclude alla temperatura Te con l'ultima parte di liquido di composizione Xe. Al di sotto di tale temperatura è presente solo solido ma, a differenza del precedente, coesistono due fasi distinte, caso denominate α e β . La fase α , stabile nel campo di temperature e composizioni individuate dalla curva di solidus e dalla curva 1-2, è caratterizzata dalla elevata solubilità di B in α . La curva 1-2 rappresenta il limite di solubilità di B in α . La fase β ha invece un campo di esistenza più ristretto, con solubilità di A

in β che diminuisce fino a scomparire al diminuire delle temperature, individuando una fase β costituita dal solo elemento B puro.



Alla temperatura T_3 è presente un insieme di fasi α e β , la cui composizione è individuata dalle curve di solubilità limite $X_{3\alpha}$ e $X_{3\beta}$ e in percentuali date dalla regola della leva. Quindi il campo compreso tra le curve 2-1-3-4 segue le stesse regole e le stesse modalità di lettura dei campi compresi tra le curve di liquidus e solidus, con la differenza che tutte le fasi coinvolte sono allo stato solido (nell'esempio in figura $\alpha \in \beta$).

Solo la lega di composizione eutettica X_e non presenta un intervallo di temperature di coesistenza di fasi solide e liquide ma una ben precisa temperatura di solidificazione T_e , quasi fosse un metallo puro, mentre è costituita da un insieme delle due fasi α e β .



Figura IV.3: Diagramma di fase di una lega A B con formazione di eutettico. Possibili fasi e costituenti strutturali.

A quanto descritto finora corrispondono varie forme delle fasi presenti distribuite in modo diverso secondo la temperatura e la composizione chimica. Partendo dalla lega allo stato liquido possiamo considerare quattro differenti casi di distribuzione delle fasi (figura IV.3).

• Per la lega avente a temperatura ambiente un tenore di B inferiore al limite di solubilità in α , nell'intervallo di temperatura compreso tra le curve di liquidus e di solidus sono presenti grani di solido α dispersi nel fuso. A temperatura ambiente tutta la lega è allo stato solido come insieme di grani di fase α .

• Per una lega avente composizione eutettica, a temperatura ambiente si possono avere due differenti morfologie secondo le modalità di raffreddamento, ottenendo un eutettico globulare o lamellare, costituiti entrambi da una matrice β con una fase dispersa α , rispettivamente globulare o lamellare.

• Per una lega avente un tenore di B compreso tra la massima solubilità in α a temperatura ambiente e a temperatura eutettica, si presenta una terza morfologia perché raffreddando al di sotto della curva limite di solubilità di B in α , si formano alcuni grani di fase β .

• Per una lega avente un tenore di B compreso tra la massima solubilità in α a temperatura eutettica ed il tenore eutettico, sono presenti a temperatura ambiente alcuni grani di fase α immersi in una matrice eutettica.

L'eutettico è quindi costituito da due fasi così intimamente miscelate da formare un **costituente strutturale** con nome e caratteristiche proprie, diverse dalle fasi componenti. Per tenori di B superiori alla

concentrazione l'evoluzione eutettica. della microstruttura risulta speculare a quella già descritta con la sola differenza della fase primaria β a posto di α . Questo quadro, apparentemente semplice, nella realtà metallurgica è complicato dall'influenza delle modalità di raffreddamento per la possibile formazione di fasi metastabili (metastable phases) non rappresentate nei diagrammi di stato. L'eutettico che si forma al raffreddamento di una fase già allo stato solido prende il eutettoide (eutectoid); nelle leghe Fe-C di nome l'eutettico al 4,3% di C prende il nome di ledeburite (ledeburite) e l'eutettoide a 0,77% di C quello di perlite (pearlite).



Figura IV.4: Diagramma di fase semplificato Cu Sn.

Come esempio di un diagramma reale è riportato il diagramma binario semplificato Cu Sn (figura IV.4). Questi due metalli danno vita ad una lega che prende il nome di bronzo; in realtà i bronzi di interesse industriale sono leghe che contengono altri elementi oltre a quelli caratteristici.

Di particolare interesse per i materiali metallici sono alcuni composti che si possono formare nell'ambito di una lega binaria, ai quali si possono associare formule compositive di riferimento. Si possono distinguere i **composti interstiziali** quando atomi di un non metallo si sistemano nel reticolo del metallo modificandone le dimensioni, come Fe_3C e Fe_4N , e **composti intermetallici**, quando due metalli si ordinano con un reticolo ben preciso, diverso da quello dei metalli costituenti.

Metallografia (*metallography*)

Le fasi sopra descritte sono facilmente evidenziabili con l'aiuto di un microscopio ottico e di opportune tecniche metallografiche. Sezionando un manufatto metallico si ottiene una superficie che interseca tutte le strutture che incontra. Lucidando a specchio (polishing) la superficie illuminandola uniformemente, è già possibile ed individuare eventuali fasi non metalliche (ossidi, carburi ...) che contrastano per un diverso potere riflettente omogenea. Operando matrice metallica sulla un successivo attacco chimico (etching) si possono mettere in evidenza ulteriori particolari in base alla differente (figura IV.5). reattività chimica Le seconde fasi già prima indicate ed i bordi di grano reagiscono in modo diverso rispetto alla matrice permettendo una facile identificazione sia bassi а

ingrandimenti (esame macrografico) sia a più elevati ingrandimenti (esame micrografico).

Il microscopio metallografico permette di osservare in luce riflessa le superfici precedentemente preparate ad ingrandimenti che possono arrivare fino a circa 1000x.

Per ingrandimenti maggiori si deve ricorrere al microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, SEM), che fornisce un'immagine della superficie esaminata con una risoluzione ed una profondità di



campo molto superiori a quelle del microscopio ottico e può essere corredato di un sistema di microanalisi chimica in grado di fornire la composizione chimica del particolare che si osserva.



Superficie lucidata



Superficie lucidata ed attaccata

Figura IV.5: Osservazione al microscopio di una superficie solo lucidata e di una lucidata ed attaccata chimicamente.

Le superfici osservate hanno aspetti caratteristici connessi alle strutture presenti ed al tipo di attacco chimico (tabella IV.1). Le immagini ottenute costituiscono le **micrografie** (figure IV.6-10) e possono essere analizzate sistematicamente mediante l'ausilio di computer e degli strumenti matematici legati alla

stereologia. La metallografia quantitativa permette di ottenere dati non solo qualitativi su parametri quali: dimensioni medie dei grani, frazioni volumetriche e spaziature di seconde fasi, contenuto di inclusioni.

Lega	Composizione e modalità di attacco	Strutture evidenziate
Al e leghe di Al	0,5 ml HF 40% , 100 ml H ₂ O	Bordi grano e linee di scorrimento
Al e leghe di Al	$2 \mbox{ ml HF } 40\%$, $3 \mbox{ ml HCl}$, $5 \mbox{ ml HNO}_3 190 \mbox{ ml H}_2O$	Bordi grano e linee di scorrimento
Cu e leghe di Cu	30 g cloruro ferrico, 90 ml HCl concentrato, 360 ml H ₂ O, alcuni secondi	Adatto per ottoni $\alpha + \beta$
Acciai al C, acciai basso legati, ghise	1-5 HNO ₃ concentrato, 100 ml alcool etilico (Nital 1-5)	Ferrite, austenite, martensite, ma non i carburi
Acciai	5 ml HCl, 1 g acido picrico, 100 ml alcool etilico (Vilella)	Rivela i grani austenitici primari
Acciai al C, acciai basso legati, ghise	2 g acido picrico, 25g NaOH, 100 ml H ₂ O, all'ebollizione per 5-10 min.	Attacca i carburi
Acciai inossidabili	10g acido ossalico, 100 ml H ₂ O; attacco elettrolitico	Attacca prima i carburi e poi i bordi di grano
Acciai inossidabili, superleghe	60 ml HCl, 20 ml HNO ₃	Rivela le strutture generali

Tabella IV.1: Alcuni possibili attacchi metallografici con le fasi o i costituenti strutturali messi in evidenza.
In ogni micrografia deve essere riportata la scala di ingrandimento o il segmento (*marker*) con l'indicazione della lunghezza, così da poter misurare le grandezze che possono interessare, come ad esempio le dimensioni dei grani o la spaziatura tra le fasi presenti.



Figura IV.6: Acciaio con 0,10% C: struttura ferritico-perlitica



Figura IV.7: Acciaio con 0,40% C: struttura ferritico-perlitica

M. Cavallini, V. Di Cocco, F. Iacoviello



Figura IV.8: Acciaio con 0,40% C: struttura martensitica



Figura IV.9: Ghisa con grafite lamellare e perlite



Figura IV.10: Ghisa sferoidale

Le micrografie riportate nelle figure IV.6 e IV.7 sono caratterizzate dalla presenza di lamelle del carburo di ferro "cementite" Fe₃C che vengono intersecate sotto diverse angolazioni dal piano di taglio (che poi diventa piano di lucidatura e di osservazione) del campione. Nel disegno si evidenzia come uno stesso pacchetto di lamelle di cementite possa dar luogo a profili metallografici decisamente diversi secondo i piani di taglio (e di osservazione) A e B adottati nell'esempio in figura IV.11.



Figura IV.11: Differenti profili metallografici (linee blu e rosse spesse) ottenuti dal sezionamento del medesimo pacchetto di lamelle di cementite secondo due differenti piani di taglio A e B (linee sottili).

Nella figura IV.12 sono infine riportati gli schemi di funzionamento del microscopio metallografico ottico e

dei microscopi elettronici a scansione (SEM: scanning trasmissione *microscope*) e electron a (TEM: transmission electron microscope). Nel microscopio ottico il campione è illuminato dalla sorgente luminosa riflette la luce attraverso l'obiettivo a formare e l'immagine osservata attraverso l'oculare. I microscopi elettronici sono strumenti più complessi perché hanno bisogno di una sorgente di elettroni, di un sistema da vuoto che permetta al fascio di elettroni di illuminare il campione e di un insieme di apparecchiature in grado di rilevare gli elettroni e le radiazioni da loro emesse a seguito dell'interazione con il campione. Nel SEM il fascio di elettroni e di raggi X permette di visualizzare l'aspetto e la composizione chimica della superficie; nel TEM il fascio di elettroni attraversa il materiale finemente assottigliato e permette di "vedere" in trasparenza il campione opportunamente trattato.

Materiali Metallici



Figura IV.12: Principio di funzionamento dei microscopi ottici ed elettronici (SEM e TEM).

V - DIAGRAMMA FERRO-CARBONIO

Strutture cristalline e punti di trasformazione del ferro puro.

La più importante proprietà del ferro dal punto di vista microstrutturale è il suo polimorfismo cristallino, ovvero la capacità di formare differenti reticoli cristallini stabili in differenti intervalli di temperatura.

Il ferro presenta due trasformazioni di fase allo stato solido (figura V.1), le temperature corrispondenti vengono indicate con A_3 (A_{e3} nelle condizioni di equilibrio) ed A_4 (A_{e4}).

 $A_3 (912^{\circ}C)$ Fe $\alpha \Leftrightarrow$ Fe γ $A_4 (1394^{\circ}C)$ Fe $\gamma \Leftrightarrow$ Fe δ

la velocità di riscaldamento (|dT/dt|), o di Se raffreddamento sono abbastanza elevate, i punti di trasformazione si spostano. Nel caso in cui si sta riscaldando, la temperatura di trasformazione A_c (c sta per chauffage) sarà più elevata della temperatura di equilibrio, mentre, nel caso in cui si stia raffreddando, la di trasformazione A_r (r temperatura sta per refroidissement) tenderà ad essere inferiore. La differenza fra le temperature A_c e A_r aumenta con la velocità di variazione della temperatura. Tale differenza è molto evidente per il punto A_3 ed è dovuta essenzialmente ad un abbassamento di Ar₃ (che diventa 898°C per una velocità di raffreddamento di 120°C/s, e 892°C per una velocità di raffreddamento di 720°C/s).

76

Materiali Metallici



Figura V.1: Trasformazioni allotropiche del ferro puro.

Il ferro puro ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M : 55,847

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

 $\label{eq:alpha} \begin{array}{l} \alpha: \mbox{coefficiente di dilatazione lineare:} \\ \mbox{Fe} \ \alpha \ (\mbox{fra } 100 \ e \ 600^{\circ}\mbox{C}) \ da \ 12,6 \ a \ 16 \ 10^{-6} \ K^{-1} \\ \mbox{Fe} \ \gamma \ (\mbox{fra } 912 \ e \ 1100^{\circ}\mbox{C}) \ 23,4 \ 10^{-6} \ K^{-1} \\ \mbox{Temperatura di fusione } T_f: \ 1538^{\circ}\mbox{C} \\ \mbox{Le caratteristiche meccaniche, a parte il modulo di Young, dipendono dalla purezza del metallo e dalla \\ \mbox{grandezza del grano:} \\ R_m = \ 180\mbox{-}290 \ MPa \\ R_e = \ 100\mbox{-}170 \ MPa \end{array}$

HB = 45-55

E = 210 GPa



Figura V.2: Evoluzione del modulo di Young e del coefficiente di dilatazione termica lineare in funzione della temperatura.

Nella figura V.2 sono riportati per il ferro puro gli andamenti dei valori del modulo di Young E (GPa) e del coefficiente di dilatazione lineare α (10⁻⁶ K⁻¹) al variare della temperatura. In corrispondenza delle trasformazioni $\alpha - \gamma$ si ha una variazione brusca di comportamento.

Leghe ferrose: elementi α -ageni e γ -ageni.

Il ferro forma delle leghe con un gran numero di elementi che modificano la posizione dei punti A_3 ed A_4 . Lo spostamento è particolarmente importante, ed i vari elementi di lega possono essere classificati in base alla loro influenza sulla posizione di questi punti.

Sono definiti alfageni tutti gli elementi che stabilizzano la fase CCC, come Si, Cr, Mo, V, W, Ti, Nb ... Essi aumentano la temperatura del punto A_3 ed abbassano quella del punto A_4 .

Sono definiti gammageni tutti gli elementi che stabilizzano la fase CFC, come Ni, Mn, C, N ... Essi abbassano la temperatura del punto A_3 ed aumentano quella del punto A_4 .



Figura V.3: Influenza degli elementi alfageni e gammageni sulle temperature di trasformazione delle leghe di ferro.

La figura V.3 mostra schematicamente questi due comportamenti.

Si deve notare che:

• Le soluzioni solide nel Fe γ sono denominate **austeniti**. Sono designate con γ ; il loro reticolo è CFC.

• Le soluzioni solide nel Fe α o Fe δ sono denominate **ferriti**. Esse sono designate con α oppure δ ; il loro reticolo è CCC.

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. I valori di temperature e concentrazioni riportati in letteratura differiscono in modo non importante secondo l'autore considerato.

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

• Ferrite α : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro α (solubilità massima dello 0,02% in massa).

• Ferrite δ : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro δ (solubilità massima dello 0,1% in massa).

• Austenite γ : Soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro γ (solubilità massima dello 2,11% in massa).

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

• Cementite o carburo di ferro Fe_3C : La sua composizione corrisponde ad un tenore in C del 6,67% in massa. La cementite è un carburo metastabile, che tende a decomporsi in ferrite (oppure austenite) e grafite, secondo la:

$$Fe_3C \Rightarrow 3 Fe + C$$

Questa trasformazione non si manifesta che a temperature sufficientemente elevate e per lunghe permanenze. Da un punto di vista ingegneristico è più utile fare riferimento al carbonio sotto forma di cementite che di grafite, perché questa



è la forma più comune negli acciai. Al diagramma di stato Fe-C si preferisce quindi il diagramma metastabile Fe-Fe₃C, che differisce dal primo per piccole variazioni di alcuni campi di esistenza delle fasi presenti; nella figura V.4 sono riportati il diagramma stabile in tratteggio ed il diagramma metastabile in linea continua. Temperature e concentrazioni sono riferite al diagramma metastabile.

Il diagramma stabile e metastabile sono caratterizzati da:

• Una **trasformazione eutettica**:

diagramma metastabile:

 $\begin{array}{l} \text{liq} (4,3\%\text{C}) \Leftrightarrow \gamma \ (2,11\%\text{C}) + \text{Fe}_3\text{C} \qquad (1148^\circ\text{C}) \\ \text{Il costituente strutturale ottenuto prende il nome di } \\ \textbf{ledeburite} \end{array}$

diagramma stabile:

 $liq (4,25\%C) \Leftrightarrow \gamma (2,03\%C) + C \qquad (1153°C)$

• Una **trasformazione eutettoidica**:

diagramma metastabile:

 $\gamma (0,77\% C) \Leftrightarrow \alpha (0,02\% C) + Fe_3C$ (727°C)

Il costituente strutturale ottenuto prende il nome di **perlite**

diagramma stabile:

 $\gamma (0,69\% \text{C}) \Leftrightarrow \alpha (0,02\% \text{C}) + \text{C}$ (738°C)



Figura V.4: Diagramma metastabile $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ (linee continue) e diagramma stabile Fe-C (linee tratteggiate).

• Una trasformazione peritettica :

comune ai due diagrammi:

liq $(0,51\%C) + \delta (0,1\%C) \Leftrightarrow \gamma (0,16\%C) (1487°C)$ I principali punti di trasformazione nelle condizioni di equilibrio vengono denominati convenzionalmente come segue: A_1, A_{e1} : temperatura di equilibrio che definisce il limite inferiore di esistenza dell'austenite: temperatura della trasformazione eutettoidica.



A₃, A_{e3}: temperatura di equilibrio che definisce il limite superiore di esistenza della ferrite α .

 A_m , A_{em} : temperatura di equilibrio che definisce il limite di solubilità del carbonio in γ .

 A_4 , A_{e4} : temperatura di equilibrio che definisce il limite inferiore di esistenza della ferrite δ . Questo punto ha importanza solo in alcuni casi particolari (ad esempio, la saldatura).

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 A_c è una buona approssimazione di A_e , mentre A_r dipende molto più fortemente dalla velocità di raffreddamento e si può scostare anche notevolmente da A_e (da alcune decine fino a centinaia gradi).

Per ciò che riguarda gli obiettivi di questo testo, sia nel caso del diagramma stabile che del diagramma metastabile, sarà sufficiente far riferimento alla forma semplificata del diagramma Fe-Fe₃C (figura V.5), nel quale la trasformazione peritettica viene omessa e la solubilità del C nella ferrite Fe α risulta nulla. Queste approssimazioni risultano lecite per la quasi totalità delle discussioni effettuate nel seguito.



Figura V.5: Forma semplificata del diagramma Fe-Fe₃C.

La presenza dell'eutettico individua convenzionalmente due diverse classi di materiali ferrosi: gli **acciai** e le **ghise**. I primi hanno un tenore di carbonio inferiore alla massima solubilità nell'austenite, le seconde formano, durante la solidificazione, una fase grafitica o cementitica. Nel caso di leghe binarie il confine convenzionale tra i due materiali è individuato dal tenore di 2,11%C.

Gli acciai possono essere suddivisi in ipoeutettoidici, eutettoidici o ipereutettoidici, in base al tenore di carbonio, nel caso in cui esso sia rispettivamente inferiore, uguale o superiore al tenore dell'eutettoide (che nel caso di leghe binarie Fe-C e pari a 0,77%C).

Per quanto riguarda le ghise possono essere distinte in ipoeutettiche, eutettiche o ipereutettiche, in base al tenore del carbonio rispettivamente inferiore, uguale o superiore all'eutettico (che nel caso di leghe binarie Fe-C e pari a 4,3%C).

Inoltre le ghise possono essere distinte in base alla forma del carbonio, cementitico nel caso delle ghise bianche e anche solo parzialmente grafitico nelle ghise grigie. I nomi storicamente sono dovuti all'aspetto chiaro o scuro della superficie di frattura.

Solidificazione delle leghe binarie Fe-C – sistema metastabile

Ghise bianche ipereutettiche (%C > 4,3): La solidificazione di una ghisa ipereutettica bianca deve analizzata considerando il diagramma essere metastabile. In queste ghise il costituente ricco in carbonio che viene a formarsi durante il raffreddamento è la cementite che comincerà a precipitare nella massa fusa in corrispondenza dell'intersezione della verticale rappresentante la composizione della lega con la curva di liquidus. Diminuendo ulteriormente la temperatura, si avrà una diminuzione della frazione di liquido, un frazione della di cementite. aumento con una diminuzione del contenuto in C del liquido. Alla precipitazione eutettica si ha temperatura la contemporanea di austenite γ (2,11 %C) e di Fe₃C che formano il costituente strutturale denominato ledeburite. Al termine della solidificazione si otterrà cementite primaria e ledeburite.

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

85

cementite è una fase dura (HV = 800-1000) e molto fragile che non può essere deformata a temperatura ambiente.

<u>Ghise bianche eutettiche (%C = 4,3)</u>: La solidificazione di una ghisa eutettica bianca avviene a temperatura costante (1148°C), con la formazione contemporanea di austenite e cementite a formare la ledeburite.

<u>Ghise bianche ipoeutettiche (2,11 < %C < 4,3):</u> Raffreddando un liquido avente una composizione compresa fra 2,11 e 4,3%, in corrispondenza dell'intersezione fra la verticale di raffreddamento e la curva di liquidus, si ha la formazione dei primi nuclei di austenite. Diminuendo la temperatura, la frazione di austenite aumenta, la frazione di liquido diminuisce ed il contenuto in C aumenta in entrambe le fasi. Al raggiungimento della temperatura eutettica si avrà un equilibrio fra solido austenitico caratterizzato da un tenore in C pari al 2,11% ed un liquido eutettico in C pari al caratterizzato da un tenore 4.3%. liquido ulteriormente, Raffreddando il eutettico solidifica formando ledeburite. A1 termine della solidificazione si otterrà austenite primaria e ledeburite. Acciai (%C < 2,11): La solidificazione di un acciaio secondo il diagramma semplificato, ovvero trascurando la trasformazione peritettica relativa alla formazione della ferrite δ , inizia in corrispondenza dell'intersezione fra la verticale caratteristica della lega in esame e la curva di liquidus, con formazione dei primi grani di austenite. Al diminuire della temperatura, si ha un aumento della frazione di austenite, una diminuzione

86

della frazione di liquido ed un aumento del tenore di C sia nell'austenite che nel liquido. In corrispondenza dell'intersezione della curva di solidus con la verticale caratteristica della lega considerata, si otterrà un solido austenitico caratterizzato da un tenore di C identico a quello della lega fusa nelle condizioni iniziali.

Solidificazione delle leghe binarie Fe-C – sistema stabile

<u>Ghise grigie ipereutettiche (%C > 4,25)</u>: La solidificazione procede in modo analogo a quello discusso nel caso delle ghise bianche ipereutettiche, con la differenza che la fase ricca in C che per prima viene a formarsi è costituita da C grafitico. La solidificazione avverrà quindi secondo il diagramma stabile, con formazione di grafite primaria in corrispondenza dell'intersezione fra la verticale caratteristica della lega e la curva di liquidus stabile. Al diminuire della temperatura aumenterà la frazione di carbonio grafitico, diminuirà quella di liquido, con una diminuzione del di C nel liquido, fino a raggiungere tenore la concentrazione eutettica, in corrispondenza della quale si avrà la trasformazione eutettica con formazione contemporanea di austenite e di grafite. Al termine della solidificazione si avranno lamelle spesse grossolane di grafite in una matrice austenitica.

<u>Ghise grigie eutettiche (%C = 4,25)</u>: La solidificazione avviene alla temperatura eutettica, con la formazione contemporanea di grafite ed austenite.

<u>Ghise grigie ipoeutettiche (2,03 < %C < 4,25)</u>: Durante il raffreddamento, in corrispondenza dell'intersezione

fra la verticale di raffreddamento e la curva di liquidus, si ha la formazione dei primi nuclei di austenite. Diminuendo la temperatura, la frazione di austenite aumenta, la frazione di liquido diminuisce ed il contenuto in C aumenta in entrambe le fasi. Al raggiungimento della temperatura eutettica si avrà un equilibrio fra solido austenitico ed un liquido eutettico. Raffreddando ulteriormente, il liquido eutettico solidificherà formando contemporaneamente austenite e grafite. Al termine della solidificazione si otterrà austenite e grafite.

Raffreddamento lento di leghe Fe-C allo stato solido

Ghise bianche: Indipendentemente dalla percentuale di C, le fasi presenti in una ghisa bianca al termine della solidificazione sono austenite e cementite. Durante il raffreddamento si avrà la diminuzione della solubilità del C all'interno del reticolo CFC dell'austenite, con formazione di ulteriore cementite Fe₃C denominata secondaria. La concentrazione del cementite С nell'austenite diminuisce con la temperatura fino a eutettoidica raggiungere la concentrazione in corrispondenza di 727°C. A questa temperatura si assiste alla decomposizione dell'austenite in ferrite e cementite che tenderanno a formare l'eutettoide lamellare denominato perlite; questa volta la cementite che verrà a formarsi sarà denominata eutettoidica. Raffreddando ulteriormente si arriverà a temperatura ambiente, in corrispondenza della quale si otterrà ferrite (con un tenore di C praticamente trascurabile) e cementite.

88

<u>Ghise grigie</u>: Indipendentemente dalla percentuale di C, le fasi presenti in una ghisa grigia al termine della solidificazione sono austenite e carbonio grafitico. Le microstrutturali trasformazioni che avvengono al raffreddamento sono simili a quelle descritte nel caso delle ghise bianche, con la differenza che la fase ricca in C che si viene a formare per diffusione allo stato solido è il C grafitico nel solo caso, piuttosto improbabile, che il sistema segua ancora il diagramma di equilibrio. Molto più probabilmente il carbonio precipiterà sotto forma di cementite, formando cementite secondaria oppure perlite, a secondo della temperatura. Α temperatura ambiente sarà presente quindi ferrite, C grafitico ed eventualmente cementite.

<u>Acciai ipereutettoidici</u>: Nel caso degli acciai ipereutettoidici, raffreddando si interseca la curva di solubilità del C nell'austenite in corrispondenza della temperatura A_m . Il C in eccesso va a formare cementite secondaria. Diminuendo la temperatura diminuisce la solubilità del C nell'austenite, ed aumenta la frazione di cementite. Alla temperatura eutettoidica, l'austenite si decomporrà, formando ferrite e cementite (perlite). Alla temperatura ambiente si otterrà quindi cementite e perlite.

La perlite è un costituente bifasico, le cui frazione di massa delle due fasi sono: frazione di Fe₃C = 0,11

frazione di $\alpha = 0,89$

L'aggregato è in genere lamellare ed è formato da lamelle alternate di Fe_3C ed



 α caratterizzate da una 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 Fe₃C in una matrice ferritica, e corrisponde ad uno stato meno duro e più deformabile.

Acciai eutettoidici: Questi acciai restano austenitici raffreddando fino alla temperatura eutettoidica; tutta l'austenite si trasforma poi nell'eutettoide perlitico. Acciai ipoeutettoidici: Raffreddando al di sotto di A₃ si formano dall'austenite alcuni grani di ferrite. Diminuendo la temperatura, il contenuto di C aumenta sia nella ferrite (in modo trascurabile) nell'austenite: 1afrazione che volumetrica di ferrite aumenta, quella di austenite diminuisce. Alla temperatura eutettoidica i rimanenti grani austenitici decomporranno, formando perlite. si Alla temperatura ambiente si otterranno grani di ferrite (ferrite proeutettoidica) e aggregati di perlite.







Per applicare a materiali reali le considerazioni sinora svolte sul diagramma di stato Fe-C occorre tener conto di:

• Formazione di nuove fasi e di nuovi costituenti strutturali per velocità di raffreddamento elevate.

• Presenza di ulteriori elementi di lega desiderati e non, che modificano in modo più o meno importante i

campi di stabilità delle fasi, oppure introducono nuove fasi (fase σ , carburi, nitruri ...).

Ciononostante per semplicità si continuerà a fare riferimento ai parametri precedentemente descritti finché possibile.

Microstruttura e proprietà meccaniche negli acciai ferrito-perlitici.

Gli acciai ipoeutettoidici rappresentano il più importante tipo di leghe ferrose utilizzato, perché forniscono le soluzioni più comuni nelle costruzioni metalliche ogni qual volta si richieda un'accettabile resistenza meccanica unita ad un basso costo (travi, tubi, recipienti in pressione, lamiere per carrozzeria ...).

Sono leghe caratterizzate da un tenore di C di fatto non superiore a 0,4-0,5%, e da un tenore degli altri elementi inferiore ai limiti fissati dalla norma UNI. Le proprietà meccaniche e tecnologiche di questo tipo di acciai dipendono da:

• Le frazioni in peso e la ripartizione di ogni fase, considerando che la ferrite è caratterizzata da bassa durezza ed elevata deformabilità, mentre la perlite è dura e fragile.

• I parametri microstrutturali come grandezza del grano e lo 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 TT (Cap. VI).

Al crescere della frazione volumetrica di perlite aumentano sia R_e che TT; mentre l'affinamento del

grano migliora contemporaneamente la resistenza e la resilienza. La grandezza del grano ferritico-perlitico al delle trasformazioni al raffreddamento termine dall'austenite dipende dalle dimensioni del grano di partenza e austenitico dalle modalità di raffreddamento. L'affinamento della perlite comporta ugualmente un miglioramento della resistenza, ma deteriora le caratteristiche di resilienza, per l'aumento delle interfacce fragili Fe α /Fe₃C. Fino a %C < 0,30 (circa), il parametro più significativo è la dimensione del grano, mentre per tenori superiori la distanza fattore preponderante interlamellare il Λ è nel condizionare il comportamento meccanico.

Al fine di illustrare le considerazioni precedenti, sono riportati alcuni risultati sperimentali che quantificano l'influenza della composizione chimica e della grandezza del grano sulla resistenza alla trazione e sulla resilienza degli acciai non legati.

Influenza del tenore di carbonio (figure V.6 e V.7). All'aumentare del tenore di carbonio:

- $R_e e R_m$ aumentano, e la variazione di R_m è più rapida di quella di R_e .

- A_% diminuisce.

- La temperatura di transizione duttile-fragile aumenta.

- Il valore della resilienza nell'intervallo duttile diminuisce



Figura V.6: Influenza del tenore di C sulla resistenza a trazione di un acciaio non legato.



Figura V.7: Influenza del tenore di C sulla resilienza di un acciaio non legato.

Influenza della microstruttura (figure V.8 e V.9).



Figura V.8: Influenza della dimensione del grano sulla resistenza a trazione di un acciaio non legato



Figura V.9: Influenza della dimensione del grano sulla resilienza di un acciaio non legato.

All'aumentare della grandezza del grano: - $R_e e R_m$ diminuiscono. - A% aumenta.

- La temperatura di transizione fragile-duttile aumenta

- L'altezza del pianerottolo duttile si abbassa.

<u>Influenza degli elementi di lega.</u> 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 eutettoidiche.

• Modificazione dell'estensione dei domini di esistenza delle soluzioni solide CFC e CCC: effetto gammageno oppure alfageno che viene a sommarsi a quello gammageno del carbonio.

• Modificazione della natura dei carburi e di eventuali altre fasi secondarie.

Convenzionalmente un acciaio rimane lega binaria Fe-C finché il tenore massimo di eventuali altri elementi presenti sia inferiore a quello indicato nelle norme UNI, che prevedono, ad esempio, valori superiori ad 1% per il manganese, 0,50% per Si, 0,30 % per Cr e Ni e 0,0008 % (8 p.p.m.) per il boro.

Si definiscono convenzionalmente basso-legati o debolmente legati gli acciai che presentano un tenore complessivo degli elementi di lega inferiore a 5%, legati o alto-legati quelli con tenore superiore finché il ferro costituisce l'elemento base percentualmente preponderante.

