

ISBN 978-88-8305-222-4

Metallurgia Fisica

4

LIBER

Collana Didattica Open Access dell'Università del Salento

# Metallurgia Fisica

*Pasquale Daniele Cavaliere*



Università del Salento

LIBER

Collana Didattica Open Access dell'Università del Salento

# Metallurgia Fisica

PASQUALE DANIELE CAVALIERE



**Comitato Scientifico**

Paola Davoli  
Attilio Pisanò  
Vittorio Boscia  
Michele Campiti  
Raffaele Casciaro  
Antonio Ficarella  
Maria Grazia Guido  
Mariano Longo  
Luigi Melica  
Ludovico Valli

## *Indice*

CAPITOLO I LA CRISTALLOGRAFIA	3
CAPITOLO II I DIFETTI NEI SOLIDI CRISTALLINI	51
CAPITOLO III LA DIFFUSIONE	127
CAPITOLO IV MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO	145
CAPITOLO V DIAGRAMMI DI STATO	195
CAPITOLO VI DIAGRAMMA FERRO-CARBONIO	269
CAPITOLO VII DIAGRAMMI. TRASFORMAZIONE-TEMPERATURA-TEMPO (TIME TEMPERATURE TRANSFORMATIONS)	325
CAPITOLO VIII LE CURVE CCT (CONTINUOUS COOLING TRANSFORMATION)	351
CAPITOLO IX TRATTAMENTI TERMICI	401
CAPITOLO X ACCIAI: EFFETTO DEGLI ELEMENTI DI LEGA	455
CAPITOLO XI TRASFORMAZIONI DI NON-EQUILIBRIO	487



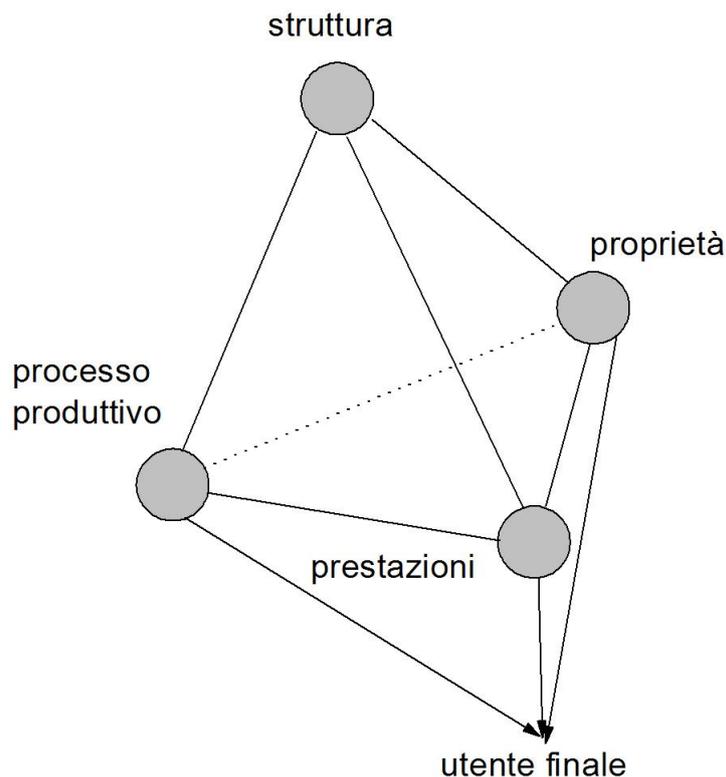
## Capitolo I

### LA CRISTALLOGRAFIA

L'utilizzo dei materiali solidi e' riconducibile alla cosiddetta eta' della pietra. Bisogna comunque attendere il ventesimo secolo perche' la scienza fornisca gli strumenti di caratterizzazione che hanno condotto alla comprensione della struttura fisica dei materiali solidi e successivamente allo sviluppo tecnologico per poter utilizzare tali conoscenze in maniera tale da poter "progettare" i materiali piu' svariati in funzione dei diversi scopi. Tali materiali vengono infatti prodotti grazie alla profonda conoscenza della struttura atomica e subatomica della materia da un lato e del legame esistente tra le strutture atomiche e le proprieta' fisico-meccaniche macroscopiche derivanti dall'altro.

La metallurgia fisica è la branca relativa alle proprietà fisico-chimiche e meccaniche dei metalli per la definizione delle relazioni intercorrenti tra le diverse strutture e le conseguenti proprietà, da ciò deriva la possibilità di identificare le basi teoriche e i metodi pratici per il controllo e la modifica di tali proprietà.

Schematicamente:



*Figura 1.1: legame tra caratteristiche di utilizzo e microstruttura dei materiali.*

L'utenza finale è legata al processo produttivo, alle prestazioni e alle proprietà meccaniche, ma tutte queste caratteristiche cambiano al variare delle proprietà microstrutturali dei metalli.

Nel campo metallurgico le diverse fasi possono essere riassunte come segue:

-Processo

Fonderia,

Deformazione plastica,

Trattamento termico

-Microstruttura

Dimensioni,

Forma,

Distribuzione,

Composizione

-Proprietà ingegneristiche

Comportamento meccanico,

Caratteristiche termiche ed elettriche,

Comportamento a corrosione,

Caratteristiche tecnologiche

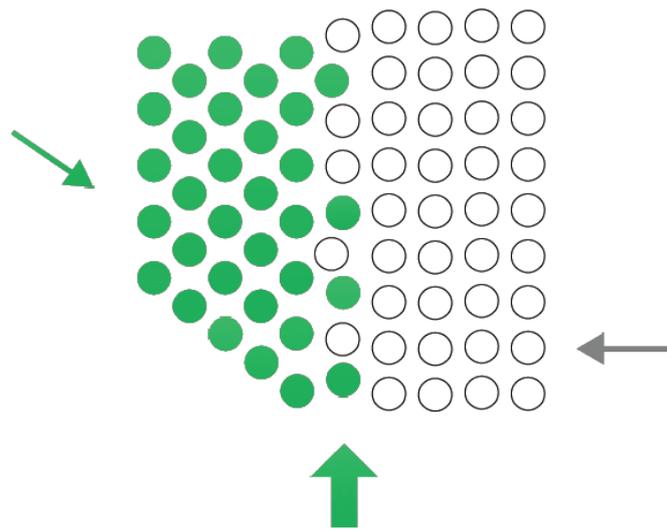
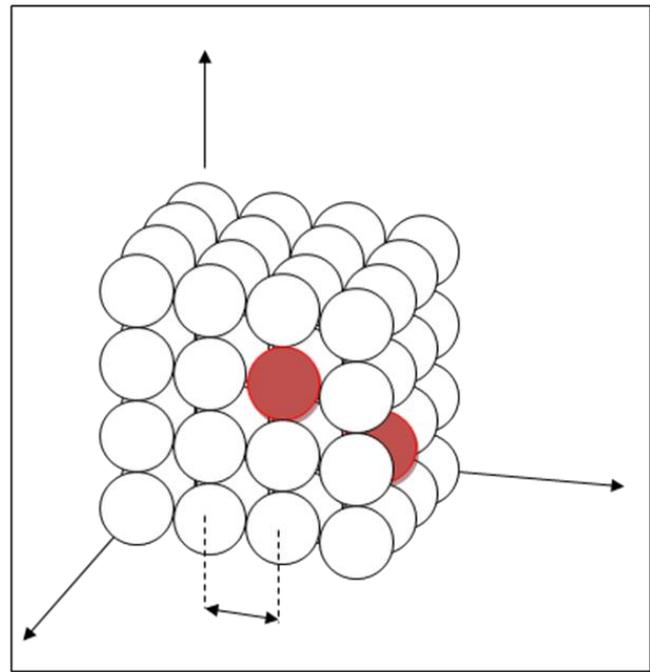
I metalli sono caratterizzati da specifiche proprietà dette metalliche. Sono opachi alla luce (non si lasciano attraversare dalla luce), presentano superfici lucenti, elevate conducibilità termica ed elettrica, e sono, sotto determinate condizioni, suscettibili di deformazioni plastiche. Al di sopra di 0° C tutti i metalli si trovano allo stato solido, ad eccezione del mercurio che solidifica a -39°C. La maggior parte degli elementi del sistema periodico possiede proprietà metalliche, 17 elementi hanno caratteristiche decisamente non metalliche, altri hanno invece in parte caratteristiche assimilabili a quelli dei non metalli tipici. La fascia diagonale comprendente B, Si, As, Te, può considerarsi separare i metalli a sinistra da i metalloidi a destra; gli elementi immediatamente a sinistra di tale fascia, conservano alcune caratteristiche metalloidiche.

I metalli puri contengono un solo tipo di atomo, col termine “lega” si suole comunemente indicare materiali metallici contenenti uno o più tipi di atomi differenti, a meno che l'elemento base sia assolutamente predominante ed altre specie chimiche si trovino presenti solo come impurezze (pochi punti percentuali). L'aggiunta di elementi leganti ad un metallo base ne modifica spesso in modo molto sensibile proprietà e comportamento ed é pertanto largamente sfruttata allo scopo di ottenere materiali con le più idonee caratteristiche d'impiego.

I metalli, puri o sotto forma di leghe, sono i materiali maggiormente utilizzati per la produzione dei più svariati organi meccanici per la fondamentale caratteristica di poter produrre materiali con diversi livelli resistenziali, applicabili in ambienti aggressivi delle specie più disparate e in intervalli di temperatura molto ampi in maniera molto più vasta rispetto a qualunque altra classe di materiali prodotti dall'uomo o esistenti in natura.

La microstruttura è caratterizzata da una dimensione, una forma, una frazione volumetrica e dall'arrangiamento dei singoli grani di singola fase o più fasi.

Ogni solido metallico è costituito da gruppi di atomi arrangiati, con diverse orientazioni, in strutture dette “grani” legati uno con l'altro. All'interno di ogni singolo grano gli atomi sono organizzati secondo un ordine periodico proprio di uno stato di equilibrio corrispondente al livello energetico più basso. Tutte le proprietà macroscopiche dei metalli dipendono dalla struttura dei singoli cristalli, dalla loro forma e dimensione, dalla distribuzione e dalla relativa orientazione degli uni rispetto agli altri.



**Bordo grano**

*Figura 1.2: disposizione degl'atomi metallici nello spazio (sinistra), variazione dell'orientazione nella struttura atomica tra due grani adiacenti (destra).*

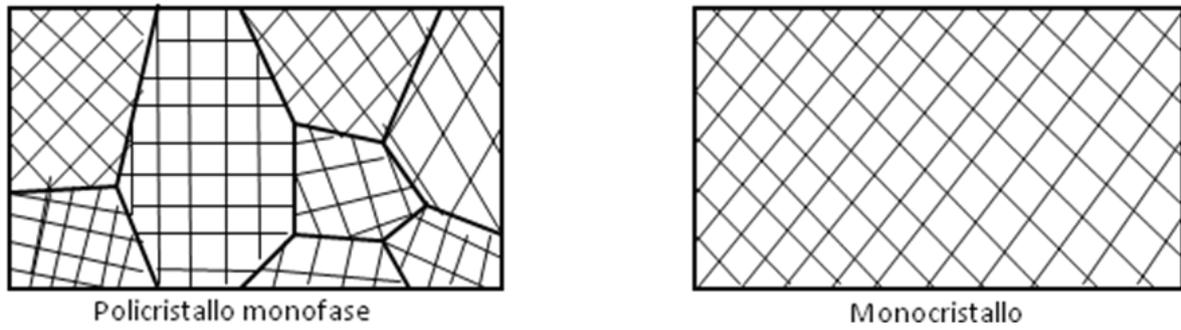


Figura 1.3: diversa orientazione nei policristalli (sinistra), uniformità cristallografica propria delle strutture monocristalline (destra).

Tra i diversi grani vi è uno strato di spessore pari a diverse distanze interatomiche che si trova ad un livello energetico più elevato, tale zona è detta "bordo grano".

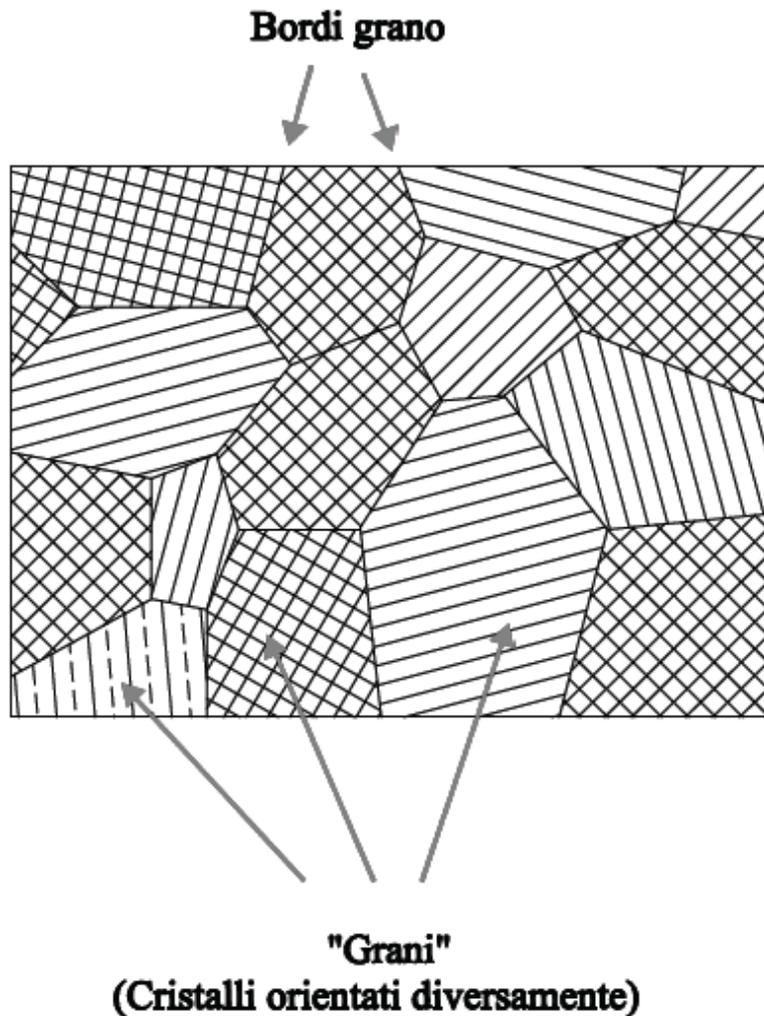
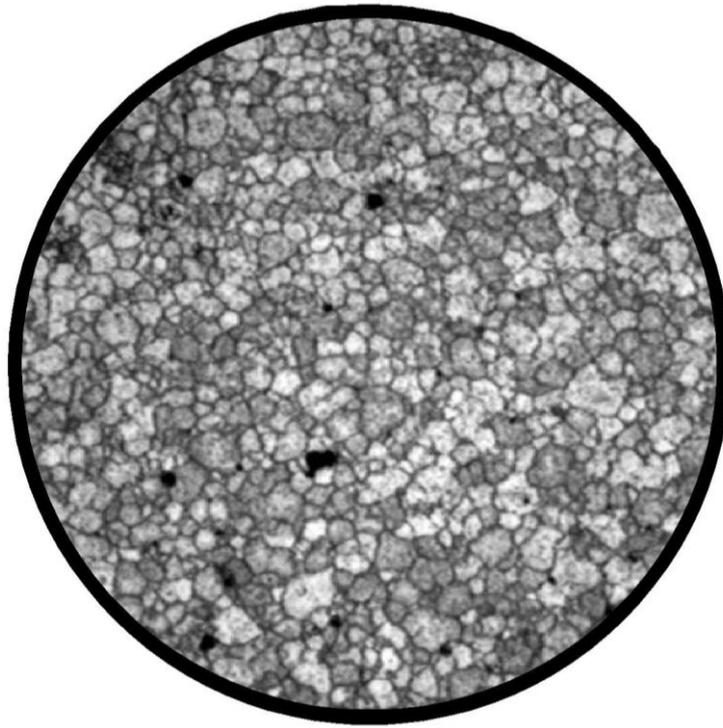


Figura 1.4: schema delle differenti orientazioni di disposizione atomica e bordi di grano di separazione.



*Figura 1.5: tipica microstruttura ottica di un metallo policristallino.*

Le proprietà dei solidi cristallini sono dipendenti dal tipo di atomi dall'ordine in cui sono disposti e dal tipo di legame esistente. I solidi amorfi sono omogenei e isotropi perché non presentano alcun ordine periodico nel loro arrangiamento atomico interno.

Il legame metallico è non-direzionale e gli elettroni di legame sono "liberi", la forza di legame aumenta all'aumentare della densità degli elettroni di legame quindi la forza di legame aumenta con l'impacchettamento degli atomi metallici.

La cristallografia descrive le leggi geometriche che determinano la posizione degli atomi o degli ioni all'interno del reticolo cristallino.

Nei solidi cristallini (metalli, alcuni ceramici) gli atomi, gli ioni o i gruppi di ioni sono disposti in modo regolare secondo una struttura ordinata e ripetitiva chiamata reticolo cristallino. In un metallo gli atomi occupano posizioni geometriche ben definite secondo degli arrangiamenti periodici. In un solido cristallino le particelle costituenti il reticolo occupano nello spazio posizioni ben definite e la regolarità periodica della disposizione si manifesta anche macroscopicamente con il caratteristico cristallo.

Si indica con il termine "cristallino" un solido nel quale gli atomi siano posizionati con un ordine periodico che si ripete su distanze atomiche sufficientemente ampie. Grazie al fatto che esiste un ordine a lungo raggio, gli atomi, all'atto della solidificazione, si sistemano in "arrangiamenti" tridimensionali ripetitivi, all'interno dei quali ciascun atomo si trova a diretto contatto con gli atomi più vicini.

Diverse delle proprietà tipiche dei materiali metallici dipendono proprio dalla struttura cristallina del materiale, cioè dal modo in cui gli atomi si dispongono nello spazio; esistono sistemazioni spaziali molto diverse, che però nel caso dei metalli non sono molto complesse (a differenza di quanto accade, per esempio, per molti ceramici).

Per descrivere il reticolo cristallino si fa di solito riferimento al modello che rappresenta il singolo atomo con una sfera rigida di diametro ben definito; nel caso degli atomi metallici più vicini l'uno all'altro, quindi, le sfere si toccano reciprocamente. Si introduce inoltre il concetto di reticolo, a definire una sistemazione tridimensionale di punti, ciascuno dei quali rappresenta la posizione di uno degli atomi.

Nei cristalli le particelle sono animate da un moto vibrazionale attorno al nodo reticolare (rappresenta la posizione media delle particelle nel reticolo). I solidi cristallini sono anisotropi ossia le loro proprietà dipendono dalla direzione (cristallografica) lungo la quale vengono misurate.

### **Legame metallico**

Esso si esplica nei metalli e nei composti intermetallici. In prima approssimazione si può dire di essere in presenza di un legame metallico quando ciascun atomo presente nel reticolo cede i suoi elettroni di valenza con conseguente formazione di una nube elettronica. Il reticolo cristallino metallico deve quindi ritenersi costituito da un insieme di ioni positivi mantenuti in equilibrio dalla interazione di tutti gli elettroni di valenza, i quali hanno nell'ambito del cristallo una grande libertà di movimento, a questa è collegata la caratteristica conducibilità elettrica.

I conduttori che hanno il legame metallico sono detti conduttori di prima specie. I conduttori che conducono la corrente per migrazione degli ioni sono detti conduttori di seconda specie (es.: scoria siderurgica).

I cristalli metallici tendono a disporsi secondo strutture altamente simmetriche e molto compatte.

I cristalli possiedono una simmetria traslazionale, e' possibile individuare una serie regolare di punti noti come punti reticolari ognuno dei quali ha le stesse caratteristiche.

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

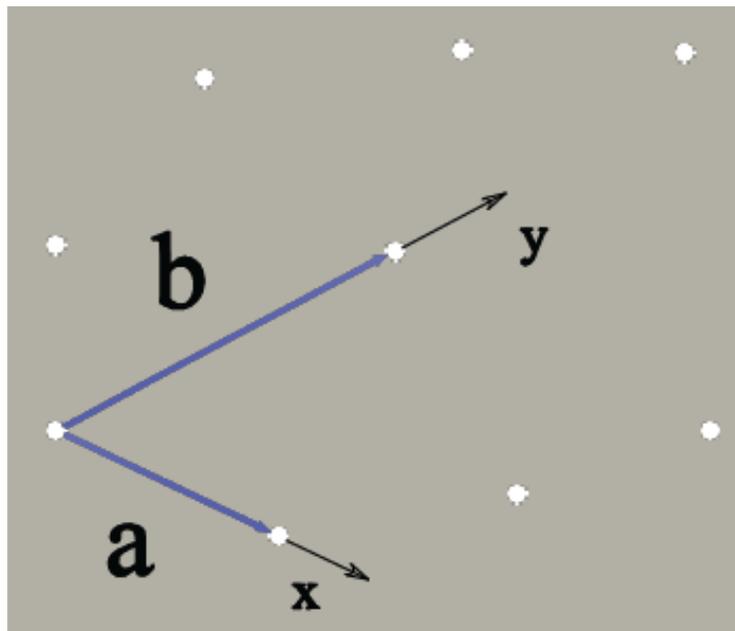


Figura 1.6: tipico sistema di vettori congiungenti due atomi disposti nello spazio.

Una serie di punti reticolari costituisce un reticolo tridimensionale detto “cella unitaria”.

La maglia elementare è definita attraverso tre vettori **a**, **b**, **c** ognuno dei quali rappresenta una traslazione tra due punti reticolari. Dopo aver scelto una origine degli assi, questi vettori sono i vettori di base su Ox, Oy, Oz. Questi sono i parametri del reticolo. La posizione di uno qualsiasi dei nodi del reticolo è dato dal vettore:

$$\bar{r} = u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c} \quad (1.1)$$

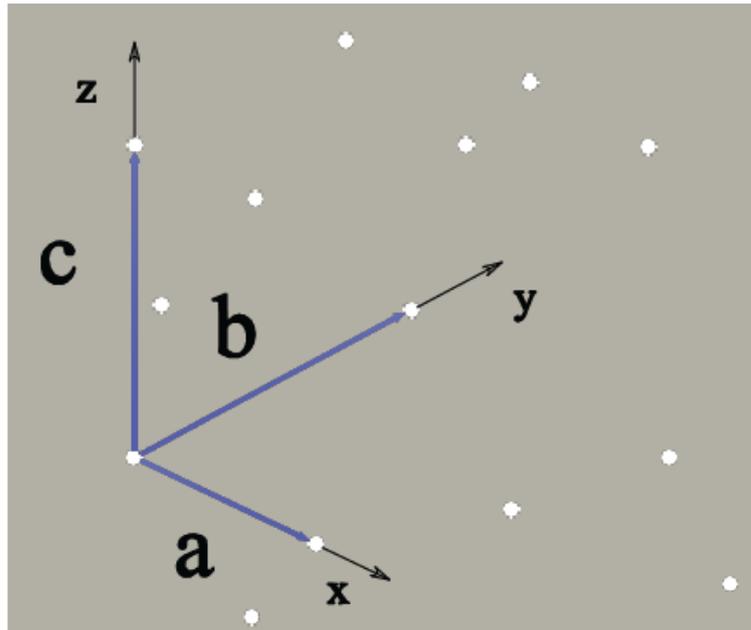
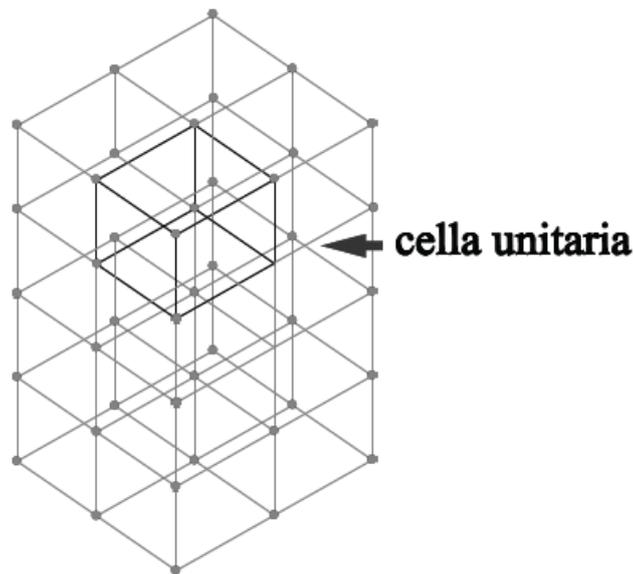


Figura 1.7: sistema cartesiano di individuazione delle posizioni reticolari.

ove  $u, v, w$  sono degli interi



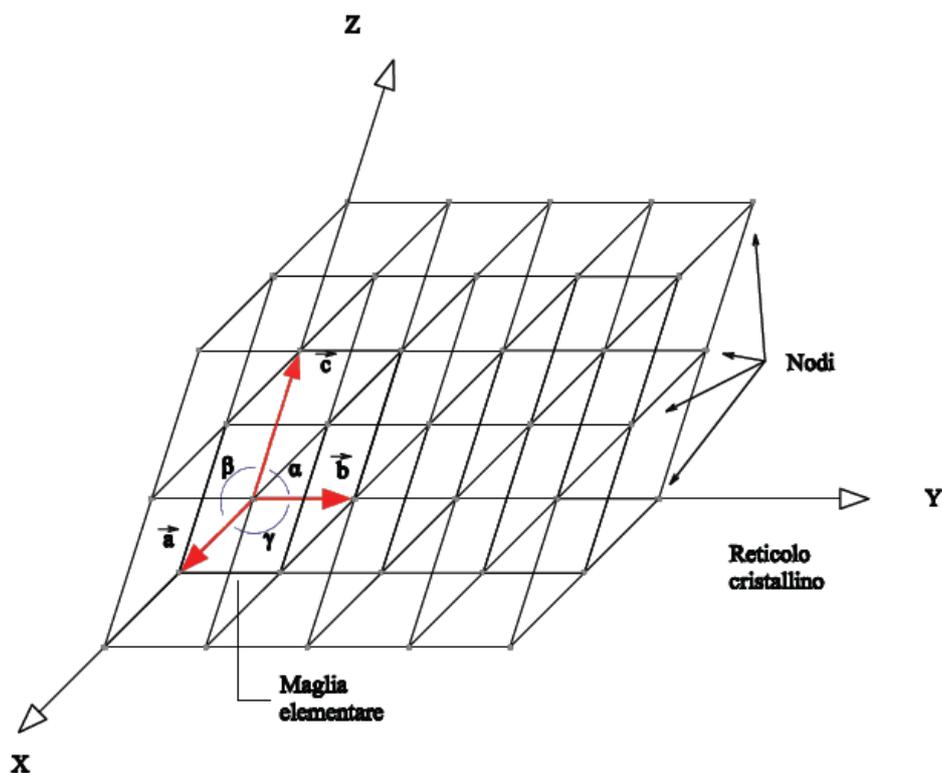


Figura 1.8: cella unitaria (sinistra) maglie e nodi reticolari (destra).

La cella unitaria è la più piccola unità strutturale che può descrivere la struttura cristallina (ordine di grandezza dell'angstrom); la ripetizione di celle unitarie nelle tre direzioni dello spazio genera l'intero cristallo. L'intero cristallo può quindi essere generato traslando nelle tre dimensioni le celle unitarie.

In generale le celle unitarie sono prismi o parallelepipedi, nel caso più semplice cubi, con tre serie di facce parallele.

La cella unitaria è scelta in modo da rappresentare nel modo migliore la simmetria del cristallo, mentre le posizioni degli atomi all'interno del reticolo possono essere ben descritte semplicemente traslando la cella unitaria lungo ciascuno dei suoi spigoli.

Di solito si cerca di fare in modo che gli spigoli siano occupati dai centri degli atomi del reticolo; nei casi in cui più di una cella sia in grado di descrivere il reticolo, si sceglie quella con maggiore simmetria.

### **Reticolo di Bravais e celle elementari**

La cristallografia descrive le leggi geometriche che determinano la posizione degli atomi o degli ioni all'interno del reticolo cristallino.

Da un punto di vista generale, si possono avere molte diverse strutture cristallografiche; per questo motivo è spesso conveniente raggruppare le diverse strutture basandosi sulla geometria della cella unitaria, senza peraltro tenere in conto della posizione dei singoli atomi nella cella. Per fare questo si parte da un sistema di assi  $x$ ,  $y$  e  $z$ , che corrispondono agli spigoli della cella, e sono fra loro inclinati degli angoli  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . I sei parametri, corrispondenti alla lunghezza dei tre spigoli della cella ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ), ed ai tre angoli  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , costituiscono i *parametri reticolari*.

La cella elementare viene così descritta fornendo i 6 parametri reticolari:

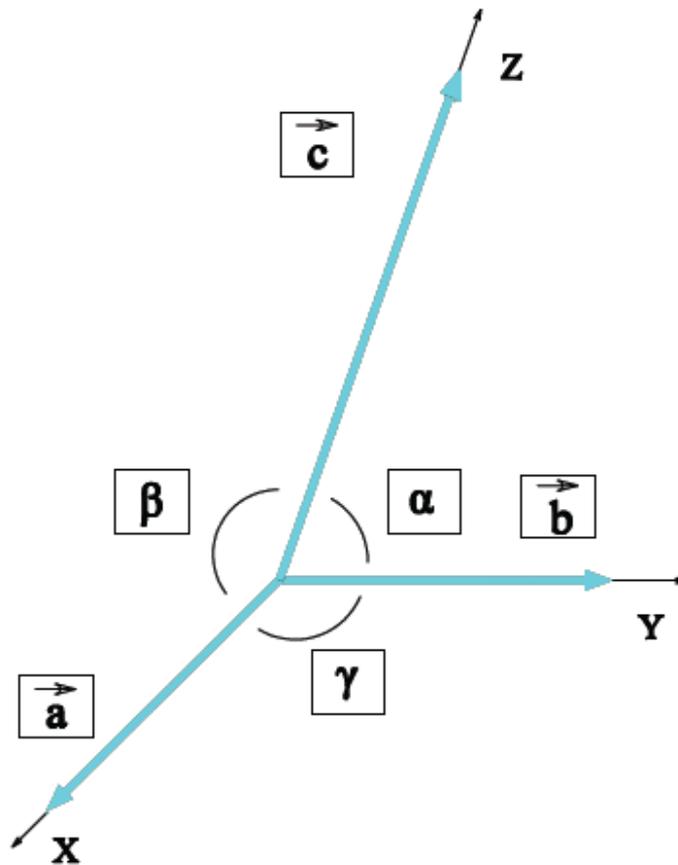


Figura 1.9: generica rappresentazione dei parametri reticolari.

-le dimensioni lungo tre assi, ossia i vettori  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,

-gli angoli formati dagli assi stessi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Nel caso generale si possono avere 6 parametri tutti differenti tra di loro:

sistema triclino:  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

naturalmente e' possibile considerare casi particolari in cui i parametri reticolari non siano cosi' differenti gli uni rispetto agli'altri e che generino quindi celle unitarie di geometria piu' semplice. Il primo caso da considerare e' quello in cui gli assi coordinati siano mutualmente ortogonali:

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (1.2)$$

Sotto tale condizione abbiamo 3 tipi di geometrie reticolari possibili:

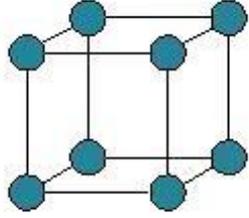
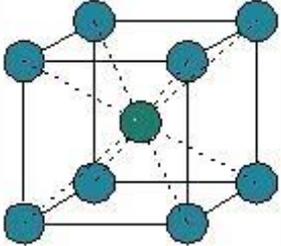
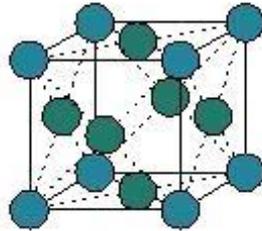
orto rombico:  $a \neq b \neq c$

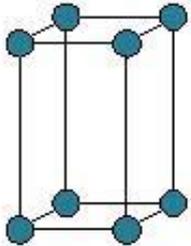
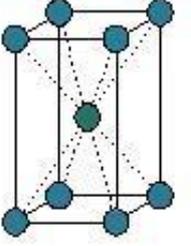
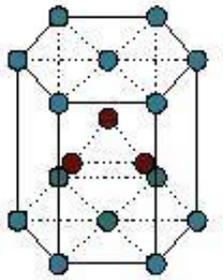
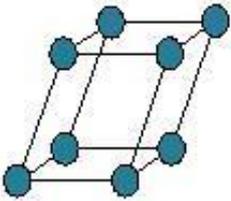
tetragonale:  $a = b \neq c$

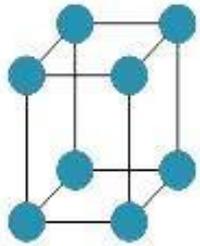
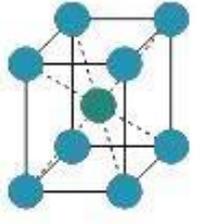
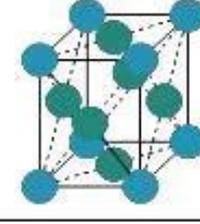
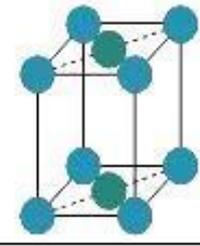
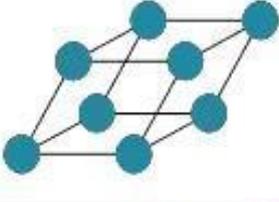
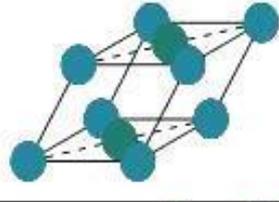
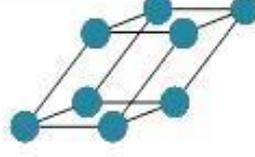
cubico:  $a = b = c$

Il numero di modi in cui i punti reticolari possono trovare il giusto arrangiamento nello spazio non e' infinito; il limite e' rappresentato da sette sistemi cristallografici fondamentali e quattordici reticoli (Figura 1.10) detti reticoli di Bravais.

I modi in cui gli atomi sono impacchettati per formare le strutture cristalline dipende dalle forze elettrostatiche di attrazione o repulsione che esistono tra di loro. Le forze repulsive sono molto forti ma hanno un corto raggio in tal modo e' possibile immaginare gl'atomi come sfere di dimensioni fisse e posizionate stabilmente nello spazio in condizioni di equilibrio; tale modello e' detto modello a sfere rigide.

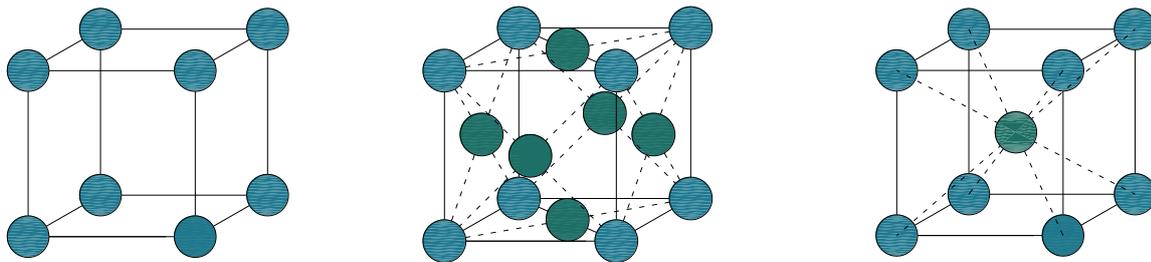
Reticolo di Bravais	Sistema cristallino	Cella convenzionale
<b>Monometrico</b>		
Cubico (semplice)	Cubico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Cubico (a corpo centrato)		
Cubico (a facce centrate)		

Dimetrico		
Tetragonale (semplice)	Tetragonale $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonale (a corpo centrato)		
Esagonale compatto	Esagonale $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Romboedrico (o trigonale)	Romboedrico (o trigonale) $a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Trimetrico		
Ortorombico (semplice)	Ortorombico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorombico (a corpo centrato)		
Ortorombico (a facce centrate)		
Ortorombico (a base centrata)		
Monoclino (semplice)	Monoclino $a \neq b \neq c$ $\beta = \gamma = 90^\circ$ ; $\alpha \neq 90^\circ$	
Monoclino (a base centrata)		
Triclinico	Triclinico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

*Figura 1.10: rappresentazione geometrica della disposizione atomica e dei relativi parametri reticolari per i 7 sistemi cristallografici fondamentali.*

I metalli cristallizzano tutti nel sistema cubico o esagonale, alcune forme cristalline metastabili possono presentare reticolo tetragonale. Per cio' che riguarda il reticolo cubico gli atomi possono trovare posizionamento ai vertici (cubico semplice), ai vertici e sulle facce (cubico a facce centrate) oppure ai vertici e al centro del cubo (cubico a corpo centrato). Oltre il 90 % dei metalli utilizzati industrialmente cristallizzano nel sistema cubico.



*Figura 1.11: possibili arrangiamenti atomici in una cella cubica, semplice (sinistra), a facce centrate (centro), a corpo centrato (destra).*

Per cio' che riguarda il sistema tetragonale, gli atomi possono posizionarsi sugli spigoli e al centro o al centro e sulle facce del tetragono, in tal caso i reticoli prendono rispettivamente il nome di reticolo tetragonale a corpo centrato e reticolo tetragonale a facce centrate.

Definiamo ora come numero di coordinazione il numero di atomi che si incontrano partendo da un punto del reticolo e spostandosi di una distanza interatomica nelle tre direzioni dello spazio.

*La struttura cubica semplice.* L'impacchettamento piu' semplice (solo il polonio cristallizza in tale forma) e' quello cubico semplice, in tal caso la cella contiene un atomo ( $4/4$  su ogni spigolo per 4 spigoli) e ha numero di coordinazione 6 come visualizzabile in Figura 1.12.

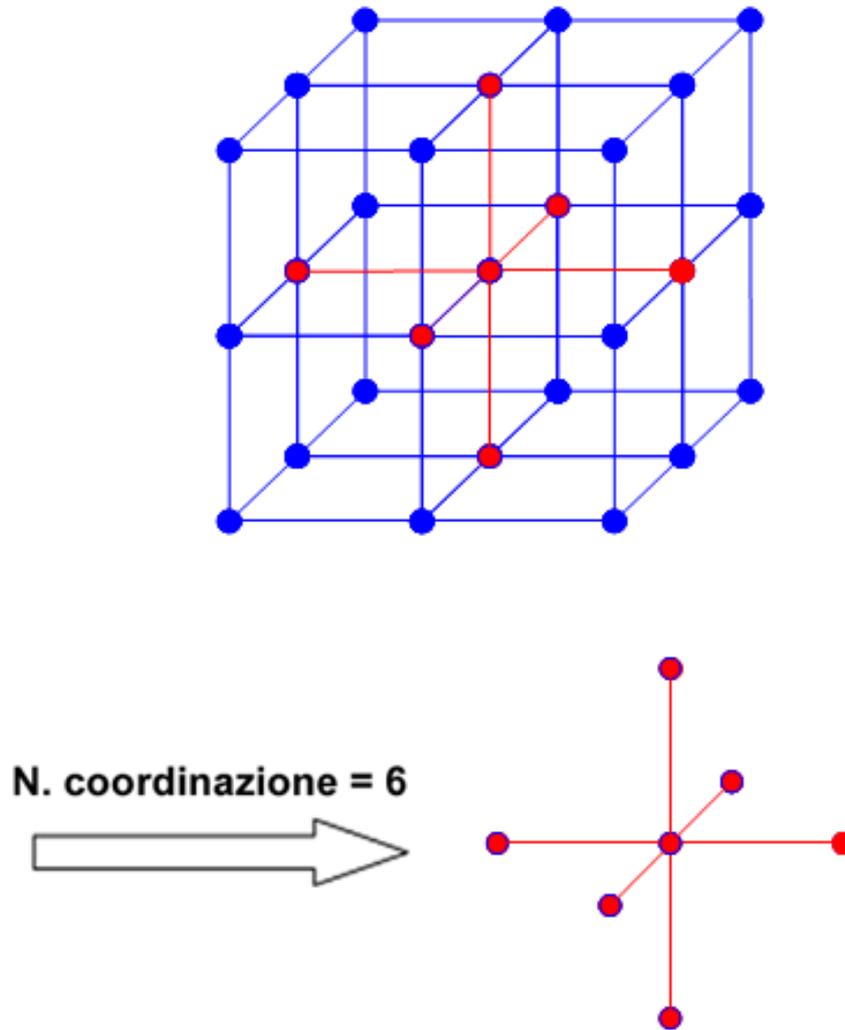


Figura 1.12: visualizzazione della procedura necessaria per il calcolo del numero di coordinazione.

Definendo il fattore di impacchettamento atomico (FIA) come il volume degli atomi contenuti nella cella rispetto al volume totale della cella, nel caso del reticolo cubico semplice si ha:

$$FIA = \frac{(\text{numero di atomi per cella}) * (\text{volume di ogni atomo})}{(\text{volume della cella})} = \frac{1 \left[ \frac{4}{3} \pi R^3 \right]}{a^3} = \frac{1 \left[ \frac{4}{3} \pi (0.5a)^3 \right]}{a^3} = 0.52 \quad (1.3)$$

Tale valore risulta relativamente basso, infatti solo poco più della metà della cella è occupato effettivamente da atomi del metallo, i metalli tendono a cristallizzare in strutture che massimizzano il fattore di impacchettamento atomico, è per tale ragione che solo un metallo conosciuto cristallizza nel sistema cubico semplice.

La relazione tra il raggio atomico e il parametro reticolare è dato da:

$$a = 2R \quad (1.4)$$

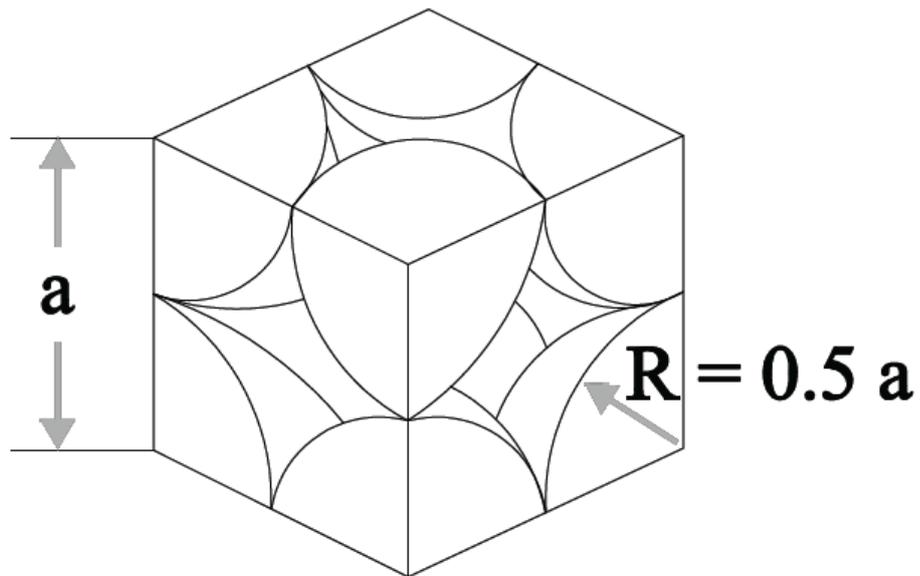


Figura 1.13: rapporto tra il lato della cella ( $a$ ) e il raggio atomico ( $R$ ) nel sistema cubico semplice.

La struttura cubica a corpo centrato (ccc). E' una delle strutture più comuni; la cella unitaria è cubica, con atomi sugli 8 angoli ed un singolo atomo al centro del cubo.

Gli atomi sugli angoli e quello centrale si toccano lungo le diagonali del cubo; ne deriva che il raggio atomico  $R$  è correlato direttamente alla lunghezza dello spigolo del cubetto  $a$  secondo la relazione:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (1.5)$$

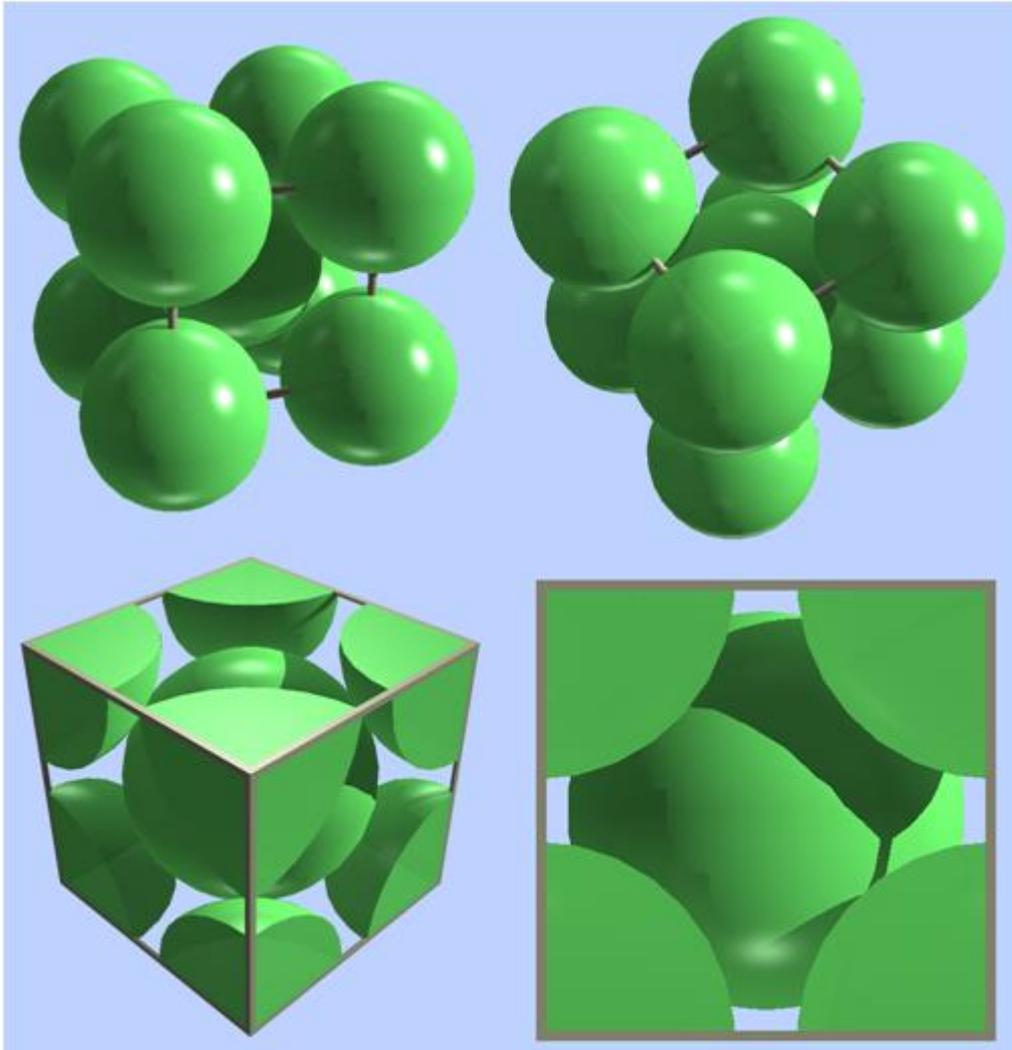


Figura 1.14: visualizzazione tridimensionale del reticolo cubico a corpo centrato.

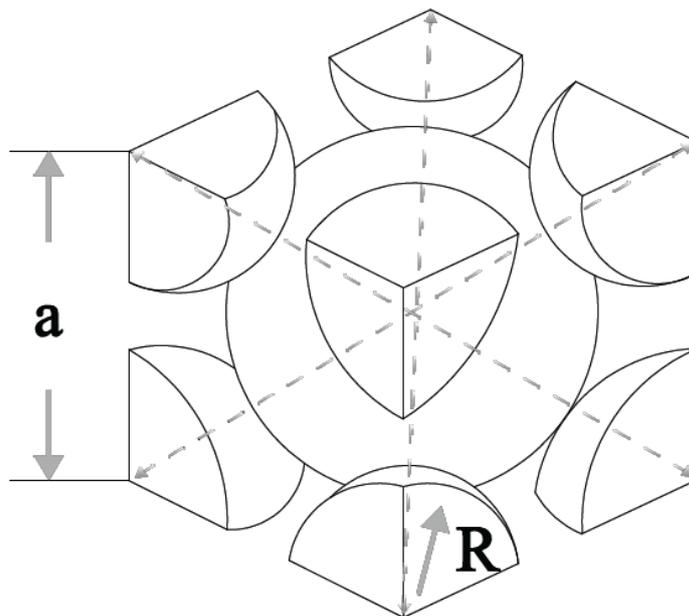


Figura 1.15: rapporto tra il lato della cella ( $a$ ) e il raggio atomico ( $R$ ) nel sistema cubico a corpo centrato.

Ciascuna cella unitaria, nel caso del sistema ccc, contiene l'equivalente di due atomi; ciascuno degli atomi sugli angoli, infatti, è contenuto in un singola cella per 1/8 (8 angoli x 1/8 di atomo = 1 atomo per cella); a questo va aggiunto l'atomo centrale. Il numero di coordinazione e' 8 e il fattore di impacchettamento atomico risulta essere:

$$FIA = \frac{2 \left[ \frac{4}{3} \pi R^3 \right]}{a^3} = \frac{1 \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3 \right]}{a^3} = 0.68 \quad (1.6)$$

La densità di tale sistema cristallino è notevolmente superiore rispetto a quella del sistema cubico semplice, i metalli più comuni che cristallizzano in tale struttura sono: Cr, Fe- $\alpha$ , Mo, K, Na, W, V, Ti- $\beta$ .

*La struttura cubica a facce centrate (cfc).* Anche questa struttura è caratterizzata da atomi sugli angoli della cella, ai quali però si aggiungono altri atomi al centro delle 6 facce del cubo. Le sfere si toccano lungo la diagonale di ciascuna faccia; ne deriva che la relazione fra la dimensione della cella ed il diametro atomico diventa:

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (1.7)$$

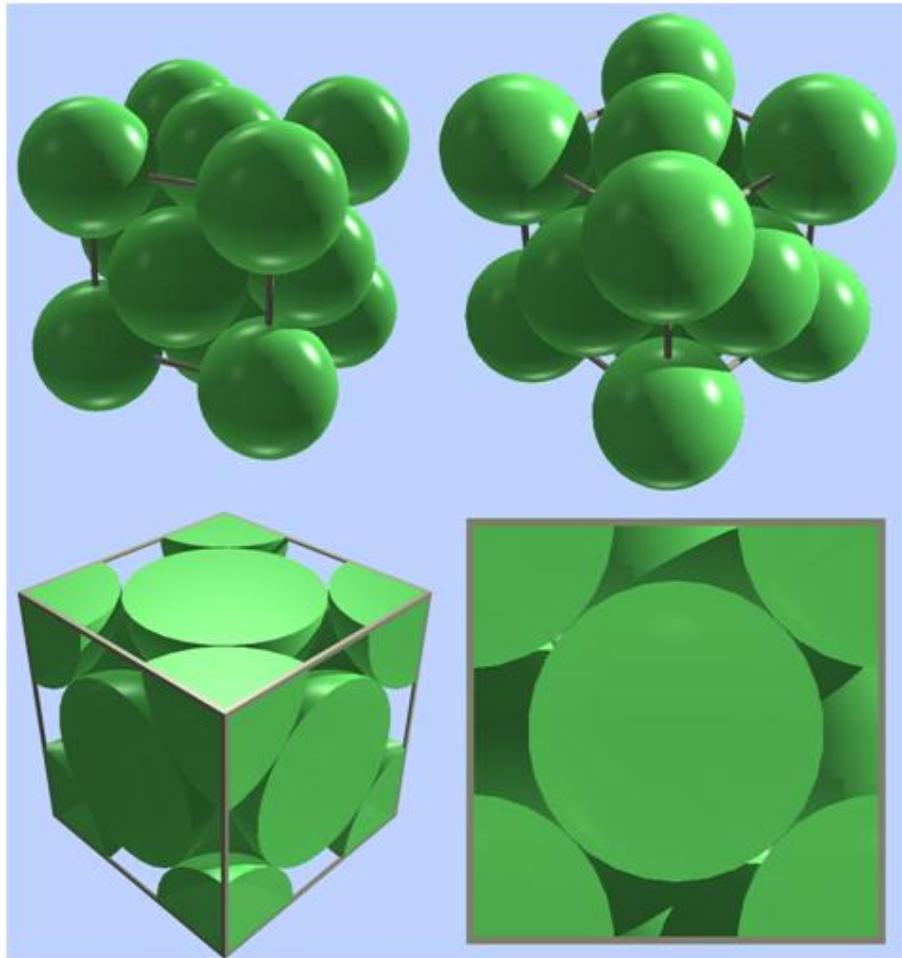


Figura 1.16: visualizzazione tridimensionale del reticolo cubico a facce centrate.

Ciascuna cella unitaria, nel caso del sistema cfc, contiene l'equivalente di quattro atomi; ciascuno degli atomi sugli angoli, infatti, è contenuto in un singola cella per 1/8 (8 angoli x 1/8 di atomo = 1 atomo per cella); a questo vanno aggiunti sei mezzi atomi disposti sulle facce. Il numero di coordinazione e' 12 e il fattore di impacchettamento atomico risulta essere:

$$FIA = \frac{4 \left[ \frac{4}{3} \pi R^3 \right]}{a^3} = \frac{1 \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3 \right]}{a^3} = 0.74 \quad (1.8)$$

I metalli piu' comuni che cristallizzano in tale struttura sono: Ag, Au, Al, Cu, Pb, Ni, Fe- $\gamma$ .

La struttura tetragonale: La geometria dei cristalli tetragonali è un tetraedro regolare che è caratterizzato da due parametri reticolari:

$$a = b \neq c \quad (1.9)$$

e

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

La struttura può essere tetragonale semplice, tetragonale a corpo centrato (sistema in cui cristallizza lo Sn- $\beta$ ) o a facce centrate (sistema in cui cristallizza l'In).

*La struttura esagonale compatta (ec).* La terza struttura più comune nei metalli non ha simmetria cubica, ma piuttosto esagonale. La cella è delimitata da due facce, ciascuna delle quali ospita sei atomi sugli angoli, ed un atomo al centro.

In un piano intermedio, del tutto equivalente a quelli basali ma traslato rispetto ad essi, ospita altri tre atomi.

La cella contiene in tutto 6 atomi ( $1/6$  per ciascuno dei 12 atomi sugli angoli dei piani superiori ed inferiori,  $1/2$  per ciascuno dei due atomi al centro delle stesse facce, ed i 3 atomi nel piano intermedio).

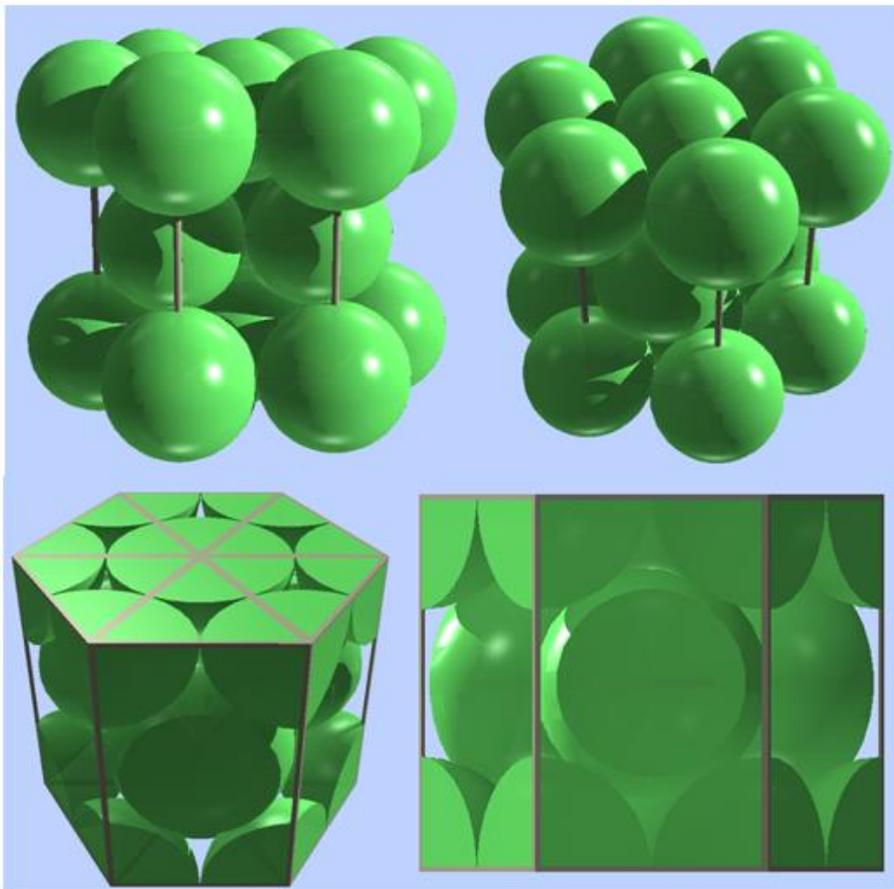


Figura 1.17: visualizzazione tridimensionale del reticolo esagonale compatto.

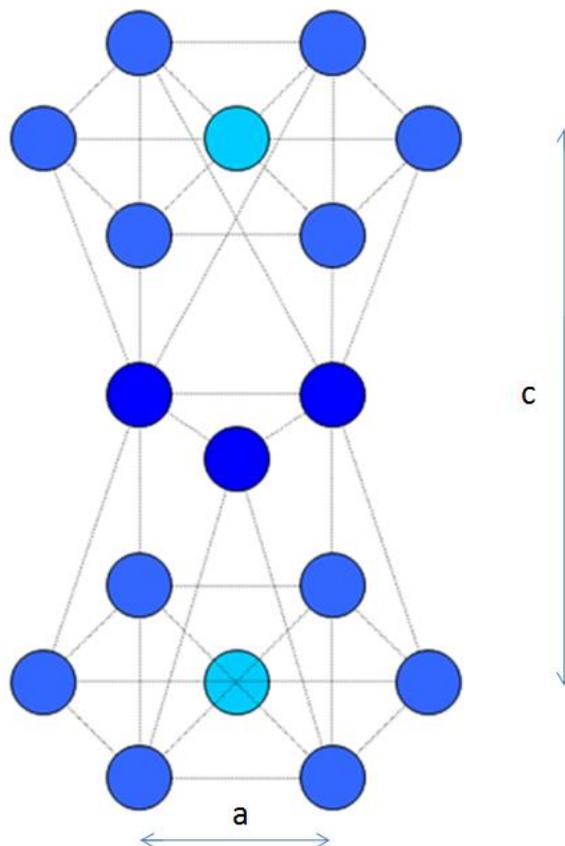


Figura 1.18: rapporto tra i parametri reticolari della cella esagonale compatta.

Tenendo conto che gli atomi del piano intermedio toccano quelli sui piani più esterni, si ha da semplici considerazioni geometriche si ricava che: che il legame teorico fra lato dell'esagono (a) ed altezza della cella (c) dovrebbe essere:

$$c = \frac{2\sqrt{6}}{3} a \Rightarrow \frac{c}{a} = 1.633$$

Ciascuna cella unitaria contiene l'equivalente di sei atomi, il numero di coordinazione e' 12 e il fattore di impacchettamento 0.74.

I metalli più comuni che cristallizzano in tale struttura sono: Zn, Mg, Co, Cd, Zr, Ti- $\alpha$ , Be.

Le strutture e i parametri cristallografici dei principali sistemi metallici sono riportati in Tabella I.

Metallo	Struttura cristallografica	Parametro reticolare (Å)	
		a	c
Alluminio	<i>cfc</i>	4.0490	
Argento	<i>cfc</i>	4.0856	
Berillio	<i>ec</i>	2.2854	3.5841
Cadmio	<i>ec</i>	2.9787	5.6170
Cromo	<i>ccc</i>	2.8845	
Cobalto $\alpha$	<i>ec</i>	2.5070	4.0690
Cobalto $\beta$	<i>cfc</i>	3.5520	
Iridio	<i>cfc</i>	3.8389	
Ferro $\alpha$	<i>ccc</i>	2.8664	
Ferro $\gamma$	<i>cfc</i>	3.5710	
Litio	<i>ccc</i>	3.5089	

Magnesio	<i>ec</i>	3.2092	5.2103
Molibdeno	<i>ccc</i>	3.1466	
Nichel	<i>cfc</i>	3.5238	
Rame	<i>cfc</i>	3.6153	
Oro	<i>cfc</i>	4.0783	
Piombo	<i>cfc</i>	4.9495	
Platino	<i>cfc</i>	3.9237	
Titanio $\alpha$	<i>ec</i>	2.9504	4.6833
Tungsteno	<i>ccc</i>	3.1648	
Zinco	<i>ec</i>	2.6640	4.9450

Tabella I: Strutture e parametri reticolari dei principali sistemi metallici.

### Calcolo della densità

Conoscendo la struttura cristallografica è possibile calcolare la **densità teorica** di un metallo. La relazione utilizzata è la seguente:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} \quad (1.10)$$

nella quale  $N_A$  è il numero di Avogadro,  $n$  il numero di atomi contenuti nella cella,  $V_c$  il volume della cella,  $A$  è il peso atomico.

### Indici di Miller

A questo punto, al fine di descrivere un materiale cristallino, è necessario fare riferimento ad un sistema che permetta di riconoscere diversi piani e diverse direzioni.

Convenzionalmente questo si effettua tramite tre indici, ricavati in un sistema di coordinate a tre assi che coincidono con gli spigoli della cella unitaria.

Un piano reticolare è un piano che interseca tre punti reticolari che non si trovano sulla stessa linea.

-Le posizioni reticolari vengono indicate come frazioni o come multipli delle dimensioni della cella elementare.

-Le direzioni reticolari  $[xyz]$  sono rappresentate da vettori che partono dall'origine del sistema di coordinate.

Gli indici di una direzione sono le componenti del vettore di direzione lungo i tre assi di riferimento, ridotte agli interi più piccoli.

Le direzioni cristallograficamente equivalenti (la distanza fra gli atomi è la stessa) si indicano  $\langle xyz \rangle$

La direzione, in un sistema cristallografico, è definita tramite un vettore.

Gli indici di una direzione si determinano seguendo questa procedura:

-un vettore della direzione desiderata e di una lunghezza appropriata si posiziona in modo che passi attraverso l'origine del sistema di coordinate; la traslazione necessaria a portare un vettore qualunque sull'origine non altera il processo, purché il parallelismo sia mantenuto;

-si determinano le proiezioni del vettore sugli assi, in termini di multipli delle dimensioni della cella ( $a$ ,  $b$  e  $c$ );

-i tre numeri così ottenuti vengono moltiplicati o divisi per uno stesso numero, in modo da ricavare i tre valori interi più piccoli.

Il sistema di riferimento utilizzato per definire i piani è lo stesso di quello precedentemente utilizzato per ricavare gli indici delle direzioni. In tutti i sistemi, ad eccezione dell'esagonale, i piani vengono definiti dagli *indici di Miller* ( $hkl$ ) i quali caratterizzano una sequenza di piani paralleli all'interno di un reticolo.

Piani paralleli hanno indici equivalenti. Gli indici si calcolano nel seguente modo:

- se il piano passa per l'origine, lo si deve traslare (mantenendo ovviamente il parallelismo)
- il piano così disegnato interseca gli assi (o al massimo ne è parallelo); l'intercetta viene quantificata in termini di parametri reticolari  $a$ ,  $b$  e  $c$ ;
- vengono calcolati i reciproci di questi numeri; se il piano è parallelo ad uno degli assi, l'intercetta è all'infinito, e quindi il reciproco è 0;
- i numeri così ottenuti debbono essere trasformati nei più piccoli interi (naturalmente utilizzando un fattore comune);
- i tre indici così ottenuti vengono racchiusi fra parentesi tonde.

*Direzioni e coordinate:* Si dà il caso che talvolta le proprietà fisiche lungo due o più direzioni differenti sono identiche; tali direzioni si dicono equivalenti e in tal caso si afferma che l'intero cristallo possiede simmetria. Le posizioni in una cella unitaria sono espresse in termini di frazioni  $x$ ,  $y$  e  $z$  rispetto ai vettori di base della cella  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ . La direzione di ogni linea si descrive disegnando una linea dall'origine parallela a una data direzione e assegnando le coordinate di ogni punto della linea

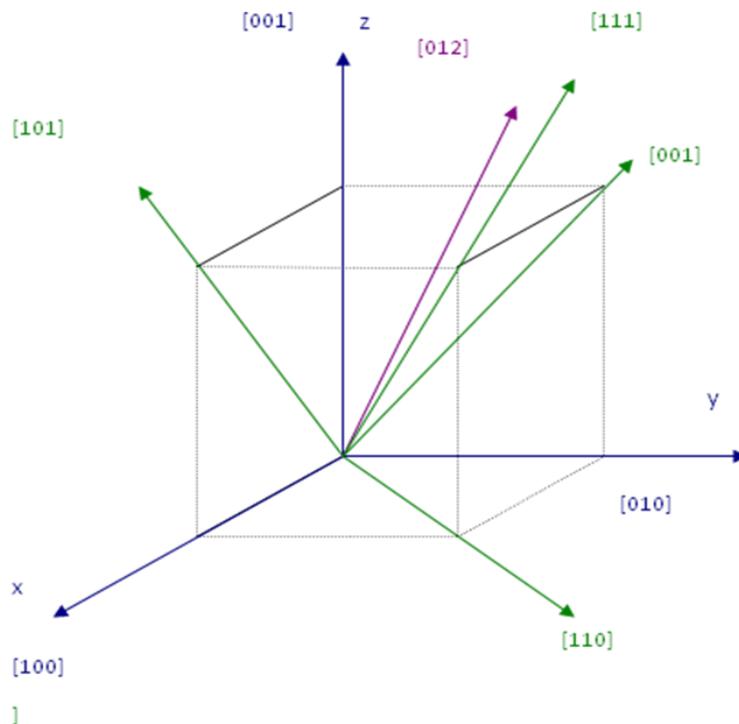


Figura 1.19: esempi di diverse direzioni cristallografiche nel reticolo cubico.

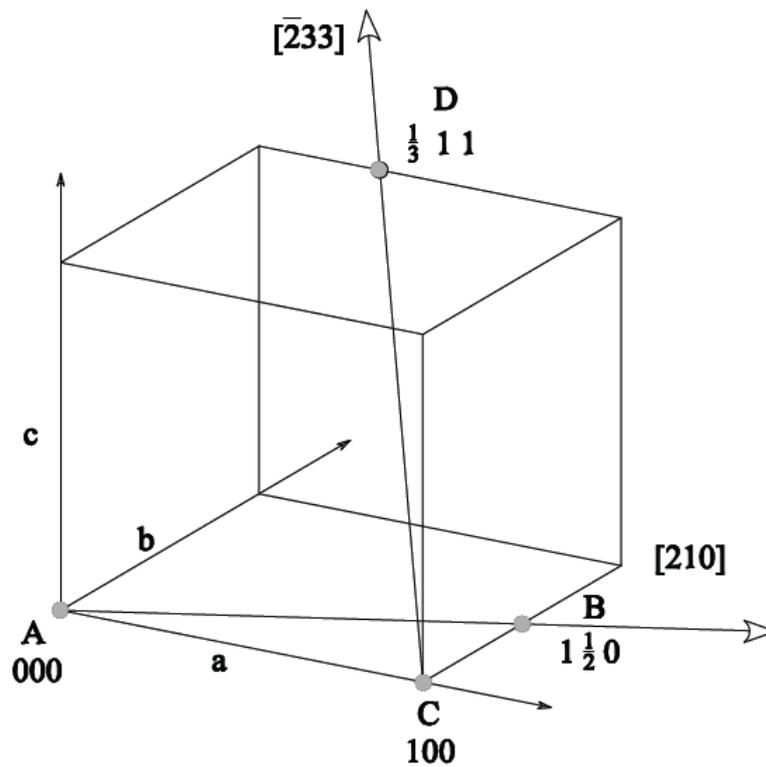


Figura 1.20: esempio di calcolo delle direzioni cristallografiche per il reticolo cubico.

Punto A: coordinate  $000$

Punto B: coordinate  $1\frac{1}{2}0$

Linea AB: direzione  $[1\frac{1}{2}0]$ , minimo intero:  $[210]$

Punto C: coordinate  $100$

Punto D: coordinate  $\frac{1}{3}11$ , ( $0-\frac{2}{3}11$  w/ origine in C)

Linea CD: direzione  $[-\frac{2}{3}11]$ , minimo intero:  $[\bar{2}33]$

*Piani cristallografici.* I piani in un cristallo si indicano con gli **indici di Miller** che sono i reciproci delle intercette che i piani individuano con gli assi cristallografici. Se il piano è parallelo ad un asse, l'intercetta è  $(\infty)$ ; ed il reciproco è  $1/\infty = 0$ .

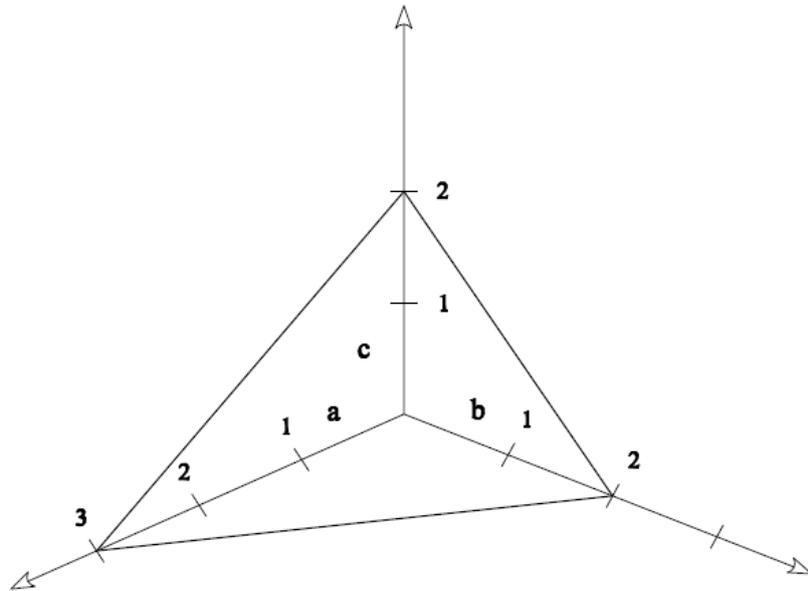


Figura 1.21: esempio di calcolo di un piano cristallografico.

	a	b	c
Intercette	3	2	2
Reciproci	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Indici di Miller	$(\frac{1}{3} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$		
Moltiplicando per 6	(2	3	3)

Dal momento che si possono avere anche intercette sugli assi negative, gli indici possono assumere anche valori negativi (indicati da una barretta sopra l'indice). Con questa costruzione, gli indici  $[\bar{1} \ 1 \ 1]$ , indicano una direzione opposta alla  $[\bar{1} \ \bar{1} \ 1]$ . Nel sistema cubico, le direzioni più comunemente trattate, per la loro importanza, sono le  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$ .

Due direzioni si considerano equivalenti quando, lungo tali direzioni, la spaziatura degli atomi è la stessa; in alcune strutture cristallografiche di alta simmetria, direzioni con indici differenti possono essere equivalenti.

**Distanza tra piani cristallografici**

E' possibile calcolare la distanza tra due piani contigui definita dalla equazione seguente:

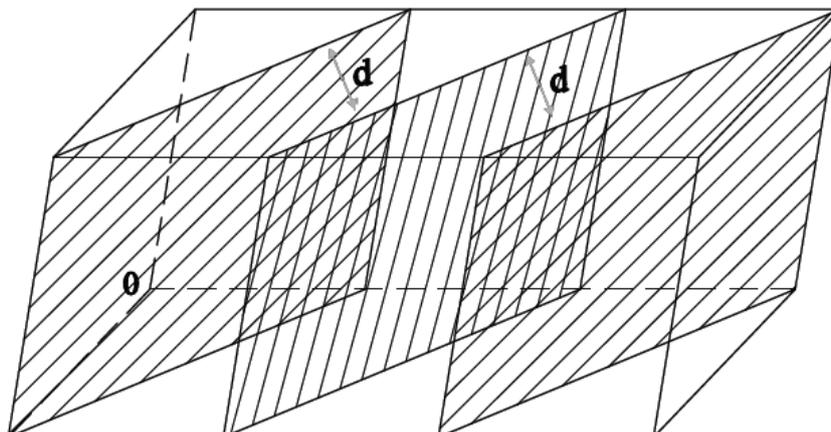


Figura 1.22: piani cristallografici paralleli (stessi indici di Miller).

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.11)$$

che per i diversi sistemi cristallografici assume le seguenti espressioni:

$$\text{cubico: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.12)$$

$$\text{esagonale: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.13)$$

*Famiglie di piani.* Tutti i piani, riferiti ad un sistema di assi cristallografici che possiedono gli stessi indici, e' come se avessero come sistema di riferimento le stesse orientazioni degli'assi.

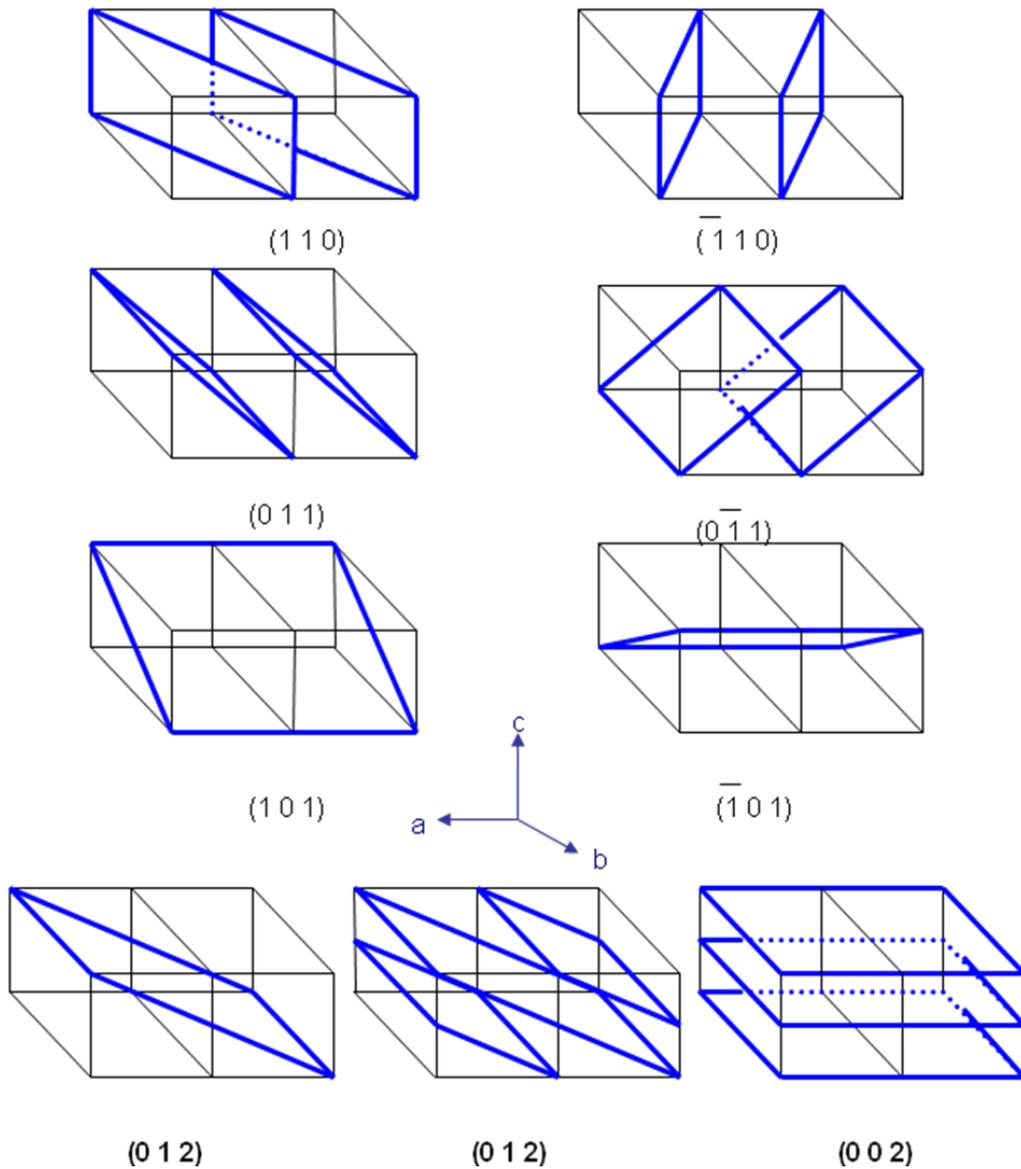


Figura 1.23: differenti sistemi di piani cristallografici paralleli (stessi indici di Miller).

Altri sistemi, come quelli tetragonali, non hanno le stesse proprietà; per esempio, nei tetragonali, le direzioni  $[100]$  e  $[010]$  sono equivalenti, ma non le  $[100]$  e  $[001]$ .

*Cristalli esagonali.* Nei cristalli a simmetria esagonale, alcune direzioni equivalenti possono avere indici diversi; questo problema viene risolto facendo ricorso un sistema di coordinate a quattro assi (definito di *Miller-Bravais*). I tre assi  $a_1$ ,  $a_2$  ed  $a_3$  sono contenuti nello stesso piano, con angoli di  $120^\circ$  fra loro. L'asse  $z$  è perpendicolare al piano degli altri tre.

Le direzioni, in questo sistema, sono identificate dagli indici  $[uvtw]$ , essendo i primi tre indici le proiezioni del vettore considerato sui tre assi del piano di base.

La conversione fra gli indici del sistema a tre assi  $[u'v'w']$  e quello a quattro assi  $[uvtw]$  avviene secondo le relazioni:

$$u = \frac{n}{3}(2u' - v') \quad \text{e} \quad v = \frac{n}{3}(2v' - u') \quad (1.14)$$

$$t = -(u + v) \quad \text{e} \quad w = nw' \quad (1.15)$$

essendo  $n$  un fattore necessario a portare tutti gli indici al più piccolo valore intero.

Definiti gl'indici di Miller si possono introdurre i concetti di densità lineare (frazione di una linea che passa fra due centri di atomi che è effettivamente occupata dagli atomi) e densità planare (frazione dell'area di un piano che è effettivamente occupata dagli atomi, rappresentati come sfere). Questi concetti sono della massima importanza, in quanto si vedrà che la deformazione avviene per scorrimento l'uno sull'altro dei piani di un cristallo aventi la massima densità planare (*piani a massimo impacchettamento*), e che tale scorrimento avviene nelle direzioni di massima densità lineare (*direzioni di massimo impacchettamento*).

*Strutture ad elevato impacchettamento.* Si è visto che le strutture cfc e ec hanno il massimo fattore di impacchettamento (0.74) possibile quando si vogliono costruire strutture con delle sfere.

Queste strutture possono anche essere descritte, oltre che come celle unitarie, anche come impilaggi di piani ad elevata densità atomica.

Si supponga di disporre, sopra questo piano, un piano equivalente in modo che le sfere del piano sovrastante si sistemino nelle "vallette" fra atomi adiacenti del primo piano; è inoltre possibile impilare sopra i due piani così sistemati un terzo piano, ancora uguale agli altri, in modo tale che le sfere di questo piano si sistemino ancora una volta nelle "vallette" fra gli atomi del piano intermedio, ma senza che gli atomi del terzo piano siano esattamente sopra quelli del primo.

Si ottiene così una struttura di piani di massimo impacchettamento, equivalenti l'uno all'altro, ma sfalsati.

La struttura cfc può essere considerata idealmente come un insieme di sfere rigide compattate in un piano, dove i piani sono impacchettati l'uno sull'altro con le sfere dell'uno giacenti negli interstizi dell'altro. Le strutture cfc e ec presentano però delle proprietà di simmetria totalmente differenti. Nella struttura ec il terzo strato di atomi è impilato al di sopra dei siti del primo strato (A), mentre il secondo strato (B) è impilato in relazione ai due A tra gli spazi interstiziali disponibili, risultando quindi in un ordine di impilamento ...ABAB.... In confronto l'impilamento dei piani nel cfc prevede che il terzo strato (C) sia disposto sui siti interstiziali del secondo (A) risultando un ordine di impilamento ...ABCABC..., che dà luogo a tre file addizionali di atomi che si aggiungono ai tre strati A. Pertanto il reticolo cfc possiede sei file di atomi nello spazio delineato da un tetraedro a differenza della struttura ec che ne presenta solo tre. Tali differenze hanno importanti conseguenze sulla plasticità delle strutture. Si possono indicare i tre piani con le lettere A, B e C. Si può vedere facilmente che i piani (111) nel sistema cfc si impilano seguendo proprio questo schema.

Se sopra i due piani A e B si sovrappone un terzo strato di atomi, in modo che l'ultimo sia esattamente sovrastante il primo, si ha un impilaggio ABABAB, tipico dei piani basali ed intermedi (0001) nel sistema ec.

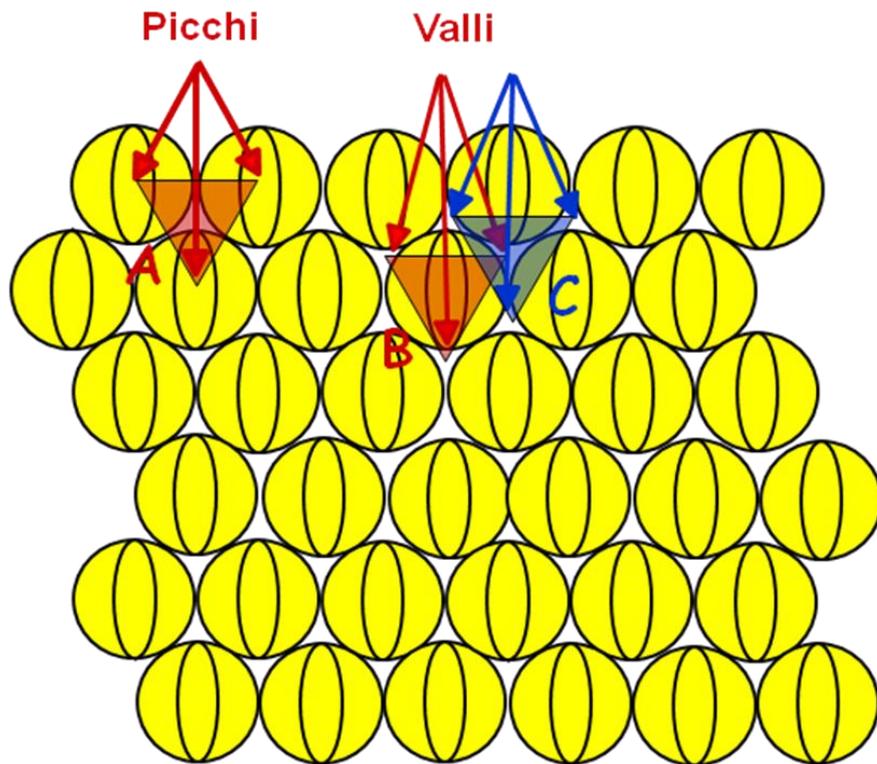


Figura 1.24: possibile arrangemento degl'atomi su piani paralleli.

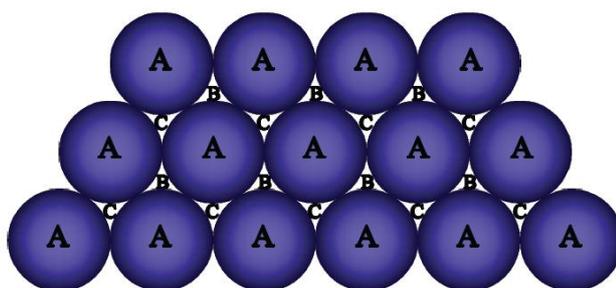
*Impilaggio dei piani.* Posizione del secondo piano: ogni sfera a contatto con tre sfere del piano base (punti B). Solo il 50% delle cavità del primo strato sono occupate dagli atomi del secondo strato. Terzo strato due diverse collocazioni: -sovrapponendo le sfere sopra i vuoti del primo strato non occupati dal secondo (punti C);

-direttamente in corrispondenza delle sfere del primo piano (punti A).

Due differenti distribuzioni spaziali:

-sequenza ABCABCABC... (reticolo cfc)

-sequenza ABABAB....(reticolo ec)



**strato A**

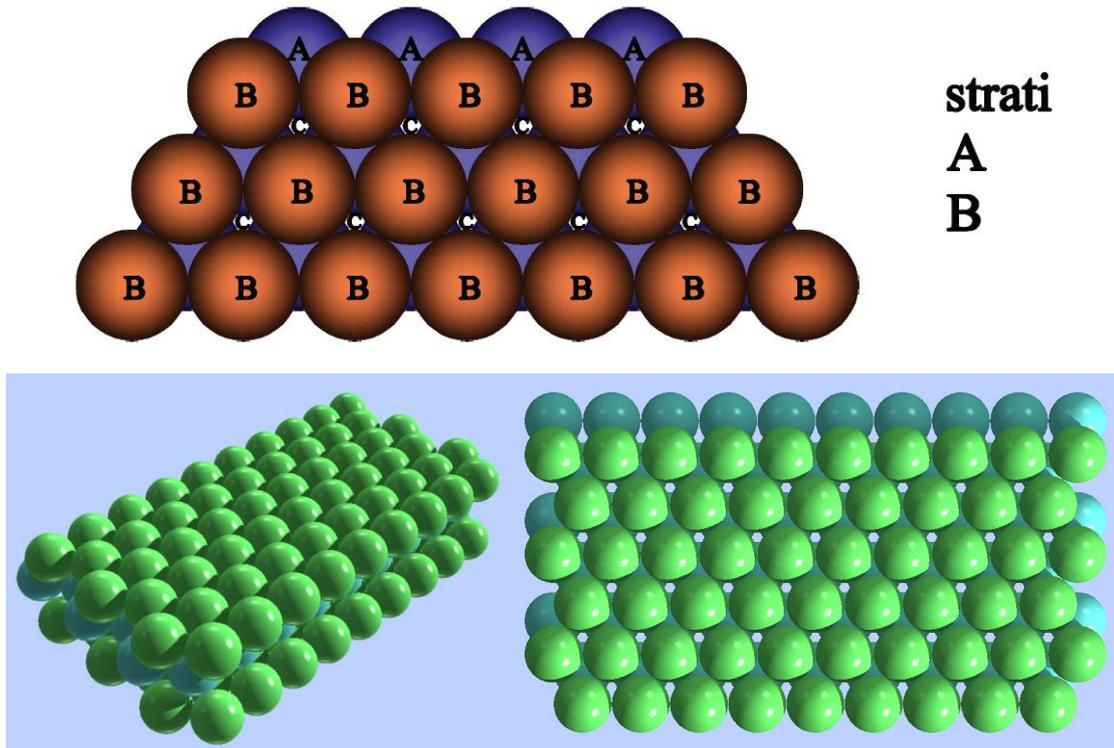


Figura 1.25: possibile impilaggio di piani paralleli.

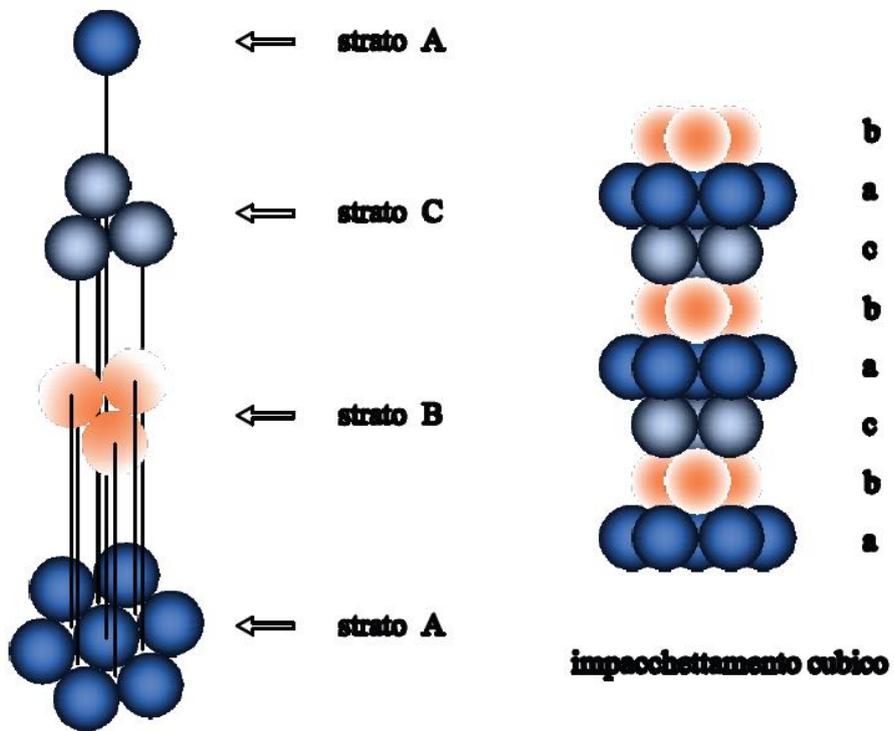


Figura 1.26: tipico impilaggio dei reticoli cubici.

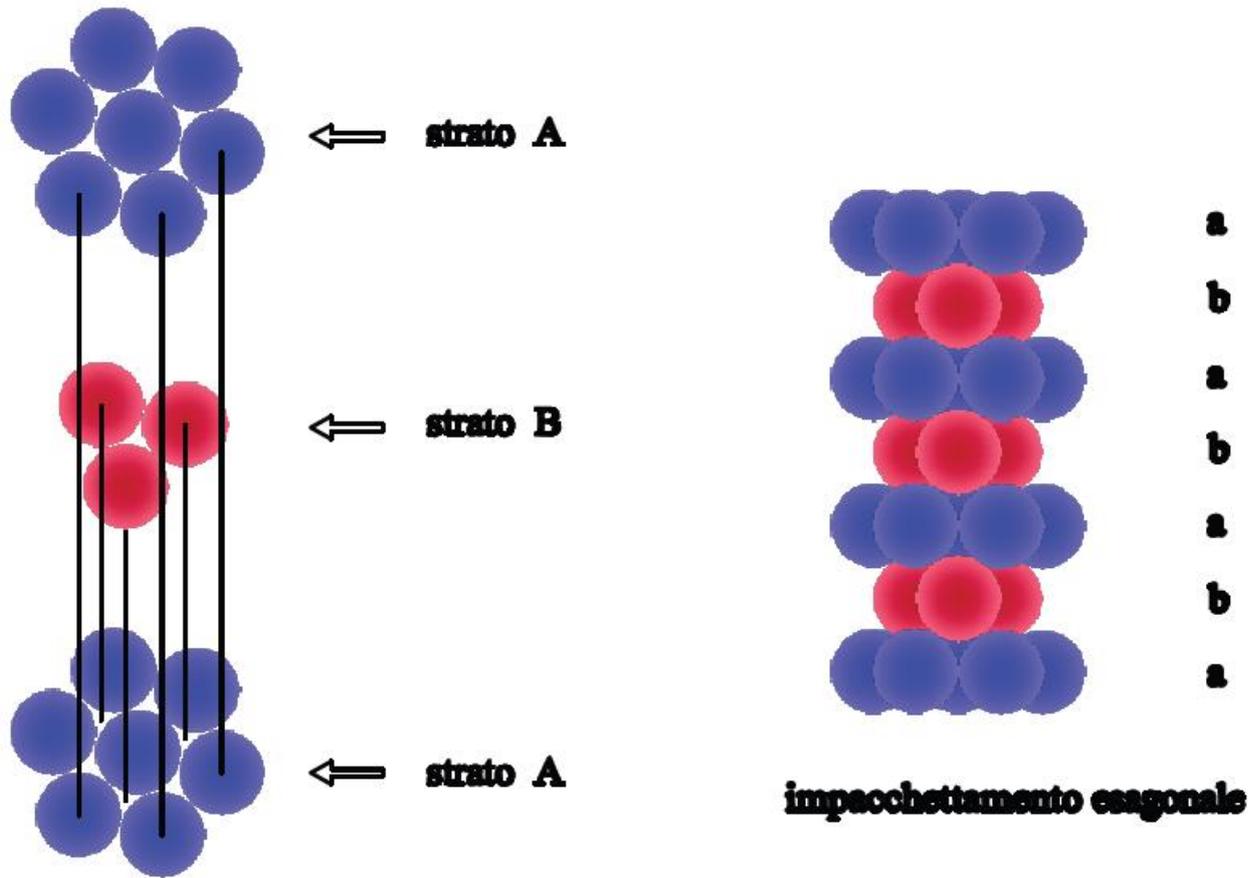


Figura 1.27: tipico impilaggio dei reticoli esagonali.

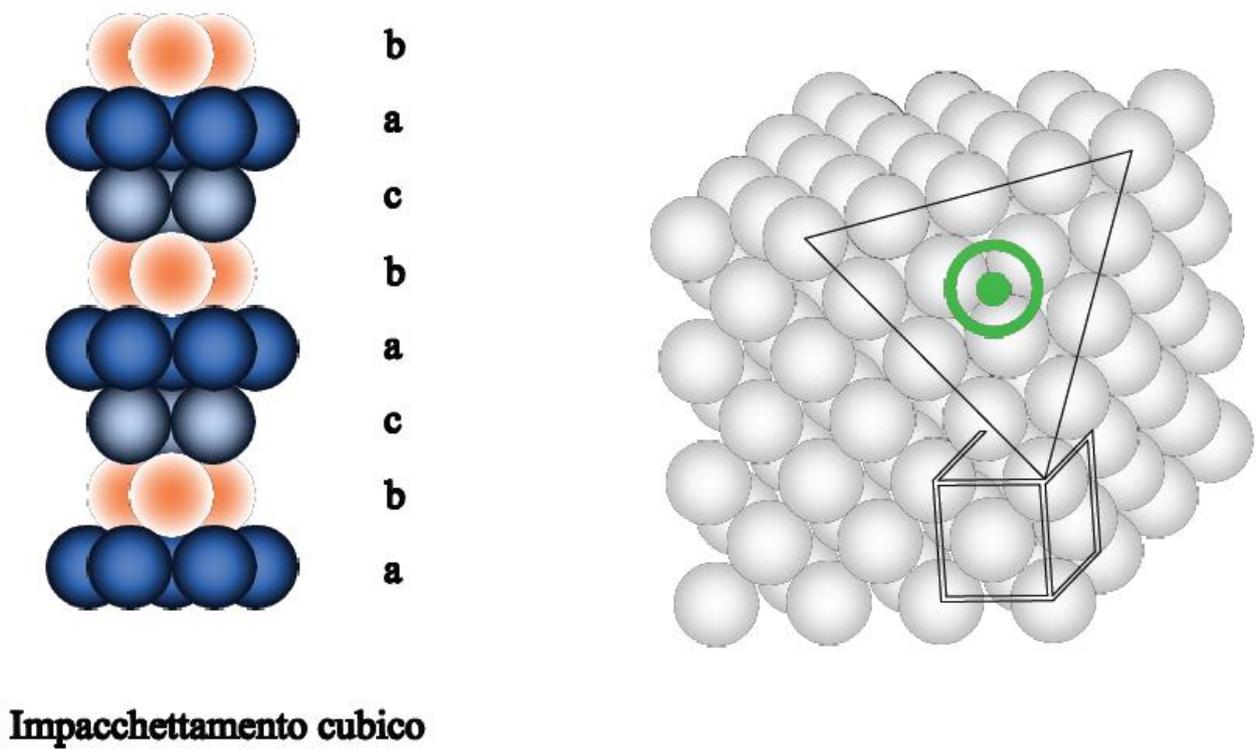


Figura 1.28: punto di osservazione per l'individuazione degli impacchettamenti del sistema cubico.

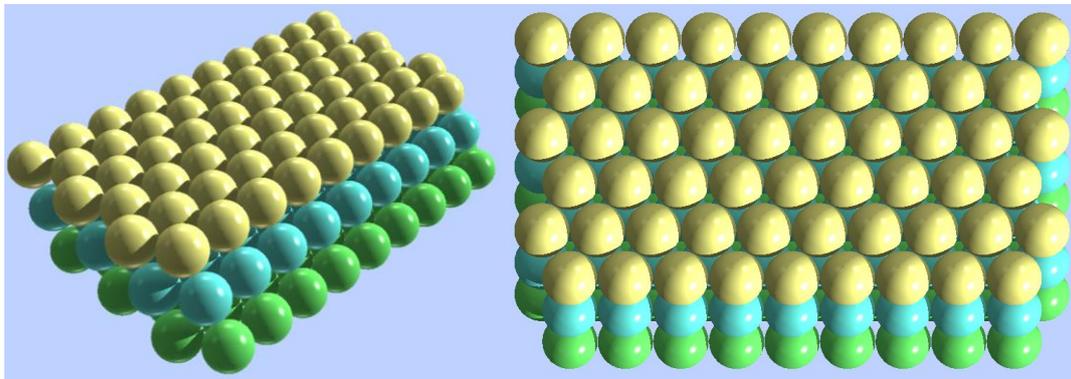


Figura 1.29: visualizzazione tridimensionale dell'impacchettamento cubico.

Le strutture cristallografiche lungo le diverse interfacce sono responsabili della deformazione degli aggregati policristallini e possono anche influenzare la resistenza tramite l'effetto che hanno sul livello di segregazione di impurezze attraverso tali interfacce.

Una famiglia di piani equivalenti per simmetria è rappresentata con le parentesi graffe. Così, le sei facce di un cubo possono essere indicate con  $\{100\}$ . Questa simbologia è molto utilizzata nello studio delle superfici e dei fenomeni connessi.

### Elasticità

#### Legge di Hooke

Nel 1676 Robert Hooke osservò che metalli sottili sottoposti a sollecitazioni esterne manifestano una riduzione dello spessore, dove l'allungamento risultante risulta proporzionale al carico applicato e si notò che applicando un carico di piccola intensità non si registrano deformazioni permanenti nel provino. Questa relazione lineare, nota come legge di Hooke, può essere generalizzata ad una relazione lineare tra i nove elementi del tensore delle tensioni e i nove elementi del tensore delle deformazioni, implicando quindi la presenza di 81 costanti di proporzionalità elastiche  $s_{ijkl}$ , che relazionano le componenti  $\varepsilon_{ij}$  del tensore di deformazione alle componenti  $\sigma_{kl}$  del tensore delle tensioni, in un'espressione del tipo

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.16)$$

o in modo alternativo

$$\sigma_{ij} = \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.17)$$

Dove la costante di proporzionalità  $c$  è nota come costante elastica.

Dal momento che nelle nostre considerazioni i due tensori sono simmetrici rispetto alla diagonale vi sono solo sei elementi di tensione e di deformazione indipendenti. Questo rende possibile la semplificazione dell'espressione di Hooke che risulta così caratterizzata da trentasei termini, ma richiede l'utilizzo della notazione di Voigt per unificare la rappresentazione dei termini di tensione e di deformazione, come segue:

$$\sigma_{11} = \sigma_1 \quad \varepsilon_{11} = \varepsilon_1 \quad (1.18)$$

$$\sigma_{22} = \sigma_2 \quad \varepsilon_{22} = \varepsilon_2 \quad (1.19)$$

$$\sigma_{33} = \sigma_3 \quad \varepsilon_{33} = \varepsilon_3 \quad (1.20)$$

$$\sigma_{23} = \sigma_{32} = \sigma_4 \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{\gamma_4}{2} \quad (1.21)$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_5 \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{\gamma_5}{2} \quad (1.22)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_6 \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{\gamma_6}{2} \quad (1.23)$$

Nelle equazioni precedenti l'elemento di deformazione  $\gamma_i$  è inteso come componente della deformazione tangenziale; l'uso di esse è conveniente in termini di rappresentazione.

Sulla base della notazione di Voigt, la legge di Hooke generalizzata può essere espressa con un set di relazioni lineari :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= s_{11}\sigma_1 + s_{12}\sigma_2 + s_{13}\sigma_3 + s_{14}\sigma_4 + s_{15}\sigma_5 + s_{16}\sigma_6 \\ \varepsilon_2 &= s_{21}\sigma_1 + s_{22}\sigma_2 + s_{23}\sigma_3 + s_{24}\sigma_4 + s_{25}\sigma_5 + s_{26}\sigma_6 \\ &\vdots \\ \gamma_6 &= s_{61}\sigma_1 + s_{62}\sigma_2 + s_{63}\sigma_3 + s_{64}\sigma_4 + s_{65}\sigma_5 + s_{66}\sigma_6 \end{aligned} \quad (1.24)$$

Queste possono essere abbreviate nell'espressione matriciale

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{s}\boldsymbol{\sigma} \quad (1.25)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.26)$$

Dove

$$\mathbf{c} = \mathbf{s}^{-1} \quad (1.27)$$

In un solido elastico l'incremento di lavoro esterno  $dW$  per unità di volume, deve essere uguale all'incremento di energia elastica di deformazione  $dU$  per unità di volume:

$$dW = dU = \sigma_1 d\varepsilon_1 + \sigma_2 d\varepsilon_2 + \sigma_3 d\varepsilon_3 + \sigma_4 d\gamma_4 + \sigma_5 d\gamma_5 + \sigma_6 d\gamma_6 \quad (1.28)$$

Dal momento che l'energia elastica di deformazione è rappresentabile da un'unica funzione di stato, sarà pertanto indipendente dalla modalità con cui è stato raggiunto lo stato finale, è possibile dimostrare che le costanti elastiche delle matrici, definite precedentemente, devono essere simmetriche. Questo deriva direttamente dalla seguente relazione

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_6 \partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial \gamma_6} = c_{16} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_1 \partial \gamma_6} = \frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_1} = c_{61} \quad (1.29)$$

La quale, certamente è anche valida per la matrice inversa. Queste considerazioni indicano che, anche nel caso di minima simmetria, possono esservi solo ventuno costanti che descrivono le relazioni sforzo-deformazione.

Per un sistema con gli assi principali paralleli agli assi principali di simmetria del materiale, si può dimostrare che saranno presenti molti meno coefficienti elastici per molti dei sistemi cristallini di interesse e per molti materiali di importante interesse tecnologico.

### *Cristalli Esagonali*

Cristalli con simmetria esagonale possiedono solo cinque costanti elastiche in virtù del fatto di manifestare proprietà isotropiche sui piani basali, che risultano essere  $s_{11}$  ( $=s_{22}$ ),  $s_{33}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{13}$  ( $=s_{23}$ ) e  $s_{44}$  ( $=s_{55}$ ), con  $s_{66}$  uguale a  $2(s_{11}-s_{12})$ . Notiamo così che molti materiali importanti da un punto di vista tecnologico, come fibre tratte o prodotti estrusi presentano una simmetria esagonale e sono pertanto caratterizzati da proprietà isotrope sul piano principale di processo.

### *Cristalli cubici*

Molti cristalli di materiali puri presentano simmetria cubica con tre assi principali identici e mutuamente ortogonali. Per questi materiali non si annulleranno solo tre costanti elastiche che sono  $s_{11}$  ( $=s_{22}=s_{33}$ )  $s_{12}$  ( $=s_{13}=s_{23}$ ) e  $s_{44}$  ( $=s_{55}=s_{66}$ ).

### ***Monocristalli e policristalli***

Se un campione (o, in linea di principio, un componente) è costituito interamente da atomi che si dispongono all'interno dello stesso reticolo, che si estende all'interno del campione nelle tre direzioni, si ha a che fare con un *monocristallo*. Strutture di questo tipo, nel caso dei metalli, in genere si ottengono soltanto esercitando uno stretto controllo sulle condizioni di solidificazione.

In realtà, i metalli sono costituiti da piccole porzioni di cristallo, definite grani, che però hanno orientamento diverso l'uno dall'altro. Quando la velocità di raffreddamento è sufficientemente lenta, in genere si formano molti nuclei di solidificazione nel fuso, che crescono indipendentemente l'uno dall'altro, mantenendo ovviamente orientazioni diverse. A solidificazione completata si ha una struttura a grani equiassici. I diversi grani sono divisi l'uno dall'altro dai bordi di grano. Se la velocità di raffreddamento è più elevata, si ha una solidificazione di tipo *dendritico*. Le dendriti sono costituite da strutture ramificate, sviluppatasi a partire dai nuclei di solidificazione, che nei casi reali sono per lo più le pareti fredde del contenitore (lingottiera, forma o conchiglia) all'interno del quale si trova il fuso. In molti casi reali, "dita" si protendono dal "braccio" centrale di un cristallo solido, e quindi si ramificano ulteriormente a  $90^\circ$ ; le *dendriti* così formatesi crescono fino a venire a contatto le une con le altre. L'accrescimento avviene per ingrossamento delle dendriti, ma cavità interdendritiche possono comunque rimanere alla fine della solidificazione. Inoltre, impurezze ed elementi in lega sono spesso espulsi dal reticolo dendritico, e vanno ad arricchire il rimanente liquido, e solidificano per ultimi. Di conseguenza, la distribuzione finale delle impurezze o delle fasi secondarie permette in molti casi di identificare a colpo d'occhio la geometria delle dendriti.

*Anisotropia.* Nel caso di un monocristallo, ovviamente, le proprietà dipendono dalla direzione rispetto alla quale vengono misurate (tabella I). La differenza di proprietà fra una direzione e l'altra di un reticolo (anisotropia) dipende dalla variazione di grandezze come la distanza interatomica lungo la direzione considerata. L'anisotropia diventa sempre più notevole man mano che il grado di simmetria della struttura si abbassa (un cubico è molto più isotropo di un triclinico). Nel caso di un materiale policristallino, nella maggior parte dei casi, i grani sono orientati in maniera statisticamente casuale; di conseguenza, anche se il comportamento di ogni singolo grano dovrebbe essere di per sé anisotropo, nell'insieme il materiale si comporta in maniera isotropa.

Per comprendere il fenomeno partiamo dalla considerazione che tensione e deformazione sono legate dalla matrice delle rigidità:

$$\sigma_i = \varepsilon_j C_{ij} \quad (1.30)$$

Oppure

$$\varepsilon_i = \sigma_j S_{ij} \quad (1.31)$$

In forma matriciale:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

Entrambe le matrici dei coefficienti sono simmetriche rispetto alla diagonale principale quindi il numero delle costanti elastiche si riduce a 21.

Nella figura 1.30 sono schematizzate le costanti elastiche per i sistemi cristallini cubico ed esagonale.

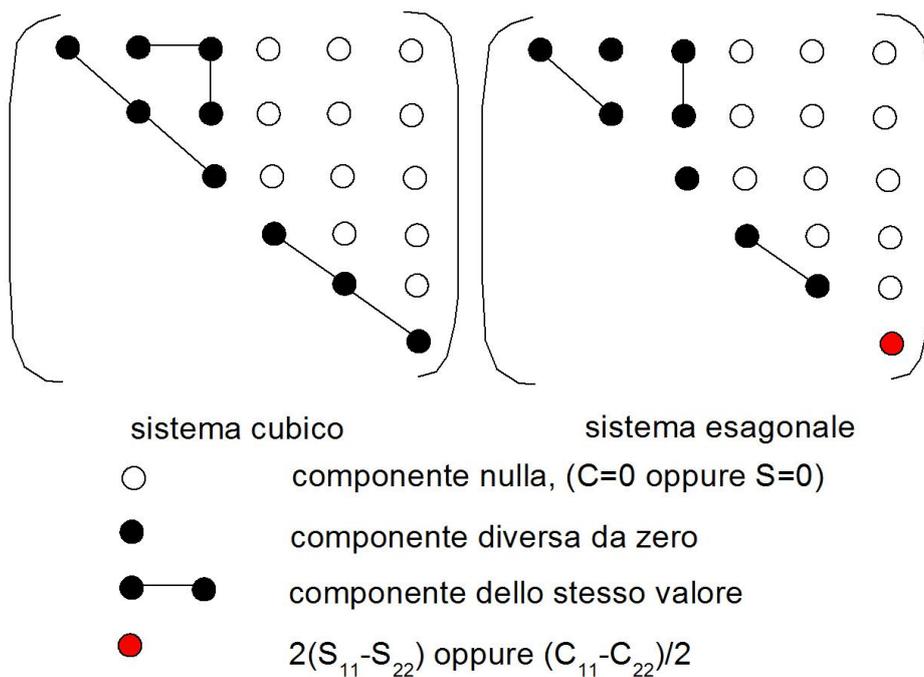


Figura 1.30: schema delle costanti elastiche per i sistemi cubici ed esagonale.

Se ad esempio consideriamo un reticolo cubico, se applichiamo uno sforzo nella direzione [100] si genererà nel cristallo una risposta elastica equivalente a quella relativa allo stesso sforzo applicato nella direzione [010] o [001], si può quindi scrivere:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} \quad (1.34)$$

lo stesso accade per le direzioni per cui:

$$C_{44} = C_{55} = C_{66}; C_{12} = C_{13} = C_{23} \quad (1.35)$$

Per cui il numero di costanti elastiche indipendenti per i sistemi cubici si riduce a tre. I reticoli cubici non sono necessariamente isotropi, per tali sistemi si definisce il rapporto di Zener:

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} = 2 \frac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}} \quad (1.36)$$

quando tale rapporto è uguale ad uno il materiale è isotropo. Quindi per i solidi isotropi:

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (1.37)$$

e

$$S_{44} = 2(S_{11} - S_{12}) \quad (1.38)$$

In generale si può calcolare il modulo elastico dei reticoli cubici dalla seguente equazione:

$$\frac{1}{E_{ijk}} = S_{11} - 2 \left( S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_{i1}^2 l_{j2}^2 + l_{j2}^2 l_{k3}^2 + l_{i1}^2 l_{k3}^2) \quad (1.39)$$

Dove  $l_{i1}$ ,  $l_{j2}$  e  $l_{k3}$  sono i coseni direttori tra [ijk] e le direzioni [100], [010] e [001]. In tabella I sono riassunti i valori delle costanti elastiche per i singoli materiali metallici.

Materiale	$10^{10}$ Pa			$10^{-11}$ Pa <sup>-1</sup>		
	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>
Sistema cubico	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>
Alluminio	10.82	6.13	2.85	1.57	-0.57	3.51
Rame	16.84	12.14	7.54	1.5	-0.63	1.33
Oro	18.60	15.70	4.20	2.33	-1.07	2.38
Ferro	23.70	14.10	11.60	0.80	-0.28	0.86
Nichel	24.65	14.73	12.47	0.73	-0.27	0.8
Tungsteno	50.1	19.8	15.14	0.26	-0.07	0.66

Materiale	$10^{10}$ Pa					$10^{-11}$ Pa <sup>-1</sup>				
	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>33</sub>	S <sub>44</sub>
Sistema esagonale	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>33</sub>	S <sub>44</sub>

Cadmio	12.10	4.81	4.42	5.13	1.85	1.23	-0.15	-0.93	3.55	5.40
Cobalto	30.70	16.50	10.30	35.81	7.53	0.47	-0.23	-0.07	0.32	1.32
Magnesio	5.97	2.62	2.17	6.17	1.64	2.20	-0.79	-0.50	1.97	6.10
Titanio	16.0	9.0	6.6	18.1	4.65	0.97	-0.47	-0.18	0.69	2.15
Zinco	16.10	3.42	5.01	6.10	3.83	0.84	0.05	-0.73	2.84	2.61

Tabella II: costanti elastiche per alcuni metalli puri.

Per i cristalli a struttura esagonale il modulo elastico si calcola con:

$$\frac{1}{E_{ijk}} = S_{11}(1-l_3^2)^2 + S_{33}l_3^4 + 2(S_{13} + S_{44})l_3^2(1-l_3^2) \quad (1.40)$$

l'unico coseno direttore che interviene nel calcolo è quello ortogonale ai piani basali; da ciò deriva che, nei cristalli esagonali, il modulo elastico è isotropo ovunque nel piano basale.

Metallo	Modulo elastico [GPa]		
	[100]	[110]	[111]
Ferro	125	210.5	272.7
Alluminio	63.7	72.6	76.1
Rame	66.7	130.3	191.1

Tabella III: modulo di elasticità per diversi materiali monocristallini

### La deformazione dei reticoli cristallini

E' ben noto che la deformazione di un metallo può essere elastica o plastica. Nel caso della deformazione elastica, la deformazione viene recuperata all'atto della rimozione del carico. La deformazione ha invece caratteristiche plastiche quando è di tipo permanente, e non viene recuperata rimuovendo il carico (viene comunque sempre recuperata la componente elastica).

Dal punto di vista atomico, la deformazione elastica consiste in un modesto scorrimento di atomi dalla loro posizione di equilibrio, a causa di una forza esterna di taglio (Figura 1.31). Rimovendo la sollecitazione esterna, gli atomi tornano spontaneamente alla loro posizione iniziale di equilibrio.

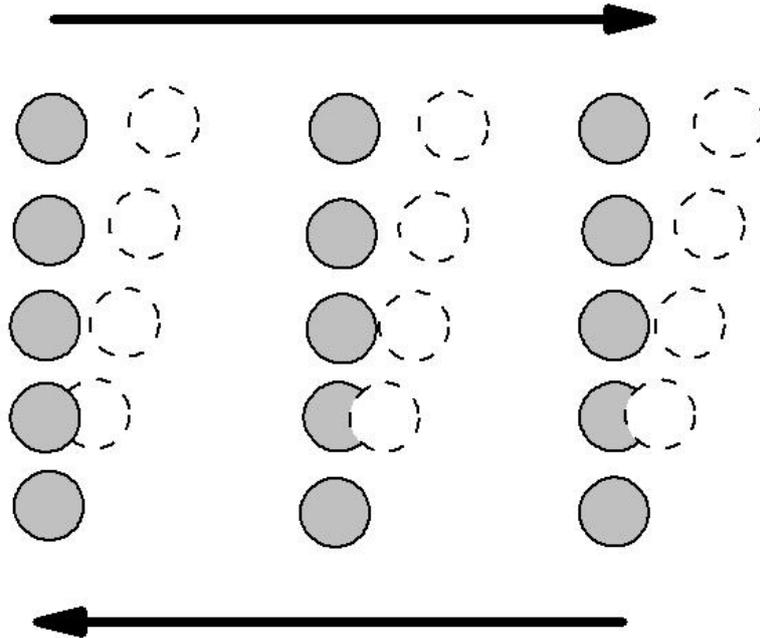


Figura 1.31: spostamento atomico generato da una sollecitazione di taglio; se sufficientemente piccolo, lo scorrimento ha carattere reversibile, e viene recuperato alla rimozione del carico (deformazione elastica).

Se la sollecitazione è sufficientemente elevata, gli atomi si spostano troppo dalla posizione di equilibrio, e si ha uno scorrimento di tutti gli atomi al di sopra di un piano rispetto a quelli al disotto. Durante tale spostamento ciascun atomo si sposta sufficientemente da occupare il sito reticolare più prossimo. A livello macroscopico questo corrisponde alla formazione di un gradino, cioè ad una deformazione di tipo plastico.

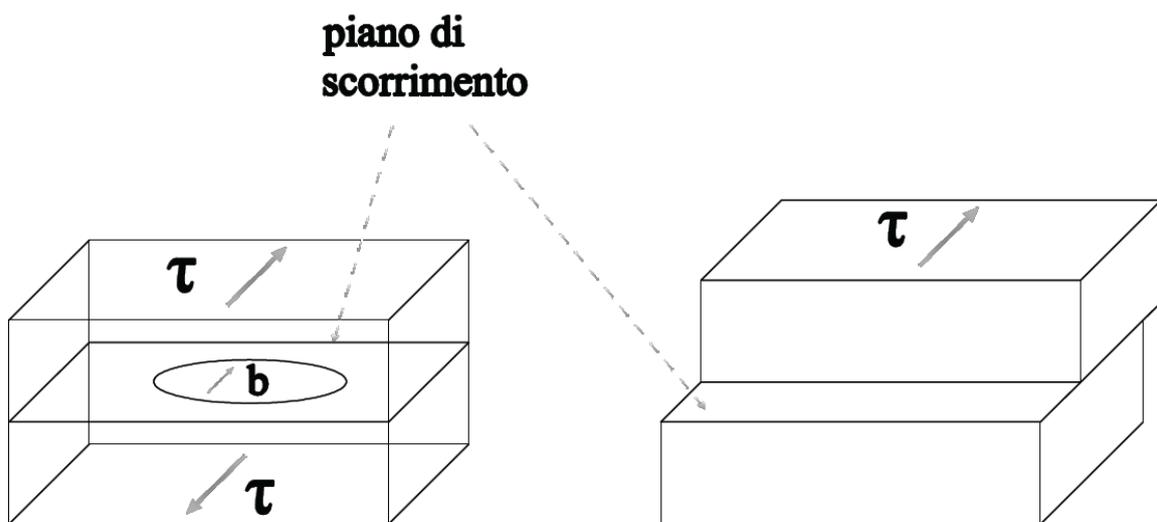


Figura 1.32: deformazione macroscopica dovuta ad una sollecitazione di taglio.

E' bene precisare che sono le sollecitazioni di taglio a causare la deformazione, e non quelle normali; infatti, la deformazione non è altro che il prodotto di scorrimenti di piani di atomi l'uno sull'altro, fenomeno reso possibile da sollecitazioni di taglio (quelle normali piuttosto tenderebbero ad "aprire" i piani, o al limite a comprimerli).

Vediamo a questo punto quale potrebbe essere il valore della sollecitazione di taglio necessaria per causare una deformazione plastica. Si abbiano due piani atomici come quelli riportati in figura 1.33. La distanza interplanare sia  $a$ , la distanza interatomica su ogni piano sia  $b$ .

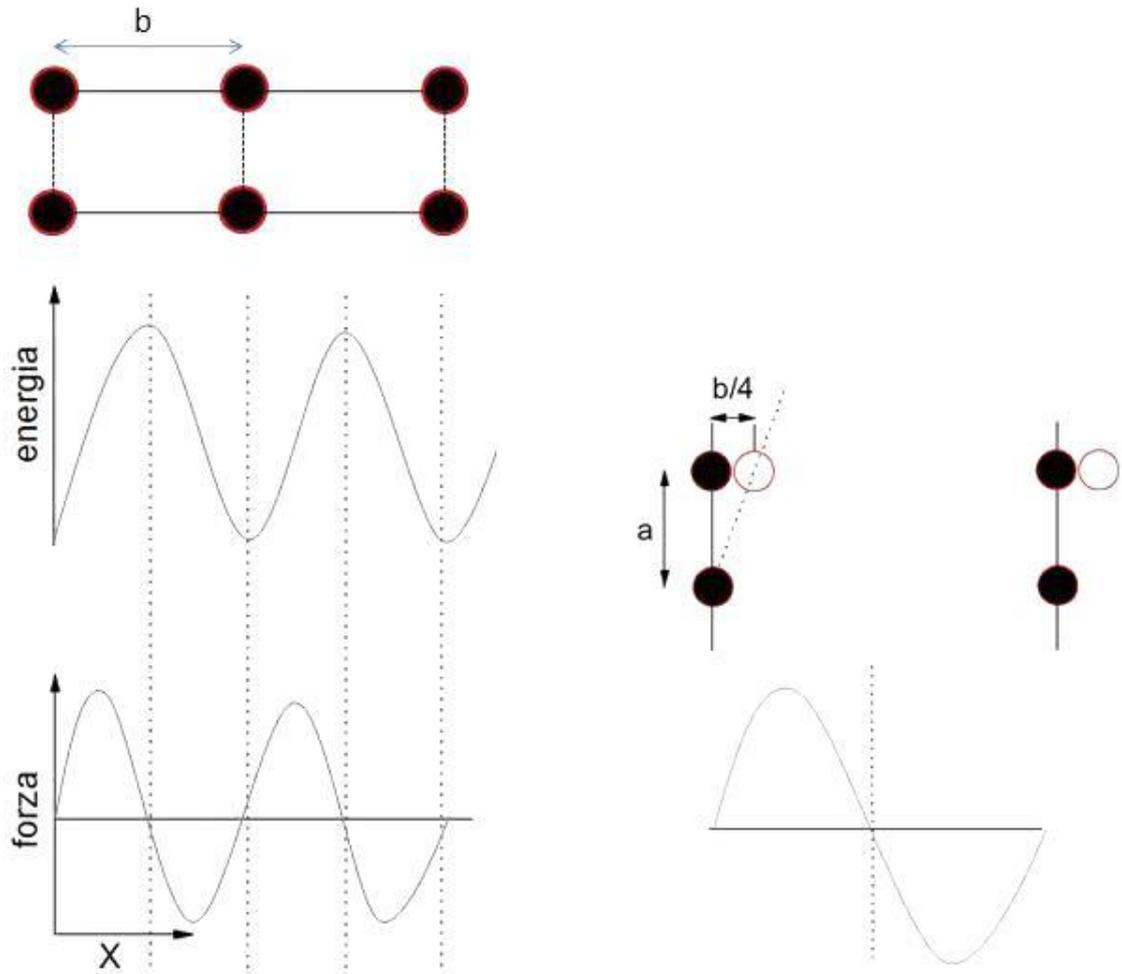


Figura 1.33: Variazione della forza in funzione dello spostamento dalla posizione di equilibrio di atomi su due piani paralleli.

Nella posizione di equilibrio, ciascun atomo è nella posizione di minima energia. Uno spostamento dalla posizione di equilibrio comporta un aumento di energia, descritto dalla legge periodica riportata in Figura 1.33. Tale spostamento, quindi, richiede che dall'esterno sia esercitata una forza, esprimibile come sollecitazione di taglio  $\tau$ , che ha l'andamento sinusoidale riportato in basso in Figura 1.33. Il massimo valore della sollecitazione esterna è necessario quando lo spostamento di ciascun atomo è pari a  $b/4$ .

Prendendo, come valore massimo della tensione  $\tau_m$  a  $x=b/4$ , si può scrivere:

$$\tau = \tau_m \sin\left(2\pi \frac{x}{b}\right) \quad (1.41)$$

dove  $x$  è lo spostamento dalla posizione di equilibrio. Per piccoli valori di  $x$ , la precedente può essere trasformata in:

$$\tau = \tau_m \left( 2\pi \frac{x}{b} \right) \quad (1.42)$$

La deformazione di taglio  $\gamma$ , in accordo con il modello della Figura 1.33, è  $\gamma = x/a$ . Se lo spostamento è piccolo, vale la legge di Hooke, per cui:

$$\tau = G\gamma = G \frac{x}{a} \quad (1.43)$$

che sostituendo diventa:

$$\tau_m = \frac{Gb}{2\pi a} \quad (1.44)$$

Questa relazione ci permetterebbe di calcolare il valore teorico della sollecitazione di scorrimento; si vedrà in seguito come il valore reale della sollecitazione di taglio necessaria a deformare un metallo sia di diversi ordini di grandezza inferiore. Nonostante ciò, la relazione ottenuta ci dà alcune preziose informazioni. Infatti, si osserva che la resistenza teorica di un cristallo è minima quando  $a$  è elevato, e  $b$  è piccolo. Entrambe queste condizioni sono soddisfatte per i piani ad elevato impacchettamento, sui quali le distanze interatomiche sono minori; inoltre, la distanza fra questi piani è la massima che si ottiene fra piani della stessa famiglia. Sia ha così che lo scorrimento, responsabile della deformazione, nei cristalli avviene sui piani ad elevato impacchettamento, nelle direzioni in cui è minima la distanza interatomica. Quindi la deformazione avviene per scorrimenti che avvengono sui cosiddetti *sistemi di scorrimento* (insieme di piani e direzioni di scorrimento, tabella II).

Consideriamo, ad esempio, un reticolo cubico a facce centrate; la relazione tra il parametro reticolare e la distanza interplanare è data da:

$$b = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \quad (1.45)$$

in un sistema cubica la distanza interplanare è data da:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.46)$$

per il sistema cfc il piano a maggior impacchettamento lungo il quale vi è scorrimento è (111):

$$d_{111} = \frac{a_0}{\sqrt{3}} \quad (1.47)$$

sostituendo nell'equazione per il calcolo della  $\tau_{\max}$ :

$$\tau_{\max} = \frac{G}{2\pi} \frac{\sqrt{2}a_0}{2} \frac{\sqrt{3}}{a_0} \cong \frac{G}{5.13} \quad (1.48)$$

I valori tipici della  $\tau_{max}$  teorica per i principali metalli è data in tabella.

Materiale	$\tau_{max}$ (GPa)
Rame (-263°C)	1.29
Rame	1.2
Oro	0.74
Argento	0.77
Cobalto	3.49
Alluminio (-263°C)	2.62
Alluminio	0.9
Nichel (-263°C)	7.1
Nichel	2.4
Ferro	6.6
Tungsteno	16.5

Tabella IV: valori della  $\tau_{max}$  per alcuni metalli puri.

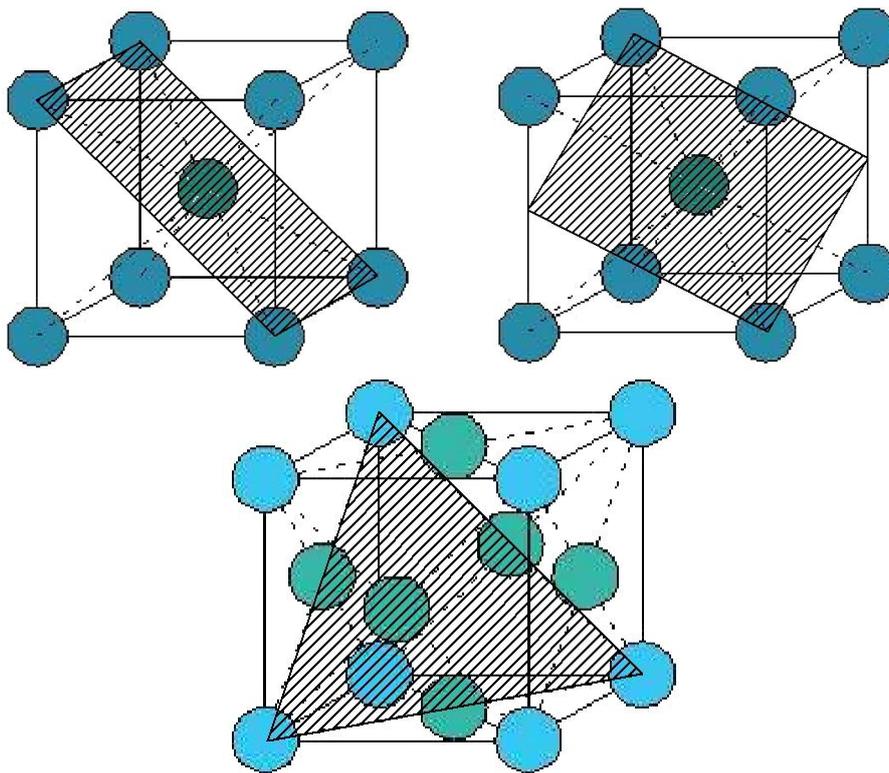


Figura 1.34: piani di scorrimento tipici dei reticoli cubici.

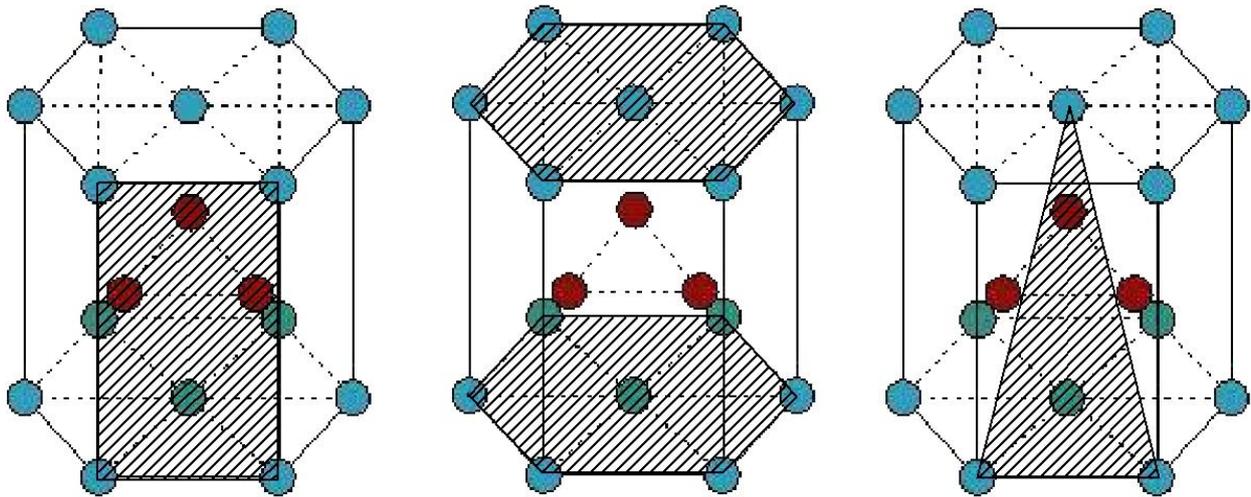


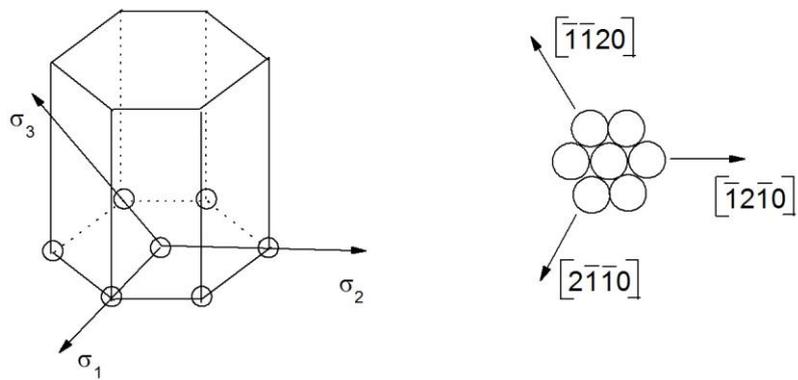
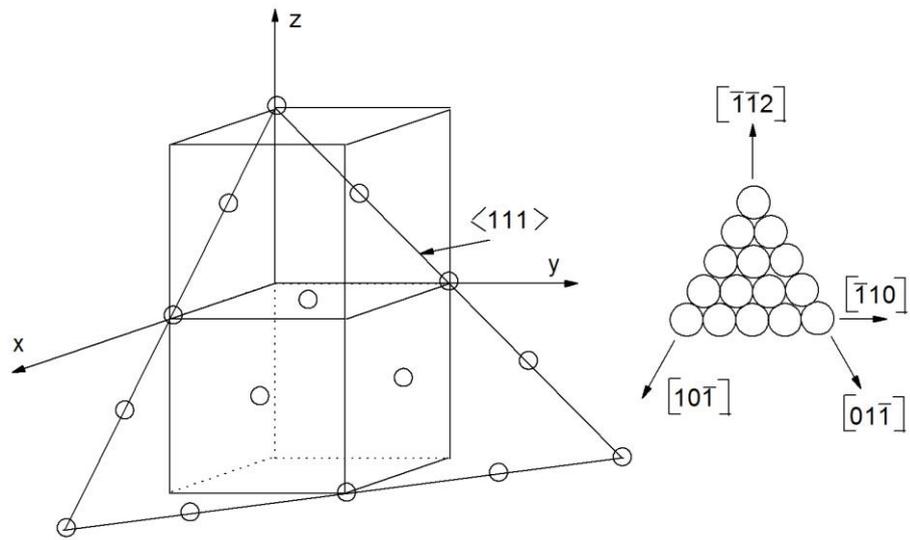
Figura 1.35: piani di scorrimento tipici del reticolo esagonale.

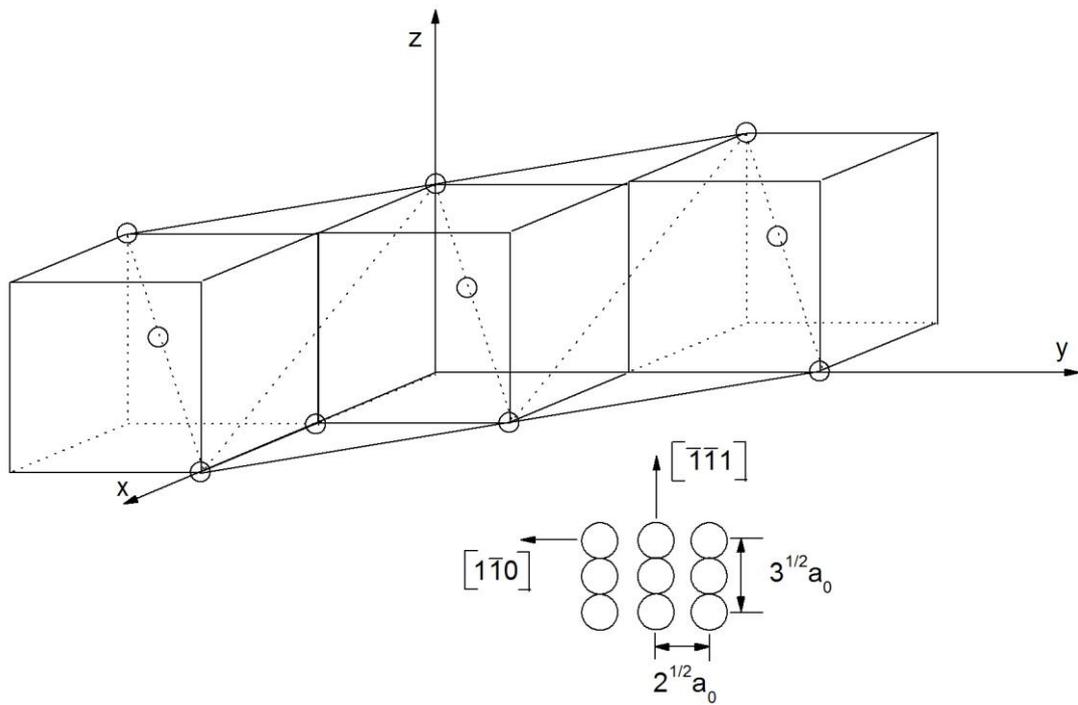
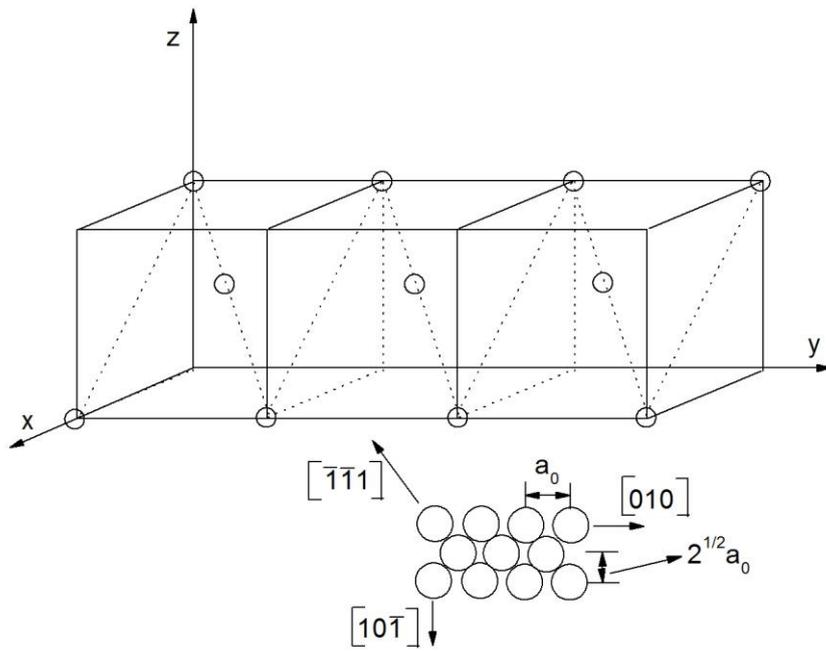
Sistema cristallografico	Piano di scorrimento	Direzione di scorrimento	di	Numero di sistemi di scorrimento
<i>cfc</i>	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$		12
<i>ccc</i>	{110}	$\langle \bar{1}11 \rangle$		12
<i>ccc</i>	{211}	$\langle \bar{1}11 \rangle$		12
<i>ccc</i>	{321}	$\langle \bar{1}11 \rangle$		24
<i>ec</i>	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$		3

Tabella V. Sistemi di scorrimento principali a temperatura ambiente.

Nel caso dei metalli a struttura esagonale compatta, altri sistemi di scorrimento possono attivarsi se la temperatura è sufficientemente alta; a temperatura ambiente, però, il sistema *ec* mantiene soltanto tre sistemi di scorrimento, mentre i sistemi cubici ne hanno almeno 12.

I sistemi principali di scorrimento sono mostrati in figura 1.36.





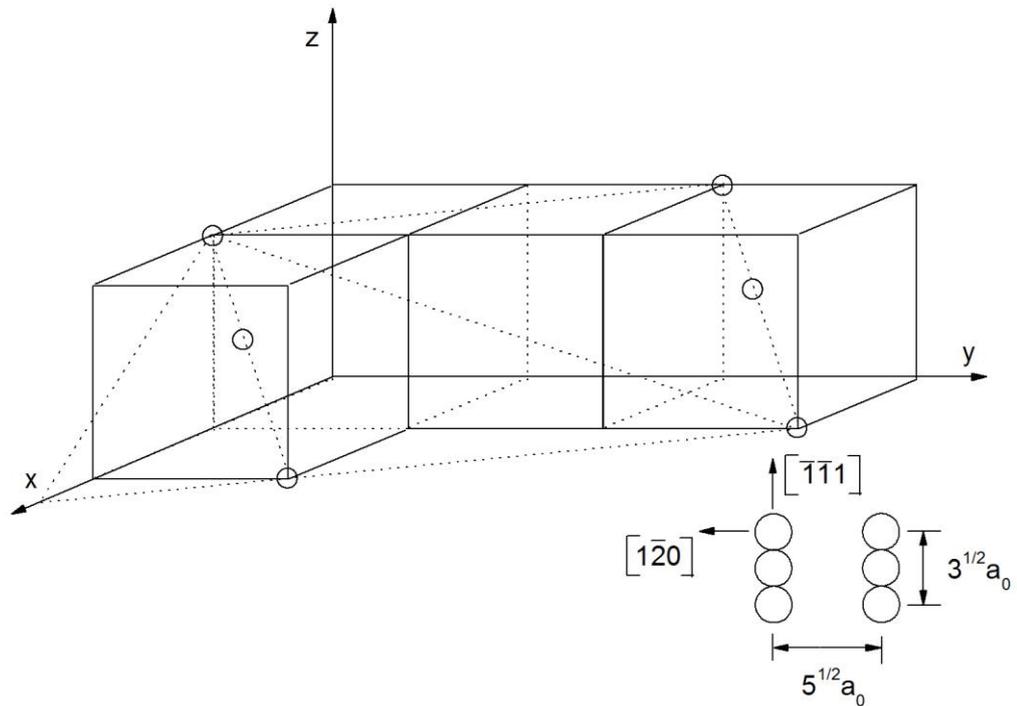


Figura 1.36: Sistemi di scorrimento, piano 111 per il reticolo cfc; piano 0001 per il reticolo ec; piani 101, 112 e 213 per il reticolo ccc.

Ne deriva che i metalli a struttura esagonale compatta sono molto più difficili da deformare rispetto a quelli cubici (in poche parole sono piuttosto fragili). A questo punto può essere interessante valutare come un campione monocristallino, sottoposto a trazione, tende a deformarsi. Per descrivere questo processo si fa riferimento allo schema rappresentato in Figura 1.37.

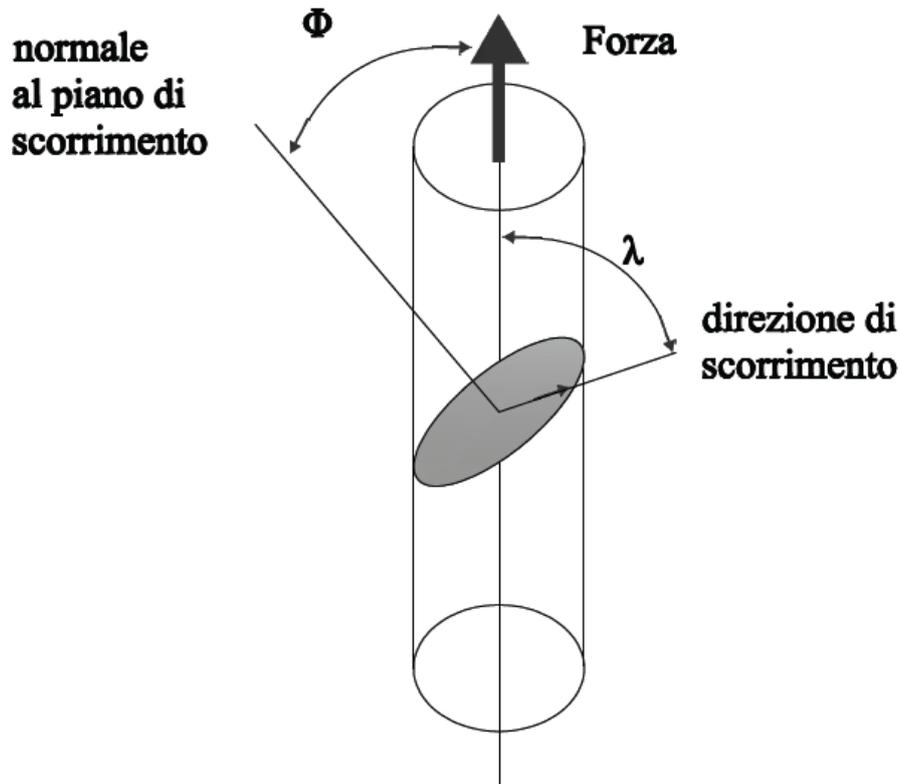
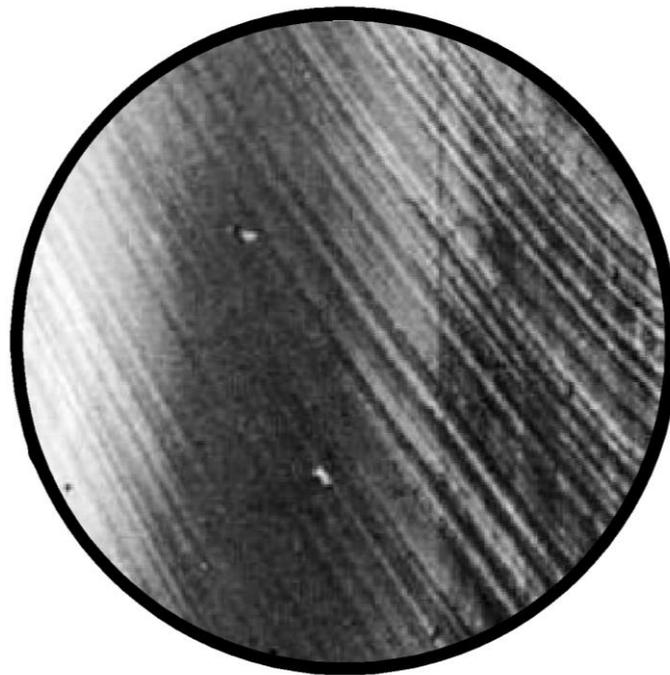
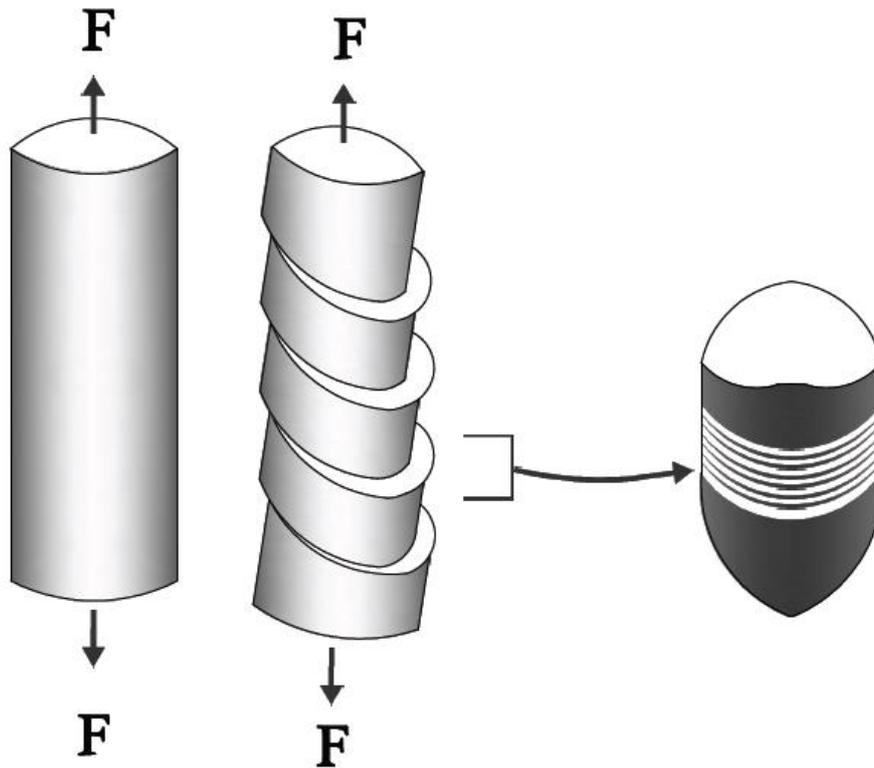


Figura 1.37: Relazioni geometriche fra l'asse della tensione di trazione, il piano di scorrimento e le direzioni di scorrimento.

Si è visto che la deformazione viene generata da sollecitazioni di taglio; si supponga quindi di voler calcolare la componente tangenziale ( $\tau_r$ ) della tensione di trazione su un piano la cui normale è inclinata dell'angolo  $\phi$  rispetto all'asse della forza applicata. La forza assume, nella direzione indicata dal vettore, posta ad un angolo  $\lambda$  dalla normale, chiaramente, il valore  $T = F \cos \lambda$ , essendo  $\tau_r = T / (\pi r b)$  ( $r$  e  $b$  sono i due assi dell'ellisse che costituisce la sezione considerata). Ora però, con la geometria considerata, si ha che  $r = b \cos \phi$ ; combinando le due relazioni, e tenendo conto che  $A = \pi r^2$ , si ha che:

$$\tau_r = \left( \frac{F}{A} \right) (\cos \lambda \cos \phi) \quad (1.49)$$

Si può dimostrare che il valore massimo della  $\tau_r$  si ottiene per  $\phi = 45^\circ$ ; questo spiega perché il campione tenda a deformarsi come riportato in Figura 1.38.



*Figura 1.38: Variazione della geometria di un campione monocristallino; in a) sono rappresentati dei piani di scorrimento; in b) la variazione di geometria in un campione le cui teste siano libere di traslare; in c) esempio di deformazione in un monocristallo reale.*

Nella figura 1.38 a) è rappresentato un campione monocristallino, su cui sono state riportate le tracce di diversi piani di scorrimento; se le estremità del campione sono libere di traslare, il

campione si deforma come riportato schematicamente in figura 1.38 b). Se lo scorrimento laterale delle teste viene impedito dagli afferraggi, la deformazione non è soltanto l'effetto di slittamenti dei piani cristallografici, ma anche di rotazioni (principalmente al centro) e persino di flessioni e rotazioni (accompagnate, per effetto delle flessioni, da distorsioni del reticolo) alle estremità. La precedente discussione mostra come la deformazione, in un monocristallo, sia dovuta sostanzialmente allo scorrimento di piani atomici l'uno sull'altro. Tale scorrimento, dal punto di vista teorico, dovrebbe avvenire quando:

$$\tau_m = \tau_R \quad (1.50)$$

Nonostante ciò, misure condotte su monocristalli hanno permesso di verificare come la sollecitazione necessaria a deformare un cristallo reale sia enormemente inferiore a quella teorica. La differenza tra i valori teorici e quelli sperimentali calcolata per diversi monocristalli è data in tabella.

Materiale	Valore teorico	Valore sperimentale	$\tau_{\max}/\tau_{\text{sper}}$
	G/2 $\pi$ (Gpa)	MPa	
Argento	12.6	0.37	3*10 <sup>4</sup>
Alluminio	11.3	0.78	1*10 <sup>4</sup>
Rame	19.6	0.49	4*10 <sup>4</sup>
Nichel	32	3.2-7.35	1*10 <sup>4</sup>
Ferro	33.9	27.5	1*10 <sup>3</sup>
Molibdeno	54.1	71.6	8*10 <sup>2</sup>
Niobio	16.6	33.3	5*10 <sup>2</sup>
Cadmio	9.9	0.57	2*10 <sup>4</sup>
Magnesio (piani basali)	7	39.2	2*10 <sup>4</sup>
Magnesio (piani prismatici)	7	39.2	2*10 <sup>4</sup>
Titanio (piani prismatici)	16.9	13.7	1*10 <sup>3</sup>
Berillio (piani basali)	49.3	1.37	4*10 <sup>4</sup>
Berillio (piani prismatici)	49.3	52	1*10 <sup>3</sup>

Questo comportamento è dovuto alla presenza di difetti.



## Capitolo II

### I DIFETTI NEI SOLIDI CRISTALLINI

Generalmente i solidi reali sono caratterizzati dalla presenza di imperfezioni intese come discontinuità strutturali e regioni localizzate di disordine. I cristalli reali non sono mai perfetti, essi possiedono sempre una certa densità di difetti e imperfezioni che hanno influenza sulle proprietà fisiche, chimiche e meccaniche del metallo. I difetti permettono di spiegare tutta una serie di proprietà fisiche osservabili nei metalli quali deformazione e diffusione che non sarebbero spiegabili per i cristalli perfetti. La presenza dei difetti gioca un ruolo fondamentale in tutta una serie di applicazioni tecnologiche quali trattamenti termici, precipitazione, diffusione ecc.

Un solido cristallino perfetto, caratterizzato da un'unica struttura cristallina, in condizioni di equilibrio termico con l'ambiente che lo circonda, manifesta un carattere elastico se viene sollecitato da tensioni minori rispetto ai valori critici che potrebbero destabilizzare la struttura cristallina. Applicando una tensione costante, la risposta elastica risulta uniforme sui vari livelli atomici. Al contrario una risposta anelastica, o più propriamente plastica, è localmente eterogenea e richiede la presenza di difetti cristallini per potersi sviluppare. La tipologia e l'intensità della risposta plastica dipende da ciò che prende il nome di "difetto di stato". Per questo motivo nel descrivere le tipologie dei principali difetti cristallini riscontrabili si procederà ad una descrizione gerarchica da un punto di vista dimensionale descrivendo difetti puntuali, di linea e infine di piano e soffermandoci sulle caratteristiche peculiari di ognuno di essi. Le dislocazioni sono considerate le principali responsabili delle deformazioni plastiche. Attraverso l'introduzione di alcune proprietà lineari tipiche delle dislocazioni, sarà pertanto possibile focalizzare l'analisi sul loro comportamento e sulle loro interazioni come entità separate senza collegarle necessariamente alle proprietà e alle risposte dei cristalli che le contengono, pertanto la plasticità di un cristallo sarà descritta attraverso la "meccanica delle dislocazioni".

E' da tener ben presente, comunque, che non sempre la presenza dei difetti influisce negativamente sulle proprietà globali di metalli e leghe. Si tratta di difetti, presenti nelle regioni cristalline, che interessano generalmente uno o minime quantità di atomi. Effettivamente i difetti puntuali aumentano l'energia interna del sistema con una conseguente diminuzione dell'energia libera, incrementando l'entropia dello stesso. In realtà, relativamente ad ogni temperatura, esiste un valore limite ( valore di equilibrio ), oltre il quale l'introduzione di difetti non causa una diminuzione dell'energia libera.

I difetti vengono normalmente classificati in:

- difetti di punto (vacanze, atomi interstiziali, atomi sostituzionali)
- difetti di linea (dislocazioni)
- difetti di superficie (bordi di grano, geminati)

I difetti cristallini sono irregolarità nel reticolo in una o più dimensioni.

Si hanno difetti di punto quando l'ordine di impacchettamento degli atomi in strutture geometriche ideali è variato puntualmente. Si hanno difetti di linea quando l'ordine di impacchettamento degli atomi in strutture geometriche ideali è variato lungo una linea continua che coinvolge più atomi.

#### ***Lacune ottaedriche e tetraedriche***

*Spazi interstiziali:* sono spazi vuoti che si vanno a formare tra gli atomi del reticolo cristallino.

Gli spazi interstiziali possono essere di due diversi tipi:

- tetraedrici
- ottaedrici

Nei metalli le lacune possono servire alla locazione di atomi di piccolo diametro (soluzioni solide interstiziali) o per permettere l'arrangiamento reciproco tra atomi di grandezze diverse (leghe sostituzionali).

I tetraedrici sono vuoti formati dall'addensamento di tre sfere su uno stesso piano ed una quarta poggiata sulle precedenti. Si forma un tetraedro con un vuoto al centro in grado di ospitare un atomo di piccolo diametro. I reticoli cfc hanno per esempio lacune tetraedriche

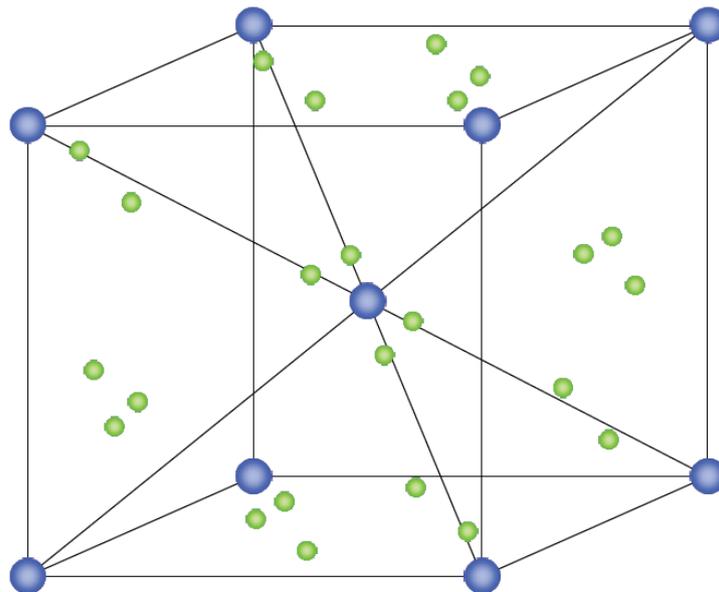
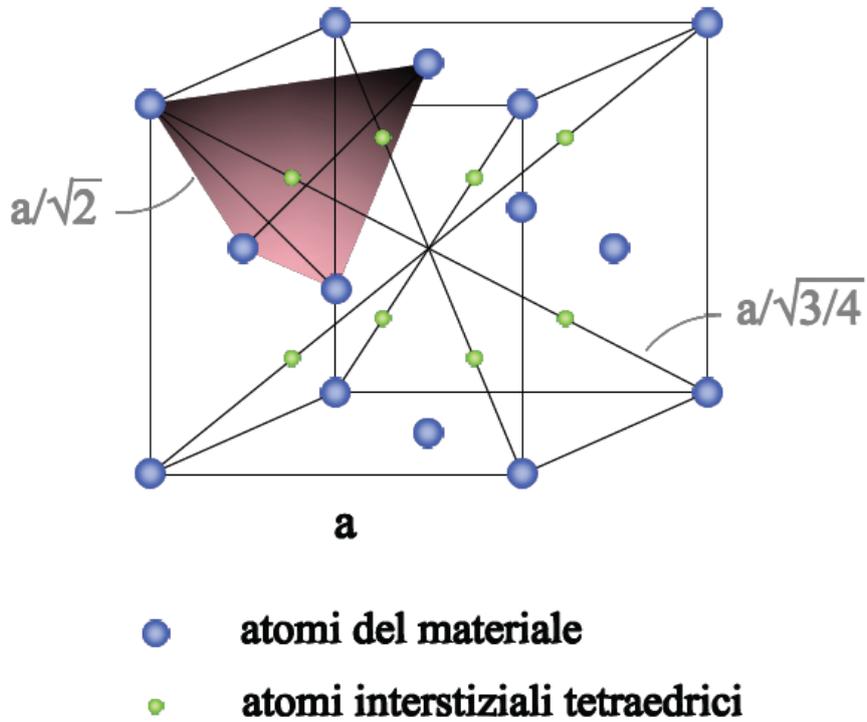
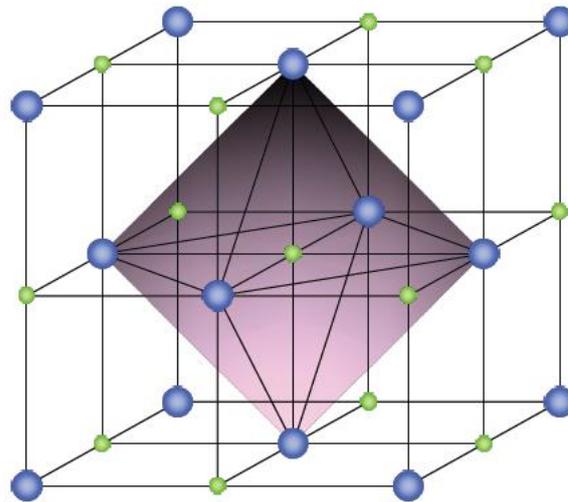


Figura 2.1: siti reticolari tetraedrici.

I siti ccc hanno 4 siti tetraedrici per ognuna delle 6 facce.

*Siti ottaedrici:* si ottengono sovrapponendo due terne triangolari di sfere sfalsate tra loro di  $60^\circ$ . Si forma una lacuna a forma di ottaedro con dimensioni maggiori di quella tetraedrica. Sistemi a massimo impilaggio (cfc, ec): attorno ad ogni atomo ci sono tre lacune tetraedriche, ciascuna alternata ad una ottaedrica.



- **atomi del materiale**
- **atomi interstiziali ottaedrici**

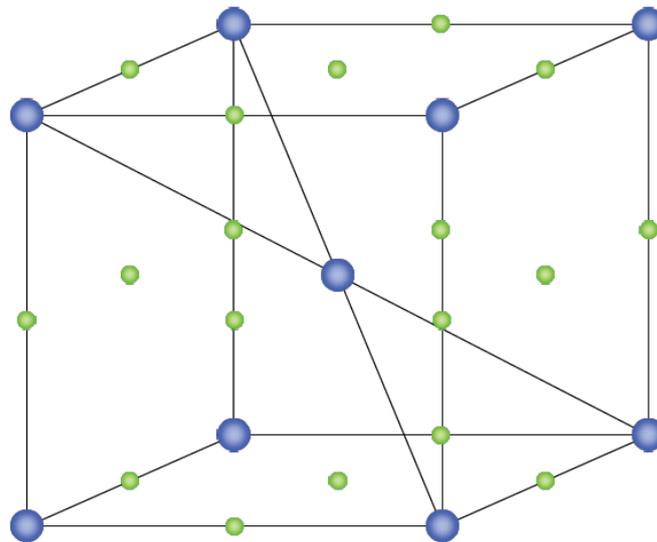
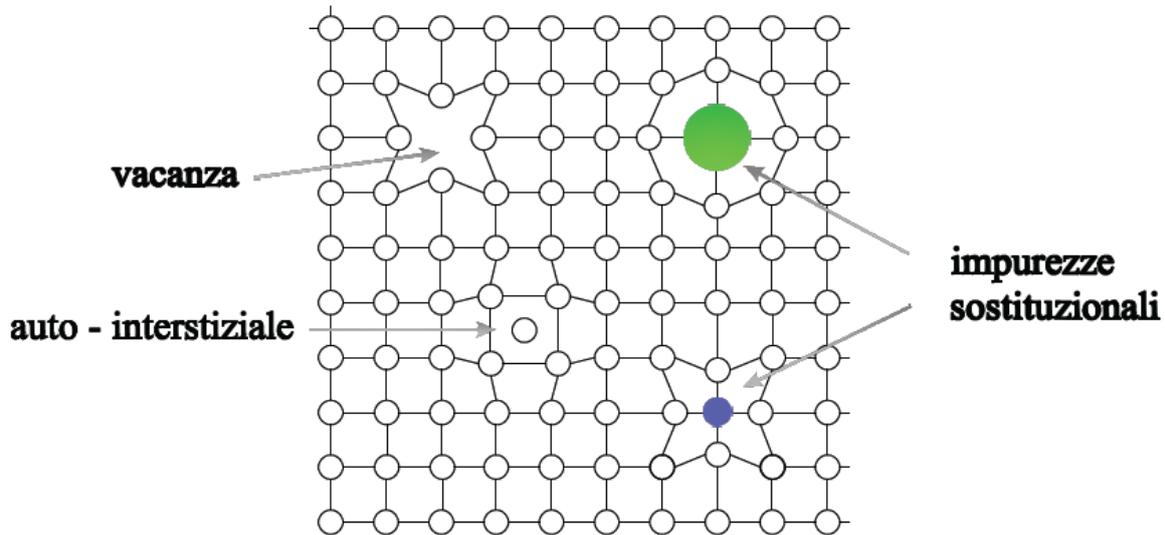


Figura 2.2: siti reticolari ottaedrici.

### **Difetti di punto**

*Le vacanze:* Il difetto più semplice è la vacanza, cioè la mancanza di un atomo da un sito reticolare. Questi difetti si formano già in fase di solidificazione, ma sono anche il risultato delle vibrazioni atomiche, per cui aumentano di numero al crescere della temperatura.



*Figura 2.3: rappresentazione bidimensionali dei difetti di punto in un reticolo reale.*

Il numero di vacanze in equilibrio ( $N_v$ ), per un data quantità di materiale, aumenta esponenzialmente al crescere della temperatura in base alla relazione:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (2.1)$$

In cui  $N$  è il numero di siti atomici totali,  $T$  è la temperatura assoluta,  $k$  è la costante di Boltzmann;  $Q_v$  è l'energia di attivazione (sostanzialmente l'energia vibrazionale richiesta per formare una vacanza). Per molti metalli, a temperature prossime a quella di fusione, si ha che c'è una vacanza per circa 10.000 atomi. Si noti che è possibile dimostrare che anche a temperatura ambiente la configurazione di minore energia del cristallo non è quella con tutti i siti reticolari occupati, ma quella che prevede una seppur minima frazione di vacanze. L'importanza di questo tipo di difetti è notevole, specialmente per quanto attiene alla deformazione ad elevata temperatura, resa possibile proprio dalla diffusione delle vacanze all'interno del reticolo.

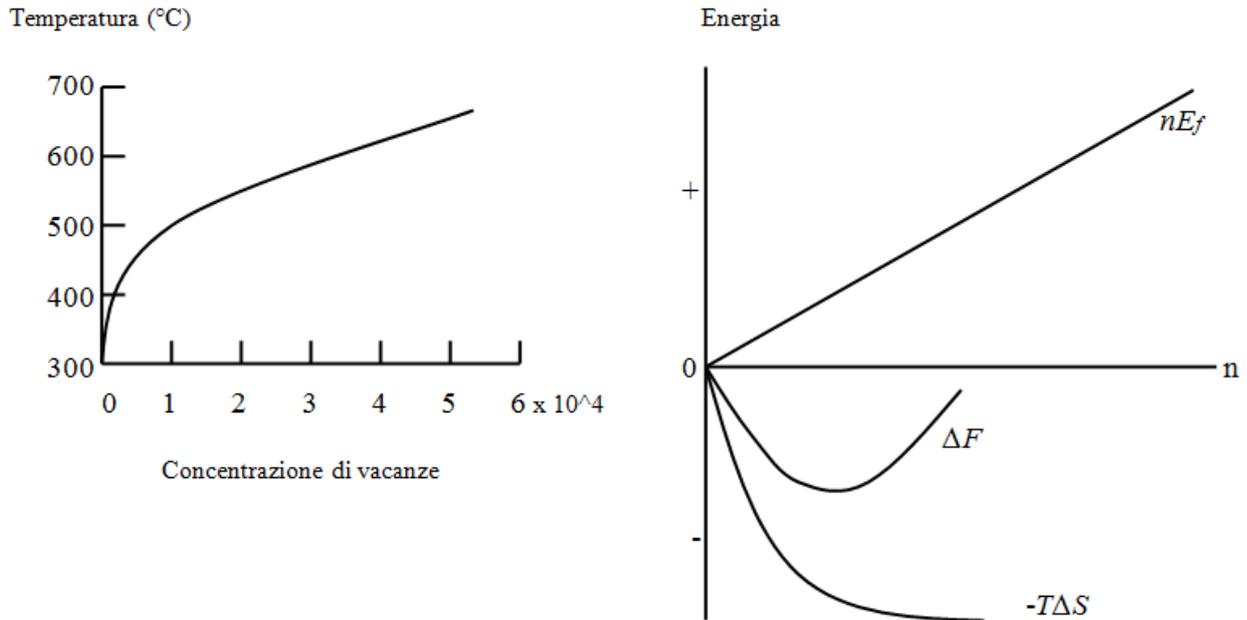


Figura 2.4: variazione della densità di difetti con la temperatura e l'energia.

Nella realtà i cristalli non sono mai perfetti e contengono vari tipi di imperfezioni e di difetti che influenzano alcune delle loro proprietà fisiche e meccaniche, che a loro volta influenzano alcune importanti proprietà tecnologiche dei materiali come la deformabilità a freddo delle leghe, la conduttività elettronica dei semiconduttori, la velocità di diffusione degli atomi nelle leghe e la corrosione dei metalli. Le vacanze possono essere prodotte durante la solidificazione come risultato di disturbi locali durante la crescita dei cristalli, oppure possono essere create da riarrangiamenti atomici in un cristallo già formato a seguito della mobilità atomica. Le vacanze addizionali nei metalli possono essere introdotte da deformazioni plastiche, raffreddamento rapido da temperature più alte a temperature più basse per intrappolare le vacanze, e dal bombardamento con particelle neutroniche. Le vacanze non di equilibrio hanno tendenza a formare addensamenti di vacanze, formati dall'unione di due o tre vacanze. Esse possono muoversi scambiando posizione con atomi loro vicini; questo processo è di notevole importanza nella diffusione di atomi nello stato solido, in particolare ad elevate temperature quando la mobilità atomica è maggiore.

Tutti i solidi manifestano una tendenza termodinamica ad acquisire difetti, perché questi introducono elementi di disordine in una struttura altrimenti perfetta e, quindi, ne aumentano l'entropia. L'energia libera di Gibbs,  $G = H - TS$ , di un solido che contiene difetti riceve contributi dall'entalpia e dall'entropia del campione. Poiché l'entropia è una misura del disordine del sistema, e qualunque solido in cui alcuni degli atomi non occupano i loro siti reticolari possiede entropia superiore a quella di un cristallo perfetto, ne viene che la presenza dei difetti contribuisce con un termine negativo all'energia libera di Gibbs. La formazione dei difetti è in generale un processo endotermico (nel qual caso  $H$  risulta più elevata in presenza dei difetti), ma poiché  $T > 0$ , l'energia libera di Gibbs avrà un minimo a concentrazione dei difetti non-nulla e la loro formazione sarà spontanea. Per di più, al crescere della temperatura, il minimo di  $G$  si sposta verso concentrazioni superiori di difetti (Figura 2.6).

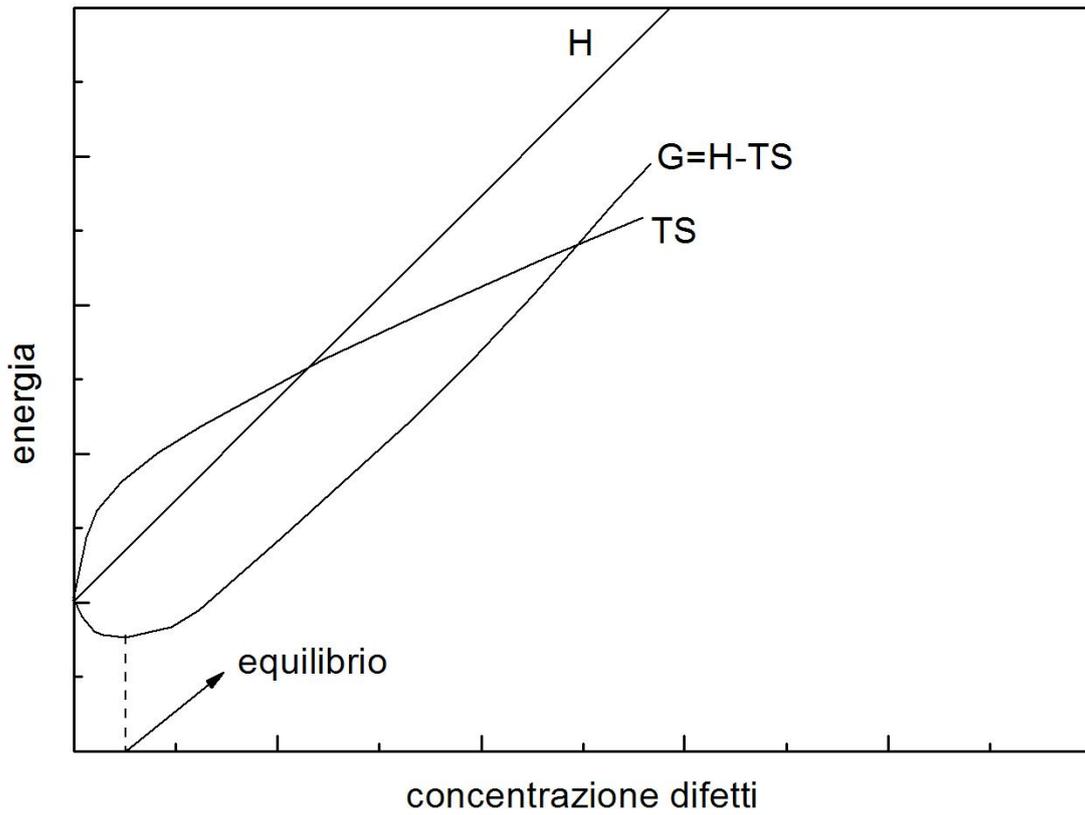


Figura 2.5: concentrazione dei difetti in funzione dell'energia libera di Gibbs.

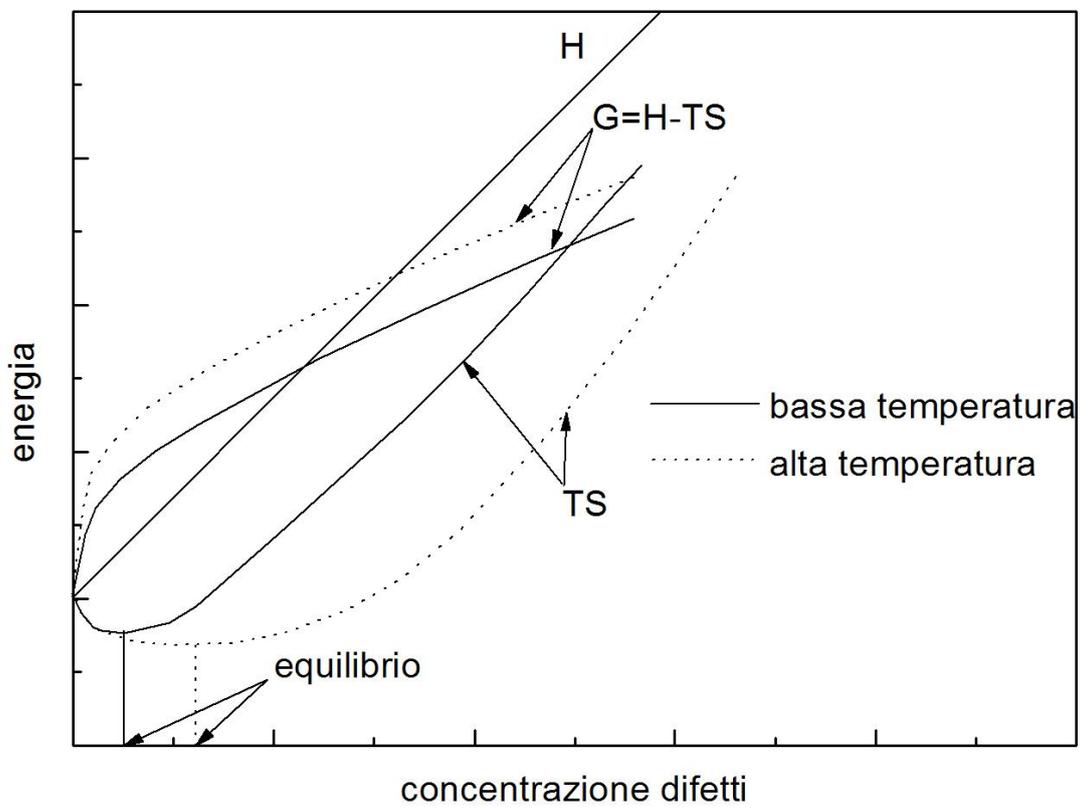


Figura 2.6: concentrazione dei difetti a diversi valori di temperatura.

Il notevole aumento di entropia  $\Delta S$  associato alla creazione di difetti si può ben comprendere: per un singolo difetto esiste un gran numero di posizioni che esso può occupare. Se il cristallo contiene 1 mole di cationi vi sono  $\approx 10^{23}$  possibili posizioni per la vacanza. L'entropia guadagnata è detta *entropia configurazionale* ed è data dalla formula di Boltzmann:

$$S = k \ln W \quad (2.2)$$

dove la probabilità  $W$  è proporzionale a  $10^{23}$ . Altre, minori, variazioni di entropia sono pure presenti, a causa della perturbazione che si verifica sull'intorno cristallino del difetto. Tale variazione entropica è più che sufficiente a compensare l'aumento di entalpia, e l'energia libera diminuisce.

Se, d'altro canto, consideriamo l'altra situazione estrema, in cui siano vacanti, diciamo, il 10% dei siti cationici, la variazione di entropia nell'introdurre ancora altri difetti risulta piccola perchè il cristallo è già molto disordinato in termini di siti cationici occupati e vacanti. L'energia richiesta per creare altri difetti può risultare maggiore di ogni successivo guadagno entropico e quindi una tale alta concentrazione difettiva non risulterebbe stabile. La grande maggioranza dei materiali reali si trova in una situazione intermedia tra questi due estremi. Esiste quindi una situazione di minimo dell'energia libera, che rappresenta la concentrazione di difetti in condizioni di equilibrio termodinamico. Benchè questa sia una spiegazione molto semplificata, essa chiarisce perchè i cristalli sono imperfetti. Per un dato cristallo si possono costruire curve come quelle delle Figure precedenti per ogni possibile tipo di difetto. La differenza principale tra esse consiste nella posizione del minimo dell'energia libera. Il difetto che predomina è quello che ha maggiore facilità a formarsi, cioè quello col minore  $\Delta H$  e per il quale il minimo di energia libera comporta la massima concentrazione di difetti.

Qualche volta un atomo in un cristallo può occupare una posizione interstiziale tra atomi che lo circondano nelle normali posizioni atomiche, questo tipo di difetto di punto viene detto *autointerstiziale*.

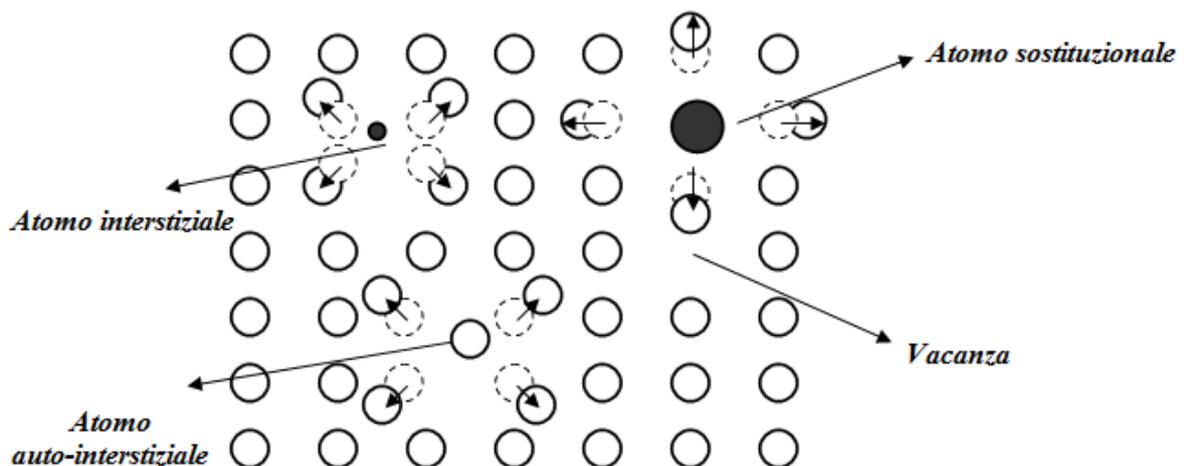


Figura 2.7: effetto della presenza dei difetti di punto.

Nei materiali la posizione degli atomi è differente; effettivamente essi possono occupare:

- Posizioni nodali  $\rightarrow$  atomi sostituzionali
- Posizioni interstiziali  $\rightarrow$  atomi interstazionali / interstiziali

In entrambe le condizioni, le dimensioni di atomi “estranei” influiscono notevolmente sulla possibilità di formazione di tali soluzioni solide ( sostituzionali e interstiziali)

*Soluzioni solide interstiziali:* La probabile formazione di strutture solide interstiziali è in relazione alla presenza di strutture cristalline “aperte” e atomi di soluto di dimensioni minima; in generale:

$$\frac{\varphi(\text{soluto})}{\varphi(\text{solvente})} < 0.59 \quad (2.3)$$

Codeste strutture solide sono costituite da atomi di:

- C; N; B (garantiscono effetti benefici negli acciai)
- H<sub>2</sub>; O<sub>2</sub> ( procurano effetti dannosi agli acciai)

Gli atomi interstiziali, a causa delle loro dimensioni ridotte, diffondono più velocemente influenzando le caratteristiche del materiale.

*Soluzioni solide sostituzionali:* La solubilità è regolata dalle leggi di Hume-Rothery, le cui condizioni sintetizzate:

- Differenza fra i raggi atomici < 15%
- Stessa struttura cristallina
- Stessa valenza
- Elettronegatività analoga

Difatti sistemi aventi buona solubilità sono: *Si-Ge; Au-Ni; Cu-Ni; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NaCl-KCl; MgO-FeO.*

Ad ogni modo, se almeno una legge di Hume-Rothery non è soddisfatta, è possibile solo una parziale solubilità (es. solo il 2% di Si si discioglie in Al).

Sebbene il trasporto di materia attraverso cristalli non sia univocamente determinato, essendoci altri meccanismi di trasporto oltre a quello di vacanze, quest’ ultimo rappresenta la migliore opzione: difatti, al contrario di altri difetti, le vacanze sono presenti all’equilibrio in tutti i cristalli.

Nei solidi il prodotto PV varia esiguamente, tanto che entalpia ed energia interna essenzialmente coincidono.

L’ entropia di una “miscela” di posizioni reticolari e vacanze si può calcolare nel seguente modo:

$$S_v = K \ln \left( \frac{N_t}{N_v \bullet N_o} \right) \quad (2.4)$$

ma  $N_o = N_t - N_v$

ove

N<sub>t</sub> = numero di posizioni totali

N<sub>r</sub> = numero di posizioni vacanti

N<sub>o</sub> = numero di posizioni occupate

sostituendo:

$$S_v = k [N_t \ln N_t - (N_t - N_v) \ln (N_t - N_v) - N_v \ln N_v] \quad (2.5)$$

Ora G<sub>v</sub> (energia libera)

$$\text{Quindi } G_v = N_v E_v - TS_v \quad (2.6)$$

$$\text{e all'equilibrio } \frac{\partial A_v}{\partial N_v} = 0$$

quindi:

$$\frac{N_v}{N_t - N_o} = \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right) \approx \frac{N_v}{N_t} \quad (2.7)$$

(Esempio : se  $E_v = 60000 \text{ J/mol}$  a  $1000\text{K} \rightarrow 1$  posizione su  $10^5$  sarà vacante)

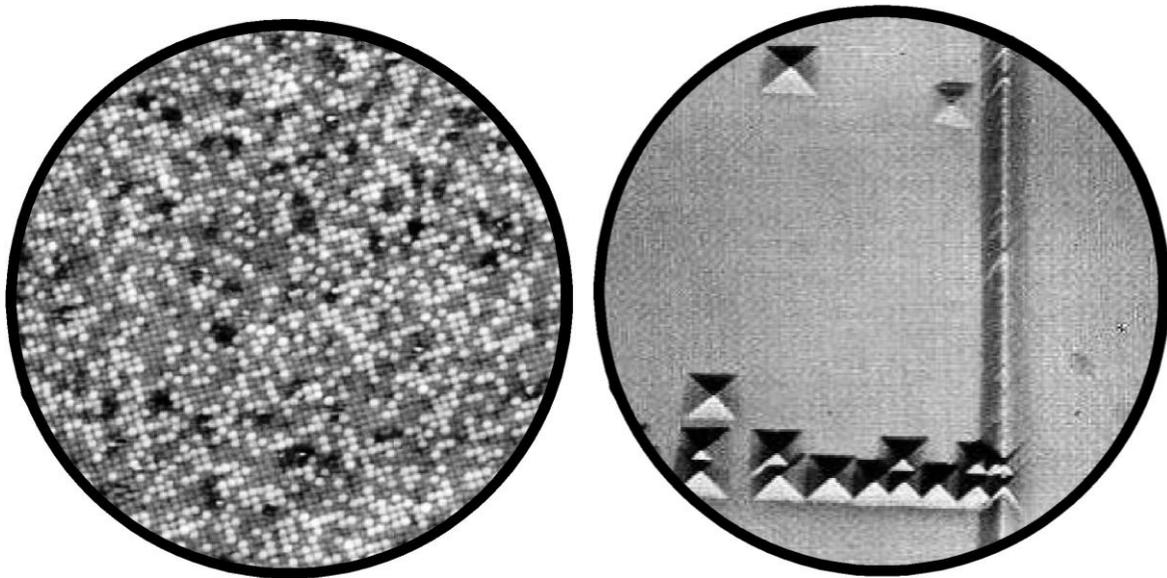


Figura 2.8: micrografie elettroniche di difetti reticolari.

### ***Deformazione elastica e deformazione plastica***

L'elasticità dei materiali metallici deriva dalle forze di legame, originate da forze di attrazione che spingono gl'atomi ad impacchettarsi e bilanciate da forze di repulsione su corto raggio. Tali forze raggiungono un punto di equilibrio per una ben determinata distanza interatomica funzione del tipo di metallo.

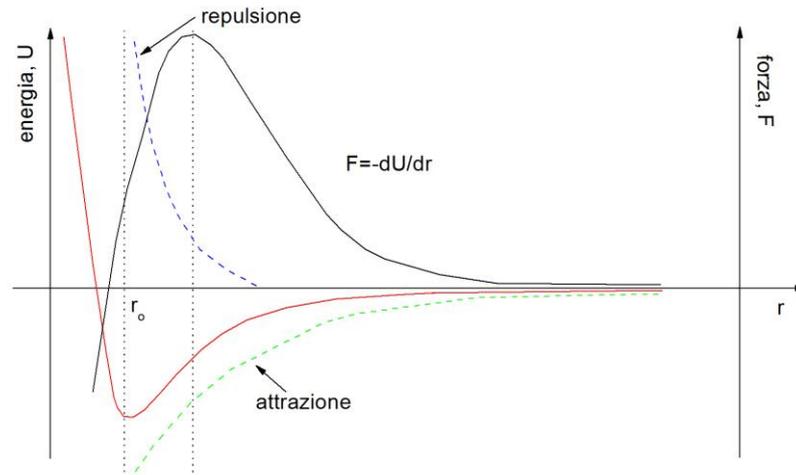
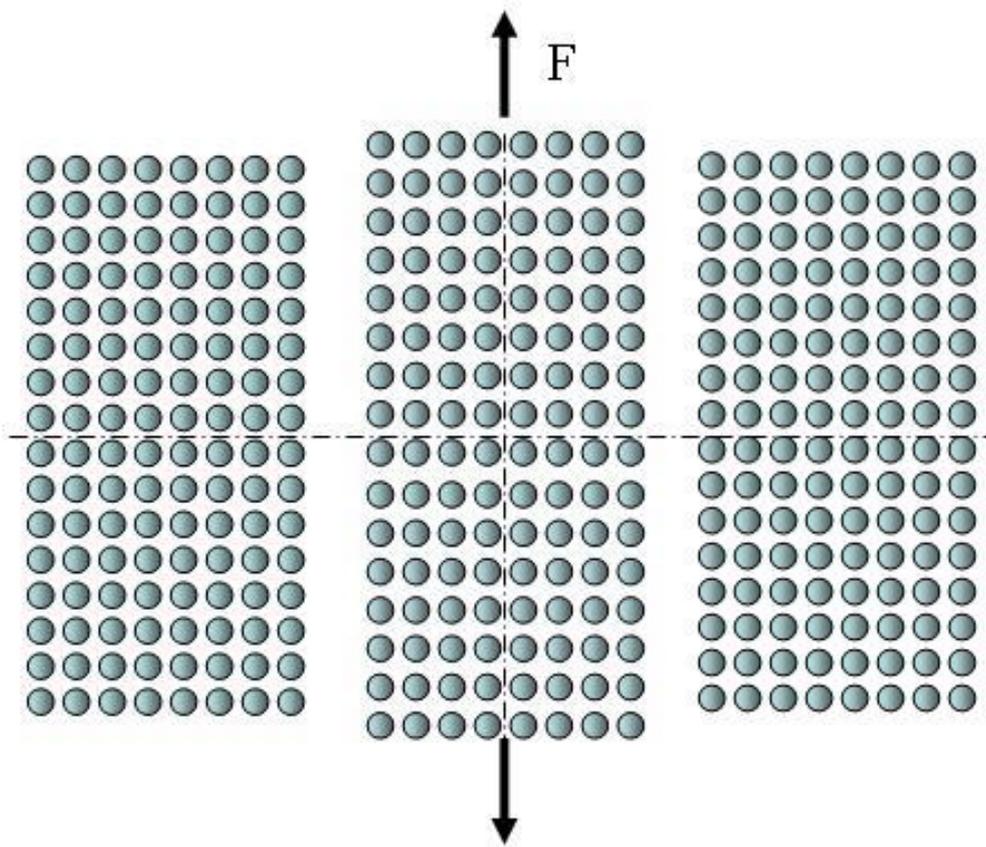


Figura 2.9: distanza interatomica di equilibrio tra le forze di attrazione e quelle di repulsione.

Supponiamo di disporre d'una provetta di ferro purissimo, costituita da un unico cristallo, e di sottoporla, in una normale prova di trazione, ad una forza applicata alle due estremità. Essa si allunga proporzionalmente alla forza applicata. Se la forza non supera un valore critico, la barretta ritornerà esattamente alla geometria iniziale al cessare della sollecitazione (si definisce sollecitazione il rapporto tra la forza applicata e la superficie sulla quale essa agisce). In questo caso la forza di trazione allontana gli atomi nel reticolo cristallino, spostandoli dalla posizione d'equilibrio, alla quale essi tendono al cessare della sollecitazione. Il cristallo si comporta elasticamente (figura 2.10).

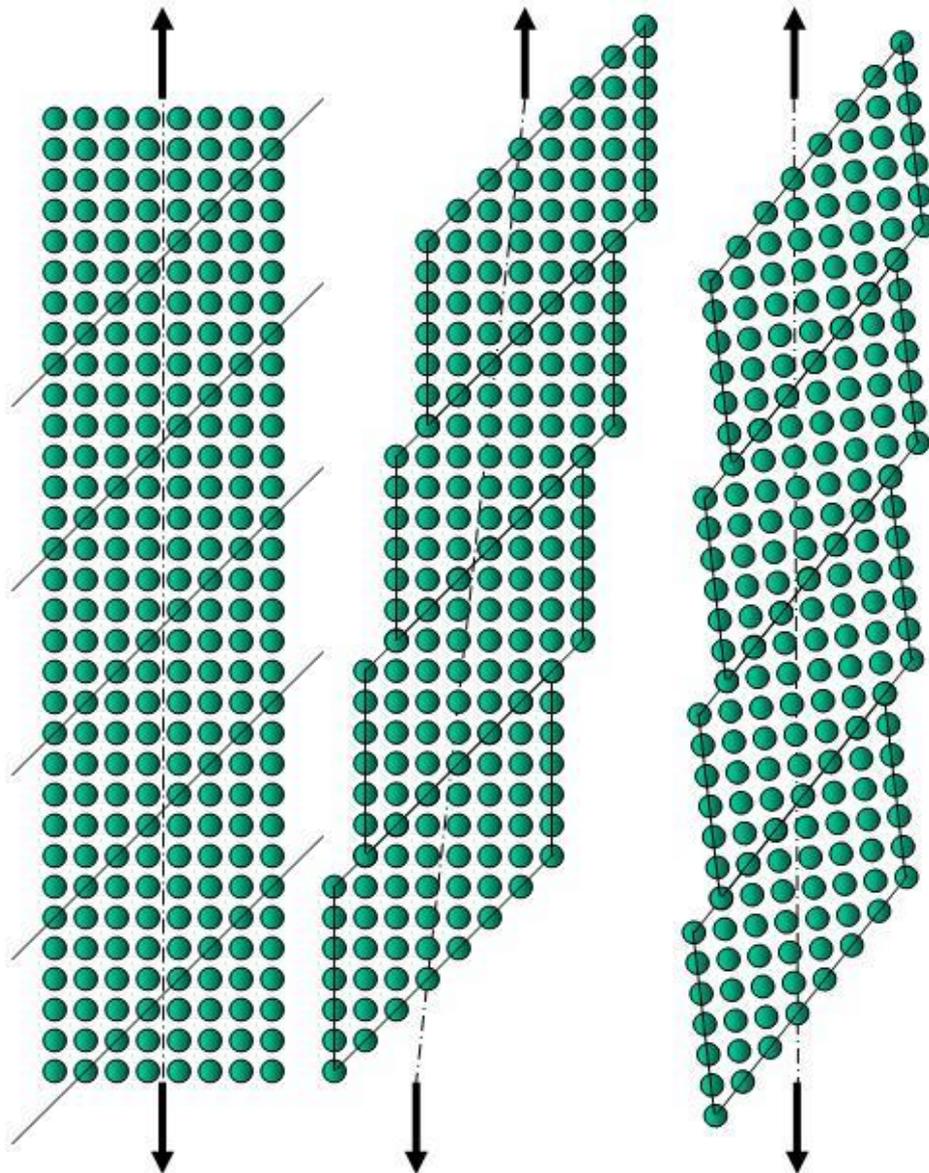


*Figura 2.10: rappresentazione schematica del comportamento elastico dei cristalli metallici.*

Tutti i metalli si comportano elasticamente entro certi limiti di sollecitazione applicata. Essi sono tanto meno elastici (o più rigidi) quanto meno si allungano a parità di dimensioni della provetta e della sollecitazione applicata. Tale caratteristica è misurata dal modulo elastico, che rappresenta la pendenza della retta nel grafico sforzo-deformazione, ottenibile dalle normali prove di trazione. Il modulo elastico è una caratteristica costante di ogni metallo, funzione della sola temperatura, perché dipende soltanto dall'energia del reticolo cristallino, che sappiamo non variare significativamente anche quando il reticolo subisce trasformazioni allotropiche.