Il diagramma Fe-C risulta sempre meno utile per l'analisi delle microstrutture nel caso di una lega ferrosa commerciale al crescere del tenore degli elementi di lega presenti. Nei casi più complessi, si possono utilizzare dei diagrammi convenzionali ed approssimativi più semplici, che raggruppano gli elementi aventi un'identica influenza come ad esempio nel diagramma di Schaeffler per gli acciai inossidabili.

Sono disponibili 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):

Ac₁(°C) = 727 + 10,7 % Mn -16,9 % Ni + 29,1 % Si + 16,9 % Cr+ 6,38 % W + 290 % As

Influenza degli elementi di lega sulle proprietà.

In questo paragrafo si considererà il caso degli acciai ferrito-perlitici debolmente legati. 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 tre meccanismi differenti:

- per effetto di soluzione solida, cui consegue un aumento di R_e ed un aumento della temperatura di transizione fragile-duttile;

- per il loro carattere alfageno 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 alfageni hanno l'effetto inverso.

- per la loro azione indiretta sulla presenza di precipitati fragilizzanti ai bordi grano (effetto molto negativo sulla temperatura di transizione fragile-duttile).

Per questa classe di acciai sono valide relazioni del tipo:

$$R_{e} = R_{e0} + \sum_{i} \beta_{i} (\% X_{i}) + bd^{-\frac{1}{2}}$$

dove β_i rappresenta l'azione dell'elemento X_i per effetto della messa in soluzione solida. Si ha che $\beta_{C,N} >> \beta_{Nb}$ $> \beta_P >> \beta_{Si} > \beta_{Mn,Mo,Ni} > \beta_{Cr}$. Anche la temperatura di transizione fragile-duttile (TT) 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 generalmente diminuire TT di 30°C per ogni % aggiunto), mentre quelli alfageni aumenteranno TT anche in modo notevole (ad esempio, il Si aumenta la temperatura di transizione di 70°C per ogni % aggiunto). Un'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 A1 (Ni e Mn) comportano un affinamento della microstruttura perlitica e, quindi, un miglioramento di Re. 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. Si ottengono così gli acciai a dispersoidi microlegati. Per considerare l'influenza degli altri elementi di lega, sono disponibili delle relazioni empiriche del tipo:

$$\begin{split} R_{m}(MPa) &= 265 + (480 + 1,95 \ \% Mn)(\% C) + 20,6 \ \% Mn \\ &+ (0,17 + 0,008 \ \% C)(\% Mn) + 700 \ \% P + 235 \ \% Si + k \end{split}$$

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



Ghisa bianca ipoeutettica (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Ghisa bianca eutettica (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).

Materiali Metallici



Ghisa bianca ipereutettica (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 0.05%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 0.11%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 0.20%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 0.34%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C=0.56%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 0.64%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).



Acciaio al C (C= 1,48%) (gentile concessione del Prof. Donato Firrao del politecnico di Torino).

VI - COMPORTAMENTO MECCANICO DEI MATERIALI METALLICI

Nel campo dell'ingegneria si intende per quantità di materiale una materia allo stato solido genericamente finalizzata realizzazione alla di un prodotto. Nel caso più semplice, al quale facciamo riferimento in questo libro, il



prodotto è un manufatto di forma e consistenza adatte a trasmettere e resistere a sollecitazioni meccaniche applicate dall'esterno.



Figura VI.1: Schema di un corpo cilindrico sollecitato a trazione.

Schematizzando la sollecitazione con una forza F applicata lungo l'asse longitudinale di un corpo cilindrico di lunghezza L_0 e di diametro d_0 con sezione trasversale $S_0 = \pi d_0^2/4$, definiamo:

1. la tensione normale σ (*stress*) come la forza che agisce sull'unità di superficie $\sigma = F/S_0$; l'unità di misura di σ è il Nm⁻², convenzionalmente indicato come Pascal (Pa); i valori usuali sono così elevati da dover ricorrere ai MPa;

2. la deformazione unitaria ε (*strain*) come la variazione di lunghezza rapportata alla lunghezza iniziale $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$; ε è un numero puro ed è spesso misurato in %.

Una sollecitazione di trazione provoca un allungamento, una di compressione un accorciamento: gli atomi, che nel caso dei metalli costituiscono il provino cilindrico, sono sollecitati con una forza che si ripartisce in modo uniforme e si somma algebricamente alle forze interatomiche. Nel caso della trazione gli atomi sono tutti idealmente sollecitati ad allontanarsi nella direzione di applicazione della forza; ma l'entità delle forze interne è enormemente superiore a quella delle forze esterne applicate e l'effetto è solo quello di un piccolo allungamento istantaneo, proporzionale alla tensione applicata. Per sollecitazioni non eccessivamente elevate è possibile quindi scrivere la relazione, valida sia in trazione sia in compressione:

$\sigma = \epsilon E$

La relazione prende il nome di legge di Hooke ed "E" modulo di Young, parametro caratteristico dei singoli materiali in quanto legato alle forze interatomiche tipiche di ogni materiale. "E" ha le dimensioni di σ e rappresenta



la rigidità del materiale. Applicando una forza lentamente crescente, la legge di Hooke ben rappresenta il comportamento del materiale; se la forza decresce il materiale recupera le proprie dimensioni in modo
perfettamente reversibile, sempre in rispetto della legge di Hooke. Ad ogni deformazione longitudinale ε corrisponde una deformazione trasversale ε_t che, nel caso di materiale omogeneo ed isotropo, sono legate da una relazione lineare:

$$\varepsilon_t = -\nu \varepsilon$$

nella quale v prende il nome di modulo di Poisson, ha valori tipicamente compresi tra 0,25 e 0,40 ed il segno meno indica che in corrispondenza ad un allungamento ε , la ε_t è di contrazione.



Figura VI.2: Andamento dei tratti elastici, per vari materiali, naturali ed artificiali.

In figura VI.2 sono riportati i tratti lineari elastici di vari materiali, con l'indicazione dei rispettivi moduli di Young a temperatura ambiente. Si vede la grande differenza tra materiali metallici e ceramici da una parte, e materiali polimerici dall'altra. Il materiale osseo ha valori intermedi, con problemi di compatibilità meccanica per l'inserimento di eventuali mezzi di supporto o protesi.

Un calcolo approssimato sulla resistenza teorica dei materiali alla sollecitazione di trazione, basato sulla sola presenza delle forze interatomiche ci dice che il materiale si deforma fino alla rottura seguendo approssimativamente la legge di Hooke fino ad un valore massimo di σ dato dalla relazione: $\sigma_{\text{teor}} \cong E/10$. L'esperienza comune ci dice invece che aumentando la forza si raggiunge un campo, per valori superiori a σ_s (R_e, R_s, YS, *yield strength*) nel quale la deformazione non è più lineare con la sollecitazione applicata; è la zona del cosiddetto incrudimento (strain hardening) in cui la deformazione diventa più facile ed è irreversibile; aumentando ancora la forza si arriva alla rottura del provino. Le tensioni di rottura σ_r (R_m, UTS, tensile strength) sono di alcuni ordini di grandezza inferiori a quelle teoriche di collasso σ_{teor} dei legami interatomici: il materiale resiste molto meno del teorico e si rompe a causa di fenomeni non schematizzabili con le forze di legame tra atomi. Nella figura VI.3 è riportato un tipico andamento della curva σ - ϵ ricavabile dalla prova di trazione. Si possono ricavare graficamente:

• il modulo di Young E, espresso dal coefficiente angolare del tratto lineare elastico,

• i valori di $R_m e R_s$,

• l'allungamento a rottura $A_{\%}$, definito come $\epsilon(\%)$ a rottura,

• il valore dell'energia necessaria per deformare fino a rottura, dato dall'integrale della curva σ d ϵ e visualizzato dall'area sottesa dalla curva. In prima approssimazione l'area è proporzionale al prodotto $R_m \times A_{\%}$.



Figura VI.3: Tipico andamento della curva $\sigma - \epsilon$ ricavabile dalla curva di trazione.

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 cilindrico (o piatto) 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.

Elemento essenziale di qualsiasi prova meccanica è la provetta (o provino). Questa deve essere ricavata dal pezzo in



esame con una lavorazione meccanica che non alteri le caratteristiche del materiale a seguito di un involontario ed indesiderato trattamento termico (lavorazione effettuata in modo troppo rapido) o di eccessive tensioni residue nel pezzo (Figura VI.4).



Figura VI.4: Provino di trazione.

Nella tabella VI.1 è riportata una legenda delle denominazioni e dei simboli utilizzati per le grandezze geometriche.

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

Diametro della sezione calibrata del provino a sezione circolare	d_0
Spessore della provetta piatta	a
Larghezza della provetta piatta	b
Lunghezza iniziale fra i riferimenti	L_0
Lunghezza parte calibrata	L _c
Lunghezza totale	Lt
Lunghezza ultima fra i riferimenti	Lu
Allungamento percentuale dopo rottura $100 \frac{L_u - L_0}{L_0}$	A _%
Sezione iniziale parte calibrata	\mathbf{S}_{0}
Sezione minima dopo rottura	Su
Coefficiente percentuale di strizione 100 $\frac{S_0 - S_u}{S_0}$	$\mathbf{Z}_{\%}$

Tabella VI.1: Legenda delle denominazioni e dei simboli utilizzati per le grandezze geometriche relativamente alla prova di trazione.

Le teste di serraggio, filettate o no, 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 avvenga 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 abbastanza ampi per limitare l'effetto di intaglio 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 L₀ e la sezione iniziale della parte calibrata S₀ è :

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

Carico di snervamento superiore	F _{eH}		
Carico di snervamento inferiore	F _{eL}		
Carico di scostamento dalla proporzionalità	FP		
Carico limite di allungamento totale	Ft		
Carico limite di allungamento permanente	F _r		
Carico massimo	F _m		
Carico ultimo	F _u		

Tabella VI.2: Legenda delle definizioni e dei simboli riguardanti i carichi relativamente alla prova di trazione.

Nel caso di provette a sezione circolare la precedente relazione corrisponde a $L_0 = 5d_0$ (provette proporzionali). Si può anche derogare in talune occasioni a queste relazioni, ma va scritto

112

esplicitamente nel rapporto finale. Nella tabella VI.2 si hanno un insieme di definizioni e di simboli riguardanti i carichi.

Per avere i carichi unitari (denominati secondo la norma UNI con delle R con pedici analoghi ai

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 S₀. Fa eccezione il 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 sul provino, sia rilevando l'allungamento grazie alla misura dello spostamento della testa mobile.



Figura VI.5: Schema di principio di funzionamento di una macchina di trazione.

Le macchine utilizzate per questo tipo di prove (figura VI.5) possono essere sia oleodinamiche che elettromeccaniche ed hanno capacità di carico che possono andare da alcuni Newton (per fibre e filamenti) a migliaia di kN (per grandi strutture).

La curva di trazione caratteristica di un acciaio dolce può essere convenzionalmente distinta in quattro zone (figura VI.6). 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.



Figura VI.6: Curva di trazione e aspetto della frattura in un acciaio duttile (linea continua) e per un acciaio fragile (linea tratteggiata). la pendenza del comportamento elastico è stata esagerata per facilità di lettura.

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 raggiunge 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 è riportato a zero. La zona dello snervamento è caratterizzata da un aumento della deformazione e con un carico che può essere costante, oppure oscillare 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 scorrimento, moltiplicazione e successivo arresto delle dislocazioni, come si vedrà successivamente. 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 al movimento delle dislocazioni, che sono completamente bloccate, ma allo scorrimento di interi cristallini di massima densità. piani Durante l'incrudimento, il carico ricomincia a crescere e la deformazione irreversibile continua ad aumentare.

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. La strizione coincide con una diminuzione

115

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 σ - ϵ in corrispondenza di R_m (ove per σ si intende il rapporto F/S₀).

Da questo punto inizia la zona detta dello snervamento locale, in cui ad una diminuzione della sollecitazione applicata corrisponde un aumento della deformazione: sembrerebbe insensato se non si ricordasse che si sta considerando un diagramma $\sigma - \varepsilon$, ove σ è il rapporto fra carico e sezione iniziale S₀. Questa è la cosiddetta curva ingegneristica, che interessa la maggior parte delle applicazioni pratiche. Se si considera la sezione vera S in corrispondenza della strizione si ottiene la cosiddetta curva razionale, che differisce dalla precedente per quanto riguarda l'ultima parte, che segue un andamento sempre crescente (figura VI.7).



Figura VI.7: Curva di trazione ingegneristica (rossa) e razionale (verde) per uno stesso acciaio.

Il passaggio dalla curva ingegneristica 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:

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

si può definire una deformazione percentuale "razionale" ε^* in cui lo scarto percentuale è riferito alla lunghezza effettiva ed istantanea del provino:

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

Dato che

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} - 1 \longrightarrow \varepsilon + 1 = \frac{L}{L_0} \longrightarrow \varepsilon^* = \ln(1 + \varepsilon)$$

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

$$S_0 \times L_0 = S \times L \implies L / L_0 = S_0 / S$$

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

$$\sigma^* = F / S = F / S_0 \times S_0 / S = \sigma \times L / L_0 = \sigma (1+\varepsilon)$$

Dalle espressioni precedenti si può osservare che per piccoli valori di ε la curva ingegneristica e la curva razionale coincidono, mentre, per valori di ε non più trascurabili, in pratica dallo snervamento in poi, la curva razionale sposta i punti rappresentativi della prova verso l'alto e verso sinistra. Tutto ciò è valido con buona approssimazione fino al punto in cui, nel corrispondente diagramma ingegneristico, 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 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 riferita esclusivamente percentuale alla di zona 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. Si può avere una curva senza snervamento, in cui si ha un passaggio diretto di deformazione lineare a quella di dalla zona deformazione con incrudimento. Si può inoltre avere una curva senza una vera e propria parte lineare elastica (figura VI.8).



Figura VI.8: Differenti modalità per la definizione del carico unitario di scostamento dalla proporzionalità.

Nel caso non si abbia un carico di snervamento ben definito carico evidente. viene un unitario di proporzionalità dalla convenzionale scostamento corrispondente ad una deformazione permanente pari ad un determinato valore, per esempio dello 0,2%. Da rilevare 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 del 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 ε, 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 del rottura campione, la curva σ - ϵ 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 una σ per il quale il materiale subisce incrudimento, si riapplica il carico, la curva σ - ϵ che si ottiene è sicuramente diversa dalla precedente (figura VI.6, curva tratto e punto): in questo caso il materiale metallico mostra un carico unitario di scostamento dalla proporzionalità sicuramente 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 (laminate a freddo), oppure nel caso di catene, cavi, cinghie, spesso "stirate" con carichi che superano i carichi di lavoro.

Tutte le grandezze ottenibili con la prova di trazione non sono funzione solamente della composizione chimica del materiale considerato (tabella VI.3): esse variano con le condizioni di prova e con gli eventuali trattamenti termomeccanici subiti dal materiale (con l'eccezione costituita dal modulo di Young).

Materiale	R _m (MPa)	MPa) R _e (MPa) A		E (MPa)
C14	340-440	235	28	206000
14CrMo3	440-570	294	22	206000
28CrMo125	740-880	560	14	206000
14CrMo910	470-630	>255	19	206000
G20Mo5	440	245	20	206000
Ghisa grigia non legata	450	294	1	=
Ghisa nodul. ferr.	461	304	17	=
CuNi20Fe	361	127	39	90000
Ti–6Al-4V	900	800	10	110000
Al-Cu-Mg	422	275	22	41000

Tabella VI.3: Caratteristiche meccaniche per diversi materiali metallici.

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 raccomanda di riportare la prima nel rapporto finale e di fissare in modo univoco l'intervallo di variabilità della seconda).

Nella figura VI.9 sono schematicamente riportati gli effetti sia della temperatura di prova, sia della velocità di deformazione.



ε(%)

Figura VI.9: Effetti della temperatura di prova e della velocità di deformazione sul comportamento a trazione di un materiale metallico.

La prova di trazione è distruttiva, perché il provino viene sollecitato fino alla rottura, ed invasiva perché è necessario prelevare il provino dal pezzo di cui si vogliono conoscere le caratteristiche meccaniche. Un'idea abbastanza precisa dei valori di R_s si può ottenere con la prova di durezza (*hardness*) che non è distruttiva ed è poco invasiva. La prova consiste nel produrre un'impronta per mezzo di un penetratore che viene forzato contro la superficie del pezzo: il valore di durezza ottenuto come rapporto tra la forza ed una misura dell'impronta (HV, HB) o come valore convenzionale (HRB, HRC), è correlato empiricamente con la tensione unitaria di snervamento.

PROVA DI DUREZZA

La durezza può essere definita in vario modo secondo il metodo e il 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 opposta all'azione di un penetratore cui sia applicato un carico statico.

A seconda del penetratore o indentatore, 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 adottate per altre classi di materiali. Caratteristica comune delle prove, è che il penetratore deve agire perpendicolarmente 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.

Prova di durezza Brinell

Nella esposizione della prova si farà riferimento alla nomenclatura ed alle indicazioni contenute nella 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 (figura VI.10).



Figura VI.10: Modalità di esecuzione della prova di durezza Brinell.



La prova deve essere effettuata evitando che la macchina di prova subisca urti o vibrazioni, portando l'indentatore 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 = $(2 \times 0, 102 \times F) / [\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})]$

ove (F) è misurato in N e (D) e (d) in mm. I valori di durezza originariamente misurati in Kg_f e mm avevano

la dimensione di una forza per unità di superficie, ora sono dei numeri convenzionali.

I valori correnti di F e di D sono

F = 29400 N (= 3000 Kg_f)

D = 10 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 N 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 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.

Di solito si rinuncia ad avere un angolo di penetrazione costante per le difficoltà esecutive che questo obiettivo pone: la normativa infatti prevede che si effettui la prova con un valore costante del rapporto $\frac{F}{D^2}$. La scelta di questa costante viene fatta in base al rapporto d/D. La norma UNI indica come poco attendibili i valori di ottenuti con un rapporto d/D durezza esterno all'intervallo 0,25 ÷ 0,5. Tale limitazione si riflette limitazione sull'angolo direttamente in una di penetrazione, o meglio sul semiangolo di penetrazione φ, pari all'arcos (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 tungsteno, facendo bene attenzione a ricordare che il valore ottenuto rientra in scala diversa, segnalando ciò in un'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, che ha la forma :

$R_m = h HB$

ove "h" assume valori diversi a seconda della classe di materiali metallici considerati (p.e. nel caso di acciai da costruzione h=10/3).

Prova di durezza Vickers

Per quanto riguarda la prova Vickers, si farà riferimento alla norma UNI 1955-75. La prova si svolge secondo modalità simili a quelle della prova Brinell, differendo da essa principalmente per il penetratore (figura VI.11).



Questo è costituito da una piramide retta, a base quadrata, di diamante, con l'angolo al vertice (angolo fra due facce opposte) di 136°. 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.



Figura VI.11: Modalità di esecuzione della prova di durezza Vickers.

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

 $HV = 0,189 F/d^2$

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. In figura sono pure riportate alcune impronte che non hanno un profilo regolare, ma presentano bordi concavi o convessi o diagonali diseguali; il valore numerico dato dalla formula di definizione di HV è sempre quello indicato. Da sottolineare che i risultati della prova Vickers sono

Da sottolineare che i risultati della prova Vickers sono praticamente coincidenti con quelli della prova Brinell fino a valori di circa 300 HB-HV (se la prova Brinell è condotta in condizioni normali) o addirittura fino a circa 550 HB-HV (se la prova Brinell è eseguita in modo da avere un angolo di indentazione costante pari a 136°).

Prova di durezza Rockwell

La prova (UNI 562-75) consiste nel far penetrare in due tempi un indentatore unificato e nel misurare l'accrescimento rimanente "e" della profondità dell'impronta (figura VI.12).





Figura VI.12: Modalità di esecuzione della prova di durezza Rockwell.

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 ben pulito, viene applicato un precarico iniziale $F_0 = 98 \text{ N} (= 10 \text{ Kg}_f);$

- si azzera l'indicatore di profondità;

- si applica un secondo carico F_1 pari a 980 N (=100 Kg_f) nel caso della scala B, pari a 1470 N (=150 Kg_f) 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 le prove Rockwell hanno l'inconveniente di fornire dei valori di durezza convenzionali, convertibili solo attraverso tabelle, come quella qui riportata per gli acciai; inoltre la presenza di corpi estranei, come polvere, grasso, ossidi, sulla superficie inficia i risultati della misura. A differenza delle due prove di durezza precedentemente trattate, la Rockwell non ha bisogno di misure di precisione dell'impronta da parte di un operatore ben preparato, così che è più facile l'automatizzazione del processo.

HRC	70	68	66	62	60	58	56	50	45	40	35
HV	1075	940	865	740	695	655	615	515	445	395	345

Tabella VI.4: Conversione fra valori di durezza Rockwell e Vickers per gli acciai.

E' prevista, soprattutto nel campo della ricerca, una prova di microdurezza (microhardness) con carichi inferiori a 2N, finalizzata alla determinazione delle caratteristiche locali della superficie, ad esempio la durezza di un singolo grano o di un'inclusione non metallica. I valori di tale microdurezza sono difficilmente paragonabili a quelli che si ottengono dalla prova normalizzata perché coinvolgono una maggiore quantità di superficie, tipicamente ricoperta di uno strato ossidato e da stati tensionali complessi, che danno numeri maggiori di durezza. Nella figura VI.13 sono schematizzate le zone coinvolte nell'esecuzione di un'impronta di durezza Vickers.

L'impronta normale coinvolge più grani, statisticamente orientati nelle varie direzioni, interessando spessori di materiale di alcune volte la profondità dell'impronta stessa. E' evidente la necessità di spessori del manufatto grandezza superiori ordine di di a quello un dell'impronta, per evitare contributi da parte dei sistemi afferraggio del campione. L'impronta di micro, associata ad una preparazione metallografica, può solo grano ed essere influenzata coinvolgere un inconsapevolmente da alcune singolarità, come i bordi

di grano, o le forme, dimensioni ed orientamenti di precipitati e di inclusioni...



Figura VI.13: Schema dei volumi interessati nelle impronte di durezza e di microdurezza.

FRAGILITÀ E TENACITÀ

Le strutture sono normalmente progettate in modo che le sollecitazioni esterne non superino in alcun punto il limite di elasticità del materiale (σ_s). Una specifica di progetto di questo tipo mette la struttura al riparo da una rottura classica. Tuttavia l'utilizzazione di un materiale che abbia valori di R_m e R_s vicini tra loro comporta un rischio di rottura immediata se per caso si superi accidentalmente i1 elastico. limite Ouesto comportamento viene individuato come fragile (curva tratteggiata, figura VI.6): può avvenire per lo stesso materiale in circostanze diverse da quelle usuali, quali, ad esempio:

- basse temperature;
- elevate velocità di applicazione del carico;

• difetti preesistenti oppure generatisi durante il servizio.

La fragilità è in genere associata ad una frattura priva di deformazione plastica, che procede tra grano e grano (frattura intergranulare) o nell'interno dei grani (frattura transgranulare) che privilegia alcuni piani cristallini (clivaggio). L'opposto di fragile è tenace, quindi fragilità e tenacità sono due punti di vista dello stesso problema.

Per capire gli effetti sul comportamento dei materiali in servizio occorre introdurre altre modalità di caratterizzazione, come quella prettamente tecnologica della misura della resilienza (prova con il pendolo di Charpy, norma UNI EN 10045). Molte altre prove empiriche per lo studio della fragilità sono state sviluppate per caratterizzare materiali e manufatti in condizioni di impiego vicine a quelle di servizio.

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 si mostra fragile. Trascurando per ora l'influenza dell'ambiente ed i fenomeni di fatica, i fattori principali che interferiscono con i dati desumibili dalla prova di trazione e che promuovono un comportamento fragile del materiale, 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 fornisce dei dati convenzionali di fragilità o tenacità, utili come paragone ma non come valore assoluto.

La prova misura l'energia assorbita per rompere un provino intagliato di forma standardizzata con l'urto di una massa battente; il materiale è tanto più fragile quanto è più bassa l'energia che il provino assorbe. Il 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 della massa battente. La resilienza è pari all'energia assorbita ed è espressa in J. Effettuando più prove a diverse temperature si individua in genere una temperatura di transizione duttile-fragile (TT) al di sotto della quale il comportamento è fragile. I risultati sperimentali di più prove effettuate alla stessa temperatura non sono univoci, ma dispersi in un campo più o meno ampio, come succede quasi sempre quando si ha a che fare con materiali reali (figura VI.14).

La macchina di prova (pendolo di Charpy) 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 un'altezza predeterminata viene assorbita dal provino.



Figura VI.14: Risultati di prove di resilienza su due differenti metalli.

Il martello (di peso P) viene posizionato in modo che esso possieda al momento dell'urto un'energia cinetica ben precisa, ad esempio pari a 300 J. Il martello viene quindi liberato e, nel punto più basso della sua caduta, colpisce il provino intagliato posizionato in modo da far sì che il coltello 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

$$\mathbf{W} = \mathbf{P} \left(\mathbf{h}_0 - \mathbf{h}_1 \right)$$

Sono utilizzati diversi tipi di provini, aventi lunghezza di 55 mm e sezione quadrata di lato 10 mm, con intaglio

ad U (profondo 5 mm) oppure a V (profondo 2 mm). I simboli che vengono utilizzati sono KU (oppure KV) per l'energia assorbita per la rottura (J). L'ultima lettera è U oppure V in funzione del tipo di intaglio utilizzato; l'intaglio a V è più critico ed esalta i fenomeni di infragilimento.

La misura della resilienza in funzione della temperatura del provino permette di tracciare una curva che evidenzia l'eventuale di esistenza di una zona transizione duttile - fragile. Questa transizione può o graduale; si definiscono essere brusca delle temperature di transizione convenzionali (TT), come la temperatura cui corrisponde una determinata energia o, più spesso la temperatura del salto tra la zona delle basse energie (comportamento fragile) e quella delle alte energie (comportamento tenace) indipendentemente dai valori numerici delle energie. Nell'esempio riportato in figura, la temperatura di transizione del materiale con le prove indicate con gli asterischi è maggiore di quella del materiale con le prove indicate dai cerchietti: il primo materiale è da considerare più fragile del secondo anche se i valori numerici delle energie a rottura sono maggiori sia nella zona fragile sia in quella tenace.

Si possono adottare criteri di infragilimento legati alla morfologia della frattura che passa da un aspetto cristallino nella zona fragile di bassa energia ad un aspetto fortemente deformato nella zona tenace di alta energia. Una misura tipica della temperatura di transizione misurata dall'aspetto della frattura (FATT =*fracture appearance transition temperature*) è al 50% di frattura cristallina. Nella figura VI.15 sono riportati i provini con intaglio ad U e a V e l'aspetto delle fratture in un provino a U con intaglio da 5 mm in tre diverse situazioni di fragilità, decrescente da sinistra a destra.



Figura VI.15: Provini Charpy con intaglio ad U e a V; aspetto delle fratture in un provino a U con intaglio da 5 mm in tre diverse situazioni di fragilità, decrescente da sinistra (100% frattura cristallina) a destra (0% frattura cristallina).

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 come il ferro α (α -*iron*) presentano questa transizione;

- i metalli CFC come ferro γ (γ -*iron*), alluminio (*aluminium*), rame (*copper*), argento (*silver*), oro (*gold*) 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.

Effetto delle cricche

I difetti presenti nei materiali a scala sia micro- che macroscopica, possono indurre comportamenti fragili che vengono studiati con le teorie della meccanica della frattura.

Se nell'interno di un materiale è presente una cavità passante a profilo ellittico sulla quale agisce una tensione nominale σ_{nom} , come riportato nella figura VI.16, si verifica in corrispondenza dell'apice dell'intaglio, di raggio di curvatura ρ , un aumento della tensione σ_v che agisce effettivamente, fino ad un massimo pari a:

 $\sigma_{\rm v} = \sigma_{\rm nom} \left[1 + 2\sqrt{(a/\rho)} \right]$

Questo difetto, che può essere un difetto di solidificazione, un'inclusione non metallica o una seconda fase non coerente con la matrice, provoca localmente uno stato tensionale diverso da quello calcolato per un materiale omogeneo e compatto. Se la cavità è assimilabile ad un'ellissi di semiassi a e b, vale la relazione: M. Cavallini, V. Di Cocco, F. Iacoviello

 $\rho = b^2/a$



Figura VI.16: Incremento dello stato tensionale in corrispondenza di una discontinuità ellittica.

La cavità ellittica può degenerare in una cricca, definita come una fessura del materiale caratterizzata da un raggio di curvatura a fondo intaglio che tende a zero. La presenza di una tale discontinuità all'interno di un materiale sollecitato dall'esterno implica un'ulteriore tensioni agiscono ridistribuzione che delle effettivamente all'interno del corpo che dipenderà dalle direzione orientazioni fra la della reciproche sollecitazione ed il piano della cricca.

Una cricca piana all'interno di un materiale, sollecitato secondo la direzione ortogonale al piano della fessura, corrisponde al cosiddetto modo I di apertura della cricca. Nel seguito verrà unicamente considerato questo modo di sollecitazione, che sviluppa uno stato tensionale triassiale di trazione all'apice della cricca. In ogni caso, va comunque ricordato che lo stato generale della propagazione di una cricca all'interno di un metallo, rispetto allo stato di sollecitazioni esterno, può essere sempre riportato alla sovrapposizione di tre modi di rottura principali (Figura VI.17).



Figura VI.17: Modi principali di sollecitazione di una cricca.

Se si considera una piastra infinita di un materiale perfettamente elastico nella quale sia presente una cricca passante di lunghezza 2a e di altezza trascurabile, ovvero con un raggio di fondo intaglio r = 0, si genera uno stato tensionale triassiale. Lo sforzo normale σ_n , in prossimità dell'apice della cricca, ortogonale al piano della fessura stessa, aumenta molto rapidamente in funzione della geometria della cricca, fino a raggiungere e superare le condizioni di plasticizzazione locale del materiale. Se si considera una geometria del tipo di quella rappresentata nella figura VI.18, si definisce il parametro K_I detto "fattore di intensità delle tensioni" (modo I):

$$K_{I} = \alpha \sigma \sqrt{\pi a}$$

ove α è un fattore che dipende dalla geometria e dalla distribuzione delle sollecitazioni. L'unità di misura del K_I è il MPa \sqrt{m} .



Figura VI.18: Lastra criccata sollecitata nel modo I.

Si possono considerare quindi due criteri di propagazione di una cricca:

- Il criterio degli sforzi: questo criterio è basato sull'ipotesi che la rottura avvenga qualora all'apice della cricca si raggiunga un valore critico di sollecitazione. Tale situazione corrisponde ad un profilo critico della 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.

- *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 conseguente all'avanzamento della cricca sia superiore alla variazione dell'energia superficiale.

La definizione del parametro K_I nel caso di una struttura "criccata", permette di definire un valore critico K_{IC} per il quale si ha una propagazione improvvisa di una cricca e quindi il cedimento di schianto che può propagarsi a tutta la struttura.

Prova di tenacità alla frattura, K_{IC}.

La conoscenza del K_{IC} (tenacità alla frattura, *fracture toughness*) 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} (UNI 7969) è basata su prove di trazione o di flessione su tre punti effettuate su provette intagliate e

precriccate a fatica. Durante queste prove di trazione o di flessione si determina la curva carico-apertura dell'apice dell'intaglio (*Load*-COD, ove per COD s'intende *Crack Opening Displacement*) misurando l'apertura



dell'intaglio "v" (figura VI.19) che è in relazione con il COD attraverso opportune curve di calibrazione.

Il valore del K_{IC} è calcolato con il carico in corrispondenza all'inizio di propagazione della precricca di fatica grazie a relazioni che sono state ottenute mediante l'analisi degli sforzi in condizioni di comportamento lineare elastico. 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 assimilabile ad un comportamento elastico.