Se si calcola la forza necessaria per allontanare gli atomi nel cristallo ccc del ferro, cioè si calcola la sommatoria delle energie di ogni singolo legame, divise per lo spostamento degli atomi, e si paragona a quella misurata sperimentalmente su provette monocristallo di ferro purissimo, si trova un perfetto accordo.

Il valore della sollecitazione massima entro cui il comportamento dei cristalli è elastico, si definisce limite elastico, che varia secondo lo stato metallurgico del solido cristallino (ricotto, normalizzato o temprato).



*Figura 2.11: la deformazione plastica di un monocrystallo è accompagnata da scorrimenti secondo piani preferenziali e cambiamenti d'orientazione del reticolo cristallino.*

Se si sollecita un cristallo metallico oltre il limite elastico, esso si deforma in modo permanente (deformazione plastica), allungandosi molto più di quanto non indichi il calcolo teorico. Il meccanismo della deformazione plastica è diverso da quello della deformazione elastica. Infatti, avviene per slittamento di blocchi di atomi lungo i piani più rigidi del cristallo, ovvero quelli con maggior densità atomica (figura 2.12), mentre il meccanismo della deformazione elastica avviene per allontanamento degli atomi dalla loro posizione nodale.

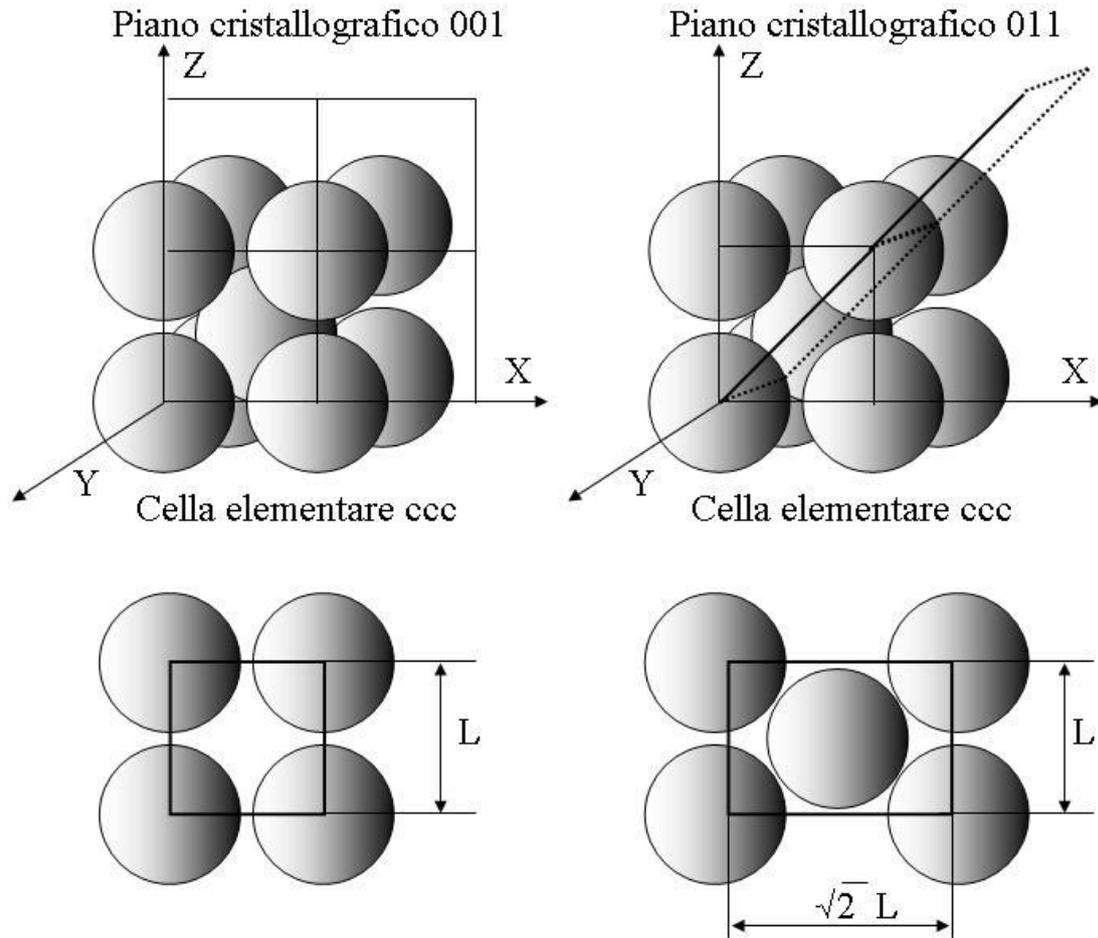


Figura 2.12: proiezioni dei piani cristallografici 001 e 011 del reticolo ccc, utili per il calcolo della densità atomica.

Le forze di legame tra gl'atomi agiscono lungo i segmenti di collegamento tra un atomo e un altro, essendo diverse le distanze tali forze variano al variare della direzione cristallografica. Nel reticolo cristallino ccc i piani con maggior densità atomica sono quelli ortogonali alle facce del cubo e paralleli alla diagonale di ogni faccia (piani cristallografici 110, 101 e 011), e sono i più rigidi perché contengono un maggior numero di legami.

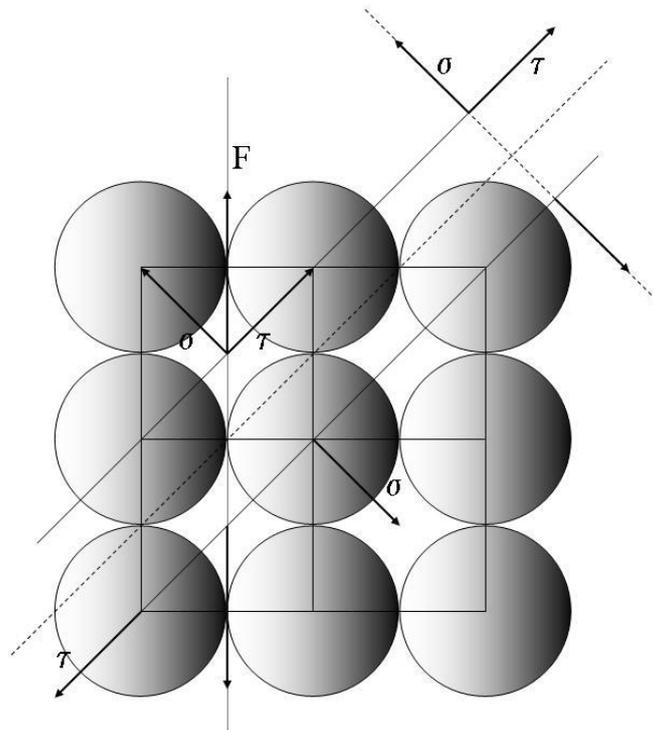


Figura 2.13: componenti di trazione (sigma) e taglio (tau) della forza (F), che genera la deformazione plastica permanente del cristallo, quando l'intensità sollecita il metallo oltre il suo limite elastico.

Lo slittamento dei blocchi di atomi, che genera la deformazione plastica, disassa la forza di trazione F e crea un momento, che fa ruotare il cristallo. Ciò lo rende più resistente ad un'ulteriore deformazione. La forza F di trazione del cristallo rappresentata in figura 2.13, può esser scomposta nelle due componenti  $\sigma$ , che tende ad allontanare i piani a  $45^\circ$  rispetto alle facce del cubo (componente di trazione), e  $\tau$ , che tende a farli slittare (componente di taglio). La deformazione plastica avviene quando gli atomi, sotto l'azione della componente  $\tau$  si allontanano quanto basta per superare le linee tratteggiate e non essere più incastrati gli uni negli altri. Ciò è possibile solo quando  $\tau$  raggiunge un valore di soglia, che dipende dall'intensità della forza madre F. Prima che il valore di soglia sia raggiunto, la deformazione del cristallo sarà solo elastica. La deformazione plastica genera una rotazione  $\alpha$  che fa diminuire la componente  $\sigma$  e predispone il cristallo a reggere una forza di trazione F maggiore prima di cedere ad un ulteriore slittamento.

### Resistenza teorica dei cristalli

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

Se  $x$  è lo spostamento corrispondente a  $\tau$ , si può tracciare schematicamente la variazione di  $\tau$  in funzione di  $x$  e scrivere quindi, per piccoli spostamenti:

$$\tau = \tau_c \sin \frac{2\pi x}{a} \cong \tau_c \frac{2\pi x}{a} \quad (2.8)$$

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

$$\tau = G \frac{x}{a} \quad (2.9)$$

Dove  $G$  è il modulo di taglio

Combinando le due equazioni, si ottiene:

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

quindi:

$$\tau_c = \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6} \quad (2.10)$$

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

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

Ricalcolando le forze necessarie per fare avvenire lo slittamento di un pacchetto di atomi nel cristallo perfetto, si trovano valori teorici di circa 100÷1000 volte superiori a quelli sperimentali. Dunque i cristalli perfetti non sono un modello fisico che possa spiegare con sufficiente approssimazione le proprietà meccaniche dei metalli. Vedremo come questi fenomeni trovino corretta spiegazione solo ipotizzando all'interno dei cristalli metallici la presenza di difetti lineari, detti dislocazioni.

### ***Difetti di linea***

Per spiegare l'incongruenza tra i risultati teorici e sperimentali nella deformazione plastica dei cristalli, si è ipotizzata l'esistenza di alcuni difetti, che definirono dislocazioni, cioè la mancanza d'un certo numero di atomi in posizioni adiacenti nel reticolo cristallino.

Le dislocazioni assumono forme e definizioni diverse, secondo la loro disposizione geometrica.

In questo modo si può descrivere la deformazione plastica di un materiale non come uno scorrimento contemporaneo di grandi quantità di atomi perché il processo richiederebbe troppa energia, ma come un processo a più bassa energia che implica lo scorrimento di un piccolo numero di atomi per volta. La deformazione determina la rottura di un limitato numero di legami atomici e la loro susseguente riformazione in una posizione diversa, e necessita quindi di uno sforzo assai minore.

Lo scorrimento cioè ha inizio in una regione localizzata nel reticolo cristallino e poi gradualmente prosegue nel resto del piano di scorrimento. In generale perciò il piano di scorrimento può suddividersi in due regioni, una delle quali solamente ha subito lo scorrimento. Fra la regione che ha subito lo scorrimento e quella che non l'ha subito, le strutture reticolari sono "dislocate" e di conseguenza il limite sul piano di scorrimento fra queste zone è detto linea di dislocazione.

Una dislocazione è perciò la linea che, nel piano di scorrimento, divide la regione del cristallo che ha subito uno scorrimento plastico da quella che non l'ha subito.

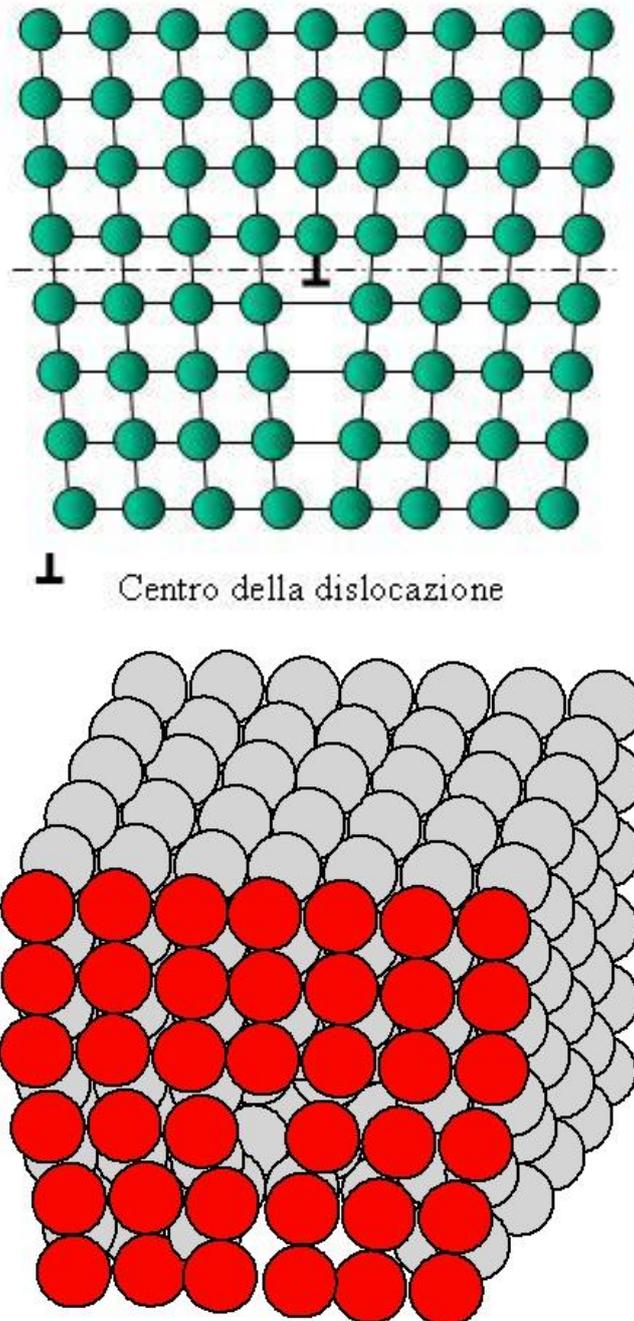
E' molto importante osservare che una dislocazione è caratterizzata dalla intensità e dalla direzione del movimento di scorrimento associata con essa. Questa intensità e questa direzione (e anche il verso) sono rappresentati da un vettore  $\mathbf{b}$ , *vettore di Burgers*, che è il medesimo lungo tutta la lunghezza di una data linea di dislocazione.

Esistono le:

- Dislocazione a spigolo
- Dislocazione a vite
- Dislocazioni miste

***I difetti di linea: le dislocazioni***

La dislocazione è un difetto di tipo lineare, intorno al quale gli atomi sono disallineati rispetto alla posizione teorica; il tipo più semplice (la dislocazione a spigolo, o anche di taglio puro) è riportato nella Figura 2.14.



*Figura 2.14: descrizione schematica di una dislocazione a spigolo.*

Si supponga di inserire in un reticolo, altrimenti perfetto, un semi-piano di atomi in più. L'estremità del semi-piano definisce una linea che non è altro che un difetto, intorno al quale gli atomi sono spostati rispetto alla loro posizione ideale. In questo caso la linea della dislocazione è una linea normale al piano del foglio. E' bene notare che la deformazione del reticolo, dovuta alla presenza della dislocazione, diminuisce man mano che ci si allontana dalla linea della dislocazione. La dislocazione a spigolo viene normalmente rappresentata con il simbolo  $\perp$ ; la dislocazione che si genera inserendo un semipiano complementare rispetto a quello di Figura 2.13, viene descritta dal simbolo  $\top$ . Una semplice dislocazione di questo tipo è costituita da un *semipiano addizionale* di atomi, cioè un piano di atomi che non si estende sull'intero cristallo. I piani di atomi nella struttura sono mostrati in proiezione come delle linee. Queste linee sono parallele salvo che nella regione in cui termina il semipiano aggiuntivo. Il centro della regione distorta è una linea che attraversa il cristallo, perpendicolarmente al foglio, in corrispondenza della fine del semipiano. Questa è la *linea* della dislocazione. Al di fuori di questa regione distorta il cristallo è essenzialmente normale. La parte superiore deve essere un poco più grande per accomodare il semipiano addizionale.

### **Energia potenziale in un reticolo cristallino**

In una dislocazione a spigolo i filari adiacenti alla dislocazione sono deformati per un certo numero di piani atomici, fin dove gli atomi ritornano alla corretta distanza reticolare in cui l'energia dell'atomo è minima. Al centro della dislocazione esiste una buca d'energia potenziale, non occupata da alcun atomo. In tale situazione gli atomi nei pressi della dislocazione, per compiere uno slittamento d'un passo reticolare devono superare un gradino d'energia (energia d'attivazione) molto più basso di quello degli atomi lontani dalla dislocazione o nel cristallo perfetto (figura 2.15).

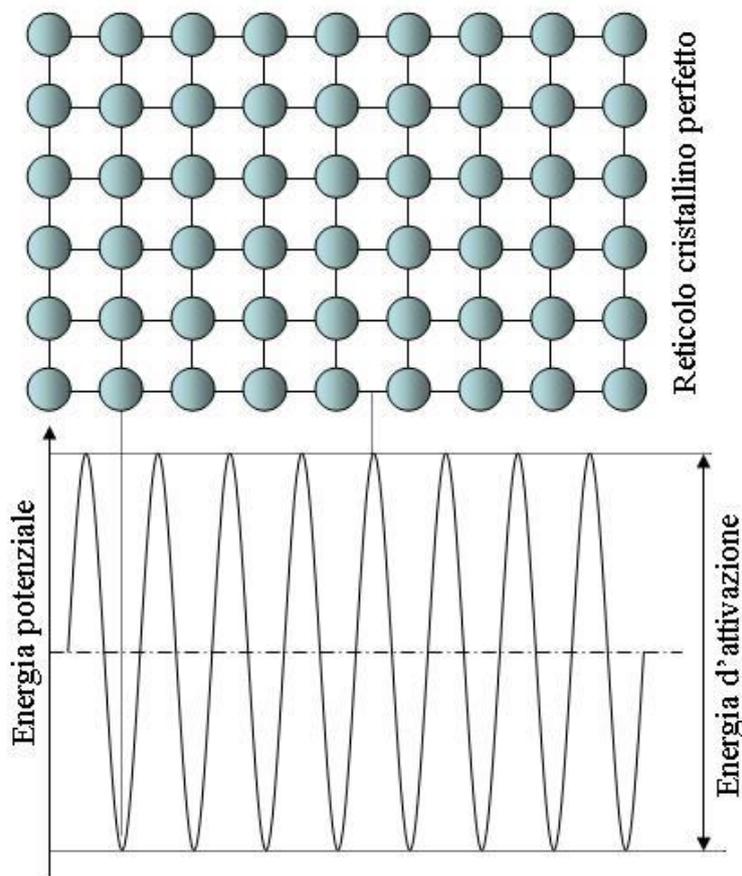


Figura 2.15: distribuzione dell'energia potenziale in un reticolo cristallino perfetto.

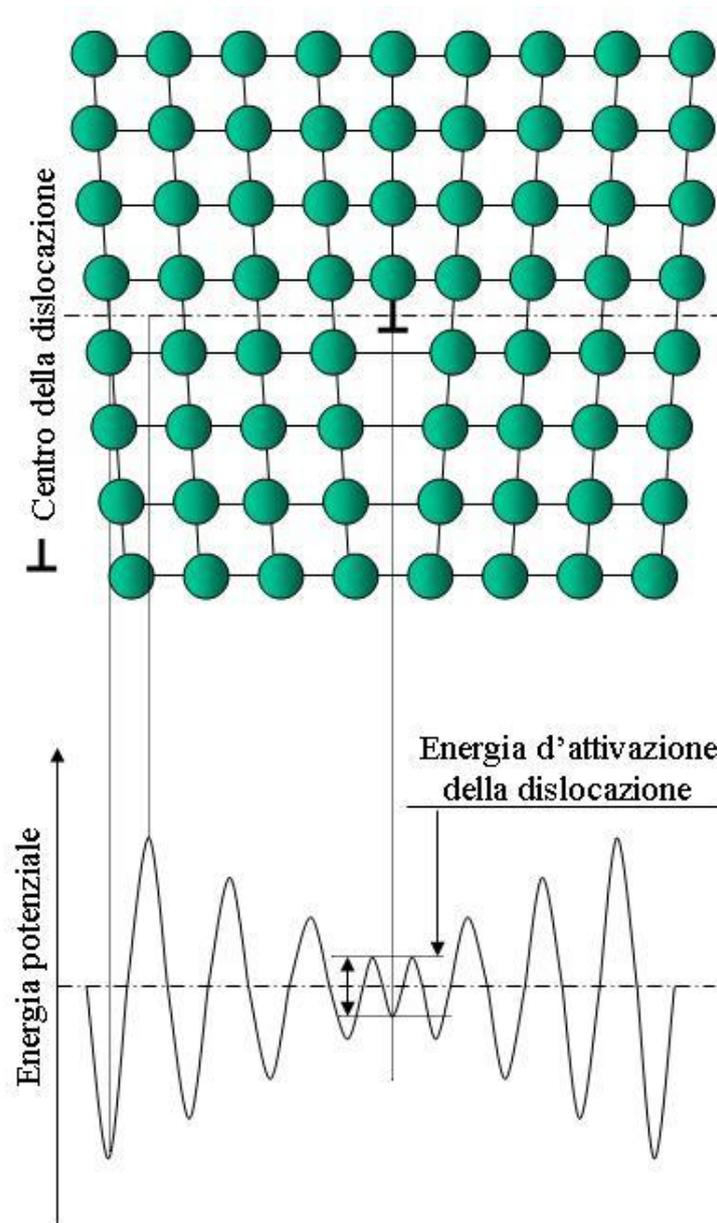
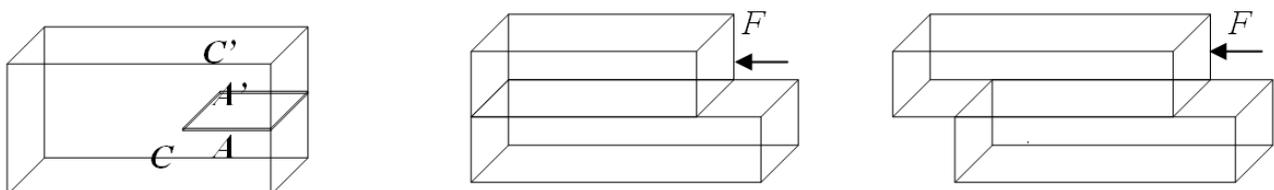
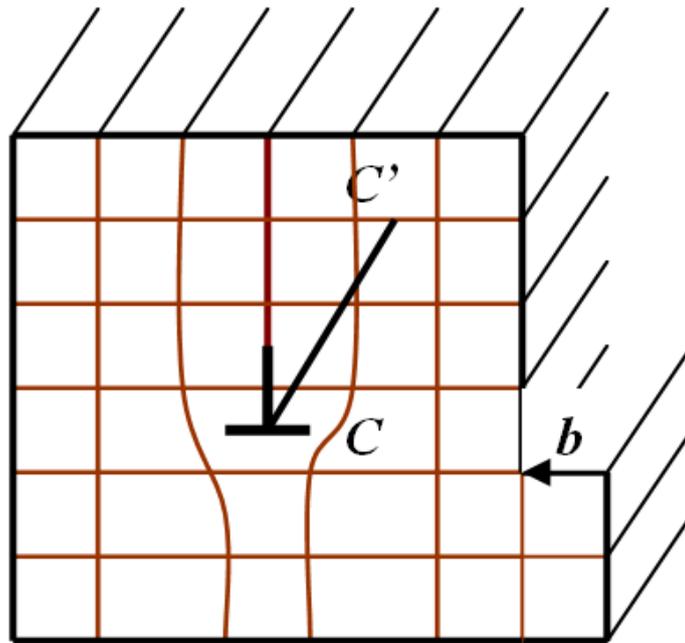


Figura 2.16: distribuzione dell'energia potenziale in un reticolo cristallino contenente una dislocazione a spigolo.

Il piano si muove per step discreti ma determina un effetto macroscopico di deformazione permanente (plastica).





*Nel piano di scorrimento*  
 $\perp$  *Linea di dislocazione*  
 $|b| = \text{distanza interatomica}$

*Figura 2.17: effetto sullo scorrimento della presenza di una dislocazione a spigolo.*

Si supponga di considerare un blocco elastico; lo si tagli secondo un piano fino ad una linea  $CC'$ . Questo taglio separa il blocco in due parti A e A'. Applicando su A' una forza F, perpendicolare a  $CC'$ , si ottiene formazione di uno scalino e conseguentemente la deformazione di A'.

Procedendo con l'applicare la forza F parallelamente a  $CC'$ , la deformazione si propaga fino a che la parte A' non esce dal blocco.

Lo scorrimento di A' rispetto ad A è effettuato mediante spostamento di una linea  $CC'$  che separa la parte che ha già subito scorrimento da quella che non lo ha ancora subito.

In tal modo, considerando un reticolo cristallino, si constata che l'azione della forza F forma un gradino che inserisce un semi-piano formante uno spigolo (ove  $CC'$  rappresenta la base di questo semi-piano).

Inoltre la larghezza dello scalino è pari al vettore di Burgers.

Le dislocazioni vengono comunemente trattate utilizzando il vettore di Burgers, **b**. Questo vettore si identifica seguendo la seguente procedura (figura 2.18):

Traccia un circuito antiorario in un cristallo perfetto e in uno contenente una dislocazione a spigolo. Nel caso del cristallo perfetto, il punto iniziale coincide con quello finale, mentre nell'altro caso ciò non si verifica. Il vettore  $b$  che unisce il punto iniziale con quello finale viene chiamato vettore di Burgers della dislocazione. Secondo questa definizione in una dislocazione a spigolo la dislocazione è perpendicolare al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, nella direzione del vettore di Burgers. La lunghezza del vettore di Burgers è di solito uguale alla distanza fra due piani paralleli del reticolo (distanza unitaria). Il suo modulo può assumere solo valori discreti determinati dalla struttura cristallina. Esistono anche dislocazioni con  $b$  maggiore della distanza unitaria, ma sono instabili e tendono a decomporsi in due o più dislocazioni unitarie.

- si definisce una direzione positiva lungo la linea della dislocazione (entrante o uscente, nel caso della dislocazione di taglio, per esempio; la scelta è arbitraria);
- si costruisce un piano perpendicolare alla linea della dislocazione;
- si traccia un percorso intorno alla dislocazione, muovendosi di  $n$  posizioni in ciascuna delle 4 direzioni; guardando verso il senso positivo della linea si deve percorrere un percorso di senso orario;
- il vettore necessario a chiudere il percorso è il vettore di Burgers.

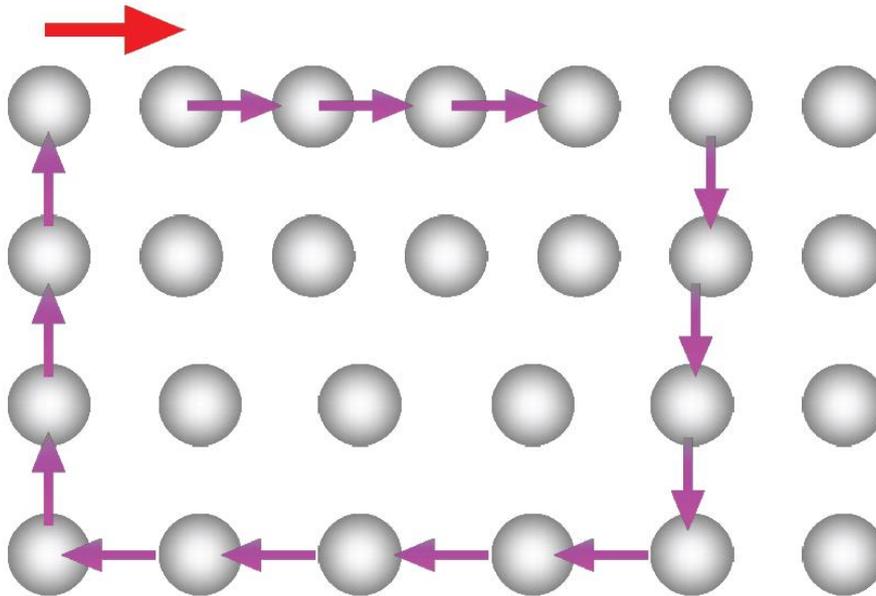
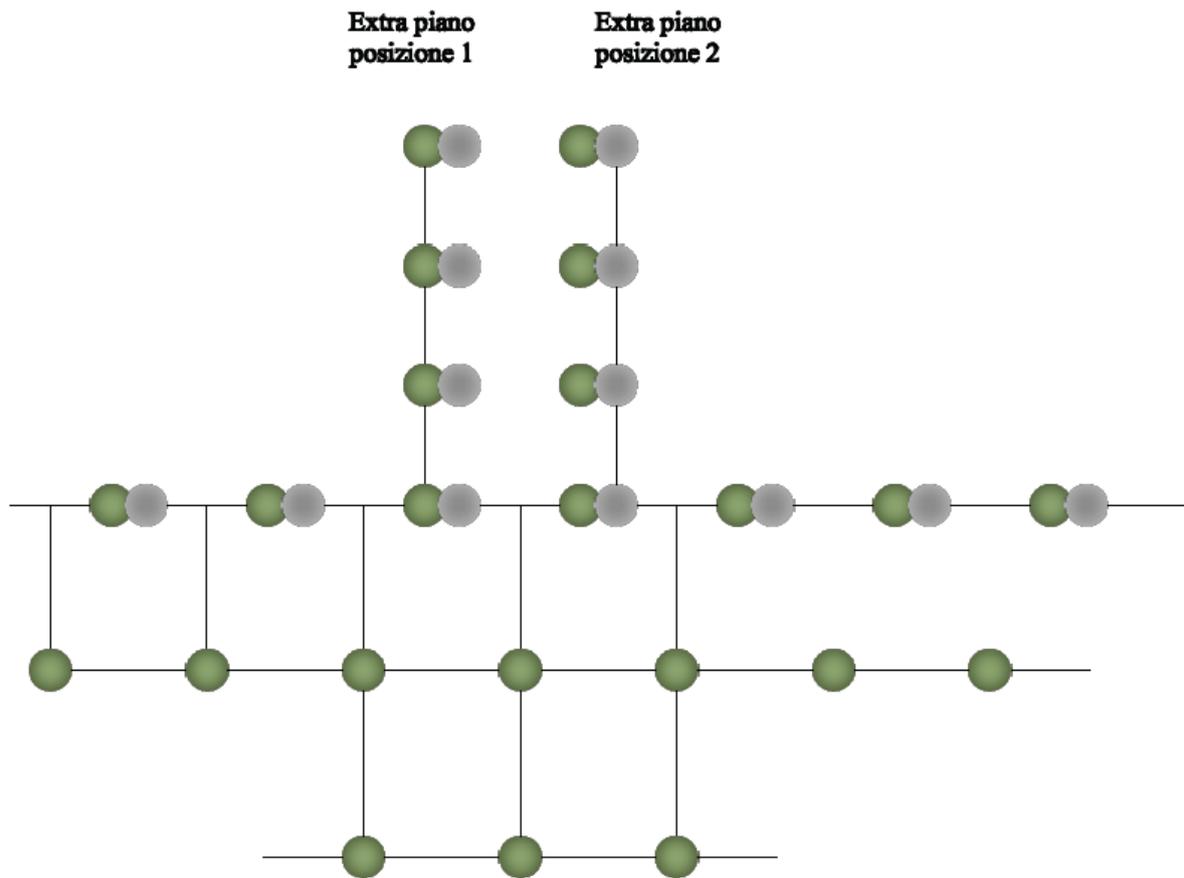


Figura 2.18: esempio di calcolo del vettore di Burgers per una dislocazione a spigolo; il verso positivo è quello entrante.

Questo vettore è particolarmente utile a definire il moto di una dislocazione; se la dislocazione si muove nella stessa direzione del vettore, si ha lo scorrimento (glide); si tratta del tipico movimento delle dislocazioni a spigolo. Queste, infatti, si muovono sul piano definito dalla linea di dislocazione e dal vettore di Burgers (piano di scorrimento). Se la dislocazione si muove in direzione perpendicolare al vettore di Burgers si ha il salto (climb). Si vedrà nel seguito che il climb è uno dei tipici meccanismi che consentono la deformazione ad alta temperatura. Si è già accennato che le dislocazioni possono muoversi; in effetti il movimento delle dislocazioni è il meccanismo alla base della facilità con cui i materiali metallici si deformano; per il momento interessa osservare come, per fare in modo che la dislocazione si muova di una quantità pari al vettore di Burgers, in realtà gli spostamenti necessari ai singoli atomi siano molto inferiori.



*Figura 2.19: schematizzazione dello spostamento di una dislocazione a spigolo. Si nota che lo spostamento della dislocazione corrisponde a minime variazioni della posizione di singoli atomi.*

Un secondo tipo di dislocazione è rappresentato in figura 2.20; si può pensare che tale difetto sia generato applicando una tensione di taglio in modo da far scorrere una parte (non tutto) il reticolo, causando la distorsione riportata in figura 2.20.

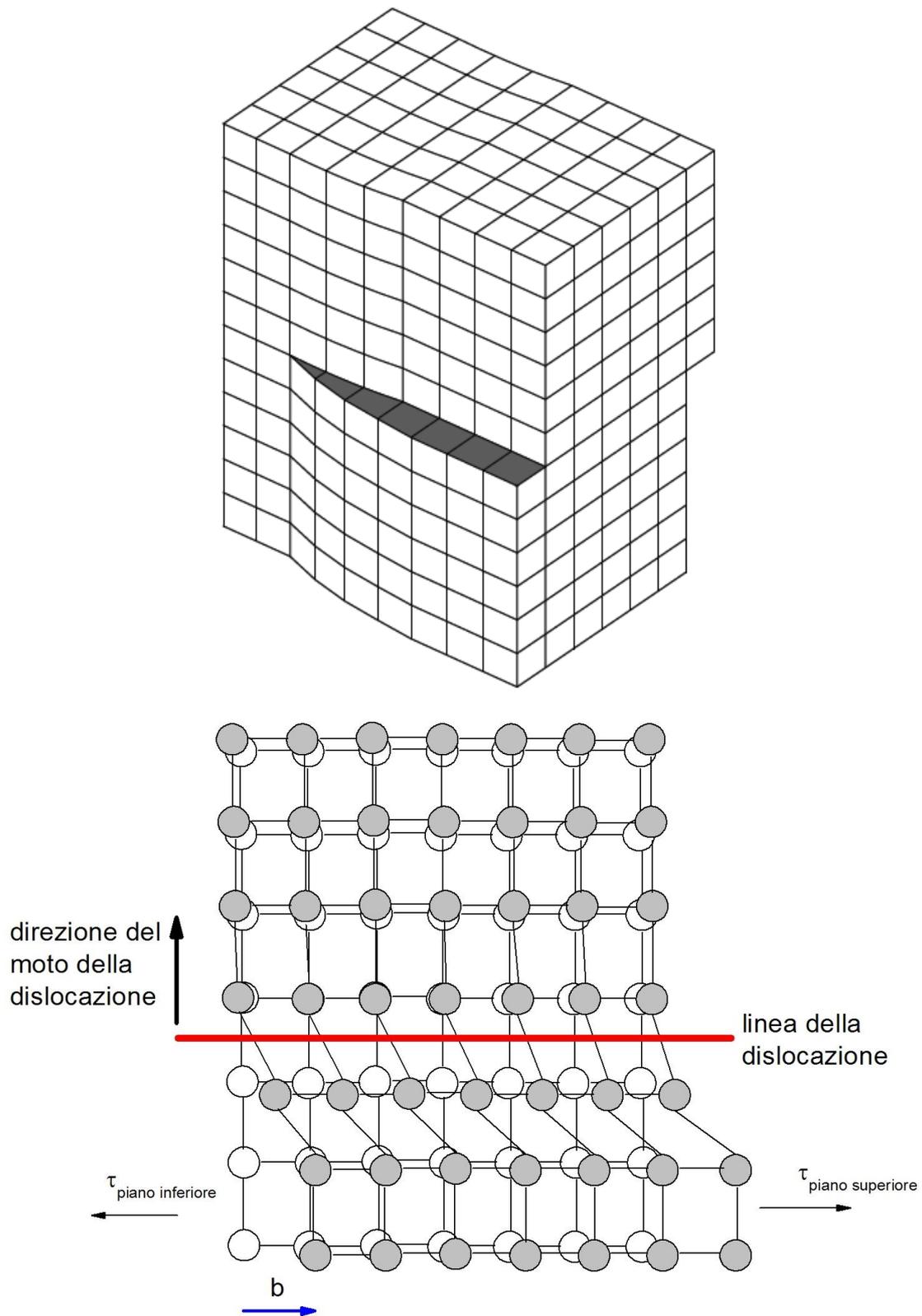


Figura 2.20: schematizzazione di dislocazione a vite; la freccia rappresenta il vettore di Burgers

In particolare la parte in alto è spostata, rispetto a quella in basso, di una quantità pari ad una distanza atomica. Ciò genera una distorsione del reticolo localizzata intorno ad una linea AB, che viene definita dislocazione a vite. Tale nome deriva dal percorso elicoidale descritto intorno alla

dislocazione dagli atomi dei piani adiacenti. Per descrivere questa dislocazione si usa spesso il simbolo .

La dislocazione a vite, rappresentata in figura 2.21, è associata ad una distorsione reticolare. In (Figura 2.21a), la linea  $SS'$  rappresenta la linea della dislocazione. Davanti a questa linea il cristallo ha cominciato a scorrere, mentre dietro la linea il movimento non è ancora iniziato.

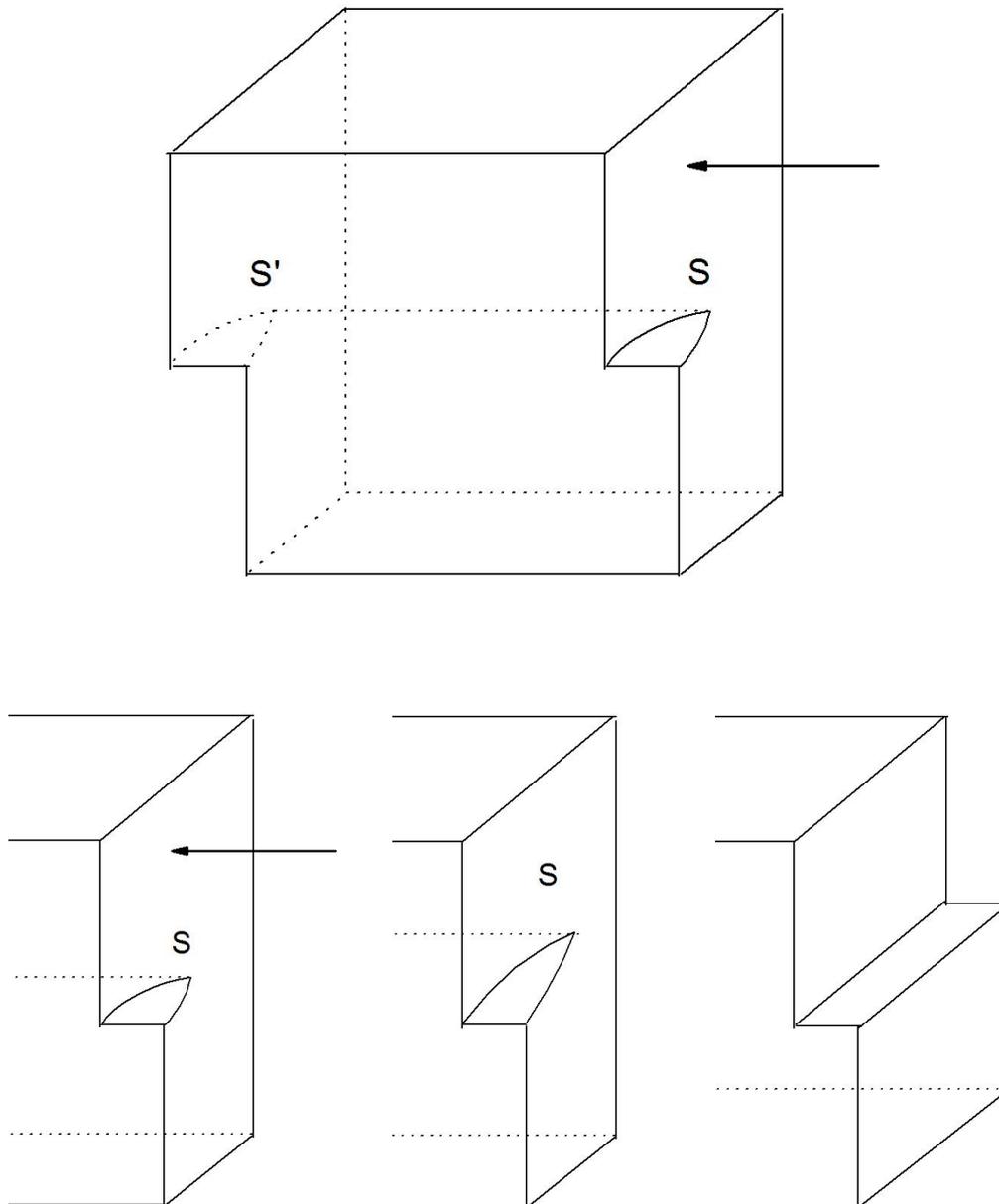


Figura 2.21: effetto sullo scorrimento della presenza di una dislocazione a vite.

L'effetto dell'applicazione di uno sforzo continuo indicato dalle frecce è tale che il gradino di slittamento si estende gradualmente sull'intera faccia laterale del cristallo man mano che la linea  $SS'$  si muove verso la faccia posteriore.

La dislocazione a vite è stata ottenuta operando un taglio nel cristallo e facendo successivamente scorrere le due superfici di taglio. Si vede che lo scorrimento avviene in senso parallelo alla linea di dislocazione.

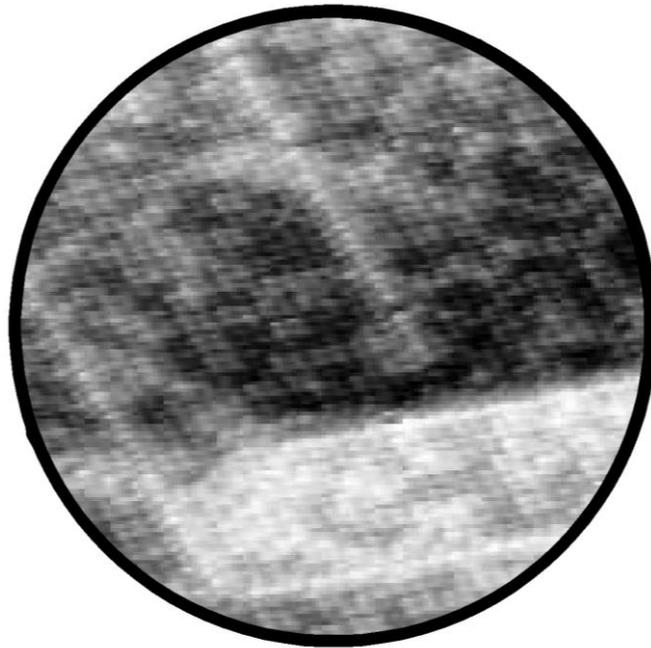


Figura 2.22: disallineamento tra piani cristallografici dovuta al movimento delle dislocazioni.

Il vettore di Burgers di una dislocazione a vite è *parallelo* alla linea di dislocazione. Nel circuito di un cristallo con una dislocazione a vite il punto di partenza non coincide con quello di arrivo. Il vettore  $b$  che unisce i due punti si chiama vettore di Burgers della dislocazione. A differenza di quanto avviene per le dislocazioni a spigolo, una dislocazione a vite è parallela al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, in una direzione perpendicolare al vettore di Burgers. In ogni caso un piano di scorrimento è quello che contiene sia la dislocazione che il suo vettore di Burgers.

Le dislocazioni nei cristalli reali hanno frequentemente un carattere misto, ovvero sono parzialmente a spigolo e parzialmente a vite (figura 2.24); esse inoltre devono terminare sulla superficie del cristallo, su un'altra dislocazione oppure formare anelli chiusi. Una dislocazione crea nel suo intorno un campo di sforzi; per esempio in una dislocazione a spigolo gli atomi del reticolo in vicinanza della dislocazione e posti sopra il piano di scorrimento sono compressi, mentre quelli sotto il piano di scorrimento sono tesi. Una dislocazione a vite genera invece nel suo intorno uno stato di torsione. In generale una dislocazione distorce fortemente il reticolo cristallino in vicinanza della linea della dislocazione stessa, mentre le regioni più lontane del cristallo rimangono inalterate.

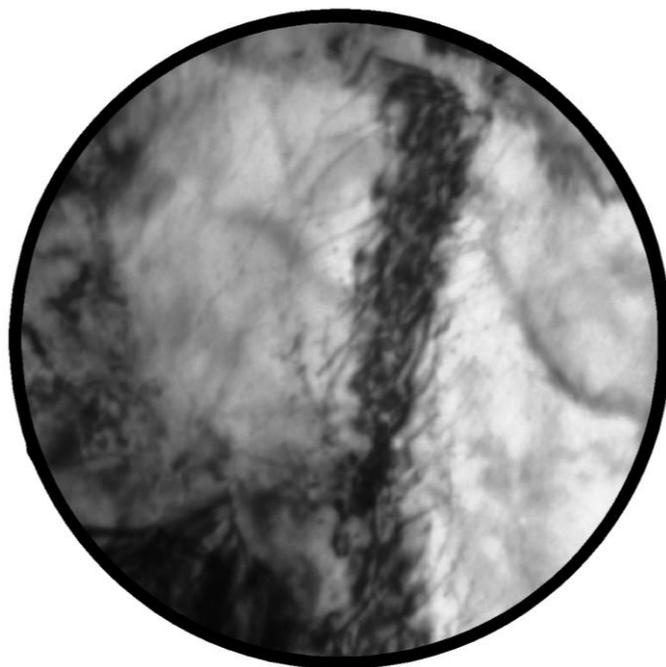


Figura 2.23: micrografia elettronica della presenza di dislocazioni in un cristallo metallico.

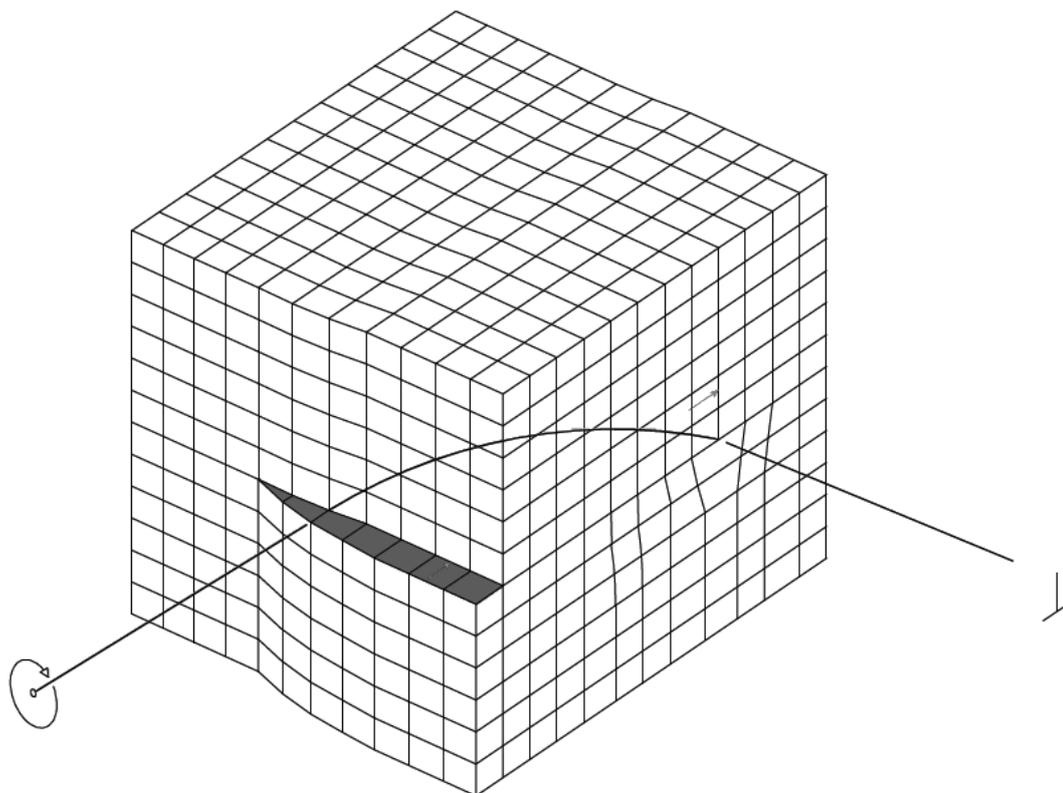
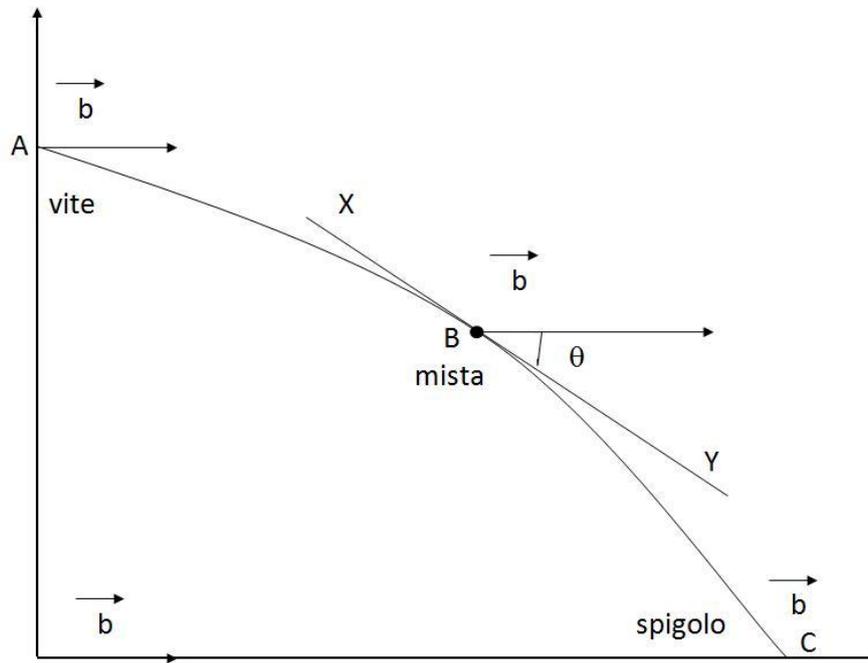


Figura 2.24: schematizzazione di una dislocazione mista; si noti che i cerchi rappresentano gli atomi sul piano di scorrimento, e i puntini quelli sul piano inferiore.

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



$A \vec{b} \parallel$  *linea di dislocazione*  $\rightarrow$  *dislocazione a vite*

$C \vec{b} \perp$  *linea di dislocazione*  $\rightarrow$  *dislocazione*

$B \vec{b}$   *angolo  $\theta$  con la tangente XY alla dislocazione*

$$\vec{b}_{\text{mista}} = \vec{b}_1_{\text{a spigolo}} + \vec{b}_2_{\text{a vite}}$$

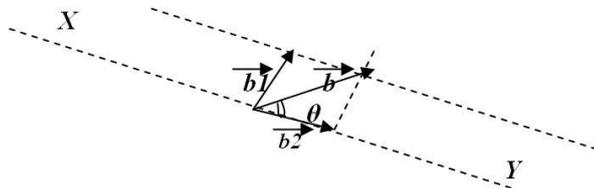


Figura 2.25: variazione del vettore di Burger nel caso di una dislocazione mista.

Dunque, si proceda con il tracciare la tangente a tale curva e si consideri il vettore di Burgers: esso si può scomporre in una componente ( a spigolo ) tangenziale (vettore  $b_2$ ), ed una ( a vite ) normale (vettore  $b_1$ ).

Un altro fattore da considerare è che molto spesso le dislocazioni reali contengono brevi tratti, lunghi a volte pochi spazi atomici, caratterizzati da brusche variazioni della direzione della linea della dislocazione.

La presenza di questi “gradini” in molti casi influenza in maniera determinante, limitandola, la mobilità della dislocazione.

Una linea di dislocazione non può terminare all’interno di un cristallo, ma solo su superfici interne come i bordi di grano, o sulla superficie libera del cristallo; ne consegue che le dislocazioni hanno forma di circuiti chiusi.

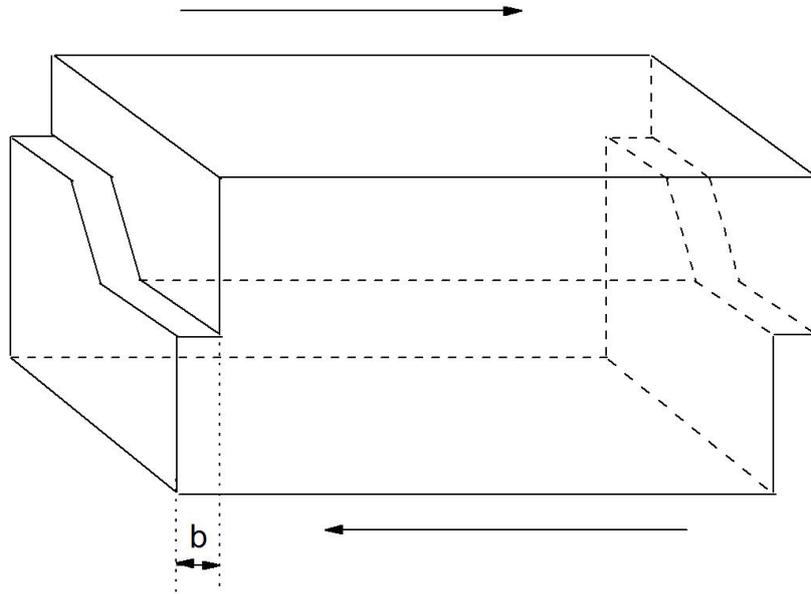
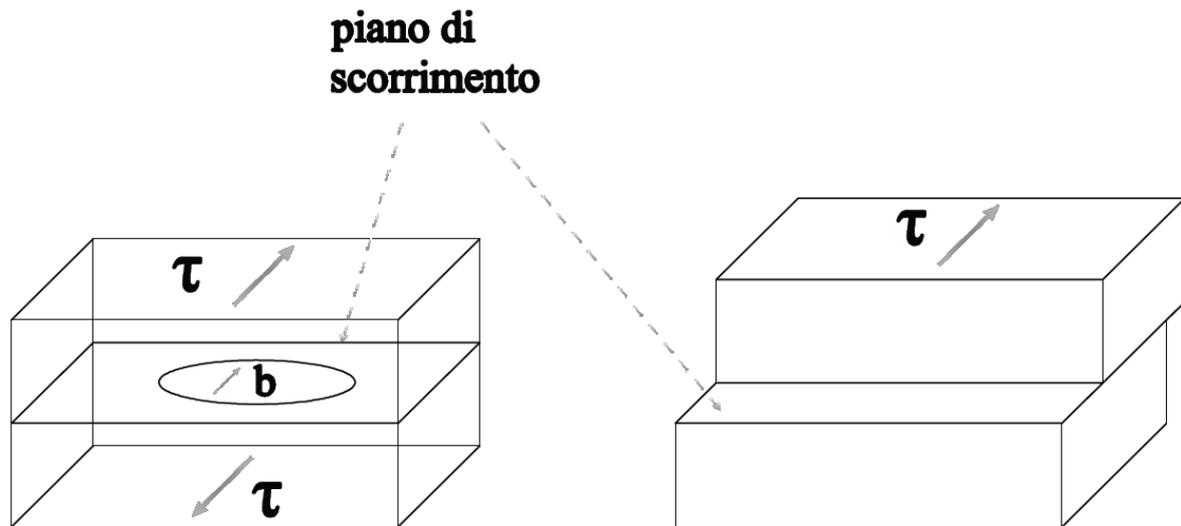


Figura 2.26: gradini dovuti alla presenza di dislocazioni in un cristallo.

È bene precisare che il vettore di Burgers rappresenta sia la grandezza che la direzione dello scorrimento prodotto dalla dislocazione. Mentre nel caso delle dislocazioni a spigolo il piano di scorrimento viene univocamente determinato dalla linea della dislocazione e dal vettore di Burgers, nel caso delle dislocazioni a vite ciò non succede, in quanto essi sono paralleli. Da ciò deriva che le dislocazioni a vite sono più mobili di quelle a spigolo; se infatti una dislocazione a spigolo si deve muovere da un piano di scorrimento ad uno adiacente e parallelo, debbono avvenire movimenti di tipo diffusionale (sulla cui natura si ritornerà nel seguito); si definisce questo tipo di movimento non-conservativo. Un altro fattore da considerare è che molto spesso le dislocazioni reali contengono brevi tratti, lunghi a volte pochi spazi atomici, caratterizzati da brusche variazioni della direzione della linea della dislocazione. La presenza di questi “gradini” in molti casi influenza in maniera determinante, limitandola, la mobilità della dislocazione. Una linea di dislocazione non può terminare all’interno di un cristallo, ma solo su superfici interne come i bordi di grano, o sulla superficie libera del cristallo; ne consegue che le dislocazioni hanno forma di circuiti chiusi (Figura 2.27). La dislocazione in Figura 2.27 ne è un classico esempio; la dislocazione, come la maggior parte dei casi reali, ha le caratteristiche di una dislocazione mista, tranne in due punti in cui il vettore di Burgers è perpendicolare alla linea della dislocazione. Se uno sforzo di taglio viene applicata dall’esterno, accade che la dislocazione si espande, fino ad arrivare sulla superficie esterna, dove forma un gradino.



*Figura 2.27: a) dislocazione circolare presente in un cristallo, sottoposto ad tensione di taglio; la dislocazione si espande, fino ad arrivare sulla superficie libera; in b) si ha il gradino prodotto dal movimento della dislocazione che si “scarica” sulla superficie libera.*

Le dislocazioni presenti in un metallo o in una lega allo stato ricotto sono in quantità troppo limitata per giustificare l'entità delle deformazioni sperimentalmente rilevabili sollecitando meccanicamente il materiale (ad esempio in una prova di trazione); si deve pertanto supporre che le dislocazioni possano essere generate all'interno del materiale quando esso sia soggetto ad una sollecitazione.

Un meccanismo molto interessante è quello che permette alle dislocazioni, nel corso della deformazione, di moltiplicarsi. Come si è visto negli schemi che illustrano i vari tipi di dislocazione, gli atomi attorno ad esse sono spostati rispetto alla loro posizione di equilibrio; è facile quindi pensare ad un immagazzinamento di energia potenziale elastica considerata come energia di formazione delle dislocazione. La presenza di energia di formazione equivale all'esistenza di una tensione di linea lungo la dislocazione e può essere immaginata come una forza che tende a renderla rettilinea. Ora, su un segmento di dislocazione, bloccato agli estremi sotto l'azione di una sollecitazione esterna, nascono degli sforzi agenti in direzione normale alla dislocazione stessa, per cui la posizione di equilibrio sarà un arco di cerchio. Se però la sollecitazione raggiunge il valore critico, la dislocazione diviene semicircolare. La figura 2.28 illustra uno dei possibili meccanismi; la dislocazione ABCD presenta un andamento spezzato, per la presenza di quei gradini a cui si è precedentemente accennato. Si è anche fatto cenno al fatto che gradini come questi possono severamente limitare il movimento della dislocazione, tanto che in certi casi possono essere addirittura immobili (sessili). Se i due segmenti AB e CD, per le caratteristiche della dislocazione (carattere e orientamento relativo fra linea della dislocazione e vettore di Burgers), non possono muoversi nella direzione indicata dal vettore di Burgers, essi finiscono per l'esercitare il ruolo di ancore per il segmento BC; quest'ultimo, sotto l'effetto della forza applicata, si espande (passaggi 1-2-3-4); ad un certo punto i punti I e VI si toccano; questi due segmenti di dislocazione hanno verso opposto (il verso originario della dislocazione è indicato dalla freccia), ma hanno lo stesso vettore di Burgers (esso rimane lo stesso per tutto il circuito, essendo esso una sola dislocazione).

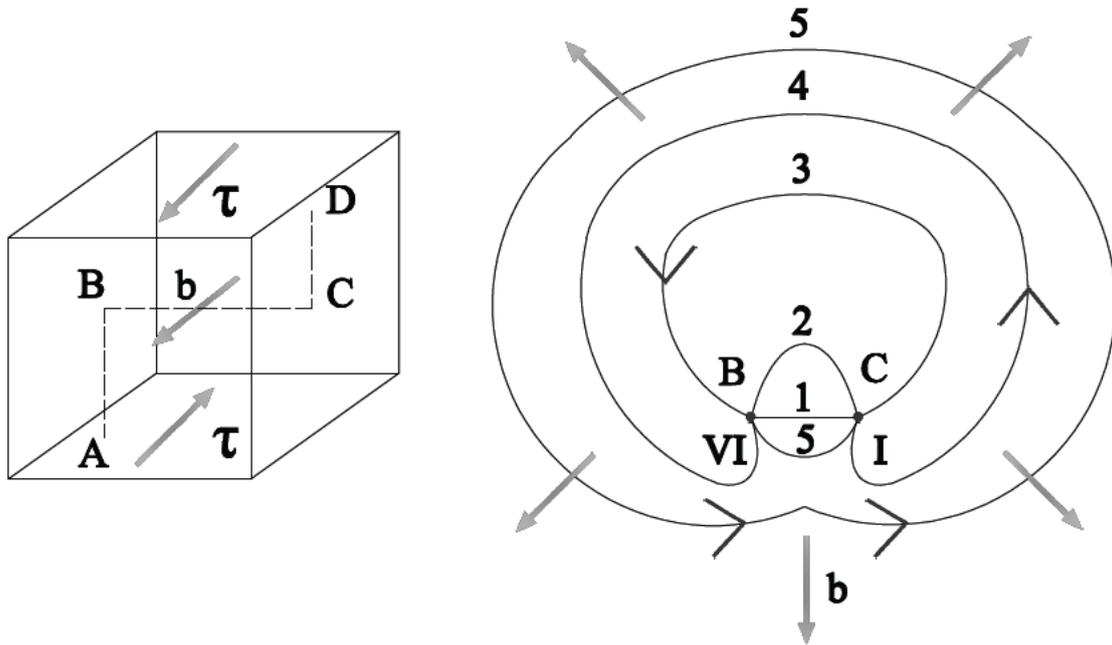


Figura 2.28: Generazione di dislocazioni secondo il modello di Frank-Read; i segmenti AB e CD sono sessili; le frecce a  $90^\circ$  rispetto alla linea di dislocazione in (b) rappresentano direzione del movimento della dislocazione.

La situazione può essere così riassunta:

- i. il vettore di Burgers, lungo tutta la linea è lo stesso;
- ii. la tensione di taglio tende ad ampliare il circuito della dislocazione;
- iii. i punti I e VI, avendo la linea della dislocazione direzioni opposte in quei punti, si muovono l'uno contro l'altro; essi corrispondono a segmenti di dislocazione con segno opposto, che quando si incontrano si annullano;
- iv. il processo di cui il punto iii fa sì che la dislocazione originaria si suddivide in una dislocazione circolare che si espande ulteriormente, ed in un segmento BC, pronto per ricominciare il processo.

In questo modo si ha una vera sorgente di dislocazioni (generatore di Frank-Read), che produce dislocazioni tutte uguali. E' questo il processo alla base della moltiplicazione delle dislocazioni dovuto all'incrudimento.

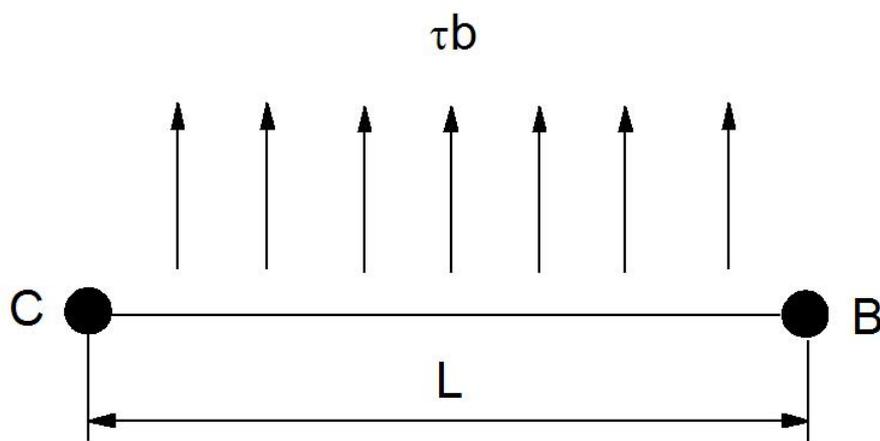


Figura 2.29: presenza di una dislocazione soggetta a una sollecitazione.

Il segmento si incurva perché bloccato tra i punti B e C con un raggio di curvatura R tale che:

$$\tau = \frac{Gb}{R} \quad (2.11)$$

L'incurvamento continua fino a raggiungere un valore critico per cui il segmento inizia a girare intorno a se stesso, questo avviene quando:

$$\tau = \frac{Gb}{L} \quad (2.12)$$

non esiste più una posizione stabile di equilibrio e la dislocazione si espande secondo la sequenza illustrata in figura 2.28. Alla fine i lembi esterni vengono in contatto, la dislocazione originaria si divide così in due parti: la prima dà luogo ad un anello che si espande; la seconda, insorta per sovrapposizione di dislocazioni di segno contrario, tende a ripristinare la dislocazione rettilinea iniziale che sarà in grado di ripetere il processo infinite volte.

### **Movimenti delle dislocazioni**

I cristalli si deformano plasticamente in conseguenza del movimento delle dislocazioni. Una dislocazione si muove sotto l'azione di un carico di taglio, sul piano di scorrimento, dove quest'ultimo è definito dalla linea di dislocazione e dalla direzione del vettore di Burgers. In altre parole affinché si abbia deformazione plastica occorre che il carico applicato contenga una componente di taglio di valore superiore a un certo valore critico. Il carico critico di taglio è dunque la forza che deve essere applicata perché le dislocazioni possano muoversi provocando una deformazione permanente.

Se non c'è nessun movimento da parte delle dislocazioni la deformazione plastica non avviene. Il moto delle dislocazioni produce la rottura sequenziale dei legami atomici.

Le deformazioni plastiche consistono in:

- Scorrimenti (slip)
- Geminazioni (twin).

Gli scorrimenti a loro volta si dividono in:

- Climb
- Glide

*-Climb o movimento non conservativo.* Questo processo avviene con trasporto di massa per cui è necessaria l'attivazione termica. La dislocazione si muove fuori dalla superficie di scorrimento normale al vettore di Burgers.

*-Glide o movimento conservativo.* In questo caso le dislocazioni si possono muovere facilmente nel loro piano di scorrimento che non richiede diffusione, ma solo un piccolo aggiustamento degli atomi nell'intorno delle posizioni loro reticolari. La dislocazione si muove sulla superficie che contiene sia la linea di dislocazione sia il vettore di Burgers;

### **Climb**

Si è visto in precedenza che le dislocazioni possono muoversi in piani di scorrimento non curvi provocando spostamenti relativi di piani di piani adiacenti oppure possono accumularsi da un lato provocando la curvatura dei piani di scorrimento. Si è anche visto che una dislocazione a spigolo può soltanto scorrere nel suo piano di scorrimento definito dalla dislocazione e dal vettore di Burgers a essa perpendicolare. In certi una dislocazione a spigolo di una componente complessa,

può muoversi in una direzione normale al piano di scorrimento; questo movimento viene chiamato climb (arrampicamento).

Esso può essere positivo e corrisponde allora alla scomparsa di uno o più filari di atomi dalla estremità inferiore del piano extra. Perché ciò sia possibile è necessaria una interazione con le vacanze presenti in prossimità del piano extra e gli ultimi filari di questo stesso piano. Il climb negativo corrisponde all'aggiunta di uno o più filari all'estremità del piano extra e si realizza attraverso un processo di formazione di vacanze in prossimità del piano extra.

Il climb positivo comporta rimozione di materia dall'interno del cristallo e ne provoca quindi la contrazione in una direzione parallela al piano di scorrimento e sarà perciò favorito da un carico di compressione perpendicolare al piano extra. Inversamente uno sforzo a trazione applicato perpendicolarmente al piano extra favorisce il climb negativo. Mentre lo scorrimento è una conseguenza di una sollecitazione di taglio il climb consegue a un carico normale (a compressione o a trazione). Il processo di climb richiede il movimento di vacanze e questo è favorito dalle alte temperature: esso sarà quindi particolarmente in quei fenomeni, come la ricristallizzazione o lo scorrimento viscoso, che avvengono a temperature relativamente alte.

Il processo di climb avviene in tappe successive in ogni punto nello stesso istante. Ne risulta che una dislocazione può suddividersi in piani paralleli vicini (figura 2.30) formando dei piccoli gradini detti in inglese "jog". Il climb procede per nucleazione e movimento di tali gradini. I "jog" sono gradini su una dislocazione che si muove da un piano atomico ad un altro.

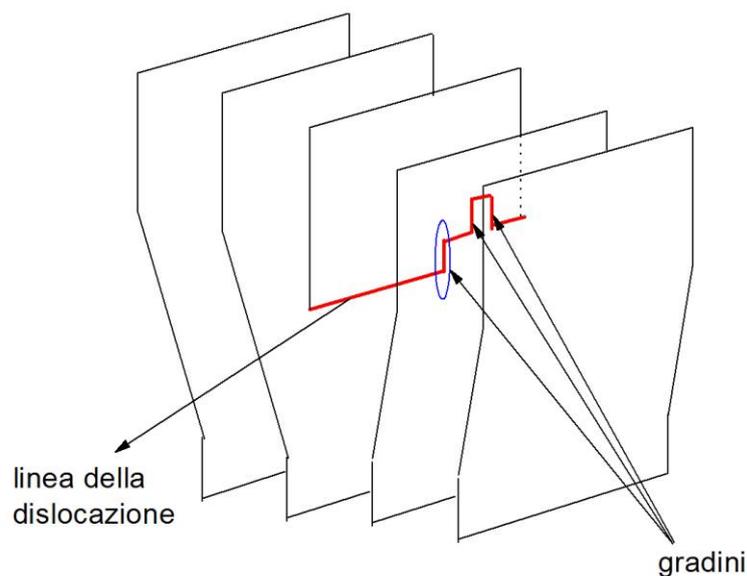


Figura 2.30: formazione di un jog.

Chiamiamo Kinks invece i gradini di dislocazione che si muovono sullo stesso piano di scorrimento.

Vediamo la differenza tra Kinks e Jogs per una dislocazione a vite e a spigolo:

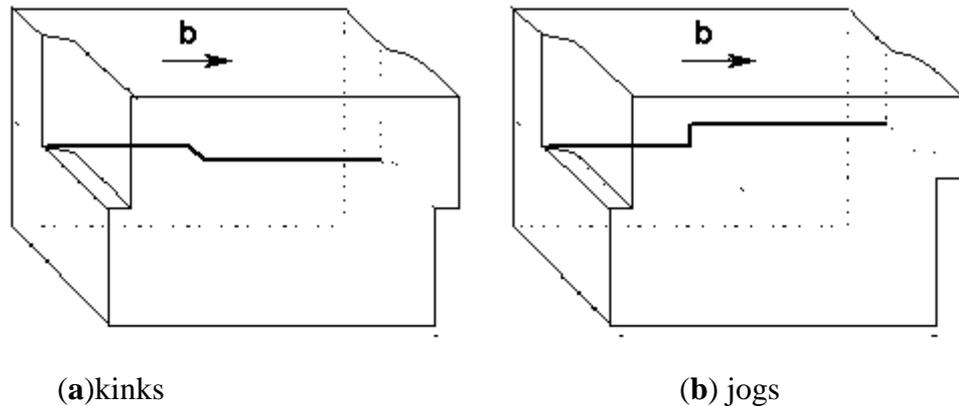


Figura 2.31: dislocazione a vite.

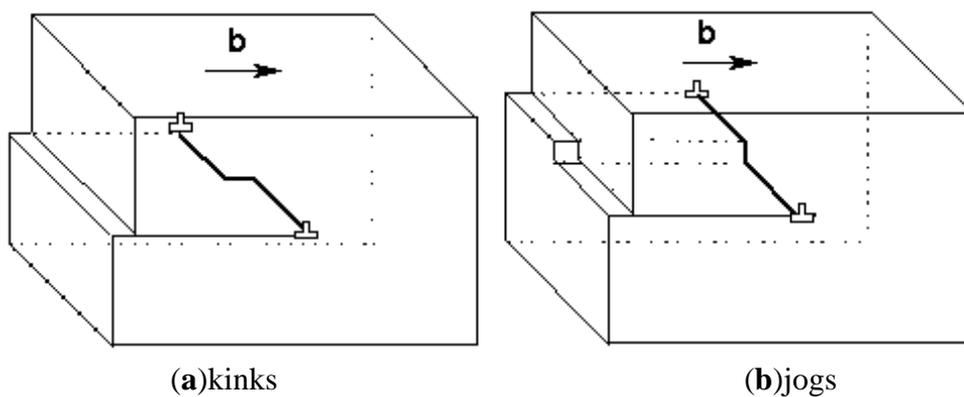


Figura 2.32: dislocazione a spigolo.

Entrambi sono piccoli segmenti di una dislocazione che hanno lo stesso vettore di burger della linea di giacitura. I kink che hanno lo stesso piano di scorrimento della linea della dislocazione non impediscono il glide. Il movimento di un jog in una dislocazione a spigolo reca con se la formazione di un ingente numero di vacanze, fondamentali come vedremo nei meccanismi di deformazione ad elevate temperature.

### **Glide**

Il Glide di molte dislocazioni dà come risultato lo scorrimento che è la più comune manifestazione della deformazione plastica e può essere interpretata come lo scorrimento e lo spostamento di un piano di atomi su di un altro.

Tra i piani di scorrimento rimane una parte di cristallo indeformata.

A basse temperature quando la diffusione è difficile per i difetti puntiformi il movimento delle dislocazioni è conservativo (glide);

a più alte temperature si avrà invece il processo di tipo non conservativo (climb), che permette ad una dislocazione a spigolo di muoversi fuori dal piano mediante interazioni con i difetti puntiformi.

**Energia di una dislocazione**

Nel campo del comportamento elastico si chiama modulo elastico o modulo di Young,  $E$ , il  $\sigma$  e la deformazione  $\varepsilon$  prodotta; è cioè  $E = \sigma / \varepsilon$ . Si chiama invece modulo di taglio,  $G$ , il rapporto fra il carico di taglio o lo sforzo di taglio  $\tau$  e la deformazione  $\gamma$  prodotta; cioè  $G = \tau / \gamma$ .

La presenza della dislocazione crea una distorsione nel reticolo, tale distorsione fa aumentare l'energia libera del reticolo cristallino; le interazioni tra i campi tensionali nell'intorno delle dislocazioni determina la resistenza effettiva dei reticoli cristallini. In presenza di dislocazioni il reticolo non si trova più nel suo stato energetico più basso e quindi vi è una componente di energia dovuta alla deformazione che va aggiunta all'energia teorica del cristallo.

Ora, l'energia interna di un corpo aumenta all'aumentare della deformazione, per un elemento di volume  $dV$ :

$$dE_{elastica} = \frac{1}{2} dV \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \sigma_{ij} \varepsilon_{i,j} \quad (2.13)$$

Nel centro della dislocazione le deformazioni sono troppo ingenti perché valga una trattazione elastica, ad una distanza  $r_0$  dal centro che di solito è nell'ordine del vettore di Burger si può iniziare a considerare una relazione lineare tra deformazione e campo tensionale. Calcolando tutte le componenti tensionali e deformative per le dislocazioni a spigolo e per quelle a vite si può calcolare l'energia di deformazione.

Per la dislocazione a spigolo:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \sigma_{yy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = \frac{G\nu b y}{\pi(1-\nu)} - \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)(x^2 + y^2)}, \sigma_{xy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{yz} = 0 \\ \varepsilon_{xx} &= \frac{by}{2\pi} \frac{Gy^2 + (2\lambda + 3G)x^2}{(\lambda + 2G)(x^2 + y^2)^2}, \varepsilon_{yy} = -\frac{by}{2\pi} \frac{(2\lambda + 3G)x^2 - Gy^2}{(\lambda + 2G)(x^2 + y^2)^2}, \\ \varepsilon_{xy} &= -\frac{b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 + y^2)}{(\lambda + 2G)(x^2 + y^2)^2}, \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0 \end{aligned}$$

mentre per la dislocazione a vite:

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{(x^2 + y^2)}, \sigma_{yz} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{(x^2 + y^2)}, \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = 0 \\ \varepsilon_{xz} &= \frac{b}{2\pi} \frac{y}{(x^2 + y^2)}, \varepsilon_{yz} = -\frac{b}{2\pi} \frac{x}{(x^2 + y^2)}, \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{xy} = 0 \end{aligned}$$

sostituendo tali espressioni nella (3.13), si ottengono i valori dell'energia elastica dovuta alla presenza della dislocazione:

$$E_{elastica} (spigolo) = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^R \frac{dx}{x} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$

$$E_{elastica} (vite) = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dx}{x} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$

$$E_{elastica} (mista) = \left[ \frac{Gb^2 \sin^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi} \right] \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$

L'energia di una dislocazione a spigolo è intermedia rispetto a quella a vite e a quella mista, naturalmente il contributo energetico totale dovuto alla presenza della dislocazione ha anche un termine relativo alla zona centrale per valori di  $r_0$  minori di  $b$ , calcoli fatti per una dislocazione a spigolo nel ferro puro danno come risultato la variazione di energia per unità di lunghezza rispetto ad  $R$  quelli relativi al grafico riportato in figura 2.33.

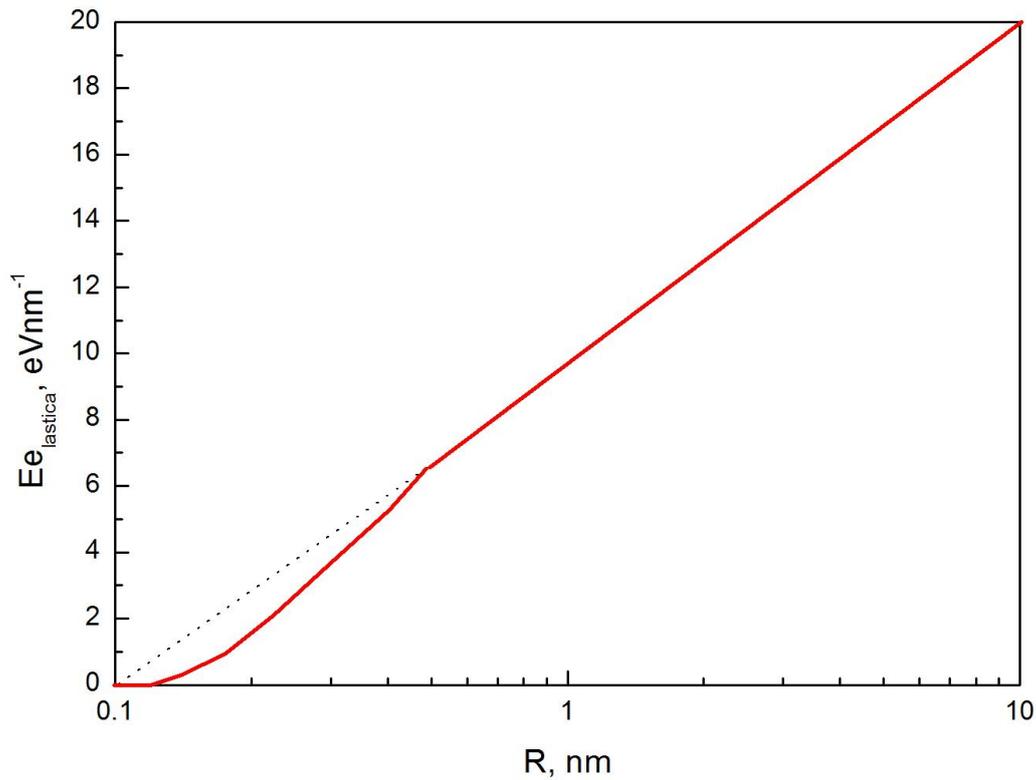


Figura 2.33: variazione dell'energia elastica rispetto alla distanza dal centro della dislocazione per una dislocazione a spigolo presente nel reticolo del ferro puro.

Per creare in un cristallo una dislocazione è necessario compiere un lavoro che viene accumulato nel cristallo sotto forma di energia potenziale. Nel caso di una dislocazione a vite questa energia vale:

$$E_v = Gb^2l \quad (2.14)$$

dove  $G$  è il modulo di taglio,  $b$  è il vettore di Burgers e  $l$  la lunghezza della dislocazione. Nel caso, invece, di una dislocazione a spigolo si ha:

$$E_s = \frac{Gb^2l}{1-\nu} \cong 1.5Gb^2l \quad (2.15)$$

dove  $\nu$  è il rapporto tra le deformazioni nella direzione trasversale e quella nella direzione longitudinale; questo rapporto si chiama rapporto di Poisson  $e$ , per i materiali metallici, ha un valore di  $1/3 = 0,33$ .

Dalle due precedenti relazioni si può ricavare che in ogni caso l'energia di una dislocazione è proporzionale alla sua lunghezza e al modulo di taglio. L'energia per unità di lunghezza di una dislocazione è inoltre proporzionale a  $b^2$ . Da quest'ultima constatazione si può dedurre che tendono a formarsi dislocazioni con vettore di Burgers quanto più piccole possibile e che quando una dislocazione ha vettore di Burgers di modulo superiore a una distanza interatomica tende a dissociarsi in più dislocazioni, ciascuna con vettore di Burgers unitario. Infatti l'energia totale relativa a due dislocazioni unitarie distinte è proporzionale a  $b^2 + b^2 = 2b^2$ , mentre per una dislocazione con vettore di Burgers  $2b$  è proporzionale a  $(2b)^2 = 4b^2$ .

Dal confronto fra le due relazioni si vede anche che l'energia di una dislocazione a spigolo è di circa il 50% maggiore di quella di una dislocazione a vite, a parità di lunghezza e di valore del vettore di Burgers.

Nel caso di una dislocazione mista l'energia può essere calcolata sommando le energie delle componenti a spigolo e a vite.

Ora le dislocazioni si muovono per gradini, un segmento della dislocazione supera la barriera energetica di Peierles-Nabarro per primo come mostrato in figura 2.34.

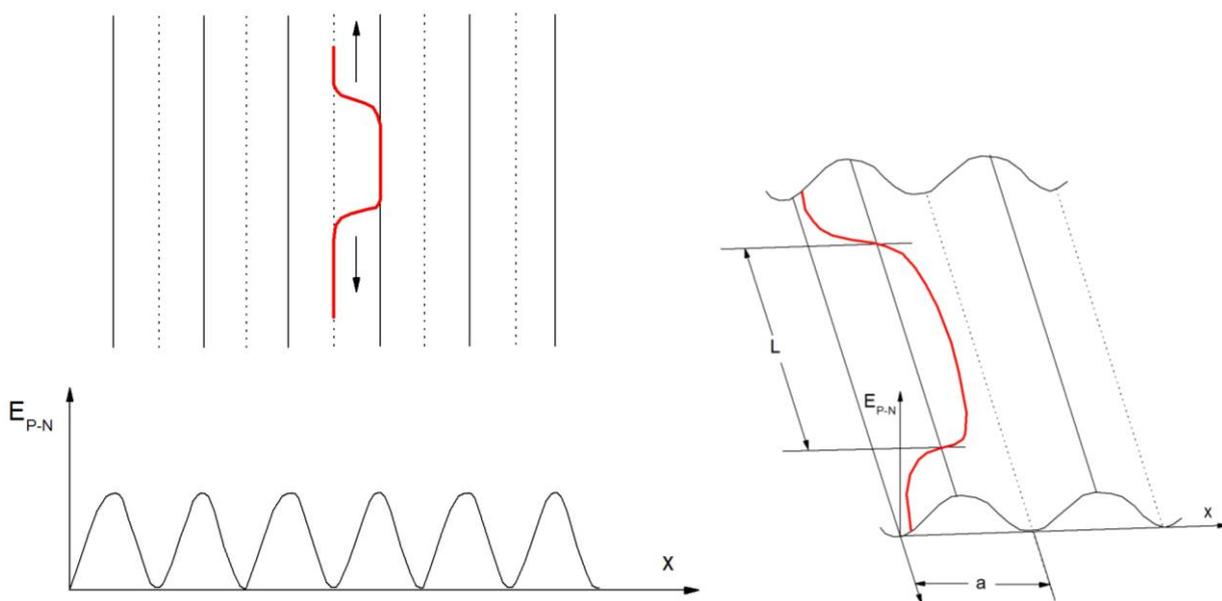


Figura 2.34: superamento della barriera energetica da parte di un segmento di dislocazione.

In definitiva, il segmento che riesce a superare la barriera energetica forma un kink. L'entità di tale barriera fa cambiare la forma del gradino e quindi la mobilità della dislocazione. Qualora si formi il kink, questo cresce lateralmente in direzione opposta permettendo a tutta la linea della dislocazione di superare la barriera (figura 2.35).

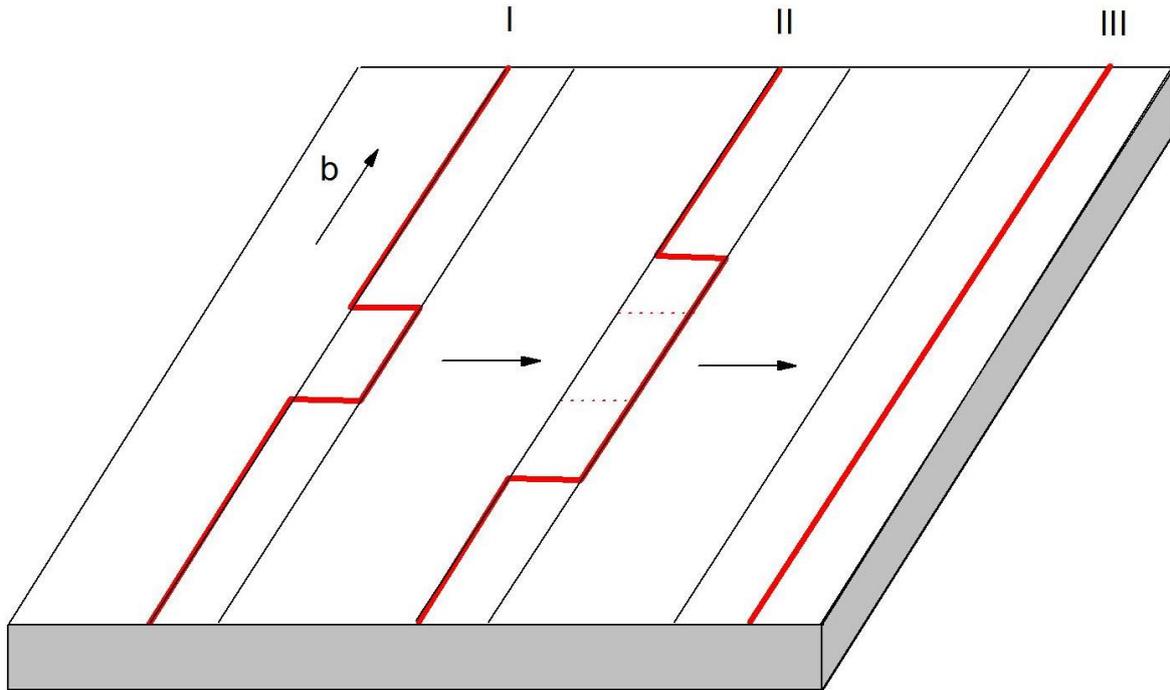


Figura 2.35: crescita di un kink e superamento della barriera da parte della dislocazione.

**Scorrimenti**

Prendiamo come riferimento la figura 2.36:

Calcoliamo la resistenza che il reticolo oppone al moto della dislocazione:

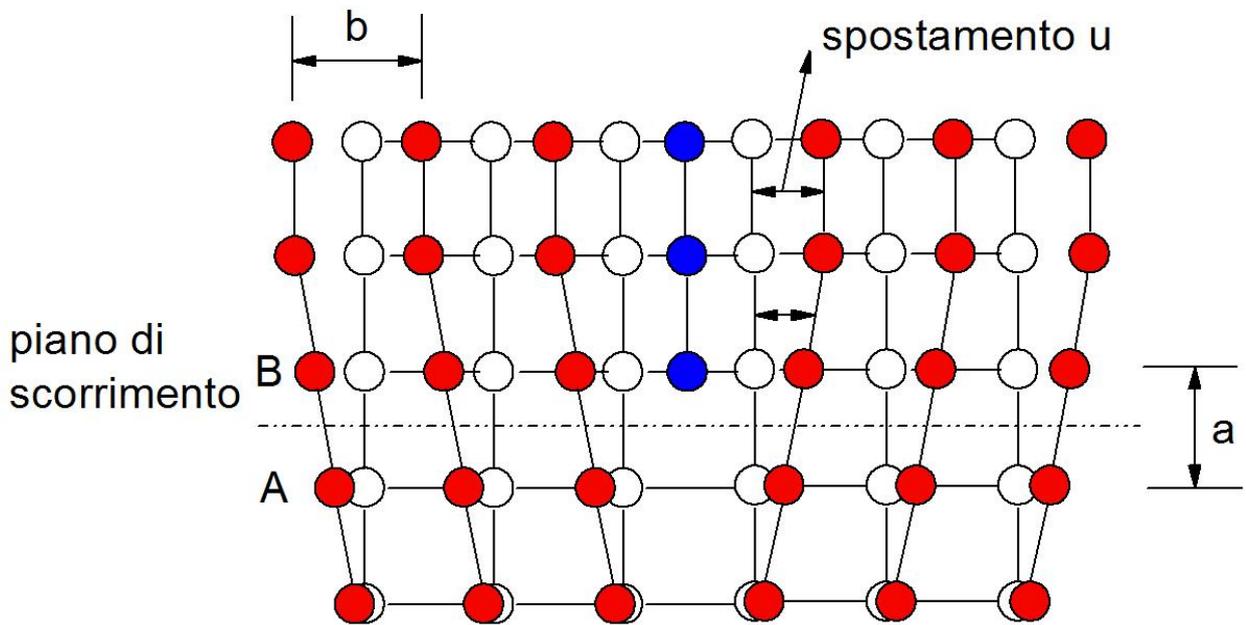


Figura 2.36: spostamento degli atomi dovuto allo scorrimento.

In presenza della dislocazione gli atomi sono spostati dalla loro posizione di equilibrio di una distanza  $u$ . Lo spostamento perpendicolarmente al piano di scorrimento è:

$$\Delta u = u_B - u_A$$

Questo genera una sollecitazione tangenziale che si può schematizzare come:

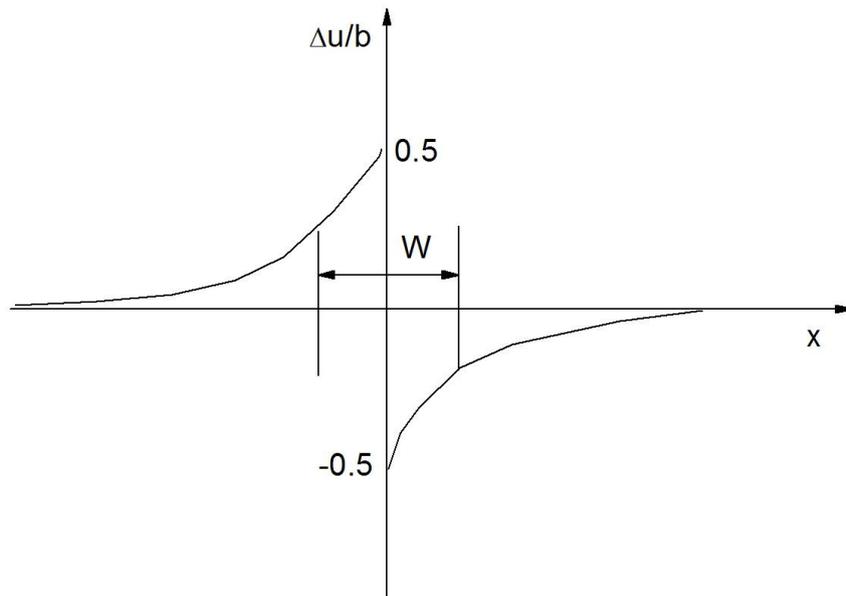


Figura 2.37: variazione di  $W$  con la distanza dal centro della dislocazione.

La larghezza  $W$  è definita come la distanza oltre la quale la grandezza di  $\Delta u > 1/2$  del suo massimo valore ( $-b/4 < \Delta u < b/4$ ).

L'energia della dislocazione per unità di lunghezza in funzione della posizione della dislocazione è:

$$E = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu)} \exp\left(\frac{-2\pi W}{b}\right) \quad (2.16)$$

Per cui si può ricavare la tensione tangenziale necessaria a muovere la dislocazione:

$$\tau = \frac{2\pi}{b^2} E = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left(\frac{-2\pi W}{b}\right) \approx \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left(\frac{-2\pi a}{(1-\nu)b}\right) \quad (2.17)$$

Tale tensione è detta di Peierls-Nabarro. Per  $B$  fissato, la tensione aumenta all'aumentare del parametro  $a$ , all'aumentare del vettore di burger  $\mathbf{v}$  è un aumento di  $\tau$ . Per  $a$  fissato  $\tau$  aumenta all'aumentare di  $b$ , all'aumentare di  $a$   $\mathbf{v}$  è una diminuzione di  $\tau$ . Lo scorrimento dei piani reticolari a causa del moto delle dislocazioni è favorito nelle direzioni in cui  $b$  è più basso ed  $a$  è più alto, in tali condizioni infatti  $\tau$  raggiunge i livelli più bassi.

Per calcolare la deformazione indotta dobbiamo considerare lo scorrimento dei piani reticolari:

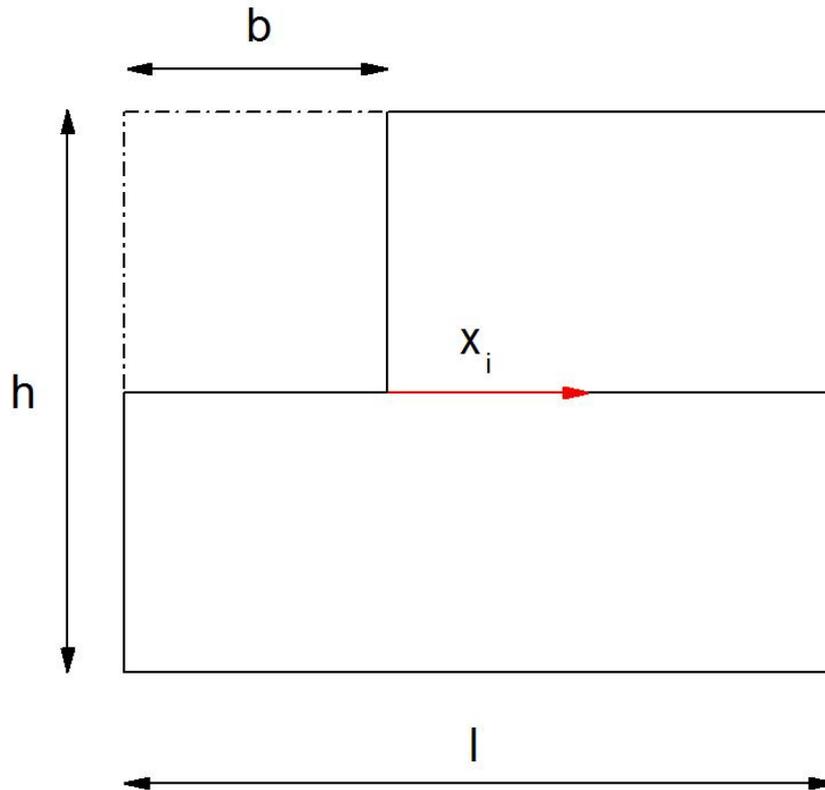


Figura 2.38: spostamento di due piani reticolari contigui.

$$\gamma = \frac{N\bar{x} b}{l h} \quad (2.18)$$

Dove N è il numero delle dislocazioni in movimento

Valutando la velocità di deformazione, consideriamo che durante la deformazione plastica la densità di dislocazioni aumenta durante la deformazione:

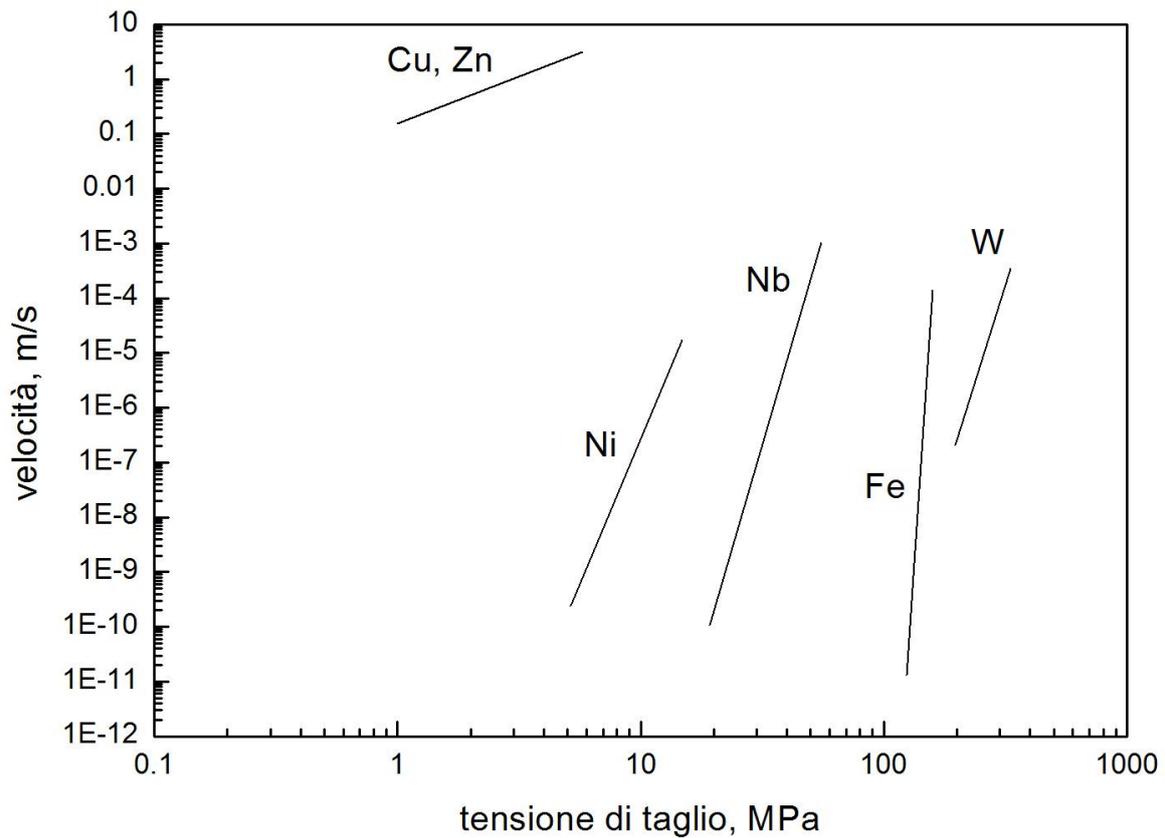
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \rho b \frac{dx}{dt} + x b \frac{d\rho}{dt} \cong \rho b v \quad (2.19)$$

Il secondo termine della (2.19) è molto più piccolo del primo. Dove v è la velocità delle dislocazioni che può essere scritta come:

$$v = A \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \quad (2.20)$$

Dove  $\tau$  è la tensione di taglio applicata, e  $\tau_0$  la tensione di taglio per una velocità di 1m/s, e m è compreso tra 2 e 30 per i cristalli ccc mentre tra 100-300 per i cristalli cfc. La velocità dipende dalla tensione applicata, dai difetti reticolari presenti, dalla temperatura e dal tipo di dislocazioni.

Nel grafico seguente sono mostrati alcuni esempi di velocità delle dislocazioni in funzione della tensione applicata per diversi materiali alla temperatura di 20 °C.



La presenza di jog e kink influenza il moto delle dislocazioni e la loro intersezione, il jog non influenza il glide delle dislocazioni a spigolo, impediscono invece il moto delle dislocazioni a vite avendo un carattere a spigolo ristretto al piano di giacitura (figura 2.39).

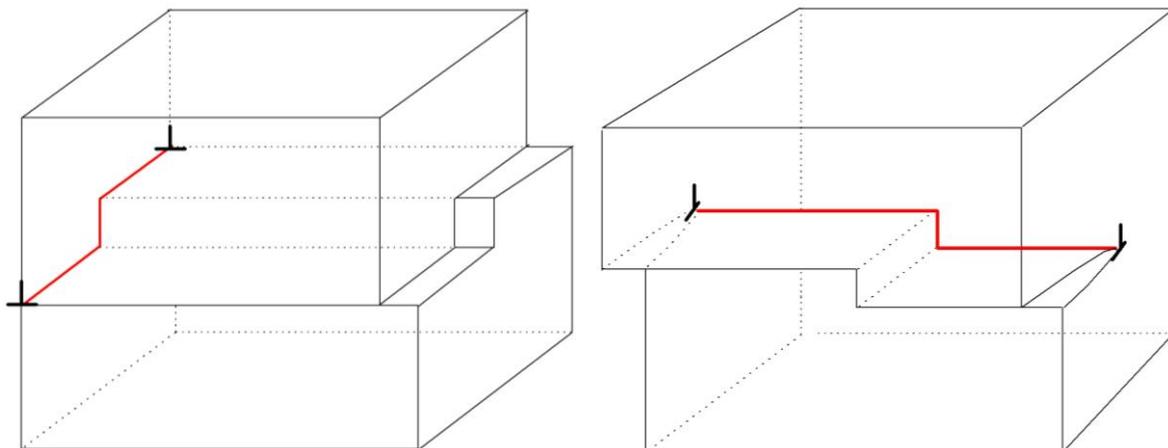


Figura 2.39: jog nelle dislocazioni a spigolo e nelle dislocazioni a vite.

#### ***Effetto delle dislocazioni sullo sforzo critico di taglio***

Nel calcolare lo sforzo critico di taglio si è supposto che la deformazione di un cristallo fosse dovuta allo scorrimento contemporaneo di tutto un piano di atomi rispetto ad un altro adiacente. Ciò implica l'ipotesi che in un certo istante tutti gli atomi di un piano vibrino in fase tra loro e ha come conseguenza l'ottenimento di un valore estremamente alto di sforzo critico. Se invece supponiamo

la presenza di dislocazioni, possiamo comprendere come la deformazione avvenga per scorrimento della dislocazione entro il cristallo. La deformazione determina la rottura di un limitato numero di legami atomici e la loro susseguente riformazione in posizione diversa; necessita quindi uno sforzo critico assai minore.

Per visualizzare cosa succede nel caso di formazione di una dislocazione parziale si supponga che la struttura possa essere assimilata a due piani di sfere (per esempio palline da ping pong incollate) sovrapposti l'uno sull'altro. Una dislocazione, con vettore di Burgers  $a/2 [\bar{2}10]$ , comporta uno spostamento degli atomi da A a B (figura 2.40); ora si osserva abbastanza facilmente che le sfere, sfruttando le "valli" fra gli atomi sottostanti, si spostano più facilmente da A a B e da B a C che non direttamente da A a C.

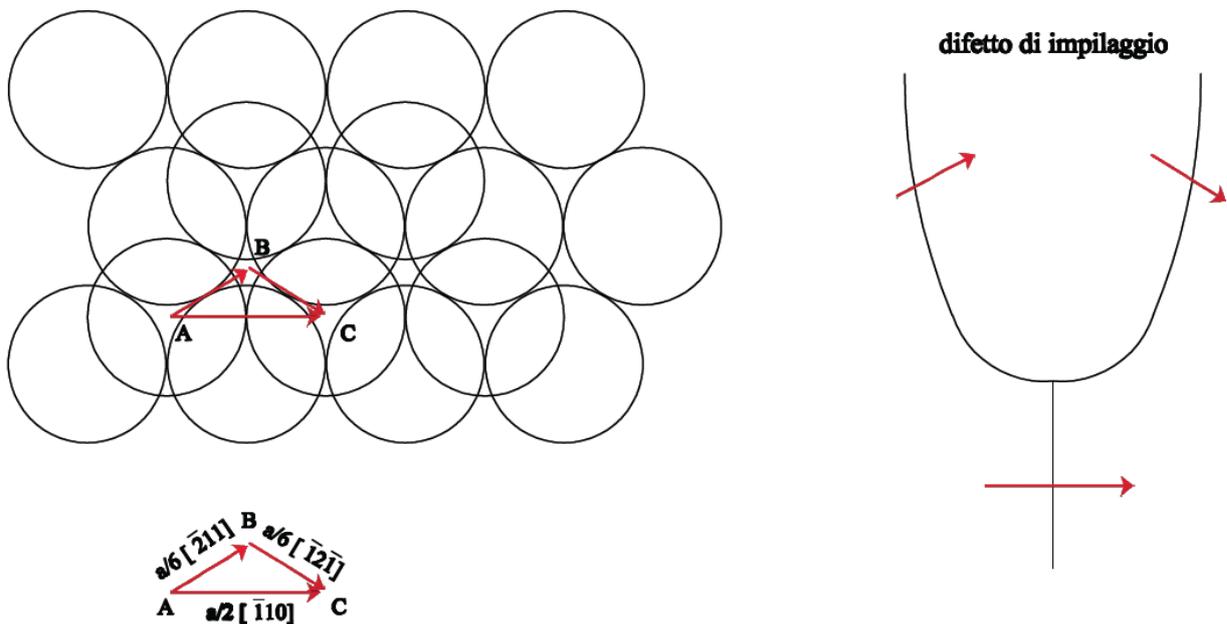


Figura 2.40: schema che illustra la dissociazione di una dislocazione in due dislocazioni parziali, i cui vettori di Burgers, sommati, danno il vettore della dislocazione originaria (a); in (b) viene schematizzata la formazione della zona interessata dal difetto di impilaggio, che separa le due dislocazioni parziali.

Questo spostamento corrisponde ad una dissociazione della dislocazione originaria in due dislocazioni parziali, i cui vettori di Burgers, sommati, danno il vettore di Burgers della dislocazione originaria. Nell'esempio in questione, la dislocazione  $b_1 = a/2 [\bar{2}10]$  si dissocia nelle dislocazioni parziali  $b_2 = a/6 [\bar{2}11]$  e  $b_3 = a/6 [\bar{1}2\bar{1}]$  che si trovano ad una distanza  $d$ . Le due dislocazioni parziali, inoltre, tendono, a causa della deformazione imposta al reticolo dalla loro presenza, a respingersi; nel tratto di reticolo che le separa si verifica un difetto di impilaggio (figura 2.41).

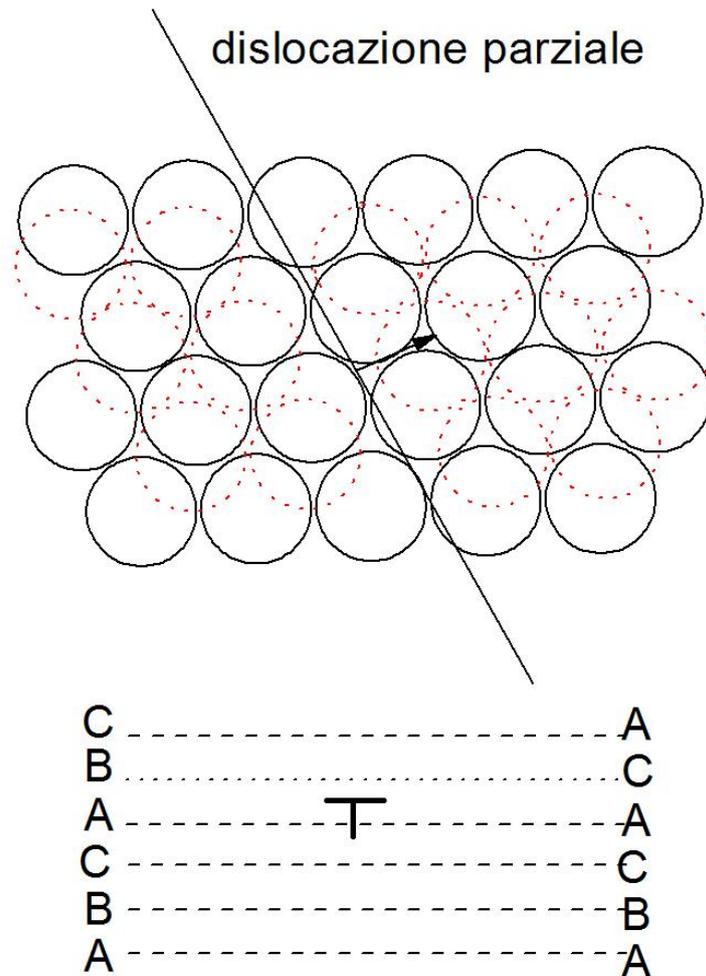


Figura 2.41: spostamento di atomi corrispondente alla dislocazione parziale di. Il piano a tratteggio grossolano corrisponde a quello con gli atomi tratteggiati. Si nota che a destra gli atomi vanno ad occupare la posizione prevista per il piano C, anziché quella tipica del piano B.

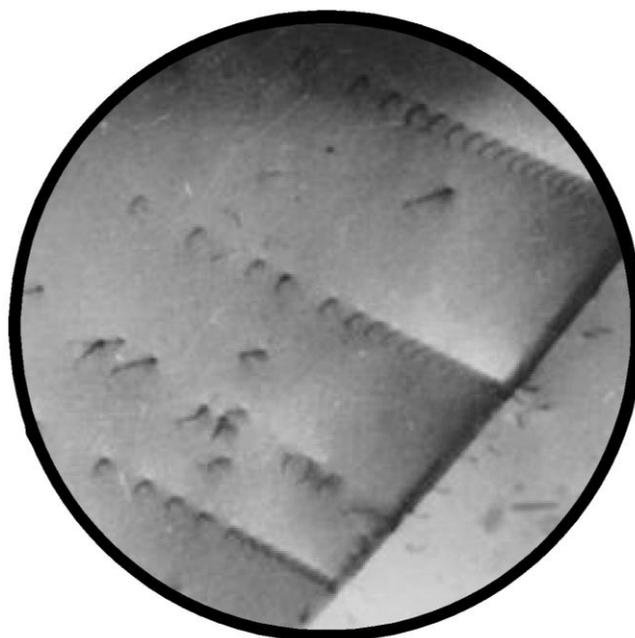
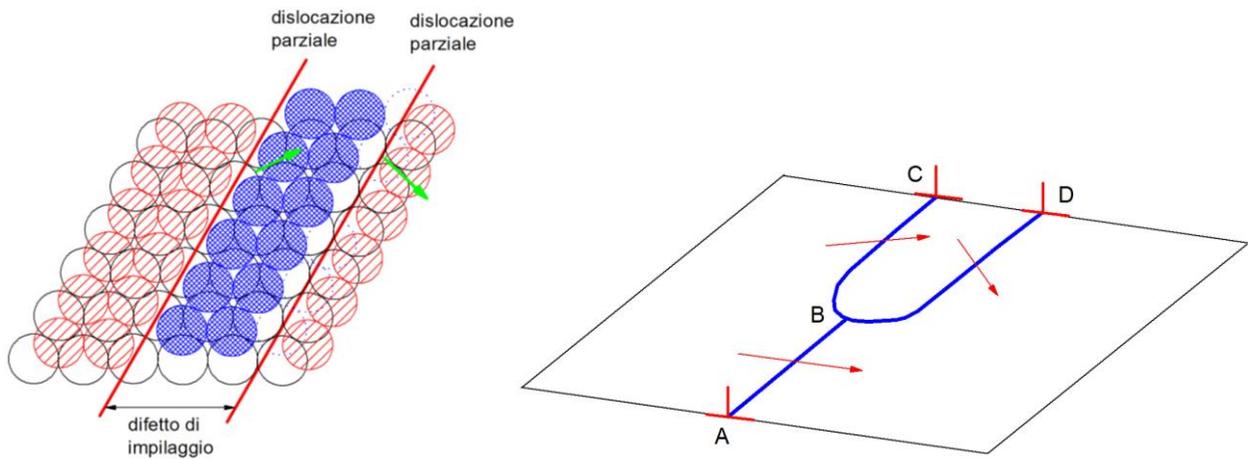
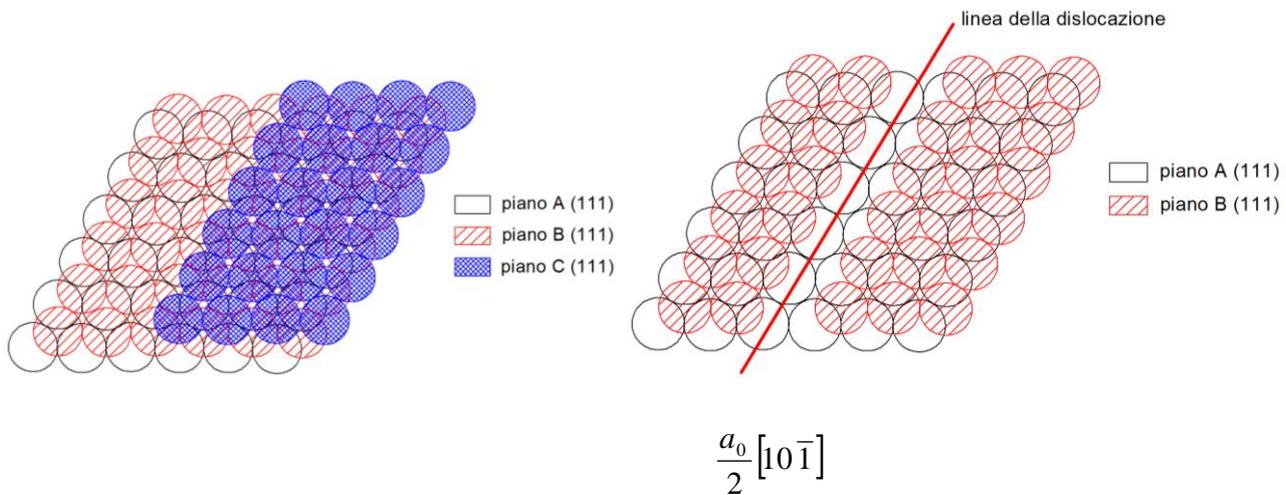


Figura 2.42: micrografia elettronica relativa all'impilaggio di dislocazioni.

Vediamo come si sviluppa tale difetto (figura 2.43):



$$\frac{a_0}{2} [10\bar{1}] \rightarrow \frac{a_0}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a_0}{6} [11\bar{2}]$$

Figura 2.43: meccanismo di formazione di un difetto di impilaggio.

AB rappresenta la dislocazione iniziale, BC e BD sono le dislocazioni parziali, la regione BCD è il difetto d'impilaggio corrispondente a uno scorrimento parziale dei piani rispetto a ABC e ABD. La dislocazione AB + i tratti parziali BC e BD è detta dislocazione estesa, le dislocazioni specifiche definiscono uno specifico piano di scorrimento con la caratteristica che possono muoversi per scorrimento incrociato solo quando le dislocazioni parziali si ricombinano. Tale movimento necessita di un certo quantitativo di energia. Il meccanismo di ricombinazione è mostrato in figura 2.44.

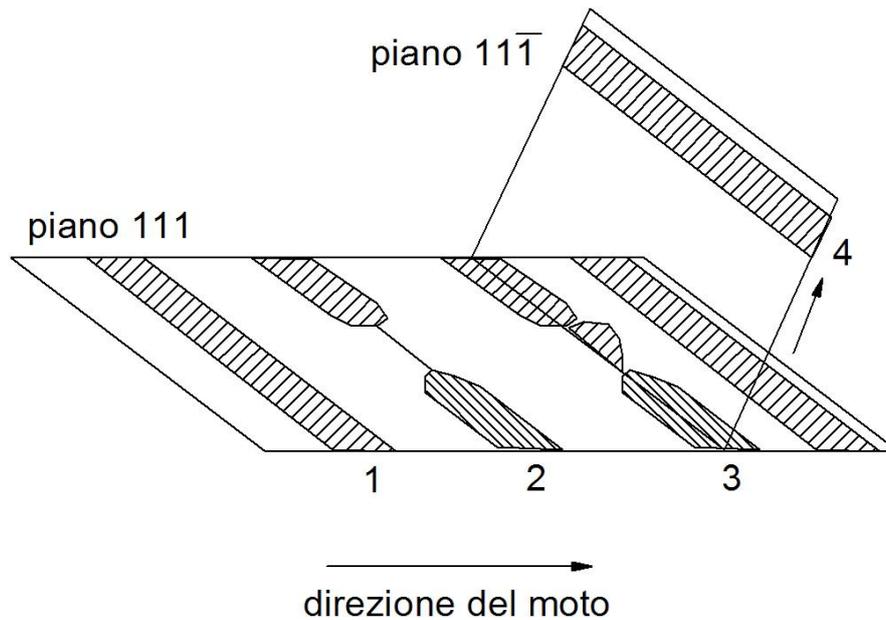


Figura 2.44: ricombinazione di una dislocazione estesa, 1) dislocazione estesa, 2) formazione di un segmento di costrizione, 3) scorrimento incrociato su un piano differente, 4) ricombinazione.

La ricombinazione è tanto più difficoltosa quanto maggiore è la larghezza del difetto d'impilaggio. L'energia del difetto di impilaggio è data da:

$$ESF = \frac{Gb_2b_3}{2\pi d} \quad (2.21)$$

Ora gli acciai inossidabili hanno una bassa energia del difetto d'impilaggio ( $<10 \text{ mJ/m}^2$ ), il rame media (90) mentre l'alluminio molto alta (250). Tanto minore è l'energia del difetto d'impilaggio tanto più difficile risulta la ricombinazione delle dislocazioni estese e quindi il fenomeno dello scorrimento incrociato. Materiali con alta energia del difetto d'impilaggio incrudiscono, quindi, più velocemente.

Se nell'esempio considerato, cioè nei cristalli cfc, l'impilaggio dei piani ad elevato fattore di impacchettamento è del tipo ABCABCABC, nella parte di cristallo che separa le due dislocazioni parziali la sequenza diventa ABCBCABC (si forma cioè uno strato con impilaggio tipico della struttura ec). Il difetto di impilaggio, naturalmente, è associato, come tutti i difetti di questo tipo, ad un aumento dell'energia immagazzinata dal cristallo (mentre la tendenza naturale sarebbe quella di minimizzare l'energia). Ne deriva che se le dislocazioni parziali si separano di molto, il difetto di impilaggio interessa porzioni del cristallo abbastanza ampie, e quindi comporta un notevole aumento di energia. Sostanzialmente, quindi, la separazione fra le dislocazioni parziali è data da un bilancio fra la loro tendenza naturale a respingersi, e l'incremento dell'energia del difetto di impilaggio che ne deriva. In metalli caratterizzati da elevati valori del difetto di impilaggio, le dislocazioni parziali sono di solito abbastanza vicine; viceversa, in metalli con bassa energia del difetto di impilaggio, le dislocazioni parziali possono essere abbastanza distanti.

La precedente discussione ha riflessi estremamente importanti sulla risposta del metallo alla deformazione; si è visto, infatti, che prima o poi il metallo tende ad incrudire, per il reciproco effetto di ostacolo causato dall'interazione di dislocazioni agenti su piani di scorrimento diversi. Se la dislocazione è a vite, una variazione del piano di scorrimento (cioè lo scorrimento incrociato) potrebbe consentire alla dislocazione di liberarsi da queste barriere al proprio movimento; ora, però, avviene che se la dislocazione è estesa (cioè dissociata in due dislocazioni parziali) il suo movimento è ristretto al piano di scorrimento originario (le due dislocazioni parziali, cioè, non possono muoversi per scorrimento incrociato). Lo scorrimento incrociato potrebbe avvenire soltanto

se, sotto l'azione di una sollecitazione esterna sufficientemente alta, le dislocazioni parziali si riassociassero a formare la dislocazione originaria. Questo meccanismo è tanto più difficile quanto le due dislocazioni parziali sono lontane (cioè nei metalli a bassa energia del difetto di impilaggio). Se ne deduce che i materiali a bassa energia del difetto di impilaggio tendono ad incrudire maggiormente, perché uno dei meccanismi che ritarda l'incrudimento (lo scorrimento incrociato) avviene solo per tensioni di scorrimento molto elevate.

*Ruolo delle dislocazioni nella deformazione plastica e interazione fra dislocazioni:* E' bene riassumere, a questo punto, alcune delle osservazioni fin qui fatte:

- i cristalli reali contengono sempre una quantità piuttosto rilevante di dislocazioni;
- le dislocazioni si possono spostare, su piani di scorrimento ben definiti;
- lo scorrimento della dislocazione di una quantità pari al vettore di Burgers comporta spostamenti di singoli atomi che sono solo una frazione dello stesso vettore di Burgers; inoltre, solo pochi atomi sono coinvolti dallo spostamento della dislocazione;
- il movimento della dislocazione termina sulla superficie libera, generando un gradino che è equivalente a quello che si otterrebbe spostando tutti gli atomi al di sopra del piano di scorrimento rispetto a quelli al di sotto; nel caso della dislocazione, come visto, per ogni spostamento della dislocazione pari a  $\mathbf{b}$ , solo pochi atomi si sono spostati rispetto alla loro posizione iniziale, e di piccole distanze; nel secondo caso tutti gli atomi al di sopra del piano di scorrimento hanno subito uno spostamento pari ad una distanza interatomica; ne deriva che la forza necessaria a formare due gradini equivalenti è molto minore nel caso che sia una dislocazione a scorrere, rispetto al caso teorico in cui si muovono tutti gli atomi.

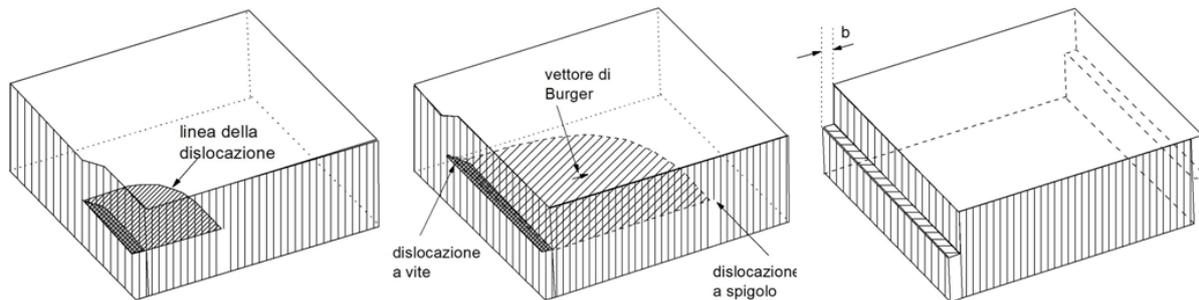


Figura 2.45: deformazione macroscopica prodotta da una dislocazione a spigolo (a) e da una dislocazione a vite (b).

Si è quindi identificato il motivo per cui nei cristalli reali la deformazione plastica è possibile applicando tensioni di taglio che sono una frazione minima rispetto a quelle teoriche necessarie a deformare un cristallo perfetto esente da dislocazioni. La deformazione è relativamente facile, nei metalli, proprio perché i cristalli contengono una elevata densità di dislocazioni. Queste dislocazioni possono moltiplicarsi, ma possono anche interagire fra di loro.

### **Forze agenti sulle dislocazioni**

Sotto l'azione di una forza la dislocazione si incurva, si oppone a tale forza tentando di accorciarsi riducendo l'energia di deformazione accumulata. Allo stesso modo di una tensione superficiale mostrano una tensione lineare dipendente dalla energia di deformazione per unità di lunghezza (figura 2.46).

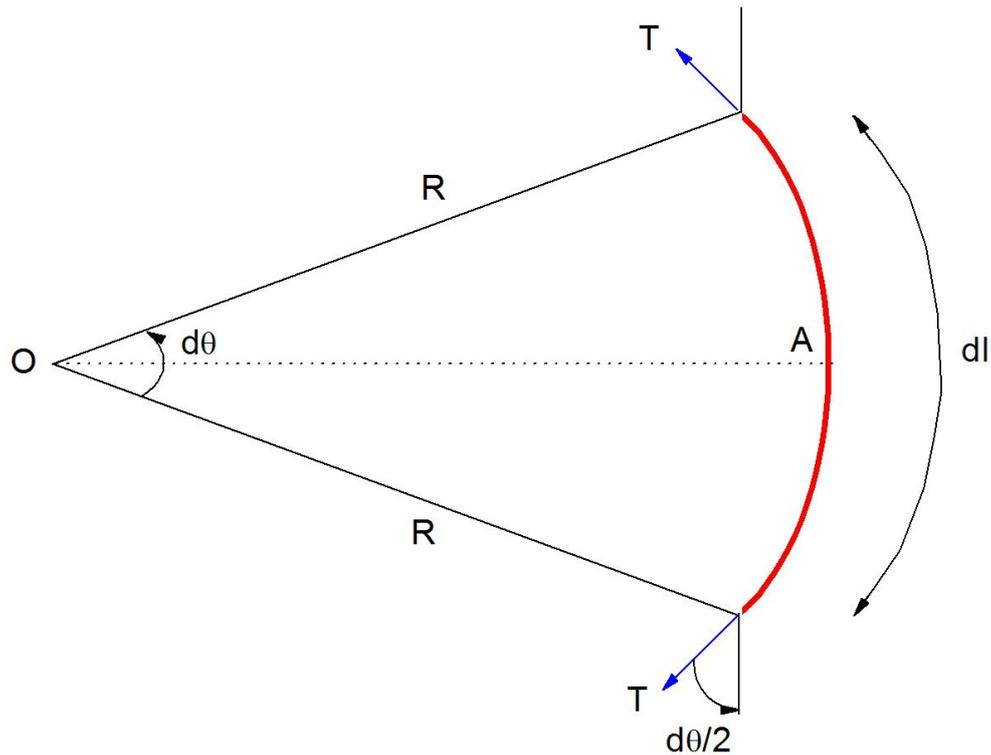


Figura 2.46: dislocazione incurvata da una forza esterna.

La tensione di linea è data da:

$$T = \alpha G b^2 \quad (2.22)$$

una tensione di taglio sarà necessaria per mantenere costante il raggio di curvatura  $R$ . la forza esterna è  $(\tau_0 b) dl$ , mentre la forza lungo  $OA$  che si oppone alla tensione esterna è data da:

$$2T \sin \frac{d\theta}{2} \cong T d\theta \quad (\text{per piccoli angoli}) \quad (2.23)$$

la dislocazione sarà in equilibrio nella posizione incurvata se le due forze si eguagliano:

$$T d\theta = (\tau_0 b) dl$$

Quindi:

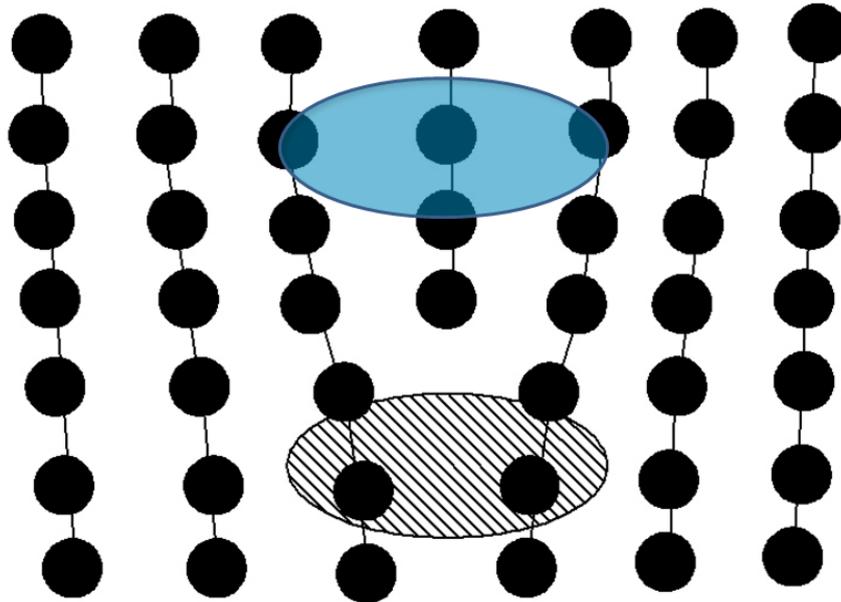
$$\tau_0 = \frac{\alpha G b}{R} \quad (2.24)$$

La (2.24) assume che tutti i tipi di dislocazione abbiano la stessa energia per unità di lunghezza e che la dislocazione incurvata sia un arco di circonferenza, tali approssimazioni sono valide per rapporto di Poisson nullo. In generale la linea della dislocazione mostra una torsione che la porta a ruotare verso orientazioni a vite dove l'energia per unità di lunghezza è ridotta. La dipendenza della tensione lungo la linea della dislocazione e l'energia di deformazione elastica è data da:

$$T = E_{elastica}(\theta) + \frac{d^2 E_{elastica}(\theta)}{d\theta^2} \quad (2.25)$$

Tale espressione mostra l'effetto sul tipo di movimentazione delle dislocazioni nel cristallo e l'interazione tra dislocazioni che si incontrano lungo il percorso di deformazione.

Il caso più semplice da analizzare è quello in cui si incontrano due dislocazioni a spigolo del tutto equivalenti (cioè dello stesso segno; il segno di una dislocazione dipende dalla direzione e dal verso del vettore di Burgers; dislocazioni con vettore di Burgers opposto hanno segni opposti). La Figura 2.47 illustra nuovamente una dislocazione a spigolo; si osserva facilmente come, al di sopra del piano di scorrimento, gli atomi siano compressi, mentre al di sotto siano più lontani che non rispetto al caso di un cristallo ideale (si ha cioè una deformazione con carattere di trazione, mentre sopra al piano di scorrimento la deformazione del reticolo ha carattere compressivo).



*Figura 2.47: stato tensionale prodotto dalla deformazione del reticolo intorno ad una dislocazione a spigolo; in grigio chiaro si ha uno stato compressivo, in grigio scuro una stato di trazione*

I campi di deformazione del reticolo che circondano ciascuna dislocazione interagiscono fra di loro; in particolare, se due dislocazioni identiche (figura 2.48) si incontrano, gli stati tensionali dello stesso segno tendono a respingersi, per cui le dislocazioni tendono ad allontanarsi ( o comunque non possono avvicinarsi più di tanto, e sono praticamente bloccate). Viceversa se due dislocazioni di segno opposto si incontrano, gli stati tensionali opposti fanno sì che esse si attraggano.

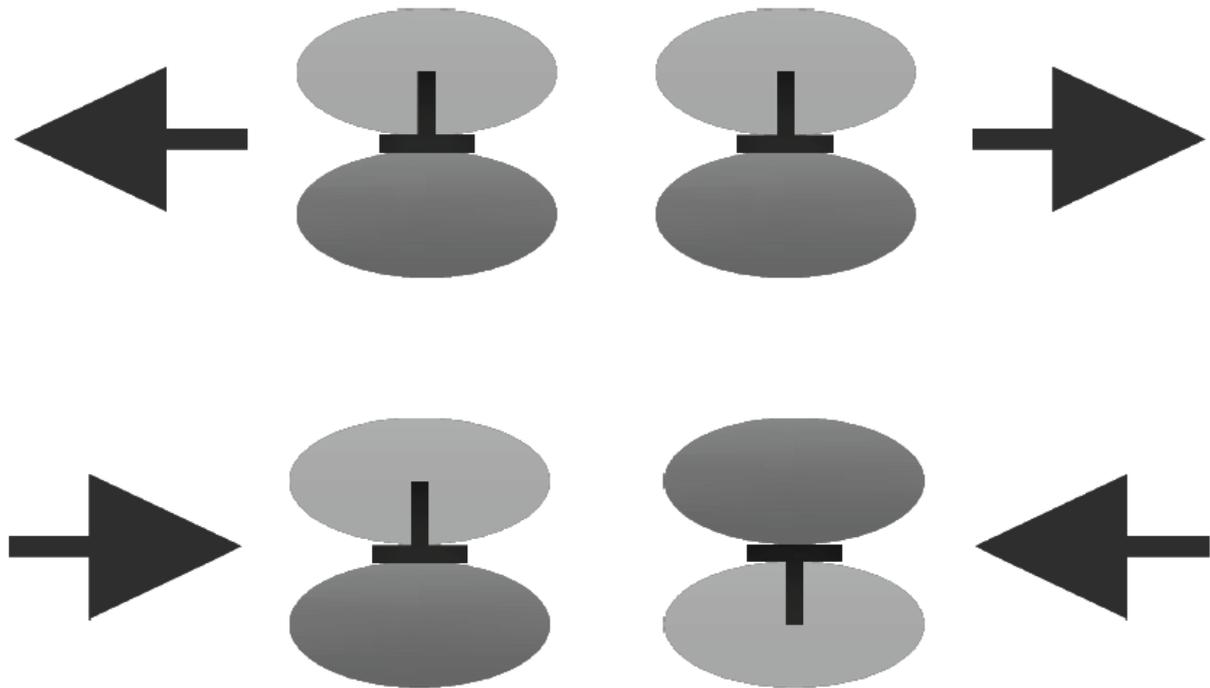


Figura 2.48: Interazione fra dislocazioni dello stesso segno e di verso opposto.

La combinazione di due dislocazioni di segno opposto (nel caso di dislocazioni a spigolo generate inserendo rispettivamente un semipiano extra al di sopra ed al di sotto del piano di scorrimento) riproduce il cristallo ideale (le due dislocazioni si annullano, Figura 2.48). Se due dislocazioni di segno opposto scorrono su due piani paralleli distanti di poche distanze interatomiche si attraggono e annichiscono lasciando una vacanza. Questi meccanismi, come si vedrà, sono della massima importanza; nel caso dell'interazione e del bloccaggio reciproco di dislocazioni con lo stesso segno si ha il fenomeno che, combinato con la moltiplicazione delle dislocazioni, genera l'incrudimento. Nel caso dell'annullamento delle dislocazioni di segno opposto si ha il fenomeno che, reso possibile dalla temperatura elevata, è alla base dei trattamenti di distensione.



Figura 2.49: Schema dell'annullamento di due dislocazioni a spigolo di segno opposto

Le forze risultanti sono funzione dell'energia elastica di deformazione, che nel caso di due dislocazioni dello stesso segno diviene:

$$E_{elastica} = \alpha Gb^2 + \alpha Gb^2 = 2\alpha Gb^2$$

Mentre nel caso di dislocazioni di segno opposto:

$$E_{elastica} = \alpha Gb^2 - \alpha Gb^2 = 0$$

Per dislocazioni che si muovono su piani ad una certa distanza il calcolo diviene più complesso, la prima approssimazione che si fa è di considerare una situazione in cui una dislocazione è presente in un cristallo e un'altra viene introdotta calcolando il lavoro necessario a fare tale operazione (figura 2.50).

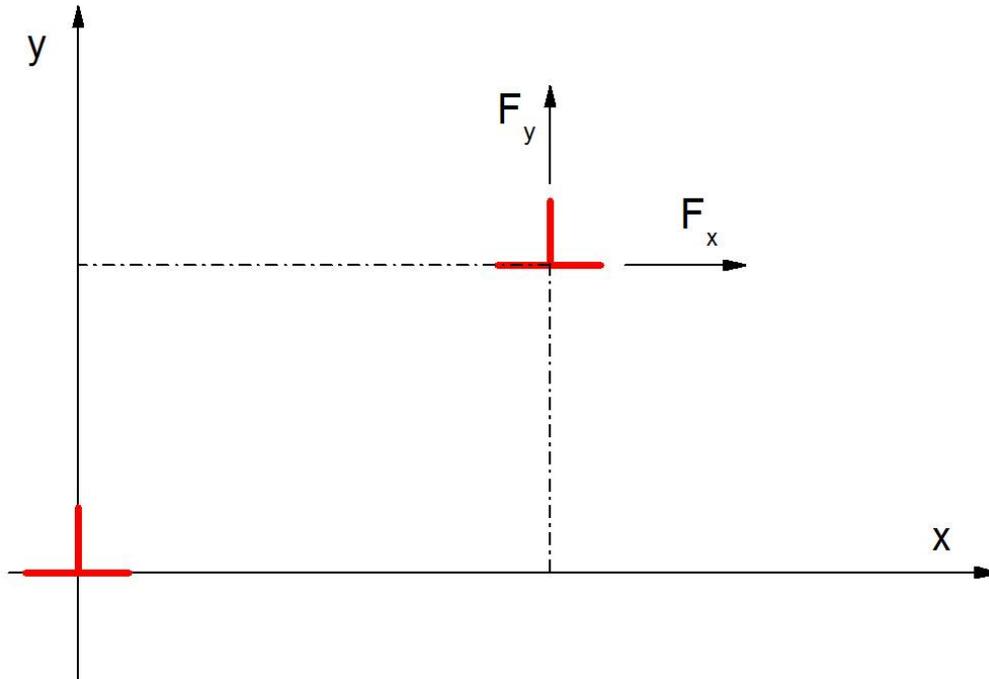


Figura 2.50: schema per il calcolo dell'interazione tra due dislocazioni.

Le due componenti agenti sulla seconda dislocazione introdotta nel reticolo in cui è presente la prima sono date da:

$$F_x = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2.26)$$

$$F_y = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

La F<sub>x</sub> è responsabile dello scorrimento, la F<sub>y</sub> è responsabile del salto.

Esempi di interazione tra dislocazione non parallele

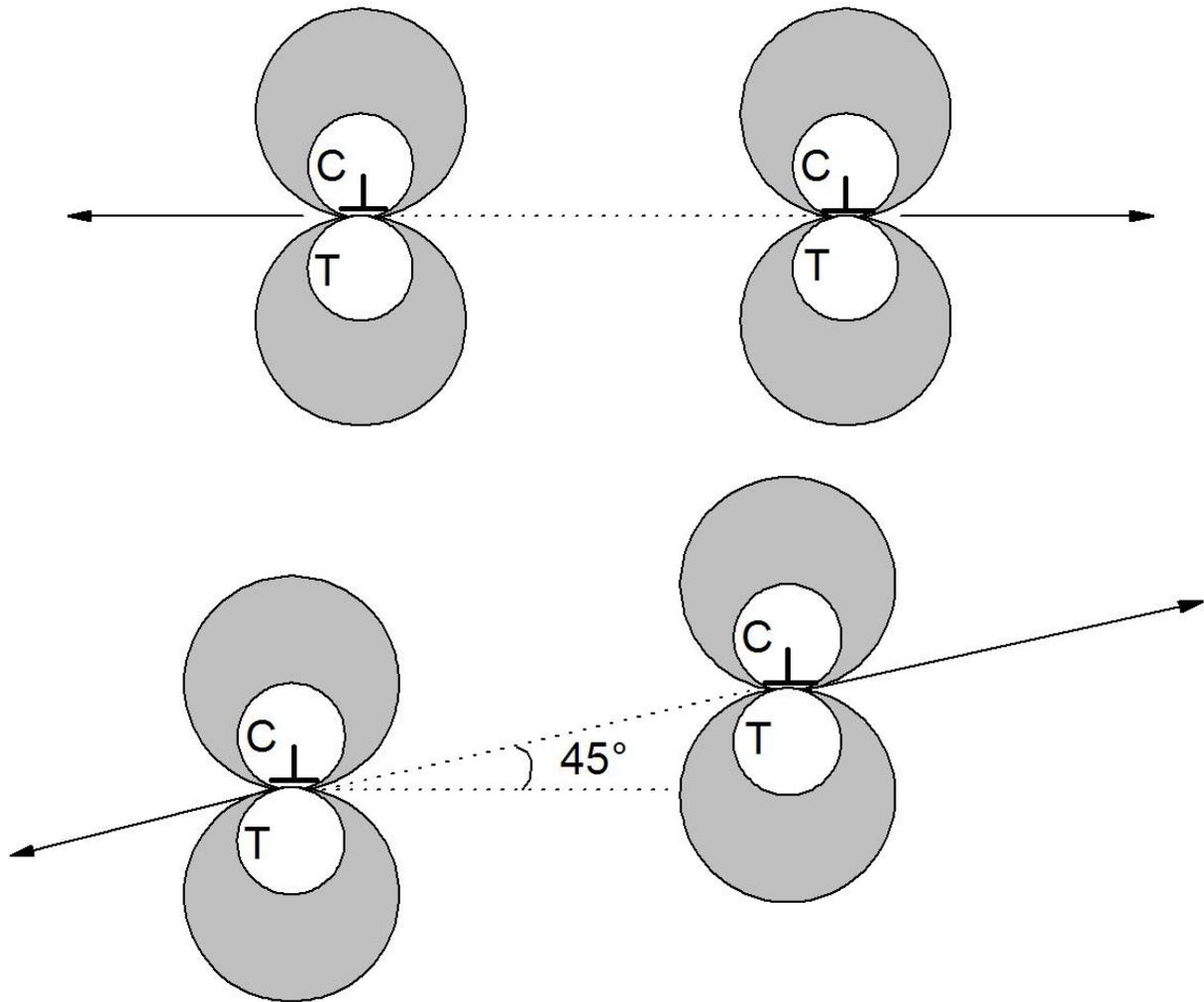


Figura 2.51: dislocazioni concordi in segno sullo stesso piano o su piani poco diversi con angolo tra direzione di scorrimento e normale che la interseca  $<$  di  $45^\circ$  si respingono.

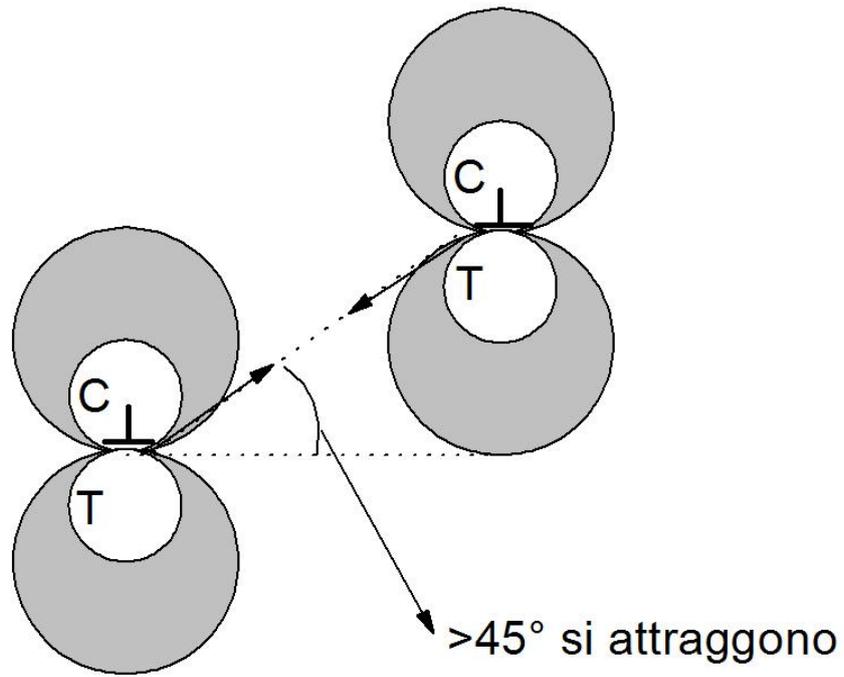


Figura 2.52: dislocazioni concordi di segno su piani molto diversi tra loro (angolo > 45°) si attraggono.

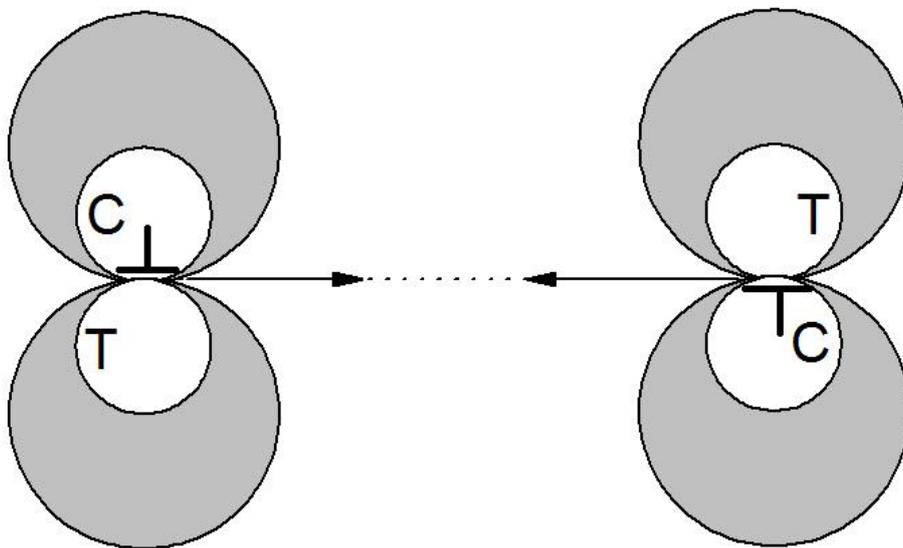


Figura 2.53: dislocazioni discordi in segno sullo stesso piano si attraggono ripristinando il reticolo perfetto

Per il caso delle dislocazioni a vite esse giacciono su piani incurvati di un angolo  $\theta$  (figura 2.54),

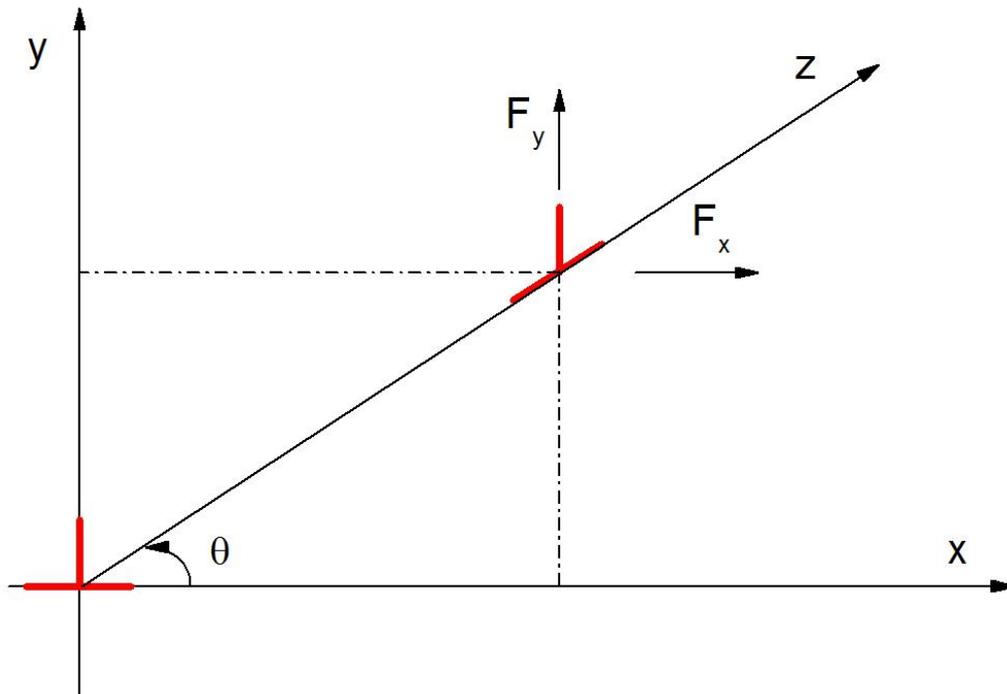


Figura 2.54: interazione tra due dislocazioni a vite.

in tal caso la componente relativa allo scorrimento sarà:

$$F_x = \sigma_{yz} b = \frac{Gb^2}{2\pi r} \cos \theta = \frac{Gb^2}{2\pi} \frac{x}{(x^2 + y^2)} \quad (2.27)$$

Ultimo fattore di grande importanza per ciò che riguarda la movimentazione delle dislocazioni è il caso in cui queste si muovano verso una superficie libera. Le superfici libere non oppongono alcuna resistenza agli spostamenti reticolari causati da una dislocazione che si avvicina, come conseguenza l'energia di deformazione diminuisce man mano che la dislocazione si approssima alla superficie, questo attrae la dislocazione verso la superficie libera. La situazione si può risolvere analiticamente immaginando che la dislocazione si rifletta sulla superficie libera come in uno specchio (figura 2.53), calcolando la forza per  $x=1$  e  $y=0$  risulta nel caso delle dislocazioni a spigolo:

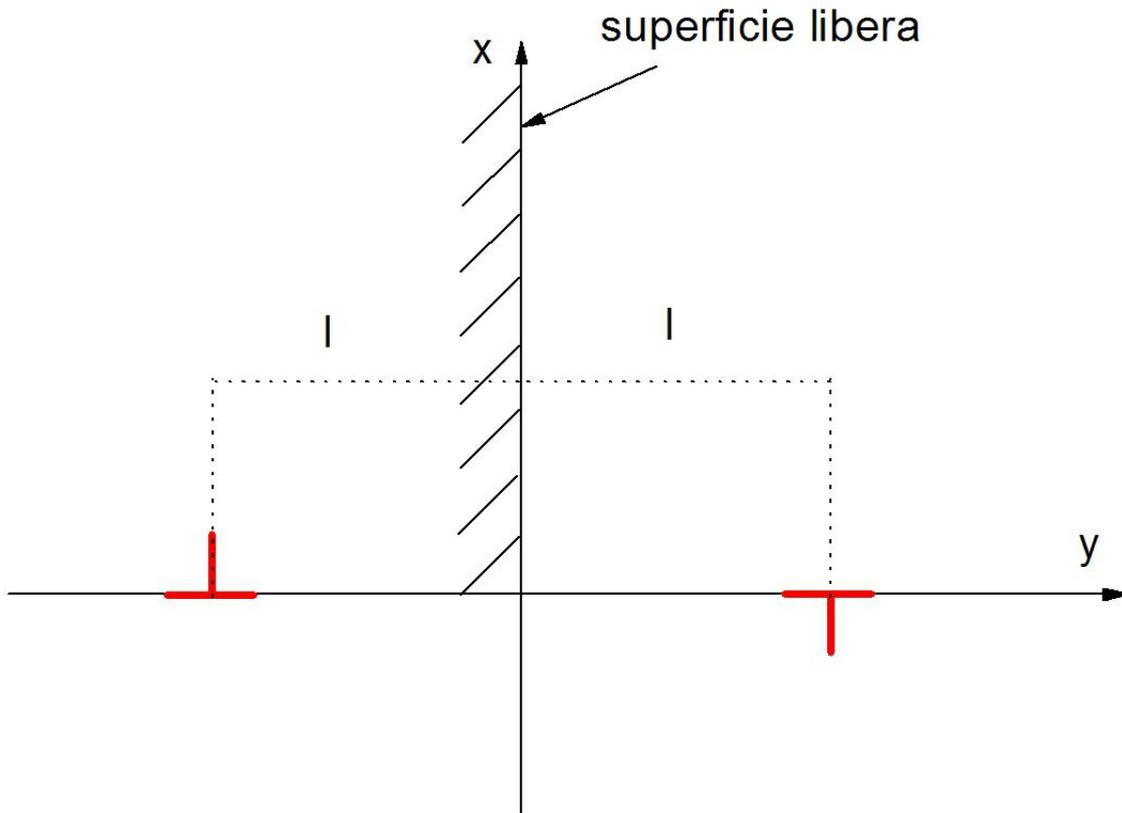


Figura 2.55: dislocazione approssimante una superficie libera.

$$\sigma_{xy} = \tau_{xy} = \frac{Gb(x-l)[(x-l)^2 - y^2]}{2\pi(1-\nu)[(x-l)^2 + y^2]^2} - \frac{Gb(x+l)[(x+l)^2 + y^2]}{2\pi(1-\nu)[(x+l)^2 + y^2]^2} - \frac{Gbl[(x-l)(x+l)^3 - 6x(x+l)y^2 + y^4]}{2\pi(1-\nu)[(x+l)^2 + y^2]^3}$$

$$F_x = \tau_{yx}b = -\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)l}$$

mentre per la dislocazione a vite:

$$\sigma_{zx} = \tau_{zx} = -\frac{Gby}{2\pi[(x-l)^2 + y^2]} + \frac{Gby}{2\pi[(x+l)^2 + y^2]}$$

e

$$\sigma_{zy} = \tau_{zy} = \frac{Gb(x-l)y}{2\pi[(x-l)^2 + y^2]} - \frac{Gby}{2\pi[(x+l)^2 + y^2]}$$

$$F_x = \tau_{zx}b = -\frac{Gb^2}{4\pi l}$$

A questo punto è anche possibile dare una interpretazione delle curve deformazione-carico che si ottengono sottoponendo un materiale monocristallino ad una prova di trazione; a seconda di come il reticolo è orientato rispetto all'asse della sollecitazione applicata, si possono avere le curve riportate in Figura 2.56.

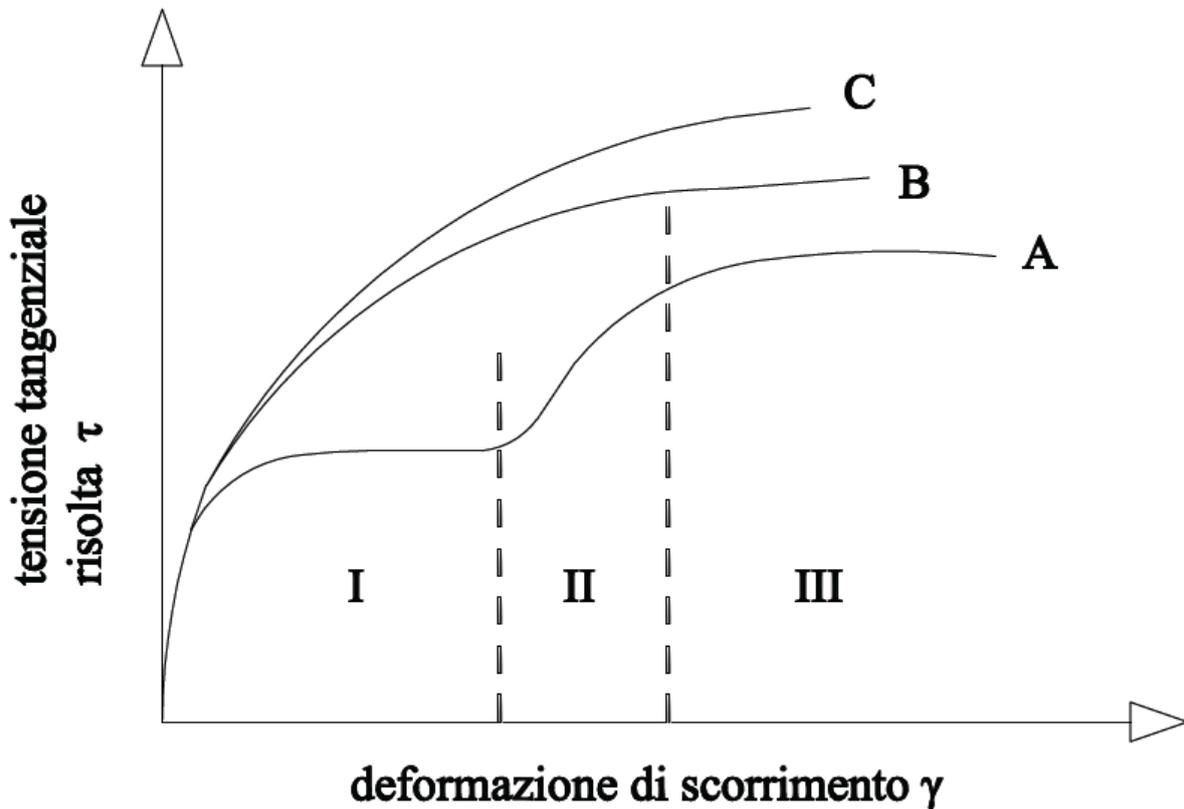


Figura 2.56: curve tensione tangenziale risultata-deformazione di scorrimento per monocristalli con diverse orientazioni rispetto all'asse del carico.

Alla base delle differenze fra le tre curve c'è la diversa orientazione dei sistemi di scorrimento; nel campione la cui curva di scorrimento è la C, infatti, l'orientazione del monocristallo è tale che molti sistemi di scorrimento (ben 8) sono orientati nel modo più favorevole (cioè disposti a  $45^\circ$  rispetto all'asse della sollecitazione). La curva B viene ottenuta quando si hanno soltanto 4 sistemi di scorrimento favorevolmente orientati, mentre la curva A corrisponde ad un solo sistema di scorrimento favorevolmente orientato. Nel caso della curva A il materiale si deforma molto, prima che si abbia una densità di dislocazioni sufficientemente elevata da causare l'incrudimento. Nei casi B e C, invece, molti piani di scorrimento sono attivi contemporaneamente; ciò significa che le dislocazioni appartenenti ai diversi piani finiscono per interagire fra di loro, interferendo e bloccandosi a vicenda. Ne deriva che, almeno nei monocristalli orientati, lo scorrimento è più difficile se sono attivi molti sistemi. Peraltro, nei sistemi ec con pochissimi sistemi di scorrimento, è molto difficile che i sistemi disponibili siano ben orientati, e questo è il fattore che limita la formabilità di questi materiali.

La curva A può essere suddivisa in tre fasi diverse:

Stadio I: man mano la tensione di taglio aumenta, fino a raggiungere il valore critico in grado di far muovere le dislocazioni presenti sul piano di scorrimento favorevolmente orientato; le dislocazioni, tramite i sistemi di moltiplicazione come quello di Frank-Read, si moltiplicano, aumentando la deformazione complessiva (il loro aumento non è però sufficiente ad incrudire il materiale);

Stadio II: come si è visto, se il campione ha le estremità bloccate, lo scorrimento sui piani cristallografici è accompagnato da una rotazione degli stessi; la rotazione, a sua volta, fa sì che sistemi prima orientati in maniera poco favorevole vengano man mano a possedere l'orientazione necessaria a far avvenire lo scorrimento. Ciò vuol dire che i sistemi di scorrimento attivi aumentano di numero, e le dislocazioni appartenenti a diversi sistemi cominciano ad interagire fra di loro,

causando un progressivo incrudimento. L'interazione fra le dislocazioni ne produce l'immobilizzazione, almeno fintantoché la tensione applicata non supera un certo limite.

Stadio III: la tensione applicata è tanto alta che le dislocazioni si sbloccano, grazie all'attivazione di nuovi meccanismi. Uno di tali meccanismi è lo scorrimento deviato (uno scorrimento della dislocazione su un piano di scorrimento diverso da quello iniziale; un tale meccanismo è relativamente facile per le dislocazioni a vite, che, come visto in precedenza, possono passare da un piano di scorrimento all'altro, purché entrambi appartengano allo stesso fascio, con asse sulla linea di dislocazione). Grazie alla ripresa del movimento, sia pure limitato, delle dislocazioni, la velocità di incrudimento diminuisce progressivamente.

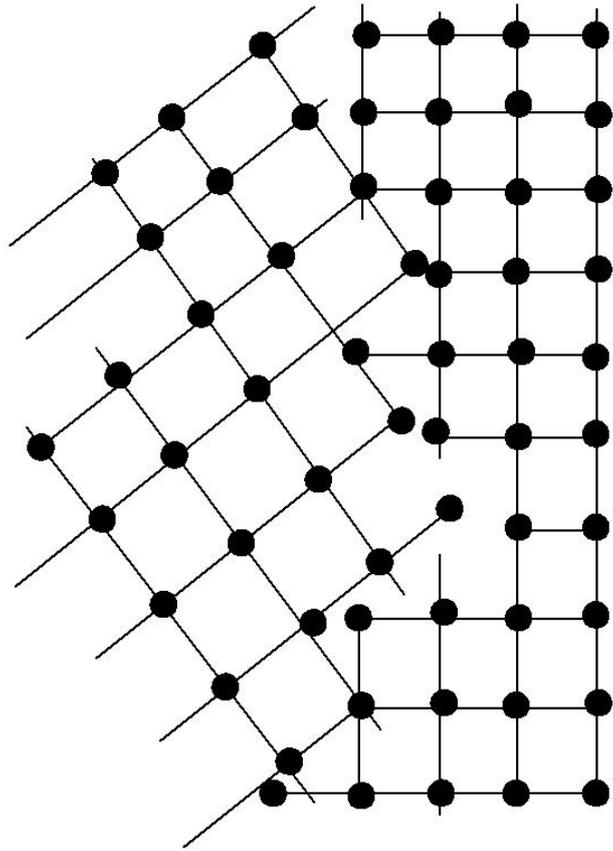
Notevoli effetti sulle tre fasi possono avere la temperatura e l'energia del difetto d'impilaggio, la prima fa diminuire l'estensione delle fasi I e II man mano che aumenta, questo perché nella fase I si attiva lo scorrimento secondario e nella fase II lo scorrimento incrociato diviene via via più attivo. Inoltre all'aumentare della temperatura diminuisce il valore di  $\sigma$  a parità di deformazione. Al diminuire invece della energia del difetto d'impilaggio diminuisce la suscettibilità allo scorrimento incrociato, questo fa aumentare il livello tensionale necessario per passare dalla fase II alla fase III.



Figura 2.57: ancoraggio di dislocazioni.

### ***I difetti di superficie: bordi di grano, geminati e difetti di impilaggio***

**Bordi di grano:** Si intende come bordo di grano, in base a quanto si è visto, quella regione che divide due diversi grani (porzioni di cristallo, contenenti tutti i relativi difetti, come vacanze, atomi in soluzione e dislocazioni, con diversa orientazione reciproca. E fisicamente l'interfaccia di separazione tra due cristalli aventi la stessa composizione ma diversa orientazione cristallografica. Per il fatto stesso di essere una zona di transizione fra reticoli di diversa orientazione, la cui larghezza è in genere di parecchie unità atomiche, il bordo di grano non ha una struttura completamente ordinata. La distanza interatomica, in questa zona, è statisticamente superiore a quella del resto del cristallo.



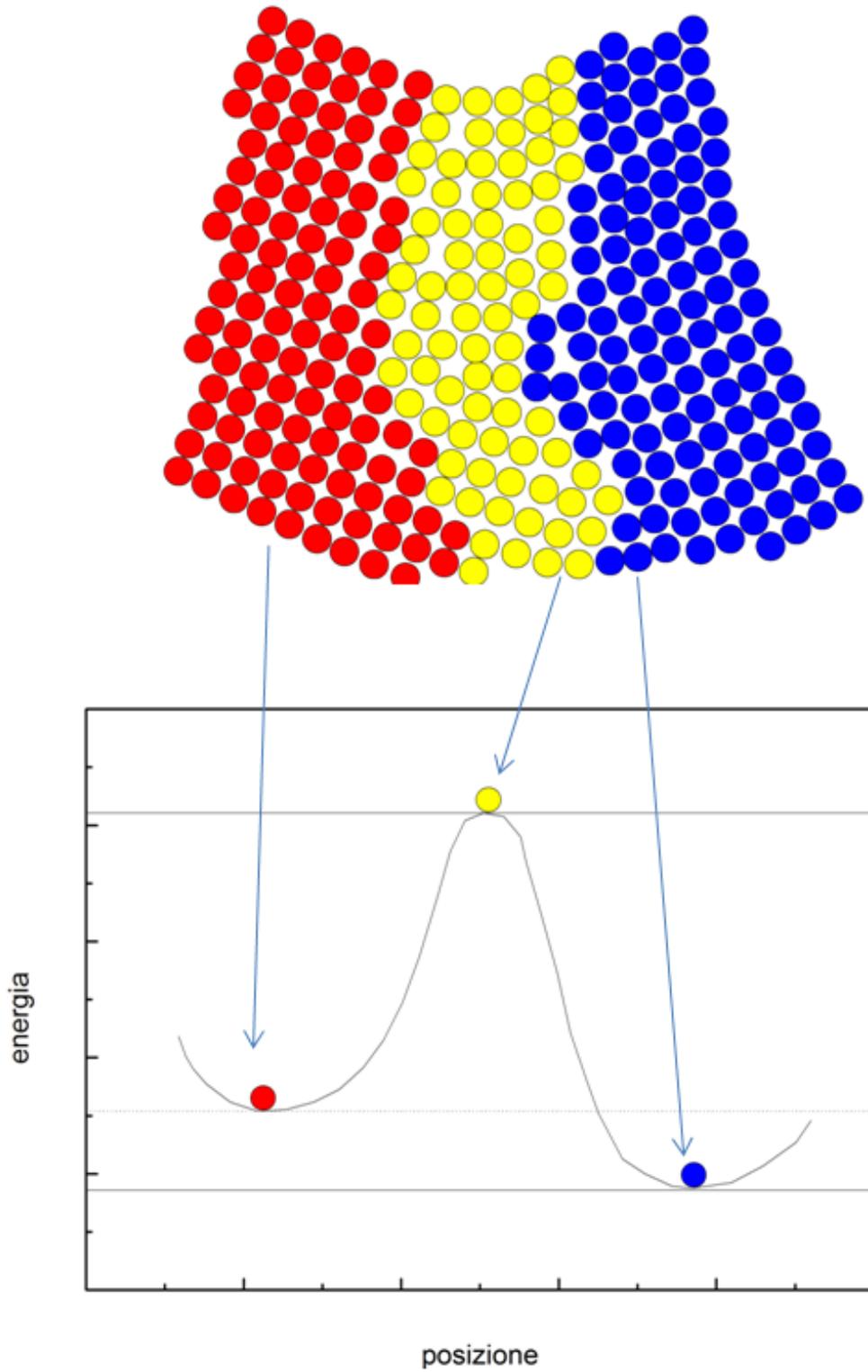
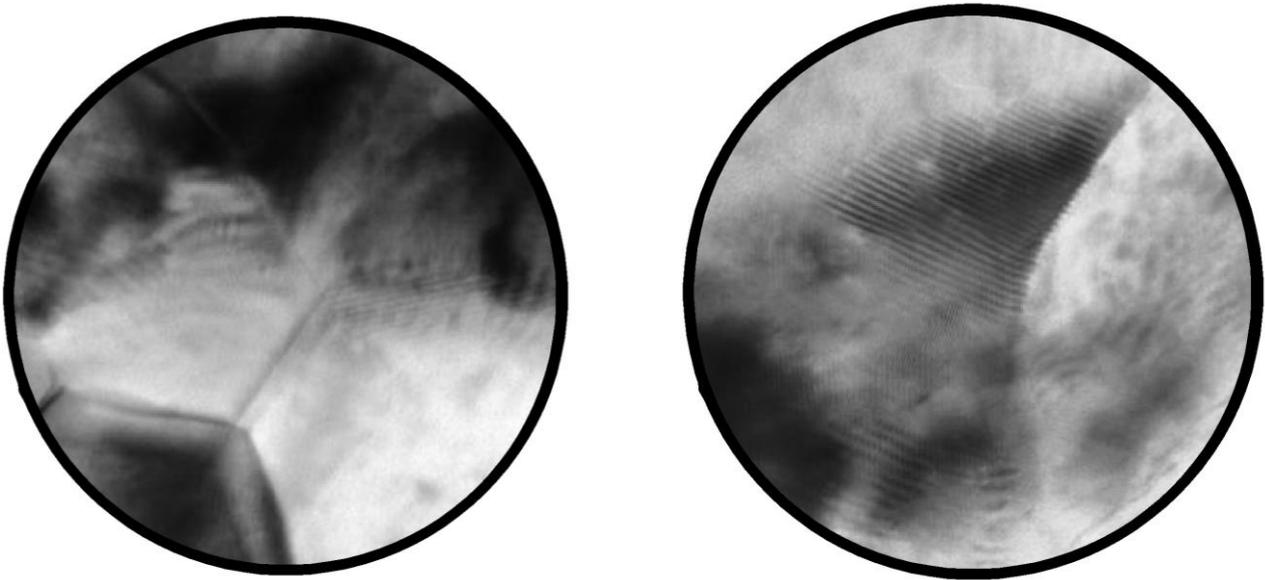


Figura 2.58. schematizzazioni del bordo di grano.



*Figura 2.59: bordi di grano con disposizione degl'atomi.*

A seconda del grado di disorientazione fra un cristallo e quello vicino, si può parlare di:

-confini a basso angolo; possono essere schematizzati come un allineamento di dislocazioni a spigolo dello stesso segno. Confini a basso angolo delimitano i sottograni, unità, il cui interno è relativamente libero da dislocazioni, che si formano all'interno di grani deformati ad elevata temperatura. Si tratta di uno dei meccanismi tipici del ripristino, cioè della riduzione della densità di dislocazioni, che, ad alta temperatura, si riarrangiano a formare strutture a più bassa energia quali sono i confini di sottograno. Si dimostra che tale configurazione è la più stabile per le dislocazioni a spigolo che risultano fisicamente ancorate una all'altra. A temperatura ambiente, la mobilità delle dislocazioni è molto più ridotta, e quindi le dislocazioni non riescono a formare sottograni, ma al massimo formano delle celle (porzioni di cristallo suddivise da pareti, anch'esse formate da grovigli di dislocazioni, meno organizzate rispetto ai confini di sottograno).

-confini ad alto angolo; sono i confini di grano veri e propri; sostanzialmente la disorientazione fra i cristalli adiacenti aumenta man mano che altre dislocazioni si vengono ad aggiungere al confine. Il confine di grano rappresenta in generale una zona più reattiva rispetto al resto del cristallo; inoltre, atomi di impurezze tendono a segregare sul confine di grano. Nello stesso modo il bordo di grano è sede preferenziale per la formazione di nuove fasi (precipitazione).

Dopo lucidatura ed attacco chimico della superficie di un materiale policristallino è possibile verificare la diversa orientazione, dei cristalli di grani adiacenti, che determina la formazione di una zona di transizione in cui gli atomi possiedono un'energia maggiore (subiscono infatti l'attacco chimico più velocemente delle altre zone) e una sistemazione meno compatta.

I bordi di grano, in quanto zone a maggior contenuto di energia libera, sono chimicamente più reattive dei grani stessi; i grani tendono ad accrescersi ad elevate temperature riducendo in tal modo l'energia totale interfacciale essendo quest'ultima inferiore in materiali a grana cristallina più grossa. Atomi di impurezze sono preferenzialmente segregati lungo i bordi e processi diffusivi avvengono più velocemente lungo i bordi di grano. Inoltre, ad essi compete un ruolo importante nelle deformazioni plastiche, poiché possono determinare la formazione di dislocazioni e ostacolarne il moto. I difetti superficiali influenzano quindi notevolmente le proprietà dei materiali.

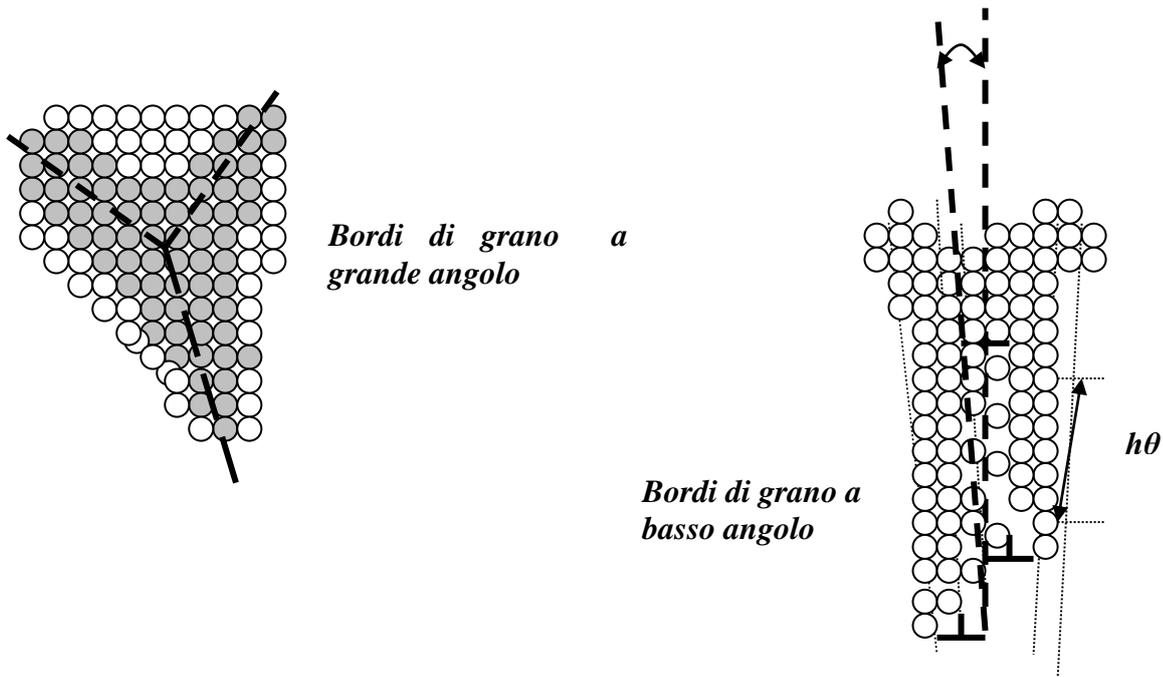
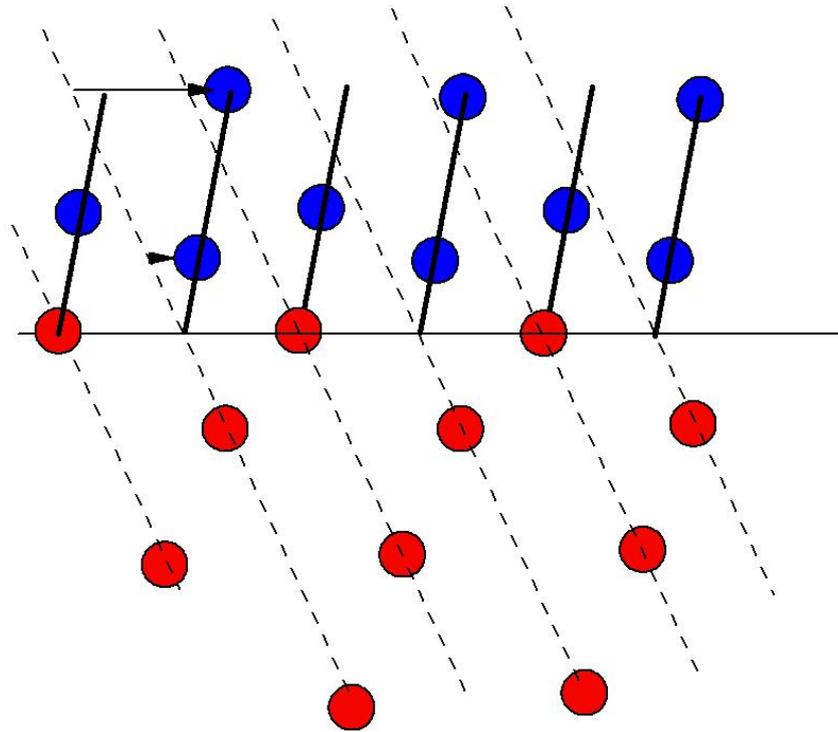


Figura 2.60: bordi di grano ad alto e basso angolo.

*I geminati (twins):* Si tratta di un caso speciale di confini di grano, rispetto al quale esiste una simmetria speculare fra le porzioni di reticolo (figura 2.61). La regione fra una coppia di confini di questo tipo si definisce twin (geminato). Come si vedrà la formazione del geminato è dovuta ad uno scorrimento di atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio; tale spostamento può avvenire sia durante la deformazione plastica che durante il trattamento termico di determinati materiali (annealing twins). Mentre i geminati da trattamento termico sono tipici dei cristalli cfc, i geminati da deformazione si trovano soprattutto nei cristalli ccc e ec.



*Figura 2.61: Formazione di un confine di geminato per scorrimento degli atomi pieni, rispetto alla loro posizione di equilibrio (indicata dalla crocetta).*

Si formano geminati quando la struttura ABCABCABC...  
 passa alla struttura simmetrica CBACBACBA...  
 seguendo la sequenza ABCABCABCBACBACBA....:

Il cristallo è diviso in due parti che hanno in comune un piano compatto che è un piano di simmetria e che viene chiamato piano di geminazione. E' in qualche misura un meccanismo di deformazione plastica nel senso che una parte del reticolo è deformato in modo da formare un'immagine speculare della parte contigua non deformato. La geminazione, come lo scorrimento, avviene lungo una direzione di geminazione; nello scorrimento gli atomi subiscono tutti lo stesso spostamento; nella geminazione si spostano in una misura che dipende dalla loro distanza dal piano di geminazione. Inoltre lo scorrimento lascia una serie di gradini (linee di scorrimento) mentre la geminazione lascia regioni deformate.

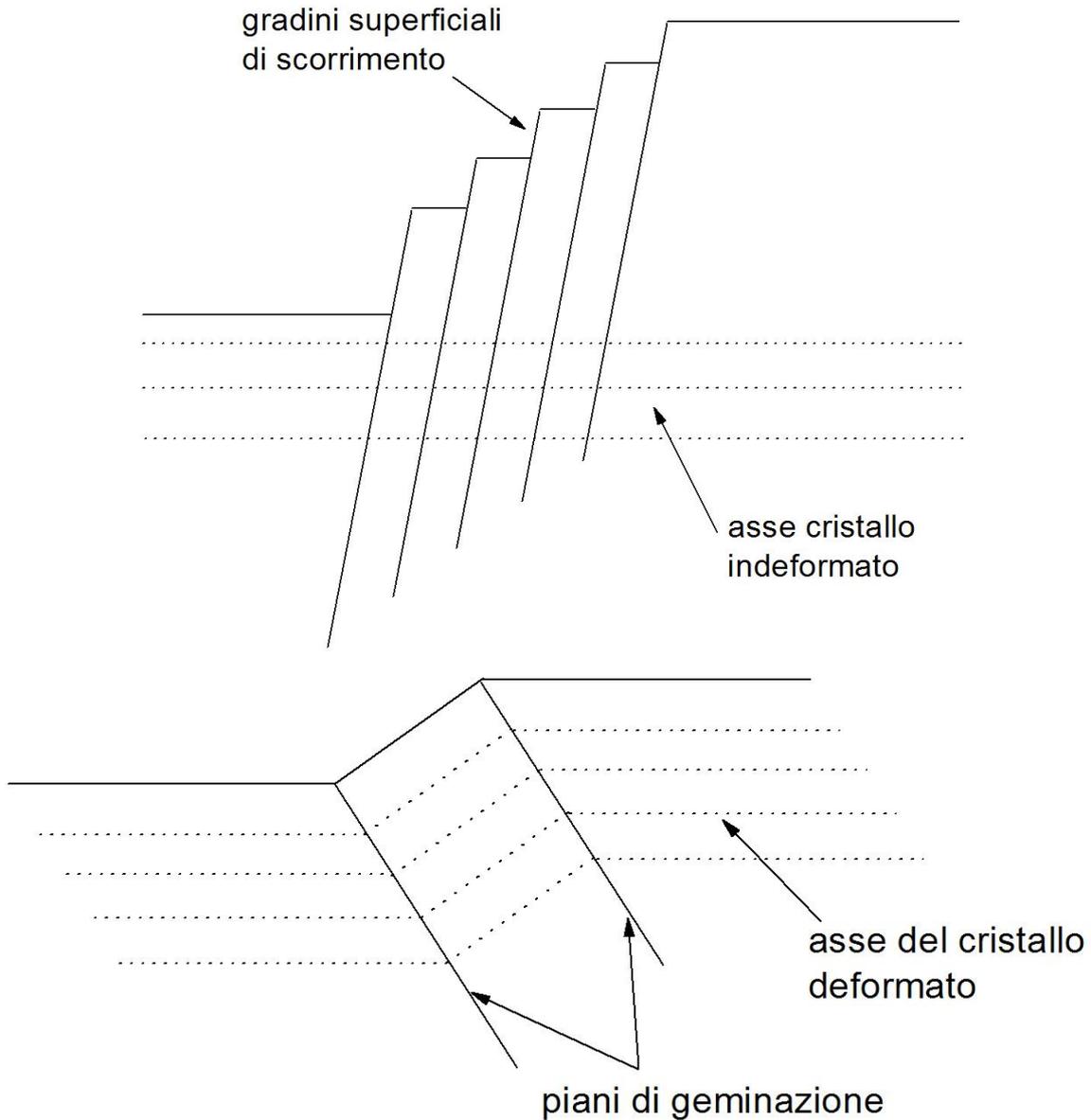


Figura 2.62: differenza nello scorrimento rispetto alla geminazione.

La geminazione coinvolge solo una piccola frazione del volume totale e quindi la quantità di deformazione totale è piccola. Inoltre le variazioni dell'orientamento del reticolo provocate dalla geminazione possono attivare ulteriori sistemi di scorrimento con un orientamento favorevole rispetto alle sollecitazioni di taglio e consentire così un ulteriore scorrimento.

In generale quindi, un errore in una sequenza cubica compatta porta ad un'inversione della sequenza di crescita; se non interviene una immediata "correzione" è possibile che crescano due individui perfettamente ordinati, ma senza relazione di periodicità tra essi.

Essi avranno una superficie di contatto in comune (detta piano di geminazione)

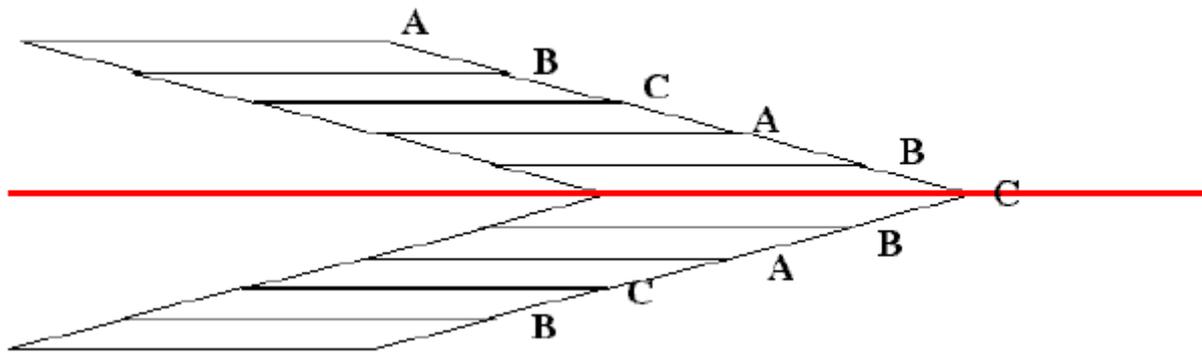


Figura 2.63: piano di geminazione.

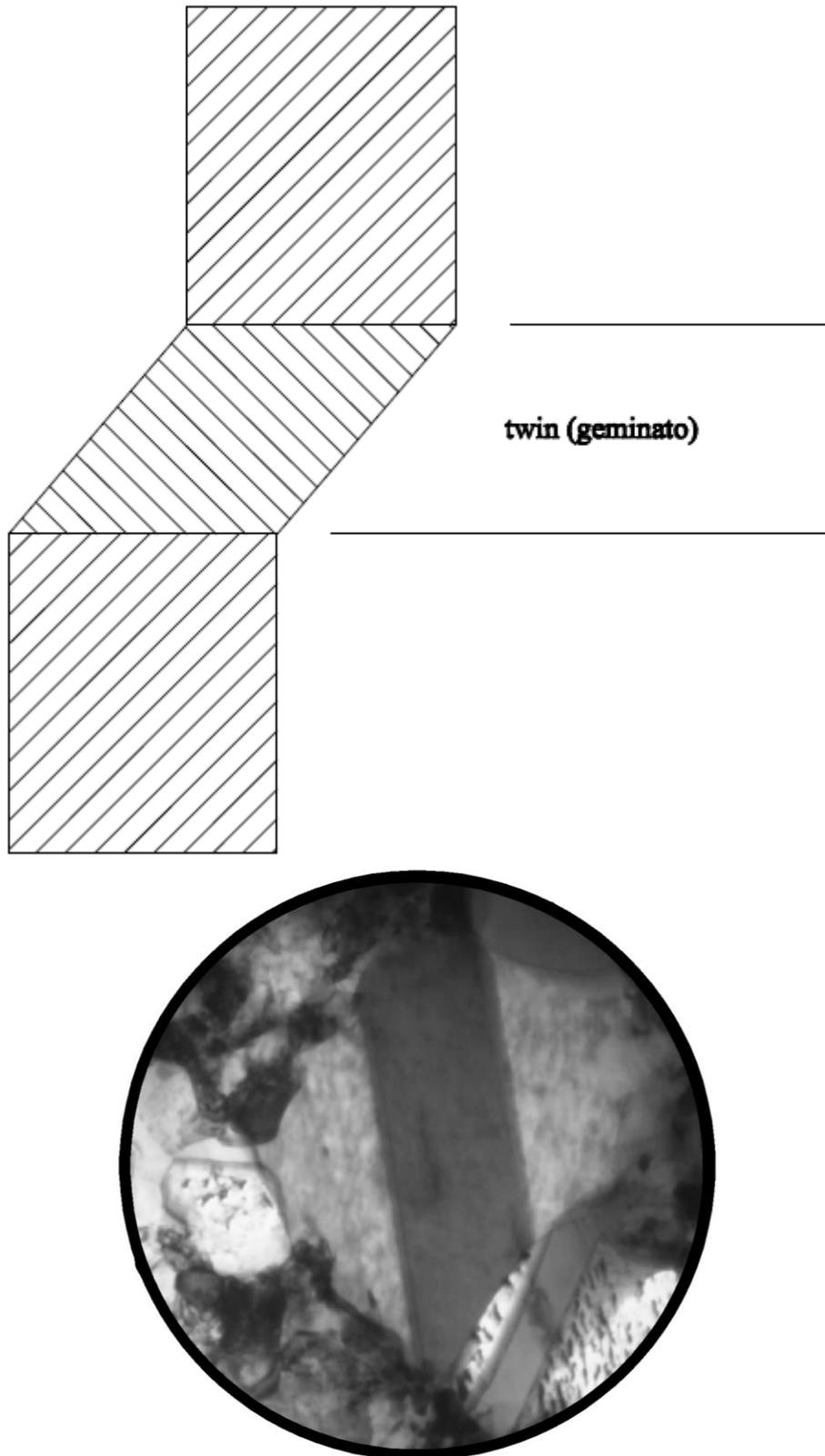
Appare chiaro che gli impaccamenti esagonali compatti non possono avere geminazioni, poiché la sequenza AB(C) viene già invertita ad ogni strato.

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

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

- Nel caso di sistema ccc, la geminazione è il modo principale di deformazione a bassa temperatura.
- Nel caso di sistema cfc,  $\tau_c$  di geminazione resta sempre superiore al  $\tau_c$  di scorrimento e la geminazione per deformazione plastica non è osservata.
- Nel caso di sistema ec, il tasso di geminazione è molto debole: la geminazione è il modo principale di deformazione per i metalli

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



*Figura 2.64: schematizzazione e micrografia elettronica di un geminato.*

*Difetti di impilaggio:* Sono stati già trattati, quando sono state introdotte quelle alterazioni della sequenza di piani di massimo impacchettamento e che sono definite difetti di impilaggio.

Consideriamo un monocristallo sottoposto ad una trazione uniassiale.

È difficile determinare in modo diretto il carico di taglio sottoponendo i provini a sollecitazioni esclusivamente di taglio a causa delle difficoltà sperimentali. È poi ovviamente necessario derivare un'equazione che metta in relazione il carico applicato a trazione con il carico critico di taglio nel piano di scorrimento e direzione di scorrimento.

La combinazione di piano e direzione di scorrimento costituiscono il sistema di scorrimento. Nella figura 2.65 abbiamo un cristallo cilindrico di sezione  $S_0$ , sottoposto a trazione, a un carico  $F$ , nel quale il piano inclinato tratteggiato corrisponde a un piano di scorrimento del cristallo. L'angolo  $\lambda$  è posto tra la perpendicolare al piano di scorrimento del cristallo e l'asse a trazione; l'angolo  $\chi$  è situato tra la direzione di scorrimento e l'asse a trazione.

L'area del piano di scorrimento è data da:

$$A = \frac{S_0}{\cos \lambda} \quad (2.28)$$

il taglio secondo una direzione di scorrimento su un piano di scorrimento è tale che:

$$\tau = \frac{F \cos \chi}{S_0 \cos \lambda} = \sigma \cos \phi \cos \lambda \quad (2.29)$$

Il sistema di scorrimento si attiverà nel caso che:

$$\tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda = \tau_c \quad (2.30)$$

Tale tensione è detta tensione di taglio risolta ed è quella necessaria a far scorrere i piani cristallini nel monocristallo.

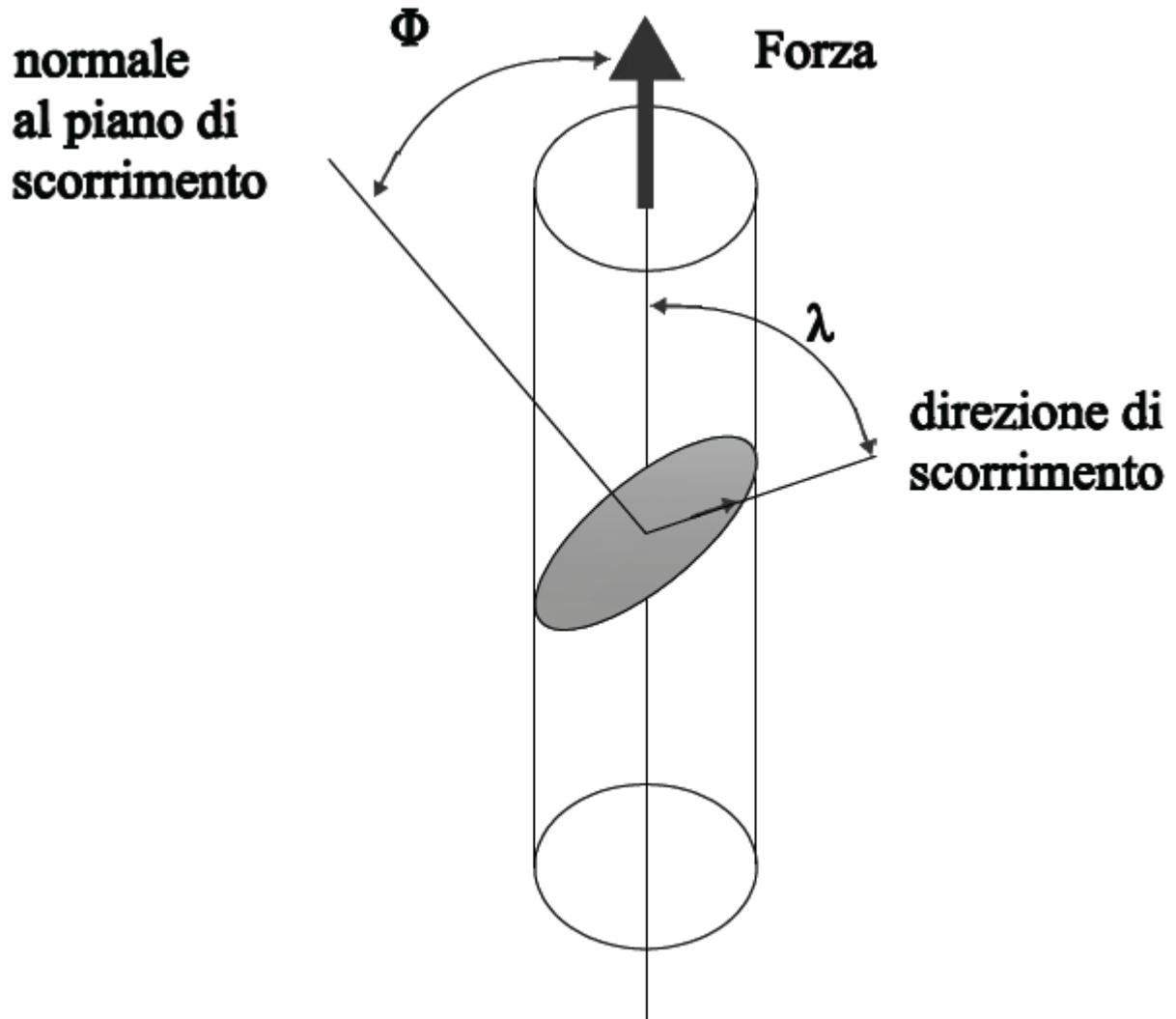


Figura 2.65: scorrimento in un monocristallo.

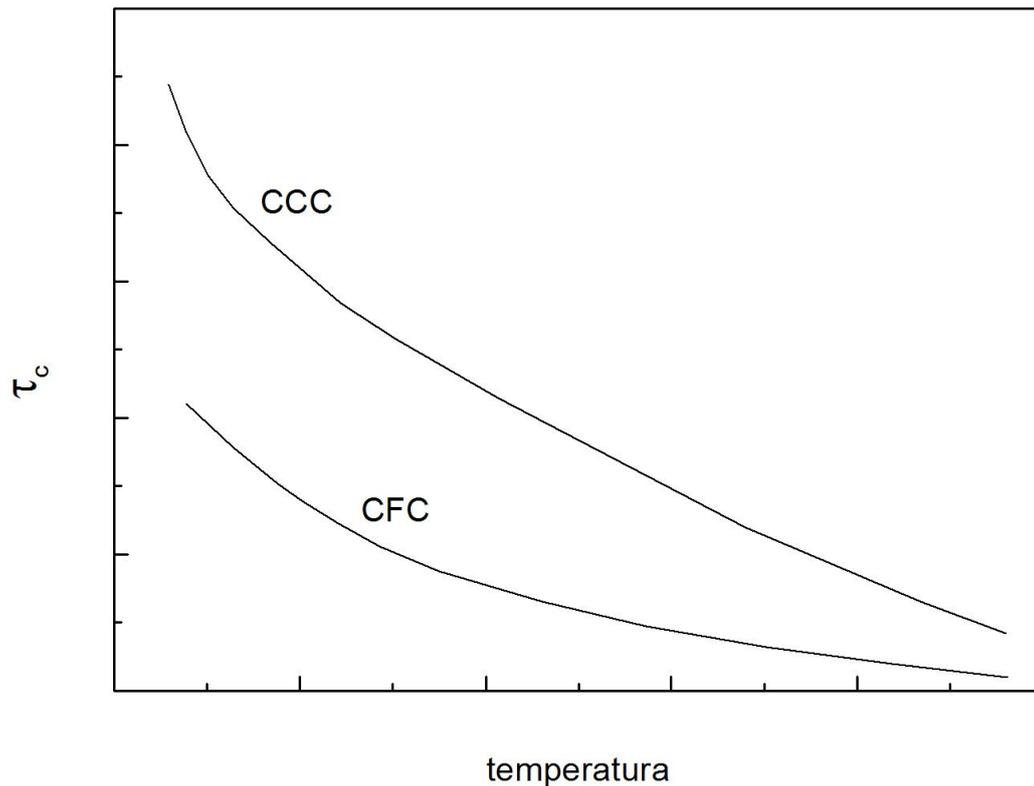


Figura 2.66: differenza di tensione di scorrimento nei diversi reticoli cubici.

Nel caso generale, il sistema di scorrimento attivato sarà quello per il quale il taglio applicato è superiore al carico critico di taglio  $\tau_c$ . Esso dipende dalla struttura cristallografica e dalla temperatura, oltre che dalla purezza. Più un metallo è puro, più  $\tau_c$  è piccolo e più il limite elastico è debole.

Supponiamo che alle estremità di un cristallo vengano applicate forze uguali e parallele di grandezza  $M$  tali da superare il limite di snervamento.

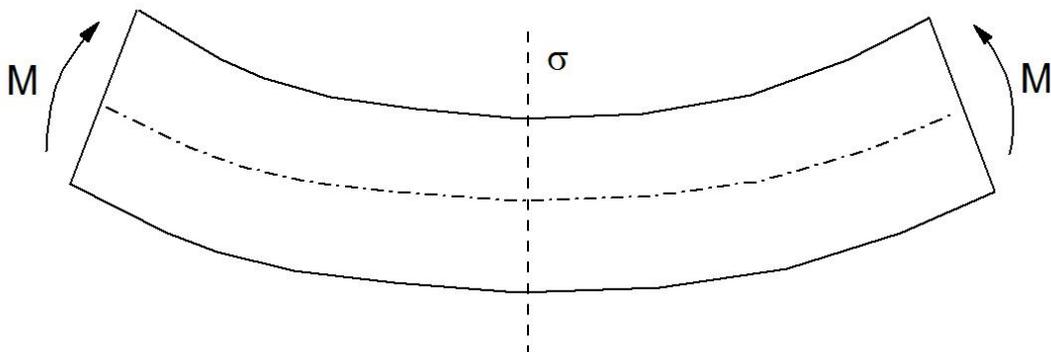


Figura 2.67: deformazione plastica in una barra.

Nella figura 2.68 è riprodotto lo stesso cristallo dove le linee  $mn$  e  $op$  rappresentano due piani di scorrimento perpendicolari al foglio.

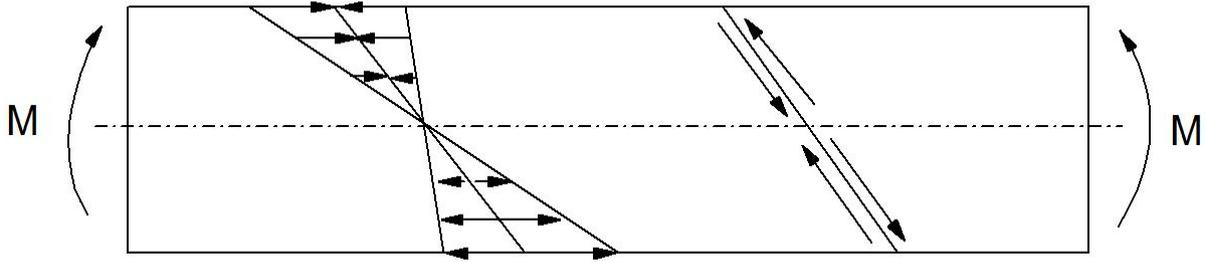


Figura 2.68: piani di scorrimento nella barra deformata.

Associati alla linea  $mn$  sono riprodotti gli stessi carichi di prima mentre lungo la linea  $op$  è indicata la componente di carico di taglio (parallela al piano di scorrimento). Si vede che il senso del carico cambia di segno nell'attraversare l'asse neutro e che il carico è massimo alle estremità del piano e nullo all'asse neutro.

La presenza di questi carichi di taglio favorisce lo scorrimento delle dislocazioni e la loro moltiplicazione secondo il meccanismo di Frank e Reed che vedremo in seguito.

Anche le componenti a vite levogire e destrogire si muovono verso la superficie del cristallo che si trova al di sopra e al di sotto del piano della figura 2.69.

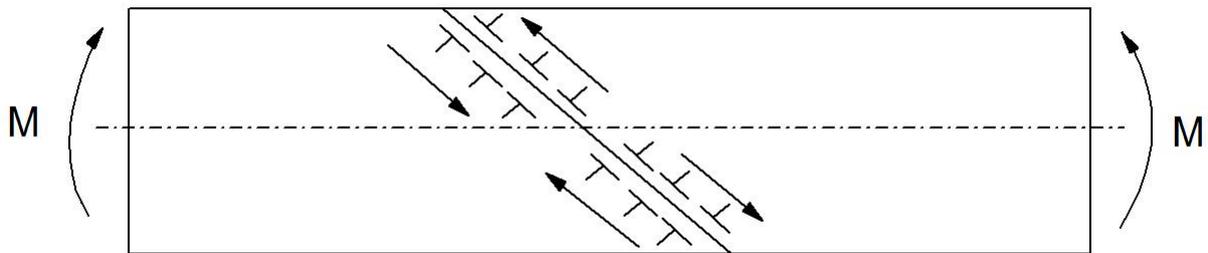


Figura 2.69: impilamento delle dislocazioni lungo i piani di scorrimento.

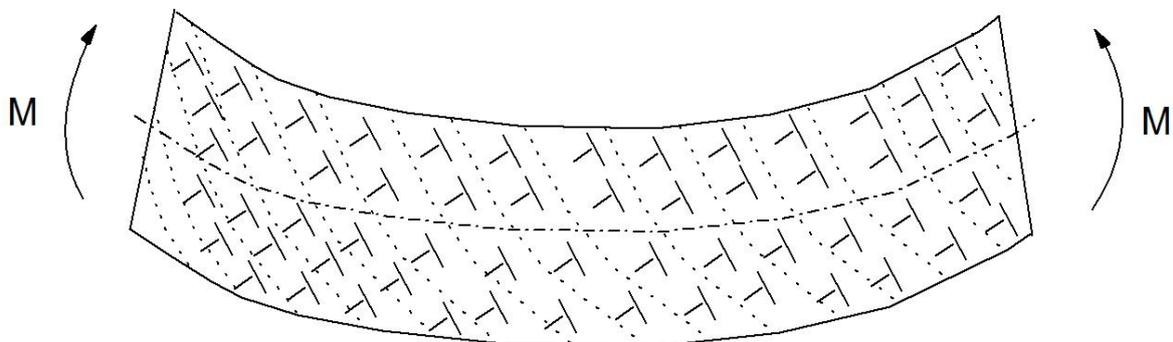
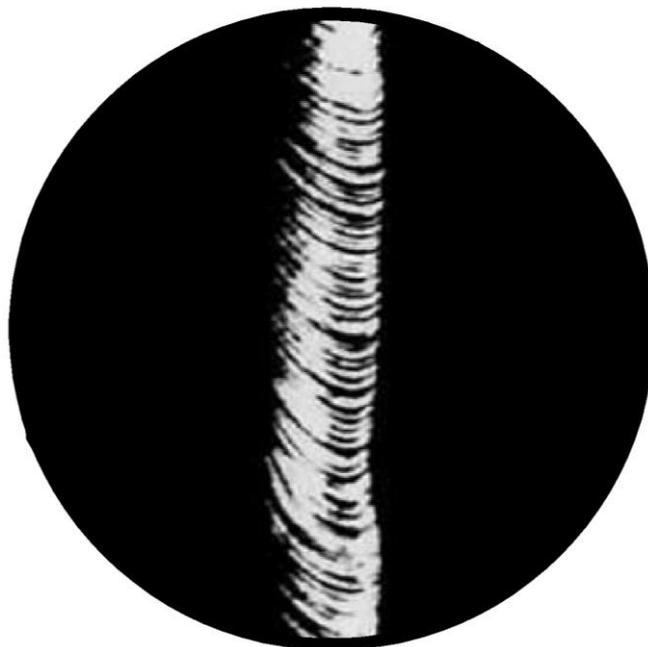


Figura 2.70: Orientazione delle dislocazioni a maggiore deformazione

Sia le componenti a spigolo positivo sia a vite levogire e destrogire giungono alla superficie e abbandonano il cristallo, mentre quelle a spigolo negativo rimangono nel cristallo muovendosi

verso l'asse neutro; esse saranno in numero tanto maggiore e tanto più vicine all'asse neutro quanto più il cristallo sarà piegato.

Nel caso di un monocristallo, oppure di un grano, la deformazione plastica per scorrimento produce sulla superficie del metallo degli scalini visibili al microscopio ottico, sotto forma di linee parallele. Se diversi sistemi di scorrimento si attivano, appariranno diverse famiglie di linee parallele. Nel caso di un policristallo, ogni grano avente una orientazione cristallina differente avrà un comportamento differente per la stessa sollecitazione macroscopica. Per conservare la coesione fra i grani, si può mostrare che è necessario che esistano cinque sistemi di scorrimento indipendenti. La maggior parte dei metalli possiede questi cinque sistemi con l'eccezione del sistema esagonale: per tale ragione i sistemi esagonali hanno una duttilità molto bassa.



*Figura 2.71: scorrimento in un singolo cristallo di zinco*

### ***Piani direzioni e sistemi di scorrimento***

Un *sistema di scorrimento* è definito dalla combinazione fra un piano di scorrimento e una delle sue direzioni compatte. Un metallo darà origine a tanti sistemi di scorrimento equivalenti di un dato tipo quante sono le possibili combinazioni fra piani compatti e loro direzioni compatte. In questo caso, sotto un determinato carico, lo scorrimento inizierà in quel sistema nel quale viene superata la tensione critica di taglio. Ove non vi fossero differenziazioni fra i diversi sistemi di scorrimento avverrà contemporaneamente in tutti i sistemi di scorrimento ugualmente sollecitati.

### ***Sistemi di scorrimento nei reticoli cubici a facce centrate***

Nel reticolo cfc vi sono quattro tipi di piani compatti, chiamati piani ottaedrici, con indici (111) (1 $\bar{1}$ 1) (11 $\bar{1}$ ) e (1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ), ciascuno dei quali contiene tre direzioni compatte  $\langle 110 \rangle$  (figura 2.72) il che comporta l'esistenza di  $3 \cdot 4 = 12$  sistemi di scorrimento equivalenti.

Tale elevato numero di sistemi di scorrimento unito alla loro omogenea distribuzione spaziale rende praticamente impossibile la deformazione di un cristallo cfc senza che si abbia almeno un piano

{111} in posizione favorevole allo scorrimento. I cristalli cfc deformati plasticamente generalmente scrono su diversi piani ottaedrici che si intersecano; questa intersezione fa sì che per provocare un'ulteriore deformazione si deve fare aumentare rapidamente il carico applicato. Il materiale si rafforza cioè per incrudimento. In alcuni casi, e precisamente quando un piano di scorrimento è sollecitato in modo nettamente più energico rispetto agli altri piani equivalenti, lo scorrimento avviene, almeno inizialmente, solo in questo piano.

Il tratto iniziale a bassa pendenza è chiamato tratto a *facile slittamento* e indica che il rafforzamento per incrudimento è minimo quando lo scorrimento avviene in un unico piano cristallografico. Quando l'allungamento ha raggiunto valori dell'ordine del 4 - 5 % inizia lo scorrimento multiplo in piani di scorrimento equivalenti che si intersecano con conseguente rapido aumento del rafforzamento dovuto all'aumento della densità delle dislocazioni. Il tratto finale della curva ha nuovamente una pendenza meno pronunciata cui corrisponde una velocità di incremento della densità di dislocazioni all'aumentare dell'allungamento più piccola rispetto a quanto osservato in precedenza.

I metalli puri cfc hanno bassi carichi critici di taglio in grado di promuovere scorrimento nei piani ottaedrici. Il che significa che la loro deformazione plastica inizia per carichi modesti.

Metallo (cfc)	Carico critico (MPa)
Cu	0.65
Ag	0.38
Au	0.93
Al	1.04

### ***Sistemi di scorrimento nelle strutture esagonali***

I piani di base (001) delle strutture esagonali hanno lo stesso arrangiamento atomico dei piani ottaedrici del reticolo cfc; le direzioni compatte di scorrimento sono del tipo  $\langle 110 \rangle$ . Lo scorrimento dovrebbe dunque avvenire con le stesse modalità viste in precedenza per i cristalli cfc, ma ciò si verifica in realtà soltanto in alcuni di essi, come Mg, Zn e Cd, per i quali la deformazione plastica per scorrimento nel piano di base inizia per carichi dello stesso ordine di grandezza di quello riscontrato nelle strutture cfc.

Metallo (ec)	Carico critico (MPa)
Mg	0.70
Zn	0.18
Cd	0.57

In altri metalli esagonali, come Ti e Be, si è osservato che il carico critico di taglio nel piano di base è molto più alto ( Ti = 110 MPa e Be = 40MPa ) e, nel caso del Ti, si è anche rilevato che il carico relativo alla deformazione per scorrimento nei piani laterali è di soli 50 MPa e che quindi si tratta dei piani preferenziali di scorrimento. Anche per lo Zr sembra che il piano preferenziale di scorrimento sia lo stesso, anche se il carico critico è più basso: 6,4MPa. Queste diversità fra metalli ecc sembrano legate al valore del rapporto fra le costanti reticolari  $c$  e  $a$  che rappresentano rispettivamente la distanza fra i due piani di base e la distanza fra gli atomi nel piano di base. Se gli atomi fossero esattamente sferici e a contatto il rapporto  $c/a$  varrebbe 1,663.

Metallo	c/a
Cd	1.886
Zr	1.590
Zn	1.856
Ti	1.588
Mg	1.624
Be	1.586

Esaminando i dati della tabella si vede che il solo Mg si avvicina al valore teorico, mentre Cd e Zn presentano una maggiore separazione fra i piani di base e in modo opposto si comportano Zr, Ti e Be. Si riscontra cioè che i metalli ecc che hanno le più piccole distanze fra i piani di base sono quelli che hanno per il piano di base i più alti carichi critici di taglio. Nel caso di monocristalli di Zn, Cd e Mg, opportunamente orientati rispetto all'asse di carico, si possono sviluppare per scorrimento basale allungamenti dell'ordine del 400 - 500 % in quanto in questo caso all'aumentare dell'allungamento non corrisponde un rafforzamento per incrudimento. Ciò si verifica in quanto, essendovi un solo piano compatto di scorrimento, non vi può essere intersezione fra i diversi piani di scorrimento che scorrono simultaneamente. Questa grandissima plasticità dei monocristalli non la si ritrova quando si tratti di materiali policristallini che presentano una deformazione plastica molto più complessa in quanto ciascun cristallo deformandosi deve anche adeguarsi alle variazioni di forma dei cristalli che lo circondano.

#### ***Sistemi di scorrimento in strutture cubiche a corpo centrato***

In questi cristalli manca un piano realmente compatto; quello più compatto è il piano (110) mentre sono compatte le direzioni  $\langle 111 \rangle$ . Nella figura 2.72 è schematizzato il piano (110) e indicate le direzioni compatte  $[1\bar{1}1]$  e  $[11\bar{1}]$ . La mancanza di un vero piano compatto provoca un elevato valore del carico critico di taglio: nel Fe, a temperatura ambiente, è di circa 28MPa. Il piano di scorrimento non è in genere ben definito per cui le linee di scorrimento risultano ondulate e irregolari rendendo così difficile la loro identificazione. Sembra che possa funzionare come piano di scorrimento ogni piano contiene una direzione compatta  $\langle 111 \rangle$ .

<i>Struttura cristallina</i>	<i>Piano di scorrimento</i>	<i>Direzione di scorrimento</i>	<i>Numero di sistemi di scorrimento</i>	<i>Geometria della cella</i>
<i>ccc</i>	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$	$6 \cdot 2 = 12$	
<i>cfc</i>	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	$4 \cdot 3 = 12$	
<i>ec</i>	$\{0001\}$	$\langle 1120 \rangle$	$1 \cdot 3 = 3$	

Figura 2.72: sistemi di scorrimento.

### **Dislocazioni e bordi di grano**

Un campione policristallino accuratamente levigato si presenta perfettamente uniforme all'esame microscopico. Se viene invece esaminato nelle stesse condizioni dopo un opportuno attacco chimico mostrerà di essere costituito da tanti piccoli cristalli, mediamente di grandezza dell'ordine di qualche centesimo di millimetro. Ciascun cristallo è separato dai suoi vicini da linee scure: i bordi di grano. In conseguenza dell'attacco chimico essi sembrano più spessi di quanto in realtà non siano e ciò si verifica in quanto il reattivo di attacco corrode più rapidamente quelle zone che hanno più elevato contenuto energetico conseguente a un assetto atomico meno regolare. Si può almeno in alcuni casi, verificare che i bordi di grano sono formati da un insieme di dislocazioni. Questa spiegazione è particolarmente valida per i bordi di grano a piccolo angolo, cioè per quei bordi che separano due cristalli ruotati l'uno rispetto all'altro di un piccolo angolo; nel caso invece di bordi a grandi angoli la disposizione delle dislocazioni è molto più complessa e di più difficile rappresentazione in quanto le dislocazioni devono avvicinarsi molto perdendo così la loro identità. In questi casi è forse più semplice supporre che esista fra le due zone centrali perfette dei due grani

una zona di transizione nella quale la disposizione degli atomi è relativamente ordinata con una variazione continua di orientazione.

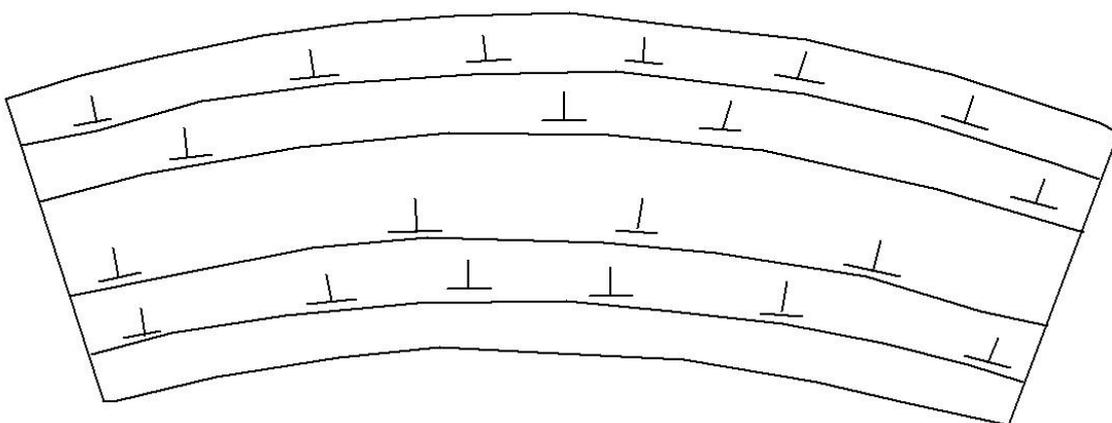
Un altro aspetto delle interazioni tra dislocazioni e bordo di grano concerne il meccanismo di rafforzamento per affinamento del grano. I bordi di grano costituiscono in molti casi l'unico ostacolo al moto delle dislocazioni all'inizio della deformazione plastica.

Se l'obiettivo è quello di disporre di un materiale molto resistente è opportuno che il diametro medio dei grani,  $d$ , sia il più piccolo possibile.

### **Dislocazioni e poligonizzazione**

La poligonizzazione è un fenomeno che si verifica durante la ricottura di addolcimento di taluni materiali, un processo, che segue una deformazione a freddo. Nella lavorazione a freddo una parte dell'energia consumata rimane accumulata nel metallo come energia associata alla comparsa di dislocazioni create dalla deformazione. Un materiale fortemente lavorato a freddo ha una densità di dislocazioni dell'ordine  $10^{12}$  cm di linee dislocazione per  $\text{cm}^3$ , mentre lo stesso materiale completamente ricotto ne ha circa  $10^6 - 10^8$ . Quando un materiale lavorato a freddo ritorna al suo stato originale cede l'energia accumulata: è quanto succede durante la ricottura. Si tratta di un fenomeno complesso che comprende gli stadi di recovery, di ricristallizzazione e di crescita dei grani. Durante la fase di recovery viene ceduta una parte non rilevante dell'energia accumulata e si osserva un ripristino delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale che erano state fortemente influenzate dalla lavorazione a freddo. Ciò avviene senza che si verifichino sostanziali mutamenti nella microstruttura. Il recovery è, a sua volta, un processo che coinvolge diversi meccanismi. Si può ritenere che in alcuni casi esso comporti l'annullamento di dislocazioni mediante l'incontro di segmenti di dislocazioni di segno opposto (a spigolo positivo e negativo oppure a vite levogira e destrorsa) e sarebbe il meccanismo interessato nei cristalli che hanno subito scorrimento.

Nel caso invece di cristalli curvati plasticamente si verifica il processo di poligonizzazione. Con l'aiuto dell'analisi mediante raggi X si è potuto provare che i cristalli curvati si frazionano, durante la poligonizzazione, in un certo numero di cristalli non deformati. Un cristallo deformato plasticamente con un eccesso di dislocazioni a spigolo positive lungo i piani di scorrimento è rappresentato schematicamente nella figura 2.73. Le zone immediatamente al di sopra e al di sotto dei piani di scorrimento sono rispettivamente zone ad alta energia di deformazione per le tensioni a compressione e a trazione che vi agiscono.



*Figura 2.73: generica disposizione delle dislocazioni durante la deformazione.*

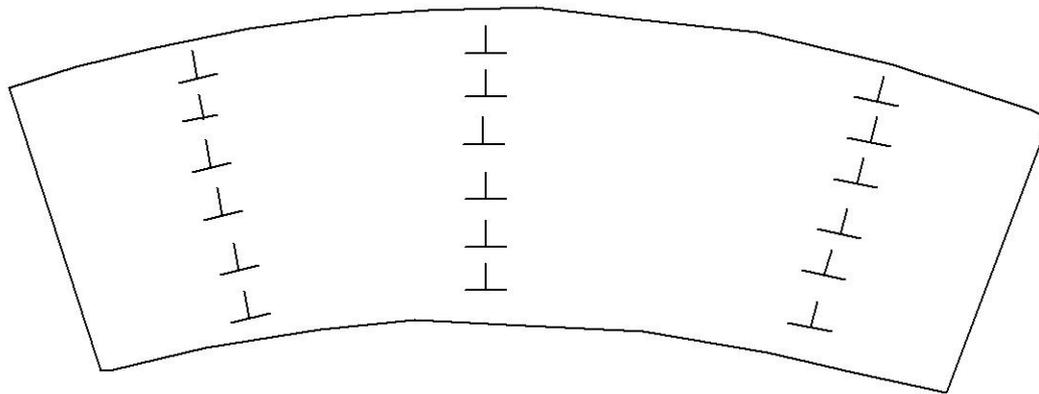


Figura 2.74: disposizione delle dislocazioni durante la poligonizzazione.

Durante la poligonizzazione le stesse dislocazioni si dispongono perpendicolarmente ai piani di scorrimento (figura 2.74) realizzando in questo modo un parziale annullamento dei campi di tensione a compressione e a trazione, in quanto il campo di tensione a trazione sottostante a un piano di scorrimento è parzialmente sovrapposto al campo di tensione a compressione della dislocazione sottostante. Una distribuzione di dislocazioni di questo tipo suddivide di fatto il cristallo di partenza in un certo numero di cristalli più piccoli divisi tra di loro da bordi di grano a piccolo angolo. Questi cristalli più piccoli vengono chiamati subgrani e i bordi a basso angolo che li separano vengono chiamati subbordi.

Affinché avvenga la poligonizzazione occorre che le dislocazioni possano muoversi per scorrimento lungo il loro piano di scorrimento e in una direzione perpendicolare al piano di scorrimento (climb). Esse sono spinte a muoversi dall'energia accumulata durante la deformazione a freddo ovvero dalla forza prodotta dal campo di tensioni dovuto alle dislocazioni che va dunque consumandosi durante la poligonizzazione. Poiché lo spostamento di dislocazioni normalmente al loro piano di scorrimento dipende dal movimento di vacanze e quest'ultimo è favorito da un aumento di temperatura si ha che anche la velocità di poligonizzazione aumenta con la temperatura. Un aumento di temperatura facilita anche il movimento di scorrimento delle dislocazioni come può essere valutato dalla diminuzione del carico critico di taglio all'aumentare della temperatura.

A proposito dei fenomeni di recovery si può ricordare che il movimento di dislocazioni generate da deformazioni plastiche può iniziare durante la stessa deformazione. Il processo si chiama allora recovery dinamico e provoca una certa tendenza da parte delle dislocazioni ad assumere una distribuzione cellulare anche a basse temperature. A temperature elevate gli effetti del recovery dinamico diventano più marcati in quanto in queste condizioni aumenta la mobilità delle dislocazioni: la struttura cellulare a subgrani si forma per deformazioni plastiche anche modeste. I suoi grani hanno, rispetto ai materiali poligonizzati, dimensioni più grandi mentre i subbordi diventano più sottili e più netti. Il recovery dinamico è un fattore importante nella deformazione dei metalli mediante lavorazioni a caldo. Tale importanza è legata al fatto che il passaggio delle dislocazioni dai loro piani di scorrimento ai subbordi abbassa l'energia media di deformazione dovuta alle dislocazioni rendendo più difficile la nucleazione di nuove dislocazioni che sono necessarie per l'ulteriore deformazione del materiale. Il recovery dinamico agisce così nel senso di abbassare il grado di incrudimento provocato dalla lavorazione.

### **Dislocazioni e atomi estranei**

Interazioni fra atomi esterni sostituzionali e dislocazioni a spigolo. Si è già visto che attorno a una dislocazione a spigolo, per esempio positivo, il reticolo si trova sollecitato a compressione al di sopra del piano di scorrimento e a trazione al di sotto di esso. D'altro canto la presenza di atomi di

soluto, di dimensioni diverse da quelle del solvente, provoca una deformazione del reticolo cristallino nel senso che un atomo di soluto più grande provoca un allargamento del reticolo circostante, mentre uno più piccolo lo fa contrarre. Se sono contemporaneamente presenti dislocazioni e atomi estranei sostituzionali questa deformazione sarà mitigata, nel caso che l'atomo del solvente sia più grande di quello del soluto, quando l'atomo di soluto sostituisce un atomo di solvente che si trova al di sopra del piano di scorrimento dove il cristallo è sollecitato a compressione.

Inversamente, se l'atomo di soluto è più grande di quello del solvente, la deformazione sarà ridotta quando l'atomo di soluto sostituisce un atomo di solvente che si trova al di sotto del piano di scorrimento cioè nella regione sottoposta a trazione. Il campo di tensioni che esiste attorno a una dislocazione a spigolo guida pertanto la collocazione degli atomi estranei sostituzionali in funzione della dimensione relativa degli atomi del solvente e di quelli del soluto.

La velocità con cui gli atomi di soluto migrano verso le dislocazioni è controllata dalla velocità con cui possono diffondere attraverso il reticolo cristallino che, a sua volta è funzione della temperatura. La concentrazione di atomi di soluto attorno alle dislocazioni sarà dunque favorita da temperature relativamente elevate. Nel caso che fra gli atomi di soluto vi sia una forte attrazione reciproca vi potrà essere, in prossimità delle dislocazioni la precipitazione di una seconda fase cristallina. In caso contrario attorno alle dislocazioni rimarrà un eccesso di atomi che è costituito come atmosfera di Cottrel. La consistenza di un'atmosfera di Cottrel è, a sua volta, funzione della temperatura nel senso che temperature molto elevate tendono a incrementare l'entropia del cristallo abbassando la concentrazione del soluto attorno alle dislocazioni a un punto tale che non esistono più attorno a queste ultime atmosfere di atomi di soluto.

#### ***Interazioni fra atomi di soluto interstiziali e dislocazioni a spigolo***

L'introduzione di un atomo di soluto in una posizione interstiziale provoca l'espansione del reticolo del solvente. Se sono presenti dislocazioni a spigolo, ad es. positivo, l'atomo interstiziale andrà a collocarsi al di sotto del piano di scorrimento ivi attratto dalla tensione a trazione esistente. In questo modo risulta ridotta la deformazione provocata dall'intrusione con conseguente diminuzione dell'energia di deformazione a essa associata. Attorno a una dislocazione a spigolo si forma una atmosfera di atomi di soluto interstiziale al di sotto dello spigolo. Quando una dislocazione si muove tende a trascinare con sé la propria atmosfera in conseguenza della non trascurabile interazione fra gli atomi di soluto dell'atmosfera e la dislocazione. Il movimento delle dislocazioni è reso così più difficile, ciò che si traduce in un rafforzamento del materiale. Questo rafforzamento aumenta con la concentrazione dell'elemento disciolto e raggiunge il suo massimo alla saturazione. Un esempio caratteristico è dato dalle soluzioni solide di Mg in Al ed è mostrato in figura 2.75.

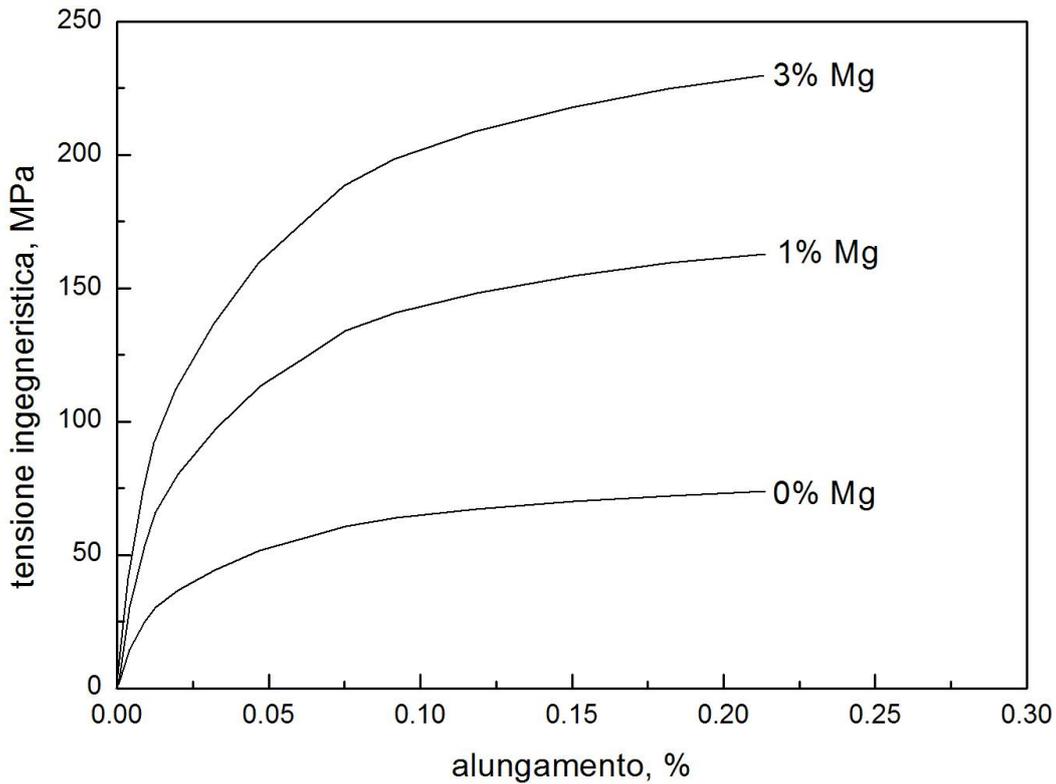


Figura 2.75: aumento di resistenza dovuta alla presenza di atomi estranei.

Si vede che nelle leghe la resistenza alla deformazione plastica aumenta all'aumentare dei tenori di Mg. Valutando inoltre l'influenza di differenti soluti sciolti in ugual percentuale atomica nello stesso solvente si è visto che la resistenza alla deformazione plastica aumenta all'aumentare del diametro atomico del soluto.

Un analogo ostacolo al movimento delle dislocazioni si verifica nel caso in cui l'attrazione fra gli atomi del soluto nell'atmosfera di Cottrell sia tale da generare una seconda fase. Le particelle di questa fase sono ostacolo al movimento delle dislocazioni nel solvente. Un possibile meccanismo di movimento di dislocazioni attraverso particelle di precipitato è stato proposto da Orowan ed è mostrato in figura 2.76. In questo caso la dislocazione si piega curvandosi fortemente attorno alla particella di precipitato e poi si ricompone al di là della particella per continuare il suo cammino dopo aver lasciato attorno ad essa una curva di dislocazione successiva. Anche in questo caso la difficoltà di movimento significa rafforzamento del materiale. Esso dipende più che dalla massa totale della seconda fase del numero di particelle in cui è suddivisa

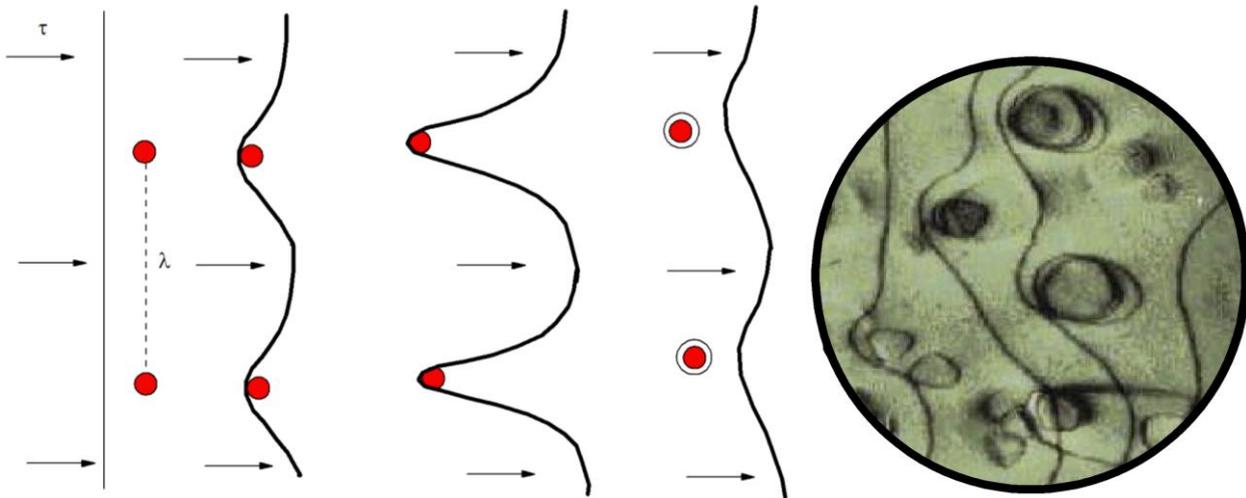


Figura 2.76: interazione tra una dislocazione lineare e particelle di precipitato.

### Dislocazioni e snervamento

Molti metalli e leghe, come ad esempio gli acciai a basso tenore di carbonio, presentano nelle curve carichi-allungamenti, un tratto singolare al termine dello stadio di deformazione elastica. L'andamento di una curva di questo tipo è mostrato nella figura 2.77. Dal suo esame si può rilevare come, al crescere della deformazione, dapprima il carico cresce con continuità, poi decresca bruscamente, poi fluttua attorno a un valore costante e infine cresce nuovamente.

Si individuano sulla figura il limite di snervamento superiore, quello inferiore e l'allungamento che si ha per quest'ultimo carico definito come allungamento da snervamento.

Durante la sollecitazione l'insorgere dello snervamento non coinvolge tutto il provino, ma compare in certe zone dette bande di deformazione o bande di Lüders la cui formazione ha inizio nelle zone più sollecitate dei provini (ad es. i raccordi di provini piatti per prove di trazione) allorché si raggiunge il limite di snervamento superiore.

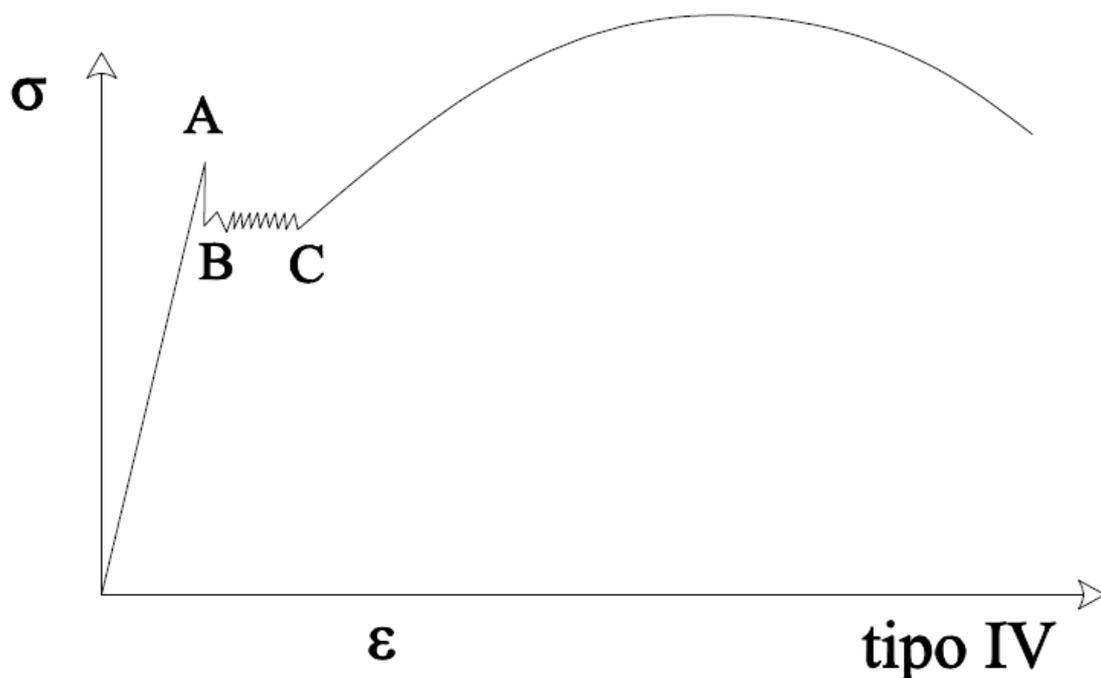


Figura 2.77: curva di trazione di un acciaio con scorrimenti dovuti alla presenza di atomi in soluzione.

Subito dopo la formazione delle bande iniziali, il carico scende al valore dello snervamento inferiore. I bordi mobili delle bande si propagano poi lungo il provino provocando l'allungamento da snervamento; il limite inferiore di snervamento può essere inteso come il carico necessario alla propagazione delle bande di Lüders. Durante l'allungamento da snervamento l'andamento della curva carichi-allungamenti è irregolare per la presenza di numerose oscillazioni ciascuna delle quali corrisponde alla formazione di una nuova banda di Lüders. Quando l'intero provino risulta coperto da bande di Lüders termina l'allungamento da snervamento e la curva riprende a salire. Sperimentalmente si è anche osservato che lo snervamento può essere legato alla presenza di impurezze formate da atomi interstiziali o sostituzionali. Così la rimozione totale di C e N da un acciaio fa sparire il fenomeno dello snervamento e la curva carichi-allungamenti assume l'aspetto della figura 2.78.

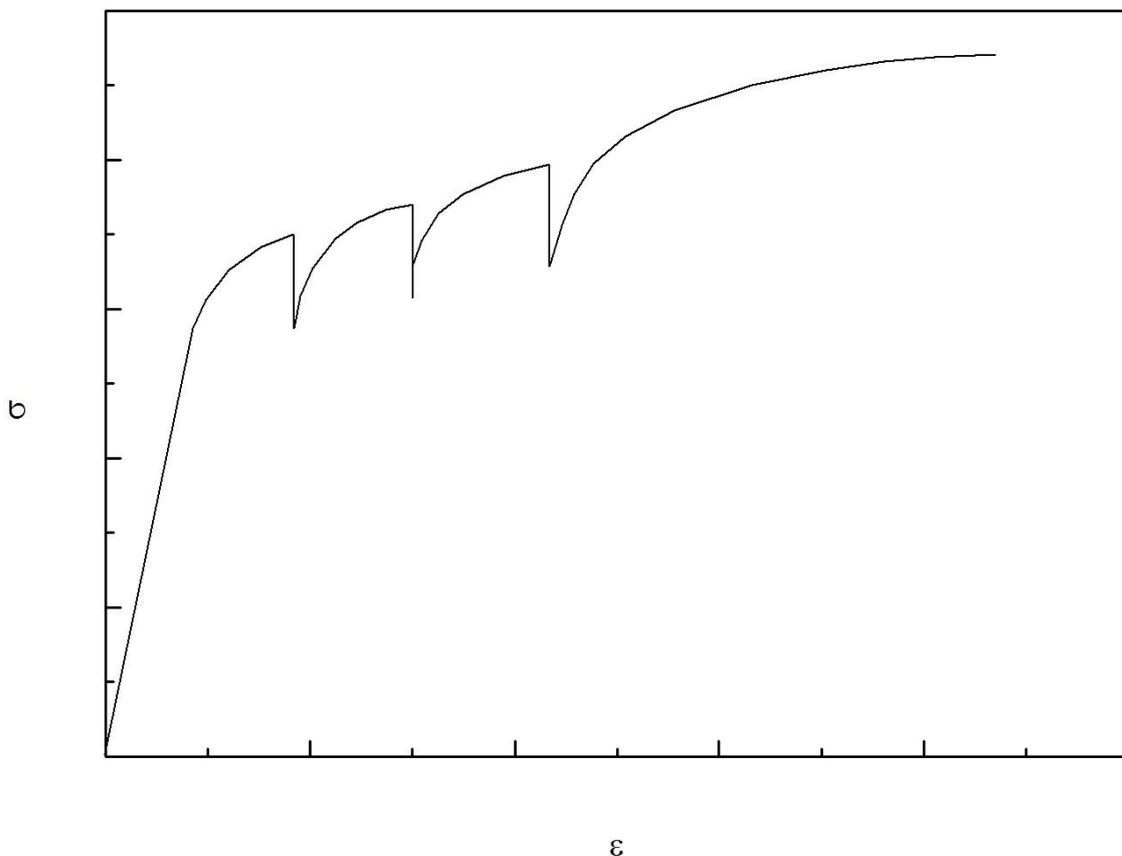


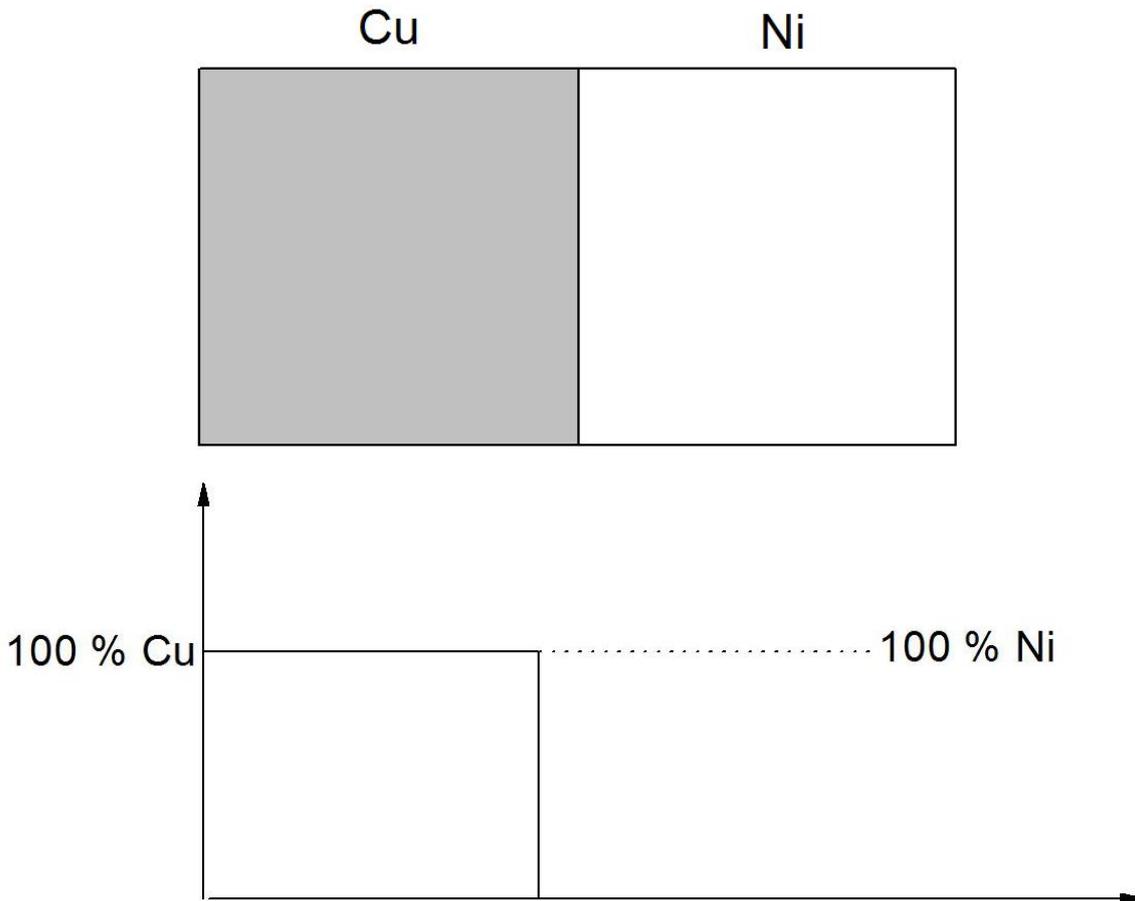
Figura 2.78: oscillazioni durante lo snervamento di un acciaio con atomi in soluzione solida.

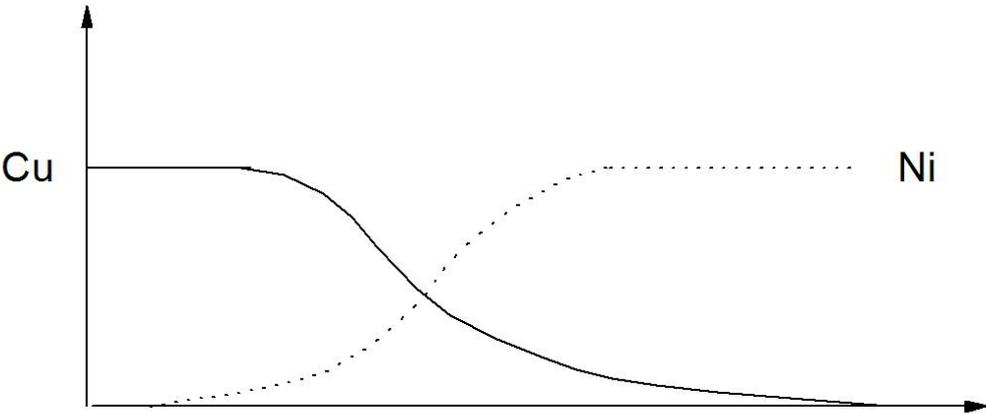
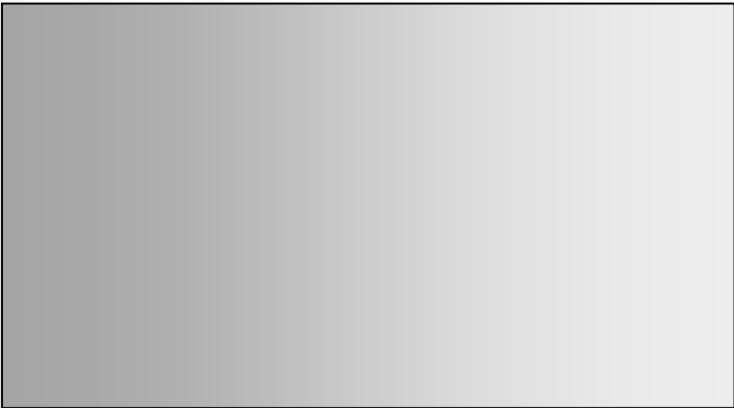
Cottrell ha suggerito che il fenomeno dello snervamento che compare in certi metalli sia legato all'interazione fra atomi di soluto e dislocazioni. Si è già osservato che attorno alle dislocazioni si formano facilmente atmosfere di atomi di soluto e che queste esercitano, un effetto frenante sul movimento delle dislocazioni. Per far muovere una dislocazione occorre, oltre al carico richiesto per il suo spostamento, un carico addizionale per liberare la dislocazione dalla sua atmosfera. Il carico complessivo corrisponde al limite superiore di snervamento mentre il limite inferiore di snervamento rappresenta il carico necessario a far muovere le dislocazioni che sono state liberate dalle loro atmosfere.

## Capitolo III

### LA DIFFUSIONE

Molti processi e trattamenti si basano su un flusso di materia che avviene in determinati materiali solidi; tale flusso di materia è reso possibile da quei fenomeni di trasporto di atomi che sono indicati sotto il termine di *diffusione*. L'esistenza del fenomeno della diffusione può essere facilmente dimostrata ponendo a contatto diretto due barre di materiale solido, ad esempio Rame e Nichel, come schematizzato in Figura 3.1. A temperatura ambiente, come logico, la composizione delle due barre, indicata in Figura 3.1a, rimane inalterata, e non si hanno flussi di materia apprezzabile attraverso l'interfaccia. Se però si innalza la temperatura, pur rimanendo al di sotto della temperatura di fusione di entrambi i metalli, si comincerà ad osservare un flusso di materia attraverso l'interfaccia, con la relativa comparsa di gradienti della composizione, per cui, ad esempio, la composizione della barra di Ni comincerà a presentare tracce sempre più rilevanti di Cu man mano che ci si sposta verso l'interfaccia stessa (Figura 3.1b).





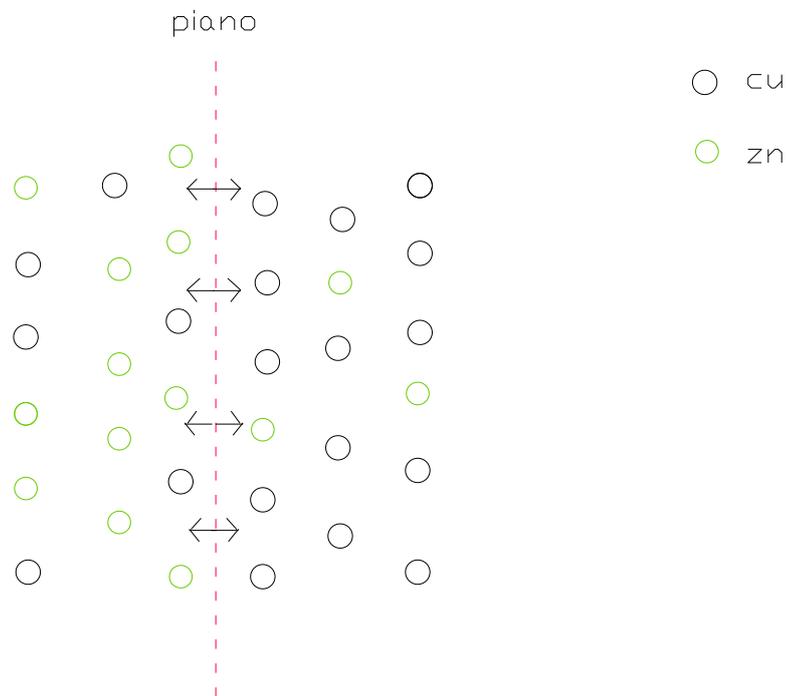


Figura 3.1: schematizzazione dei processi diffusivi in una coppia rame-zinco: a) situazione iniziale; b) dopo la diffusione. Le curve rappresentano il tenore di Cu e Ni in funzione della posizione rispetto all'interfaccia.

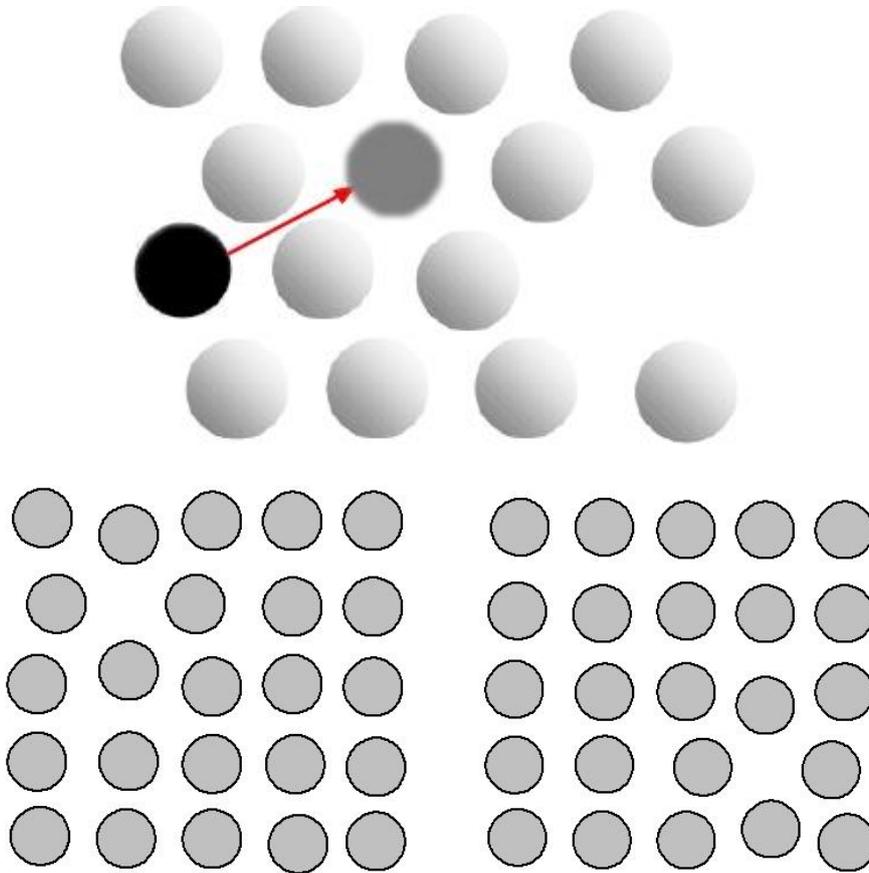
Fisicamente la diffusione avviene perché gli atomi, anche in un solido, sono in grado di muoversi, saltando da un sito atomico all'altro.

La figura mostra un solido in cui c'è un gradiente di concentrazione di atomi verdi: essi sono in maggioranza a sinistra della linea tratteggiata che a destra. Se gli atomi saltano casualmente attraverso la linea tratteggiata, allora ci sarà un flusso di rete di atomi verdi a destra (semplicemente perché ci sono più atomi che saltano da sinistra), e, di conseguenza, un flusso di rete di atomi bianchi verso sinistra. La legge di Fick descrive questo. Essa è stata derivata in questo modo.

Complessivamente la concentrazione all'interno delle due barre varierà, in funzione della posizione, come rappresentato in Figura 3.1b. Questo fenomeno è il risultato della diffusione di atomi di Cu nel Ni, e di atomi di Ni nel verso opposto: questo caso, come tutti quelli in cui atomi di un metallo diffondono in un altro metallo, si definisce *interdiffusione* o *diffusione di impurezze*. L'interdiffusione, provocando un movimento di una determinata specie atomica da zone di alta concentrazione a zone di concentrazione più bassa, è un meccanismo relativamente facile da osservare; esiste però anche un altro fenomeno, definito *autodiffusione*, in cui sono atomi dello stesso metallo che si scambiano di posizione; in questo caso il fenomeno non è altrettanto facile da osservare, in quanto ovviamente non si hanno variazioni di composizione all'interno del solido.

*Meccanismi di diffusione:* Dal punto di vista atomico, la diffusione non è altro che una serie di spostamenti di atomi dalla loro posizione ad una posizione adiacente; ovviamente, perché tale salto possa avvenire, è necessario che il nuovo sito reticolare o interstiziale sia libero, e che l'atomo

stesso possiede una sufficiente energia da rompere i legami con gli atomi vicini e da consentire la distorsione del reticolo che il movimento diffusionale comporta.



*Figura 3.2: meccanismo di diffusione di una vacanza.*

E' noto infatti che tutti gli atomi possiedono una energia vibrazionale, la cui grandezza aumenta con la temperatura; ad una data temperatura, quindi, statisticamente esiste sempre una certa frazione della popolazione atomica che ha un'energia sufficiente a compiere movimenti diffusionali. Uno dei possibili meccanismi alla base dei fenomeni diffusionali è la diffusione di vacanze (Figura 3.2); se il meccanismo diffusionale comporta che l'atomo si sposti in un vicino sito reticolare vuoto (cioè in una vacanza) si avrà un flusso di materia in quella direzione e un flusso della vacanza nel verso opposto. Dal momento che il numero di vacanze aumenta sensibilmente con la temperatura, il fenomeno della diffusione delle vacanze diventa sempre più attivo man mano che si innalza la temperatura. La diffusione di vacanze è ovviamente alla base del fenomeno dell'auto-diffusione, ma interviene anche nell'interdiffusione, in cui sono gli atomi di impurezze a diffondere nei siti reticolari vuoti.

Il secondo meccanismo di diffusione è la diffusione interstiziale; in questo caso sono atomi di impurezze interstiziali (di solito H, O, C e N) che diffondono da una posizione interstiziale ad un'altra. In molti metalli la diffusione interstiziale avviene molto più velocemente che non quella delle vacanze, in quanto gli atomi interstiziali, più piccoli, sono maggiormente mobili, e i siti disponibili, gli interstizi, sono in numero molto maggiore di quanto non siano le vacanze.

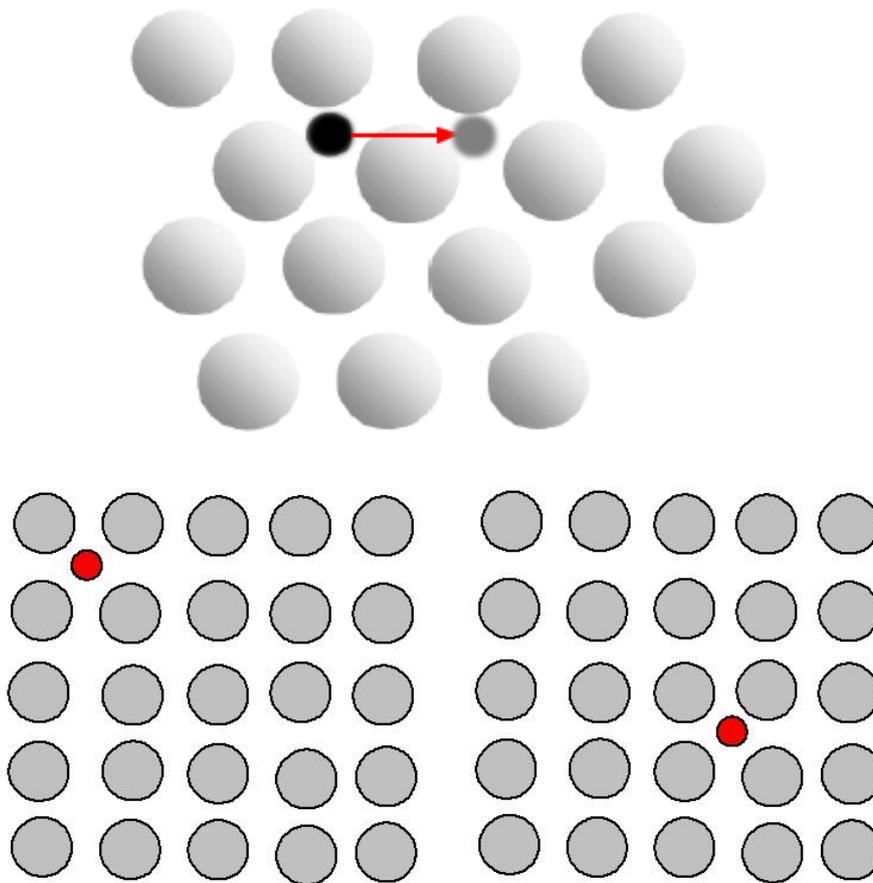


Figura 3.3: Diffusione di elementi interstiziali.

La diffusione è notevolmente influenzata dal tipo di reticolo, infatti in una struttura cristallina ccc con fattore di impacchettamento atomico pari a 0,68 avviene più velocemente che in una struttura cfc avente un fattore di impacchettamento atomico di 0,74. Inoltre la dimensione dei siti interatomici è superiore nelle strutture cristalline ccc, così che gli atomi possono diffondere più agevolmente.

*Diffusione in stato stazionario:* La diffusione è un processo che dipende sostanzialmente da due parametri, la temperatura ed il tempo. In molti casi si rende necessario conoscere con quale velocità avvengono i fenomeni diffusivi, cioè quale è la velocità di trasporto della materia. Questa grandezza è frequentemente espressa come flusso diffusionale ( $J$ ), cioè come massa  $M$  o numero di atomi che, nell'unità di tempo, attraversa in direzione perpendicolare una superficie di area unitaria. Quindi

$$J = \frac{M}{At} \quad (3.1)$$

dove  $A$  è l'area della superficie,  $t$  è il tempo. In forma differenziale la relazione diventa

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (3.2)$$

Se il flusso diffusionale non varia nel tempo si stabilisce uno stato stazionario; in cui si osserva una lamiera che divide due gas a concentrazioni costanti  $C_A$  e  $C_B$ , essendo  $C_A > C_B$ .

Riportando la concentrazione in funzione della posizione all'interno dello spessore della lastra, si ottiene una curva detta profilo di concentrazione.

La pendenza della curva, in un determinato punto, è il gradiente di concentrazione, definito come  $dC/dx$ .

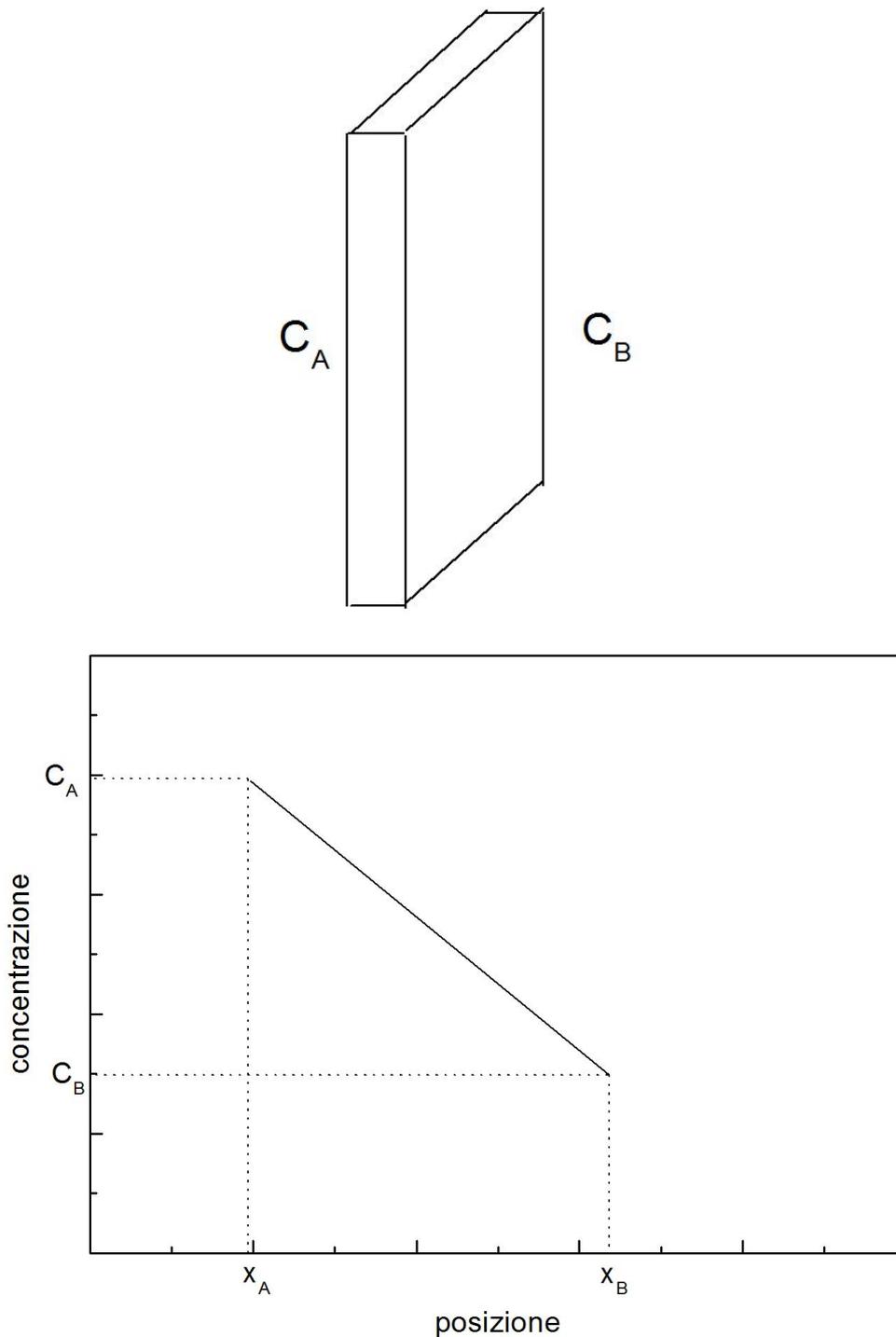


Figura 3.4: differenza di concentrazione tra le posizioni  $x_A$  e  $x_B$  nel caso di diffusion in stato stazionario.

Se il profilo di concentrazione viene supposto lineare come in figura, si avrà che il gradiente di concentrazione e' dato da:

$$\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Nel caso di diffusione in stato stazionario il problema da risolvere è relativamente semplice, dal momento che il flusso diffusionale è proporzionale al gradiente di concentrazione secondo la relazione:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.3)$$

La costante D viene definita coefficiente di diffusione, ed ha unità di misura [m<sup>2</sup>/s].

Le unità di misura di questa relazione, nel Sistema Internazionale, sono:

$$J \left( \frac{\text{atomi}}{\text{m}^2 * \text{s}} \right) = -D \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \frac{dC}{dx} \left( \frac{\text{atomi}}{\text{m}^3} \right) * \left( \frac{1}{\text{m}} \right)$$

La relazione precedente, conosciuta come legge di Fick, indica molto chiaramente che i fenomeni diffusivi avvengono in direzione opposta rispetto al gradiente di concentrazione.

*Diffusione in stato non-stazionario:* La maggior parte dei casi reali di diffusione non sono di tipo stazionario, dal momento che il gradiente di concentrazione in un dato punto varia nel tempo

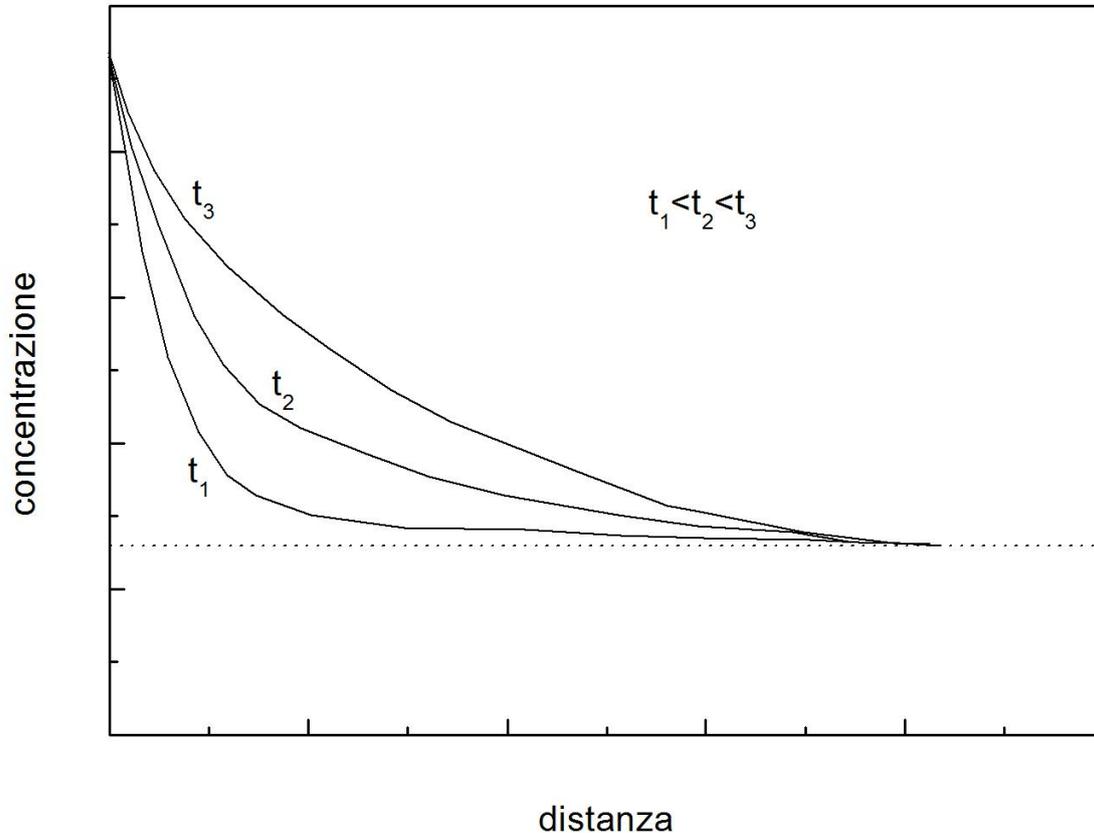


Figura 3.5: profili di concentrazione funzione del tempo nel caso di diffusione in stato non stazionario.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Le relazioni precedenti sono conosciute sotto il nome di seconda legge di Fick. La loro risoluzione è possibile imponendo delle condizioni al contorno.

Un esempio di risoluzione della seconda equazione di Fick è il caso del solido semi-infinito, un solido che si estende indefinitamente in una direzione; in pratica si considera semiinfinito un solido nel quale nessun atomo della specie che diffonde è in grado di raggiungere l'estremità opposta nei tempi del processo. Semplificando, si considera semi-infinito un solido di lunghezza  $l > 10 Dt$  la cui concentrazione sulla superficie sia mantenuta costante.

Per risolvere questo problema si fanno le seguenti assunzioni:

1. prima che la diffusione abbia inizio, la specie che diffonde si trova uniformemente distribuito nel solido ad una concentrazione  $C_0$
2. il valore di  $x$  è 0 sulla superficie del solido, ed aumenta man mano che ci si addentra nel solido stesso
3. il tempo  $t=0$  è quello in cui inizia la diffusione

Le conseguenti condizioni al contorno sono:

per  $t=0$ ,  $C = C_0$  per  $0 < x < \infty$

per  $t>0$ ,  $C = C_s = \text{costante}$  per  $x=0$  e  $C = C_0$  per  $x = \infty$

L'equazione può quindi essere risolta, e la soluzione è:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.5)$$

La funzione  $\operatorname{erf}(z)$  è la funzione di errore Gaussiana, i cui valori sono tabulati in funzione della variabile  $z$ .

Conoscendo i valori di  $D$ ,  $C_0$  e  $C_s$ , si può ricavare l'andamento della concentrazione in una determinata posizione ed in certo tempo

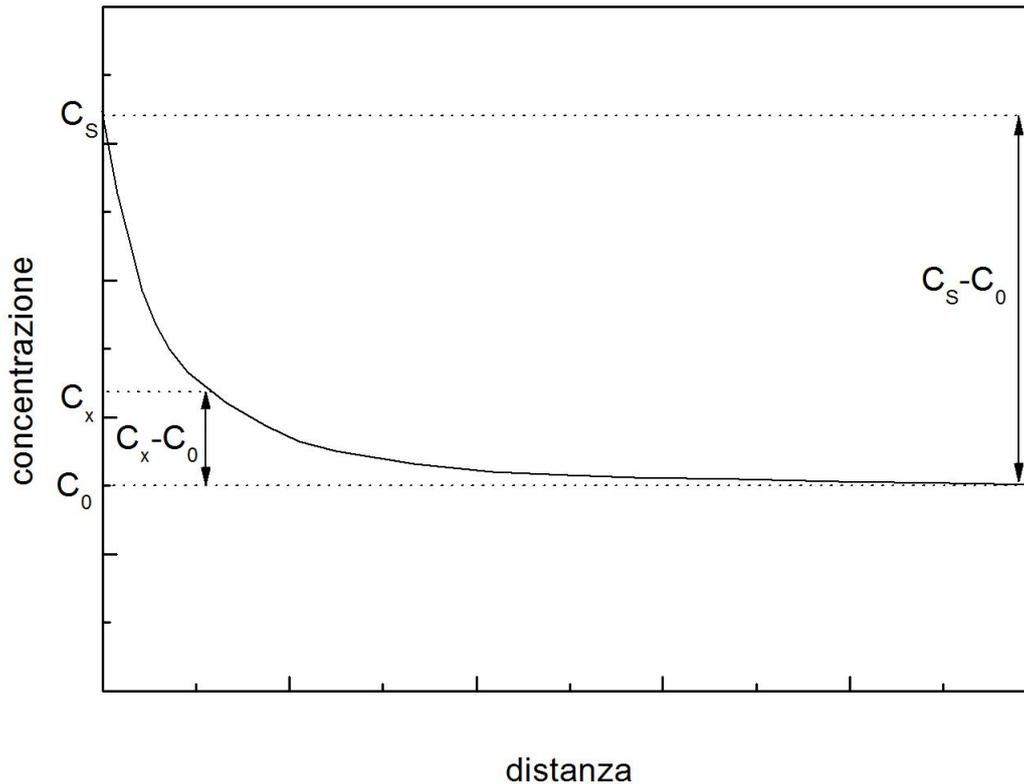


Figura 3.6: differenza di concentrazione in funzione della distanza nel caso di diffusione in stato non stazionario.

*Fattori che influenzano la diffusione: specie che diffondono:* Il valore di  $D$  rappresenta la facilità con cui una data specie atomica diffonde in un'altra. La Tabella riassume i valori di  $D$  per alcuni esempi di auto- e interd diffusione, permettendo di confrontare i valori di  $D$  per la diffusione interstiziale ( $C$  in  $Fe$ ) e di vacanze (auto-diffusione del  $Fe$ ).

specie che diffonde	metallo base	$D_0$ [ $m^2/s$ ]	$Q_d$ [kJ/mol]	valori calcolati	
				$T$ [ $^{\circ}C$ ]	$D$ [ $m^2/s$ ]
Fe	Fe (ccc)	$2.0 \times 10^{-4}$	241	500	$1.1 \times 10^{-20}$
				900	$3.9 \times 10^{-15}$
Fe	Fe (cfc)	$5.0 \times 10^{-5}$	284	900	$1.1 \times 10^{-17}$
				1100	$7.8 \times 10^{-16}$
C	Fe (ccc)	$6.2 \times 10^{-7}$	80	500	$2.3 \times 10^{-12}$
				900	$1.6 \times 10^{-10}$
C	Fe (cfc)	$1.0 \times 10^{-5}$	136	900	$9.2 \times 10^{-12}$
				1100	$7.0 \times 10^{-11}$
Al	Al	$1.7 \times 10^{-4}$	142	500	$4.1 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6.5 \times 10^{-5}$	135	500	$4.8 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1.2 \times 10^{-4}$	131	500	$1.8 \times 10^{-13}$

*Fattori che influenzano la diffusione: temperatura:* La temperatura ha un effetto considerevole sul coefficiente di diffusione. In generale tale dipendenza viene descritta tramite una relazione nella forma di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3.6)$$

in cui  $D_0$  è una costante che non dipende dalla temperatura,  $Q_d$  è l'energia di attivazione per la diffusione,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  la temperatura assoluta.

*Percorsi diffusivi preferenziali:* Oltre che all'interno del reticolo, i movimenti diffusivi possono avvenire anche all'interno di percorsi preferenziali; lungo tali percorsi, a causa delle distanze interatomiche maggiori, il flusso di atomi può avvenire con maggiore facilità.

Il primo esempio di diffusione preferenziale è quello lungo le dislocazioni (*pipe diffusion*).

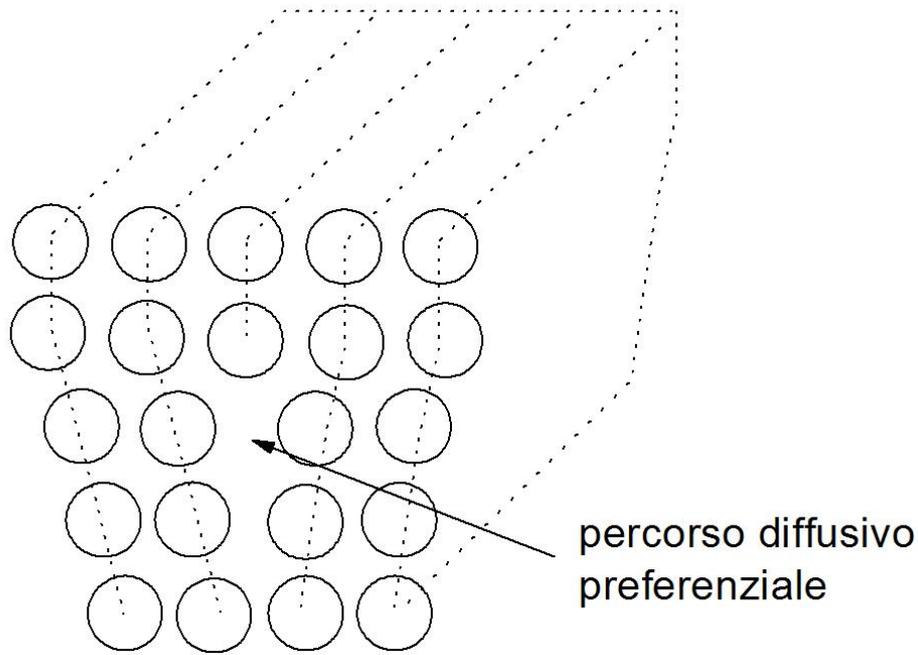


Figura 3.7: percorso preferenziale diffusivo nei pressi di una dislocazione a spigolo.

L'altro esempio tipico è la diffusione lungo i confini di grano. Anche se nella maggior parte dei casi questi meccanismi danno contributi trascurabili, talvolta essi possono consentire di spiegare fenomeni particolari, legati sia al trattamento termico che alla deformazione a caldo.

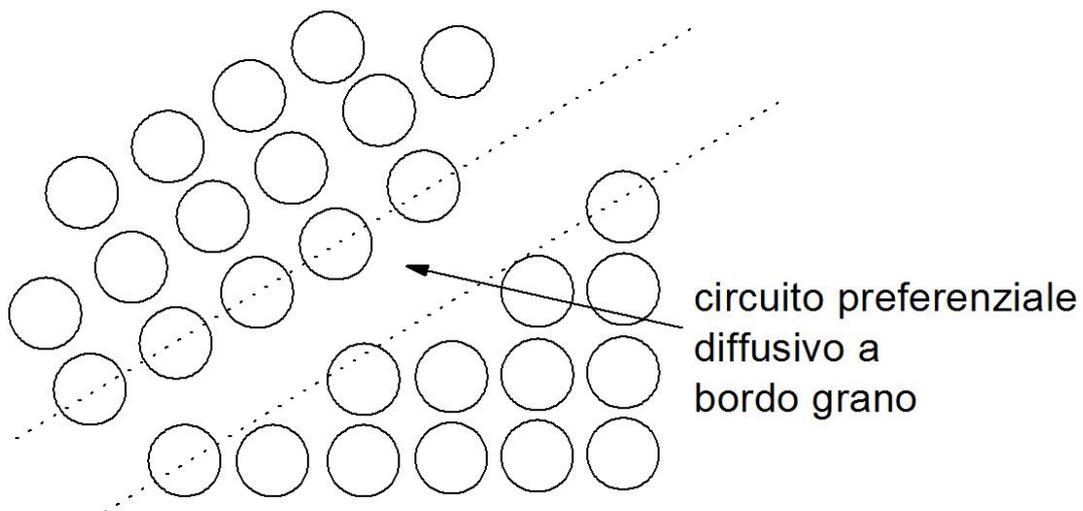


Figura 3.8: percorso preferenziale diffusivo nei pressi di un bordo di grano.

### La diffusione e i trattamenti di addolcimento: ripristino e ricristallizzazione statici

Alcuni processi fondamentali, come l'addolcimento legato alla permanenza ad alta temperatura di metalli incruditi, hanno alla loro base fenomeni di tipo diffusivo. L'origine di tali fenomeni va infatti ricercata nella possibilità delle dislocazioni di muoversi, oltre che con i meccanismi già illustrati, anche attraverso moti nonconservativi.

*Il moto non conservativo delle dislocazioni:* Si è precedentemente osservato che le dislocazioni possono muoversi per scorrimento lungo determinati piani (dislocazioni di taglio) o al limite lungo famiglie di piani (dislocazioni a vite, purchè non dissociate a formare dislocazioni parziali). Lo scorrimento incrociato (o scorrimento deviato), in particolare, è il meccanismo che permette alle dislocazioni, che ad un certo stadio della deformazione sono distribuite uniformemente nel grano, di riarrangiarsi a formare pareti che dividono porzioni di grano relativamente libere da dislocazioni (celle). Questo riarrangiamento è accompagnato da una diminuzione di energia libera; d'altra parte tale riarrangiamento è ostacolato, nei metalli con bassa energia del difetto di impilaggio, dalla separazione delle dislocazioni parziali, che quindi non sono libere di muoversi al di fuori del loro piano di scorrimento.

L'insieme di tali movimenti non richiede particolari innalzamenti di temperatura; esiste però un altro tipo di moto, il salto (*climb*) che consiste in un arrampicamento di una dislocazione di taglio dal suo piano di scorrimento ad un piano parallelo ma superiore (o inferiore).

Nella Figura 3.9 si osserva una dislocazione che viene bloccata da un ostacolo (nel caso in questione un precipitato).

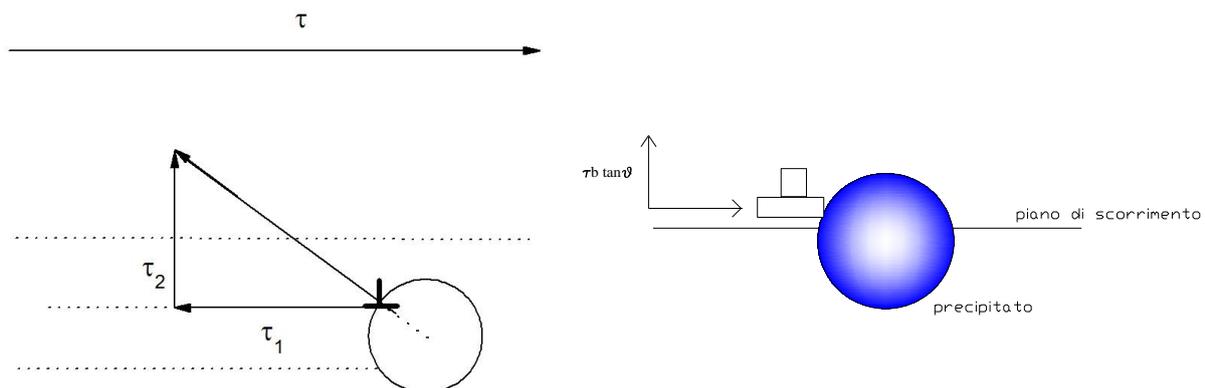


Figura 3.9: componenti della sollecitazione dovuta al moto di una dislocazione nei pressi di una particella.

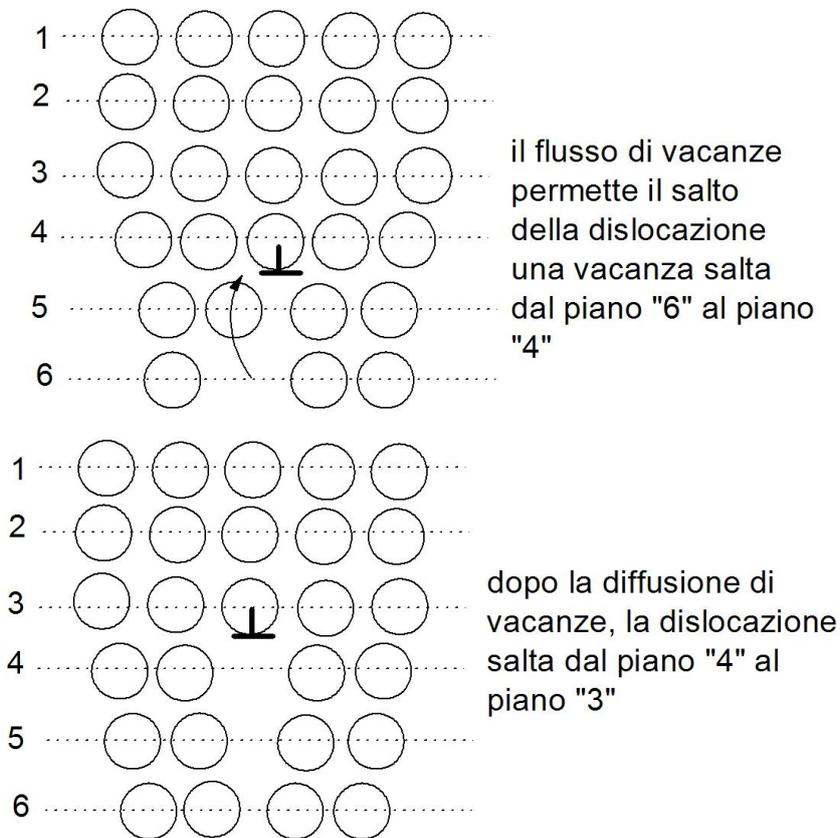
$\tau_1$  è la componente della reazione che immobilizza la dislocazione,  $\tau_2$  è la componente che tenderebbe a far scavalcare l'ostacolo alla dislocazione.

A temperatura ambiente, l'ostacolo sarebbe in grado di bloccare indefinitamente la dislocazione, a meno che la tensione di taglio applicata dall'esterno non fosse sufficientemente alta da attivare il meccanismo di by-pass di Orowan o quello di taglio. Supponendo che la dislocazione e il precipitato interagiscano con delle forze come quelle in figura 3.9, si dovrebbe concludere che la reazione della particella è in grado di bloccare la dislocazione, anche se esiste una componente della forza di reazione verticale che tenderebbe a spostare la dislocazione stessa verso l'alto. Tale movimento è però impossibile a temperatura ambiente.

Vediamo ora cosa succede se, grazie a movimenti diffusionali, gli atomi all'estremità inferiore del semipiano extra cominciano a diffondere via (o, più appropriatamente, se una serie di vacanze diffonde verso la dislocazione). Tale situazione corrisponde ad un salto della dislocazione su un piano parallelo al primo, ma più alto; in poche parole, la diffusione di vacanze ha consentito alla dislocazione (in realtà ad una parte della dislocazione, quella più prossima all'ostacolo) di saltarlo, liberandola e consentendole di riprendere il suo moto. Questo modello, ovviamente molto semplificato, spiega perché alle alte temperature la mobilità delle dislocazioni aumenti in modo

considerevole; si e' visto, infatti, che la diffusione di vacanze aumenta con la temperatura, e quindi il moto non conservativo delle dislocazioni di taglio diventa sempre più importante man mano che la temperatura si innalza.

Il movimento delle dislocazioni, che a temperatura ambiente era limitato allo scorrimento, diviene una sequenza di scorrimenti e salti



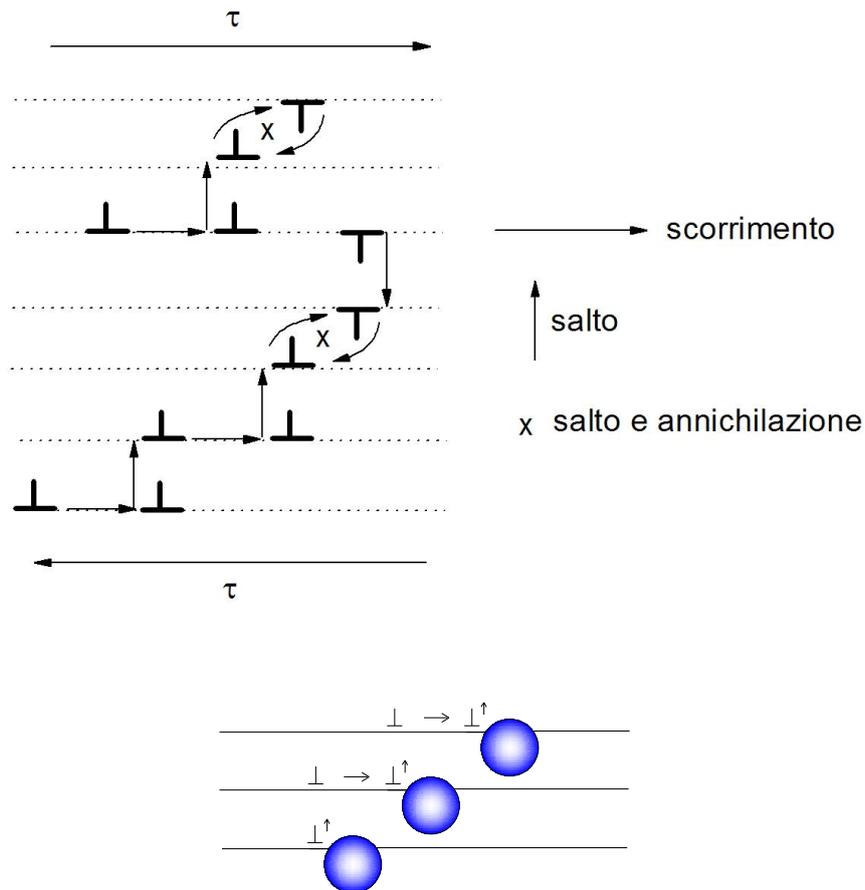


Figura 3.10: a) salto di una dislocazione per effetto della diffusione di vacanze; b) movimento delle dislocazioni schematizzato come una sequenza di scorrimenti e salti, con annullamento di dislocazioni di segno opposto.

Tali movimenti rendono possibile il riarrangiamento delle dislocazioni in pareti di celle sempre più perfette (pareti di sottograno) e l'annullamento di dislocazioni di segno opposto appartenenti originariamente a piani di scorrimento paralleli. Un esempio tipico di quanto accade si ha nell'alluminio puro; a temperatura ambiente, la struttura del materiale incrudito, grazie al fatto che l'alluminio ha una energia del difetto di impilaggio elevata, consiste in intrecci di dislocazioni che formano pareti che dividono zone libere da dislocazioni.

Tali zone possono evolvere facilmente in confini di sottograno, con un processo che è tanto più veloce quanto la temperatura è elevata. Se il materiale ha una energia del difetto di impilaggio bassa, la microstruttura del materiale incrudito consisterebbe in una distribuzione omogenea di dislocazioni. Perché si formino celle e quindi sottograni sarà necessario innalzare la temperatura, in modo da facilitare i meccanismi diffusivi e quindi il moto non conservativo delle dislocazioni.

*Ripristino e ricristallizzazione statica:* Si supponga di avere un materiale fortemente incrudito, la cui morfologia dei grani, a causa della deformazione subita, appare estremamente allungata

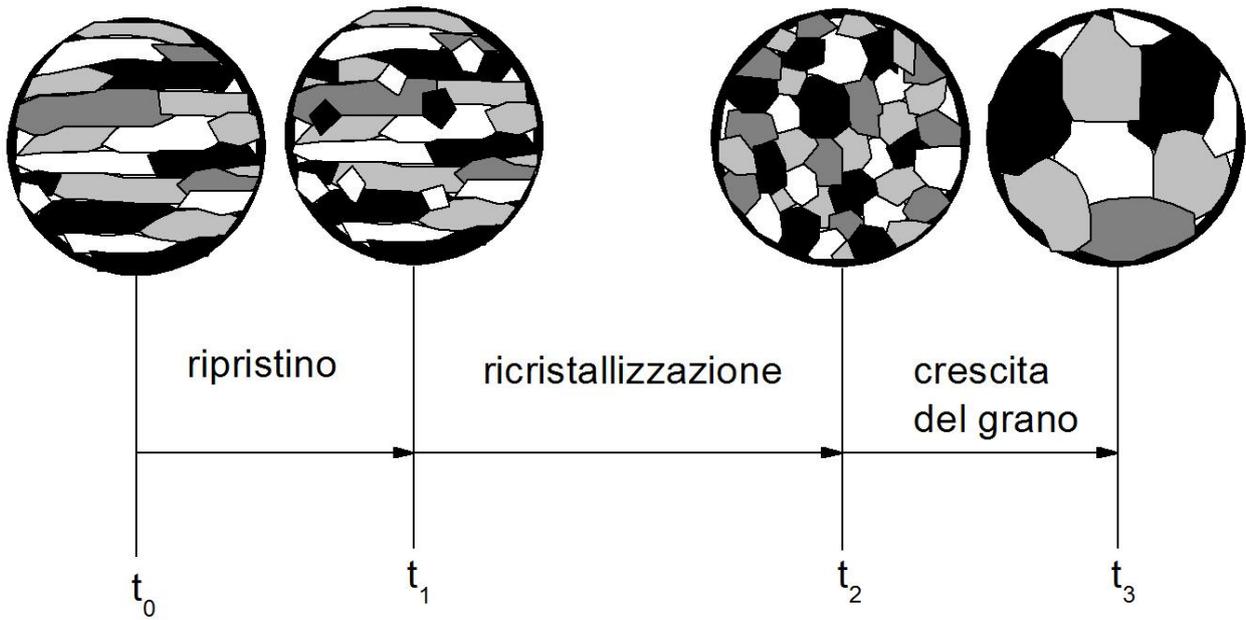


Figura 3.11: fenomeni di ripristino, ricristallizzazione e crescita del grano in un metallo deformato e posto ad elevate temperature.

Si supponga poi di innalzare la temperatura del materiale fino ad un valore sufficientemente elevato da consentire fenomeni diffusivi apprezzabili; per un certo tempo (indicato con l'intervallo da  $t=0$  a  $t=t_1$ ), se si potesse osservare la morfologia dei grani non si osserverebbero variazioni apprezzabili.

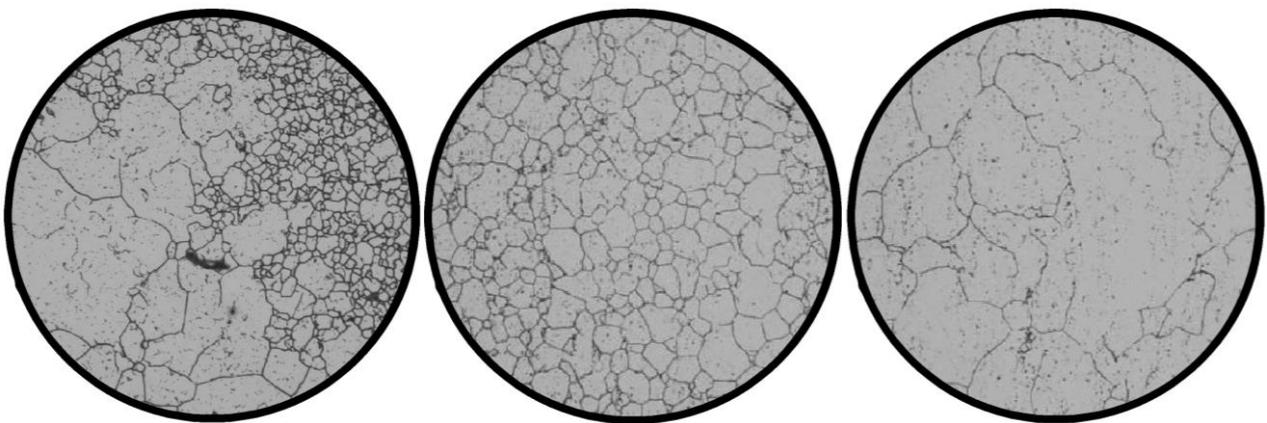


Figura 3.12: micrografie ottiche del fenomeno di ricristallizzazione e crescita del grano in una lega di alluminio.

Se però si osservasse la microstruttura al microscopio elettronico, si potrebbe constatare che l'interno dei singoli grani si evolve da una struttura a celle a una struttura a sottogran, che tendono, man mano che il tempo passa, a diventare più grossolani.

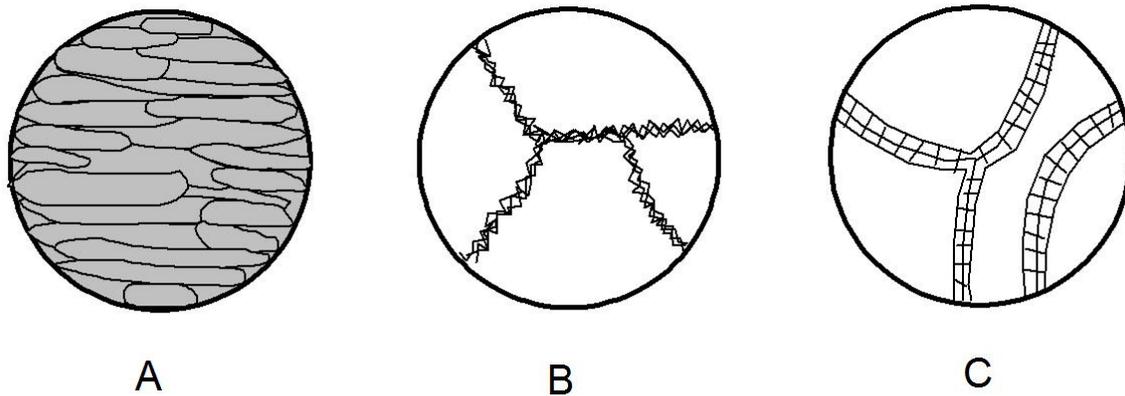


Figura 3.13: struttura a celle.

Al tempo  $t=t_1$ , invece, cominciano ad osservarsi alcuni piccoli grani equiassici, che nel tempo da  $t_1$  a  $t_2$  aumentano di numero fino a costituire la totalità della microstruttura. Proseguendo nel trattamento da  $t_2$  a  $t_3$ , i piccoli grani equiassici diventano sempre più grossolani.

La precedente sequenza di fenomeni viene descritta con i seguenti termini:

1<sup>a</sup> fase (da  $t_0$  a  $t_1$ ): i processi che avvengono in questa fase vengono indicati con il termine di *ripristino statico* (SR, per distinguerlo da quello dinamico, che avviene contemporaneamente all'imposizione di una deformazione ad alta temperatura).

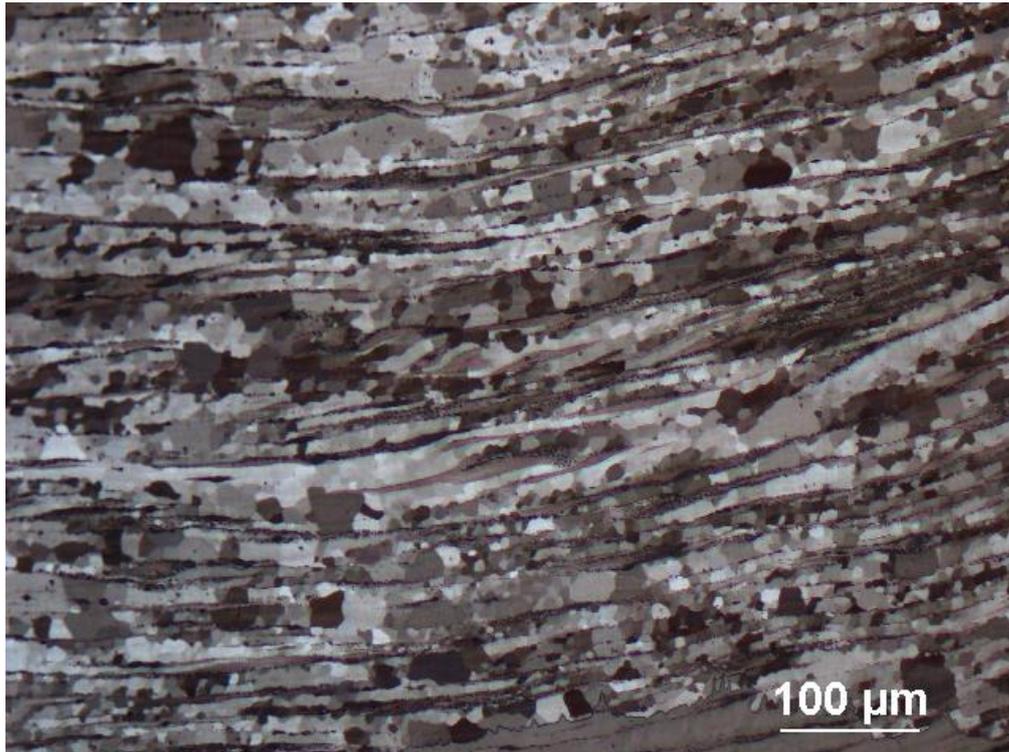
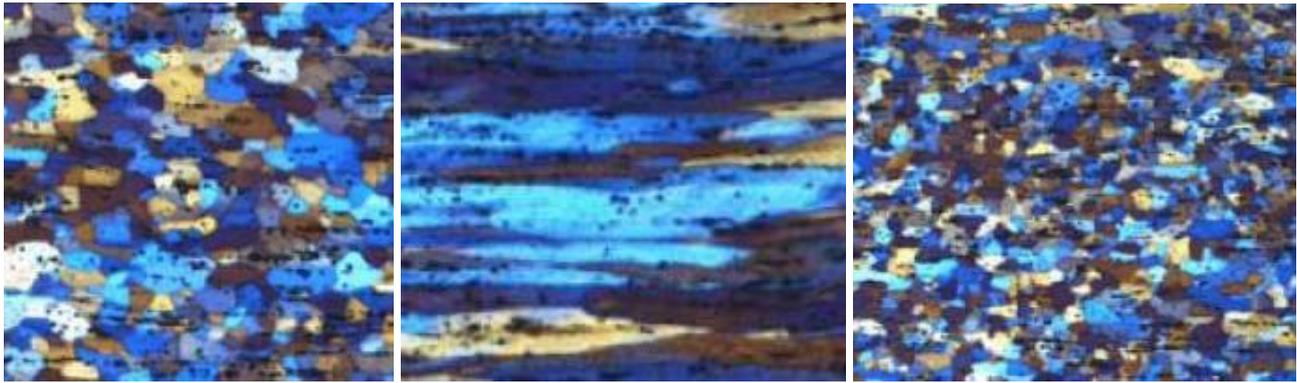
Rientrano nella definizione di ripristino tutti quei meccanismi che si verificano prima della comparsa di nuovi grani.

2<sup>a</sup> fase (da  $t_1$  a  $t_2$ ): i processi che coincidono con la formazione di nuovi grani, esenti da deformazione, e la progressiva scomparsa della struttura incrudita a favore di questi nuovi grani, si indicano con il termine *ricristallizzazione statica*, SRX (vale la stessa distinzione fatta precedentemente rispetto alla definizione di statico e dinamico)

3<sup>a</sup> fase (da  $t_2$  a  $t_3$ ): si tratta del processo di *crescita del grano*.

La *driving force* per i fenomeni del ripristino e della ricristallizzazione è l'energia di deformazione immagazzinata nel metallo sotto forma di difetti (l'80-90% dell'energia immagazzinata è dovuta alle dislocazioni); il ripristino non è altro che il progressivo ridursi dell'energia interna, grazie a fenomeni di riarrangiamento e annullamento delle dislocazioni, con la conseguente formazione e crescita di sottograni. L'aumento di temperatura permette, grazie al movimento non conservativo delle dislocazioni, una accelerazione di questi processi, e, alla fine, conduce all'accrescimento competitivo dei sottograni, in modo da ridurre ulteriormente l'energia interna.

L'importanza del fenomeno della ricristallizzazione è legata al fatto che essa produce una struttura completamente priva di dislocazioni, e quindi equivalente, a parte le dimensioni del grano che possono essere diverse, a quella che si aveva prima della deformazione. I fattori che possono intervenire per facilitare o rallentare i processi di ripristino sono diversi; per esempio, i fenomeni di ripristino, che avvengono sempre in maniera più o meno estesa prima che inizi la SRX, riducendo il numero delle dislocazioni possono ridurre anche la tendenza della struttura a ricristallizzare. Anche il tipo di deformazione, ed ovviamente la temperatura a cui è stata imposta, hanno un ruolo molto importante: lo stato di deformazione tipico dell'estrusione, per esempio, attiva molti più sistemi di scorrimento rispetto ad una semplice prova di trazione, e quindi, introducendo una densità di dislocazioni più elevata, può facilitare la SRX.



*Figura 3.14: struttura pre-deformata, laminata e ricristallizzata, nella micrografia inferior si notano i sottograni formati nei grani deformati.*

Materiali a grani fini immagazzinano più energia, durante la deformazione, rispetto a materiali con grani grossolani; ciò dipende dalla più frequente interazione fra le dislocazioni ed i confini di grano, e la conseguente moltiplicazione delle dislocazioni; per una data deformazione, la densità di dislocazioni è inversamente proporzionale alla dimensione del grano. Infine, anche il tenore di elementi alliganti gioca influisce sul fenomeno: si è osservato, infatti, che la tendenza alla ricristallizzazione diminuisce aumentando piccoli tenori di elementi in soluzione, per poi tornare ad aumentare: il tutto corrisponde ad un aumento della temperatura di  $SRX_1$ , cioè della temperatura che produce in 1h la completa ricristallizzazione del materiale, fino ad un massimo, seguito da una sua diminuzione man mano che il tenore di alliganti cresce.

La Figura 3.15 mostra la variazione di alcune proprietà man mano che si innalza la temperatura di trattamento; alle temperature più basse, dove prevale il ripristino, la durezza e la dimensione delle celle o sottograni varia lievemente.

Solo aumentando ancora la temperatura si ha un aumento della dimensione dei sottograni, che precede l'inizio della SRX. Tale processo è accompagnato da una considerevole riduzione della durezza.

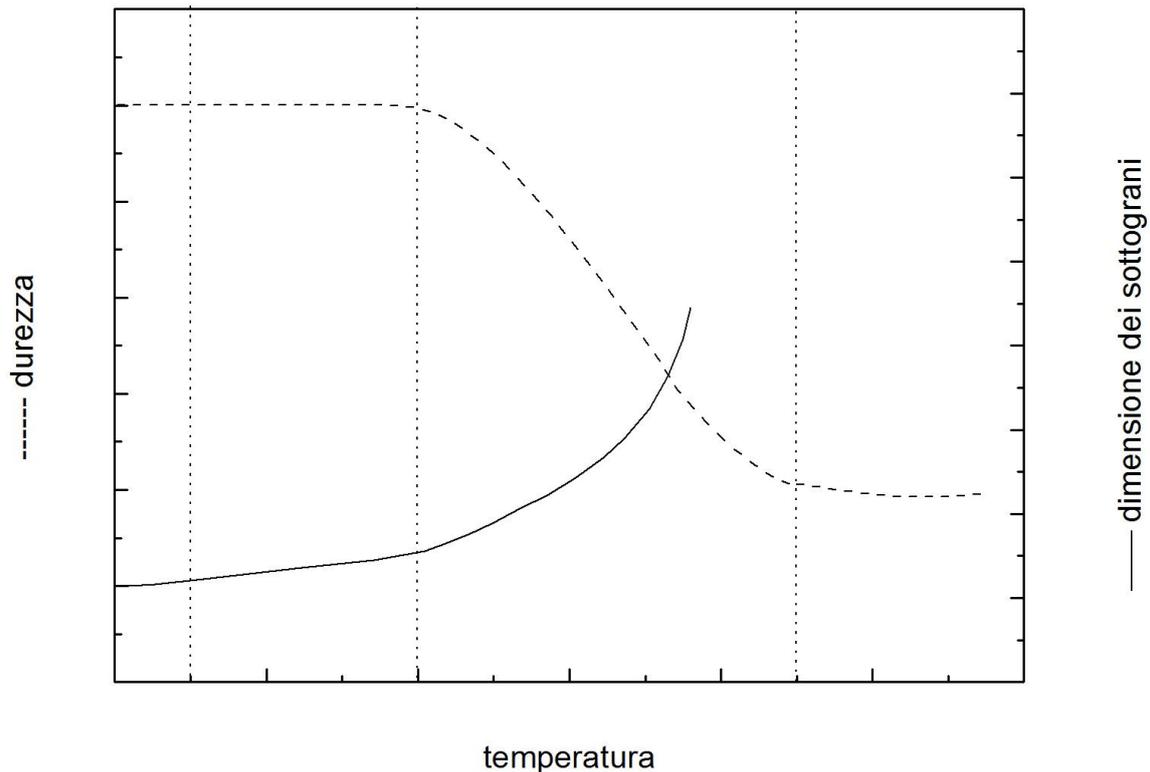


Figura 3.15: variazione della durezza e della dimensione dei sottograni con la temperatura.

**Meccanismi di ripristino:** I meccanismi di ripristino sono diversi e, a seconda della temperatura, includono: il riarrangiamento delle dislocazioni, il loro annullamento e la crescita dei sottograni a temperature intermedie. Il salto, la coalescenza dei sottograni e la poligonalizzazione alle temperature più elevate (sopra la metà della temperatura assoluta di fusione del metallo). La coalescenza dei sottograni, in particolare, è un processo per cui due sottograni adiacenti, con orientazione lievemente diversa, coalescono a formarne uno solo; il processo naturalmente comporta un annullamento delle differenze di orientazione.

La poligonalizzazione, invece, è un particolare meccanismo operante a temperatura elevata, per cui si formano, in particolari condizioni (per esempio deformando a flessione un monocristallo), dei confini di sottograno dovuti ad allineamenti di dislocazioni di taglio. Il processo richiede lo scorrimento ed il salto delle dislocazioni, per cui avviene solo alle alte temperature, e produce sottograni 10 volte più grandi di quelli che si ottengono attraverso la formazioni di intrecci di dislocazioni (pareti delle celle) e la loro evoluzione in pareti di sottograno.

**Ricristallizzazione – temperatura e dimensioni del grano:** Dal momento che la dimensione del grano è un fattore molto importante in molti materiali, è utile definire il parametro  $t_{0,95}$ , come tempo necessario, ad una data temperatura, perché il 95% della struttura sia ricristallizzato. Qualitativamente, tale parametro varia con la temperatura

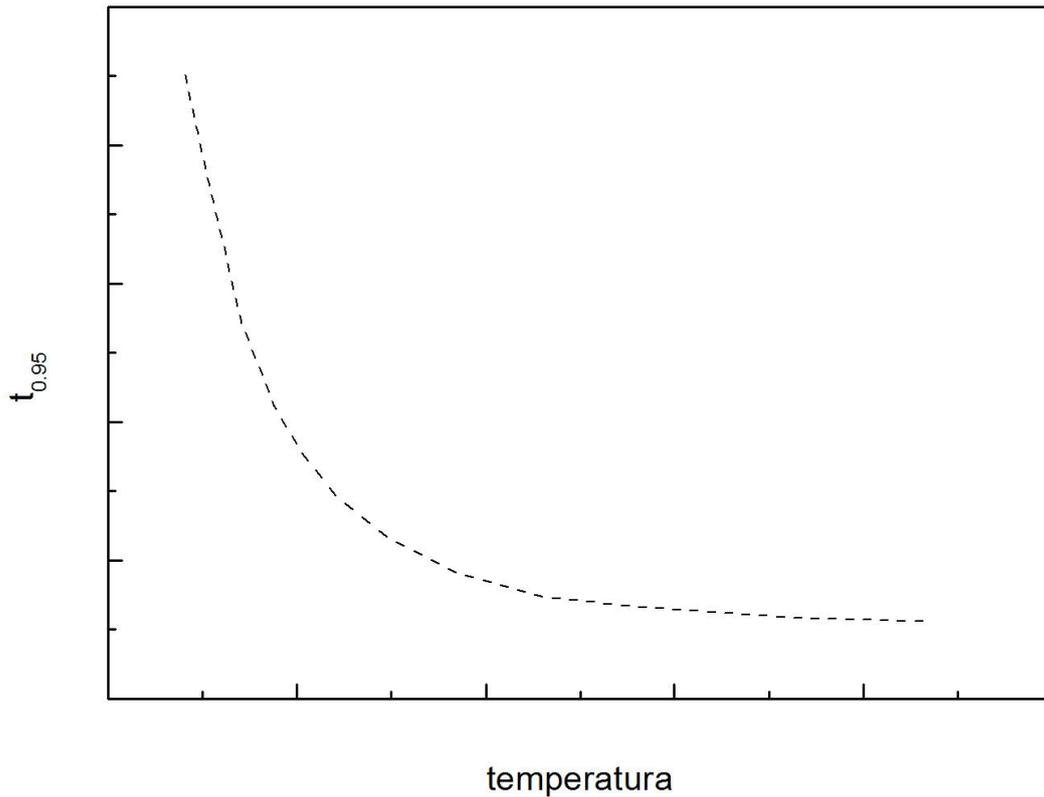


Figura 3.16: parametro di ricristallizzazione in funzione della temperatura.

Per quanto riguarda la dimensione del grano ricristallizzato, esso deriva dal bilancio di due meccanismi diversi: la nucleazione di nuovi grani e la loro crescita.

Per avere grani fini bisogna aumentare la velocità di nucleazione, e ridurre la velocità di crescita.

Un metodo per ottenere ciò è aumentare il tasso di incrudimento, cioè la densità di dislocazioni (la *driving force* per la nucleazione dei nuovi grani). Altri parametri che influenzano, in modo più o meno rilevante, la dimensione del grano ricristallizzato sono la temperatura di trattamento, la dimensione iniziale del grano, il tenore di impurezze e la temperatura cui è stata effettuata precedentemente la deformazione.

## Capitolo IV

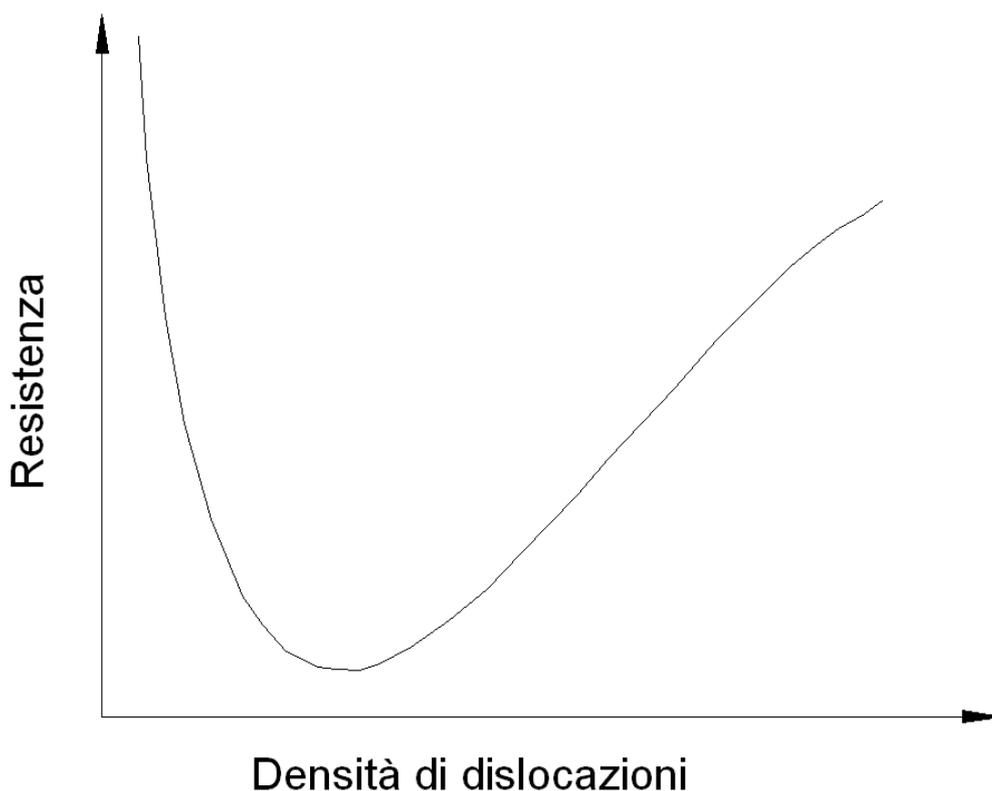
### MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO

Per aumentare la resistenza dei materiali metallici e' fondamentale apporre opportuni ostacoli al percorso di movimentazione delle dislocazioni. Queste possono essere:

- altre dislocazioni,
- bordi di grani,
- atomi in soluzione solida,
- particelle deformabili di seconda fase,
- particelle indeformabili di seconda fase,

#### *Metodi per aumentare la resistenza di un materiale metallico*

*Incrudimento*: Nelle precedenti sezioni si è già fatto riferimento all'incrudimento come uno dei meccanismi che aumentano la resistenza meccanica di un materiale metallico. La Figura 4.1 mostra l'effetto che la densità di dislocazioni (lunghezza complessiva delle linee di dislocazione per unità di volume di materiale) ha sulla resistenza meccanica.



*Figura 4.1: effetto della densità di dislocazioni (lunghezza complessiva delle linee di dislocazione per unità di volume di materiale) sulla resistenza meccanica.*

Un numero molto basso di dislocazioni corrisponde ad una resistenza meccanica molto elevata, in quanto ci si avvicina ragionevolmente ad un cristallo esente da difetti, la cui resistenza meccanica,

come si è già visto, è prossima a quella teorica. Aumentando il numero di dislocazioni, la resistenza che il materiale oppone alla deformazione diminuisce, perché le dislocazioni rendono lo scorrimento più facile.

Quando il numero di dislocazioni diviene troppo elevato, però, la resistenza torna ad aumentare, perché le dislocazioni stesse tendono ad interagire fra di loro ed a bloccarsi vicendevolmente. Questo meccanismo viene denominato incrudimento.

Si è già parlato di incrudimento descrivendo, per esempio, la curva di scorrimento, di nuovo rappresentata in Figura 4.2, di un materiale monocristallino.

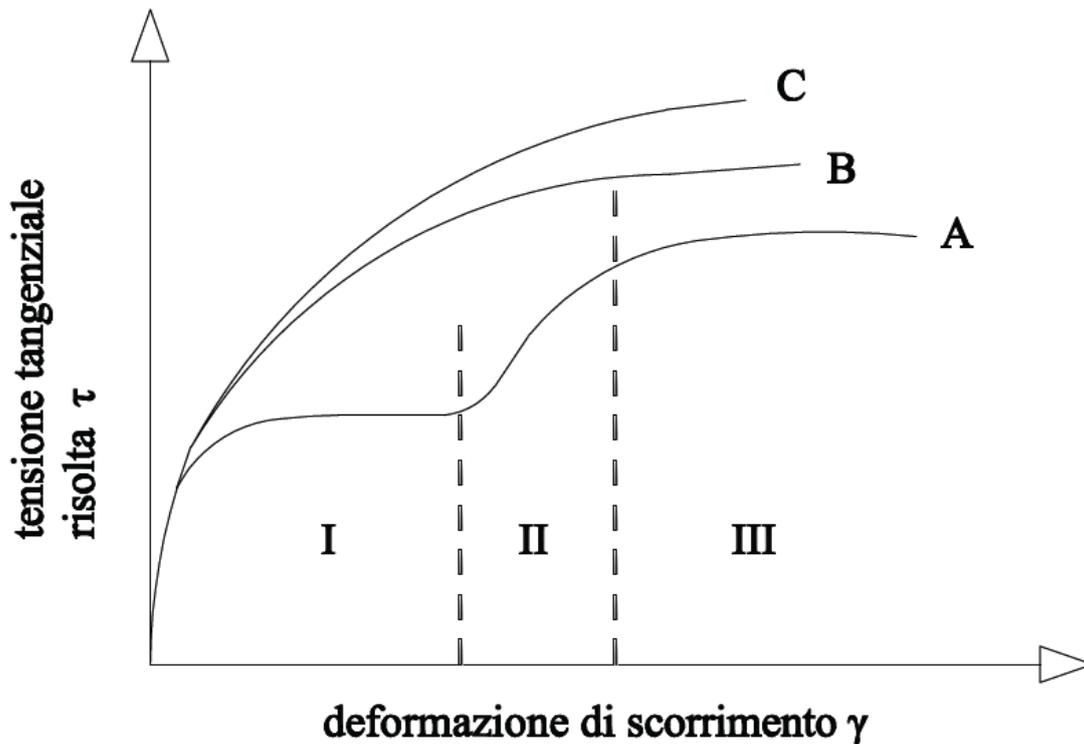


Figura 4.2: tensione di taglio risultante-deformazione di scorrimento per i policristalli e per i monocristalli.

In un primo tentativo di spiegare la variazione di resistenza fra i diversi stadi della curva, si era ipotizzato che nel corso dello stadio II l'attivazione di nuovi sistemi di scorrimento portasse all'interazione di dislocazioni che si muovevano su diversi piani; tale interazione, nel modello proposto, porterebbe al reciproco immobilizzarsi delle dislocazioni, cioè all'incrudimento. La fase III subentrerebbe quando, grazie allo scorrimento incrociato, le dislocazioni potessero liberarsi dagli ostacoli che le immobilizzano. In realtà questa teoria, benché ragionevole, è solo una delle varie che sono state proposte per spiegare l'andamento della curva in Figura 4.2. Può essere interessante, quindi, prenderne in considerazione un'altra (teoria della "mesh"). Secondo tale teoria, nel corso del primo stadio nel cristallo esisterebbe una distribuzione relativamente eterogenea di dislocazioni, libere di muoversi nel cristallo stesso senza interferenza da parte di altri difetti. In questo primo stadio, quindi, il materiale non incrudisce in maniera apprezzabile.

Al termine del primo stadio, la densità di dislocazioni dovrebbe essere relativamente alta, e la loro distribuzione omogenea; a questo punto, la microstruttura si evolverebbe in un arrangiamento di dislocazioni, che suddividerebbe fra di loro zone quasi prive di dislocazioni; tale struttura, definita a celle di dislocazioni, rappresenta una configurazione di minima energia per il materiale, e quindi una delle configurazioni verso le quali le dislocazioni tendono naturalmente a riarrangiarsi nel corso della deformazione.

Perché sia possibile una ulteriore deformazione, a questo punto, è necessario che la tensione esterna aumenti, in quanto nelle pareti delle celle le dislocazioni sono bloccate l'una con l'altra.

È questo lo stadio II (si noti che il modello non fa espresso riferimento all'attivazione di nuovi sistemi di scorrimento al passaggio fra la fase I e la II, nel senso che l'attivazione di nuovi sistemi non viene più collegata automaticamente a tale passaggio). In tale stadio l'incrudimento cresce linearmente grazie alle dislocazioni che muovendosi si intersecano su piani differenti, questo comportamento ha come effetto la formazione di "foreste" di jog e di dislocazioni sessili.

Man mano che la deformazione procede, la dimensione delle celle tende a diminuire, contemporaneamente ad un aumento del numero complessivo di dislocazioni, fino a raggiungere un valore di saturazione; quando la dimensione media delle celle ha raggiunto il suo valore stazionario, la resistenza del materiale cessa di aumentare velocemente e si ha il passaggio allo stadio III. In tale fase vi è una diminuzione della velocità d'incrudimento dovuta all'aumento del grado di possibilità di salto.

Un fattore da tenere presente, quando si parla di deformazione e incrudimento, è la temperatura; se la temperatura a cui si opera la deformazione è sufficientemente alta, infatti, la struttura a celle, osservata sperimentalmente in molti metalli dopo deformazione a bassa temperatura, si evolve in una struttura a sottogranì, o addirittura in una struttura completamente ricristallizzata.

Indipendentemente dalla teoria che si scelga per descrivere il fenomeno, rimane il fatto che nei materiali policristallini la curva tensione-deformazione manca completamente dei primi due stadi.

Questo comportamento è legato al fatto che, essendo i grani orientati nella maniera più diversa, in generale si ha l'attivazione di un numero maggiore di sistemi di scorrimento, con le relative interazioni fra dislocazioni appartenenti a diversi sistemi di scorrimento che ne derivano.

La microstruttura relativa ai diversi stadi di incrudimento nel Fe puro appena descritti e' visualizzabile in figura 4.3.

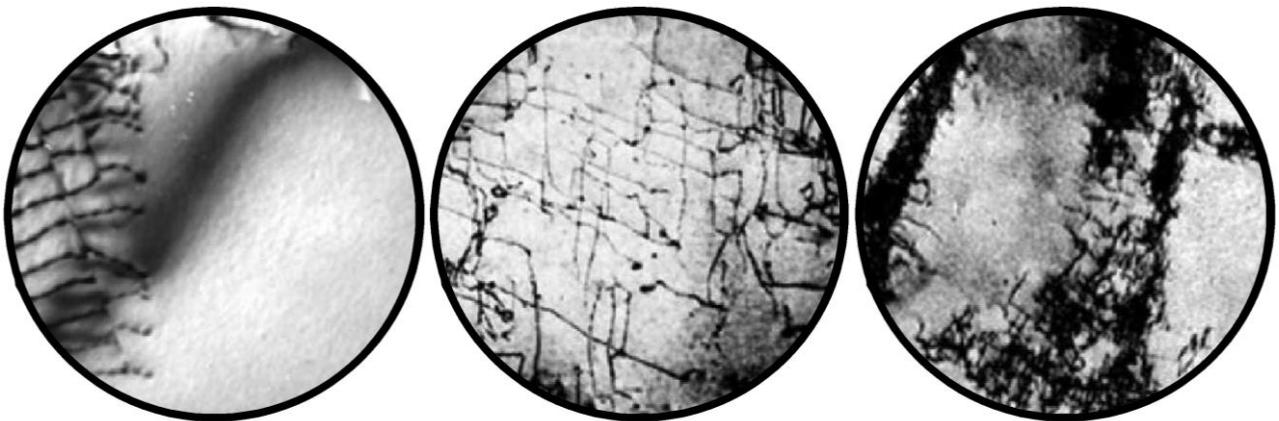


Figura 4.3: evoluzione delle dislocazioni al variare del tasso di incrudimento per il ferro puro.

Nel materiale monocristallino, la relazione che lega la tensione normale alla tensione di taglio risulta è la seguente:

$$\sigma = \frac{\tau}{\cos \phi \cos \lambda} = \tau M \quad (4.1)$$

essendo  $M=1/\cos \phi \cos \lambda$ .

Dal punto di vista della tensione di taglio risolta, questa ha un'espressione del tipo:

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.2)$$

Dove  $\tau_0$  è la resistenza teorica del cristallo privo di dislocazioni, e  $\alpha$  è una costante che vale 0.2 per i cristalli cfc e 0.4 per i cristalli ccc. L'aumento di resistenza dovuto all'incrudimento è dato da:

$$\Delta\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.3)$$

E in termini di tensione nominale:

$$\Delta\sigma = M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.4)$$

Tipici andamenti della curva  $\tau$ - $\gamma$  per monocristalli con diversa struttura cristallografica si possono osservare in figura 4.4.

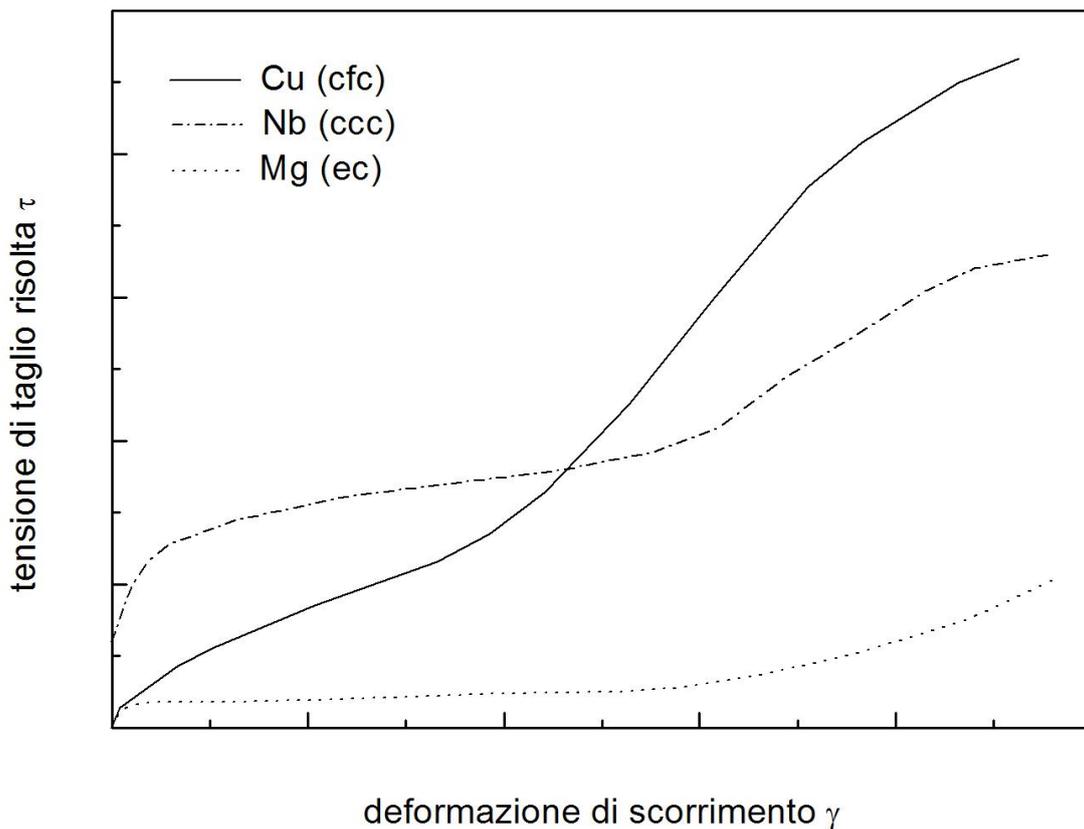


Figura 4.4: tipici andamenti  $\tau$ - $\gamma$  per diverse strutture cristallografiche.

In un materiale policristallino, in cui l'orientazione dei grani è varia e casuale, il valore di M che si considera risulta la media tra quelli relativi alle varie orientazioni; è chiaro però che, esistendo ad esempio nei cristalli cfc 384 combinazioni di 5 sistemi di scorrimento indipendenti, non è affatto facile calcolare tale valore medio M.

Una stima, fatta da Taylor per i metalli cfc, attribuisce a M il valore di 3,07.

In ogni caso, comunque, si ha che la velocità di incrudimento di un materiale policristallino è sempre superiore a quella di un materiale monocristallino.

Osserviamo ora quali sono i fenomeni che influenzano l'andamento della tensione di taglio risolta, all'aumentare della temperatura la tensione diminuisce; al diminuire della densità d'impurezze la tensione diminuisce; al diminuire della velocità di deformazione la tensione diminuisce; al diminuire della densità di dislocazioni la tensione diminuisce.

Si può schematizzare il tutto nel grafico seguente:

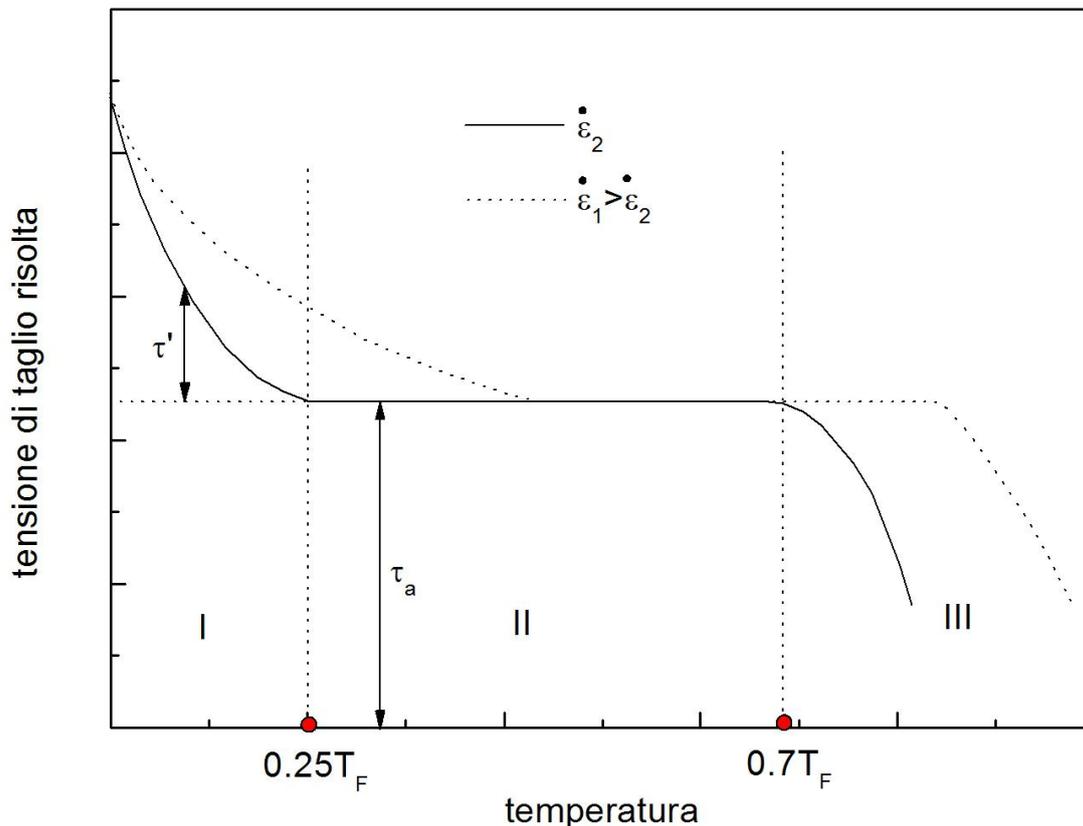


Figura 4.5: tensione di taglio risolta al variare della temperatura per due diverse velocità di deformazione.

La  $\tau_a$  è un fattore dipendente dalla tensione necessaria a muovere le dislocazioni in presenza di campi tensionali su scala maggiore di quella atomica quali quelli generati da altre dislocazioni.

La  $\tau'$  rappresenta la resistenza dovuta a barriere su piccola scala quali gl'atomi di impurezze in cui un aumento di temperatura fa variare lo stato vibrazionale e quindi l'eventuale campo tensionale generato. Tale componente diminuisce all'aumentare della temperatura.

Alle alte temperature (regione III) la tensione è influenzata sia dalla temperatura che dalla velocità di deformazione. In tale regione i processi diffusivi divengono notevoli e la diffusione atomica favorisce il moto delle dislocazioni.

Alle temperature intermedie (regione II) è indipendente sia dalla temperatura che dalla velocità di deformazione ed è data dalla  $\tau_a$ .

Alle basse temperature (regione I) aumenta al diminuire della temperatura e all'aumentare della velocità di deformazione. In tale regione è difficile per le dislocazioni superare gl'atomi di impurezze che vibrano a bassa frequenza.

Normalmente i reticoli ccc sono fortemente influenzati dalle variazioni di temperatura, mentre quelli cfc lo sono meno.

**Affinamento del grano**

Un metallo non è di norma costituito da un unico grande cristallo, ma da numerosi piccoli cristalli detti grani, costituiti da reticoli aventi ciascuno un orientamento differente da quello adiacente. La formazione dei grani prende inizio durante la solidificazione del materiale: dunque quest'ultima fase influenza le caratteristiche dei grani, in termini di dimensioni e quantità. Le interfacce tra i diversi reticoli cristallini prendono il nome di bordi di grano, annoverati solitamente tra i difetti di superficie: sono regioni di 2-5 diametri atomici, dove non esiste ordine cristallino e i due grani adiacenti si adattano l'un l'altro. La dimensione e l'orientamento dei grani determinano alcune proprietà meccaniche del materiale: infatti i bordi di grano costituiscono degli ostacoli alla deformazione plastica, poiché le dislocazioni sono fortemente bloccate nel loro movimento in prossimità delle interfacce. Il loro effetto è tanto maggiore quanto più è differente l'orientamento dei piani cristallini da un grano all'altro.

La presenza dei confini di grano rappresenta un efficiente ostacolo al moto delle dislocazioni. Per descrivere questo comportamento, Hall e Petch hanno proposto la relazione:

$$R_{s0.2} = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \tag{4.5}$$

in cui  $R_{s0.2}$  è la tensione di snervamento del materiale,  $\sigma_i$  è resistenza intrinseca del cristallo,  $k_y$  è un parametro che misura l'effetto di rafforzamento dei confini di grano, e  $d$  è la dimensione media dei grani. In generale  $k_y$  aumenta all'aumentare del fattore di Schmid.

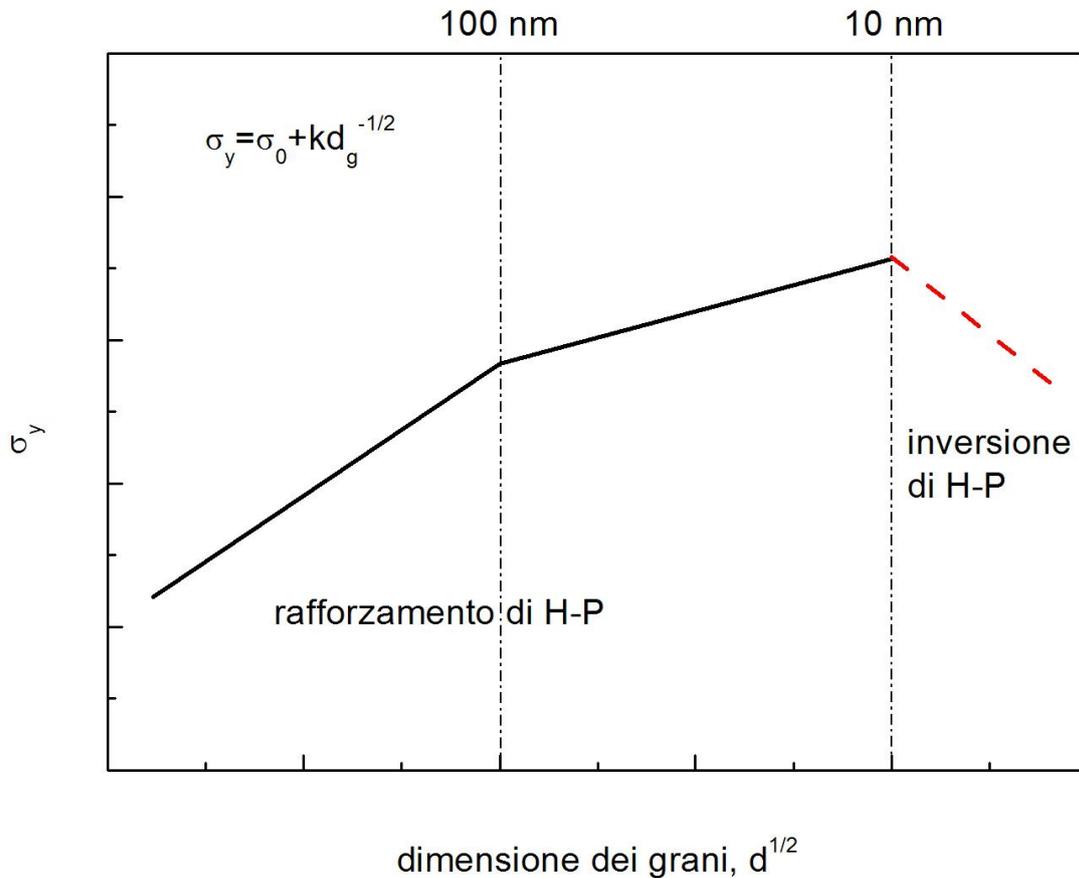


Figura 4.6: relazione di Hall-Petch.

Il metodo dell'affinamento del grano è comunemente utilizzato per ottenere, tramite laminazioni controllate (in cui la ricristallizzazione gioca un ruolo importante), lamiere di acciaio basso-alligato con elevata resistenza.

Nonostante la relazione di Hall-Petch sia estremamente utile, essa ha carattere relativamente empirico, e deve essere utilizzata con cautela, per esempio in materiali con grano estremamente fine.

E' anche bene precisare che sono state formulate altre teorie, che vedono nei bordi di grano, più che un ostacolo al moto delle dislocazioni, una sorgente per la generazione di nuove dislocazioni.

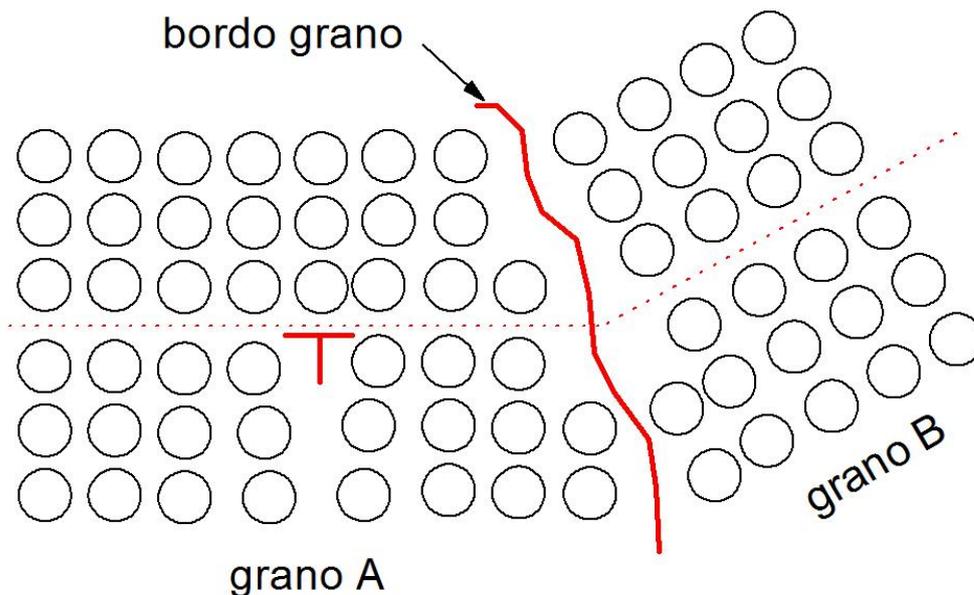


Figura 4.7: rappresentazione di un bordo di grano.

Il rafforzamento per affinamento del grano risulta, specie per i materiali a struttura ccc, un'ottima soluzione in grado di limitare il moto delle dislocazioni. I bordi di grano sono in pratica degli ostacoli per le dislocazioni, perché distruggono la continuità del cristallo, essendo una regione di disordine atomico; una dislocazione non può attraversarli in modo semplice. Siccome ogni grano nel policristallo è circondato da un bordo di grano, la dislocazione può muoversi solo all'interno del grano in cui è stata creata. Perciò, quanto più numerosi sono i bordi di grano o, in altre parole, quanto più piccole sono le dimensioni dei grani, tanto più difficile risulta la deformazione plastica del materiale. Particolare cura va riposta nell'ottimizzazione sia del processo di fabbricazione, che dei parametri tempo e temperatura degli eventuali trattamenti termici a cui viene sottoposto il materiale.

Le applicazioni più comuni di questo meccanismo di rafforzamento si hanno negli acciai al carbonio da costruzione di uso generale.

L'entità del rafforzamento dipende inoltre dalla struttura dei bordi di grano e dal grado di disorientazione tra i diversi grani.

Il modello più accreditato considera le sorgenti di dislocazioni all'interno dei singoli grani, tali dislocazioni incontrano resistenza da parte del reticolo  $\tau_0$ , che si oppone alla sollecitazione tangenziale  $\tau$  generata dalla sollecitazione esterna  $\sigma$ .

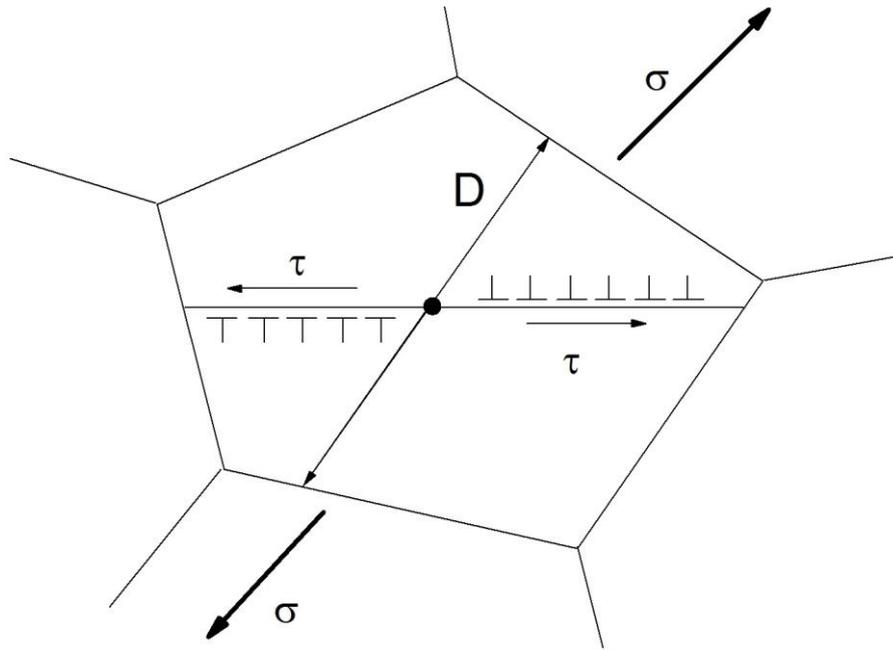


Figura 4.8: tensione tangenziale legata al movimento di una dislocazione all'interno di un grano.

Quindi la sollecitazione tangenziale effettiva che produce scorrimento sarà:

$$\tau_{eff} = \tau_a - \tau_0 \quad (4.6)$$

Ma questo all'interno del grano, ad un certo punto del loro percorso le dislocazioni dovranno possedere energia sufficiente per superare il bordo grano.

In tale modello la tensione tangenziale al bordo grano è data da:

$$\tau_{bg} = \tau_{eff} \sqrt{\frac{D}{4r}} = \tau_a - \tau_0 \sqrt{\frac{D}{4r}} \quad (4.7)$$

Dove  $r$  è la distanza del bordo grano dalla sorgente di generazione della dislocazione.

Quindi la tensione tangenziale necessaria per far muovere la dislocazione tenendo conto della resistenza intrinseca del metallo e della resistenza del bordo grano sarà data da:

$$\tau_a = \tau_0 + \tau_{bg} \sqrt{\frac{4r}{D}} \quad (4.8)$$

che è direttamente correlabile alla (4.5).

Alcuni ricercatori hanno osservato la capacità di emissione di dislocazioni dal bordo grano in determinati materiali specialmente man mano che le dimensioni medie dei grani si riducono. Per quantificare tale capacità di emissione si definisce un parametro:

$$\mu = \frac{\text{lunghezzatotaledelladislocazioneemessa}}{\text{areadelbordograno}}$$

Tale parametro è correlabile alla densità di dislocazioni dalla:

$$\rho = \frac{3\mu}{D} \quad (4.9)$$

Che sostituita nella (4.2) da:

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \sqrt{\frac{3\mu}{D}} = \tau_0 + k_y' D^{-1/2} \quad (4.10)$$

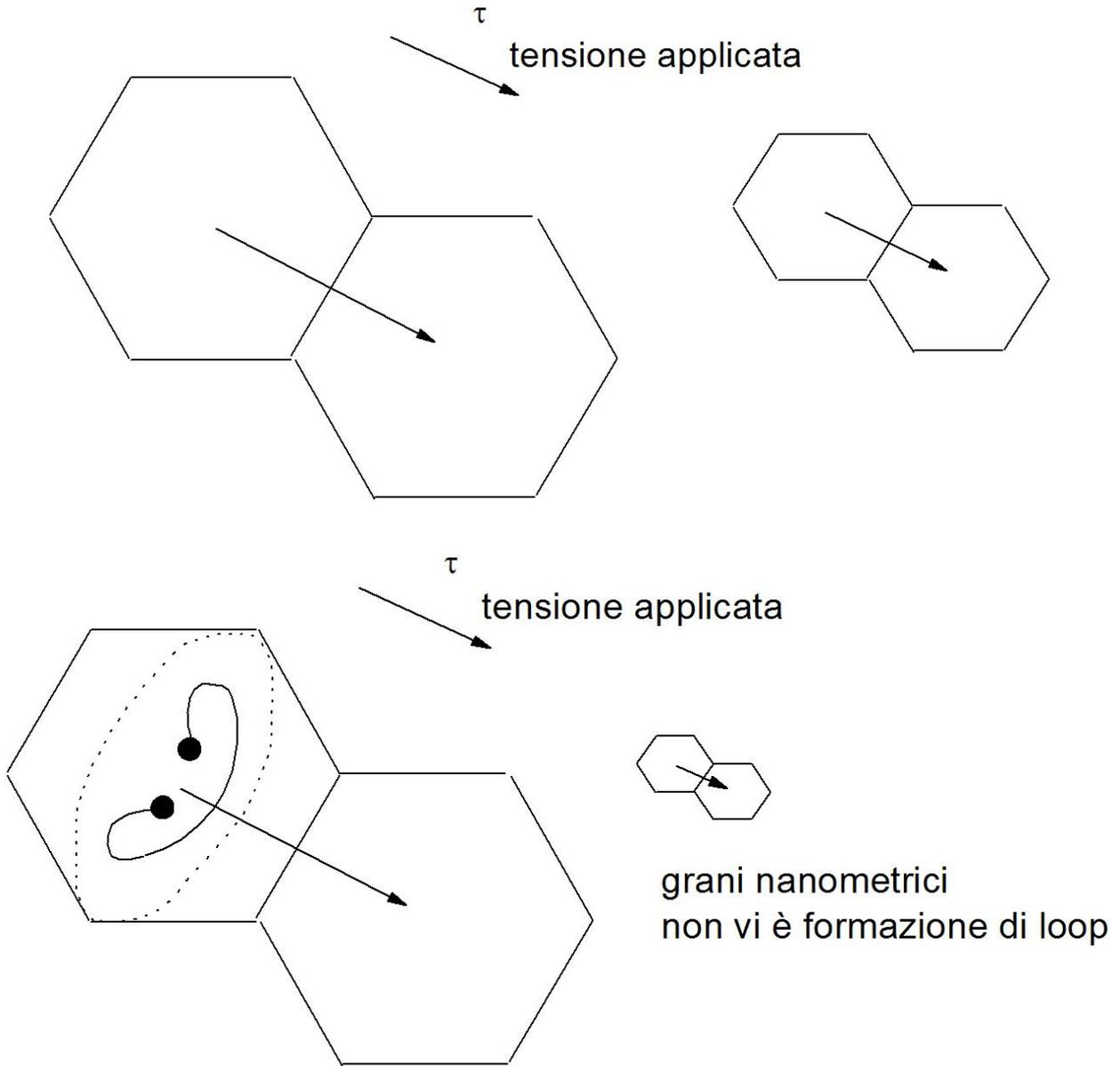


Figura 4.9: effetto delle dimensioni.

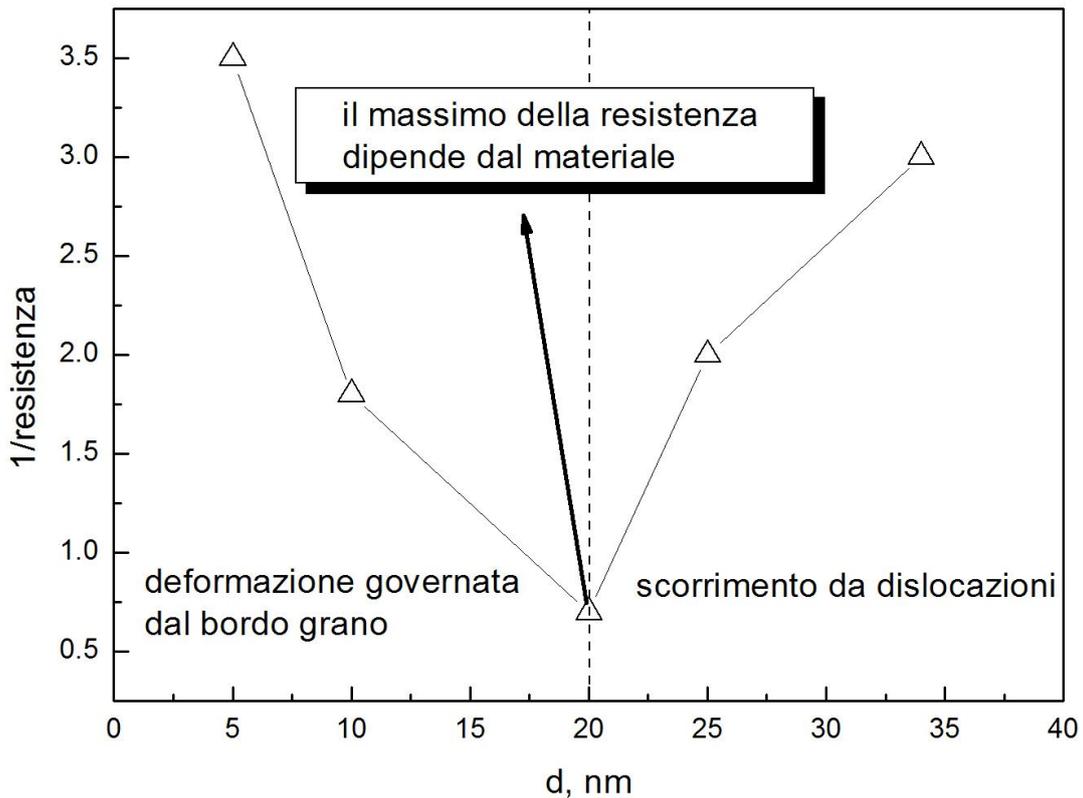


Figura 4.10: resistenza-dimensioni di grano nel rame puro.

### Rafforzamento per soluzione solida

Quando si aggiunge ad un metallo un alligante, si aumenta sempre la resistenza della lega, anche se la struttura rimane monofasica. Questo fenomeno è legato all'interazione fra gli atomi in soluzione solida e la matrice; in particolare, si è visto come le dislocazioni siano circondate da un campo di deformazione che genera sollecitazioni di tipo tensionale di trazione e di compressione. La potenziale interazione fra una dislocazione ed un atomo di soluto dipende proprio dallo stato tensionale intorno alla dislocazione; per esempio, se l'atomo in soluzione ha una differenza non trascurabile di dimensioni con gli atomi del reticolo del solvente, si genera intorno ad esso un campo di tensione di "misfit", generata dalla distorsione del reticolo. Questo tipo di stato tensionale, di carattere idrostatico, può interagire con quello generato da una dislocazione. Raramente le soluzioni solide sono miscele casuali, spesso infatti hanno luogo dei fenomeni di raggruppamento di atomi simili, determinando quello che viene detto ordine a corto raggio; a seguito di questi fenomeni il movimento delle dislocazioni risulta ostacolato per via dell'esistenza di substrutture con differenti legami, determinando il rafforzamento del materiale. La differenza nella grandezza atomica degli atomi del soluto e del solvente incide sulla quantità del rafforzamento da soluzione solida a causa delle deformazioni prodotte nel reticolo cristallino. Le deformazioni del reticolo creano maggiore difficoltà al movimento delle dislocazioni e quindi rafforzano il metallo.

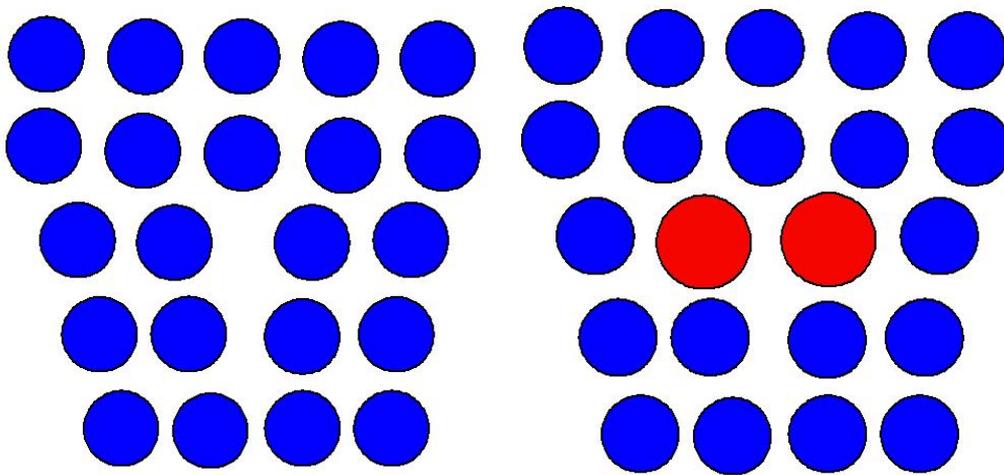
La figura 4.11, per esempio, mostra una dislocazione a spigolo; l'inserimento di due atomi in soluzione solida, di dimensioni più grandi rispetto a quelli del reticolo del solvente, complessivamente abbassa l'energia del sistema.

Atomi di dimensioni più piccole, invece, possono abbassare l'energia del sistema sistemandosi nella zona compressa della dislocazione.

-Comunque si abbassa l'energia del sistema. Per ciò che riguarda la differenza nell'interazione nei diversi sistemi cristallografici possiamo affermare che nei reticoli ccc vi è una forte interazione tra

gl'atomi di soluto e le dislocazioni a spigolo e a vite mentre nei reticoli cfc questa forte interazione si ha solo nel caso di dislocazioni a spigolo. Anche la resistenza intrinseca degl'atomi di soluto ha influenza, infatti, le dislocazioni devono compiere un lavoro maggiore per muoversi in prossimità di atomi di soluto che siano più "duri" rispetto a quelli del reticolo in cui si sono formate. Altro effetto degl'atomi di soluto si ha sull'energia del difetto d'impilaggio, tali atomi infatti possono segregare nei pressi di tale difetto (atmosfere di Suzuki) oppure essere respinte, questo abbassa l'energia del difetto d'impilaggio del materiale che conseguentemente si rinforza.

In particolare: si parla di soluzione solida di sostituzione quando nel reticolo cristallino principale alcuni atomi vengono sostituiti da quelli degli elementi aggiunti senza alterare la struttura geometrica e si parla di soluzione solida interstiziale quando negli spazi vuoti geometrici del reticolo cristallino principale (interstizi) si insinuano atomi degli elementi aggiunti, che di norma hanno dimensioni inferiori, alterando in modo modesto la struttura geometrica principale.



*Figura 4.11: posizionamento degl'atomi in soluzione nei pressi di una dislocazione a spigolo.*

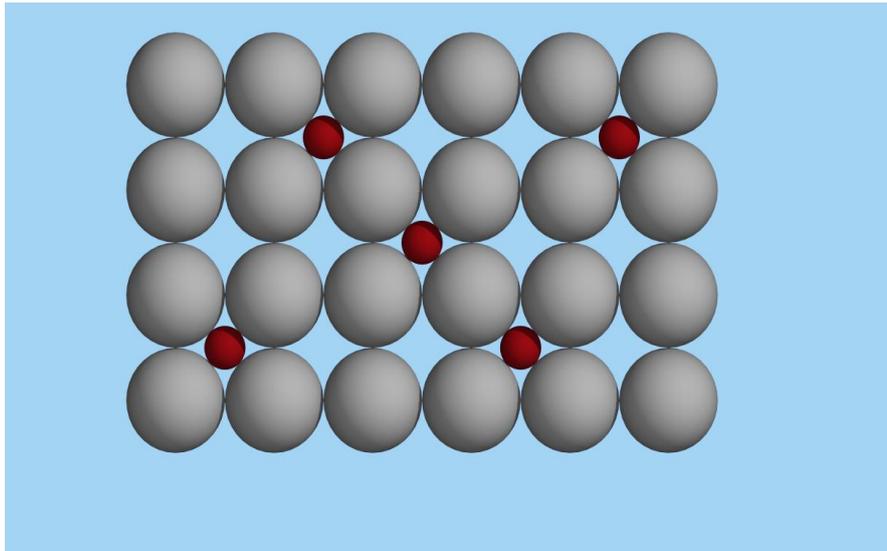


Figura 4.12: soluzioni solide interstiziali.

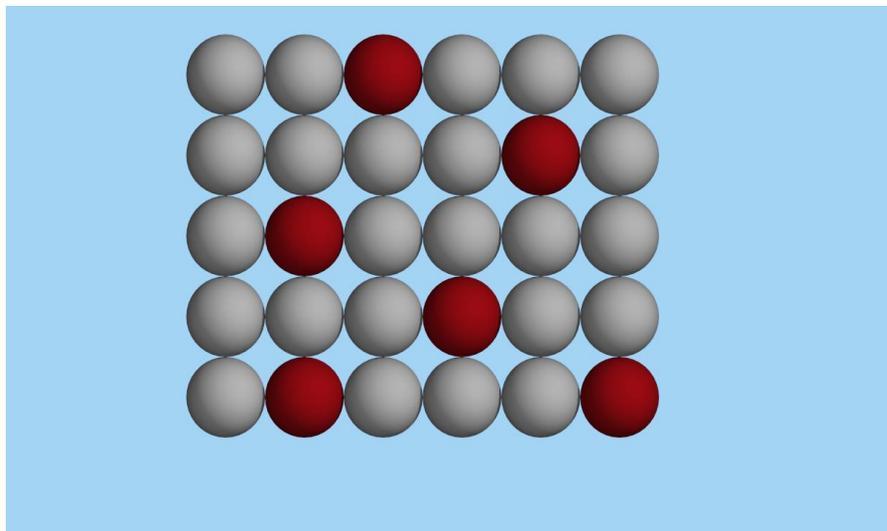


Figura 4.13: soluzioni solide costituzionali.

Vi sono una serie di regole, note come regole di Hume-Rothery che stabiliscono sotto quali condizioni una soluzione solida sostituzionale può formarsi. Tali regole sono legate al fattore dimensionale degli atomi, all'effetto elettrochimico e alla valenza relativa tra le specie:

- Se il diametro atomico degli atomi di soluto differisce da quello degli atomi del solvente di più del 15 % la possibilità di formare soluzioni solide sostituzionali è bassa,
- maggiore è la differenza di elettronegatività tra le due specie atomiche, maggiore sarà la tendenza a formare soluzioni solide sostituzionali,
- la solubilità di un metallo con alta valenza in un metallo con bassa valenza favorisce maggiormente la formazione di soluzioni solide sostituzionali rispetto al caso contrario.

### **Limiti di solubilità**

Per molti sistemi di leghe metalliche, ad una determinata temperatura, esiste una concentrazione massima di atomi del soluto che possono diffondere nel solvente per dare origine ad una soluzione solida. Questa concentrazione massima è definita *limite di solubilità*. L'aggiunta di soluto in eccesso, rispetto a questo limite di solubilità, porta alla formazione di un'altra *soluzione solida* o di un composto che ha una composizione significativamente diversa.

Perché le dislocazioni possano muoversi è necessario che esse si trascinino dietro l'intera nuvola di atomi in soluzione, cosa che ovviamente comporta tensioni più elevate che non nel metallo puro.

Solo se la tensione è sufficientemente elevata da "strappare" le dislocazioni da queste nuvole di atomi, la resistenza del materiale intrinsecamente si abbassa.

Nel reticolo ccc, atomi piccoli come il carbonio e l'azoto tendono a sistemarsi intorno alle dislocazioni con estrema facilità. Solo per tensioni sufficientemente alte le dislocazioni si liberano dalle atmosfere di atomi di C; il movimento delle dislocazioni fa sì che esse si moltiplichino, rendendo la deformazione più semplice, tanto che essa avviene a tensioni più basse (snervamento inferiore).

La tensione si mantiene quasi costante man mano che altre dislocazioni si liberano dalle loro atmosfere, dando inizio alla formazione di altre bande di Luder.

Solo quando tutto il campione è deformato, come si è visto, inizia lo stadio successivo quello dell'incrudimento.

Se però si interrompe la prova nel tratto orizzontale, si scarica il campione, per poi ricaricarlo nuovamente, la curva risultante non presenta alcun fenomeno di snervamento.

Aspettando un tempo piuttosto lungo prima di riapplicare il carico, gli atomi di soluto hanno il tempo di riformare le nuvole intorno alle dislocazioni, e lo snervamento ricompare.

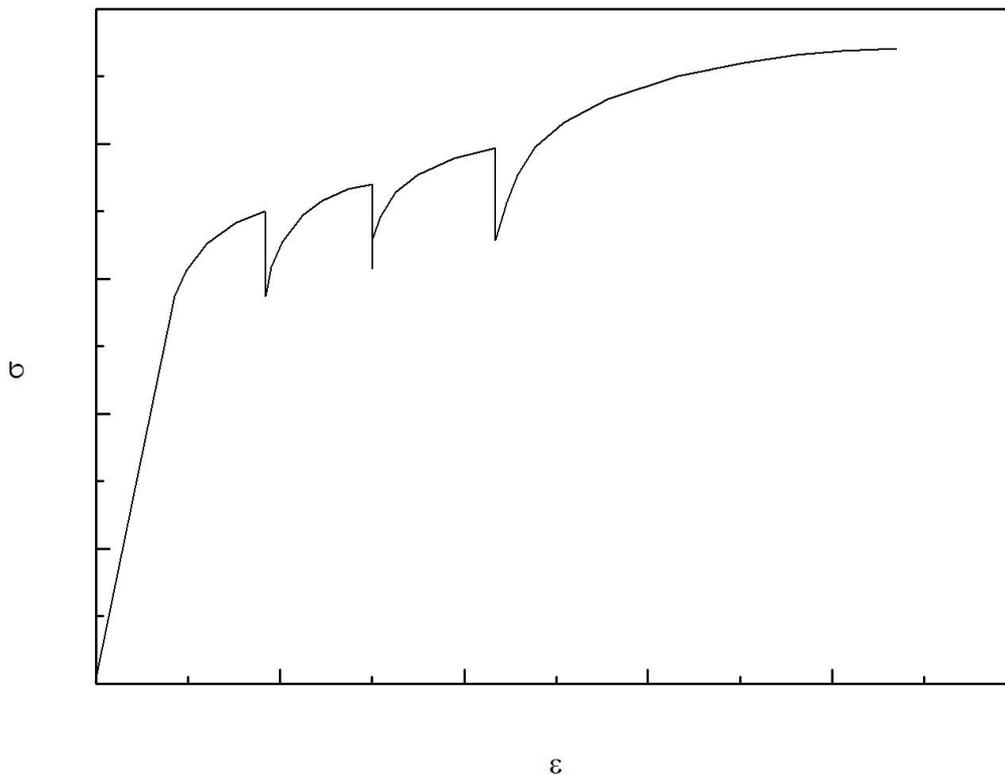


Figura 4.14: tipico effetto di atomi in soluzione solida sulla curva di trazione.

### **Soluzioni solide sostituzionali**

Nelle soluzioni solide sostituzionali una parte dei punti reticolari degli atomi del solvente A sono occupate da atomi B senza che vi sia modificazione nella struttura cristallina di A. Si osserva solamente che le costanti reticolari di quest'ultimo variano con la concentrazione di B. Gli atomi di A e di B possono distribuirsi in modo del tutto casuale oppure dar luogo a una soluzione solida perfettamente ordinata oppure ancora possono originare raggruppamenti delle due specie atomiche.

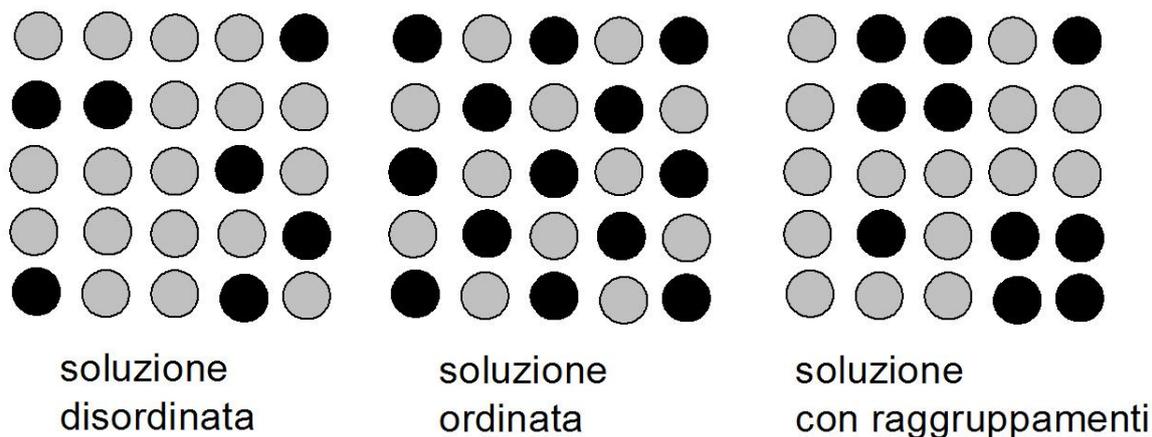


Figura 4.15: differenze tra i tipi di soluzione in funzione del posizionamento atomico nel reticolo.

Le soluzioni solide possono essere complete quando la sostituzione degli atomi di solvente A con atomi di soluto B nel reticolo cristallino ha la massima estensione, si passa quindi con continuità dal 100% di atomi A al 100% di atomi B. In altri casi la sostituzione di atomi A con atomi B è solo parziale; è allora possibile individuare la composizione della fase solida primaria cui corrisponde la massima solubilità di B in A; questa viene chiamata soluzione solida limite. Si osserva di frequente, nel caso di miscibilità parziale allo stato solido che, se il soluto B sostituisce parzialmente il solvente A, allora anche il soluto A si scioglie parzialmente nel solvente B. L'estensione delle due soluzioni solide primarie, rispettivamente ricche in A e in B, è di solito differente. In ogni caso l'estensione delle soluzioni solide dipende dalla temperatura, aumentando con essa in misura talvolta molto significativa.

Per avere un'idea dell'estensione delle soluzioni solide si può fare riferimento ad alcune regole che definiscono le condizioni necessarie, ma non sufficienti affinché si abbiano campi estesi di soluzione solida. I due costituenti A e B devono:

- avere la stessa struttura cristallina;
- avere dimensioni atomiche che differiscano di poco (non più del 15%);
- essere vicini nella scala delle elettronegatività avendo configurazioni elettroniche simili.

Si può inoltre tener presente che la solubilità è più forte per un soluto di valenza elevata in un solvente di valenza bassa che non viceversa.

### ***Soluzioni solide ordinate***

Supponiamo che gli atomi di B siano più piccoli di quelli di A. In questo caso la struttura più compatta si realizza solo se gli atomi di A e di B anziché disporsi casualmente si distribuiscono con regolarità in modo che vi sia un alternarsi di grosse sfere e di piccole sfere.

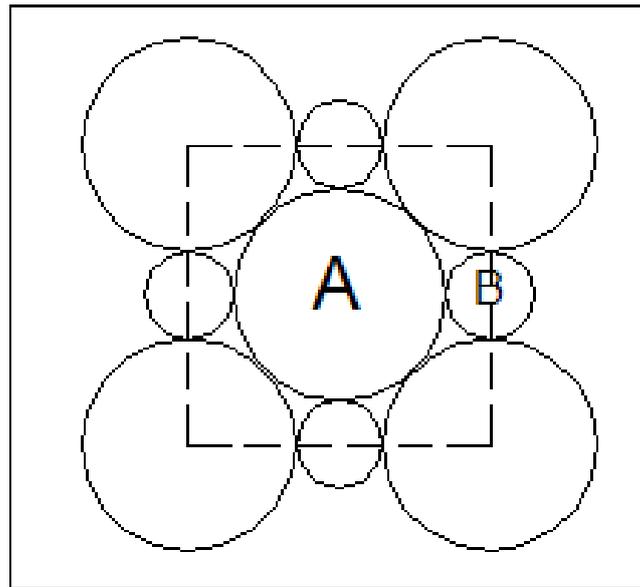


Figura 4.16: soluzione solida ordinata.

Un tale arrangiamento può verificarsi in modo perfetto solo se gli atomi di A e di B sono in un determinato rapporto stechiometrico. Nell'esempio della figura gli atomi di B sono preferenzialmente circondati da atomi di A. Un arrangiamento ordinato è favorito da una sufficiente differenza di elettronegatività di A e B nel senso che, da un punto di vista energetico, i legami interatomici AB sono favoriti rispetto ai legami AA e BB. Questa condizione si traduce nella relazione  $\Delta H = H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB}) < 0$  dove le energie di legame H sono negative in quanto il legame fra due atomi diminuisce l'energia potenziale del sistema costituito dai due atomi separati.

#### Esempi di soluzioni solide ordinate

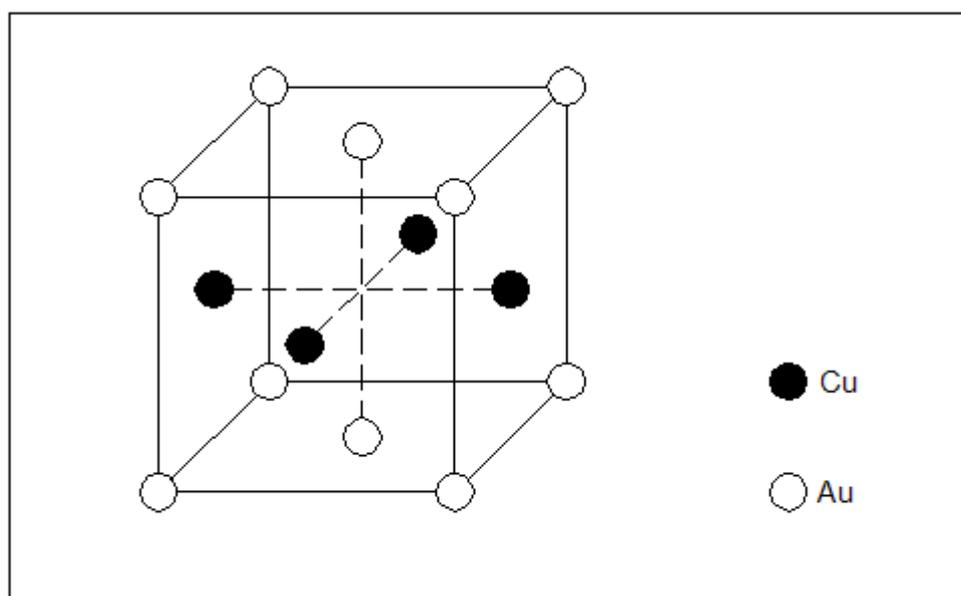


Figura 4.17: esempio di soluzione solida Cu-Au.

1°) tipo Au - Cu. Come si vede dalla figura in alto, per una composizione equiatomica la disposizione ordinata Au - Cu consiste nell'alternarsi di piani (001) di atomi di Cu e di piani (001) di atomi di Au. La struttura perde alcuni dei suoi elementi di simmetria. Questa distribuzione ordinata di atomi di dimensioni differenti porta a una deformazione della cella che, nel caso della lega AuCu, conduce a un valore del rapporto fra le costanti reticolari pari a  $c/a = 0,93$ .

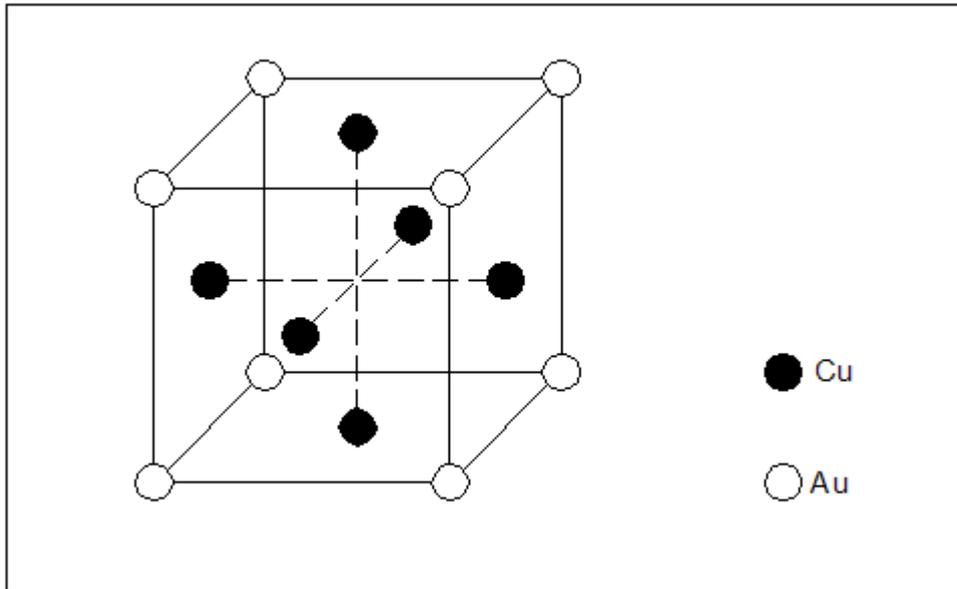


Figura 4.18: esempio di soluzione solida 3Cu-Au.

2°) tipo AuCu<sub>3</sub>. Come si vede dalla figura gli atomi di una specie si trovano ai vertici del cubo e quelli dell'altra specie al centro delle facce. Questa distribuzione corrisponde proprio alla composizione stechiometrica AuCu<sub>3</sub>. Ogni atomo Au ha a contatto 12 atomi Cu mentre ogni atomo Cu ha a contatto 8 atomi Cu e 4 atomi Au.

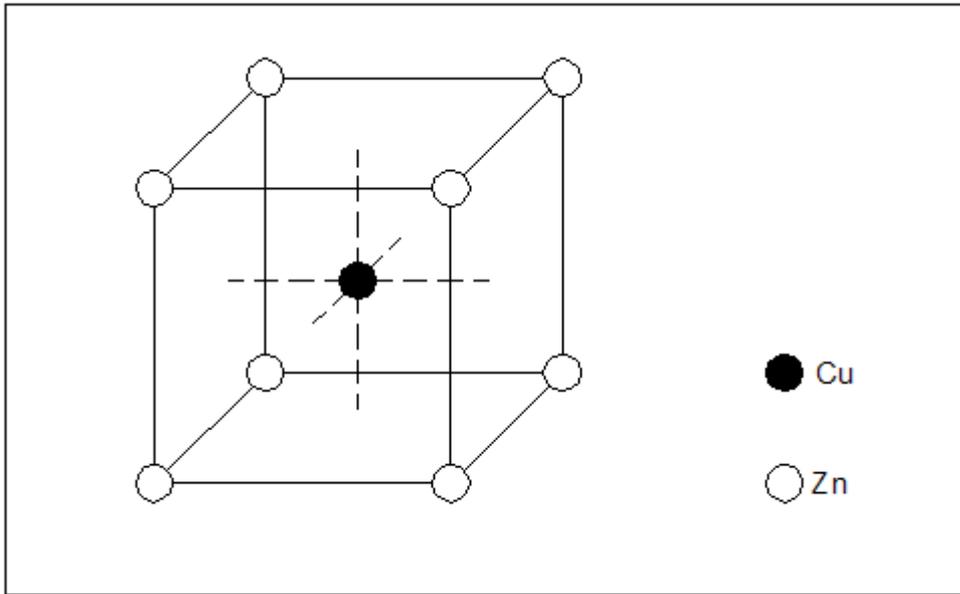


Figura 4.19:esempio di soluzione solida Cu-Zn.

3°) tipo CuZn (ottone  $\beta$ ) o tipo CsCl. Questa struttura deriva da un reticolo ccc e la disposizione ordinata presenta un alternarsi di piani Cu e Zn del tipo (001). Una specie atomica occupa il centro mentre l'altra specie occupa i vertici. Ogni atomo ha a contatto otto atomi dell'altra specie. Tale distribuzione si osserva, tra gli altri, nei sistemi Cu - Zn ; Ni -Al ; Fe - Al.

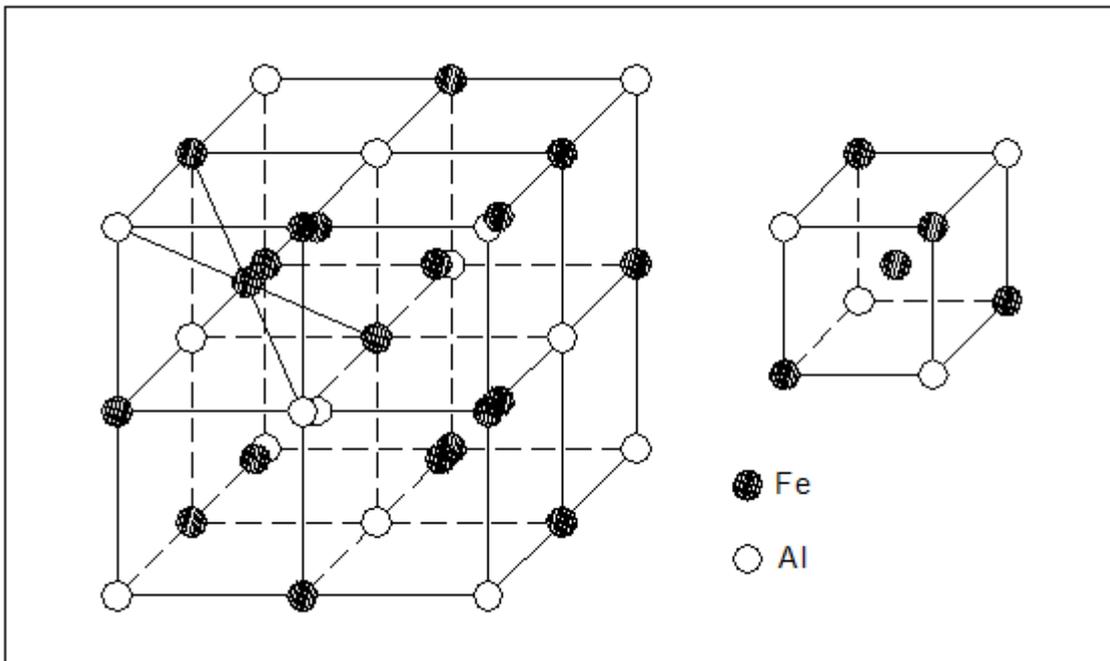


Figura 4.20:esempio di soluzione solida 3Fe-Al.

4°) tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Nelle soluzioni ccc Fe - Al si possono immaginare diverse strutture ordinate in relazione a differenti composizioni, ma in pratica sono state osservate solo quelle corrispondenti alle composizioni FeAl e  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . La prima è del tipo dell'ottone  $\beta$  mentre nella seconda gli atomi di Al formano una cella cfc di costante reticolare  $2a$ .

Strutture ordinate esistono anche in altri sistemi cristallini. Nel sistema esagonale possono assumere un assetto ordinato, ad esempio, le soluzioni del tipo  $\text{MgCd}_3$ , MgCd,  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ .

### Trasformazione ordine-disordine

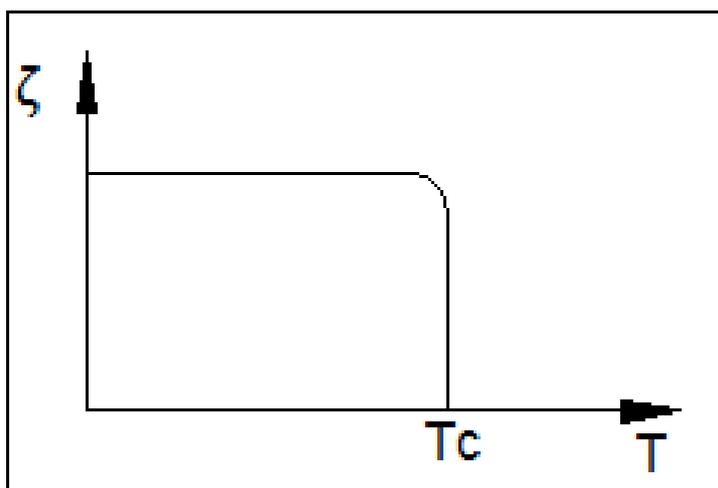


Figura 4.21: variazione del grado di ordine con la temperatura.

Nella figura è riportata, per una soluzione solida ordinata, la variazione del grado di ordine  $\zeta$  con la temperatura. Si rileva che tale variazione reversibile è molto forte in prossimità della temperatura critica  $T_c$ . L'andamento suggerisce che, se si vogliono ottenere rapidamente strutture ordinate occorre, al raffreddamento, mantenere la temperatura poco al di sotto del valore  $T_c$  in quanto, in queste condizioni, la trasformazione disordine – ordine è praticamente completa e la temperatura relativamente elevata garantisce la rapidità della trasformazione. Quanto alla rapidità occorre osservare che nel passaggio disordine – ordine gli atomi devono spostarsi, attraverso processi di diffusione, compiendo percorsi di modesta lunghezza.

Frequentemente le trasformazioni ordine – disordine avvengono anche per composizioni che si discostano da quelle stechiometriche  $A_3B$ , AB,  $AB_3$ , ecc.. In questi casi il valore di  $T_c$  è tanto più basso quanto più ci si scosta dalla composizione stechiometrica e, in talune condizioni di temperatura e di composizioni, si possono ottenere solidi bifasici, con differenti composizioni e costanti reticolari corrispondenti alla soluzione disordinata e alla fase ordinata.