• Le dimensioni del provino devono essere sufficienti da assicurare per la prova delle piene condizioni di deformazione piana, in modo da poter trascurare l'influenza delle superfici esterne.

• Il carico è applicato lentamente.

Affinché queste condizioni siano rispettate, occorre verificare che il valore di K_{Ic} (MPa \sqrt{m}) ottenuto dopo la prova sia congruente tanto con la lunghezza iniziale della cricca "a" che con lo spessore del provino "B", che devono essere superiori al seguente limite inferiore (mm):

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

Il tipo di provino normalmente più utilizzato è quello compatto (tipo CT, *Compact Type*), riportato nella figura VI.19.


Figura VI.19: Esecuzione prova di tenacità KIC con provino CT.

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.

Diversi sono i tipi di curve carico-apertura dell'intaglio che possono essere registrati durante la prova. Il valore critico del carico F_Q per il quale la cricca inizia la propagazione è ottenuto secondo le norme con una costruzione grafica sul diagramma F-v; in figura sono riportati due casi semplici.

Determinato F_Q , il valore di K_Q per il provino compatto CT è ottenuto utilizzando una relazione del tipo:

$$K_{\mathcal{Q}} = \frac{F_{\mathcal{Q}}}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

ove B è lo spessore del provino, F_Q la forza, W è la lunghezza del provino misurata a partire dal punto di

applicazione del carico. Nel caso in cui le condizioni sopra illustrate siano rispettate, $K_Q = K_{IC}$, in altre parole K_Q è l'espressione numerica del valore critico del fattore di intensificazione degli sforzi in deformazione piana. L'influenza dello spessore B del provino è illustrata nella figura VI.20: solo al di sopra di una spessore minimo B* sono rispettate le condizioni di deformazione piana. Al di sotto dello spessore B* il materiale si comporta in modo più tenace e la misura del K_{IC} è conservativa.

I valori di K_{Ic} di un materiale metallico crescono all'aumentare della temperatura mentre diminuiscono all'aumentare della velocità di applicazione del carico.

Le prove su materiali molto tenaci e con basso carico di snervamento possono presentare elevate difficoltà perché le condizioni di verifica sulla lunghezza iniziale della cricca "a" e sullo spessore del provino "B" possono richiedere provini di dimensioni così grandi da rendere non significativa od impossibile l'esecuzione della prova. Un acciaio per recipienti a pressione, ad esempio, con snervamento a 500 MPa e tenacità alla frattura dell'ordine di 200 MPa√m, richiede un provino di spessore B attorno a 40 cm. Non è detto che esista un prodotto commerciale dello spessore indicato e anche se fosse costruito appositamente avrebbe caratteristiche metallurgiche intrinsecamente diverse dal prodotto commerciale di piccolo spessore. Per valori molto alti di tenacità, d'altronde il significato stesso della misura non ha più valore perché la cricca non si propaga instabilmente ma si deforma duttilmente ed in

144

condizioni prevalenti di sforzo piano. In questo caso il problema si studia con la meccanica della frattura elasto-plastica che introduce nuovi parametri, come l'integrale J che misura il campo elasto-plastico davanti alla cricca.



Figura VI.20: Influenza dello spessore del provino sul valore di K_Q e determinazione di K_{IC} .

Nella figura VI.21 sono riportati i campi caratteristici di esistenza di vari materiali metallici, e non, in termini di carico unitario di snervamento e di tenacità alla frattura. Quanto minore è la tenacità alla frattura di un materiale, tanto più piccola è la dimensione del difetto che può creare instabilità al sistema e tanto più sofisticati ed affidabili devono essere i sistemi per rivelarne la presenza.



Figura VI.21: Campi caratteristici di esistenza di vari materiali, in termini di carico unitario di snervamento e di tenacità alla frattura.

LE SOLLECITAZIONI CICLICHE

In presenza di sollecitazioni ripetute nel tempo secondo cicli più o meno complessi, i materiali possono arrivare a rottura anche se le tensioni massime sono inferiori alla resistenza allo snervamento: è questo il fenomeno della



fatica (*fatigue*). Riproducendo in laboratorio il ciclo di fatica con sollecitazioni semplici, ad esempio di tipo sinusoidale (figura VI.22), caratterizzate da valori ben precisi di σ_{max} , σ_{min} e frequenza v, si può individuare per ogni condizione sperimentale il numero di cicli N per i quali avviene la rottura o una sollecitazione

caratteristica L_f per la quale la rottura non interviene nemmeno a tempi molto lunghi.



Figura VI.22: Spettri di carico elementari per prove di fatica.

La fatica è strettamente legata alla nucleazione e crescita di una o più cricche che, a partire da una superficie o da un'interfaccia ed in presenza di una componente tensionale di trazione, lentamente evolvono fino a raggiungere le condizioni critiche di instabilità della struttura.

Il danneggiamento non si evidenzia con alcuna modifica macroscopica: la fatica è strettamente legata alla formazione di una o più fessure microscopiche che crescono più o meno velocemente; quando localmente si verificano le condizioni per lo sviluppo catastrofico di una di queste cricche, avviene la rottura di schianto.

Diagrammi di Wöhler.

Le prove di fatica più semplici consistono nell'imporre ad una serie di provette di forma cilindrica degli sforzi ciclici, con onda sinusoidale, sia mediante carico assiale, sia mediante flessione rotante. Ogni ciclo è caratterizzato da un valore massimo della sollecitazione σ_{max} e da un rapporto di carico R = $\sigma_{min}/\sigma_{max}$. Per ogni prova si fissa sia il livello di σ_{max} sia la frequenza sia il rapporto di carico (o la semiampiezza $\sigma_a = (\sigma_{max} - \sigma_{min}) /$ 2), e si determina il numero di cicli N necessario a portare (eventualmente) a rottura il provino. 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. In figura VI.23 è rappresentata la relazione sperimentale fra σ_{max} e N.



Figura VI.23: Diagramma di Wöhler.

Si possono distinguere tre zone diverse:

Materiali Metallici

- Zona della fatica plastica oligociclica. Essa corrisponde a sollecitazioni comprese fra $R_e \ e \ R_m$: ogni ciclo comporta una deformazione plastica macroscopica $\Delta \epsilon_p$ che provoca un indurimento per incrudimento. Per un numero di cicli compreso fra 10⁴ e 10⁵ è valida in genere la relazione di Coffin:

$$N^n \Delta \varepsilon_p = cost$$

 $con n \approx 0,5$

- Zona di vita a fatica limitata. Questa zona corrisponde a 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:

$$N (\sigma - L_f)^n = cost$$

ove n è compreso fra 1 e 2 e L_f 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 L_f la durata della vita a fatica è superiore a quella prevista per le prove (da 10^7 a 10^9).

Le prove di fatica condotte con le metodologie sopra indicate permettono prima di avere una idea del del materiale; comportamento ben difficilmente sollecitazioni le reali



saranno quelle utilizzate nelle prove. Un'idea più precisa si può avere imponendo al materiale delle sollecitazioni con uno spettro di ampiezze e frequenze simile a quello di servizio. Meglio ancora si può ricorrere a prove fatte sul componente in scala 1:1 e nelle reali condizioni di servizio.

Una previsione di durata a fatica sotto cicli di sollecitazione di ampiezza diversa è stata proposta da Miner. Per tener conto degli effetti prodotti da n_i cicli di ampiezza σ_i , si fa riferimento al numero di cicli a rottura N_i che le curve di Wöhler forniscono per quell'ampiezza. La rottura avviene per accumulo di "danno" quando:

$\Sigma_i \; n_i \; / \; N_i = 1$

Meccanica della frattura e fenomeni di fatica.

La meccanica della frattura permette di esaminare il comportamento a fatica di un materiale studiando la propagazione della cricca. Si possono individuare 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 sia già presente così da poter associare alla tensione (di trazione)



ed alla lunghezza della cricca un valore di K. Pur in assenza di difetti iniziali assimilabili a cricche, sono ipotizzabili meccanismi di nucleazione di una cricca, soprattutto a partire dalle superfici esterne in contatto con l'ambiente. L'applicazione dei principi della meccanica della frattura permette di valutare correttamente la vita residua del pezzo, sotto determinate condizioni di sollecitazione, che, come nel caso delle prove convenzionali di fatica, possono essere ben diverse da quelle operative.

L'idea di base (normativa ASTM E647) è quella di seguire l'evoluzione della cricca iniziale, di dimensioni a_0 , fino ad una dimensione critica a_c in corrispondenza della quale si ha la rottura di schianto perché $K \ge K_{IC}$. Per applicare questo metodo devono essere noti sia il valore di K_{IC} che la legge di propagazione della cricca a(n).

I risultati sperimentali mostrano che la velocità di propagazione della cricca, da/dn, è funzione della variazione del fattore di intensità degli sforzi

$$\Delta \mathbf{K} = \mathbf{K}_{\max} - \mathbf{K}_{\min}$$

e, nei limiti di applicabilità della relazione

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

possiamo scrivere:

$$\Delta \mathbf{K} = \alpha \; (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) \; \sqrt{\pi a}$$

Questa relazione tiene conto dalla geometria del provino adottato attraverso il fattore α . Per ogni lunghezza "a" nel diagramma "a, n" riportato nell'inserto della figura VI.24, è possibile determinare ΔK e la tangente alla curva, identificando così, a frequenza costante, la velocità di avanzamento da/dn. Pur in presenza di una sollecitazione ciclica di fatica ($\sigma_{max} - \sigma_{min}$) che rimane immutata nel tempo, l'introduzione della lunghezza della cricca nella formula del ΔK ci mette a disposizione un parametro che cresce continuamente man mano che la fatica procede.



Figura VI.24: Curva di avanzamento della cricca di fatica da/dn- ΔK .

E' utile riportare le curve in un diagramma bilogaritmico $\log(da/dn) - \log(\Delta K) \cos^2 identificando tre diverse zone di propagazione:$

- Zona I (soglia): in questa zona si ha un valore asintotico del ΔK , denominato ΔK_{th} (th= *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 bilogaritmico, 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:

$$da/dn = C \Delta K^m$$

ove C e m sono dei parametri ottenuti mediante interpolazione dei risultati sperimentali.

- Zona III (rottura di schianto): in questa zona la velocità di avanzamento aumenta sempre più rapidamente e la cricca evolve 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.

Fattori che influenzano 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'innesco della cricca, sono parametri fondamentali la natura della lega e lo stato microstrutturale, il disegno (ad esempio, nel caso in cui il pezzo abbia improvvise diminuzioni di sezione), lo stato della superficie (una superficie non a specchio presenta, ammesso che esista, un limite di fatica inferiore, vedi figura VI.25; 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 innesco preferenziali.



Figura VI.25: Influenza dello stato della superficie e di R_m sul limite di fatica L_f .

Per ciò che riguarda lo stadio della propagazione, i fattori che possono influenzare il comportamento a fatica sono la natura della lega ed il suo stato microstrutturale, i difetti macro- e microscopici, la temperatura, la frequenza delle sollecitazioni.

Per ognuno degli stadi sopra considerati, l'aggressività dell'ambiente può notevolmente aumentare la velocità di propagazione della cricca con effetto non additivo ma sinergico. Mentre i fenomeni di fatica, come abbiamo visto, dipendono a parità di tutto il resto, dal numero di cicli di sollecitazioni, cioè dall'uso che si fa della struttura in esame, i fenomeni di interazione ambientale dipendono fortemente dal tempo. Ci dobbiamo quindi aspettare un'influenza dell'ambiente sul comportamento a fatica tanto maggiore quanto più bassa è la frequenza di carico della struttura, cioè quanto più lungo è il tempo per raggiungere un dato numero di cicli.

LE ALTE TEMPERATURE

Nelle applicazioni più semplici i materiali sono utilizzati in condizioni ambientali caratterizzate da temperature, pressioni, ambienti chimici, radiazioni compatibili con le attività umane. Per utilizzare un materiale ad alta temperatura occorre conoscerne il comportamento meccanico e l'influenza dell'ambiente chimico, che rientra nei problemi di corrosione.

Elemento	$T_f(^{\circ}C/K)$	$T_0(25^{\circ}C)$	$T(^{\circ}C)$ per $To = 0,4$
Fe	1538/1811	0,16	451
Al	660/933	0,32	100
Cu	1083/1356	0,22	269
Ti	1660/1933	0,15	500
Pb	327/600	0,49	-33

Tabella VI.5: Esempi di temperatura omologa per diversi metalli.

Considerando i soli aspetti meccanici, è utile fare riferimento alla temperatura omologa T_0 , definita per ogni singolo materiale come il rapporto tra le temperature di funzionamento e di fusione espresse in Kelvin $T_0 = T(K) / T_f(K)$. Così la temperatura ambiente di 25°C, pari a circa 298 K, ha per i vari metalli valori molto diversi di T_0 , come indicato nella tabella VI.5.

Scorrimento viscoso (creep).

Per temperature superiori a 0,4-0,5 T_0 , un metallo, sottoposto ad una sollecitazione anche inferiore al valore del limite elastico, presenta una deformazione che evolve nel tempo fino ad arrivare anche alla rottura del pezzo. Questo tipo di comportamento, descritto nella figura VI.26, è denominato scorrimento viscoso (*creep*).



Figura VI.26: Evoluzione della deformazione nel tempo, per sollecitazione costante e temperatura elevata e costante (scorrimento viscoso).

Utilizzando un provino del tipo di quelli per le prove di trazione mantenuto ad una temperatura di prova T_p ed applicando una forza di trazione costante e tale da generare una tensione σ , si provoca una deformazione istantanea ϵ_0 , desumibile dalla legge di Hooke per la temperatura T_p .

diminuisce **I**1 modulo Young tipicamente di all'aumentare della temperatura così che a parità di sollecitazione all'aumentare della temperatura aumenta la deformazione. Se la temperatura non è troppo alta, la deformazione rimane inalterata nel tempo e si annulla quando viene tolto il carico. Conducendo la stessa prova a più alta temperatura, può prodursi una deformazione ulteriore (scorrimento) nel corso del tempo $\varepsilon = \varepsilon$ (t). La velocità di scorrimento è in genere decrescente con il tempo ($d^2\epsilon/dt^2 < 0$), come indicato nella zona I di figura VI.26 (primary creep) e progredisce fino a raggiungere un valore ε_1 al di là del quale si mantiene costante o, come indicato in figura, procede con "velocità" dɛ/dt costante e funzione sia dalla sollecitazione che della temperatura (figura VI.27). La zona II di deformazione a velocità costante (steady state) può durare per un lungo tempo meno fino all'eventuale più 0 raggiungimento di una zona III nella quale la velocità di deformazione cresce progressivamente fino a produrre la rottura del provino.

Il problema dell'utilizzazione di un materiale sollecitato ad alta temperatura è, nello schema più semplicistico di temperatura e sollecitazione costanti e di assenza di interferenza da parte dell'ambiente, quello di sapere se nei tempi di interesse per la vita del manufatto si produca una deformazione superiore ad un valore limite prefissato, sicuramente inferiore alla rottura. I parametri che intervengono nei problemi di scorrimento viscoso sono quattro: ε , σ , t, T. Per rappresentare il comportamento di un materiale occorre procedere fissando almeno un parametro e vedere la variazione degli altri due per valori discreti dell'ultimo (figura VI.27).



Figura VI.27: Influenza della temperatura e della sollecitazione sullo scorrimento viscoso.

I vincoli sulla deformazione ε possono essere definiti sia dalla mancanza di rottura sia da un limite $\varepsilon < \varepsilon_{max}$ al di là del quale il manufatto non è più in grado di funzionare correttamente.

I tempi di interesse ingegneristico possono andare da pochi secondi, nel caso di un ugello per missile, ad alcune centinaia di ore per le palette delle turbine a gas, a 10-15 anni nel caso di applicazioni in centrali termoelettriche. Ricordando che 10 anni corrispondono a 87600 ore e a 315,36 milioni di secondi, si pone il problema di fare delle prove di simulazione che non arrivino a tempi così lunghi, ma che siano significative per l'utilizzazione sicura del materiale in esame.

La rappresentazione del fenomeno dello scorrimento viscoso in uno spazio σ , t (coordinate bi-logaritmiche) suggerisce delle estrapolazioni lineari per prevedere il comportamento a tempi lunghi, come rappresentato nella figura VI.28.



Figura VI.28: Rappresentazione del fenomeno dello scorrimento viscoso in uno spazio σ , t.

Il ricorso a prove accelerate si basa sulla "equivalenza" empirica tra tempo e temperatura attraverso relazioni del tipo di quella di Larson e Miller:

 $P = (aT + b) (log t + c) = (1,8 T + 491) (log t + 20) 10^{-3}$

ove T e t sono rispettivamente la temperatura (°C) e la durata (h).

A parità di valori del parametro P il materiale si dovrebbe comportare nello stesso modo: è quindi possibile ridurre i tempi di esecuzione delle prove aumentandone la temperatura. Da un punto di vista metallurgico non si può dimenticare che l'equivalenza tra t e T è del tutto convenzionale perché possono intervenire fenomeni in grado di modificare strutture e proprietà dei materiali, come la ricristallizzazione o le trasformazioni sia di equilibrio sia di disequilibrio che possono verificarsi con cinetiche diverse al variare della temperatura e che potrebbero introdurre un'ulteriore variabilità nel comportamento del materiale ed innescare i processi di degrado rapido con rottura.

Meccanismi di scorrimento viscoso

Il comportamento sopra descritto dipende, in modo non semplice, dai movimenti delle dislocazioni е dai fenomeni di diffusione, attivati entrambi dalle alte temperature. Più sono alte la temperatura di esercizio e la tensione applicata, più è facile il movimento e la moltiplicazione delle dislocazioni, con un effetto globale di deformazione non reversibile. Con effetto quanto visto per l'incrudimento, analogo a le dislocazioni si ostacolano a vicenda e rallentano la velocità di deformazione, giustificando l'esistenza della zona II del creep, nella quale c'è un equilibrio tra l'incrudimento ed i fenomeni di riassetto che tendono a cancellarlo. All'aumentare della sollecitazione e/o della temperatura, il materiale si deforma sempre più facilmente, raggiungendo rapidamente la zona finale di rottura. A questo meccanismo di deve aggiungere il fenomeno della diffusione di atomi e di difetti, che facilita ulteriormente la deformazione irreversibile

sfruttando zone di facile propagazione, come i bordi dei grani. La frattura per creep ad alta temperatura procede in genere per decoesione dei grani; al microscopio elettronico scansione evidenzia а aspetto un intergranulare con presenza di precipitati e cavità. Per migliorare la resistenza allo scorrimento viscoso dei metallici, si facilita la materiali formazione di precipitati, ostacolano il movimento che delle dislocazioni, o, alle più alte temperature, si cerca di ridurre l'estensione dei bordi dei grani, favorendo la presenza di grana grossa, o, addirittura, di monocristalli. Il trasferimento dei risultati delle prove di laboratorio alla previsione del comportamento effettivo di un alta temperatura manufatto ad è ulteriormente complicato dall'interazione con l'ambiente, dalla fasi fragili o basso-fondenti, dalla di formazione regime termico (cicli, transitori e variabilità del gradienti), dalla sovrapposizione di fenomeni di fatica.

DIAGNOSI FRATTURISTICHE

I fenomeni che provocano la rottura di un manufatto metallico possono essere ricostruiti con buona attendibilità se le superfici di frattura e le zone circostanti non sono eccessivamente deteriorate. Noti l'ambiente e la temperatura di lavoro, occorre valutare il possibile stato tensionale in cui il pezzo ha lavorato nel corso della sua vita e nel periodo immediatamente precedente al collasso. L'esame visivo della zona di frattura permette di valutare la presenza di deformazioni plastiche che fanno pensare ad un cedimento legato a sovrasollecitazioni e ad elevate temperature di esercizio. Se le deformazioni plastiche sono modeste ed i lembi della frattura si possono quasi far combaciare, si può pensare ad un comportamento fragile. E' necessario conoscere il comportamento del materiale, se è cioè tendenzialmente fragile o se la fragilità è indotta localmente da una serie di concause quali, ad esempio:

• Errori di disegno del pezzo, per la presenza di intagli o raccordi a spigolo vivo, eventualmente esaltati da errori per lavorazioni meccaniche, saldature, trattamenti termici, finiture superficiali...

• Bassa temperatura di esercizio; in cui "basso" ed "alto" sono definibili, ad esempio, attraverso la misura della temperatura di transizione.

• Difettosità del materiale, per presenza nella zona di frattura di difetti di fabbricazione, come inclusioni, soffiature, cavità ...

• Presenza di una cricca indotta da fenomeni di fatica esaltati eventualmente da un ambiente anche moderatamente aggressivo. La presenza di una cricca di fatica lascia sulla superficie di frattura tracce ben leggibili prodotte dal fronte di avanzamento della cricca stessa.

• Presenza di sovrasollecitazioni impulsive dovute ad urti, transitori di avviamento e spegnimento.

Lo studio della superficie di frattura, tanto a basso ingrandimento ad occhio nudo o con l'aiuto di una lente, quanto ad alto ingrandimento mediante microscopi ottici od elettronici può permettere di individuare la zona di nucleazione della cricca ed il percorso nel tempo fino alle dimensioni critiche per le quali si è verificato il cedimento finale. L'analisi metallografica nella zona circostante alla frattura può testimoniare l'eventuale presenza di difetti macro- o micro-scopici, come ad esempio inclusioni non metalliche, soffiature, cavità di solidificazione, ma anche segregazioni o presenze di fasi non desiderate a comportamento intrinsecamente fragile.

In figura VI.29 è riportata un'immagine al microscopio elettronico a scansione di un acciaio inossidabile austeno-ferritico rotto a trazione in condizioni di elevata duttilità. La superficie di frattura mostra una estesa presenza di micro-crateri duttili (*dimples*).



Figura VI.29: Superficie di frattura a trazione di un acciaio inossidabile austeno-ferritico. Formazione di dimples.

Nelle figure VI.30 e VI.31 sono mostrate le morfologie delle superfici di frattura viste ad alto ingrandimento al microscopio elettronico a scansione. La frattura fragile può propagarsi in modo intergranulare, per decoesione tra grano e grano, o transgranulare, trovando il suo percorso preferenziale attraverso i grani.



Figura VI.30: Frattura fragile *Figura VI.31*: Frattura fragile transgranulare.

Nella figura VI.32 sono schematicamente rappresentate le linee di riposo del fronte di avanzamento della cricca e la zona residua che si è rotta di schianto per una barra cilindrica sollecitata a fatica secondo le due modalità indicate.

Nelle figure VI.33 e VI.34 sono riportati due esempi di superfici di frattura a fatica osservate al microscopio elettronico a scansione. Sono evidenti le linee di fatica in una lega Al Li 2091 ed una rottura per clivaggio in una ghisa sferoidale ferritico-perlitica con distacco (*debonding*) della particella di grafite dalla matrice metallica. Lo spessore di tali linee corrisponde bene all'avanzamento della cricca nel singolo ciclo, pari a da/dn, per n=1.



Figura VI.32: Rappresentazione schematica delle linee di riposo.



Figura VI.33: Superficie di frattura a fatica di una lega di Al Li 2091. Formazione di linee di fatica.



Figura VI.34: Superficie di frattura a fatica di una ghisa sferoidale ferritico perlitica. Clivaggio nella ferrite e distacco delle particelle di grafite.

TRIBOLOGIA

Si intende per resistenza di attrito o semplicemente attrito la forza che si oppone al movimento relativo di due corpi in contatto e per strisciamento il loro moto relativo. Nel caso semplice di strisciamento tra due corpi che si scambiano una forza F_n perpendicolare alle superfici di contatto, si ha quiete finché la forza che agisce nella direzione delle superfici di contatto F_t è minore di f×F_n. Quando $F_t \ge f × F_n$, i due corpi hanno un moto relativo di strisciamento; f prende il nome di coefficiente di attrito (*friction coefficient*). Anche nel caso semplice di rotolamento si manifestano fenomeni di attrito, di entità inferiore al caso dello strisciamento.

L'attrito è un fenomeno dissipativo che richiede una spesa di energia per effettuare il movimento. Quindi all'aumentare dell'attrito i movimenti hanno bisogno di forze sempre maggiori che si traducono in lavoro e calore generato localmente, che deve essere smaltito. D'altra parte non si può dimenticare che è l'attrito che permette alcuni movimenti, come la deambulazione che è difficile, se non impossibile in mancanza di attrito, come ad esempio sul ghiaccio.

Tra due corpi reali in contatto in movimento relativo si produce una perdita progressiva di materiale a danno dell'uno o di entrambi con la modifica delle superfici reali di contatto: è questo il fenomeno dell'usura (*wear*). Man mano che i due corpi strisciano della quantità x, si produce una perdita di materiale a carico del materiale meno duro, misurabile ad esempio dal volume V, che dipende nei casi più semplici dalla forza di contatto F e dallo strisciamento x. Per ogni singola coppia di materiali in strisciamento, si può valutare l'usura con una formula del tipo

$$\mathbf{V} = \mathbf{k}_1 \mathbf{F} \mathbf{x}$$

oppure con formule più complesse del tipo

$$\mathbf{V} = \mathbf{k}_2 \mathbf{F} \mathbf{x} / \mathbf{H}$$

che mettono in evidenza come all'aumentare della durezza del materiale più tenero (H), l'usura diminuisca. I meccanismi microscopici che spiegano l'usura sono molteplici e complessi: uno dei più elementari è quello dell'usura adesiva. Le superfici reali di contatto tra due corpi, viste ad alto ingrandimento, sono diverse dal profilo ideale rappresentato nei disegni sia a scala macroscopica che microscopica. La rappresentazione qui riportata (figura VI.35) esagera le asperità ed individua nella linea tratteggiata il profilo teorico della superficie di strisciamento.



Figura VI.35: Rappresentazione delle asperità e del profilo teorico della superficie di strisciamento.

A partire dalle condizioni di quiete e ancor più durante il moto, la forza di contatto si trasmette attraverso le "creste" delle asperità dei profili reali producendo sollecitazione meccanica molto elevate: le zone a contatto si deformano plasticamente con conseguente produzione locale di calore che può generare durante il moto delle microsaldature, la modifica dei profili originari e l'eventuale perdita di materiale sotto forma di detriti.

La curva caratteristica di usura riporta il volume consumato per usura in funzione dello strisciamento (figura VI.36): il volume di materiale consumato aumenta con il procedere del movimento relativo fino a che si produce un danneggiamento delle superfici tale da modificare i profili in contatto ed esaltare l'usura.



Figura VI.36: Volume consumato per usura in funzione dello strisciamento.

Nelle prime fasi di funzionamento di un accoppiamento soggetto ad usura può avvenire un fenomeno di rodaggio (*run-in*) che prevede un transitorio più o meno accentuato sia per quanto riguarda il coefficiente di attrito che per quanto riguarda il volume V consumato. L'aumento dell'attrito, conseguente alla modifica dei profili di strisciamento induce un aumento del calore prodotto localmente; il materiale di usura disperso (*wear debris*) o l'eventuale eccessiva modifica dei profili in strisciamento possono creare fenomeni di interferenza ed impedire il funzionamento del meccanismo soggetto ad usura. Se uno dei materiali è molto più duro dell'altro, si produce l'usura abrasiva, per un'azione di taglio ed asportazione di materiale a spese del più tenero. Un meccanismo analogo si verifica quando tra due materiali non troppo dissimili si interpone un terzo corpo più duro, come può essere una scheggia o un detrito, che possono agire come utensile e asportare materiale dalle superfici dei primi due.



Figura VI.37: Coefficiente di usura k_1 in funzione della durezza.

Molti problemi tribologici si risolvono modificando le superfici a contatto sia dal punto di vista del disegno (macroscopico e microscopico) e della finitura, che dal punto di vista compositivo, variando la natura e struttura dei materiali in uno strato di pochi decimi di millimetro, quanto basta per mostrare caratteristiche di durezza diverse, più adatte a resistere ai fenomeni di usura. Si fa

a gradiente ricorso a materiali strutturale e/o compositivo, come nel caso dei trattamenti di tempra superficiale o di cementazione o nitrurazione, nonché alla modifica delle superfici per riporto di un materiale diverso, funzionale alla resistenza all'usura, come nel caso dei riporti ceramici su substrati metallici. L'altro intervento tipico è il ricorso all'interposizione di uno liquido, solido o gassoso che opera strato una lubrificazione tra le parti in movimento. Le superfici non sono più a contatto diretto ma attraverso il fluido lubrificante.

Si possono distinguere quindi vari tipi di usura che interagiscono tra loro: l'usura adesiva, che implica la formazione di microsaldature istantanee delle asperità e loro successiva rottura; usura abrasiva, in cui la presenza di particelle estranee dure provoca una vera e propria scalfittura delle superfici; usura corrosiva, nel caso in cui l'ambiente svolga un ruolo importante nel meccanismo di deterioramento; usura erosiva, in cui il danneggiamento della superficie in oggetto, legato alla interazione fra la superficie del metallo ed un fluido, è dovuto a moti vorticosi o a brusche variazioni di (cavitazione); usura per fatica, pressioni in cui all'azione dello strisciamento fra le due superfici si aggiunge il danneggiamento dovuto a sollecitazioni ripetute.

VII - TRATTAMENTI TERMICI

alcune caratteristiche Per modificare strutturali. meccaniche e tecnologiche dei materiali metallici si ricorre ai trattamenti termici (heat treatments). Nel caso più semplice i trattamenti termici prevedono una successione di variazioni della temperatura consistenti in riscaldamenti (heating), permanenze a temperatura (soaking) e raffreddamenti (cooling) con velocità (|dT/dt|, V) e tempi prefissati. I trattamenti termici avvengono in forni riscaldati elettricamente o а combustione (di gas o di olii combustibili) nei quali i manufatti sono scaldati e mantenuti a temperatura, per essere raffreddati poi nei forni stessi o fuori forno per esposizione all'aria o per immersione in olio o acqua realizzando velocità di raffreddamento rispettivamente crescenti. L'ambiente interno del forno può essere inerte (gas nobili o vuoto) o reattivo (riducente per H_2 o NH_3 , ossidante per O_2 o CO_2 , carburante per CO ...).

Il riscaldamento del materiale metallico coinvolge tutti i meccanismi di trasporto del calore (conduzione, convezione ed irraggiamento). Normalmente il pezzo interessato dal trattamento si riscalda a partire dalla Si formano inevitabilmente dei esterna. superficie gradienti di temperatura tra la superficie riscaldata ed il cuore ancora freddo e dei corrispondenti gradienti di deformazione: le parti più calde si dilatano ma sono ostacolate dalla presenza di parti fredde. Se il pezzo presenta una grande superficie di scambio termico con elevati spessori (elevato rapporto non superficie/volume, ad esempio una lastra sottile) i

gradienti di temperatura e deformazione non sono elevati; nel caso di pezzo massivo (basso rapporto superficie/volume, ad esempio una sfera) i gradienti di deformazione indotti debbono essere attentamente valutati. La dilatazione lineare ε per una variazione di temperatura ΔT vale:

$\epsilon = \alpha \Delta T$

in cui α è il coefficiente di dilatazione termica, misurabile in K⁻¹(per l'acciaio, ad esempio $\alpha \cong 13 \ 10^{-6}$ K⁻¹ nel campo di temperature dei trattamenti termici). Se la dilatazione è impedita, il materiale al riscaldamento è sottoposto ad una sollecitazione σ di compressione data dalla legge di Hooke:

$\sigma = \epsilon \ E = \alpha \ E \ \Delta T$

Durante il riscaldamento le parti più calde (superficiali) si dilatano più rapidamente delle zone interne. La contiguità fisica tra tutte le parti del pezzo che deve essere rispettata ad ogni istante e la condizione che la risultante delle forze sia nulla, implica che le parti esterne siano sollecitate a compressione dalle parti fredde (interne) e viceversa; quanto maggiore è il gradiente di temperatura, tanto maggiore è il pericolo che le tensioni raggiungano valori elevati, fino a superare le tensioni di snervamento o addirittura quelle di rottura, provocando la nascita di tensioni residue, distorsioni o fratture nel pezzo. La figura VII.1 mostra un modello didattico dell'andamento delle deformazioni e delle tensioni durante il riscaldamento.