La trasformazione disordine – ordine può essere evidenziata attraverso l'analisi della diffrazione dei raggi X allorchè è accompagnata da una variazione della struttura cristallina. La distruzione dell'assetto ordinato conseguente a un aumento di temperatura può essere evidenziato da misure di capacità termica in funzione della temperatura.

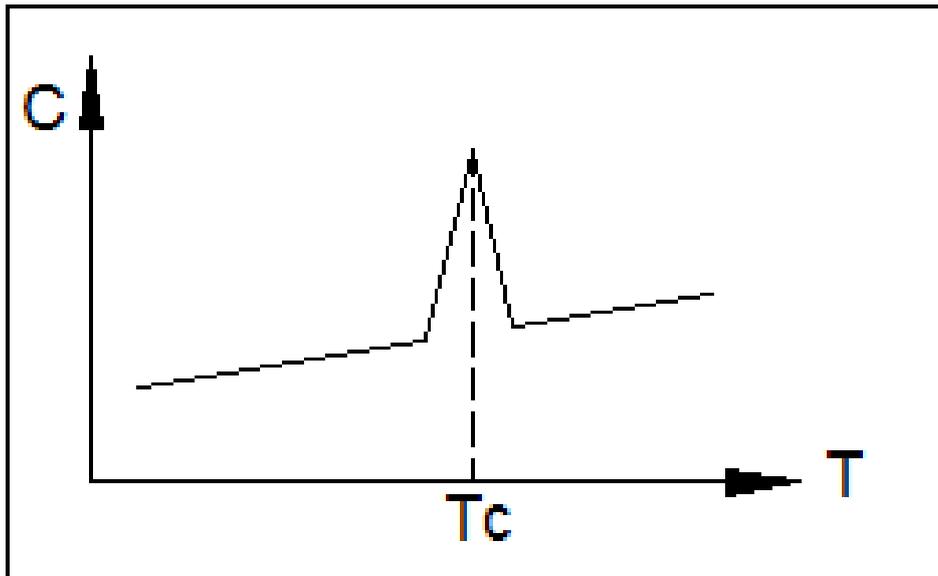


Figura 4.22: variazione della capacità termica con la temperatura.

Si osserva un brusco aumento della capacità termica  $C$  in prossimità della temperatura  $T_c$  da collegarsi all'energia aggiuntiva necessaria per rompere l'assetto ordinato della struttura.

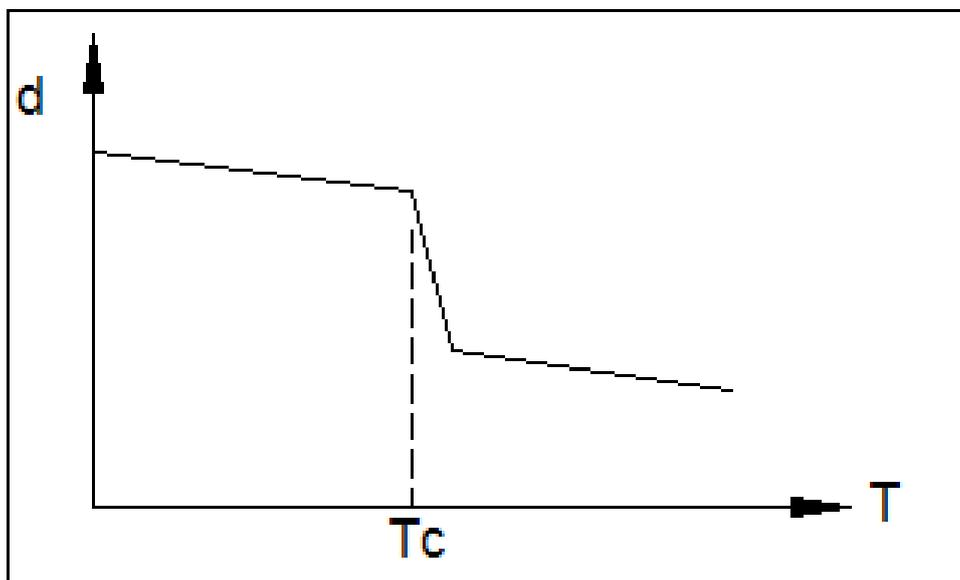


Figura 4.23: variazione della dilatazione con la temperatura.

Il passaggio disordine – ordine è anche accompagnato da un aumento della massa volumica o densità; quest'ultima diminuisce all'aumentare della temperatura, come si vede in figura, in quanto la massa rimane costante e il volume aumenta per effetto della dilatazione termica. Il passaggio dall'assetto ordinato compatto a quello disordinato meno compatto, alla temperatura  $T_c$ , provoca un'ulteriore brusca diminuzione della densità.

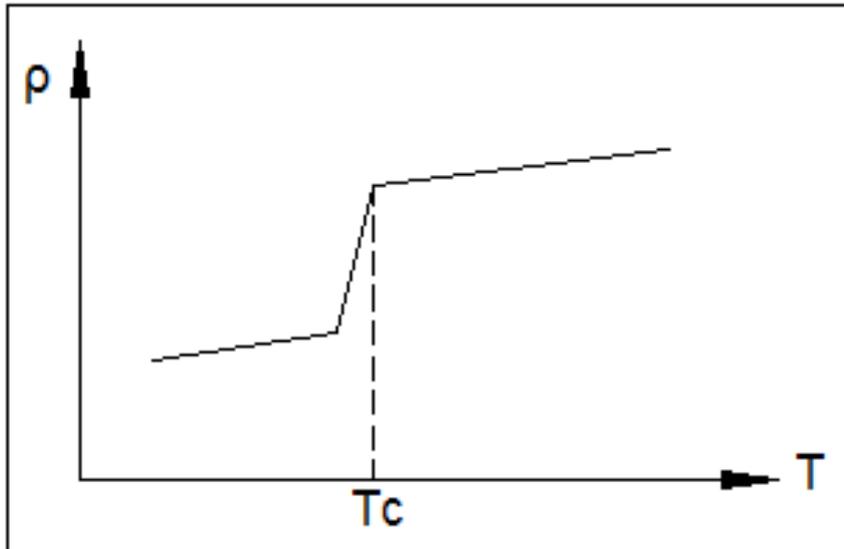


Figura 4.24: variazione della densità con la temperatura.

Il passaggio ordine – disordine è anche accompagnato da una variazione della resistività elettrica. Quest'ultima aumenta, come in figura, con la temperatura in quanto l'ampiezza delle vibrazioni termiche degli atomi dei conduttori aumenta con la temperatura contrastando sempre più il fluire degli elettroni. Questa diffusione delle onde elettroniche è inoltre dipendente dal grado di ordine della struttura ed è minore in una struttura ordinata. Ciò spiega il brusco aumento della resistività in prossimità della temperatura  $T_c$ .

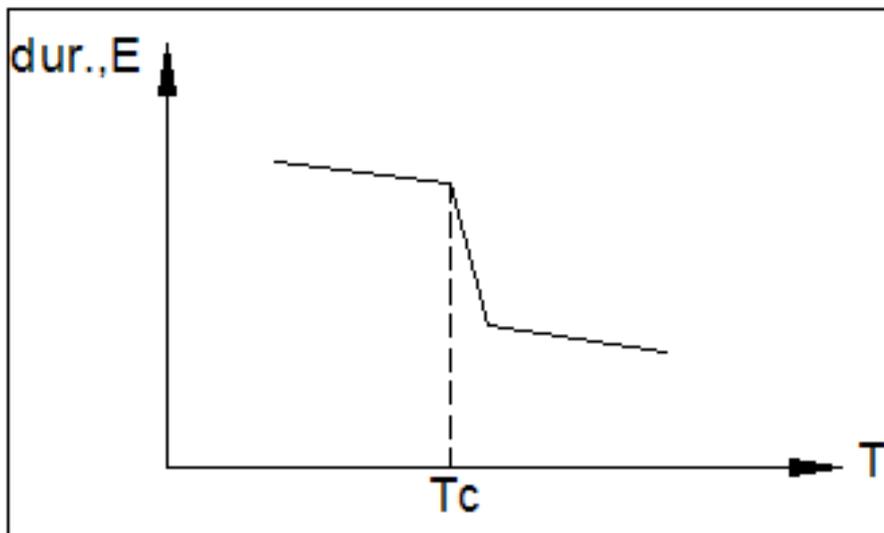


Figura 4.25: variazione della durezza e del modulo elastico con la temperatura.

La trasformazione ordine – disordine comporta una forte variazione di alcune caratteristiche meccaniche. A temperature superiori a  $T_c$  è presente una disposizione disordinata, caratterizzata da buona duttilità e malleabilità, poco dura (dur.) e con valore basso del modulo elastico E.

In queste condizioni, è cioè a caldo, il materiale può essere facilmente lavorato attraverso deformazioni plastiche. Conclusa questa lavorazione il componente può essere rafforzato e indurito a seguito di una permanenza a una temperatura di poco inferiore a  $T_c$  nel corso della quale avviene con rapidità la trasformazione disordine – ordine.

Infine la trasformazione ordine – disordine può avere riflessi sulle proprietà magnetiche dei materiali. A temperature superiori a  $T_c$  il materiale allo stato disordinato è paramagnetico, ma diventa ferromagnetico a temperature inferiori a  $T_c$  quando assume l'assetto ordinato.

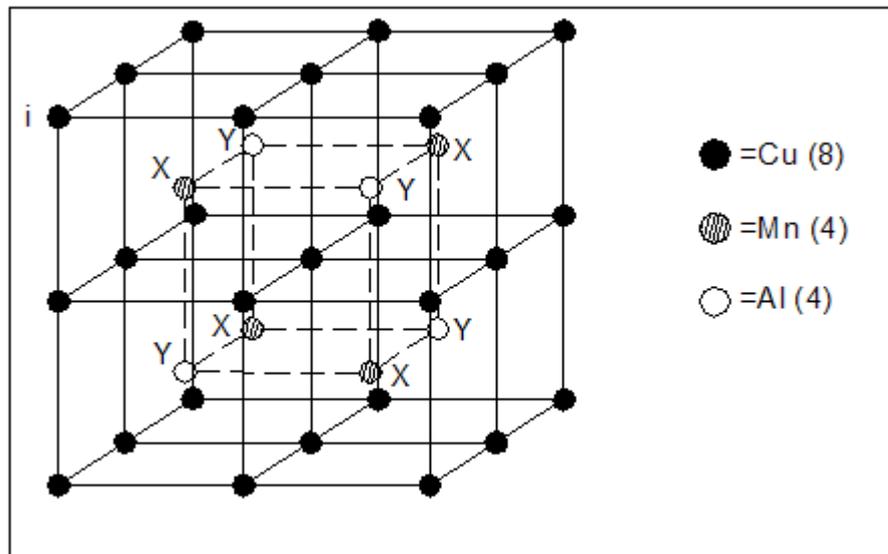


Figura 4.26: soluzione ordinata 2Cu-Mn-Al.

Un comportamento analogo mostra la lega di composizione corrispondente alla fase  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  in figura a proposito della quale si sottolinea che sono possibili trasformazioni ordine – disordine anche in materiali che contengono più di due specie atomiche. Nel caso specifico, inoltre, l'assetto ordinato conferisce al materiale proprietà ferromagnetiche nonostante che nella composizione non compaiano atomi degli elementi tipicamente ferromagnetici come Fe, Co, Ni.

### Soluzioni solide interstiziali

Un metallo e un non metallo possono dar luogo ad una soluzione solida nella quale gli atomi del non metallo occupano posizioni interstiziali nel reticolo metallico. Questa condizione si realizza quando gli atomi del soluto hanno dimensioni tali da permettere l'inserimento degli interstizi, cioè nei vuoti del reticolo del solvente. In pratica ciò si verifica solo quando l'elemento da solubilizzare ha un raggio atomico dell'ordine di qualche decimo di quello del solvente; pertanto questa possibilità riguarda solamente l'idrogeno e, in minore misura, l'ossigeno, l'azoto, il carbonio ed il boro.

La percentuale di questi elementi è sempre modesta, ma gli effetti sono sensibili poiché gli atomi interstiziali deformano il reticolo atomico e rafforzano il legame metallico fornendo elettroni agli atomi circostanti (divenendo così ioni positivi). Per effetto di questi legami supplementari vi è un maggior ostacolo allo scorrimento dei piani reticolari e di conseguenza la lega migliora le sue caratteristiche meccaniche e aumenta la durezza e la fragilità; inoltre è maggiore l'incrudimento causato da una deformazione plastica. La solidificazione di un liquido di composizione chimica uniforme costituito da due o più elementi in soluzione è soggetto al fenomeno della *segregazione*, cioè la massa solidificata è la composizione chimica non uniforme. È un fenomeno che riguarda la

solidificazione di un liquido formato da due elementi in soluzione: quando ogni singolo cristallo solidifica, la prima parte solida che si forma al cento è più ricca dell'elemento a temperatura di fusione più alta; di conseguenza la parte di liquido che solidifica per ultima sarà più ricca dell'altro elemento a temperatura di fusione più bassa. Nel caso di più di due elementi in soluzione il fenomeno della segregazione risulta più o meno accentuato per i vari elementi. La segregazione avviene a livello microscopico.

*Gli atomi auto-interstiziali:* E' possibile che in alcuni casi uno degli atomi nei siti reticolari si sposti, dando origine ad una vacanza, in uno degli interstizi. Dal momento che in generale la dimensione degli atomi metallici è molto più elevata di quella degli interstizi, questo tipo di difetto causa severe distorsioni del reticolo; per questo motivo questo tipo di difetto è relativamente raro.

*Le impurezze:* Ottenere metalli puri è praticamente impossibile; anche con le tecniche più spinte, la purezza massima che si ottiene è pari al 99.999%; ne consegue che almeno un atomo per milione è una impurezza. La maggior parte dei metalli di uso ingegneristico non è affatto puro, ma è costituito da leghe. In una lega predomina un metallo, affiancato però da quantità più o meno elevate di altri metalli, aggiunti in lega volutamente, con lo scopo di alterare le caratteristiche meccaniche o fisiche del materiale. In effetti la resistenza di un metallo puro è talmente bassa da pregiudicarne qualsiasi applicazione pratica (fa eccezione il rame, utilizzato in quantità elevate con alti gradi di purezza, ma soltanto per le sue elevate caratteristiche di conducibilità elettrica). Anche nelle leghe, però, sono presenti impurezze, cioè atomi di elementi non desiderati, ma difficili, soprattutto per fattori tecnologici e economici, da eliminare. La presenza di atomi estranei in un metallo produce quella che viene definita soluzione solida; in altri casi, gli atomi estranei non rimangono inattivi, ma piuttosto vanno a formare nuove fasi, generando un materiale multifase, la cui trattazione esonera dagli argomenti trattati in questa sede. Le impurezze possono essere di due tipi: interstiziali e sostituzionali. Le impurezze di tipo interstiziale sono atomi che vanno a disporsi negli interstizi fra i siti reticolari occupati, e per questo motivo gli atomi di soluto sono generalmente piuttosto piccoli (per esempio il Carbonio e l'azoto). In ogni caso, poiché anche atomi piccoli sono sempre più grandi degli interstizi, la quantità di soluto che può essere ospitata in soluzione è relativamente piccola (meno del 10%). Nelle soluzioni solide sostituzionali, atomi di soluto vanno a sostituire atomi del solvente nei siti reticolari del cristallo; perché questo succeda è preferibile che la differenza di dimensioni fra le due specie atomiche sia modesta; quantità notevoli di soluto possono essere ospitate in soluzione solida se la differenza di diametro atomico non supera il 15%. Esistono comunque altri fattori che incidono sulla quantità massima di solvente in soluzione (per esempio l'elettronegatività), superata la quale si ha la formazione di una nuova fase.

*Composti interstiziali:* Si possono ottenere quando atomi di un elemento (con caratteristiche metalloidiche) si sistemano ordinatamente negli interstizi di un reticolo metallico base. La formazione di questi composti è possibile per l'affinità fra atomi di polarità opposte. Si hanno composti interstiziali con atomi di metalloidi, le dimensioni dei quali sono molto piccole, per esempio: C, N, B. In questi composti gli atomi di metallo, ovviamente vengono a trovarsi in soprannumero rispetto agli atomi di metalloide.

### ***Impurezze***

Entrando in merito, nelle soluzioni solide interstiziali, le impurezze rappresentano atomi che vengono a disporsi negli interstizi fra i siti reticolari occupati, motivo per cui gli atomi di soluto sono molto piccoli (ad esempio carbonio e azoto). Comunque la quantità di soluto che può essere ospitata in soluzione è relativamente piccola ovvero meno del 10%, infatti in un solido purissimo

all'equilibrio sono presenti circa  $10^{12}$  atomi di impurezze per  $\text{cm}^3$ . La presenza di impurezze modifica le proprietà fisiche dei materiali.

Le impurezze occupano posizioni interstiziali e distorcono il reticolo (siano più grandi o più piccole). Esse possono essere interstiziali o sostituzionali.

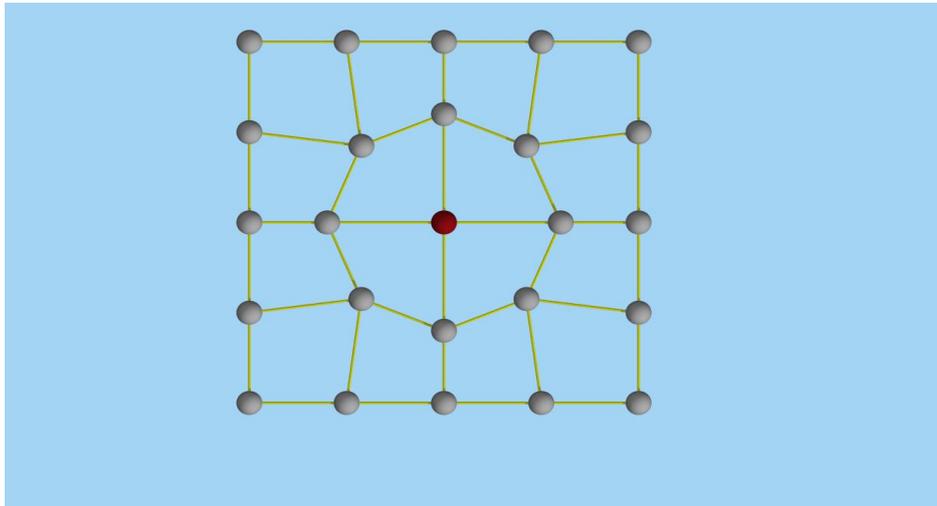


Figura 4.27: impurezze sostituzionali

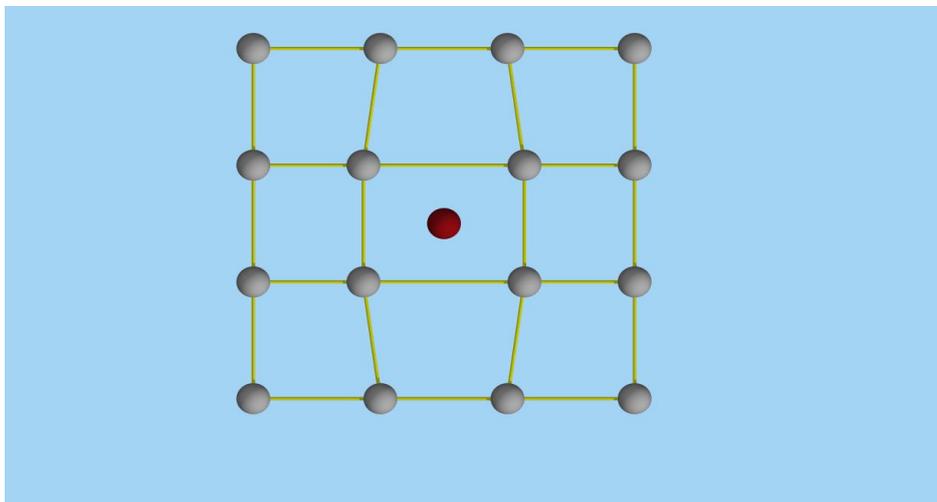


Figura 4.28: impurezze interstiziali

### **Spazi interstiziali**

Affinché la soluzione solida avvenga, in ogni struttura cristallina esistono degli spazi vuoti, chiamati *spazi interstiziali*, che si formano tra gli atomi del reticolo dove possono essere alloggiati atomi più piccoli. Ogni atomo del sito interstiziale tenderà a stare a contatto con il maggiore numero possibile di atomi (data la sua dimensione) e quindi ad occupare un particolare tipo di sito interstiziale.

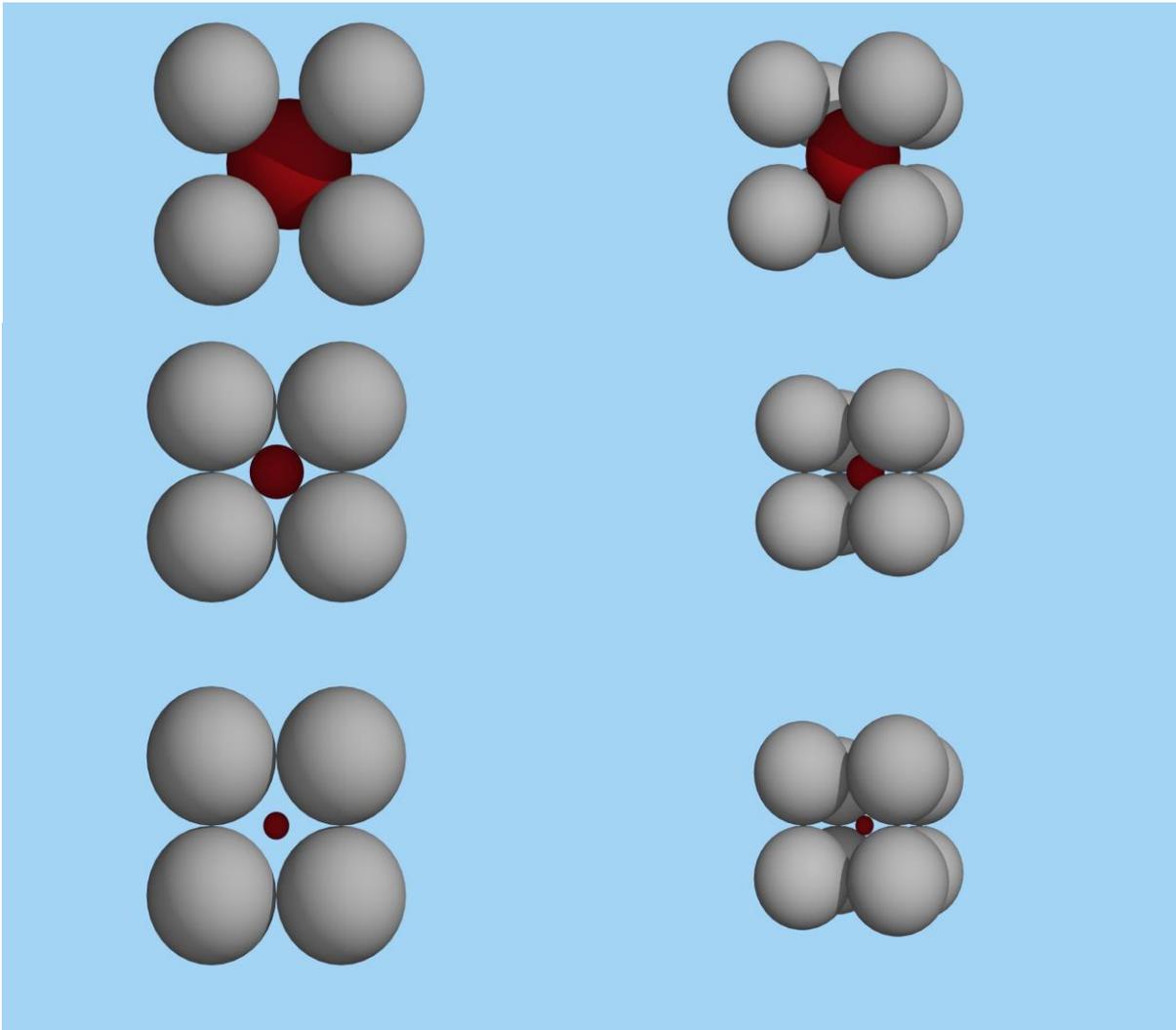


Figura 4.29: posizionamento di atomi in maniera interstiziale.

La figura rappresenta spazi interstiziali in vista frontale e in prospettiva: i primi due esempi rappresentano un esempio di spazio *stabile*, l'ultimo un esempio di spazio *instabile*.

Nelle strutture cristallografiche più comuni sono presenti diversi tipi di siti interstiziali:

Numero di coordinazione	Interstiziale	Rapporto dei raggi
2	Lineare	0 - 0.155
3	Triangolare	0.155 - 0.225
4	Tetraedrico	0.225 - 0.414
6	Ottaedrico	0.414 - 0.732
8	Cubico	0.732 - 1.000

I siti interstiziali nei reticoli cristallini compatti sono di tipo ottaedrico e tetraedrico:

cfc: 13 siti ottaedrici (non tutti appartenenti ad una singola cella), e solo il vuoto ottaedrico al centro appartiene ad una singola cella.

ccc: 1 sito ottaedrico su ogni faccia del cubo, ed 1 per ogni spigolo (nessuno totalmente appartenente ad una sola cella).

cfc: 8 lacune tetraedriche (tutte appartenenti ad una sola cella).

ccc: 24 lacune tetraedriche (4 per ogni faccia del cubo, ognuna condivisa tra due celle).

### ***Soluzioni solide interstiziali***

Abbiamo detto che le soluzioni solide interstiziali si formano quando gli atomi del soluto possono stare negli interstizi del reticolo del solvente. Tuttavia, un esame dei comuni reticoli cristallografici mostra che la dimensione degli interstizi disponibili è ristretta, e conseguentemente solo gli atomi piccoli, come idrogeno, boro, carbonio o azoto, con raggi atomici molto meno di un nanometro, formano tali soluzioni. Solitamente, la concentrazione massima raggiungibile di atomi di impurezze interstiziali è piuttosto bassa (inferiore al 10%). Inoltre, anche i più piccoli tra questi atomi sono solitamente più grandi dei siti interstiziali e, di conseguenza, introducono delle deformazioni nel reticolo e, più precisamente, sulla posizione degli atomi adiacenti.

Quando viene aggiunto al ferro, il carbonio forma una soluzione solida interstiziale; la concentrazione massima di carbonio è del 2%.

Gli esempi più comuni avvengono negli elementi di transizione, e in particolare la soluzione di carbonio o azoto nel ferro è di grande importanza pratica. Nel ferro fcc (austenite), l'interstizio più grande o "buco", è al centro dell'unità di cella (coordinate  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), dove c'è spazio per un atomo di raggio 52 pm, cioè  $0,41r$  se  $r$  è il raggio dell'atomo del solvente. Un atomo di carbonio (80 pm (0,8 Å) di diametro) o un atomo di azoto (70 pm di diametro) perciò espande il reticolo sulla soluzione, ma ciò nonostante si dissolve in quantità fino a 1,7 wt% e 2,8 wt%, rispettivamente. Sebbene il reticolo bcc è la struttura più aperta, il più grande interstizio è più piccolo di quello nel reticolo fcc. Nel ferro bcc (ferrite), l'interstizio più grande è alla posizione  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$  ed è un luogo tetraedrico dove 4 atomi di ferro sono situati simmetricamente intorno ad esso; ciò può contenere un atomo di raggio 36 pm, cioè  $0,29r$ . Tuttavia, l'attrito interno e gli esperimenti di diffrazione dei raggi X, mostrano che gli atomi di carbonio o azoto non usano questo luogo, ma invece occupano un luogo più piccolo che può contenere un atomo solo di  $0,154r$ , o 19 pm. Questa posizione  $(0, 0, \frac{1}{2})$  ai punti medi dei margini della cella, è nota come il luogo ottaedrico, dato che ha una simmetria ottaedrica distorta per cui due degli atomi di ferro sono più vicini al centro del luogo rispetto agli altri 4 prossimi più vicini. La ragione per cui gli atomi interstiziali preferiscono questo luogo piccolo si pensa sia dovuta alle proprietà elastiche del reticolo bcc. I due atomi di ferro che si trovano sopra e sotto l'interstizio, e che sono responsabili della piccolezza dell'interstizio, possono essere spinti via più facilmente dei 4 atomi intorno all'interstizio più grande. Di conseguenza, la soluzione di carbonio nel ferro- $\alpha$  è estremamente limitata (0,02 wt%), e la struttura diventa distorta in un reticolo tetragonale a corpo centrato. L'asse  $c$  per ogni sito interstiziale è, tuttavia, disordinato, cosicché ciò da luogo a una struttura che è staticamente tridimensionale. La struttura tetragonale a corpo centrato forma le basi di martensite (un costituente metastabile estremamente duro di acciaio), poiché il trattamento di raffreddamento rapido dato all'acciaio trattiene il carbonio nella soluzione ipersatura.

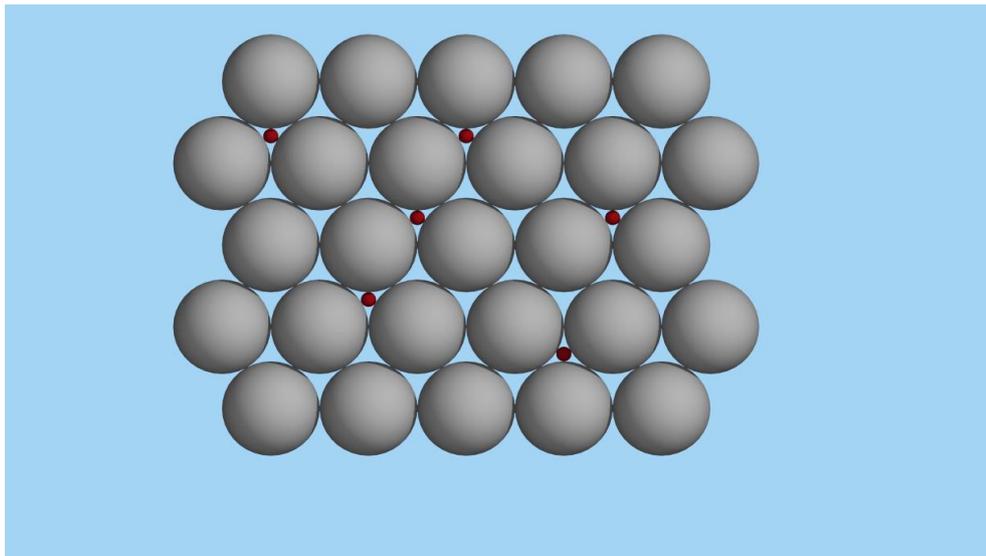


Figura 4.30: particelle di carbonio negli interstizi fra gli atomi di ferro. Si formano soluzioni solide interstiziali se un atomo è molto più piccolo dell'altro (es., atomi piccoli sono H, C, O, N). Di solito le solubilità sono basse (< 10%).

### Osservazione

La solubilità di C ed N nel Fe- $\alpha$  è molto minore di quella nel Fe- $\gamma$ .

Il Fe- $\alpha$  scioglie modeste quantità di C a causa del suo reticolo ccc. Tale solubilità varia con la temperatura secondo la relazione:

$$C (\%at) = 12 e^{9700/RT} \quad \text{dove } R=1,987 \text{ Kcal/Kmole}$$

Si può calcolare quindi che:

-a temperatura ambiente: si trova 1 atomo di C su  $10 \cdot 10^6$  di Fe;

-a  $T = 910^\circ\text{C}$ : si trovano 2 atomi di C su 1000 atomi di Fe, come conseguenza della dilatazione dei siti e dell'aumento del numero di vacanze.

Un esempio in cui le soluzioni solide rivestono una grande importanza sono quelle in cui atomi come carbonio, ossigeno ed azoto, formano soluzioni solide interstiziali nel titanio. Gli effetti di rinforzo di questi elementi interstiziali scompaiono nel range di temperatura da  $260^\circ\text{C}$  a  $430^\circ\text{C}$ . Oltre all'effetto di rinforzo, entro questi limiti, gli elementi interstiziali causano infragilimento. I  $\beta$  stabilizzanti, come idrogeno (interstiziale), rame, silicio, palladio, cromo, niobio, ferro, manganese, molibdeno, tantalio e vanadio, abbassano la temperatura di trasformazione  $\alpha$ - $\beta$ , rendendo la fase  $\beta$  stabile alle basse temperature; stagno e zirconio, infine, sono altamente solubili in entrambe le fasi e sono sostanzialmente neutrali nelle quantità presenti nelle leghe attuali, agendo come rinforzanti della fase  $\alpha$ .

Il raggio atomico degli atomi che formano soluzioni interstiziali è più grande del sito che hanno a disposizione.

Questo fatto comporta una deformazione del reticolo cristallino, ossia uno stato di tensione che aumenta l'energia libera del sistema. Per questi motivi la massima concentrazione tollerata è bassa (< del 10%). Per il carbonio nel ferro la massima concentrazione osservata è del 2.1%.

### Calcolo dell'effetto di rinforzo nelle soluzioni solide

Il rafforzamento per soluzione solida dipende dai campi tensionali indotti nel cristallo dalle differenze tra i parametri reticolari e dalle differenze tra i moduli elastici. Le deformazioni reticolari

sono proporzionali al cambiamento locale del parametro reticolare per unità di concentrazione degli'atomi di soluto. Tale concetto si può esprimere analiticamente come:

$$\varepsilon_{reticolo} = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \quad (4.11)$$

Dove  $a$  è il parametro reticolare e  $c$  è la concentrazione degli'atomi di soluto. L'effetto dovuto alla differenza di modulo elastico è esprimibile come:

$$\varepsilon_{modulo} = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc} \quad (4.12)$$

Tale termine può essere positivo o negativo a seconda della differenza di modulo elastico. La deformazione totale dovuta ad entrambi i fattori è data da:

$$\varepsilon_s = \left| \varepsilon'_{modulo} - \beta \varepsilon_{reticolo} \right| \quad (4.13)$$

Dove:

$$\varepsilon'_{modulo} = \frac{\varepsilon_{modulo}}{\left( 1 + \frac{1}{2} |\varepsilon_{modulo}| \right)} \quad (4.14)$$

$\varepsilon_{reticolo}$  e  $\beta$  sono sempre positivi,  $\varepsilon'_{modulo}$  è negativo per atomi "morbidi" e positivo per atomi "duri",  $\beta$  è un parametro empirico dipendente dall'efficacia di movimentazione delle dislocazioni. Ora indicando con  $L'$  la spaziatura media tra gli'atomi in soluzione l'aumento della tensione di flusso dovuta ad atomi estranei è dato da:

$$\tau = \frac{F_{max}}{bL'} \quad (4.15)$$

$F_{max}$  è proporzionale a  $Gb^2$  e vale:

$$F_{max} \cong \frac{Gb^2}{5} \div \frac{Gb^2}{10} \quad (4.16)$$

Per atomi duri che producono distorsioni tetragonali, mentre vale:

$$F_{max} \cong \frac{Gb^2}{130} \quad (4.17)$$

Per atomi deboli che producono distorsioni sferiche.  
Per i difetto tetragonali si può scrivere:

$$\tau_{tet} = \gamma G b \left( \frac{\sqrt{c}}{b} \right) = \gamma G \sqrt{c} \quad (4.18)$$

Da stime teoriche e sperimentali effettuate l'equazione che rende l'effetto rafforzativo dovuto ad atomi in soluzione solida è data da:

$$\Delta\tau = \frac{G\varepsilon_s^{3/2}c^{1/2}}{700} \quad (4.19)$$

Comunque proporzionale alla concentrazione di atomi in soluzione, esempi di tale comportamento sono riportati nella figura 4.31.

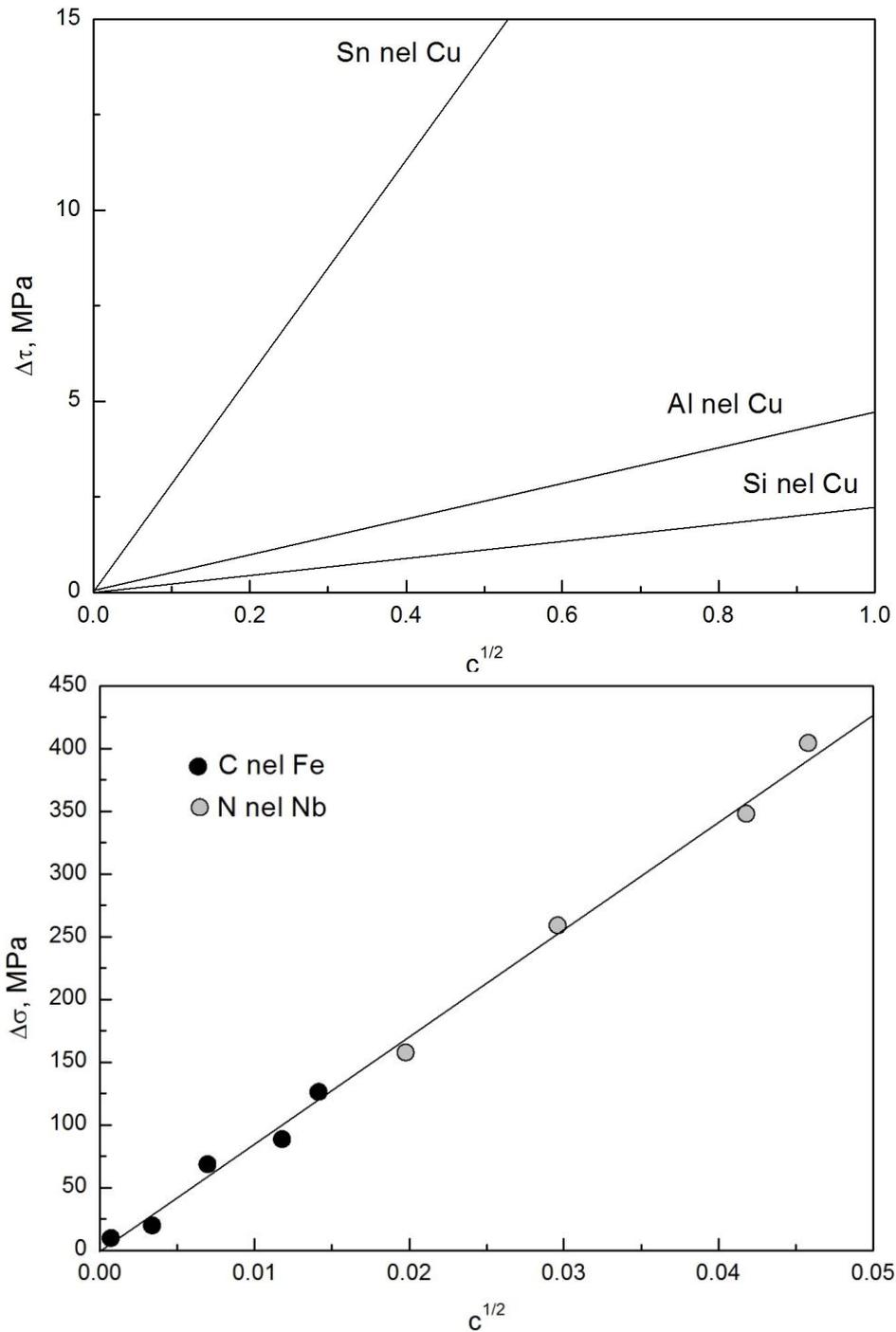


Figura 4.31: variazione della resistenza dovuta alla presenza di atomi in soluzione solida.

**Precipitazione di seconde fasi (invecchiamento)**

Questo metodo è basato sull'interazioni fra le dislocazioni e particelle di fasi secondarie disperse nella lega.

L'indurimento per precipitazione è uno dei metodi utilizzati per migliorare le proprietà meccaniche di un metallo. È un meccanismo particolarmente efficace nelle leghe metalliche. Il meccanismo di indurimento per precipitazione consiste in un aumento della difficoltà nel movimento delle dislocazioni a seguito di un'opportuna distribuzione di particelle all'interno dei grani. È opportuno evitare la formazione dei precipitati a bordo grano, dal momento che il bordo grano si comporta già come una barriera al moto delle dislocazioni. È preferibile inoltre ottenere una distribuzione di particelle quanto più omogenea possibile, poiché una diversità di concentrazione nei precipitati comporta anche una diversità nelle proprietà meccaniche locali. Anche la dimensione delle particelle assume una notevole rilevanza: a dimensioni più piccole corrispondono proprietà meccaniche migliori.

Per comprendere i meccanismi alla base di questo fenomeno, è bene fare riferimento proprio al tipo di interazione che si può avere fra una dislocazione ed una dispersione di particelle fini. Definiamo come fase porzione di materia caratterizzata da una propria struttura cristallografica e da una propria composizione chimica.

Si consideri una dislocazione che si sposta sul suo piano di scorrimento, fino ad incontrare alcune particelle, la cui distanza è  $\lambda$ ; sotto l'effetto della tensione, la dislocazione tende ad incurvarsi, dal momento che in corrispondenza delle particelle lo scorrimento è impedito.

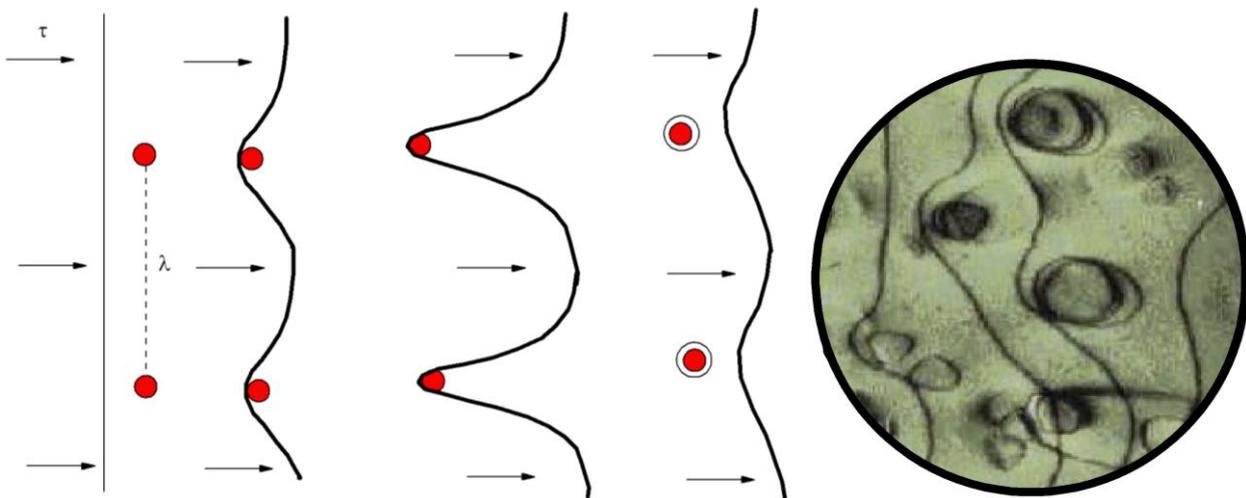


Figura 4.32: interazione tra particelle e dislocazioni.

Se la tensione di taglio aumenta, la dislocazione si incurva sempre di più, finché, con un meccanismo analogo a quello dei generatori di Frank-Read, le due braccia della dislocazione, ormai incurvate fino a formare quasi un circuito chiuso, si toccano.

In quel punto si ha un annullamento reciproco (il vettore di Burgers è lo stesso, ma il verso della linea opposto), e la dislocazione originaria si sdoppia a formare una nuova linea, libera di muoversi, ed un anello di dislocazione intorno alla particella.

Questo tipo di meccanismo di superamento delle particelle da parte delle dislocazioni è definito by-pass di Orowan.

In modo molto approssimato, si può calcolare che la tensione di taglio necessaria ad attivare il by-pass di Orowan è pari a

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (4.20)$$

Questa relazione è estremamente importante, in quanto suggerisce chiaramente come, per avere materiali di elevata resistenza, sia necessario che le particelle di seconda fase siano fittamente distribuite, in modo che la spaziatura interparticellare sia minima.

In base a questa osservazione, per una data frazione di seconda fase (quantità correlabile, in base ai diagrammi di stato, alla composizione chimica), è evidente come sia preferibile avere molte piccole particelle piuttosto che poche particelle grossolane.

Un secondo meccanismo che permette alle dislocazioni di superare le particelle di seconda fase è il taglio.

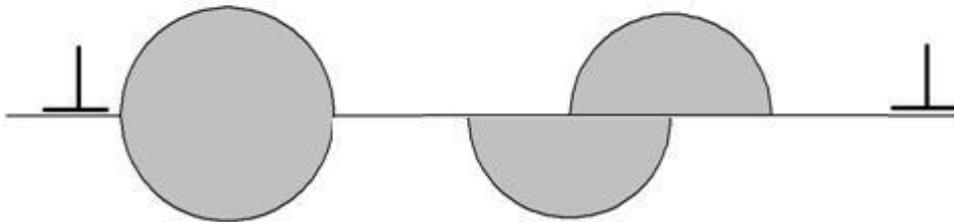


Figura 4.33: taglio di una particella a causa del passaggio di una dislocazione.

si ha che in generale

$$\tau \propto r^{1/2}$$

dove  $r$  è il raggio della particella.

In questo caso, quindi, il meccanismo è via via più efficiente man mano che le dimensioni delle particelle crescono.

In ogni caso va sempre tenuto conto che per una data lega, particelle grossolane sono più difficili da tagliare, ma sono anche relativamente poche.

E' chiaro che i due meccanismi coesistono, ma che è il più efficiente (quello che richiede tensioni minori) a permettere, di volta in volta, il superamento dell'ostacolo.

Ne deriva che, complessivamente, il contributo di diversi meccanismi di rafforzamento legati alla presenza di alliganti (soluzione solida, presenza di particelle di seconda fase che possono essere tagliate o by-passate)

Per invecchiamento in generale si intende quel trattamento termico volto alla precipitazione di particelle fini che possono garantire, in certe famiglie di leghe, un consistente innalzamento della resistenza meccanica.

Il processo in questione è basato sulla perfetta conoscenza della natura delle seconde fasi, cioè sul diagramma di stato.

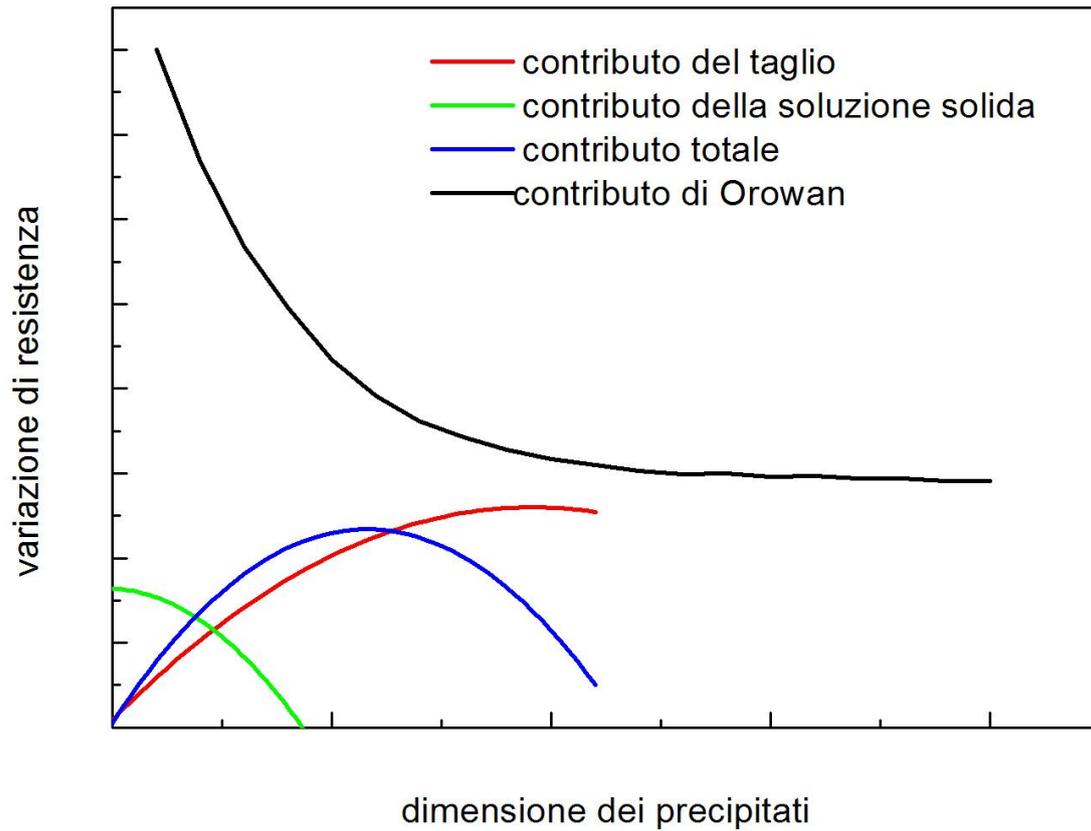
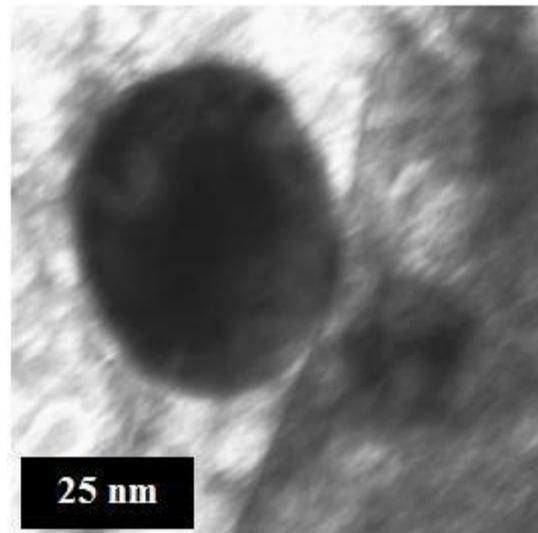
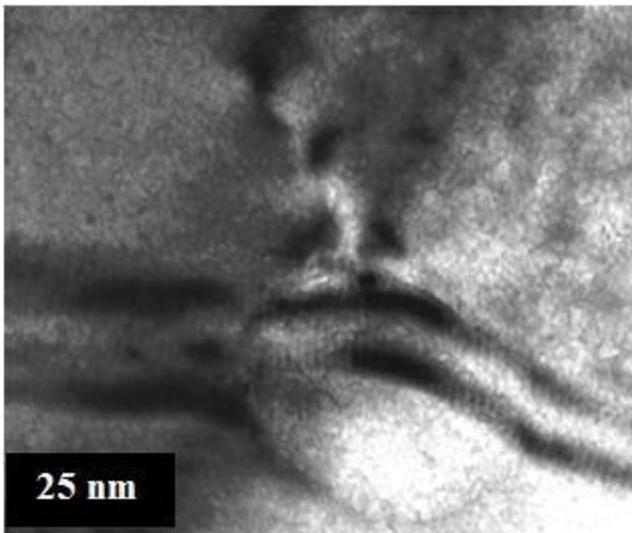
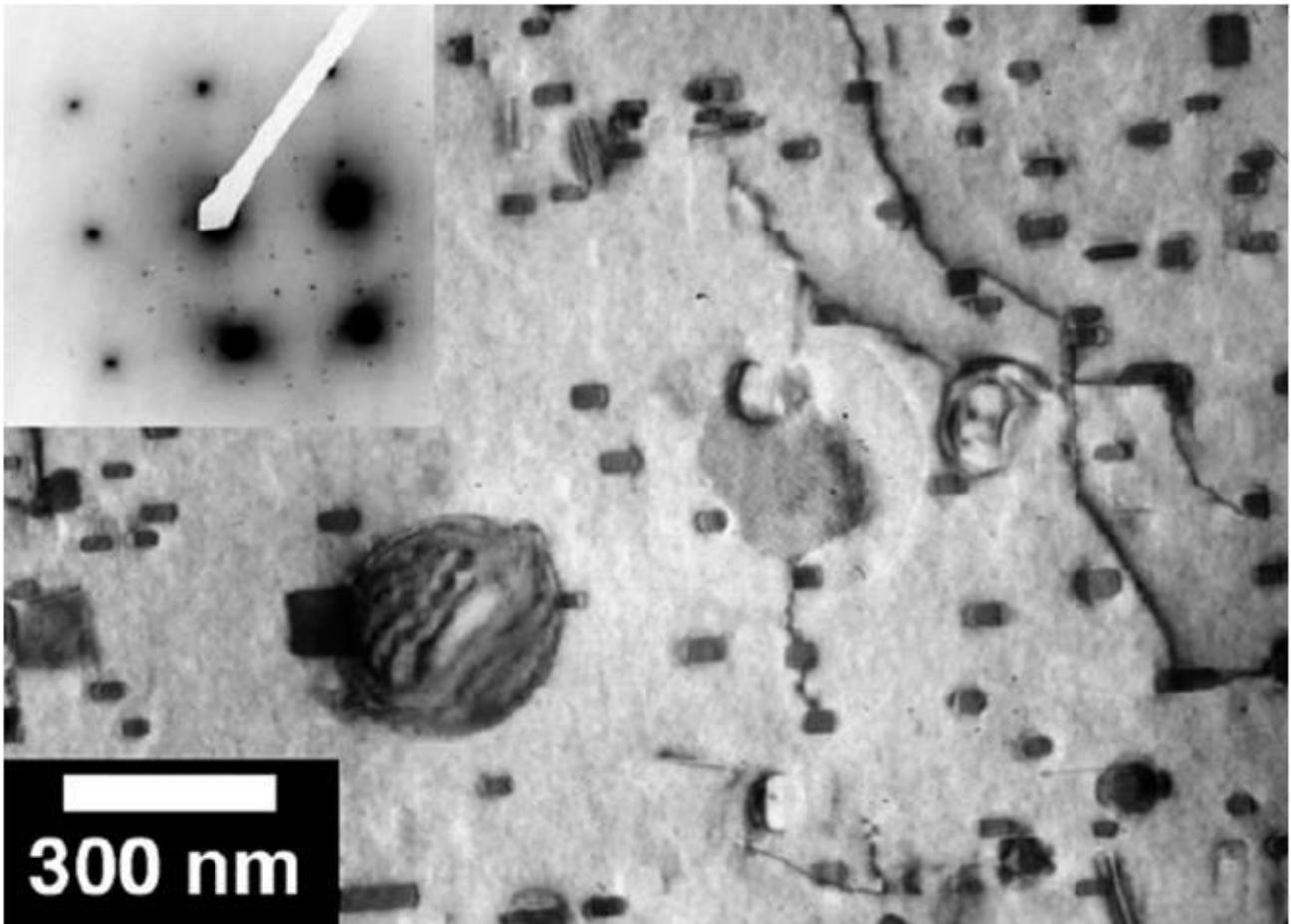


Figura 4.34: contributo alla variazione di resistenza da parte dei diversi meccanismi di rafforzamento.

Contributo al rafforzamento dei diversi meccanismi che si possono avere in una lega, in funzione del diametro dei precipitati (al crescere del diametro, una volta completata la precipitazione, si ha la diminuzione del numero delle particelle).





*Figura 4.35: ancoraggio delle dislocazioni da parte di particelle fini.*

La Figura 4.36 mostra il tipico diagramma di stato di una lega suscettibile, in linea di principio, di invecchiamento.

Come ben noto, il diagramma di stato consente di conoscere la composizione e la frazione percentuale di fasi presenti in una lega, il cui raffreddamento avvenga in maniera quasi-statica. Generico diagramma di stato che viene utilizzato per descrivere i processi alla base del trattamento di invecchiamento. La lega di composizione  $XB$ , a temperatura ambiente in condizioni di equilibrio (quelle corrispondenti al diagramma di stato) sarà costituita da una soluzione solida  $\alpha$  e da una frazione modesta di fase  $\beta$ ;

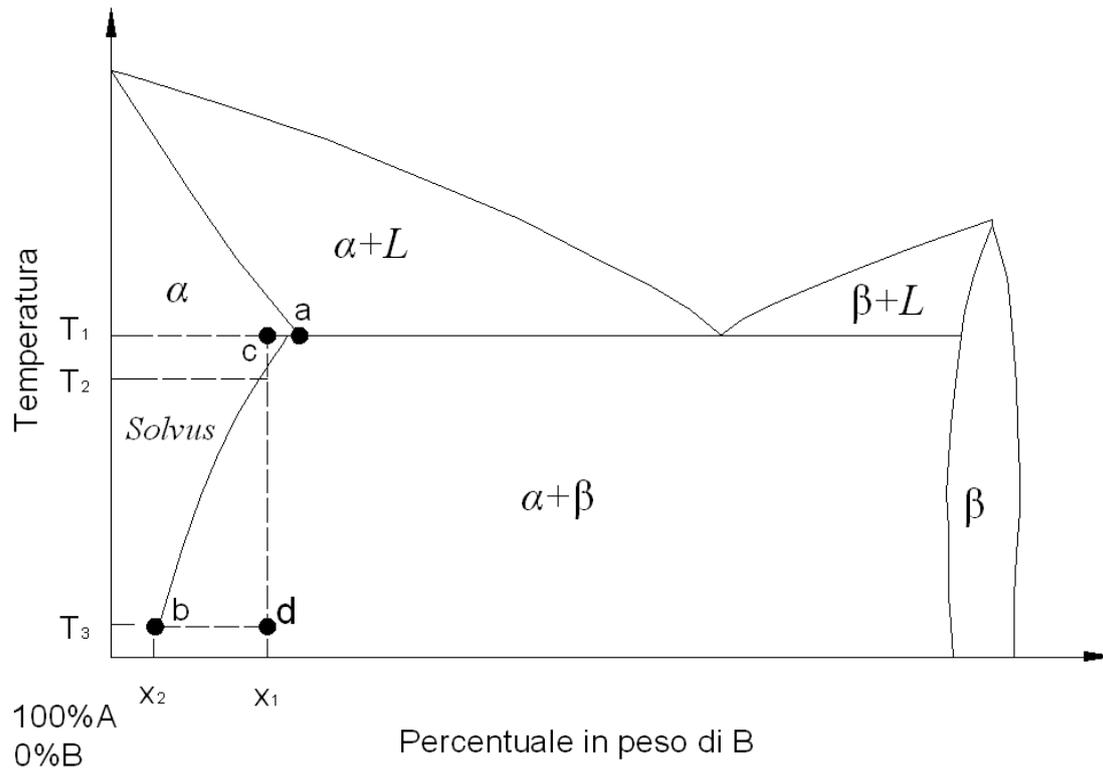


Figura 4.36: tipico diagramma di stato a due componenti.

Tale fase secondaria, formatasi in seguito della diminuzione di solubilità di B nella soluzione solida, in condizioni di equilibrio avrà la morfologia di precipitati grossolani, molto distanti gli uni dagli altri, spesso localizzati sul confine di grano.

Il contributo di rafforzamento dovuto a questi precipitati è, sostanzialmente, trascurabile.

Si supponga ora di riscaldare la lega fino alla temperatura  $T_1$ , e di mantenerla a tale temperatura un tempo sufficiente ad avere la completa omogeneità delle distribuzioni di temperatura all'interno del pezzo (solubilizzazione).

A questa temperatura, la lega sarà costituita da una soluzione solida di B in A.

Se si opera una tempra fino a temperatura ambiente  $T_a$  (un raffreddamento sufficientemente veloce, per esempio tramite immersione in acqua), i meccanismi diffusionali non avranno il tempo di avvenire, tanto che la lega si manterrà monofasica.

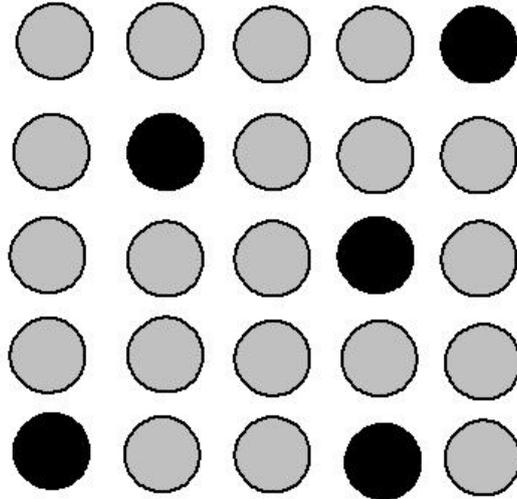


Figura 4.37: atomi estranei disposti nel reticolo in maniera casuale.

E' chiaro che questa condizione è ben lontana da quella di equilibrio leggibile sul diagramma di stato; in effetti, la soluzione solida che si ottiene dopo tempra viene definita sovrassatura ed è metastabile.

In sostanza tale soluzione tende a depositare, più o meno velocemente a seconda della natura della lega, particelle di fase  $\beta$  anche a temperatura ambiente, in modo da potersi avvicinare il più possibile alle condizioni di equilibrio e da minimizzare l'energia interna immagazzinata durante il trattamento di tempra.

Nella maggior parte dei casi, questa precipitazione di fase  $\beta$  che avviene a temperatura ambiente è estremamente lenta; essa viene definita invecchiamento naturale.

Si supponga ora di riscaldare la soluzione solida sovrassatura alla temperatura T2 (invecchiamento artificiale);

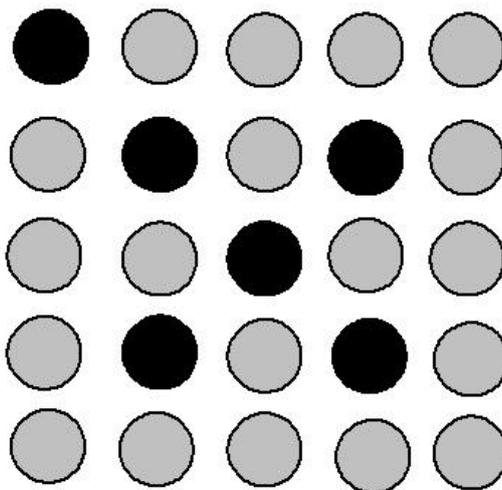


Figura 4.38: soluzione solida sovrassatura.

i meccanismi diffusionali, faranno sì che la precipitazione di fase  $\beta$  sia notevolmente accelerata; a questa temperatura si avrà dapprima la formazione di molti nuclei composti da pochi atomi, che cresceranno fino a diventare particelle fini, molto numerose e distribuite nella matrice.

La distribuzione ha spesso caratteristiche di eterogeneità perché la nucleazione delle particelle avviene preferenzialmente su difetti (dislocazioni, bordi di sottogranò o di grano).

In maniera sintetica si può dire che il processo di precipitazione avviene seguendo le diverse fasi:

1. si formano clusters (grappoli) di atomi; si nucleano poi le prime particelle
2. i nuclei cominciano a crescere, mentre contemporaneamente si formano altri piccoli nuclei
3. una volta raggiunta la frazione in volume di seconda fase prevista dal diagramma di stato all'equilibrio a quella temperatura, le particelle cominciano a crescere in maniera competitiva; in altre parole le particelle più grandi tendono a crescere a spese di quelle più piccole, che si dissolvono; il processo è guidato dalla necessità di ridurre l'energia di interfaccia fra particelle e matrice, cioè di ottenere la configurazione di minima entalpia di processo; pochi grossi precipitati comportano un'energia di interfaccia molto minore rispetto a moltissimi precipitati fini.

Utilizzando tempi di invecchiamento sufficientemente lunghi, si avrebbe una microstruttura relativamente simile a quella ottenibile tramite raffreddamenti quasistatici.

Esiste una dimensione ottimale dei precipitati, in generale piuttosto fine, che garantisce al materiale la migliore resistenza meccanica.

Bisogna fare in modo quindi che la precipitazione sia completata, evitando però che abbia inizio l'accrescimento competitivo delle particelle, che darebbe una resistenza insufficiente.

Il fenomeno di addolcimento legato all'accrescimento competitivo viene definito sovrainvecchiamento, ed è, naturalmente, condizione da evitare, a meno che non si voglia ottimizzare la duttilità della lega, come si fa, ad esempio, prima di sottoporre il materiale a lavorazioni meccaniche di deformazione plastica.

Oltre al tempo, anche la temperatura di invecchiamento gioca un ruolo fondamentale.

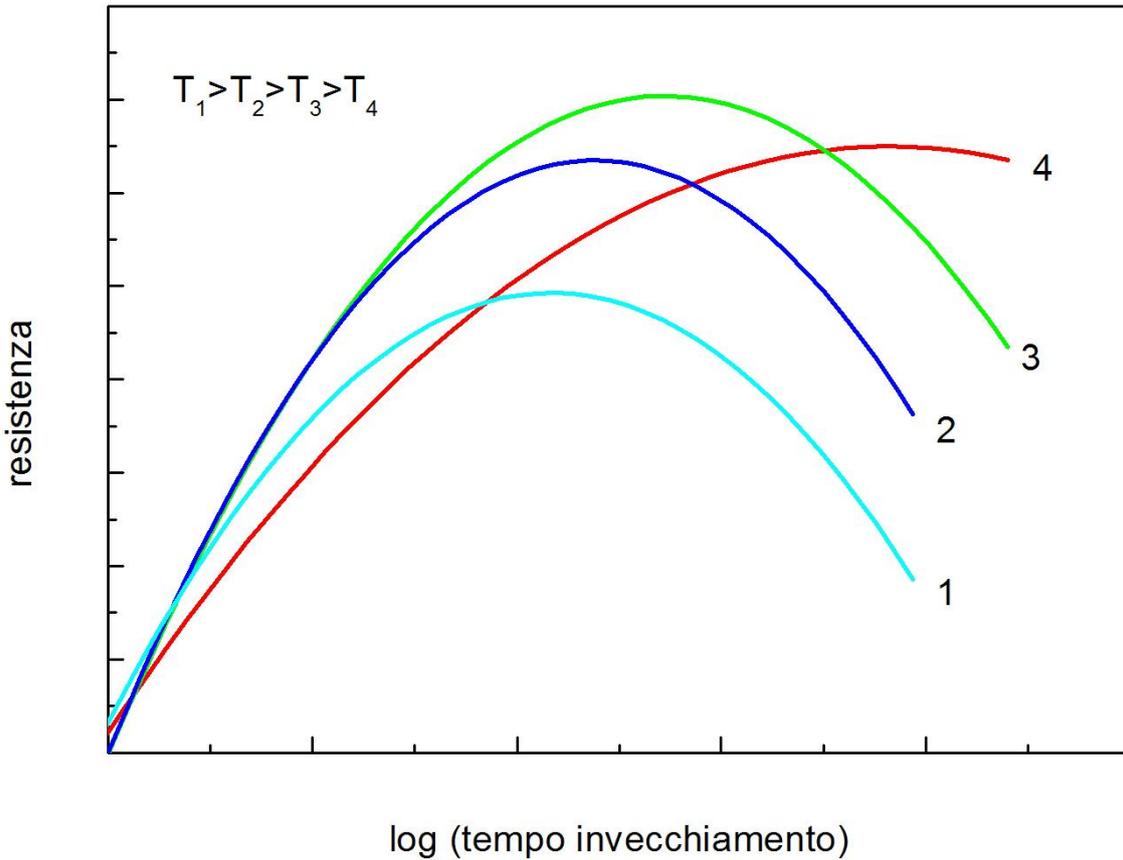


Figura 4.39: curve resistenza –tempo d’invecchiamento per diverse temperature.

Si nota che al crescere della temperatura, il picco della curva di durezza, corrispondente alla condizione di massima resistenza della lega, si sposta verso tempi di trattamento più brevi, ed è comunque sempre più basso che non alle temperature inferiori.

Temperature troppo basse, d’altra parte, richiederebbero tempi di trattamento troppo lunghi per dare effetti apprezzabili; esiste quindi un optimum (combinazione di temperatura e tempo di trattamento ottimale, che consente di massimizzare le caratteristiche resistenziali della lega) che costituisce un compromesso tra tempi di invecchiamento ragionevolmente brevi e valori di picco della durezza elevati.

Per completare questa trattazione schematica del trattamento di invecchiamento è necessario ricordare che la temperatura di solubilizzazione deve essere inferiore, con un dovuto margine di sicurezza, a TL, temperatura di inizio della formazione del liquido.

La formazione anche di poche tracce di liquido, in effetti, porterebbe alla perdita del componente, che dovrebbe essere rifiuto.

La natura dei precipitati, ovviamente, gioca un ruolo fondamentale nel determinare la resistenza del materiale; nella precedente trattazione schematica, si è parlato genericamente del raggio dei precipitati come un fattore determinante; in realtà, l’effetto di un precipitato può essere sostanzialmente superiore a quello che ci si aspetterebbe soltanto misurando il suo raggio.

Si consideri la fase i. di nucleazione dei precipitati precedentemente descritta: nella maggior parte dei casi, il processo di nucleazione dei precipitati frequentemente (come nel caso delle leghe di Alluminio) passa attraverso diversi stadi, così schematizzabili:

i. formazione di aggregati di atomi (a); successivamente come evoluzione di questi aggregati, o in maniera indipendente, si formano dei precipitati coerenti (b); il precipitato si dice coerente quando i suoi parametri reticolari, benché differenti da quelli della matrice, sono tali da consentire una continuità dei piani atomici fra matrice e particella; una condizione di questo tipo causa naturalmente una severa distorsione del reticolo della matrice intorno alla particella

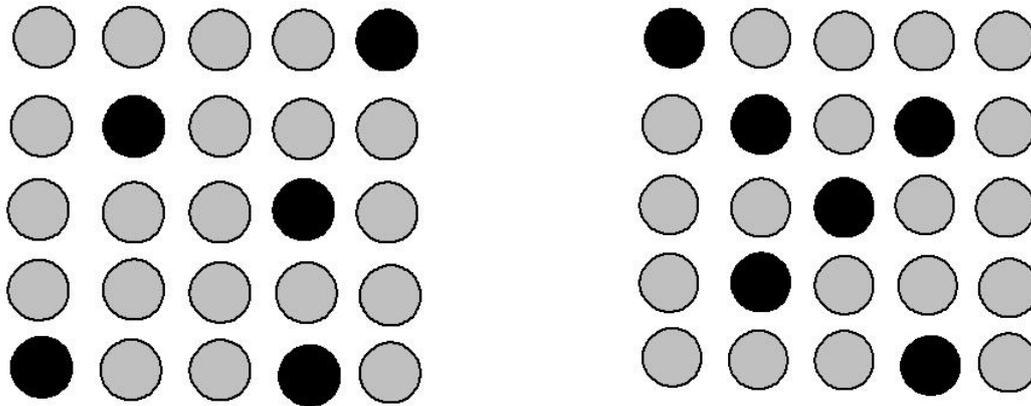


Figura 4.40: formazione di aggregati e formazione dei primi precipitati.

ii. evoluzione dei precipitati coerenti in semi-coerenti (solo alcuni piani atomici mantengono la continuità) e quindi incoerenti (c'è netta separazione fra i piani reticolari della matrice e quelli della particella)

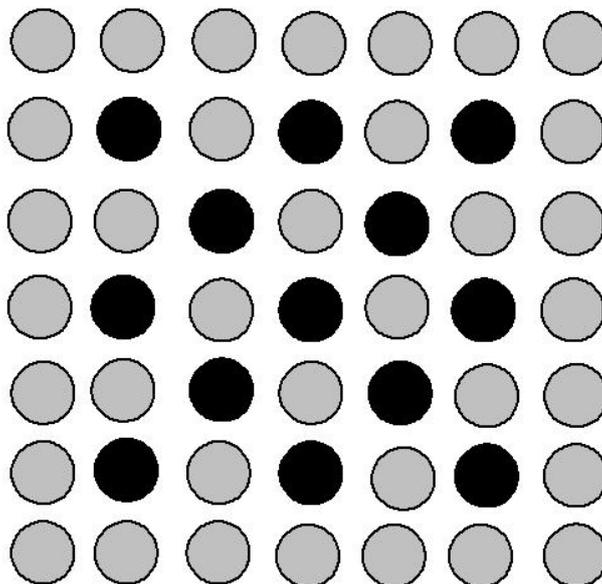


Figura 4.41: precipitati semicoerenti.

I precipitati di equilibrio sono spesso quelli incoerenti; quelli coerenti e semi-coerenti sono forme metastabili intermedie.

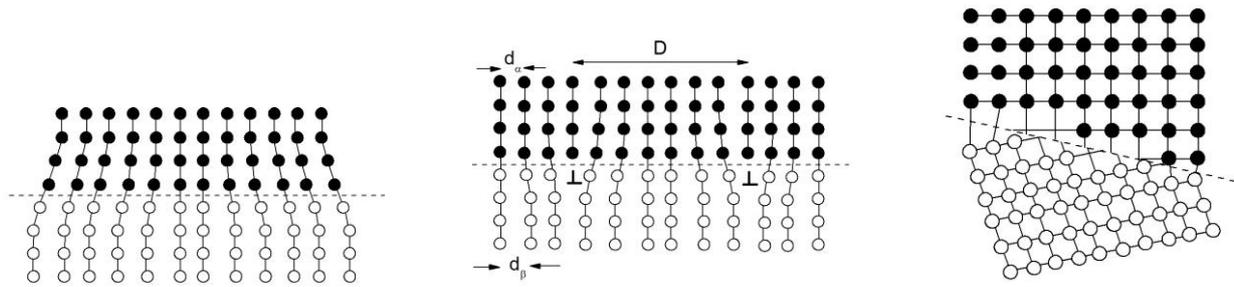


Figura 4.42: differenza tra interfaccia coerente, semicoerente ed incoerente.

I precipitati incoerenti distorcono assai poco il reticolo, mentre nel caso dei precipitati coerenti, come si è visto, una grossa porzione del reticolo della lega madre è severamente distorta.

Si dà ora il caso che il raggio  $r$  utile a rallentare il moto delle dislocazioni, nel caso dei precipitati coerenti, includa anche la zona distorta (cioè lo stato tensionale indotto nel reticolo dalla presenza di un precipitato coerente ostacola esso stesso il moto della dislocazione).

Le deformazioni reticolari “coerenti” riducono la velocità delle dislocazioni e aumentano la resistenza del cristallo. L’aumento della tensione di taglio risulta dovuto alla presenza di precipitati coerenti è dato da:

$$\tau_{coe} = 7|\varepsilon_{coe}|^{3/2} G \frac{rf}{b}$$

Dove:

$$\varepsilon_{coe} = \frac{a_{precipitato} - a_{matrice}}{a_{matrice}}$$

E il termine  $rf/b$  è proporzionale alla concentrazione di soluto con  $f$  frazione in volume degli’atomi estranei.

Di conseguenza, a parità di frazione in volume e raggio del precipitato vero e proprio, il raggio efficiente dei precipitati coerenti è più elevato di quelli incoerenti.

Concludendo, si può dire che per massimizzare la resistenza meccanica, converrebbe arrestare il processo di invecchiamento prima che si abbia la transizione da particelle coerenti a particelle incoerenti.

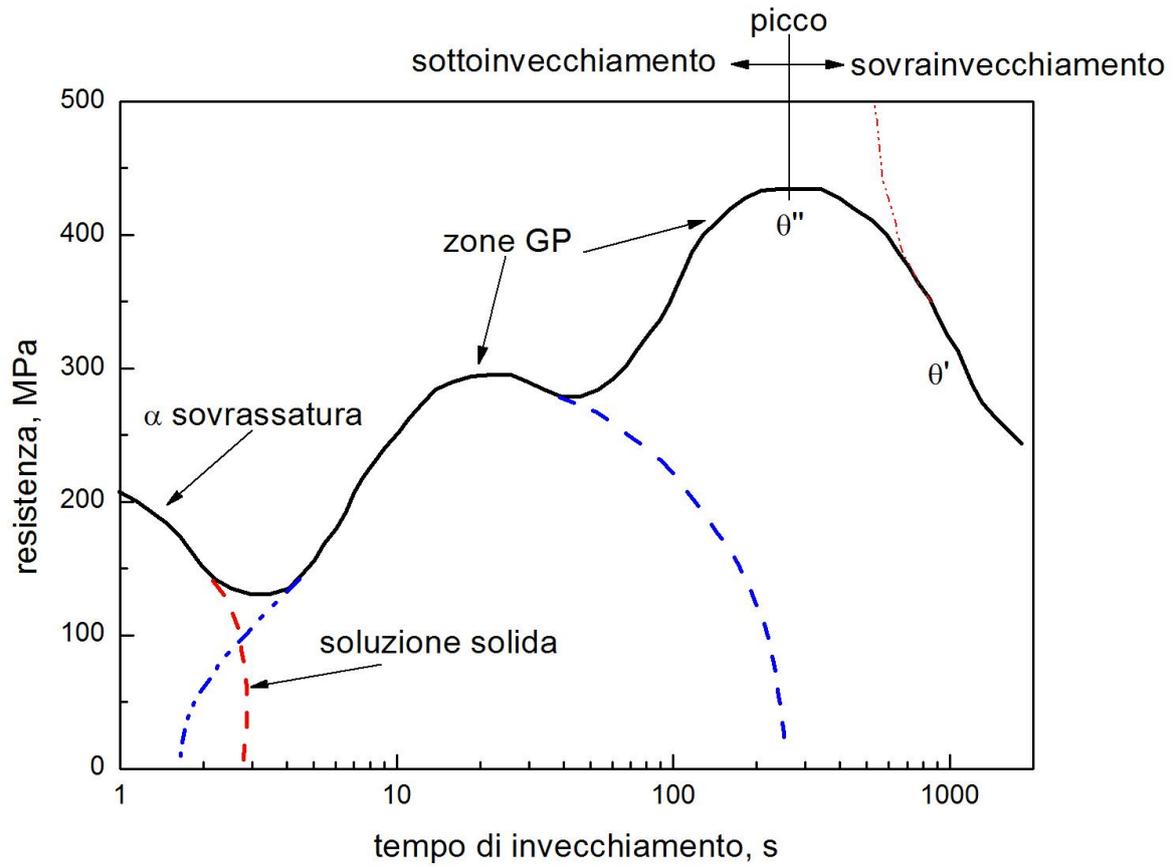


Figura 4.43: formazione dei diversi precipitati al variare del tempo d'invecchiamento.

Alla luce di quanto sopra esposto, è possibile spiegare l'effetto di indurimento a seguito della formazione dei precipitati  $\theta'$  e alla loro evoluzione verso la fase  $\theta$ . La presenza di precipitati  $\theta'$  ostacola il movimento delle dislocazioni per effetto del disturbo provocato nel reticolo cristallino. La dislocazione incontrando il precipitato coerente  $\theta'$  si blocca e per muoversi necessita di uno sforzo  $\sigma$  maggiore. Attorno al precipitato incoerente  $\theta$  le dislocazioni si fermano, si deformano e si attua un meccanismo per cui la dislocazione si scinde in due segmenti creando un loop attorno al precipitato (meccanismo descritto da Orowan). Il loop prodotto sarà un ulteriore ostacolo alle dislocazioni successive. In entrambe i casi ( $\theta'$  e  $\theta$ ) si ha un effetto di indurimento del materiale. In conclusione per riuscire a capire perché il materiale diventa più duro durante il trattamento, bisogna far riferimento al moto delle dislocazioni nel reticolo e cercare di capire l'influenza dei precipitati coerenti e incoerenti sul loro moto.

**Precipitato coerente :** l'indurimento qui è dovuto al fatto che la dislocazione non è più libera di muoversi nel reticolo perché questo è distorto e quindi si ferma.

**Precipitato incoerente :** in questo caso la dislocazione quando trova davanti al suo cammino il precipitato incoerente si ferma, si deforma, riesce poi a passare oltre lasciando alle sue spalle un loop, ovvero una dislocazione ad anello. Si nota come la dislocazione in questo caso non si fermi indefinitamente e questo è dovuto al fatto che il reticolo è tendenzialmente ordinato. I loop inoltre aumentano e si moltiplicano durante la deformazione producendo incrudimento nel materiale. I parametri che influenzano l'intero processo della precipitation hardening sono sostanzialmente due: la temperatura e la composizione chimica. Come si può notare, il processo è più rapido ad alta temperatura, anticipando il picco di durezza, principalmente per effetto della maggior velocità di diffusione. Il valore della durezza massima diminuisce all'aumentare della temperatura. Si consideri invece l'effetto della composizione chimica. All'aumentare della percentuale di soluto aumenta la temperatura di solubilizzazione TS e ciò dà la possibilità che si verifichi un ingrossamento del grano durante la fase di solubilizzazione: aumentano le dimensioni medie del grano della matrice di alluminio e conseguentemente calano le proprietà resistenziali, tra cui la durezza. Tuttavia un aumento di soluto provoca una maggior quantità di precipitato dopo invecchiamento, aumentando il valore della durezza massima. Inoltre una maggior quantità di soluto e una conseguente maggior sovrassaturazione a fine tempra consente di avere una maggior forza motrice del processo di invecchiamento: divengono più alta la cinetica di invecchiamento e conseguentemente si riducono i tempi per ottenere il picco di durezza. Questo può essere un fatto non sempre positivo. In alcune leghe, la precipitazione del composto può avvenire anche a temperatura ambiente. Ciò significa che il pezzo può cambiare proprietà durante la sua vita (si dice che il pezzo "vive") e si deve tenere conto dell'overaging in base al tempo di vita richiesto del manufatto. La percentuale di soluto e la temperatura di invecchiamento sono quindi scelte allo scopo di ottenere un buon compromesso tra le varie esigenze.

### ***Indurimento per precipitazione di una lega Al-4%Cu***

Si consideri una lega di alluminio con il 4% di rame; a temperatura superiore a  $500^{\circ}\text{C}$ , la lega è costituita dalla sola soluzione solida  $\alpha$ .

Se ora si raffredda la lega molto lentamente, passando quindi per successive condizioni di equilibrio e seguendo la verticale in Figura 4.44, si ottiene a temperatura ambiente una lega a struttura bifasica costituita da particelle incoerenti di  $\text{CuAl}_2$  (fase  $\theta$ ) distribuite nella soluzione solida  $\alpha$  (caso a).

Questa precipitazione inizia a temperatura A e continua fino a temperatura ambiente. La struttura risultante ha scarsa resistenza meccanica, poiché la struttura è composta da una matrice  $\alpha$  contenente poco rame e da particelle grossolane di  $\text{CuAl}_2$ , che la rendono fragile.

Se viceversa la lega viene raffreddata velocemente (*tempra di soluzione*) si costringe il rame a rimanere disciolto

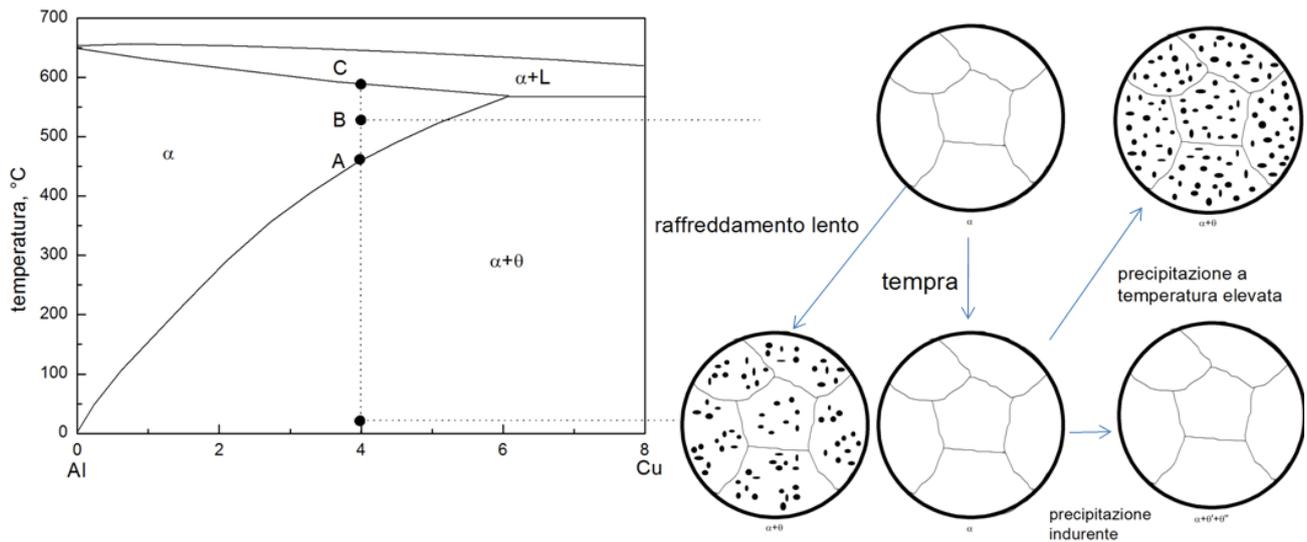


Figura 4.44: sequenza di solubilizzazione e invecchiamento di una lega Al-4Cu.

nella soluzione solida  $\alpha$  la quale è pertanto sovrassatura di rame (caso b). In questa condizione la lega è più dura e resistente del caso precedente, poiché nella soluzione solida  $\alpha$  è disciolto tutto il rame inizialmente presente; essa è anche più duttile per l' assenza delle particelle grossolane ed incoerenti di  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ). A temperatura ambiente la struttura così ottenuta non è tuttavia in equilibrio e tende a modificarsi nel tempo attraverso un rigetto di atomi di Cu che porterà alla formazione delle particelle di  $\theta$ .

Ma questo stadio finale e gli eventuali stadi intermedi sono difficilmente raggiungibili a temperatura ambiente data l'estrema lentezza del processo diffusivo del rame nel reticolo dell'alluminio.

Tuttavia, se si rinviene la lega ad una temperatura compresa tra 130 e 190°C (invecchiamento artificiale), il movimento degli atomi di rame è facilitato e questo conduce innanzitutto alla formazione di addensamenti di atomi di rame nel reticolo cfc dell'alluminio; questi addensamenti, definiti precedentemente zone di Guinier-Preston, sono detti in particolare zone G.P.1.

**Zone GPI** Queste zone di precipitati si formano a temperature di invecchiamento più basse e sono ottenute dalla segregazione di atomi di rame nella soluzione solida sovrassatura  $\alpha$ . Le zone G.P. 1 sono composte da regioni di addensamenti a forma di dischi dello spessore di pochi atomi (0,4-0,6 nm) e del diametro non superiore a 100 Å e si formano sui piani cubici {100} della matrice. Dato che gli atomi di rame hanno un diametro dell'11% circa inferiore rispetto agli atomi di alluminio, il reticolo della matrice intorno a queste zone è caratterizzato da una certa distorsione elastica di forma tetragonale. Le zone G.P. 1 sono dette *coerenti* con il reticolo della matrice in quanto gli atomi di rame sostituiscono semplicemente gli atomi di alluminio nel reticolo.

Le zone G.P.1 sono individuabili con il microscopio elettronico grazie ai campi di deformazione che esse creano.

Mantenendo la lega alla temperatura di invecchiamento per tempi più lunghi, le zone G.P. 1 sono sostituite dalle cosiddette zone G.P. 2.

*Zone GP2 (fase  $\theta''$ )* Anche queste zone hanno una struttura tetragonale, ma hanno dimensioni maggiori che, al procedere dell'invecchiamento, vanno da circa 1 a 4 nm di spessore e da 10 a 100 nm di diametro. Le zone G.P. 2 a differenza delle zone G.P. 1 sono già un vero e proprio precipitato sia pure metastabile. Esse sono ancora coerenti con la matrice sia pure a costo di una forte ed estesa distorsione elastica del reticolo circostante (Figura 4.45).

Successivamente ed in parte contemporaneamente alle zone G.P. 2 cominciano a comparire dei precipitati più grossi di composizione nominale  $\text{CuAl}_2$  che vengono indicati con fase  $\theta'$ .

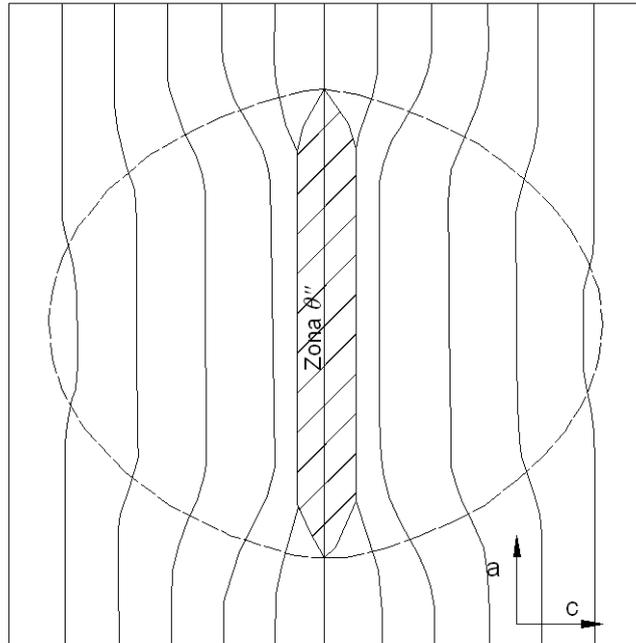
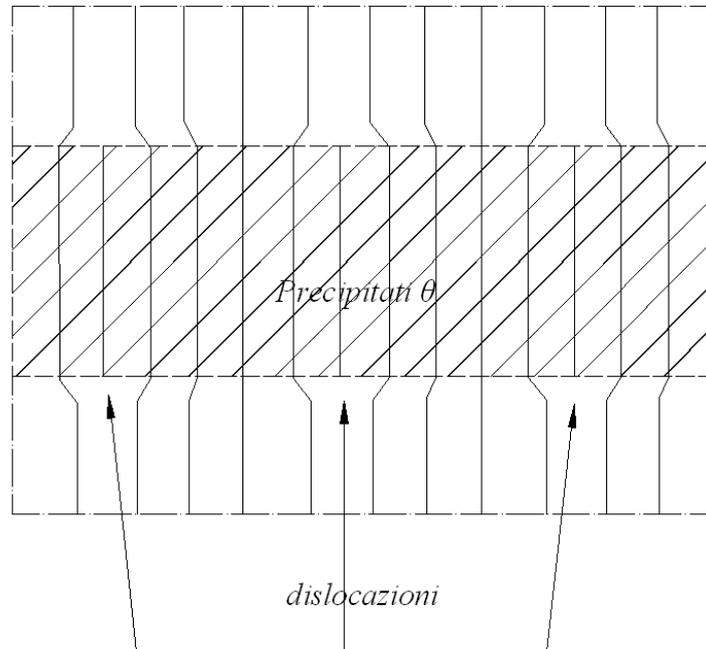


Figura 4.45: rappresentazione schematica della deformazione in vicinanza delle zone G.P. 2 nelle leghe Al-Cu; la linea tratteggiata individua l'area della matrice interessata dalla deformazione.

*Fase  $\theta'$* . Questa fase nuclea in modo non omogeneo soprattutto sulle dislocazioni ed è parzialmente incoerente con la matrice; un *precipitato incoerente* è un precipitato che ha una propria struttura cristallina, diversa da quella della matrice. La fase  $\theta'$  ha una struttura tetragonale con uno spessore che va da 10 a 150 nm. Date le notevoli dimensioni di  $\theta'$  la matrice non è più capace di assorbire elasticamente gli sforzi interni e pertanto li riduce creando un insieme di precipitati parzialmente coerente (zone di coerenza separate da dislocazioni a spigolo), come si evince dalla Figura 4.46.



*Figura 4.46: rappresentazione schematica illustrante il caso di precipitato parzialmente coerente e le associate dislocazioni a spigolo interfacciali.*

Le particelle  $\theta'$  possono essere considerate i veri nuclei di cristallizzazione della fase di equilibrio  $\theta$ ; infatti, mantenendo ulteriormente la lega alla temperatura di rinvenimento, esse si ingrossano e si trasformano nelle particelle incoerenti  $\theta$ . Da questo momento la lega diviene sovrainvecchiata.

*Fase  $\theta$* . La fase di equilibrio  $\theta$  è incoerente e ha la composizione  $\text{CuAl}_2$ . Questa fase ha una struttura TCC ( $a = 0,607 \text{ nm}$  e  $c = 0,487 \text{ nm}$ ) e si forma da  $\theta'$  o direttamente dalla matrice.

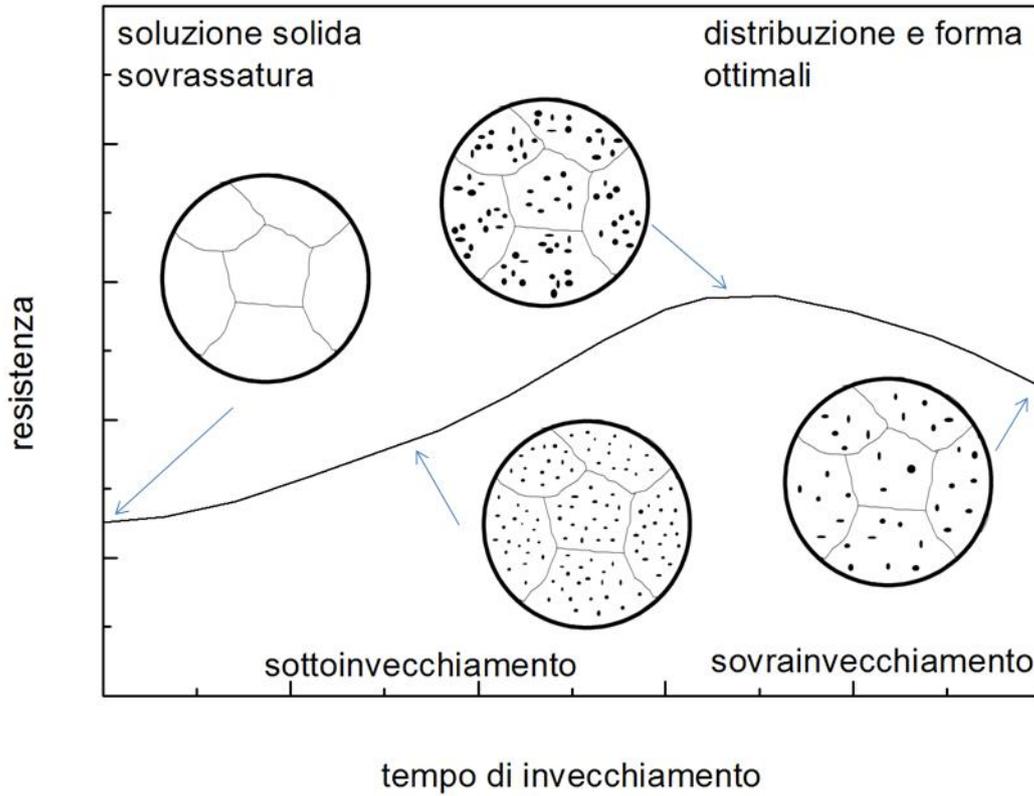
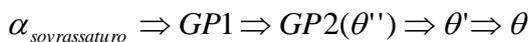


Figura 4.47: forma e distribuzione dei precipitati al variare del tempo d'invecchiamento.

In definitiva, il trattamento termico di indurimento per precipitazione su una lega Al-4%Cu consta delle seguenti fasi:

1. Solubilizzazione a circa 515°C.
2. Tempra di soluzione in acqua a temperatura ambiente.
3. Invecchiamento artificiale tra 130 e 190°C.

Gli stadi successivi attraversati dalla lega nel corso del suo invecchiamento sono:



Non tutte queste fasi possono essere prodotte a tutte le temperature di invecchiamento. Le zone GP1 e GP2 sono prodotte a temperature di invecchiamento più basse, mentre le fasi  $\theta'$  e  $\theta$  si hanno a temperature più alte. Il tutto è schematizzato nella figura 4.48.

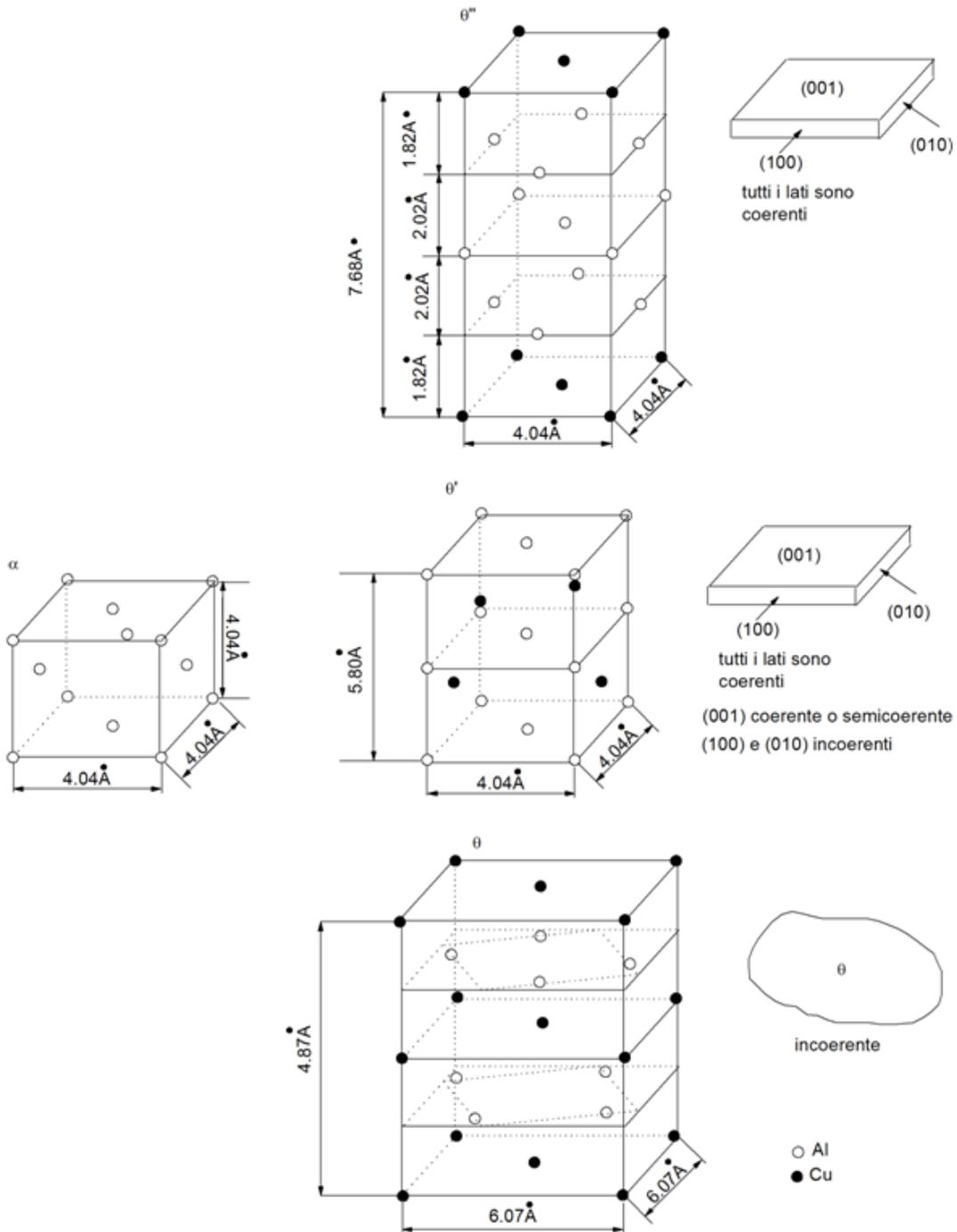


Figura 4.48: Evoluzione dei precipitati in una lega Al-Cu.

*Effetto del tempo di invecchiamento sulla resistenza e la durezza di una lega indurita per precipitazione:* L'effetto dell'invecchiamento sul rafforzamento di una lega che può essere indurita per precipitazione e che è stata sottoposta a tempra di soluzione, è solitamente descritto da una *curva di invecchiamento*, che riporta l'andamento della resistenza meccanica o della durezza in funzione del tempo di invecchiamento (solitamente in scala logaritmica) ad una particolare temperatura.

La resistenza meccanica della soluzione solida sovrassatura è indicata sull'asse delle ordinate del grafico in corrispondenza al tempo zero; all'aumentare del tempo di invecchiamento, si formano le prime zone di Guinier-Preston e le loro dimensioni aumentano, rendendo la lega più resistente e

dura e meno duttile. Se la temperatura di invecchiamento è sufficientemente elevata, si raggiunge una resistenza massima (condizioni di invecchiamento al picco), solitamente associata alla formazione di un precipitato intermedio metastabile. Se l'invecchiamento viene protratto, in modo che i precipitati intermedi coalescano e si ingrossino, la lega invecchia troppo (condizioni sovrainvecchiamento) e diminuisce la sua resistenza rispetto alla condizione di massimo.

### Vacanze e precipitazione

È chiaro che poiché la precipitazione è controllata dalla velocità di diffusione atomica nella lega, la temperatura avrà un effetto notevole sul processo. Inoltre, siccome la precipitazione è un processo attivato termicamente, altre variabili come tempo di ricottura, composizione, dimensione del grano e le eventuali precedenti lavorazioni a freddo sono molto importanti.

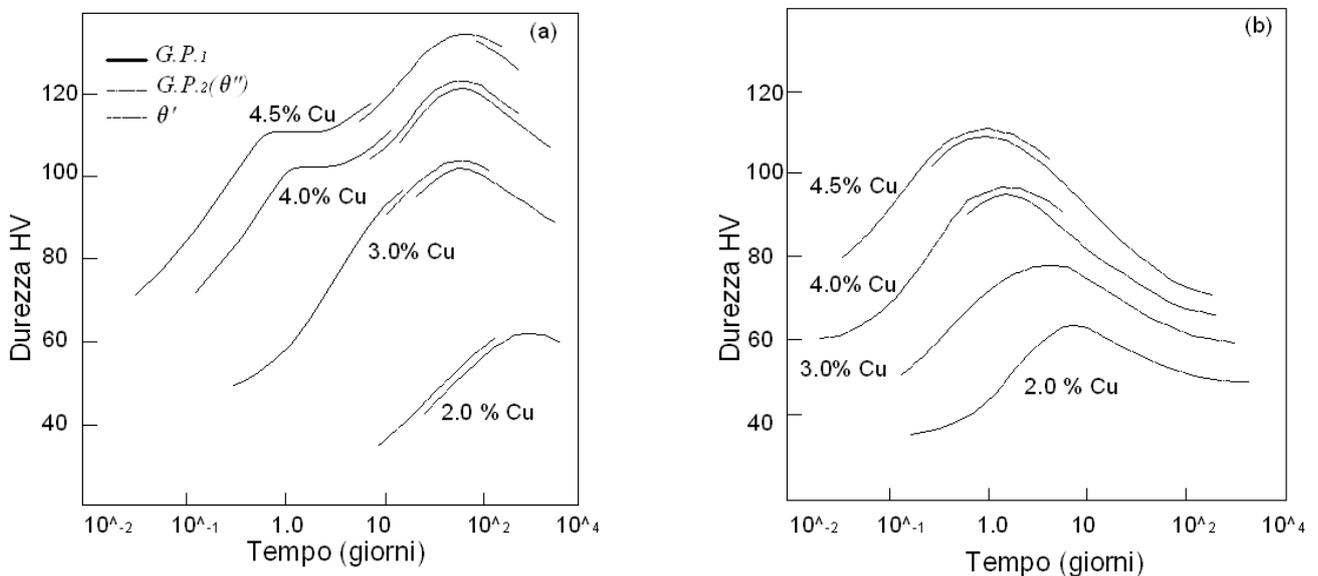


Figura 4.49: effetto dell'invecchiamento artificiale delle leghe AL-Cu a 130°C (a) e 190°C (b) sui costituenti strutturali e sulla durezza.

Si è visto come il trattamento di invecchiamento consista in un trattamento di solubilizzazione seguito da tempra. Ed è proprio l'introduzione di vacanze a causa di quest'ultimo processo ad avere un importante ruolo nel comportamento cinetico del processo.

È noto che vicino alla temperatura ambiente, la formazione di zone G.P. in leghe come alluminio-rame ed alluminio-argento avviene ad una velocità molti ordini di grandezza più grande di quella calcolata dal coefficiente di diffusione degli atomi di soluto. In Al-Cu, per esempio, la formazione di zone di G.P. è già apparente dopo solamente alcuni minuti a temperatura ambiente, ed è completa dopo un'ora o due. Questo corrisponde ad un apparente coefficiente di diffusione del rame in alluminio di  $10^{-20}$  -  $10^{-22}$  m<sup>2</sup>/s che è molti ordini di grandezza più grande del valore di  $5 \times 10^{-29}$  m<sup>2</sup>/s ottenuto da estrapolazione di dati alle alte temperature.

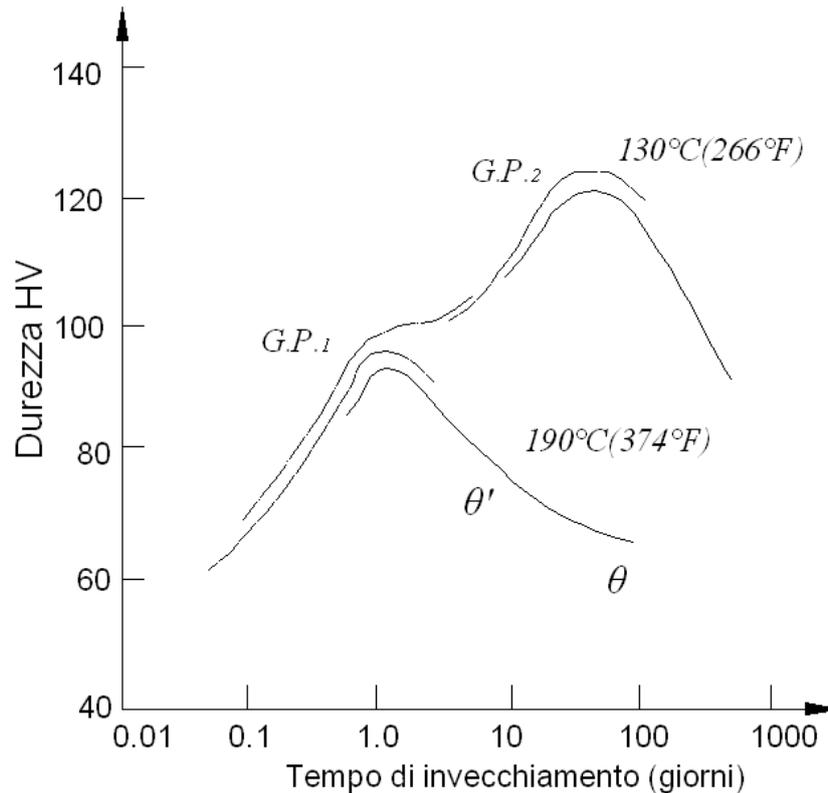


Figura 4.50: correlazione tra struttura e durezza di una lega Al-4%Cu invecchiata a 130°C e a 190°C.

Molti ricercatori hanno attribuito questo eccesso di diffusione alla presenza di vacanze addizionali formatesi durante il trattamento di tempra.

Così l'espressione per il coefficiente di diffusione ad una determinata temperatura contiene un fattore proporzionale alla concentrazione di vacanze a quella temperatura.

Quindi se il campione contiene una abnorme concentrazione di vacanze allora il coefficiente di diffusione dovrebbe essere aumentato dal rapporto  $CQ/C_0$ , dove  $CQ$  è la concentrazione di vacanze nel materiale temprato e  $C_0$  è la concentrazione di equilibrio.

Chiaramente, non appena le vacanze in eccesso sono rimosse, l'incremento di diffusione diminuisce, il che è in accordo con le osservazioni che la velocità di formazione delle zone di G.P. cali continuamente con il trascorrere del tempo. Infatti, si osserva che il coefficiente di diffusione decresce rapidamente all'inizio e poi resta ad un valore poco al disopra del valore di equilibrio per mesi a temperatura ambiente; il processo è perciò diviso in quelle che sono chiamate reazioni lente e veloci.

Un meccanismo proposto per spiegare la reazione lenta è che alcune vacanze di tempra sono intrappolate temporaneamente e poi rilasciate lentamente. Misurazioni mostrano che l'energia di attivazione nella reazione veloce (circa 0.5 eV) è più piccola rispetto a quella nella reazione lenta (circa 1eV) di una quantità che può essere attribuito all'energia di legame tra vacanze e siti di intrappolamento. Queste trappole sono come piccoli anelli di dislocazioni o lacune formate dal raggruppamento di vacanze.

Altri fattori noti per avere una certa influenza sulle fasi iniziali dell'invecchiamento (per esempio variazione della velocità di tempra o lavorazioni a freddo) possono essere anche interpretati con il fatto che essi conducono a concentrazioni diverse di vacanze addizionali.

In generale, le lavorazioni a freddo prima dell'invecchiamento causano un calo nella velocità di formazione delle zone G.P. , il che deve voler dire che le dislocazioni introdotte dalle lavorazioni a freddo sono più efficaci nella soppressione di vacanze che nella loro generazione.

Pertanto le lavorazioni a freddo e la tempra hanno effetti opposti sulla formazione delle zone.

Le vacanze sono importanti anche negli altri aspetti dell'indurimento per precipitazione. Per esempio, le vacanze in eccesso, condensando, possono fornire siti di nucleazione per precipitati intermedi. Questo conduce all'interessante osservazione nelle leghe alluminio-rame che le lavorazioni a freddo o la tempra, producendo siti di nucleazione, hanno lo stesso effetto sulla formazione della fase  $\theta'$  ma, come abbiamo visto sopra, effetto opposto sulla formazione di zone di G.P.

A conclusione di questa trattazione, pertanto, si può affermare che il processo di rafforzamento per precipitazione è fortemente influenzato dalla presenza di difetti nel reticolo cristallino, come le vacanze. Queste infatti costituiscono dei siti preferenziali di formazione dei precipitati, i quali a loro volta, interagendo con il movimento delle dislocazioni, determinano il rafforzamento del materiale.

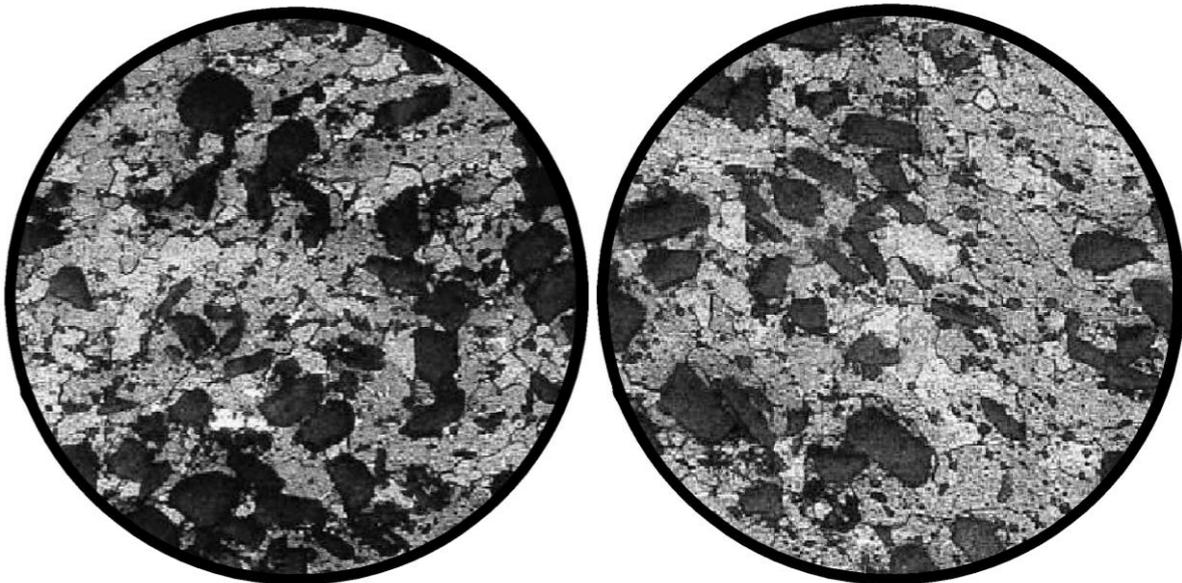
### ***Rafforzamento per dispersione***

Questo tipo di rafforzamento è sempre basato sull'interazione fra particelle e dislocazioni, ma in questo caso le particelle non derivano da un processo di precipitazione, ma sono insolubili nella lega e vengono aggiunte durante il processo di fabbricazione.

Tipicamente i rinforzi sono costituiti da particelle di ossido (ad esempio  $Al_2O_3$ , o  $TiO_2$  nelle leghe di alluminio e nichel rispettivamente).

Le dislocazioni possono by-passare queste particelle grossolane incoerenti con una relativa facilità, e quindi la resistenza di questi materiali non è elevatissima; d'altra parte, mentre i precipitati alle alte temperature tendono a diventare grossolani o possono anche dissolversi, i dispersoidi sono sostanzialmente stabili.

Ne deriva che alle alte temperature la resistenza di questi materiali è abbastanza stabile, e quindi superiore a quella delle leghe convenzionali.



*Figura 4.51: particelle ceramiche disperse in una matrice d'alluminio.*

**Metodi per aumentare la resistenza di un acciaio al carbonio**

Il caso degli acciai si presta molto bene ad alcune osservazioni sui meccanismi comunemente utilizzati per aumentare la resistenza meccanica di una lega, ed oltre tutto forniscono un esempio di un particolare metodo di rafforzamento peculiare di questi materiali, la tempra.

Le tipiche strutture che si trovano negli acciai sono la ferrite, la perlite (aggregato di ferrite e cementite), l'austenite, la bainite (aggregato di ferrite e carburi con morfologia più o meno fine) e la martensite (struttura metastabile che si ottiene temprando l'acciaio dal campo austenitico; all'atto della transizione da struttura cfc a ccc, l'elevato tenore di C in soluzione distorce il reticolo, che diventa tetragonale. Questo si accompagna alla riduzione dei sistemi di scorrimento disponibili, e quindi determina un brusco aumento dello snervamento (a scapito di duttilità e tenacità, ridottissime).

Per acciai a struttura ferritica, il meccanismo più efficiente per aumentare la resistenza è la riduzione della dimensione del grano, collegato alla resistenza allo snervamento tramite la relazione

$$R_{S0.2} = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \quad (4.21)$$

con  $d$  = dimensione del grano ferritico.

Negli acciai a struttura perlitica, si è osservato che la resistenza allo snervamento varia con lo spessore  $S$  delle laminette perlitiche secondo la relazione:

$$R_{S0.2} = \sigma_i + k_1 S^{-1/2} + k_2 S^{-1} \quad (4.22)$$

Nel caso degli acciai martensitici, si ha la concorrenza di molti diversi meccanismi, come il rafforzamento per soluzione solida, il rafforzamento per la presenza di confini fra un pacchetto e l'altro di lamelle martensitiche, il rafforzamento per interazione di dislocazioni (spesso la densità di dislocazioni è estremamente elevata già dopo il trattamento di tempra), oltre ad un aumento della resistenza intrinseca del reticolo tetragonale rispetto al cubico a corpo centrato.

Il rinvenimento facilita la precipitazione di carburi, che danno un contributo positivo alla resistenza del materiale, che però è più che controbilanciato dall'annullamento del rafforzamento per soluzione solida e dal ritorno della struttura alla geometria ccc non distorta.

A questo punto è possibile stabilire una quantificazione dei diversi effetti che i precedenti meccanismi hanno sull'aumento di resistenza:

-Incrudimento, effetto elevato:

$$\Delta\tau = \alpha G b \rho^{1/2}$$

$\alpha$  è circa 0.2 per i metalli CFC mentre 0.4 per quelli CCC,  $G$  è il modulo elastico a taglio,  $b$  il vettore di burger e  $\rho$  la densità delle dislocazioni.

-Affinamento di grano, effetto elevato:

$$\Delta\tau = k_y d^{-1/2}$$

-Atomi in soluzione solida, effetto moderato:

$$\Delta\tau = \frac{G\varepsilon_s^{3/2}c^{1/2}}{700}$$

$\varepsilon$  e  $c$  sono parametri empirici dipendenti dalle dimensioni degli atomi di soluto e dalla loro concentrazione.

-Particelle coerenti, effetto moderato

$$\Delta\tau = CG\varepsilon^{3/2}(fr/b)^{1/2}$$

$C$  dipende dai meccanismi di precipitazione,  $\varepsilon$  dal meccanismo di precipitazione.

-Particelle incoerenti, effetto elevato:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L-2r}$$

$r$  è il raggio delle particelle e  $L$  è la loro spaziatura.

E infine stabilire alcune regole generali sull'effetto dei vari meccanismi di rafforzamento:

-*Incrudimento*: diminuisce la tenacità del materiale, può essere eliminato elevando la temperatura, ha un'efficacia limitata nei materiali ad alta resistenza in cui il carico di snervamento è molto prossimo al carico ultimo in trazione.

-*Rafforzamento per affinamento del grano*: fa aumentare sia la resistenza che la tenacità, l'aumento di resistenza è limitato, l'affinamento del grano è deleterio per le applicazioni ad alta temperatura il materiale diventa meno resistente al Creep, i bordi di grano sono percorsi preferenziali di diffusione, subiscono ingrossamento all'aumentare della temperatura.

-*Rafforzamento per soluzione solida*: l'aggiunta di atomi in soluzione solida produce un moderato aumento di resistenza, l'efficacia è limitata dalla solubilità dei diversi elementi, soluti con grande distorsione reticolare hanno bassa solubilità, i soluti interstiziali hanno un effetto molto limitato nei reticoli ccc. Possono però ridurre la suscettibilità alla corrosione e legarsi ad altri elementi per formare precipitati.

-*Rafforzamento per precipitazione*: necessita di precipitazione di particelle molto fini per avere una grande efficacia di rafforzamento, precipitati fini ma poco resistenti hanno un effetto molto moderato. Utilizzare la precipitazione di particelle il più fini possibile e il più dure possibile.

## Capitolo V

### DIAGRAMMI DI STATO

I metalli sono raramente utilizzati allo stato puro, ma piuttosto sotto forma di leghe.

Lo stato di equilibrio termodinamico delle leghe metalliche si studia mediante i diagrammi di fase.

Questi diagrammi sono importanti in quanto fanno riferimento ad uno stato di riferimento definito, e perché rappresentano lo stato verso il quale il sistema tende ad evolvere.

Le leghe metalliche sono dei sistemi mono o polifasici aventi delle proprietà generali simili a quelle dei metalli puri. Esse comprendono 2, 3, ..., n elementi (metallici o non).

I diagrammi di fase sono grafici che descrivono il numero delle fasi presenti in un sistema all'equilibrio, la loro composizione chimica e la quantità relativa di ciascuna di esse, in funzione di alcuni parametri come la temperatura, la pressione, la composizione globale del sistema stesso. Essi sono validi in condizioni di equilibrio termodinamico raggiunto e si possono costruire sperimentalmente o mediante calcolo.

Dicesi fase una porzione di materia fisicamente e chimicamente omogenea (unica struttura cristallografica, composizione chimica omogenea, unico stato di aggregazione, identico comportamento in ogni sua parte se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche). È proprio a tal proposito che una fase può essere costituita da più di un elemento o composto chimico purché si rispettino le caratteristiche precedentemente elencate, mentre un elemento o composto chimico può esistere come fasi diverse.

Ciascun sistema considerato è caratterizzato dal numero di gradi di libertà o varianza o numero di parametri intensivi (pressione, temperatura e composizione) che si possono variare a piacere senza cambiare il numero delle fasi del sistema. La varianza si individua inoltre dalla nota regola della fasi di Gibbs:  $V=C-f+n$  nella quale:

-V indica il numero di gradi di libertà necessari a specificare lo stato di equilibrio del sistema;

-C indica le specie chimiche necessarie a descrivere la composizione dello stesso;

f indica il numero di fasi presenti;

-n indica le variabili fisiche in esame.

La grande importanza dei diagrammi di fase scaturisce dalle loro molteplici utilità d'impiego in campo industriale e di ricerca. In particolare essi permettono di determinare le fasi presenti al variare di temperatura pressione e composizione di un sistema, di calcolare le quantità relative delle fasi presenti all'equilibrio, di determinare la solubilità massima di un componente in un altro, di conoscere la temperatura di fusione della varie fasi e, ultimo ma non meno importante, di determinare la temperatura a cui avvengono le trasformazioni di fase.

Essi possono essere studiati alla stregua di sistemi fisici la cui varianza è data dalla relazione di Gibbs:

$$v = n + 1 - \varphi \quad (6.1)$$

$\varphi$  = numero delle fasi

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

Ci interesseremo quasi unicamente delle leghe binarie per le quali  $n=2$  e quindi  $v = 3 - \varphi$

La composizione chimica globale è data dal tenore di ogni elemento.

Essa si esprime in massa % oppure in atomi % di ciascuno degli elementi. Essa sarà rappresentata sull'asse delle ascisse dei diagrammi di fase.

La temperatura sarà rappresentata sull'asse delle ordinate dei diagrammi di fase.

Considerando costante la composizione chimica globale  $X$  di una lega  $A - B$ , essa sarà rappresentata da una verticale nel piano  $T, X$  e caratterizzerà la lega studiata.

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

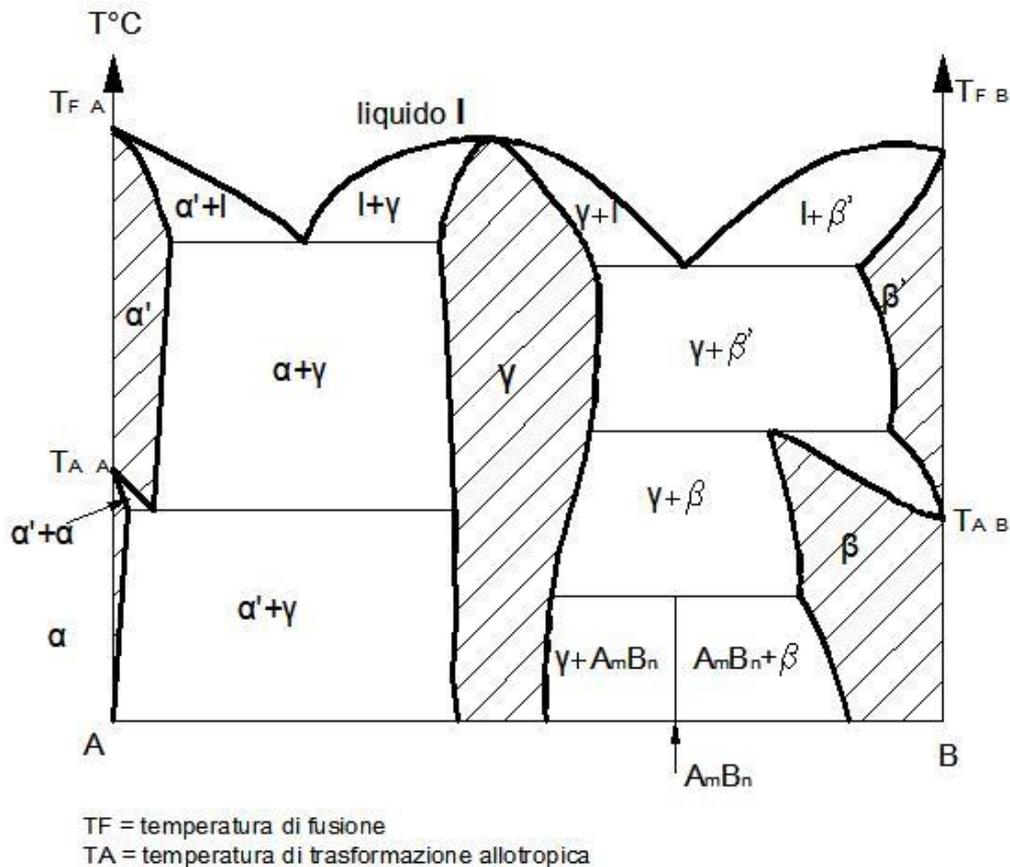


Figura 5.1: tipico diagramma di stato a due componenti.

In tale diagramma fittizio, gli elementi A e B presentano ognuno due forme cristalline denominate  $A\alpha$  e  $A\alpha'$ , da una parte, e  $B\beta$  e  $B\beta'$ , dall'altra. Il diagramma presenta 7 fasi differenti: fase liquida  $l$  ;

- $\alpha$  : soluzione solida primaria di B in  $A\alpha$  ;
- $\alpha'$  : soluzione solida primaria di B in  $A\alpha'$  ;
- $\beta$  : soluzione solida primaria di A in  $B\beta$  ;
- $\beta'$  : soluzione solida primaria di A in  $B\beta'$  ;
- $\gamma$ : soluzione solida intermedia ;
- $AmBn$  : composto intermetallico.

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

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

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

**Miscibilità illimitata**

Si tratta di diagrammi descrittivi il comportamento di due elementi completamente solubili uno nell'altro. E' il caso di leghe metalliche quali Cu-Ni o Ag-Au. Ogni punto sul diagramma indica se ci si trova in un sistema monofasico, liquido o solido, oppure bifasico.

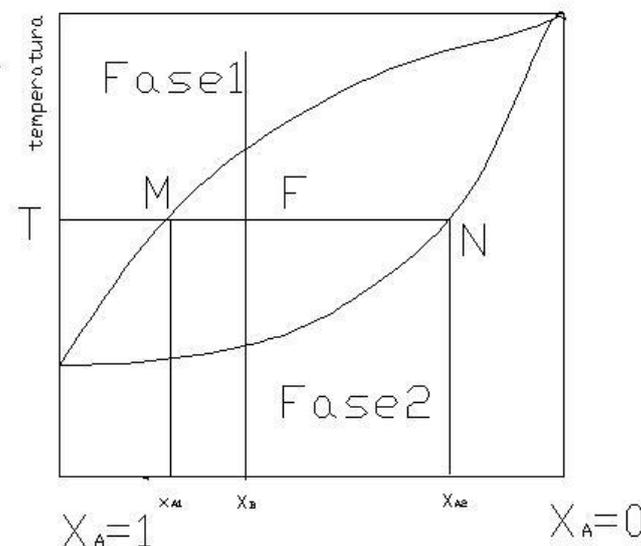
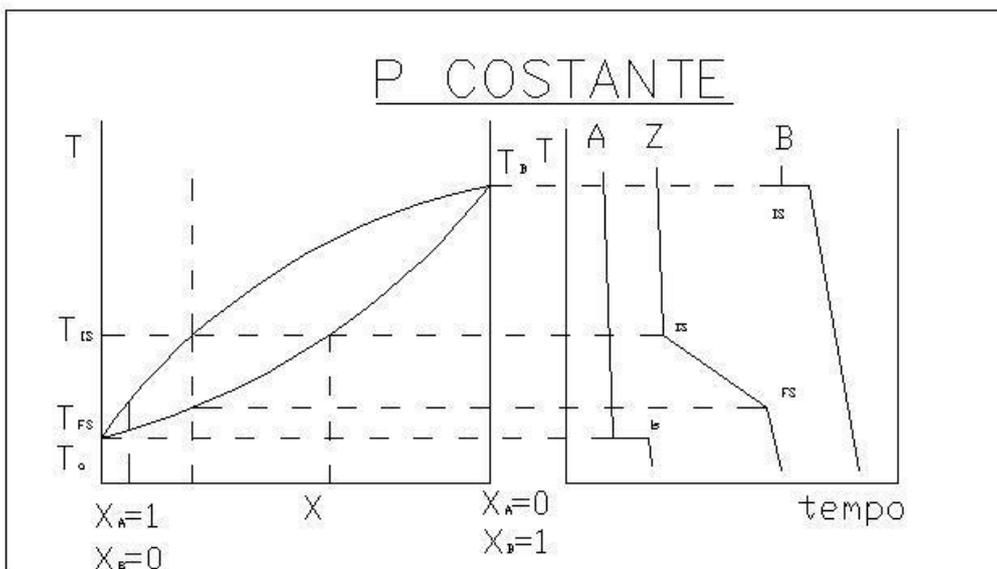


Figura 5.2: diagramma relative alla complete miscibilità tra i due componenti.

Analizziamo ora il comportamento delle fasi all'interno del campo di esistenza bifasico del diagramma di stato. Si tracciano le isoterme che attraversano il campo bifasico, si individuano i punti di intersezione con la linea del liquidus e del solidus, si tracciano le corrispondenti verticali che individuano la composizione del liquido e del solido rispettivamente.

Domini bifasici ( $n = 1$ )

Ad una temperatura  $T$  le composizioni delle due fasi in equilibrio sono perfettamente determinate. Due regole semplici permettono di precisare il problema

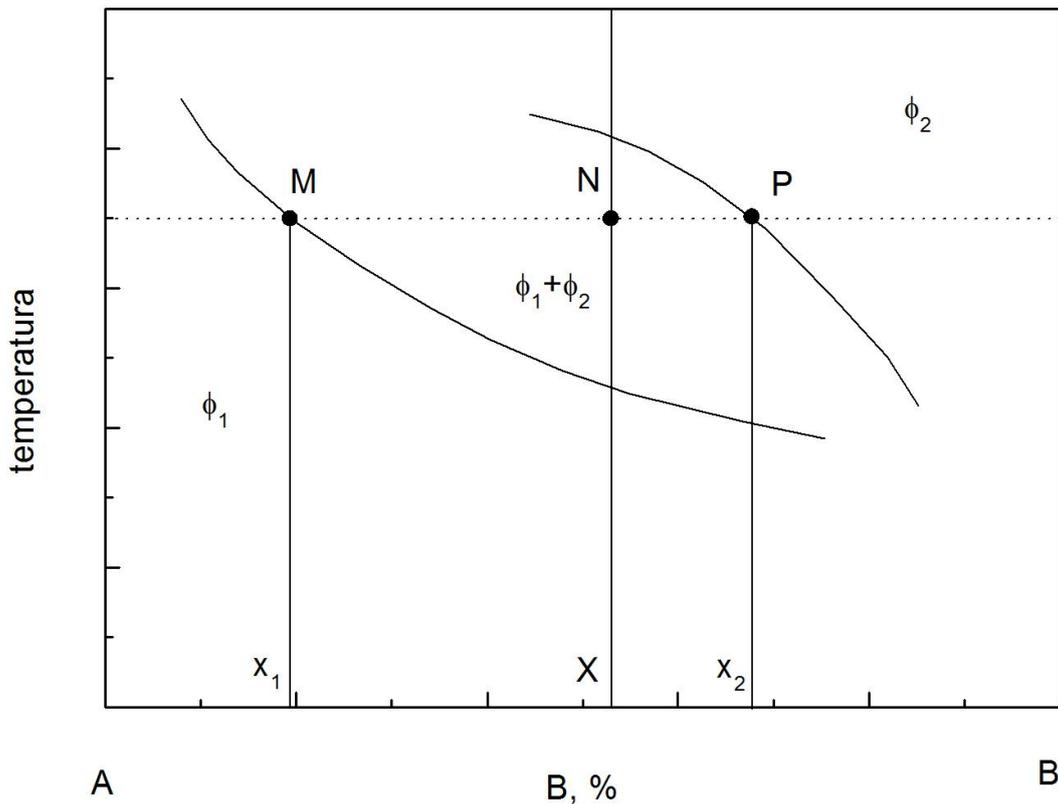


Figura 5.3: dominio bifasico in un diagramma a completa miscibilità.

- regola dell'orizzontale: ad una temperatura  $T$  tutte le leghe di composizione  $X$  (% massa di B) tali che  $x_1 < X < x_2$  sono costituite da due fasi  $j_1$  e  $j_2$  :

$\phi_1$  di tenore  $x_1$  in B e  $(100 - x_1)$  in A

$\phi_2$  di tenore  $x_2$  in B e  $(100 - x_2)$  in A

- regola della leva (o dei segmenti inversi): alla temperatura  $T$ , la lega particolare il cui tenore in massa di B è  $X$  (punto N) è caratterizzata da una determinata frazione in massa delle fasi  $\phi_1$  e  $\phi_2$ . Se  $m_1$ ,  $m_2$  ed  $m$  sono le masse rispettivamente di  $\phi_1$  e  $\phi_2$  e della lega, si ha che:

$$m_1 + m_2 = m$$

$$m_1(x_1/100) + m_2(x_2/100) = m(X/100)$$

$$m_1/m = (x_2 - X)/(x_2 - x_1) = PN/PM$$

$$m_2/m = NM/PM$$

## Studio particolare di una reazione eutettica

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

Tale diagramma può essere schematizzato per due elementi A e B come nella figura 5.4.

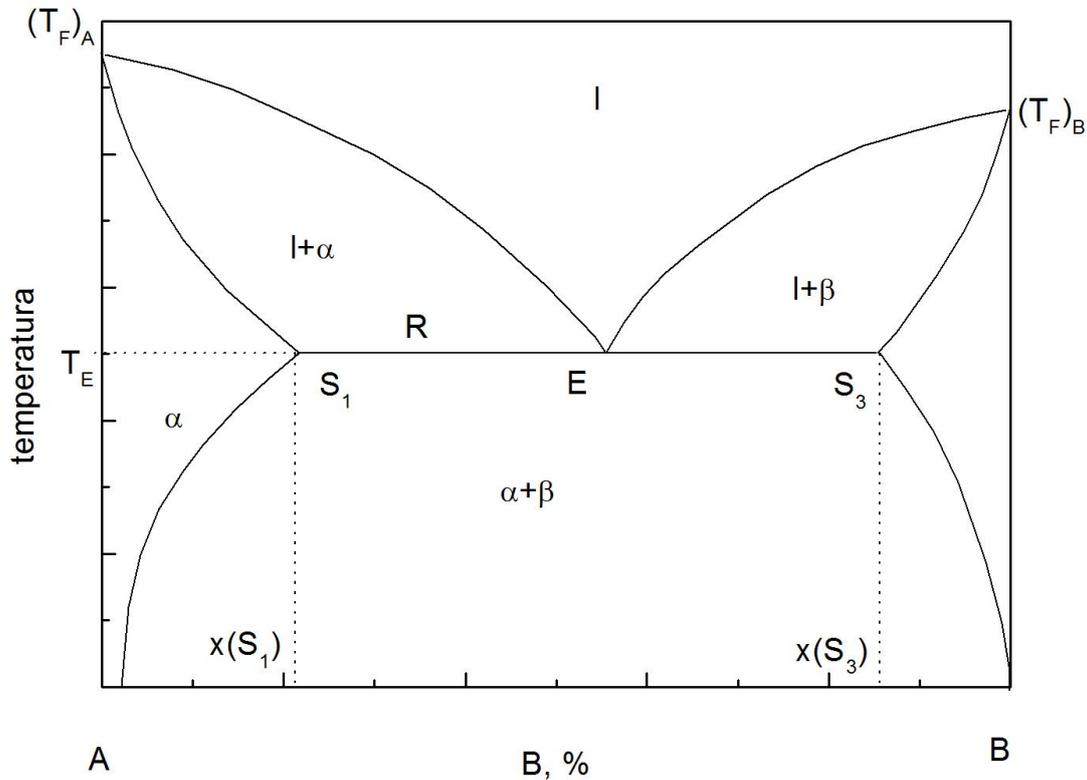


Figura 5.4: diagramma di stato con trasformazione eutettica.

Questo diagramma presenta tre domini monofasici:

- Il dominio liquido l ;
- Il dominio della soluzione solida primaria a di B in A;
- Il dominio della soluzione solida primaria b di A in B.

Alla temperatura  $T_E$  le leghe aventi una concentrazione X di B tale che

$$x(S_1) < X < x(S_2)$$

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

$$\text{liquido (E)} \rightleftharpoons \alpha(S_1) + \beta(S_2)$$

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

$$0 \leq X \leq x(S_1)$$

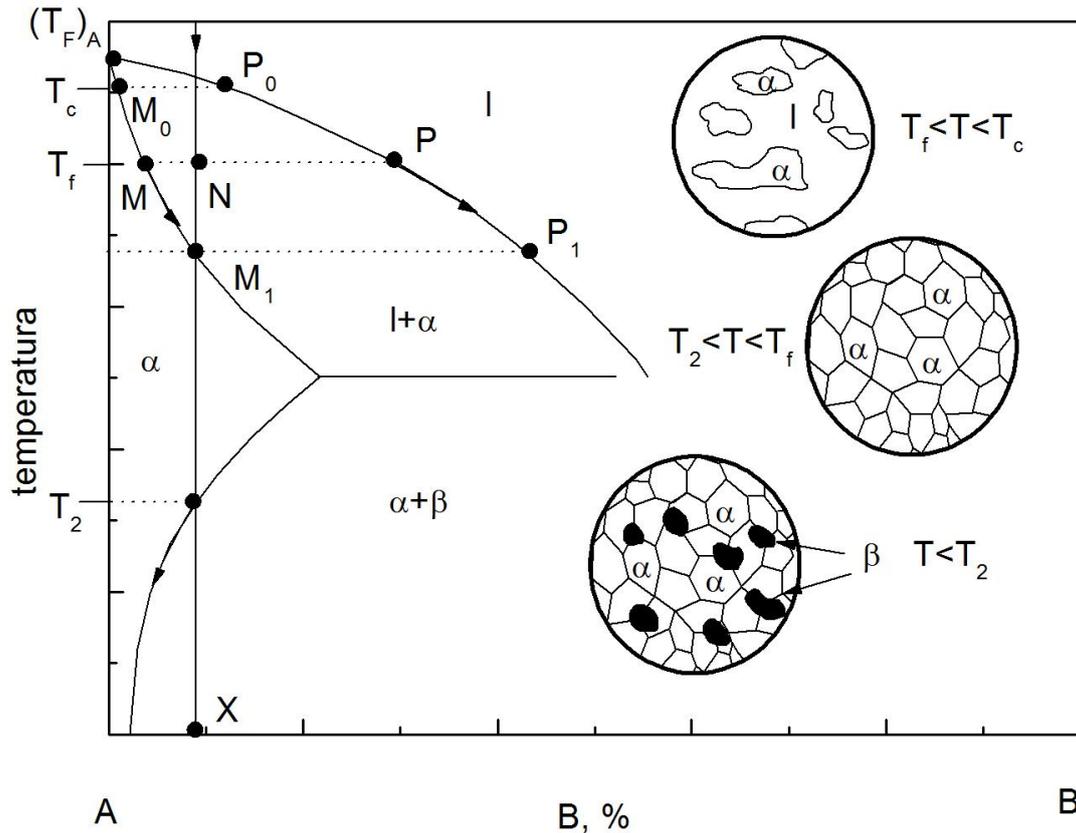


Figura 5.5: trasformazioni tipiche alla sinistra dell'orizzontale eutettica.

La verticale caratteristica di queste leghe non attraversa l'orizzontale eutettica.

La descrizione del raffreddamento è la seguente:

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

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

$T_c < T < T_f$  : la frazione del solido aumenta a detrimento della frazione del liquido. Per esempio alla temperatura T dell'orizzontale MP:

$$m(\alpha)/m = NP/MP$$

$$m(l)/m = MN/MP$$

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

$T = T_f$  :

La solidificazione termina.

Le ultime gocce di liquido hanno la composizione  $x(P_1)$ .

L'intervallo  $T_c - T_f$  si chiama intervallo di solidificazione.

$T_2 < T < T_f$  : La lega è allo stato di soluzione solida omogenea di composizione X.

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

$T < T_2$  L'eccesso di B dà luogo ad una soluzione solida b (A in B). Si ha la formazione di cristalli di fase b in quantità corrispondente alla regola della leva applicata al dominio bifasico  $a + b$ .

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

La verticale caratteristica attraversa l'orizzontale eutettica.

$$X = x(E)$$

La composizione della lega è pari a quella del punto eutettico.

Tale punto è quello che permette di ottenere il liquido alla temperatura più bassa di tutte le leghe A-B.

La descrizione del raffreddamento è la seguente:

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

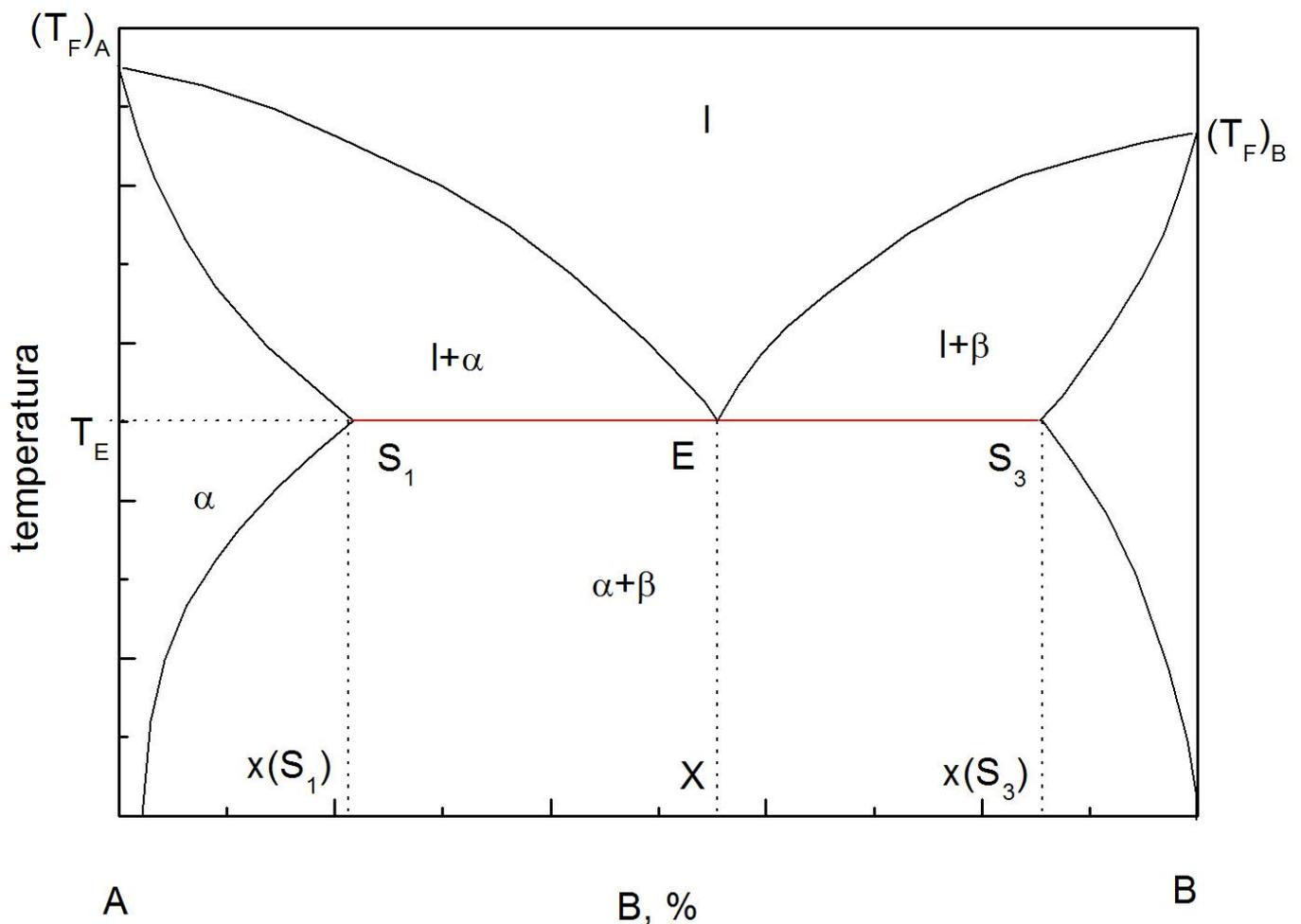
$T = T_E$  : Si hanno due nuove fasi,  $\alpha(S_1)$  e  $\beta(S_3)$ , per nucleazione a partire dal liquido, che non può più esistere al di sotto di  $T_E$ . Tale reazione è esotermica.

Se estrae il calore, si ha una trasformazione progressiva del liquido eutettico, fino alla sua scomparsa totale: la lega è quindi formata dalle due fasi  $\alpha(S_1)$  e  $\beta(S_3)$ , in proporzioni tali che

$$m(\alpha)/m = ES_3/S_1S_3$$

$$m(\beta)/m = S_1E/S_1S_3$$

$T < T_E$ : La composizione e la quantità delle due fasi a e b della lega eutettica evolvono secondo le regole dell'orizzontale e della leva.



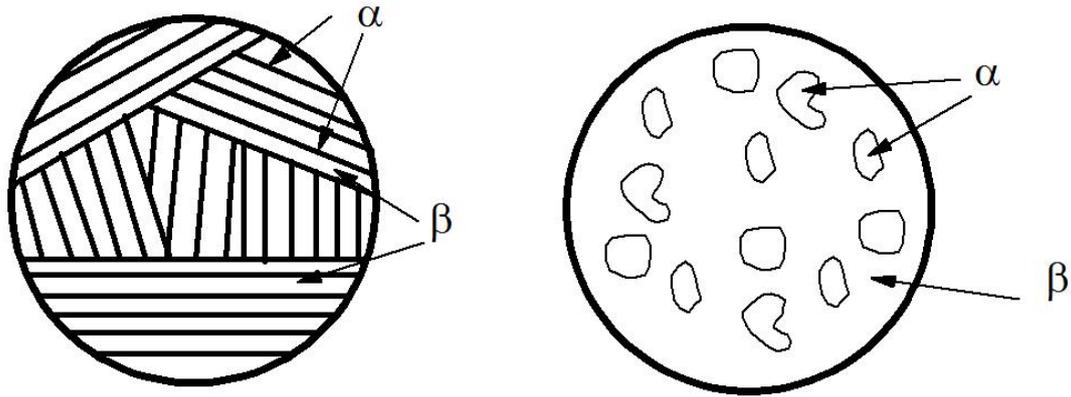
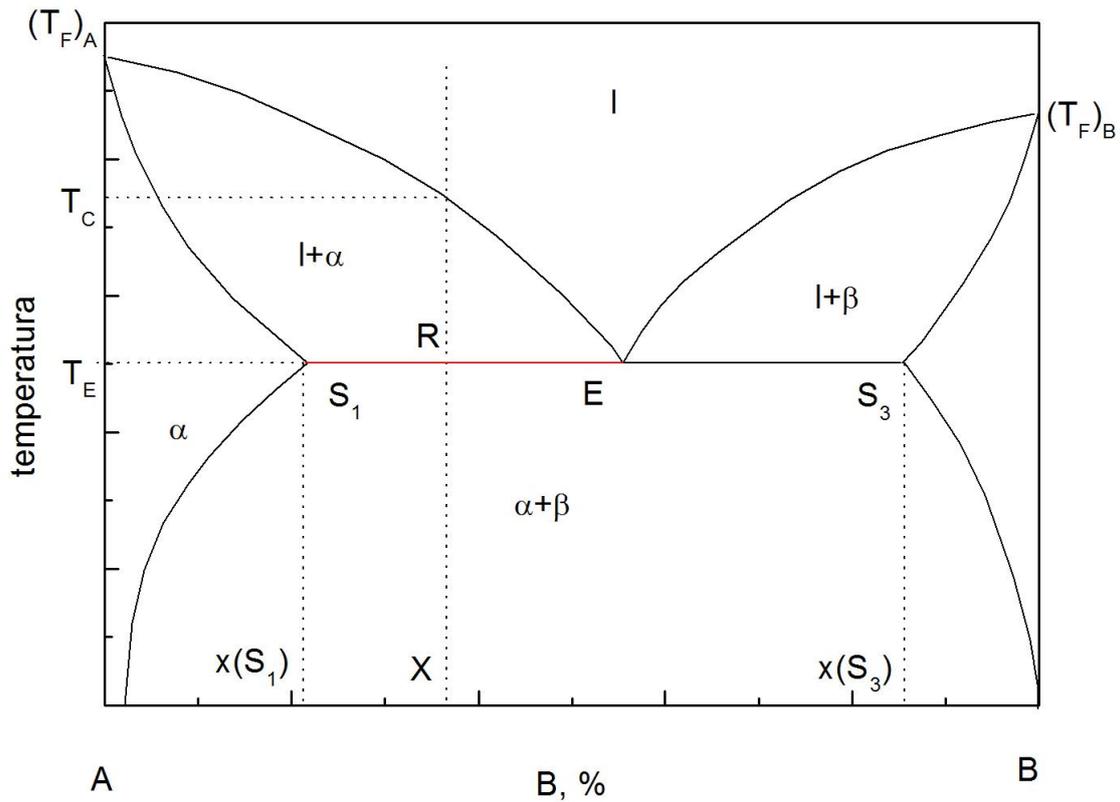


Figura 5.6: strutture tipiche dell'orizzontale eutettica.

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

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

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



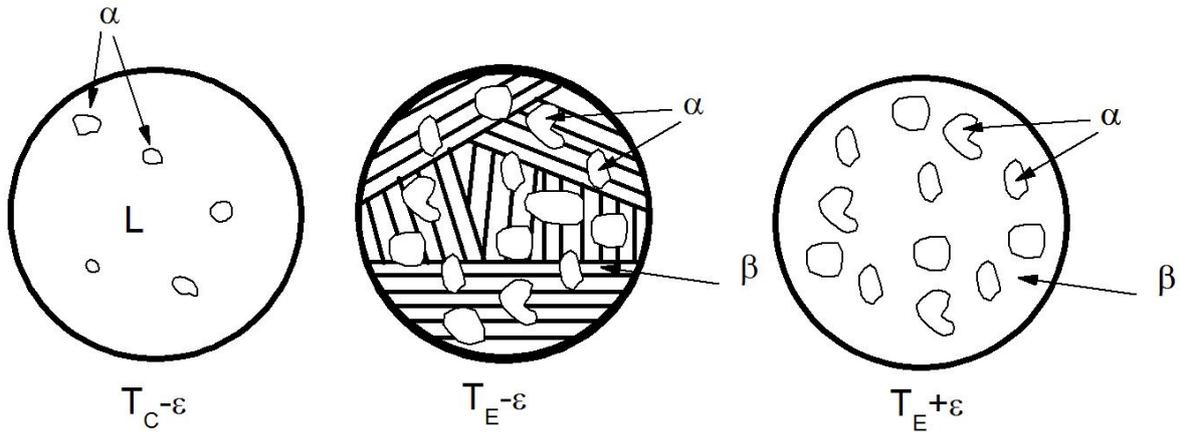


Figura 5.7: strutture tipiche delle trasformazioni ipoeutettoidiche.

$T = T_E$  : La soluzione solida proeutettica non subisce alcuna trasformazione.

Solo il liquido eutettico subisce la trasformazione eutettica.

Questa trasformazione è identica a quella della lega eutettica E, ma riguarda solo una parte della lega.

Tuttavia, nell'eutettico, la proporzione delle fasi a e b è la stessa dato che esse provengono sempre dallo stesso liquido E.

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

$$\alpha(S_1): \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{RS_3}{S_1S_3}$$

$$\beta(S_3): \frac{m(\beta)}{m} = \frac{S_1R}{S_1S_3}$$

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

-Il costituente  $\alpha$  proeutettico:  $m(\alpha \text{ proeut.})/m = RE/S_1E$

-Il costituente eutettico:  $m(\text{eut.})/m = S_1R/S_1E$

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

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

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

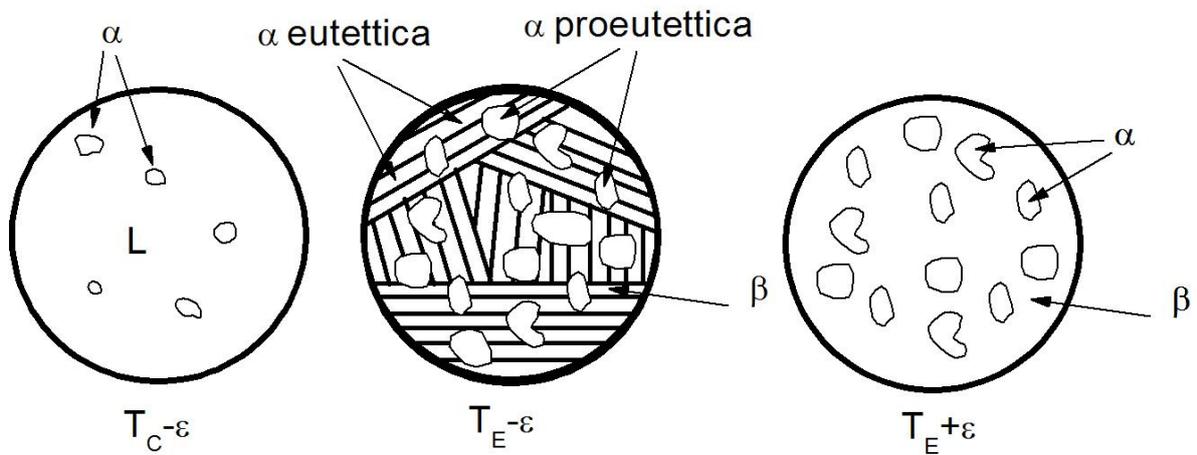
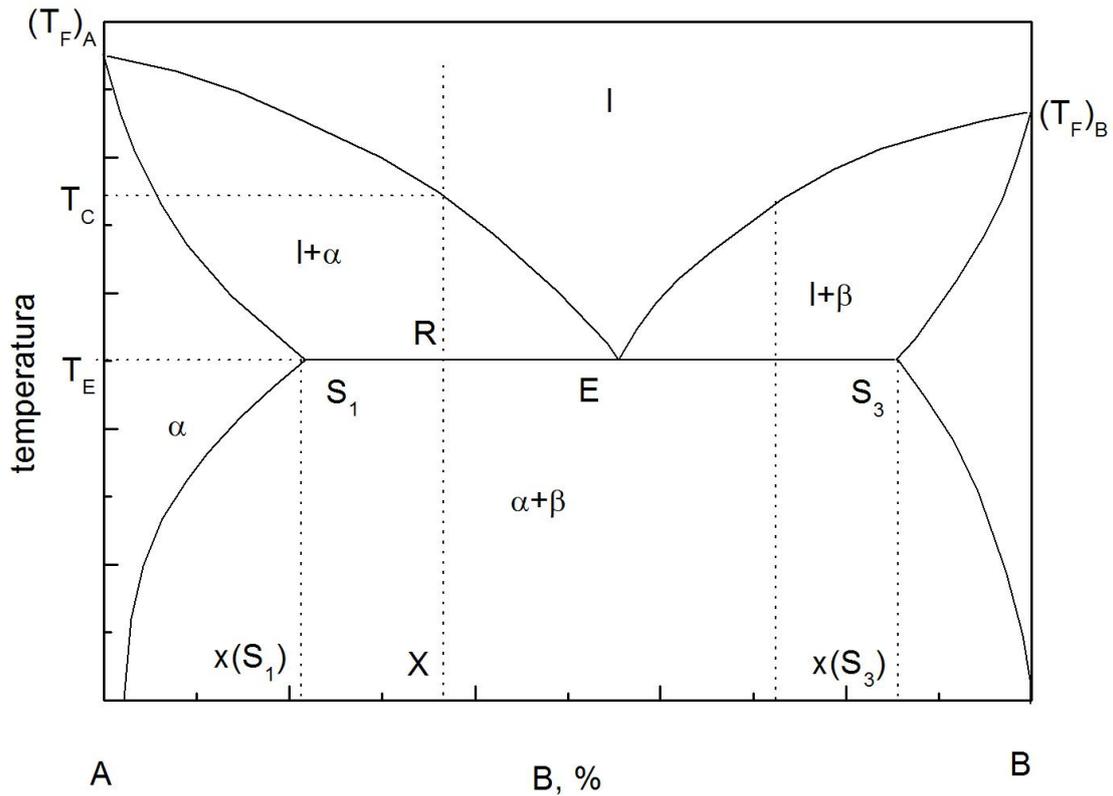


Figura 5.8: strutture tipiche della trasformazione eutettica.

**Diagramma costitutivo isotermico.**

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

Nella figura 5.9 è dato un esempio per un diagramma di fase ad una temperatura  $T_E - \epsilon$  (trasformazione eutettica terminata).

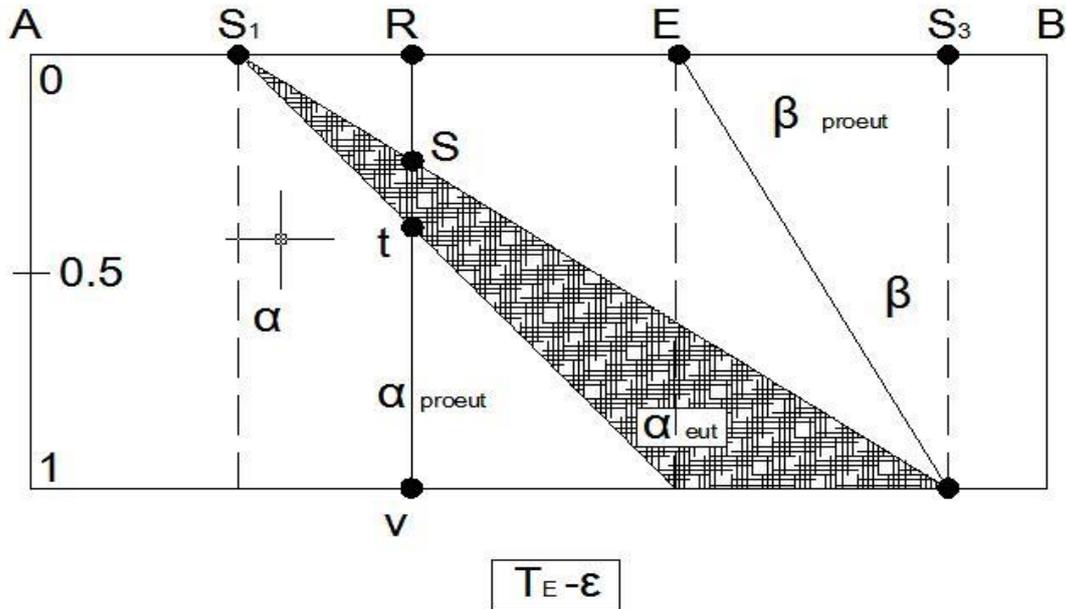


Figura 5.9: tipico diagramma isothermico.

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

$$\text{costituente eutettico } \overline{Rt} \begin{cases} \overline{\beta_{eutettico}Rs} \\ \overline{\alpha_{eutettico}st} \end{cases}$$

costituente  $\alpha$  proeutettico  $\overline{tv}$

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

Si parla di tale diagramma come un particolare ausilio all'analisi delle trasformazioni in lega, non già osservandole al raffreddamento della composizione stessa, ma ad una fissata temperatura. Il risultato è, come si evince dalla figura sovrastante, un diagramma alternativo in cui è possibile mettere in luce le porzioni di proeutettico e di eutettico presenti alla composizione in esame.

Nel caso specifico possiamo analizzare ad esempio la lega di composizione R, che alla temperatura  $T_E$  presenterà una porzione  $Rs$  di  $\beta$ -eutettico, una porzione  $st$  di  $\alpha$ -eutettico, ed infine una porzione  $tv$  di  $\alpha$ -proeutettico secondo l'equilibrio rivelato dalla relazione:  $\overline{sv} = \overline{st} + \overline{tv}$ .

### Studio particolare di una reazione peritettica

Rispetto al diagramma eutettico, i due rami del liquidus e del solidus sono situati da entrambi i lati della linea isothermica passante per P (punto peritettico), intersezione dei due liquidus.

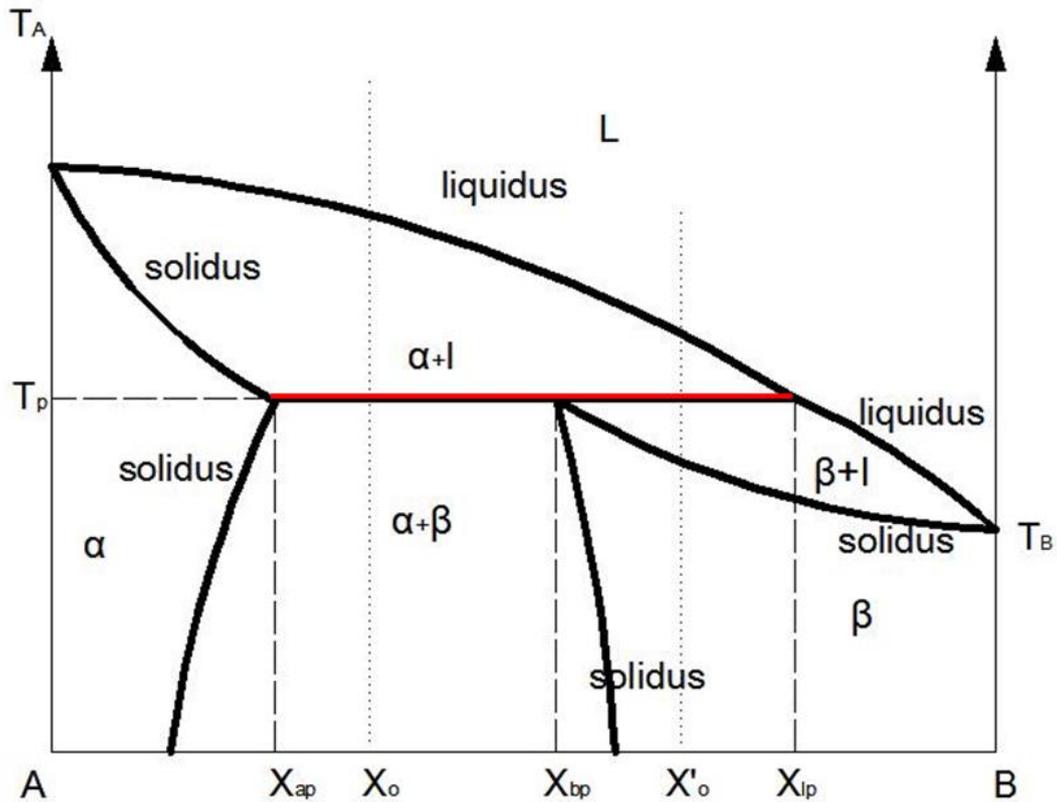


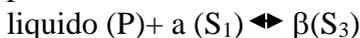
Figura 5.10: diagramma con trasformazione peritettica.

Questo tipo di diagramma è meno importante che il diagramma eutettico e tuttavia è caratteristico delle leghe Ag-Pt, Ag- Au, Cu-Sn ...

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

- Il dominio liquido l.
- Il dominio di soluzione solida primaria  $\alpha$  di B in A.
- Il dominio di soluzione solida primaria  $\beta$  di A in B.

Alla temperatura peritettica  $T_p$  le leghe  $X$  di composizione chimica tale che  $x(S_1) < X < x(P)$  sono trifasiche e sono costituite da tre fasi,  $a(S_1)$ , liquido (P),  $b(S_3)$ . Si mette in evidenza l'equilibrio peritettico:



$$0 \leq X \leq x(S_1) \text{ oppure } x(P) \leq X \leq 100$$

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

$$x(S_1) < X < x(P)$$

La verticale di queste leghe attraversa l'orizzontale peritettica.

$$x = x(S_3)$$

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

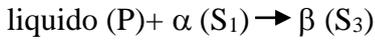
$T_p < T < T_c$  : la solidificazione ha luogo come nel caso della soluzione solida già descritta.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

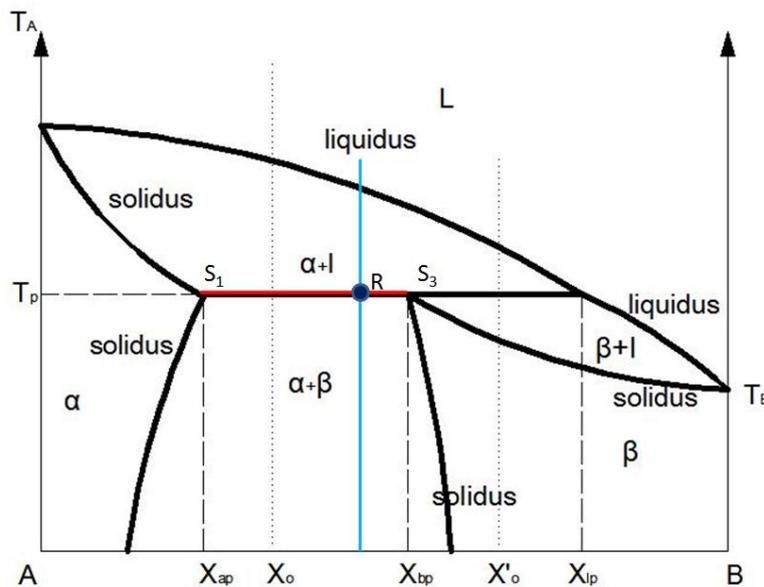


Figura 5.11: diagramma con trasformazione peritettica.

$T = T_p$  : la reazione peritettica ha luogo con formazione di fase  $\beta(S_3)$ .

Dato che la proporzione di liquido è troppo bassa perché la trasformazione sia totale, resta un eccesso di fase  $\alpha(S_1)$  non trasformata in presenza di  $\beta(S_3)$ .

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

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

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

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

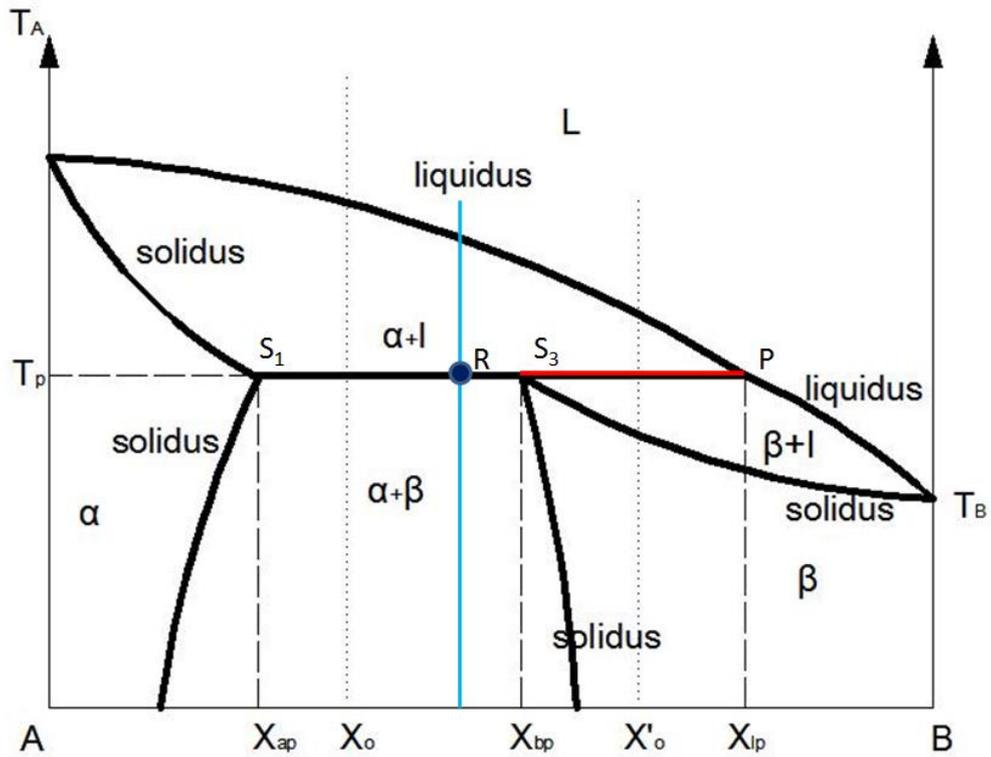


Figura 5.12: diagramma con trasformazione peritettica.

$T < T_p$  : la solidificazione prosegue.

La fase solida si accresce e, allo stesso tempo, la sua composizione chimica evolve.

Si ottiene una miscela di fasi  $\alpha + \beta$  oppure una fase unica  $\beta$  a seconda che la verticale attraversi o meno la linea di trasformazione  $\alpha + \beta$ .

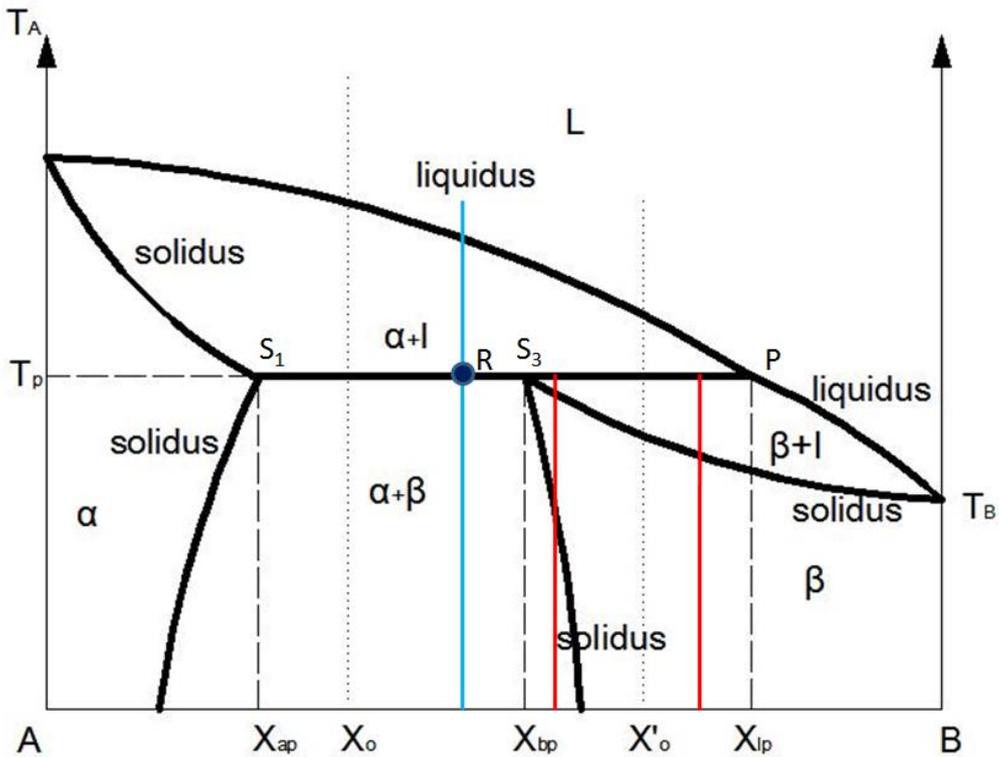
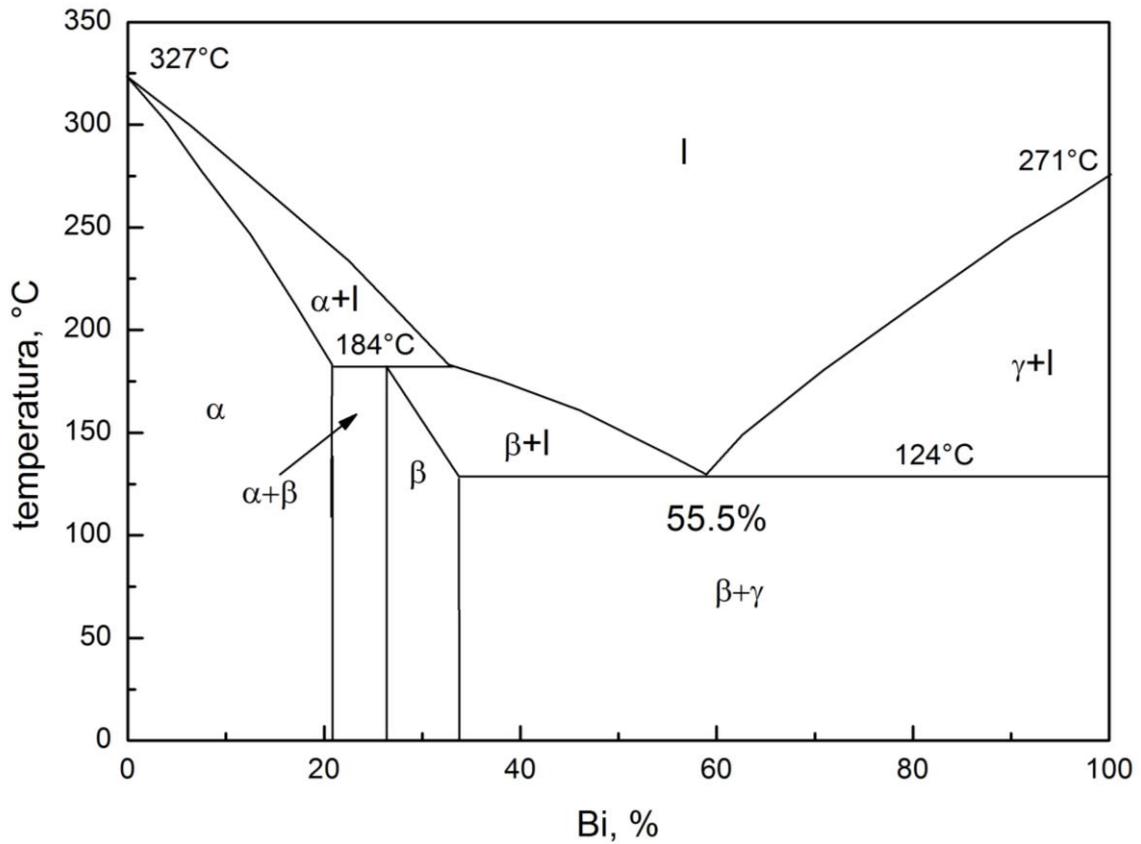
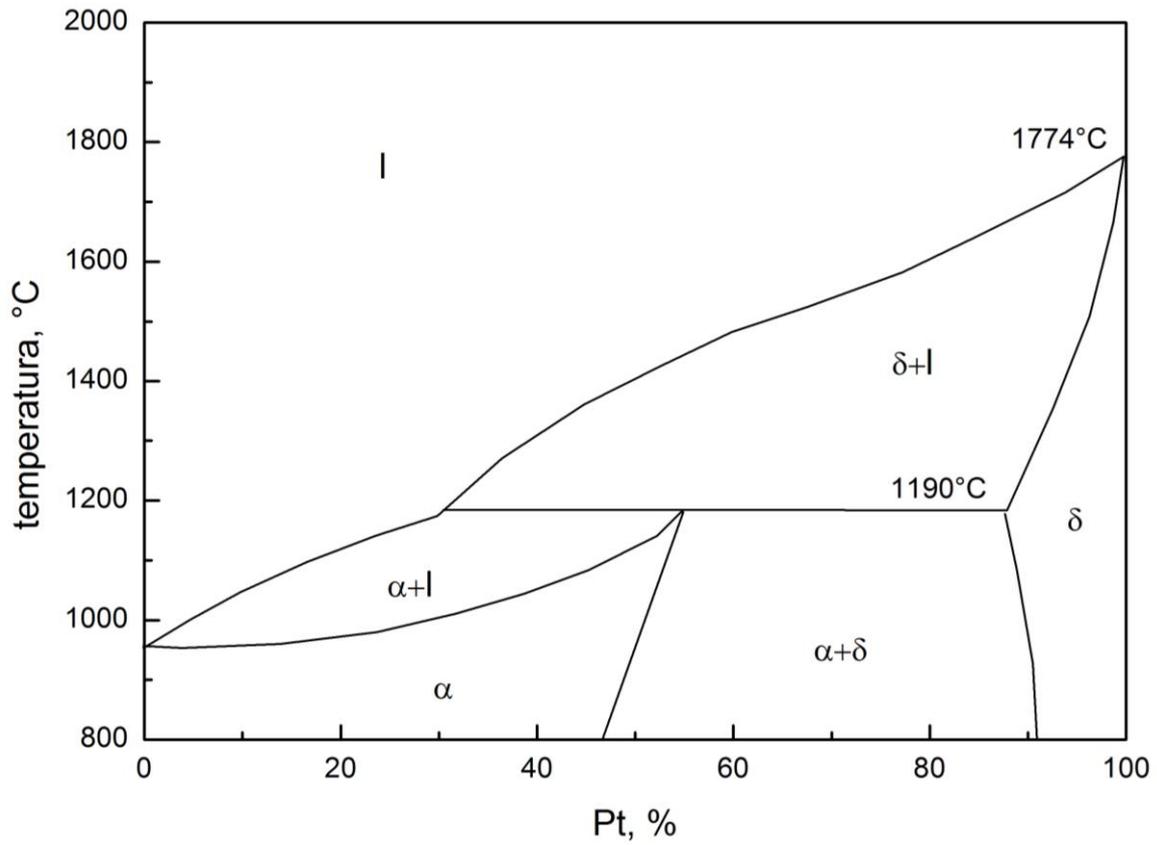


Figura 5.13: diagramma con trasformazione peritettica.

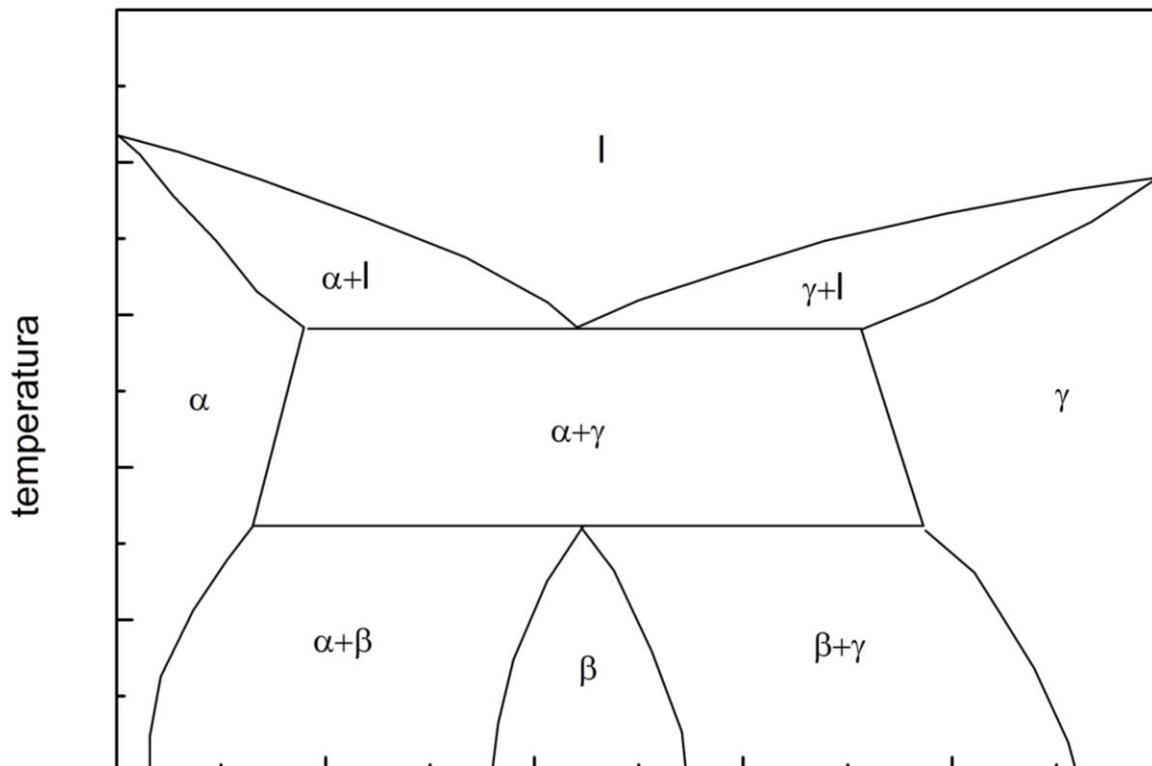
Nel sistema Pb-Bi la trasformazione peritettica è originata dalla decomposizione a 184 °C di una fase intermedia rombica (approssimativamente BiPb<sub>2</sub>) in liquido più fase  $\alpha$  solida.



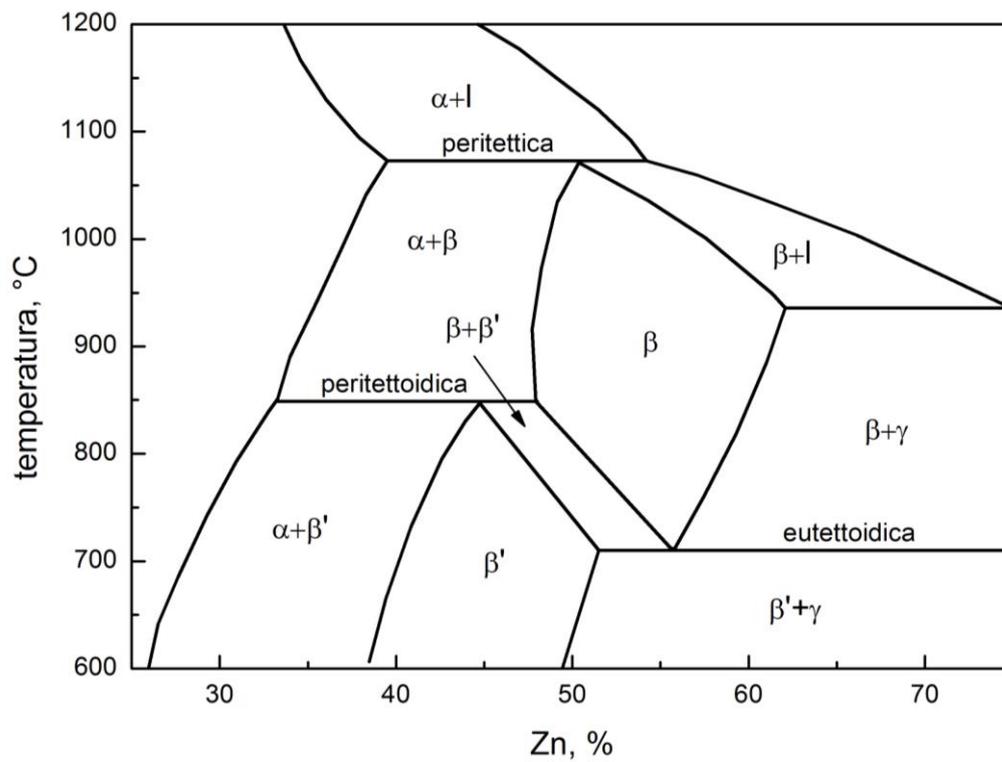
Nel sistema Ag-Pt la soluzione solida  $\alpha$  si decompone peritetticamente in liquido più fase  $\delta$ .



La trasformazione peritettoïdica è simile alla trasformazione peritetica ma, a differenza di questa, avviene tra fasi tutte allo stato solido:



In un esempio è indicata una zona del diagramma Ni-Zn nella quale compare una trasformazione peritettoidica a 810 °C. Sono, inoltre, evidenziate altre due trasformazioni caratteristiche: una peritettica a 1040 °C e una eutettoidica a 675 °C.



### **Diagrammi di fase di leghe reali.**

- Diagramma Cu-Sn (bronzi). Tale diagramma presenta in particolare:
  - Numerose fasi intermedie.
  - Delle trasformazioni peritettiche a 798, 755 e 415°C.

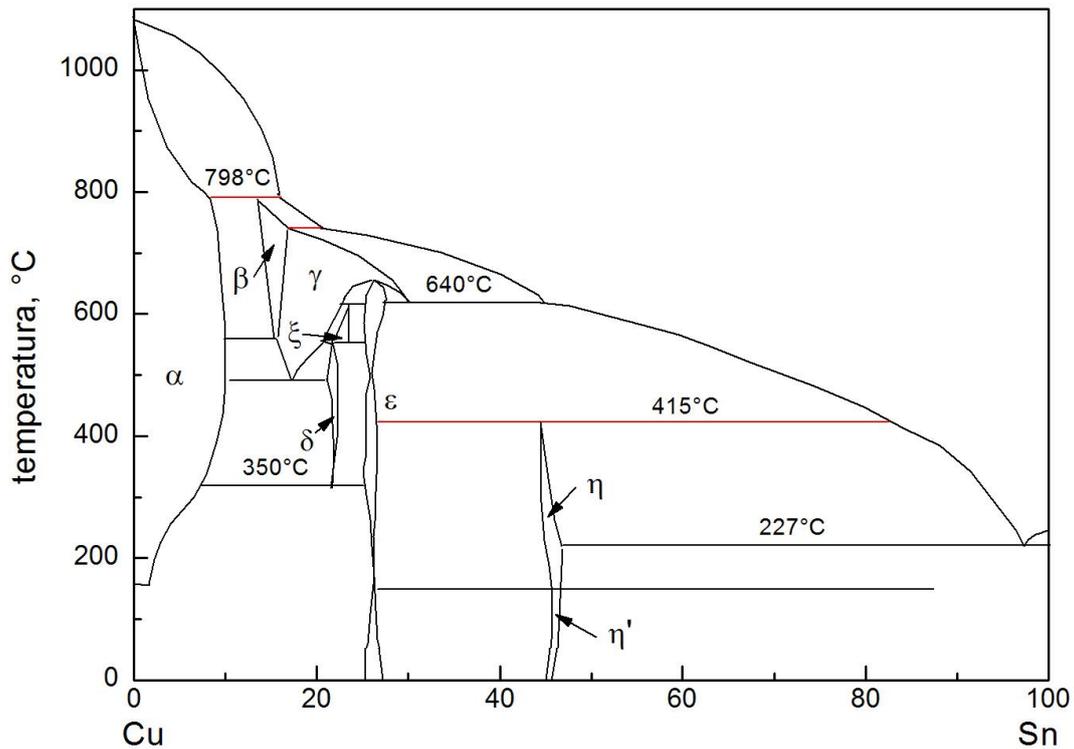


Figura 5.14: diagramma Cu-Sn.

- Una trasformazione eutettica a 227°C.
- Delle trasformazioni eutettoidiche a 586, 582, 520 e 350°C.
- Delle trasformazioni peritettoidiche a 640 ed a 590°C.
- Inoltre a 640°C si ha le reazione isoterma  $\gamma \leftrightarrow \epsilon + \text{liquido}$  ( 58.6 % Sn)

- Diagramma Al - Zn: Tale diagramma presenta in particolare:
  - Una reazione eutettica a 382°C.
  - Una lacuna di miscibilità chiusa allo stato solido associata ad una reazione monotettoidica:  $\alpha$  (78 % Zn)  $\leftrightarrow$   $\beta$  (99 . 4 %) +  $\alpha$ (31.6 %)

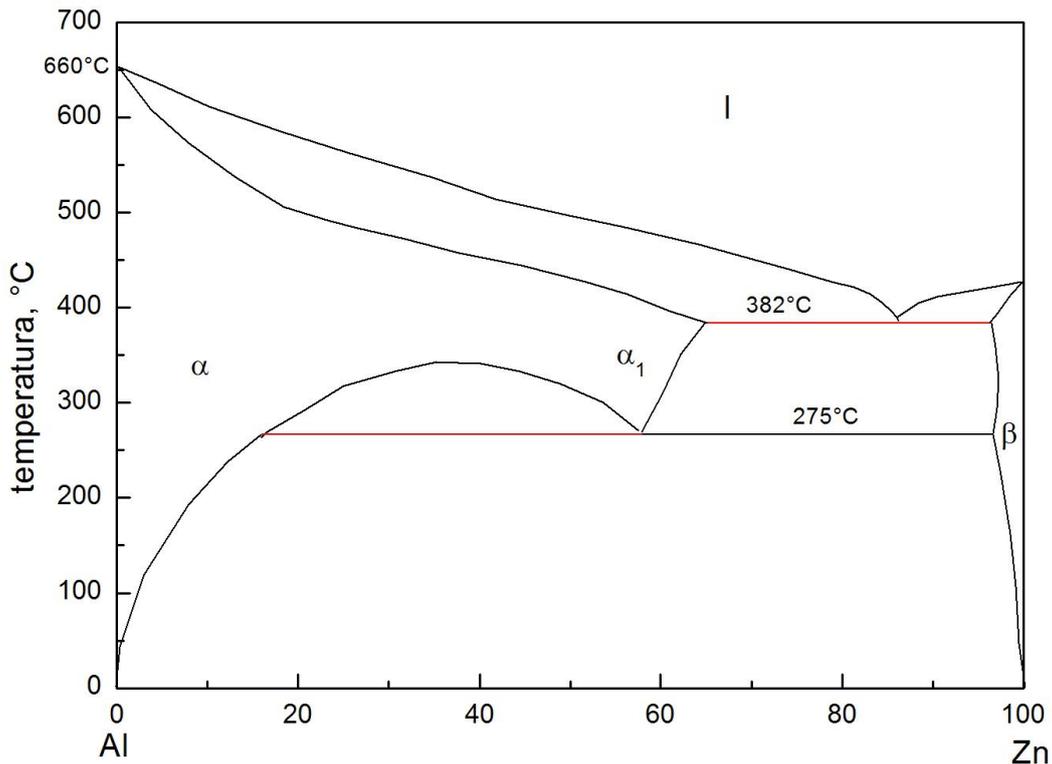


Figura 5.15: diagramma Al-Zn.

### Diagramma Al-Mg

Il Magnesio conferisce doti particolari di resistenza alla corrosione, oltre a buona resistenza a caldo ed ottime doti di duttilità e lavorabilità. Il Magnesio mostra una buona solubilità nell'alluminio (seconda solo allo zinco) e, per questo, leghe con concentrazioni minori del 7% non mostrano una apprezzabile precipitazione (tuttavia se sono presenti altri elementi questa percentuale diminuisce), ma è possibile comunque ottenere un discreto effetto indurente tramite la lavorazione a freddo, visto che il Magnesio permette di conservare un'ottima duttilità; infatti si tratta di leghe da incrudimento le cui caratteristiche meccaniche possono essere aumentate mediante laminazione a freddo.

L'eutettico Al-Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> si ha ad una concentrazione di 35% di Mg in peso ad una temperatura di 450 °C. Per causare la precipitazione di Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (fase β), che ha un reticolo FCC (cubico a facce centrate), la lega deve essere trattata a temperature tra 200 e 300°C e per un tempo dipendente dalla temperatura scelta. La precipitazione avviene preferenzialmente sui piani {100}, seguita da quella sui piani {120}. La precipitazione può essere continua o discontinua, a seconda della temperatura di tempra adottata; quella continua genera una struttura di tipo "Widmanstaetten" (sono le figure geometriche caratteristiche di alcune meteoriti ferrose, date dalla crescita regolare di lamelle di Kamacite entro la Taenite), la cui dimensione principale decresce all'aumentare della temperatura di tempra e mostra un limitato effetto indurente. La modalità di formazione della fase β è importante anche per la resistenza alla corrosione: per ottimizzarla, essa deve presentarsi in particelle discrete priva di struttura tipo network a bordo grano, da evitare anche perché riduce drasticamente la duttilità.

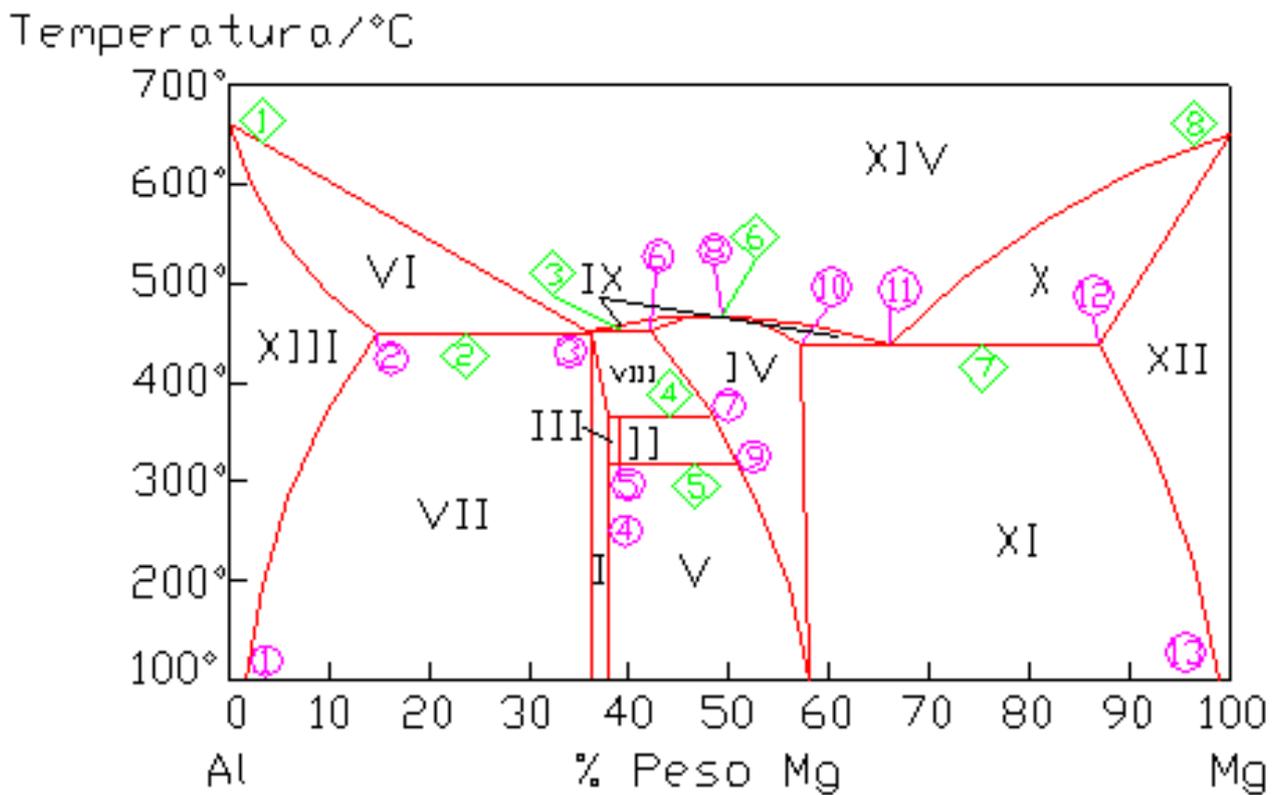


Figura 5.16: diagramma Al-Mg.

Fase	Composizione	Numero	% Peso di Mg
I	$Al_2Mg_2$	①	1,7 %
II	$Al_{30}Mg_{23}$	②	14,9 %
III	R	③	36,1%
IV	$Al_{12}Mg_{17}$	④	37,8 %
V	$Al_{140}Mg_{89}$	⑤	39 %
VI	(Al)+L	⑥	42 %
VII	(Al)+ $Al_2Mg_2$	⑦	48,4 %
VIII	$Al_2Mg_2+Al_{12}Mg_{17}$	⑧	50 %
IX	L+ $Al_{12}Mg_{17}$	⑨	51 %
X	(Mg)+L	⑩	58 %
XI	(Mg)+ $Al_{12}Mg_{17}$	⑪	66 %
XII	(Mg)	⑫	87,1 %
XIII	(Al)	⑬	99 %
XIV	L		

Numero	Temperatura
①	660°C
②	450°C
③	451,5°C
④	366°C
⑤	318°C
⑥	462°C
⑦	437°C
⑧	649°C

Si sono selezionate tutte quelle trasformazioni che comprendevano ogni possibile cambiamento di fase (sia da liquido a solido, che da solido a solido). Sono state esaminate tutte quelle trasformazioni che attraversavano punti caratteristici quali: eutettici e solidificazioni che non prevedono la permanenza della lega a temperatura costante (situazione che si verifica tutte quelle volte che alla linea eutettica, non vi è presenza di liquido secondo la regola della leva).

Scomponiamo ora il diagramma in 3 parti: dalla composizione tutto Al fino al 33,3 % in peso di Mg, dal 33,3% al 66,6 %, dal 66,6% fino alla composizione in cui abbiamo tutto Mg per rendere più chiari i punti in cui sono state effettuate le trasformazioni con cambiamento di fase.

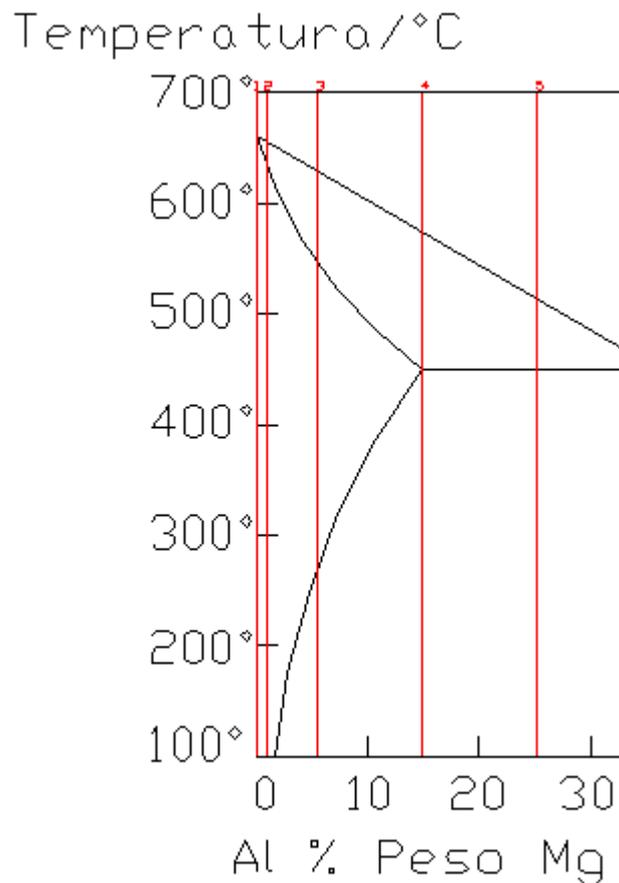


Figura 5.17: diagramma Al-Mg.

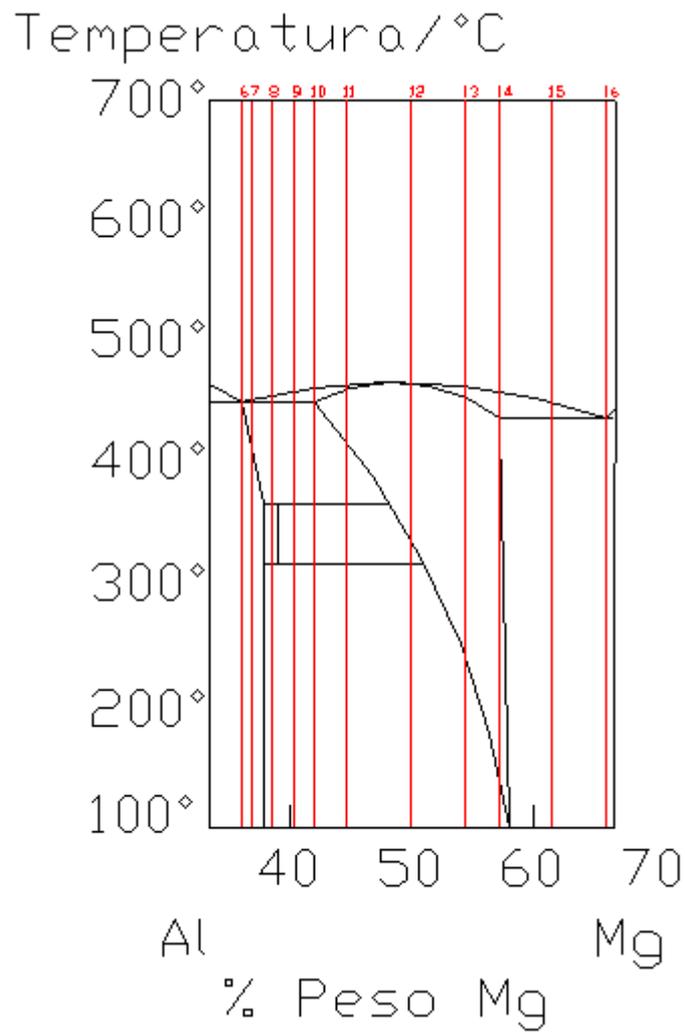


Figura 5.18: diagramma Al-Mg.

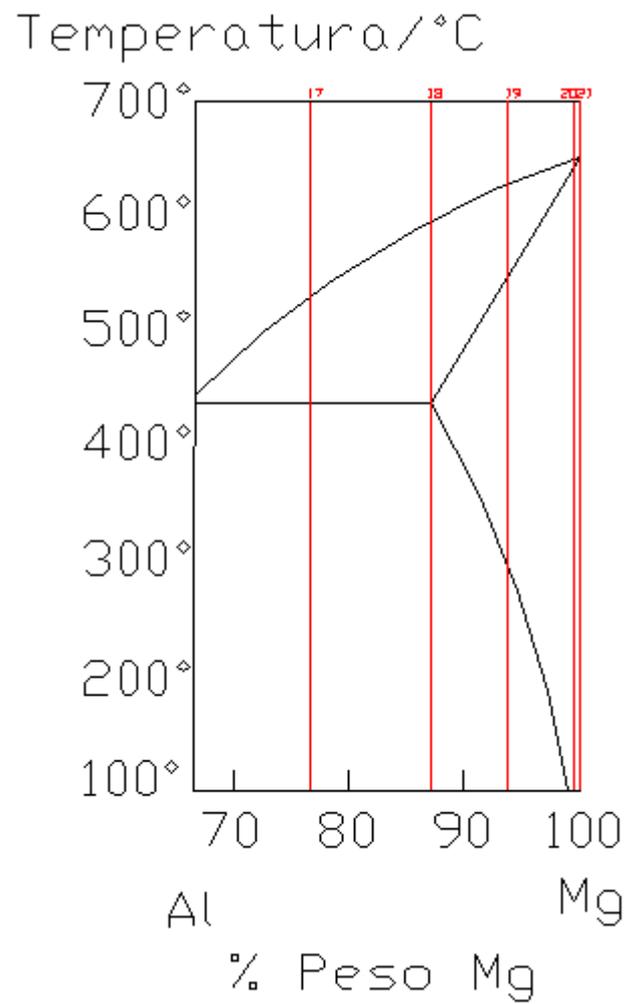


Figura 5.19: diagramma Al-Mg.

Trasformazione 1. Questa trasformazione riguarda il caso in cui si abbia una percentuale di Mg nulla. Il liquido inizia il suo raffreddamento e giunto alla temperatura di 660°C diviene fase (Al). La semplicità della curva di raffreddamento è dovuta alla particolare composizione della lega esaminata.

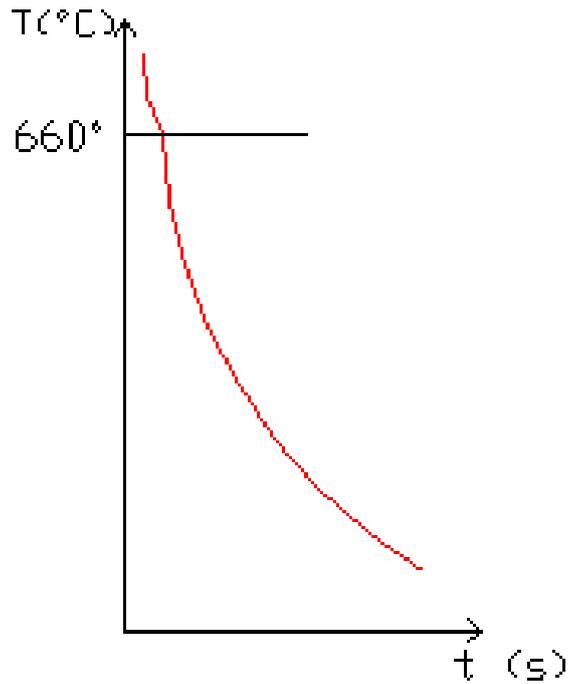


Figura 5.20: diagramma Al-Mg, trasformazione 1.

Trasformazione 2. Differente è il caso esaminato ora rispetto a quello precedente. Una minima percentuale di Mg è presente. La curva di raffreddamento diviene più complessa. A  $655^{\circ}C$  infatti compare la fase (Al) che non costituisce però la totalità della lega. Subito dopo tuttavia, a  $631,5^{\circ}C$ , la fase (Al) rappresenta per la lega chiaramente monofasica.

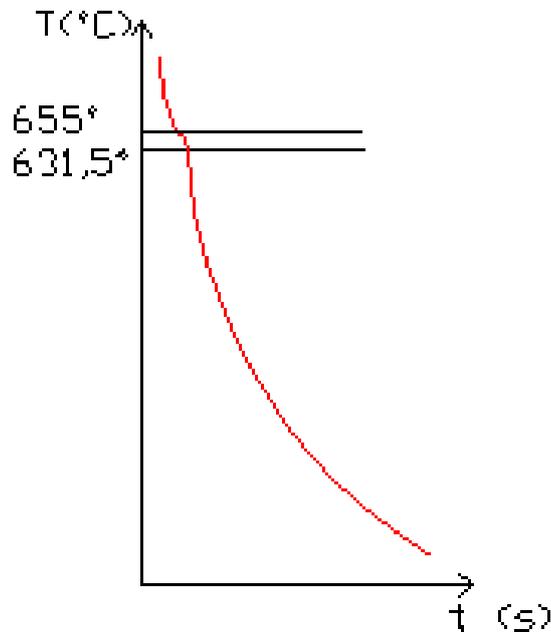


Figura 5.21: diagramma Al-Mg, trasformazione 2.

Trasformazione 3. In questa trasformazione vi è una percentuale di Mg maggior rispetto al punto 2. Nel liquido arrivato alla temperatura di  $628,5^{\circ}C$  inizia a cristallizzare la fase (Al) e la lega è ora

bifasica. Scendendo lungo la curva di raffreddamento a  $544,5^{\circ}\text{C}$  la lega è costituita solo dalla fase (Al). Successivamente a  $272^{\circ}\text{C}$  compare anche  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$  e la lega rimane bifasica.

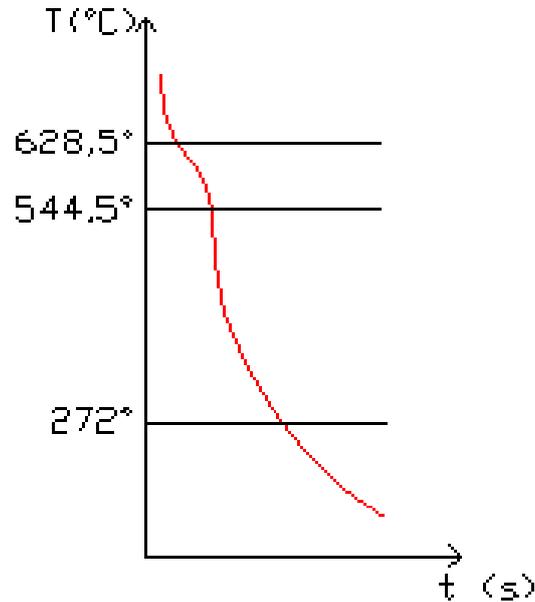


Figura 5.22: diagramma Al-Mg, trasformazione 3.

Trasformazione 4. Questa composizione è stata esaminata poiché è la prima di tre trasformazioni apparentemente simili. In realtà questa ha la particolarità di avere a temperatura eutettica una percentuale nulla di liquido in base alle considerazioni scaturite dalla regola della leva. Infatti non è presente alcun tratto a temperatura costante. La lega è bifasica ( $L + (\text{Al})$ ) dopo i  $574,5^{\circ}\text{C}$  e dopo un tratto caratteristico delle zone di raffreddamento con percentuali di liquido eutettico, a  $450^{\circ}\text{C}$  diviene composta da  $L + \text{Al}_2\text{Mg}_2$ .

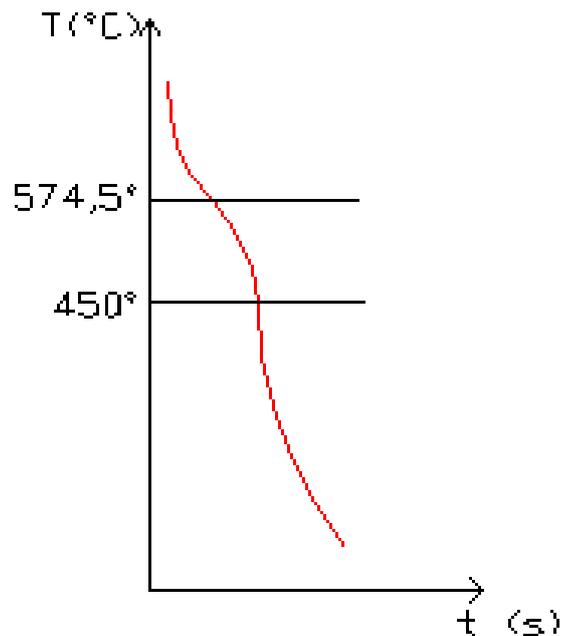


Figura 5.23: diagramma Al-Mg, trasformazione 4.

Trasformazione 5. Prendiamo ora in considerazione la prima trasformazione con il caratteristico gradino alla temperatura eutettica di 450°C. A 513°C accade ciò che è accaduto nella lega esaminata precedente a questa e la fase (Al) svolge il ruolo di proeutettico. Giunti a 450°C (temperatura eutettica) la curva di raffreddamento rimane costante e la lunghezza del gradino è direttamente proporzionale alla quantità di liquido presente proprio alla temperatura in questione. Quando tutto il liquido sarà solidificato compariranno le fasi (Al) e Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>.

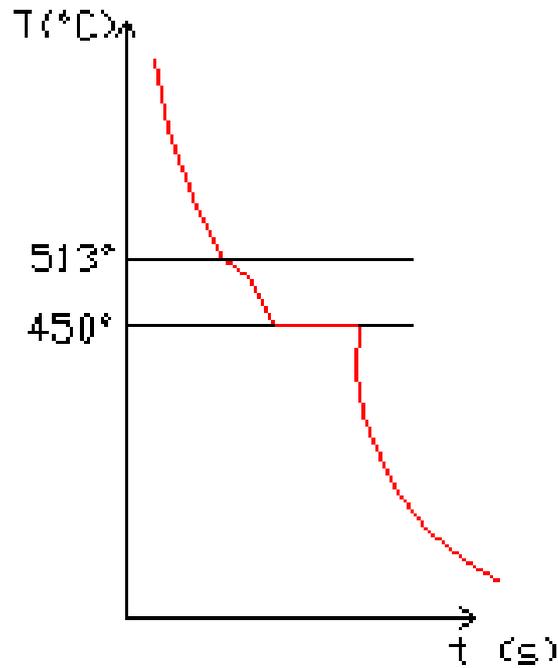


Figura 5.24: diagramma Al-Mg, trasformazione 5.

Trasformazione 5. Questa lega è una delle più importanti tra le vari combinazioni all'interno del diagramma. La lega infatti ha percentuali tali da passare proprio per il punto eutettico. Il gradino a tratto costante a 451.5°C sarà il più lungo possibile essendo la quantità di liquido massima. Come prima quindi, a solidificazione avvenuta, diverrà totalmente Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>.

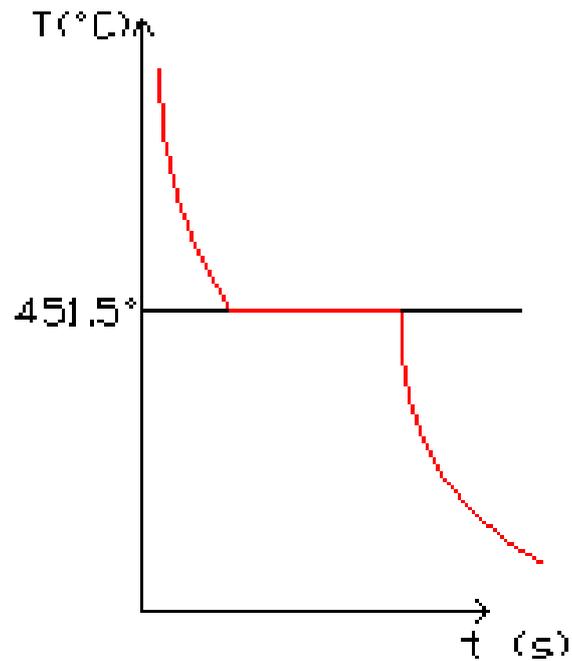


Figura 5.25: diagramma Al-Mg, trasformazione 5.

Trasformazione 7. Inizia ora una fase del diagramma abbastanza complessa a causa dell'aumento della percentuale di Mg. Alla temperatura di  $453.5^\circ\text{C}$  la lega è bifasica ed è composta dalla fase liquida e da  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  che è il proeutettico, ma già a  $451.5^\circ\text{C}$  (complice il fatto del ridotto dominio di questa parte bifasica del diagramma) si ha il gradino tipico delle trasformazioni precedenti. Dopo però, a differenza dei casi già analizzati, la lega è composta da  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$  e  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino a  $407^\circ\text{C}$ . Da questo punto in poi si ha la sola presenza di  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$ .

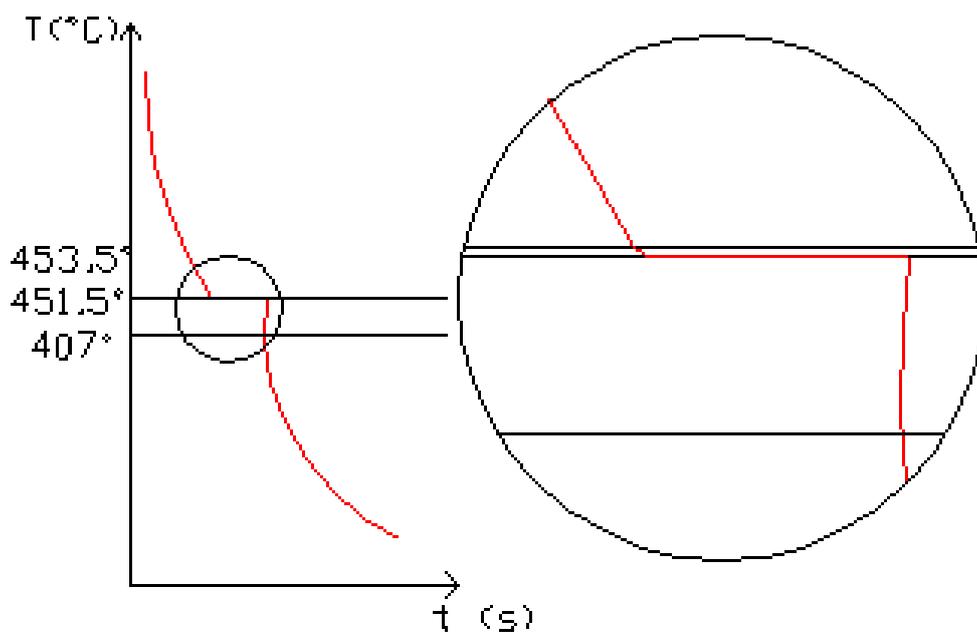


Figura 5.26: diagramma Al-Mg, trasformazione 7.

Trasformazione 8. Ora si vuole analizzare un caso per alcuni aspetti simili al precedente, ma con la comparsa di nuove fasi dopo la linea del solidus. Dopo la temperatura di  $457^{\circ}\text{C}$  inizia a comparire la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . Il liquido in eccesso darà poi luogo al tratto della curva alla temperatura costante di  $451.5^{\circ}\text{C}$ . Quando tutto sarà completamente solidificato, si ha solo presenza di  $\text{Al}_2\text{Mg}$  e  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino a  $366^{\circ}\text{C}$  dove compare la fase R che costituisce la totalità della lega. Dopo i  $318^{\circ}\text{C}$  si ha  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$  e si è in condizioni monofasiche.

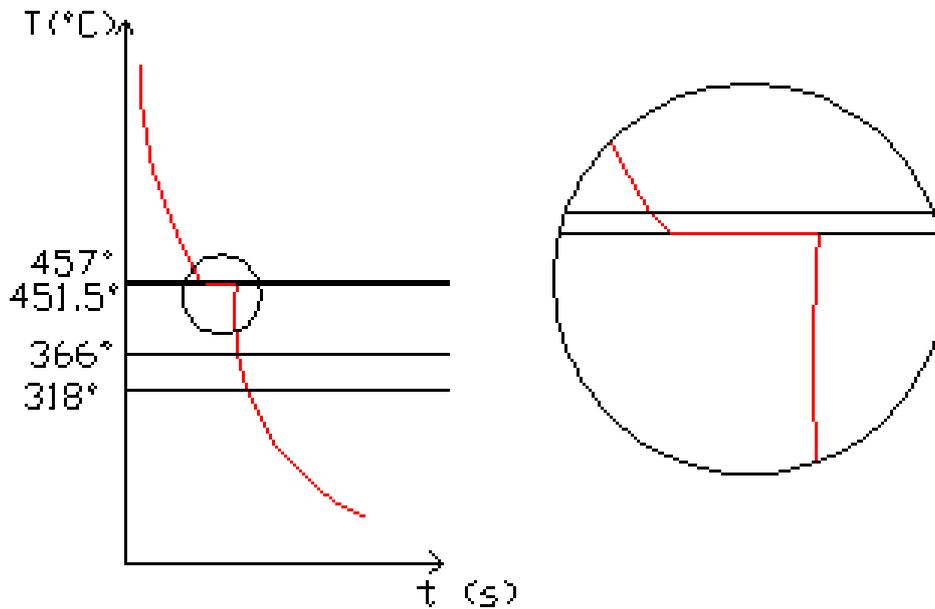


Figura 5.27: diagramma Al-Mg, trasformazione 8.

Trasformazione 9. Questa trasformazione è del tutto simile alla precedente. L'unica differenza consiste nell'intervallo da  $366^{\circ}\text{C}$  a  $318^{\circ}\text{C}$ . In questo intervallo infatti non c'è la fase R, ma la fase  $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ . Un particolarità è la minor lunghezza del tratto costante.

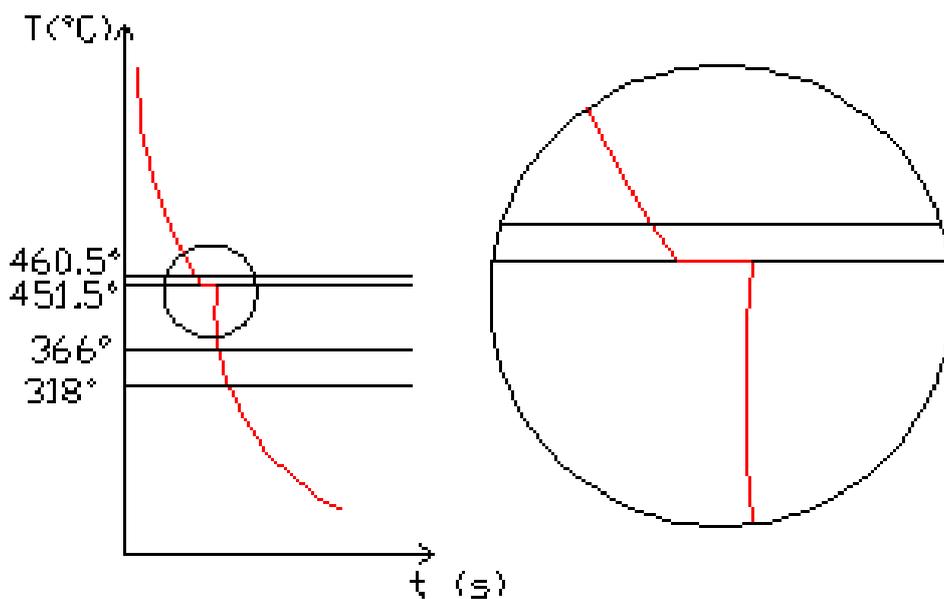


Figura 5.28: diagramma Al-Mg, trasformazione 9.

Trasformazione 10. Questa trasformazione rappresenta il raffreddamento di una lega con percentuali poco variabili rispetto al punto 9, ma non ha il gradino in quanto non vi è presenza di liquido in eccesso quando si giunge a temperatura eutettica.

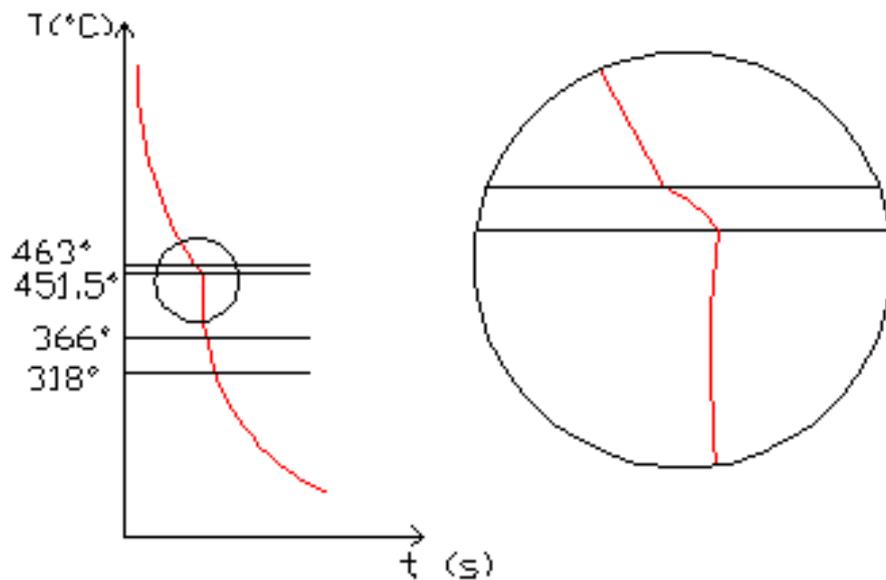


Figura 5.29: diagramma Al-Mg, trasformazione 10.

Trasformazione 11. Il liquido inizia a solidificare alla temperatura di 466°C e dopo un breve tratto a composizione L+Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, a 461.5°C diviene interamente Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>. Scendendo ancora con la temperatura, da 419°C alla fase Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> si affianca la fase Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>. Alla temperatura di 366°C la lega è monofasica ed è composta per intero da Al<sub>30</sub>Mg<sub>23</sub> per poi rimanere dopo i 318°C Al<sub>140</sub>Mg<sub>89</sub>.

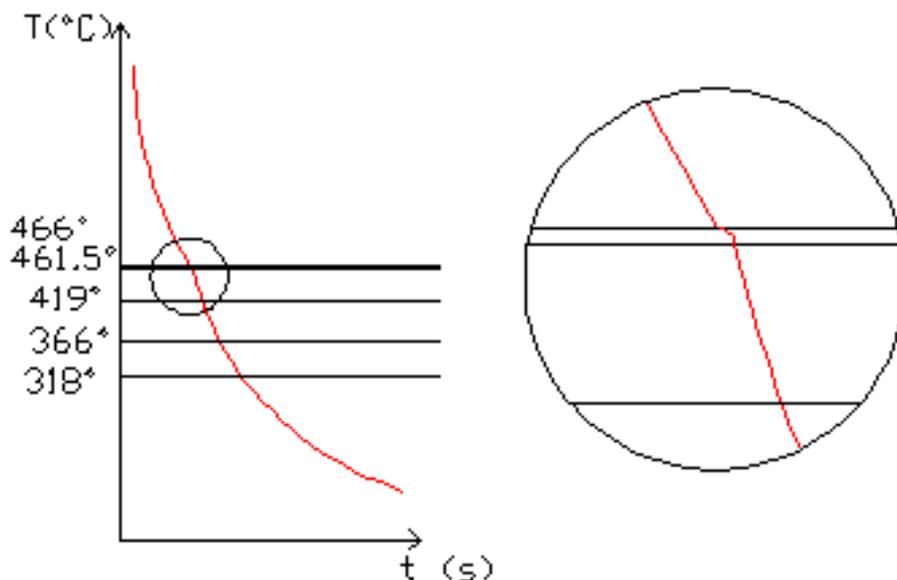


Figura 5.30: diagramma Al-Mg, trasformazione 11.

Trasformazione 12. La lega ora esaminata differisce dalle altre per la fase di solidificazione che avviene direttamente alla temperatura di  $467^{\circ}\text{C}$ . Il liquido solidificando diventa la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . intorno a  $336.5^{\circ}\text{C}$  poi, compare per un breve tratto (fino a  $318^{\circ}\text{C}$ ) la fase  $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ . Dopo si ha la sola presenza di  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ .

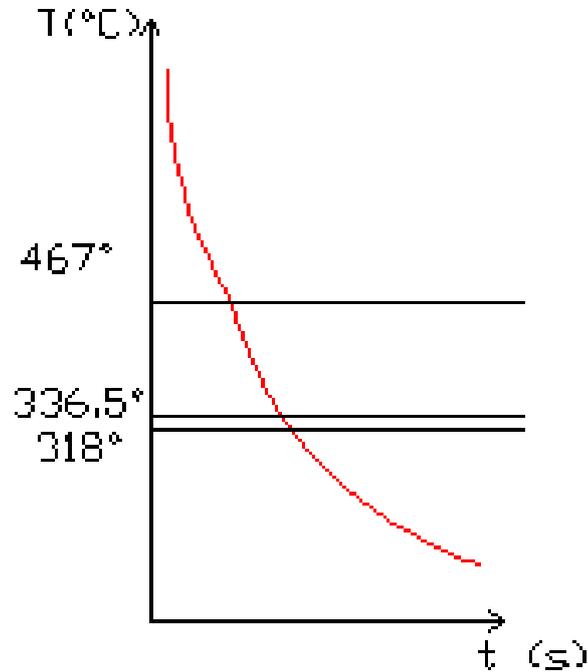


Figura 5.31: diagramma Al-Mg, trasformazione 12.

Trasformazione 13. Ora si ritorna alla situazione del punto 11. Dopo la fase liquida infatti, a  $464^{\circ}\text{C}$ , cristallizza la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . Dopo un tratto concavo caratteristico delle leghe bifasiche con liquido, a  $454.5^{\circ}\text{C}$  la lega è costituita da  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino ai  $240^{\circ}\text{C}$  dove si passa parte monofasica della curva con composizione totale di  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ .

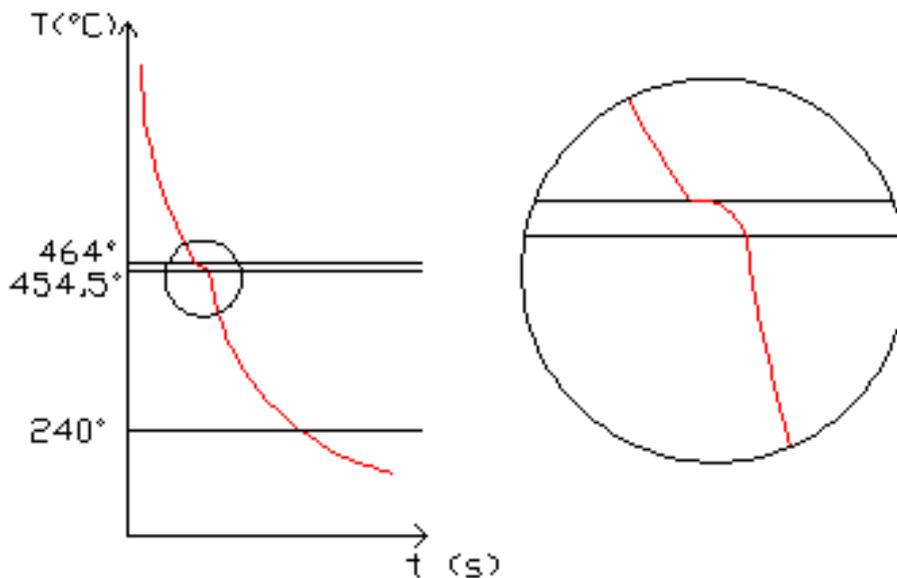


Figura 5.32: diagramma Al-Mg, trasformazione 13.

Trasformazione 14. Il liquido inizia la solidificazione ai 460°C. La lega rimane bifasica nell'intervallo 460°C-437°C ed è composta da L e da Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>. Successivamente rimane monofasica per un intervallo notevole di temperatura fino ai 143°C dove si ha la fase Al<sub>140</sub>Mg<sub>89</sub>.

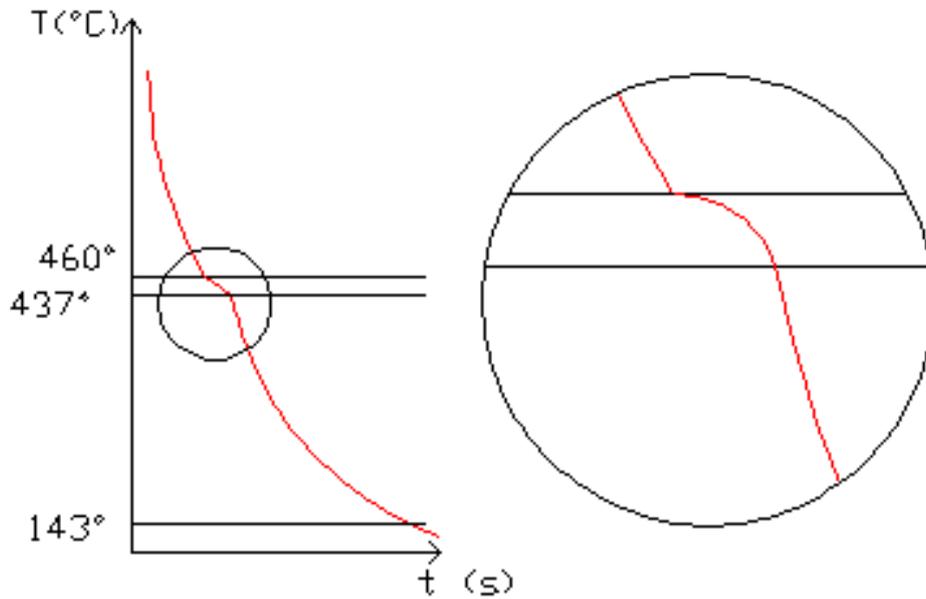


Figura 5.33: diagramma Al-Mg, trasformazione 14.

Trasformazione 15. Questa trasformazione presenta il gradino a temperatura costante. Infatti, dopo i 451°C inizia a cristallizzare la fase proeutettica Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> e a 437°C, essendovi presenza di liquido in eccesso, la temperatura rimane costante per un intervallo di tempo proporzionale come già detto alla quantità di liquido proprio alla temperatura eutettica. Dopo questa fase, la lega risulta composta solo ed esclusivamente da Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> e da (Mg).

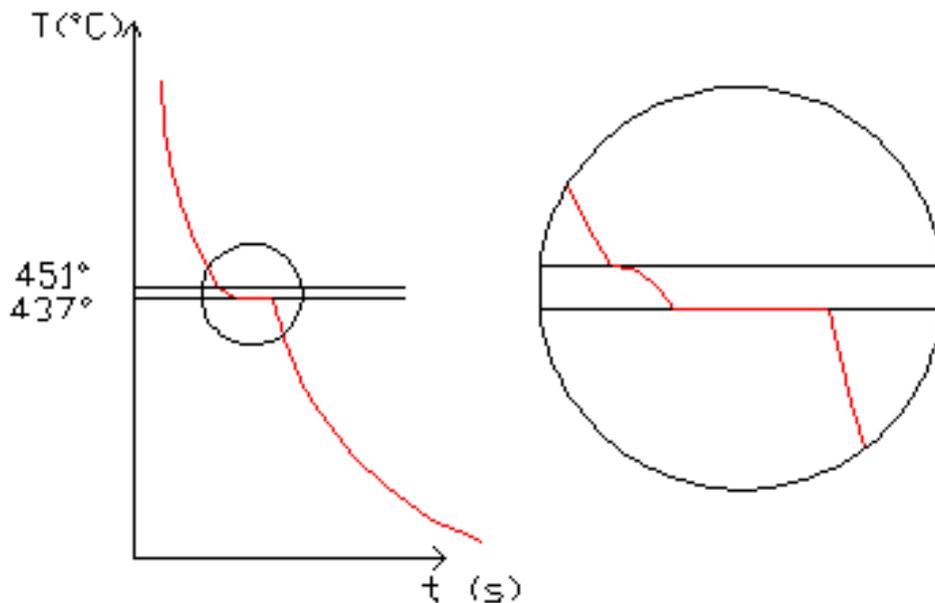


Figura 5.34: diagramma Al-Mg, trasformazione 15.

Trasformazione 15. Ecco dunque un'altra trasformazione eutettica. Il liquido solidificandosi a  $437^{\circ}\text{C}$  diviene direttamente una lega bifasica composta da  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$  e  $(\text{Mg})$ . Non bisogna dimenticare anche adesso che la lunghezza del gradino è la massima possibile poiché il liquido in eccesso è in quantità notevoli rispetto a tutte le altre leghe esaminate.

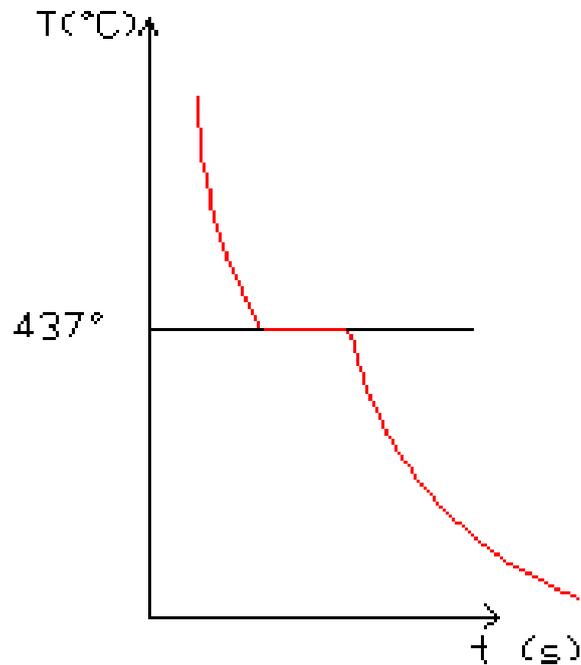


Figura 5.35: diagramma Al-Mg, trasformazione 15.

Trasformazione 17. La fase di proeutettico è ora svolta dalla fase  $(\text{Mg})$  che inizia a formarsi a  $531^{\circ}\text{C}$  e fino al tratto a temperatura invariante a  $437^{\circ}\text{C}$  la lega è bifasica. Dopo la temperatura eutettica compare anche a fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ .

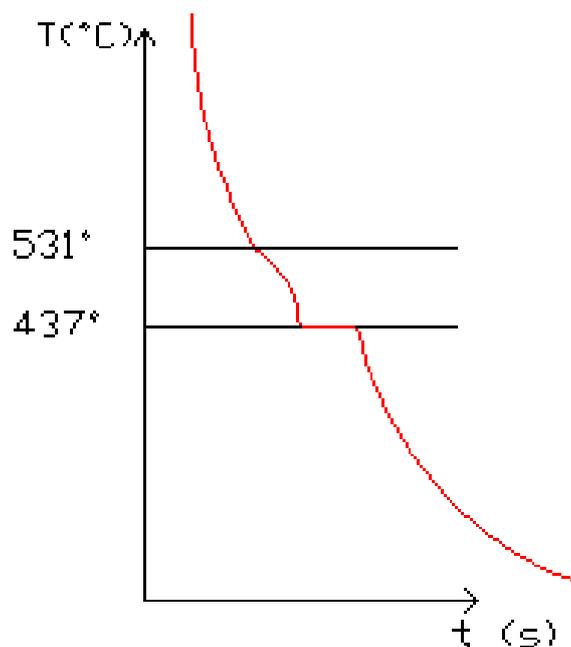


Figura 5.36: diagramma Al-Mg, trasformazione 17.

Trasformazione 18. Con le percentuali di questa composizione non si avrà liquido in eccesso alla temperatura eutettica e dopo la fase a curva concava si avrà direttamente quella parte di curva convessa che è la funzione di raffreddamento della miscela meccanica di (Mg) e Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>.

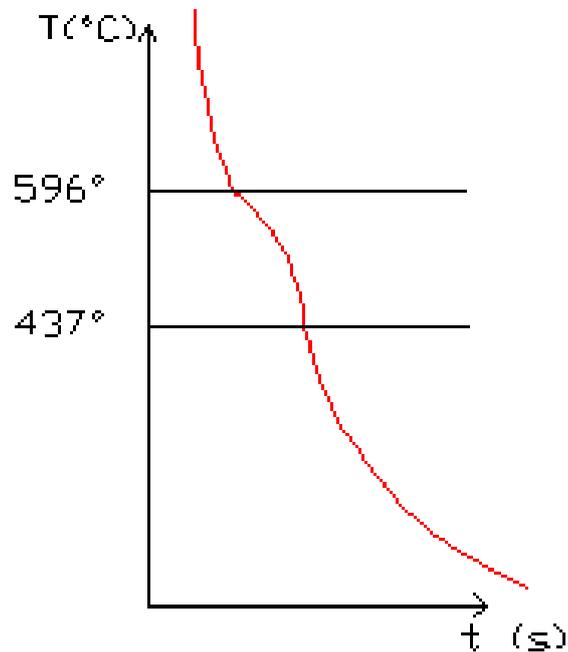


Figura 5.37: diagramma Al-Mg, trasformazione 18.

Trasformazione 19. Questa trasformazione è paragonabile alle prime esaminate. Nel liquido, dopo i  $624^{\circ}\text{C}$ , cristallizza la fase (Mg) che sarà la sola presente dopo i  $537^{\circ}\text{C}$ . Tuttavia, arrivati a  $314^{\circ}\text{C}$ , ricompare la fase Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>.

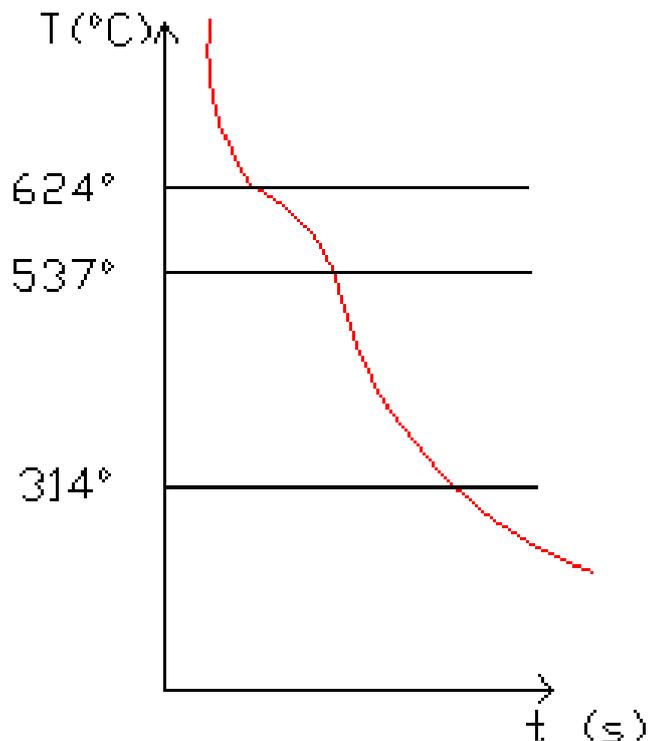


Figura 5.38: diagramma Al-Mg, trasformazione 19.

Trasformazione 20. Si ripete quanto detto al punto 19, ma con la variante che dopo i 641°C vi sarà solo ed esclusivamente la fase (Mg).

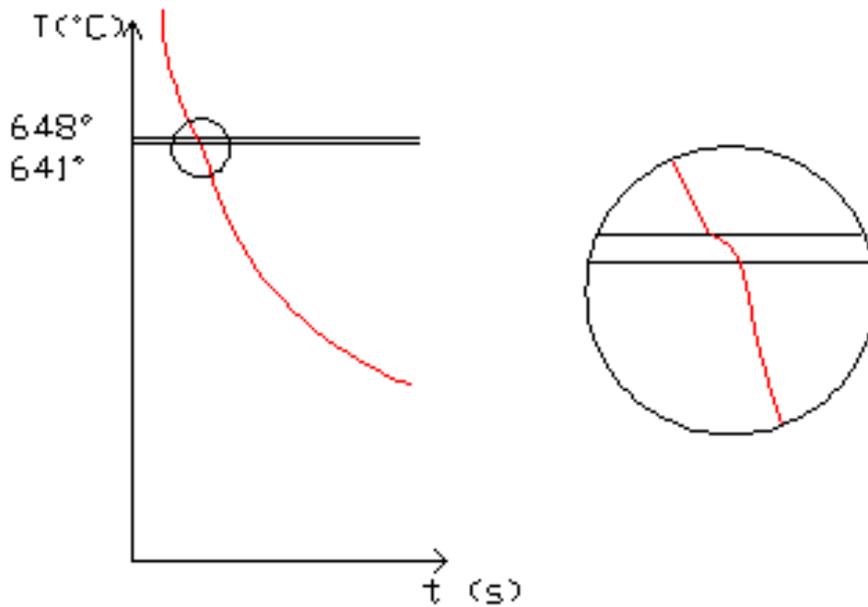


Figura 5.39: diagramma Al-Mg, trasformazione 20.

Trasformazione 21. Questa trasformazione, speculare alla prima esaminata, illustra il raffreddamento di una sostanza pura. Precisamente a  $649^{\circ}\text{C}$ , il liquido diventa Mg puro senza la contaminazione dell'alluminio. Per tale ragione la curva rimane sempre convessa, ma con pendenza variabile dalla fase liquida alla solida.

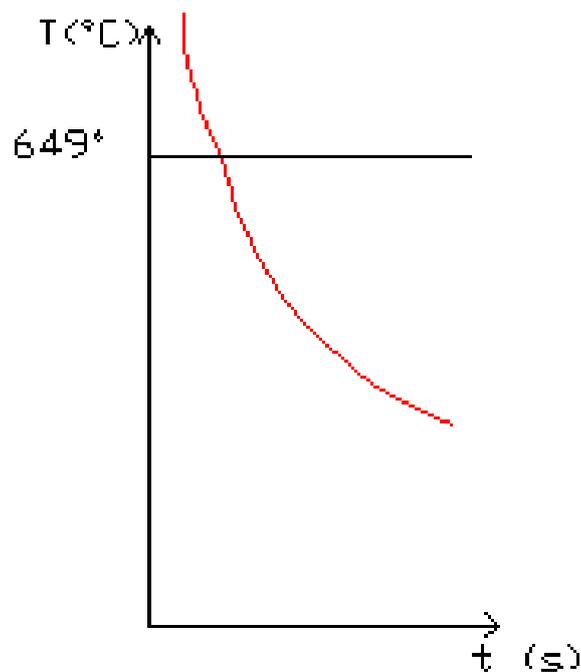


Figura 5.40: diagramma Al-Mg, trasformazione 21.

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

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

L'analisi termica semplice è realizzata misurando continuamente la temperatura del metallo durante il raffreddamento mediante una termocoppia collegata all'asse Y di un registratore  $Y = F(\text{tempo})$

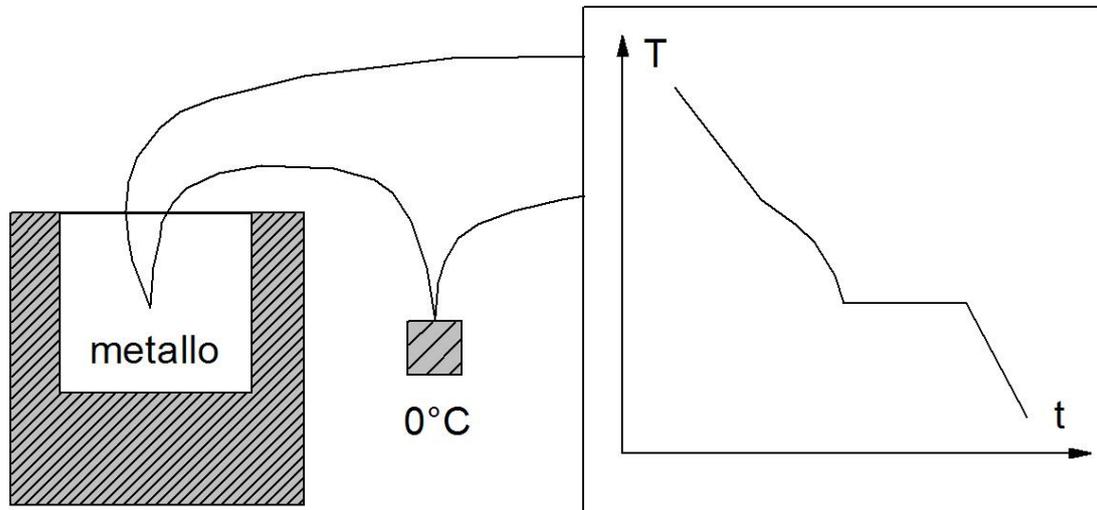


Figura 5.41: determinazione sperimentali delle trasformazioni di fase al variare della temperatura.

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

Nel caso di reazioni isoterme, la durata del “pianerottolo” è quindi la prima approssimazione proporzionale alla frazione della lega trasformata.

Ciò conduce alla costruzione del diagramma di Tamman, di cui vengono riportati i casi della trasformazione eutettica e peritettica

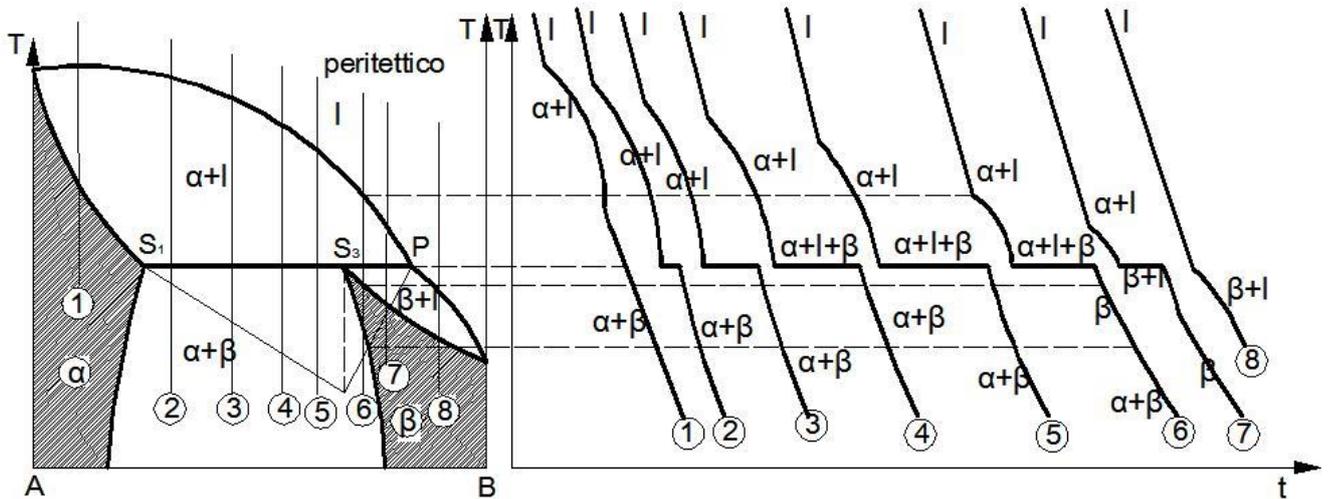
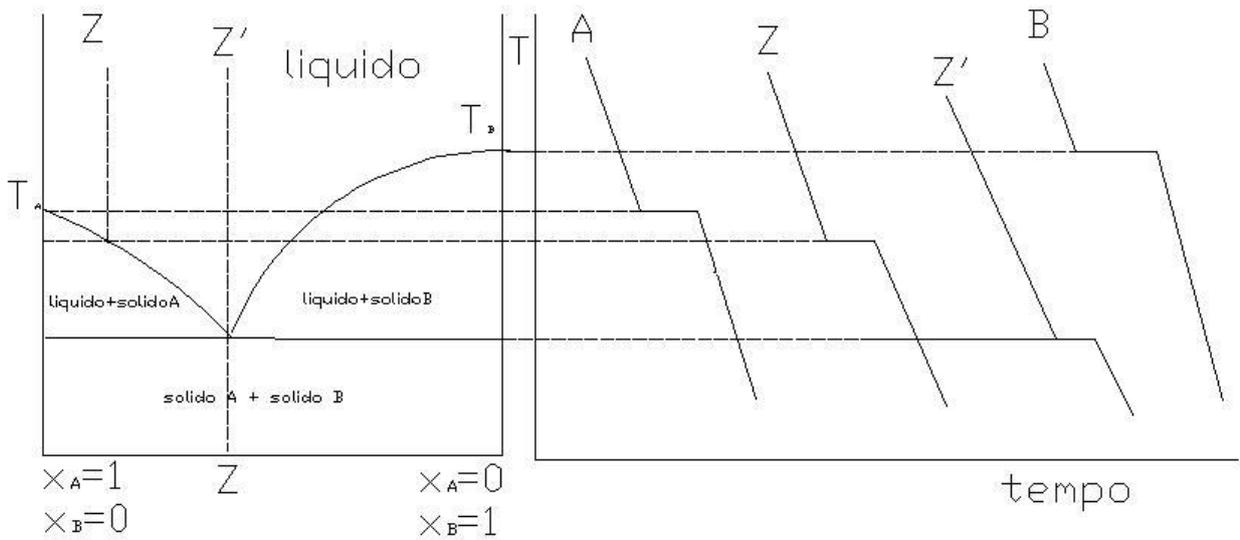


Figura 5.42: diagramma di Tamman per la trasformazione eutettica e peritettica..

Questo metodo consiste nel riportare verticalmente delle lunghezze proporzionali alla durata dei “pianerottoli”.

L’estrpolazione :

- a durata nulla da i punti S1 ed S3 (oppure P);
- a durata massima da il punto E (oppure S3).

**Fenomeni di segregazione.**

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

Queste condizioni sono raramente realizzate.

L’omogenizzazione è assicurata dai fenomeni di diffusione.

Questa diffusione è più lenta in fase solida che in fase liquida e, in prima approssimazione, saranno ammesse le seguenti ipotesi:



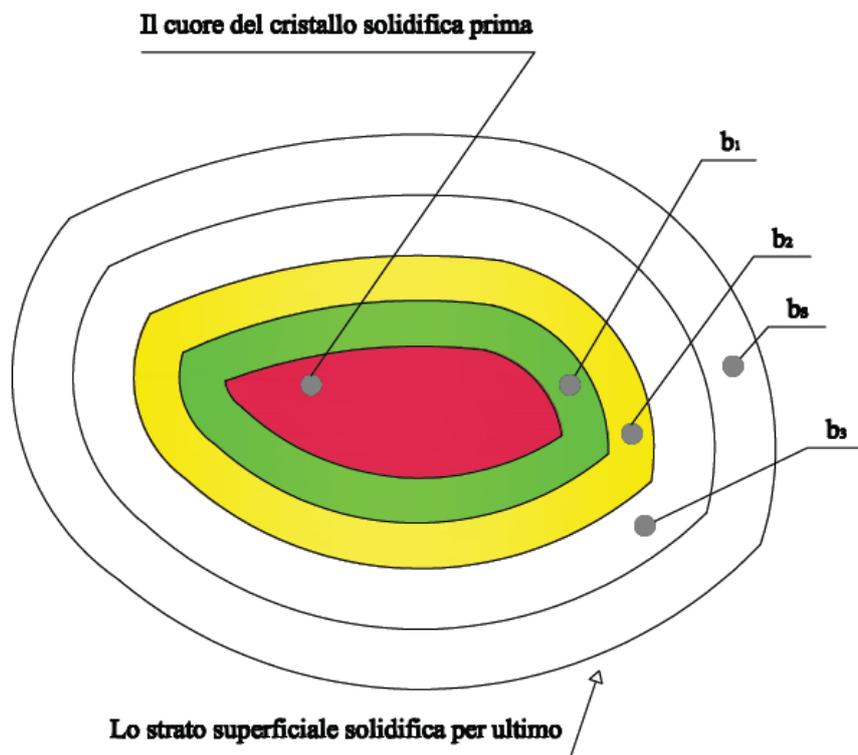
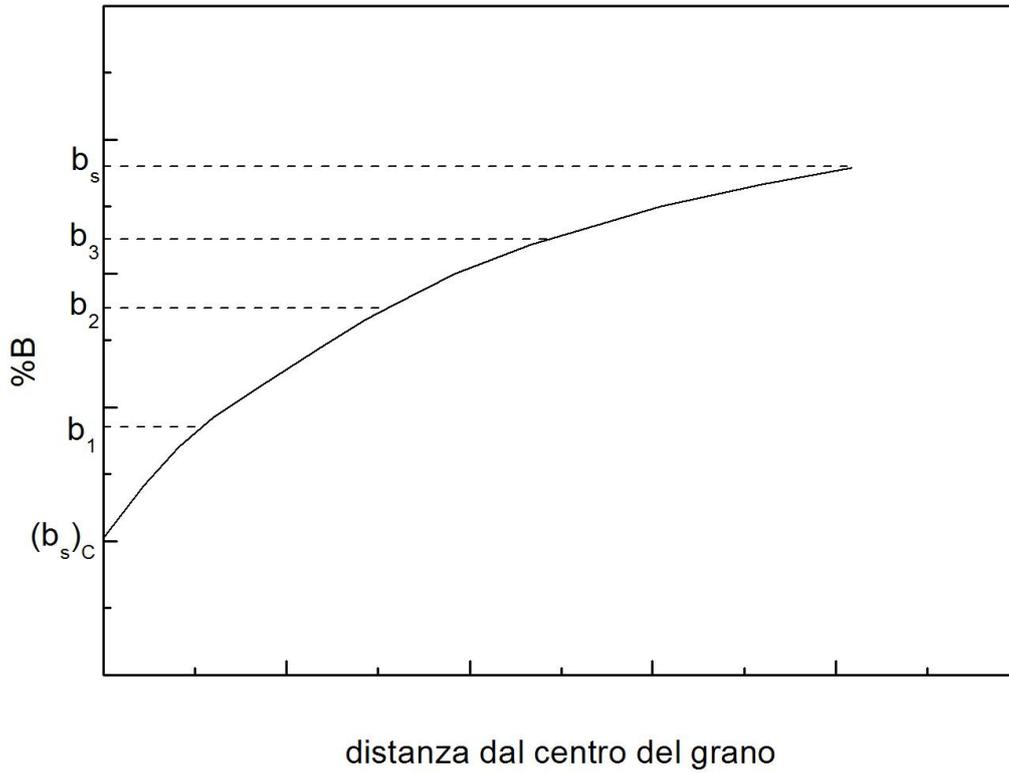


Figura 5.44: differenza di concentrazione in un solido in solidificazione a causa della segregazione.

Alla temperatura  $T_c$  di solidificazione iniziano ad aversi i primi nuclei di fase a di composizione  $(x_s)_c$ .

Se la diffusione fosse perfetta fra le due fasi, la composizione delle fasi solide e liquide seguirebbero il solidus ed il liquidus di equilibrio teorico secondo  $M_0M_1$  e  $P_0P_1$ .

Alla temperatura  $T$  si avrebbero dei cristalli di fase  $\alpha$  omogenei di composizione  $x_s$  in presenza di una fase liquida omogenea di composizione  $x_l$ .

La solidificazione si arresterebbe alla temperatura  $(T_f)_{th}$ , in corrispondenza della quale le ultime tracce di liquido di composizione  $X$  si solidificherebbero.

In effetti, essendo la diffusione incompleta, la situazione, secondo le ipotesi elencate precedentemente, può essere descritta nel modo seguente.

Essendo supposta nulla la diffusione in fase solida, i diversi strati di solido che si depositano a partire dal liquido non evolvono e si ha l'equilibrio termodinamico solo in corrispondenza delle interfacce delle due fasi.

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

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

- $M_0-c$  rappresenta l'evoluzione della composizione del centro dei grani;
- $M_0-t$  rappresenta l'evoluzione della composizione della superficie dei grani (solidus teorico);
- $M_0-r$  rappresenta l'evoluzione della composizione media dei grani (solidus medio).

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

$$m(1)/m = M'_1M_1 / M'_1P_1$$

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

Questo fenomeno è denominato "microsegregazione". Essa si differenzia dalla "macrosegregazione" che consiste in una eterogeneità chimica alla scala macroscopica di lingotto. L'esistenza dei fenomeni di microsegregazione ha delle conseguenze negative sulle proprietà delle leghe. Tale segregazione può essere corretta ricorrendo ad una ricottura di omogenizzazione che consiste, dopo un eventuale ritorno alla temperatura ambiente, in una permanenza del metallo ad una temperatura  $T_R$  la più elevata possibile senza che si abbia fusione parziale.

### ***Caso del diagramma di fase con una trasformazione eutettica.***

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

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

$$m(1)/m = S'_1N / S'_1E$$

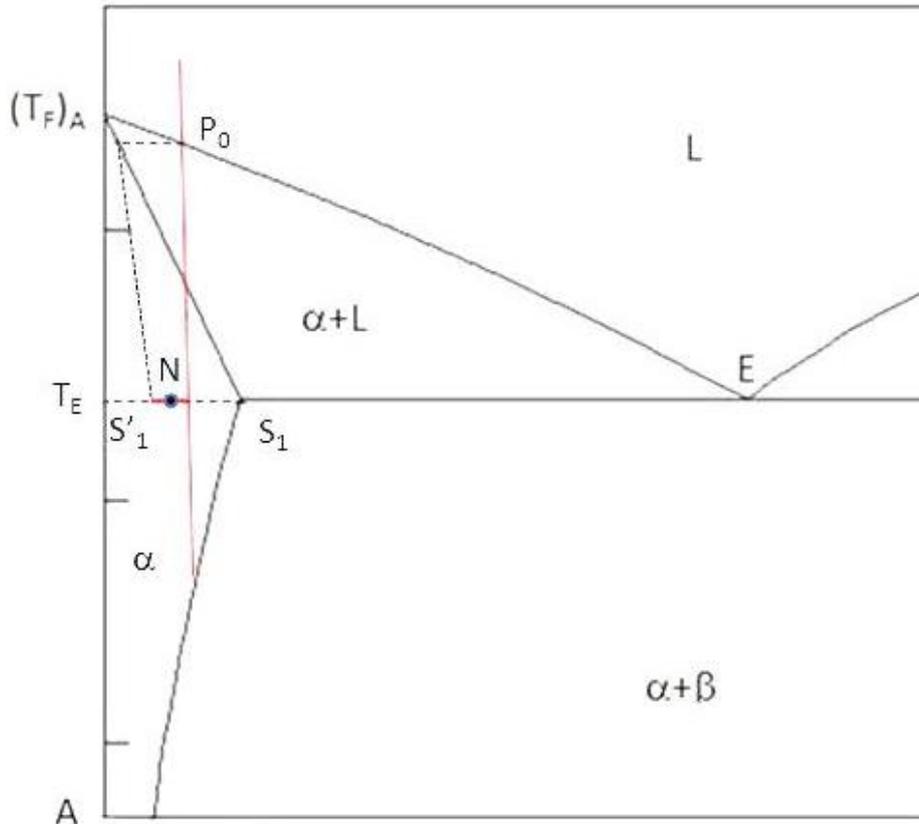


Figura 5.45: spostamento del punto di solidus a causa della segregazione..

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

$$m(\text{eut.})/m = S'_1N / S'_1E$$

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

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

Eutettico formato ai bordi grano per  $X < x(S_1)$

Tali grafici si ottengono ponendo in un sistema cartesiano, sulle ascisse unità di composizione della lega in esame, sulle ordinate unità di temperatura decrescenti dall'alto verso il basso. Le curve, non altro che risultanti da composizioni di progressivi raffreddamenti alle diverse composizioni in cui la lega in esame può esistere, andranno a delineare sullo sfondo cartesiano i diversi domini di esistenza delle diverse fasi.

Diagramma di equilibrio delle leghe binarie i cui componenti A e B sono completamente solubili allo stato liquido e parzialmente solubili allo stato solido con formazione di eutettico.

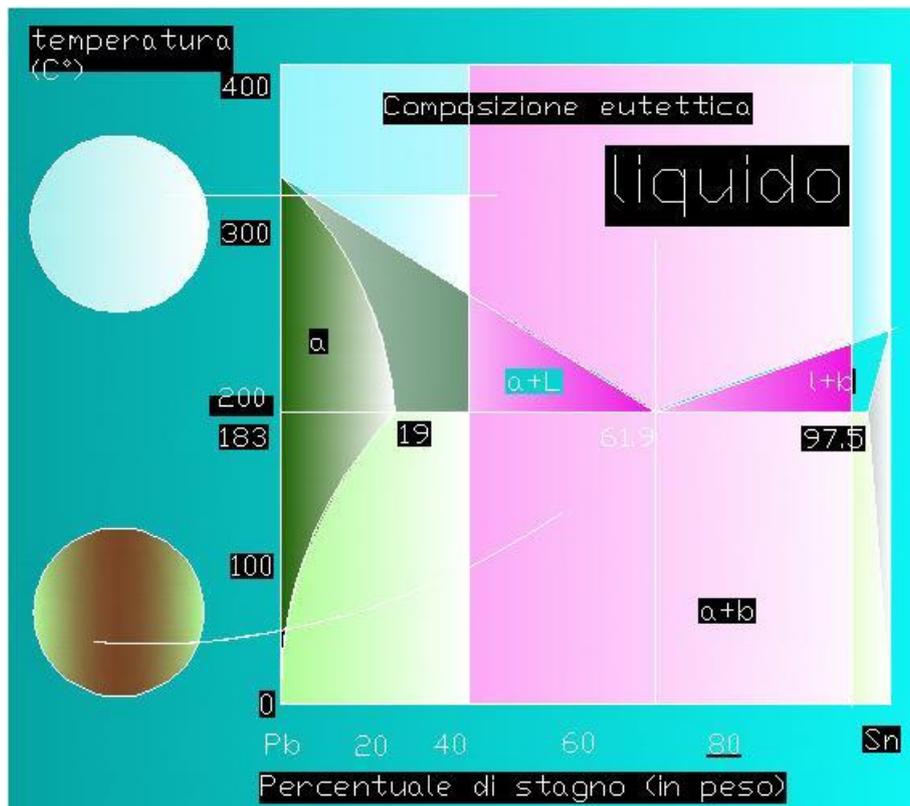


Figura 5.46: esempio di diagramma Pb-Sn.

Suddividendo così come in figura la regione cartesiana in fasce di interesse, si può individuare :

La regione a sinistra del diagramma in cui, per raffreddamento progressivo, la lega vede la formazione di cristalli  $\alpha$  a partire da una temperatura di poco superiore ai 300°C. A seconda della percentuale in peso di Sn nel Pb si andrà o meno ad intersecare la curva di diminuzione e di solubilità dello stagno nel piombo, con l'ottenimento a temperatura ambiente di solido  $\alpha$  o  $\alpha+\beta$ .

Nella zona rosa assistiamo alla formazione di cristalli solidi in compresenza di liquido residuo non appena la verticale della composizione interseca la linea di liquidus. Proseguendo con il raffreddamento, in corrispondenza della temperatura di 183 gradi, il liquido residuo ultimerà la sua solidificazione ed il composto di cristalli  $\alpha+\beta$  (con concentrazione eutettica) così ottenuto continuerà a raffreddare fino a temperatura ambiente. Una particolare attenzione è da riservarsi alla verticale tratteggiata in rosso che vede il liquido solidificare direttamente a temperatura costante di 183°C in cristalli solidi  $\alpha+\beta$  disposti a strati.

La regione a destra del diagramma in cui, dopo un iniziale fase liquida, la progressiva diminuzione della temperatura vede la comparsa, dato il dominio di composizione prossimo al componente puro stagno, di cristalli  $\beta$  in compresenza di liquido residuo che solidificherà alla temperatura eutettica e vedrà il progressivo raffreddamento del solido  $\alpha+\beta$  o  $\beta$  a seconda che si intersechi o meno la curva di diminuzione di solubilità del piombo nello stagno.

**Diagrammi ternari**

I sistemi chimici a tre componenti (A, B, C) sono chiamati sistemi ternari.

Diagramma ternario in cui ogni coppia di componenti presenta un diagramma eutettico.

Ognuna delle coppie possibili fra i tre componenti A, B, C, ha un suo diagramma di stato liquido-solido con presenza di punto eutettico. Le  $T_i$  rappresentano le singole temperature.

La coppia A-B, per esempio, presenta (come le altre coppie) un eutettico  $D'$ , ed è rappresentata dalla faccia del prisma triangolare su cui giacciono i punti ( $T_A, A, B, T_B, T_{D'}$ ). La parte superiore della faccia rappresenta la fase liquida L, sempre per la coppia A-B. Essendo però presenti tre componenti (all'interno del prisma), il sistema, a seconda dei rapporti A/B/C, ha le sue condizioni di equilibrio liquido-solido sulle tre superfici ternarie ( $T_A T_E' T_G' T_{D'}$ , rosso), ( $T_B T_F' T_G' T_{D'}$ , blu), ( $T_C T_F' T_G' T_{E'}$ , verde).

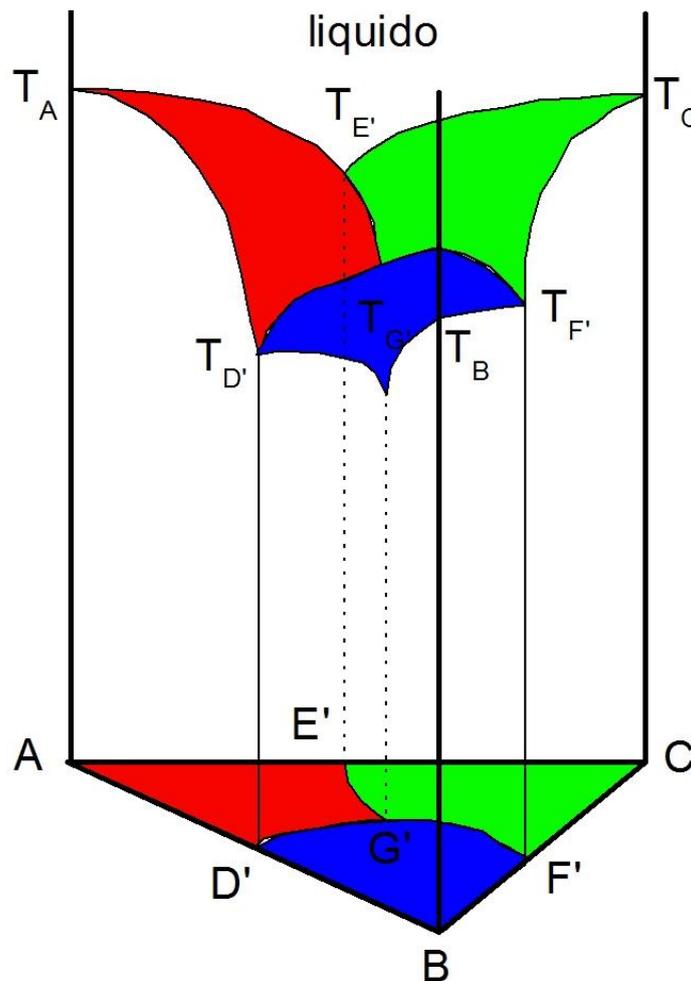


Figura 5.47: generico diagramma ternario tridimensionale.

In particolare, la superficie ( $T_A T_E' T_G' T_{D'}$ ) dà le condizioni in cui il solido A si separa dal liquido ternario.

Le curve generate dalle intersezioni tra due superfici, ( $T_{D'} T_G'$ ), ( $T_{E'} T_G'$ ), ( $T_{F'} T_G'$ ), sono le curve eutettiche ternarie, che rappresentano le condizioni di separazione di due fasi solide dal liquido (le fasi A puro e B puro per la curva  $T_{D'} T_G'$ , per esempio).

Queste tre curve si incontrano in un punto eutettico ternario, individuato dalla  $T_G'$ , che rappresenta la sola temperatura in cui il liquido può coesistere in equilibrio con le tre fasi solide A, B, C. E' un punto invariante ( $v = 3 + 2 - 4 = 1$ ) dato che la  $p$  è fissata.

Sotto  $T_G'$  il liquido non può esistere.

I punti D', E', F', G' sono le proiezioni di TD', TE', TF', TG', sul piano ABC, che, essendo perpendicolare all'asse del prisma, è isoterma; qualsiasi piano ad esso parallelo rappresenta perciò una sezione del prisma che individua una situazione isoterma.

Ognuna di queste sezioni dà una rappresentazione bidimensionale delle condizioni di equilibrio a quella temperatura. Per esempio, a  $T > T_A, T_B, T_C$ , è un triangolo equilatero che rappresenta solo la fase liquida.

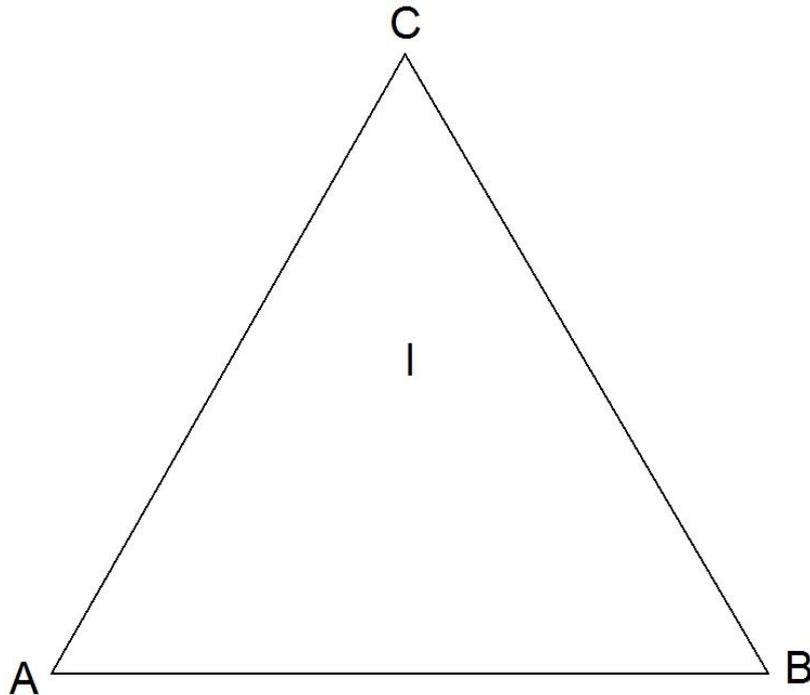


Figura 5.48: sezione isoterma al di sopra del liquidus per tutti e tre i componenti.

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T > T_A, T_B, T_C$ , Rappresenta una situazione in cui esiste solo la fase liquida, L, in cui i tre componenti sono completamente miscibili tra loro.

A  $T < T_G'$ , rappresenta solo le fasi solide A, B, C ed è il triangolo base del prisma già visto in figura.

Più interessanti sono le sezioni isoterme che intersecano la zona di esistenza delle curve di equilibrio ternario solido-liquido, per esempio a  $T > T_G'$ , ma di poco superiore:

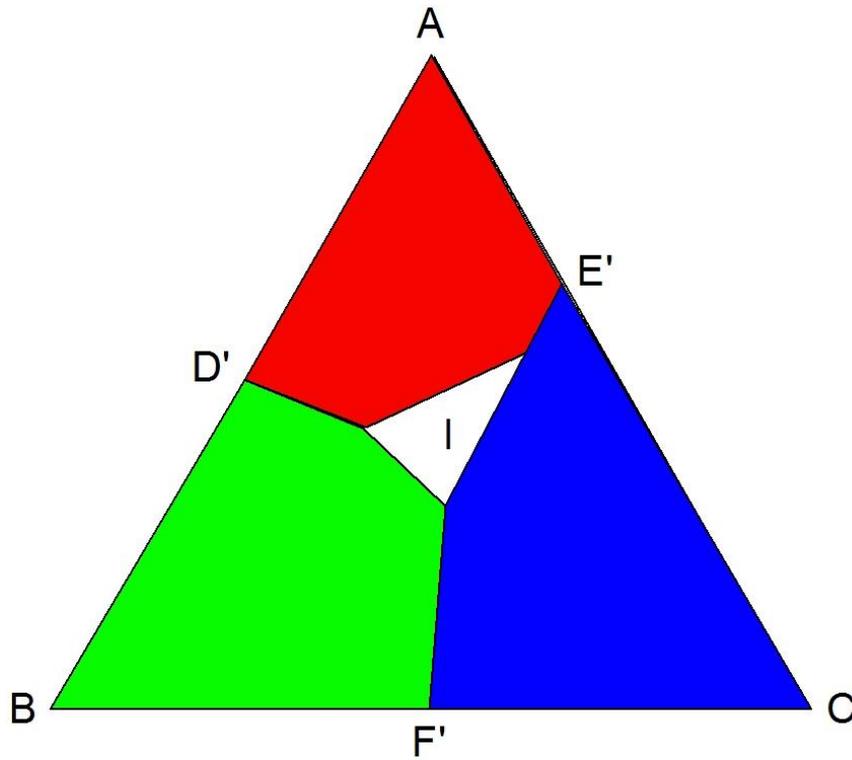


Figura 5.49: sezione isoterma al di sopra del punto eutettico ternario.

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T > T_{G'}$ . Il triangoloide interno, L, rappresenta la zona di esistenza della fase liquida. A E' D' identifica la zona di esistenza di A, B D' F' identifica quella di B, C F' E' identifica quella di C. D', E', F' sono le miscele eutettiche delle coppie AB, AC, BC.

Se la temperatura è invece un po' più alta, per esempio  $T = T_{D'}$ , ci troviamo esattamente alla temperatura dell'eutettico tra A e B:

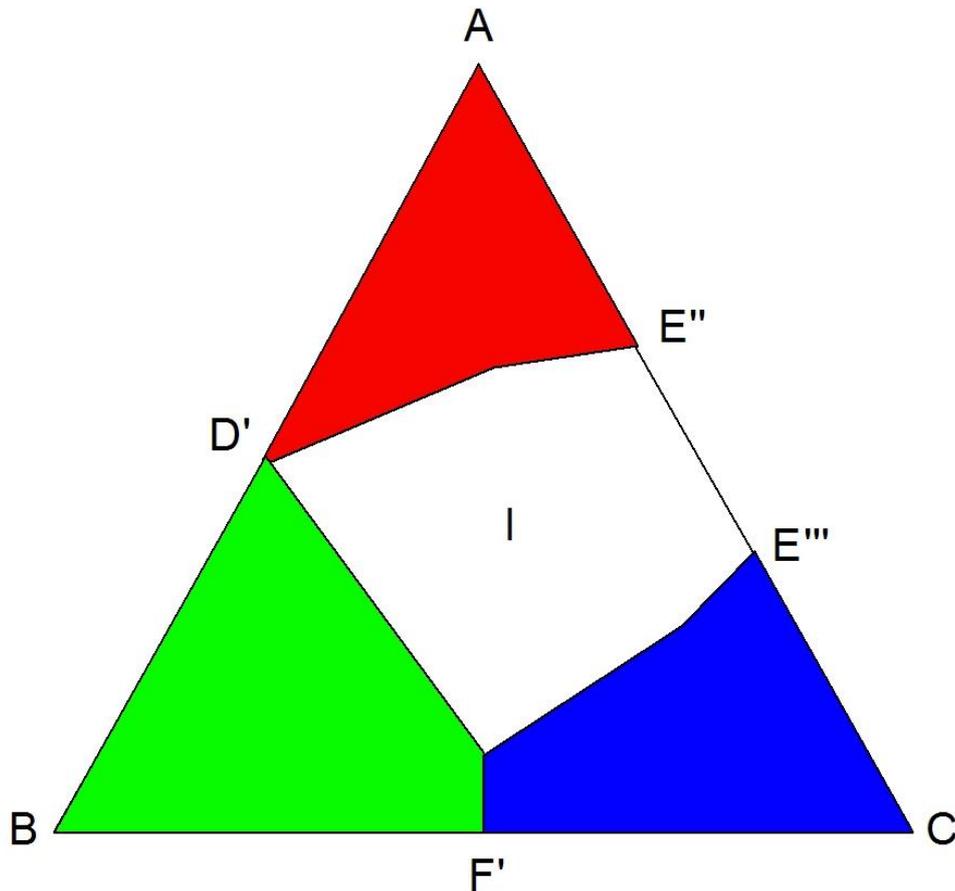


Figura 5.50: sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T = TD'$ .

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T = TD'$ .

Per il sistema AC siamo a temperatura superiore a quella del suo eutettico ( $TE'$ ), perciò esiste ancora la fase liquida tra  $E''$  e  $E'''$ .

Per il sistema BC invece la temperatura è inferiore a quella del suo eutettico ( $TF'$ ): non può esistere fase liquida con solo B e C a questa temperatura, dato che già tutto è solidificato e cristallizzato come B e C.

Per il sistema AB, infine siamo esattamente alla temperatura del suo eutettico ( $TD'$ ), perciò coesistono la fase liquida L e le fasi solide A e B.

Se aumentiamo ancora la temperatura, in modo essa sia inferiore a  $TA$ , ma superiore a  $TB$  e a  $TC$ :

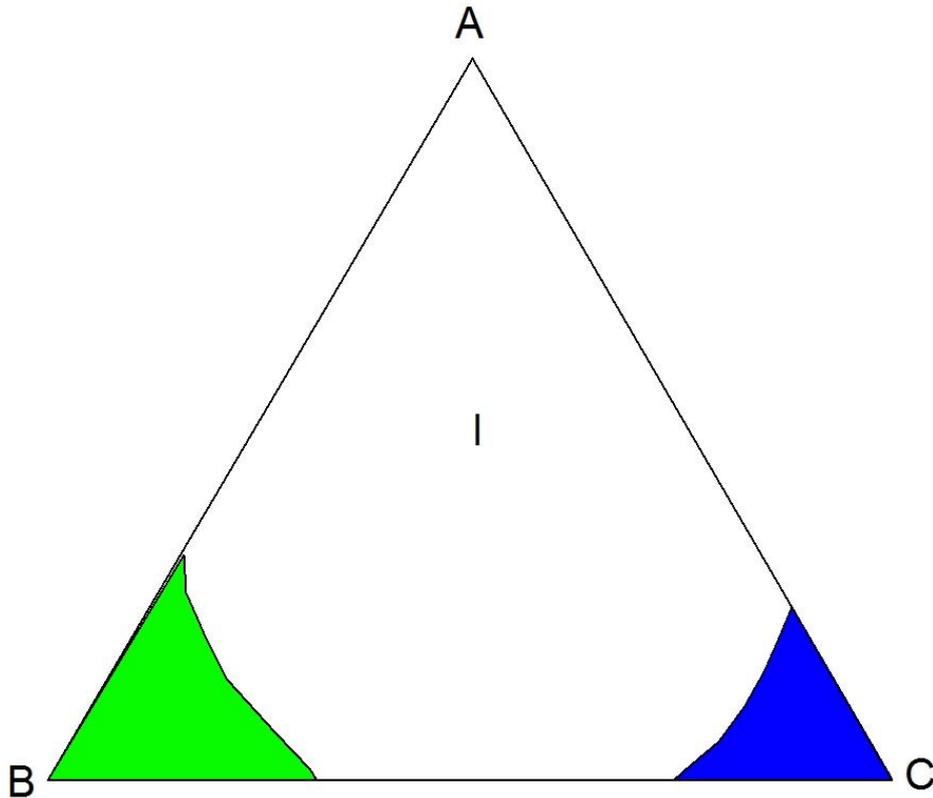


Figura 5.51: sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T$  compresa tra  $(TB, TC)$  e  $TA$ :  $TB, TC > T > TA$ .

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T$  compresa tra  $(TB, TC)$  e  $TA$ :  $TB, TC > T > TA$ .

A questa temperatura non può esistere A solido, e anche il campo di esistenza per B e per C è abbastanza ridotto.

Descriviamo come si leggono i diagrammi ternari.

Nelle diverse sezioni, temperatura e pressione sono considerati costanti.

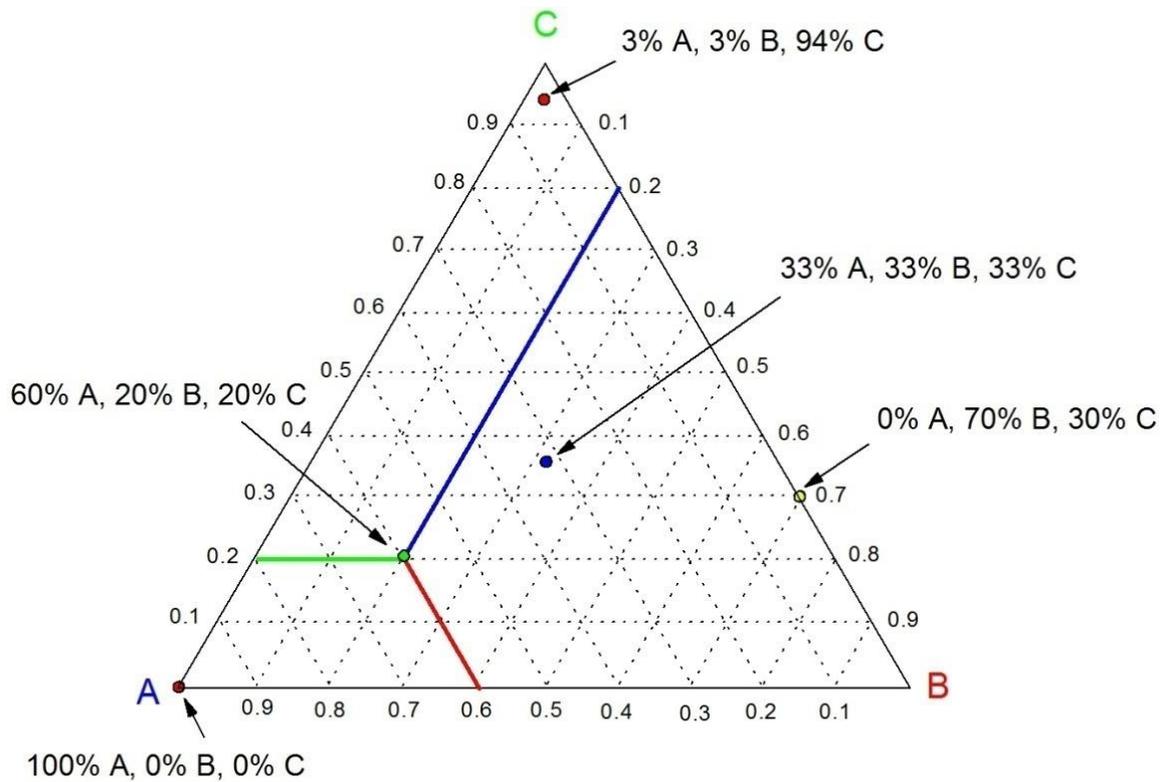


Figura 5.52: calcolo della composizione in diversi punti di una sezione isoterma.

Per leggere la composizione si traccia dal punto di interesse la parallela ad ogni singolo lato individuando dall'intercetta la quantità di ogni singolo elemento.

Descriviamo come si leggono i diagrammi ternari.

Se da un punto O interno al triangolo, tracciamo le parallele ai tre lati, i segmenti intercettati dal punto O e dai tre lati danno come somma il lato del triangolo.

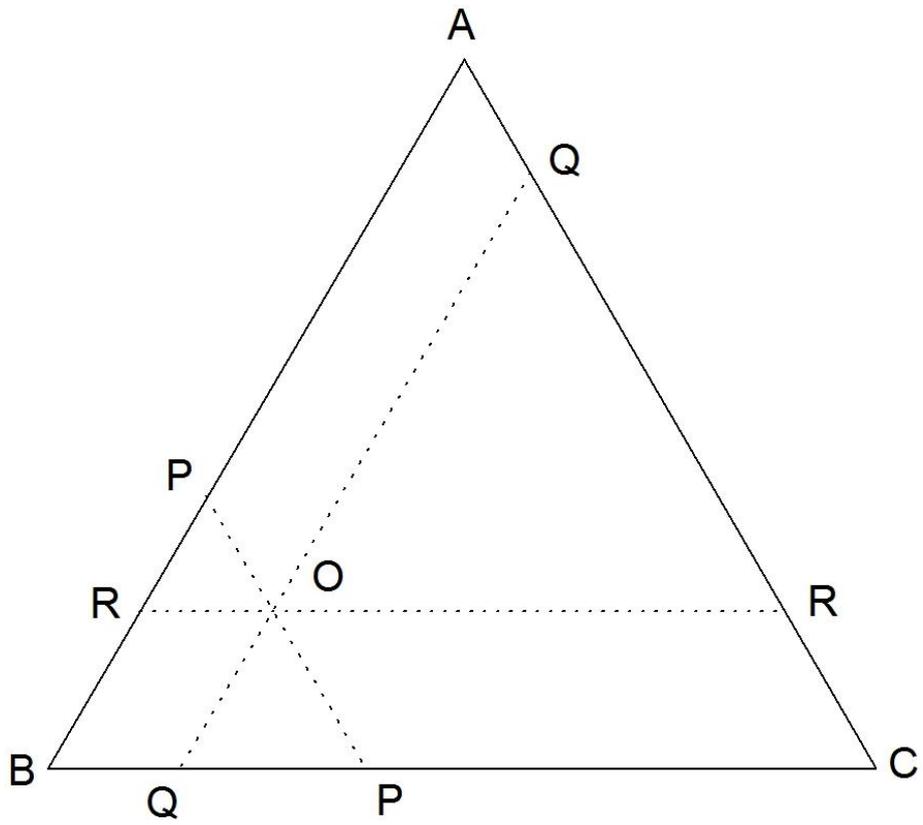
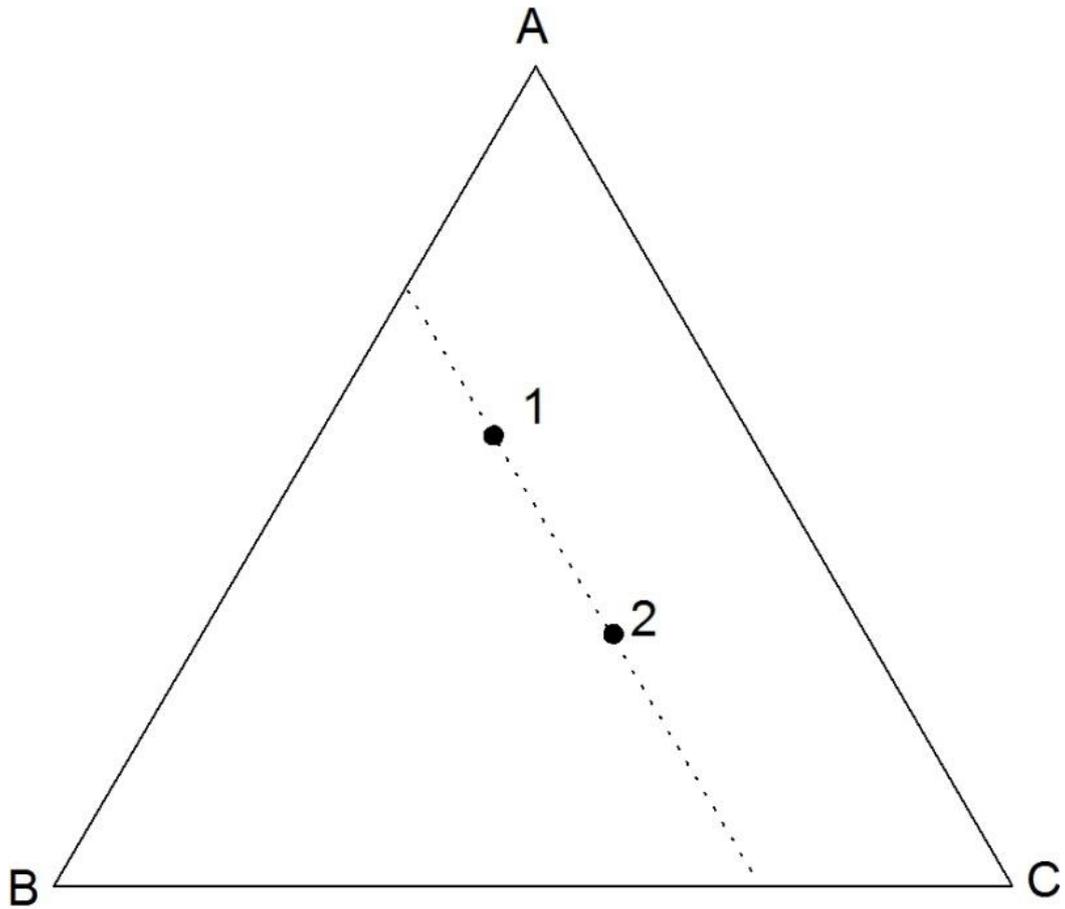


Figura 5.53: metodo di calcolo della composizione.

$$\begin{aligned} PA &= PB = PC \\ RC &= RB = RA \\ QB &= QA = QC \end{aligned}$$

Rette parallele ad un lato



*Figura 5.54: retta di isoconcentrazione.*

Sono rette di isoconcentrazione dell'elemento giacente sullo spigolo opposto.

Nel caso specifico  $\%B(1) = \%B(2)$ .

Rette uscenti da un vertice

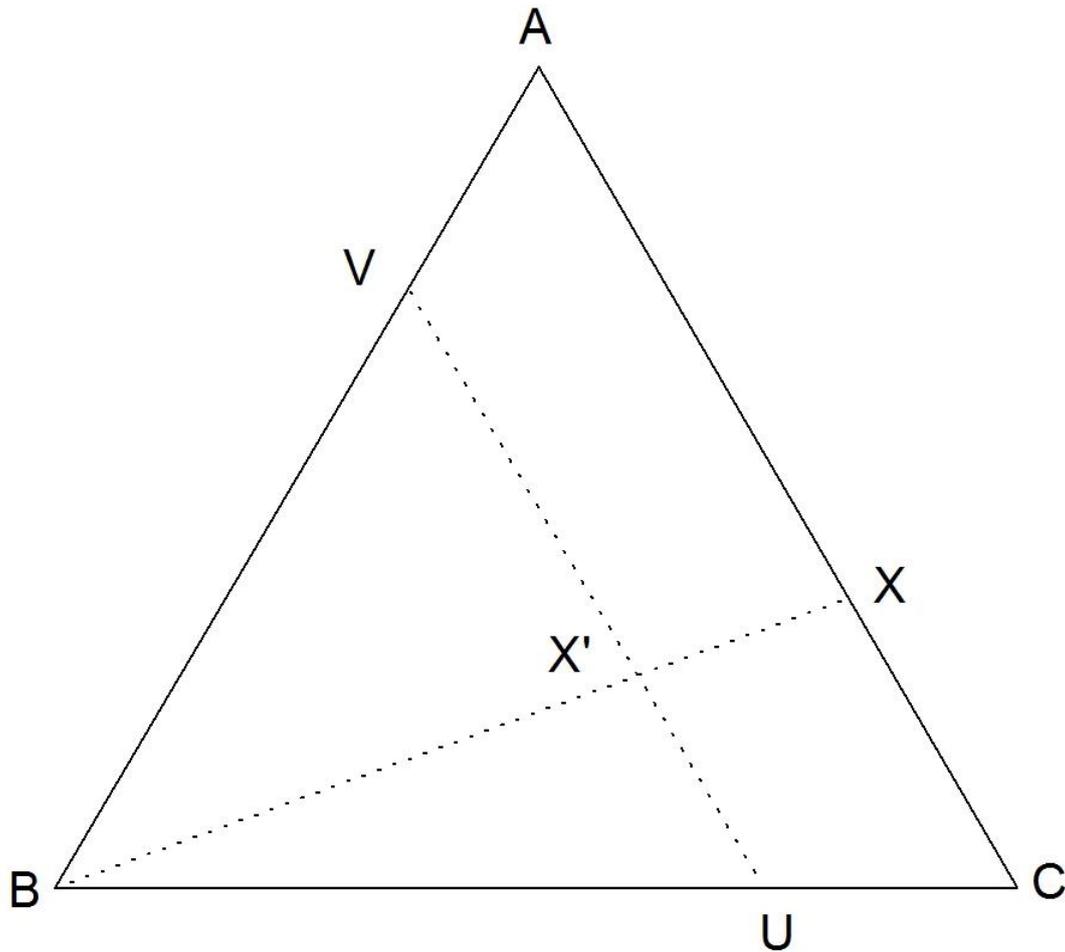


Figura 5.55: rapporto costante tra i costituenti per rette intersecanti un segmento uscente da un vertice.

Rappresentano miscele nelle quali il rapporto tra due costituenti (nel caso specifico A e C) rimane costante:

$$\frac{XC}{XA} = \frac{X'U}{X'V}$$

Regola delle fasi in un diagramma ternario

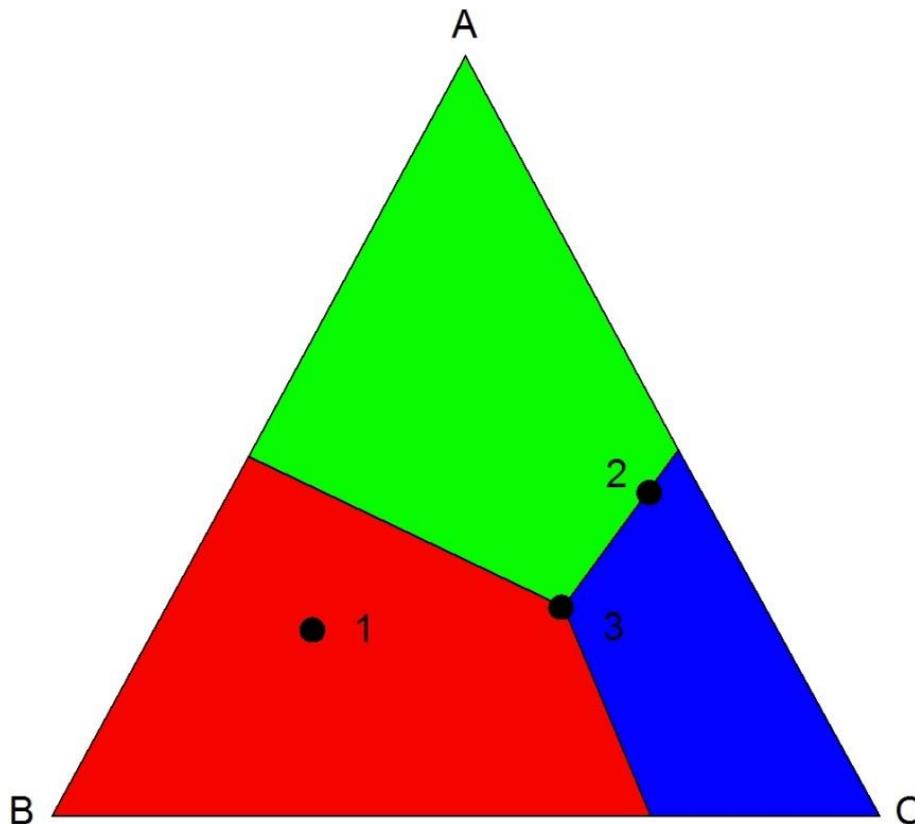


Figura 5.56: generica sezione isoterma allo stato solido.

Sul punto 1 che si trova nel campo di liquidus di B coesistono la fase B e il liquido. Per la regola delle fasi  $C=3$ ,  $F=2$  per cui  $V=3-2+1=2$ . Il sistema risulterà quindi divariante cioè il sistema può cambiare sia in composizione che in temperatura senza che vi sia variazione del numero di fasi presenti.

Sul punto 2 (sul linea di confine tra i campi di liquidus di A e di C) coesistono la fase A, la fase C ed il liquido. Per la regola delle fasi allora:  $C=3$ ;  $F=3$ , e quindi  $V=3-3+1=1$ . L'equilibrio è univariante, ovvero il sistema può cambiare in composizione ma la temperatura deve variare in accordo, senza alterare il numero di fasi presenti.

Sul punto 3 (all'intersezione dei tre campi di liquidus) coesistono la fase B, la fase C, la fase A ed il liquido. Per la regola delle fasi allora:  $C=3$ ;  $F=4$ , e quindi  $V=3-4+1=0$ . L'equilibrio è invariante, ovvero il sistema non può cambiare in composizione nè in temperatura senza alterare il numero di fasi presenti.

#### TEOREMA DI ALKEMADE

Ad ogni curva univariante di un diagramma ternario (curva su cui coesistono due solidi ed un liquido) corrisponde una linea di Alkemade, che è il segmento che unisce la composizione chimica dei due solidi in equilibrio sulla curva.

Il teorema di Alkemade recita:

- il senso di diminuzione della temperatura su una curva univariante si allontana dalla linea di Alkemade;
- se la retrotangente (la tangente seguita in senso inverso a quello di diminuzione della temperatura) tracciata da un punto della linea univariante interseca la linea di Alkemade, la curva univariante in quel punto è una curva di sottrazione (cotettica), ovvero dal liquido si formano le due fasi solide in equilibrio ( $liq \rightarrow A+B$ ).
- se la retrotangente tracciata da un punto della linea univariante non interseca la linea di Alkemade ma un suo prolungamento, il punto sulla linea univariante è un punto di reazione

(peritettico), ovvero una fase solida formatasi reagisce con il liquido per formare l'altra fase solida (es.:  $A+liq \rightarrow B$ ). La fase in reazione è quella più lontana dall'intersezione sul prolungamento;

d) se la curva univariante interseca la linea di Alkemade (p.es. a volte sui bordi del diagramma ternario), il punto di intersezione è un massimo della curva univariante.

In accordo alla regola della leva, i segmenti formati sulla linea di Alkemade dal punto di intersezione delle retrotangenti e dalle composizioni delle fasi solide danno le proporzioni relative delle fasi solide che cocristallizzano istantaneamente dal liquido.

Dopo aver identificato il senso della diminuzione di temperatura sulle linee univarianti, nonché il tipo di curva univariante (cotettica, peritettica), è possibile identificare il tipo di punti invarianti, ovvero i punti di intersezione di tre linee univarianti (o di tre campi di liquidus contigui)

Questi concetti sono perfettamente validi anche se le fasi che cristallizzano sono soluzioni solide, nel qual caso occorre tenere conto della composizione della soluzione solida su ogni punto delle curve univarianti.

N.B. un composto è a fusione incongruente quando il punto (o il suo range di composizione se si tratta di una soluzione solida) non giace all'interno del suo campo di stabilità.

### COTETTICHE E CURVE DI REAZIONE

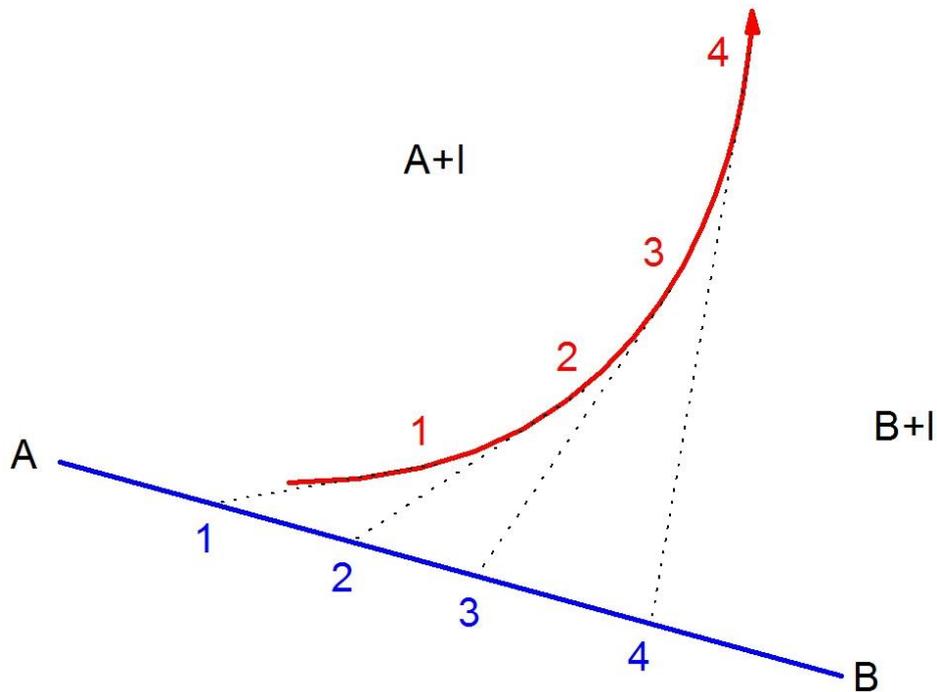
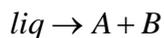


Figura 5.57: cotettica di Alkemade

Coeutettica, curva di sottrazione



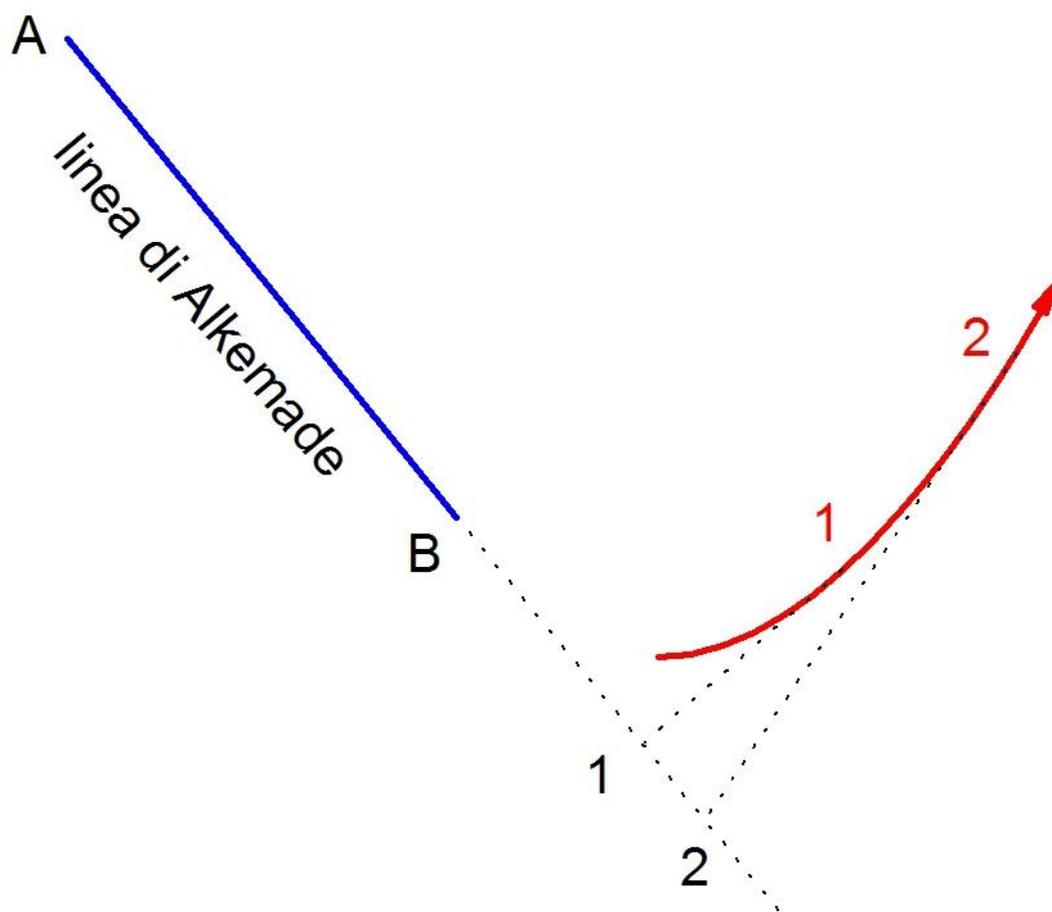
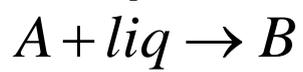


Figura 5.58: linea di Alkemade.

Reazione peritettica



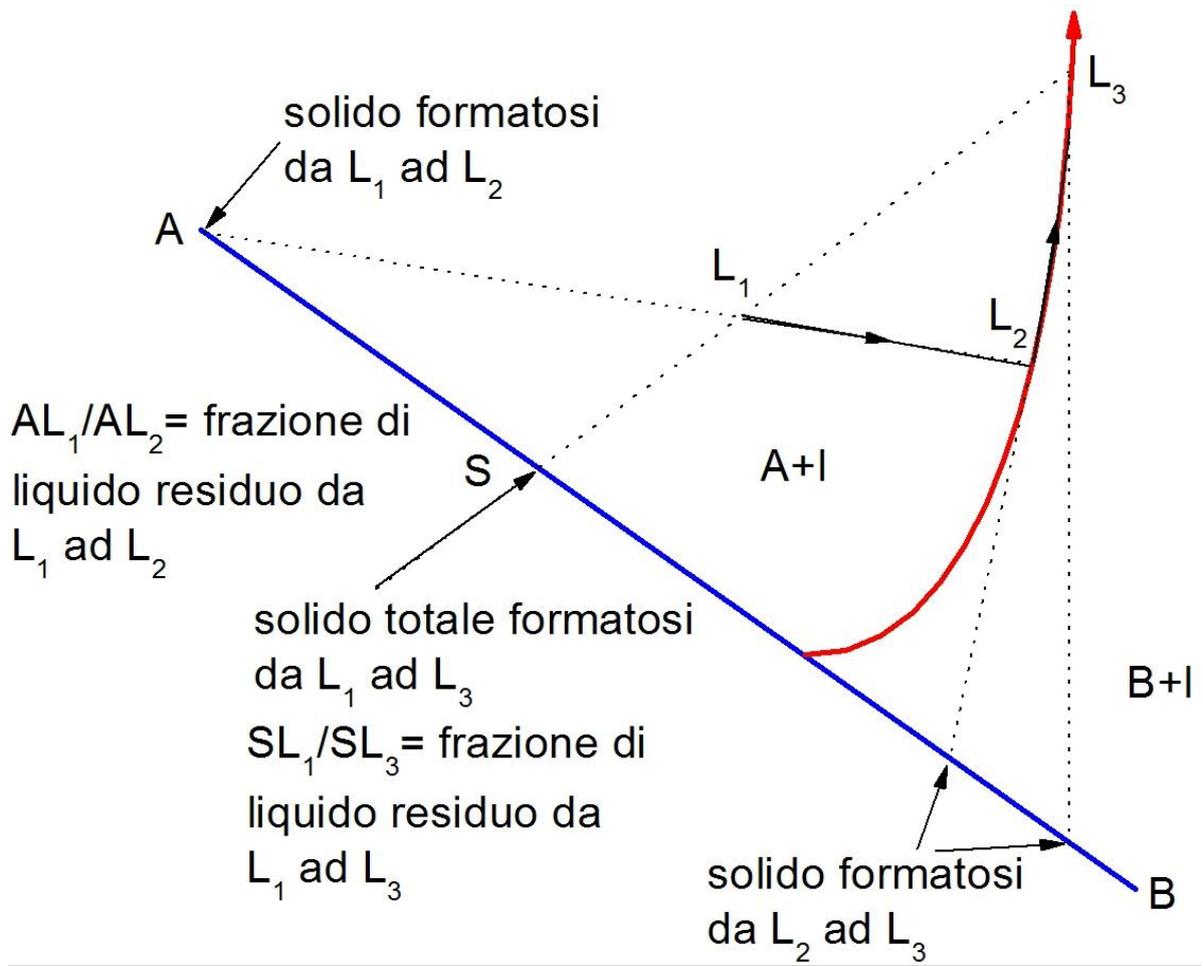


Figura 5.59: descrizione delle fasi attraverso la linea di Alkemade.

Regola della leva

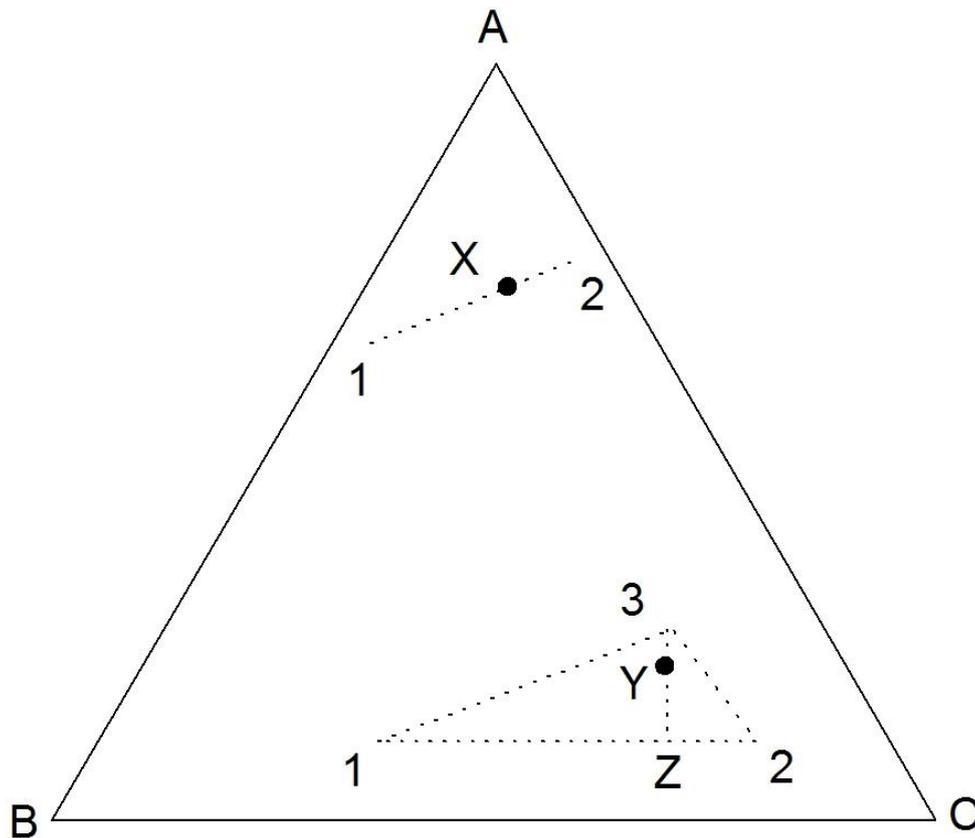


Figura 5.60: regola della leva per i diagrammi ternari.

$$\frac{X2}{X1} = \frac{m_1}{m_2}$$

$$\frac{3}{1+2} = \frac{YZ}{Y3}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{2Z}{1Z}$$

### TRIANGOLI DI ALKEMADE

Le linee di Alkemade hanno il loro corrispettivo bidimensionale nei triangoli di Alkemade, formati dalla composizione delle tre fasi solide che coesistono in un punto invariante.

Un liquido che è contenuto in un determinato triangolo di Alkemade deve concludere la sua cristallizzazione nel punto invariante in cui sono coesistenti le tre fasi solide del triangolo.

Se il punto invariante di pertinenza giace all'interno del triangolo di Alkemade, esso è un minimo termico (un eutettico ternario).

Se esso giace al di fuori del triangolo di Alkemade, esso non è un minimo termico, ed è quindi un punto di reazione.

I punti di reazione sono di due tipi.

I triangoli di Alkemade, nonchè le linee di Alkemade, per definizione non si possono intersecare; al massimo possono avere un lato in comune.

TOPOLOGIA DEI PUNTI INVARIANTI NEI DIAGRAMMI DI FASE TERNARI

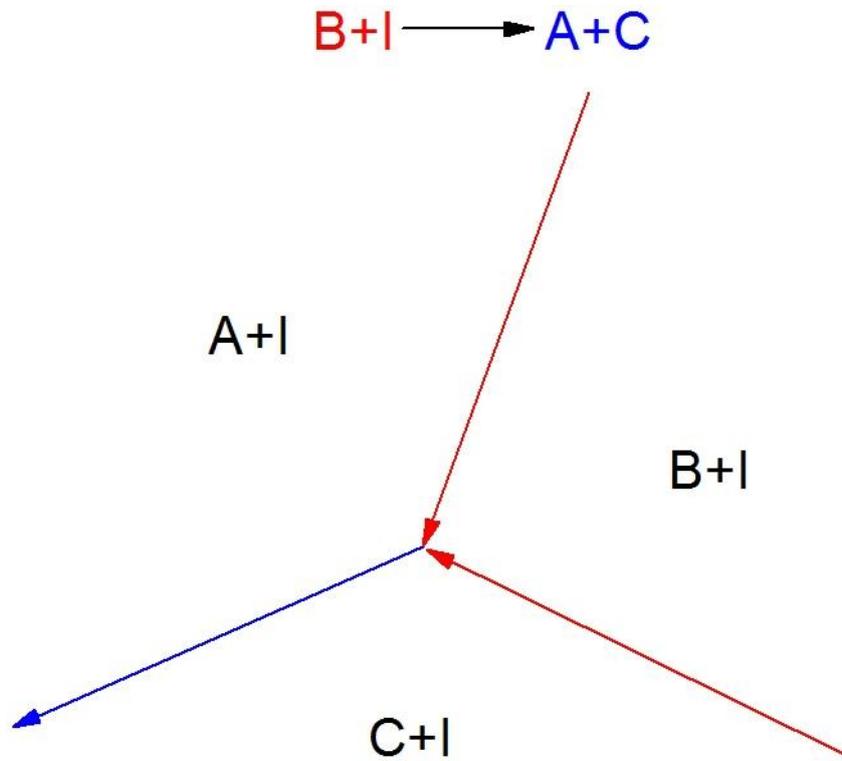


Figura 5.61: punto di reazione

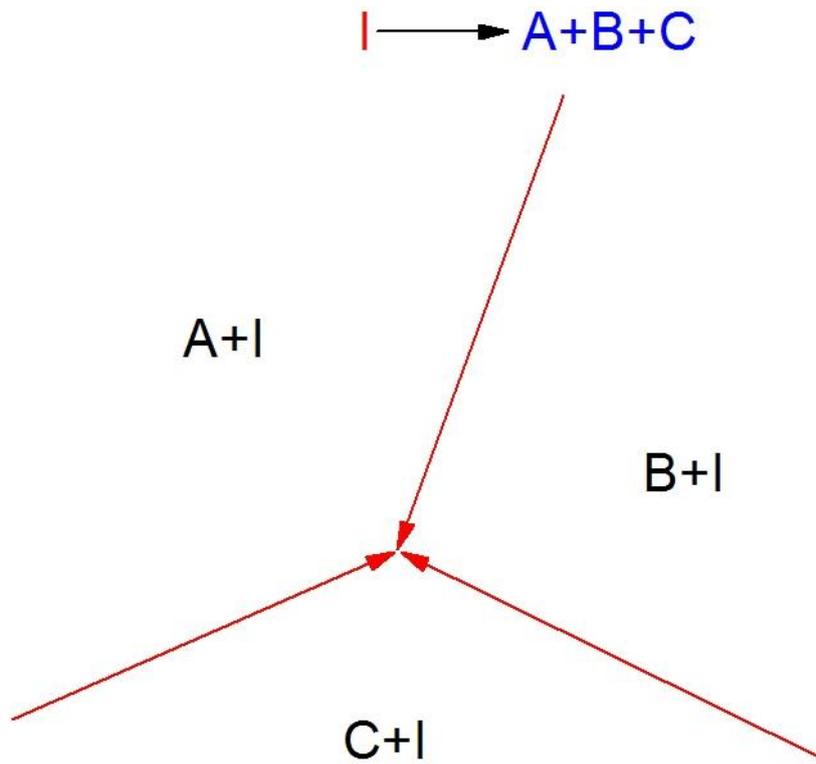


Figura 5.62: punto eutettico

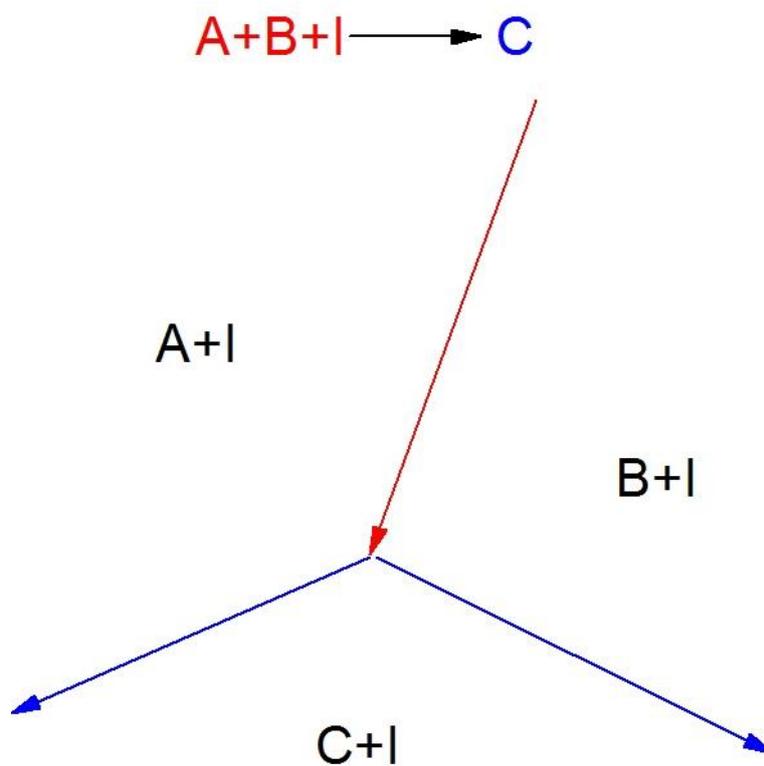


Figura 5.63: punto di distribuzione

TRAIETTORIE DI CRISTALLIZZAZIONE ALL'INTERNO DEL CAMPO DI STABILITA' DI MISCELE ISOMORFE

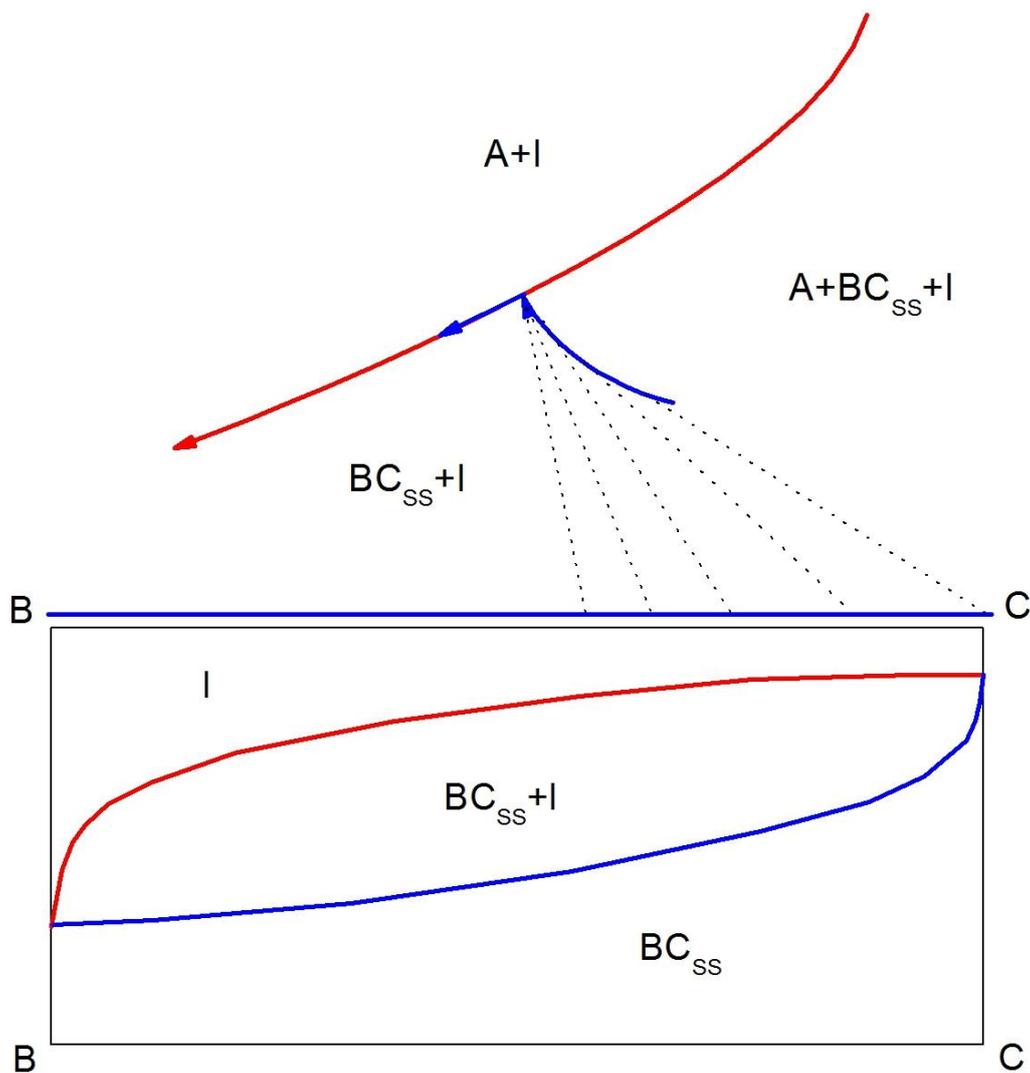


Figura 5.64: traiettorie di cristallizzazione all'interno del campo di stabilità di miscele isomorfe.

Le traiettorie di cristallizzazione all'interno del campo di stabilità di miscele isomorfe sono curve, anzichè segmenti di retta.

Questo è dovuto ovviamente al fatto che non cristallizza sempre una fase a composizione chimica fissa bensì una miscela di composizione variabile, sempre più ricca del componente bassofondente al diminuire della temperatura del sistema, e ricavabile dall'intersezione della retrotangente alla traiettoria di cristallizzazione con linea di composizione della miscela isomorfa.

La composizione della miscela può essere ottenuta proiettando dall'altra fase che cristallizza sulla cotettica la composizione del liquido sul linea di composizione della miscela isomorfa e riconducendo il liquido al diagramma binario corrispondente.

La concavità della traiettoria di cristallizzazione è rivolta sempre dal lato opposto a quello del termine della miscela di più bassa temperatura.

Le linee di Alkemade sulla curva cotettica congiungeranno le differenti composizioni della miscela isomorfa e dell'altra fase in cotettica.

#### ESEMPI DI DIAGRAMMI TERNARI

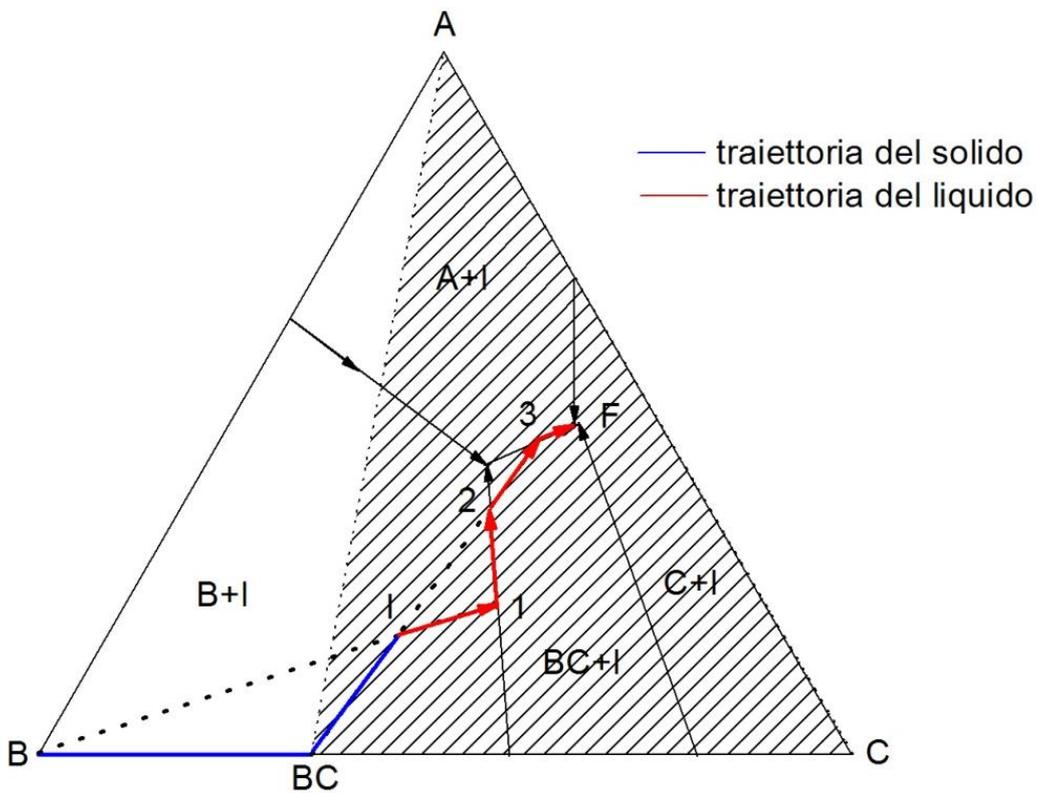
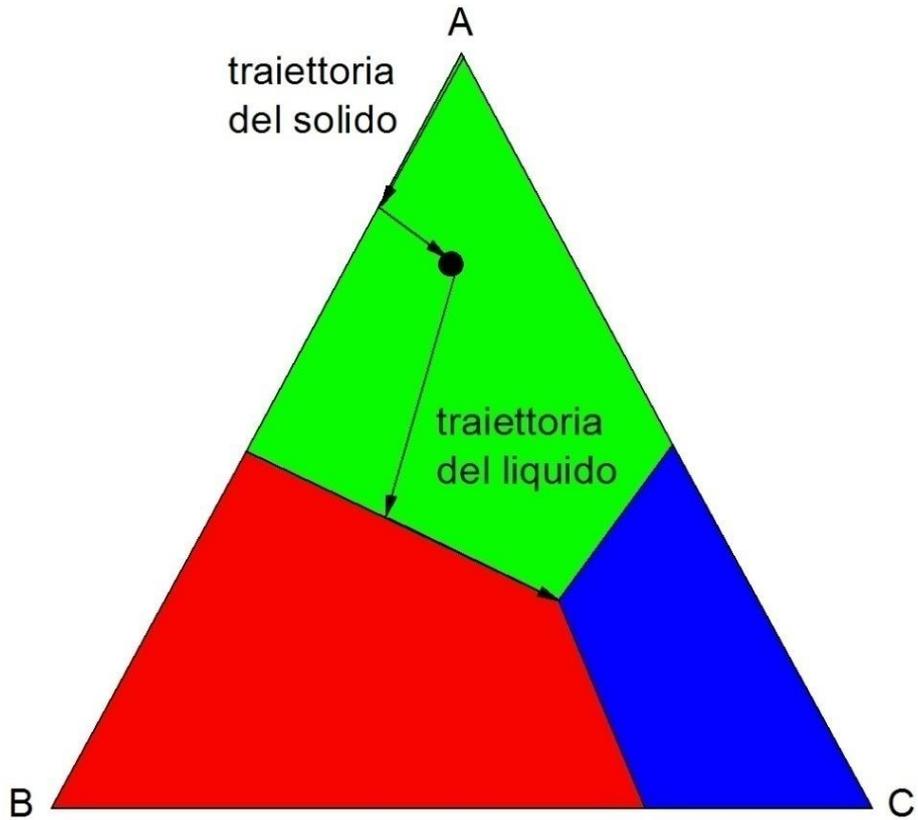


Figura 5.65: traiettorie di trasformazione in un diagramma ternario.

Liquidi nel triangolo bianco chiaro termineranno la cristallizzazione nel punto r, liquidi nel triangolo tratteggiato termineranno la cristallizzazione in F.

Da notare che il liquido nel punto 2 sarà colineare con il liquido iniziale e con BC. Questo significa che la reazione di B con il liquido sarà terminata, B si è esaurito, ed il liquido sarà in grado di entrare all'interno del campo di stabilità di BC, essendo il sistema diventato divariante.

DIAGRAMMA CON COMPOSTO A FUSIONE INCONGRUENTE E PUNTO DI DISTRIBUZIONE

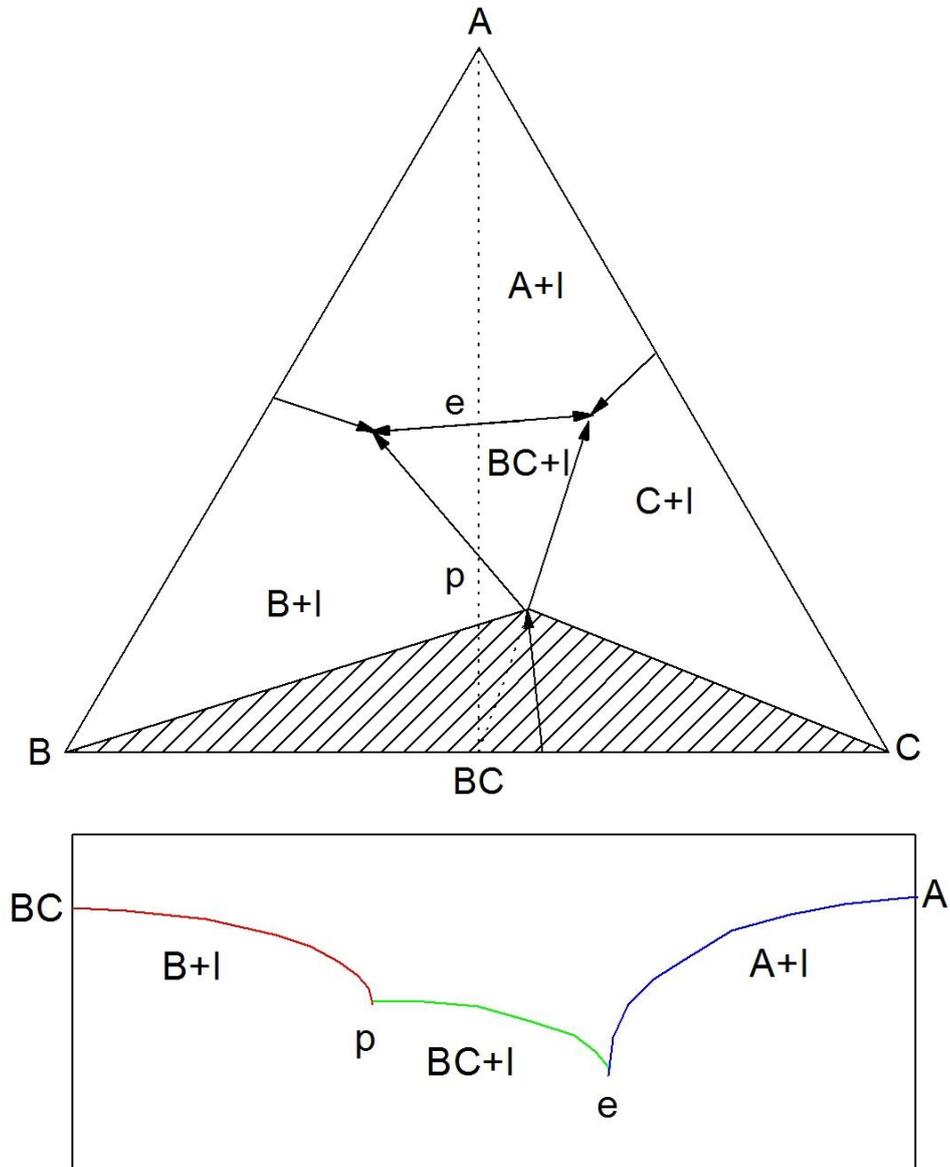


Figura 5.66: rappresentazione schematica del diagramma binario BC-A

Il triangolo tratteggiato indica le composizioni che evolveranno verso il punto di distribuzione (p). I liquidi potranno uscire dal punto di distribuzione verso sinistra o verso destra se provengono rispettivamente dai sottotriangoli BpBC oppure CpBC. Sono inoltre presenti curve peritetiche e barriere termiche

CRISTALLIZZAZIONE ALL'EQUILIBRIO E CRISTALLIZZAZIONE FRAZIONATA

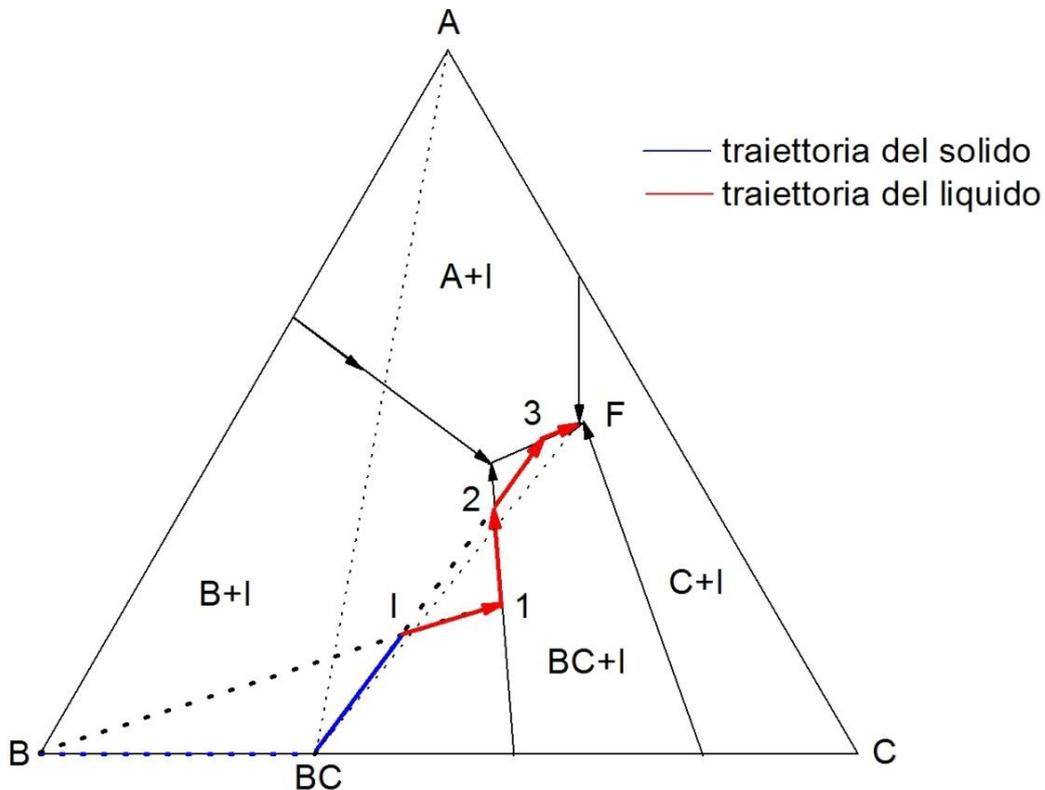


Figura 5.67: cristallizzazione frazionata.

a: cristallizzazione all'equilibrio. Il solido è sempre in contatto con il liquido e può quindi reagire per formare un'altro solido, cambiando gradualmente di composizione  
 solidi formatisi effettivamente: BC (da I a 3), BC+A (da 3 a F), BC+A+C (eutettico)

b: cristallizzazione frazionata. Il solido formatosi non reagisce con il liquido e si separa, permettendo al liquido residuo (che rappresenta il sistema) di spostarsi ben dentro il campo di BC, ed addirittura di andare in cotettica con C prima di raggiungere l'eutettico ternario  
 solidi formatisi effettivamente: B (da I a 1), BC (da 1 a 2), BC+C (da 2 a F), BC+A+C (eutettico)

Esempio di diagramma ternario con completa miscibilità dei tre componenti

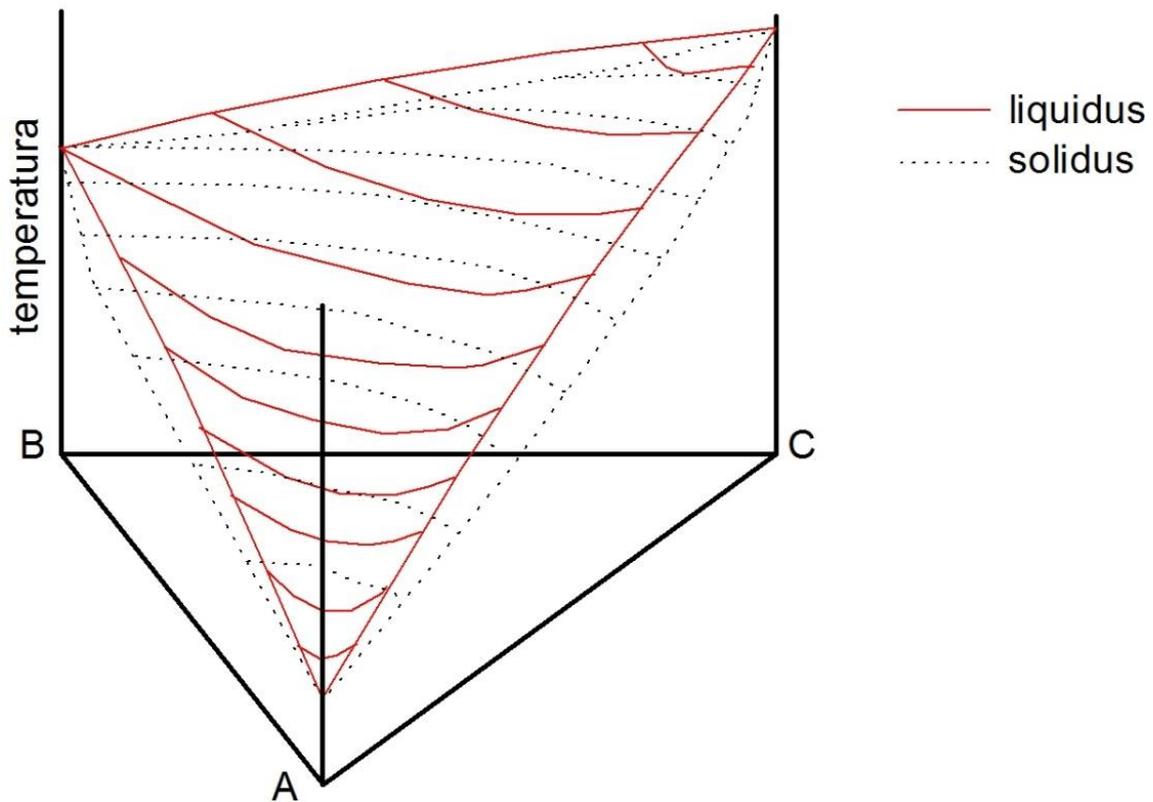


Figura 5.68: diagramma ternario con completa miscibilità dei tre costituenti.

Sulle facce del prisma si riconoscono i diagrammi binari. Le linee rappresentano intersezioni delle superfici di liquidus e solidus con sezioni isoterme.

Proiettando le sezioni su un piano:

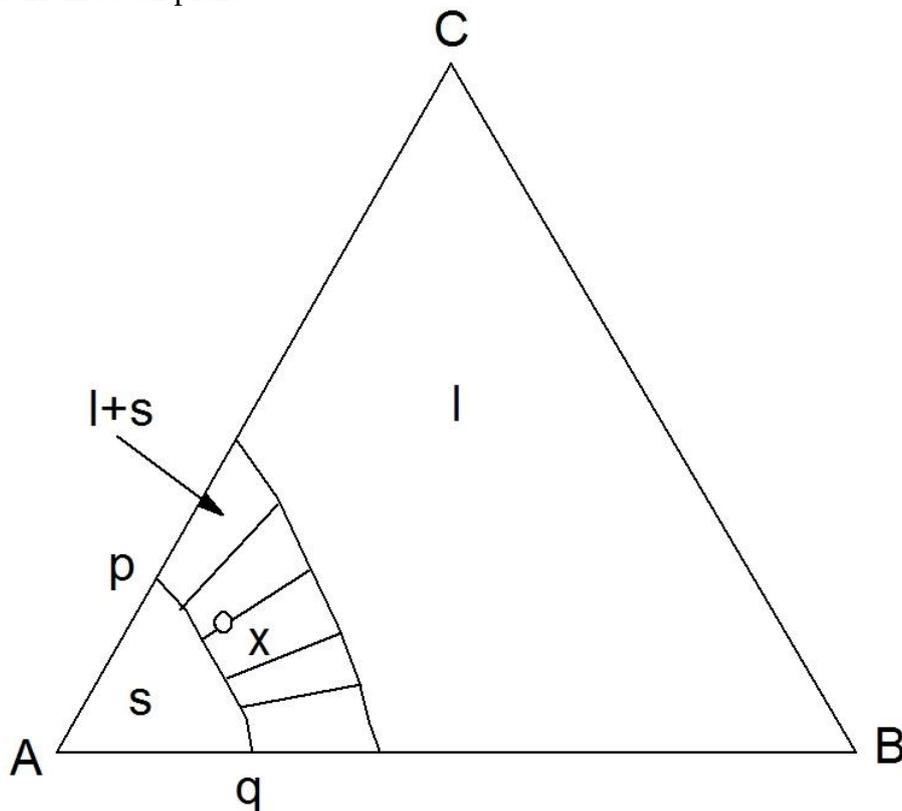


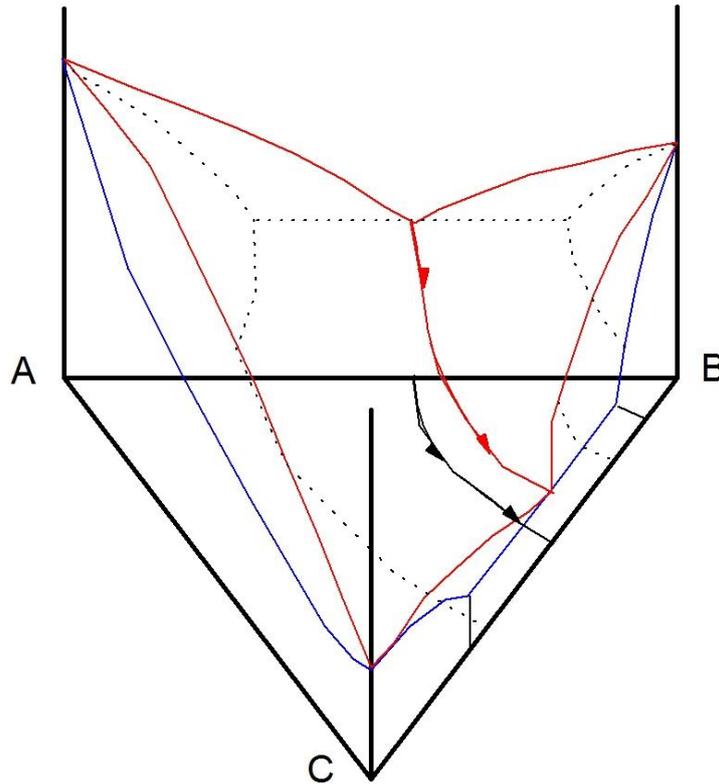
Figura 5.69: zone di coesistenza liquido-solido.

si riconoscono le regioni in cui è stabile una fase sola (s, l) oppure una miscela di fasi (l + s). Le composizioni delle fasi in equilibrio tra loro sono mostrate dalle linee interne.

Una sezione verticale individua in segmento sul triangolo di Gibbs e mostra le regioni di stabilità delle fasi o delle loro miscele in funzione della temperatura.

Diagrammi di stato con eutettici.

Esempio di due eutettici binari e proiezione sul triangolo di Gibbs.



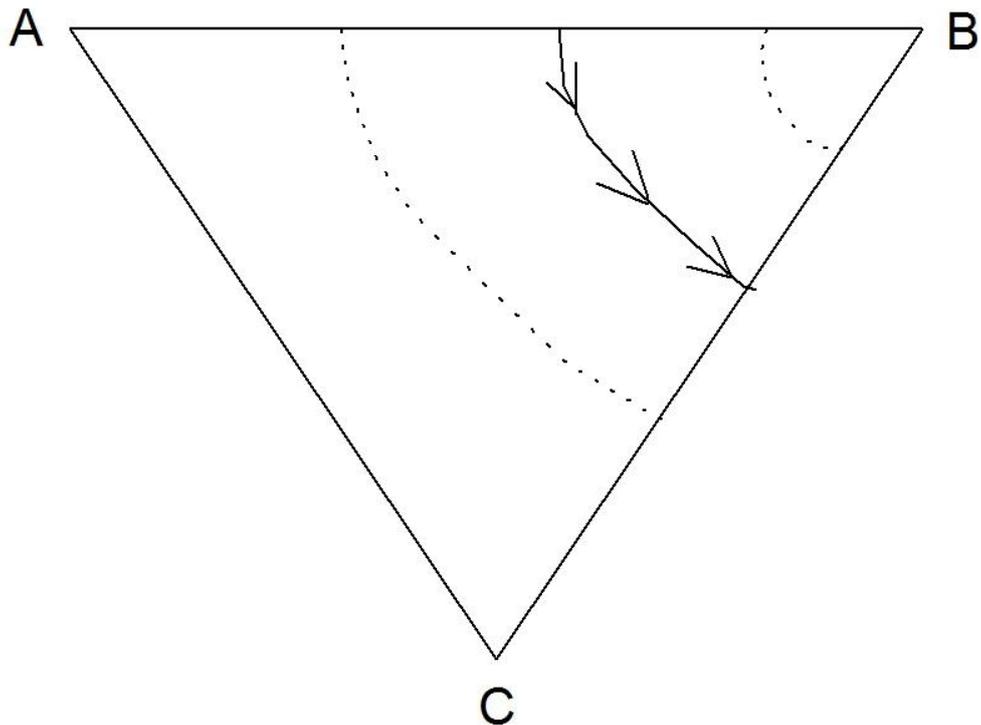


Figura 5.70: diagramma ternario con due eutettici binari.

Osserviamo ora le trasformazioni che avvengono durante il raffreddamento di una lega generica. La composizione del materiale è indicata dal punto nero.

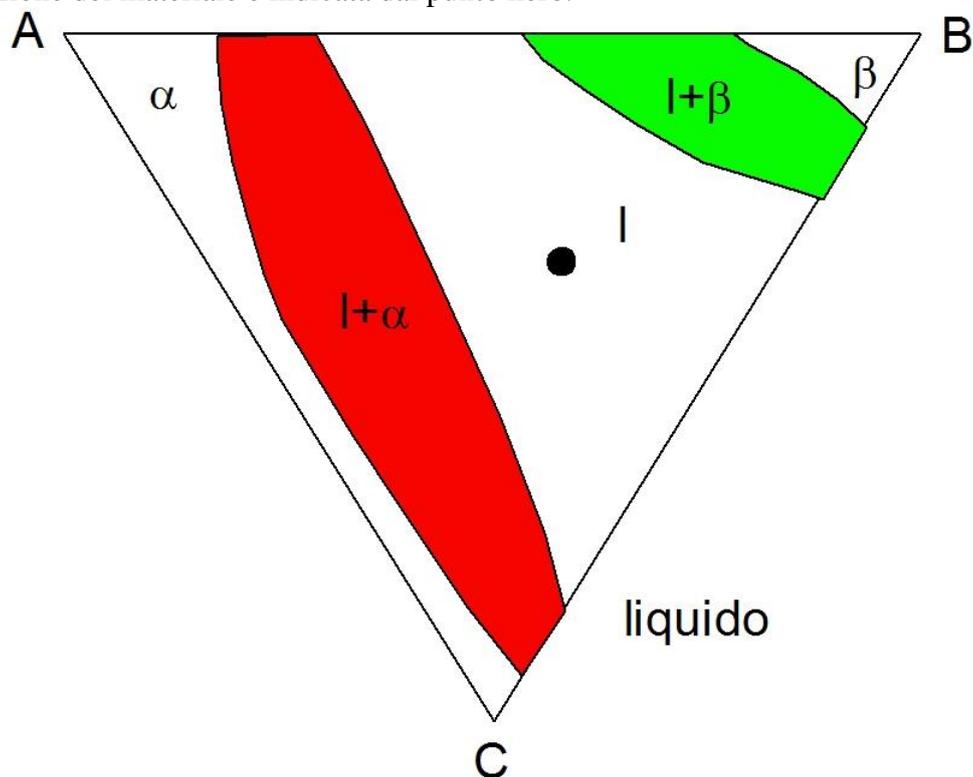


Figura 5.71: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero è allo stato liquido.

Liquido: la lega è liquida (varianza 3). In tutte le altre regioni del diagramma si hanno equilibri bifasici.

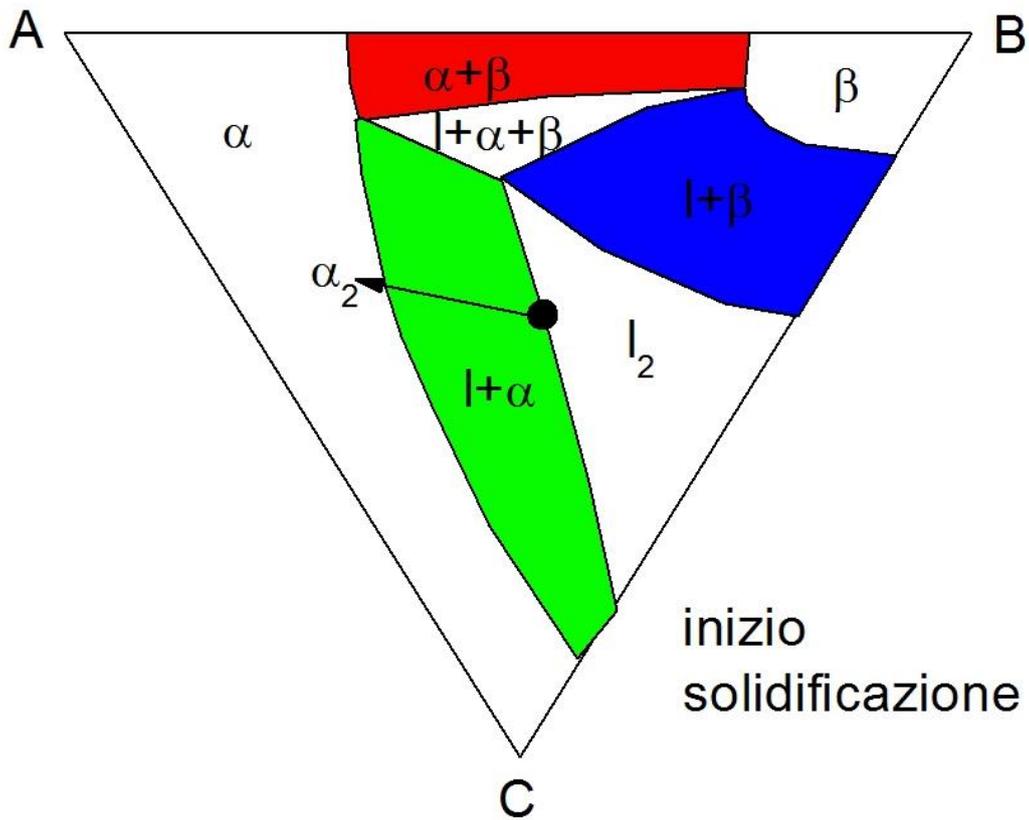


Figura 5.72: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero inizia la solidificazione.

Inizio solidificazione: la temperatura ha raggiunto il punto di liquidus per la lega. Inizia la solidificazione di  $\alpha$  (varianza 2).

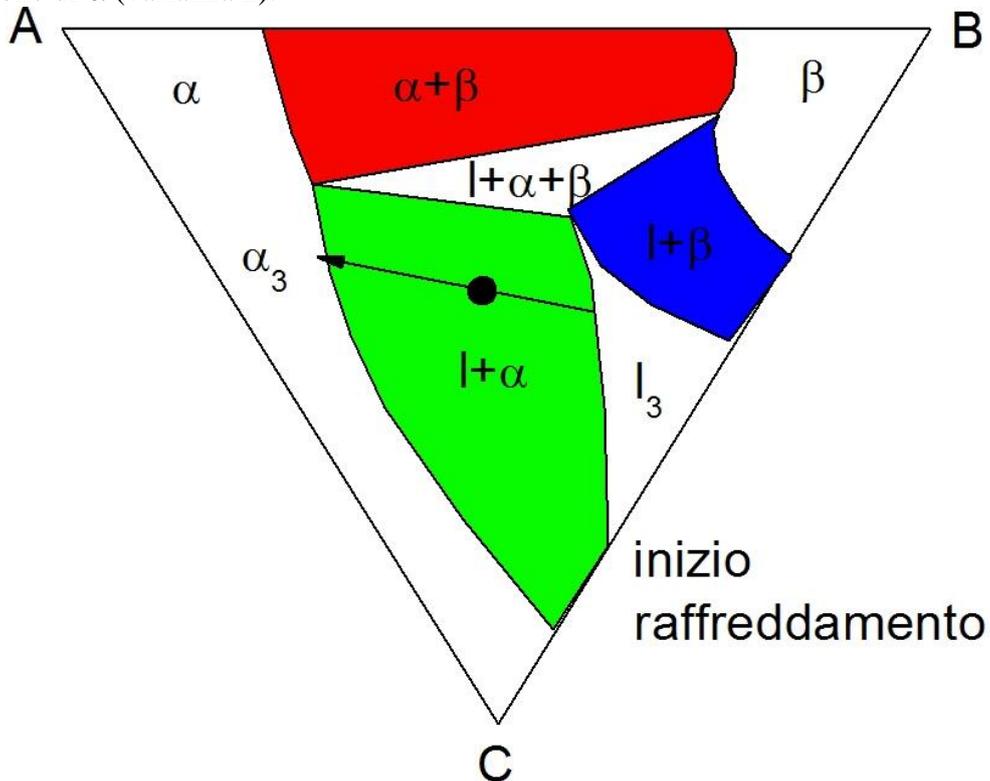


Figura 5.73: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero forma la fase solida  $\alpha$ .

Inizio raffreddamento: la lega è in campo bifasico. La freccia collega le composizioni in equilibrio.

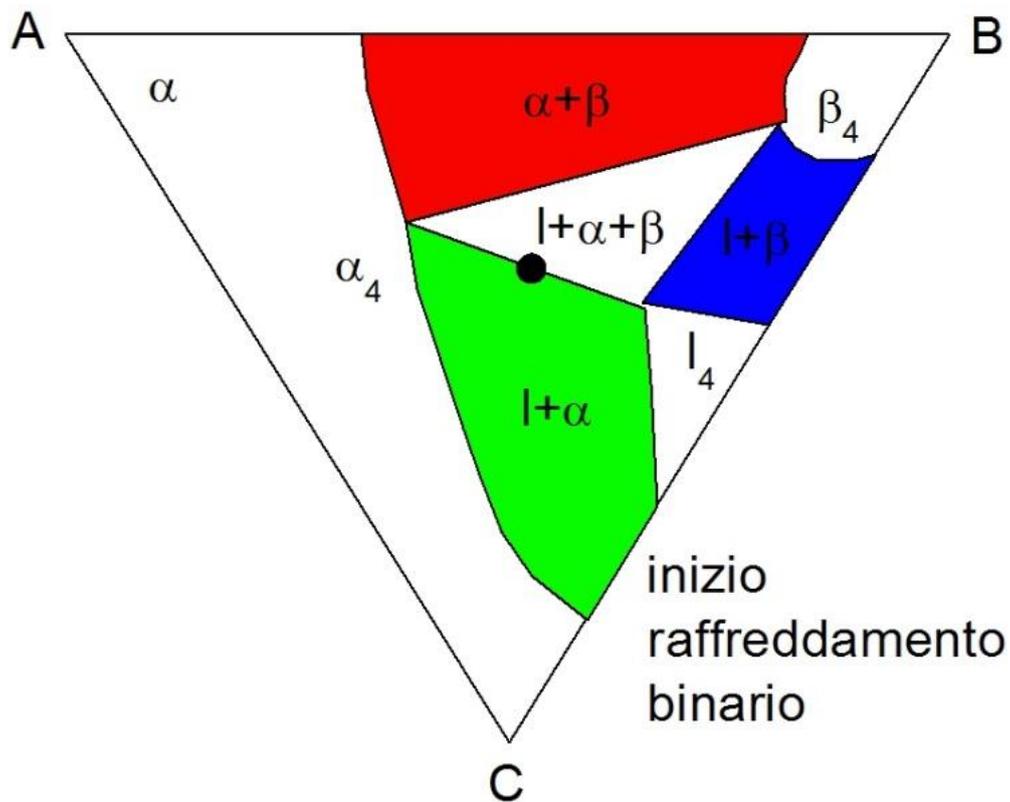


Figura 5.74: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero forma la fase solida  $\alpha$  e la fase solida  $\beta$ .

Inizio del raffreddamento binario: la lega si trova sul lato del triangolo che esprime l'equilibrio trifasico. Inizia anche la solidificazione di  $\beta$  (varianza 1).

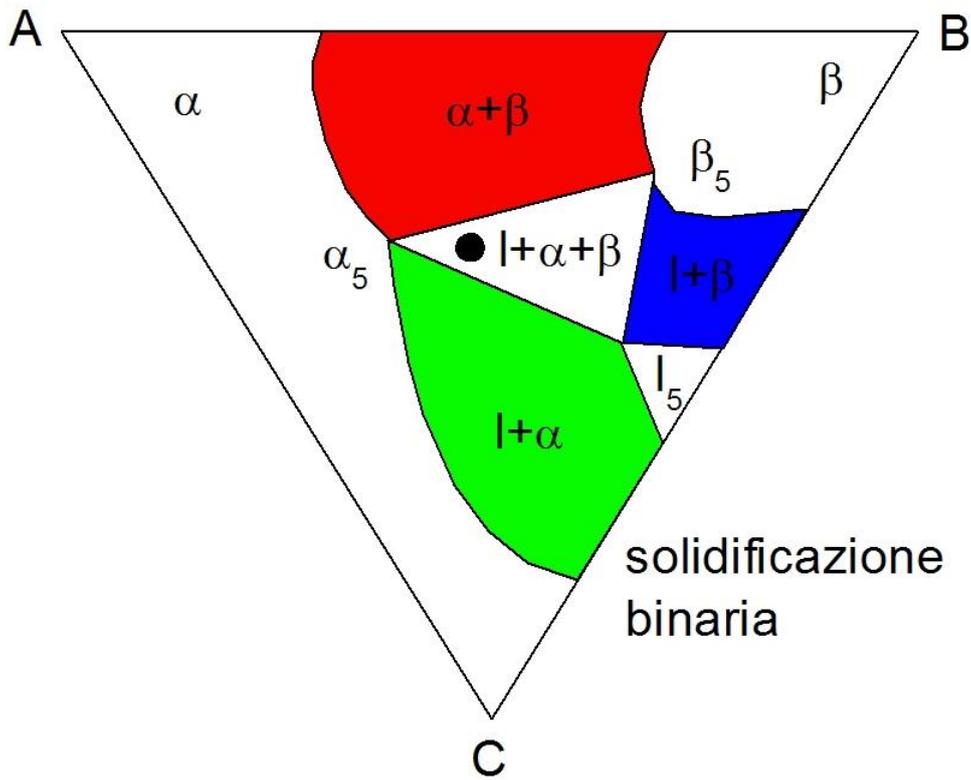


Figura 5.75: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero raffreda nella fase solida  $\alpha$  e  $\beta$ .

Solidificazione binaria: la lega è in campo trifasico. Le composizioni in equilibrio si trovano ai vertici del triangolo.

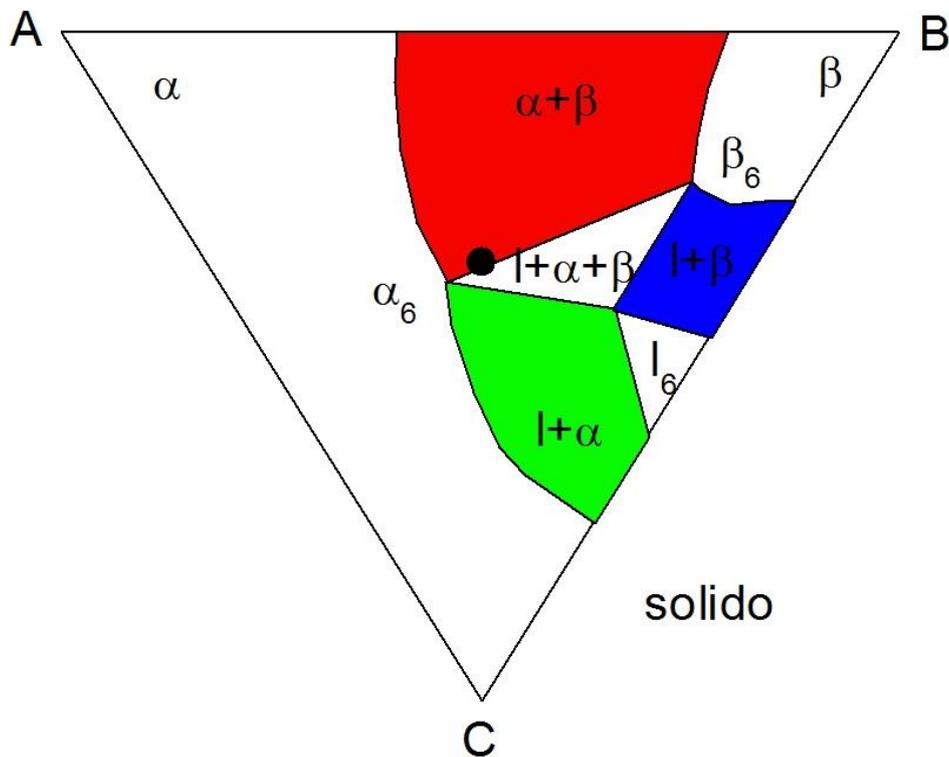
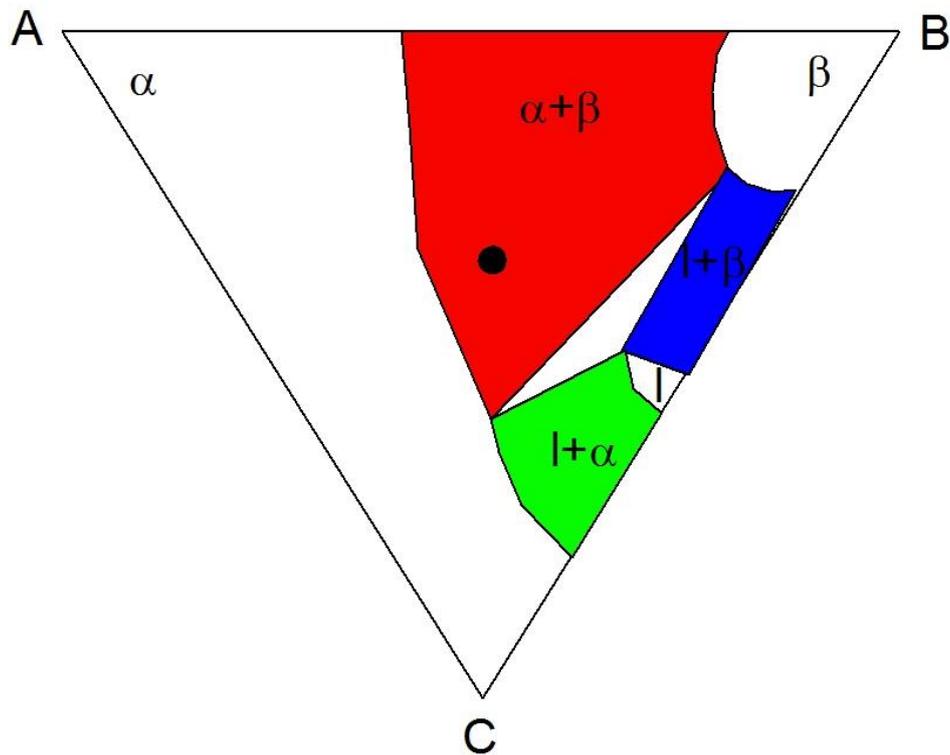


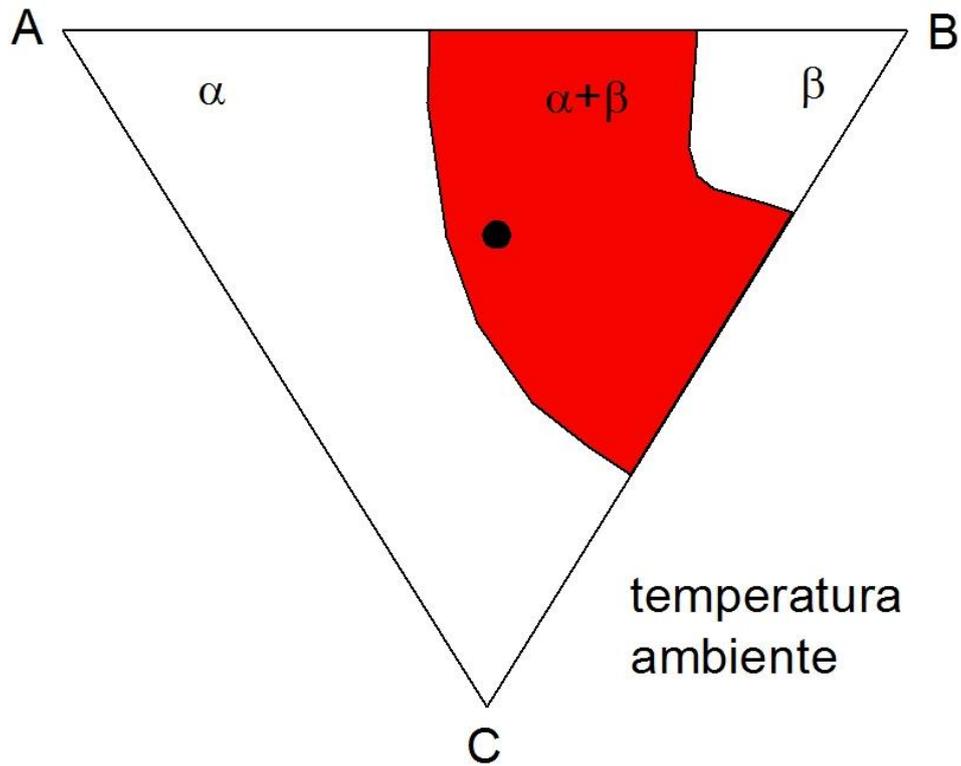
Figura 5.76: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero termina la solidificazione.

Solido: la temperatura ha raggiunto il punto di solidus per la lega. Finisce la solidificazione.



*Figura 5.77: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero raffredda nella fase solida  $\alpha$  e  $\beta$ .*

La lega è solida. In altre regioni del diagramma si hanno equilibri bifasici e trifasici che coinvolgono il liquido.



*Figura 5.78: sezione isoterma a temperatura ambiente.*

Temperatura ambiente: la sezione contiene una regione di coesistenza  $\alpha + \beta$  (varianza 2).

Eutettico ternario

Tre diagrammi binari eutettici danno luogo ad un diagramma eutettico ternario.

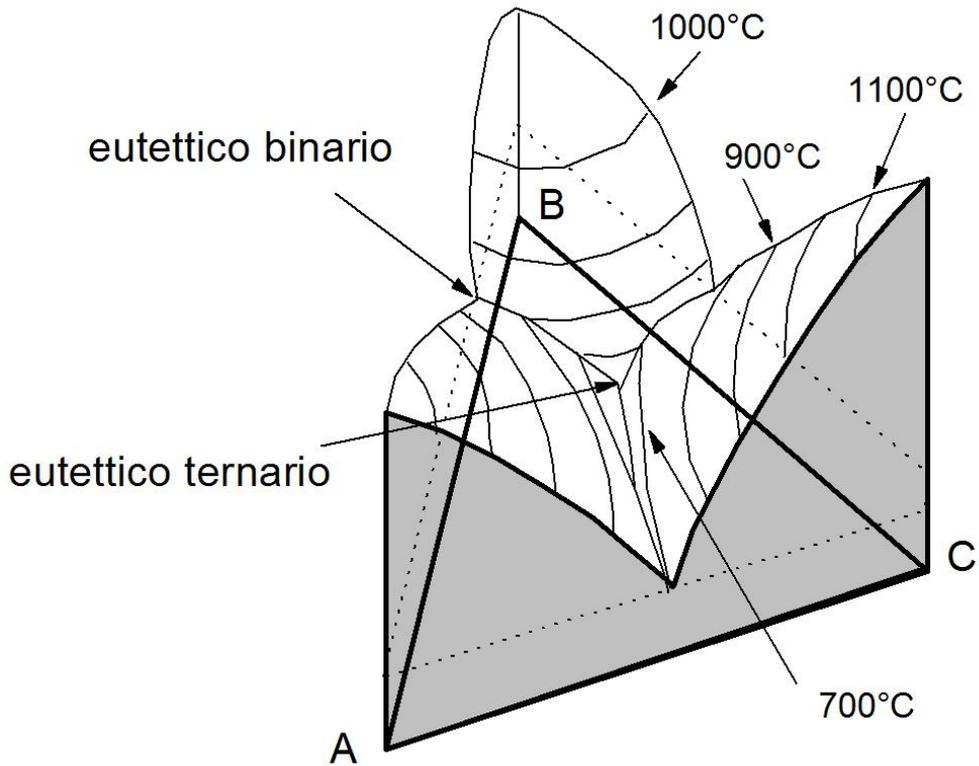
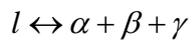


Figura 5.79: diagramma con eutettico ternario.



Le superfici sono zone bifasiche di coesistenza di una fase solida A, B o C e di un liquido di composizione derivante dalla posizione rappresentativa del sistema

$$V = 3 - 2 + 1 = 2$$

Le curve sono trifasiche e sono zone di coesistenza di due fasi solide AB, BC o AC e di un liquido di composizione espressa dal punto sulla curva

$$V = 3 - 3 + 1 = 1$$

La proiezione della superficie di liquidus mostra che l'eutettico ternario cade a temperatura inferiore a quelle dei tre binari.

L'eutettico ternario ha 4 fasi A, B, C e un liquido di composizione eutettica

$$V = 3 - 2 + 1 = 2$$

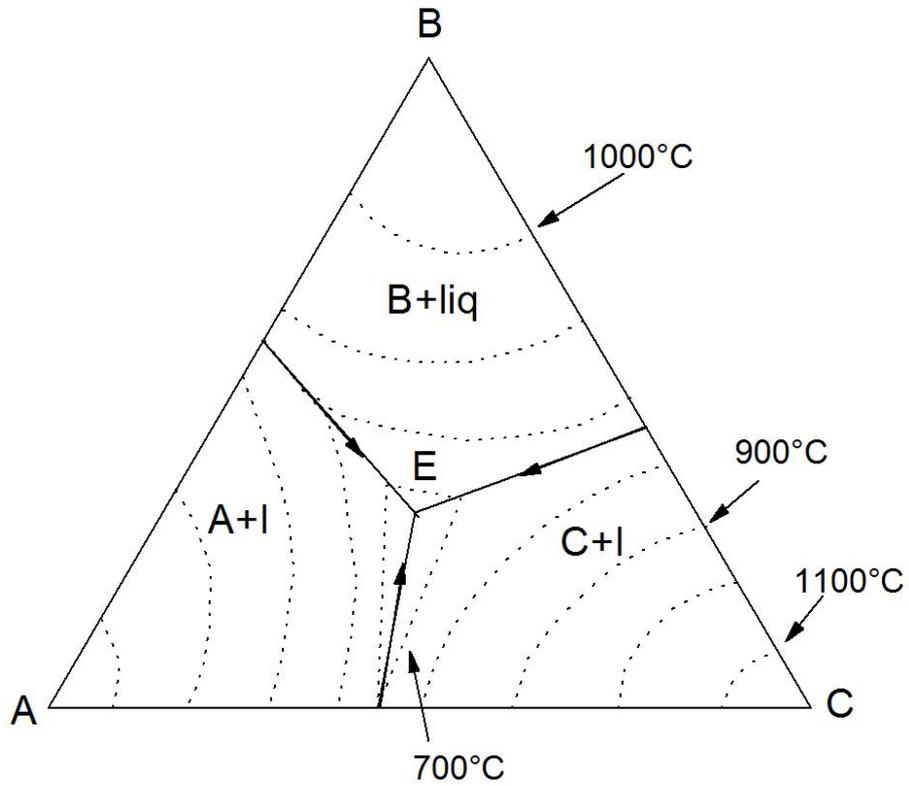


Figura 5.80: sezione isoterma mostrante l'eutettico ternario che cade a temperatura inferiore rispetto ai tre eutettici binari.

Osserviamo ora la situazione di differenti sezioni isoterme.  
 Temperatura superiore all'eutettico ternario:

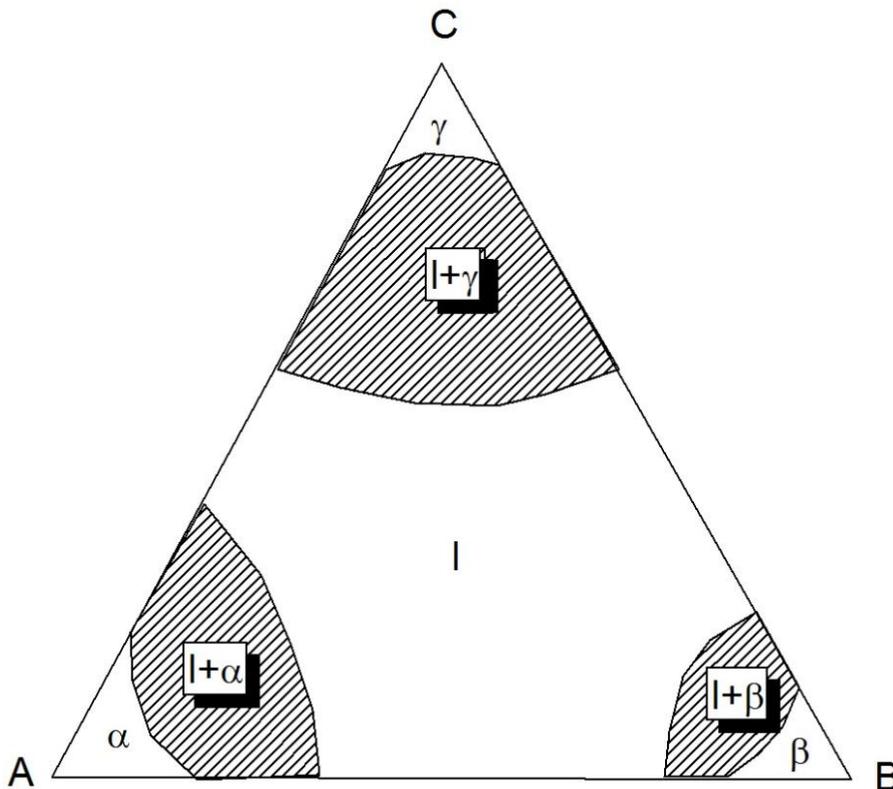


Figura 5.81: sezione isoterma con temperatura superiore a quella dell'eutettico ternario.

le fasi  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  si trovano ai vertici del triangolo. Si riconoscono tre regioni bifasiche.

Temperatura vicina all'eutettico ternario:

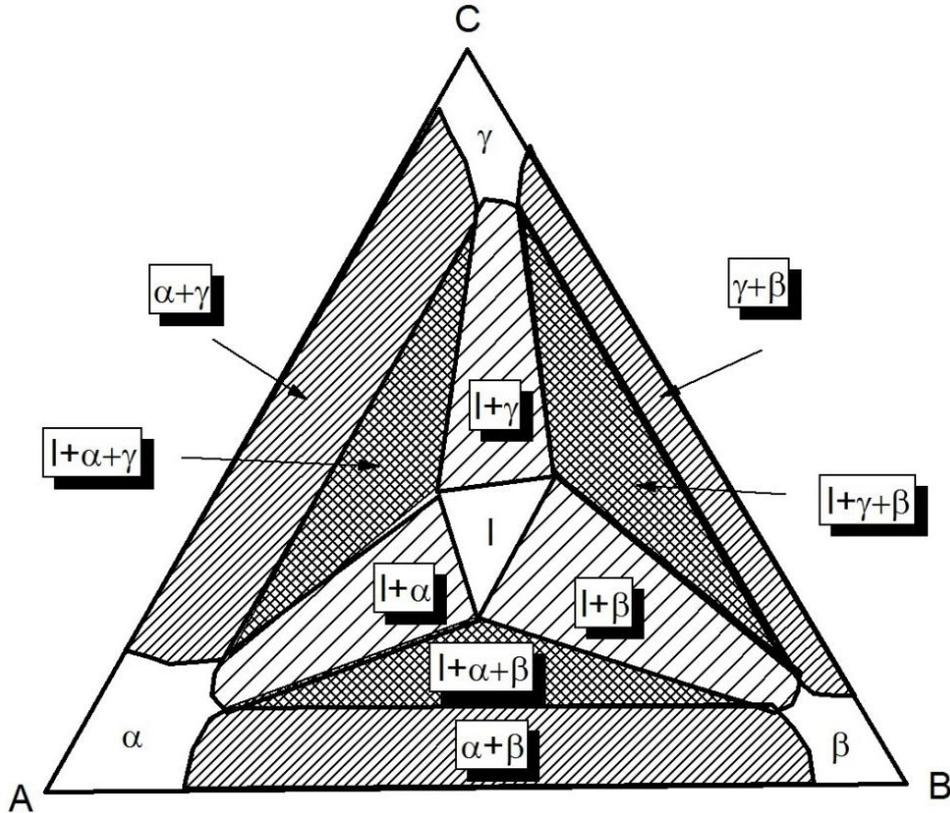


Figura 5.82: sezione isoterma con temperatura molto prossima a quella dell'eutettico ternario.

regioni trifasiche sono rappresentate come triangoli; al loro interno le composizioni in equilibrio si trovano ai vertici del triangolo.

Alla temperatura eutettica il liquido di composizione eutettica (cerchio nero) è in equilibrio con  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

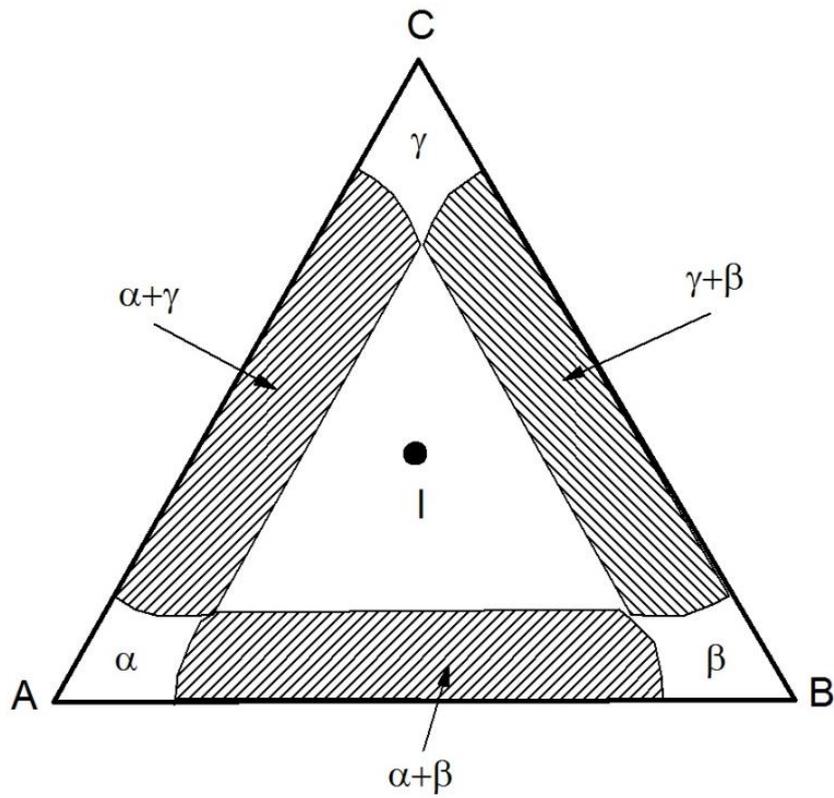


Figura 5.83: trasformazioni di un liquido di composizione eutettica.

Sotto la temperatura eutettica le fasi stabili sono date da

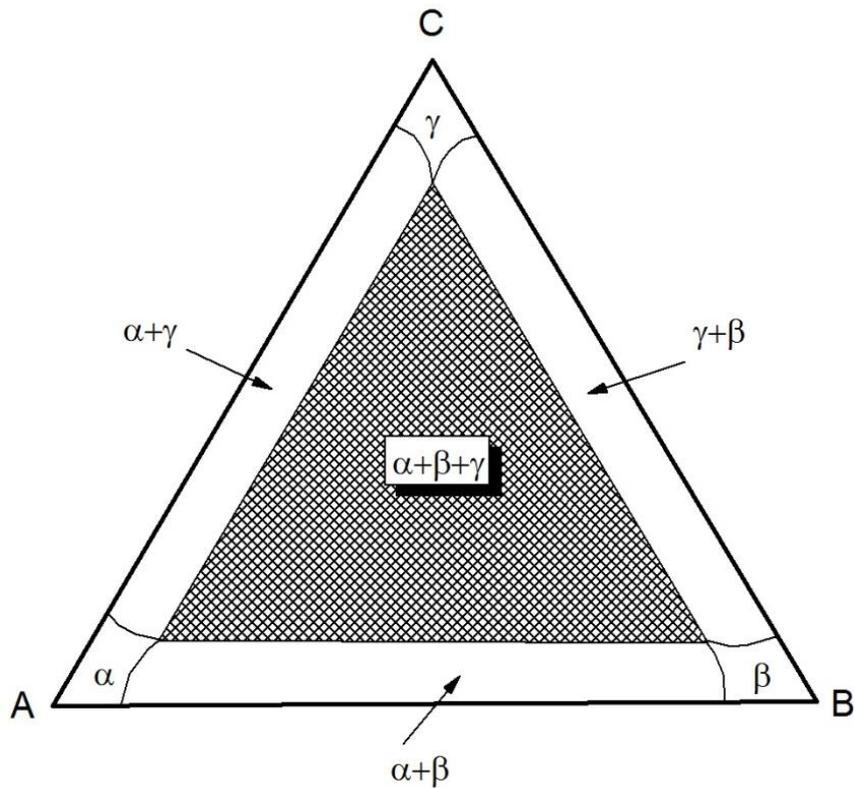


Figura 5.84: fasi solide presenti nel diagramma ternario.