Figura VII.1: Modello didattico dell'andamento delle tensioni e delle deformazioni di un cilindro durante il riscaldamento.



Figura VII.2: Modello didattico dell'andamento delle tensioni e delle deformazioni di un cilindro durante il raffreddamento.

Durante il raffreddamento il problema è analogo ma cambia di segno, con un maggior pericolo di superare le resistenze meccaniche in corrispondenza delle superfici più fredde rispetto al cuore del manufatto, come mostrato nella figura VII.2.

Una delle possibili classificazioni dei trattamenti termici riguardanti gli acciai, li distingue in:

• trattamenti che prevedono una trasformazione di fase;

• trattamenti che non prevedono una trasformazione di fase;

• trattamenti termochimici di diffusione.

A monte dei trattamenti termici che prevedono una di fase il trasformazione si ha processo di (austenitizing), che austenitizzazione consiste nel portare l'acciaio ad avere una struttura costituita completamente (o almeno parzialmente) da grani di austenite. Le condizioni metallurgiche sono l'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. Se sono presenti altri elementi di lega oltre al C, tali condizioni non sono affatto sottintese.

I parametri di austenitizzazione sono:

• La temperatura di austenitizzazione T_a che, per gli acciai ipoeutettoidici, è superiore ad Ac₃ di 30-50°C (figura VII.3).

• La durata di austenitizzazione t_a . La permanenza è funzione dello spessore del pezzo considerato perché occorre lasciare il tempo per una completa trasformazione sia in superficie che a cuore.

Se l'austenitizzazione è completa, l'austenite contiene in soluzione tutti gli elementi di lega, mentre, se è parziale, sono presenti fasi non disciolte, spesso dei carburi. Un caso tipico di austenitizzazione parziale è quello degli acciai ipereutettoidici, per i quali la temperatura di austenitizzazione è superiore di circa 50° C ad Ac₁. In questo caso si ottiene una struttura formata da γ + carburi. La composizione chimica media dell'austenite, nel caso di austenitizzazione parziale, può essere molto diversa da quella dell'acciaio di partenza, e, nel caso che \mathbf{t}_{a} sia insufficiente, può mostrare dei fenomeni di segregazione.



Figura VII.3: Temperatura di austenitizzazione ottimale per una lega binaria Fe-C in funzione del tenore di C.

Una prolungata permanenza ad alta temperatura può portare anche a forti ingrossamenti del grano austenitico, ed al fenomeno della bruciatura (*burning*) che è un inizio di fusione localizzata ai bordi dei grani ricchi di segregazioni di elementi bassofondenti. Gli elementi di lega agiscono sull'austenitizzazione:

- Per il loro carattere alfageno oppure gammageno.
- Per il loro carattere carburigeno.

La presenza di elementi carburigeni agisce sulla composizione della fase γ al completamento 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 di grano secondo un processo che è tanto più efficace quanto più stabili sono i carburi presenti (ad esempio quelli di V).

RAFFREDDAMENTO DI UN ACCIAIO AUSTENITIZZATO

Raffreddando molto lentamente un acciaio austenitizzato, si otterranno a temperatura ambiente microstrutture differenti in funzione del tenore in C. Più precisamente si otterrà un acciaio ferrito-perlitico (acciaio ipoeutettoidico), perlitico (acciaio eutettoidico) oppure perlito-cementitico (acciaio ipereutettoidico) in cui il tenore limite di C cambia anche in modo importante con l'aggiunta di altri elementi di lega.

Le trasformazioni sopra elencate avverranno per temperature non molto minori rispettivamente di A_3 e A_1 nel caso dell'acciaio ipoeutettoidico, $A_1 = A_3$ nel caso dell'acciaio eutettoidico, A_m e A_1 nel caso dell'acciaio ipereutettoidico.

Man mano che la velocità di raffreddamento aumenta la nucleazione nei processi di formazione delle nuove

strutture diventa preponderante rispetto al meccanismo di crescita. Se si raffredda fino a temperatura ambiente a ipoeutettoidico acciaio differenti velocità un austenitizzato, si può ottenere il diagramma in figura VII.4, in cui in ordinata si ha la temperatura cui avviene ascisse la trasformazione ed in velocità la di raffreddamento. I differenti colori indicano le differenti microstrutture che sono ottenute al variare della velocità di raffreddamento.



Figura VII.4: Evoluzione della microstruttura e delle temperature di trasformazione al variare della velocità di raffreddamento V=|dT/dt| per un acciaio ipoeutettoidico.

Per velocità di raffreddamento estremamente basse la trasformazione avverrà con le modalità già descritte nell'analisi del diagramma di fase Fe-C, con formazione di ferrite e perlite piuttosto grossolane (grani ferritici
piuttosto grandi, distanza interlamellare nella perlite elevata). Aumentando la velocità di raffreddamento, si diminuzione delle osserva una temperature di trasformazione $A_3 e A_1$, denominate ora rispettivamente A_{r3} ed A_{r1}, con A_{r3} che diminuirà più velocemente di A_{r1}. La struttura che si otterrà sarà ancora ferrito perlitica, con i grani di ferrite e le lamelle di perlite che diverranno rispettivamente più piccoli e più sottili. Oltre una certa velocità di raffreddamento si osserva una coincidenza dei punti di trasformazione, e la struttura che viene ad ottenersi, sempre ferrito-cementitica, sarà denominata bainite (bainite). Aumentando la velocità di raffreddamento, la temperatura di trasformazione resta fino ad velocità costante. di praticamente una raffreddamento, denominata V_i, in corrispondenza della quale si osserva uno sdoppiamento della curva di trasformazione, con il cosiddetto arresto

della trasformazione. A partire da V_i , e per velocità di raffreddamento superiori, si ottiene a temperatura più elevata una trasformazione parziale dell'austenite in bainite, seguita da un arresto della



trasformazione che non procede per un certo intervallo di temperatura. Raffreddando ulteriormente, l'austenite non trasformata in bainite si trasforma in martensite, secondo spostamenti di atomi per distanze inferiori alle distanze interatomiche e non mediante nucleazione e crescita, ovvero con meccanismi diffusivi.

Aumentando ancora la velocità di raffreddamento lo sdoppiamento dei punti di trasformazione permane, fino ad una certa velocità critica di raffreddamento V_s , in

corrispondenza della quale tutta l'austenite si trasforma in martensite. Per velocità di raffreddamento superiori a V_s si avrà un solo punto di trasformazione, corrispondente ad una completa trasformazione dell'austenite in martensite.

RAFFREDDAMENTO CONTINUO

Continuous Cooling Transformation (CCT).

di raffreddamento velocità di Le un acciaio austenitizzato possono variare da qualche grado all'ora diverse centinaia di gradi per secondo e le a corrispondenti trasformazioni dell'austenite durante il raffreddamento possono seguite essere mediante dilatometria differenziale (nel caso di raffreddamenti molto lenti), per dilatometria assoluta (nel caso di raffreddamenti lenti e rapidi), per analisi termica e magnetica (nel caso di raffreddamenti molto rapidi). Gli micrografici permettono esami di precisare di e confermare i risultati dell'analisi dilatometrica.

I risultati sperimentali sono riassunti in un diagramma in cui in ordinate si ha la temperatura T(°C) ed in ascisse il logaritmo decimale del tempo log(t) (figura VII.5). Nel tracciate le differenti leggi diagramma sono di raffreddamento. Il modo più semplice per seguire l'evoluzione strutturale di un materiale è di raffreddare molto rapidamente un campione ad una temperatura prescelta e seguire le trasformazioni che avvengono a ed quella isoterma, con un inizio fine una trasformazione. Questo metodo (TTT, Temperatura Tempo Trasformazione) è poco aderente alle modalità di raffreddamento usate in pratica. Si preferisce raffreddare con modalità anisoterme.



Figura VII.5: Curve di raffreddamento per differenti velocità di raffreddamento (indicate in rosso). In verde è indicato, come esempio, l'andamento di una permanenza isoterma.

A volte, sono applicati trattamenti termici che prevedono sia fasi di raffreddamento che permanenze

isoterme (ad esempio, la tempra scalare bainitica) ma tali trattamenti non saranno affrontati nel presente volume.

E' evidente che una determinata legge di raffreddamento risulterà rappresentativa



dell'intero oggetto in esame solo nel caso di in cui la superficie di scambio termico sia notevole (ad esempio, un lamierino sottile), mentre negli altri casi le velocità più elevate corrisponderanno alla zona superficiale del pezzo (curve di raffreddamento più inclinate), mentre le velocità più basse corrisponderanno alle parti più interne degli oggetti in esame (curve di raffreddamento meno inclinate).

I grafici ottenuti sono denominati diagrammi CCT (Continuous Cooling Transformation) e permettono di le differenti contemporaneamente rappresentare trasformazioni microstrutturali, comprese quelle non rappresentabili nei diagrammi di fase, e le leggi di raffreddamento effettivamente utilizzate. In questi diagrammi si hanno delle zone in cui le fasi risultano stabili, delle aree in cui sono metastabili ed, infine, delle porzioni dello spazio in cui si hanno le trasformazioni microstrutturali.

Al di sopra delle rette orizzontali indicanti i punti critici (A_3 - A_1 per gli acciai ipoeutettoidici, A_1 per gli acciai eutettoidici, A_1 oppure A_1 - A_m per gli acciai ipereutettoidici) vi è un area, indicata con A, in cui l'austenite risulta stabile. Per permanenze comunque lunghe al di sopra di A_3 , si ha una microstruttura austenitica stabile, la cui unica trasformazione possibile è l'ingrossamento del grano austenitico (figura VII.6).

Al di sotto di queste rette, il piano temperatura - tempo è suddiviso in diverse zone. Quella più vicina all'asse rappresenta la zona dell'austenite ordinate delle metastabile, indicata con (A), in cui inizia l'incubazione successive trasformazioni microstrutturali che delle avverranno per nucleazione e crescita. Si formeranno strutture ferrito-cementitiche (ferrite, perlite, varie bainite), ma anche altre fasi secondarie come carburi o nitruri. La zona a destra rispetto a quella dell'austenite metastabile può suddividersi in diverse aree, a volte nettamente separate, a volte sovrapposte, con presenza uno o due nasi.



Figura VII.6: Esempi di diagrammi CCT.

La zona di esistenza della austenite metastabile è limitata alle temperature più basse da due rette, $M_s e M_f$,

che indicano rispettivamente l'inizio e la fine delle trasformazioni della austenite metastabile in martensite. Al di sopra di M_s si ha solo austenite metastabile mentre al di sotto di M_f cessa la trasformazione dell'austenite in martensite. Fra le due temperature si ha compresenza di austenite metastabile in via di trasformazione martensite; finché la temperatura non viene abbassata, la trasformazione dell'austenite residua non procede. Nel caso in cui il tenore degli elementi di lega è tale che M_f scenda al di sotto della temperatura ambiente, per raffreddamenti effettuati con velocità sufficientemente elevate, si può osservare alla temperatura ambiente una quantità variabile di austenite residua che può le proprietà meccaniche influenzare (con una diminuzione di R_m, R_e, durezza), la resistenza alla fatica (con una diminuzione anche importante del limite di fatica), la stabilità dimensionale. Viene individuata eventualmente anche la temperatura M_x , alla quale x% dell'austenite si è trasformata in martensite.

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 Ar_1 ed Ar_3 , hanno la tendenza a fare sovrapporre i due domini, mentre il Si tende a farli separare, grazie al suo carattere alfageno. Gli elementi carburigeni (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti...), allo stesso tempo alfageni, 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 e M_f . Esistono numerose relazioni empiriche o semiempiriche che permettono di legare le temperature M_s e M_f con la composizione chimica, come ad esempio:

$$\begin{split} M_s &= 561 - 474 \; (\% C) - 17 \; (\% Cr + \% Ni) - 33 \; (\% Mn) - \\ 21 \; (\% \; Mo + \% Si) \end{split}$$

Le condizioni di austenitizzazione T_a , t_a possono influenzare la composizione chimica, l'omogeneità della distribuzione degli elementi di lega nella austenite e la grandezza media del grano austenitico. L'aumento del grano austenitico comporta un aumento dei tempi di incubazione, effetto che 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 e dell'estensione dei bordi grano, si ha una diminuzione dell'importanza di questa nella nucleazione.

Diagrammi CCT.

Si consideri ad esempio il diagramma CCT di un acciaio basso-legato ipoeutettoidico (figura VII.7): sono evidenti i domini ferritici, perlitici, bainitici, martensitici preceduti dal dominio dell'austenite metastabile. L'evoluzione dell'austenite viene letta lungo le curve di raffreddamento riportate sul diagramma. La legge di raffreddamento più veloce, quella che nel diagramma CCT risulta più a sinistra e per la quale, al termine del raffreddamento, si ottiene una durezza di 59 HRC, corrisponde all'incirca all'evoluzione T(t) del cuore di un tondo di 10mm di diametro raffreddato in acqua.



Figura VII.7: Diagramma CCT di un acciaio non legato ipoeutettoidico con curve di raffreddamento.

La legge di raffreddamento più lenta, quella che nel diagramma CCT risulta più a destra e per la quale, al termine del raffreddamento, si ottiene una durezza di

214 HV, corrisponde all'incirca all'evoluzione T(t) del cuore di un tondo di 900 mm di diametro raffreddato in forno. Il fascio di curve di raffreddamento compreso fra questi due estremi rappresenta quindi un esteso ventaglio delle condizioni di raffreddamento. Si parte condizioni di completa austenitizzazione: dalle si nel campo dell'austenite raffreddando. entra metastabile, indicato con (A), nel quale l'austenite resta stabile per periodi limitati ed in cui si ha l'incubazione delle successive trasformazioni. Quindi si entra nei campi rappresentativi delle trasformazioni dell'austenite in ferrite, perlite, bainite oppure martensite.

Consideriamo ad esempio la legge di raffreddamento corrispondente ad una durezza a temperatura ambiente di 36 HRC. Dopo un tempo di incubazione di 200 s la trasformazione della austenite inizia a 675°C con la formazione di ferrite primaria (ovvero antecedente alla di quindi, di perlite. perlite) e, formazione In corrispondenza della temperatura di 500 °C si entra nel dominio bainitico che, fino a 360°C, corrisponde alla formazione di bainite. Al termine del raffreddamento, l'acciaio sarà costituito da ferrite, perlite e bainite, con una durezza complessiva pari a 36 HRC. Di fatto, quindi, è solo l'austenite che scompare trasformandosi in altre fasi; eventuali trasformazioni di queste altre fasi non rientrano nel presente diagramma CCT.

Trasformazioni dell'austenite non diffusive, o martensitiche.

Se la curva di raffreddamento interseca l'orizzontale M_s (*Martensite start*) 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). La curva di raffreddamento più lento che da luogo a tutta martensite corrisponde a quella critica V_s prima definita.

Al di sotto di M_s la diffusione del carbonio diviene molto difficile ed, infatti, la trasformazione martensitica avviene senza diffusione, ma per spostamenti degli atomi inferiori alla distanza interatomica. Essa è quasi istantanea e, ad ogni temperatura T, una frazione determinata di austenite si trasforma in martensite: un mantenimento isotermico non modifica il tasso di avanzamento della reazione. Alla temperatura M_f (*Martensite finish*) la trasformazione A \rightarrow M può considerarsi conclusa. Se la temperatura T di fine raffreddamento è tale che:

 $M_s > T > M_f$

la trasformazione martensitica è incompleta. L'austenite non trasformata in martensite è denominata austenite residua A_{res} .

La martensite appare al microscopio sotto forma di placchette o di aghi. Dato che la diffusione non interviene nella trasformazione martensitica. la stessa composizione la chimica martensite ha dell'austenite iniziale, che può essere differente da quella dell'acciaio se l'austenitizzazione è parziale (austenitizzazione effettuata a temperature insufficienti, ad esempio nel caso di acciai ipereutettoidici).

La martensite ha una struttura cristallina tetragonale: la formazione della martensite corrisponde al passaggio di una struttura CFC ad una struttura prossima a CCC, meno compatta, ed avviene con aumento di volume. La martensite è un costituente la cui durezza aumenta con il tenore in carbonio (figura VII.8). A quest'elevata durezza corrisponde una tenacità estremamente bassa.



Figura VII.8: Evoluzione della durezza con il tenore di carbonio per raffreddamenti veloci (struttura martensitica, curva superiore), oppure lenti (strutture ferritico-perlitiche oppure perlito-cementitiche, curva inferiore).

TRATTAMENTI TERMICI A TEMPERATURE SUPERIORI AD A_1 ED A_3

Ricottura (*annealing*) - Nel corso della sua storia, un acciaio si può trovare in stati di non equilibrio dovuti a precedenti trattamenti termici e/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 all'eliminazione od alla riduzione degli effetti nefasti di tali stati, in vista di ulteriori operazioni sul metallo o di utilizzazione dell'acciaio nelle condizioni ottimali. Fra questi, le ricotture formano un insieme di trattamenti che mirano degli stati prossimi all'equilibrio ad ottenere termodinamico provocando la formazione di strutture il passaggio ferrite+carburi dopo 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.

Un mantenimento alla temperatura di trattamento, con eventuali oscillazioni intorno a questa temperatura.

Un raffreddamento lento in forno secondo una legge programmata.

Si possono avere differenti tipi di ricottura, in funzione delle modalità di trattamento e dei risultati che si desiderano ottenere: • <u>Ricottura completa (full annealing)</u>, o ricottura.

Essa comprende un mantenimento a A_3 + 50 °C per gli acciai ipoeutettoidici o A_1 + 50°C per gli acciai ipereutettoidici, seguito da un raffreddamento lento in forno soprattutto durante l'attraversamento dell'intervallo critico di trasformazione.

Nel caso degli acciai ipoeutettoidici, la ferrite e la perlite formate sono relativamente grossolane: la resistenza e la durezza sono basse. Nel caso degli ipereutettoidici, la globulizzazione parziale della cementite proeutettoidica (quella che si forma per temperature superiori alla temperatura eutettoidica) permette di evitare l'aumento della fragilità alle sollecitazioni dinamiche legata alla presenza dei carburi precipitati a bordo grano.

• <u>Ricottura di omogeneizzazione (homogenizing), o di</u> <u>diffusione</u>.

Questo trattamento viene effettuato nel caso in cui, durante la solidificazione, si manifestano dei fenomeni di segregazione minore (ad esempio, acciai per getti), in cui gli elementi di lega e il carbonio sono distribuiti in modo eterogeneo alla scala del grano. Se questa eterogeneità chimica si conserva durante le successive trasformazioni, le proprietà del metallo (risposta ai trattamenti di tempra, formazione di strutture in bande durante la laminazione, difficoltà di lavorazione a caldo) sono peggiori. La ricottura consiste nel mantenere a nel campo lungo il metallo austenitico. L'omogenizzazione avviene per diffusione in fase γ tanto più rapidamente quanto più elevata è la

191

temperatura di mantenimento. Tuttavia, le temperature di mantenimento sono limitate per i rischi di fusione parziale che comporta una forte alterazione dei bordi (acciaio bruciato), e per grano i rischi di surriscaldamento. consistenti in un eccessivo ingrossamento del grano austenitico. La temperatura del di omogenizzazione è, in generale, trattamento compresa fra 1000 e 1200°C.

• <u>Ricottura di rigenerazione, o trattamento di affinazione strutturale</u>.

Questo trattamento viene utilizzato nel caso di pezzi che presentino una struttura surriscaldata, come a seguito trattamento di omogenizzazione per diffusione, in prossimità di giunti saldati, nel caso di pezzi forgiati ad alta temperatura, nel caso di pezzi cementati. La ricottura di rigenerazione è costituita da:

Un riscaldamento senza mantenimento prolungato ad una temperatura leggermente superiore ad A_{c3} (A_{c1} per gli acciai ipereutettoidici), 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 ipoeutettoidici). Il raffreddamento non deve essere troppo lento nei dintorni di A_{r1} (750-600°C), dato che in questa zona il grano ferritico tende ad ingrossarsi, specialmente nel caso degli acciai dolci.

Questo trattamento termico comporta un forte affinamento del grano. Infatti, gli acciai presentano all'attraversamento dell'intervallo critico una trasformazione che porta ad una moltiplicazione dei

192

grani durante il riscaldamento. E' proprio questo fenomeno che permette la rigenerazione di una struttura surriscaldata.

Normalizzazione (*normalizing*) -E' un trattamento che permette di ottenere delle strutture ferrito-perlitiche. La temperatura di mantenimento è più elevata che nella ricottura, e, nel caso degli acciai ipereutettoidici, supera A_m . Inoltre il raffreddamento effettuato in aria calma è più rapido rispetto a quello effettuato nel caso della ricottura completa. Le strutture ferrito-perlitiche presentano grani ferritici fini e 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.

Tempra (*quench hardening*) Il trattamento di tempra è costituito sempre da un riscaldamento a temperatura

superiore alle temperature di trasformazione, in modo da austenitizzare l'acciaio, seguito da un permanenza a temperatura per un tempo sufficiente ad assicurare una completa austenitizzazione del pezzo, seguita da



un raffreddamento sufficientemente rapido (*quenching*) da trasformare l'austenite metastabile in martensite.

La temprabilità (*hardenability*) di un acciaio può essere definita come la sua attitudine a non formare aggregati ferrite-carburi, in corrispondenza a raffreddamenti sempre più lenti da T_a fino a 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, hanno un'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 che richiedono velocità di raffreddamento troppo elevate con gli acciai ordinari. La presenza di precipitati o di inclusioni può apportare dei siti di nucleazione esogena (ovvero di origine esterna) e diminuire la temprabilità.

condizioni di austenitizzazione, Le grandezza del fissando la grano e l'omogeneità austenitico chimica un'influenza dell'austenite. hanno notevole sulla temprabilità. Un aumento grano austenitico migliora del la



temprabilità ma degrada contemporaneamente la maggior parte delle proprietà meccaniche.

La differenza di temprabilità fra acciai di differenti composizioni si traduce in una differenza di penetrazione di tempra, che può essere quantificata attraverso la misura della durezza dopo il

194

raffreddamento, in funzione della posizione del pezzo (prova Jominy, norma UNI 3150 che viene effettuata su provini cilindrici di dimensioni standardizzate, figura VII.9). La variazione della durezza lungo una generatrice del cilindro permette di quantificare la temprabilità di un acciaio.



Figura VII.9: Provino utilizzato per la prova Jominy.

La prova Jominy ha come obiettivo quello di ottenere, in una sola operazione effettuata su di una provetta normalizzata, delle indicazioni globali sulla temprabilità di un acciaio. La prova è effettuata in tre fasi (UNI 3150): - austenitizzazione di una provetta normalizzata ad una temperatura T_a (normalmente fissata dalla normativa);

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 sono presentati graficamente su un diagramma in cui sono riportate le durezze HRC (o HV) in funzione della distanza x dall'estremità raffreddata, detta curva di temprabilità. L'evoluzione della curva è riportata nella figura VII.10 per diversi acciai. Man mano che la distanza x aumenta, le velocità di raffreddamento diminuiscono e così pure le durezze (con formazione prima di bainite, quindi di perlite e cementite).



Figura VII.10: Risultati della prova Jominy (vedi fig. VII.8) effettuata su tre differenti acciai.

La temprabilità di un singolo acciaio è in generale rappresentato da una banda di curve che considera una dispersione delle composizioni in funzione del prelievo dal lingotto e delle differenze da una colata all'altra.

La conoscenza delle curve Jominy permette di definire una temprabilità secondo uno dei seguenti criteri:

• Andamento della curva Jominy più favorevole o più sfavorevole a paragone di una fascia di risultati ammissibili;

• Definizione dell'indice di temprabilità, composto dalla lettera J seguita da due numeri, indicanti il valore di durezza HRC e la distanza in millimetri alla quale il valore si riferisce. Ad esempio J 40-16 significa che la durezza 40 HRC è stata raggiunta a 16 mm di distanza dall'estremità temprata.

Per determinare quantitativamente la temprabilità di un manufatto 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 e dal calore specifico delle varie fasi che si formano. Taluni programmi permettono anche di ottenere delle previsioni dopo rinvenimento.

I diagrammi CCT 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. Essa può essere ottenuta come la velocità

197

di raffreddamento critica corrispondente alla temperatura di 700°C:

$$\left(V_r^{\,700}\right)$$

oppure, considerando l'intervallo di tempo necessario a passare da 700 a 300°C:

$$\left(\Delta t_{700}^{300}\right)$$

per il quale si ottiene una struttura completamente martensitica. Questa velocità costituisce una valutazione quantitativa della temprabilità di un acciaio austenitizzato in condizioni determinate.

A1 fine di pezzo completamente ottenere un 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 un punto del pezzo dipende dalla conducibilità λ del metallo, dalla forma e dimensioni del pezzo, dalla capacità dalle 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:

$$\mathbf{V} = \left(\mathbf{V}_{\mathrm{r}}^{700}\right)$$

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 (Δt_{700}^{300}) è misurato in secondi e (d) in mm, al centro dei tondi si ha che:

- in acqua log $\left(\left(\Delta t_{700}^{300}\right)\right) = 1,568 \log (d) - 1,012$

- 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 10^3 e 5 10^2 °C/h.

Il livello degli sforzi residui dopo la tempra costituisce un aspetto importante di un trattamento termico. Il campo delle tensioni interne 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 tempra (ricordando che l'acqua, l'olio e l'aria hanno una capacità di raffreddamento decrescente). Un mezzo di raffreddamento più severo, comporta una velocità di

199

raffreddamento più elevata. 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 e la conseguente formazione di un campo di tensioni dovuto alla tempra. Occorre infatti ricordare come la trasformazione (A) \rightarrow M avvenga con aumento di volume specifico. A seconda del livello raggiunto dalle sollecitazioni ed al variare del comportamento meccanico delle fasi presenti istante per istante nella lega, il limite elastico può essere superato, con una deformazione plastica più o meno estesa ed una possibile rottura locale del pezzo. Quindi, i rischi di incidente di tempra aumentano con la severità 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.

TRATTAMENTI TERMICI A TEMPERATURE INFERIORI AD $A_{\rm C1}$

Sono spesso effettuati a monte e/o a valle di uno dei trattamenti termici precedentemente esposti, con l'obiettivo di ottimizzare le proprietà dell'acciaio, di eliminare eventuali difetti introdotti oppure di migliorare la lavorabilità del pezzo stesso. Si può avere la: • <u>Ricottura di addolcimento o di miglioramento della</u> <u>lavorabilità (*softening*)</u>

E' una ricottura effettuata qualche decina di gradi al di sotto di A_{c1} 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).

• <u>Ricottura di sferoidizzazione o di globulizzazione</u> (*spheroidizing*).

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 appena al di sopra di A_{c1} .

- 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 A_1 , ricottura oscillante).

- Un raffreddamento lento, in modo da ottenere una coalescenza spinta della cementite.

La sferoidizzazione può anche essere ottenuta molto più facilmente mediante un rinvenimento prolungato al di sotto di A_{c1} , da una struttura iniziale martensitica.

• <u>Trattamento di restaurazione (*Recovery*) e di ricristallizzazione (*Recrystallizing*).</u>

La lavorazione a freddo di un metallo per deformazione plastica (ad esempio, la laminazione), comporta una struttura incrudita è caratterizzata da una forte deformazione orientata dei grani. Una struttura incrudita contiene inoltre una densità di difetti molto elevata, in modo particolare 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.



Figura VII.11: Evoluzione della durezza di un metallo incrudito, al variare della temperatura. Ricristallizzazione senza invecchiamento (curva I) e con invecchiamento (curva II).

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 VII.11 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 ricristallizzazione senza invecchiamento, e la curva (II) invece corrisponde al caso in cui si ha la ricristallizzazione con un indurimento per invecchiamento (caratteristico delle soluzioni solide interstiziali, come la ferrite con C oppure N).

Si possono distinguere due tipi di trattamento, in funzione dell'intervallo di temperatura raggiunto:

- Il trattamento di restaurazione, che si ottiene con un riscaldamento ad una temperatura inferiore 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 progressivamente. Durante questo processo si hanno dei diversi fenomeni, 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 dipendente dalla composizione della lega e dal suo livello di incrudimento. La struttura, distorta ed incrudita per la

203

lavorazione meccanica a freddo, è rimpiazzata da una nuova struttura con grani riformati (figura VII.12).



Figura VII.12: Evoluzione delle dimensioni dei grani in un metallo incrudito durante la ricristallizzazione per differenti durate. Le linee tratteggiate indicano le dimensioni dei grani prima dell'incrudimento.

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. Qualora un metallo sua temperatura sia portato alla incrudito di ricristallizzazione, si ha la nucleazione di nuovi grani e, quindi, la loro crescita. Si può ricordare che: la temperatura di ricristallizzazione è tanto più bassa quanto maggiore è il tasso di incrudimento e che la grandezza finale del grano è tanto più bassa, per una temperatura di ricristallizzazione, quanto stessa è il di deformazione: maggiore tasso \mathbf{a} ricristallizzazione, per una stessa temperatura, inizia solo a partire da un tasso critico di deformazione. La grandezza finale dei grani è quindi diversa da quella originale (riportata in figura), prima dell'incrudimento. Una permanenza prolungata ad alta temperatura provoca l'ingrossamento del grano di ricristallizzazione primaria per fenomeni di migrazione dei bordi grano. Ciò implica che i grani grossi inglobino quelli piccoli; modificando le caratteristiche meccaniche del materiale, come descritto dalla legge di Hall-Petch.

• <u>Il trattamento di distensione (*stress relief tempering*).</u>

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 trattamenti termici subcritici nell'intervallo di temperatura inferiore o coincidente con quello della ricristallizzazione. Le velocità di riscaldamento e di raffreddamento devono essere sufficientemente basse per non introdurre dei nuovi sforzi o anche per non delle fessurazioni durante il trattamento. provocare Essenzialmente dovuto alla restaurazione, il trattamento distensione consiste in di un riscaldamento a temperature inferiori a 200°C e non modifica le proprietà meccaniche del metallo. In particolare, si può distendere sulla superficie un pezzo deformato a freddo, l'aumento conservando di durezza dovuto all'incrudimento.

• <u>Rinvenimento degli acciai (*tempering*)</u>.

Dopo la tempra, un acciaio è caratterizzato da elevati valori di R_e , R_m , e di durezza, e da valori molto bassi di

A_% e della resilienza K. Considerando inoltre 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, successiva al trattamento di tempra, è appunto destinata a correggere in modo più o meno completo questi inconvenienti. Essa permette di ottenere un metallo con caratteristiche convenienti, giusto compromesso fra R_m e R_e da una parte e A_% e K tempra, dall'altra. Contrariamente alla che è un'operazione rapida e di difficile controllo, il rinvenimento permette un controllo agevole delle trasformazioni e, quindi, delle proprietà del metallo. La sequenza delle operazioni di tempra e rinvenimento è denominata **bonifica** (quenching+tempering).

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.

Il rinvenimento provoca un'evoluzione dell'acciaio verso uno stato più vicino a quello 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. La figura VII.13 mostra le temperature di trattamento per una lega bonaria Fe-C, in funzione del tenore di C.

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 favorisce l'evoluzione verso uno stato più vicino all'equilibrio stabile.



Figura VII.13: Temperature di trattamento per una lega binaria Fe-C in funzione del tenore di C.