La regola della leva nei campi trifasici dei ternari. Il punto P rappresenta la composizione della lega. Le frazioni delle fasi sono ottenute tracciando segmenti dal vertice al lato opposto attraverso P. Ogni segmento si spezza in due ottenendo la frazione della fase che sta al vertice e la somma delle frazioni delle fasi unite dal lato opposto. Pertanto:

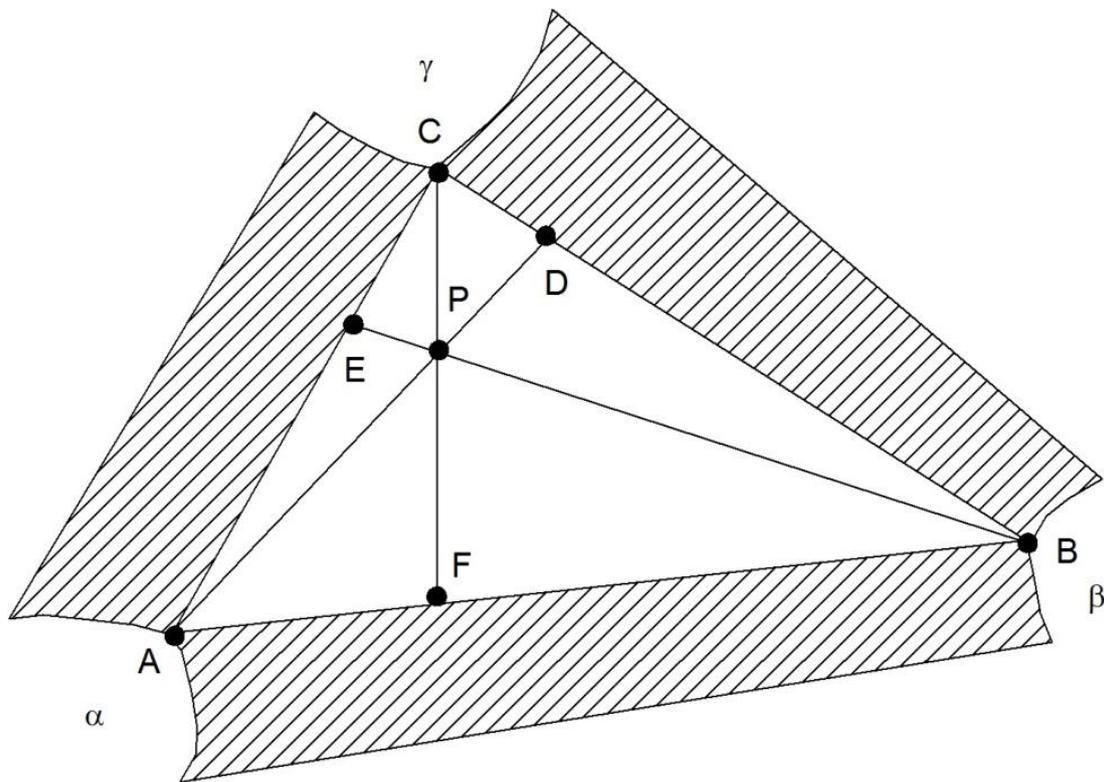


Figura 5.85: regola della leva nei campi trifasici.

$$f_{\alpha} = \frac{PD}{DA}$$

$$f_{\beta} = \frac{PE}{BE}$$

$$f_{\gamma} = \frac{PF}{CF}$$

## Capitolo VI

### DIAGRAMMA FERRO-CARBONIO

Gli acciai sono leghe Fe-C rappresentanti il maggior quantitativo di leghe metalliche prodotte dall'uomo annualmente (1 Miliardo di tonnellate/anno). Il successo di tali materiali risiede nella enorme varietà di microstrutture e proprietà meccaniche ottenibili al variare delle composizioni e delle trasformazioni allo stato solido inducibili da trattamento termico. Nello studio degli acciai è quindi utile, per maggior chiarezza, fissare le diverse proprietà del ferro puro, l'effetto derivante dall'aggiunta di carbonio e infine l'effetto dei diversi elementi di lega sulle innumerevoli proprietà ottenibili da tali materiali.

I diagrammi di stato si riferiscono a condizioni di equilibrio ottenibile con raffreddamento sufficientemente lento, sorgono problemi come spesso accade nei casi pratici, in cui tali condizioni di equilibrio non vengono raggiunte.

Il Ferro puro ha un punto di fusione a 1537° C; a 20° C ha peso specifico di 7,84 gr/cm<sup>3</sup>.

Cristallizza nel sistema cubico.

La più importante proprietà del ferro dal punto di vista metallurgico è il suo polimorfismo cristallino.

Il ferro alfa, stabile al di sotto di 912 °C ed il ferro delta stabile da 1394 °C a 1536 °C hanno cella elementare cubica a corpo centrato, contenente due atomi di ferro.

Tra 9012 °C e 1396 °C vi é il ferro gamma con cella elementare cubica a facce centrate, con quattro atomi di ferro. Tale struttura presenta al centro della cella una grossa lacuna ottaedrica, rendendo ragione della possibilità di formazione con carbonio e azoto di soluzioni solide per intrusione.

A differenza del ferro delta e delle sue soluzioni solide con carbonio e azoto, il ferro alfa presenta a temperatura ordinaria comportamento ferromagnetico. Il ferro alfa ha punto di Curie a 768 °C.

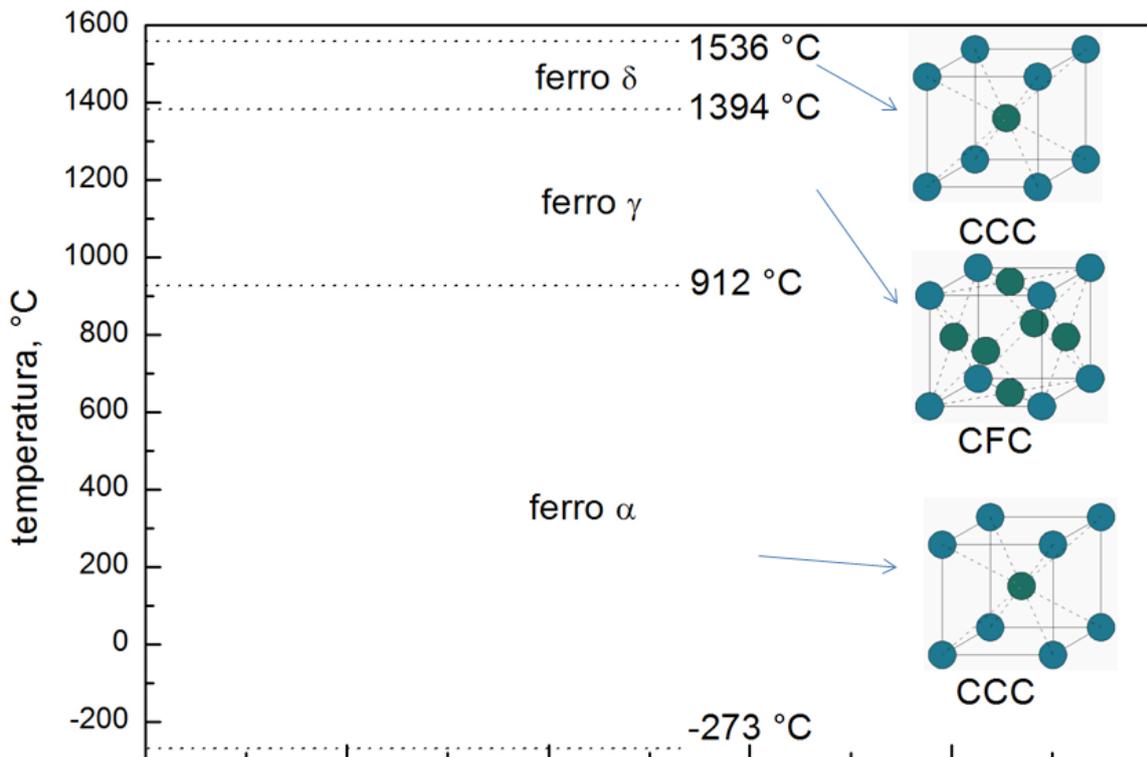


Figura 6.1: modificazioni allotropiche del Ferro al variare della temperatura.

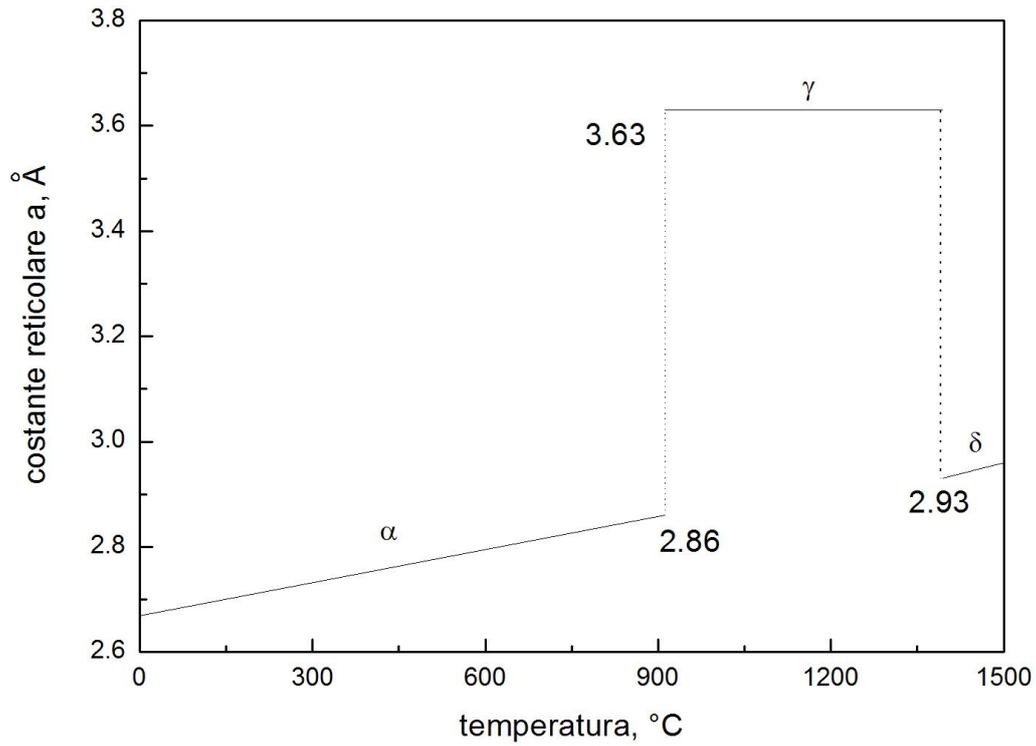


Figura 6.2: variazione del parametro reticolare del ferro puro al variare della temperatura.

L'importanza di tale fenomeno risiede nelle dimensioni dei siti interstiziali dove possono trovare allocazione gli atomi estranei in soluzione solida.

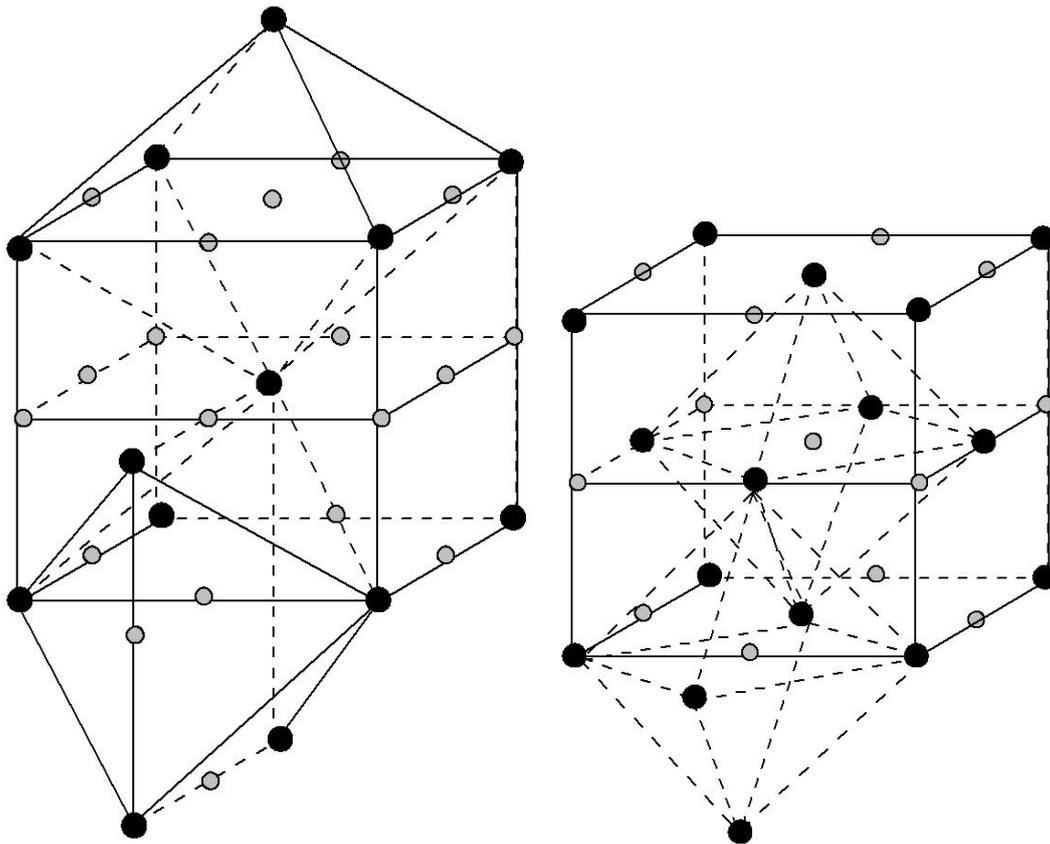


Figura 6.3: Lacune interstiziali nel reticolo del Fe.

Le cavità di maggior dimensione sono le lacune tetraedriche presenti nella struttura ccc, di minore dimensione sono le lacune ottaedriche. La struttura cfc ha maggior spazio a disposizione in posizione ottaedrica pur avendo un fattore d'impacchettamento maggiore della struttura ccc. Nella seguente tabella indichiamo le dimensioni dei diversi spazi interstiziali nelle diverse celle relative alle forme allotropiche del Fe.

		Raggio	Raggio del Fe (Angstrom)
ccc	Tetraedrico	0.29r	0.37
	Ottaedrico	0.15r	0.19
cfc	Tetraedrico	0.23r	0.28
	Ottaedrico	0.41r	0.51

I principali elementi interstiziali che trovano allocazione nel reticolo del ferro sono C e N. La solubilità di tali elementi è funzione delle dimensioni atomiche, riportate nella tabella seguente,

Elemento	Raggio atomico (Angstrom)	Rapporto (r/rFe)
Fe- $\alpha$	1.28	1
B	0.94	0.73
C	0.77	0.6
N	0.72	0.57
O	0.6	0.47
H	0.46	0.36

e delle diverse modificazioni allotropiche del Fe come riportato nella seguente tabella, gli elementi che possono formare soluzione solida col Fe sono quelli con raggio atomico compreso nell'intervallo 1.05-1.45 Angstrom, corrispondente ad un'adifferenza di  $\pm 15\%$ .

	Solubilità		
	Temperatura °C	wt%	at%
C nel Fe- $\gamma$	1150	2.04	8.8
	723	0.8	3.6
C nel Fe- $\alpha$	723	0.02	0.095
	20	<0.00005	<0.00012
N nel Fe- $\gamma$	650	2.8	10.3
	590	2.35	8.75
N nel Fe- $\alpha$	590	0.1	0.4
	20	<0.0001	<0.0004

La diffusività di tali specie atomiche nel Fe- $\alpha$  è esprimibile attraverso le seguenti equazioni:

$$D_C = 6.2 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \text{ con } Q = 80 \text{ kJ/mol}$$

$$D_N = 3.0 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \text{ con } Q = 76 \text{ kJ/mol}$$

Riportiamo di seguito la variazione della diffusività al variare della temperatura dei diversi elementi nelle strutture che intervengono durante le trasformazioni del ferro,

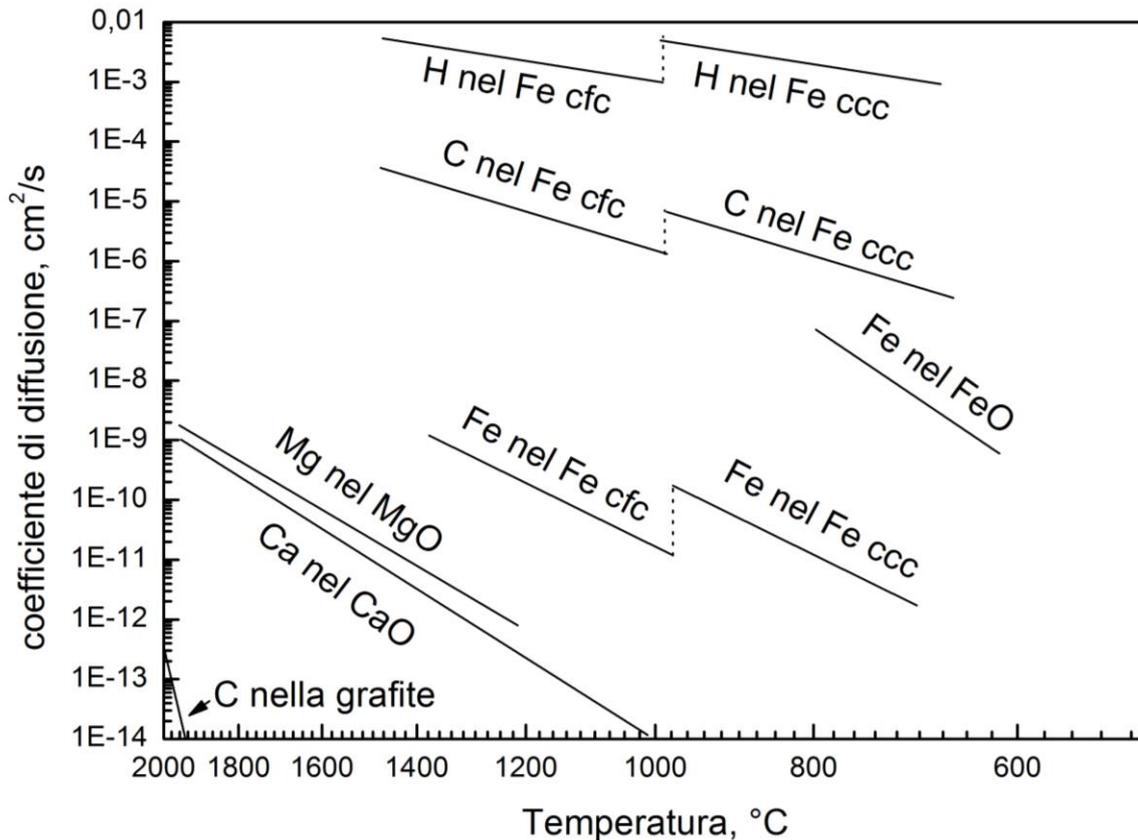


Figura 6.4: Diffusività di diversi elementi nel ferro

In generale i trattamenti di omogeneizzazione composizionale nelle strutture del Fe risultano essere necessariamente più pronunciati in termini di tempo e livello di temperatura quando sono coinvolti elementi sostituzionali piuttosto che interstiziali. Inoltre, ad un fissato livello di temperatura la diffusione di elementi sostituzionali o interstiziali avviene molto più rapidamente nella ferrite piuttosto che nell'austenite. Ciò dipende dal fatto che il ferro- $\gamma$  è una struttura maggiormente impacchettata rispetto al ferro- $\alpha$ . In generale l'energia di attivazione è minore per un particolare elemento che diffonde nel ferro- $\alpha$  rispetto allo stesso elemento diffondente nel ferro- $\gamma$ .

Il reticolo FCC presenta siti interstiziali ottaedrici alle coordinate 0,5, 0,5, 0,5 e 0,5, 0, 0; questi sono siti simmetrici, tale fenomeno non si verifica nel reticolo BCC che non possiede siti interstiziali, quindi gli atomi possono sistemarsi solo in maniera sostituzionale.

Per i cristalli con struttura cubica a corpo centrato le lacune saranno:

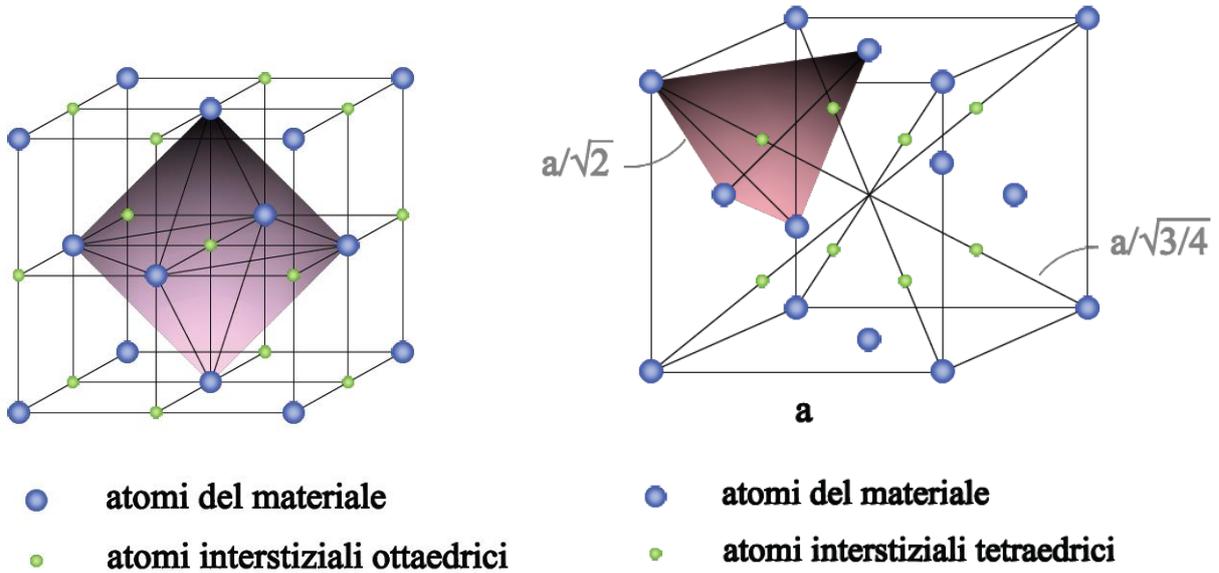


Figura 6.5: siti reticolari tetraedrici e ottaedrici.

Per i cristalli con struttura cubica a facce centrato le lacune saranno:

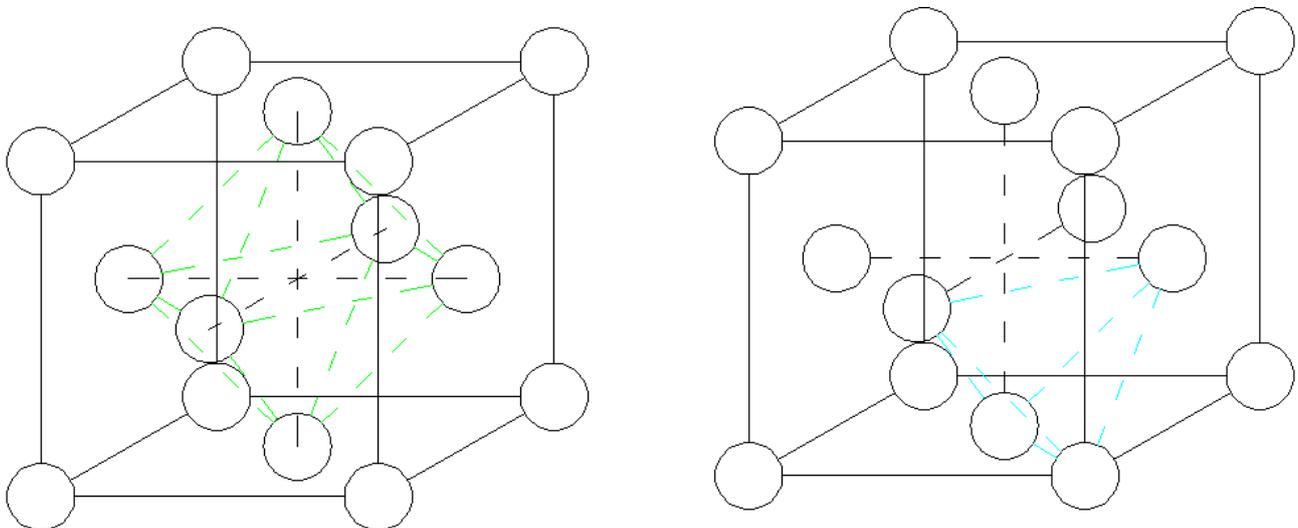


Figura 6.6: Lacune nei reticoli FCC

Per tale motivo la solubilità del C e dell’N nel reticolo FCC è maggiore che nel reticolo BCC. La solubilità del C nel reticolo BCC è bassissima (0.02%), per questo motivo a temperatura ambiente si trova la struttura metastabile del carburo Fe<sub>3</sub>C (cementite). La maggior parte dei soluti nel ferro occupa siti sostituzionali. Tale proprietà viene utilizzata per l’aumento di resistenza degli acciai:  
-P e Pt hanno un effetto enorme  
-Ni, Si e Mn hanno un buon effetto.

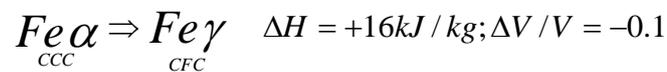
Class	Distinguishing Features	Typical Uses	Source of Strengthening
Cast Iron	More than 2% C and 1 to 3% Si	Pipes, valves, gears, engine blocks	Ferrite-pearlite structure as affected by free graphite
Plain-carbon steel	Principal alloying element is carbon up to 1%	Structural and machine parts	Ferrite-pearlite structure if low carbon; quenching and tempering if medium to high carbon
Low-alloy steel	Metallic elements totaling up to 5%	High strength structural and machine parts	Grain refinement, precipitation, and solid solution if low carbon; otherwise quenching and tempering
Stainless steel	At least 10% Cr; does not rust	Corrosion resistant piping and nuts and bolts; turbine blades	Quenching and tempering if < 15% Cr and low Ni; otherwise cold work or precipitation
Tool steel	Heat treatable to high hardness and wear resistance	Cutters, drill bits, dies	Quenching and tempering, etc.

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

Il ferro puro è molto difficile da ottenere tecnologicamente. La sua resistenza a scorrimento teorica è stimata essere intorno a 21.000 MN/m<sup>2</sup> equivalente ad una resistenza a trazione di 11.000 MN/m<sup>2</sup>. La figura 6.7 mostra i differenti punti di trasformazione e la curva dell'analisi termica corrispondente. Oltre alla fusione, il ferro presenta due trasformazioni di fase importanti allo stato solido, corrispondenti a dei cambiamenti della struttura cristallina corrispondenti a delle trasformazioni isoterme (per nucleazione e crescita).

Le temperature corrispondenti vengono indicate con Ae3 ed Ae4 (nelle condizioni di equilibrio).

Ae3 (912 °C)



Ae4 (1394 °C)

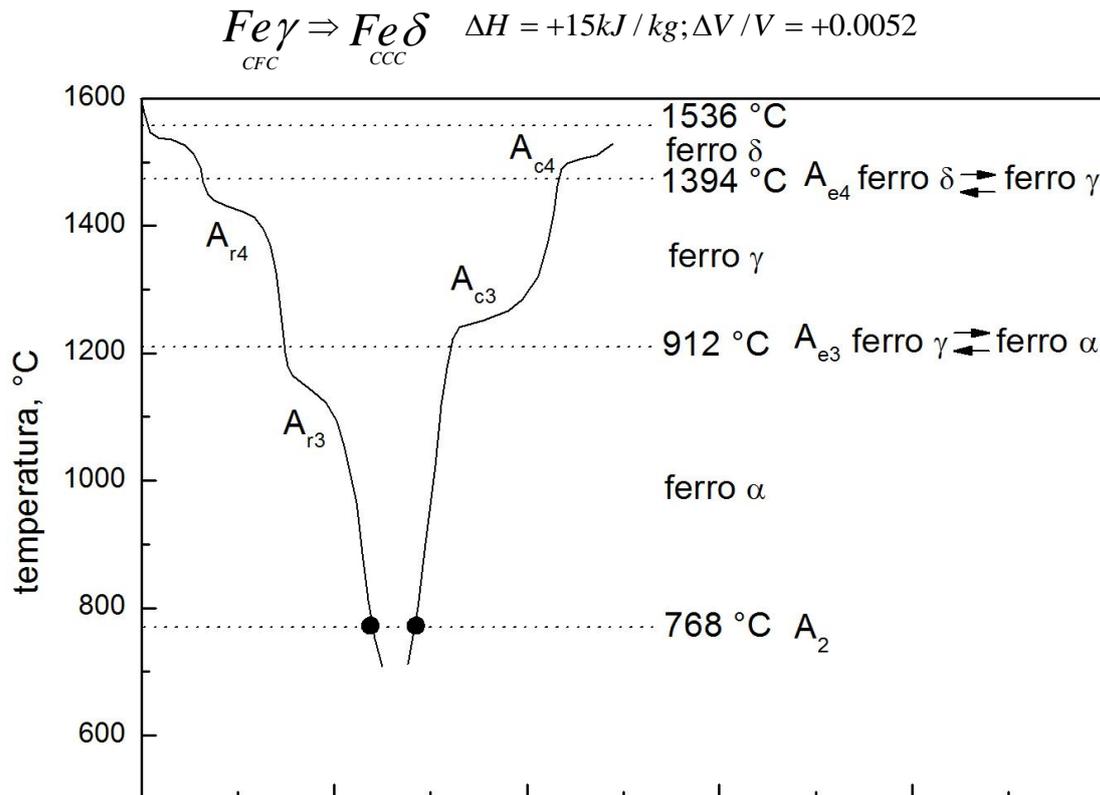


Figura 6.7: differenza tra le temperature durante il riscaldamento e il raffreddamento del ferro puro.

I costituenti strutturali del diagramma Fe-Fe<sub>3</sub>C sono:

- ferrite, soluzione solida del carbonio nel ferro  $\alpha$ ,
- austenite, soluzione solida del carbonio nel ferro  $\gamma$ ,
- ferrite  $\delta$ , soluzione solida del carbonio nel ferro  $\delta$ ,
- cementite, composto interstiziale Fe<sub>3</sub>C,
- perlite, eutettoide Fe-Fe<sub>3</sub>C,
- ledeburite, eutettico Fe-Fe<sub>3</sub>C.

Considerando l'effetto che la temperatura ha sullo spostamento dei punti critici, si distingue tra punti critici in condizioni di riscaldamento o in condizione di raffreddamento.

Per il punto A1 si distingue tra:

- A<sub>e1</sub>: temperatura di equilibrio della trasformazione,
- A<sub>c1</sub>: temperatura di formazione dell'austenite in condizione di riscaldamento,
- A<sub>r1</sub>: temperatura di trasformazione austenite-ferrite+cementite in condizioni di raffreddamento.

Per il punto A3 si distingue tra:

- A<sub>e3</sub>: temperatura di equilibrio della trasformazione,
- A<sub>c3</sub>: temperatura di trasformazione ferrite-austenite in condizione di riscaldamento,
- A<sub>r3</sub>: temperatura di trasformazione ferrite-austenite in condizione di raffreddamento.

Per il punto Acm si distingue tra:

- A<sub>cm</sub>: temperatura di equilibrio della trasformazione,
- A<sub>ccm</sub>: temperatura di dissoluzione cementite-austenite in condizione di riscaldamento,
- A<sub>rcm</sub>: temperatura di miscelamento dell'austenite satura in cementite in condizione di raffreddamento.

Le suddette trasformazioni sono reversibili ma presentano fenomeni di isteresi, si osserva cioè uno spostamento dei punti critici che dipende dal tipo del ciclo termico (riscaldamento e raffreddamento).

E' convenzione contrassegnare con un pedice "c" le trasformazioni al riscaldamento e con "r" le trasformazioni al raffreddamento.

Ar3 = Fe Gamma in Fe Alfa

Ac3 = Fe Alfa in Fe Gamma

Molto importante è la presenza, nelle curve T(t) oppure Dl(T), di una isteresi Ac-Ar, dipendente dalla direzione della trasformazione (se viene effettuata riscaldando oppure raffreddando).

L'ampiezza di tale isteresi aumenta con la velocità di variazione della temperatura e con il tenore di impurezze nel metallo.

Questa isteresi è molto evidente per il punto A3 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).

Il ferro puro ha le seguenti proprietà fisiche:

Massa molare M : 55.847

Parametri cristallini:

Fe  $\alpha$  (CCC) a = 0.2866 nm a 20°C

Fe  $\gamma$  (CFC) a = 0.3647 nm a 916°C

Le proprietà medie del ferro policristallino sono:

r : densità (20°C) 7870 kg/m<sup>3</sup>

c : capacità termica per unità di massa :

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

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

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

a : coefficiente di dilatazione lineare:

Fe  $\alpha$  (fra 100 e 600°C) da 12.6 a 16 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>

Fe  $\gamma$  (fra 900 e 1100°C) 23.4 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>

Come considerazione generale dobbiamo tener conto del fatto che il diagramma cui si fa di solito riferimento è quello dell'equilibrio metastabile ferro-cementite, la cementite è metastabile e il diagramma di equilibrio è quello tra ferro e grafite. Ora la grafite si forma facilmente nelle ghise (2-4%C) mentre molto difficilmente negli acciai (0.03-1.5%C). Di conseguenza nella pratica siderurgica e metallurgica si fa riferimento, per praticità, al diagramma metastabile. In generale nel diagramma metastabile le linee di trasformazione sono leggermente spostate verso il basso.

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

Rm = 180-290 MPa

Re = 100-170 MPa

HB = 45-55

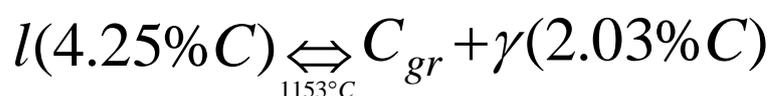
E = 210 GPa

a) Trasformazione eutettica:

-diagramma metastabile



-diagramma stabile



- b) Trasformazione eutettoidica:  
-diagramma metastabile



-diagramma stabile



- c) Trasformazione peritettica:

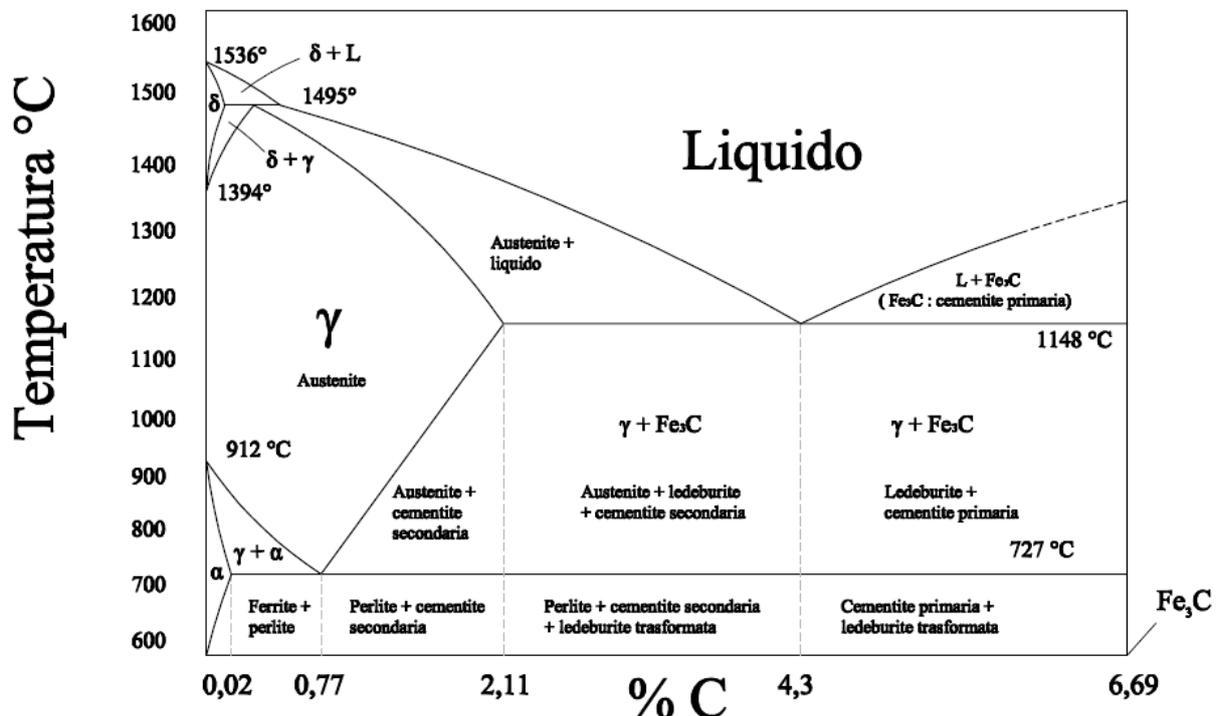
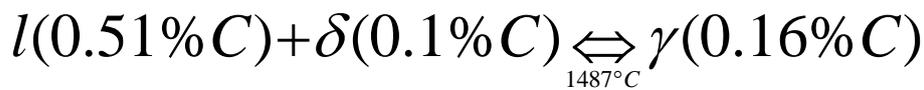


Figura 6.8: diagramma di stato ferro-cementite.

Il diagramma mostra la grande differenza tra il campo di esistenza del Fe- $\gamma$  rispetto a quello del Fe- $\alpha$ , mostrando la maggiore solubilità del C nel Fe- $\gamma$  con un massimo del 2.11% a 1148°C. Il campo di esistenza del Fe- $\alpha$  è notevolmente ristretto con un massimo di solubilità del C dello 0.02% a 723°C.

Le temperature delle trasformazioni indicate precedentemente sono convenzionalmente designate in metallurgia con la lettera A (anomalia), seguita da un indice numerico:

A4 = TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe gamma in Fe delta e viceversa

A3 = TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe gamma in Fe alfa e viceversa

A2 = PUNTO CURIE; TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe alfa paramagnetico in Fe alfa ferromagnetico e viceversa

Con la notazione A1 si suole indicare la temperatura dell'eutettoide del sistema ferro-carbonio (723° C).

A4 = TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe gamma in Fe delta e viceversa

A3 = TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe gamma in Fe alfa e viceversa

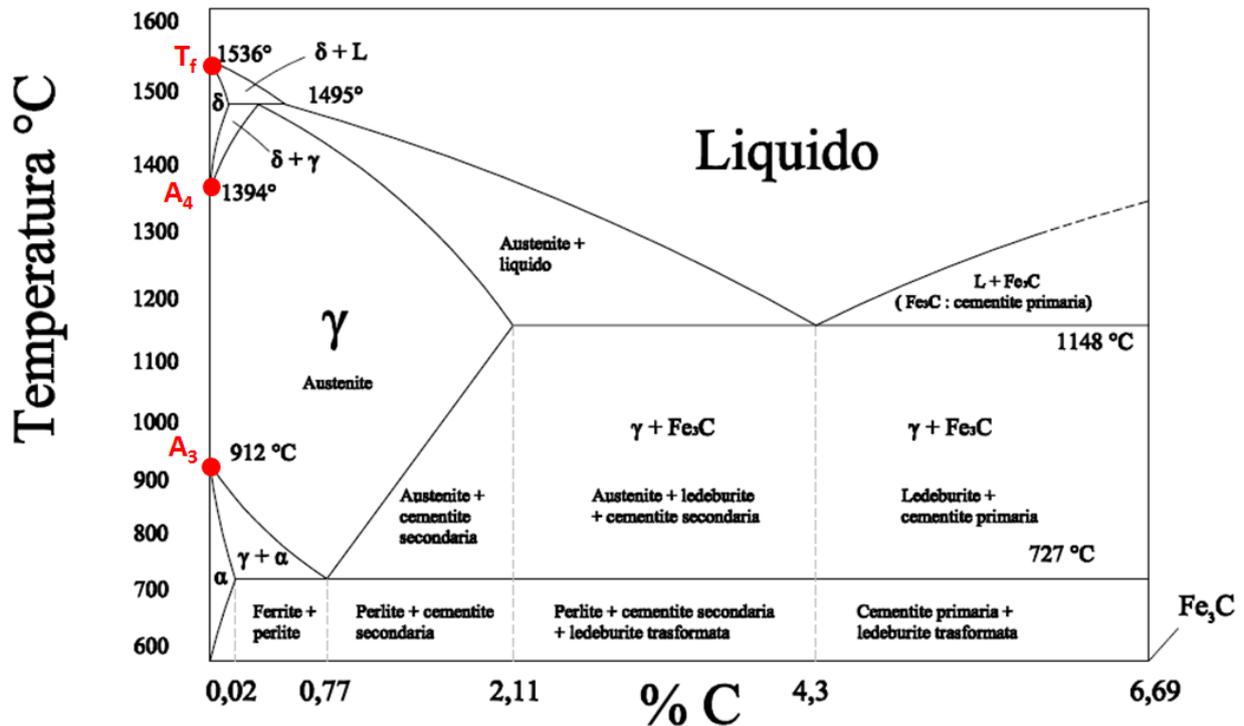


Figura 6.9: diagramma di stato ferro-cementite con i punti di trasformazione A3, A4 e fusione..

A2 = PUNTO CURIE; TEMPERATURA DELLA TRASFORMAZIONE

Fe alfa paramagnetico in Fe alfa ferromagnetico e viceversa

Con la notazione A1 si suole indicare la temperatura dell'eutettoide del sistema ferro-carbonio (723° C).

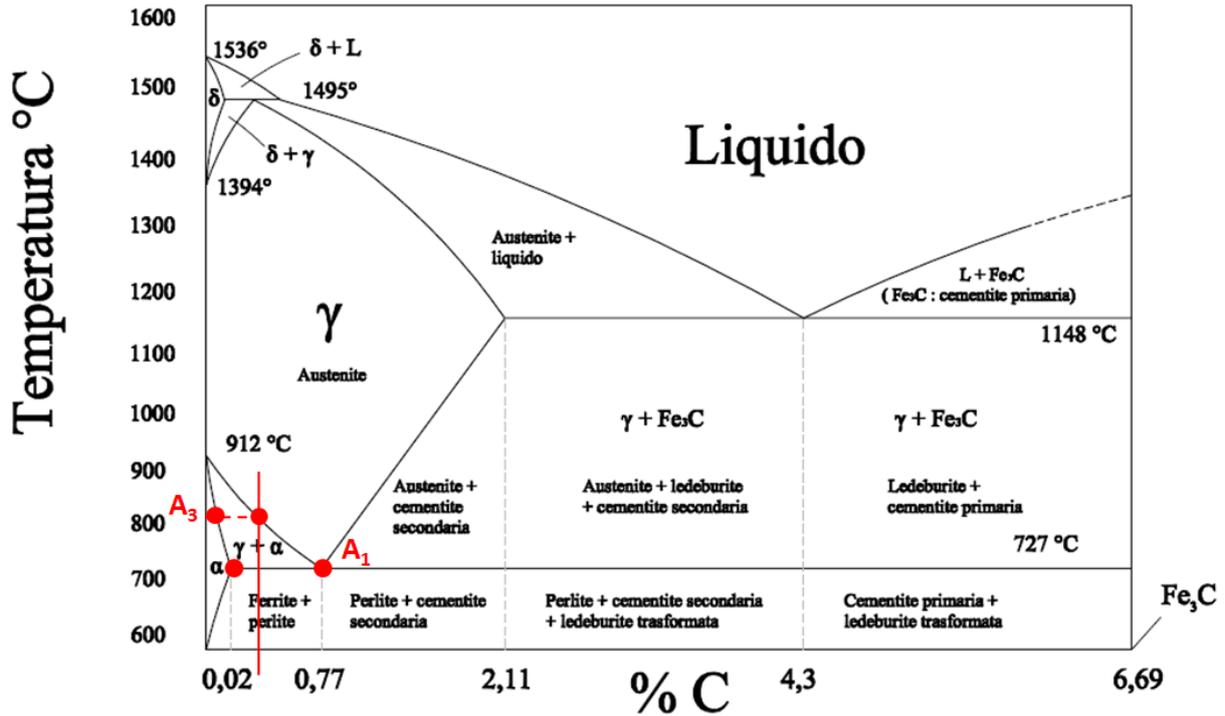


Figura 6.10: diagramma di stato ferro-cementite con trasformazione Austenite-perlite.

A<sub>1</sub> è la temperatura dell'equilibrio austenite-perlite, l'austenite si forma al riscaldamento per la decomposizione della ferrite e della cementite nella perlite oppure si forma al raffreddamento formando perlite come ferrite eutettoidica+cementite.

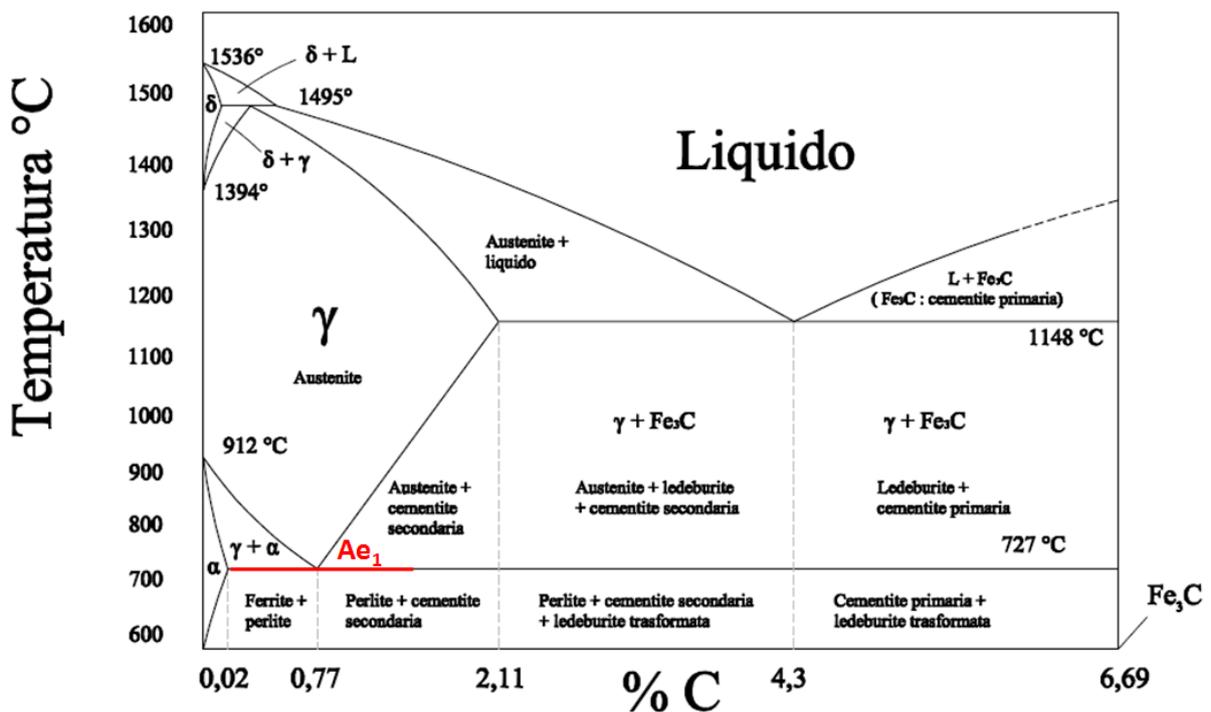


Figura 6.11: diagramma di stato ferro-cementite con trasformazione Ae1.

A3 è la temperatura dell' equilibrio austenite-ferrite negli acciai ipoeutetoidici al di sopra della quale vi è stabilità della sola austenite.

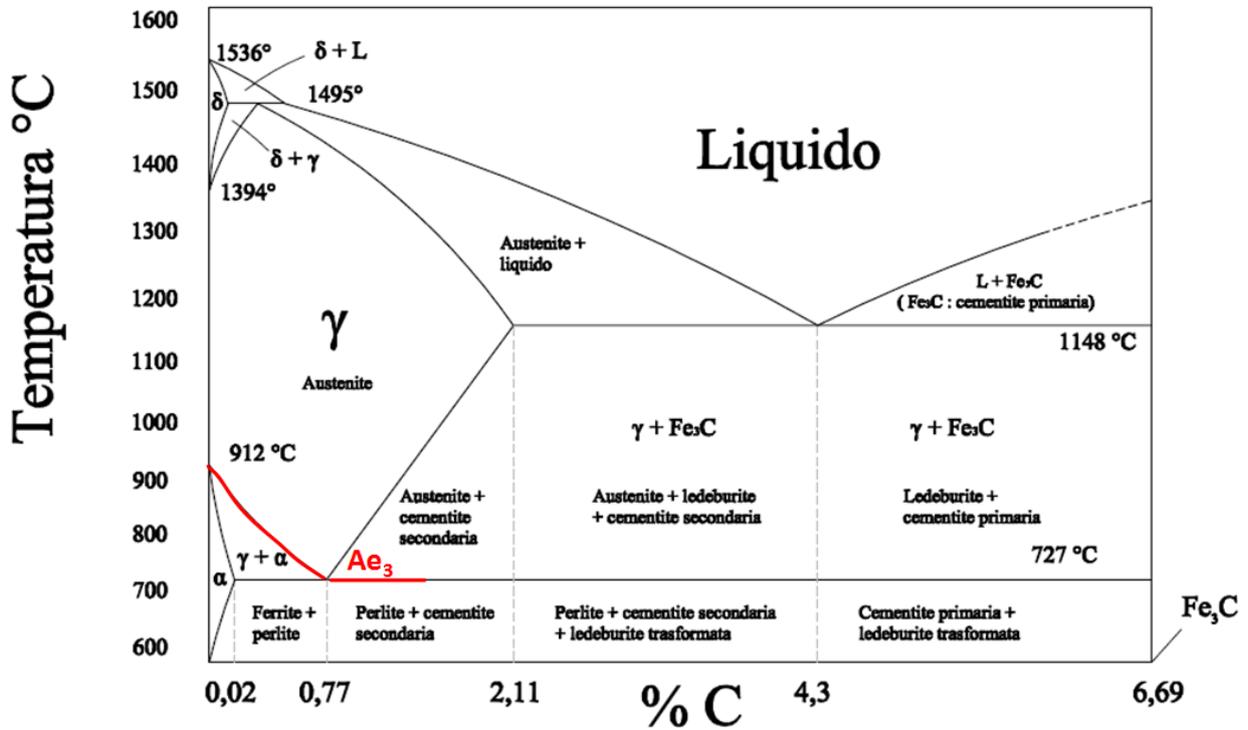


Figura 6.12: diagramma di stato ferro-cementite con trasformazione  $Ae_3$ .

Acm è la temperatura dell' equilibrio austenite-cementite negli acciai ipereutetoidici al di sopra della quale vi è stabilità della sola austenite.

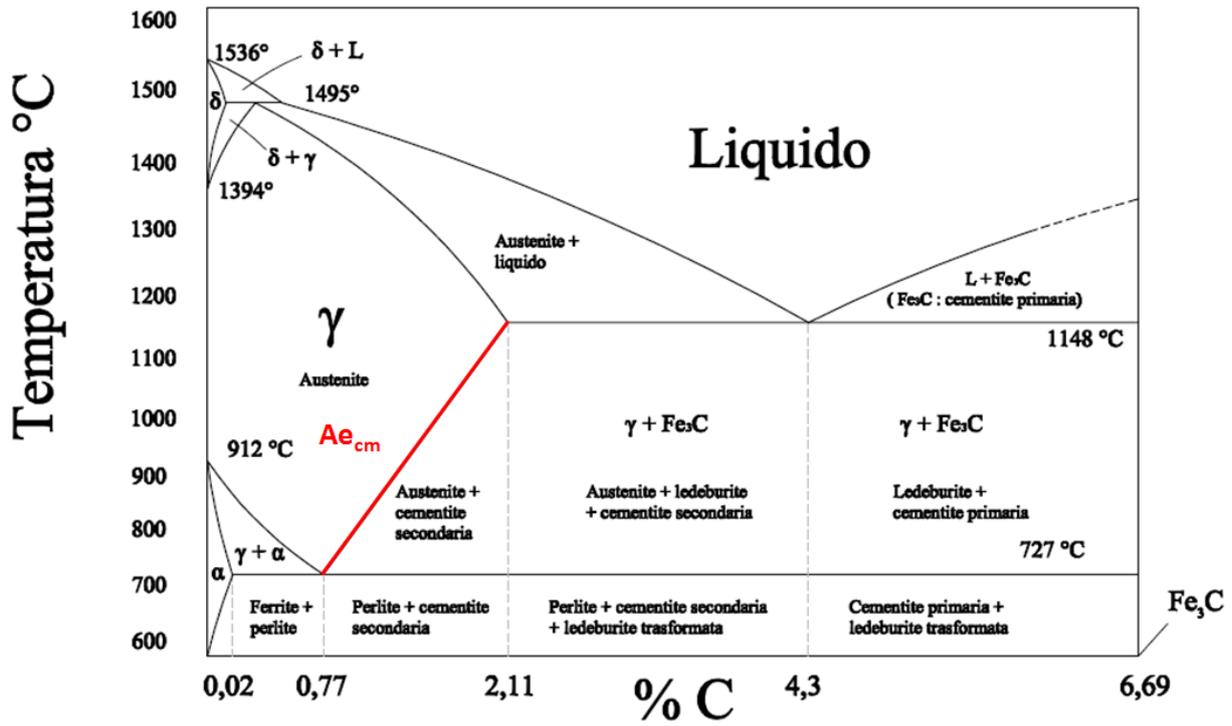


Figura 6.13: diagramma di stato ferro-cementite con trasformazione Aecm.

A<sub>4</sub> è la temperatura dell'equilibrio austenite-ferrite δ al di sotto della quale è stabile solo l'Autenite.

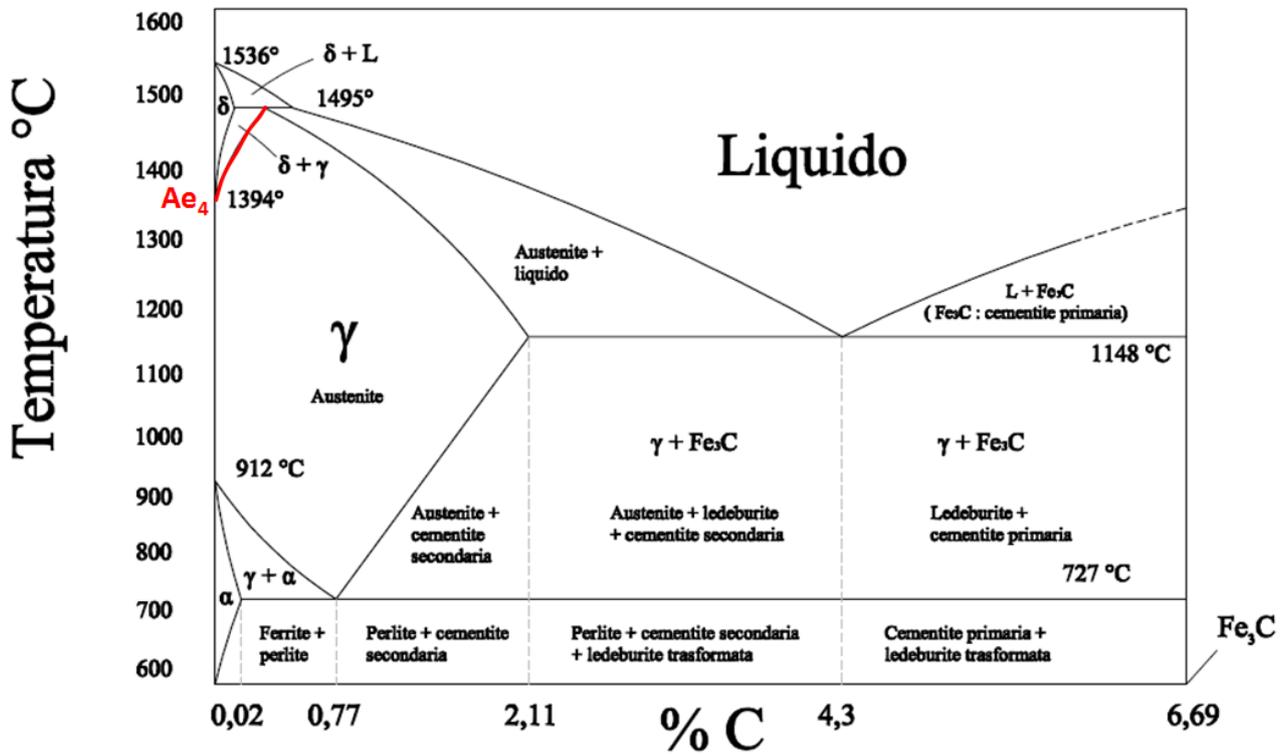
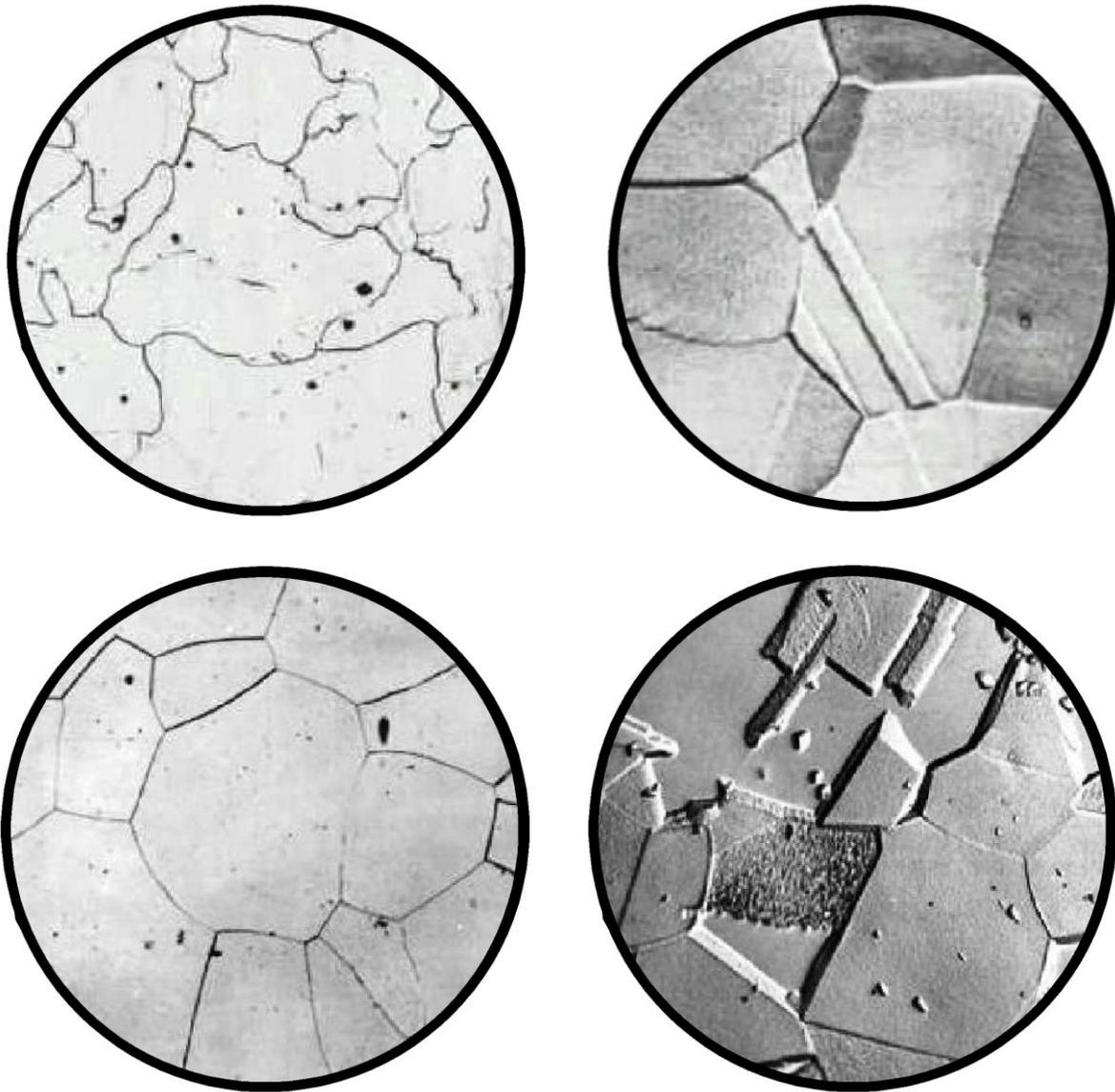


Figura 6.14: diagramma di stato ferro-cementite con trasformazione Ae4.



*Figura 6.15: micrografie ottiche della ferrite e dell'austenite.*

#### Proprietà del Ferro alfa e gamma

Il ferro alfa è capace di sciogliere una quantità molto piccola di carbonio: 0,036% a 723° C.

All' osservazione microscopica questa fase si presenta sottoforma di cristalli poliedrici, e viene usualmente denominata ferrite.

Come tale è presente negli acciai ipoeutetoidici. Il carbonio ricotto e normalizzato è caratterizzato da elevata duttilità e malleabilità. Presenta resistenza a trazione di circa 27 Kg/mm<sup>2</sup>, allungamento di circa il 40% e strizione di circa il 75%, durezza Brinell circa 70.

Ferro alfa o comunemente chiamata ferrite: è la forma di ferro stabile a temperature inferiori a 911 °C con il suo caratteristico reticolo cristallino cubico corpo centrato.

Il carbonio non si scioglie nel ferro alfa o, per dire meglio, si scioglie solo in quantità molto piccola.

Per esempio: a 723 °C la soluzione solida di carbonio nel ferro  $\alpha$  è appena di 20 milligrammi ogni 100 grammi di ferro ed è questa la solubilità massima: a 20 °C, infatti, la solubilità è inferiore a 8 milligrammi ogni 100 grammi di ferro.

Queste solubilità, espresse in atomi di carbonio per celle unitarie, sono le seguenti: a 723 °C, 12 atomi di carbonio per 1000 celle unitarie, a temperatura ambiente meno di 4 atomi di carbonio ogni 1000 celle unitarie.

Il ferro gamma discioglie quantità di carbonio variabile con la temperatura fino ad un massimo di circa il 2% fino a 1130°.

Tale soluzione solida è detta austenite. Dal punto di vista micrografico l'aspetto è quello di grani poliedrici, in genere a spigoli vivi e di forma più complessa di quella dei cristalli di ferrite.

Può essere ottenuta a temperatura ambiente solo in presenza di opportuni quantitativi di elementi stabilizzanti: si comportano in tal modo essenzialmente Nichel, Manganese, Cobalto e Rame capaci di cristallizzare come l'austenite in forma cubica facce centrate, e pertanto di formare col ferro gamma SOLUZIONI SOLIDE PER SOSTITUZIONE AMPLIANDO IL CAMPO DI STABILITA' ANCHE A CARBONIO E AZOTO i quali danno origine nel ferro gamma a soluzioni solide PER INTRUSIONE.

I suddetti elementi vengono indicati come elementi austenitizzanti in contrapposizione a quelli che capaci di cristallizzare in forma cubica corpo centrato come il ferro gamma o comunque di formare con quest'ultimo ampi campi di soluzione solida agiscono come stabilizzanti della ferrite.

Fra questi elementi detti alfojeni figurano: Cromo, Tungsteno, Molibdeno e Vanadio. Si comportano da alfojeni pur avendo una struttura cristallina diversa da quella del ferro anche: Alluminio, Silicio, Fosforo.

Austenite: è la soluzione solida di carbonio o di altri elementi nel ferro gamma.

Tipica è la soluzione solida di Nichel e di Cromo negli acciai inossidabili detti appunto austenitici.

Negli acciai comuni al carbonio, l'austenite non è mai presente a temperatura ambiente, tranne che in casi particolari di trattamenti termici non condotti in maniera idonea.

#### Cementite

È un composto di tipo interstiziale che compare nel diagramma ferro-carbonio di composizione Fe<sub>3</sub>C.

La cementite ha un reticolo rombico, presenta caratteristiche ferromagnetiche con punto Curie a 210°C.

È un costituente duro (circa 550 Brinell), fragile (allungamento a rottura nullo), che si presenta all'osservazione microscopica sotto forma di piccoli cristalli irregolari.

Si trova negli acciai ipereutetoidici raffreddati lentamente e nelle ghise grigie (cementite proeutetoidica) oppure come minutissimi cristalli arrotondati in acciai completamente ricotti (cementite globulare).

La cementite si trova di solito nelle strutture di tipo eutetoidico (perlite) sotto forma di minutissime lamelle frammiste a lamelle di ferrite. La cementite primaria appare sotto forma di cristalli poliedrici ad alto potere riflettente.

Trasformazioni e sistemi di equilibrio nel Diagramma Fe-C

Nel diagramma Fe-Fe<sub>3</sub>C, compaiono le seguenti trasformazioni:

TRASFORMAZIONE PERITETTICA a 1492° C con

C = 0,18%

Fe delta + liquido = Fe gamma (e viceversa)

TRASFORMAZIONE EUTETTICA a 1130°C con  
C = 4,3%  
Liquido = Fe gamma + Fe<sub>3</sub>C (e viceversa)

TRASFORMAZIONE EUTETTOIDICA a 723° C con  
C = 0,8%  
Fe gamma = Fe alfa + Fe<sub>3</sub>C (e viceversa) [A1]

A seconda della posizione del punto rappresentato della lega ferro-carbonio sul diagramma di stato, si ottengono strutture metallografiche designate con particolari denominazioni.

La struttura eutettoidica costituita da un'intima miscela meccanica di ferrite e cementite é nota col nome di perlite.

La struttura eutettica costituita da un' intima miscela meccanica di austenite e cementite e' nota col nome di ledeburite. Dal diagramma di stato risulta evidente che si può avere una struttura ledeburitica solo tra 1130° C e 723° C.

Al di sotto di tale temperatura l'austenite ledeburitica, dalla quale si sarà in precedenza segregata nell'intervallo suddetto, un certo quantitativo di cementite proeutettoidica (prima dell'eutettoide), si trasforma eutettoidicamente in ferrite e cementite: in tal caso si parla di ledeburite trasformata.

Strutture relative al Diagramma Ferro-Carbonio

Per un tenore di carbonio fino a 0,8%, troviamo cristalli di ferrite su fondo perlitico.

Con carbonio uguale a 0,8% cristalli piccoli di ferrite e cementite (struttura eutettoidica: perlite).

Con carbonio compreso da 0,8% a 2%, troviamo cristalli di cementite proeutettoidica su fondo perlitico.

Con carbonio compreso da 2% a 4,3%, troviamo struttura di fondo di tipo perlitico con piccoli quantitativi di cementite proeutettoidica segregati dall'austenite primaria. L'austenite secondaria, segregata dall'austenite ledeburitica e in cristalli piccolissimi e fa parte della struttura di fondo, e con carbonio uguale a 4,3%, troviamo struttura ledeburitica trasformata.

Con carbonio oltre il 4,3%, troviamo cristalli di cementite primaria su fondo ledeburitico trasformato.

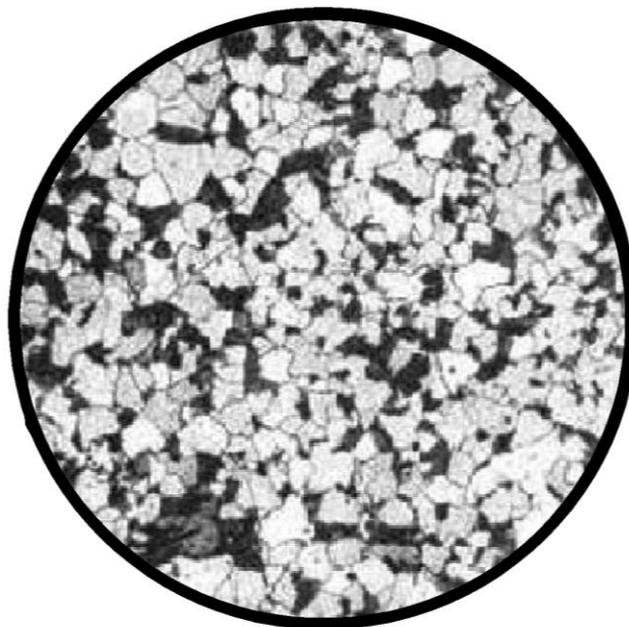


Figura 6.16: micrografie ottiche della perlite.

Perlite: è un aggregato costituito da lamelle alternate di ferrite e cementite (parte scura).  
La perlite si può presentare al microscopio in varie forme a seconda dello stato in cui si trova l'acciaio o a seconda che esso abbia subito qualche trattamento termico.

Trasformazione perlitica:

Nell'intervallo  $T_e + 500\text{ }^\circ\text{C}$  la trasformazione di un acciaio eutettoidico è la seguente:



La perlite è un aggregato di ferrite e cementite costituito da colonie formate da lamelle alternate che crescono seguendo diverse orientazioni; è una trasformazione che procede per nucleazione ed accrescimento. La formazione di tale struttura conferisce un'ingente resistenza agli acciai e questo ha condotto in passato a notevoli studi sulla sua formazione e le sue trasformazioni.

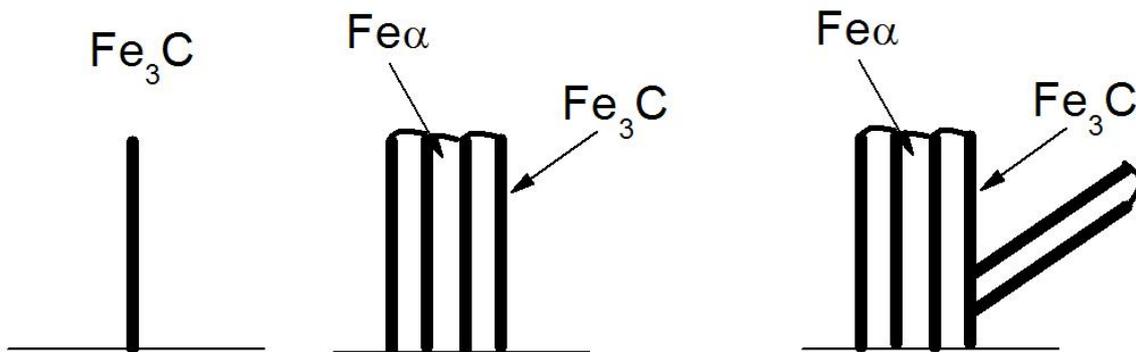


Figura 6.17: nucleazione ed accrescimento delle perlite.

Al diminuire della temperatura la velocità di nucleazione aumenta (numero di nuclei che si formano in un secondo in un millimetro cubo) e i noduli di perlite risulteranno sempre più piccoli. Al diminuire della temperatura diminuisce anche la distanza tra le lamelle producendo perliti sempre più fini. La distanza interlamellare aumenta con la presenza di elementi di lega e all'aumentare del loro tenore, fa eccezione il cobalto.

La spaziatura delle lamelle è un parametro notevolmente sensibile per l'effetto sulla resistenza.

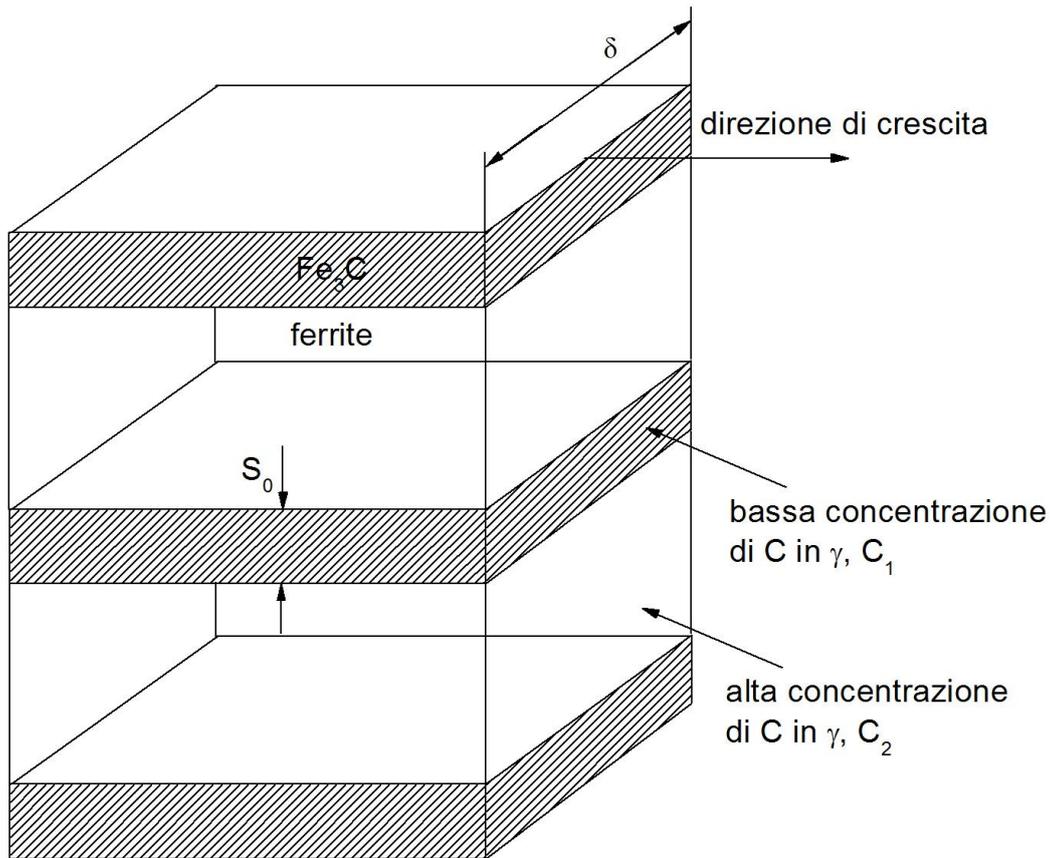


Figura 6.18: Crescita delle lamelle di cementite

Considerando un volume di perlite di spessore  $\delta$ , e spaziatura delle lamelle  $S_0$ ; considerando la direzione di crescita indicata in figura il volume di austenite trasformata per spaziatura lamellare sarà  $S_0\delta dx\rho$  dove  $\rho$  è la densità. L'energia libera disponibile per formare il volume di perlite sarà:

$$G = \Delta H \left( \frac{T_e - T}{T_e} \right) S_0 \delta dx \rho$$

Dove  $T_e$  è la temperatura dell'eutettoide,  $T$  la temperatura di trasformazione e  $\Delta H$  il calore latente di trasformazione. La formazione del nuovo volume di perlite produce un aumento dell'energia d'interfaccia pari a  $2\sigma\delta dx$  dove  $\sigma$  è l'energia d'interfaccia per unità di area. La crescita delle lamelle avviene solo se l'aumento di energia superficiale è minore della diminuzione di energia risultante dalla trasformazione, quindi si può scrivere la condizione di crescita come:

$$\Delta H \left( \frac{T_e - T}{T_e} \right) S_0 \rho = 2\sigma$$

L'equazione precedente predice tre importanti aspetti della trasformazione:

- la spaziatura delle lamelle  $S_0$  diminuisce al diminuire della temperatura di trasformazione,
- la finezza delle lamelle è limitato dall'energia libera disponibile dalla trasformazione,
- vi è una relazione lineare tra la finezza delle lamelle e il sottoraffreddamento.

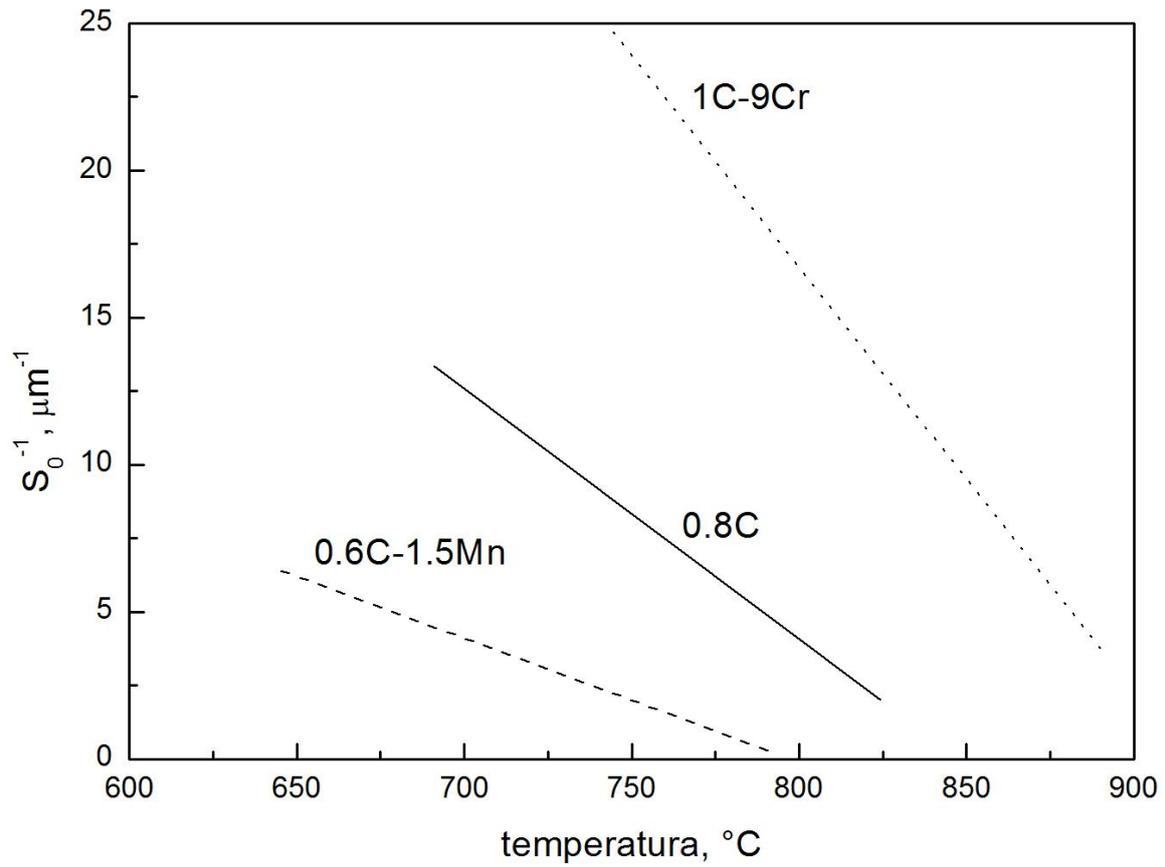


Figura 6.19: Dimensione delle lamelle in funzione del sottoraffreddamento

In definitiva all'aumentare del sottoraffreddamento aumenta la resistenza degli acciai perlitici, diamo un esempio in figura per l'acciaio 0.67C, 0.49Mn, 2.9Ni.

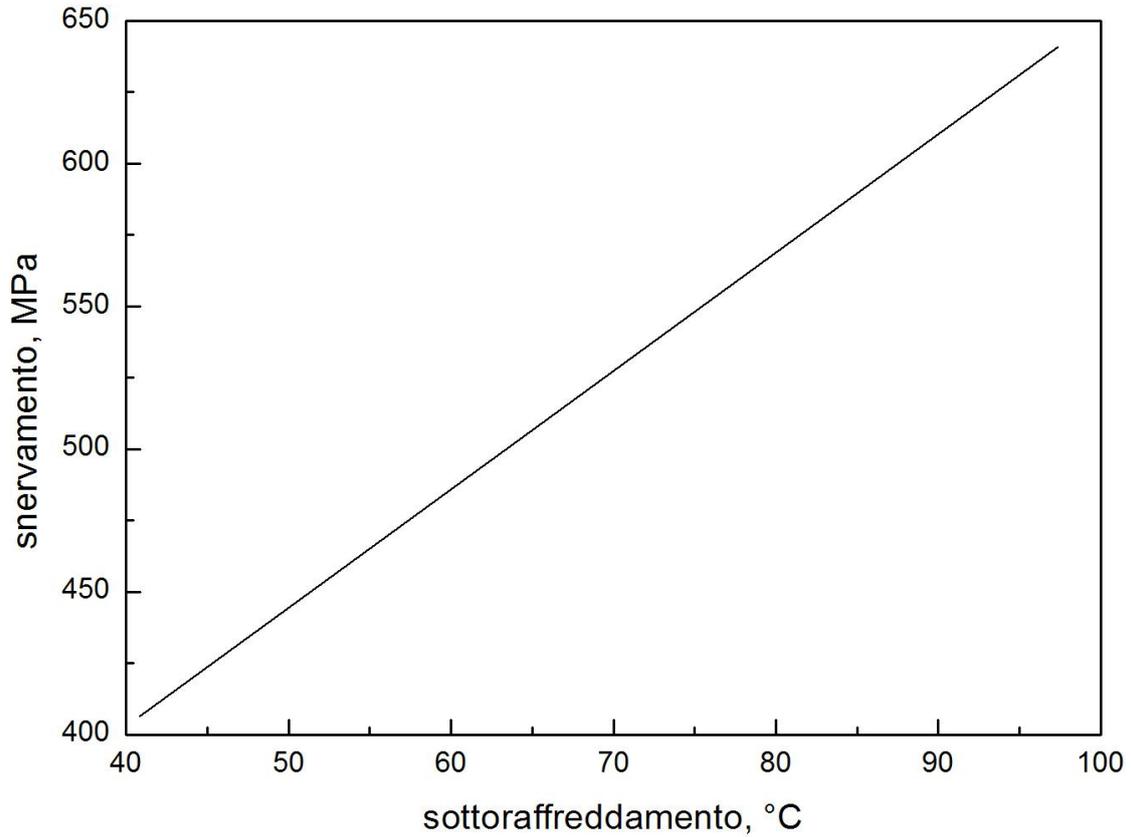
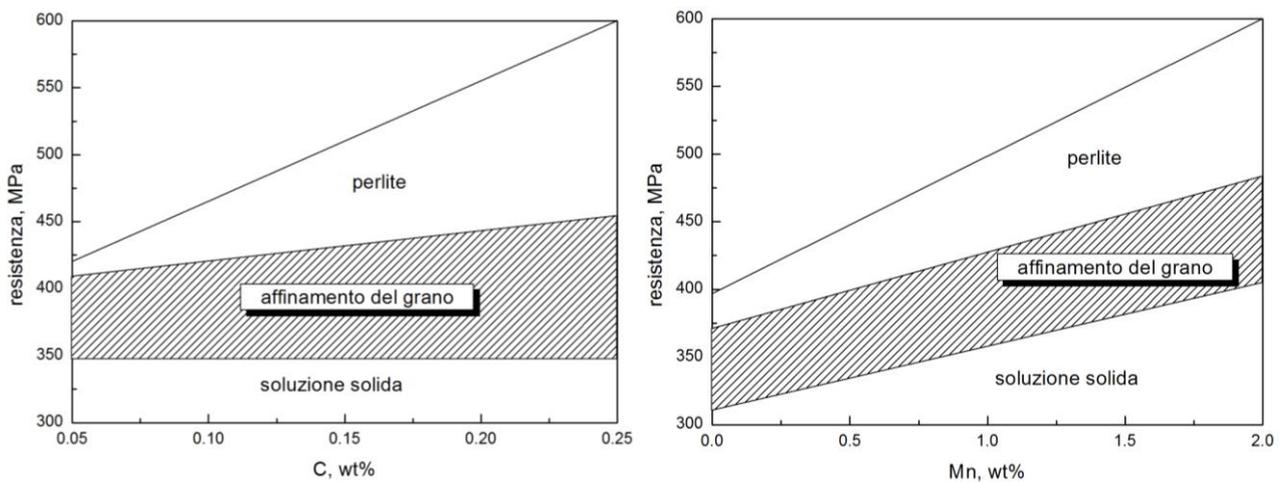


Figura 6.20: Variazione del carico di snervamento con il sottoraffreddamento

Altra considerazione da fare è che la percentuale di perlite dà il massimo contributo al rafforzamento negli acciai perlitici, se osserviamo cosa accade negli acciai al C-Mn si può riassumere tale effetto nella figura 6.21,



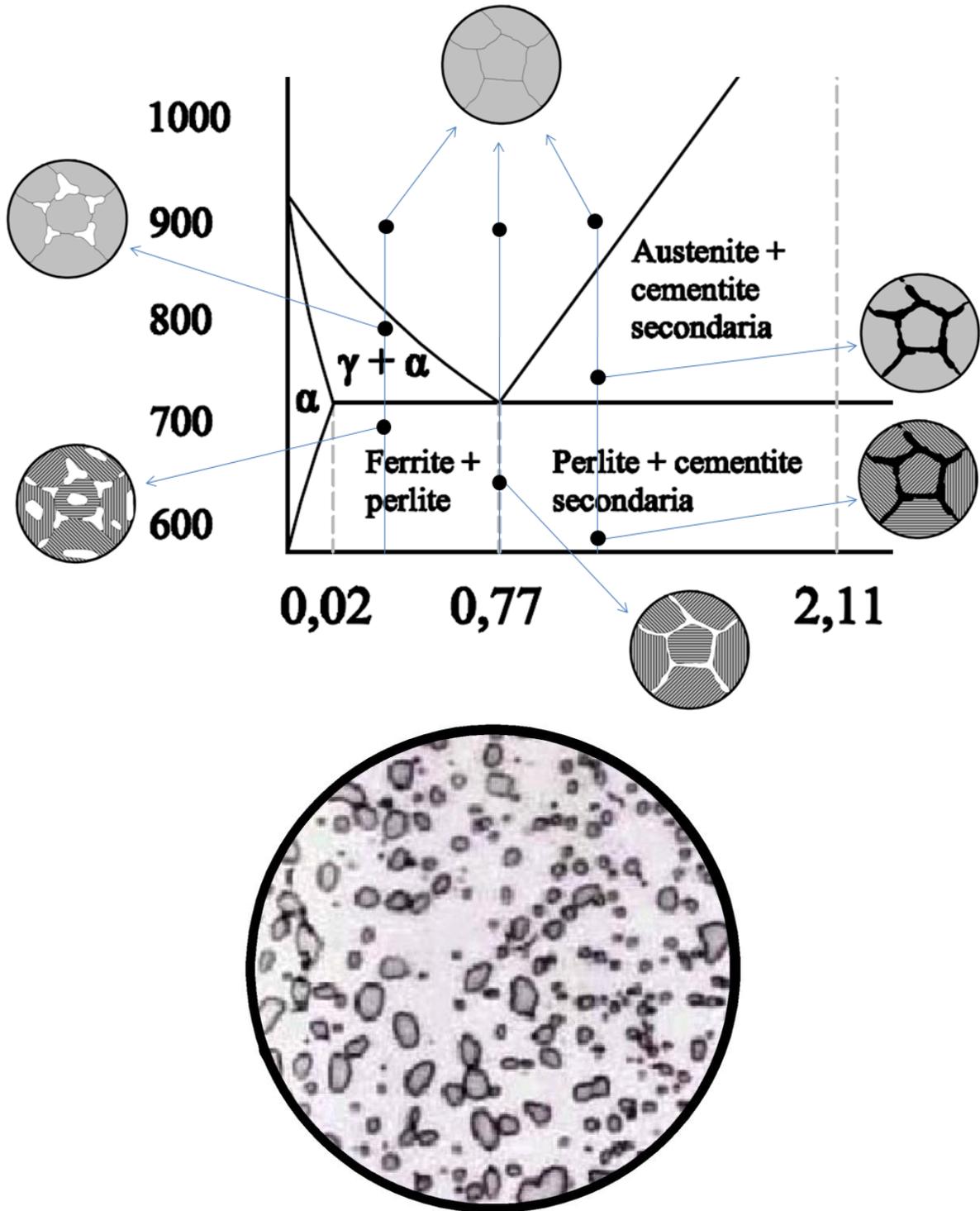


Figura 6.21: differenti morfologie strutturali delle leghe Fe-C al variare della percentuale di C.

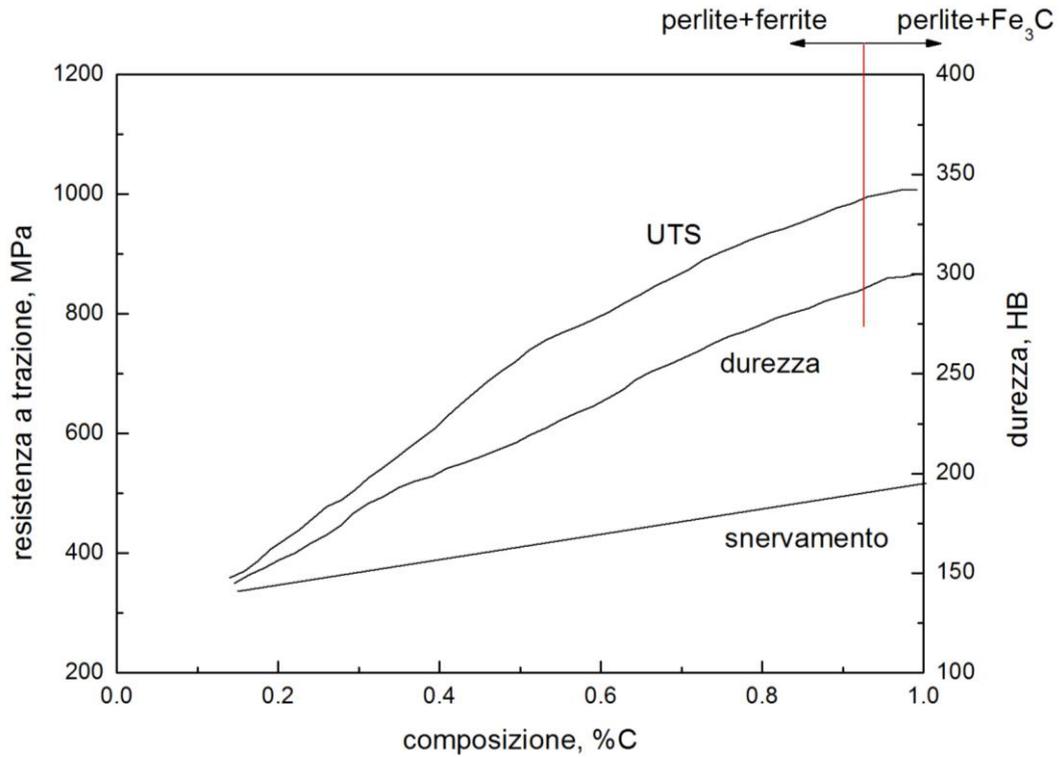


Figura 6.22: differenti caratteristiche meccaniche delle leghe Fe-C al variare della percentuale di C.

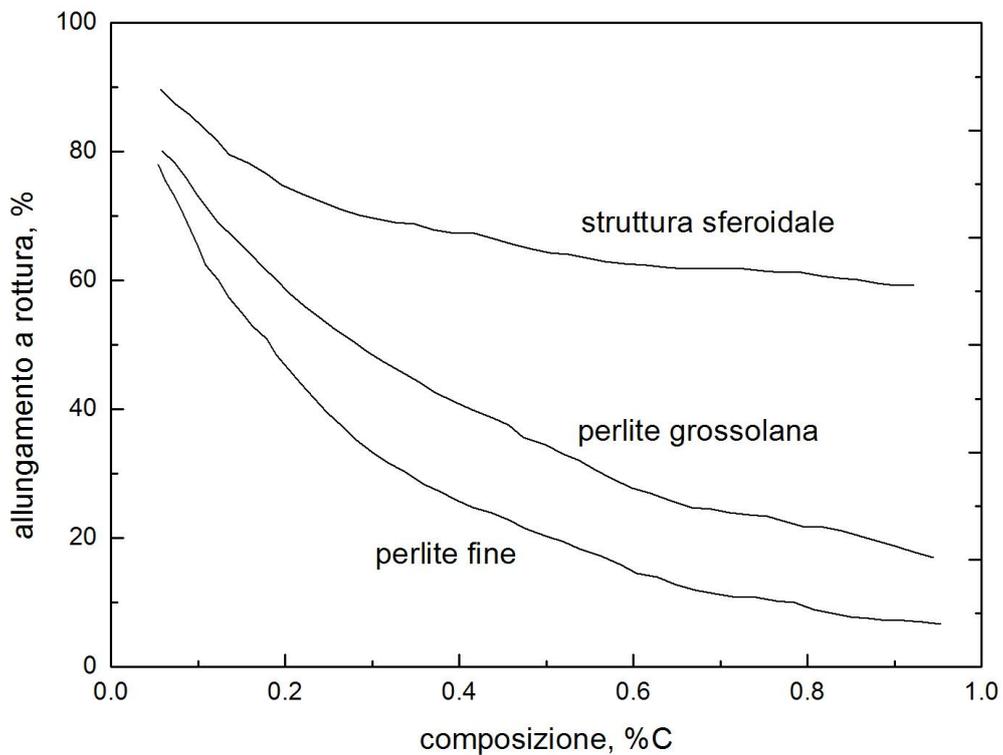


Figura 6.23: differenti caratteristiche di duttilità della perlite al variare della percentuale di C e della forma.

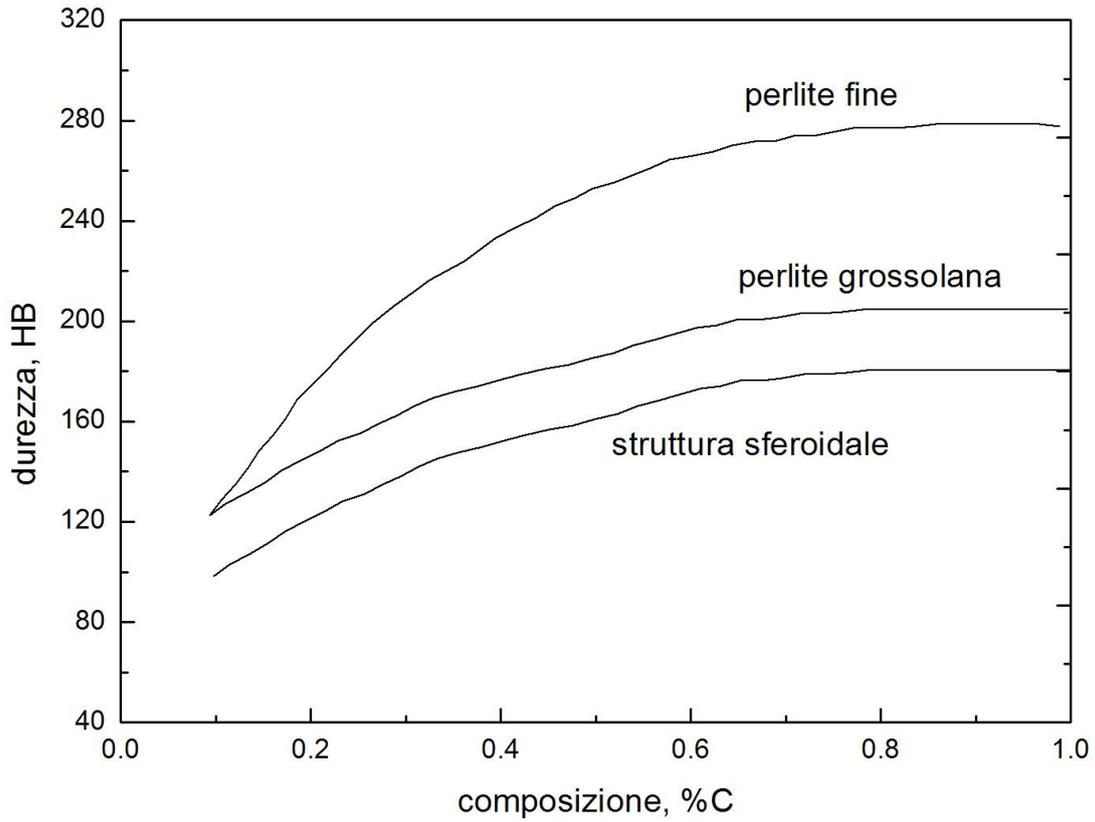


Figura 6.24: differenti proprietà meccaniche della perlite al variare della percentuale di C e della forma.

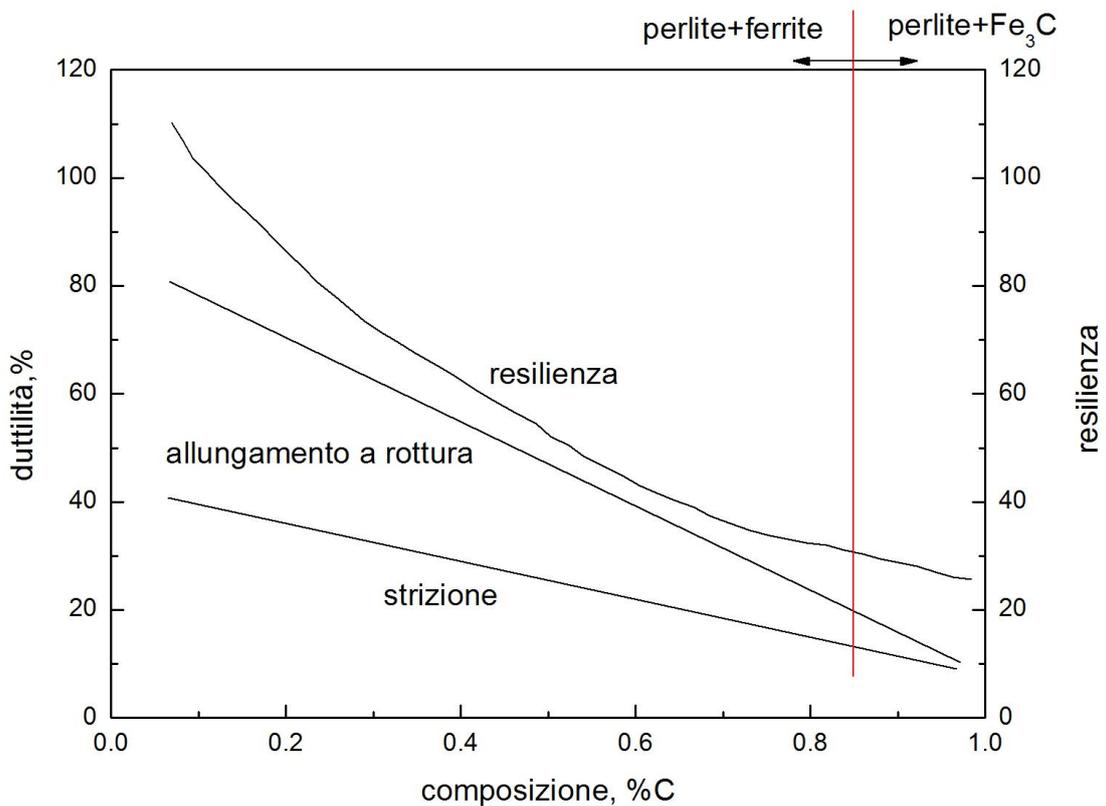
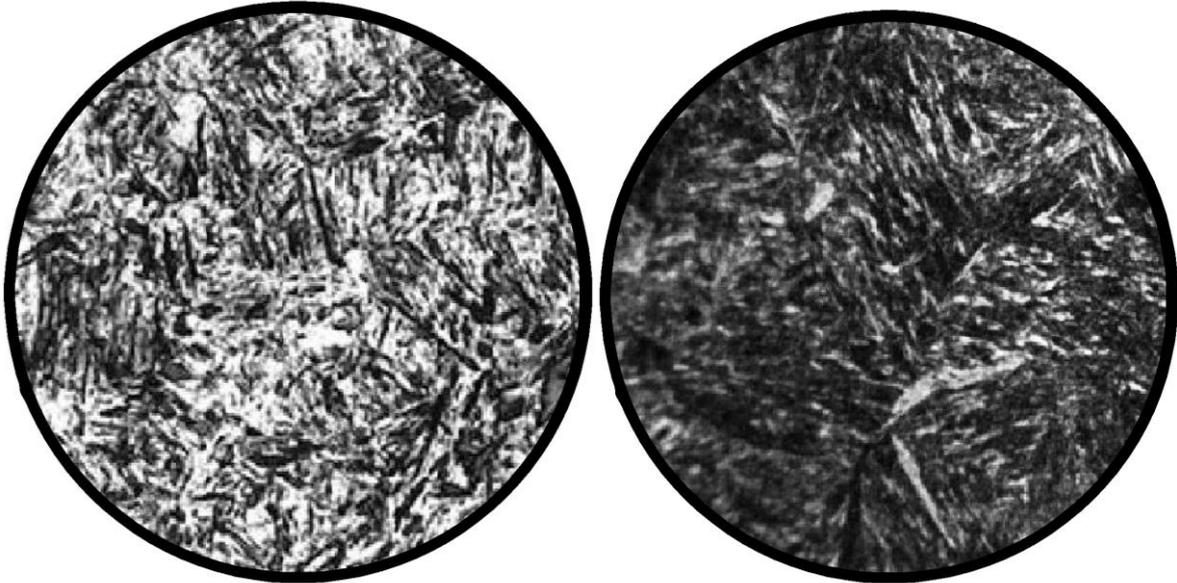


Figura 6.25: differenti caratteristiche di duttilità delle leghe Fe-C al variare della percentuale di C.

### Martensite

Struttura aciculare ottenuta per tempra degli acciai. Non procede per nucleazione ed accrescimento. Si parte da una temperatura in cui l'austenite è stabile reticolo cfc, con ampia lacuna ottaedrica al centro della cella elementare.

Raffreddando sotto A3 tale struttura tende a trasformarsi in ferro  $\alpha$  con reticolo ccc,



*Figura 6.26: dicrostruttura martensitica.*

In tale configurazione solo piccolissimi quantitativi di carbonio possono rimanere per intrusione nella soluzione solida,

Raffreddando velocemente, non permettendo i fenomeni di diffusione. Atomi di carbonio rimangono intrappolati nel nuovo reticolo occupando gli spigoli e le due basi della cella elementare,

La simmetria passa da cubica a tetragonale e la cella si allunga lungo l'asse verticale,

Il reticolo viene fortemente distorto e quindi la durezza del materiale aumenta notevolmente.

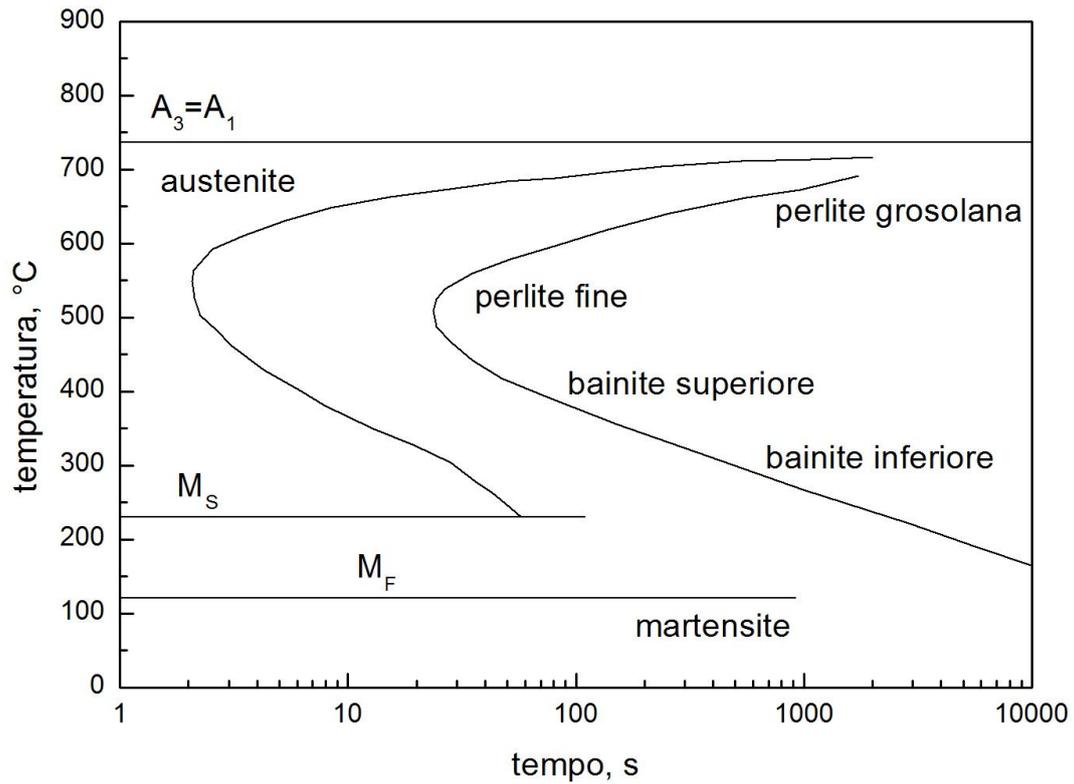


Figura 6.27: diagramma con le diverse tipologie di strutture al variare della temperatura di trasformazione.

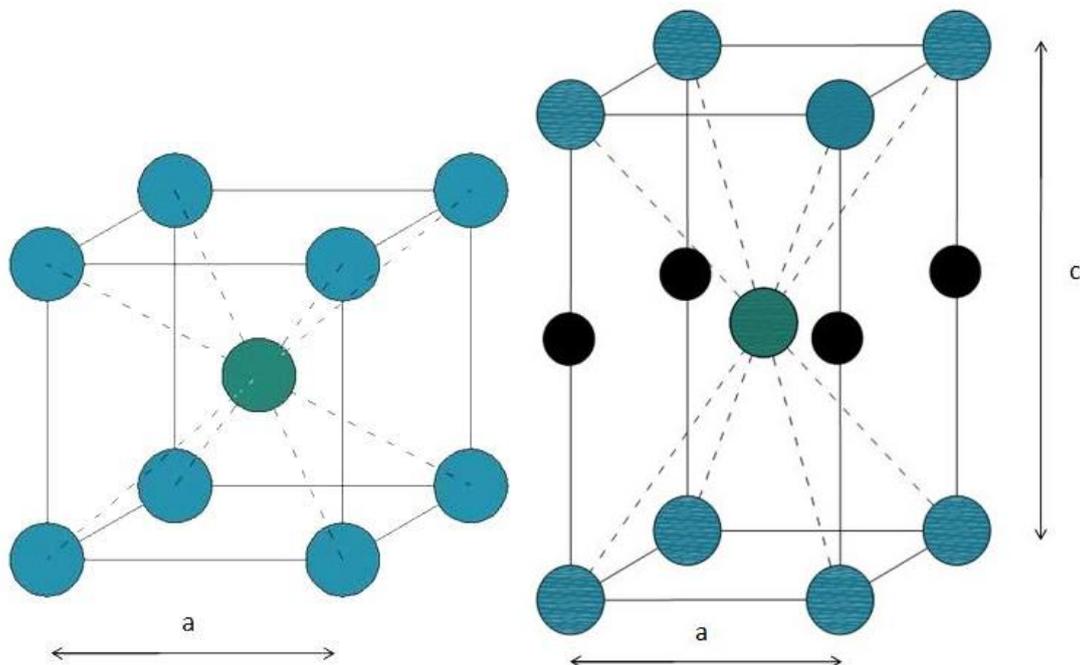


Figura 6.28: reticolo cubico austenitico e reticolo tetragonale martensitico.

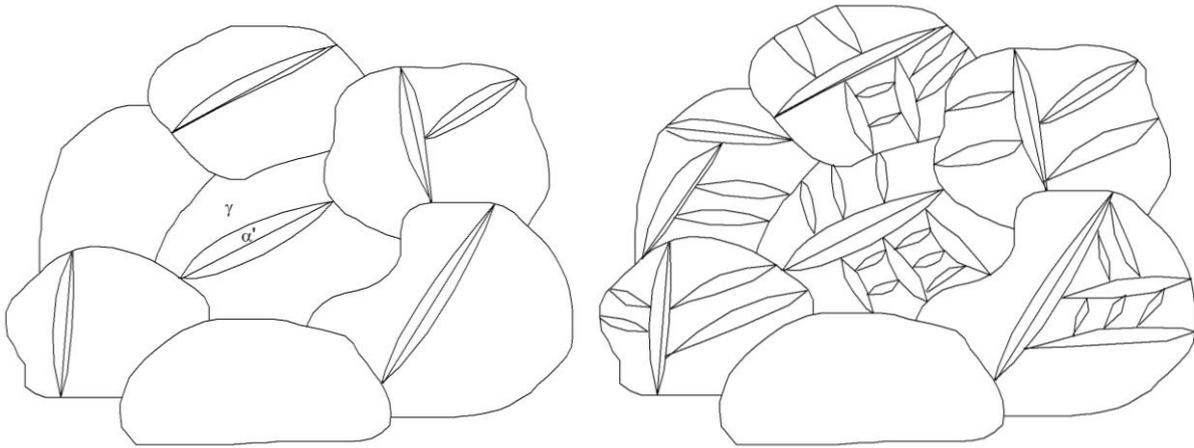


Figura 6.29: formazione della struttura aciculare propria della martensite.

La struttura aciculare è tanto più marcata quanto maggiore è il contenuto di carbonio.

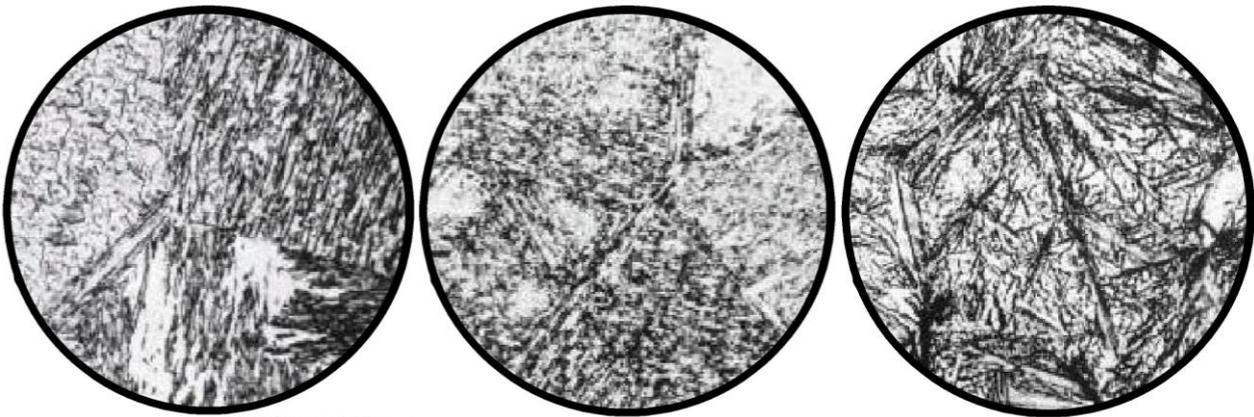


Figura 6.30: variazione della struttura martensitica al variare della percentuale di carbonio.

Altra interessante caratteristica legata alla percentuale di carbonio è che per basse percentuali ( $<0.5C$ ) gli aciculi contengono solo dislocazioni, a più alte percentuali di carbonio appaiono negli aciculi geminati molto fini (5-10nm) che contribuiscono ulteriormente all'innalzamento della resistenza. Il piano di geminazione è  $(112)\alpha'$  derivanti dai piani  $(110)\gamma$ . Tale fenomeno non è solo funzione della percentuale di C ma anche della presenza di elementi di lega. La presenza di geminati è inoltre favorita dall'abbassamento della temperatura al di sotto di  $M_s$ .

Al variare della percentuale di carbonio si formano diversi tipi di martensite che possiamo raggruppare in tre distinte famiglie:

- In acciai a basso carbonio ( $<0.5C$ ) gli aciculi sono molto lunghi e larghi circa  $0.5\mu m$ . La disorientazione degli aciculi è molto bassa e non vi è presenza di geminati.
- In acciaio a medio carbonio ( $>0.5C$ ) gli aciculi si trasformano in piattelli lenticolari in cui iniziano ad apparire i geminati.
- In acciai ad alto tenore di carbonio ( $>1.4\%$ ) i lenticoli presentano una densità di geminati sempre più elevata.

### **Microstruttura della martensite**

La martensite può essere definita come una soluzione metastabile interstiziale soprasatura di carbonio nel ferro  $\alpha$ . È una fase che non sussiste in equilibrio, ma può essere ottenuta mediante un

raffreddamento molto rapido dell'austenite (o ferro  $\gamma$ ), partendo da temperature superiori a quelle di austenitizzazione (variabili a seconda del contenuto di carbonio e comprese comunque tra 723°C e 911°C) fino a raggiungere la temperatura ambiente. Il termine martensite è attribuito a tutte le strutture aciculari ottenute per tempra degli acciai. Il fenomeno della formazione di martensite si differenzia dalle altre reazioni allo stato solido poiché non procede per nucleazione ed accrescimento e non coinvolge nessuna diffusione di atomi.

### **Martensite**

Analizzando il diagramma Ferro-Carbonio si nota che le linee G-P-Q danno, in condizioni di equilibrio, la massima percentuale di Carbonio nel ferro  $\alpha$  alle varie temperature. Nel caso della martensite si ha una quantità di carbonio sciolta nel ferro  $\alpha$  molto maggiore, a partire da 0,02% fino a circa 2,06% e, precisamente, tutto il carbonio contenuto nell'austenite di partenza.

In particolare, ciò viene mostrato analizzando le fasi del diagramma dell'acciaio: l'austenite (ferro  $\gamma$ ) ha una struttura CFC, mentre la ferrite (ferro  $\alpha$ ) ha una struttura CCC. Dal diagramma si nota che la struttura CFC scioglie più carbonio di quella CCC. Infatti, alla temperatura A1 la percentuale di carbonio che può essere disciolta nella struttura CFC è superiore rispetto a quella CCC del ferro. Gli atomi di carbonio sono più piccoli degli atomi di ferro e sono posizionati negli interstizi tra gli atomi di ferro.

Il motivo per cui la struttura CFC scioglie più atomi di carbonio è che gli interstizi di questa struttura sono più grandi degli interstizi della struttura CCC. Durante la trasformazione del ferro  $\gamma$  in ferro  $\alpha$ , la percentuale di carbonio si riduce e se il raffreddamento avviene lentamente, la diffusione degli atomi di carbonio fa avvenire completamente la trasformazione.

Nel caso della martensite, il raffreddamento dell'austenite sotto il punto A3 è talmente rapido da non permettere la trasformazione completa del reticolo, in quanto non vi è abbastanza tempo per gli atomi di carbonio, disposti al centro delle celle cubiche del ferro  $\gamma$ , di uscire e riarrangiarsi per formare, insieme con altri atomi di ferro, la cementite. In poche parole questi atomi di carbonio rimangono intrappolati per intrusione nella ferrite portando la percentuale di carbonio a salire al di sopra dello 0,02% e ciò causa la distorsione della struttura cristallina CCC, il cui risultato è proprio la martensite. La cella unitaria del cristallo di martensite è simile a quella CCC che ha un atomo al centro ed un atomo su ciascuno degli otto spigoli. Tuttavia la cella unitaria non è più un cubo perché uno dei suoi lati, chiamato "c" è più lungo rispetto agli altri due, chiamati "a". La struttura diventa quindi tetragonale a corpo centrato (TCC).

Utilizzando le tecniche di diffrazione si è in grado di misurare le lunghezze "a" e "c" della cella unitaria della martensite. Si riscontra che, man mano che la percentuale di carbonio si scioglie, aumenta il lato "c" che diventa proporzionalmente più grande del lato "a".

La fig. 6.31 mostra che, come aumenta la percentuale di carbonio, aumenta la distorsione della struttura cubica a causa del carbonio intrappolato nella struttura TCC della martensite. La durezza del materiale aumenta drasticamente con l'aumentare della percentuale di carbonio.

La martensite all'esame metallografico si modifica con il modificarsi della percentuale di carbonio. Infatti l'austenite pura con composizione al di sopra o al di sotto del valore di eutettoide di 0,77%, raffreddata rapidamente può produrre strutture che sono tutte martensitiche.

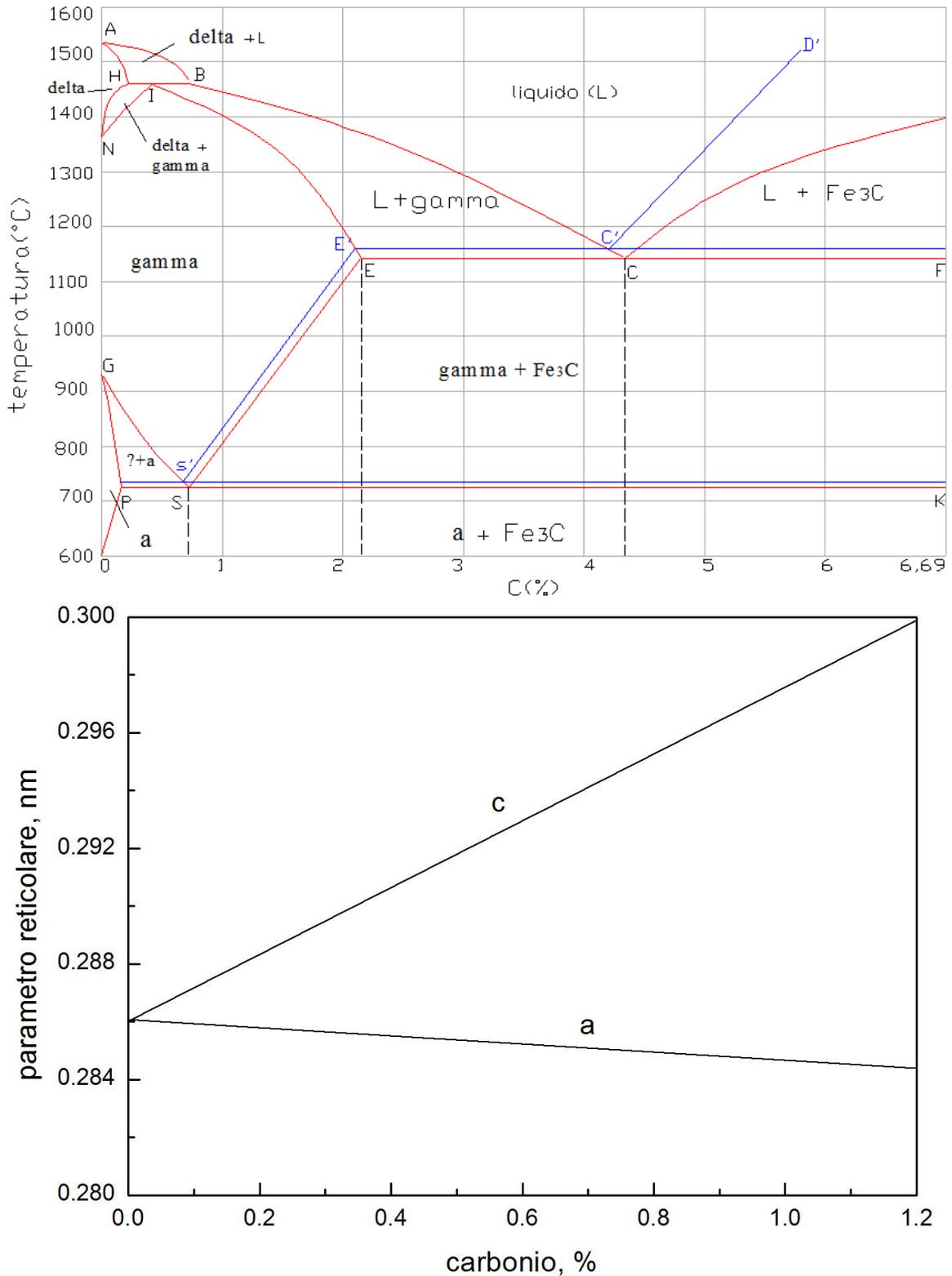


Figura 6.31: variazione dei parametri reticolari della cella tetragonale della martensite al variare della percentuale di carbonio.

I parametri reticolari sono funzione della quantità di carbonio presente nell'acciaio secondo la relazione:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0.045 \text{ wt \% C}$$

**Tipi di martensite**

Comunemente si usa suddividere la forma della martensite in due tipi a seconda della percentuale di carbonio. Da 0% a 0,6% si parla di martensite aciculare, per percentuali al di sopra dell'1% si parla di martensite a placchette. Nell'intervallo tra lo 0,6% e l'1% si ha una miscela di entrambi i tipi. La martensite aciculare si presenta come grossi aghi variamente orientati secondo tre direzioni a circa 120° l'uno rispetto all'altro. Nella martensite a placchette è possibile vedere le singole piastre solo se la percentuale di carbonio è maggiore dell'1%. Il motivo per cui si possono vedere le piastre è perché questa struttura non è al 100% martensite. Le regioni bianche che circondano le piastrine sono i grani di austenite che non si sono trasformati durante il raffreddamento. E' consuetudine chiamare questi grani austenite residua. Questa austenite è più morbida rispetto alla martensite ed è a causa di questa austenite che la durezza diminuisce per composizioni al di sopra dello 0,9% di carbonio. Se una martensite a placchette contiene poca austenite residua, le singole piastre non sono visibili, anche se possono essere visualizzate chiaramente con un particolare tipo di microscopio. E' molto difficile distinguere tra una martensite aciculare pura ed un misto tra martensite aciculare + martensite a placchette basandosi solo sull'aspetto della micrografia.

Utilizziamo la seguente equazione per descrivere la trasformazione martensitica al di sotto di  $M_s$ :

$$1 - V_{\alpha'} = \exp[\beta(M_s - T_q)]$$

$V_{\alpha'}$  è la frazione di martensite trasformata mentre  $T_q$  è la temperatura al di sotto di  $M_s$ .

Dalla equazione precedente è chiaro come durante la trasformazione rimanga sempre una parte di austenite non trasformata chiamata austenite residua.

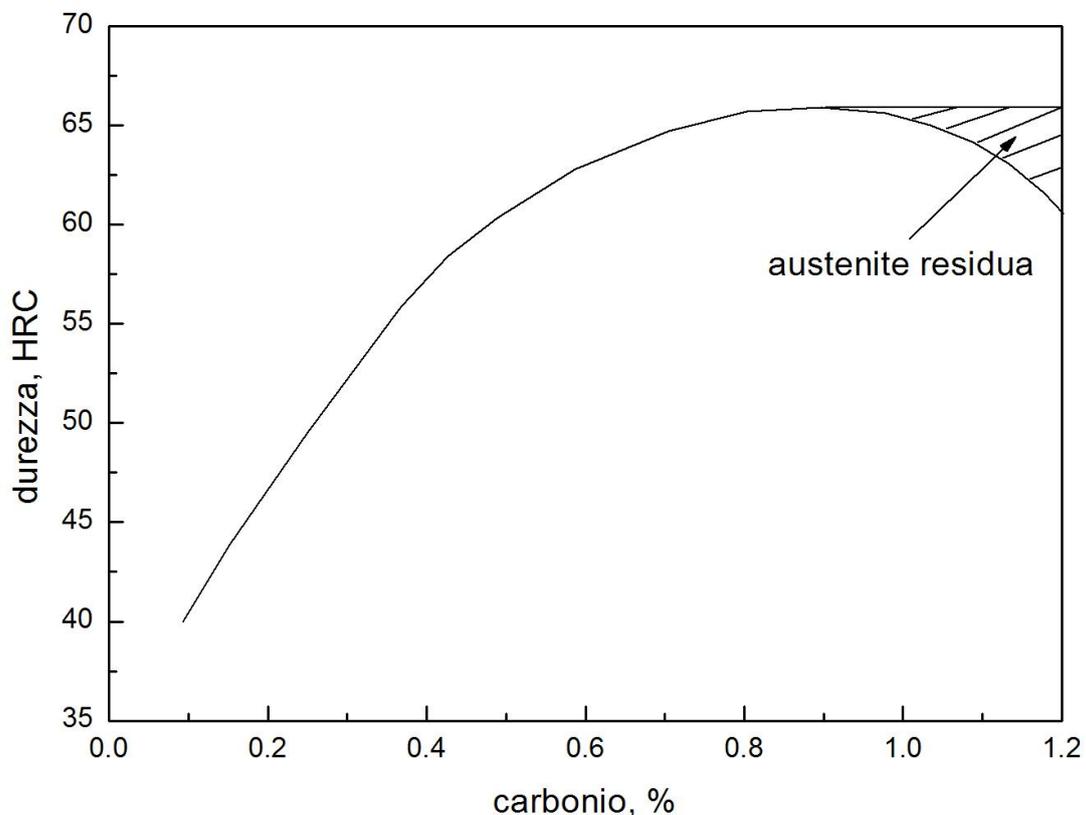


Figura 6.32: variazione della durezza della martensite al variare della percentuale di carbonio.

La martensite presenta caratteristiche quali alta durezza e resistenza meccanica, perciò spesso è ottenuta in un pezzo mediante il trattamento termico di tempra. Perciò la martensite ottenuta attraverso questo trattamento termico viene chiamata martensite temprata. Un grosso problema con la martensite è che se il contenuto di carbonio è maggiore di circa 0,2% - 0,3% sarà molto fragile ed altamente tensionata, perciò spesso alla tempra si fa seguire un trattamento di rinvenimento (la combinazione dei due trattamenti è detta bonifica) allo scopo di "ammorbidire" questi problemi e raggiungere un buon compromesso tra durezza, resistenza e tenacità dell'acciaio. Quindi, con un trattamento, attentamente controllato, di tempra, le tensioni dovute al raffreddamento rapido possono essere alleviate e del carbonio può precipitare dalla soluzione solida supersatura per formare una fase in cui il carbonio è finemente disperso.

In questo modo, la robustezza dell'acciaio può essere notevolmente migliorata con poco danno per la sue proprietà di durezza e resistenza.

I cambiamenti strutturali che si verificano su tempra possono essere svolti in tre fasi.

Nella fase primaria, a basse temperature ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ), si ha la formazione di particelle piccolissime chiamate epsilon carburo, della composizione di  $\text{Fe}_2\text{C}_4$ , che precipitano dalla soluzione supersatura, con la corrispondente formazione di martensite a basso tenore di carbonio. Questa martensite a basso tenore di carbonio cresce a spese della martensite ad alto tenore di carbonio, fino alla fine di questa fase in cui la struttura è costituita da austenite residua, epsilon-carburo e martensite di tetragonalità ridotta. Nella seconda fase l'austenite trattenuta dell'acciaio comincia a trasformarsi isotericamente in bainite; mentre la terza fase, a moderate temperature (da  $350^{\circ}\text{C}$  a  $500^{\circ}\text{C}$ ), è caratterizzata dalla formazione di cementite in piastrine. La precipitazione della cementite, ad alte temperature ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ), è accompagnata dalla dissoluzione degli epsilon-carburi di fase cosicché la martensite perde la sua struttura TCC e diventa CCC (ferrite). Il grado in cui queste tre fasi si sovrappongono dipenderà dalla temperatura di tempra e dal contenuto di carbonio.

La presenza degli epsilon-carburi causa l'irruvidimento della superficie ed è per questo che la martensite temprata appare più scura al microscopio ottico e diviene scura a temperature piuttosto basse, dell'ordine di  $150^{\circ}\text{C}$ ; tutto ciò in contrasto con la martensite primaria che appare chiara e dona una superficie prevalentemente liscia.

Di conseguenza, la struttura finale prodotta sarà governata dalla scelta iniziale di acciaio e dalle proprietà, e quindi il trattamento termico, obbligatorio.

### ***Le Temperature Ms e Mf***

Quando si effettua il trattamento termico della tempra che produce la martensite bisogna tener presenti due temperature: temperatura start Ms e la temperatura finish Mf. Si è riscontrato dagli esperimenti che quando l'austenite si trasforma in un'altra fase, questa nuova fase forma i primi nuclei sui bordi grano della vecchia austenite. Infatti, prendendo in esame un acciaio che viene portato a  $850^{\circ}\text{C}$  formando l'austenite e successivamente raffreddato in aria fino alla temperatura di  $650^{\circ}\text{C}$ , si formano piccoli granelli di perlite che andranno a nuclearsi sui bordi grano della vecchia austenite non appena, però, la temperatura è scesa al di sotto di  $723^{\circ}\text{C}$ . Quando poi la temperatura raggiunge  $650^{\circ}\text{C}$  i grani di perlite continueranno a crescere, ma alcuni di essi rimarranno intrappolati nell'austenite. Se si mantiene la temperatura di  $650^{\circ}\text{C}$  per un certo tempo, i grani di perlite cresceranno finché non verrà consumata completamente tutta l'austenite. Se il campione preso in esame viene fatto raffreddare più velocemente da  $850^{\circ}\text{C}$  a  $650^{\circ}\text{C}$  la decomposizione dell'austenite sarà sempre la stessa: i grani di perlite cresceranno sempre sul bordo grano della vecchia austenite. Supponiamo infine di prendere il campione e raffreddarlo ad una temperatura più bassa, cioè a temperatura ambiente: si ha la formazione di martensite. La differenza tra la formazione di martensite a temperatura ambiente e la formazione di perlite a  $650^{\circ}\text{C}$  è che entrambe iniziano a formarsi con la nucleazione sui bordi grano della vecchia austenite, ma la martensite cresce molto più rapidamente (come la velocità del suono) ed a qualsiasi temperatura. Inoltre, a

differenza della perlite che rimpiazzerà completamente l'austenite, mantenendo il campione per un certo tempo a basse temperatura (ambiente), la martensite inizierà a formarsi alla temperatura  $M_s$  e si completerà, a scapito dell'austenite, alla temperatura  $M_f$ . Se la temperatura di raffreddamento si trova tra  $M_s$  ed  $M_f$  allora solo una parte dell'austenite si trasformerà in martensite e la restante parte non si trasformerà e sarà chiamata austenite residua. L'intervallo di trasformazione dell'austenite in martensite ( $M_s$ - $M_f$ ) dipende dalla percentuale di carbonio (o di altro elemento in lega) e non dalla velocità di raffreddamento.

Il diagramma di fase presenta le fasi che si formano a determinate temperature e composizioni quando l'acciaio è raffreddato più lentamente. Ad alti livelli di raffreddamento si trova, come abbiamo detto in precedenza, la martensite, non prevista nel diagramma di fase. Questa fase è detta metastabile, cioè non stabile.

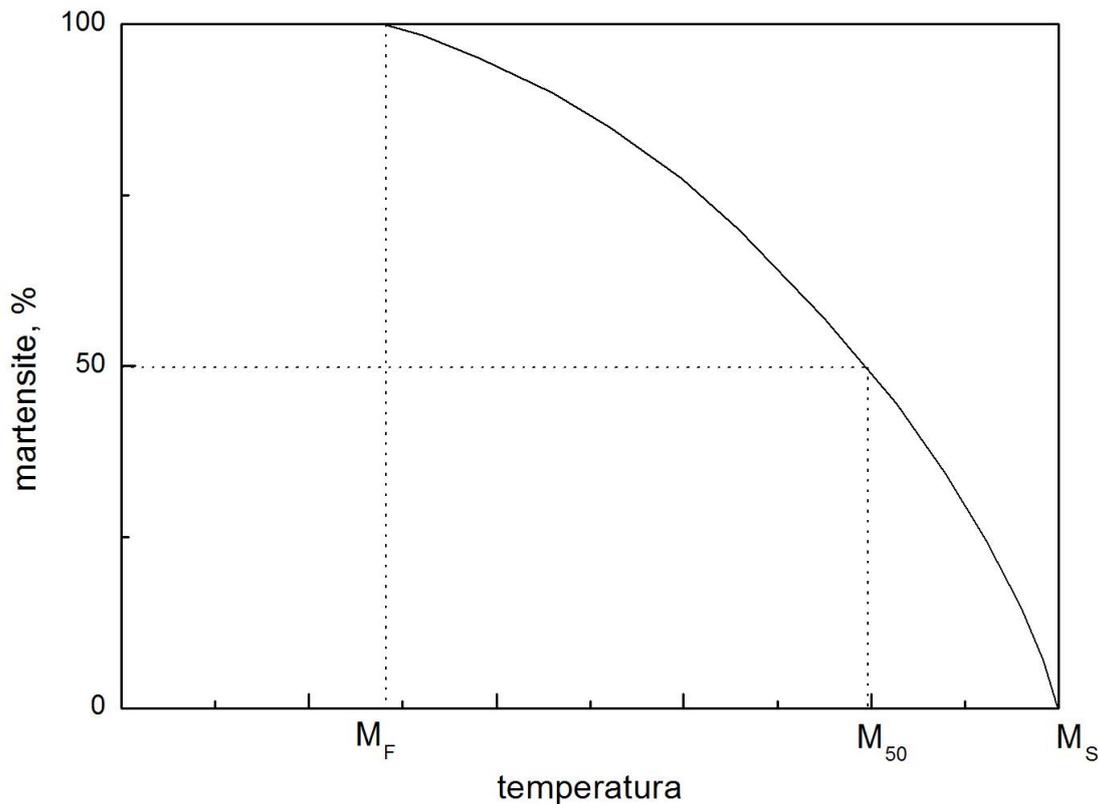


Figura 6.33: Variazione dei punti di inizio e fine trasformazione martensitica.

La temperatura  $M_s$  degli acciai dipende fortemente dalla % di carbonio (Figura 6.35). La temperatura  $M_f$  non è, però, ben definita in quanto vi è una dispersione dei valori misurati. La maggior parte dei raffreddamenti è fatta a temperatura ambiente. Questa linea consente di stimare la percentuale di carbonio necessaria per produrre l'austenite residua negli acciai. La temperatura  $M_s$  inizia a posizionarsi al di sopra della temperatura  $M_f$  per percentuali di carbonio superiori a 0,3%-0,4%. E' in ogni caso possibile misurare l'austenite residua utilizzando la tecnica dei raggi X a diffrazione. Nella Fig. 6.35 si nota come la percentuale di austenite residua aumenta all'aumentare della percentuale di carbonio presente nell'acciaio. Questa figura ci permette di osservare diverse cose: 1) gli acciai che sono completamente a martensite aciculare (con % di C meno dello 0.6%) non avranno notevoli quantità di austenite residua in essi. 2) gli acciai completamente di martensite a placchette (con % di C superiori all'1%) avranno una significativa rapidità di crescita della quantità di austenite residua man mano che la % di C aumenta. Generalmente, al microscopio ottico è difficile vedere la presenza di austenite residua tra le placchette della martensite fino a quando la percentuale di carbonio non supera il 10%.

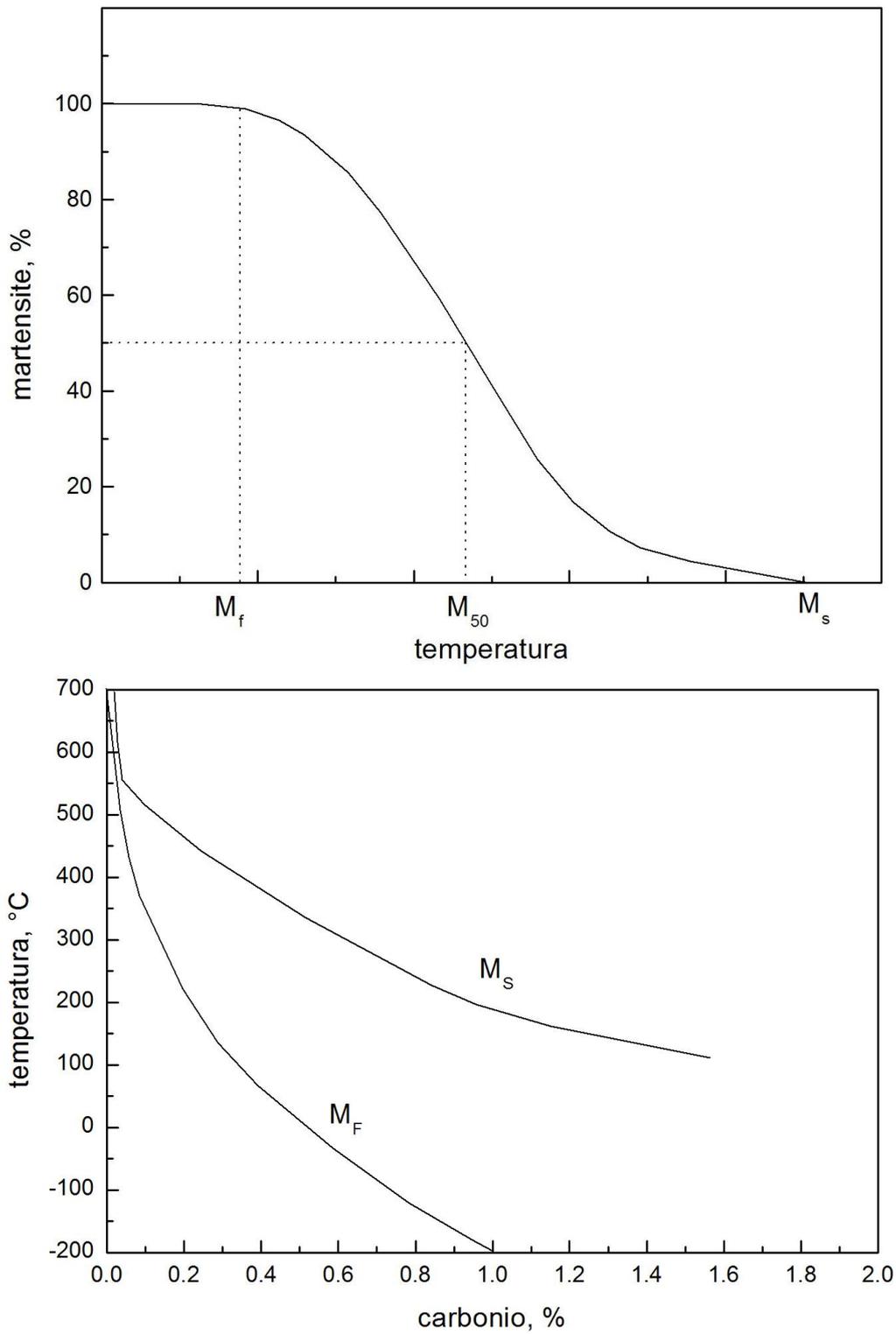


Figura 6.34: variazione della percentuale di martensite con la temperatura di trasformazione, variazione dei punti di inizio e fine trasformazione martensitica al variare della percentuale di carbonio.

Ad ogni modo anche altri elementi di lega fanno variare il valore di  $M_s$ :

$$M_s = 539 - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) - 17.7(\%Ni) - 12.1(\%Cr) - 7.5(Mo)$$

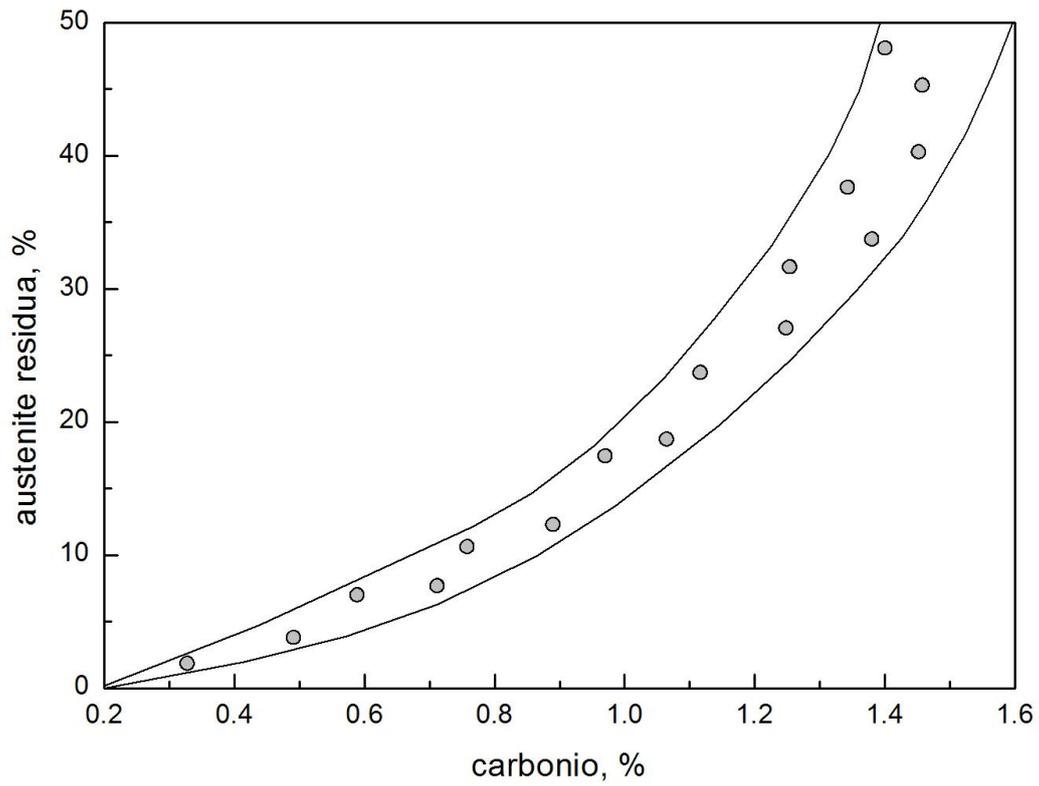


Figura 6.35: percentuale di austenite residua dopo la trasformazione martensitica al variare della percentuale di carbonio.

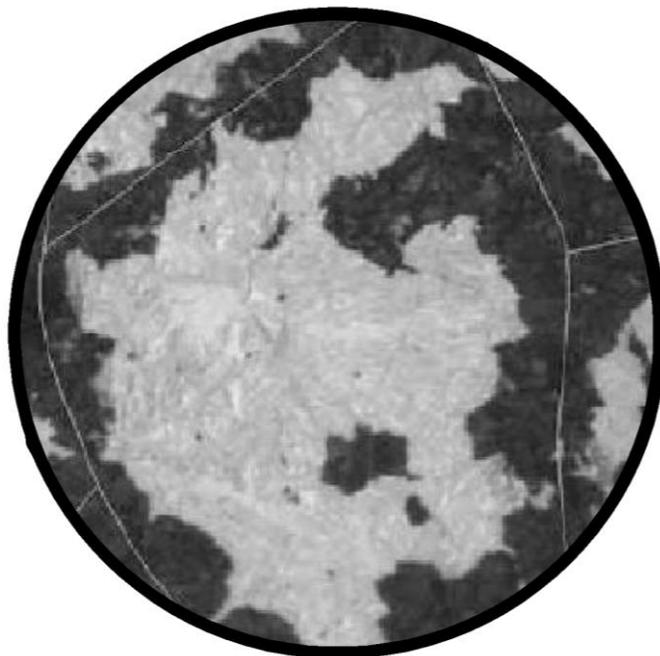


Figura 6.36: austenite residua all'interno di una struttura martensitica.

Ipotizziamo che il processo di raffreddamento faccia scendere la temperatura al di sotto della temperatura  $M_s$  così rapidamente che né ferrite, né perlite, né cementite possano formarsi prima di raggiungere la temperatura  $M_s$ . Se consideriamo un acciaio che viene fatto raffreddare abbastanza rapidamente dalla regione austenitica fino a temperatura ambiente per evitare che si formi la perlite, questo acciaio si trasformerà in martensite con il 13% di austenite residua. Supponendo invece che lo stesso acciaio sia raffreddato leggermente più lentamente per evitare la formazione della perlite. In questo caso è possibile che l'austenite possa iniziare a trasformarsi in perlite prima di qualsiasi forma di martensite. Se ciò accade la perlite inizierà a formarsi lungo i bordi grano della vecchia austenite, ma una volta che la temperatura scende sotto  $M_s$ , l'austenite circostante si trasforma in martensite + austenite residua in pochissimi millisecondi. Questa rapida formazione di martensite intrappola la prima perlite formando poi una struttura simile a quella di Fig. 6.36, in cui la perlite scura è circondata dalla martensite + austenite residua più chiara. La linea bianca sottile che è stata sovrapposta in questa micrografia, dimostra la probabile posizione dei primi bordi grano di austenite. Si noti che i grani di perlite crescono dai bordi grano dell'austenite in piccole strutture a forma tonda. Questi sono chiamati noduli di perlite e sono caratterizzati da fronti di crescita a forma sferica.

La trasformazione dell'austenite in martensite avviene con un aumento di volume e questo fenomeno riveste grande importanza nell'esecuzione dei trattamenti termici.

*Resistenza della martensite:* Abbiamo già visto in che maniera vari la resistenza degli acciai al carbonio all'aumentare del tenore di carbonio in presenza di struttura martensitica. Per avere un'idea di massima della resistenza degli acciai martensitici riferiamoci alla figura 6.37 in cui al variare della percentuale di carbonio confrontiamo acciai con struttura martensitica e acciai con struttura austenitica ottenuti aggiungendo Ni nella composizione.

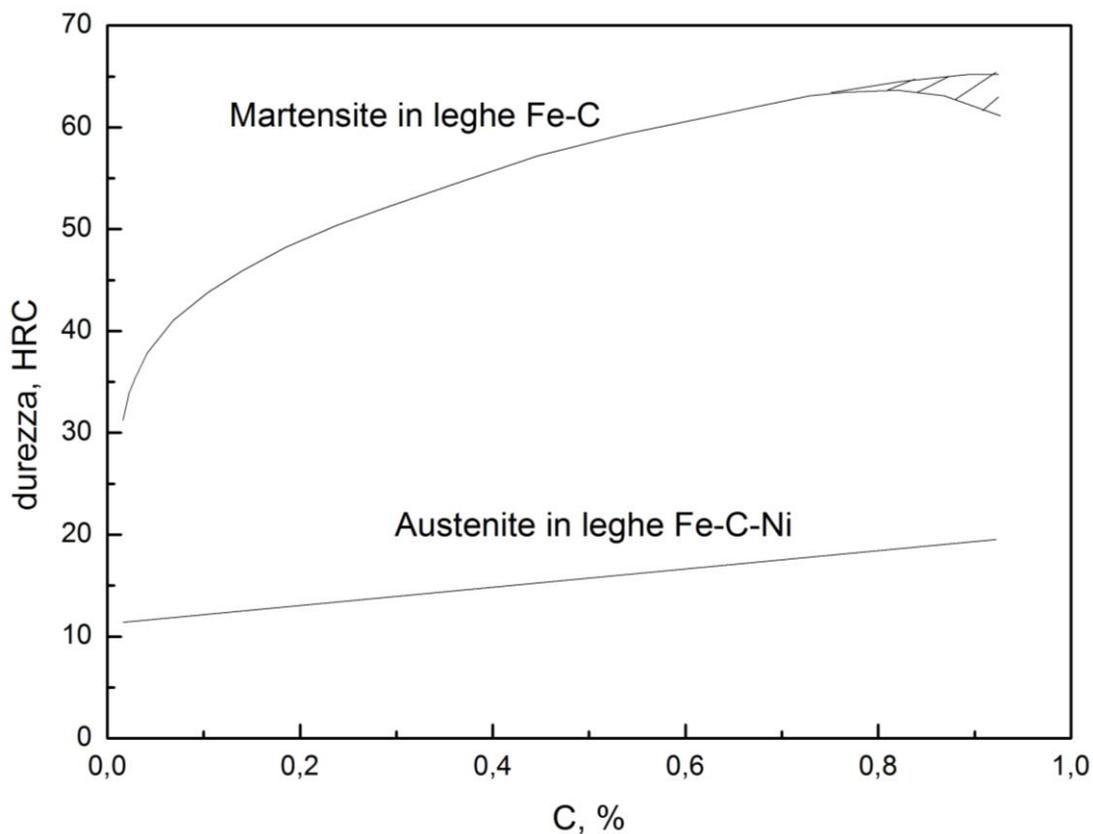


Figura 6.37: Resistenza della martensite in funzione del contenuto in carbonio

L'origine della resistenza della martensite è un fenomeno molto complesso in cui competono diversi fattori microstrutturali quali la distorsione tetragonale del reticolo con atomi interstiziali in soluzione solida che si forma per taglio con elevata densità di dislocazioni e geminati.

Esistono vari meccanismi di rafforzamento che concorrono:

- Rafforzamento per soluzione solida sostituzionale e interstiziale.
- Incrudimento
- Geminazione
- Affinamento del grano
- Segregazione degli atomi di carbonio
- Precipitazione di carburi

Il maggior fattore di rafforzamento è legato alla distorsione tetragonale dovuta agli atomi di carbonio in posizione interstiziale. Molti ricercatori si sono misurati nel fornire una descrizione analitica dell'aumento di resistenza dovuto alla distorsione reticolare giungendo alla seguente espressione:

$$\tau = \tau_0 + \frac{2G\Delta\epsilon c^{1/2}}{3}$$

Dove  $\Delta\epsilon$  è la deformazione causata dalla distorsione reticolare ( $\approx 0.38$ ),  $c$  è la concentrazione di carbonio.

Abbiamo già accennato al fatto che all'aumentare della percentuale di carbonio si passa da una martensite aciculare esente da geminati ad una martensite lenticolare maggiormente densa di dislocazioni e con presenza di geminati molto fini, questo ha un ulteriore effetto sulla resistenza della martensite come mostrato in figura 6.38,

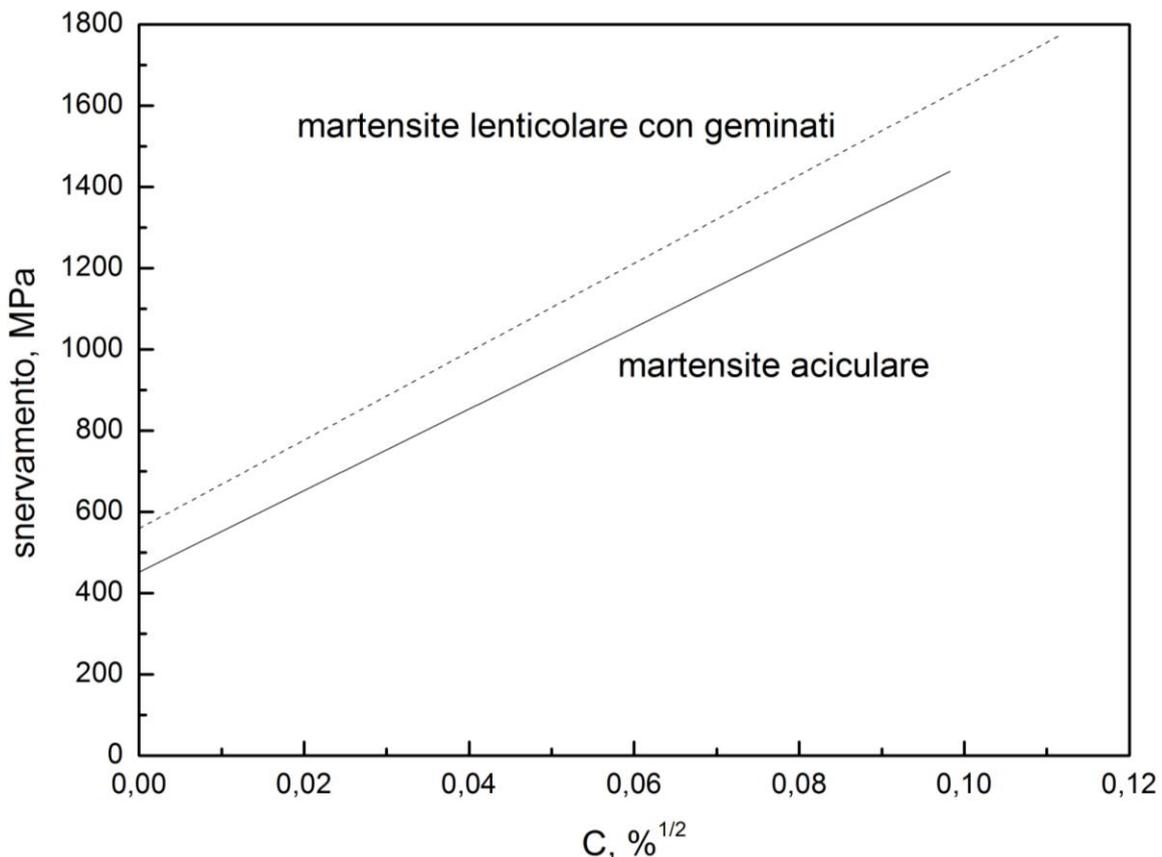


Figura 6.38: Resistenza delle diverse strutture martensitiche in funzione del contenuto in carbonio

### Punti critici

Alcune tra le curve del diagramma Fe-C sono particolarmente importanti, soprattutto in relazione ai trattamenti termici. Per questo motivo gli studiosi hanno ritenuto utile indicarle con la lettera A (anomalia), seguita da un indice numerico.

- **A4** = temperatura della trasformazione del Fe  $\gamma$  in Fe  $\delta$  e viceversa.
- **A3** = temperatura della trasformazione del Fe  $\gamma$  in Fe  $\alpha$  e viceversa.
- **A2** = punto curie a 769°C; temperatura della trasformazione del Fe  $\alpha$  paramagnetico in Fe  $\alpha$  ferromagnetico e viceversa.
- **A1** = temperatura dell'eutettoide a 723°C.

Questo è valido per velocità di raffreddamento o riscaldamento molto lente. Se questa condizione non si verifica, le leghe Fe-C si trasformano con ritardo tanto maggiore quanto più veloce è la velocità di trattamento. Nella figura 6.39 si è voluto rappresentare questo fenomeno per temperature e composizioni intorno al punto eutettoide S. Come si vede, con un riscaldamento non lento si ottiene un innalzamento delle curve del diagramma, mentre con un raffreddamento lento si ottiene un abbassarsi delle curve.

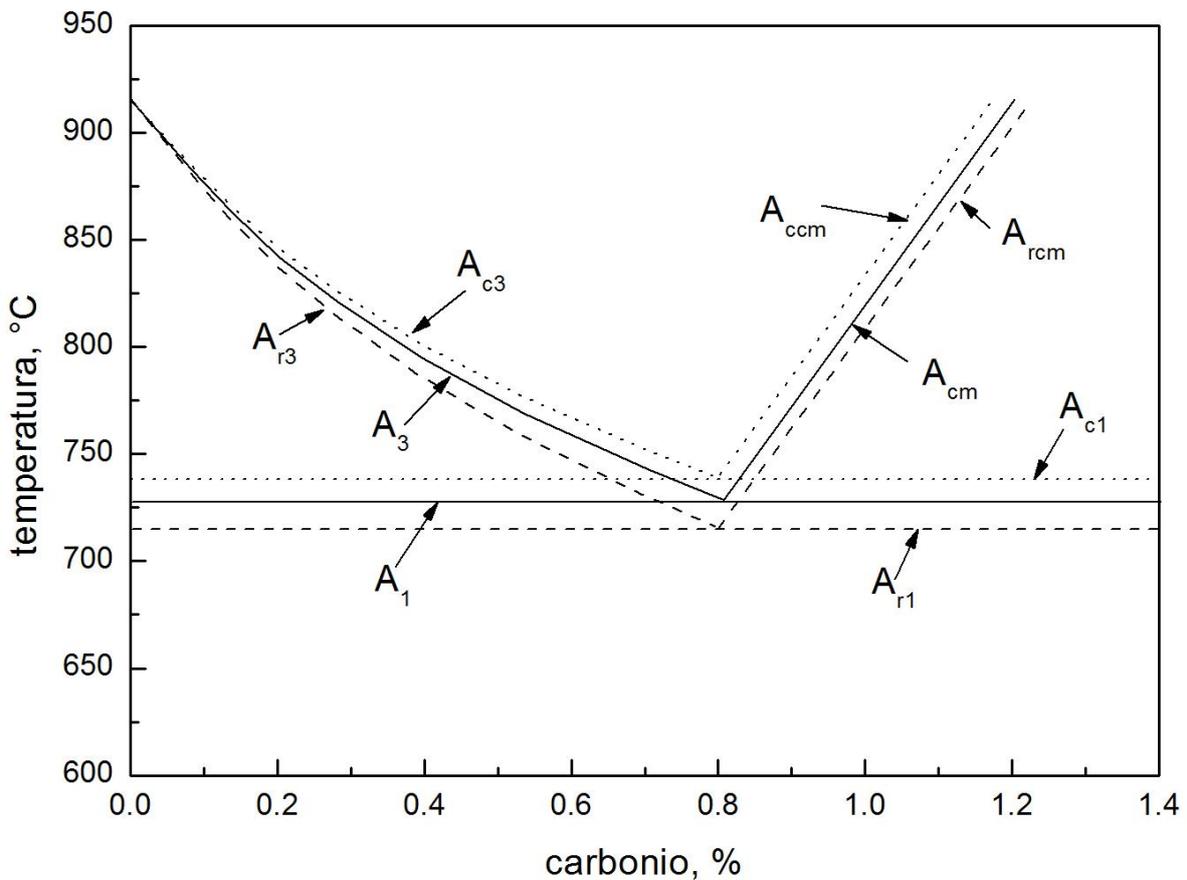


Figura 6.39: spostamento delle linee di trasformazione del diagramma Fe-C.

Da qui nasce l'attribuzione di simboli diversi ai punti critici

**A1:** temperatura dell'eutettoide a 723°C ,

**Ae1:** temperatura di equilibrio austenite  $\leftrightarrow$  perlite

**Ac1:** RISCALDAMENTO: l'austenite si trasforma in perlite per contemporanea decomposizione di ferrite e cementite.

**Ar1:** RAFFREDDAMENTO: l'austenite divenuta eutettoidica si trasforma in perlite (eutettoide ferrite + cementite).

**A3:** temperatura della trasformazione Fe  $\gamma \leftrightarrow$  Fe  $\alpha$  e viceversa;

**Ae3:** temperatura di equilibrio austenite  $\leftrightarrow$  ferrite

**Ac3:** RISCALDAMENTO: temperatura alla quale la struttura di un acciaio ipoeutettoide termina la trasformazione in austenite.

**Ar3:**RAFFREDDAMENTO: temperatura alla quale durante il raffreddamento l'austenite di un acciaio ipoeutettoide inizia a emettere i primi cristalli di ferrite  $\alpha$ .

**Acm:** (**Aecm**) temperatura di equilibrio austenite  $\leftrightarrow$  cementite .

**Accm:** RISCALDAMENTO: un acciaio ipereutettoide termina la trasformazione in austenite (SE).

**Arcm:** RAFFREDDAMENTO: l'austenite di un acciaio ipereutettoide inizia a emettere cristalli di cementite secondaria.

**A4:** temperatura della trasformazione Fe  $\gamma \leftrightarrow$  Fe  $\delta$ .

### ***Acciai al carbonio***

- Leghe Fe-C
- C<2%
- Acciai al carbonio
- Acciai legati

Gli acciai al carbonio contengono percentuali variabili di questo elemento, manganese e piccole quantità di elementi residui.

Sono classificati come Mn<1.65 %, Si e Cu<0.6%.

Molta attenzione va posta alla concentrazione di ossigeno, zolfo e azoto dovuta al processo di produzione,

Con l'aggiunta di Si e Al parte dell'ossigeno viene eliminata migliorando la purezza degli acciai prodotti.

Negli acciai legati gli elementi vengono aggiunti deliberatamente per l'ottenimento di determinate caratteristiche.

### ***Trasformazione Austenite-Ferrite***

Nel passaggio dal Fe- $\gamma$  al Fe- $\alpha$  vi sono notevoli cambiamenti morfologici che possono essere ottenuti, nel caso generale la morfologia delle fasi presenti varia a seconda del caso di acciaio ipo o iper-eutettoide, in ogni caso le variazioni morfologiche sono legate a precise variazioni cristallografiche delle fasi coinvolte. La classificazione morfologica delle trasformazioni  $\gamma$ - $\alpha$  è dovuta a Dubè e Aaronson:

-*Ferrite allotriomorfa*: ha una morfologia che non riflette la simmetria cristallografica al suo interno, ciò è dovuto al fatto che la ferrite nuclea sul bordo del grano austenitico formando delle placchette che seguono il grano austenitico originario, in tal modo l'allotriomorfo ha coerenza cristallografica con un grano ma non con l'altro adiacente formando placchette che possono avere bordi di morfologia differente.

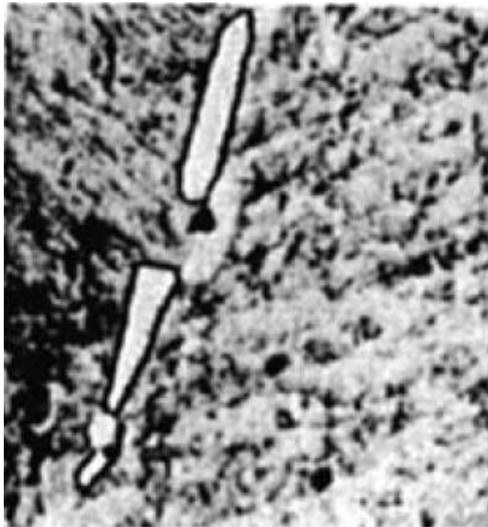


Figura 6.40: ferrite allotriomorfa

-*Ferrite Widmanstätten*: i piattelli di questo tipo crescono su ben determinate direzioni cristallografiche all'interno del grano austenitico e non attraverso il bordo grano.

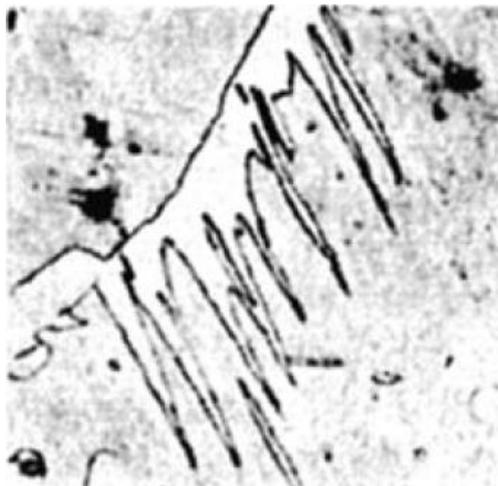


Figura 6.41: ferrite Widmanstätten

-*Idiomorfi intergranulari*: sono grani equiassici che crescono all'interno del grano austenitico solitamente nucleando dalle inclusioni non metalliche.



*Figura 6.42: idiomorfi intergranulari*

-*Piattelli intergranulari*: sono simili a quelli che nucleano dal bordo grano ma si formano all'interno del grano austenitico.



*Figura 6.43: piattelli intergranulari*

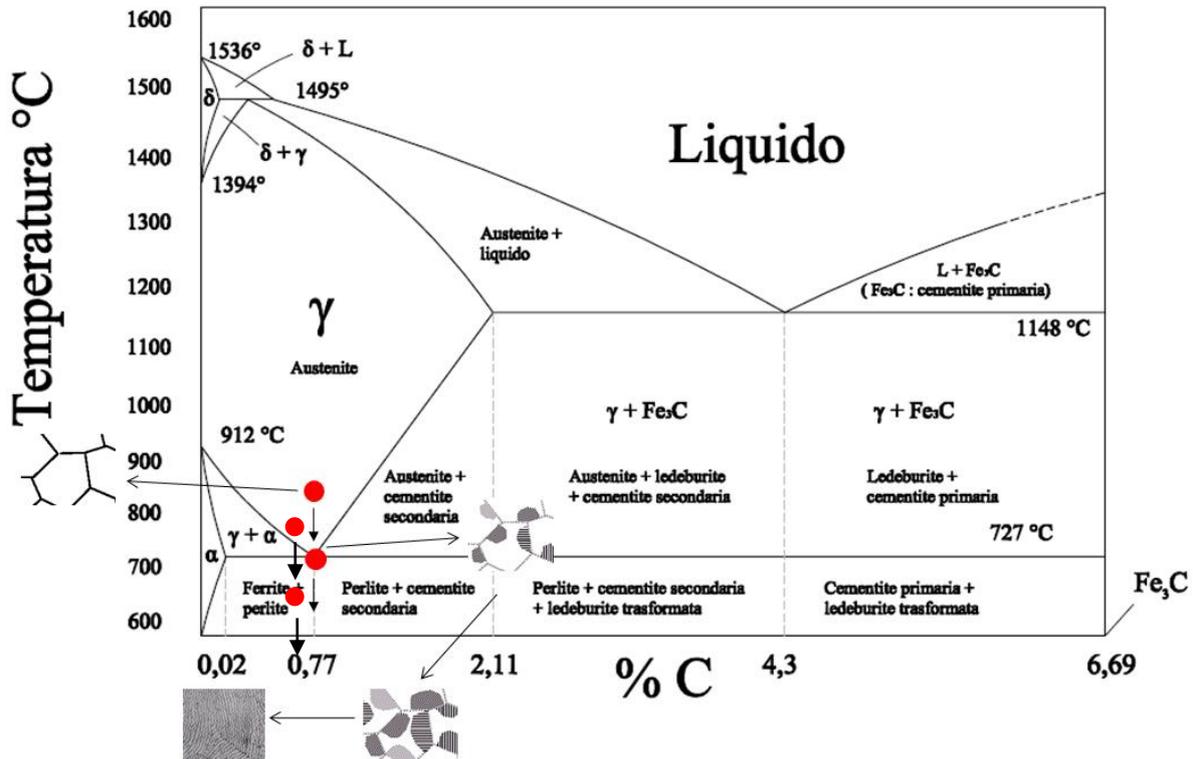
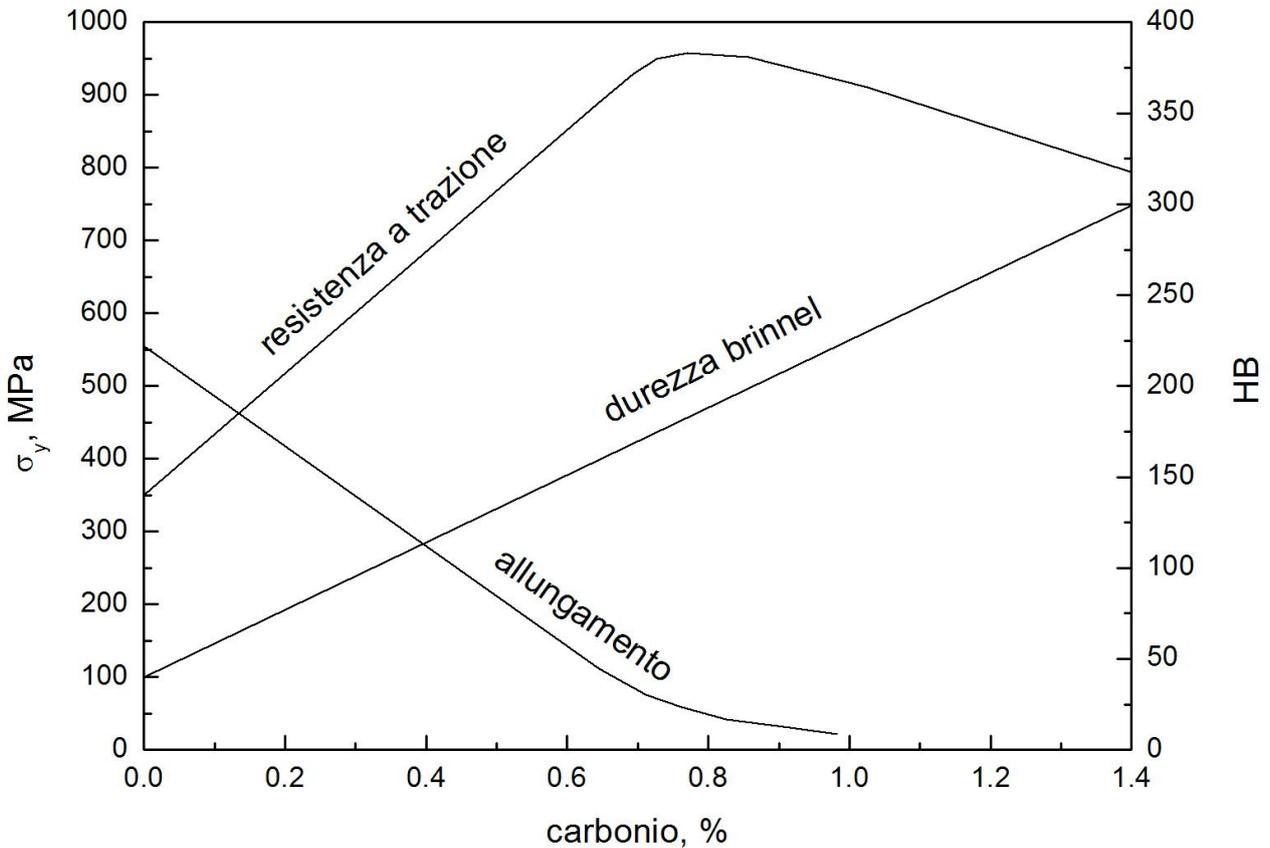


Figura 6.44: struttura perlitica di un acciaio Fe-0.77C.



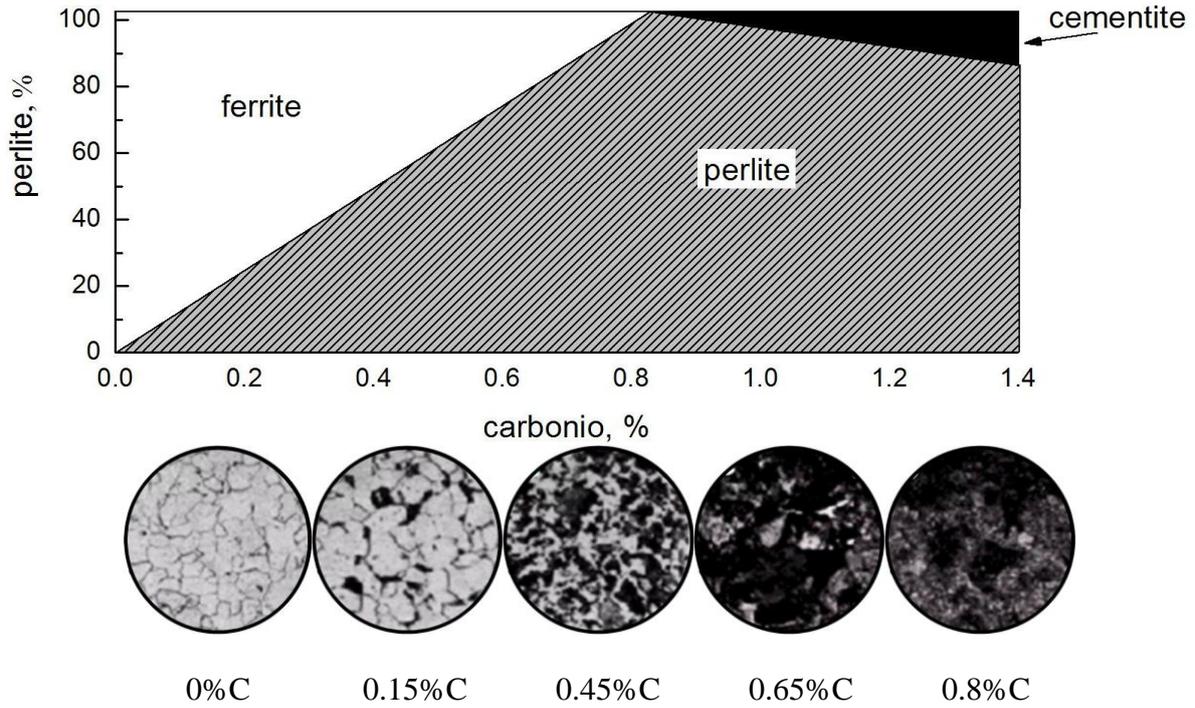


Figura 6.45: diverse strutture e variazione delle proprietà meccaniche al variare della percentuale di carbonio.

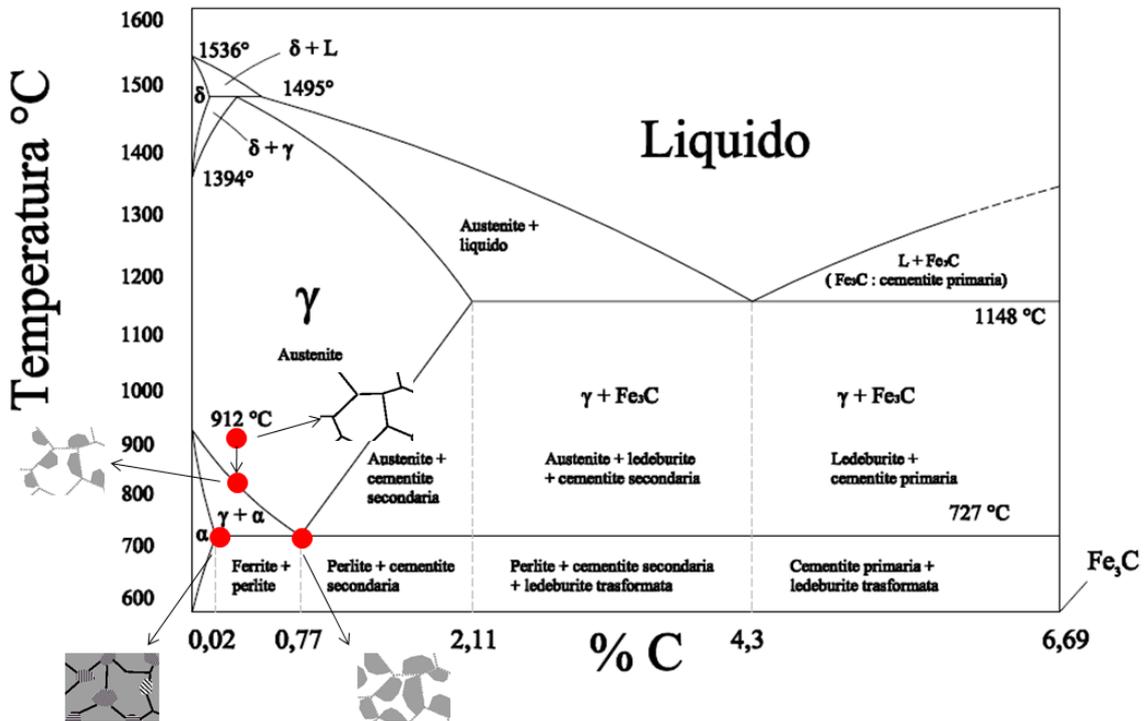


Figura 6.46: strutture di raffreddamento di un acciaio ipoeutettoideico.

La resistenza a trazione aumenta con l'aumentare della presenza di perlite fino a raggiungere un massimo in corrispondenza dell'inizio di presenza di cementite che fa decrescere la resistenza.

La durezza cresce continuamente all'aumentare del tenore di perlite e cementite.  
L'allungamento percentuale diminuisce costantemente.

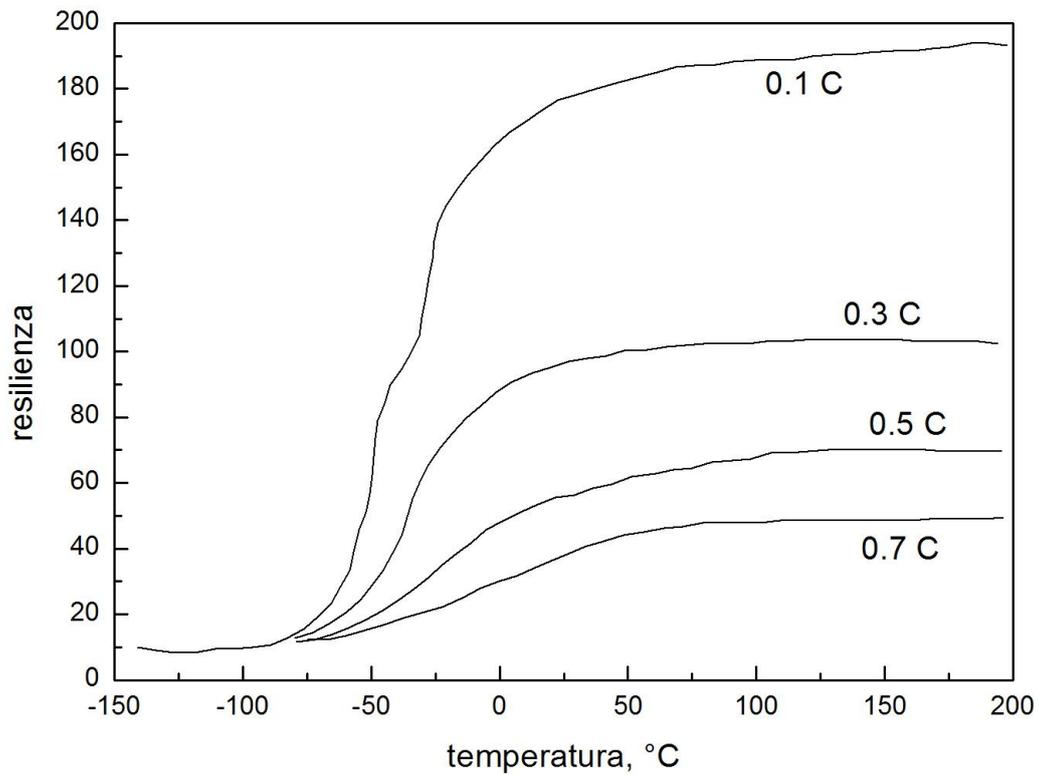


Figura 6.47: caratteristiche di resilienza al variare della percentuale di carbonio.

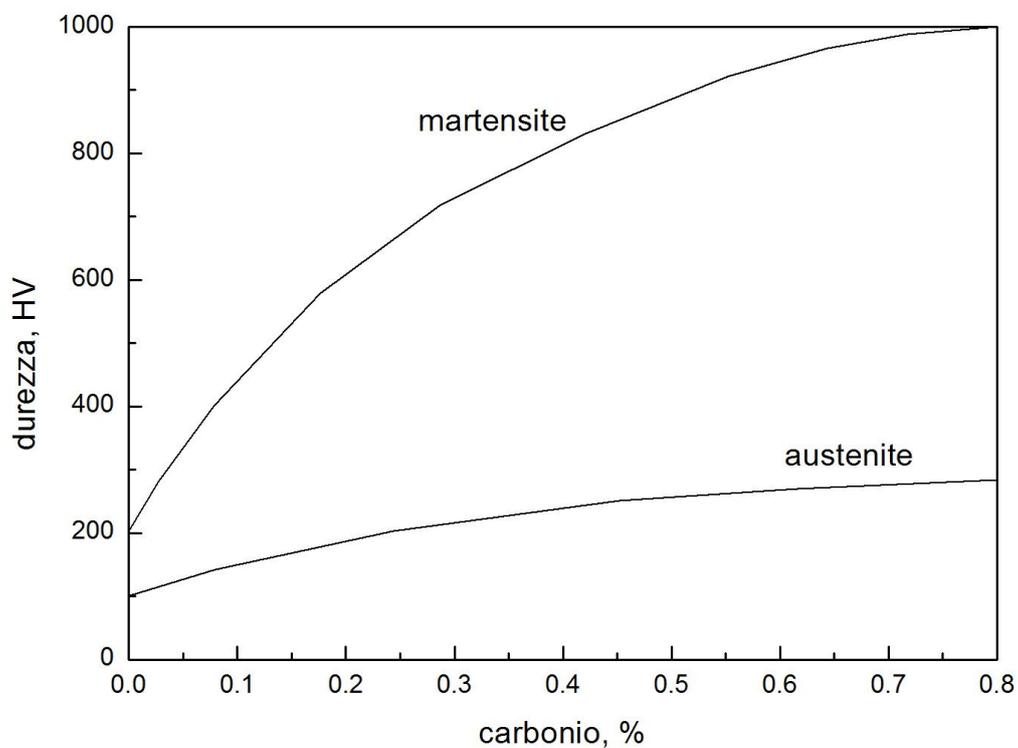


Figura 6.48: differenza di durezza al variare della percentuale di carbonio per l'austenite e per la martensite.

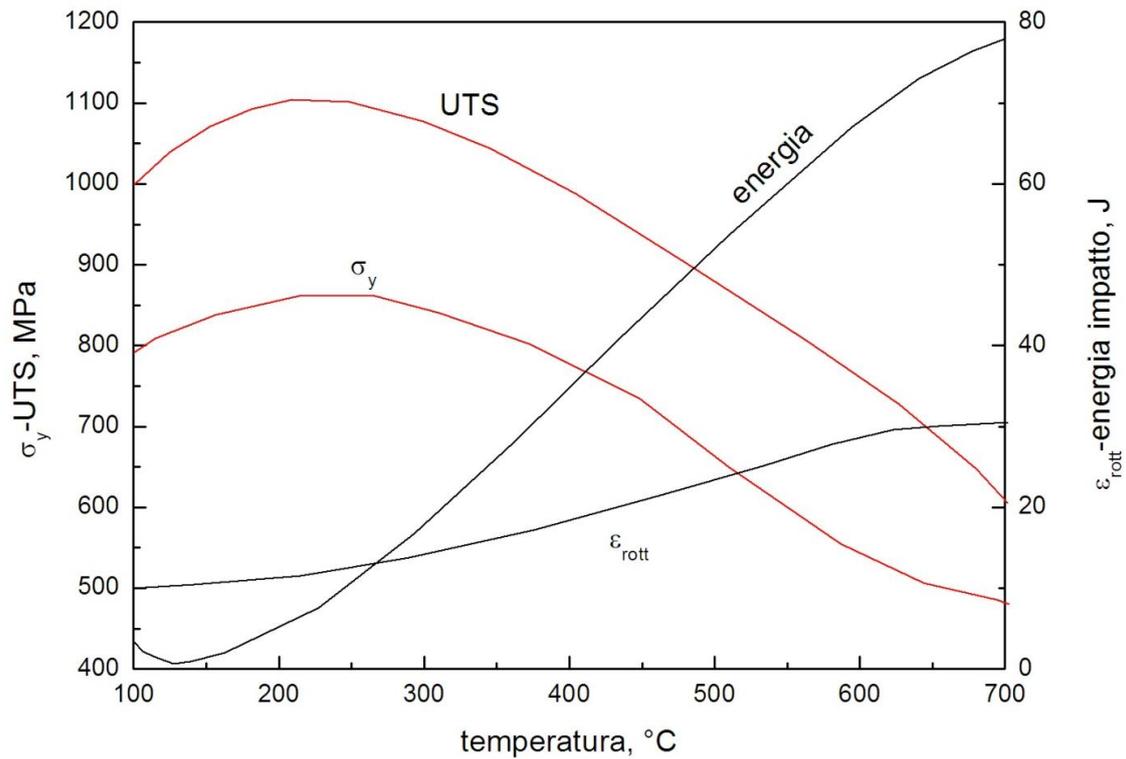


Figura 6.49: variazione delle proprietà meccaniche della martensite al variare della temperatura del bagno di raffreddamento.

La tempra per gl'acciai industriali si opera nell'intervallo 250-450 °C, basse temperature e alto C per componenti quali palette, statori..., alte temperature e basso C per ruote, alberi.....

Alle temperature più basse (<350 °C) il carbonio precipita sotto forma di carburi  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{C}_5$ ) e scompaiono le tensioni interne. Alle temperature intermedie (350-500 °C) i carburi  $\epsilon$  si trasformano in cementite. Per temperature più elevate (>500 °C) la cementite diventa sferoidale.

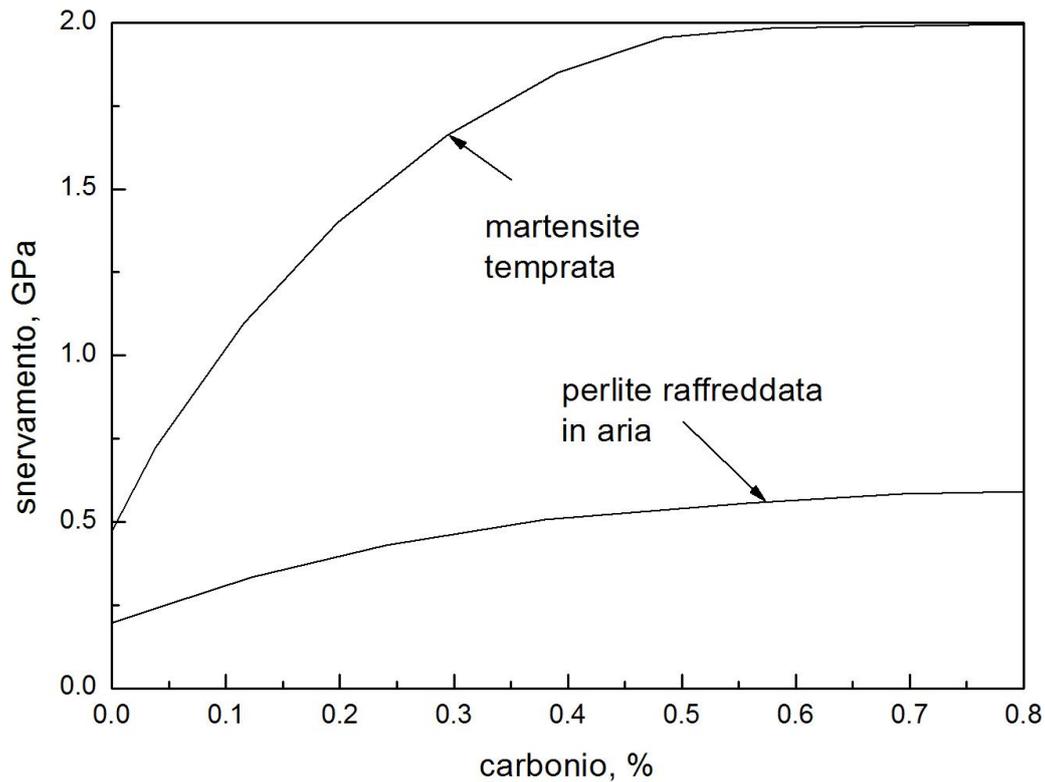


Figura 6.50: differenza di resistenza al variare della percentuale di carbonio tra la martensite e la perlite.

Fondamentale risulta la velocità di raffreddamento.

Solitamente il processo produttivo fondamentale di tali acciai viene eseguito nei forni ad arco, in cui la composizione viene controllata con precisione;

Successivamente vengono formati per colata continua e portati nei forni per il trattamento termico.

Notevole attenzione va posta al controllo della composizione, il rame è elemento indesiderato in questa fase perché produce fragilità a caldo e quindi possibilità di fratture, il rame può precipitare a bordo grano producendo frattura durante le successive laminazioni.

Controllo degli interstiziali

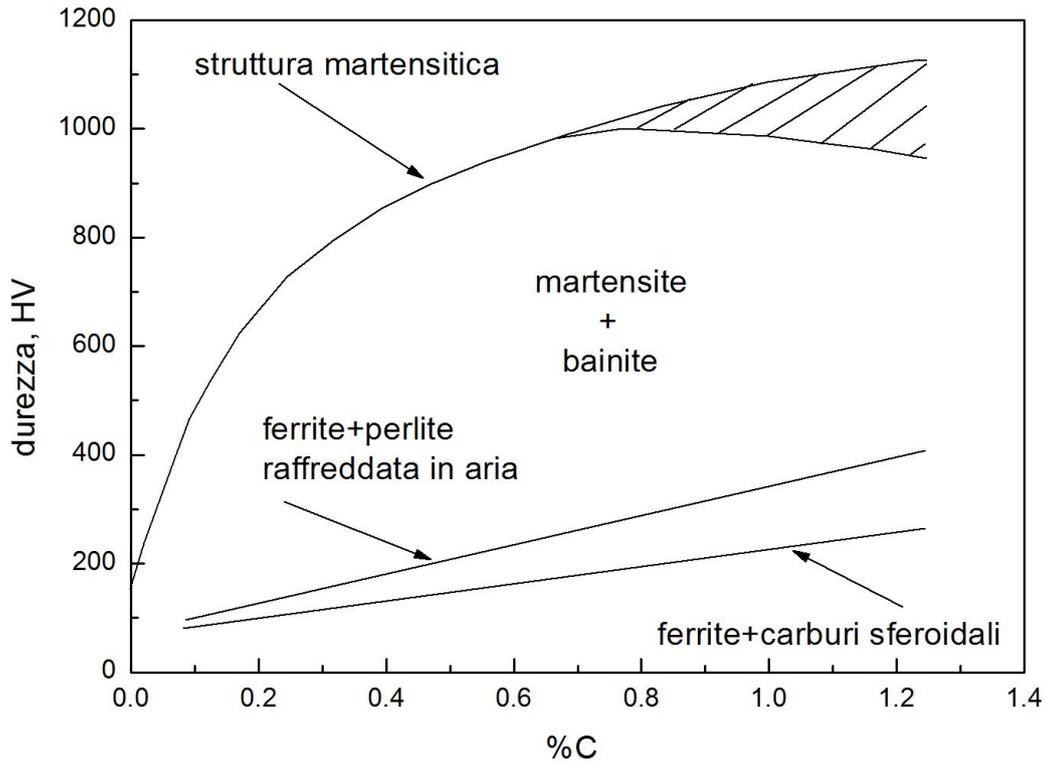


Figura 6.51: variazione di durezza col contenuto di carbonio per diverse strutture riscontrabili negli'acciai.

In figura 6.52 è mostrata la variazione di durezza col contenuto di carbonio per diverse strutture riscontrabili negli'acciai.