L'insieme ferrite-perlite e, in misura minore, le bainiti, vicine all'equilibrio ed in condizioni molto sono rinvenimento subiscono ordinarie di solo delle trasformazioni minori. Invece la martensite e l'eventuale austenite residua subiscono le evoluzioni decisamente più importanti. Nonostante che queste trasformazioni siano, in alcuni intervalli di temperatura, contemporanee, esposte qui esse verranno separatamente.

Se si considerano degli acciai non legati, oppure legati ma non contenenti elementi carburigeni, si possono dell'evoluzione diversi stadi considerare della martensite, in funzione della T_R, stadi che si ricoprono comportano, crescere parzialmente al della e temperatura, la precipitazione di vari carburi di ferro, la distruzione del reticolo martensitico, la sferoidizzazione della cementite (figura VII.14).



Figura VII.14: Evoluzione della durezza con la temperatura di rinvenimento dopo tempra senza indurimento per precipitazione (a sinistra) e con indurimento per precipitazione (a destra).

Se si considerano gli acciai legati contenenti elementi carburigeni (Mo, W, Ti, Nb) in quantità sufficiente, si può evidenziare un nuovo stadio nel rinvenimento della martensite che comporta la formazione di carburi legati, con un indurimento per precipitazione (o secondario). L'austenite residua rimasta, metastabile alla temperatura

ambiente, può ritrovare durante il rinvenimento delle condizioni che permettano la sua trasformazione. In effetti un rinvenimento è un mantenimento isotermico a temperatura inferiore ad A_{c1} . L'evoluzione dell'austenite residua porterà alla formazione di bainite (nel caso degli acciai non legati o debolmente legati) o di aggregati F+C (nel caso degli acciai molto legati).

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 mostra l'evoluzione della durezza in funzione della temperatura di rinvenimento, a parità di durata di rinvenimento. Si può osservare che gli elementi di lega generalmente ritardano la diminuzione della durezza sia con un meccanismo di soluzione solida che con un'azione di rallentamento alla coalescenza dei carburi. Inoltre gli elementi carburigeni possono causare un indurimento secondario per precipitazione di carburi legati (la massima resistenza si ha per delle particelle dell'ordine di 10 nm).

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 effetti sinergici fra Cr, Ni, Mo, che permettono di ottenere delle durezze elevate anche nel caso di rinvenimenti di lunga durata e/o effettuati ad elevata temperatura. L'evoluzione della resilienza presenta dei caratteri più complessi rispetto all'evoluzione della durezza. Nel caso di alcuni acciai al Cr e Cr-Ni si può assistere al fenomeno della fragilità al rinvenimento (*temper embrittlement*) che si manifesta per rinvenimenti compresi fra 450 e 525°C e comporta un aumento notevole della temperatura di transizione duttile-fragile. La fragilità, legata alla presenza di elementi non desiderati anche in minime quantità come P, Sb, As, Sn, che segregano al bordo grano, viene soppressa con un rinvenimento ad una temperatura superiore a 600°C seguito da un raffreddamento rapido. L'aggiunta di molibdeno ed il controllo sulla presenza degli elementi inquinanti diminuiscono il rischio di fragilizzazione.

Nel rinvenimento la temperatura e la durata del processo sono i parametri essenziali in quanto le trasformazioni microstrutturali indotte sono tutte attivate termicamente e tutte basate su processi diffusivi: 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, come ad esempio quella già vista nello scorrimento viscoso:

 $\mathbf{P} = (\mathbf{a}\mathbf{T}_{\mathbf{R}} + \mathbf{b}) \ (\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}} + \mathbf{c})$

ove T_R e t_R sono rispettivamente la temperatura (°C) e la durata del rinvenimento (h), c è una costante che per gli acciai assume il valore di 20. Il parametro P permette di

valutare la durezza di un acciaio rinvenuto per qualsiasi combinazione T_R - t_R .

La figura VII.15 a sinistra mostra con differenti curve l'evoluzione della durezza la con durata del differenti rinvenimento, di temperature per rinvenimento, mentre nel diagramma a destra una sola curva permette una soddisfacente analisi complessiva dell'influenza del tempo di rinvenimento e della temperatura.



Figura VII.15: L'impiego del parametro di rinvenimento P permette di caratterizzare l'acciaio con una sola curva.

Questi due diagrammi permettono di evidenziare l'analoga influenza di T_R e di t_R . Si possono ottenere analoghe durezze per rinvenimenti brevi a temperatura elevata oppure per rinvenimenti più lunghi a temperature inferiori.

Tempra superficiale (*surface hardening*).

E' un trattamento che ha come obiettivo di ottenere un gradiente di proprietà creando una struttura martensitica in uno strato superficiale di qualche millimetro di spessore. Si deve portare rapidamente questo strato alla temperatura di austenitizzazione (> Ac_3) ed effettuare il raffreddamento dopo un tempo breve di austenitizzazione, in modo da evitare il trasferimento di calore per conduzione



verso l'interno del pezzo. Oltre ad un'elevata durezza, tale trattamento comporta la formazione di sforzi residui di compressione che agiscono sullo strato superficiale e 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.

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 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'ingrossamento.

Trattamenti superficiali

I trattamenti superficiali degli acciai hanno come obiettivo quello di ottenere un gradiente di proprietà attraverso un gradiente compositivo. In genere si vuole una durezza elevata sulla superficie insieme ad un'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.

Il risultato può essere ottenuto modificando la superficie in diversi modi:

• trattamento termico localizzato (indurimento mediante tempra superficiale, come già visto).

• Trattamento meccanico di incrudimento come sabbiatura o pallinatura, con cui si ottiene un incrudimento di uno strato superficiale, utile per la resistenza a fatica.

• Trattamento termochimico (*thermochemical treatment*) di diffusione di un elemento di lega (nitrurazione, solfonitrurazione, cromizzazione, ...), seguito eventualmente da un trattamento termico (cementazione oppure carbonitrurazione, seguite da bonifica).

TRATTAMENTI TERMOCHIMICI

Cementazione (carburizing).

La cementazione carburante è un trattamento termochimico di diffusione avente come obiettivo l'arricchimento in carbonio di uno strato superficiale del pezzo da trattare, che 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 induce la formazione di sforzi di compressione nella zona superficiale del pezzo, e la resistenza a fatica risulta migliorata.

L'arricchimento in carbonio si effettua mediante contatto ad alta temperatura del pezzo con un mezzo cementante. Così 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 tre fenomeni contemporanei:

• una reazione chimica che fornisce il carbonio alla superficie del metallo;

• l'adsorbimento del carbonio sulla superficie;

• un processo di diffusione del carbonio nella zona superficiale, dalla superficie verso l'interno a costituire uno strato cementato di profondità voluta (*case depth*).

Le condizioni di diffusione del carbonio sono scelte in base al fatto che la solubilità del carbonio è molto più elevata in fase austenitica 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 (alcune ore) sono piuttosto lunghi, in quanto aumentando le temperature di trattamento si rischia un ingrossamento del grano inaccettabile.

Si utilizzano tre tipi di cementi: cementi pulverolenti o pastosi, cementi liquidi e cementi gassosi.
Nella cementazione solida l'agente cementante è costituito da una miscela di carbone di legna, carbonato di bario, carbonato di sodio. A titolo puramente esemplificativo, si può schematizzare il processo come costituito dalle seguenti reazioni:

 $BaCO_3 \Rightarrow BaO + CO_2$

 $CO_2 + C \Longrightarrow 2CO$

A contatto con la superficie del ferro ad elevata temperatura è catalizzata la reazione di decomposizione dell'ossido di carbonio, secondo la reazione:

 $2CO \Rightarrow CO_2 + C$

Il carbonio così ottenuto sulla superficie del pezzo trattato diffonde all'interno del pezzo, tanto più facilmente quanto più basso è il tenore di carbonio in lega.

Nella cementazione liquida il bagno è costituita da cianuro di sodio, carbonato di sodio o di bario e cloruro di sodio o di bario.

Nella cementazione gassosa l'atmosfera del forno è costituita da un gas portante con aggiunte di metano CH_4 o di propano C_3H_8 (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 riducente.

Sempre seguendo uno schema semplificato, la reazione principale di produzione del carbonio è:

$$CH_4 \Rightarrow 2 H_2 + C$$

Il propano eventualmente aggiunto si decompone in metano ed etilene:

 $C_3H_8 \Rightarrow CH_4 + C_2H_4$

Un'atmosfera di cementazione gassosa è caratterizzata dal suo potenziale carbonio, che è il tenore in carbonio di un campione dell'acciaio in equilibrio allo stato austenitico con l'atmosfera cementante nelle condizioni di trattamento. Un'atmosfera sarà quindi carburante oppure decarburante a seconda che il potenziale carbonio sia superiore oppure inferiore al tenore in carbonio dell'acciaio. Il mezzo cementante agisce come una sorgente di carbonio superficiale che fissa il tenore in carbonio in superficie 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 un'influenza importante sulla diffusione del carbonio, oltre che sulla solubilità in fase γ .

Quindi lo spessore dello strato cementato varia in funzione della temperatura e della durata di trattamento, come nell'esempio della figura VII.16. 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 700900HV. Lo spessore è generalmente compreso fra 0,5 e 2 mm.



Figura VII.16: Evoluzione dello spessore dello strato cementato in funzione della durata di cementazione, per differenti temperature di trattamento.

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. Essa consiste



nell'effettuare prima un riscaldamento ad una temperatura sopra Ac_3 del metallo base (+ 50°C), in modo che raffreddando in acqua oppure in olio il cuore

si tempri in condizioni ottimali, mentre la superficie, all'austenitizzazione grazie effettuata ad una temperatura eccessiva presenta un grano martensitico troppo grande. Quindi si effettua un secondo riscaldamento, questa volta ad una temperatura superiore ad Ac₃ dello strato cementato, seguito da un raffreddamento in acqua oppure in olio. 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 effettuato viene ancora un rinvenimento a 100-200°C in modo da aumentare la tenacità dello strato cementato senza diminuire la durezza.

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; la presenza di austenite residua nello strato cementato diminuisce la durezza, anche se aumenta la resistenza alla fatica in flessione.

Dopo il trattamento termico, un pezzo cementato presenta uno stato di tensioni residue 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 che subisce l'acciaio. Queste ultime hanno un ruolo importante nel caso di pezzi cementati a causa della differenza di tenore di carbonio fra superficie e cuore del pezzo che influisce sui punti di trasformazione delle due regioni, oltre che sul punto $M_{s.}$ Per comprendere il motivo per cui si ottengono degli sforzi residui di compressione sulla superficie cementata, si deve ricordare che la trasformazione austenite \rightarrow martensite avviene con aumento di volume.

Durante il raffreddamento per tempra, la superficie ed il cuore del pezzo seguono delle storie termiche differenti (figura VII.167). La differenza aumenta con l'aumentare delle dimensioni del pezzo e con il diminuire della conducibilità termica dell'acciaio.



Figura VII.17: Evoluzione delle tensioni interne in un pezzo cementato, durante la tempra.

Considerando la differenza nel tenore di C fra il cuore e la superficie, si può schematizzare che la trasformazione $A \rightarrow M$ avvenga prima al centro del pezzo, quindi sulla superficie.

Durante la prima trasformazione, quella relativa al cuore del pezzo, la dilatazione conseguente alla trasformazione $A \rightarrow M$ risulta impedita dalla contiguità fisica con lo strato superficiale cementato, che risulta ancora austenitico.

pezzo che il Ricordando è non sottoposto a sollecitazioni esterne e che, quindi, la sommatoria degli essere in ogni deve sforzi interni istante nulla. quest'impedimento implicherà la nascita nel cuore del pezzo di uno stato di sollecitazioni di compressione, equilibrato nello strato superficiale da uno stato di sforzi di trazione. Continuando a raffreddare il pezzo, si attraverserà l'intervallo di temperature M_s-M_f relativo allo strato superficiale cementato. In questa fase, è lo superficiale che subisce una trasformazione strato martensitica con aumento di volume. L'aumento risulterà parzialmente impedito dalla contiguità fisica con il cuore del pezzo che si è precedentemente trasformato, impedimento che implicherà la nascita di uno sforzo residuo di compressione che agisce sullo strato superficiale e di trazione, di entità non elevata, nel cuore del pezzo, distribuzione delle sollecitazioni interne che risulterà invariata fino alla temperatura ambiente. La presenza di uno stato di sollecitazioni residue di compressione nello strato superficiale

cementato implica un notevole miglioramento della resistenza alla sollecitazione a fatica dell'intero pezzo cementato, considerando che in moltissimi casi le rotture per fatica hanno origine proprio sulla superficie del pezzo.

Nitrurazione (*nitriding*).

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).

Nel processo classico l'apporto di azoto atomico alla superficie dell'acciaio è ottenuto mediante dissociazione termica dell'ammoniaca, catalizzata dal ferro:

$2NH_3 \Rightarrow N_2 + 3H_2$

La temperatura usuale di nitrurazione, inferiore a A_{c1} , è compresa fra 500 e 550°C. Essa è inferiore alla eutettoidica temperatura di trasformazione del diagramma binario Fe-N (590°C) cui corrisponde la formazione di costituente strutturale fragile, un denominato braunite.

La nitrurazione è particolarmente efficace nel caso di acciai contenenti Cr, Mo, V, Al che formano nitruri. Uno strato nitrurato comprende normalmente:

• in superficie una zona di combinazione (5-30 μ m) costituita in proporzioni variabili di nitruri di ferro γ '

Fe₄N (CFC) relativamente duttile, ε Fe₂₋₃N (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 durezze 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.

Uno degli svantaggi della nitrurazione è la durata del processo che va da molte ore a qualche giorno: ciò aumenta notevolmente il costo.

Il trattamento di nitrurazione gassosa è normalmente applicato su acciai che hanno già subito la bonifica. La temperatura di rinvenimento è superiore a quella della successiva nitrurazione per evitare delle trasformazioni microstrutturali 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. Un'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.

Nel caso della nitrurazione liquida, il trattamento può essere 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:

 $4 \text{ NaCN} + 2\text{O}_2 \Longrightarrow 4 \text{ NaOCN}$

 $4 \text{ NaOCN} \Rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ NaCN} + \text{CO} + \text{N}_2$

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 (Fe₂₋₃N), 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 durezze 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).

La nitrurazione ionica, 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 $N_2 + NH_3$ a bassa pressione. I pezzi da trattare costituiscono il

223

catodo, le pareti del forno costituiscono l'anodo. Il plasma si forma solo in prossimità della superficie che viene bombardata da un flusso uniforme di ioni. Il processo è caratterizzato da tempi di trattamento più brevi (fino a cinque volte inferiore a quella dei normali processi), da deformazioni più piccole, da un decapaggio ionico delle superfici.

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 μ m) 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).

VIII - GLI ACCIAI

La scelta di un materiale per realizzare un ben preciso manufatto non è scindibile dalla conoscenza della funzione che si deve realizzare e dal costo (del materiale e della tecnologia) a fronte della affidabilità prevista. L'insieme dei parametri funzione/costo/affidabilità non è sempre esprimibile in modo preciso ma c'è bisogno di un patrimonio di esperienza del progettista in grado di trovare il compromesso ottimale. L'acciaio, come già detto, rappresenta una scelta rassicurante perché unisce alla conoscenza delle potenzialità tecniche quella delle relazioni costo/affidabilità. Ma la scelta dell'acciaio non è un problema banale per la vasta gamma di proprietà ottenibili e per il continuo sviluppo dei prodotti commerciali.

Influenza di elementi chimici

I vari elementi di lega influenzano la microstruttura e, quindi, le proprietà meccaniche, fisiche, chimiche ed elettrochimiche degli acciai. Oltre alla loro influenza alfagena o gammagena, possono modificare la temprabilità,



favorire la formazione di carburi, nitruri o fasi intermetalliche, formare strati di ossido superficiali e protettivi.

• <u>Influenza di Ni</u>. E' un elemento fortemente gammageno, caratterizzato da un'affinità chimica per il C inferiore a quella del Fe e, quindi, negli acciai non

forma carburi. Favorisce la grafitizzazione del C. Aumenta notevolmente la temprabilità, incrementando le proprietà meccaniche (tenacità e R_m).

• <u>Influenza di Mn</u>. Ha un comportamento simile a quello del Ni e risulta completamente solubile nel ferro. E' sempre presente ed utilizzato come disossidante e desolforante (con tenori compresi fra 0,3 e 0,4%). Migliora notevolmente la temprabilità e le proprietà meccaniche, migliorando la deformabilità a caldo. Influisce negativamente sulle caratteristiche dello strato cementato, sulla conducibilità termica, sulla deformabilità a freddo e sulle proprietà magnetiche ed elettriche.

• <u>Influenza di Co</u>. Questo elemento è l'unico che sposta verso sinistra le curve CCT degli acciai, aumentando la velocità critica di tempra. Favorisce la grafitizzazione e stabilizza la martensite.

• <u>Influenza di Cu</u>. Fino allo 0,20 - 0,30%, migliora la resistenza alla corrosione atmosferica. Per tenori superiori a 0,5% può dare problemi scarsa duttilità a caldo. A causa dell'impiego sempre più esteso dei rottami, e data la difficoltà nel controllo del tenore di Cu, si osserva un progressivo incremento del tenore di Cu.

• <u>Influenza di N</u>. Migliora leggermente le proprietà tensili (R_m , $A_{\%}$, Z%), stabilizzando l'austenite. Tenori anche minimi hanno una grossa influenza sulla microstruttura, come, ad esempio, nel caso degli acciai inossidabili austeno-ferritici.

• <u>Influenza di Al</u>. Ha un energico effetto disossidante, grazie alla notevole affinità chimica per l'ossigeno. Formando con l'azoto dei nitruri molto fini e molto duri, viene spesso utilizzato negli acciai da nitrurazione. Conferisce resistenza all'ossidazione a caldo e peggiora notevolmente la saldabilità.

• <u>Influenza di Cr</u>. Forma carburi stabili. Diminuisce la conducibilità termica, conferendo stabilità al rinvenimento delle strutture temprate ed aumentando la resistenza alla corrosione ad umido ed alla ossidazione a caldo. Per tenori superiori al 12%, forma uno strato superficiale passivante che rende gli acciai resistenti a molte forme di corrosione (acciai inossidabili). Può favorire, a seguito di rinvenimento dopo tempra, la fragilità al rinvenimento.

• <u>Influenza di Mo</u>. Appartiene allo stesso gruppo del Cr, formando carburi duri e stabili. Aumenta la temprabilità, eliminando la fragilità al rinvenimento.

• <u>Influenza di Ti, Ta e Nb</u>. Formano composti intermetallici con conseguente indurimento per precipitazione e carburi notevolmente stabili. Inoltre il Ti è anche un energico disossidante.

• <u>Influenza di V</u>. E' un forte disossidante, forma carburi, diminuisce la temprabilità ed affina il grano.

• <u>Influenza di W</u>. Forma carburi; aumenta la temprabilità, con un notevole effetto indurente. Può essere sostituito dal Mo.

• <u>Influenza di Si</u>. E' sempre presente e viene considerato come elemento di lega nel caso in cui il suo tenore sia superiore all'1%. Aumenta la resistenza a

trazione, diminuendo la resilienza e la duttilità. Aumenta la temprabilità. Conferisce resistenza agli acidi ed alla ossidazione a caldo. E' un forte grafitizzante.

• <u>Influenza di S</u>. A seguito della formazione di un eutettico bassofondente (988°C) a bordo grano, introduce la fragilità a caldo dell'acciaio. In presenza di Ni, Co e Mo si ottengono solfuri con punti di fusione più bassi. I peggioramenti risultano evidenti per tenori superiori allo 0,2%, ma il controllo del tenore di S deve essere più stringente in quanto questo elemento è caratterizzato da un'elevata tendenza alla segregazione nella parte che solidifica per ultima (nel caso di lingotti, la parte centrale). Data la miscibilità nulla nel Fe, lo S da luogo a inclusioni non metalliche.

• <u>Influenza di P</u>. Per tenori superiori allo 0,2% la resilienza dell'acciaio diviene praticamente nulla. Il tenore limite convenzionale di 0,035% deve essere ulteriormente abbassato per acciai molto tenaci.

• <u>Influenza di O</u>. Peggiora notevolmente le proprietà meccaniche e fisiche, con una notevole diminuzione della lavorabilità a caldo. Data la solubilità in pratica nulla allo stato solido, l'ossigeno è tutto presente sotto forma di inclusioni non metalliche.

• <u>Influenza di H</u>. Diminuisce notevolmente la resilienza e la duttilità. Data la notevole differenza di solubilità nel metallo liquido e in quello solido, può formare delle discontinuità macroscopiche denominate "fiocchi".

Designazione convenzionale.

La normativa UNI EN 10027 fissa due sistemi di designazione degli acciai (*steel names*).

• 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/mm².

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 \ge 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,	10
Ta, Ti, V, Zr	
Ce, N, P, S	100
В	1000

Sottogruppo 2.3: Acciai legati (con eccezione acciai rapidi) in cui il tenore di almeno un elemento di lega $\grave{e} \ge 5\%$.

- 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°).

La 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.

Caratteristiche meccaniche R_m (MPa)	Impiego (lettera indicante l'impiego seguita da numeri
Se invece di R _m si ha R _e , il valore deve essere preceduto da una E	Esempio: P imbutitura B per cemento armato D per deformazione a freddo R per tubi saldati
Fe 360 Fe E 310	Fe D 02

Tabella VIII.1: Designazione convenzionale UNI EU 100027, in base alle caratteristiche meccaniche e di impiego.

• Designazione precedente (UNI EU 10027)

Nelle tabelle VIII.1 e VIII.2 è riportato lo schema semplificato della precedente designazione degli acciai perché ancora largamente impiegata a livello commerciale. Nel resto del testo useremo preferenzialmente questa designazione.

Non legati	Legati					
С	elem < 5%	$\frac{\text{Elem} > 5\%}{X}$				
	Tenore di C x 100					
Simbolo dell'elemento eventualmente aggiunto	Simbolo degli ele	ementi aggiunti				
	Tenore convenzionale elementi (secondo un fattore moltiplicativo)	Tenore reale elementi aggiunti				
C10	38 Ni Cr Mo 7	X 15 Cr Ni 15 4				

Tabella VIII.2: Designazione convenzionale UNI EU 100027, in base alla composizione.

CLASSIFICAZIONE DEGLI ACCIAI

Gli acciai sono comunemente classificati in cinque grandi categorie:

- Acciai da costruzione di uso generale
- Acciai speciali da costruzione

- Acciai da utensili
- Acciai per usi particolari

- Acciai inossidabili (*stainless steels*)

Acciai da costruzione di uso generale

Acciai, impiegati principalmente in strutture metalliche in costruzioni meccaniche, sono la categoria e sicuramente più importante come tonnellaggio. Sono posti in opera senza trattamento termico, oppure, al dopo una normalizzazione. A loro massimo. è normalmente richiesto solo di possedere un limite di snervamento ed una resistenza alla trazione superiori a determinati valori. Vale la pena ricordare che, in assenza di trattamento termico specifico, è possibile ottenere valori elevati di R_s e R_m attraverso una combinazione dei meccanismi già descritti:

• Affinamento del grano per effetto di precipitati fini come il nitruro di alluminio che, disponendosi ai bordi dei grani austenitici, ne limitano le dimensioni tanto in fase austenitica quanto nella successiva trasformazione in ferrite. Il grano fine permette di ottenere un aumento tanto delle caratteristiche tensili quanto della tenacità.

• Incrudimento per lavorazioni plastiche a freddo. Il solo incrudimento produce strutture anisotrope e tendenzialmente fragili.

• Rafforzamento per soluzione solida, tipicamente di Mn e Si (oltre l'effetto ben noto del carbonio).

• Rafforzamento per dispersione di precipitati di carburi e carbonitruri di Nb, Ti e V.

• Presenza di fasi bainitiche e/o martensitiche ottenute dal raffreddamento controllato direttamente dalla lavorazione a caldo.

Ogni soluzione deve essere confrontata con eventuali perdite di tenacità.

Fra gli acciai da costruzione di uso generale, con riferimento alla norma UNI 7070, si possono ricordare (tabella VIII.3):

Acciaio	R _m (MPa)	R _s (MPa)	A‰	%C max	%P max	%S max	%N max
S235JR (ex Fe360B)	460-490	235	26	0,19	0,045	0,045	0,009
S355J0 (ex Fe510C)	510-650	355	21	0,20	0,040	0,045	-
E360 (ex Fe690)	690-840	380	15	0,61	0,040	0,040	0,010

Tabella VIII.3: Alcuni acciai da costruzione di uso generale.

Acciai speciali da costruzione

Questi acciai devono poter resistere alle sollecitazioni statiche e dinamiche cui sono sottoposti senza rompersi né deformarsi plasticamente. Esistono diverse classi di acciai, secondo i loro impieghi, ad esempio acciai al C oppure legati, con gli elementi di lega che vengono aggiunti secondo la tabella seguente. E' opportuno ricordare che le caratteristiche prescritte dalle norme sono raggiunte solo dopo i trattamenti richiesti: così, ad esempio, un acciaio da bonifica ha prestazioni analoghe a quelle di un acciaio a pari contenuto di carbonio se fornito allo stato ricotto o normalizzato.

Si possono avere le seguenti classi di acciai speciali da costruzione:

- Acciai da bonifica: subiscono il trattamento di tempra seguito da un rinvenimento. Ciò permette di ottenere un acciaio che resiste a sollecitazioni sia statiche sia dinamiche. Possono essere sia non legati sia legati con vari tenori dei seguenti elementi:

0,3 < % C < 0,5 ; % Mn < 1,1 ; % Ni < 4,1 ; % Cr < 2,2 ; % Mo < 0,5 ; % V < 0,35

Le caratteristiche, oltre ad essere influenzate dalla composizione chimica, sono certamente dipendenti dalle modalità di tempra e dalla temperatura di rinvenimento che, compresa fra 550 e 650°C, può far diminuire R_s e R_m all'aumentare della temperatura.

E' riportata come esempio in tabella VIII.5 la corrispondenza tra alcune designazioni alfanumeriche e numeriche di acciai.

Designaz.	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	R _m (MPa)	R _s (MPa)
C35E	0,32-0,39	0,50- 0,80	<0,40	<0,40	<0,10	630 - 780	430
34Cr4	0,30-0,37	0,60- 0,90	0,90-1,20	-	-	900-1100	700
34CrMo4	0,30-0,37	0,60- 0,90	0,90-1,20	-	0,15- 0,30	1000-1200	800
36CrNiMo4	0,32-0,40	0,50- 0,80	0,90-1,20	0,90- 1,20	0,15- 0,30	1100-1300	900

Tabella VIII.4: Acciai da bonifica.

Nelle figure VIII.1 e VIII.2 sono riportati gli andamenti di alcune caratteristiche meccaniche per due diversi acciai da bonifica al variare della temperatura di rinvenimento.

Designazione alfanumerica	Designazione numerica
C35E	1.1181
34Cr4	1.7033
34CrMo4	1.7220
36CrNiMo4	1.6511

Tabella VIII.5: Esempio di conversione fra designazione alfanumerica e designazione numerica.



Figura VIII.1: Evoluzione di alcune caratteristiche meccaniche dell'acciaio C40 in funzione della T di rinvenimento.



Figura VIII.2: Evoluzione di alcune caratteristiche meccaniche dell'acciaio 39NiCrMo3 in funzione della T di rinvenimento.

- Acciai da nitrurazione: elementi chimici caratteristici di questa classe sono Al (< 1%) e Cr (\cong 1,7%), che favoriscono la formazione di nitruri, e Mo, che elimina il problema della fragilità al rinvenimento, problema 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%.

Design.	%C	%Mn	%Cr	%Si	%Mo	%Al	R _m (MPa)	R _s (MPa)
31CrMo12	0,29- 0,34	0,15-0,4	2,8-3,2	0,4-0,7	0,3-0,4		1150	880
41CrAlMo7	0,38- 0,43	0,2-0,5	1,5-1,8	0,5-0,8	0,25-0,4	0,8- 1,2	1100	735

Tabella VIII.6: Acciai da nitrurazione.

- Acciai da cementazione: sono caratterizzati da un basso tenore di C(< 0,2%) e normalmente hanno valori massimi degli elementi di lega pari a:

Mn=2% ; Ni=5% ; Cr=2% ; Mo=0.5%

Sono qui di seguito riportati alcuni acciai da cementazione:

Design.	%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	1,65	0,25	1230	980

Tabella VIII.7: Acciai da cementazione.

- Acciai per molle: 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%) ed il Si (< 2%):

Designa.	%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

Tabella VIII.8: Acciai per molle.

- Acciai autotempranti: sono acciai che raggiungono una struttura martensitica dopo semplice raffreddamento in aria. La loro temperatura di rinvenimento è intorno ai 200°C e permette 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 - 5%) 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 ipereutettoidici che, dopo tempra, vengono rinvenuti fra i 150 ed i 400°C.

Design.	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Si	%Mo
100Cr6	0,95-1,10	0,25-0,45	1,40-1,60	-	0,15-0,35	-
X105CrMo17	0,95-1,20	<1,00	16-18	<0,50	<1,00	0,35-0,75

Tabella VIII.9: Acciai speciali per cuscinetti a rotolamento.

- Acciai per funi (*wires*): acciai che devono avere un'elevata resistenza alla trazione, alla torsione, al piegamento ed un'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 di austenitizzazione e raffreddamento (patentamento, *patenting*), ad esempio in piombo fuso II tenore di C è compreso fra 0,2 e 0,9%, con un valore ottimale intorno alla composizione eutettoidica, in quanto la struttura perlitica fine, con basso tenore di inclusioni non metalliche, è 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 ed un'elevata tenacità. Tali acciai hanno un tenore di C estremamente basso (< 0,03%), una martensite ottenibile in condizioni isoterme e stabile fino a 500°C. Inoltre, il tenore complessivo degli elementi di lega è superiore al 30%. Si tratta di leghe ferrose di Ni (18 - 23%), con aggiunte di Mo (3 - 5%), Co (8 - 12%), Ti (0,2 - 1,6%), Al (0,1%). L'elevato tenore di Ni comporta una forte isteresi nella transizione $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ovvero uno spostamento notevole della trasformazione a temperature più alte durante il riscaldamento e a temperature più basse durante il raffreddamento. Il trattamento termico inizia dopo la laminazione o la fucinatura. Si effettua una solubilizzazione intorno a 820°C (per una durata di 1 ora ogni 25 mm di spessore), in modo da ottenere una struttura completamente austenitica, seguita da un raffreddamento in aria fino a temperatura ambiente. Si effettua quindi l'eventuale 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.

Acciai per utensili.

Questi acciai sono utilizzati nella fabbricazione di utensili (*tools*) 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 l'impiego degli acciai da utensili sono:

- buona temprabilità, al fine di ottenere delle durezze elevate ed omogenee su grossi spessori, senza eccessive deformazioni;
- una conveniente resistenza al surriscaldamento ed all'ingrossamento del grano;
- 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; tenacità spesso completata da una buona resistenza alle sollecitazioni cicliche (fatica).

Per ciò che riguarda la composizione chimica, si ricorre normalmente ad 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. Le 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).

Gli acciai da utensili possono essere suddivisi in base alla massima temperatura di utilizzazione:

• Acciai per lavorazione a freddo (T < 150° C). Acciai caratterizzati da un'elevata durezza a freddo (> 55HRC) 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	-	-	-	-	-

Tabella VIII.10: Acciai per lavorazioni a freddo.

• Acciai per lavorazione a caldo (T > 300° 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	%V	altri
55NiCrMoV7KU	0,55	0,25	0,80	0,78	0,40	0,15	1,75 %Ni
30CrMoCoV 12 30 12 KU	0,30	0,25	0,45	3,00	3,00	0,90	3,00 %Co
X30WCrV 9 3 KU	0,30	0,25	0,30	2,85	-	0,40	8,80 %W

Tabella VIII.11: Acciai per lavorazioni a caldo.