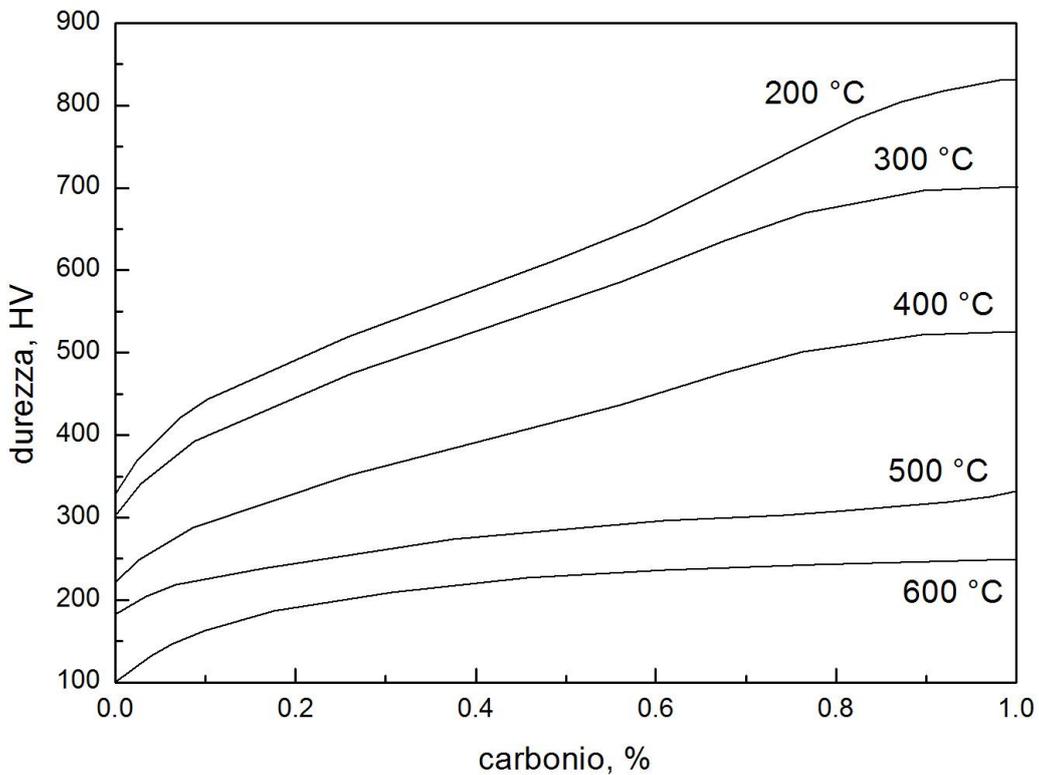


Figura 6.52: effetto della temperatura di tempra sulla durezza al variare della percentuale di carbonio.

Effetto della temperatura di tempra in funzione della percentuale di carbonio sulla durezza delle leghe Fe-C.

Trasformazioni di fase

Austenitizzazione:

Portando l'acciaio al di sopra di 727 °C si ha l'inizio di trasformazione austenitica che è una reazione di nucleazione ed accrescimento.

E' una nucleazione eterogenea che inizia ai bordi dei grani ferritici o alle interfacce ferrite-cementite.

Quando l'austenite si inizia a formare il carbonio inizia a diffondere dai carburi adiacenti e quindi vi sono i due fenomeni contemporanei di crescita austenitica e dissoluzione dei carburi.

I tempi e le temperature di austenitizzazione dipendono dalla composizione del materiale di partenza.

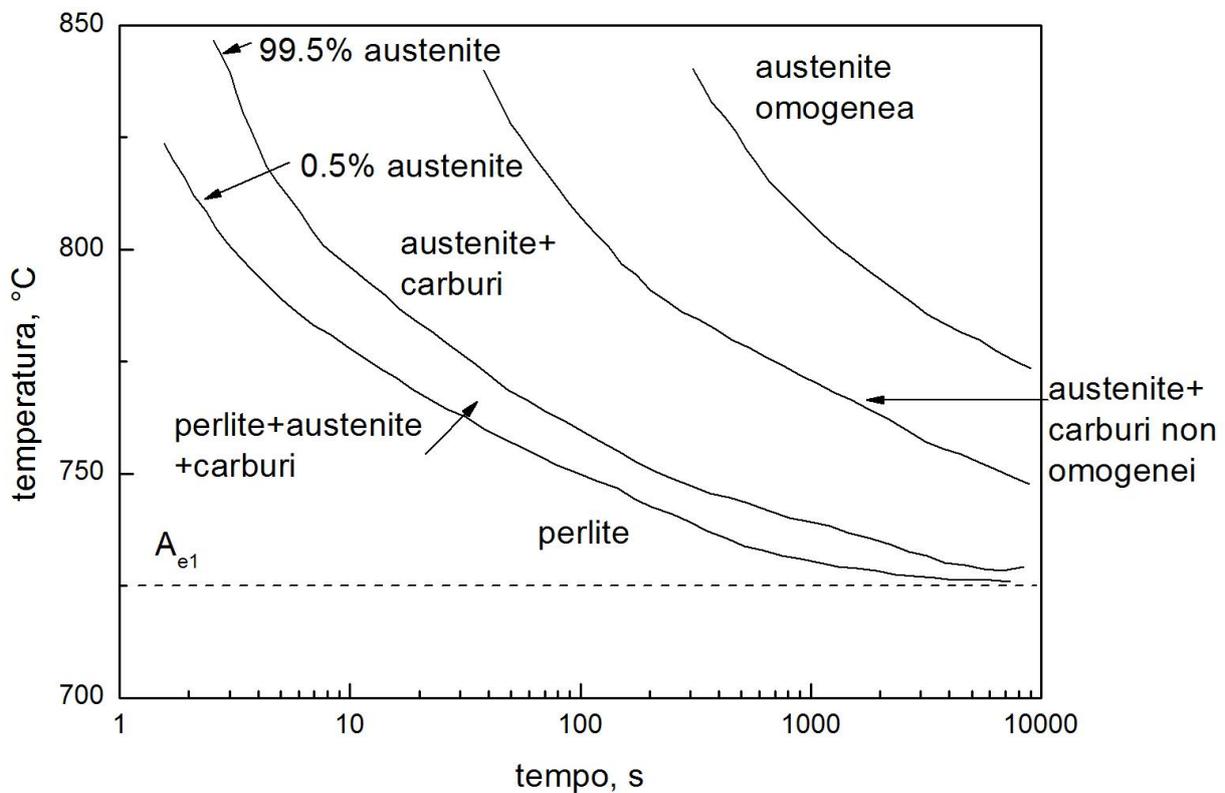


Figura 6.53: trasformazioni al variare della temperatura.

Il processo non termina quando tutti i carburi si sono dissolti ma è regolato dalla diffusione degli elementi che vanno ad occupare siti sostituzionali (molibdeno) processo molto più lento rispetto alla dissoluzione dei carburi.

Le proprietà meccaniche degli acciai ottenibili da trattamento termico dipendono dalla microstruttura e quindi dalla decomposizione dell'austenite.

Fondamentale importanza assume la velocità di raffreddamento.

Le strutture finali ottenibili dal raffreddamento delle leghe Fe-C dipendono dal modo in cui l'Austenite si trasforma diminuendo la temperatura.

Acciai di composizione eutettica:

Dopo austenitizzazione e raffreddamento, questo materiale tende a decomporsi in ferrite e cementite, la velocità di formazione dipende dalla diffusione del carbonio e quindi dalla velocità di raffreddamento,

Quando la velocità di raffreddamento è bassa la diffusione è permessa completamente e la trasformazione si completa a temperature più alte.

All'aumentare della velocità di raffreddamento la trasformazione in ferrite e cementite inizia e finisce a temperature più basse e il comportamento dell'acciaio si discosta sempre più dall'equilibrio descritto dal diagramma di stato.

Consideriamo casi diversi di raffreddamento:

-100 °C al di sotto della temperatura eutettica

Durante i pochi istanti che portano al raffreddamento l'acciaio rimane tutto austenitico;

Appena il campione arriva alla temperatura desiderata si iniziano a formare cristalli di ferrite e cementite;

Il tempo intercorso è detto tempo di incubazione e corrisponde a circa una percentuale trasformata dello 0.5 %;

La trasformazione inizia ai bordi di grano dove le particelle di ferrite e cementite si formano una accanto all'altra;

Successivamente le particelle crescono e il bordo avanza nel grano primitivo;

Man mano che il bordo avanza le particelle crescono sotto forma di lamelle alternate delle due fasi (perlite).

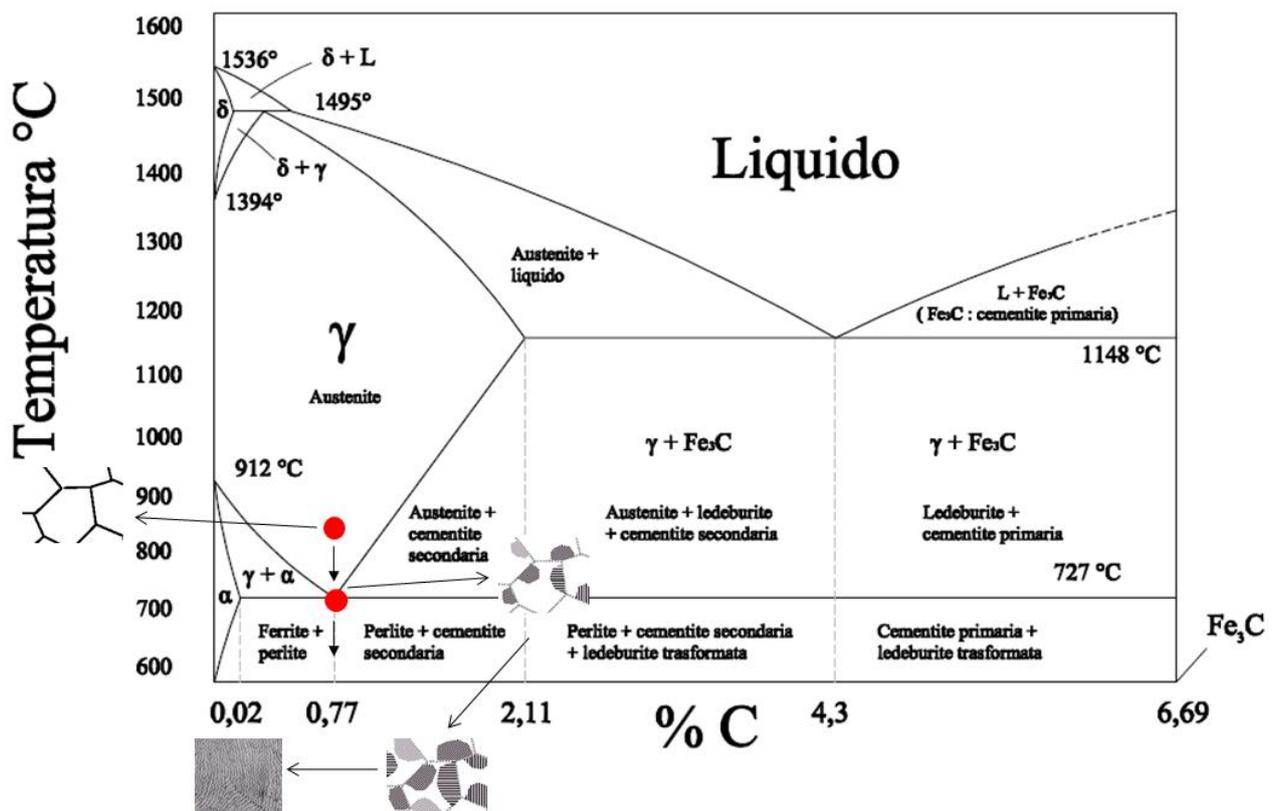


Figura 6.54: trasformazione perlitica.

Le colonie di lamelle hanno orientazione differente a seconda dell'orientazione del grano primitivo da cui hanno preso forma;

La distanza interlamellare dipende esclusivamente dalla velocità di raffreddamento con cui la trasformazione si è evoluta.



*Figura 6.55: microstruttura perlitica.*

-Trasformazione a temperatura più bassa

Man mano che la temperatura di trasformazione diminuisce, il tempo di incubazione diminuisce e la distanza interlamellare si riduce;

A 550 °C non si formano più strutture lamellari, ma piccoli aggregati di ferrite e cementite (Bainite).

-Trasformazioni durante il raffreddamento

Al di sotto di una temperatura di circa 220 °C, la fase cristallina che si forma è tetragonale (Martensite)

Composizione ipoeutettoïdica

Al raffreddamento questi acciai raggiungono il campo  $\alpha+\gamma$  prima del punto A1, la prima trasformazione in atto è la nucleazione eterogenea della ferrite al bordo del grano austenitico e cresce sotto forma di grani equiassici all'interno dell'austenite;

Al punto A1 la microstruttura consiste di grani di ferrite e austenite,

Aumentando la velocità di raffreddamento, al di sotto di A1 la ferrite continua a trasformarsi e iniziano ad apparire le strutture perlitiche che crescono nel grano austenitico.

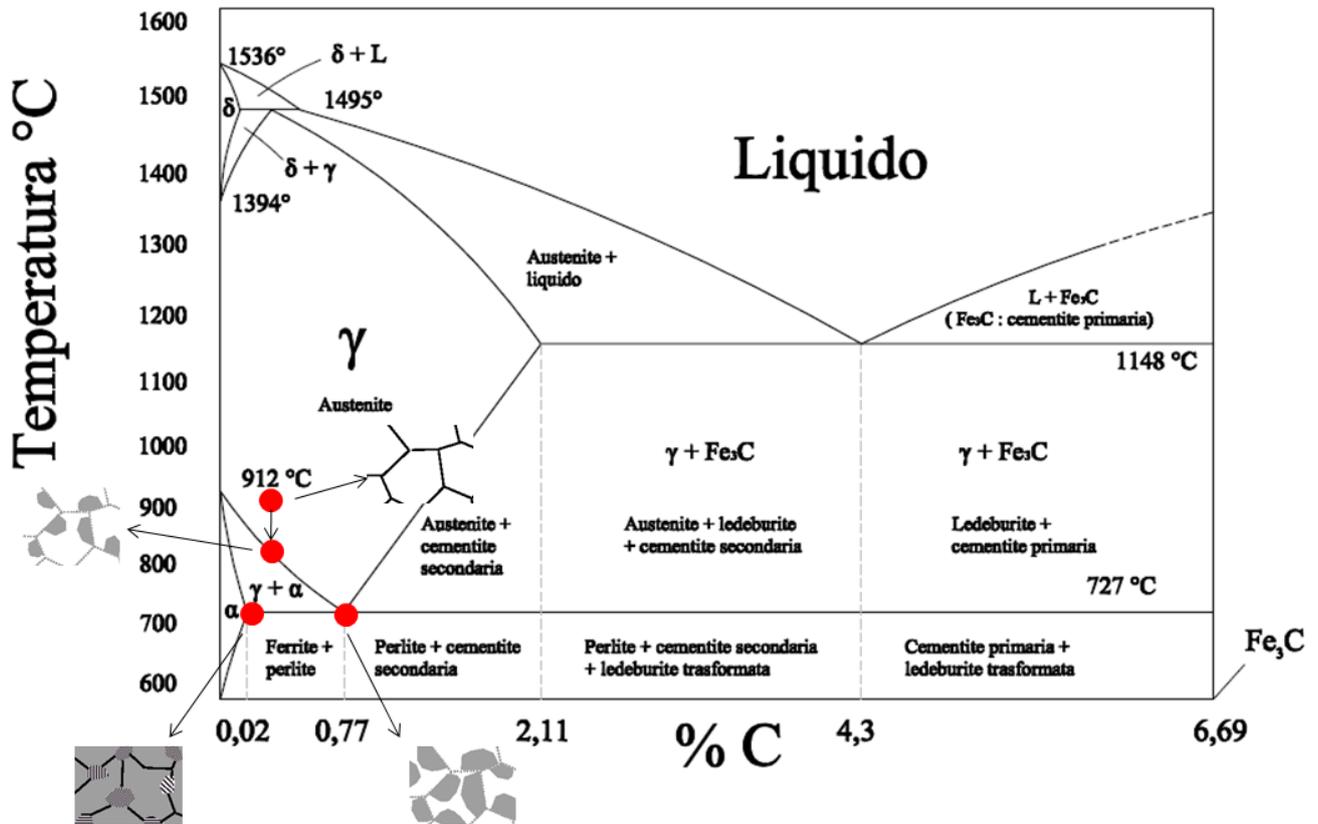


Figura 6.56: trasformazione ferritico-perlitica.

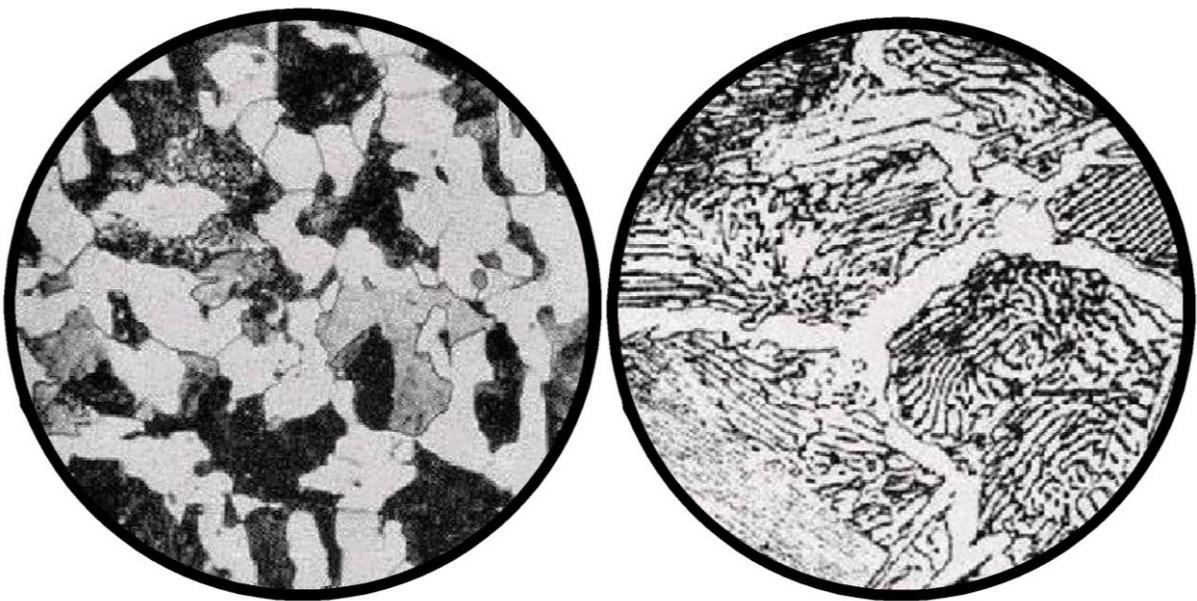


Figura 6.57: microstruttura ferritico-perlitica.

Diminuendo la temperatura di raffreddamento ulteriormente, la ferrite si forma sotto forma di piatti paralleli al bordo di grano austenitico secondo ben precise orientazioni, tali piatti sono detti strutture di Windmanstatten



Figura 6.58: Struttura Windmanstatten.

Nel caso degli acciai ipereutettoidici la formazione della ferrite è sostituita da quella di cementite.

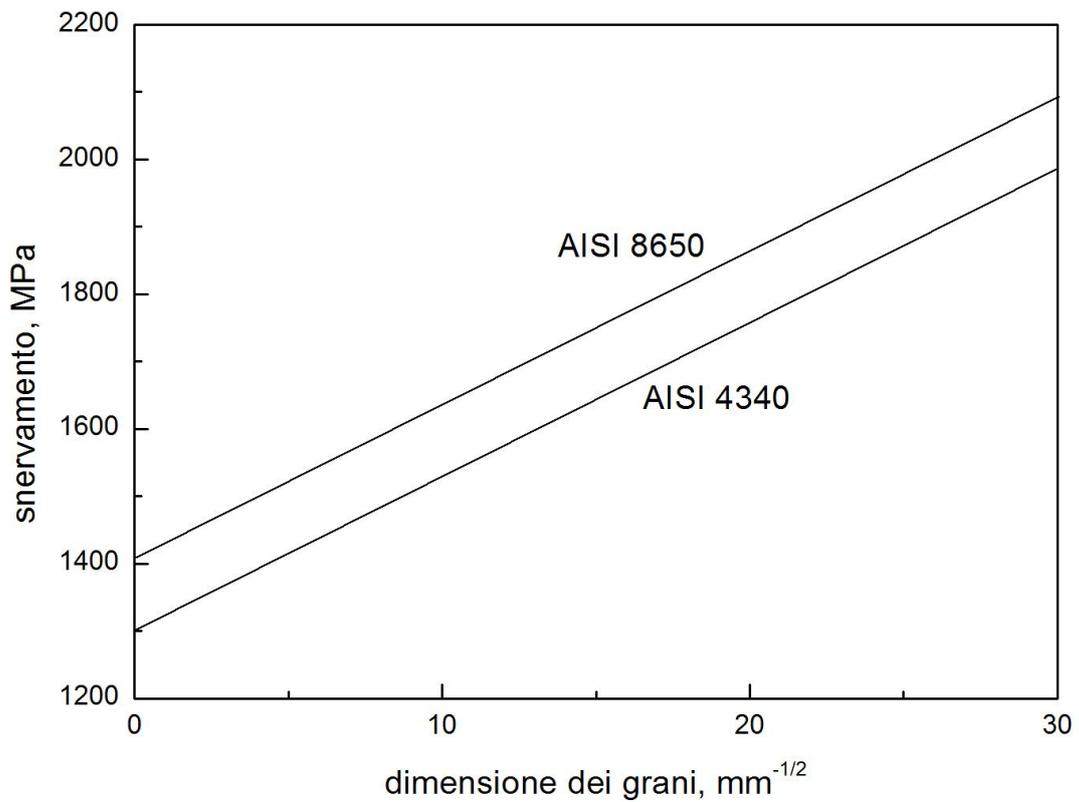


Figura 6.59: variazione delle proprietà meccaniche al variare delle dimensioni dei grani.

Solidificazione delle leghe fino a  $C = 0.53\%$

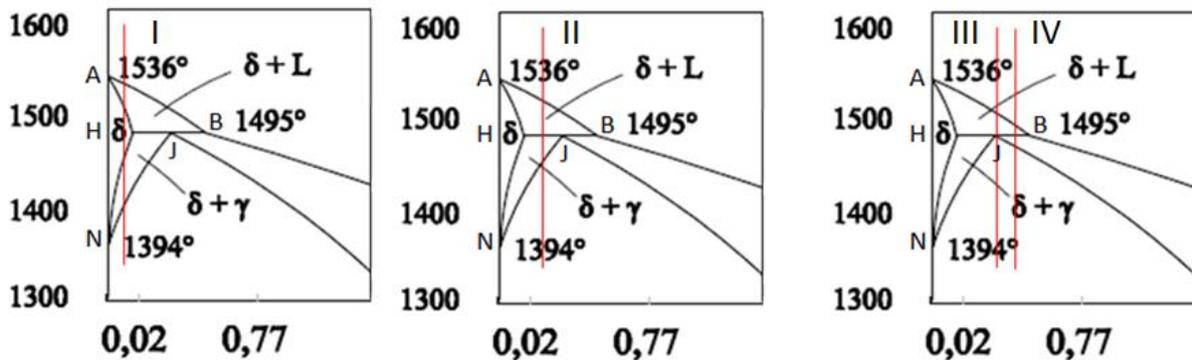


Figura 6.60: solidificazione di un acciaio  $<0.53\%C$ .

Quando al raffreddamento si incontra la linea A-B si separa il primo cristallo di soluzione solida  $\delta$ , la solidificazione continua fino all'incontro della linea A-H dove scompare l'ultima goccia di liquido, rimane la sola fase  $\delta$  fino a che all'incontro della linea N-H si separano cristalli  $\gamma$ , all'incontro con la linea N-J tutti i cristalli  $\delta$  si saranno trasformati in cristalli  $\gamma$ .

Per la lega di composizione II

Si ha in H-J-B la trasformazione peritettica tra cristalli  $\delta$  con  $C = 0.09\%$  e il liquido con  $C = 0.53\%$  che porta alla formazione della nuova fase  $\gamma$  con  $C = 0.17\%$  e scomparsa della fase liquida, il sistema è a questo punto costituito da cristalli  $\delta$  e  $\gamma$ , raffreddando avviene la stessa trasformazione del caso precedente finché all'incontro con la linea N-J tutto il  $\delta$  si è trasformato in  $\gamma$ .

Per la trasformazione IV ed in particolare per la III tutti i cristalli  $\delta$  scompaiono alla fine della trasformazione peritettica e l'unica fase solida presente è la  $\gamma$ .

Solidificazione di leghe con  $C = 0.53 \div 2,11\%$

Lega I

$C = 0.77\%$  corrisponde alla composizione dell'eutettoide, troviamo solo austenite che si raffredda fino al punto D, a tal punto si ha la trasformazione di tutta l'austenite in ferrite e cementite.

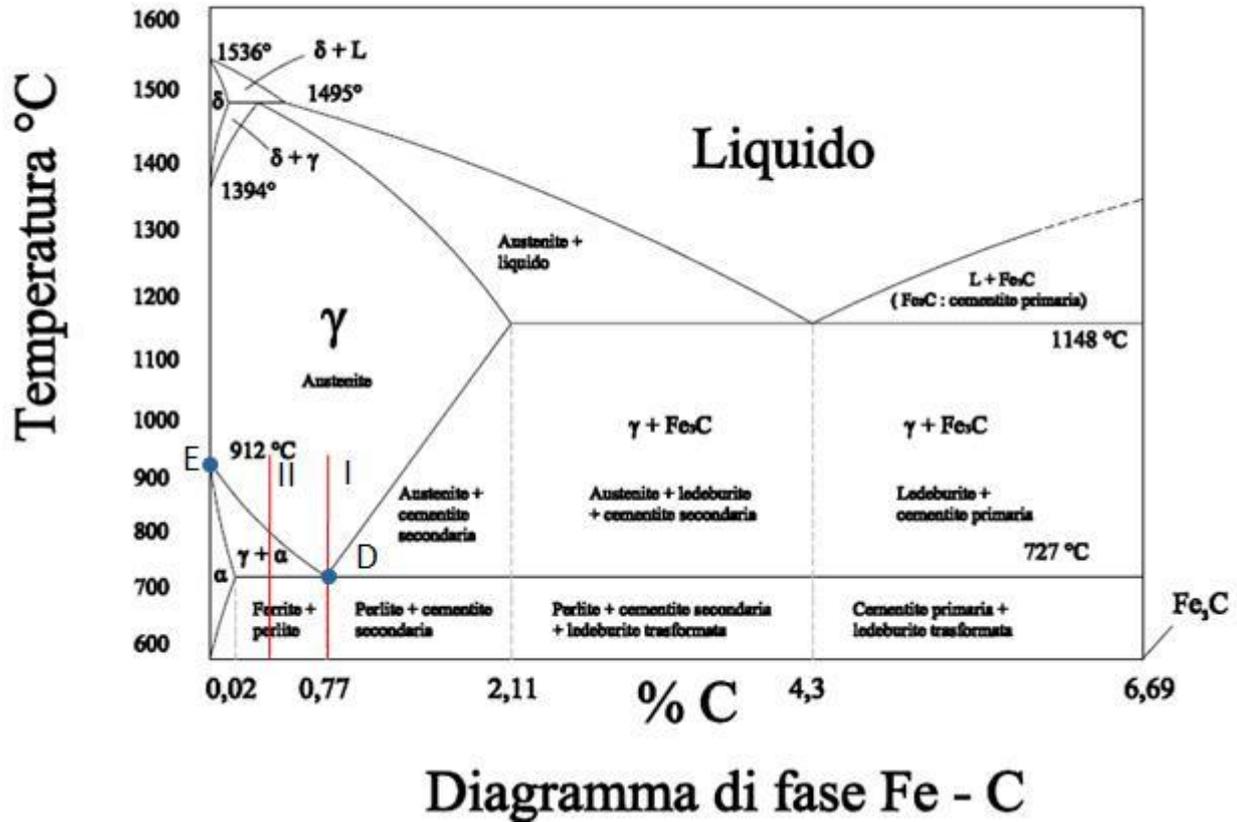


Figura 6.61: trasformazioni ipoeutetoidiche dell'austenite.

Lega II

Troviamo tutta austenite fino all'incontro con la linea D-E, in tal punto comincia la trasformazione del ferro  $\gamma$  in ferro  $\alpha$ , la separazione della ferrite primaria continua a temperatura decrescente, mentre l'austenite continua ad arricchirsi in carbonio seguendo la linea E-D fino a che la trasformazione non raggiunge l'orizzontale, in tal punto si ha ferrite ed austenite, la temperatura rimane costante finché tutta l'austenite si sarà trasformata in perlite, alla fine la lega risulta costituita da ferrite e perlite.

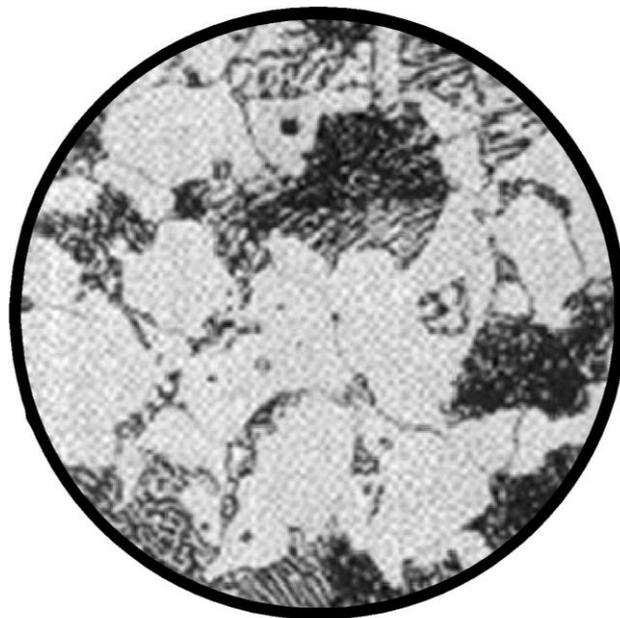
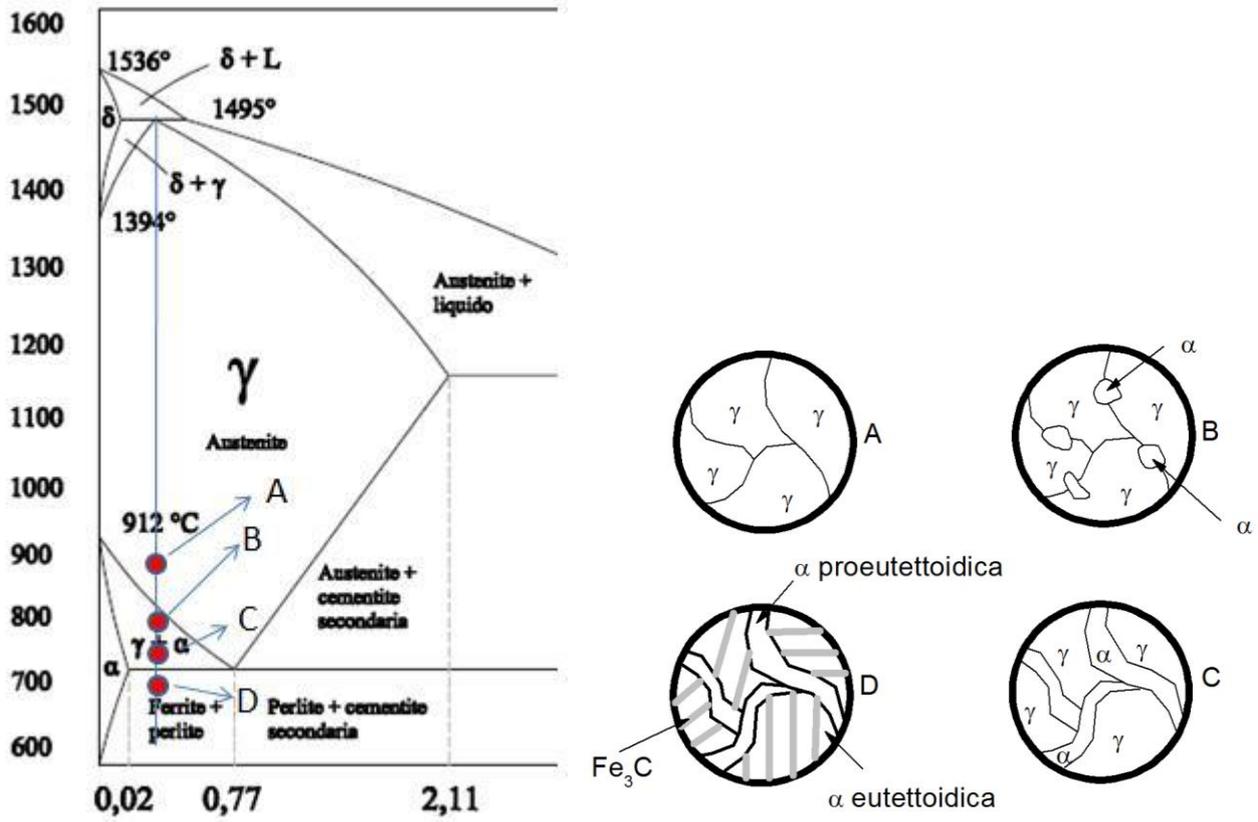


Figura 6.62: trasformazione dell'austenite in ferrite+perlite.

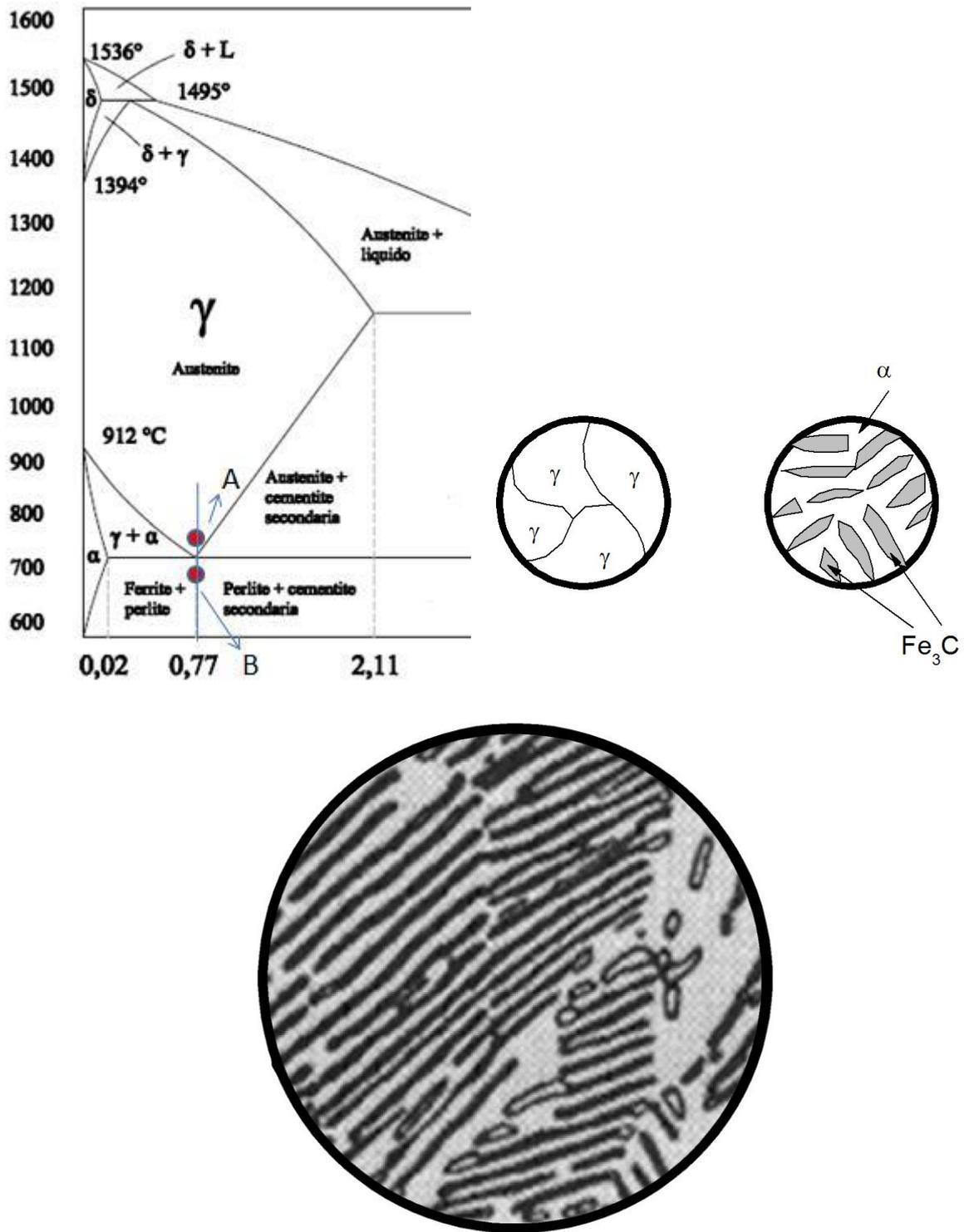
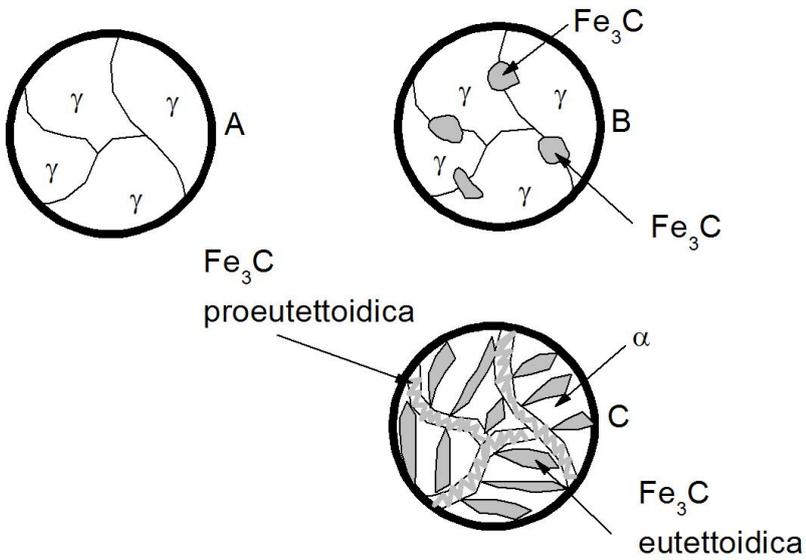
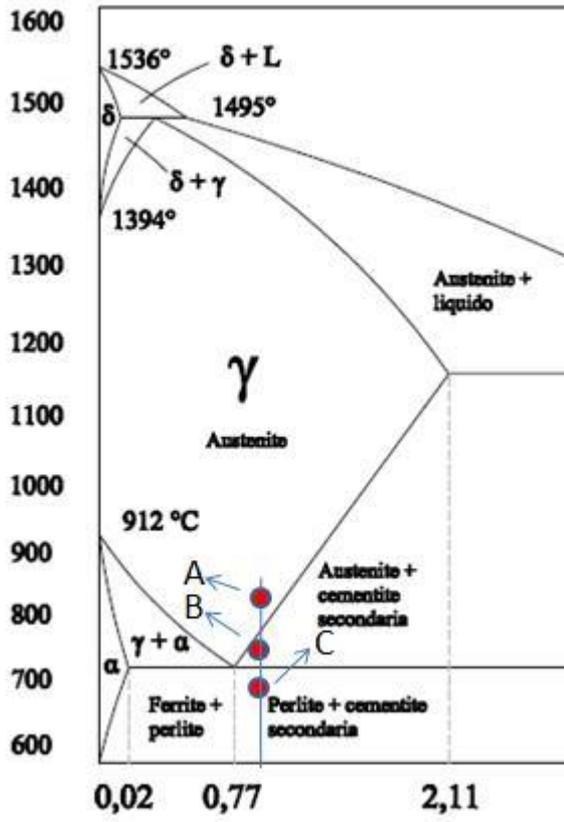


Figura 6.63: trasformazione eutettica dell'austenite.





*Figura 6.64: trasformazione ipereutettoidica dell'austenite.*

## Capitolo VII

### DIAGRAMMI

#### TRASFORMAZIONE-TEMPERATURA-TEMPO (Time Temperature Transformations)

##### *Curve isoterme o curve TTT (trasformazione isoterma dell'austenite)*

I diagrammi delle trasformazioni a temperatura costante, detti curve TTT, sono utili per studiare la dipendenza del tipo di struttura ottenuta dalla temperatura e velocità di raffreddamento. Queste curve sono state ottenute con esperienze isoterme seguendo nel tempo le trasformazioni della struttura alle varie temperature (si tratta quindi di trasformazioni dipendenti da tempo e temperatura), vengono costruite raffreddando rapidamente l'acciaio e valutando l'inizio e la fine delle varie trasformazioni nel tempo. In particolare fu Bain, con le sue esperienze, a chiarire i motivi che determinavano lo sdoppiamento dei punti di trasformazione.

Come fece egli stesso, è opportuno scegliere un acciaio al carbonio di composizione eutettoide per il quale i punti critici  $A_3$  e  $A_1$  coincidono; la struttura è inizialmente austenitica e nel diagramma vi sono essenzialmente due curve rispettivamente corrispondenti all'inizio e alla fine della trasformazione (figura 7.1, sull'asse delle ascisse troviamo il logaritmo del tempo, sulle ordinate la temperatura).

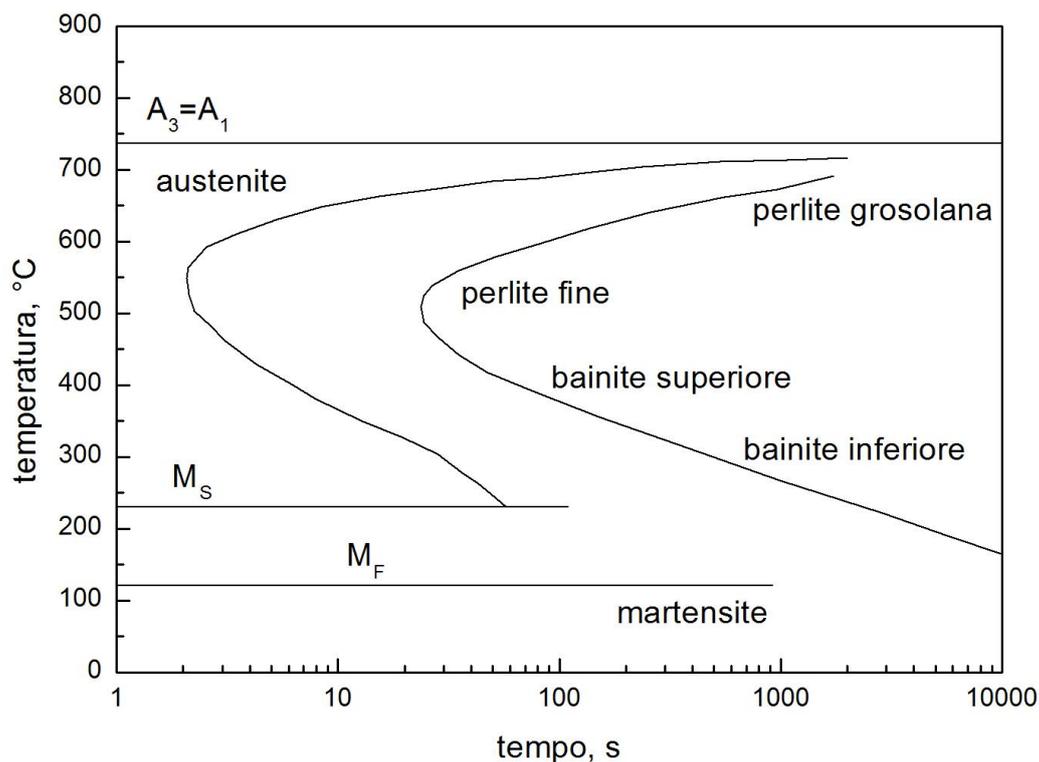


Figura 7.1: curva di Bain

Al fine di comprendere meglio l'argomento riportiamo alcune notizie relative alla più recente forma che viene data alle curve di Bain. Innanzitutto va detto che l'andamento delle primitive curve era errato, pertanto tali curve hanno dovuto subire un sostanziale cambiamento.

Sapendo che si tratta di una *trasformazione isoterma dell'austenite*, supponiamo di prendere un campione di acciaio eutettoide, di dimensioni piccolissime, e di portarlo ad una temperatura superiore ad  $A_{c3}$ , con un mantenimento sufficiente ad ottenere una struttura completamente austenitica; tale operazione prende il nome di austenitizzazione. Lo stesso campione viene poi

raffreddato in maniera rapida portandolo in un bagno ad una temperatura prefissata  $t_m$  (comunque inferiore ai punti critici) e nel caso attuale inferiore ai  $727^\circ\text{C}$ ; mantenendo inizialmente costante la temperatura  $t_m$  è possibile studiare la struttura osservando l'inizio e la fine della trasformazione dell'austenite (l'inizio lo faremo coincidere nel diagramma con il punto s e la fine con f) individuando così un punto per ciascuna delle due curve. Al variare della temperatura, ripetendo le stesse operazioni, si possono tracciare le curve complete.

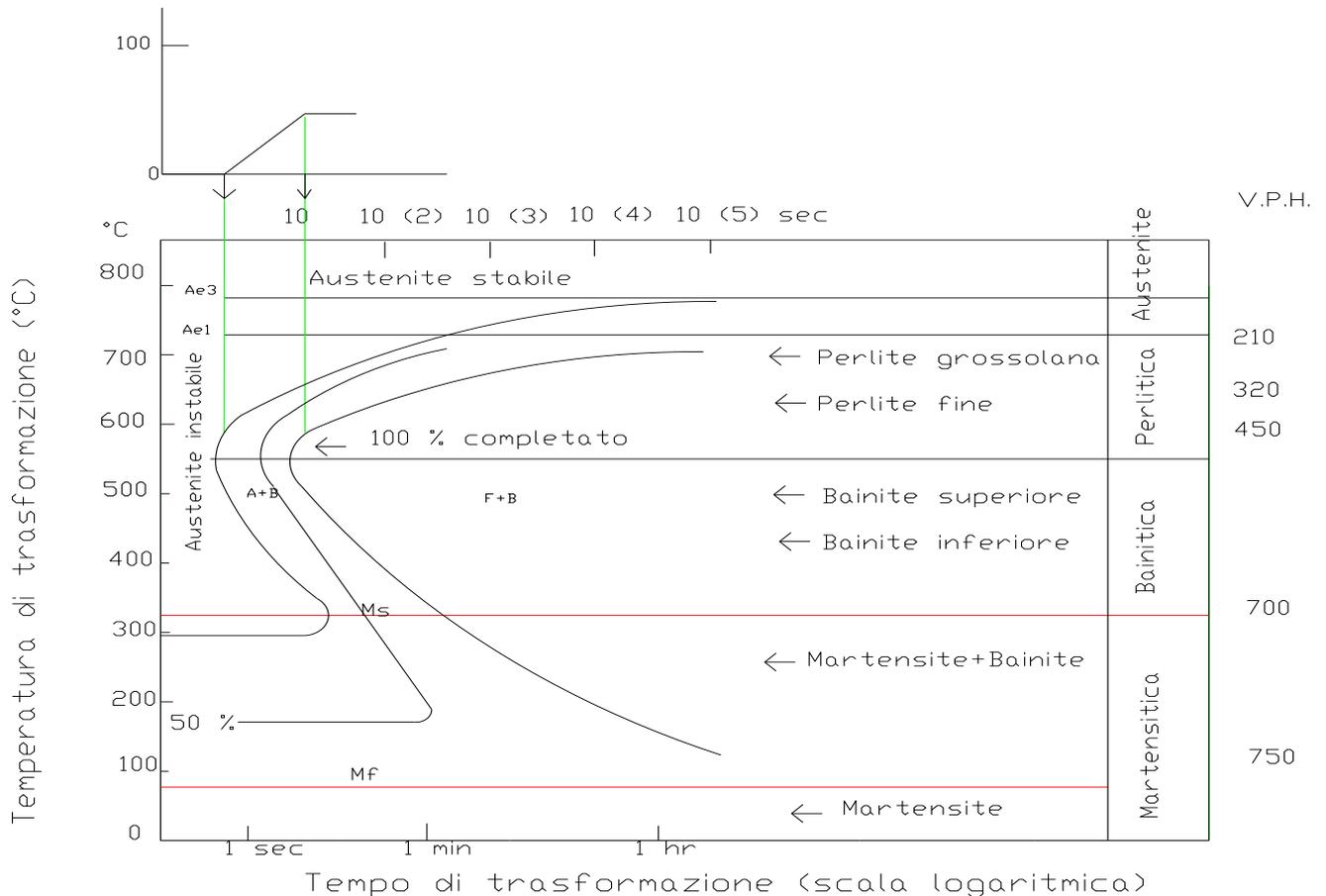


Figura 7.2: curve TTT per un acciaio di composizione eutettoide: le varie linee corrispondono a trasformazioni austenite-pearlite, austenite-bainite, austenite-martensite

Illustriamo ora brevemente il processo di trasformazione isoterma dell'austenite: i campioni sottilissimi, dopo austenitizzazione, vengono immersi in bagni di sali o di piombo fusi portati e mantenuti ad una fissata temperatura. Lasciati in tali condizioni per un tempo determinato i campioni vengono poi raffreddati in acqua; grazie alle loro piccole dimensioni verrà raggiunta la temperatura dei bagni di Sali in tempi brevissimi. Dopo il mantenimento isoterma si riesce a trasformare l'austenite rimasta in martensite mediante un veloce raffreddamento. E' possibile conoscere la percentuale di struttura che si è trasformata per una determinata permanenza ad una certa temperatura, sia la natura di questa struttura mediante esami metallografici e metodi di diffrazione a raggi X.

- Al di sopra dell'orizzontale corrispondente alla temperatura del punto  $A_3$ , esiste il campo della sola austenite stabile

- Al di sotto dell'orizzontale del punto  $A_3$  e sopra  $M_s$  si hanno 3 campi: un primo campo a sinistra, nel quale l'acciaio ha ancora una struttura completamente austenitica, però instabile, uno intermedio compreso tra le due linee iniziale e finale dove l'acciaio ha in parte una struttura austenitica ed in parte strutture in cui l'austenite stessa si sta trasformando, un terzo campo a destra, dove non si ha più austenite, ma solo le strutture in cui essa si è trasformata (perlite grossolana o fine in alto, bainite superiore o inferiore in basso).
- Compaiono infine altre due linee ad andamento orizzontale che corrispondono alla trasformazione dell'austenite in martensite. Questo fenomeno è completamente diverso da quello prima descritto; infatti, se si raffredda velocemente un campione dal campo dell'austenite stabile fino ad una temperatura inferiore a quella di inizio della trasformazione austenite-martensite (linea  $M_s$ ), per esempio a  $150^\circ\text{C}$ , un a parte ben determinata di austenite si trasforma praticamente istantaneamente in martensite la cui percentuale non varia più con il tempo di mantenimento a  $150^\circ\text{C}$ . In qualche caso la parte rimanente di austenite si trasforma nel tempo in bainite. Si può anche dire che la trasformazione dell'austenite in martensite procede solo quando la trasformazione si abbassa tra le due linee  $M_s$  ed  $M_f$  e la trasformazione si arresta se si interrompe il raffreddamento ad una temperatura intermedia.

Si può notare come le curve di inizio e fine trasformazione tendono asintoticamente all'orizzontale corrispondente alla temperatura dell'eutettoide; possiamo pertanto affermare che, a temperature di poco inferiori a quelle del punto  $A_3$  coincidente con  $A_1$ , la trasformazione in perlite avviene in modo estremamente lento. La trasformazione in esame richiede uno spostamento degli atomi di ferro da un reticolo cubico a facce centrate ad uno a corpo centrato e la diffusione degli atomi per permettere la formazione di lamelle alternate di cementite e di ferrite. Il processo di nucleazione, a differenza dello spostamento rapido degli atomi di ferro dal reticolo, è molto lento ed è quindi quello che controlla la velocità delle trasformazioni nella parte superiore delle curve T.T.T. Le strutture risultanti da questo processo isoterico, pur variando l'aspetto metallografico man mano che la temperatura diminuisce, derivano tutte quante da trasformazioni legate a fenomeni di nucleazione e di accrescimento con diffusione di atomi di carbonio. Al graduale diminuire della temperatura del mantenimento isoterico, la trasformazione si accelera, la distanza tra le varie lamelle che formano la perlite diminuisce sempre più e la microstruttura della perlite appare sempre più fine (questa perlite fine a struttura lamellare è detta anche sorbite). Diminuendo ulteriormente la temperatura si osserva la formazione di una nuova struttura che è stata chiamata troostite, termine poco utilizzato in quanto si è riusciti a confermare che si tratta comunque di una struttura lamellare non perfetta.

Una rappresentazione chiara e utile (utile dal punto di vista pratico) delle strutture che conseguono con ogni tipo di raffreddamento dell'austenite è data dalle cosiddette **curve di Bain**. (dal nome dello studioso americano Bain che, assieme a Davenport e Choen, ha contribuito allo studio di queste curve). Anche se qualche volta non sono definite in modo rigoroso (visto che per tracciarle è necessaria una grande mole di dati), tuttavia le curve di bain costituiscono una guida valida e ragionata per valutare la temprabilità di un acciaio o, più in generale, per la scelta del trattamento termico più opportuno. Si dà in questo caso la definizione di **temperatura di austenizzazione**; Con riferimento al diagramma Fe-C, per ottenere la struttura austenitica di un acciaio è sufficiente portarlo alla temperatura di austenizzazione  $A_{c3}$ , oppure  $A_{cm}$ , a seconda che si tratti di un acciaio ipo o ipereutettoide; a questa temperatura l'acciaio viene mantenuto per un tempo non eccessivamente lungo proprio per evitare l'inconveniente dell'ingrossamento della grana cristallina.

Se la temperatura di austenizzazione e il tempo di permanenza a questa temperatura sono superiori al valore previsto si ottiene un ingrossamento della grana cristallina. L'acciaio in tal caso si comporta come se le sue curve fossero un po' spostate a destra (vale a dire tempi maggiori). Ciò

può essere talvolta vantaggioso in quanto permette la temprabilità di acciai poco temprabili. Ma può essere anche causa di strutture impreviste. Si distinguono due tipi di curve:

Curve di Bain TTT (o per trasformazione isotermica)

Curve di Bain CCT o TRC (o per trasformazione anisotermica)

TTT sono le iniziali delle parole inglesi Time-Temperature-Transformation. Queste curve sono anche chiamate curve ad S, per la forma caratteristica che assumono o dall'iniziale della parola inglese Steel (acciaio). Le curve di bain TTT sono ottenute sperimentalmente e vengono riportate su un sistema di assi cartesiani in cui in ascisse sono i tempi in scala logaritmica e in ordinate le temperature in scala lineare. I tempi sono in scala logaritmica perché devono essere evidenziati i fenomeni che si verificano sia nei primi istanti sia dopo un tempo prolungato. Le curve di Bain TTT sono state costruite con trattamenti termici nei quali le trasformazioni strutturali avvengono a temperatura costante: i cosiddetti trattamenti isotermici, molto importanti e tra i più moderni.

Gran parte però dei trattamenti termici, e in particolare quelli tradizionali, avviene con raffreddamenti in modo continuo (vale a dire con raffreddamenti anisotermici). Per questi ultimi trattamenti le curve di Bain TTT possono fornire solo indicazioni orientative. Per questo motivo, i laboratori delle case produttrici di acciai in questi ultimi anni si sono adoperati per costruire le curve di Bain con raffreddamenti continui denominate CCT o TRC.

Nel diagramma che porta sulle ordinate (verticali) le temperature e sulle ascisse (orizzontali) i tempi di trasformazione, la curva ad S a sinistra indica l'inizio e la curva a destra la fine della trasformazione. In alto, due rette parallele rappresentano le temperature  $A_3$  e  $A_1$ . In basso, due rette parallele segnano:

**M<sub>s</sub>** temperatura di inizio trasformazione

**M<sub>f</sub>** temperatura di fine trasformazione

Nel diagramma di Bain si individuano quindi tre zone ben distinte:

**Zona dell'austenite** (tra l'asse delle temperature e la prima curva)

**Zona di trasformazione in atto** (tra le due curve ad S)

**Zona di trasformazione avvenuta** (a destra della seconda curva)

Vediamo ora un semplice esempio di costruzione delle curve di Bain; per ogni tipo di acciaio è possibile costruire una curva di Bain. Per costruire la curva bisogna preparare una serie di provini dell'acciaio che si vuole esaminare (ad esempio una ventina). Esaminando a intervalli regolari i vari provini, immersi in un bagno di sale a temperatura costante e controllata, sarà possibile rilevare esattamente i tempi di inizio e di fine trasformazione dell'austenite in martensite ai vari livelli di temperatura. Si procede perciò nel modo seguente:

1. si riscalda una serie di provini alla temperatura di austenizzazione, anche  $20^{\circ}$ - $30^{\circ}$ C al di sopra di tale temperatura;
2. si immergono i provini in un bagno di sale a temperatura rigidamente controllata e costante;
3. a intervalli di tempo regolari, si estrae un provino, lo si raffredda bruscamente e lo si esamina al microscopio per verificare se ha avuto inizio e, successivamente, se si è concluso il processo di trasformazione;
4. si segnalano sul diagramma i tempi di inizio e di fine trasformazione a quella temperatura;

Questa serie di operazioni andrà eseguita, con nuovi provini, variando la temperatura del bagno di sale. Al termine dell'esperimento, si avranno i tempi di inizio e di fine trasformazione per tutte le temperature. Riportando i dati sul diagramma, e unendo tra loro i punti di inizio trasformazione, e poi quelli di fine trasformazione, si otterrà la curva di Bain dell'acciaio in esame. Si potrà così prevedere quale struttura finale si avrà dopo un trattamento termico.

Il tempo occorrente per la trasformazione isotermica completa dell'austenite varia a seconda della temperatura del bagno isoteramico; per un acciaio eutettoide il tempo per iniziare la trasformazione e la durata della trasformazione sono minimi alle temperature di 580°C e 60°C circa. Le strutture originate dall'austenite sono diverse e dipendono dalla temperatura del bagno isoteramico; man mano che la temperatura si abbassa si ottengono strutture sempre più dure e fini.

Vediamo ora nella figura 7.3 un diagramma simbolico TTT per un acciaio eutettoide con C = 0,87%:

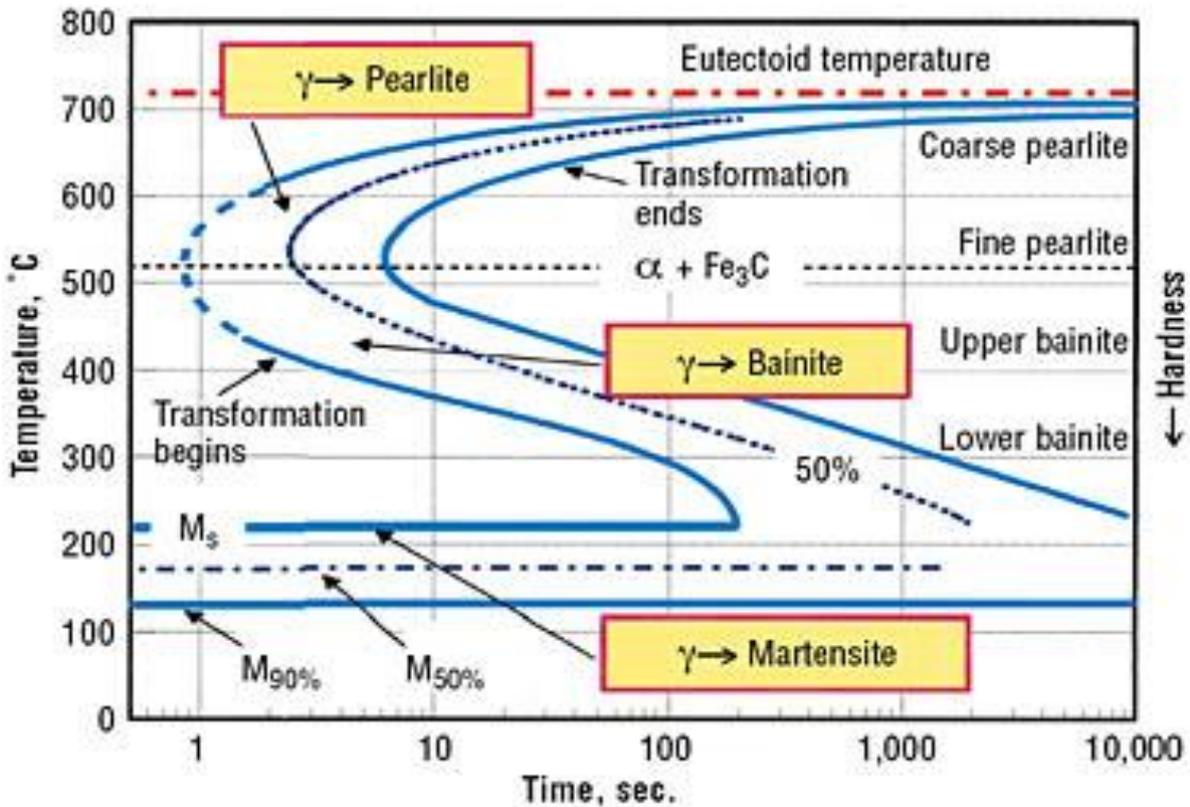


Figura 7.3: diagramma TTT di un acciaio eutettoidico.

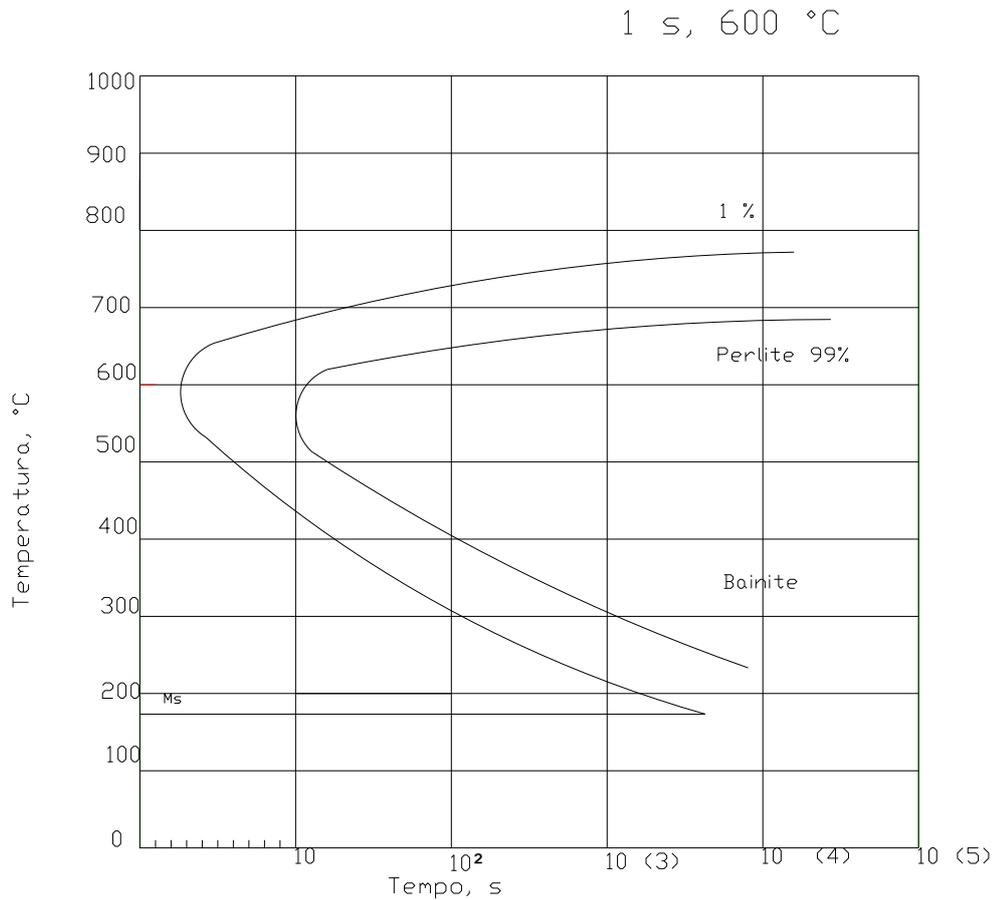
- Alla temperatura di circa 700°C si ottiene **perlite lamellare**, grossolana e molto tenera (HRC~5)
- Alla temperatura di circa 600°C si ottiene perlite fine, più dura (HRC~30)
- Alla temperatura di circa 500°C, in corrispondenza del ginocchio della prima curva di Bain, l'austenite si trasforma in una **perlite** ancora più **fine**, a lamelle sottilissime, (HRC~42); questa struttura è molto simile alla troostite primaria ottenuta raffreddando direttamente l'acciaio ad una velocità superiore a quella che provoca la formazione della perlite lamellare.
- A temperature inferiori a 500°C e superiori ad Ms la trasformazione isotermica dell'austenite origina strutture di forma aculare (a forma di aghi) denominate **BAINITI**. Queste strutture, costituite da **ferrite** molto tenace e da **cementite**, posseggono duttilità, buona resistenza a trazione e sopportano notevoli deformazioni plastiche; la loro durezza può variare da 45 HRC, se il bagno è a 400°C, a 58 HRC se il bagno è 220°C. La **bainite** viene denominata **SUPERIORE** quando è ottenuta con un bagno isoteramico a 400°C; **INFERIORE** quando è ottenuta con un bagno a 300°C. Man mano che la temperatura del bagno diminuisce, la bainite diventa sempre più dura e più fine, gli aghi si assottigliano e la struttura diventa sempre più simile a quella della martensite.
- A temperature molto vicine al punto Ms, non è più possibile distinguere la bainite dalla martensite anche perché la martensite formatasi a tale temperatura **subisce un parziale rinvenimento** che le conferisce la stessa forma della bainite.

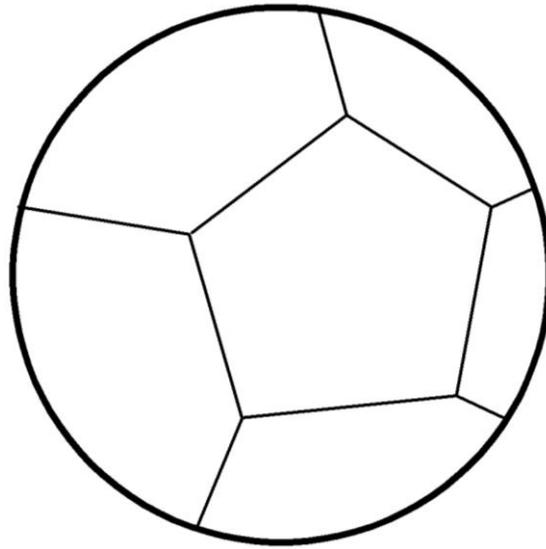
### **Principali trasformazioni di fase dell'acciaio**

Il diagramma TTT si rivela essere di grande importanza in quanto permette di comprendere a fondo le trasformazioni di fase di un acciaio: la trasformazione perlitica, quella bainitica e quella martensitica.

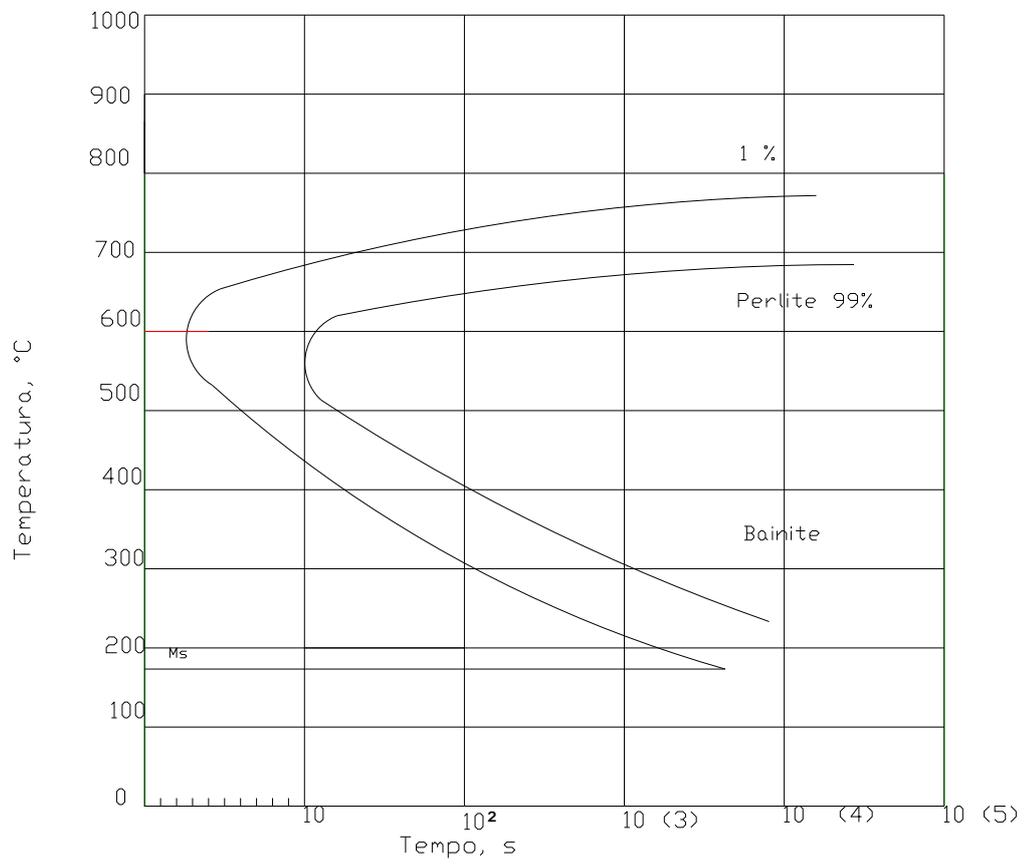
Vedremo ora qualche rappresentazione delle curve TTT (al variare di  $t$  e  $T$ ) e analizzeremo subito dopo le varie trasformazioni di fase di un acciaio.

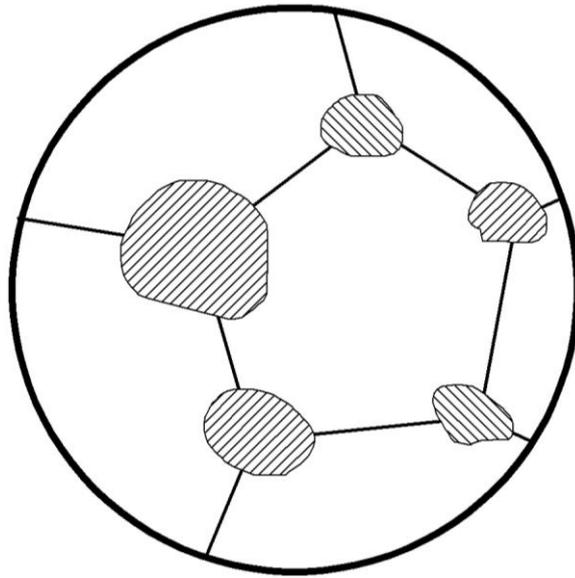
### **Rappresentazioni TTT al variare di $T$ e $t$**



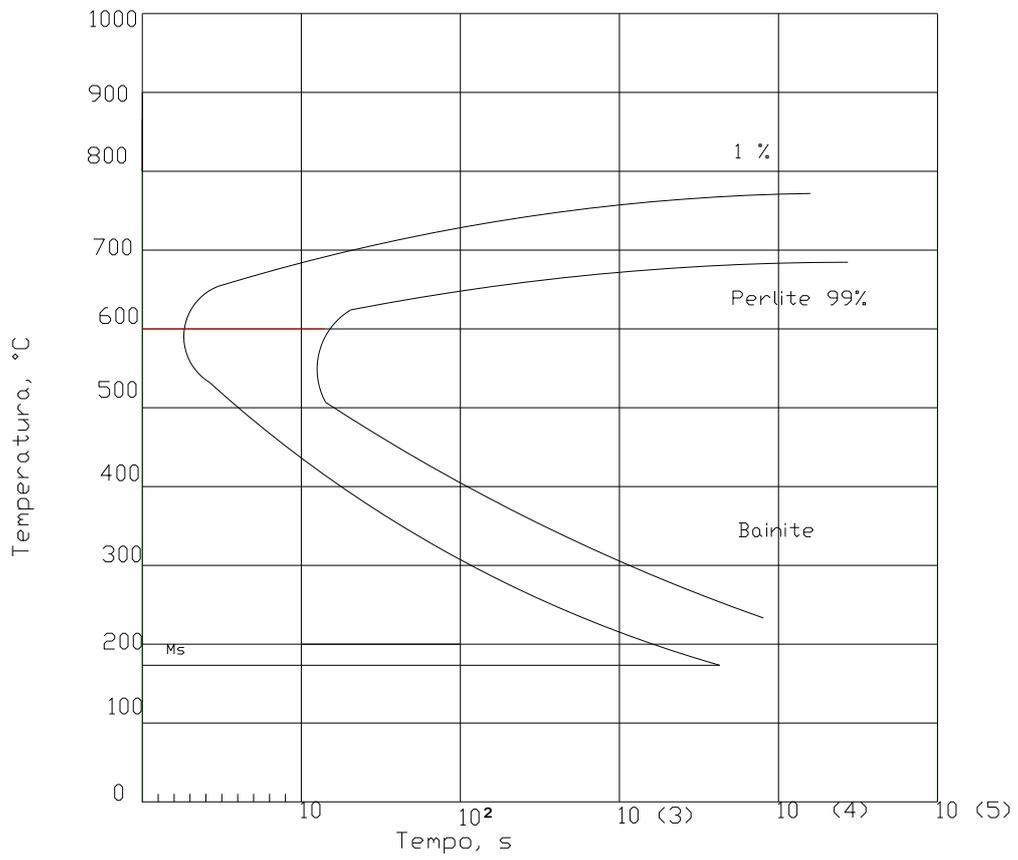


4 s, 600 °C





15 s, 600 °C



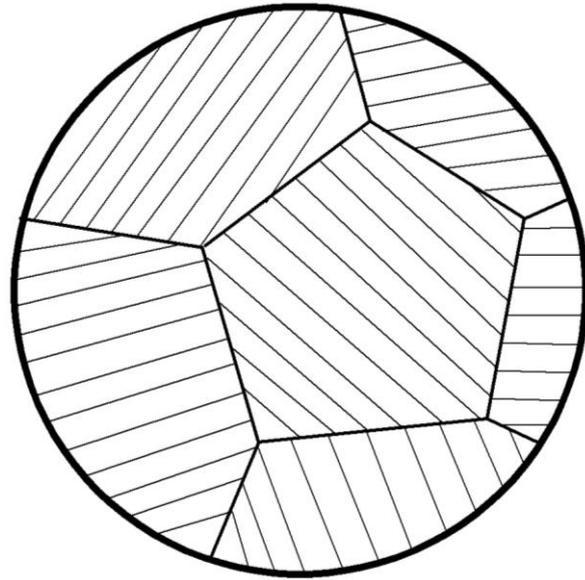
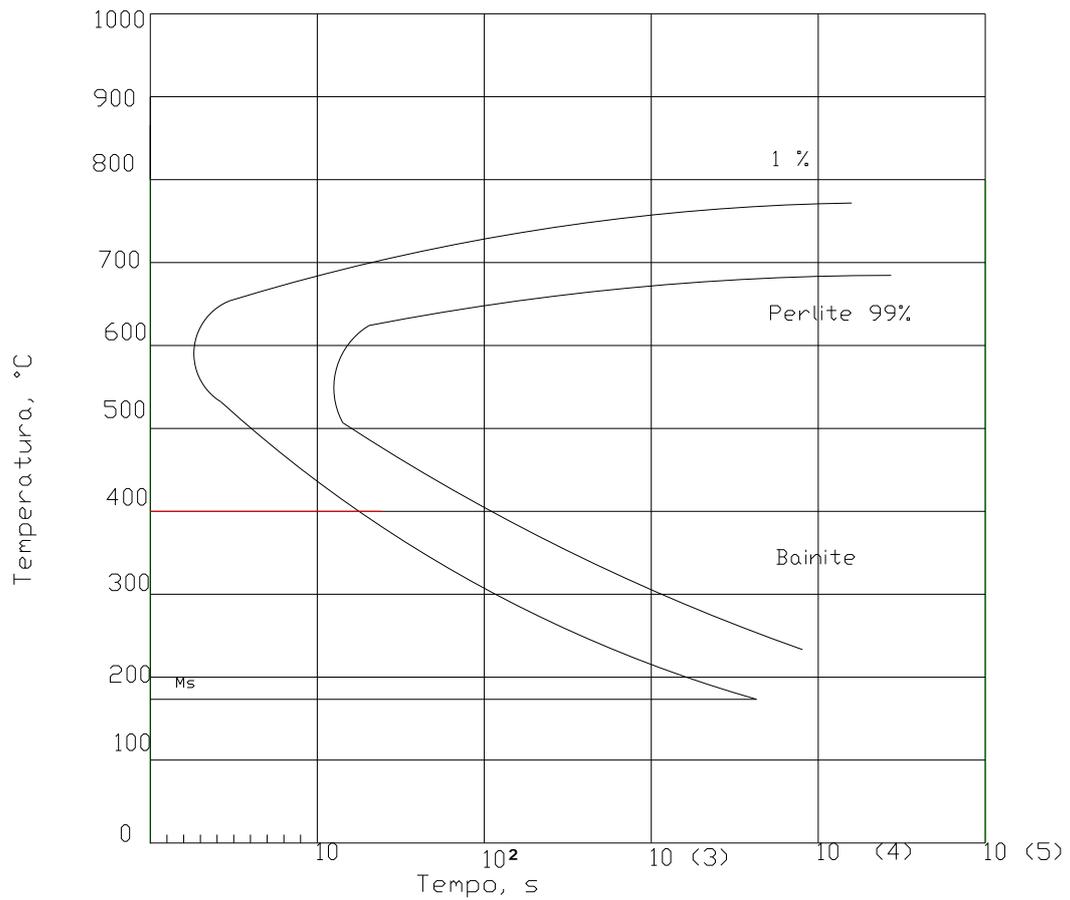
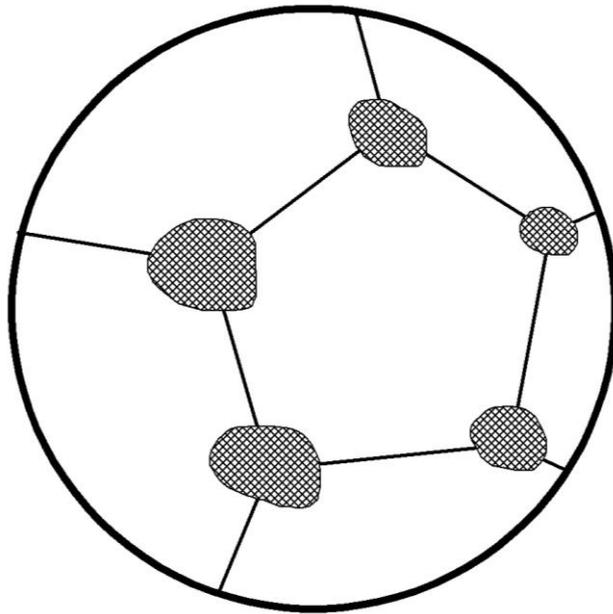
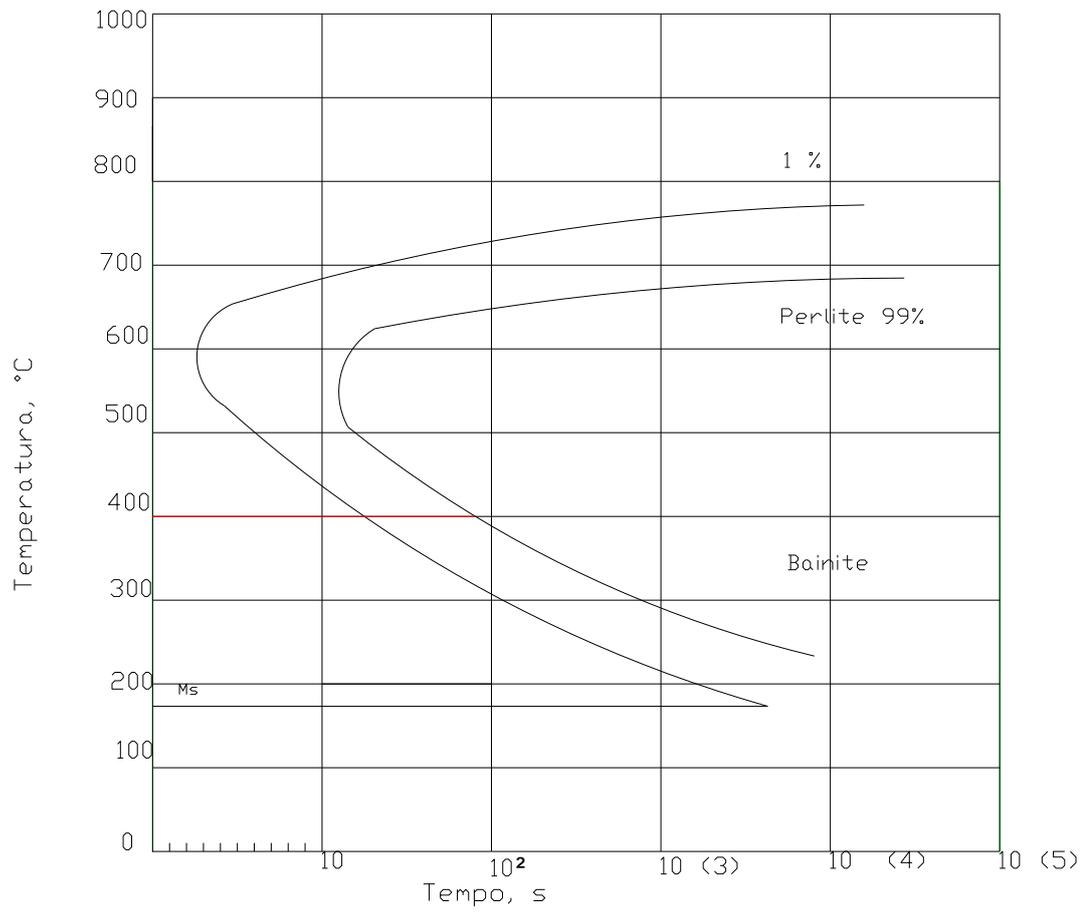


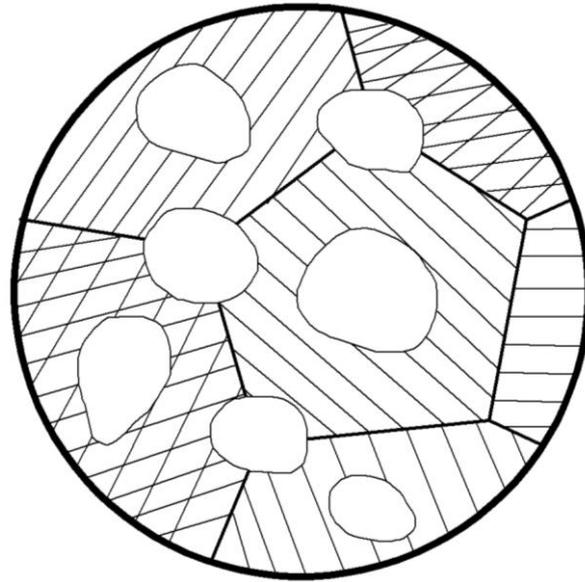
Figura 7.4: evoluzione della struttura al passare del tempo ad una temperatura di 600°C.  
23 s, 400 °C



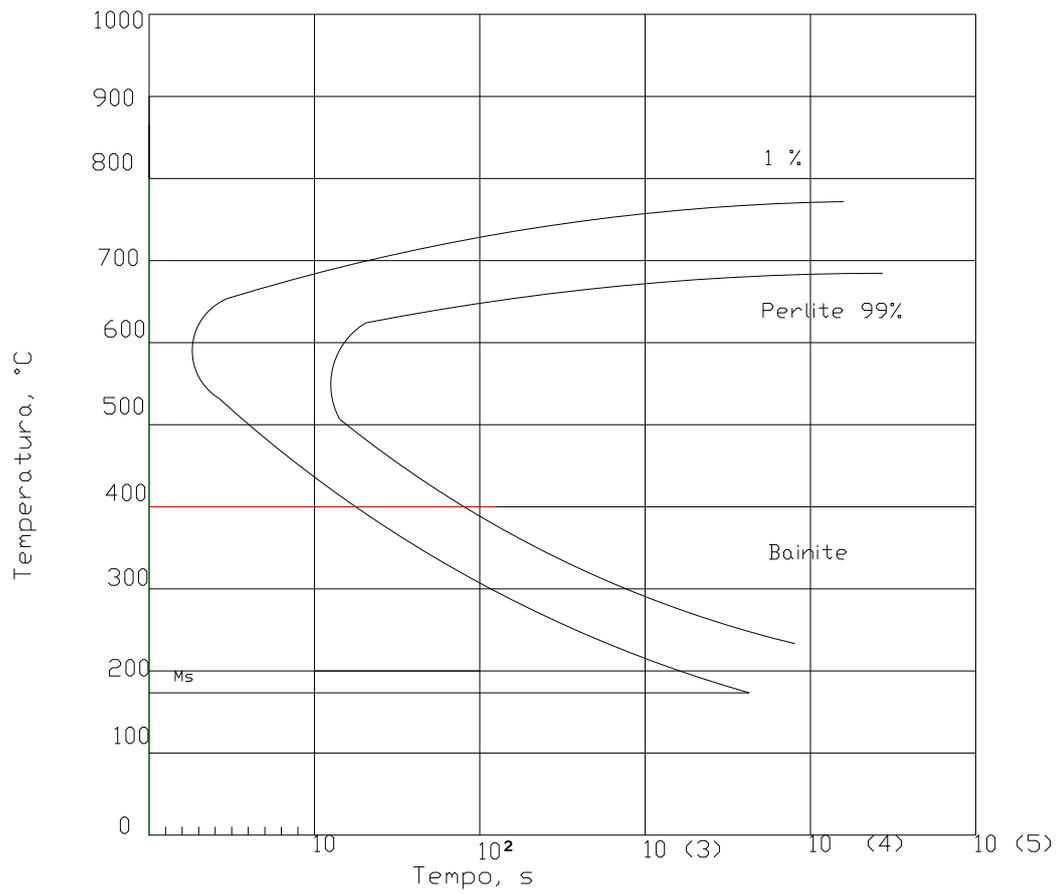


68 s, 400 °C





123 s, 400 °C



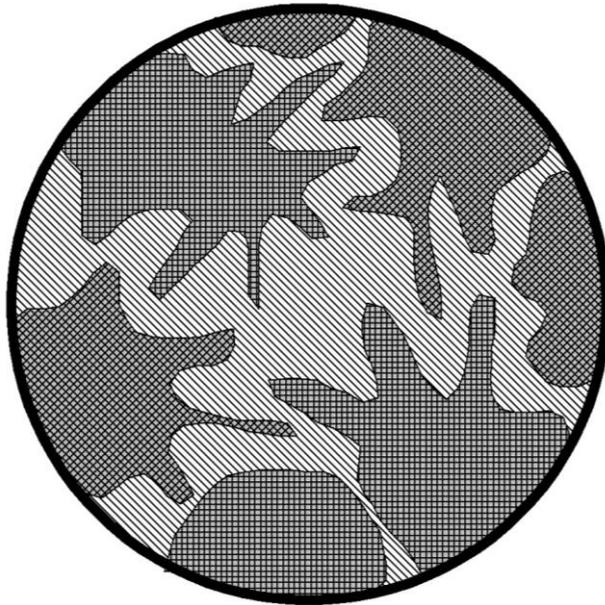
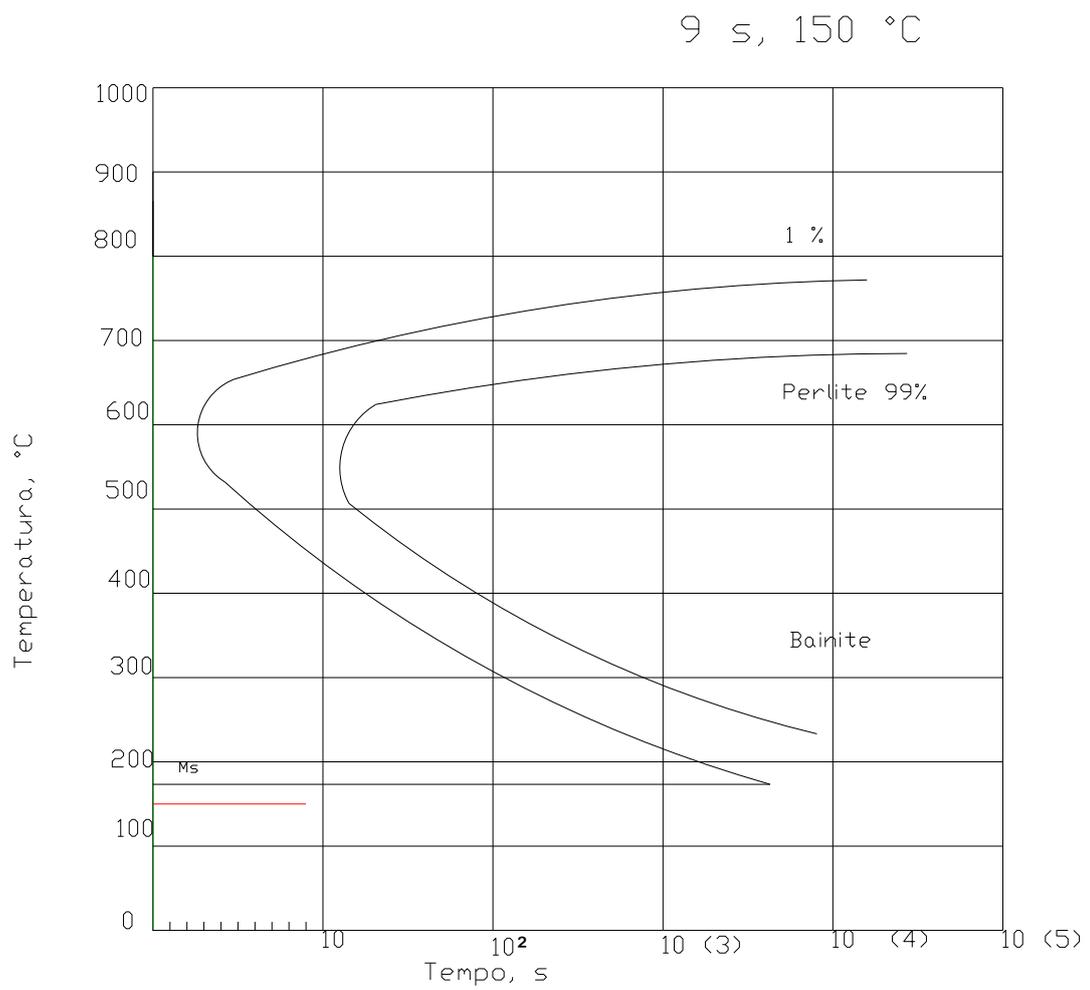


Figura 7.5: evoluzione della struttura al passare del tempo ad una temperature di 400°C.



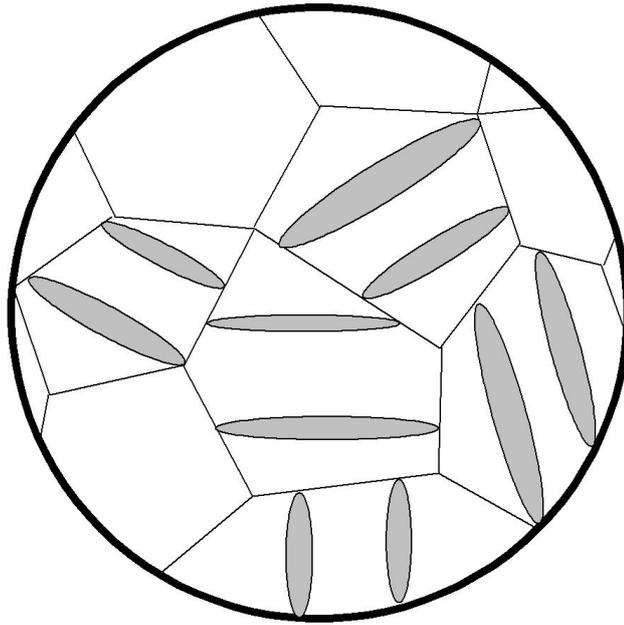


Figura 7.6: evoluzione della struttura al passare del tempo ad una temperature di 150°C.

### Trasformazione perlitica

Consideriamo nuovamente la reazione eutettoidica ferro-cementite



che è fondamentale per lo sviluppo della microstruttura negli acciai. L'austenite, che ha una concentrazione intermedia di carbonio, al raffreddamento si trasforma in ferrite, che ha un tenore di carbonio minore, ed in cementite, che ha un tenore di carbonio maggiore. Affinché gli atomi di carbonio possano segregarsi selettivamente nella cementite, è necessaria la diffusione.

Nell'intervallo di temperatura compreso tra la temperatura eutettoidica e 500°C, la trasformazione isoterma dell'austenite di un acciaio di composizione eutettoidica porta alla formazione della perlite che si presenta all'esame metallografico costituita da aggregati di laminette alternate delle due fasi stabili Fe- $\alpha$  e Fe<sub>3</sub>C. Al diminuire della temperatura di trasformazione, cioè fino in prossimità del naso delle curve TTT, si ottengono delle perliti via via più fini, cioè le laminette di cementite e ferrite alternate hanno spessore decrescente con la temperatura.

La trasformazione dell'austenite in perlite, detta anche trasformazione perlitica, avviene secondo un meccanismo di nucleazione ed accrescimento. Il primo stadio della nucleazione consiste nella comparsa al contorno dei grani di austenite di nuclei di Fe<sub>3</sub>C che crescono verso l'interno dei grani stessi. La concentrazione del carbonio nel Fe- $\gamma$  al contorno delle laminette di cementite nucleate e che si vanno accrescendo diminuisce fortemente fino ad un valore in corrispondenza al quale si nuclea il Fe- $\alpha$  (ferrite) che cresce lungo la superficie della laminetta di cementite.

Poiché la laminetta di ferrite non contiene praticamente carbonio, la sua crescita avviene con un accumulo di carbonio all'interfaccia ferrite-austenite, accumulo che continua fino alla nucleazione di una nuova laminetta di cementite. Il processo poi si ripete per cui si forma un nodulo costituito

appunto da laminette di Fe- $\alpha$  e di Fe<sub>3</sub>C alternate che assume la forma tendenzialmente sferoidale in quanto l'accrescimento non avviene secondo direzioni preferenziali.

La velocità di nucleazione N, espressa in nuclei/mm<sup>3</sup>-s, aumenta notevolmente via via che la temperatura alla quale avviene la trasformazione si allontana da quella eutettoidica, in quanto, al diminuire della temperatura, aumenta il lavoro motore disponibile e si riduce la dimensione critica che deve raggiungere il nucleo di cementite perché si possa accrescere. Perciò al diminuire della temperatura alla quale avviene la trasformazione si ottengono noduli di perlite sempre più piccoli; infatti, a temperature prossime ad A<sub>1</sub>, essendo bassa la velocità di nucleazione, si formano pochi nuclei che raggiungono grosse dimensioni, un nodulo di perlite accrescendosi interessa più grani di austenite; viceversa, a temperatura più bassa, essendo alta la velocità di nucleazione, si formano molti più nuclei che, ostacolandosi l'un l'altro, non possono crescere molto.

La velocità di accrescimento G aumenta come la temperatura si abbassa rispetto a quella eutettoidica; tuttavia nella zona di trasformazione perlitica essa può ritenersi pressoché costante. La temperatura esercita una notevole influenza sulla struttura della perlite. Precisamente, al diminuire della temperatura di trasformazione, si ottengono perliti sempre più fini nel senso che le lamette di Fe- $\alpha$  e Fe<sub>3</sub>C diventano sempre più sottili.

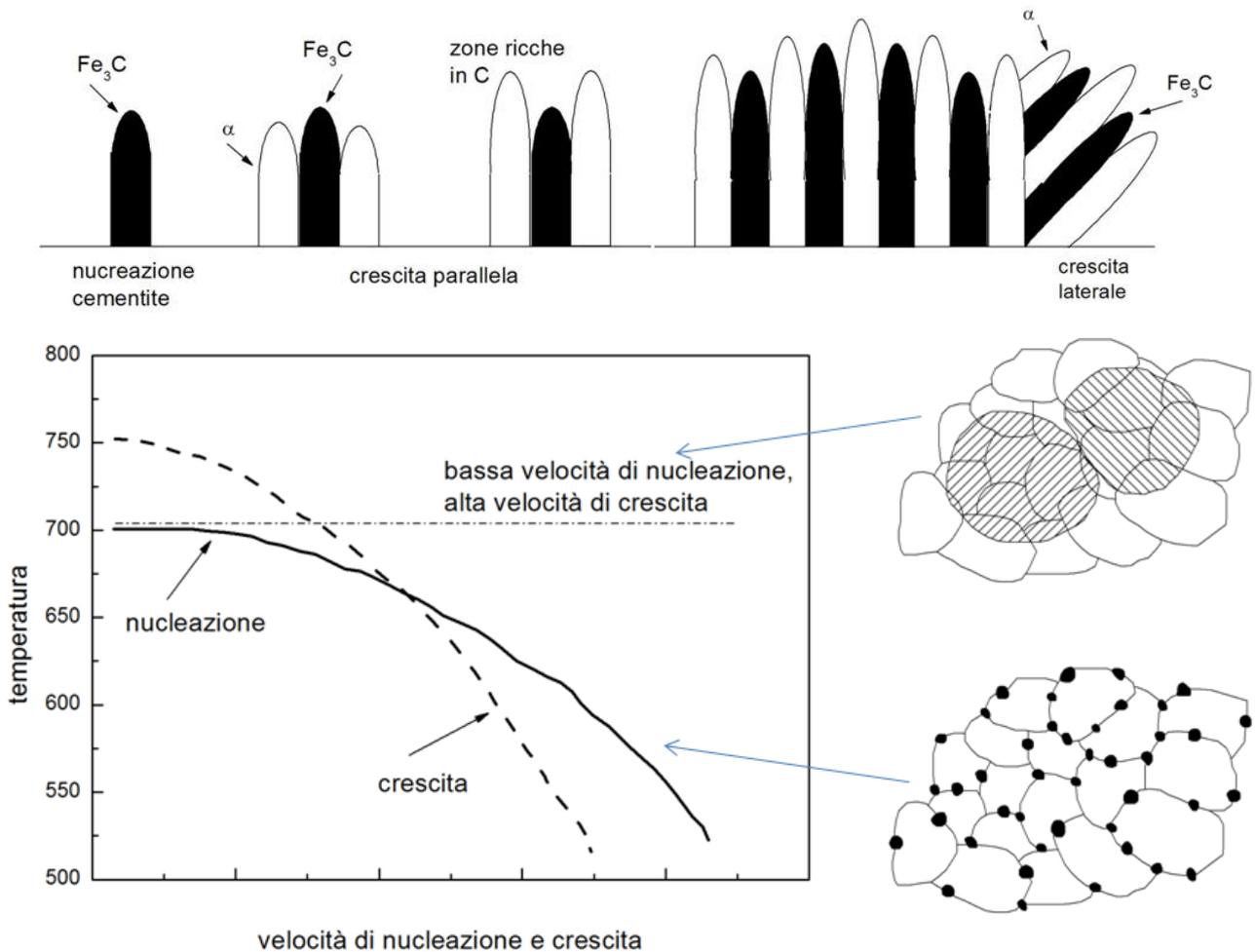
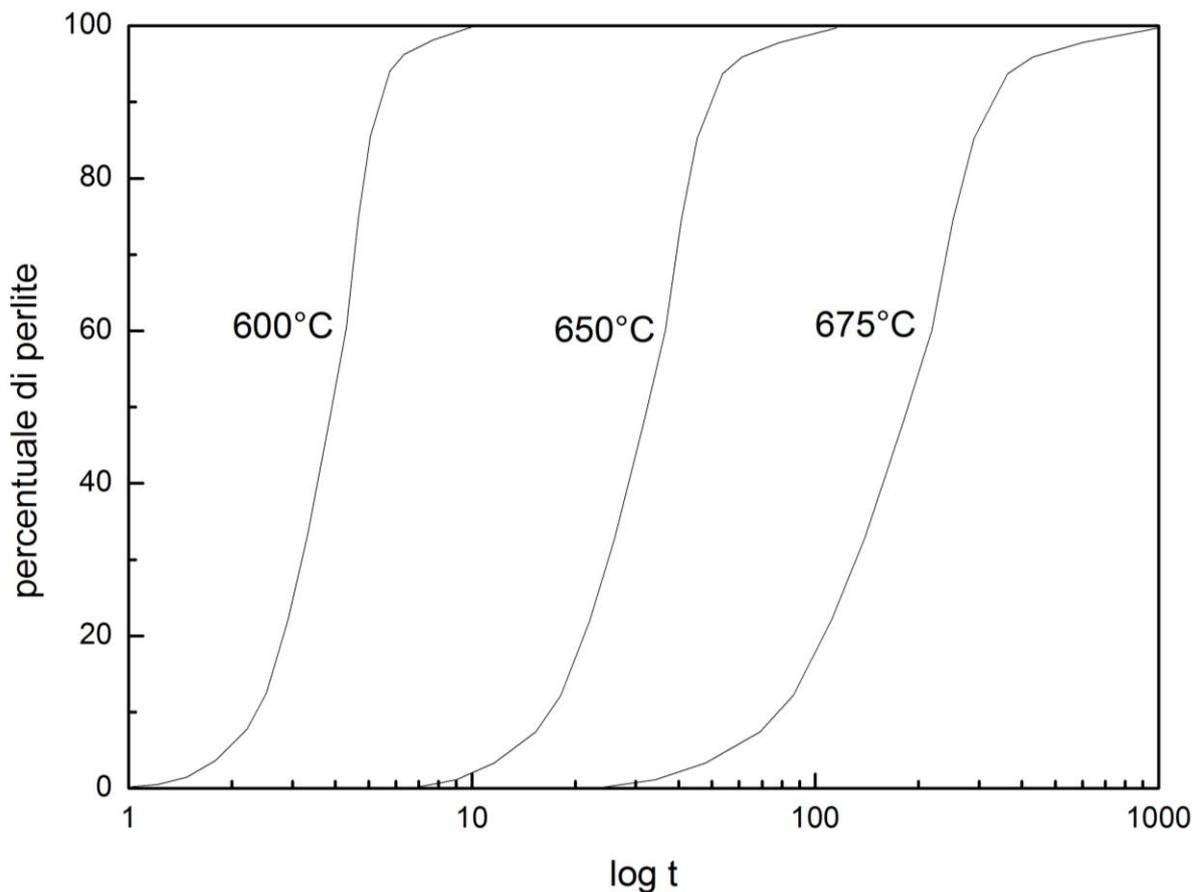


Figura 7.7: (a) meccanismo di nucleazione e crescita della perlite; (b) andamento della velocità di nucleazione e di crescita della perlite in funzione della temperatura; (c) rappresentazione grafica della trasformazione isoterma austenite-perlite

poiché il processo di diffusione permette agli atomi di percorrere solo distanze brevi, la perlite che si forma risulta essere stratificata. Nella velocità della trasformazione da austenite a perlite la

temperatura gioca un ruolo importante. La dipendenza dalla temperatura per una lega ferro-carbonio di composizione eutettoide è indicata nella figura 7.8,



*Figura 7.8: frazione di reazione isotermica per la trasformazione austenite - perlite, in funzione del logaritmo del tempo per una lega ferro-carbonio di composizione eutettoide (0,77% C).*

nella quale sono diagrammate le curve della trasformazione percentuale in funzione del logaritmo del tempo per tre diverse temperature. Per ogni curva i dati sono stati raccolti subito dopo il raffreddamento rapido alla temperatura indicata di un campione costituito al 100% di austenite. La temperatura è poi stata mantenuta costante per tutto il corso della reazione.

### **Trasformazione bainitica**

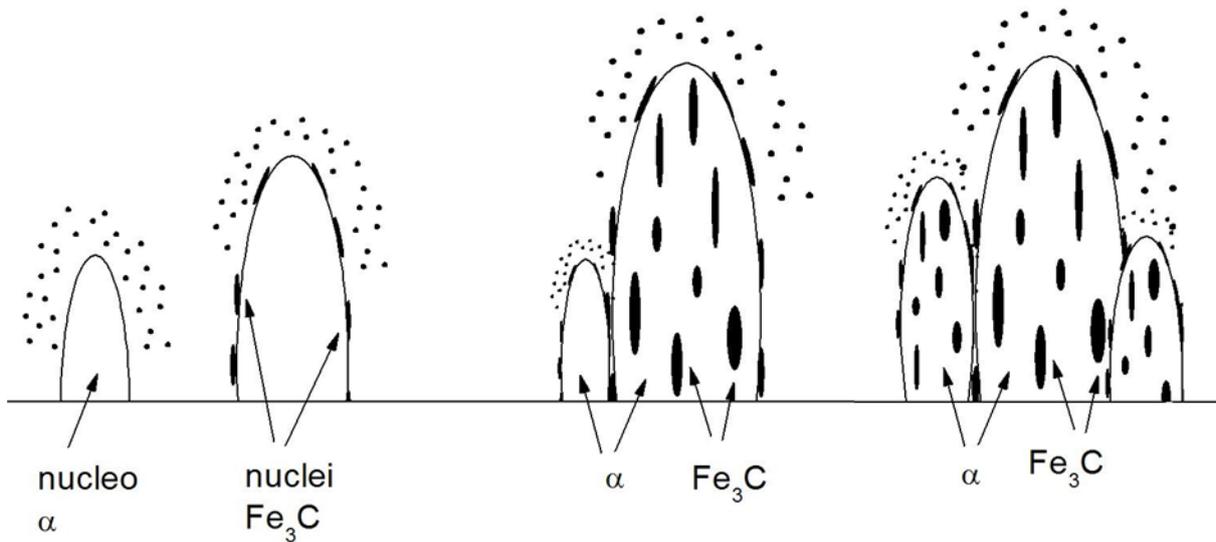
Nella zona compresa fra il naso delle curve TTT (dove per naso intendiamo la “gobba” che formano le curve di inizio trasformazione nella zona compresa tra  $M_s$  ed  $M_f$  e la temperatura  $M_s$  la trasformazione isoterma dell’austenite di un acciaio eutettoidico porta alla formazione delle bainite che si distinguono in bainite superiore, che si forma alle temperature più alte (in prossimità del naso) e in bainite inferiore che si forma alle temperature più basse. Entrambe sono costituite da un aggregato di Fe-alfa (ferrite) e di carburo di ferro.

Al microscopio elettronico i due tipi di bainite si presentano morfologicamente diversi. La bainite superiore è costituita da aghi di ferrite che contengono aghetti più piccoli di carburo di ferro, questi ultimi sono paralleli tra di loro ed orientati nella stessa direzione degli aghetti di ferrite. La bainite inferiore è ancora costituita da aghetti di ferrite con striature trasversali di carburi inclinate di  $55^\circ$  rispetto all’asse degli aghetti.

Osserviamo che il meccanismo di nucleazione e di accrescimento delle bainiti dall'austenite vede come primo stadio quello in cui si forma un nucleo di ferrite in entrambe con la differenza che mentre in quella superiore si nucleano e si accrescono al contorno della ferrite aghetti di cementite paralleli tra loro ed aventi lo stesso verso della direzione di crescita della ferrite, in quella inferiore si ha una precipitazione di carburi nella ferrite lungo la direzione posta a  $55^\circ$  rispetto all'asse principale della ferrite. La bainite superiore ha come carburo di ferro la cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  con reticolo spaziale ortorombico, quella inferiore la cementite con reticolo orto rombico ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e esagonale ( $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ).



Figura 7.9: (a) microstruttura della bainite superiore; (b) microstruttura della bainite inferiore.



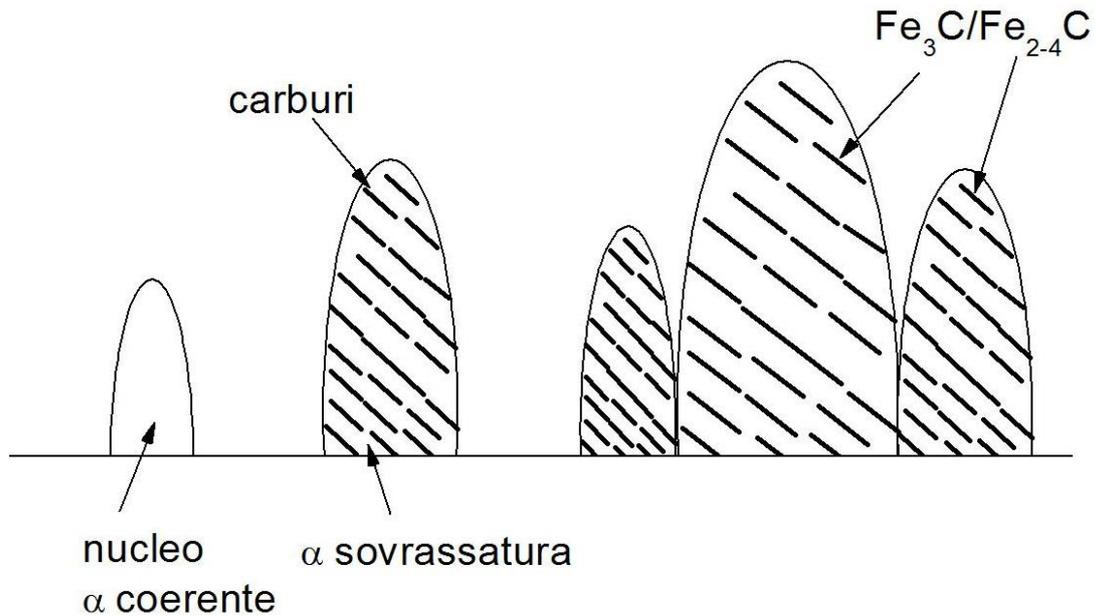


Figura 7.10: meccanismo di nucleazione e crescita: (a) della bainite superiore, (b) della bainite inferiore.

### Trasformazione martensitica

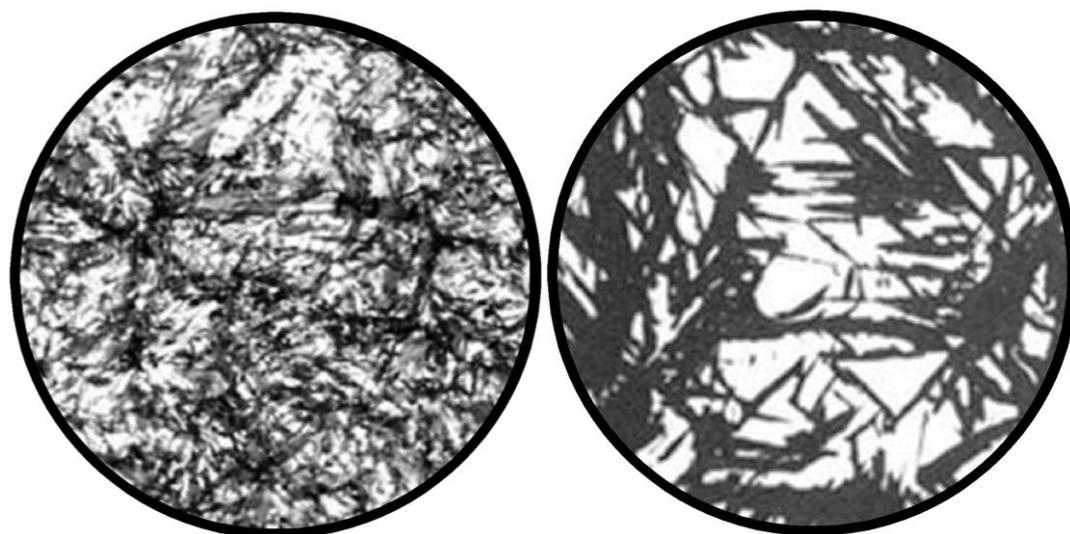
Al di sotto della temperatura  $M_s$  non si ha più trasformazione isoterma dell'austenite, bensì una trasformazione dell'ordine di  $10^{-7}$ s dell'austenite in una struttura chiamata martensite che, osservata da un punto di vista metallografico, risulta essere costituita da piccoli aghetti disposti gli uni rispetto agli altri con gli assi a circa  $60^\circ$ .

Generalmente la martensite si nuclea all'interno e non al contorno dei grani austenitici e lungo piani cristallografici specifici della matrice austenitica. La trasformazione martensitica è diversa dalle quelle descritte nei paragrafi precedenti in quanto manca di un tempo di nucleazione e di un periodo di accrescimento; questo perché la trasformazione avviene secondo un moto coordinato di atomi e senza processi di diffusione. Da ciò concludiamo che la composizione chimica della martensite è identica a quella dell'austenite da cui si forma.

Spieghiamo da un punto di vista intuitivo il meccanismo di formazione della martensite: quando la struttura c.f.c. dell'austenite subisce un raffreddamento, essa tenderebbe a trasformarsi in ferrite formando una struttura c.c.c., costituita da una sovrassatura in carbonio e, quindi, bisognerebbe avere la diffusione del carbonio per formare cementite. Se il raffreddamento è molto rapido, la trasformazione da struttura c.f.c. in c.c.c. tende ad avvenire comunque, senza dare nemmeno tempo al carbonio di diffondere; si forma così una fase metastabile con reticolo tetragonale corpo centrato ottenuto da una distorsione del reticolo c.c.c. a causa del carbonio interstiziale.

È possibile tracciare un diagramma in cui si riportano i parametri reticolari della martensite in funzione del tenore di carbonio ed si estrapolano le curve a contenuto nullo di carbonio; i due parametri reticolari  $a$  e  $c$  della martensite risultano così uguali e coincidenti con quello della ferrite.

Analizzando la martensite da un punto di vista cinetico, essa si forma solo durante il raffreddamento dell'acciaio al di sotto della temperatura  $M_s$ . Interrompendo per un certo tempo il raffreddamento ad una temperatura compresa tra  $M_s$  e  $M_f$ , si ha la stabilizzazione dell'austenite non ancora trasformata. Riprendendo infatti il raffreddamento, la trasformazione ricomincia dopo un certo tempo esolo per un un considerevole salto di temperatura. A volte può osservarsi, dopo tempi lunghi, la trasformazione a temperatura costante dell'austenite residua in bainite. È proprio per questo che talvolta nei diagrammi TTT sono riportati i prolungamenti delle curve di Bain al di sotto della temperatura  $M_s$ .



*Figura 7.11: (a) martensite con alcuni residui di austenite; (b) struttura di martensite*

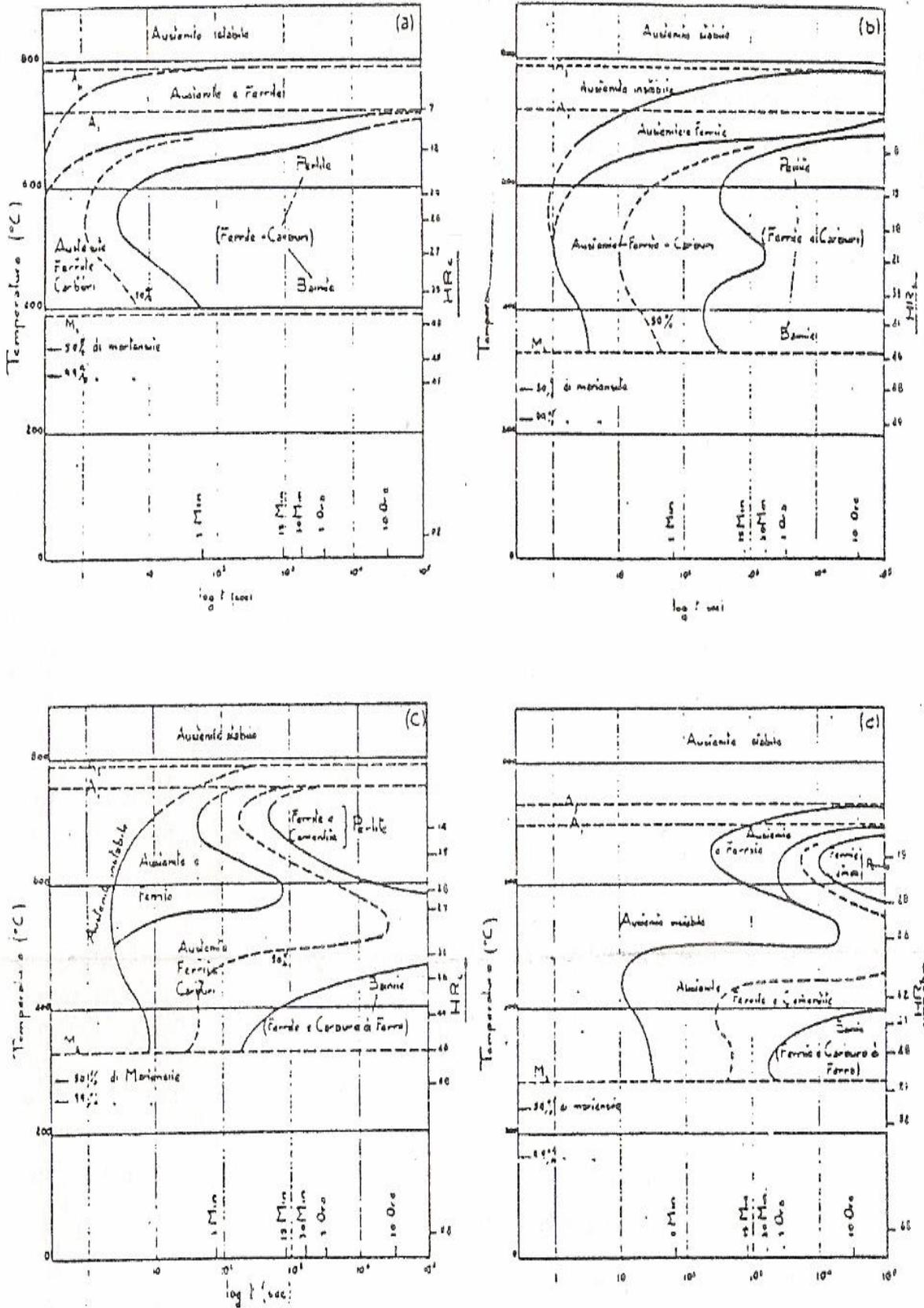
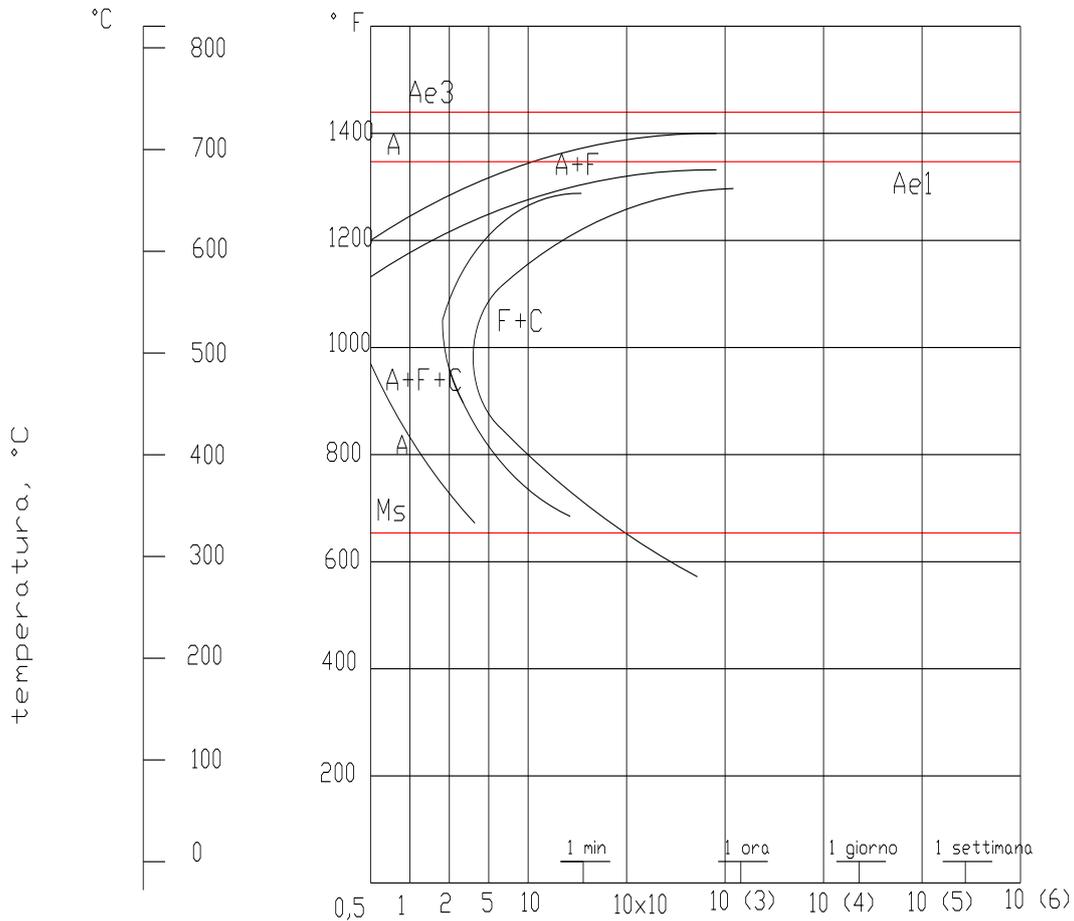


Figura 7.12: modificazioni delle curve TTT di un acciaio (a parità di dimensioni del grano austenitico) in funzione del tenore di elementi di lega: (a) C= 0,35%, Mn=0,37%; (b) C=0,35%, Mn=1,85%; (c) C=0,35%, Mn=0,45%, Cr=1,97%; (d) C=0,42%, Mn=0,78%, Ni=1,79%, Cr=0,80%, Mo=0,33%.

**Diagrammi di trasformazione isoterma per acciai al carbonio non eutettoidici**

È bene ricordare che i diagrammi di trasformazione isoterma (appunto diagrammi TTT) sono studiati anche per acciai al carbonio non eutettoidici.



*Figura 7.13: diagramma TTT di trasformazione isoterma per un acciaio ipoeutettoidico con 0,47% C e 0,57% Mn (temperatura di austenitizzazione 843 °C).*

Il diagramma riportato nella figura 7.13 mostra un diagramma TTT (trasformazioni isoterme) per un acciaio ipoeutettoidico con 0.47% di carbonio. Sono evidenti alcune differenze tra il diagramma TTT di un acciaio al carbonio non eutettoidico e quello di un acciaio eutettoidico; mettiamo dunque in evidenza tali differenze:

1. Differiscono sostanzialmente per il fatto che le curve ad S che caratterizzano l'acciaio ipoeutettoidico sono spostate verso la zona sinistra del diagramma, ciò significa che non è possibile temprare questo acciaio dalla regione austenitica per ottenere una struttura completamente martensitica;
2. una seconda differenza è la comparsa di una nuova linea di trasformazione nella parte superiore del diagramma TTT dell'acciaio ipoeutettoidico, che indica l'inizio della formazione della ferrite proeutettoidica. Quindi, per temperature comprese tra 723 e 765 °C circa, mediante una trasformazione isoterma, si produce esclusivamente ferrite proeutettoidica.

Curve TTT simili sono state determinate anche per gli acciai al carbonio ipereutettoidici. In questo caso, la linea nella parte alta del diagramma indica l'inizio della formazione della cementite proeutettoidica.

A tale proposito, proprio per mettere in evidenza la differenza che esiste tra un acciaio ipoeutettoidico ed un acciaio ipereutettoidico, riportiamo due diversi andamenti schematici delle curve TTT di un acciaio: il primo diagramma si riferisce ad un acciaio ipoeutettoidico, mentre il secondo ad un acciaio ipereutettoidico.

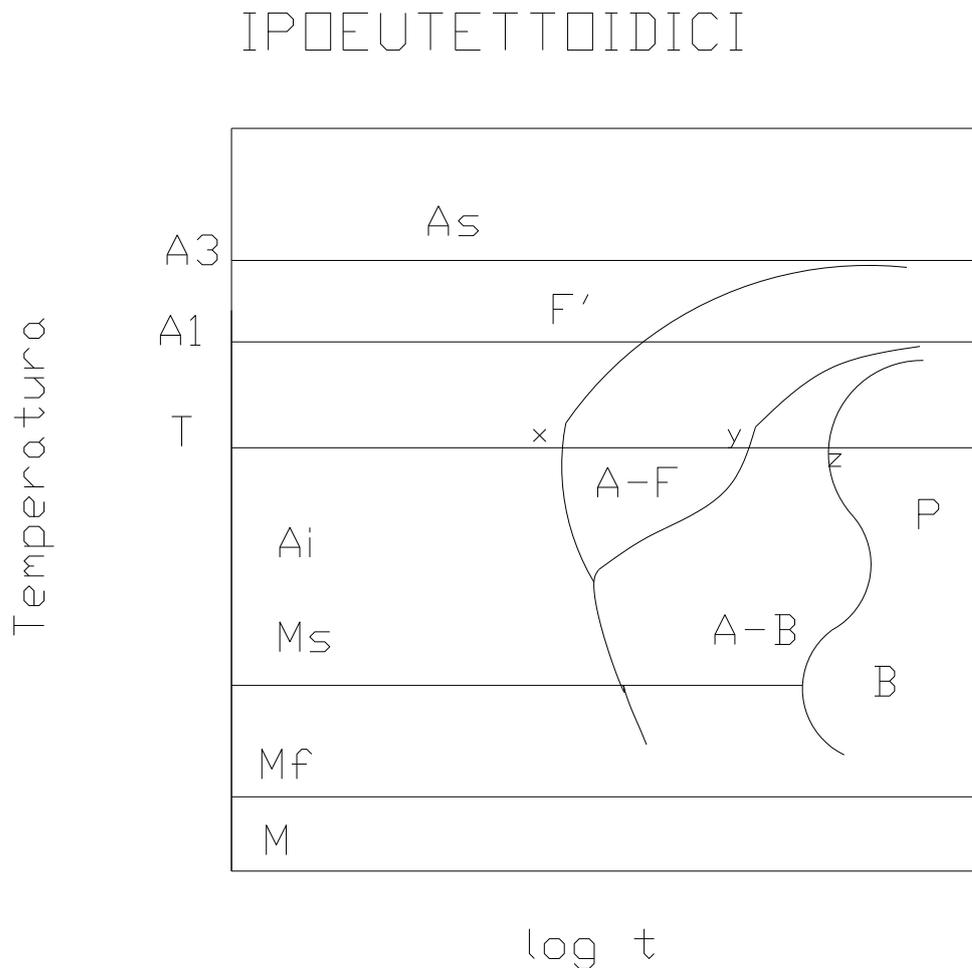


Figura 7.14: andamento schematico delle curve TTT di un acciaio ipoeutettoidico.

## IPEREUTETTOIDICI

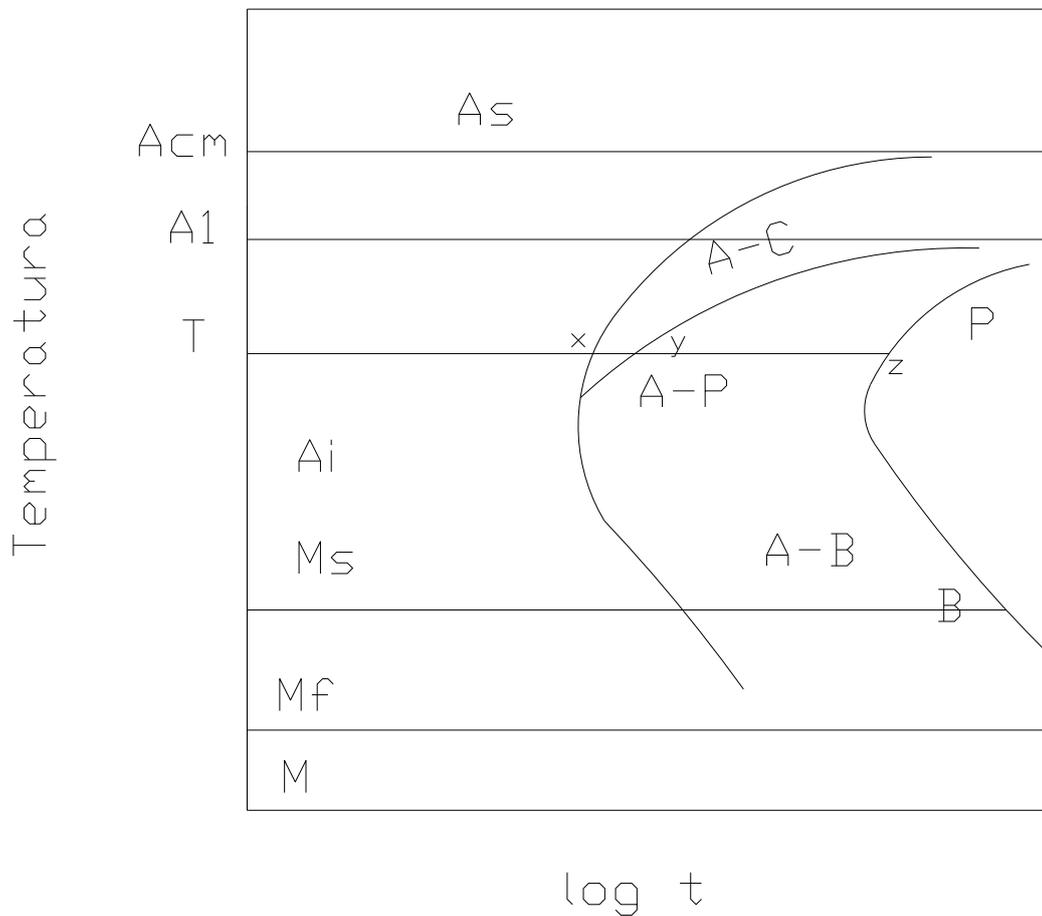


Figura 7.15: andamento schematico delle curve TTT di un acciaio ipereutettoideo.

**Legenda:**

1. As = austenite stabile
2. Ai = austenite instabile
3. F = ferrite
4. C = carburo di ferro
5. Pg = perlite grossolana
6. Pf = perlite fine
7. Bs = bainite superiore
8. Bi = bainite inferiore

Acciai al carbonio ipoeutettoideici: se, ad esempio, un campione di acciaio al carbonio con 0.4% (perciò detto IPOEUTETTOIDICO) viene riscaldato ad una certa temperatura per un tempo sufficiente, la sua struttura sarà costituita da austenite omogenea. Se viene poi raffreddato ad una temperatura inferiore lentamente comincerà a nuclearsi della ferrite proeutettoidea (il prefisso “pro” sta per “prima”) che crescerà principalmente ai bordi dei grani austenitici. Se viene ulteriormente raffreddato la quantità di ferrite proeutettoidea continuerà ad aumentare, così come il contenuto di carbonio. A condizioni di raffreddamento lento, l’austenite si trasformerà in perlite mediante la trasformazione eutettoidea :

*austenite* ⇒ *ferrite*+*cementite*

La ferrite- $\alpha$  nella perlite viene chiamata ferrite eutettoidica per distinguerla da quella proeutettoidica che si è formata in precedenza.

*Acciaio al carbonio ipereutettoidico*: se, invece, un acciaio al carbonio con 1,2% di carbonio (perciò detto IPEREUTETTOIDICO) viene riscaldato e mantenuto per un tempo sufficiente ad una certa temperatura, la sua struttura diventerà tutta austenitica. Se viene poi raffreddato molto lentamente inizierà a nuclearsi della cementite proeutettoidica e a crescere al bordo dei garni austenitici. Se, con il lento raffreddamento, vengono mantenute condizioni prossime all'equilibrio, il contenuto di carbonio diminuirà. Raffreddando ulteriormente, l'austenite rimasta si trasformerà in perlite a seguito della trasformazione eutettoidica. La cementite formata durante la trasformazione eutettoidica viene chiamata cementite eutettoidica per distinguerla da quella proeutettoidica formata a temperature superiori, analogamente, la ferrite formata durante la trasformazione eutettoidica viene chiamata ferrite eutettoidica.

### ***Curve TTT per le leghe ferro-carbonio***

Finora si è parlato delle curve isoterme relative ad un acciaio di composizione eutettoide in particolare; in generale si è poi fatto un breve accenno al fatto che tali curve vengono studiate anche per un acciaio non eutettoide; ora si vuole mettere in rilievo un altro aspetto riguardante gli acciai contenenti carbonio in quantità inferiore o superiore al tenore eutettoide, per i quali il diagramma si complica.

Negli acciai a basso tenore di carbonio, dal momento che i punti  $A_3$  ed  $A_1$  non sono coincidenti, ne consegue la presenza di due orizzontali corrispondenti alla temperatura di ciascun punto critico; pertanto, oltre alle curve di inizio e di fine trasformazione perlitica, sul diagramma TTT si troverà anche una curva relativa all'inizio di formazione della ferrite. Si osserva inoltre che per gli acciai ipoeutettoidici, essendo le curve spostate molto a sinistra, è difficile ottenere strutture completamente martensitiche.

Anche per gli acciai ipereutettoidici si può osservare l'aggiunta di due linee nei diagrammi isoterme, ovvero:

- l'orizzontale corrispondente al punto  $A_{cm}$ ;
- la linea  $C_s$  di inizio smiscelamento della cementite secondaria.

Seguendo ciò che avviene durante la trasformazione alla temperatura costante  $t_m$ , lo smiscelamento inizia al tempo corrispondente all'ascissa del punto X; la trasformazione perlitica ha invece inizio al tempo corrispondente al punto Y e giunge al termine al tempo Z.

### ***Influenza degli elementi di lega e di altri fattori sullo spostamento delle curve TTT***

La posizione e la forma di tutte le linee non dipendono soltanto dal contenuto di carbonio, ma anche dalla presenza di elementi particolari. Tali elementi influenzano l'andamento di tali linee, in modo generale, con uno spostamento più o meno accentuato delle curve verso destra; l'unica eccezione è rappresentata dal cobalto, che dà l'effetto opposto. Oltre allo spostamento delle curve, si verifica anche una modificazione della forma, molto variabile a seconda dei casi. Data la vasta varietà di curve TTT a disposizione, risulta molto improbabile pervenire ad una relazione che legghi l'andamento e la posizione delle curve di Bain con le composizioni chimiche degli acciai in forma sia pure approssimata.

La complessità delle curve delle trasformazioni isoterme aumenta all'aumentare del numero e della concentrazione degli elementi di lega. Tali modificazioni interessano tutti i campi, da quello della formazione delle strutture perlitiche a quello delle strutture bainitiche, e infine a quello delle strutture martensitiche, i quali possono essere nettamente separati tra loro oppure compenetrarsi tra loro.

A proposito degli elementi di lega, citiamo il cromo e il molibdeno, l'aggiunta dei quali comporta la comparsa, a temperatura più bassa, di un secondo naso della curva di inizio della trasformazione dell'austenite in strutture bainitiche. In alcuni casi l'inizio delle trasformazioni perlitiche e di quelle bainitiche si riscontra a tempi non molto differenti tra loro, mentre in altri casi le trasformazioni perlitiche possono avvenire in tempi nettamente superiori rispetto a quelle bainitiche. In certi acciai da bonifica ad alto tenore di elementi in lega, le curve TTT presentano un'alta stabilità dell'austenite in un campo di temperature intermedie.

La composizione chimica dell'acciaio non è chiaramente l'unico fattore che influenza le curve delle trasformazioni isoterme; la temperatura ed il tempo di austenitizzazione, responsabili della grandezza del grano austenitico ( un ingrossamento del grano austenitico ritarda la formazione della perlite, mentre ha scarsa influenza sulle trasformazioni bainitiche ), come pure la distribuzione degli elementi presenti nell'acciaio ( in particolare a presenza di inclusioni o di carburi velocizza la trasformazione), modificano le posizioni delle curve di inizio e di fine trasformazione.

Riportiamo di seguito un tipico diagramma isoterma, nel quale si osserva che al di sotto dell'orizzontale corrispondente alla temperatura del punto A3 si hanno varie zone: la solita prima zona, a sinistra, nella quale si ha ancora struttura austenitica che è però instabile (A), due campi intermedi ed uno inferiore, in cui si ha la trasformazione dell'austenite rispettivamente in.

Ferrite (A+F);

Perlite (A+F+C) e bainite (A+B);

Martensite (A+M).

Infine si possono osservare i campi delle strutture trasformate:

Perlite e bainite (F+C);

Martensite ed eventualmente austenite residua (M(+A)).

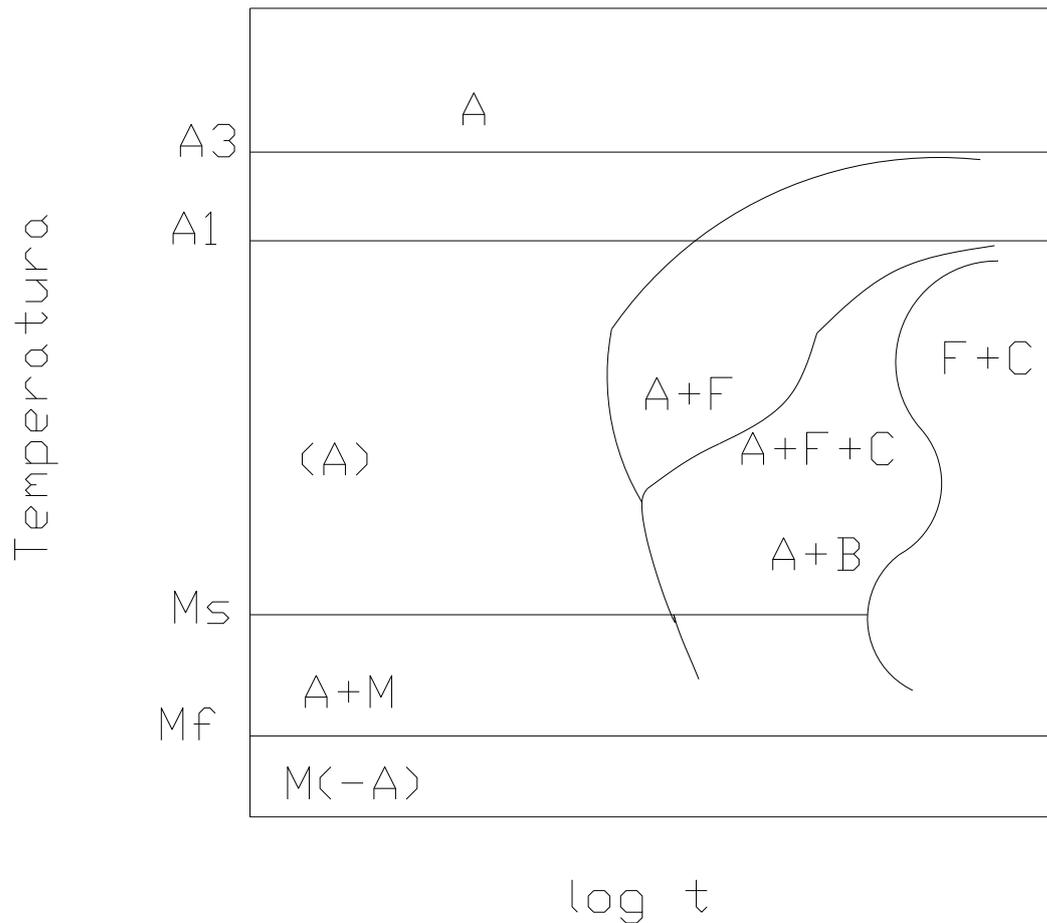


Figura 7.16: tipico andamento di curva isoterma.

Si sottolinea e si ricorda ancora che gli elementi di lega si diversificano sia per l'entità dell'effetto sia per la diversa influenza in relazione alle varie regioni delle curve, cosicché non è possibile una previsione della posizione e della forma di queste ultime per una data combinazione degli elementi di lega. Ad esempio, a livello teorico, passando da un acciaio al carbonio con basso contenuto di manganese ad uno legato con manganese, l'intero diagramma si sposterebbe verso destra, cioè la trasformazione ad ogni livello di temperatura inizia più tardi ed è più lenta a completarsi. Si può osservare ancora che l'aggiunta del cromo non solo sposterebbe a destra le curve, ma ne modificherebbe anche sostanzialmente la forma. Il tempo di inizio della trasformazione è infatti fortemente aumentato nella regione perlitica, mentre è solo moderatamente alterato in quella bainitica. Il diagramma presenterebbe così due nasi (o tempi minimi): uno nella regione di trasformazione austenite-perlite e l'altro nella regione di trasformazione austenite-bainite (si potrebbero fare molti esempi).

Una constatazione di validità generale è la seguente: l'aggiunta di piccoli tenori di vari elementi di lega è più efficace nello spostare a destra le curve di inizio e di fine trasformazione dell'aggiunta di un solo elemento, anche se in tenore maggiore della loro somma; si ha cioè un effetto più che cumulativo degli elementi aggiunti (effetto sinergico).

Anche la temperatura dell'orizzontale Ms subisce variazioni più o meno forti per effetto degli elementi di lega. Il carbonio esercita l'influenza più marcata. Oltre al carbonio anche i principali elementi di lega (eccetto il cobalto) abbassano il punto Ms.

La presenza degli elementi di lega ha effetto anche sulla temperatura dell'orizzontale  $M_f$ . Se l'influenza è tale per cui  $M_f$  si porta al di sotto della temperatura ambiente, si ha sempre la presenza di una certa quantità di austenite residua (ovviamente nell'acciaio raffreddato rapidamente a temperatura ambiente). Negli acciai al carbonio tale quantità è comunque abbastanza limitata a meno che non siano presenti notevoli percentuali di carbonio. L'austenite residua possiede a temperatura ambiente una certa stabilità: così solo un ulteriore abbassamento di temperatura può far procedere la trasformazione. La decomposizione dell'austenite residua in ferrite e carburi può anche avvenire a seguito di un processo di rinvenimento.

L'aumento della dimensione del grano austenitico esercita un effetto simile a quello degli elementi di lega, ossia al crescere della dimensione del grano si ha un ritardo dell'inizio e della fine delle trasformazioni, soprattutto nella zona del diagramma inerente alla perlite. Inoltre la disomogeneità di composizione chimica dell'austenite di partenza abbrevia i tempi di inizio della trasformazione, poiché essa inizia prima nelle zone dell'austenite meno ricche di componenti di lega. Allo stesso modo agiscono eventuali carburi non disciolti, che agiscono da centri di nucleazione della trasformazione.

## Capitolo VIII

### LE CURVE CCT (Continuous Cooling Transformation)

Poiché nella maggioranza dei trattamenti termici d'importanza pratica gli acciai non vengono mantenuti isotermicamente a temperature costanti, ma vengono raffreddati con continuità, più o meno velocemente, seguendo ben determinate traiettorie, di raffreddamento, per comprendere meglio i fenomeni collegati coi trattamenti termici, è opportuno fare riferimento alle curve di trasformazione anisoterme (diagrammi continui, C.C.T.), ottenute dallo studio della dilatomètria assoluta dell'austenite.

Il diagramma CCT [ $T(^{\circ}\text{C})/\log(t)$ ] è una rappresentazione della cinetica di decomposizione dell'austenite ottenuta mediante raffreddamenti continui fino al completamento della reazione.

Permette di rappresentare contemporaneamente le differenti trasformazioni microstrutturali, comprese quelle non rappresentabili nei diagrammi di fase, e le leggi di raffreddamento effettivamente utilizzati.

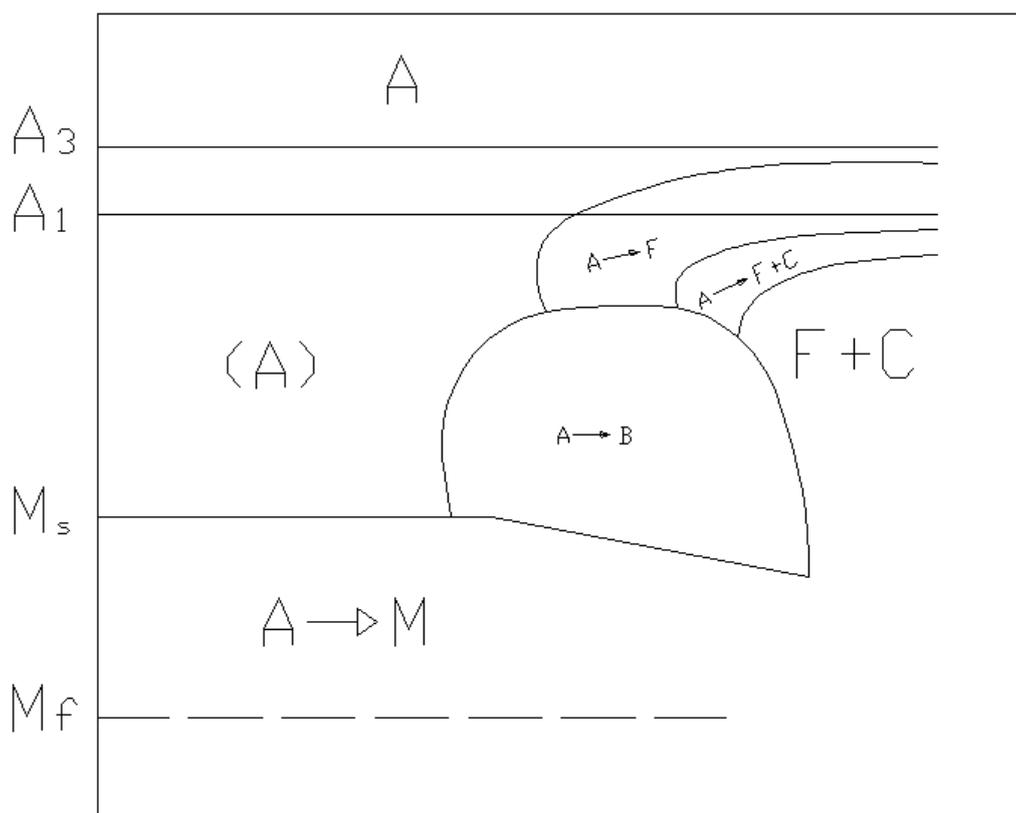


Figura 8.1: andamento schematico delle curve CCT:  $A$ = austenite stabile,  $(A)$ = austenite instabile,  $F$ = ferrite,  $C$ = cementite secondaria,  $F+C$ = perlite,  $B$ = bainite,  $M$ = martensite

La forma delle curve e quindi le traiettorie e le strutture ottenute dipendono fortemente dalla percentuale di carbonio e dagli elementi di lega presenti nell'acciaio.

#### Principali differenze tra curve CCT e TTT:

Rispetto alle curve TTT (curve isoterme) dello stesso acciaio, le curve CCT, le quali si ottengono segnando su di un fascio di traiettorie di raffreddamento I, II, II', III, IV', V, i punti di inizio e fine

trasformazione, sono spostate a destra in quanto, a parità di tempo globale, nelle curve CCT l'acciaio rimane per parte di tale tempo a temperatura più elevata, ove minore è la tendenza a trasformarsi, e pertanto le trasformazioni iniziano dopo un tempo superiore.

Dal momento poi che nel raffreddamento continuo un aumento del tempo è associato con una diminuzione di temperatura, il punto in cui la trasformazione inizia in una curva CCT si trova inoltre in basso rispetto alla corrispondente curva TTT. Analogamente avviene per i punti di fine trasformazione.

In particolare si ha un sensibile spostamento del "naso" della curva, con un miglioramento dal punto di vista delle possibilità di tempra, in quanto la velocità II' è inferiore a quella II.

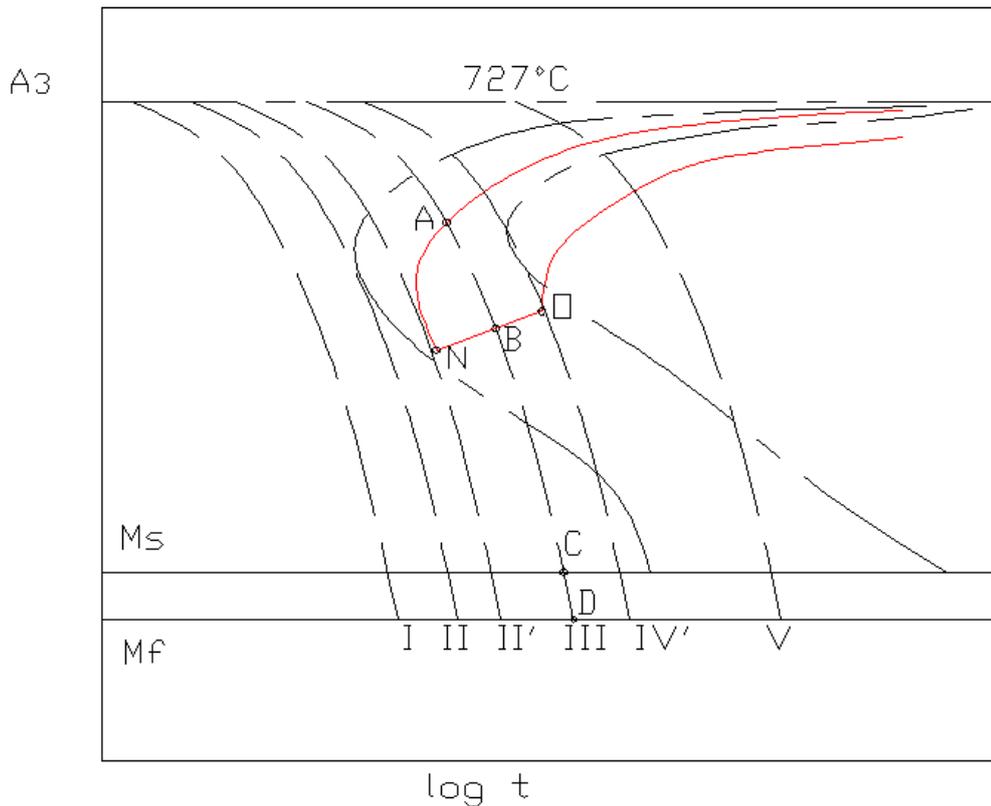


Figura 8.2: sovrapposizione tra curve TTT e CCT.

Talvolta le curve delle trasformazioni anisotermie possono presentare una particolarità che le caratterizza e le differenzia nettamente da quelle isoterme, le due curve di inizio e di fine trasformazione si interrompono rispettivamente nei punti N ed O, e il tratto NO assume un nuovo significato, quello di *interruzione della trasformazione*.

Così se si segue una traiettoria di raffreddamento III, intermedia tra quelle II' e IV' che passano rispettivamente per N ed O, all'incontro in A con la curva s ha inizio la trasformazione, ed essa prosegue fino in B, dove si arresta, per riprendere poi da C a D, dove l'austenite che era rimasta in B si trasforma in martensite.

I punti C e D corrispondono all'incontro della curva con due rette, rispettivamente Ms (*Martensite Start*, temperatura alla quale inizia la formazione di martensite nel corso del raffreddamento) e Mf (*Martensite Finish*, temperatura alla quale ha termine la formazione di martensite durante il raffreddamento).

Sulla linea  $NO$  si può segnare una scala da 0 (in corrispondenza del punto  $N$ ) a 100 (in corrispondenza del punto  $O$ ) con le percentuali di struttura trasformata ad alta temperatura.

L'arresto della trasformazione in corrispondenza della linea  $NO$  comporta lo sdoppiamento dei punti critici al raffreddamento. Dal punto di vista pratico ha una notevole importanza la conoscenza della velocità limite superiore  $V_s$  corrispondente alla traiettoria  $II'$ , che permette di individuare la legge di raffreddamento meno severa che rende possibile, a partire dall'austenite, la formazione esclusiva di martensite.

### *Fattori che influenzano le trasformazioni di fase*

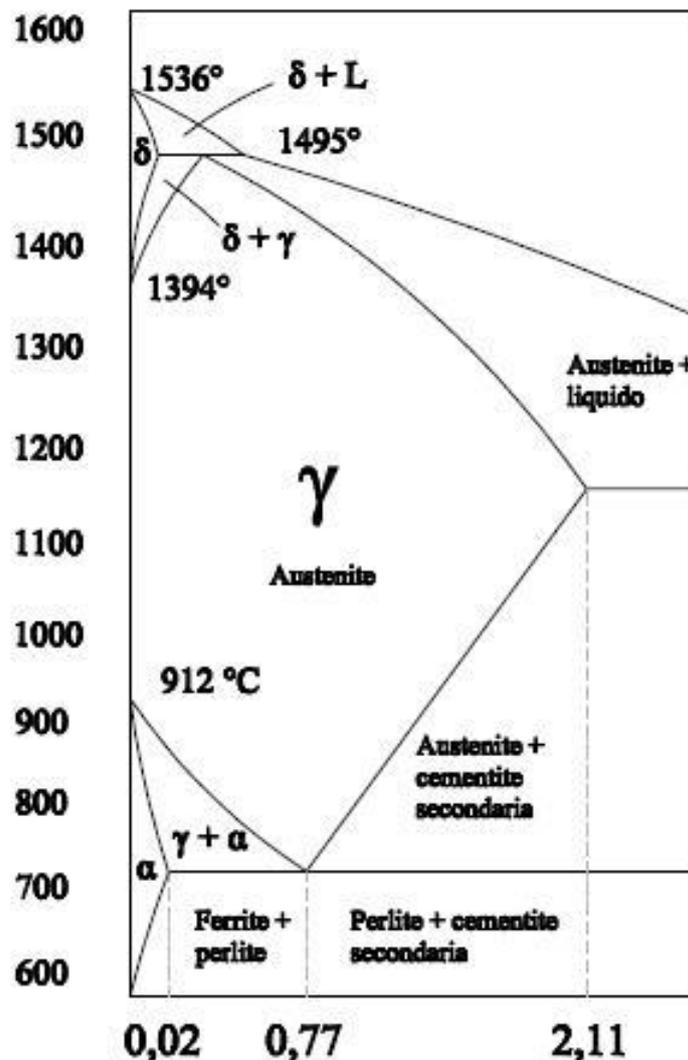


Figura 8.3: porzione di diagramma Fe-C.

Il diagramma precedente è relativo ad una lega Fe-C (Fe-Fe<sub>3</sub>C, ferro - cementite) con tenori di C < 2%.

Le trasformazioni rappresentabili nel diagramma di stato avvengono in condizioni di quasi equilibrio, ovvero con velocità di raffreddamento infinitesima.

È fondamentale osservare che nella pratica dei trattamenti termici la velocità di raffreddamento sono invece sempre diverse da zero.

Per tutti gli acciai al carbonio a temperatura opportuna, è possibile avere unicamente la soluzione solida di carbonio nel ferro  $\gamma$  (austenite).

Durante il raffreddamento questa austenite si trasforma per dare:

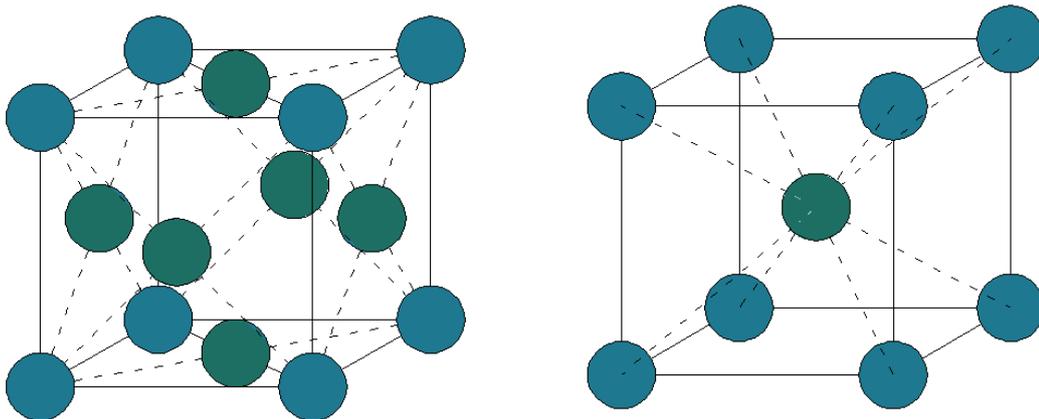
- **Ferrite + perlite** negli acciai ipoeutetoidici;
- **Perlite** negli acciai eutetoidici;
- **Cementite secondaria + perlite** negli acciai ipereutetoidici.

### **Punti critici**

Si definisce **eutettoide** la lega che prevede la trasformazione



alla minor temperatura in assoluto. (con  $\gamma$  = lega con struttura cubica facce centrate; e  $\alpha$  = lega con struttura cubica corpo centrato)



*Figura 8.4: struttura cubica facce centrate, in cui gli atomi sono disposti ai vertici e sulle facce del reticolo cristallino; struttura cubica corpo centrato, in cui gli atomi sono disposti ai vertici ed uno al centro del reticolo cristallino.*

In relazione al tenore nominale di C gli acciai si dividono in:

- **Acciaio eutettoide:** possiede % C = 0.8;
- **Acciaio ipoeutettoide:** possiede % C < 0.8;
- **Acciaio ipereutettoide:** possiede % C > 0.8.

Si definiscono **punti critici** le temperature alle quali avvengono le trasformazioni polimorfiche per una data lega. I punti critici di importanza fondamentale per la comprensione delle dinamiche che intervengono nel corso dei trattamenti termici degli acciai sono:

**A1** temperatura di equilibrio *austenite*  $\leftrightarrow$  *perlite*

- **Ac1** temperatura alla quale l'austenite eutettoide comincia a formarsi nelle condizioni di riscaldamento;
- **Ar1** temperatura alla quale la trasformazione austenite eutettoide (ferrite + cementite) inizia nel corso del raffreddamento;

**A3** (per acciai ipoeutettoidi), temperatura di equilibrio *austenite* ↔ *ferrite*, al di sopra della quale solo l'austenite è stabile e al di sotto della quale si forma la ferrite:

- **Ac3** temperatura alla quale la trasformazione *ferrite* → *austenite* è completa nelle condizioni di riscaldamento;
- **Ar3** temperatura alla quale la trasformazione *austenite* → *ferrite* inizia nel corso del raffreddamento;

**Acm** (per acciai ipereutettoidi), temperatura dell'equilibrio *austenite* ↔ *cementite*, al di sopra del quale solo l'austenite è stabile e al di sotto del quale si forma la cementite:

- **Ac cm** temperatura alla quale la dissoluzione della cementite nell'austenite è completa nelle condizioni di riscaldamento;
- **Ar cm** temperatura alla quale inizia lo smiscelamento della cementite dall'austenite satura nelle condizioni di raffreddamento;

### Influenza della velocità di raffreddamento

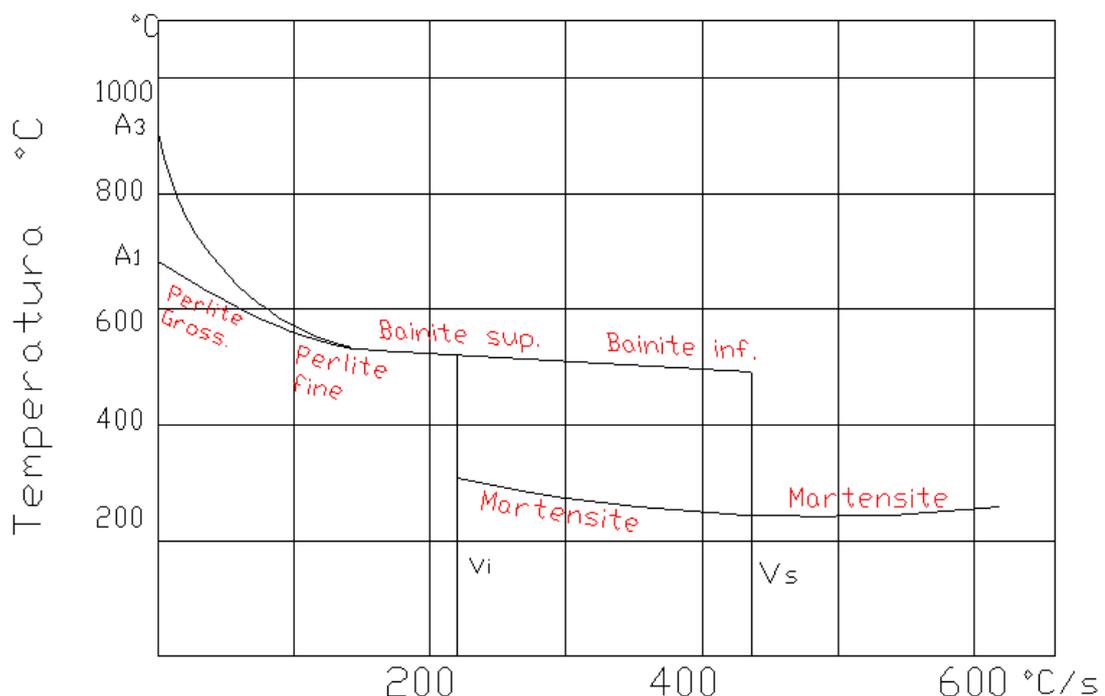


Figura 8.5: effetto sulla struttura della velocità di raffreddamento.

Variando la velocità di raffreddamento, in relazione anche alla composizione chimica, è possibile ottenere a temperatura ambiente strutture come la perlite fine, la bainite e la martensite, cui corrispondono condizioni di “falso” equilibrio.

Se si considera un acciaio ipoeutettoidico sopra il punto A3, costituito da austenite, e si fa aumentare la velocità di raffreddamento (diminuzione di temperatura nell'unità di tempo), ambedue

le temperature dei punti Ar3 ed Ar1 si abbassano per fenomeni di isteresi, ed in particolare l'abbassamento di Ar3 è maggiore di quello Ar1 tanto che oltre un certo limite arrivano a coincidere in un unico punto.

Mentre con velocità di raffreddamento vicino a zero la trasformazione avviene alla massima temperatura e la cementite assume la forma lamellare che ha nella perlite, a velocità maggiore la trasformazione avviene a temperature inferiori e la struttura che si ottiene è a lamelle sempre più sottili, poi, quando il punto Ar1 si è ulteriormente abbassato, compare la bainite.

Aumentando ulteriormente la velocità di raffreddamento, improvvisamente, in corrispondenza di un certo valore  $V_i$  della velocità, denominata *velocità critica inferiore di raffreddamento*, il punto Ar1 si sdoppia, cioè la trasformazione avviene in parte ad una temperatura  $A'r$  con formazione di bainite e in parte ad una temperatura  $A''r$  molto inferiore, dove l'austenite si trasforma in martensite.

Con un ulteriore aumento della velocità di raffreddamento, in corrispondenza di  $V_s$ , denominata *velocità critica superiore* scompare il punto  $A'r$  e la trasformazione avviene completamente in corrispondenza di  $A''r$  con la formazione di sola martensite.

Nell'intervallo tra  $V_i$  e  $V_s$  la quantità di bainite diminuisce, andando appunto da  $V_i$  a  $V_s$ , mentre contemporaneamente la quantità di martensite aumenta. Inoltre i valori di  $V_i$  e  $V_s$  diminuiscono fortemente all'aumentare del tenore di carbonio dell'acciaio.

Il punto  $A''r$  rimane quasi costante con l'aumentare della velocità di raffreddamento.

### ***Velocità critiche di raffreddamento***

I valori  $V_i$  e  $V_s$  diminuiscono fortemente all'aumentare del tenore di carbonio dell'acciaio e, come vedremo in seguito, col tenore di elementi speciali, come: cromo, nichel, manganese ecc.

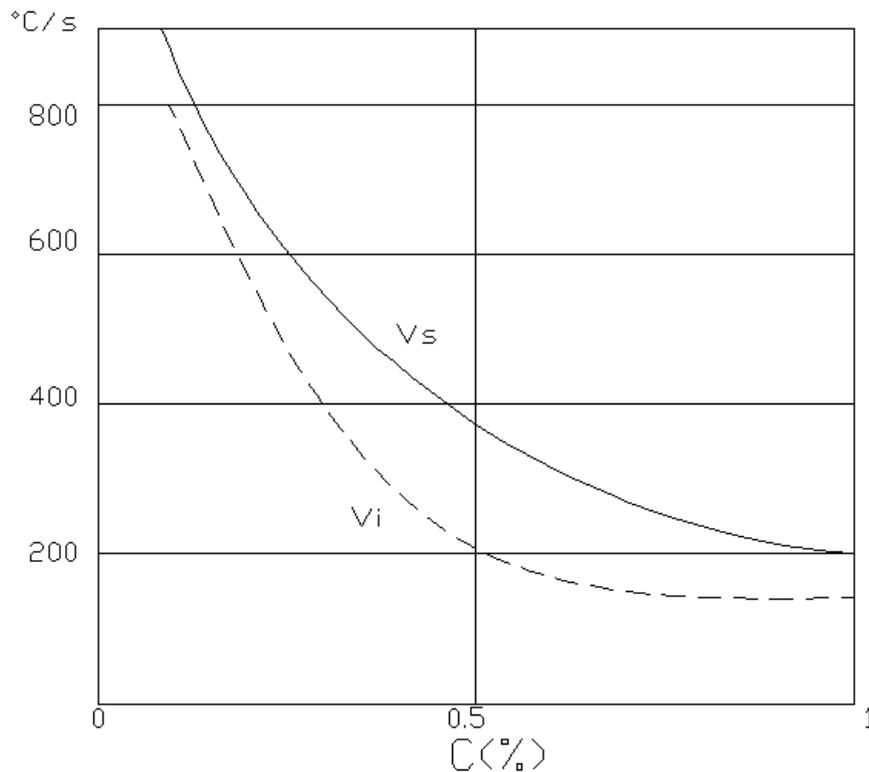


Figura 8.6: variazione delle velocità critiche di trasformazione al variare della percentuale di carbonio.

Nel diagramma precedente, si può notare come sia impossibile mantenere una struttura austenitica a temperatura ambiente, se non per gli acciai ad elevato tenore di carbonio e che contengano elementi di lega con effetto austenitizzante.

### **Dilatometria**

Le trasformazioni dell'austenite durante il raffreddamento sono seguite mediante dilatomia: differenziale (nel caso di raffreddamenti molto lenti), per dilatomia assoluta (nel caso di raffreddamenti lenti e rapidi), per analisi termica e magnetica (nel caso di raffreddamenti molto rapidi).

L'analisi qualitativa e quantitativa delle registrazioni dilatometriche permette, per ogni legge di raffreddamento, di individuare i limiti dei differenti domini di trasformazione dell'austenite nei diversi costituenti. Gli esami micrografici permettono di precisare e di confermare i risultati dell'analisi dilatometrica.

I risultati sperimentali sono riassunti nei diagrammi C.C.T.  $T(^{\circ}\text{C})/\log(t)$ , in cui sono delimitati i differenti domini di trasformazione mediante la sovrapposizione delle diverse leggi di raffreddamento studiate.

### **Dilatometria assoluta**

Le trasformazioni

*austenite*  $\Rightarrow$  *martensite*

e

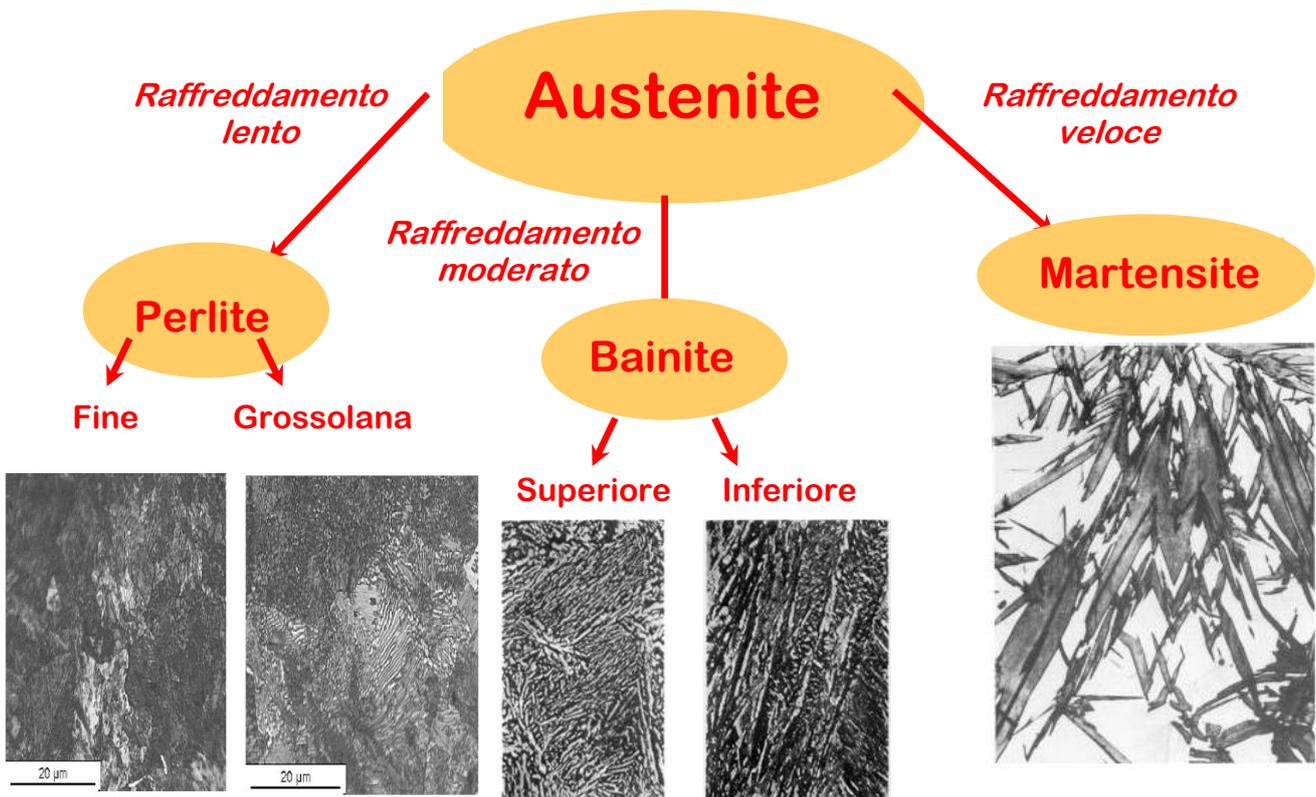
*austenite*  $\Rightarrow$  *perlite*

corrispondono ad una trasformazione da una fase cfc ad una fase ccc. Tali trasformazioni avvengono con aumento di volume, e, quindi, le curve dilatometriche  $DI(T)$  mostrano delle anomalie.

E' da notare che la dilatometria differenziale non è utilizzabile qualora i raffreddamenti effettuati sono troppo rapidi.

L'interpretazione quantitativa delle registrazioni dilatometriche è basata su un certo numero di ipotesi semplificatrici, fra cui la più importante è che il coefficiente di dilatazione lineare di un miscuglio di fasi  $\alpha + \gamma$  è funzione lineare della frazione volumica (oppure in peso) di tali fasi. Ciò non è più vero nel caso in cui si abbia dell'austenite residua a temperatura ambiente

### **Le strutture degli acciai**



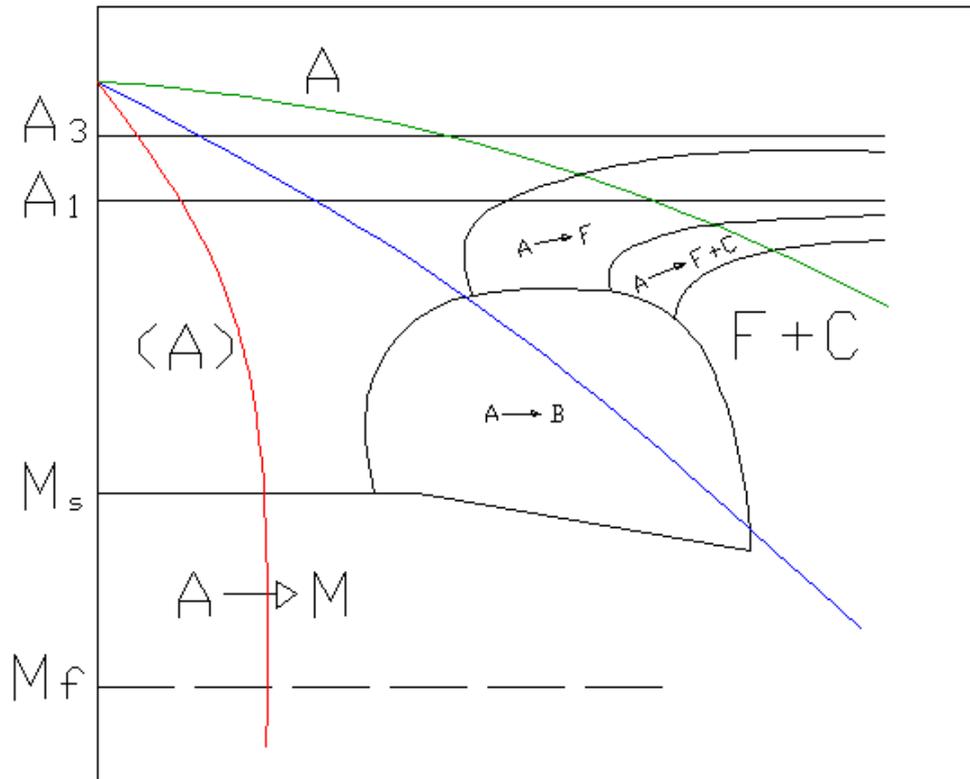


Figura 8.7: differenti strutture ottenibili negli acciai al variare della velocità di raffreddamento.

Le strutture precedentemente elencate sono ottenute mediante tre raffreddamenti ideali dai quali si ottengono le tre principali strutture che rappresentano la grande famiglia degli acciai.

In realtà noteremo in seguito come sarà difficile ottenere queste strutture singolarmente, in realtà gli acciai si presentano come aggregati

### Raffreddamento lento

#### Caso acciaio ipoeutetico

Prendiamo in considerazione un diagramma CCT relativo ad un acciaio ipoeutetico.

La fase iniziale di un trattamento termico che preveda una trasformazione di fase è denominato *austenizzazione*. Tale processo consiste in un riscaldamento effettuato in modo da ottenere una struttura che sia austenitica in modo completo.

I parametri di austenizzazione sono:

- La temperatura di austenizzazione  $T_a$ ;
- La durata  $t_a$  di permanenza a tale temperatura;

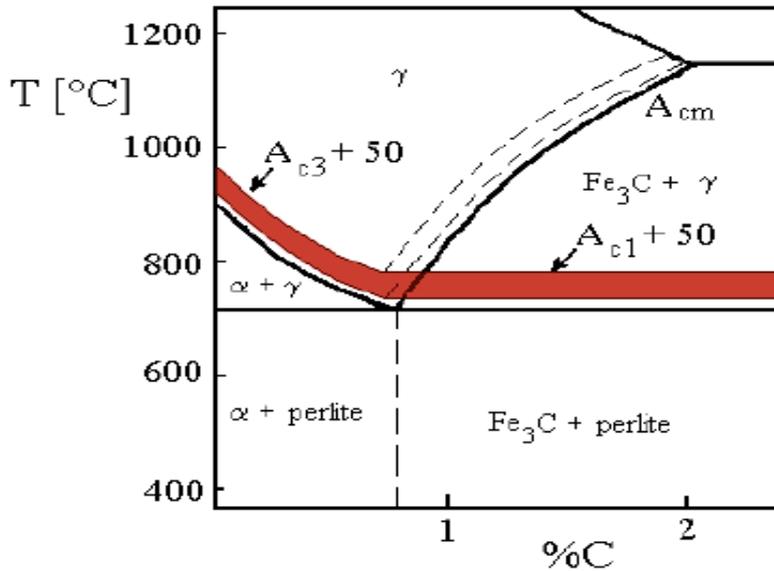


Figura 8.8: zona di austenitizzazione nel diagramma Fe-C.

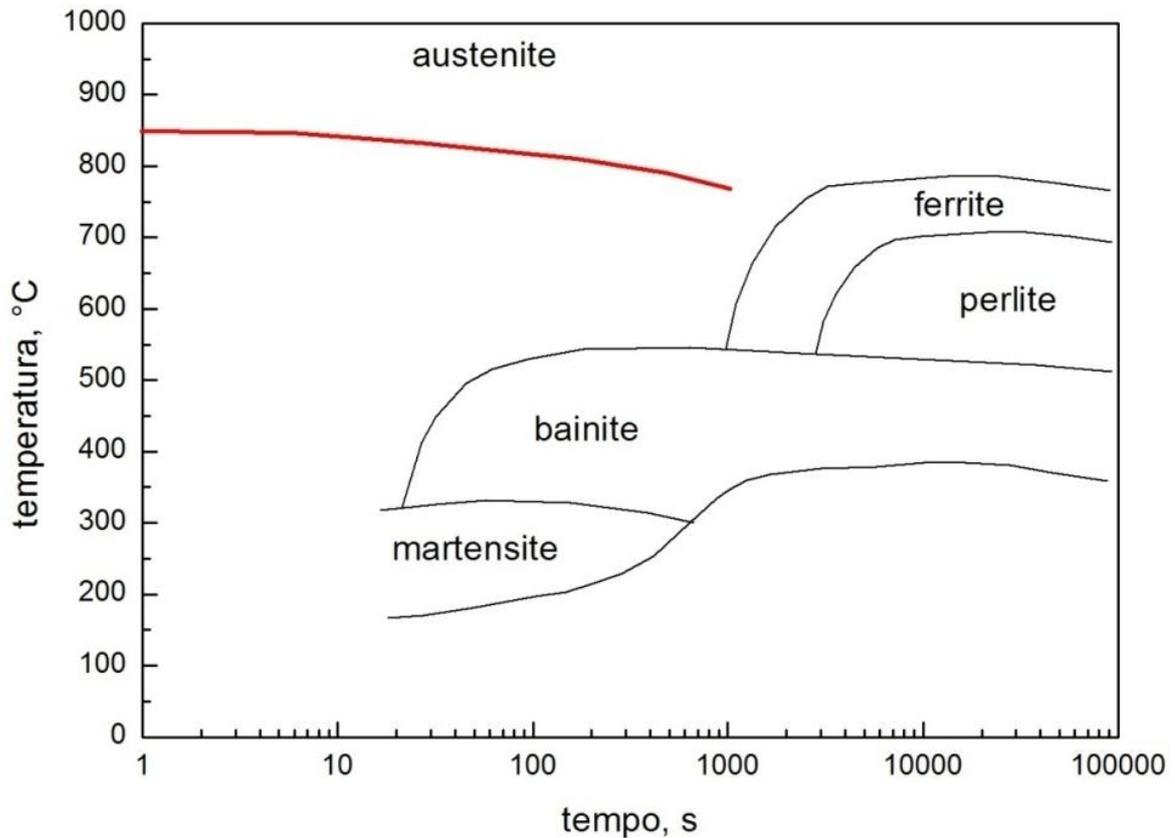
Soluzione solida di uno o più elementi nel ferro  $\gamma$ , cioè ferro  $\gamma$  con disciolto carbonio sotto forma di cementite. Nel ferro puro l'austenite è stabile da  $910^{\circ}\text{C}$  a  $1390^{\circ}\text{C}$ ; nel sistema Fe-C la solubilità massima del carbonio nell'austenite è, per convenzione, del 2.06% in massa a  $1147^{\circ}\text{C}$ . Questa maggiore solubilità per il carbonio è dovuta al fatto che la cella elementare è quella cubica a facce centrate del Fe  $\gamma$  e perciò il centro del cubo non è occupato da atomi e di conseguenza risulta facilitata la penetrazione interstiziale di un atomo di C di piccolo raggio atomico nel centro della cella c.f.c. (mentre la solubilità del carbonio nella cella c.c.c. del ferro  $\alpha$  è scarsissima, perché lo spazio vuoto complessivo è troppo frazionato).

Nelle leghe con percentuali minori del 2.06% la soluzione non è satura, cioè è costituita da cristalli elementari misti una parte dei quali ha interno delle celle occupato da un atomo di carbonio e l'altra parte è al centro vuoto.

Nelle leghe con 2.06% di carbonio i cristalli sono costituiti da celle a centro occupato da un atomo di carbonio (austenite satura).

Normalmente è stabile alle alte temperature; può essere presente alla temperatura ambiente in seguito ad un adeguato trattamento termico o in alcuni acciai fortemente legati. È paramagnetica.

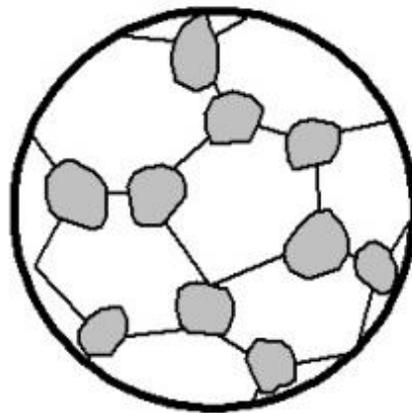
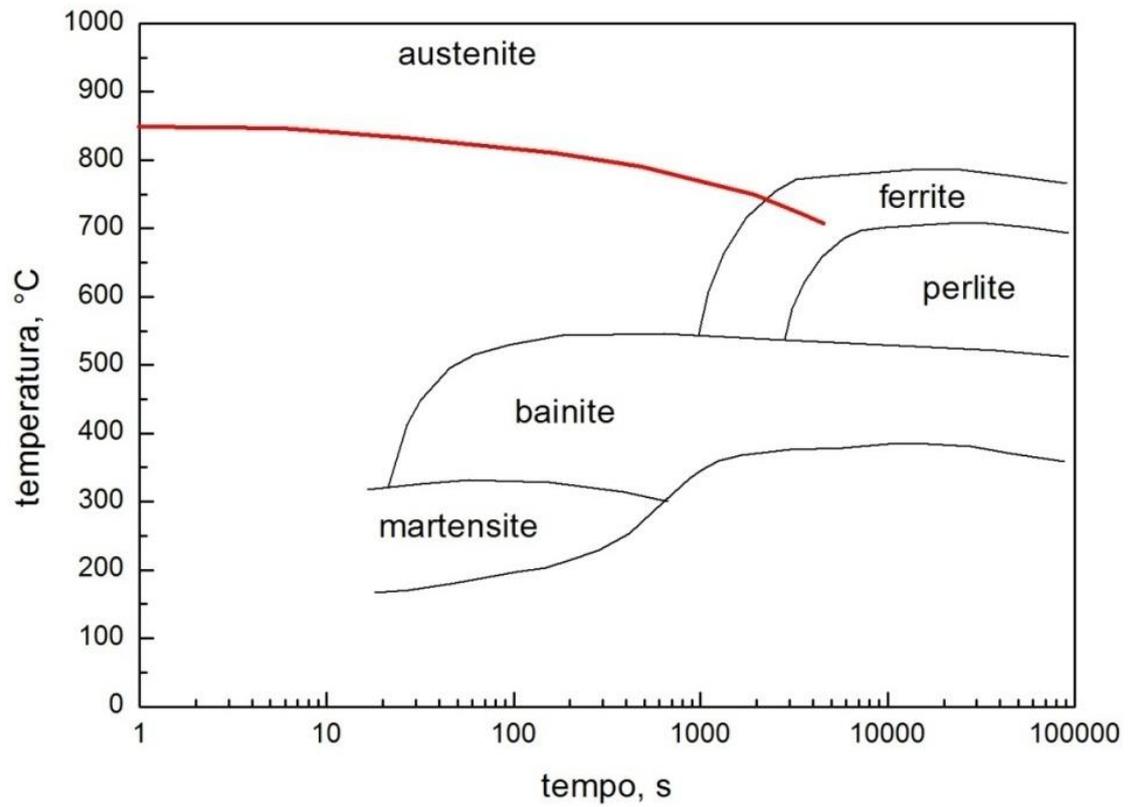
Iniziando il raffreddamento



1000 s, 780 °C

Figura 8.9: raffreddamento lento da temperatura di austenitizzazione di 831 °C.

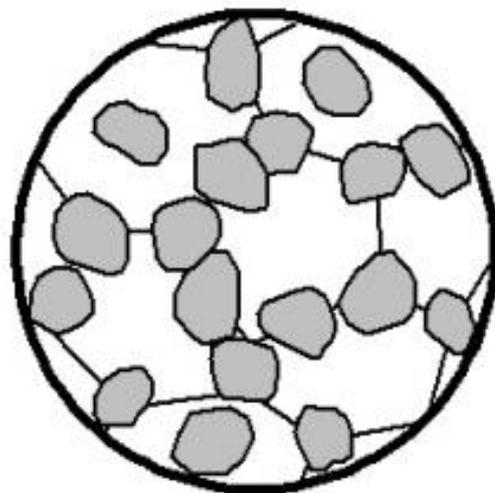
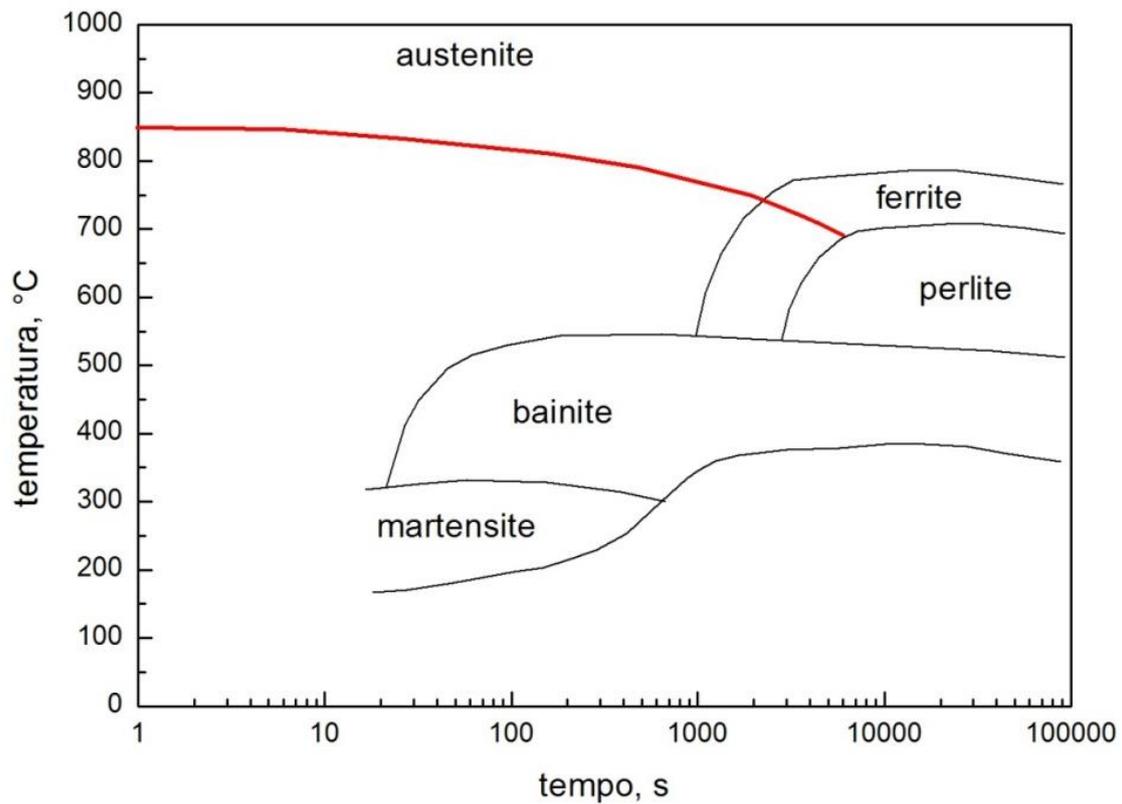
L'acciaio austenizzato alla temperatura di 831°C raffreddato lentamente, si conserva fino alla temperatura di circa 800°C per un tempo indicato dall'ascissa, intersezione tra la curva di raffreddamento e la curva limite superiore di esistenza della ferrite, a questo punto inizierà a smiscelarsi dall'austenite la ferrite (fase solida ferro-alfa), la cui quantità (dimensione dei grani) aumenterà progressivamente al diminuire della temperatura, con una conseguente diminuzione della fase gamma che si arricchirà di carbonio dato che la ferrite può tenere in soluzione una bassissima percentuale di C.



5000 s, 730 °C

Figura 8.10: incontro del campo ferritico.