• Acciai rapidi: essi sono caratterizzati da una durezza molto elevata alla temperatura ambiente (> 60HRC) e da un'ottima durezza a caldo.

Designazione	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%V	%W	%Co
HS 18-0-1 (ex X78WV18 1 KU)	0,78	<0,50	<0,40	4,00	<1,00	1,05	18,00	<1,00
HS 2-9-1 (ex X82MoWV8 1 1 KU)	0,82	<0,50	<0,40	4,00	8,50	1,15	1,70	<1,00
HS 10-4-3-10 (ex X127CoWMoV10 10 4 3 KU)	1,28	<0,50	<0,40	4,00	3,55	3,25	9,75	10,00

Tabella VIII.12: Acciai rapidi.

In questi acciai il mantenimento di un'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 in pratica allo stesso modo e si può definire un tenore equivalente in W che permette una rapida classificazione:

$$W_{eq} = \% W + 2 \% Mo + 4 \% V + 0.5 \% Cr$$

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 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 sia

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).

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, grazie alla formazione di uno strato superficiale di ossido protettivo. L'elemento

indispensabile perché un acciaio sia inossidabile è il Cr, che deve essere presente almeno con un tenore minimo del 12% per formare un film (spontaneo o indotto) continuo e compatto di ossido protettivo passivante che rallenta l'attacco del sottostante substrato metallico.

Le leghe Fe-Cr presentano un'ampia zona di stabilità della fase α (figura VIII.3), con la possibilità di non avere, per contenuti di Cr superiori a 14%, alcuna trasformazione allotropica dalla temperatura di solidificazione fino a



temperatura ambiente. Per tenori di cromo inferiori a 14% si possono avere le trasformazioni, parziali o totali,







Figura VIII.3: Diagramma di fase Fe-Cr.

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: sono essenzialmente delle leghe Fe-Cr oppure Fe-Cr-Ni con un tenore di C variabile da 0,02 a 1%. Numerosi altri elementi, come Mo, Cu, Si, Ti, Nb possono essere aggiunti per migliorare la resistenza alla corrosione oppure le proprietà meccaniche e comunque influiscono sui campi di stabilità delle varie fasi. Si deve ricordare che il Cr oltre ad essere un elemento fortemente alfageno, ha una notevole tendenza a formare carburi e che, per tenori sufficienti, può formare una fase σ che, per raffreddamenti lenti, può precipitare nella matrice ferritica oppure ai bordi grani, con notevole effetto infragilente (figura VIII.3). Invece il Ni è un elemento fortemente gammageno e, negli acciai, non forma carburi in quanto la sua affinità chimica per il C è inferiore a quella del Fe. L'aggiunta di altri elementi complica la trattazione svolta fino a questo punto: ognuno degli elementi influirà sulla costituzione dell'acciaio in base alla sua maggiore o minore influenza alfagena oppure gammagena. In questo caso si possono utilizzare dei diagrammi convenzionali, come quello di Schaeffler (valido per le leghe raffreddate dopo solidificazione), che introduce lentamente parametri empirici Ni_{eq} e Cr_{eq} (nickel equivalente e cromo equivalente) per prevedere la microstruttura corrispondente una determinata composizione ad chimica (figura VIII.4).



Figura VIII.4: Diagramma di Schaeffler.

Le espressioni del Ni_{eq} e del Cr_{eq} sono le seguenti:

 $Ni_{eq} = \% Ni + 30 \% C + 0.5 \% Mn + 30 \% N$

 $Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb$

Il carbonio influisce notevolmente sul comportamento degli acciai inossidabili, per il suo carattere fortemente 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 relativi agli acciai inossidabili martensitici, ferritici ed austenitici. Per gli acciai inossidabili si tende ad utilizzare la designazione americana AISI (American Iron and Steel Institute), organizzata in tabelle raggruppate 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 ogni acciaio la composizione chimica e le proprietà meccaniche (tutte ovviamente all'interno di un certo di variazione). Ogni intervallo composizione individua un'area nell'interno commerciale del diagramma di Schaeffler che cade prevalentemente, ma non esclusivamente, in uno dei campi principali.

- <u>Acciai inossidabili martensitici</u>

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 fornire la possibilità di essere austenitizzati e, quindi temprati. Essi hanno un'ottima temprabilità, e la loro velocità critica corrisponde a quella relativa ad un raffreddamento all'aria. Le loro proprietà meccaniche sono comparabili a quelle di diversi acciai per trattamenti termici. Nella tabella VIII.13 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

Tabella VIII.13: Acciai inossidabili martensitici.

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 minore durezza, in modo da poterlo lavorare più facilmente.

Il trattamento di austenitizzazione, anche se effettuato a 1000° C, non è normalmente completo, in quanto possono rimanere dei carburi del tipo $M_{23}C_6$. Nel diagramma CCT non presentano la zona bainitica. La zona perlitica è invece preceduta da una zona di

precipitazione intergranulare di carburi, tanto maggiore quanto minore è la velocità di raffreddamento. Per evitare tale precipitazione, gli acciai inossidabili martensitici sono normalmente raffreddati in olio.

- Acciai inossidabili ferritici

Questi acciai hanno alla temperatura ambiente una struttura composta da ferrite o da ferrite+carburi.

La maggiore mobilità degli atomi nelle strutture CCC rispetto alle strutture CFC e l'assenza di trasformazioni allotropiche, rende gli acciai ferritici più sensibili all'ingrossamento del grano rispetto agli acciai austenitici, con una complessiva diminuzione di tenacità e di resistenza meccanica. Gli acciai inossidabili ferritici presentano una brusca caduta della resilienza al di sotto della temperatura di transizione. Questa temperatura abbassata diminuendo il può essere tenore degli elementi interstiziali (C e N); in questo caso il carbonio appare come un elemento dannoso. La permanenza a temperature prossime a 475°C può provocare un infragilimento indotto dalla formazione di una fase α '. La lunga permanenza a temperature intorno a 800 °C provoca un infragilimento legato alla formazione della fase σ . Entrambe questi fenomeni possono essere cancellati da un trattamento termico di dissoluzione a temperature di circa 900°C e successivo raffreddamento rapido.

Nella tabella VIII.14 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 ricristallizzazione).

250
Tipo AISI	%C	%Cr	Altri elementi	Rs (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	$N \le 0,25\%$	280	500-700	15

Tabella VIII.14: Acciai inossidabili ferritici.

- Acciai inossidabili austenitici

Tali acciai presentano alla temperatura ambiente, dopo un riscaldamento a 1000-1100°C e raffreddamento rapido, una struttura quasi completamente austenitica.

siano raffreddati lentamente, cui Nel caso in mantenuti ad una temperatura compresa fra 500 ed 800°C, si può avere la precipitazione di carburi M₂₃C₆ essenzialmente intergranulare. Se i carburi che si formano sono a base di Cr, si può produrre un impoverimento locale di quest'elemento ed una perdita di inossidabilità localizzata ai bordi di grano. Per questo sono in commercio composizioni a bassissimo tenore di carbonio, riconoscibili dalla sigla L o LC (low carbon). 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 rigenerare il grano cristallino, l'unica possibilità è quella di un trattamento meccanico di deformazione plastica con successivo trattamento termico.

Nella tabella VIII.15 sono riportate le composizioni chimiche e le proprietà tensili di alcuni acciai inossidabili austenitici.

Tipo AISI	%C	%Ni	%Cr	Altri	R _s (MPa)	R _m (MPa)	A _%
304	0,05	10	18	-	250	600	55
304L	0,02	11	18	-	240	540	55
316	0,05	12	17	Mo = 2,3	260	620	55
316 L	0,02	13	17	Mo = 2,3	240	550	55
310	0,22	20	25	-	350	650	45
321	0,06	11	18	Ti>5 %C	250	600	50

Tabella VIII.15: Acciai inossidabili austenitici.

Grazie all'elevata solubilità del carbonio e dell'azoto nel reticolo CFC 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 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 un'elevata resilienza e non sono sensibili alla rottura fragile, neppure a temperature molto basse.

Gli acciai inossidabili manifestano un'elevata resistenza alla corrosione generalizzata, dovuta alla formazione di un film protettivo passivante legato alla presenza del Cr. Come vedremo più avanti, questa resistenza alla corrosione generalizzata non elimina il rischio di una suscettibilità anche elevata a forme di corrosione localizzata.

- <u>Acciai inossidabili duplex</u>

Hanno strutture miste austeno-ferritiche che forniscono proprietà di compromesso tra quelle delle due famiglie principali. Vengono individuati in genere con sigle commerciali che fanno riferimento al tenore di cromo e di nichel, come ad esempio, 2205 e 2507.

ANISOTROPIA

La maggior parte dei prodotti siderurgici in commercio ha subito un trattamento di laminazione durante il ciclo tecnologico di lavorazione. La laminazione (rolling) è un processo di lavorazione per deformazione plastica nel quale si riduce la sezione trasversale di un pezzo forzandolo a passare tra due cilindri lisci od opportunamente sagomati (rolls). Durante quest'azione di "schiacciamento", nel caso più semplice di una lamiera, lo spessore del lavorato diminuisce mentre aumenta la lunghezza e, molto limitatamente, la larghezza in modo da conservare il volume. Il pezzo da laminare viene forzato per lo più dai cilindri stessi che ruotano in verso opposto, sono collegati ad un motore, generalmente elettrico, e per attrito provvedono all'alimentazione nel laminatoio (rolling mill). Le tensioni meccaniche superano il campo elastico per entrare nel campo plastico delle deformazioni permanenti. I cristalli che costituiscono il materiale vengono "schiacciati" per

assumere forme molto allungate, fino a perdere la propria identità iniziale; le inclusioni (figura VIII.5) che inevitabilmente accompagnano il materiale metallico vengono anch'esse deformate se sono deformabili come e più del metallo (MnS), o frantumate (Al_2O_3) o rimangono immutate se sono più resistenti del metallo (SiO₂) creando decoesioni nella matrice metallica. Le soffiature vengono in genere schiacciate fino a far ricombaciare le superfici interne.



Figura VIII.5: Deformazione dei grani cristallini e delle inclusioni non metalliche durante il processo di laminazione a caldo.

La laminazione può essere condotta sia ad elevata temperatura, così da poter deformare il materiale senza eccessivo sforzo, sia a bassa temperatura, per imporre delle deformazioni più limitate e lasciare uno stato di incrudimento che innalza le caratteristiche resistenziali del laminato. Lo spartiacque tra i due tipi di laminazione è rappresentato dalla temperatura di ricristallizzazione che separa le lavorazioni "a caldo" da quelle "a freddo". Se la deformazione plastica avviene al di sotto della temperatura di ricristallizzazione, il prodotto finale è caratterizzato da una struttura fortemente distorta nella quale non sono riconoscibili i singoli grani.

Le curve razionali riportate nella figura VIII.6 per un acciaio C45 alle due temperature di 700 e 1000°C ed a varie velocità di deformazione ($d\epsilon^*/dt$), indicano che l'acciaio si deforma tanto più facilmente quanto più alta è la temperatura di esercizio e quanto minore è la velocità con cui la lastra passa nel laminatoio. Questi due parametri sono antitetici perché il naturale raffreddamento della lastra è tanto maggiore quanto minore è la velocità di lavoro. Il compromesso è, quindi, verso valori sia delle operativo alti temperature sia della velocità di alimentazione.



Figura VIII.6: Curve di deformazioni razionali per un acciaio C45 a due differenti temperature, per differenti velocità di deformazione.

la deformazione avviene al di sopra della Se temperatura di ricristallizzazione, in un tempo più o meno breve i grani si riformano, crescono e le presenti distorsioni vengono cancellate. Della laminazione a caldo rimane traccia nella deformazione delle inclusioni non metalliche, allungate nella direzione di laminazione, che nessun trattamento termico riuscirà a cancellare; delle lavorazioni a freddo rimane traccia nell'orientazione preferenziale dei grani, profondamente deformati nella direzione del "lungo" e del "traverso" in una microstruttura detta pan-cake. Entrambe questi effetti portano ad un'anisotropia del materiale che può essere non tollerabile, con comportamenti meccanici e tecnologici sul "corto" inferiori a quelli sul "lungo" sia in termini di duttilità che di tenacità.

Nella figura VIII.7 sono evidenziate le tre direzioni caratteristiche di un laminato e la nomenclatura di alcuni provini CT che si possono ricavare; la prima lettera indica la direzione perpendicolare al piano della cricca e corrisponde alla direzione di applicazione del carico, la seconda indica la direzione di propagazione della cricca stessa. L indica il "lungo", cioè la direzione di laminazione, T indica il "traverso" e S il "corto" cioè lo spessore.

Le sollecitazioni lungo lo spessore mettono in luce la minore resistenza e la maggior facilità di propagazione della frattura lungo i piani paralleli a quello di laminazione: i provini del tipo ST e SL daranno comportamenti più fragili rispetto ai provini TL e LT ricavati dallo stesso materiale. La differenza diminuisce

256

quanto maggiore è la ricristallizzazione e quanto minore è lo stato inclusionale.



Figura VIII.7: Direzioni caratteristiche di un laminato non ricristallizzato (sopra) e ricristallizzato (sotto) e provini CT.

Nella figura VIII.8 sono riportati gli effetti combinati dello stato inclusionale e del tenore di zolfo per provini presi nelle orientazioni LT e ST in un laminato commerciale.



Figura VIII.8: Effetti combinati dello stato inclusionale e del tenore di zolfo sulla tenacità per provini presi nelle orientazioni LT e ST in un laminato commerciale.

Le deformazioni a "bassa" temperatura su un materiale metallico producono un reticolo di dislocazioni con una densità che varia da 10¹² m/m³ fino ad un massimo di 10¹⁶ m/m³. Le distorsioni reticolari a loro connesse provocano un immagazzinamento di energia che si rende disponibile per un riassetto della struttura. A "bassa" temperatura il processo si svolge con una cinetica molto lenta; aumentando la temperatura non si hanno fenomeni evidenti finché si raggiunge un livello chiamato caratteristico. temperatura di ricristallizzazione, in corrispondenza della quale si libera l'energia disponibile per la formazione e lo sviluppo grani dei nuovi cristallini. La ricristallizzazione avviene con un processo di nucleazione e crescita guidato dall'energia immagazzinata all'atto della deformazione, secondo direzioni privilegiate.

La temperatura di ricristallizzazione non è univocamente definita ma è funzione dell'energia immagazzinata ed è quindi tanto più alta quanto minore è la deformazione preesistente.

La ricristallizzazione si sviluppa in tempi tanto minori quanto maggiore è la temperatura cui il materiale è soggiorno successivo "alta" mantenuto: un ad temperatura provoca solo il fenomeno dell'ingrossamento dei grani, per il quale alcuni grani si sviluppano a spese di altri, ma con cinetiche di nuovo piuttosto lente. Se la lavorazione avviene al di sopra della temperatura di ricristallizzazione il materiale possiede già le condizioni per un riordino con formazione di nuovi grani cristallini. L'importanza della dimensione del grano cristallino è stata evidenziata dalla relazione di Hall-Petch: nel caso più comune si cerca di ottenere un grano fine cui corrispondono elevate caratteristiche tensili senza diminuzione di tenacità.

plastica deformazione caldo. Nella la a ricristallizzazione procede di pari passo la con lavorazione: si parla in tal caso di ricristallizzazione dinamica. La deformazione da lavorazione plastica provvede all'incrudimento ma alimenta anche \mathbf{la} ricristallizzazione con un processo continuo controllato dalla velocità di deformazione e dalla temperatura di lavoro. A fine deformazione plastica il materiale può essere raffreddato energicamente, ad esempio con una

259

lama d'acqua, se interessa favorire od ostacolare particolari trasformazioni strutturali, che vanno dall'affinamento del grano fino ad una vera e propria tempra. Più spesso il laminato viene lasciato raffreddare naturalmente; nel caso di avvolgimento in bobine si produce un raffreddamento molto disomogeneo tra spire centrali e periferiche e tra cuore e bordi, con una maggior permanenza ad alta temperatura del cuore delle spire centrali, cui corrisponde una differenza di proprietà meccaniche nel prodotto commerciale.

degli acciai la temperatura Nel caso di ricristallizzazione è dell'ordine dei 500-600°C; quindi una lavorazione a caldo è decisamente condotta al di della temperatura ambiente, sopra mentre una lavorazione a freddo non significa necessariamente che il materiale non sia a temperatura superiore a quella ambiente. Le laminazioni convenzionali sono eseguite a condizioni di sollecitazione caldo così da avere meccanica sui cilindri meno sfavorevoli e minore potenza impegnata. Nella laminazione controllata, invece, la temperatura finale del laminato può entrare nel campo "freddo" così da poter affinare la struttura austenitica e guidare la trasformazione austenite \Rightarrow ferrite verso la formazione di grani di piccole dimensioni. La trasformazione $\gamma \Rightarrow \alpha$ avviene in modo diverso se parte da grani austenitici ricristallizzati o non: se le ultime passate sono effettuate a temperatura sufficientemente bassa da non permettere la formazione di grani austenitici, si ottiene una struttura finale a grani ferritici fini ed uniformi.

IX - LE GHISE

Le ghise (*cast iron*) sono leghe ferrose che durante la solidificazione formano, almeno in parte, l'eutettico ledeburite. Rispetto agli acciai queste leghe sono caratterizzate da minori costi di produzione, inferiore temperatura di fusione e da una notevole colabilità che permette di ottenere pezzi di forma anche complessa. Inoltre la maggiore quantità di carbonio consente di ottenere carbonio sotto forma di grafite e non solo di cementite o in soluzione solida nel ferro.

Le norme UNI EN 10001 definiscono le ghise gregge (*pig iron*) come leghe di ferro e carbonio con un tenore di carbonio maggiore di 2% (ed altri elementi in limiti ben precisi) e destinate ad essere successivamente trasformate allo stato liquido in acciai o in getti di ghisa. Ricordando ciò che è stato già detto a proposito del diagramma di fase metastabile Fe-Fe₃C e del diagramma stabile Fe-C e sull'influenza sulla transizione dal primo al secondo delle modalità di raffreddamento e della composizione chimica, ne consegue che la costituzione e le microstrutture di queste leghe dipendono da diversi fattori:

Composizione chimica: In queste leghe l'influenza dei vari elementi, oltre a riguardare la capacità di influire sulla microstruttura (potere alfageno o gammageno) e la possibilità di formare particelle non metalliche (ossidi, carburi, nitruri), interessa anche la capacità di agevolare o meno la formazione diretta di carbonio grafitico e la decomposizione della cementite (effetto grafitizzante). Dopo il ferro ed il carbonio, l'elemento più importante è il silicio che svolge il ruolo grafitizzante per eccellenza, spostando inoltre il tenore del carbonio corrispondente all'eutettico verso percentuali più basse, secondo la relazione

 $C_e = 4,3 - \% Si/3,2$

L'effetto grafitizzante del Si può essere osservato nel diagramma della figura IX.1, in cui sono evidenziate le strutture in base ai tenori di C e di Si, per una data velocità di raffreddamento.



Figura IX.1: Effetto grafitizzante del Si e del C.

Fra gli altri elementi di lega, si possono ricordare: - il Ni, che ha un effetto grafitizzante quattro volte inferiore a quello del Si; - Al, Ti, Zr, che hanno una influenza simile a quella del Si;

- il Cu, debole grafitizzante, promuove la formazione dei carburi;

- il Cr promuove la formazione dei carburi, come il Mo, V, Mn, W;

- il Ta stabilizza i carburi

In ogni caso, gli elementi sempre controllati dai fonditori sono: C, Mn, Si, P, e S. 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 di Sn, Sb, As, è la causa principale della fragilità al rinvenimento.

S : sotto forma di inclusioni allungate di MnS diminuisce le proprietà sul "traverso corto" di alcuni prodotti.

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.

Modalità di elaborazione: ovvero temperatura di elaborazione ed impiego di inoculanti.

- La temperatura alla quale è portato il metallo al di sopra del liquidus caratterizza il surriscaldamento. L'aumento del grado di surriscaldamento accresce il fenomeno di sopraffusione: ad esempio, qualora si passi con una temperatura della ghisa fusa da 1250°C a 1475°C, il punto eutettico si abbassa da 1148 a 1100°C. Una conseguenza importante dell'aumento del surriscaldamento è un affinamento progressivo della grafite.

- 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 l'ottenimento di una grafite più fine.

Condizioni di raffreddamento, fissate da:

- Metallo: temperatura di colata, conducibilità termica.
- Stampo: natura delle pareti, temperatura.
- Pezzo: spessore, forma.



Figura IX.2: Influenza del diametro del tondo (e quindi della velocità di raffreddamento) sulla microstruttura ottenuta nel cuore del tondo.

L'influenza della velocità di raffreddamento sulla microstruttura può essere considerata nel diagramma che presenta alle ordinate la sommatoria dei tenori di C

e di Si ed alle ascisse il diametro del tondo considerato (figura IX.2).

Al crescere del diametro diminuisce la velocità di raffreddamento nel cuore del tondo, ivi ottenendo dapprima ghise bianche (*white cast iron*), quindi grigie (*gray cast iron*), con l'evoluzione della microstruttura della matrice metallica che passa dalla perlite alla ferrite. In generale, quindi, una diminuzione della velocità di raffreddamento favorisce la grafitizzazione ed ha come risultato finale dei costituenti più grossolani (grafite e perlite).

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 (distanza interlamellare nella perlite);
- ghise grigie ferritiche: da 100 a 150 HB.

Classificazione degli elementi di grafite.

Le proprietà meccaniche delle ghise grigie risultano notevolmente influenzate dalla presenza delle particelle di grafite. Una loro caratterizzazione risulta quindi indispensabile. Esse vengono classificate in base a forma (figura IX.3), distribuzione (figura IX.4) e dimensione (tabella IX.1).

Per ciò che riguarda la forma delle particelle di grafite, la normativa UNI 3775-73 comprende sei forme caratteristiche:

I) lamelle (*flakes*) 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).



Figura IX.3: Forme caratteristiche della grafite nelle ghise.

La distribuzione della grafite è classificata secondo la seguente modalità:

A) lamelle sottili distribuite uniformemente senza orientamento preferenziale. Distribuzione normale nelle ghise eutettiche o leggermente ipoeutettiche (C 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 soprafusione).

D) lamelle molto piccole senza 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 ($<25\mu$ m) localizzate fra le dendriti γ che è generalmente considerata come sfavorevole.

E) lamelle piccole con orientamento preferenziale, raggruppate nelle zone interdendritiche. Distribuzione caratteristica delle ghise nettamente ipoeutettiche (C <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 .



Figura IX.4: Classificazione della distribuzione della grafite nelle ghise.

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).

Indice	1	2	3	4	5	6	7	8
Dimensioni massime (mm)	>1	0,5 - 1	0,25– 0,5	0,12- 0,25	0,06- 0,12	0,03- 0,06	0,01- 0,03	< 0,015

Tabella IX.1: Identificazione delle dimensioni delle particelle di grafite nelle ghise mediante indice.

CLASSIFICAZIONE DELLE GHISE

Le norme UNI EN 10001 prevedono una classificazione e denominazione delle ghise differenziate tra non legate e legate. Nell'ambito delle ghise non legate ci sono quelle da fonderia e quelle da affinazione, che non prenderemo in considerazione. In tabella sono riportate dette norme.

La classificazione delle ghise più utile ad uso didattico prevede i seguenti gruppi:

- ghise grigie, così chiamate dal colore scuro delle superfici di frattura, dovuto alla presenza di carbonio grafitico;

ghise bianche, così chiamate dal colore chiaro delle superfici di frattura, per la presenza del carbonio sotto forma di cementite; - ghise malleabili, così chiamate per la loro elevata deformabilità;

- ghise sferoidali, in cui gli elementi di grafite si trovano sotto forma sferoidale;

- ghise legate, che, grazie ad elevati tenori di alcuni elementi di lega, sono caratterizzate da particolari proprietà, come la resistenza al calore ed alla corrosione.

n.	denominazione	sigla	C totale (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
Ghis	e non legate						
2.1		Pig-P1 Si				<0,12	
2.2		Pig-P3 Si				0,12-0,5	
2.3		Pig-P6 Si		1,0–4,0	0,4–1,5	0,5-1,0	
2.4		Pig-P12 Si	3,3–4,5			0,1-1,4	0,06
2.5		Pig-P17 Si				1,4-2,0	
3.1	Grafite sferoidale	Pig-Nod		<3,0	<0,1		
3.2	Grafite sferoidale Mn	Pig-Nod Mn	3,5-4,6	<4,0	0,1-0,4	<0,08	0,03
3.3	Basso carbonio	Pig-LC	2,0-3,5	<3,0	0,4-1,5	<0,30	0,06
4.0	Altre non legate	Pig-SPU					
Ghise legate							
5.1	Ghisa speculare	Pig-Mn	4,0-6,5	<1,5	6,0-30,0	<0,30	0,05
5.2	Altre legate	Pig-SPA					

Tabella IX.2: Normativa per la classificazione e la denominazione delle ghise.

Ghise grigie

Sono caratterizzate da un tenore di carbonio compreso fra il 2 ed il 4,5% e di Si fra l'1 ed il 3% e dalla presenza di carbonio sotto forma di particelle di grafite. 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. Le curve di trazione non presentano un tratto lineare elastico nettamente evidente. Il modulo di Young E è determinato mediante formule empiriche, oppure considerando la pendenza fra ed il punto corrispondente l'origine ad una sollecitazione pari a 0,25 R_m.

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.

La grafite diminuisce la resistenza meccanica grazie a:

- una diminuzione della sezione efficace, con un aumento della sollecitazione media;

- un effetto di intaglio che comporta una concentrazione degli sforzi locali in corrispondenza del bordo dell'apice della fessura.

La presenza di questi "intagli interni" spiega il motivo per cui le ghise sono poco sensibili agli intagli, 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 conoscenza della durezza, contrariamente al caso degli acciai, non permette di ottenere direttamente delle indicazioni sulla resistenza alla trazione. Esistono alcune formule empiriche che permettono di legare indirettamente le due grandezze attraverso la composizione chimica, come quella di Weis ed Orths, per le ghise perlitiche:

 $R_m = 257,4 + 1,41 \text{ HB} - 63,8 \% \text{C} - 25 \% \text{Si} - 31,4 \% \text{P}$

Le proprietà di resistenza, di tenacità di plasticità delle ghise grigie formano un insieme relativamente mediocre, ma con 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.

- 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 grigie non legate sono designate in base alla normativa UNI 5007-69, e vengono classificate in base al carico unitario di resistenza alla trazione.

Ghise bianche

Le ghise bianche sono interessanti per la loro elevata resistenza all'usura ed all'abrasione, insieme ad un ridotto costo di elaborazione. Vengono impiegate per produrre 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 Fe₃C e di perlite, relativamente più duttile. Sono caratterizzate da una buona colabilità. Per ottenerle si può modificare la composizione chimica, controllando il tenore degli elementi grafitizzante, aumentando la velocità di raffreddamento. oppure L'impiego di staffe raffreddanti consente di localizzare l'asportazione di calore nella zona in cui si desidera notevoli proprietà di resistenza all'usura. avere ottenendo localmente una ghisa bianca e lasciando il resto del pezzo costituito da ghisa grigia.

Il tenore di C è compreso fra 2,5 e 3,5%, in funzione della durezza richiesta. Il Si, in quanto elemento grafitizzante per eccellenza, è limitato a tenori piuttosto bassi, inferiori allo 0,7%. Il Cr, normalmente inferiore al 2% (ma può addirittura arrivare al 27%) favorisce la formazione dei carburi. Fra gli altri elementi di lega possiamo ricordare:

- Cu, che produce un affinamento della struttura;

- Mo, caratterizzato da un comportamento simile a quello del Cr;

- V, che forma e stabilizza i carburi
- Te, che stabilizza i carburi

B, caratterizzato da un comportamento simile al Te, affina anche la grana cristallina.

Ghise malleabili

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. Una possibilità di superare tale problema è offerta dalle ghise malleabili. Queste ghise possiedono la capacità di essere deformate plasticamente. Esse vengono ottenute a partire da ghise bianche mediante trattamento di malleabilizzazione, che, sia che si svolga in atmosfera decarburante oppure neutra, permette di ottenere una buona deformabilità plastica.

<u>Malleabilizzazione per ricottura decarburante</u> (ghise malleabili a cuore bianco). 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

$$\mathbf{C} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{C}\mathbf{O}_2$$

durante il riscaldamento, e

$$CO_2 + C = 2CO$$

durante il mantenimento. L'anidride carbonica è rigenerata mediante iniezione di aria satura di vapore d'acqua:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2$$

in modo da mantenere il rapporto CO/CO_2 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 Fe_3C 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 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). <u>Malleabilizzazione per ricottura grafitizzante</u> (ghise malleabili a cuore nero). E' un trattamento che utilizza il passaggio dal sistema metastabile al sistema stabile (figura IX.5). 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

 $Fe_3C \Rightarrow 3 Fe + C$

permette di ottenere una grafite in noduli frastagliati, effetto d'intaglio sulla hanno matrice che un decisamente inferiore a quello della grafite lamellare. La decomposizione della cementite, con il conseguente passaggio dal diagramma metastabile a quello stabile, implica anche una diminuzione della solubilità del C all'interno della austenite di circa lo 0,1%. Il carbonio viene espulso dal reticolo CFC e va a formare del "carbonio di ricottura". La grafitizzazione dipende essenzialmente dalla temperatura di mantenimento, dal tenore di silicio, 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 in olio e, quindi rinvenuta a 700°C (1-2 h).



Figura IX.5: Malleabilizzazione a cuore nero.

Ghise sferoidali.

Scoperte recentemente (1947), esse sono delle ghise nelle quali la grafite grigie durante è ottenuta l'elaborazione sotto forma di sferoidi, con una forte diminuzione degli inconvenienti legati alla forma lamellare. Per uno stesso tenore in grafite, la diminuzione della sezione efficace è minore ed, inoltre, la sferica comporta un effetto forma d'intaglio meno severo. Il metallo conserva tutti vantaggi dovuti alla presenza di grafite, già illustrati nel caso delle ghise grigie, con in più un'elevata duttilità (infatti sono anche chiamate ductile iron). Gli elementi di lega che facilitano la sferoidizzazione sono Mg, Ce, Ca, Li, Na, Ba.

La composizione di una ghisa sferoidale è caratterizzata dai tenori dei vari elementi che possono oscillare all'interno dei seguenti intervalli:

C = 3,4-4% Si =2-3% Mn = 0,1-0,8%

P < 0.01% S < 0.02% Mg = 0.02-0.1%

Si deve notare che il basso tenore in zolfo è necessario per evitare perdite di magnesio, elemento sferoidizzante, dovute alla formazione di MgS.

Allo stato grezzo di colata, le ghise sferoidali possono essere:

- perlitiche, con o senza Fe₃C libera;

- ferrito-perlitiche, con la ferrite che si forma normalmente per ferritizzazione diretta.

Si può ottenere ghisa una completamente ferritica mediante una ricottura di ferritizzazione oppure una ghisa completamente perlitica mediante di normalizzazione. trattamento un alla sferoidale della Grazie forma



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%.

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. Queste ghise possono essere sottoposte a diversi trattamenti termici, compresi alcuni trattamenti di tempra superficiale.

Ghise legate

Si tratta di ghise caratterizzate da elevati tenori di uno o più elementi che incrementano notevolmente una ben determinata proprietà, spesso a scapito delle altre. Possono essere distinte in ghise resistenti alla corrosione e ghise resistenti al calore.

- <u>Ghise legate resistenti alla corrosione</u>. Generalmente le ghise sono caratterizzate da una buona resistenza alla corrosione in ambienti non eccessivamente aggressivi. Per incrementare la resistenza si possono utilizzare il Si (fino al 3%, agevola la formazione di uno strato superficiale protettivo agli ambienti ossidanti), il Cr (fino al 35%, anche lui favorisce la formazione di un ossido protettivo agli ambienti ossidanti), il Ni (fino al 32% migliorando la resistenza agli ambienti riducenti), il Cu (fino al 6%, migliora la resistenza all'acido solforico).

- <u>Ghise legate resistenti al calore</u>. Per queste leghe si richiede contemporaneamente una buona resistenza all'ossidazione a caldo, una limitata dilatazione per grafitizzazione e cambiamenti di stato, buona capacità di resistere agli urti termici ed ai riscaldamenti ciclici. Fra gli elementi di lega più utilizzati, si possono ricordare il Si ed il Cr (entrambi fino a tenori massimi del 3%, promuovono la formazione di uno strato protettivo, ed il Ni (fino al 3%, migliora le proprietà meccaniche, R_m e tenacità, ad elevata temperatura).

TRATTAMENTI TERMICI DELLE GHISE.

Le ghise sono costitute 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 termicamente 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, alla temperatura di trattamento si trova essenzialmente allo stato austenitico). Durante il raffreddamento l'austenite si può impoverire in carbonio per la precipitazione di grafite o di carburi.

Nelle condizioni convenienti di temperatura e di permanenza, la cementite (metastabile) può trasformarsi in grafite (stabile). Per le ghise a grafite lamellare, un'eccessiva velocità di raffreddamento può portare ad incidenti di tempra non accettabili con rotture, tanto da escludere la tempra con acqua per le ghise.

Quindi, oltre al trattamento di malleabilizzazione peculiare per le ghise bianche, possiamo ricordare:

Ricottura di distensione. Trattamento che ha come obiettivo quello di distendere le sollecitazioni residue di colata dovute alla complessità delle forme ed all'eterogeneità delle leggi di raffreddamento nei diversi punti del pezzo. La ricottura di distensione s'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 temperatura è di almeno 2 h per uno spessore di 25 mm ed un'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, al di sotto della 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) mediante grafitizzazione dei carburi liberi, globulizzazione della cementite oppure ferritizzazione totale.

Bonifica. 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 y 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 Ares 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.

X - LEGHE NON FERROSE

ALLUMINIO

L'alluminio puro ha le seguenti proprietà fisiche: Massa molare M: 26,98

 ρ : densità (20°C) 2700 kg/m³

c: capacità termica per unità di massa :0,92 kJ/kg K

 λ : conducibilità termica: 238 W/m K

 α : coefficiente di dilatazione lineare: (fra 20 e 100°C) 23,5 10⁻⁶ K⁻¹

Temperatura di fusione $T_f: 660^{\circ}C$

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

 $R_{m} = 55-90 \text{ MPa}$

 $R_e = 20-50 \text{ MPa}$

HB = 18

E = 66,6 GPa

Le proprietà più interessanti dell'alluminio e delle sue leghe dal punto di vista industriale sono dovute alla combinazione di una densità circa 1/3 ed una resistenza meccanica paragonabile a molti acciai; va inoltre ricordata la resistenza alla corrosione e le buone conducibilità sia elettriche che termiche.

L'alluminio commercialmente puro (99,0 – 99,9%) trova applicazione per l'elevata formabilità e la resistenza a corrosione. I prodotti commerciali dell'alluminio sono tipicamente leghe contenenti Cu, Si Zn, Mg e Mn e vengono distinte in due famiglie principali:

• Leghe da fonderia per la fabbricazione di getti colati in sabbia, in conchiglia o pressofusi. La bassa temperatura di fusione e l'ottima capacità di riempire le forme rende le leghe di alluminio adatte ad assumere forme complesse anche con buone finiture superficiali e tolleranze dimensionali.

• Leghe da deformazione plastica per la fabbricazione di laminati, estrusi e forgiati. L'elevata deformabilità dell'alluminio permette di ottenere profili molto sottili e complessi, come schematizzato nella figura X.1 nel caso dell'estrusione.



Figura X.1: Lavorazione delle leghe di Al per estrusione.

A differenza degli acciai, per i quali si può considerare un valore univoco del modulo di Young, le leghe di Al hanno una variabilità in funzione della composizione chimica, compresa tra 67 GPa del metallo di purezza industriale e 72-74 GPa delle leghe contenenti elevati tenori di Cu.

Molte, ma non tutte, sono le leghe di alluminio suscettibili di trattamento termico. Il trattamento più rappresentato successione dalla tipico è di solubilizzazione. tempra ed invecchiamento. Con riferimento ad una Cu che lega A1 _ nella parte rappresentata nella figura X.2 prevede una fase α di solubilità del Cu in Al, un

eutettico ed una fase θ che corrisponde al composto CuAl₂, il trattamento di solubilizzazione in una lega contenente meno di 5% Cu consiste in un riscaldamento esistenza della nella di sola fase zona α . con permanenza idonea al passaggio in soluzione del Cu nella matrice di Al. La temperatura sarà tanto maggiore, quanto più alto è il tenore di Cu in lega. La tempra, che prende il nome di tempra di solubilizzazione, consiste in raffreddamento così rapido da bloccare la un formazione di fase θ . L'invecchiamento naturale od artificiale (natural/artificial aging) consiste nella precipitazione di tale fase sotto forma di particelle molto fini che tendono a coalescere. L'invecchiamento naturale consiste in una permanenza a temperatura ambiente, che sale al di sopra di 100°C in quello artificiale. Graduando opportunamente tempo e

temperature di invecchiamento, come visto per il fenomeno del rinvenimento negli acciai, si possono ottenere situazioni che producono caratteristiche meccaniche diverse. Invecchiando ad una ben precisa temperatura si ha nel corso del tempo la successiva formazione di:



- aggregati ricchi in Cu
- fase θ " metastabile
- fase θ ' metastabile
- fase θ stabile



Figura X.2: Diagramma di fase Al-Cu.

La durezza della lega temprata cresce nel tempo durante l'invecchiamento per raggiungere un massimo durante la formazione di θ " + θ ' e decrescere rapidamente non

appena i precipitati θ ' e θ non sono più in grado di esplicare i meccanismi di rafforzamento.

Il contenuto tipico di Cu nelle leghe commerciali non supera 5%.

Le leghe Al - Si hanno notevole importanza per applicazioni di fonderia. Il diagramma Al - Si riportato nella figura X.3 mostra una zona di piccola



solubilità del silicio in alluminio, una completa insolubilità dell'alluminio nel silicio e la presenza di un eutettico a 12,6% di silicio.



Le leghe industriali Al - Si contengono tenori di silicio prossimi all'eutettico, hanno un'elevata colabilità e non sono suscettibili di trattamento termico. Molto utilizzate sono le leghe ternarie Al - Si - Mg, suscettibili di trattamenti termici. Le tecniche di fonderia adottate sono quelle tradizionali, con colata in terra, in conchiglia, a cera persa. Con la tecnica della pressocolata si ottengono spessori dell'ordine del mm con tolleranze dimensionali molto buone.

Le leghe industriali di alluminio vengono designate in vario modo secondo il tipo di norma adottato. Le norme più diffuse sono quelle americane che prevedono, per le leghe da lavorazione plastica, l'impiego di quattro numeri, il primo dei quali individua la famiglia secondo lo schema della tabella X.1.

1xxx	Al di purezza industriale	Coperture, imballaggi, chimica, elettrotecnica	1050, 1080
2xxx	Leghe contenenti Cu	Meccanica ed aeronautica, alta resistenza meccanica	2024, 2014
3xxx	Leghe contenenti Mn	Coperture, imballaggi, barattoli	3003, 3105
4xxx	Leghe contenenti Si	Forgiatura	4032
5xxx	Leghe contenenti Mg	Resistenza alla corrosione, nautica	5052, 5086
6 xxx	Leghe contenenti Mg + Si	Saldatura, trattamenti termici, media resistenza meccanica	6060, 6061
7xxx	Leghe contenenti Zn	Saldatura, alta resistenza meccanica	7075, 7003
8xxx	Altre leghe (Sn, Li, Fe)	Impieghi atipici	8005, 8079

Tabella X.1: Utilizzazione delle leghe di alluminio da lavorazione plastica.

Accanto alla sigla di designazione delle leghe di alluminio può comparire un gruppo di caratteri alfanumerici che designano in modo del tutto convenzionale
lo stato di trattamento, come schematizzato nella tabella X.2:

F	Grezzo di fabbricazione	
0	Ricotto	
H (+ cifre)	Incrudito	H1: Solo incrudito H2: incrudito + rinvenuto H3: incrudito + stabilizzato
W	Solubilizzato	
T (+ cifre)	Trattato termicamente in modo diverso dai precedenti	 T1: invecchiato naturalmente T2: invecchiato naturalmente dopo lavorazione T3: solubilizzato + deformato a freddo T4: solubilizzato + invecchiato naturalmente T5: invecchiato artificialmente T6: solubilizzato + invecchiato artificialmente T7: solubilizzato + stabilizzato T8: solubilizzato + deformato a freddo + invecchiato artificialmente T9: solubilizzato + invecchiato artificialmente T9: solubilizzato + invecchiato artificialmente + deformato a freddo + invecchiato artificialmente T0: lavorato a caldo + deformato a freddo + invecchiato artificialmente

Tabella X.2: Designazione dello stato di trattamento.



Figura X.4: Invecchiamento naturale di leghe di Al.

Ad esempio alla sigla 2014-T6511 corrisponde una lega di Al contenente 4,4% Cu + 0,8% Si + 0,8% Mn + 0,4% Mg temprata + invecchiata artificialmente + stirata per ridurre le tensioni interne + raddrizzata.

Nella figura X.4 sono riportati i carichi unitari di rottura per alcune leghe commerciali di Al soggette ad invecchiamento naturale.

Il costo per unità di peso dei materiali a base alluminio è di un ordine di grandezza superiore a quello dei materiali siderurgici e ne condiziona l'impiego a motivi ben evidenti di convenienza, che vanno dalla maggior leggerezza finale dei manufatti (impieghi aeronautici, automobilistici e navali) al migliore aspetto del prodotto finito (alluminio anodizzato e colorato per l'edilizia) alla migliore resistenza alla corrosione (purché in ambienti a pH prossimo alla neutralità) alla facilità di formare profili dal disegno molto complesso. Le applicazioni dell'alluminio in campo elettrotecnico sono dovute alla buona conducibilità elettrica che, pur essendo la metà di quella del rame, permette di ottenere sezioni di minor peso a parità di prestazioni elettriche.

RAME

Il rame puro ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M: 63,5

 ρ : densità (20°C) 8960 kg/m³

C: capacità termica per unità di massa : 0,38 kJ/kg K



 λ : conducibilità termica: 397 W/m K

 α : coefficiente di dilatazione lineare: fra 20 e 100°C 17,0 $10^{-6}~{\rm K}^{-1}$

Temperatura di fusione T_f : 1083°C

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

 $R_{\rm m} = 23-50 \text{ MPa}$

 $R_e = 7-30 \text{ MPa}$

HB = 40

E = 117 GPa

Il rame commercialmente puro trova applicazioni in campo elettrotecnico e termo-idraulico grazie alle elevate conducibilità sia termica che elettrica, alla resistenza alla corrosione ed all'elevata formabilità. Il rame puro ricotto costituisce il riferimento secondo lo IACS (International Annealed Copper Standard) per le misure di conducibilità elettrica nelle quali costituisce il valore 100%. Nella tabella X.3 sono riportati i valori tipici per alcuni altri materiali metallici d'interesse industriale.

Materiale	%IACS	Leghe commerciali	%IACS
Ag puro	106	Cu oxygen free	101
Cu ricotto	100	Ag – 10 Cu	85
Al puro	65	Cu – 15 Zn	37
W puro	30	Cu - 30 Zn	28
Ni puro	25	Al 2024	50
Fe puro	15	Inox austenitico	2,5

Tabella X.3: Valori tipici di IACS per alcuni materiali metallici di interesse industriale.

Le leghe di rame più diffuse sono quelle a più elementi, schematizzabili in base all'elemento di lega primario:

• stagno (bronzo, *bronze*), con tenori di Sn fino a 11%; sono tipicamente costituiti della sola fase α (CFC) (figura IV.4).

• zinco (ottone, *brass*), con tenori di Zn fino a 36% e presenza di più fasi anche contemporaneamente. Sulla base del diagramma di stato Cu- Zn si possono individuare ottoni α contenenti fino a 36% Zn, ottoni $\alpha + \beta$ fino a 45% di Zn (figura X.5).

- silicio (bronzo al silicio),
- alluminio (bronzo all'alluminio o cupralluminio),

• nichel (cupronichel, monel, alpacca). Cu e Ni sono mutuamente solubili in tutte le concentrazioni e danno vita alla sola fase α senza possibilità di trattamenti termici.



Figura X.5: Diagramma di fase Cu-Zn.

Le leghe di rame sono generalmente suscettibili di lavorazione sia per getto che per deformazione plastica, e presentano una buona resistenza a molti tipi di corrosione. Le leghe Cu-Ni ad esempio hanno ottimi comportamenti in acqua di mare anche alle elevate temperature richieste per gli scambiatori di calore, per serbatoi per l'industria chimica.

Nella monetazione in euro sono utilizzate varie leghe a base rame, come la nordic gold (5% Al, 5% Zn e 1% Sn), priva di Ni, per 10, 20 e 50 centesimi e vari accoppiamenti tra nickel brass (20% Zn e 5% Ni) e cupronickel (25% Ni) per 1 e 2 euro.



Figura X.6: Variazioni di %IACS e del carico unitario di rottura per varie leghe di Cu allo stato ricotto ed incrudito 60%.

Il rame e le sue leghe trovano applicazione in settori industriali specifici, che sfruttano le ottime prestazioni di conducibilità sia termica (scambiatori di calore, condensatori) che elettrica (conduttori), nonché la buona resistenza alla corrosione. Le tecniche di produzione di di fonderia che lavorazione sia per sono deformazione plastica. Il costo per unità di peso è paragonabile a quello dell'alluminio. Nella figura X.6 sono riportate le variazioni di %IACS per varie leghe di Cu allo stato ricotto ed incrudito 60%, al variare della tensione di rottura.

TITANIO

Il titanio puro ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M: 47,9

 ρ : densità (20°C) 4510 kg/m³

c: capacità termica per unità di massa : 0,53 kJ/kg K

 λ : conducibilità termica: 16,7 W/m K

α: coefficiente di dilatazione lineare: a 25° C 8,9 10^{-6} K⁻¹ Temperatura di fusione T_f : 1660°C

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

 $R_m = 240 \text{ MPa}$

 $R_e = 140 \text{ MPa}$

HB = 100

E = 110 GPa

La bassa densità unita alla possibilità di ottenere elevate prestazioni meccaniche fanno del titanio e delle sue leghe un metallo di grande interesse per le applicazioni aerospaziali. Il titanio puro solidifica nel reticolo CCC (Ti β) e alla temperatura di 880°C subisce una trasformazione in esagonale compatto EC (Ti α). In figura X.7 sono riportate le trasformazioni allotropiche e l'effetto degli elementi di lega sulla stabilità delle fasi. Le leghe di titanio hanno ottima resistenza alla corrosione in molti ambienti d'interesse industriale, ma applicazioni bio-mediche. in **I**1 titanio anche è reattivo tende а formare fortemente e film un superficiale molto protettivo di ossido purché esposto all'aria o in soluzioni acquose.



Figura X.7: Trasformazioni allotropiche del titanio ed effetto dei vari elementi alliganti sulla stabilità delle fasi.

In mancanza sia di acqua che di ossigeno e, soprattutto, in ambiente riducente, il metallo è suscettibile di corrosione. Non sono altrettanto buone le caratteristiche tribologiche, per la suscettibilità ad usura adesiva di superfici di Ti su Ti, con trasferimento di materiale e rapido danneggiamento dei profili iniziali (*galling*).

Il titanio viene usato allo stato commercialmente puro, con contenuti di O e Fe che raggiungono valori fino a 0,40 e 0,50%, che conferiscono caratteristiche meccaniche tanto più elevate quanto maggiore è il loro tenore. Gli elementi di lega si dividono in alfageni, come Al, N e O e betageni, come Mo, Fe, Cr e V.

Le leghe più utilizzate sono quelle α e quasi- α (*near* α), che presentano elevata resistenza alla corrosione e la migliore saldabilità e le leghe α - β , che presentano le migliori caratteristiche meccaniche di resistenza e tenacità.

Una delle leghe più diffuse è la Ti- 6% Al- 4% V, che è della famiglia delle leghe $\alpha+\beta$ e presenta a temperatura ambiente una gamma ampia di caratteristiche meccaniche in funzione dei trattamenti termici e delle fasi presenti; può raggiungere prestazioni del tutto simili a quelle degli acciai.

I prodotti industriali a base titanio, molto più costosi degli analoghi prodotti ferrosi, sono lavorabili con tecniche analoghe, come taglio, forgiatura, laminazione, saldatura, ma con ulteriori aggravi nei costi a causa della più elevata reattività e della maggiore resistenza meccanica. La lavorabiltà delle leghe di titanio risulta paragonabile a quella degli acciai AISI 316 e molto inferiore a quelle di riferimento degli acciai risolforati o delle leghe di alluminio. La saldabilità è condizionata dalla necessità di una separazione dall'atmosfera, che può essere ottenuta con schermo di gas inerte o, meglio, lavorando sotto vuoto.

COBALTO

Il cobalto di purezza industriale ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M : 58,9

 ρ : densità (20°C) 8900 kg/m³

c : capacità termica per unità di massa : 0,419 kJ/kg K

 λ : conducibilità termica: 17,2 W/m K

 α : coefficiente di dilatazione lineare: a 25°C 12,310⁻⁶ $K^{\text{-1}}$

Temperatura di fusione $T_f: 1493^{\circ}C$

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

 $R_m = 250 \text{ MPa}$

 $R_e = 150 \text{ MPa}$

HB = 130

E = 210 GPa

Nella figura X.8 sono riportate le trasformazioni allotropiche e l'effetto degli elementi di lega sulla stabilità delle fasi: α (CFC) ed ε (EC).

Nel 1907 E. Haynes brevetta le leghe CoCr resistenti alla corrosione alle quali dà il nome commerciale di Stellite e poi sviluppa le leghe ternarie aggiungendo Mo e W, formatori di composti intermetallici e di carburi, per ottenere migliori caratteristiche meccaniche.



Figura X.8: Trasformazioni allotropiche del cobalto ed effetto dei vari elementi alliganti sulla stabilità delle fasi.

Le leghe CoCr hanno importanti applicazioni nel campo delle alte temperature ed in quello della resistenza alla corrosione. Sono formabili sia per getto che per deformazione plastica, presentano un'elevata biocompatibilità e caratteristiche meccaniche superiori a quelle degli acciai inossidabili.

Le leghe CoCr maggiormente utilizzate e codificate da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) sono le seguenti:

Co28Cr6Mo (ASTM F75) lega per getti, nota anche con i nomi commerciali di Vitallium, Stellite21, Zimaloy e Protasul2.

Co28Cr6Mo (ASTM F799) lega per getti suscettibile di trattamenti termici

Co20Cr15W10Ni (ASTM F90) lega da deformazione plastica

Co35Ni20Cr10Mo (ASTM F562) lega da deformazione plastica

Queste leghe hanno almeno tre componenti, con effetti strutturali diversi. Mentre Cr, Mo e W stabilizzano la fase ε , a reticolo esagonale compatto, Ni e C stabilizzano la fase α , a reticolo cubico facce centrate. Anche in presenza di elementi che stabilizzano la fase ε , la trasformazione $\alpha \rightarrow \varepsilon$ al raffreddamento avviene con cinetiche molto lente. Ma altri effetti sono presenti per la possibile formazione di composti intermetallici da parte di Mo e W e per la precipitazione di carburi misti di Cr, Mo e W per la presenza di carbonio in tenori non inferiori a 0,15%. Questo rende i trattamenti termici delle leghe di cobalto piuttosto complessi per la presenza, non solo di due fasi diverse, ma anche di altre fasi con cinetiche di formazione e temperature di

stabilità differenti tra di loro. I trattamenti termici sono importanti nel caso di prodotti ottenuti per getto, le cui strutture sarebbero altrimenti legate alle modalità di raffreddamento in fase di solidificazione, ottimali per l'ottenimento di un getto "sano", ma non per le caratteristiche meccaniche o di resistenza alla corrosione.

XI - TECNOLOGIE METALLURGICHE

METALLURGIA DELLA SALDATURA

La saldatura (*welding*) è un processo di collegamento che fornisce continuità metallica e meccanica tra due lembi mediante fusione (e/o pressione) e successiva solidificazione. Elementi caratteristici sono:



• i lembi, eventualmente preparati con una cianfrinatura (*groove*) per contenere la zona fusa,

• il metallo-base, generalmente ma non necessariamente uguale per i due lembi,

• una fonte localizzata di energia (arco elettrico, effetto Joule, fiamma, laser, fascio elettronico, attrito, esplosione ...),

• un sistema di protezione del metallo fuso (scoria fusa, gas, vuoto ...),

• un eventuale materiale d'apporto che contribuisce a costituire il cordone, riempiendo in una o più passate lo spazio lasciato libero dalla cianfrinatura.

La metallurgia della saldatura si occupa delle evoluzioni del metallo senza entrare nelle tecniche di esecuzione. Una prima classificazione distingue le saldature vere e proprie nelle quali i lembi superano la temperatura di fusione, dalle brasature nelle quali è il solo metallo d'apporto a fondere, bagnare i lembi che rimangono "freddi" e solidificare, come nel caso della circuiteria elettrica in rame brasata con stagno ($T_{fCu} = 1083^{\circ}C$, T_{fSn} $= 232^{\circ}$ C) o dello scatolame di latta. La brasatura si distingue in "forte" o "dolce" in base alla temperatura di fusione della lega brasante, rispettivamente maggiore (Ag-Cu-Zn-Cd, Al-Si, Cu) o minore (Pb-Sn) di 400 °C. Nello schema tradizionale di una saldatura ad arco con elettrodo rivestito, l'energia è data dall'arco elettrico che scocca tra l'elettrodo consumabile rivestito ed i lembi da saldare. La saldatura (ad una sola passata) procede per lo spostamento dell'arco lungo i lembi precedentemente posizionati; il materiale coinvolto nell'arco (metallo dei lembi, metallo d'apporto e rivestimento protettivo) raggiunge e supera le temperature di fusione, costituisce un bagno fuso che si raffredda e solidifica man mano che l'arco procede. Sopra al bagno metallico galleggia la scoria costituita dalla fusione del rivestimento.



Figura XI.1: Schema di una saldatura ad arco testa-testa.

Prendendo alcuni punti di riferimento (1,2,3 e 4 in figura XI.1) e ipotizzando che sia il materiale che quello d'apporto siano una generica lega Fe-C, si può ricostruire il ciclo termico cui questi punti sono sottoposti nel corso della saldatura. Con riferimento alla figura, il punto 1 sta sull'asse del cordone di saldatura, il 2 sul lembo, il 3 sta abbastanza lontano da non raggiungere la temperatura di fusione mentre il punto 4 è così lontano da essere quasi indifferente a tutto il processo. Durante la saldatura ogni punto si riscalda a partire dalla stessa temperatura ambiente e raggiunge una temperatura massima che per i punti 1 e 2 è superiore alla temperatura di fusione, per il 3 è inferiore alla temperatura di fusione ma superiore ad A_{c1} ed A_{c3} mentre per il 4 è un riscaldamento senza alcuna trasformazione. Nella figura XI.2 sono riportate le curve tempo/temperatura a partire da uno stesso tempo zero convenzionale. La storia termica del punto 4 è la più semplice da descrivere perché la temperatura oscilla in un intervallo in cui non si verifica alcun fenomeno di materiale modifica ed il alcuna interesse non caratteristica. Le prime tre curve, invece, subiscono dei trattamenti termici sul tipo di quelli già descritti con la differenza che il riscaldamento è molto brusco e la permanenza a temperatura è troppo breve per poter utilizzare in modo corretto i diagrammi del tipo CCT. Si ottengono pertanto zone caratteristiche in cui tutti i punti hanno raggiunto e superato:

• le temperature di fusione (zona fusa),

• le temperature di trasformazione allo stato solido (zona termicamente alterata), del tutto differenziate rispetto al resto del metallo (metallo base) che non subisce alcuna alterazione dal processo di saldatura.



Figura XI.2: Evoluzione della temperatura nel tempo in corrispondenza dei punti 1, 2, 3, 4 della figura precedente.

La **zona fusa** può racchiudere molti difetti dovuti non solo ad un'esecuzione metallurgicamente non corretta della saldatura, quali cavità di ritiro, porosità, cricche, inclusioni ... ma anche difetti geometrici dovuti a disallineamenti, distorsioni, tensioni residue (figura XI.3). L'estensione della zona fusa dipende dalla geometria del sistema e dalla quantità di energia erogata durante la saldatura, che è minima e fortemente localizzata nel fascio elettronico e nel fascio laser, e

303

massima nella saldatura ad arco sommerso. Si definisce rapporto di diluizione il rapporto tra il volume di metallo-base fuso ed il volume totale della zona fusa. La singola passata può non essere sufficiente a creare un cordone omogeneo soprattutto per lembi di elevato spessore; si procede allora con passate successive che rifondono parzialmente sia i lembi che il cordone precedentemente deposto. Non si può non ricordare che le saldature avvengono nelle più diverse condizioni operative, con deposizione di cordone tanto in posizione orizzontale (sia dall'alto che dal basso, di testa) che verticale, eventualmente sott'acqua e con scarsa accessibilità per l'operatore.



Figura XI.3: Difetti in zona fusa.

Materiali Metallici

La zona termicamente alterata (*heat affected zone, haz*) pur non raggiungendo lo stato liquido, può subire trasformazioni drastiche delle caratteristiche del metallo rispetto alle condizioni di partenza a causa del



trattamento termico subito, come ad esempio un brusco raffreddamento da temperature al di sopra di Ac1 e di A_{c3} che può indurre strutture di tempra. La storia termica varia da punto a punto del giunto saldato producendo una gamma di strutture con caratteristiche continuamente variabili. Il giunto saldato, nel suo comportamento complesso ha un meccanico condizionato dal componente più debole; quindi la presenza di una parte anche piccola di zona martensitica rende il giunto nel complesso fragile: pertanto la zona termicamente alterata può essere il punto critico di un'intera saldatura.

L'estensione della zona termicamente alterata dipende geometria del sistema. dalle capacità dalla di trasmissione del calore dei materiali impiegati e dalla quantità di energia erogata durante la saldatura. Saldando un acciaio da bonifica si avrà un'estensione della zona temprata molto maggiore di quella di un acciaio a basso tenore di carbonio, con conseguenti maggiori rischi di fragilità del giunto a meno di diminuire la velocità di raffreddamento con pre-riscaldi e post-riscaldi o di prevedere un trattamento di rinvenimento sul giunto saldato. Il pre-riscaldo dei lembi, da effettuare prima di eseguire la saldatura a temperature di poche centinaia di gradi, aumenta la temperatura sia di inizio che di fine del ciclo termico; a parità di temperatura massima raggiunta, le condizioni di raffreddamento sono meno severe, soprattutto nel campo di temperature dove l'acciaio prende tempra. Il post-riscaldo deve avvenire subito dopo il processo di solidificazione del cordone così da modificare il profilo di raffreddamento nel momento più critico per la trattamento di rinvenimento considera. tempra. Il invece, inevitabile la presenza di una zona temprata e provvede a renderla meno fragile a saldatura avvenuta. trattamento termico di rinvenimento **I**1 deve necessariamente prevedere un riscaldamento che può essere localizzato all'area della saldatura o può riguardare tutto il manufatto in base alle dimensioni, geometria ed alla accessibilità del alla pezzo, eventualmente già posto in opera.

Il caso opposto di zona termicamente alterata condizionata da un raffreddamento troppo lento si presenta, come già visto, nella saldatura degli acciai inossidabili con la formazione di una zona sensibilizzata a causa della permanenza nell'intervallo critico fra 500 ed 800°C.

Nella figura XI.4 è riportato lo schema di una sezione di un giunto saldato di testa con il profilo delle durezze eseguite lungo la linea da 1 a 5. Se la zona fusa ha composizione analoga a quella del metallo base, la differenza più sensibile nella durezza è nel picco in corrispondenza della tempra in zona termicamente alterata nella valle in corrispondenza e della ricottura/rinvenimento nella zona ridosso. Un а rinvenimento dell'intero giunto, ammesso che sia

possibile, può smorzare il picco del massimo della durezza.



zone termicamente alterate

Figura XI.4: Andamento della durezza nella sezione di un giunto saldato.

Non è solo la tempra il pericolo di modifica delle proprietà in zona termicamente alterata, perché nel caso di un'elevata quantità di calore da smaltire si possono generare condizioni analoghe a quelle già viste di solubilizzazione, di ricottura, di ricristallizzazione con abbassamento delle caratteristiche resistenziali e tecnologiche del giunto.

La saldatura elettrica a resistenza sfrutta il calore prodotto per effetto Joule tra due lembi in sovrapposizione stretti da una pinza porta-corrente. La zona fusa rimane mascherata dai lembi e non è in contatto con l'atmosfera (figura XI.5).



Figura XI.5: Zona fusa e zona termicamente alterata nel caso di saldatura elettrica a resistenza.

Saldature di elevata precisione, con zone fuse di limitata estensione possono essere ottenute utilizzando fonti energetiche fortemente localizzate, come il laser (*laser welding*) o il fascio elettronico (*electron beam welding*). Vengono realizzate con impianti robotizzati, che stendono esili cordoni tra i lembi accuratamente preparati e combacianti, in genere senza bisogno del materiale d'apporto. Saldature su grossi spessori (recipienti in pressione, reattori per l'industria chimica e nucleare, tubi...) possono deporre materiale d'apporto in più cordoni di saldatura sovrapposti con operazioni continue o discontinue.

La **saldabilità** di un acciaio o di una lega metallica è un parametro tecnologico che indica in sintesi la facilità con cui quel materiale può essere sottoposto a saldatura con risultati positivi. Dal momento che per gli acciai uno dei principali problemi è rappresentato dal rischio di formazione di zone fragili, sono state sviluppate delle formule empiriche del tipo:

$$\label{eq:ceq} \begin{split} C_{eq} &= \% C + \% Mn/6 + (\% Cr + \% Mo + \% V)/5 + (\% Cu + \% Ni)/15 \end{split}$$

Ricordando che quasi tutti gli elementi di lega spostano le curve CCT e facilitano la formazione di martensite, la formula sopra riportata tiene conto empiricamente di questo comportamento. Se l'acciaio da saldare ha un valore di C_{eq} inferiore ad un limite di 0,40 (o 0,45) la saldabilità è buona; per valori superiori occorre prevedere un trattamento di preriscaldo o di postriscaldo dei lembi che modifica l'andamento delle curve di raffreddamento e riduce il rischio di infragilimento del giunto.

Saldatura dell'alluminio

L'Al e la maggior parte delle sue leghe vengono saldati pericolo nonostante normalmente il di formazione di ossido di alluminio (allumina: Al₂O₃). L'allumina ha infatti una temperatura di fusione superiore a 2000°C, molto maggiore dei 660°C dell'alluminio puro e può formare uno strato di scoria solido ed isolante alle temperature utili per la saldatura. Le saldature ad arco sono ben diffuse ed hanno bisogno di un controllo molto accurato dell'ambiente, sia con la tecnica dell'elettrodo rivestito, che con le tecniche dei gas di protezione (Argon).

Le zone caratteristiche del giunto saldato sono analoghe a quelle definite per gli acciai. La zona termicamente alterata è sede dei vari fenomeni caratteristici delle leghe di Al: se il materiale è incrudito, la saldatura provoca una ricottura locale; se il materiale è suscettibile di trattamento termico, sono presenti fenomeni di solubilizzazione, di tempra di soluzione, di

funzione delle condizioni invecchiamento in di temperatura e di successivo permanenza a raffreddamento. Un trattamento termico del pezzo saldato può ripristinare le caratteristiche meccaniche pre-saldatura, ma con un aggravio dei costi. Le saldature a fascio di elettroni e laser riducono l'estensione ed i problemi della zona termicamente alterata sfruttando l'estrema localizzazione della zona di lavoro.

METALLURGIA DELLE POLVERI

La metallurgia delle polveri (*powder metallurgy*) permette di produrre in serie manufatti metallici o metalloceramici di limitate dimensioni a partire da polveri premiscelate, mediante riscaldamento e compattazione, senza arrivare alla temperatura di fusione propria della lega, ma mediante sinterizzazione delle suddette polveri.



Figura XI.6: Schema del ciclo di produzione di un manufatto sinterizzato.

Il ciclo di produzione di un manufatto sinterizzato prevede diverse fasi (figura XI.6):

• Preparazione delle polveri

• Miscelazione (*mixing*) delle polveri con lubrificanti ed additivi

- Compattazione (*compaction*, *pressing*)
- Riscaldamento con sinterizzazione (*sintering*)

• Operazioni supplementari (trattamenti meccanici, trattamenti termici, infiltrazione ...)

- <u>Preparazione delle polveri</u>: le proprietà finali di un manufatto ottenuto per sinterizzazione dipendono certamente dalla qualità della polvere dalla quale si parte per la sua preparazione e la scelta della metodologia con cui ottenere le



polveri non può prescindere da un'attenta valutazione dei costi e dei benefici. Oltre ad un basso costo di produzione, le polveri devono essere caratterizzate da un'eccellente comprimibilità e da un'elevata purezza. In pratica esistono numerosi processi di produzione per le polveri, ma solo alcuni hanno raggiunto la maturità industriale. Fra essi possiamo ricordare l'atomizzazione (che può essere definita come la frammentazione di un liquido in finissime goccioline, di dimensioni inferiori a 150 µm), metodi chimici (come la riduzione di ossidi oppure la decomposizione termica), metodi meccanici la (ad esempio macinazione) oppure ancora l'elettrodeposizione di polveri metalliche a partire da soluzioni acquose.

- <u>Miscelazione delle polveri con lubrificanti ed additivi</u>: questa fase risulta essenziale per assicurare in quella successiva la più elevata compattazione, a parità di sollecitazione imposta, con una minore usura delle attrezzature utilizzate per la compattazione. Possono essere usati lubrificanti (ad esempio grafite oppure acido stearico in percentuali comprese fra lo 0,5 e 1,5% in peso) oppure additivi agglomeranti (ad esempio resine sintetiche).

- Compattazione: la polvere premiscelata viene posta nello stampo e compressa secondo la configurazione più opportuna in modo da avere un'elevata uniformità nella distribuzione della sollecitazione all'interno del pezzo. Al termine di questa operazione si ottiene la cosiddetta "densità al verde" (ovvero la densità della polvere prima della sinterizzazione). Le proprietà meccaniche "al verde", importanti per consentire le successive operazioni, possono essere influenzate dalla forma delle particelle componenti la polvere (le forme irregolari permettono di ottenere un "verde" caratterizzato da proprietà meccaniche superiori a quello ottenuto con una polvere costituita da particelle sferoidali) e da un controllo dell'ossidazione e della contaminazione della superficie delle particelle (più questo controllo è stringente, migliori sono le proprietà "al verde"). Questi fattori permettono di influenzare la densità e 1acomprimibilità. fabbricazione La dello stampo, realizzato con elevata precisione in costosi materiali di elevata resistenza meccanica, comporta la necessità di produzioni in serie.

- <u>Sinterizzazione</u>: questa fase permette la trasformazione delle polveri compattate "al verde" in un manufatto solido dotato di determinate caratteristiche meccaniche e fisiche. Dato che il meccanismo di sinterizzazione è fondamentalmente basato sulla diffusione allo stato

312

solido degli atomi, parametri essenziali per la sua sono certamente tempo e la caratterizzazione il temperatura di sinterizzazione. Durante il processo di sinterizzazione si ha l'unione per diffusione allo stato solido delle particelle precedentemente compattate. Inoltre, data l'elevata temperatura a cui il processo si svolge, si verificano contemporaneamente i processi di ricristallizzazione ed ingrossamento del grano. Anche l'atmosfera nella quale si sviluppa il processo di sinterizzazione svolge un ruolo importante. L'elevata porosità del manufatto e l'elevata temperatura alla quale si sviluppa il processo (ad esempio 1120-1300°C per gli acciai) impongono che l'atmosfera impedisca l'ingresso di aria nel forno di sinterizzazione, riduca gli ossidi presenti sulle superfici delle polveri, permetta un controllo del tenore di carbonio sulla superficie e nel cuore del pezzo, permetta (per particolari applicazioni) un'ossidazione controllata durante il raffreddamento, permetta un efficiente scambio di calore con il pezzo da sinterizzare.

- Operazioni supplementari: si tratta di operazioni che effettuate valle del processo vengono di a sinterizzazione in modo da portare il manufatto nelle sue condizioni di utilizzazione e che nella maggior parte dei casi vengono effettuate con modalità simili a quelle pezzi ottenuti mediante metallurgia adottate su tradizionale. Le limitazioni e le peculiarità più importanti sono imposte dalla porosità presente nel pezzo sinterizzato. Ad esempio, nel caso della forgiatura (forging), la deformazione plastica comporta una diminuzione del volume del manufatto grazie alla

compattazione conseguente alla diminuzione della porosità. Un aspetto sicuramente importante e peculiare dei manufatti sinterizzati è la loro capacità di inglobare nei pori mediante impregnazione fasi liquide (ad esempio olii).



Figura XI.7: Evoluzione di R_s con la porosità residua in un manufatto sinterizzato.

I pezzi ottenuti mediante metallurgia delle polveri sono caratterizzati da proprietà meccaniche che, a parità di trattamento termico, dipendono essenzialmente dalla porosità residua del manufatto (figura XI.7).

Una situazione del tutto opposta si verifica quando al pezzo è richiesta una porosità ben definita e localizzata, come avviene nella fabbricazione di filtri metallici o nel trattamento superficiale di protesi ortopediche in grado di accogliere la crescita ossea.

CONTROLLI NON DISTRUTTIVI

Il primo controllo non distruttivo a cui un manufatto metallico deve essere sottoposto è certamente quello visivo. Evidenti deformazioni plastiche, discontinuità della superficie (ad esempio colpi d'utensile), saldature



porose etc costituiscono dei difetti che possono rendere il manufatto inaccettabile per l'impiego strutturale per il quale è progettato. Tale metodo di controllo non è esaustivo perché non permette né di evidenziare i difetti superficiali di piccoli dimensioni, né i difetti interni preesistenti alla messa in opera, oppure che si formano durante l'esercizio del pezzo (ad esempio a seguito di sollecitazioni di fatica). I Controlli Non Distruttivi (CND) permettono di analizzare lo stato del pezzo in modo da stabilire l'eventuale presenza di difetti o la loro crescita durante l'esercizio. Evidentemente si tratta di metodi di indagine costosi, che vanno applicati qualora si abbia un'evidente giustificazione economica o di sicurezza.

Le prove meccaniche viste nei paragrafi precedenti prevedono quasi sempre la costruzione di un provino e la sua distruzione. Queste prove risultano quindi essere distruttive, cioè richiedono la distruzione sia pur parziale del manufatto di cui si desidera conoscere una determinata proprietà meccanica. Anche la meno "invasiva", ovvero la prova di durezza, in realtà comporta una modifica dello stato superficiale del manufatto per la presenza dell'impronta di durezza.

di Essa infatti, anche nel caso ambienti non eccessivamente aggressivi, può diventare un punto di innesco per qualche forma di corrosione localizzata e, quindi, contribuire a diminuire la resistenza globale del manufatto posto in opera. In molti casi è importante poter analizzare il manufatto posto in opera, valutando ad esempio l'eventuale presenza e dimensione di difetti in corrispondenza di punti del manufatto ritenuti più "sensibili" (ad esempio giunti saldati), l'eventuale modifica microstrutturale a seguito di sollecitazioni termiche più o meno controllate (saldature, impieghi a temperature superiori alla temperatura ambiente), l'evoluzione delle proprietà meccaniche e fisiche della lega che costituisce il manufatto a seguito di fenomeni di invecchiamento, ingrossamento del grano, precipitazione di carburi o quant'altro ancora.

I Controlli Non Distruttivi (CND) consentono di individuare la presenza di difetti nel manufatto, permettendo una valutazione della accettabilità del manufatto, della sua effettiva vita residua e di una sua eventuale riparazione.

Numerose sono le metodologie utilizzate, ed ognuna di esse è caratterizzata da differenti costi, specifiche tecniche, limiti applicativi, pericolosità di esecuzione. Ad esempio, alcune tecniche potranno essere utilizzate per identificare l'eventuale presenza di difetti superficiali affioranti, altre per difetti superficiali o subsuperficiali, altre ancora per difetti presenti in profondità nel pezzo.

Qui di seguito verranno esposti alcuni fra i metodi più comunemente utilizzati:

- Liquidi penetranti
- Correnti indotte
- Magnetoscopici
- Ultrasuoni
- Controlli radiografici, gammagrafici
- Radiografie neutroniche

Controllo mediante liquidi penetranti: Permette di evidenziare la posizione e la dimensione di difetti superficiali ed affioranti sia nel caso di leghe ferrose che non ferrose. L'equipaggiamento necessario è piuttosto semplice e consiste in una soluzione colorata o da un'emulsione (liquido penetrante) e da uno "sviluppatore", costituito da polvere (ad

esempio talco). La procedura è anch'essa piuttosto semplice: si bagna il pezzo in esame con il liquido. Si attende qualche minuto e si lava con acqua, pulendo completamente la superficie, e



quindi si asciuga con aria. A questo punto solo le discontinuità superficiali affioranti conterranno ancora un po' di liquido penetrante. Si soffia lo "sviluppatore" che, interagendo con il liquido penetrante contenuto nelle discontinuità superficiali, permetterà di mettere in evidenza le suddette discontinuità, altrimenti invisibili ad occhio nudo. Diversi sono i fattori che possono influenzare la risposta alla procedura di controllo, fra cui la pulizia della superficie, la configurazione della cavità, la pulizia della cavità, la capacità del liquido penetrante di bagnare la superficie e la sua tensione superficiale.

Controllo mediante correnti indotte: Questo tipo di permette, distruttivo mediante non controllo un'opportuna calibrazione effettuata su campioni tarati, delle proprietà associare la variazione di poter magnetiche del pezzo in esame con alcune proprietà meccaniche (ad esempio la durezza), composizione chimica o presenza di alcuni tipi di difetti. Il pezzo in esame viene immerso in un campo magnetico variabile. La corrente indotta nell'interno del pezzo genera a sua volta un campo magnetico che, captato e comparato con i risultati della calibrazione effettuata con i provini tarati permette di ottenere i risultati relativi alla grandezza in esame. Dalla procedura così sommariamente esposta si evidenzia la necessità di procedere con estrema attenzione alla calibrazione del processo, che risulta decisamente onerosa.

Controlli magnetoscopici: questo tipo di controlli può solo su leghe ferromagnetiche essere effettuato e superficiali difetti permette di evidenziare e subsuperficiali, affioranti e non. Consiste nell'indurre nel pezzo un campo magnetico e nell'evidenziarlo mediante polvere magnetica a secco oppure in sospensione. La presenza di cricche superficiali o subsuperficiali (fino ad una profondità

superficiali o subsuperficiali (fino ad una profondità massima di 10 mm) e la loro natura sicuramente non magnetica (in quanto "vuote" oppure contenenti materiali non magnetico quali ossidi, solfuri...) implica un disturbo nelle linee di forza, con una loro conseguente deviazione. Nel caso in cui la discontinuità non sia parallela alle linee di forza, la polvere magnetica cosparsa sopra il pezzo permette di evidenziare la presenza della discontinuità.

Controlli mediante ultrasuoni: è uno dei più utilizzati metodi per il controllo non distruttivo. E' basato sull'impiego di un fascio di onde ultrasoniche (solitamente fra 0,1 e 25 MHz). Le onde sonore, nel loro passaggio all'interno del



pezzo oggetto dell'analisi, subiscono una certa perdita di energia. Incontrando un difetto, vengono in parte riflesse dalle interfacce. Il fascio viene modificato per determinare la presenza e la posizione di cricche e di discontinuità.



Figura XI.8: Configurazioni possibili per i controlli mediante ultrasuoni.

Diverse sono le caratteristiche e le proprietà fisiche delle onde sonore che possono essere utilizzate per la determinazione della presenza e l'identificazione della

posizione delle discontinuità nel pezzo: la riflessione delle onde, il tempo di transito delle onde nel pezzo in analisi l'attenuazione delle onde, le modifiche nello spettro sia nel segnale trasmesso



che nel segnale riflesso. I pezzi da analizzare possono essere controllati sia in riflessione che in trasmissione, secondo configurazioni che sono schematizzate in figura XI.8.

Controlli radiografici e gammagrafici: questi controlli sono basati sulla notevole differenza di capacità di assorbimento delle radiazioni penetranti da parte del metallo e da parte dei difetti, grazie alla differenza di densità e di spessore che consegue alla presenza dei suddetti difetti. Le radiazioni X e γ sono entrambe radiazioni elettromagnetiche che differiscono per le modalità di generazione e per l'intervallo tipico di

lunghezze d'onda interessate. Ciò implica un differente livello energetico e, quindi una differente capacità di penetrazione. Le modalità di esecuzione sono quelle simili a quelle utilizzate per le radiografie a scopo medico: si ha una



sorgente di radiazioni elettromagnetiche, il pezzo in esame ed una lastra o un rivelatore sensibile alla radiazione elettromagnetica utilizzata secondo una configurazione che può essere schematizzata nella figura XI.9, nella quale è indicata la presenza di una seconda fase con elevato assorbimento della radiazione. Secondo il tipo di sorgente utilizzato, della sua intensità

e dell'energia del fascio generato si possono analizzare spessori anche elevati di acciaio con una risoluzione che anch'essa dipende dal tipo di sorgente utilizzata. Da evidenziare che la pericolosità connessa con l'impiego di queste radiazioni impone l'utilizzo di schermi di spessore crescente all'aumentare dell'energia utilizzata (ovvero all'aumentare della capacità di penetrazione delle radiazioni stesse) in modo da non esporre il personale addetto ai rischi relativi all'impiego di radiazioni.



Figura XI.9: Schema di principio del controllo radiografico.

Le possibili situazioni di rivelazione di difetti in una saldatura mediante radiografia sono schematicamente indicate nella figura XI.10, nella quale le zone più scure sono quelle che hanno assorbito una minor quantità di radiazione incidente, sia perché di minor spessore, sia perché consistono in materiali di minor potere di assorbimento.



Figura XI.10: Aspetti di lastre per la rivelazione di difetti in una saldatura mediante radiografia.

Controllo mediante radiografie neutroniche: la metodologia risulta concettualmente simile a quella relativa ai controlli radiografici e gammagrafici, con l'importante differenza che consiste nell'impiego di un fascio neutronico collimato. Il fascio può essere generato da un reattore nucleare, da un acceleratore di particelle, o da sorgenti radioattive (ad esempio il Californio 252). Rispetto ai controlli radiografici e gammagrafici, la capacità di penetrazione è decisamente
superiore, permettendo di analizzare lastre di acciaio di spessore superiore a diverse decine di centimetri.

XII - LA CORROSIONE

La corrosione (*corrosion*) è un fenomeno di interazione chimica (o meglio elettrochimica) dei materiali metallici con l'ambiente in cui lavorano: è il processo antitetico a quello della metallurgia estrattiva in quanto il



metallo tende a riassumere una forma ossidata non dissimile da quella originaria del minerale. Tale processo è caratterizzato da una variazione negativa di energia libera ($\Delta G < 0$), quindi avviene spontaneamente anche se con cinetiche che possono essere controllate dall'esterno con interventi di "protezione" di vario tipo, dal condizionamento delle superfici con rivestimenti a quello dell'ambiente con l'uso di inibitori di corrosione o di sistemi di protezione catodica.

Il metallo ossidato ha caratteristiche chimiche, fisiche e tecnologiche diverse dal metallo integro, così da poter compromettere il funzionamento corretto di un manufatto sia per il solo effetto di diminuzione dello spessore utile del metallo, che per il degrado della superficie, che per il rilascio di prodotti di reazione che possono interagire a loro volta con l'ambiente che li contiene. Gli ambienti più comuni per i fenomeni di corrosione sono rappresentati da soluzioni acquose contenenti elettroliti, sia acide (H₂SO₄, HCl...) che basiche (NaOH, acqua di mare...), dall'atmosfera (per formazione di condensa), dal terreno, da gas ad alta temperatura (corrosione a secco).

I metalli e le leghe si comportano in modo diverso nei confronti della corrosione in presenza di uno stesso ambiente. Ad esempio in acqua di mare, un acciaio al

carbonio è suscettibile di corrosione generalizzata della superficie, un acciaio inossidabile di eventuale corrosione localizzata, il rame e le sue leghe resistono bene, il titanio è esente da corrosione. Lo stesso materiale



metallico, esposto ad ambienti anche poco diversi, ha comportamenti molto differenti. Anche il metallo (o la lega metallica) più resistente alla corrosione presenta comunque un consumo con cessione sia pur minima di ioni in soluzione ed eventuale formazione di prodotti di corrosione il cui comportamento deve essere conosciuto quantitativamente nell'ambito del periodo temporale in cui è chiamato ad operare.



Figura XII.1: Ferro e rame a contatto fra loro, in presenza di una soluzione acquosa di NaCl.

Lo schema elementare per introdurre il fenomeno della corrosione è quello della presenza di due metalli diversi a contatto tra loro ed affacciati all'ambiente di lavoro. Nelle figure seguenti è rappresentato il caso di ferro e rame in contatto fra loro ed in presenza di una soluzione acquosa di NaCl contenente, o no, ossigeno (figura XII.1).

Il metallo meno nobile, in questo caso il ferro, si ossida secondo la reazione anodica:

$$\mathrm{Fe} = \mathrm{Fe}^{++} + 2\mathrm{e}^{-}$$

Sulla superficie del metallo più nobile si verifica una delle due reazioni catodiche, secondo la presenza o meno di ossigeno:

Reazione catodica con ossigeno: $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$

Reazione catodica senza ossigeno: $2 H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

Gli elettroni resi disponibili nel processo anodico raggiungono le zone catodiche per partecipare alla relativa reazione. La somma della reazione anodica e di quella catodica fornisce una reazione di ossidoriduzione nella quale si ha, come risultato finale, consumo del metallo anodico, consumo di acqua e di eventuale ossigeno o produzione di idrogeno, nonché passaggio di cariche elettriche attraverso il contatto dei due metalli dall'anodo verso il catodo (figura XII.2). Non c'è consumo del metallo catodico, che offre solo la sua superficie alle reazioni sopra indicate. La mancanza del contatto "elettrico" tra i due metalli blocca il flusso di

Materiali Metallici

elettroni ed annulla le reazioni sopra indicate. La presenza di agitazione nel liquido, la temperatura, la rideposizione degli stessi prodotti di corrosione, sono tutti elementi che modificano le cinetiche corrosive.



Figura XII.2: Ferro e rame a contatto fra loro , in presenza di una soluzione acquosa di NaCl. Reazioni catodiche ed anodiche.

La velocità di corrosione è un parametro che misura tali cinetiche; nel caso di corrosione generalizzata, è esprimibile dalla densità di corrente elettrica (A/m^2) che passa tra catodo ed anodo o dalla variazione di peso dell'anodo nell'unità di tempo e di superficie $(mg/dm^2 giorno)$ o di perdita di spessore dell'anodo nell'unità di tempo (mm/anno).

Per avere un'idea di come si comportano gli accoppiamenti di vari metalli, sono riportati i potenziali galvanici in acqua di mare (tabella XII.1). Per ogni coppia, il metallo posizionato più in alto si comporta da catodo rispetto a quello più in basso che subisce una corrosione generalizzata.



Tabella XII.1: Serie galvanica dei potenziali in acqua di mare per alcuni metalli e leghe (condizioni standard).

La corrosione si manifesta anche in presenza di un solo metallo sia polifasico che monofasico per la presenza di fasi diverse in contatto o grazie alla formazione di microzone anodiche e catodiche distribuite sulla superficie. Macroscopicamente si ottiene un attacco corrosivo **selettivo** nel primo caso e **generalizzato** nel secondo.

Per studiare il comportamento alla corrosione si fanno necessariamente prove in ambienti ed in condizioni operative quanto più vicini a quelli di servizio. Non si può dimenticare che in questo schema semplicistico si ipotizza di poter separare la risposta elettrochimica da quella puramente chimica. Le prove elettrochimiche cercano di esasperare il comportamento del metallo in modo da avere una risposta rapida da estrapolare anche ai tempi lunghi di interesse industriale. La corrosione è un fenomeno che coinvolge la superficie del materiale metallico; dalla superficie inizia ma può svilupparsi poi negli strati più interni fino a modificare le caratteristiche geometriche e meccaniche un intero manufatto. Il processo corrosivo si di manifesta con morfologie ed effetti molto diversi, che vanno dalla formazione di una patina di prodotti di corrosione più o meno massicci (ad esempio ruggine), alla perdita della compattezza, alla diminuzione della resistenza, alla propagazione della cricca. Alcuni materiali metallici (tra cui gli acciai inossidabili) manifestano una tendenza spontanea od indotta a sviluppare sulla superficie di corrosione un film protettivo che inibisce la prosecuzione del processo stesso, film che prende il nome di film passivo e passivazione è il processo con il quale si sviluppa il fenomeno.

Per migliorare la resistenza alla corrosione di un materiale non passivabile si può proteggere la superficie con uno strato riportato all'esterno (ad esempio vernice, zincatura); tale intervento ha però il difetto che in presenza di un danneggiamento anche minimo non si è in grado di controllare il processo corrosivo. E' allora preferibile affidarsi ai comportamenti passivi intrinseci, che possono avere una capacità "cicatrizzante" in danneggiamenti presenza esterni, di come una scalfittura, e che possono essere stimolati con opportuni trattamenti preventivi da parte del produttore. Comunque sia, la superficie metallica deve essere trattata con ogni cura per avere buone probabilità di successo.

329

Uno schema semplice dei tipi di corrosione è riportato nella figura XII.3. La corrosione **galvanica** e quella **uniforme** sono in genere ben prevedibili e provocano una massiccia cessione di prodotti di corrosione, valutabile quantitativamente come perdita di spessore nell'unità di tempo. Si può quindi prevedere sia un sovradimensionamento del pezzo, sia la protezione generalizzata sull'intera superficie.



Figura XII.3: Forme di corrosione generalizzata.

Le varie forme di corrosione localizzata riguardano invece materiali più sofisticati, che non si consumano uniformemente ma localmente con effetti molto pericolosi perché manca una evidenza macroscopica del fenomeno in atto che permetterebbe una qualche forma di allarme ed il ricorso alle contromisure. Sono suscettibili di corrosione **localizzata** coppie specifiche di materiali/ambienti, come ad esempio gli acciai inossidabili in presenza di ioni cloruro (figura XII.4). I fenomeni locali sono particolarmente sensibili ai difetti microscopici superficiali dei materiali ed alle situazioni di diversità delle stesse superfici, come avviene in presenza di zone schermate (curvature forti, sovrapposizioni, cavità profonde ...*crevice*). Una volta innescato il processo corrosivo in uno solo o in pochi punti, si genera una microscopica caverna (*pit*) che esalta le condizioni locali di diversità ed accelera la ulteriore propagazione.





Figura XII.4: Forme di corrosione localizzata.

La mancanza di un'area attaccata ben visibile e la limitata quantità di prodotti di corrosione messi in circolo possono non essere rilevate dall'esterno rendendo difficile la percezione di quanto accade. Se ad un processo di corrosione generalizzata di 100 mg/dm² giorno corrisponde per un acciaio una perdita di 0,46 mm/anno di spessore, un singolo attacco localizzato della stessa entità produce delle perdite di peso praticamente irrilevabili. La prospettiva di impiegare acciai rivestiti con prodotti economici o acciai inossidabili senza dover ricorrere a metalli e leghe con prestazioni corrosionistiche migliori, ma anche più costosi, ha stimolato un'intensa attività di ricerca e sviluppo.

La foto riportata in figura XII.5 è relativa a due chiodi endomidollari di Ender per la riduzione di fratture femorali in acciaio inossidabile rimossi dopo alcuni mesi di servizio.



Figura XII.5: Chiodi endomidollari di Ender in acciaio inossidabile, rimossi dopo alcuni mesi di servizio.

Si possono riconoscere (nella zona centrale) le tracce della sovrapposizione dei due chiodi, in corrispondenza alla quale si è sviluppato un fenomeno di corrosione sotto schermo, nonché alcuni segni relativi alla rimozione del chiodo superiore. La morfologia della zona in cui si è sviluppata la corrosione, riportata nella micrografia eseguita al microscopio elettronico a scansione (figura XII.6) mostra il netto passaggio dalla parte "sana" a sinistra alla parte attaccata.



Figura XII.6: Analisi al microscopio elettronico a scansione della zona attaccata dei chiodi della figura precedente. La zona di destra è quella schermata.

I fenomeni corrosivi interagiscono con quelli meccanici con effetti non additivi ma sinergici. Ad esempio in presenza di uno stato tensionale di trazione, la superficie localmente corrosa può amplificare i fenomeni consumativi sviluppando una vera e propria cricca che indebolisce meccanicamente la struttura fino alla rottura di schianto (figura XII.7). Il fenomeno prende il nome di **tensocriccatura ambientale** (*Stress corrosion cracking*). Associando alla cricca la lunghezza caratteristica "a", noto lo stato tensionale, è possibile seguire l'evoluzione della cricca nel tempo con i metodi della meccanica della frattura, attraverso il valore di K applicato.



Figura XII.7: Schema di attacco per tensocriccatura ambientale.

La concomitanza di fenomeni di fatica o di usura *(fretting)*, esaltano ancora maggiormente il processo di corrosione ed il decadimento generale del materiale metallico.

In presenza di idrogeno si può generare un fenomeno di perdita di tenacità con frattura intergranulare, noto come **infragilimento da idrogeno** (*hydrogen embrittlement*).

Gli interventi contro la corrosione possono essere di tipo preventivo o di tipo conservativo, ma partono comunque dalla conoscenza sia chimica (composizione, pH, potere ossidante ...) che fisica (temperature, moti relativi, geometrie ...) dell'ambiente in cui si opera. Qualunque scelta è condizionata inesorabilmente dall'aspetto economico, dalla valutazione del rapporto costi/benefici; è opportuno ricordare che, prendendo il costo per unità di peso di una lamiera in acciaio al carbonio pari a 100, la lamiera zincata costa 150, quella in acciaio inossidabile 500 e quella di titanio 10000. Negli interventi preventivi c'è la possibilità di condizionare la scelta del materiale, dell'eventuale rivestimento, del disegno del manufatto o dell'ambiente stesso; negli interventi conservativi i gradi di libertà diminuiscono.

I rivestimenti usati per la protezione dalla corrosione appartengono alle seguenti categorie:

• metallici: riporti per elettrodeposizione, per immersione nel metallo fuso (*hot dipping*), per laminazione, per spruzzatura ... tra i più comuni le coppie Zn o Sn su acciaio;

• organici: pitture, vernici, resine, gomme ...

• inorganici: ceramiche, smalti ...

• strati di conversione: fosfatazione, cromatazione, ossidazione anodica ... il trattamento anodico su alluminio permette la crescita di uno strato superficiale protettivo.

La protezione catodica (*cathodic protection*) è un metodo di intervento usato tipicamente su strutture interrate o immerse in acqua; consiste nel far funzionare da catodo la struttura da proteggere mediante l'uso di un anodo sacrificale o l'applicazione costante nel tempo di un potenziale elettrico negativo rispetto all'ambiente. L'efficacia del sistema è elevata anche se i costi di impianto e di gestione possono essere elevati. La presenza di campi elettrici non controllati e non desiderati in un ambiente che contiene materiali metallici può d'altro canto esaltare i meccanismi di corrosione: è il caso di correnti elettriche disperse nel suolo in presenza di binari o di condutture metalliche, tipicamente in aree urbane o industriali.

Corrosione degli acciai inossidabili.

Diversi sono i parametri 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 sono suscettibili 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 ambienti acidi riducenti, 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 che comporta l'innesco di un attacco localizzato, caratterizzato da una geometria schermata che ostacola fortemente lo scambio ionico con la soluzione esterna. In queste condizioni, la concentrazione di ossigeno disciolto nel *pit* diminuisce notevolmente mentre aumenta fortemente la concentrazione di ioni Cl⁻. Ciò implica un forte aumento dell'aggressività della soluzione all'interno del vaiolo, che risulta essere decisamente anodico rispetto al resto del metallo, che resta in condizioni di passivazione.

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 abbiano 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 (la cricca procede all'interno dei grani) piuttosto evidente, mentre gli acciai inossidabili ferritici sembrano essere meno sensibili a questo tipo di corrosione.

Gli acciai inossidabili austenitici e ferritici possono subire un attacco corrosivo preferenziale localizzato ai bordi grano, con la matrice che resta praticamente inattaccata e disgregazione totale del metallo senza che possa essere evidenziato da una perdita di materiale rilevabile dall'esterno. 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 particolare (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

337

precipitazione ai bordi grano di carburi del tipo $Cr_{23}C_6$ (sensibilizzazione, *sensitization*).



zone sensibilizzate

Figura XII.8: Sensibilizzazione in zona termicamente alterata per un acciaio inossidabile austenitico.

Questa precipitazione comporta un impoverimento in Cr libero nella matrice in prossimità dei carburi. Nel caso di una precipitazione 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 (la corrosione procede tra grano e grano) nelle zone sensibilizzate ai lati del cordone di saldatura su acciai inossidabili (figura XII.8): se il raffreddamento dopo la deposizione del cordone è troppo lento, i tempi di attraversamento dell'intervallo critico di temperature sono così lunghi da provocare la sensibilizzazione. 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 successivo raffreddamento rapido per attraversare l'intervallo critico senza subire 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 due per quindi ore, 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.

Corrosione dell'alluminio e delle sue leghe

L'alluminio, pur essendo un metallo molto reattivo, ha ottima resistenza alla corrosione per la capacità di formare un film superficiale, trasparente, di ossido continuo e compatto che ostacola la prosecuzione del processo corrosivo. Lo spessore del film formato spontaneamente all'aria è di circa 5-10 nm; se danneggiato si può riformare purché permangano condizioni favorevoli all'ossidazione.

A parità di condizioni chimiche e fisiche, le leghe più resistenti alla corrosione sono quelle della famiglia 1xxx, mentre i vari elementi di lega, pur migliorando le caratteristiche meccaniche, non migliorano la resistenza alla corrosione. Il Cu, presente nella famiglia 2xxx ma anche in altre ricette compositive, appare l'elemento di lega più pericoloso.

Per aumentare la resistenza alla corrosione, i manufatti alluminio sono spesso sottoposti a trattamenti in superficiali di anodizzazione, mediante i quali si provoca una crescita controllata dello strato di ossido protettivo anche più di 100 µm. E' un processo elettrolitico, condotto in bagni acidi, in grado di colorare impieghi piacimento ossido per lo strato di a architettonici e decorativi.