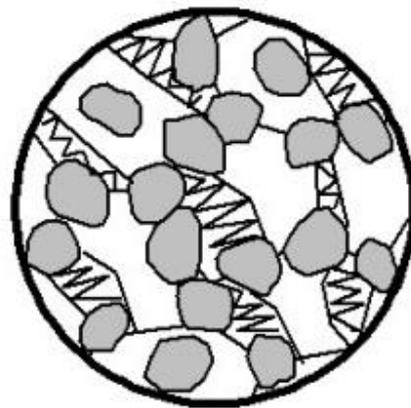
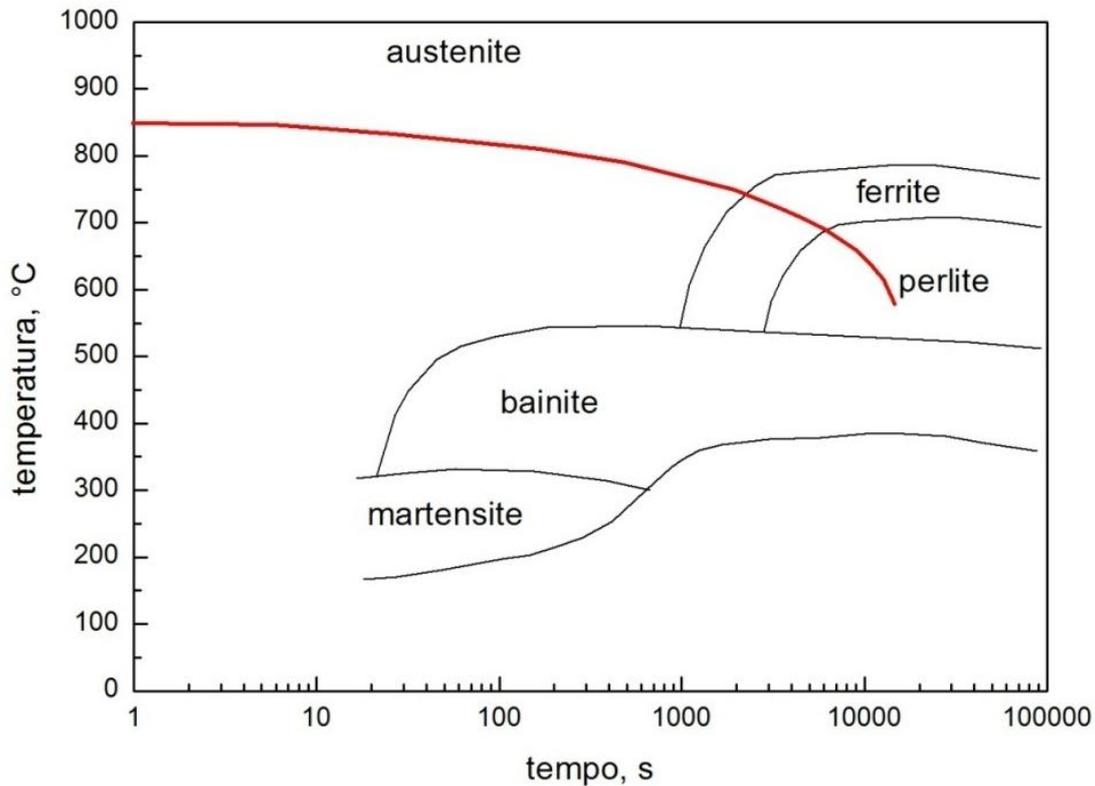
Il tenore di C dell'austenite quindi varierà, al variare della temperatura.



**7400 s, 704 °C**

*Figura 8.11: inizio di trasformazione perlitica.*

Il raffreddamento è lento affinché la trasformazione austenite ferrite continui fino all'intersezione della traiettoria di raffreddamento con la curva limite superiore del campo di esistenza della perlite. Da tale punto in poi l'austenite si trasforma in perlite.



1100 s, 600 °C

Figura 8.12: evoluzione della trasformazione perlitica.

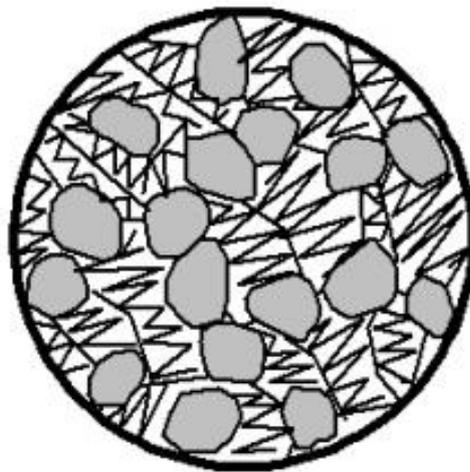
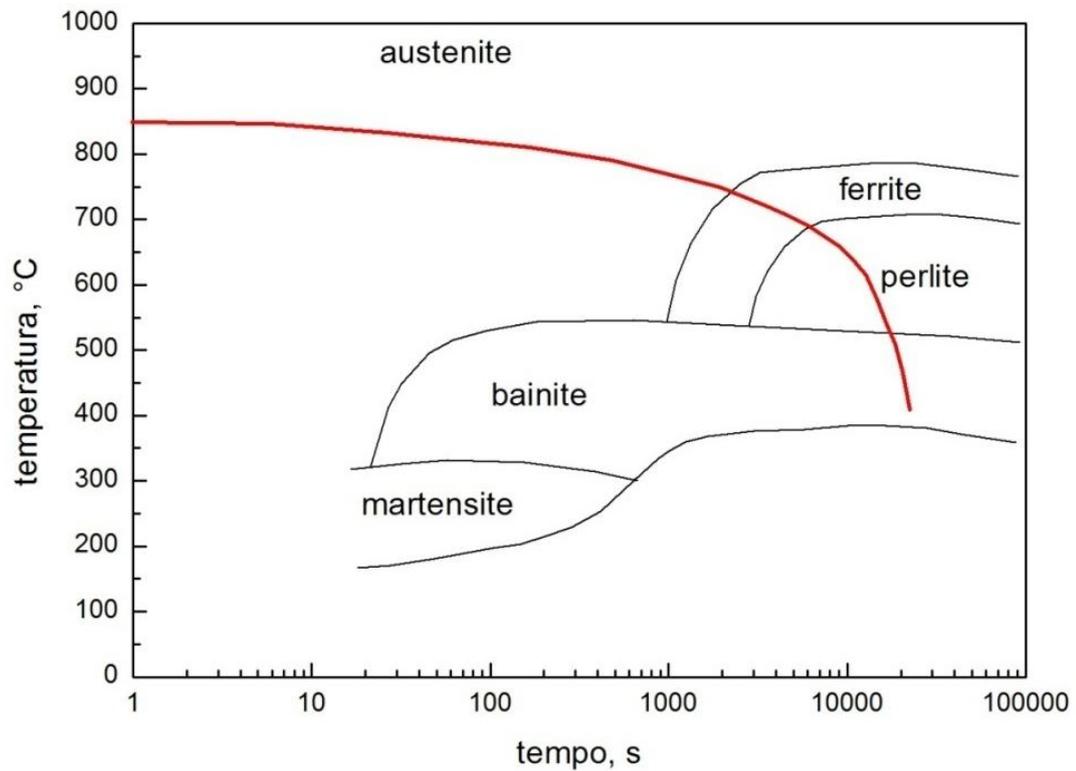
All'interno della struttura austenitica si formano, in maniera uniforme, i primi germi di cristallizzazione di cementite e ferrite attorno ai quali si svilupperanno i relativi cristalli.

La formazione dei cristalli di ferrite e cementite farà sì che vi siano zone ad alta concentrazione di C (quelle in cui si forma  $Fe_3C$ ) e zone a bassissimo tenore di C (le zone in cui si forma la ferrite) e questo spiega quindi la forma lamellare della perlite.

Tanto più veloce sarà il raffreddamento, tanta più bassa sarà la temperatura alla quale avverrà la trasformazione perlitica (per il fenomeno dell'isteresi).

Questo spiega anche perché aumentando la velocità di raffreddamento le strutture perlitiche che si formano sono sempre più fini. Questo è dovuto al fatto che si ha la formazione di un numero

maggiore di germi (punti di inizio nucleazione) e la diffusione del carbonio è più lenta. Si formerà, quindi, un numero maggiore di lamelle di cementite e ferrite, che saranno quindi più fini.



**2200 s, 400 °C**

*Figura 8.13: inizio di trasformazione bainitica.*

Fino a fine trasformazione. Il raffreddamento termina quando il pezzo viene portato a temperatura ambiente.

### Caso acciaio ipereutetoidico

Se consideriamo un acciaio ipereutetoidico, il diagramma CCT preso in considerazione, subisce sensibili variazioni nei relativi campi di esistenza.

In questo caso il campo di esistenza della ferrite è sostituito dalla cementite secondaria.

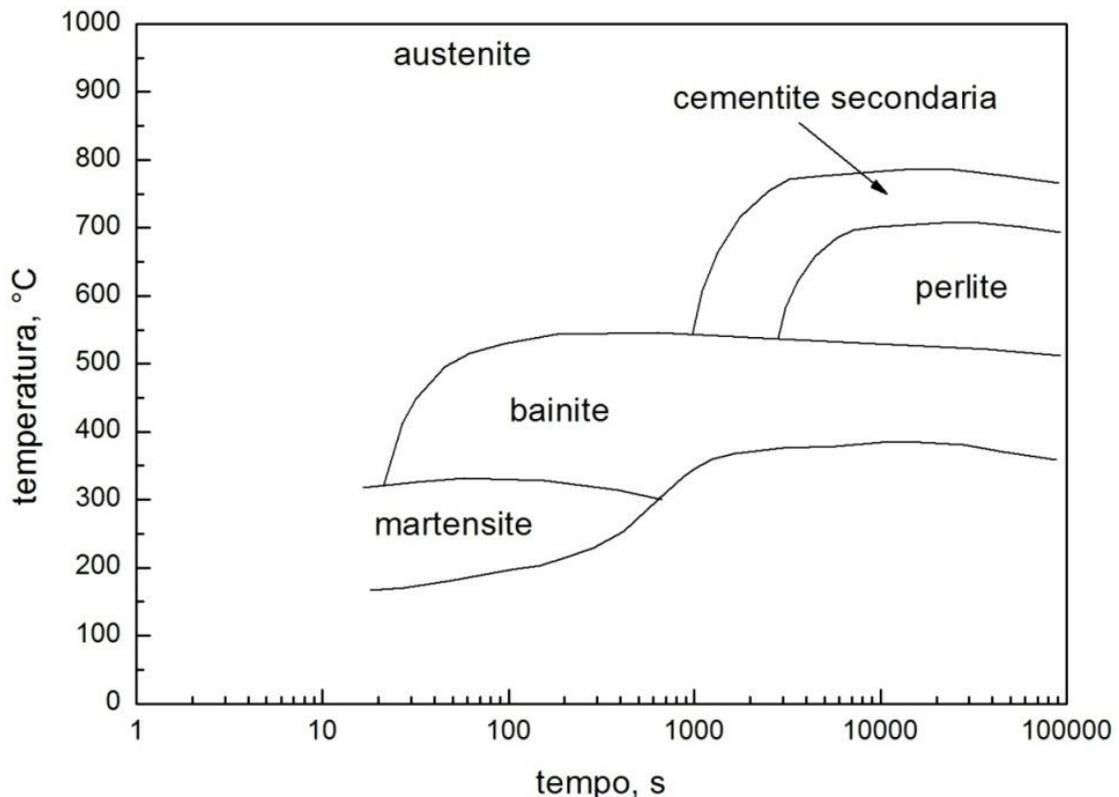


Figura 8.14: diagramma CCT di un acciaio ipereutetoidico.

Quando la traiettoria di raffreddamento interseca la prima curva limite, inizia a formarsi la cementite secondaria e la quantità aumenterà progressivamente al diminuire della temperatura, mentre la quantità di austenite diminuirà come il suo tenore di carbonio.

Quando la lega raggiungerà il campo di esistenza perlitico, l'austenite si trasformerà completamente in perlite.

Al di sotto di tale campo l'acciaio di composizione ipereutetoidica è formato da una matrice perlitica e cementite secondaria ai bordi.

### Strutture ottenute durante il raffreddamento

#### Ferrite

Soluzione solida di Fe  $\alpha$  contenente piccole quantità percentuali di carbonio sotto forma interstiziale<sup>1</sup>; stabile alle basse temperature.

La massima solubilità del carbonio nel Fe  $\alpha$  è di 0.02% in massa a 723°C; per temperature maggiori o minori la solubilità diminuisce fino al minimo di 0.008% in massa, alla temperatura di 0°C. Infine, i grani ferritici, nucleano al confine dei grani austenitici con conseguente affinamento del grano.

La Ferrite  $\alpha$  è ferromagnetica dalla temperatura ambiente fino a 768°C.

<sup>1</sup> Interstiziale: atomi che vanno a disporsi negli interstizi fra i siti reticolari occupati.

**Cementite secondaria**

La cementite è un composto chimico tra il ferro e il carbonio, con 6,67% di C.

Questo carburo è un composto interstiziale a reticolo ortorombico.

Nel caso di una lega ipereutettoidea, l'austenite si raffredda senza subire trasformazioni fino a quando diventa satura. Si ha allora la formazione di cristalli di cementite secondaria al contorno dei cristalli di austenite satura.

La cementite è detta secondaria per distinguerla da quella chiamata primaria che si separa dal liquido nella zona del diagramma Fe-C a temperatura maggiore di 1147°C e per tenori di carbonio superiori al 4,3%.

La formazione di cementite continua al diminuire della temperatura, mediante un accrescimento dei cristalli lamellari formati al bordo grano austenitico. Conseguentemente, l'austenite si impoverisce di carbonio, fino a quando raggiunge, a 723°C, il campo di formazione della perlite.

La distribuzione della cementite secondaria nella struttura dell'acciaio si presenta come una rete a maglie tendenzialmente continua e regolare, che non contorna, però, totalmente i noduli di perlite.

**Perlite**

La perlite, eutettide del sistema binario ferro-cementite, è un aggregato di cementite e di ferrite che, osservato al microscopio risulta costituito da grani detti *colonie*; ciascuna di queste colonie è un insieme lamellare nel quale una lamella di ferrite si alterna ad una di cementite.

La formazione della perlite è un esempio di trasformazione per nucleazione<sup>1</sup> ed accrescimento.

Essa è presente negli acciai allo stato ricotto e si forma sotto i 723°C.

Il suo contenuto di carbonio, nel caso di trasformazioni di equilibrio, è sempre pari allo 0.77%, ma nel nostro caso, per velocità di raffreddamento, regolate dalle curve CCT, il tenore di carbonio nella perlite cambia, e potrà essere anche molto superiore o inferiore dello 0.77%, ma rimarrà sempre valida la regola che aumentando la velocità di raffreddamento la struttura perlitica risulta sempre più fine, quindi, non si parlerà più di perlite, ma più precisamente di *troostite* e *bainite*.

La *troostite* si presenta come perlite nodulare, non risolubile al microscopio ottico legata all'elevata velocità di enucleazione da

raffreddamento veloce e, conseguentemente alla riduzione del diametro critico.

Esistono due tipi di perlite, quella fine e quella grossolana.

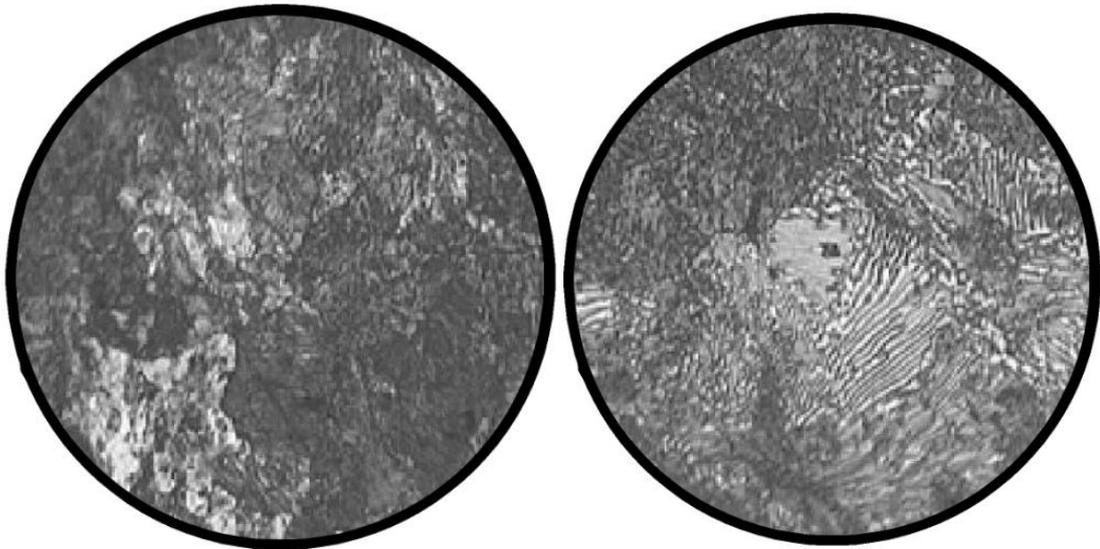


Figura 8.15: perlite fine e perlite grossolana.

La perlite fine presenta maggiore durezza e resistenza meccanica rispetto a quella grossolana. Questo è dovuto ai fenomeni che avvengono ai bordi della ferrite e cementite. Infatti all'interno della perlite fine vi è una maggior aderenza tra le fasi alfa e Fe<sub>3</sub>C nelle zone di separazione e quindi la cementite, molto rigida e resistente, impedisce le deformazioni della ferrite. Tale effetto è tanto maggiore quanto maggiore sarà la superficie di contatto (a parità di volume) tra le due fasi, quindi risulterà maggiore nella perlite fine.

Inoltre i confini tra ferrite e cementite si oppongono al movimento dei piani cristallini.

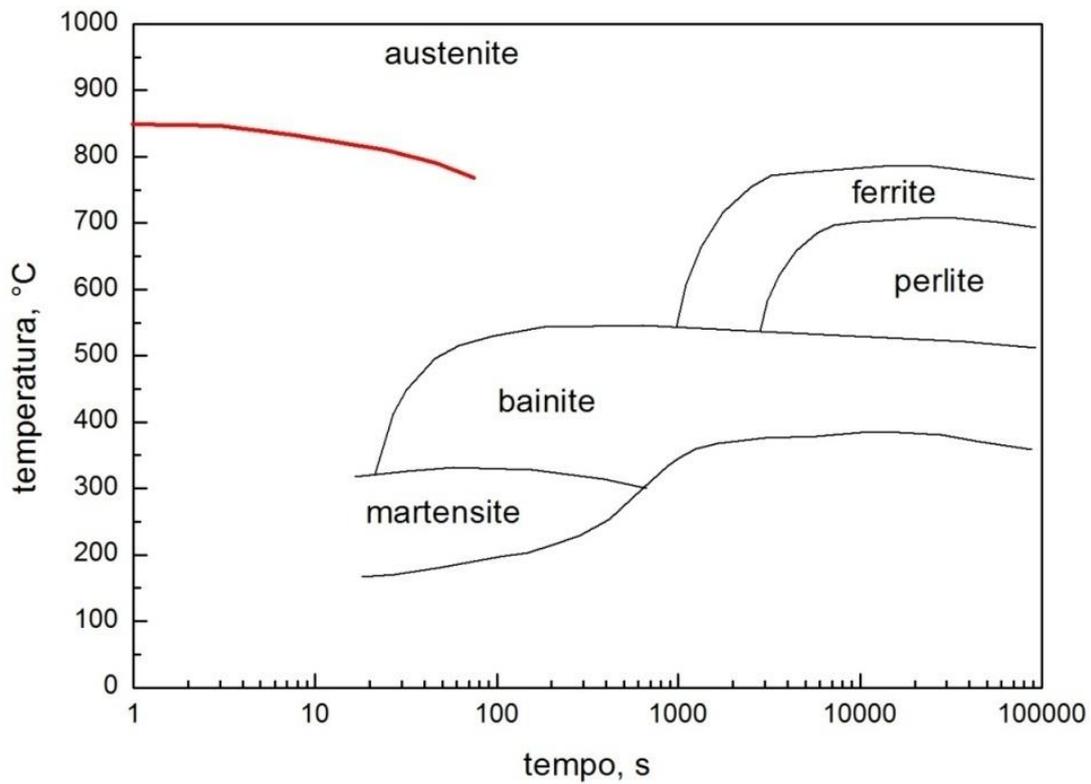
Essendovi nella perlite fine un numero maggiore di tali confini, se ne deduce che lo scorrimento di tali piani, sarà maggiormente ostacolato, spiegando, dunque, la maggiore resistenza (a trazione, flessione, snervamento) e durezza della perlite fine rispetto a quella grossolana.

Durante un raffreddamento lento di un acciaio ipoeutetoidico, la perlite non si presenta singolarmente, ma la struttura dell'acciaio è composta da un aggregato di perlite e ferrite; mentre se il raffreddamento interessa un acciaio ipereutetoidico, la struttura è presente come composizione di perlite e cementite secondaria.

### **Raffreddamento moderato**

Se l'acciaio austenizzato alla temperatura di 831°C è raffreddato moderatamente, la temperatura di trasformazione diminuisce e la diffusione degli elementi di lega sostituzionali diviene sempre più difficoltosa, e la trasformazione perlitica viene progressivamente rimpiazzata dalla trasformazione bainitica.

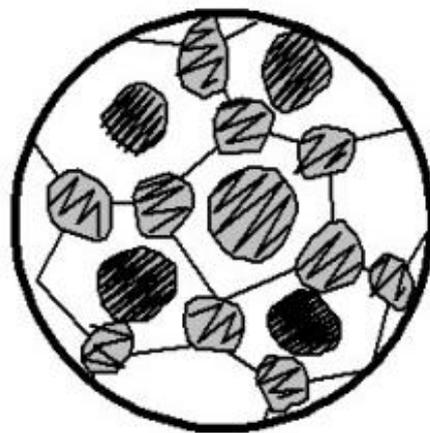
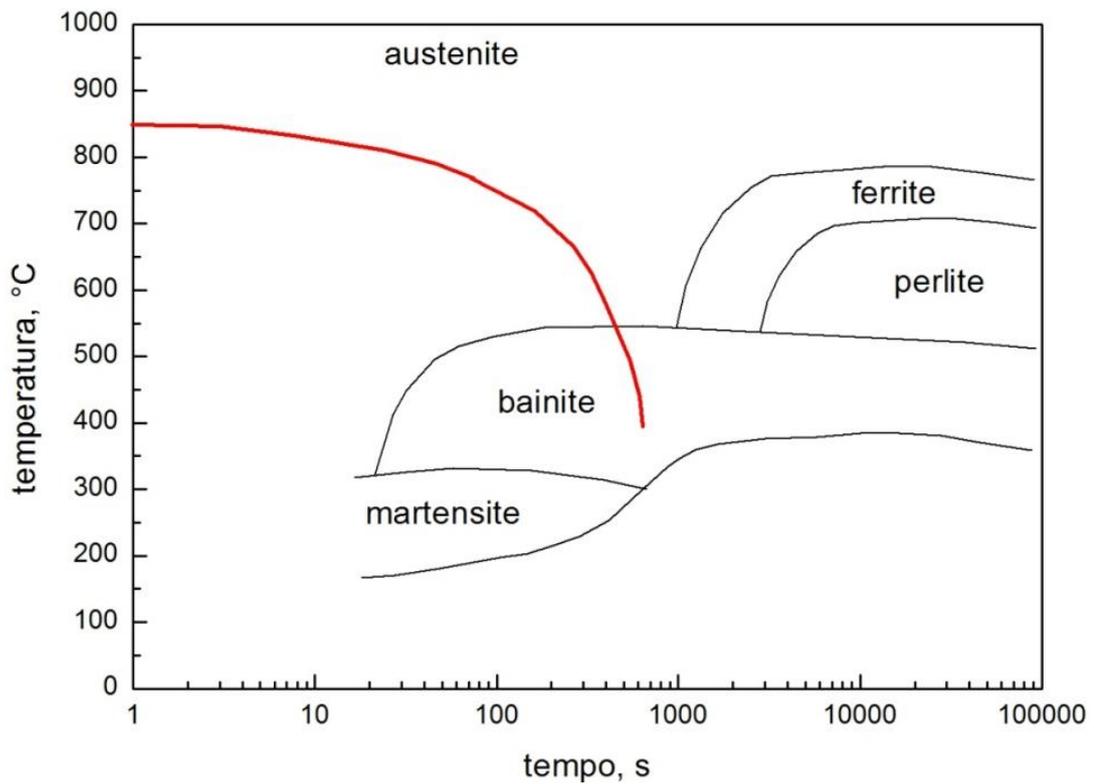
Iniziamo a raffreddare



100 s, 750 °C

Figura 8.16: raffreddamento moderato da temperatura di austenitizzazione di 831 °C.

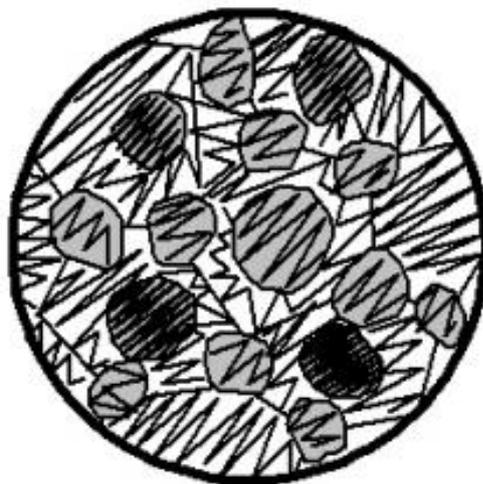
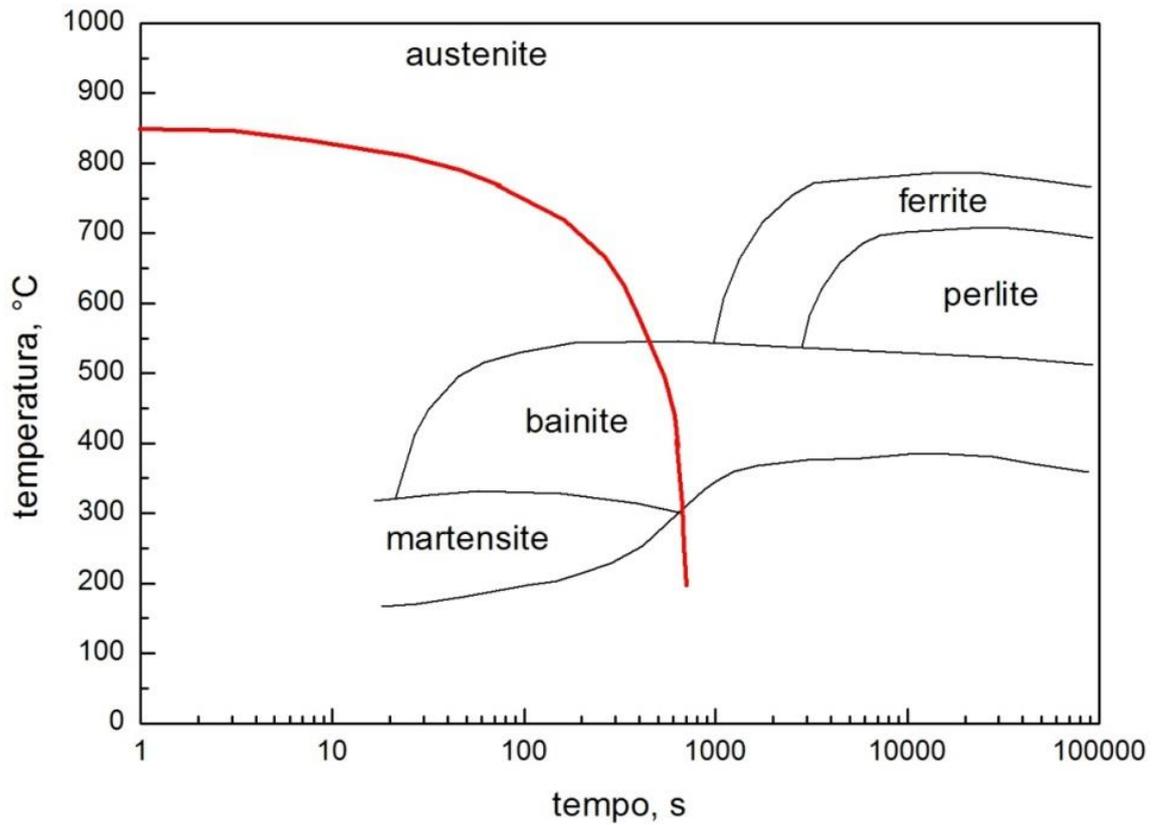
L'austenite stabilizzata alla temperatura di 831°C si conserva per il tempo e fino alla temperatura corrispondente alle coordinate del punto di intersezione tra la linea di raffreddamento e la curva limite superiore del campo di esistenza della bainite.



600 s, 400 °C

Figura 8.17: incontro del campo bainitico.

Nella trasformazione bainitica la fase nucleante è la ferrite: essa si forma mediante taglio del reticolo austenitico, con la nucleazione che avviene secondo i piani ottaedrici dell'austenite. I carburi che si formano sono essenzialmente dei carburi di ferro, dato che il carbonio è l'unico elemento che ha un coefficiente di diffusione sufficientemente elevato.



800 s, 200 °C

Figura 8.18: raffreddamento della struttura completamente bainitica.

Al di sotto di tale temperatura tutta l'austenite già trasformata in bainite, viene raffreddata fino a temperatura ambiente.

Con questa tipologia di raffreddamento si può ottenere una struttura totalmente bainitica.

## Strutture ottenute durante il raffreddamento

### Bainite

È un costituente metastabile formato dalla decomposizione dell'austenite in un intervallo di temperatura compreso tra la temperatura a cui si forma la perlite e quella in corrispondenza delle quali appare la martensite.

La bainite è formata essenzialmente da ferrite e cementite, nella quale la ferrite soprassatura di carbonio, formatasi prima, è cresciuta sotto forma di aghi, ritenendo il carbonio nei suoi fianchi dando luogo alla cementite, precipitata dall'austenite circostante.

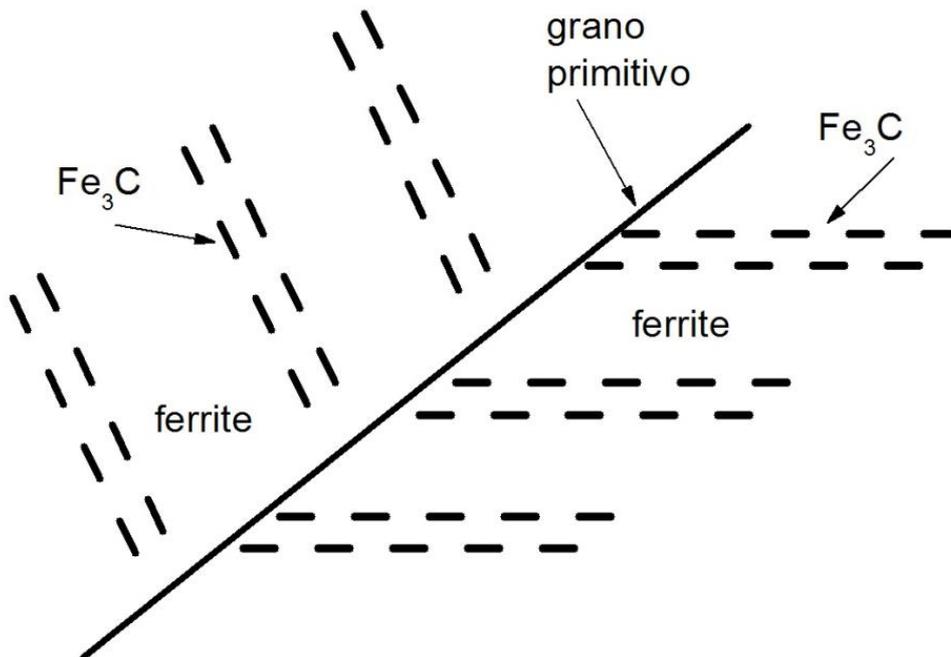
La bainite può ottenersi sia nelle trasformazioni isoterme che in trasformazioni a raffreddamento continuo: in quest'ultimo caso è quasi sempre accompagnata da altre strutture.

Gli acciai bainitici, poiché hanno una struttura più fine (cioè particelle di  $Fe_3C$  più piccole nella matrice di ferrite) sono generalmente più resistenti e più duri di quelli perlitici. Essi presentano, però, una favorevole combinazione di resistenza e duttilità.

La bainite può possedere una morfologia aciculare, che la rende in generale resistente come la perlite ma più tenace, o granulare.

La struttura aciculare si suddivide in:

- bainite superiore, si trova nella parte superiore del dominio bainitico (600-400°C), con la ferrite sotto forma di lamelle ed i carburi di ferro che precipitano fra queste lamelle sotto forma di placchette fra loro parallele. Tale morfologia conferisce alla bainite superiore delle pessime caratteristiche di resilienza.



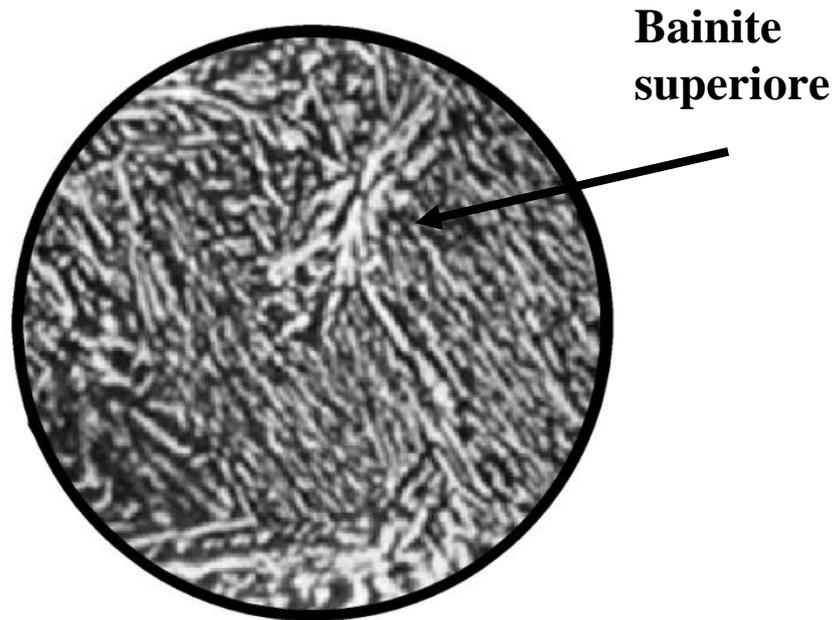
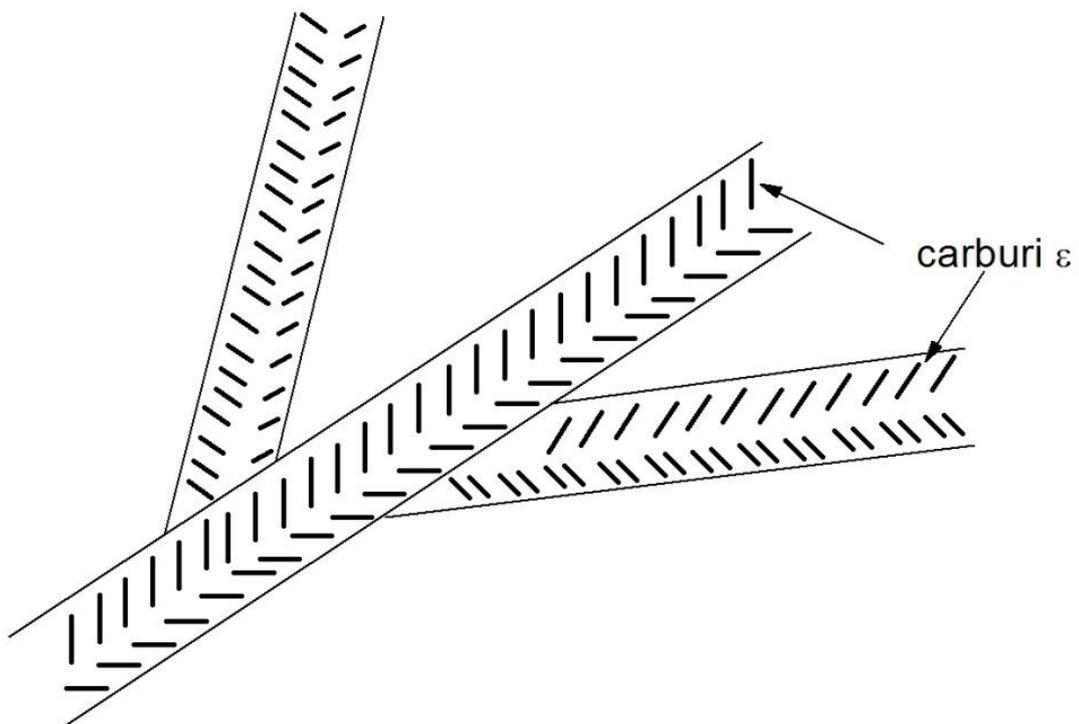


Figura 8.19: schematizzazione e microstruttura della bainite superiore.



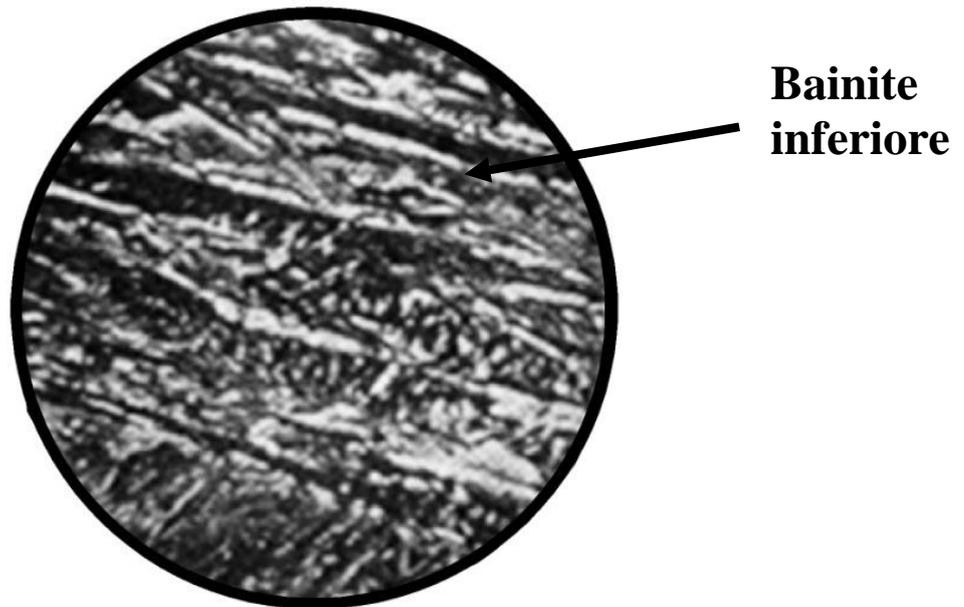
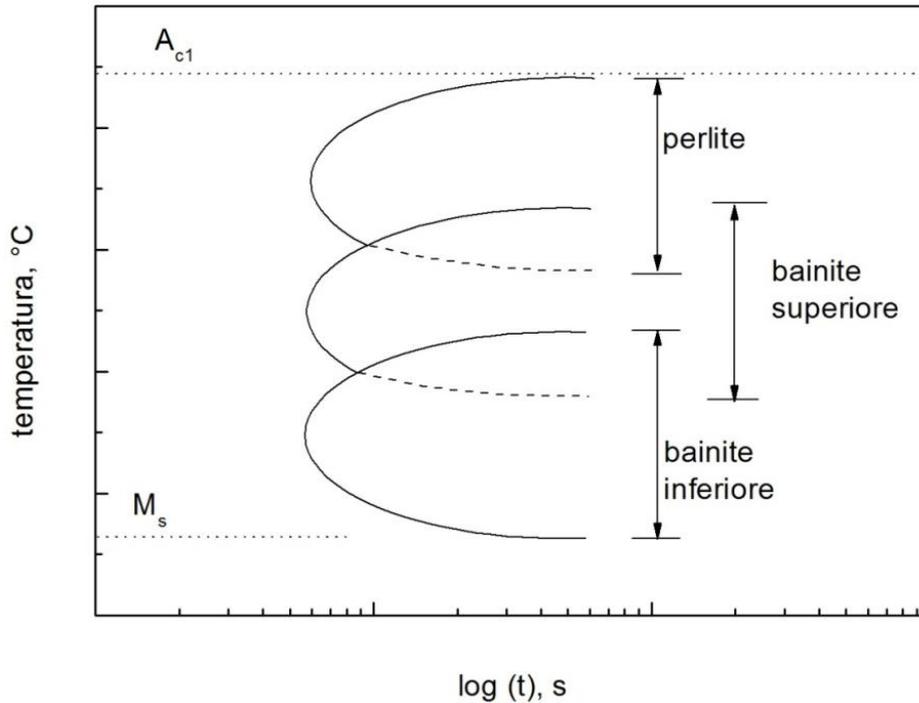


Figura 8.20: schematizzazione e microstruttura della bainite inferiore.

- bainite inferiore, si trova nella parte inferiore del dominio bainitico ( $T < 550^{\circ}\text{C}$ ), con la ferrite che assume sempre più una morfologia aciculare.

Considerata la bassa temperatura di trasformazione, la diffusione del carbonio diviene anch'essa difficoltosa. Grazie a ciò, gli aghetti di ferrite sono sovrassaturi in carbonio al momento della loro formazione.

I carburi di ferro precipitano all'interno degli aghetti di ferrite sotto forma di placchette molto fini, semicoerenti con la matrice ferritica. La presenza di questi precipitati molto fini porta ad un indurimento per precipitazione della matrice ferritica che permette alla bainite inferiore di raggiungere un eccellente compromesso fra limite elastico e resilienza.

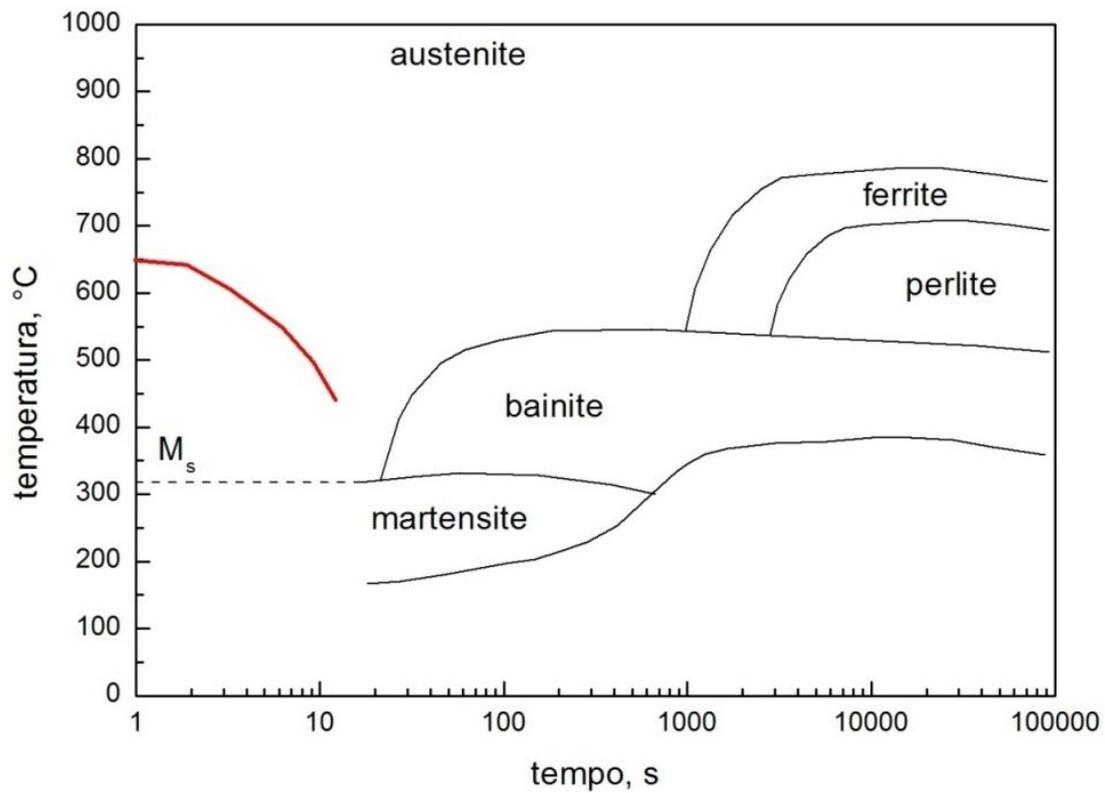


*Figura 8.21: i campi di esistenza della bainite superiore, inferiore e perlite. Al variare della composizione dell'acciaio, i differenti domini si possono sovrapporre in modo più o meno ampio ed in certi casi non sono separati*

La bainite a struttura granulare si forma nella parte più alta del campo di trasformazione bainitica e si presenta più frequentemente nelle trasformazioni a raffreddamento continuo. La separazione di ferrite avviene a chiazze irregolari. All'interno della ferrite l'austenite può rimanere come austenite stabilizzata oppure decomporsi in bainite o perlite finissima.

### **Raffreddamento veloce**

Se l'acciaio austenizzato alla temperatura di 831°C è raffreddato velocemente, la temperatura di inizio trasformazione si abbassa notevolmente e l'austenite rimane stabile fino alla temperatura  $M_s$  (Martensite Starting), alla quale inizia a trasformarsi progressivamente in martensite;

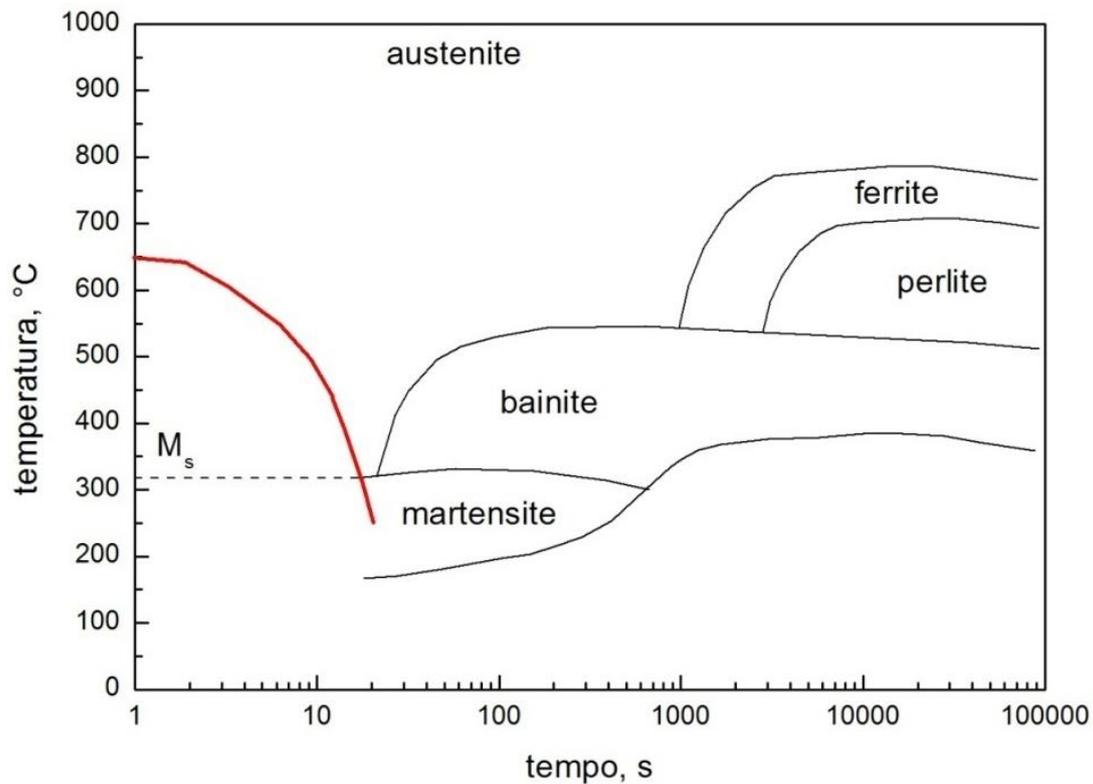


10 s, 420 °C

Figura 8.22: raffreddamento rapido da temperatura di austenitizzazione di 831 °C.

Al di sotto di  $M_s$  la diffusione del carbonio diviene molto difficile ed infatti la trasformazione martensitica avviene senza diffusione.

Essa è quasi istantanea, dell'ordine di  $10^{-7}$ s e, ad ogni temperatura, una frazione determinata di austenite si trasforma in martensite.

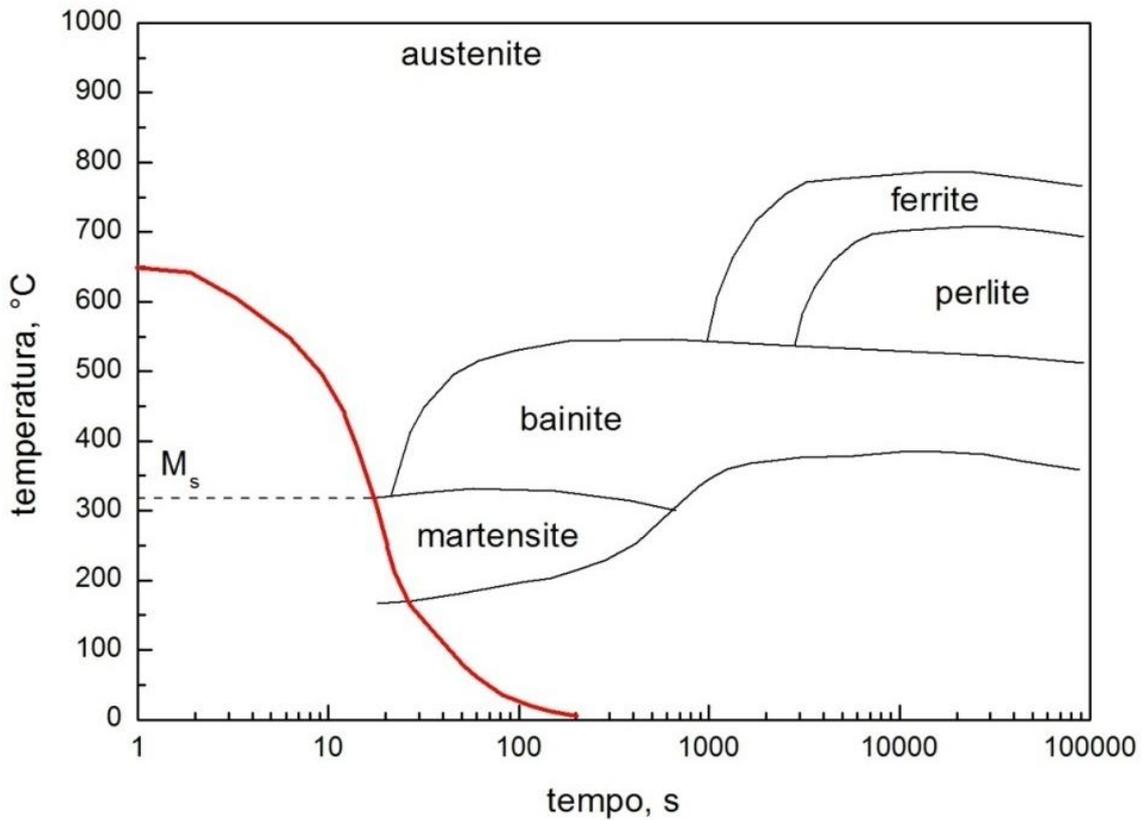


**200 s, 250 °C**

*Figura 8.23: evoluzione della struttura martensitica.*

La martensite si nuclea generalmente all'interno e non al contorno dei grani austenitici e lungo piani cristallografici specifici della matrice austenitica. La trasformazione è a-diffusionale ed in maniera praticamente istantanea.

Se il raffreddamento è molto rapido, la trasformazione del reticolo CFC in CCC tende ad avvenire, comunque, senza dar tempo al carbonio di diffondere.



200 s, 20 °C

Figura 8.24: raffreddamento della struttura martensitica.

Si forma così una fase metastabile con reticolo tetragonale corpo centrato ottenuto per distorsione del reticolo CCC a causa della presenza di carbonio interstiziali.

**Trasformazione austenite → martensite**

Si parte da una temperatura tale da avere austenite stabile, caratterizzata dal noto reticolo CFC; tale reticolo presenta un'ampia lacuna ottaedrica al centro della cella elementare, nella quale possono sistemarsi in modo statico gli atomi di carbonio presenti nella soluzione solida  $\gamma$ .

Questo reticolo, con raffreddamento sotto il punto A3, tende a trasformarsi in ferro  $\alpha$ , a reticolo cubico a corpo centrato, nel quale solo piccolissimi quantitativi di carbonio possono rimanere per intrusione nella soluzione solida.

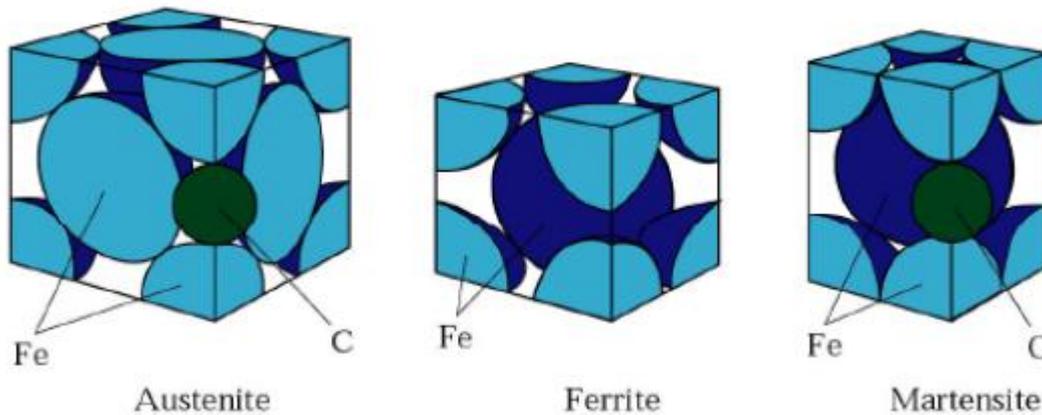


Figura 8.25: distorsione del reticolo durante la trasformazione martensitica.

Se si raffredda con velocità tale da non permettere il verificarsi di fenomeni di diffusione, atomi di carbonio restano inclusi nel nuovo reticolo e vanno ad occupare le posizioni possibili che sono gli spigoli e il centro delle due basi della cella elementare.

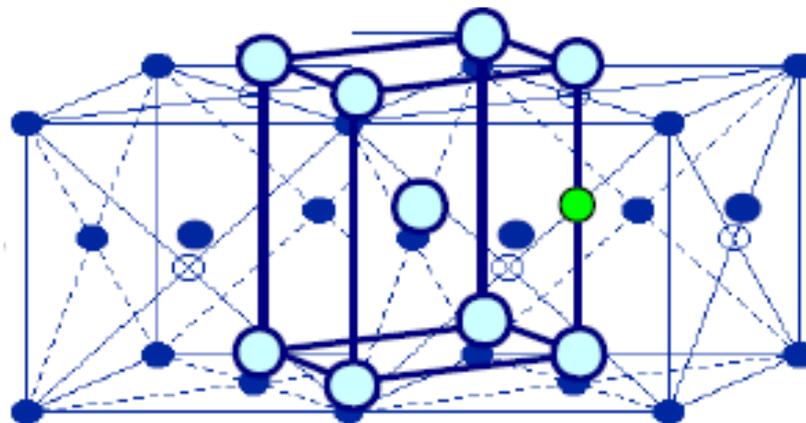


Figura 8.26: reticolo distorto.

Si constata così che la simmetria da cubica diventa tetragonale, in quanto la cella elementare si deve allungare nel senso dell'asse verticale, trasformandosi in un prisma la cui base ha pressoché mantenuto le stesse dimensioni della faccia del cubo costituente la cella elementare del ferro  $\alpha$ .

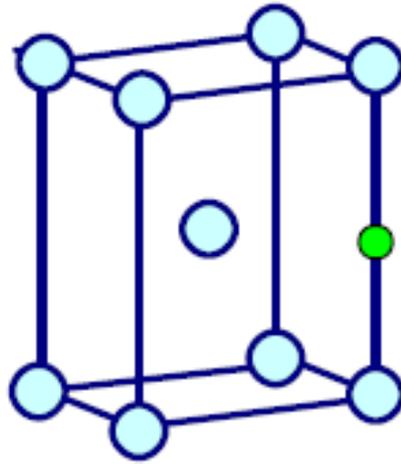


Figura 8.27: cella elementare della martensite a fine trasformazione.

### *Strutture ottenute durante il raffreddamento*

#### ***Martensite***

È un costituente metastabile, composto da una soluzione solida interstiziale soprassatura di carbonio nel ferro  $\alpha$ , che si forma a seguito della trasformazione dell'austenite secondo un processo non diffusionale: la struttura cristallina presenta un reticolo tetragonale a corpo centrato con due atomi di carbonio per cella.

La martensite ha un aspetto aciculare e si forma direttamente dall'austenite con raffreddamento veloce e continuo. Condizione essenziale per la formazione della martensite è infatti che la velocità di raffreddamento, cui è sottoposta l'austenite nel suddetto intervallo (qualche centinaio di  $^{\circ}\text{C/s}$ ), sia tale da consentire la trasformazione allotropica del ferro  $\gamma$  in ferro  $\alpha$  ma non la separazione della cementite la quale, non avendo il tempo di separarsi dalla soluzione, viene a trovarsi a temperatura ordinaria in forma di precipitazione incompleta, disperdendosi così nella massa sotto forma di aghi sottilissimi, producendo un'elevata durezza e fragilità e la massima resistenza a trazione.

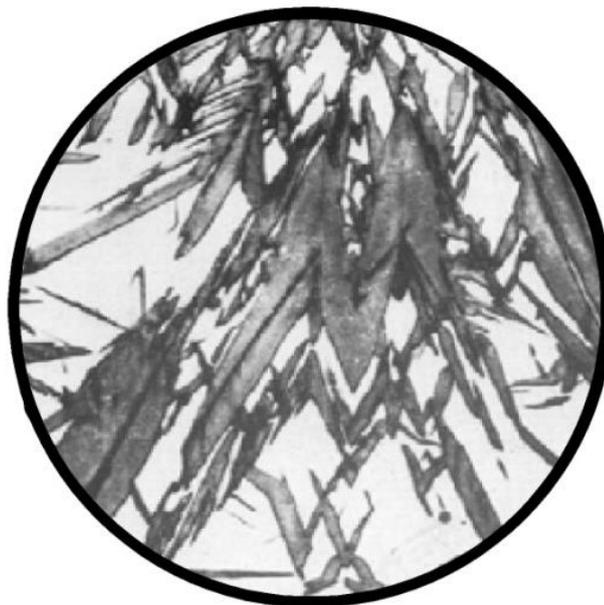


Figura 8.28: struttura aciculare.

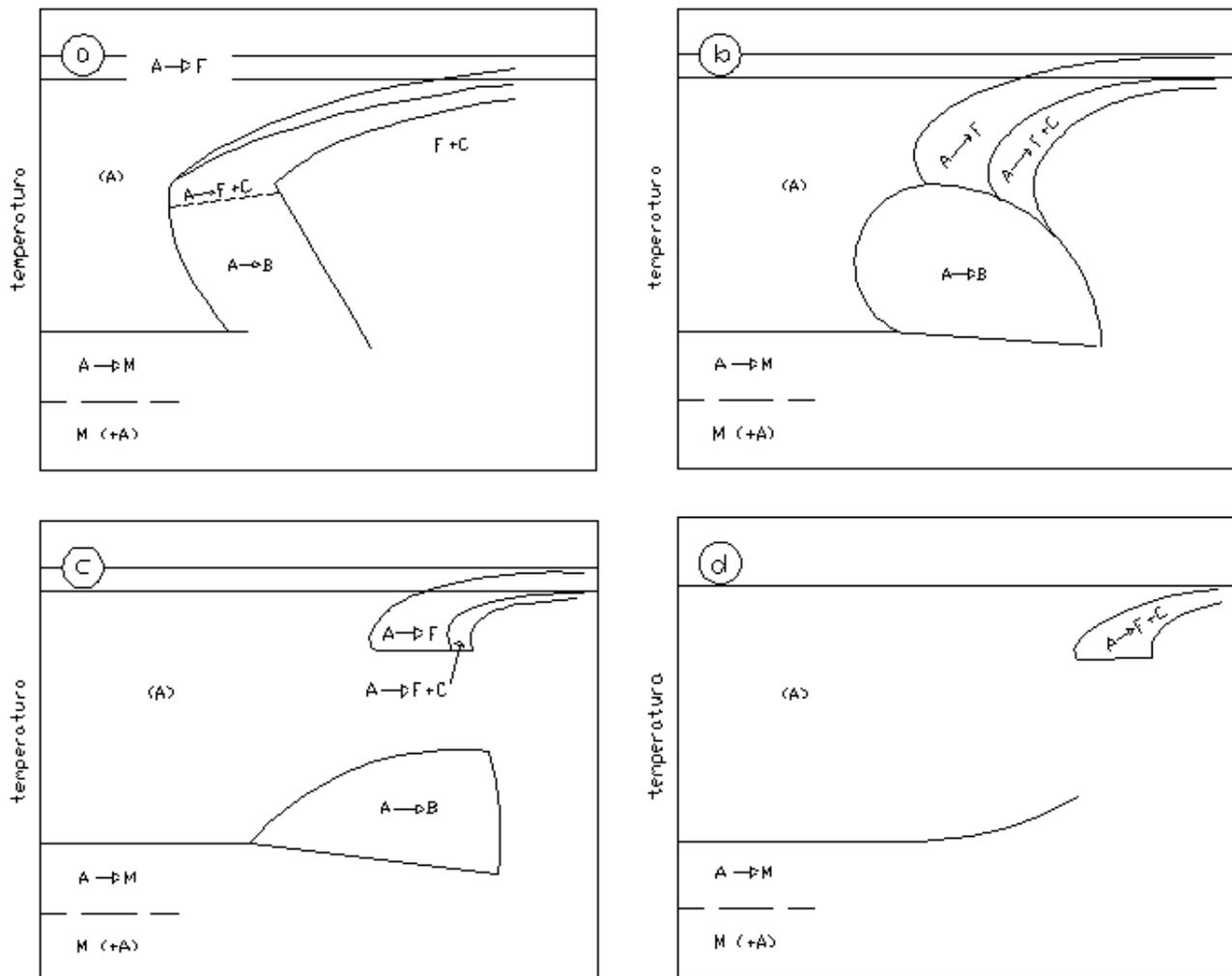
Schematicamente quindi:

austenite = soluzione solida  $Fe\gamma + Fe_3C$

martensite = soluzione solida  $Fe\alpha + Fe_3C$

### ***Influenza degli elementi di lega sulle curve C.C.T.***

La posizione e la forma di tutte le linee sono profondamente modificate oltre che dal tenore di carbonio, anche dalla presenza di elementi speciali in soluzione solida nell'austenite.



*Figura 8.29: influenza degli elementi di lega sulla forma e la posizione delle curve di trasformazione.*

L'influenza di tali elementi si manifesta in modo generale con uno spostamento più o meno accentuato delle curve verso destra (con la sola eccezione del *cobalto*, il quale ha effetto opposto), oltre che con una modificazione della forma di esse, molto variabile da caso a caso.

Dalle numerose CCT di cui ormai si può disporre, sembra improbabile che si possa arrivare a porre in relazione l'andamento e la posizione delle curve con le composizioni chimiche degli acciai in forma sia pure grossolanamente approssimata.

Le curve di trasformazione anisoterme diventano sempre più complesse all'aumentare del numero e della concentrazione degli elementi di lega. Tali modificazioni interessano tutti e tre i campi in cui avvengono le trasformazioni: il campo perlitico, bainitico e martensitico, i quali possono compenetrarsi o essere completamente separati.

Nella figura precedente sono riportati quattro andamenti tipici.

Con la presenza in lega di certi elementi quali per esempio il cromo e il molibdeno, si osserva (figura A e B) la comparsa, a temperature più basse di un secondo naso della curva di inizio della trasformazione dell'austenite in struttura bainitiche.

In alcuni casi l'inizio delle trasformazioni perlitiche e di quelle bainitiche si riscontra a tempi non molto differenti (figura A), mentre in altri casi le trasformazioni perlitiche avvengono in tempi molto maggiori (figura B) a quelle bainitiche. In certi acciai da bonifica ad alto tenore di elementi di lega, le curve CCT sono caratterizzate da notevole stabilità dell'austenite (figura C) in un campo di temperature intermedi. La figura D riproduce infine un andamento, quale per esempio degli acciai inossidabili martensitici, in cui si osserva una trasformazione finita soltanto in capo perlitico.

Da un punto di vista pratico ha notevole importanza la conoscenza della *velocità limite superiore*  $V_s$ , (trattata precedentemente) che permette di individuare la legge di raffreddamento meno severa che rende possibile, la formazione dall'austenite di esclusiva martensite.

Come è stato già trattato precedentemente in tema di velocità di raffreddamento, questo parametro varia notevolmente oltre però, con la percentuale di carbonio, anche dagli elementi di lega. Tanto più le curve CCT sono spostate verso destra, tanto meno severa sarà la velocità limite superiore.

A parte il Co e l'Al infine, gli elementi di lega in soluzione solida nell'austenite, abbassano i punti  $M_s$  ed  $M_f$ . Esistono numerose relazioni empiriche che permettono di legare le temperature  $M_s$  ed  $M_f$  con la composizione chimica.

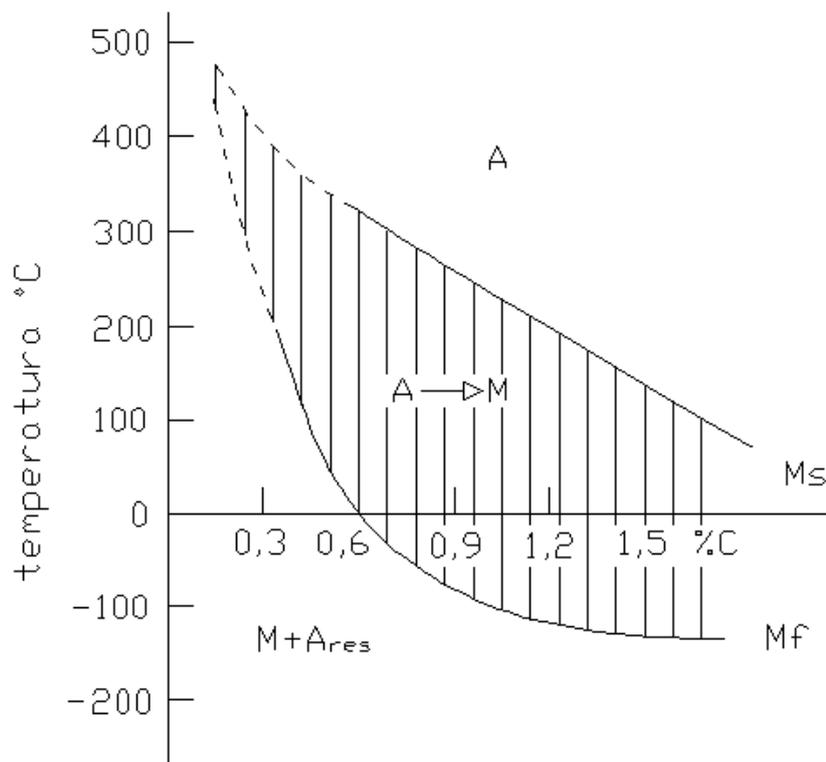


Figura 8.30: effetto della percentuale di carbonio sull'inizio e fine trasformazione martensitica.

Gli elementi in soluzione solida nell'austenite, con eccezione del cobalto, aumentano i tempi di incubazione e spostano i domini peritici e bainitici verso destra: tale proprietà è essenziale e giustifica l'impiego di acciai legati nei trattamenti termici.

Gli elementi di lega quindi possono essere suddivisi per il loro effetto in due sottogruppi: di carattere gammogeno ed alfogeno.

### ***Elementi gammogeni***

Degli elementi gammogeni, fanno parte tutti quelli che tendono ad espandere il campo di esistenza del ferro gamma (abbassano il punto A3) e perciò detti stabilizzatori dell'austenite. Gli elementi come il carbonio, che riescono a diminuire la temperatura di transizione austenite- ferrite, sono in particolare *nicel e manganese*, i quali abbassano la temperatura di transizione da CFC a CCC fino a temperatura ambiente.

### ***Elementi alfogeni***

Gli elementi alfogeni detti anche ferritizzanti sono quel sottogruppo che favorisce la formazione della ferrite rispetto all'austenite.

Di questi una parte restringe il campo di esistenza CFC, e sono: cromo, titanio, vanadio, molibdeno, silicio, alluminio; un'altra parte restringe il campo di esistenza del ferro gamma abbassando la temperatura di transizione austenite- ferro delta, e sono: boro, niobio, zirconio, ecc..

Fattore che più interessa la nostra trattazione riguardante le curve CCT, di rilevante importanza, è la caratteristica di alcuni metalli alfogeni come Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, che sono allo stesso tempo elementi carburigeni, spingono i domini verso destra e fanno apparire i due "nasi" peritici e bainitici, con le due zone che possono essere separate da un intervallo caratterizzato da una grande stabilità dell'austenite.

### ***Generalità sui trattamenti termici***

I trattamenti termici sono delle operazioni durante le quali un materiale è sottoposto, allo stato solido, ad uno o più cicli termici, dove per ciclo termico si intende la variazione, entro limiti determinati, della temperatura del materiale in funzione del tempo.

I trattamenti termici isotermi non sono i più pratici da effettuare, infatti essi prevedono che una lega debba essere raffreddata rapidamente da una temperatura superiore all'eutettoide sino ad una temperatura, comunque elevata, e poi mantenuta a questa temperatura.

La maggior parte dei trattamenti termici a cui vengono realmente sottoposti gli acciai implicano invece di un raffreddamento continuo di un campione fino a temperatura ambiente.

I diagrammi di trasformazione isoterma sono validi solo per condizioni di temperatura costante, la situazione cambia se le trasformazioni avvengono mentre la temperatura cambia con continuità, infatti quando il raffreddamento è continuo il tempo necessario perché inizi e finisca una reazione, aumenta sensibilmente.

### ***Temprabilità***

Si può definire come temprabilità di un acciaio la sua attitudine a non formare aggregati ferrite-carburi, in corrispondenza a dei raffreddamenti sempre più lenti da Ta fino ad Ms. Quindi più è

lento il raffreddamento che vede l'inizio della trasformazione  $A \rightarrow F + C$ , più è elevata la temprabilità.

Lo studio delle trasformazioni anisotermiche dell'austenite permette di precisare i fattori che influiscono sulla temprabilità. In modo generale, tutti i fattori che agiscono sul tempo di incubazione della reazione  $A \rightarrow F + C$ , cioè sulla velocità di nucleazione della ferrite o della cementite, ha 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 non risolvibili con degli acciai ordinari. La presenza di precipitati o di inclusioni può apportare dei siti di nucleazione esogena e diminuire la temprabilità.
- Le condizioni di austenitizzazione, fissando la grandezza del grano austenitico e l'omogeneità chimica dell'austenite, hanno un'influenza notevole sulla temprabilità. Un aumento del grano austenitico migliora la temprabilità ma degrada contemporaneamente la maggior parte delle proprietà meccaniche. Non si usa mai questo metodo per migliorare la temprabilità di un acciaio.

### ***Curve di penetrazione della tempra***

Qualora si effettua la tempra di un pezzo, le velocità di raffreddamento cambiano da un punto all'altro.

Per un determinato mezzo di tempra ed una data dimensione del pezzo, si può legare ogni punto del pezzo con una legge di raffreddamento.

La differenza di temprabilità fra acciai di differenti composizioni si traduce in una differenza di penetrazione di tempra. Tale penetrazione di tempra può essere quantificata attraverso la misura della durezza dopo il raffreddamento, in funzione della posizione del pezzo. Tale determinazione sperimentale (prova Jominy) viene effettuata su provini cilindrici. La variazione della durezza lungo una generatrice del cilindro permette di quantificare la temprabilità dell'acciaio in oggetto. Le caratteristiche curve ad U della durezza ottenute su una sezione trasversale permettono di identificare l'influenza dei vari fattori sulla temprabilità.

La **temprabilità**, che dipende essenzialmente dal tenore in elementi di lega, è meno elevata per gli acciai meno legati che per gli acciai al Cr. La **durezza massima** è più elevata per gli acciai non legati che per gli acciai legati.

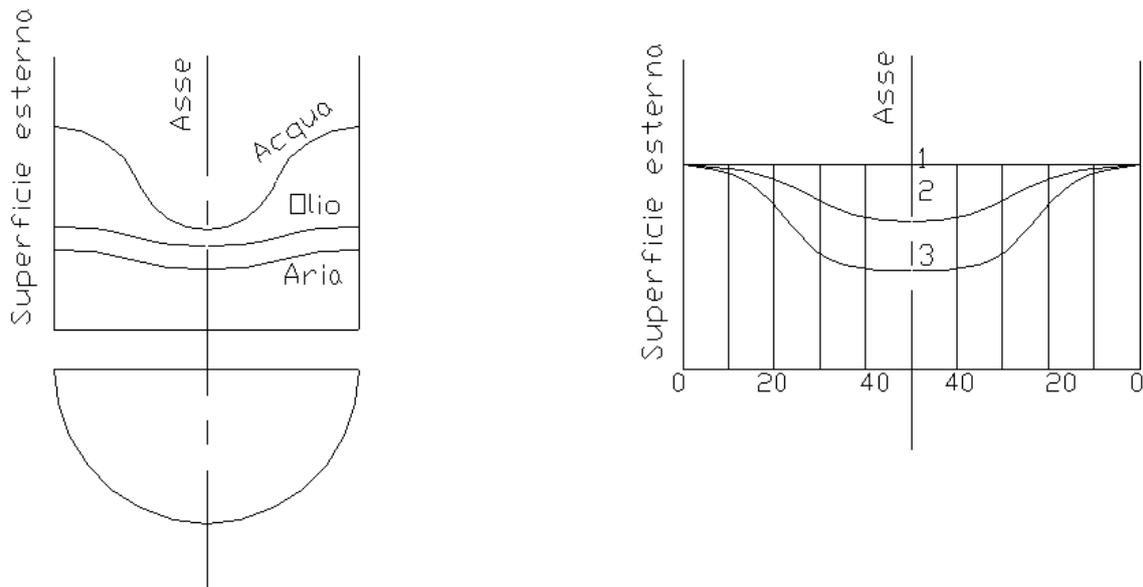


Figura 8.31: andamento delle durezze lungo i diametri delle sezioni normali di tondi dello stesso acciaio ma temprati in acqua, olio e aria; Andamento delle durezze lungo i diametri delle sezioni normali di tondi di acciai differenti.

#### **Determinazione della temprabilità e delle caratteristiche dopo tempra**

Per determinare quantitativamente la temprabilità si possono usare i diagrammi CCT e la prova Jominy.

Esistono anche dei programmi di calcolo che permettono di prevedere le proprietà meccaniche dopo tempra in funzione della costituzione fisico-chimica del metallo. Taluni programmi permettono anche di ottenere delle previsioni dopo rinvenimento.

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 ( $V_r^{700}$ ) oppure ( $\Delta t^{300}$ ).

Tale velocità costituisce una valutazione quantitativa della temprabilità di un acciaio austenitizzato in condizioni determinate. Tale valutazione risulta interessante in quanto considera contemporaneamente l'effetto chimico e la grandezza dei grani.

Al fine di ottenere un pezzo completamente martensitico è necessario che la velocità di raffreddamento sia superiore alla velocità critica di tempra martensitica in ogni punto del pezzo. In effetti la legge di raffreddamento  $T(t)$  in ogni punto del pezzo dipende dalla conducibilità  $\lambda$  del metallo, dalla forma e dalle dimensioni del pezzo, dalla capacità di raffreddamento del fluido di tempra che dipende a sua volta dal coefficiente di scambio  $h$  legato, fra l'altro, all'agitazione del bagno.

Se si considerano delle forme semplici (tondi, piatti, giunti saldati), i risultati sperimentali sono ben rappresentati da relazioni del tipo:

$$\log(V) = \alpha + \beta \log(r)$$

ove:

$$V = (V_r^{700}) \text{ oppure } (\Delta t^{300})$$

$r$  = diametro del tondo oppure spessore del piatto.

$\alpha, \beta$  = coefficienti dipendenti dal mezzo di tempra e dal punto del pezzo considerato.

L'esperienza mostra che la capacità di raffreddamento dei mezzi di tempra normalmente utilizzati può variare notevolmente.

Ad esempio, se si considerano dei tondi austenitizzati a 850°C (ove  $[(\Delta t^{300})] = s, [d] = \text{mm}$ ), al centro dei tondi si ha che:

$$\text{- in acqua } \log [(\Delta t^{300})] = 1.568 \log (d) - 1.012$$

$$\text{- in olio } \log [(\Delta t^{300})] = 1.372 \log (d) - 0.331$$

$$\text{- in aria } \log [(\Delta t^{300})] = 0.961 \log (d) + 1.516$$

Se si hanno dei tondi di 100 mm di diametro, le velocità medie di raffreddamento sono rispettivamente  $10^4, 5 \cdot 10^3$  e  $5 \cdot 10^2$  °C/h.

Il livello degli sforzi residui dopo la tempra costituisce un aspetto importante di un trattamento termico. Il campo degli sforzi interni dipende dalla geometria del pezzo e dal mezzo di raffreddamento utilizzato, ed è legato alla presenza di gradienti di temperatura all'interno del pezzo e ad anomalie di dilatazione associate alle trasformazioni di fase descritte precedentemente.

I gradienti di temperatura dipendono direttamente dalla massività del pezzo e dal mezzo di tempra. Un mezzo di raffreddamento più severo, comporta una velocità di raffreddamento più elevata, ma anche un gradiente spaziale di temperatura più elevato.

L'esistenza di gradienti termici e la non simultaneità delle trasformazioni dell'austenite metastabile nei diversi punti di un pezzo comporta la formazione di eterogeneità di deformazione legate alla formazione di un campo di sollecitazioni dovuto alla tempra. A seconda del livello raggiunto dalle sollecitazioni e della natura del metallo, il limite elastico può essere superato, con una deformazione plastica più o meno estesa ed una possibile rottura locale del pezzo.

In conclusione, i rischi di incidente di tempra aumentano con la severità  $H$  del mezzo, la massività del pezzo, il tenore in carbonio.

Gli acciai legati hanno una temprabilità più elevata che i non legati ( a parità di C ). Questi ultimi possono essere temprati in sicurezza solo se si considerano mezzi di tempra non severi.

### **Principio della prova Jominy**

La prova Jominy ha come obiettivo quello di ottenere, in una sola operazione effettuata su di una provetta normalizzata delle indicazioni globali sulla temprabilità di un acciaio (curva Jominy). Tale prova è effettuata in tre fasi (UNI 3150):

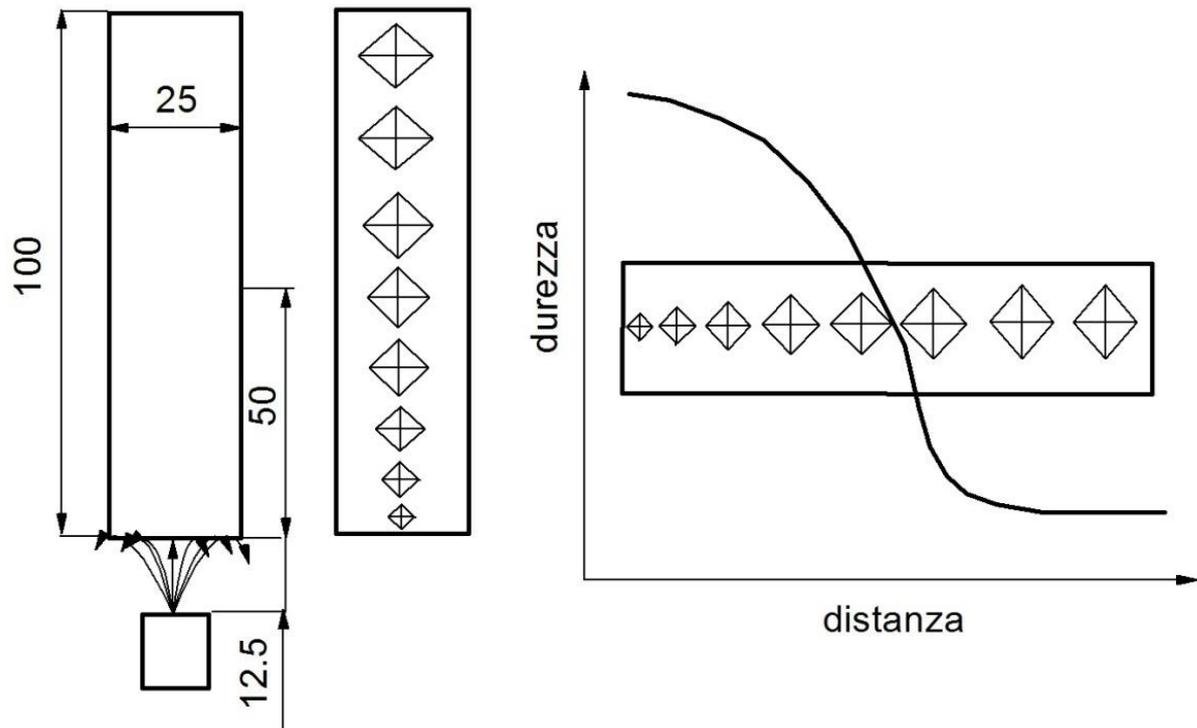


Figura 8.32: prova Jominy e tipico profilo di durezza.

- 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 unica sono presentati graficamente su una curva  $HRC = f(Jx)$  detta curva Jominy dell'acciaio considerato.

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).

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

La conoscenza delle curve Jominy permette di comparare facilmente la temprabilità di differenti acciai.

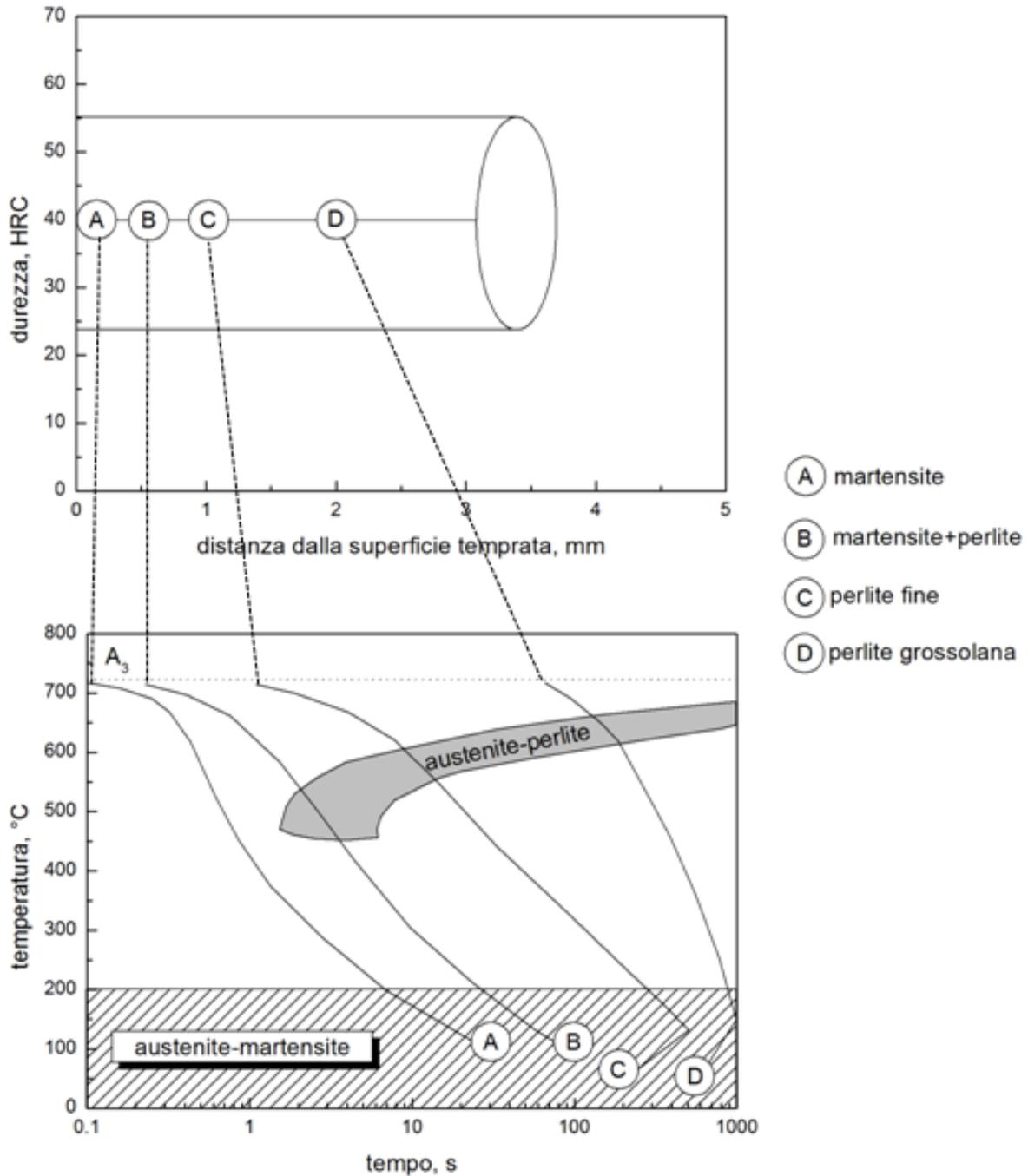


Figura 8.33: nel diagramma viene evidenziato come il progressivo allontanamento dalla zona direttamente raffreddata dal getto d'acqua comporti differenti velocità di raffreddamento; queste ultime vengono descritte nel diagramma CCT associato.

Queste differenti velocità di raffreddamento comportano delle diverse modifiche strutturali durante il trattamento termico che, a loro volta, offrono differenti proprietà meccaniche, come per esempio la durezza, diminuisce man mano all'aumentare della distanza.

### Casi reali prova Jominy

#### Acciai al carbonio non legati

Effettuando una prova Jominy su un provino unificato di un comune acciaio al carbonio si evidenzieranno numerose strutture differenti al variare della velocità di raffreddamento.

Si otterranno strutture martensitiche e bainitiche con durezze superiori a quelle del pezzo originario in prossimità del getto d'acqua, quindi, per velocità di raffreddamento elevate, mentre strutture perlitiche e ferritiche dovute a raffreddamenti molto più lenti, che presenteranno durezze molto più limitate, in particolare molto vicine alle originarie.

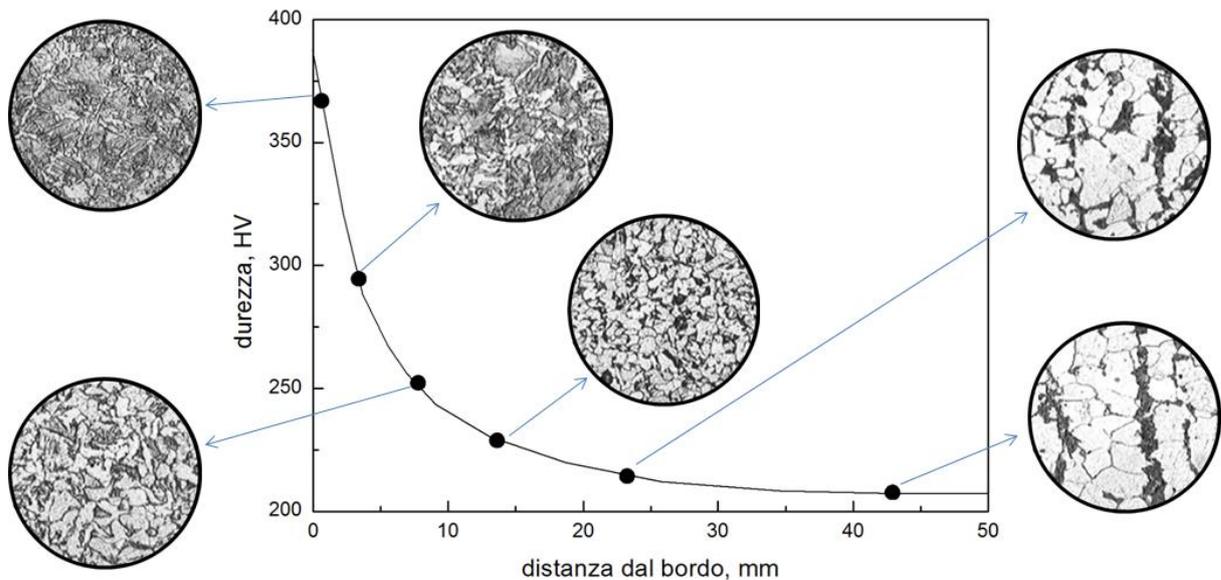


Figura 8.34: differenti strutture al variare della distanza dalla superficie temprata per un acciaio non legato.

#### Acciai legati

Gli elementi di lega come manganese, cromo, nichel e molibdeno, aumentano la temprabilità degli acciai, in particolare favoriscono la formazione di martensite durante il raffreddamento, dovuto allo spostamento delle curve CCT verso destra, cioè diminuendo la velocità critica superiore di tempra martensitica.

Quindi è molto più facile ottenere una struttura martensitica in un acciaio legato, che in uno al carbonio e con raffreddamenti anche molto meno critici.

Gli effetti consistono, in generale, in una maggiore omogeneità delle strutture ottenute sulla superficie e sul cuore dei pezzi raffreddati.

Ciò comporta una maggiore temprabilità di un acciaio legato, quindi, durezza e resistenza meccanica notevolmente migliorata a seguito di un trattamento termico.

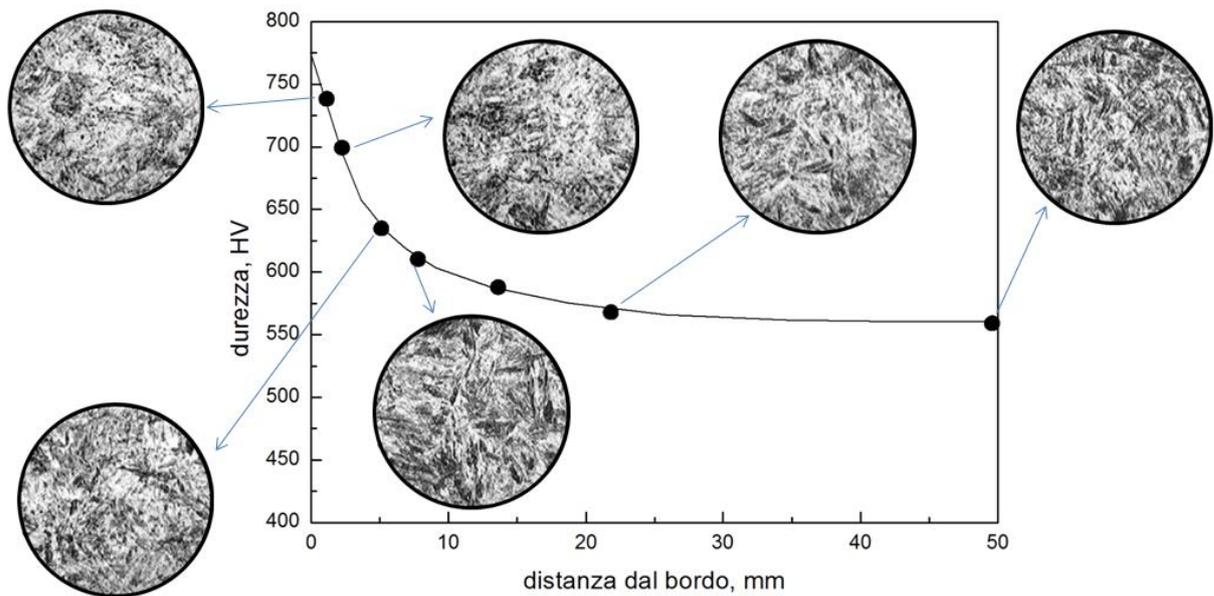


Figura 8.35: differenti strutture al variare della distanza dalla superficie temprata per un acciaio legato.

### **Classificazione dei trattamenti termici**

I trattamenti degli acciai possono essere classificati in:

- Trattamenti effettuati a temperature superiori alle temperature critiche: *ricotture, normalizzazioni, tempre;*
- Trattamenti effettuati a temperature inferiori alle temperature critiche: *rinvenimenti, distensioni;*
- Trattamenti termochimici di diffusione: *nitrurazione, cementazione.*

I trattamenti termici che vengono regolati da trasformazioni di tipo continuo, le cui leggi di raffreddamento sono descritte nei diagrammi C.C.T. sono quelli che prevedono un riscaldamento a temperature superiori ai punti critici.

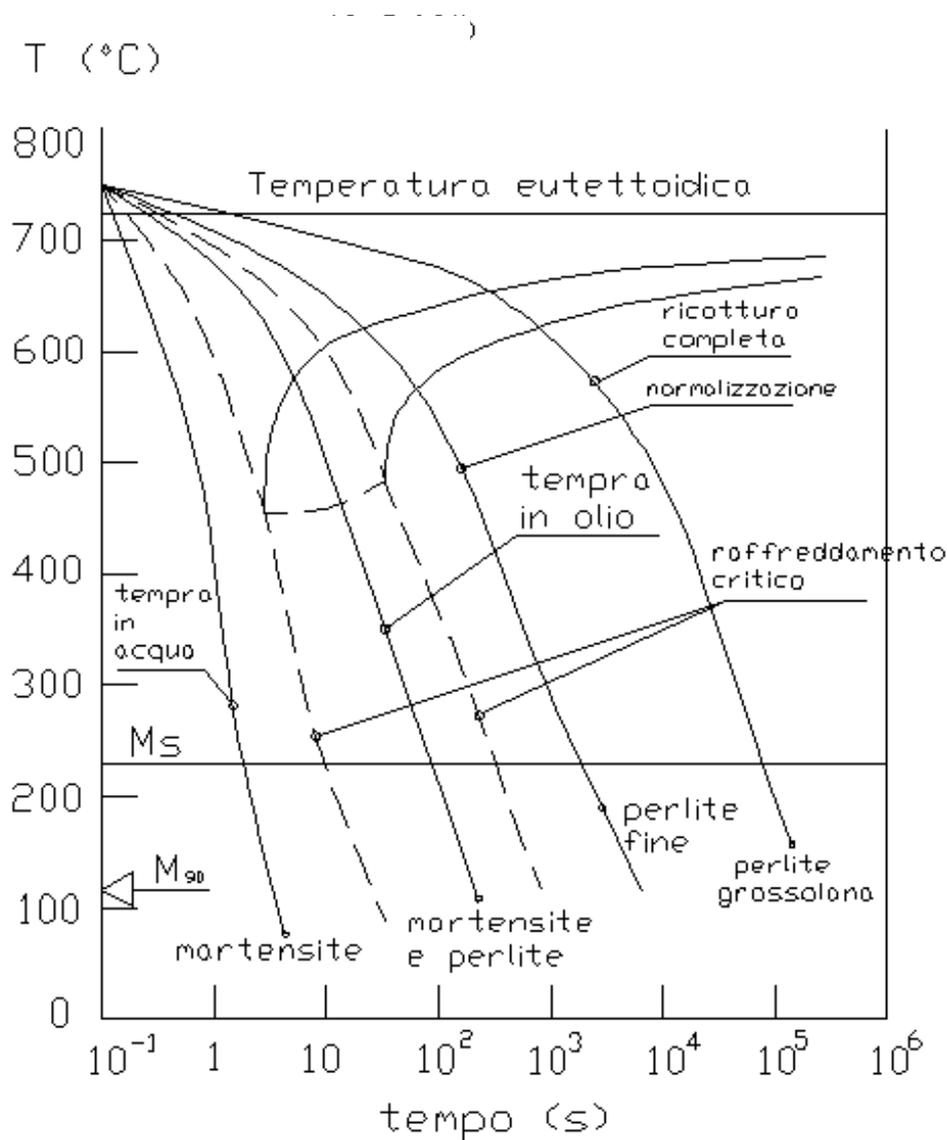


Figura 8.36: differenti trattamenti termici visualizzabili come diverse traiettorie di raffreddamento.

### **Ricottura**

Il trattamento di ricottura o ricottura completa, ha lo scopo di attenuare sia gli effetti sulla struttura dovuti alla solidificazione ed alla deformazione plastica, sia la eterogeneità della composizione chimica del materiale, viene eseguito con i seguenti criteri:

*Riscaldamento progressivo fatto ad una temperatura  $t_A$  superiore al punto  $Ac_3$ , in modo da trasformare la struttura dell'acciaio nella soluzione solida  $\gamma$ ;*

*Mantenimento a temperatura  $t_A$  per un tempo sufficiente ad assicurare che effettivamente tutte le parti del pezzo abbiano raggiunto tale temperatura ed abbiano potuto trasformarsi completamente nella fase  $\gamma$ ;*

*Raffreddamento lento* (in forno), in modo che tutte le trasformazioni possano avvenire in senso inverso senza eccessiva isteresi né fenomeni di raffreddamento, in condizioni cioè prossime a quelle di equilibrio, per le quali sono valide le indicazioni dei diagrammi di stato.

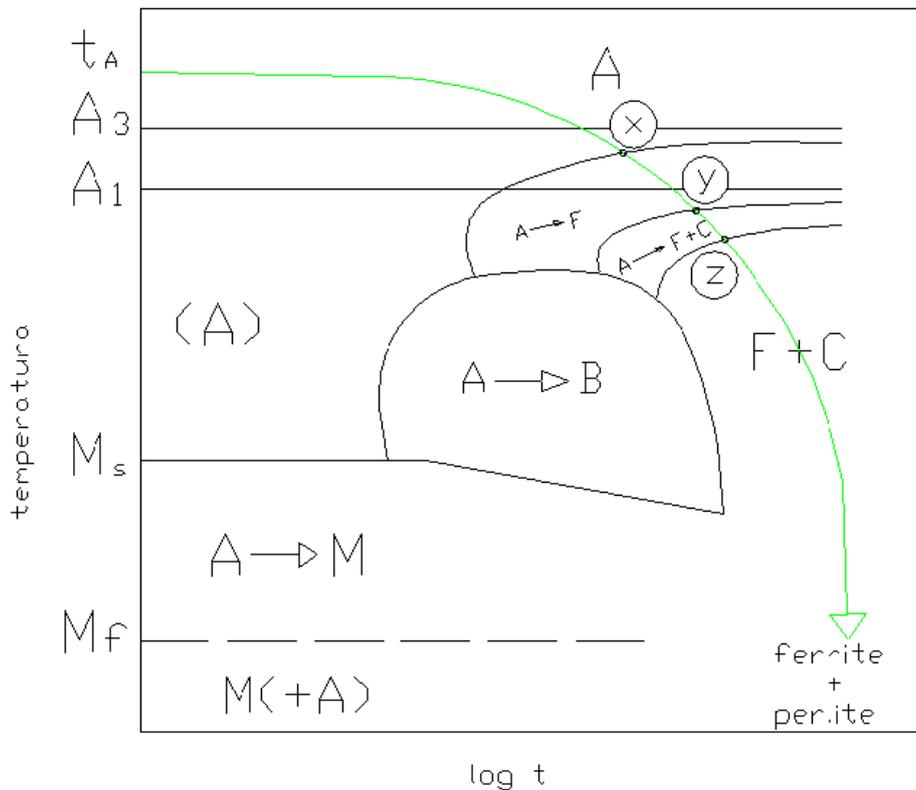


Figura 8.37: trasformazioni al raffreddamento per il trattamento di ricottura.

Prendendo in considerazione il diagramma precedente relativo ad un acciaio al carbonio ipoeuteticoide si può notare come a partire da una temperatura di circa  $50^\circ$  sopra il punto  $A_3$ , la traiettoria di raffreddamento intersechi le curve anisoterme alle alte temperature in modo da evitare trasformazioni dell'austenite in prodotti diversi dalla perlite.

In particolare, raggiunta la temperatura corrispondente all'ordinata X, inizia la trasformazione dell'austenite in ferrite, mentre al punto Y la restante austenite comincia a decomporsi in perlite; tale decomposizione prosegue fino al raggiungimento delle coordinate del punto Z.

La struttura così ottenuta non subirà ulteriori trasformazioni e a temperatura ambiente risulterà costituita da ferrite e perlite.

La ricottura oltre all'annullamento delle eventuali differenze di struttura, porta anche all'annullamento di incrudimenti dovuti, ad esempio, alle lavorazioni a cui è stato sottoposto il pezzo.

Inoltre, grazie al lento raffreddamento, si ottiene una struttura perlitica caratterizzata da una notevole duttilità e dolcezza e da una buona lavorabilità plastica a freddo.

Nonostante questi risultati la ricottura completa non viene industrialmente quasi mai eseguita per più ragioni: innanzi tutto perché il raggiungere temperature superiori ad  $A_{c3}$  è poco economico, in secondo luogo, perché richiede un notevole impiego di tempo e di mezzi, ed infine perché la

ricottura porta generalmente ad una struttura a grossi grani, che non è la migliore per la lavorazione alle macchine utensili con asportazione di trucioli, e non sempre è adatta per i trattamenti termici successivi.

### Normalizzazione

Il trattamento di ricottura completa viene sostituito molto spesso con la *normalizzazione*, seguita o no da una seconda operazione termica, denominata *ricottura di addolcimento*, e che è effettuata per attenuare l'eccessiva durezza che si può ottenere con la normalizzazione, in relazione alla composizione chimica ed alle dimensioni dei pezzi.

La normalizzazione consiste:

Nello scaldare l'acciaio a temperatura superiore di circa  $70^\circ \text{Ac}_3$ ;

Nel mantenerlo a tale temperatura per un tempo sufficiente;

Nell'estrarlo dal forno lasciandolo raffreddare liberamente all'aria ferma.

Il grano che così si ottiene è molto fine e regolare, e si ha il notevole vantaggio pratico di terminare l'operazione più rapidamente e senza un ulteriore immobilizzo di forni (quello di austenitizzazione per la ricottura completa).

I valori del carico di snervamento e di rottura e della durezza risultano però sensibilmente superiori a quelli corrispondenti allo stato ricotto, specialmente quando il tenore degli elementi di lega, in particolare del carbonio, è elevato e quando le dimensioni dei pezzi sono piccole.

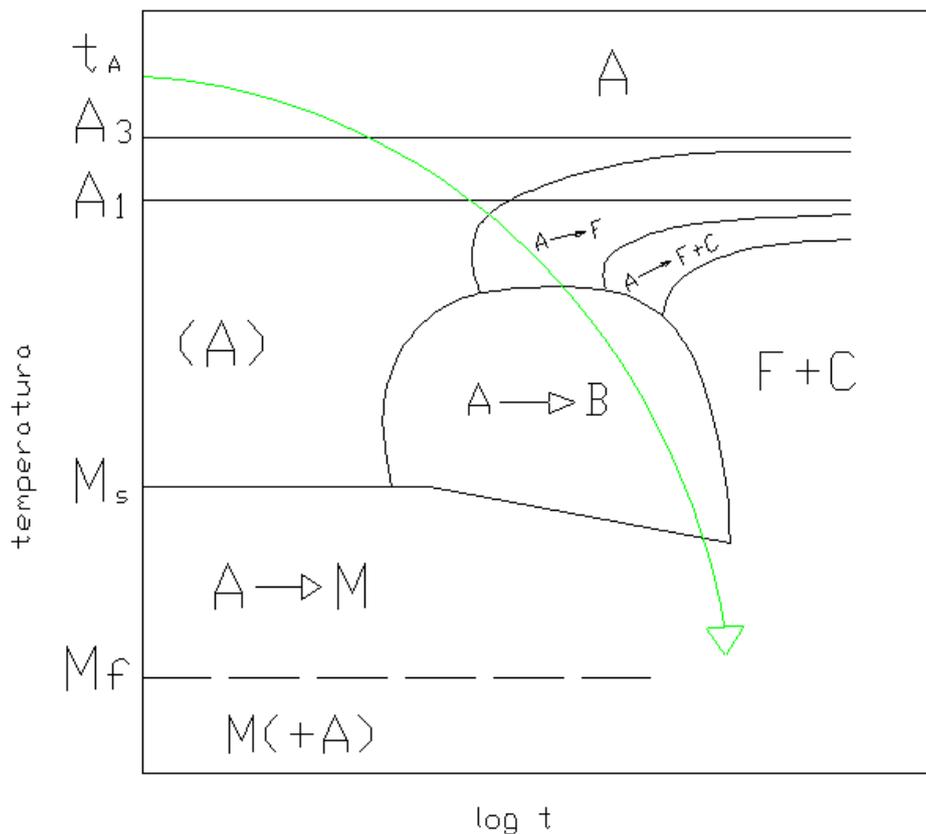


Figura 8.38: trasformazioni al raffreddamento per il trattamento di normalizzazione.

## **Tempra**

La tempra consiste nel:

Riscaldare l'acciaio sopra il punto Ac3;

Mantenerlo a tale temperatura un tempo sufficiente ad assicurare in tutte le parti del pezzo struttura austenitica;

Raffreddarlo con velocità superiore a  $V_s$  (velocità critica superiore di raffreddamento), in modo da fargli acquistare a temperatura ambiente la struttura martensitica, caratterizzata da grande durezza e fragilità

Quindi le condizioni fondamentali per ottenere una struttura totalmente martensitica sono:

- La temperatura e la durata del mantenimento sopra Ac3 devono essere tali che la struttura di partenza divenga completamente austenitica;
- Le trasformazioni devono iniziare e terminare a basse temperature.

Per evitare fenomeni di surriscaldamento, che provocano l'ingrossamento del grano, la temperatura alla quale deve essere portato l'acciaio prima di essere temprato, denominata *temperatura di tempra*, deve essere di circa 50° sopra Ac3 e non superiore. È perciò necessario conoscere con esattezza la temperatura del punto Ac3, temperatura che varia col tenore di carbonio e degli altri elementi di lega dell'acciaio.

Anche per gli acciai ipereutetoidi la temperatura di tempra viene mantenuta solo di circa 50°C sopra Ac3 = Ac1, rinunciando a far passare in soluzione il carbonio della cementite secondaria; questo perché, oltre ad essere la cementite un composto già molto duro, il punto Ac<sub>m</sub>, si avvicina rapidamente alla linea del "solidus" (coincidendo con sessa per un acciaio con circa 2% di C), ed in queste condizioni si avrebbero fenomeni di surriscaldamento.

Il rapido raffreddamento necessario alla tempra dell'acciaio si ottiene immergendo il pezzo in un mezzo temprante che può essere acqua, soluzioni saline, olio, metalli fusi, aria soffiata o semplicemente aria. In questo ultimo caso il trattamento si identifica nella sua esecuzione con la normalizzazione (trattata precedentemente), e l'acciaio che contiene determinate percentuali di elementi in lega si dice autotemperante.

La tempra in acqua si usa per gli acciai comuni al carbonio, che per la loro piccola isteresi hanno un valore molto elevato di  $V_s$ ; mentre per gli acciai con forti isteresi si usa la tempra in olio, che diminuisce il pericolo di cricche di tempra, dovute alle tensioni interne che si stabiliscono nel pezzo.

Quindi il mezzo di tempra è condizionato dall'attitudine alla tempra del materiale; tale attitudine è caratterizzata principalmente dalla temprabilità o penetrazione di tempra che è rappresentata dalle variazioni di durezza dalla superficie al cuore dei pezzi ed è influenzata dalla quantità di carbonio e di elementi di lega.

Il trattamento di tempra è una operazione drastica che induce nel materiale tensioni anche rilevanti, che possono portare a deformazioni o rotture dei pezzi. Per gli acciai da bonifica, il successivo rinvenimento (specie se seguito subito dopo quello di tempra) può ridurre il pericolo a cui si è accennato, mentre per gli acciai che vengono posti in esercizio con struttura martensitica, come ad esempio quelli da cementazione, le tensioni di tempra e le deformazioni non sono un problema da trascurare. Questi fenomeni sono collegati al fatto che raffreddando un pezzo di acciaio di una certa massa con velocità superiore a quella critica è evidente che la parte esterna ad immediato contatto

col mezzo di tempra sarà la prima ad attraversare la retta  $M_s$ , mentre il cuore del pezzo raggiungerà la temperatura  $M_s$  dopo un certo tempo.

Poiché la trasformazione austenite  $\rightarrow$  martensite avviene con aumento di volume, l'espansione della zona interna è ostacolata dallo strato superficiale già martensitico e induce quindi nel materiale quello stato di tensioni che può provocare gli inconvenienti descritti.

Per ovviare a ciò è stato messo a punto un particolare processo di tempra detto di *tempra differita martensitica* effettuata ad una temperatura poco superiore a  $M_s$ , per una durata tale da far sì che l'austenite non subisca durante tale interruzione modificazioni apprezzabili e nel contempo sia raggiunto l'equilibrio termico del pezzo.

Si procede poi ad un raffreddamento fino a temperatura ambiente secondo determinate condizioni, affinché la formazione di martensite sia pressoché totale.

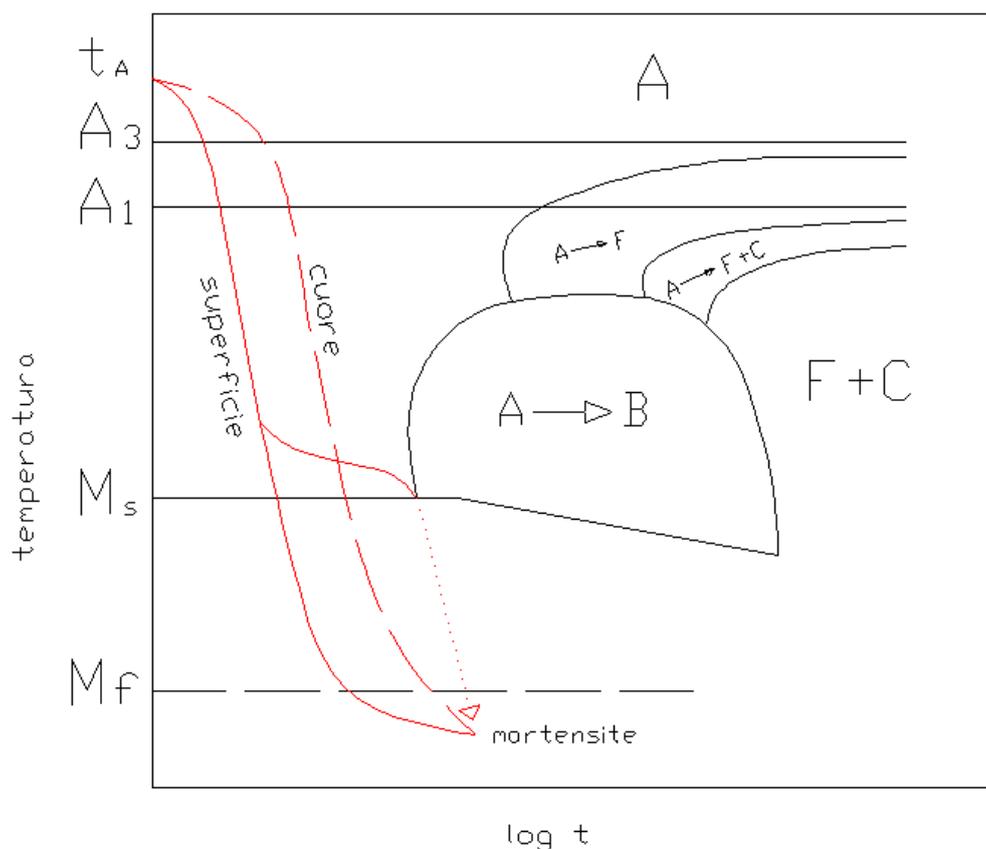


Figura 8.39: trasformazioni al raffreddamento per il trattamento di tempra.

Per determinare applicazioni può essere preferibile, anziché avere delle strutture martensitiche che il costituente finale sia principalmente la bainite.

Si ha così un ciclo termico di *tempre bainitiche* comprendente successivamente:

- Un riscaldamento di austenitizzazione;
- Un raffreddamento sufficientemente rapido per evitare un inizio di trasformazione nel campo perlitico;

- Attraversamento del campo bainitico (zona di temperature superiori alla temperatura  $M_s$  di inizio della formazione della martensite) secondo una delle seguenti due varianti:
  - Un rallentamento del raffreddamento fino a quando la trasformazione intermedia è sufficientemente progredita, quindi un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente. Seguendo questa procedura si ottiene una struttura costituita da bainite e da martensite;
  - Una permanenza a temperatura costante, poi, quando la trasformazione si è ultimata, un raffreddamento qualsiasi fino a temperatura ambiente. La struttura finale risulta in questo caso completamente bainitica (trattamento detto anche *austempering*).

La prima variante (descritta nelle curve CCT) è generalmente seguita da un rinvenimento mentre la seconda variante è utilizzata quando non è previsto tale trattamento.

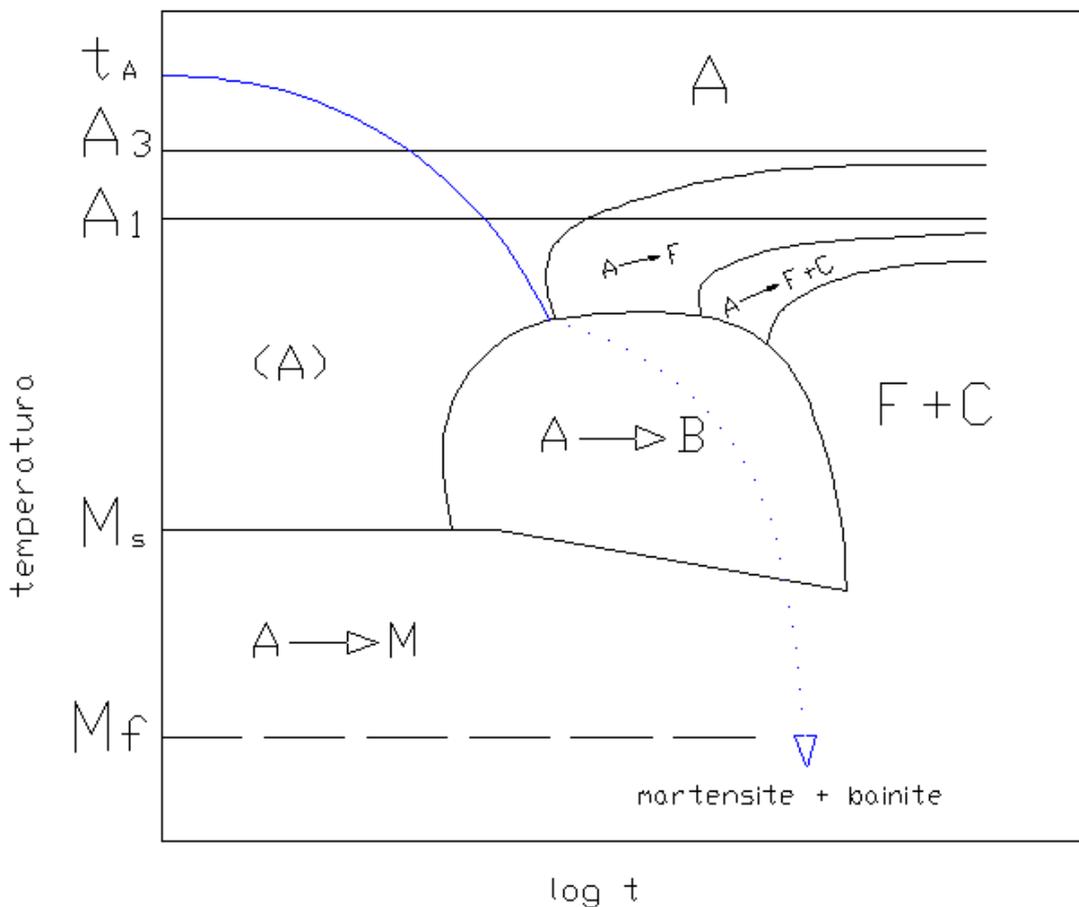


Figura 8.40: andamenti delle traiettorie di raffreddamento di tempre bainitiche ottenute con raffreddamento continuo.

### Classificazione dei mezzi tempranti

La drasticità dei vari mezzi tempranti dipende dal loro calore latente di vaporizzazione, dal calore specifico, dalla conducibilità termica, dalla viscosità, dalla temperatura. Nella tabella sottostante

sono riportate le velocità di raffreddamento per i vari mezzi tempranti, posta uguale a 1 quella dell'acqua.

Mezzo temprante	Velocità di raffreddamento (acqua =1)
Acqua a 20°C	1,00
Acqua a 40°C	0,77
Acqua a 60°C	0,46
Acqua a 80°C	0,20
Acqua a 90°C	0,06
Soluzione di NaCl 6% a 20°C	1,16
Soluzione di NaOH 5% a 20°C	1,19
Alcool etilico a 20°C	0,12
Oli vegetali a 20°C	0,20 / 0,42
Oli minerali a 20°C	0,15 / 0,35
Oli animali a 20°C	0,20 / 0,45

La velocità di raffreddamento, usando come mezzo temprante l'acqua, varia con la temperatura del pezzo, perché varia il meccanismo con cui il calore si trasmette. A temperature elevate l'acqua, evaporando, forma una guaina di vapore intorno al pezzo e il calore viene trasmesso per conduzione e irraggiamento; abbassandosi la temperatura, la guaina di vapore si rompe, l'acqua viene in contatto con il pezzo ed evapora realizzando un raffreddamento molto energico fino a che, raggiunti i 100°C, la trasmissione del calore diventa molto piccola effettuandosi essenzialmente per convezione.

Un fenomeno analogo, ma meno marcato, presenta anche l'olio, mentre con bagni di metalli fusi, la velocità di raffreddamento diminuisce gradualmente col diminuire della temperatura del pezzo.

### ***Diagrammi CCT reali ed operativi***

Come si è messo in evidenza precedentemente nella prova jominy, ottenere una struttura completamente martensitica, per pezzi di certe dimensioni, è praticamente impossibile.

Questo è dovuto ai differenti gradienti termici indotti nel pezzo, dovuti a differenti velocità di raffreddamento nelle varie sezioni.

Quindi se si vuole ottenere una struttura omogenea sia martensitica che anche bainitica nelle applicazioni reali della meccanica generale non vengono utilizzati acciai al carbonio comuni ma bensì acciai legati, i quali oltre ad offrire una struttura più omogenea alla fine di un trattamento termico, facilitano la sua avvenuta e soprattutto riducendo al minimo i costi di produzione (molto elevati per i trattamenti termici per gli acciai al carbonio comuni).

I diagrammi sottostanti sono relativi ad alcuni acciai legati molto comuni nelle applicazioni metalmeccaniche e rappresentanti alcuni casi reali di diagrammi CCT.

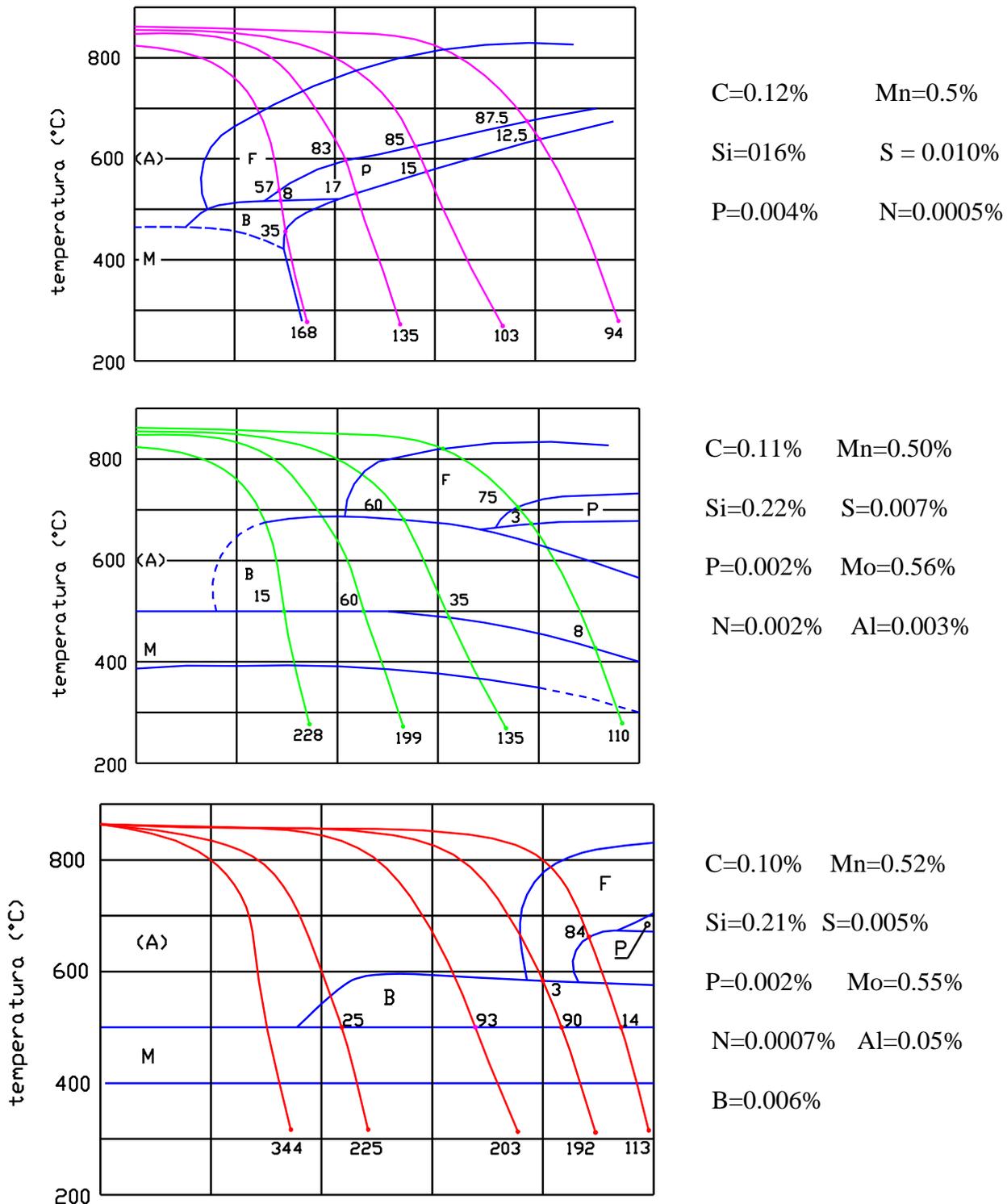


Figura 8.41: tipiche curve di temprabilità per diversi acciai legati

Le curve continue precedenti, documentano in modo esauriente la notevole influenza che piccole variazioni della composizione chimica possono avere sulla posizione delle curve anisotermiche.

Si tratta di tre acciai per la produzione di laminati a caldo della composizione riportata precedentemente; tutti i campioni sono stati austenitizzati alla temperatura di 920°C e possedevano la stessa dimensione del grano; i numeri riportati all'interno delle curve rappresentano la

percentuale di struttura trasformata, mentre quelli riportati in basso indicano le durezze ottenute. È da notare dunque il notevole spostamento verso destra e la diversa forma delle curve con piccole aggiunte di molibdeno e di boro.

È particolarmente importante osservare che, in un acciaio col quale è praticamente impossibile avere una struttura martensitica, bastino queste piccole aggiunte per far sì che con un opportuno raffreddamento si riesca ad ottenere il 100% di martensite, dato il notevole spostamento del naso bainitico.



## Capitolo IX

### TRATTAMENTI TERMICI

#### ***Definizione di trattamento termico e ciclo termico***

Operazione (o successione di operazioni nel caso di un trattamento complesso) durante la quale un materiale allo stato solido viene sottoposto, totalmente o in parte ad uno o più cicli termici. Nel corso di tali operazioni il mezzo in cui si trovano i pezzi può, negli strati superficiali, modificare più o meno profondamente la composizione chimica del materiale stesso.

Lo scopo del trattamento termico consiste nel conferire al materiale proprietà particolari adatte alla sua messa in opera o alla sua utilizzazione. Il trattamento termico è definito dal *ciclo termico* cioè dalle evoluzioni, entro limiti determinati, della temperatura del materiale in funzione del tempo.

I parametri del ciclo termico sono:

- la durata di messa in temperatura, cioè il tempo necessario perché il pezzo raggiunga, a partire da una data temperatura, il valore desiderato della “temperatura di regime” T in corrispondenza del punto prescritto; la pendenza della linea OA (funzione dell’angolo a) rappresenta la *velocità di riscaldamento* (vedi figura 9.1);
- la permanenza alla temperatura di regime T, per una durata T2 - T1 prefissata precisando se è quella del forno, quella della superficie del pezzo, quella di tutta la sezione del pezzo;
- la *legge di raffreddamento*, cioè le variazioni successive, in funzione del tempo, della temperatura del pezzo, dall’inizio del raffreddamento fino alla fine dell’operazione; idealmente la pendenza della linea BC (funzione dell’angolo b) rappresenta la “*velocità di raffreddamento*”;
- il *modo di raffreddamento*, cioè le condizioni nelle quali si effettua il raffreddamento del pezzo (natura e temperatura del mezzo di raffreddamento, movimenti relativi, agitazione).

I parametri segnalati devono avere una definizione rigorosa: da essi dipende il risultato del trattamento.

*La velocità di riscaldamento* è in genere lenta, onde consentire la graduale distribuzione del calore; le deformazioni conseguenti alle dilatazioni potrebbero generare tensioni capaci di rompere il pezzo. Si possono anche fare preriscaldi che consistono nel portare e nel mantenere per un certo periodo di tempo il pezzo ad una o più temperature intermedie tra la temperatura iniziale e la temperatura massima desiderata.

*La temperatura di regime* varia entro limiti molto vasti in funzione del materiale e del tipo di trattamento termico. L’energia termica fornita al materiale ha lo scopo di aumentare l’energia interna degli atomi affinché essi tendano ad assumere le posizioni reciproche connesse al nuovo assetto strutturale.

*La permanenza alla temperatura di regime*, nel corso della quale la temperatura viene mantenuta costante, varia in relazione al ciclo termico e alle dimensioni dei pezzi. Il tempo di permanenza deve essere tale da consentire lo spostamento degli atomi che, in alcuni trattamenti, sono dell’ordine dei secondi, mentre in alcuni casi sono necessarie anche molte ore perché la trasformazione strutturale desiderata raggiunga il cuore del pezzo.

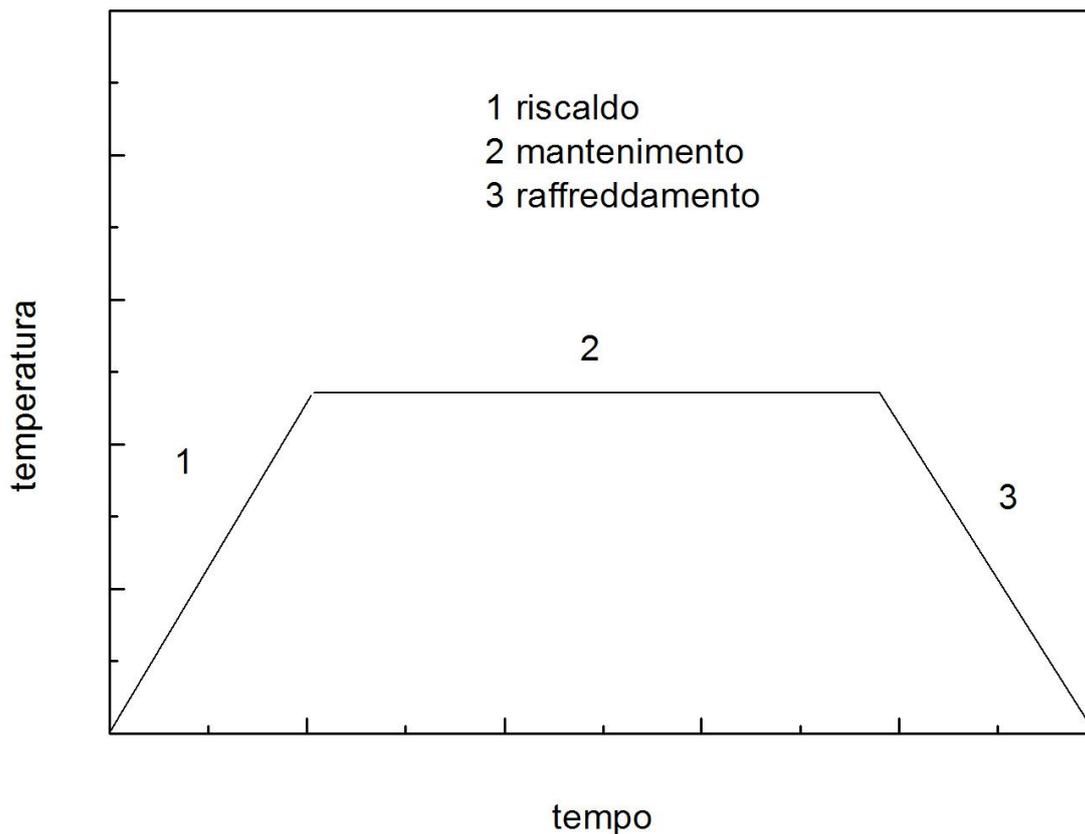


Figura 9.1: schematizzazione delle fasi di trattamento termico.

La modalità di raffreddamento (cioè la variazione della temperatura di raffreddamento) dipende dal tipo di acciaio, dagli scopi, dal coefficiente di scambio termico dal materiale al mezzo raffreddante e dallo spessore o, meglio, dal rapporto volume-superficie del pezzo.

La velocità di raffreddamento si consegue con il *mezzo di spegnimento*, cioè immergendo il pezzo caldo in un mezzo il cui stato, composizione chimica, conduttività termica, temperatura di agitazione abbiano la funzione di *sorgente fredda* e quindi in grado di asportare il calore secondo una prestabilita legge la cui rappresentazione grafica è denominata *curva o diagramma di raffreddamento*.

L'*ambiente di riscaldamento* è caratterizzato dal mezzo nel quale il pezzo sosta alla temperatura prevista per la durata prefissata; è definito dal suo stato fisico (polverulento, pastoso, liquido, gassoso, vuoto) e dalle sue proprietà (mezzo-ambiente ossidante, carburante,)

Un esempio di *ciclo termico composto* lo si può vedere nella figura 9.2; risulta evidente che la scelta di un ciclo termico è influenzata dalla qualità del materiale e dalle dimensioni dei pezzi (*effetto di massa*) nonché dalle caratteristiche desiderate in funzione dello scopo da raggiungere (durezza, resistenza, tenacità, microstruttura, lavorabilità, ecc.) e naturalmente dai mezzi di riscaldamento e di raffreddamento disponibili (conduttività termica, temperatura, agitazione, ecc.).

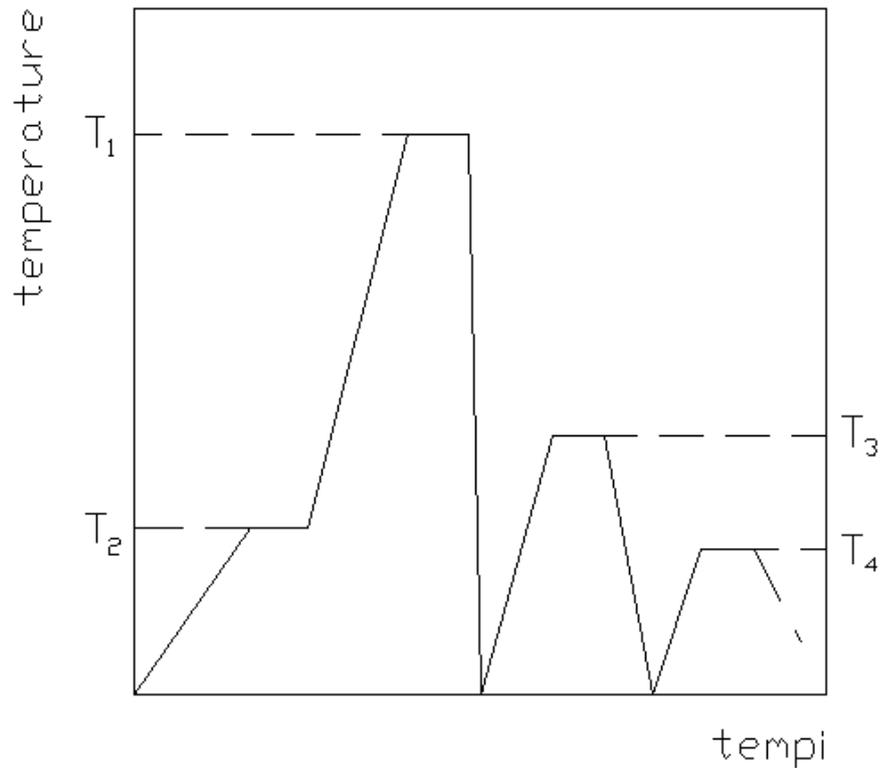


Figura 9.2: schematizzazione delle fasi di un ciclo termico.

### ***Le strutture degli acciai***

Nel corso della trattazione si è spesso fatto riferimento a strutture martensitiche, perlitiche, bainitiche e così via. È opportuno pertanto passare in rassegna le principali strutture degli acciai, con riferimento alla loro morfologia ed alla loro cinetica di formazione, dal momento che la loro conoscenza risulta di imprescindibile importanza quando si parlerà dei trattamenti termici.

### ***L'austenite***



Figura 9.3: microstruttura tipica dell' austenite

L'austenite è la soluzione solida primaria che il ferro  $\gamma$  forma con la maggior parte dei metalli e con un certo numero di elementi non metallici. Il carbonio ed altri elementi di lega hanno un'influenza rilevante sull'estensione dei campi di stabilità dell'austenite, in particolare essi permettono di avere strutture completamente o parzialmente austenitiche a temperatura ambiente, in quanto negli acciai contenenti atomi di questi metalli in soluzione solida costituzionale la quantità di austenite a temperatura ambiente può essere considerevole: esempi di acciai completamente austenitici sono gli inossidabili austenitici.

La dimensione del grano austenitico ha influenza sulla struttura e sulle proprietà sia degli acciai al carbonio che degli acciai legati. Le temperature ed i tempi di mantenimento al di sopra dei punti critici a cui vengono portati gli acciai per le esecuzioni di molti trattamenti termici sono quindi importanti poiché agiscono sulle dimensioni del grano austenitico.

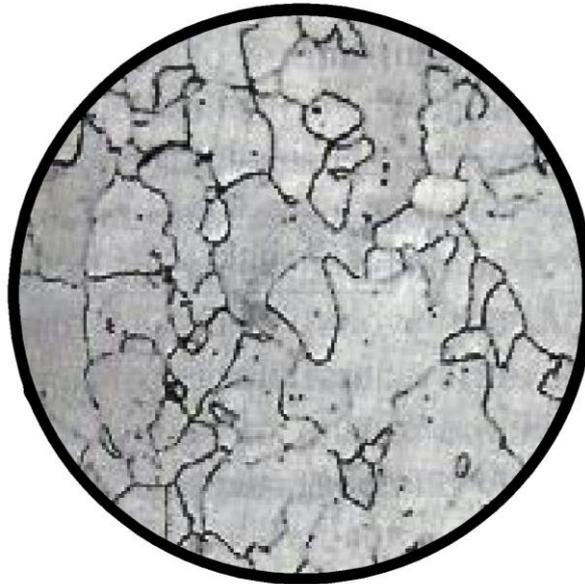
### **La ferrite**

La ferrite è la soluzione solida formata da molti metalli e metalloidi, in particolare dal carbonio, col ferro  $\alpha$ . La trasformazione allotropica

**austenite**→**ferrite**, avviene secondo un procedimento di enucleazione e di accrescimento; la nucleazione si origina preferenzialmente ai bordi dei cristalli. La forma, le dimensioni e i bordi dei grani di ferrite non corrispondono però esattamente a quelli dell'austenite. La trasformazione è accompagnata infatti da un apprezzabile affinamento del grano (da un grano di austenite si possono originare diversi grani di ferrite).

Negli acciai al carbonio, all'aumentare del tenore di carbonio diminuisce la percentuale di ferrite.

Struttura cristallina della ferrite



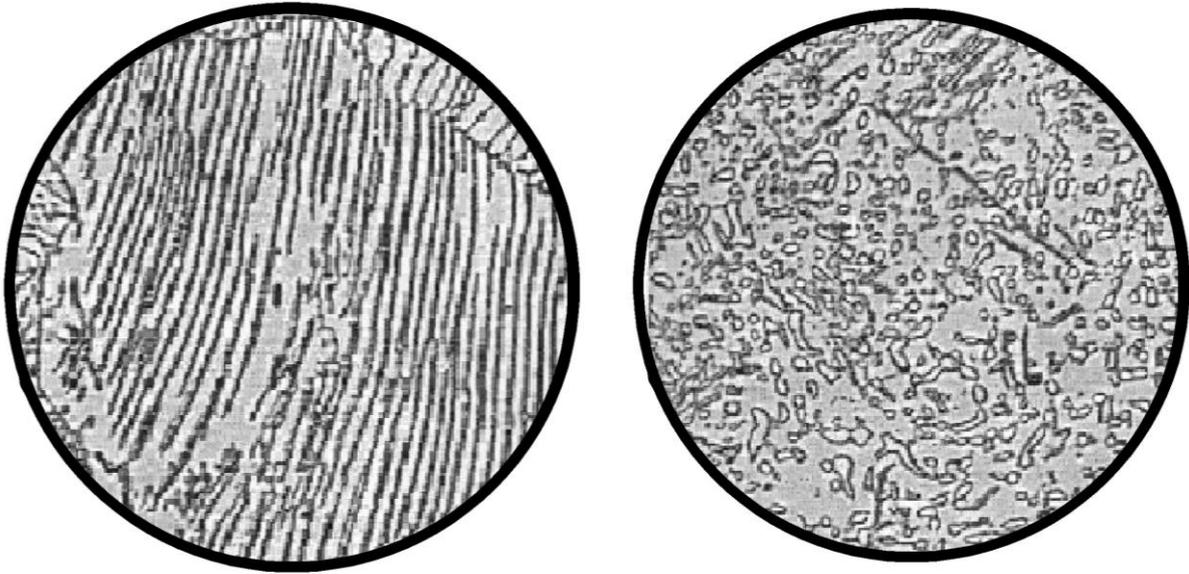
*Figura 9.4: microstruttura tipica della ferrite*

### **La perlite**

La perlite, eutettoide cementite-ferrite, è un aggregato di  $Fe_3C$  e di soluzione solida  $\alpha$  che risulta costituito da grani detti *colonie*; ciascuna di queste colonie è un insieme lamellare nel quale una lamella di soluzione solida  $\alpha$  si alterna ad una di  $Fe_3C$ .

La perlite si ottiene dalla trasformazione diretta dell'austenite per raffreddamento al di sotto del punto critico  $A_1$ . Si ottengono lamelle di dimensioni grossolane se la trasformazione è avvenuta a temperatura appena inferiore al punto  $A_1$ , oppure molto fini se ottenuta a temperature più basse.

È detta perlite globulare una struttura caratterizzata da un aggregato di ferrite e cementite a forma sferoidale ottenuta mediante globulizzazione.



*Figura 9.5: micrografie della perlite lamellare (sinistra) e globulare (destra).*

La perlite inizia a formarsi sul bordo dei grani austenitici con la nucleazione di un cristallo di ferrite. Il carbonio presente viene espulso dal nucleo di ferrite e lo spazio circostante ne risulta pertanto più ricco. Questo darà quindi origine a dei nuclei di cementite che affiancano il nucleo ferritico. I nuclei si accresceranno fino ad occupare tutto l'ex grano austenitico. Le lamelle che si formano non hanno però una precisa orientazione, grazie alla diversa orientazione dei bordi di grano da cui enucleano.

#### ***La cementite***

La cementite è un composto interstiziale, col 6,69% in peso di carbonio. Negli acciai eutettoideici e ipoeutettoideici la cementite è presente nella perlite sotto forma di lamelle, alternata alla ferrite. Negli ipereutettoideici (quantità di carbonio compresa tra 0.8% e 2%) oltre che nella perlite, la cementite è presente sotto forma di lamelle disposte ai bordi dei grani perlitici.

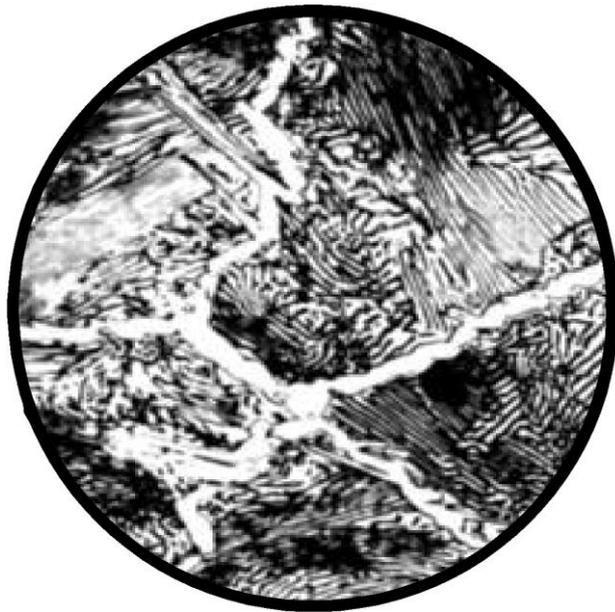


Figura 9.6: microstruttura tipica della perlite.

Struttura di un acciaio ipereutettoide allo stato ricotto alla temperatura ambiente. La zona bianca ai bordi dei grani di perlite è cementite secondaria.

### ***La bainite***

La bainite è un aggregato di ferrite e cementite a forme aciculari. La diffusione degli atomi di carbonio a temperature intermedie è ancora possibile, ma i carburi che si formano sono costituiti da ammassi sempre più fini, non visibili al microscopio ottico. Al microscopio elettronico la bainite, a differenza della perlite, non ha un aspetto lamellare e il carburo di ferro è presente sotto forma di particelle isolate. Se da un punto di vista cristallografico non vi è differenza sostanziale tra bainite superiore ed inferiore vi è però una differenza da un punto di vista morfologico; analizziamo nel dettaglio questa differenza:

La **bainite superiore** presenta i carburi che sono di dimensioni più rilevanti ed hanno un orientamento cristallografico allungato nella direzione dell'asse delle placchette di ferro  $\alpha$ .

**La bainite inferiore** ha un aspetto aciculare tanto più marcato quanto minore è la temperatura della trasformazione: le dimensioni dei carburi diventano sempre più piccole e sono orientate lungo i piani formanti angoli di  $60^\circ$  con la direzione delle placchette di ferro  $\alpha$ .

### ***La martensite***

La martensite è una forma allotropica metastabile dell'acciaio, sovrassatura di carbonio, nel reticolo del ferro  $\alpha$ .

Il fenomeno della formazione della martensite si differenzia dalle altre reazioni allo stato solido per il fatto che non procede per nucleazione ed accrescimento ed inoltre non coinvolge alcuna diffusione di atomi. La reazione martensitica può essere spiegata come segue:

si parte da una temperatura tale da avere austenite stabile, caratterizzata dal reticolo cubico a facce centrate; tale reticolo presenta una lacuna ottaedrica al centro della cella elementare, nella quale possono sistemarsi in modo statistico gli atomi di carbonio presenti nella soluzione solida  $\gamma$ .

Questo reticolo, con raffreddamento sotto il punto A3, tende a trasformarsi in ferro  $\alpha$ , a reticolo cubico a corpo centrato, nel quale solo piccolissimi quantitativi di carbonio possono rimanere per intrusione nella soluzione solida.

Se si raffredda con velocità tale da non permettere il verificarsi di fenomeni diffusivi, atomi di carbonio restano inclusi nel nuovo reticolo e vanno ad occupare le posizioni possibili che sono gli spigoli e il centro delle due basi della cella elementare. Si apprende così che la simmetria da cubica diventa tetragonale, in quanto la cella elementare si deve allungare nel senso dell'asse verticale, trasformandosi in un prisma la cui base ha pressochè mantenuto le stesse dimensioni della faccia del cubo costituente la cella elementare del ferro.

La martensite è un costituente che presenta una elevatissima durezza per la distorsione reticolare provocata dall'inserimento interstiziale degli atomi di carbonio.

### **Classificazione dei trattamenti termici**

Generalmente si considerano:

Trattamenti che prevedono un riscaldamento al di sopra dei punti critici (Ricottura, Normalizzazione, Tempra)

Trattamenti che prevedono un riscaldamento al di sotto dei punti critici (Ricottura di addolcimento, Rinvenimento)

Trattamenti particolari (ricottura di coalescenza, tempra bainitica)

Trattamenti termochimici di diffusione (cementazione, nitrurazione)

Diversi possono essere i principi per classificare i trattamenti termici: sotto l'aspetto più generale, ai fini concettuali, espositivi ed esecutivi, riteniamo opportuno il riferimento agli effetti strutturali e chimici. Secondo questo principio i trattamenti termici si suddividono nelle seguenti classi.

-Trattamenti termici che non modificano la natura, la dimensione, la forma, e la distribuzione dei costituenti strutturali. Si eseguono allo scopo di regolare la distribuzione e l'intensità delle tensioni interne. Esempi sono: *ricottura di distensione*.

-Trattamenti termici che modificano la dimensione, la forma e la ripartizione dei costituenti strutturali senza modificare la natura. Si eseguono allo scopo di ridurre o di eliminare stati anormali derivati da precedenti lavorazioni, preparare il materiale a successivi trattamenti, conseguire particolari benefici. Esempi sono: *ricottura di normalizzazione*, *ricottura di miglioramento della lavorabilità*.

-Trattamenti termici che modificano la natura dei costituenti, senza mutamenti nella composizione chimica globale media. Questi costituenti possono essere in equilibrio o fuori di equilibrio alla fine dell'operazione (trasformazioni allotropiche, messa in soluzione solida, precipitazioni, ecc.). Esempio: *tempra*

-Trattamenti termici che utilizzano azioni chimiche o fisico chimiche per variare la percentuale di taluni elementi, o per eventualmente modificare la natura di alcuni costituenti, sotto l'influenza di un mezzo esterno appropriato (polverulento, pastoso, liquido, gassoso) e/o della pressione di questo mezzo. Esempi sono: *carbo cementazione*, *nitrurazione*.

Il trattamento termico può inoltre essere:

-*Generale*, quando è applicato all'intero pezzo,

-*locale o parziale*, quando è applicato soltanto ad una o a talune parti del pezzo.

Si suddividono inoltre, in funzione della posizione durante il ciclo di lavorazione, in trattamenti termici preliminari, intermedi, finali.

Sono *preliminari* i trattamenti eseguiti sui pezzi grezzi ( fucinati, fusi) e semilavorati (barre, lamiere, tubi, ecc.) allo scopo di eliminare una struttura anormale creatasi nella lavorazione precedente, oppure per conferire al materiale il miglior stato per superare le lavorazioni successive (esempio ricotture per eliminare gli stati di tensione causati da fucinatura, stampaggio, estrusione, ecc.; per migliorare la lavorabilità; per ripristinare strutture che facilitino il trattamento termico finale, ecc.).

Sono *intermedi* i trattamenti termici eseguiti per conferire al materiale la struttura e le caratteristiche meccaniche richieste dalle condizioni di esercizio dell' organo meccanico (tempra, rinvenimento, carbocementazione, nitrurazione, ecc. per conferire durezza, tenacità, resistenza all' usura, alla corrosione, ecc.)

Sono *finali* i trattamenti termici che si effettuano sui pezzi finiti allo scopo di conseguire particolari proprietà superficiali (resistenza all' usura, alla corrosione, aspetto estetico, ecc.) senza consentire alcuna deformazione ai pezzi.

### **Tempra**

Sotto la denominazione generica di tempra si comprendono trattamenti termici eseguiti con cicli diversi che hanno in comune essenzialmente un riscaldamento a temperatura superiore da Ac3 per gli acciai ipoeutettoi e ad Ac1- e talora ad Ac<sub>m</sub> - per gli acciai ipereutettoi; permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere nelle zone interessate l'equilibrio strutturale (tutta la struttura diviene austenitica) ;

successivo raffreddamento con una velocità superiore alla velocità critica di tempra fino ad un campo di temperature prossime ad Ms . Le modalità di raffreddamento nel suddetto campo o al di sotto di esso, diverse secondo gli scopi ed i requisiti che si desiderano ottenere, caratterizzano i singoli trattamenti di tempra.

Il trattamento termico di tempra consiste in un riscaldamento sopra l'intervallo critico (di 30- 50 °C superiore ad Ac3 per gli acciai ipoeutettoi), una permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad assicurare in tutte le parti del pezzo una struttura austenitica, e un raffreddamento tale da superare la velocità critica di tempra  $V_s$ , ottenendo così una struttura martensitica.

Per evitare fenomeni di surriscaldamento, che provocano l'ingrossamento del grano, la temperatura alla quale deve essere portato l'acciaio prima di essere temprato, denominata comunemente temperatura di tempra, deve essere di circa 50° sopra Ac3 e non di più. È perciò necessario conoscere con esattezza la temperatura del punto Ac3, temperatura che varia col tenore di carbonio e degli altri elementi di lega dell'acciaio.

Il rapido raffreddamento necessario alla tempra dell'acciaio si ottiene immergendo il pezzo in un mezzo temprante che può essere acqua, soluzioni saline, olio, metalli fusi, aria soffiata o semplicemente aria. In questo ultimo caso il trattamento si identifica nella sua esecuzione con la normalizzazione (di cui si parlerà in seguito), e l'acciaio che contiene determinate percentuali di elementi in lega si dice **autotemprante**. La drasticità dei vari mezzi tempranti dipende dal loro *calore latente di vaporizzazione\**, dal calore specifico, dalla conducibilità termica, dalla viscosità, dalla temperatura.

### **Effetti della tempra**

La tempra può produrre uno degli effetti seguenti:

-La soluzione solida stabile a caldo subisce per effetto del raffreddamento un cambiamento di fase praticamente totale, accompagnato da un notevole aumento della durezza (*tempra martensitica o bainitica*).

-La soluzione solida si trasforma solo parzialmente nel raffreddamento in costituenti duri; uno o più trattamenti termici complementari potranno produrre un nuovo incremento di durezza , sia ultimando la trasformazione sia provocando la precipitazione di un composto o la formazione di

martensite o di bainite a partire dalla austenite residua decomposta nel corso di un rinvenimento o destabilizzata durante il detto rinvenimento e quindi trasformata durante il raffreddamento successivo (*indurimento secondario*).

La soluzione solida stabile a caldo non subisce alcuna trasformazione fino alla temperatura ambiente; vi è in generale addolcimento del materiale (tempra negli acciai austenitici). Per alcuni acciai un successivo riscaldamento a temperatura mediamente elevata può produrre un indurimento secondario.

### **Temperatura di tempra**

È quella di *austenizzazione*, cioè quella alla quale il ferro contenuto nell'acciaio passa, con riscaldamento lento e graduale, dalla fase  $\alpha$  a quella  $\gamma$ , nella quale gli altri elementi che costituiscono l'acciaio (C, Mn, Si, Ni, Cr; ecc.) si sciolgono dando origine alla soluzione solida detta "austenite". (n.b. Al di sotto della temperatura di austenizzazione l'austenite è instabile e si trasforma con una certa velocità dando di nuovo origine al ferro  $\alpha$  nella cui massa ricompaiono gli altri elementi sotto forma cristallina di carburi o di combinazioni complesse con il ferro o con il carbonio).

La temperatura di austenizzazione è:

-Nel caso di *acciai ipoeutettoi* generalmente al di sopra di  $30 \div 50$  °C ad  $A_{c3}$  ;

-Nel caso di *acciai ipereutettoi* al di sopra di  $A_{cm}$  se si ricerca una austenizzazione completa, solamente al di sopra di  $A_{c1}$  se una austenizzazione incompleta (austenite + cementite secondaria; v. fig. diagramma Fe-C ) è compatibile con il seguito del trattamento termico

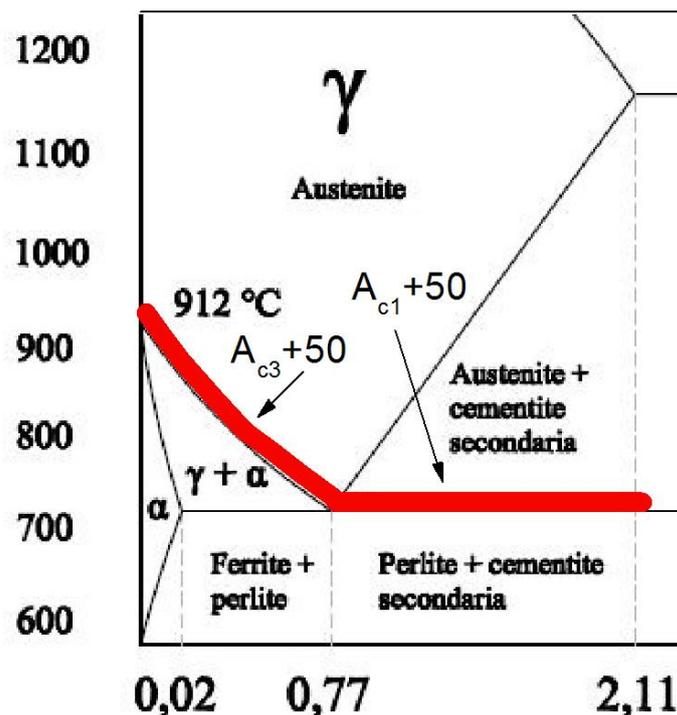


Figura 9.7: zona di riscaldamento di austenizzazione.

### **Permanenza alla temperatura di tempra.**

Porzione del ciclo termico nel corso del quale la temperatura viene mantenuta costante. Nella figura 9.8 è riportata la rappresentazione grafica del riscaldamento di austenizzazione che avviene in due stadi: nel primo la superficie del pezzo viene portata alla temperatura prescritta, mentre nel secondo la temperatura viene portata a livello prescritto in tutta la sezione del pezzo.

Per evitare l'ingrossamento del grano la permanenza a temperatura costante deve essere la più breve possibile in funzione del tipo di acciaio e del volume del pezzo, tale da assicurare l'austenizzazione completa del cuore del pezzo stesso\*.

\* per alcuni acciai, specie quelli ad alto tenore di cromo, occorre mantenere la permanenza alla temperatura Ac3 per un tempo piuttosto lungo. Ciò comporta un ingrossamento eccessivo del grano con conseguente fragilità del pezzo. In questi casi occorre rispettare le prescrizioni del fabbricante relative ai trattamenti termici da praticare dopo la tempra.

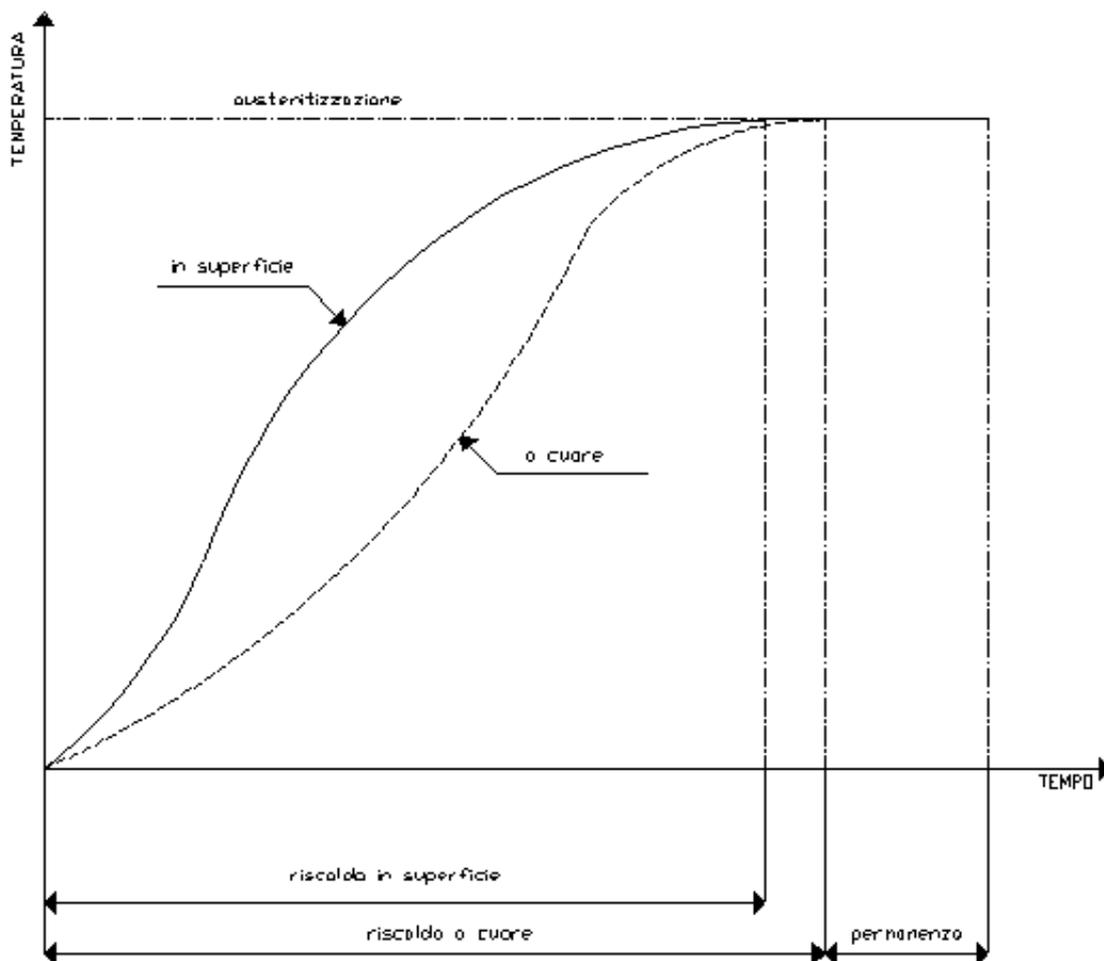


Figura 9.8: riscaldamento di austenizzazione in due stadi.

**Ambiente.**

Sono preferibili quelli neutri costituiti da Sali fusi , da atmosfere controllate, dal vuoto specie quando non si tollerano alterazioni chimiche superficiali e si desidera conservare al pezzo la brillantezza originaria.

Mezzo di tempra	Velocità di raffreddamento(acqua=1)
Acqua a 20°	1,00
Acqua a 40°	0,77
Acqua a 60°	0,46
Acqua a 80°	0,20
Acqua a 90°	0,06

Soluzione di NaCl 6% a 20°	1,16
Soluzione di NaOH 5% a 20°	1,19
Alcool etilico a 20°	0,12
Oli vegetali a 20°	0,20-0,42
Oli minerali a 20°	0,15-0,35
Oli animali a 20°	0,20-0,45

### **Legge di raffreddamento.**

È la legge che riguarda le variazioni successive, in funzione del tempo, della temperatura di un punto del pezzo considerato, dall'inizio del raffreddamento fino alla fine dell'operazione.

### **Legge di raffreddamento critico.**

È la legge di raffreddamento corrispondente alle condizioni limite di raffreddamento, che consentono tuttavia il completo svolgimento di una determinata trasformazione (ad esempio martensitica, bainitica) pure evitando il manifestarsi di una struttura preliminare indesiderabile.

### **La velocità di raffreddamento**

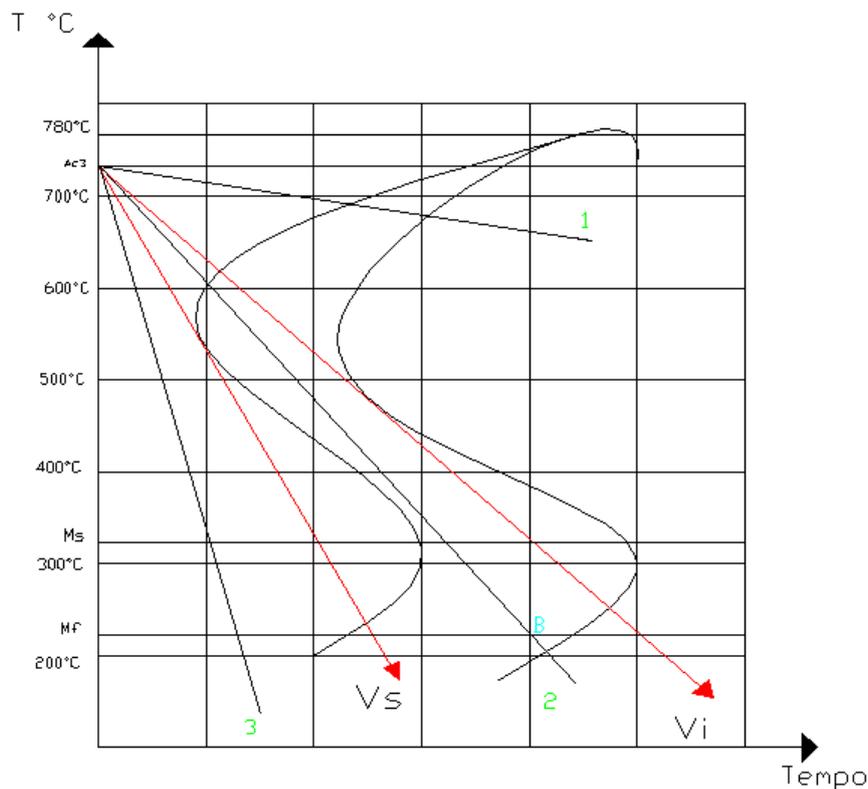


Figura 9.9: velocità critiche di raffreddamento.

Le rette, che a partire dal punto A3, sono tangenti alle curve indicano due particolari velocità di raffreddamento:

- Vs: *Velocità critica superiore*
- Vi: *Velocità critica inferiore*

Si possono avere tre casi fondamentali:

1) *la velocità di raffreddamento è inferiore a quella critica inferiore*: la retta 1 taglia le curve di trasformazione e quindi tutta l'austenite si sarà trasformata in perlite o in forme di costituzione simile alla perlite. In questo caso perciò non si sarà ottenuta alcuna tempra.

2) *La velocità di raffreddamento è intermedia:* retta 2 oltrepassata la prima curva iniziano le trasformazioni dell'austenite; osservando un campione al microscopio si trova, in corrispondenza del punto B (cioè nel campo compreso tra le due orizzontali) un nuovo importante costituente chiamato martensite.

3) *La velocità di raffreddamento, retta 3 è superiore a quella critica superiore:* la velocità è molto elevata e, dal momento che la traiettoria passa a sinistra del punto P, significa che essa è superiore ai 250°C/sec; in un secondo la temperatura deve scendere a meno di 550°C. In questo modo l'austenite non fa in tempo a trasformarsi in perlite o in forme analoghe, ma giunta sull'orizzontale, inizia la trasformazione in martensite che è completa alla linea Mf. La tempera quindi è perfetta e la struttura finale sarà quella martensitica. Nel caso che la velocità di tempera sia ancora superiore, non tutta l'austenite farà in tempo a trasformarsi, ma rimarrà affiancata alla martensite. Generalmente dopo una buona tempra si ha la struttura martensitica affiancata a quella austenitica. In questo caso al microscopio appaiono gli aghi scuri di martensite intrecciati con quelli più chiari di austenite.

In generale ogni acciaio possiede una definita velocità critica di raffreddamento (cioè la velocità minima che consente di ottenere la trasformazione diretta dell'austenite in martensite) che li conferisce la massima durezza. Tale velocità è tanto più elevata quanto più le curve di raffreddamento sono spostate a sinistra. È quindi massima per gli acciai al carbonio dotati di bassa temprabilità e massima per gli acciai autotempranti per i quali è sufficiente il raffreddamento in aria. La velocità critica di raffreddamento è invece minore di quella degli acciai al carbonio e decisamente minore degli autotempranti negli acciai legati al Ni, Cr, al CrNi, ecc. e ciò rappresenta una condizione favorevole nelle operazioni di tempra per evitare cricche, tensioni, distorsioni e rotture causate da elevata velocità critica di raffreddamento.

La velocità di raffreddamento, usando come mezzo temprante l'acqua, varia con la temperatura del pezzo, perché varia il meccanismo con cui il calore si trasmette. A temperature elevate l'acqua, evaporando, forma una guaina di vapore intorno al pezzo e il calore viene trasmesso per conduzione e irraggiamento; abbassandosi la temperatura la guaina di vapore si rompe, l'acqua viene in contatto con il pezzo ed evapora realizzando un raffreddamento molto energico fino a che, raggiunti i 100°C, la trasmissione del calore diventa molto piccola effettuandosi essenzialmente per convezione.

Un fenomeno analogo, ma meno marcato, presenta anche l'olio, mentre con bagni di metalli fusi, la velocità di raffreddamento diminuisce gradualmente col diminuire della temperatura del pezzo.

La tempra in acqua si usa per gli acciai comuni al carbonio, che per la loro piccola isteresi hanno un valore molto elevato di  $V_s$ ; mentre per gli acciai con forti isteresi si usa la tempra in olio, che diminuisce il pericolo di cricche di tempra, dovute alle tensioni interne che si stabiliscono nel pezzo. In altre parole il mezzo di tempra è funzione dell'attitudine alla tempra del materiale; tale attitudine è caratterizzata principalmente dalla temprabilità o penetrazione di tempra (di cui si è ampiamente discusso nel paragrafo 1.4), che è rappresentata dalle variazioni di durezza dalla superficie al cuore dei pezzi ed è influenzata dalla quantità di carbonio e di altri elementi di lega.

Il trattamento di tempra di cui si è appena parlato è un'operazione drastica che induce nel materiale tensioni anche rilevanti, che possono portare a deformazioni o rotture dei pezzi. Per gli acciai da bonifica, il successivo rinvenimento (si parlerà dopo del trattamento termico di **bonifica**) può ridurre il pericolo a cui si è accennato, mentre per gli acciai che vengono posti in esercizio con struttura martensitica, come ad esempio quelli da cementazione, le tensioni di tempra e le deformazioni sono un problema di cui bisogna tener conto. Questi fenomeni sono collegati al fatto che raffreddando un pezzo di acciaio di una certa massa con velocità superiore a quella critica è evidente che la parte esterna ad immediato contatto col mezzo di tempra sarà la prima ad attraversare l'orizzontale  $M_s$ , mentre il cuore del pezzo raggiungerà la temperatura  $M_s$  dopo un certo tempo.

## Acciaio ipoeutettoide

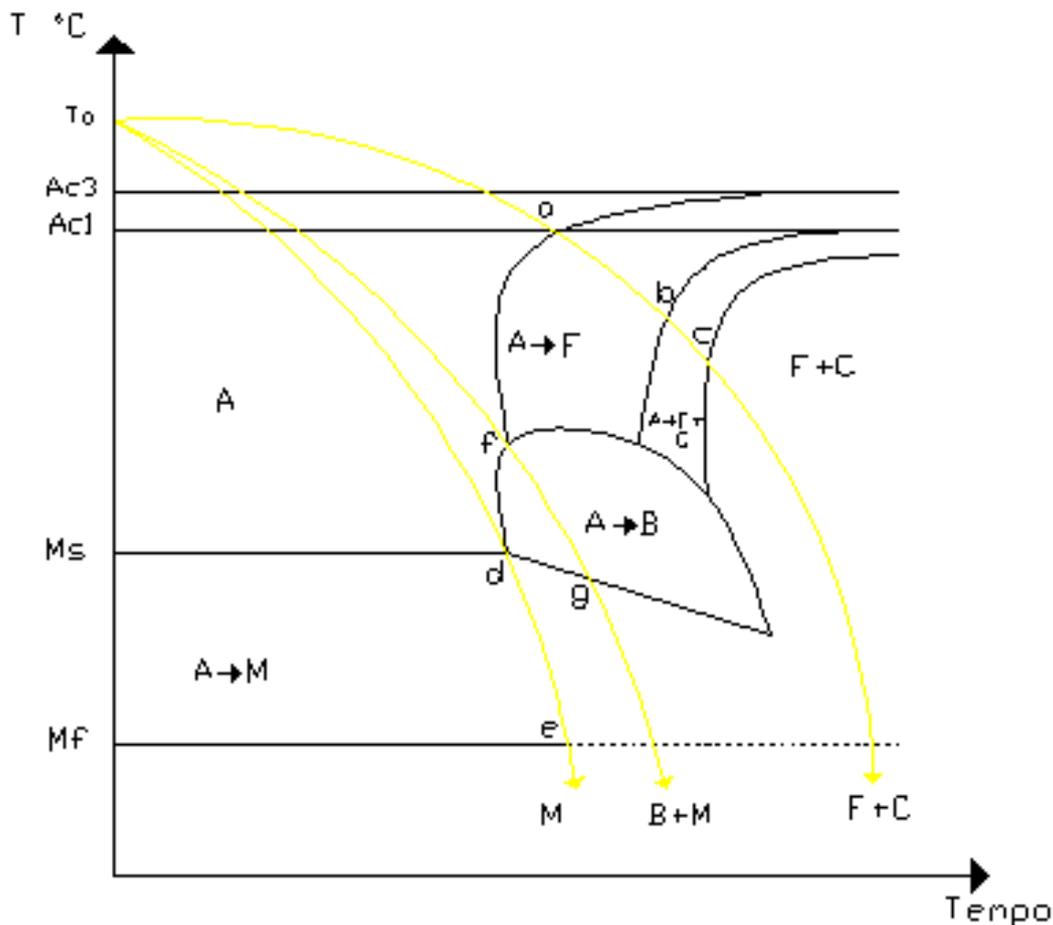


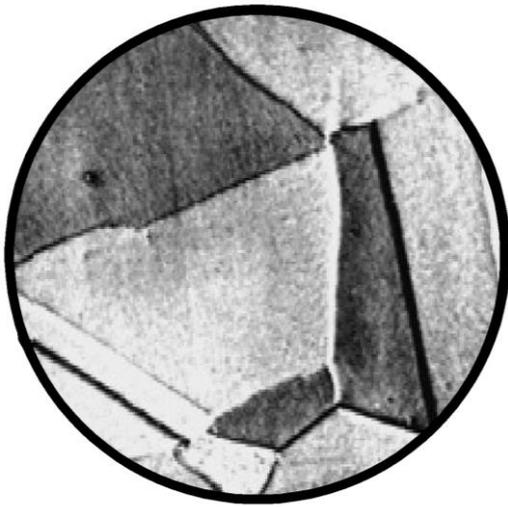
Figura 9.10: generiche traiettorie di raffreddamento da temperatura di austenitizzazione per un acciaio ipoeutettoide.

La figura mostra un diagramma simbolico CCT le cui curve sono relative a trasformazioni non anisotermiche, cioè curve di raffreddamento continuo (non interrotto) degli acciai. Questo diagramma è relativo a curve anisotermiche, cioè un insieme di curve tracciate nel sistema di coordinate semilogaritmiche: logaritmo decimale del tempo-temperatura, che definisce, per ogni legge di raffreddamento continuo (non interrotto), le temperature a cui iniziano e terminano le trasformazioni dell'austenite. Dal diagramma CCT relativo ad un generico *acciaio ipoeutettoide* si può constatare che:

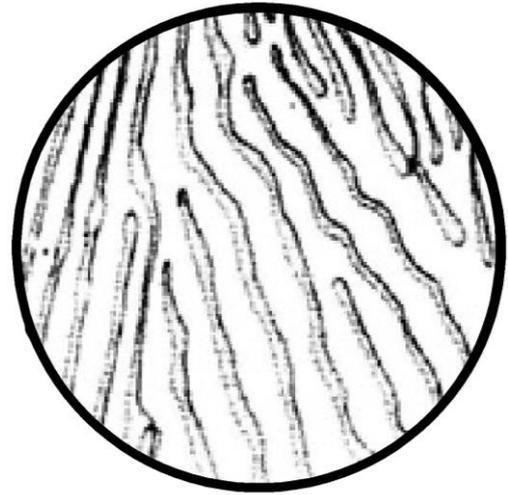
- Se l'acciaio austenizzato alla temperatura  $T_a$  (temperatura di austenizzazione) è raffreddato velocemente fino alla temperatura ambiente, in modo che la curva di raffreddamento non intersechi né la zona di trasformazione bainitica né quella perlitica, l'austenite rimane stabile fino alla temperatura  $M_s$ , alla quale inizia a trasformarsi progressivamente in martensite; alla temperatura  $M_f$  la trasformazione è praticamente completata (con eventuali tracce di austenite residua cioè di austenite non trasformata, che sussiste a temperatura ambiente);
- Se l'acciaio austenizzato alla temperatura  $T_a$  è raffreddato moderatamente in modo che la curva di raffreddamento attraversi i campi di trasformazione, l'austenite si trasforma negli aggregati tipici della regione attraversata: bainite, ferrite, ferrite + cementite;

-Se l'acciaio austenizzato alla temperatura  $T_a$  è raffreddato lentamente l'austenite si trasforma nei costituenti stabili ferrite e cementite.

È di particolare interesse notare che lo *scopo fondamentale del diagramma CCT* è che fornisce, per ogni legge di raffreddamento, le temperature a cui iniziano e terminano le trasformazioni dell'austenite. Consente perciò di prevedere quale struttura si ottiene raffreddando l'acciaio con una prefissata velocità di spegnimento dalla corretta temperatura di austenizzazione.



**Austenite**



**Pearlite**



**Bainite**



**Martensite**

*Figura 9.11: tipiche strutture delle leghe Fe-C.*

**Tempra diretta**

Si dice tempra diretta, il trattamento termico caratterizzato da un riscaldamento a temperatura superiore ad  $A_c$ ; permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere l'equilibrio strutturale; raffreddando fino a temperatura al di sotto di  $M_f$  con una velocità superiore alla velocità critica di tempre in modo da ottenere una struttura martensitica.

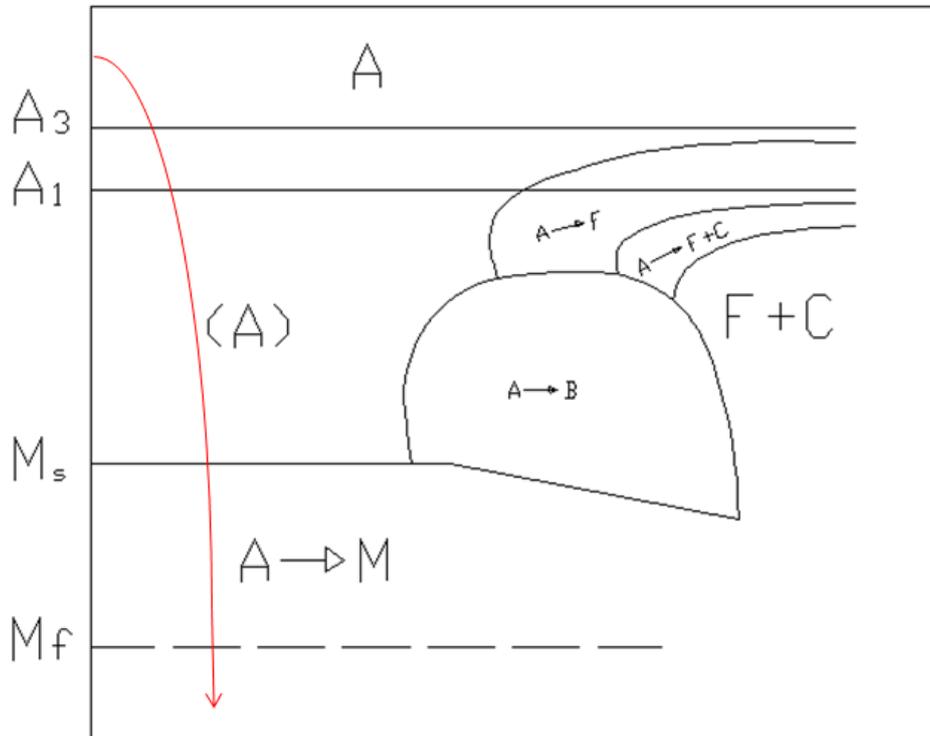
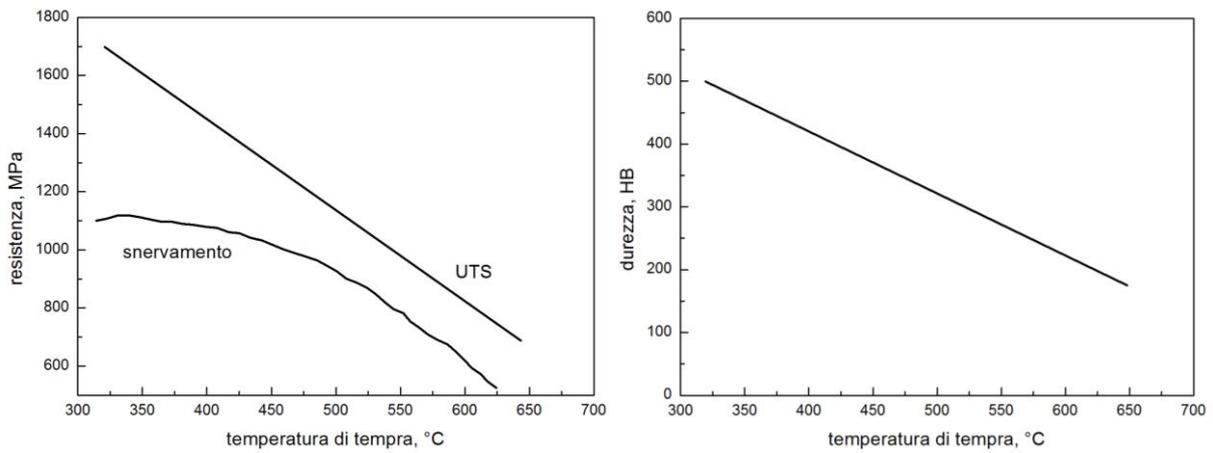


Figura 9.12: tempra diretta.



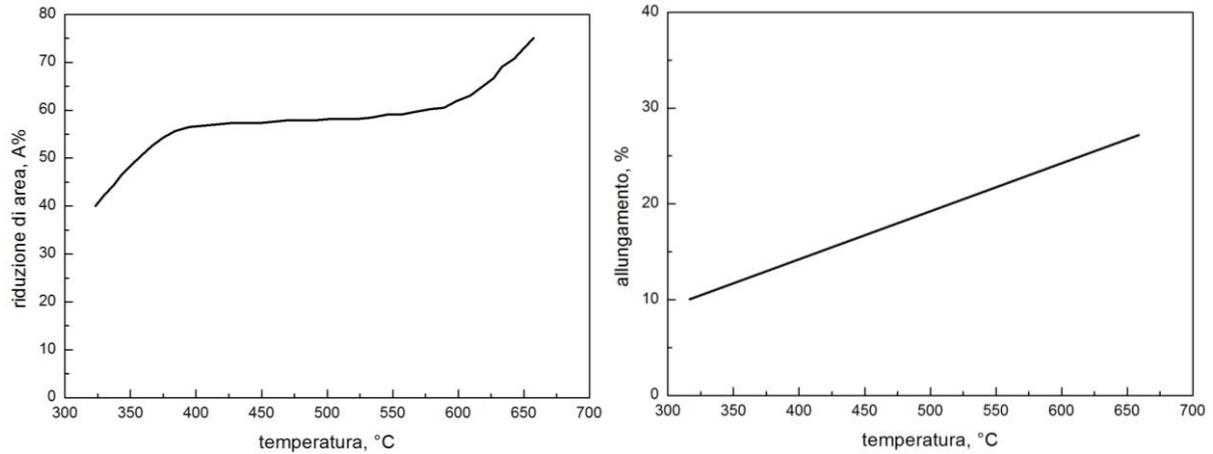


Figura 9.13: effetto della temperatura di tempra sulle proprietà meccaniche.

### Tempra Bainitica

Il ciclo termico comprende:

Un riscaldamento di austenizzazione.

Un raffreddamento sufficientemente rapido per evitare un inizio di trasformazione nel campo perlitico.

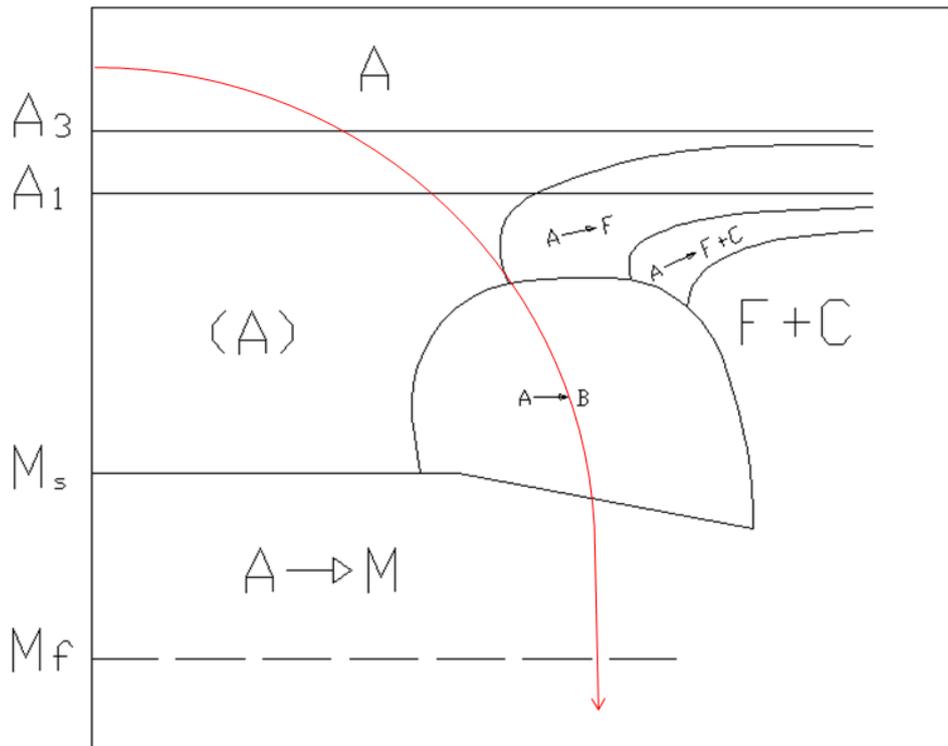


Figura 9.14: tempra bainitica.

Nel campo bainitico (zona di temperature superiori alla temperatura  $M_s$  dell'inizio della formazione della martensite) il ciclo termico potrà continuare, con una delle seguenti varianti:

-un rallentamento del raffreddamento e successivamente, quando la trasformazione intermedia (o bainitica) sia sufficientemente progredita, un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente.

-Una permanenza a temperatura costante e successivamente, quando la trasformazione intermedia (o bainitica) sia ultimata, un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente.

Nel caso a) la struttura sarà bainitico-martensitica mentre, nel caso b), sarà completamente bainitica.

Inoltre, la variante a) secondo la quale può essere presente della martensite, viene generalmente seguita da un rinvenimento. mentre la variante b) si utilizza senza rinvenimento. Questo trattamento, viene eseguito allo scopo di ottenere una struttura costituita da una mescolanza di martensite e bainite che compete una durezza elevata, mentre è ridotto il pericolo di cricche connesso con la tempra diretta.

La tempra bainitica (b) è consigliabile nel caso di pezzi aventi disegni complessi, soggetti a cricche e a distorsioni; si rinuncia con essa ad una parte della tenacità, assicurata dalla bonifica, ma in compenso si riduce il pericolo delle distorsioni.

### Tempra martensitica

E' un trattamento isotermico inteso a produrre una struttura martensitica, analoga alla tempra diretta.

Schematicamente il trattamento è rappresentato in figura 9.15.

La tempra martensitica consiste in un riscaldamento ad un temperatura superiore ad  $A_c$ ; permanenza a tale temperatura fino ad ottenere l'equilibrio strutturale (austenite). Il raffreddamento viene eseguito con una velocità superiore a quella critica di tempra per un tempo sufficiente a realizzare una certa uniformità di temperatura, ma non tale da provocare l'inizio della trasformazione dell'austenite, e quindi un raffreddamento più o meno rapido, al di sotto di  $M_f$ .

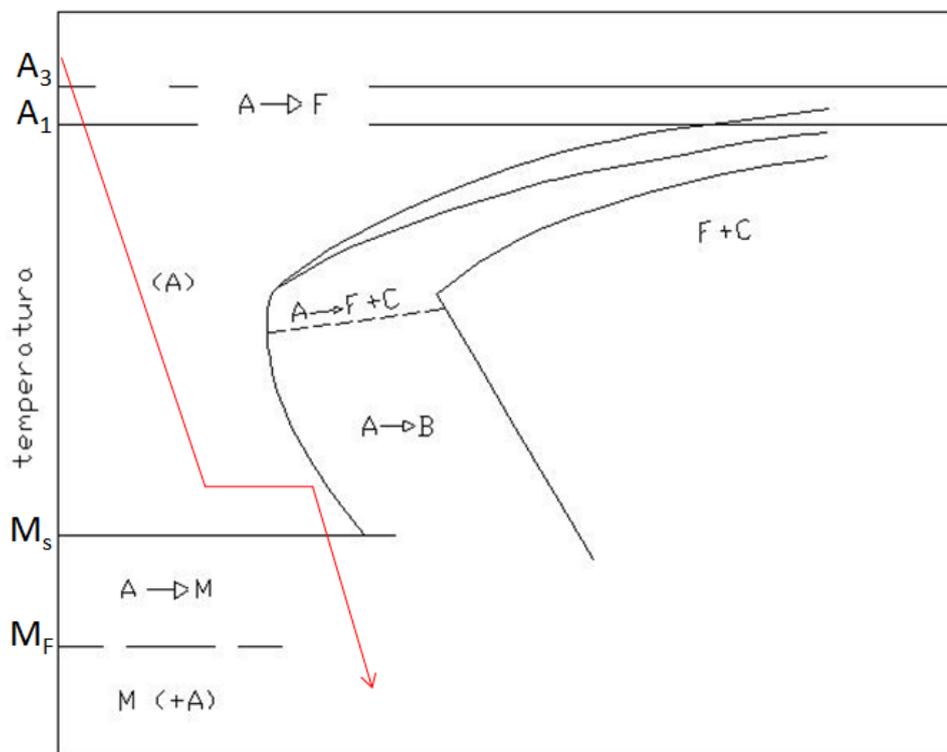


Figura 9.15: tempra martensitica.

Nella prima fase di riscaldamento, tutto procede come nella tempra diretta, ed anche durante la prima parte di raffreddamento (tratto AB). Nel tratto BC la temperatura rimane costante: come si vede BC è molto vicina alla temperatura  $M_s$  ed è in una zona di notevole stabilità dell'austenite; perciò una sosta a questa temperatura, purché non sia prolungata fino all'inizio di trasformazione bainitica assicura che l'austenite non si trasformi in prodotti perlitici o bainitici.

Il successivo raffreddamento, secondo CD, provoca la trasformazione dell'austenite in martensite, fra  $M_s$  e  $M_f$ .

La struttura finale è perciò completamente martensitica come un'acciaia temprato normalmente ma maggiormente distesa.

Lo scopo di questo trattamento è di ottenere una struttura martensitica che conferisce al materiale particolari caratteristiche di durezza, riducendo il pericolo di distorsione o cricche di tempra negli acciai particolarmente sensibili a tali fenomeni.

Ciò è una conseguenza del fatto che la sosta a temperatura prossima ad  $M_s$  consente di ottenere nel pezzo una uniformità di temperatura in tutte le sue parti, per cui, nel successivo raffreddamento, sono notevolmente ridotte le distorsioni dovute alle contrazioni differenziali.

In altre parole: noi tempriamo sempre per ottenere un materiale martensitico, ma il processo risulta meno drastico.

### ***Tempra differita martensitica***

Poiché la trasformazione austenite→martensite avviene con aumento di volume, l'espansione della zona interna è ostacolata dallo strato superficiale già martensitico e induce quindi nel materiale quello stato di tensioni che può provocare gli inconvenienti descritti. Per evitare l'insorgere di questo problema è stato messo a punto un particolare processo di tempra, leggermente differente da quello per così dire "tradizionale", detto **tempra differita martensitica** (la cui curva è evidenziata in blu nel seguente diagramma) ad una temperatura poco superiore ad  $M_s$ , per una durata tale da far sì che l'austenite non subisca durante tale interruzione modificazioni apprezzabili e nel contempo sia raggiunto l'equilibrio termico del pezzo. Si procede poi ad un raffreddamento fino a temperatura ambiente secondo determinate condizioni, affinché la formazione di martensite sia pressoché totale.

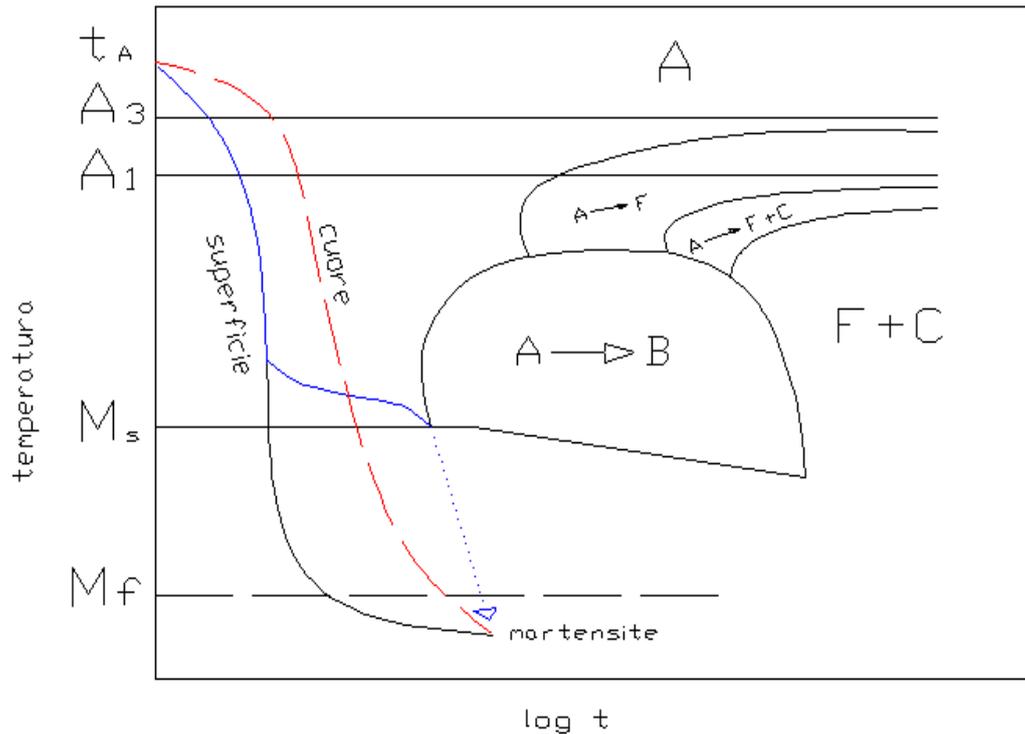


Figura 9.16: tempra differita martensitica.

### Normalizzazione

Consiste in un riscaldamento ad una temperatura superiore ad  $A_{c3}$ , per un tempo sufficiente ad austenitizzare completamente il materiale, seguito da raffreddamento in aria calma o mossa. Viene generalmente eseguita su pezzi grezzi di lavorazione a caldo per affinare ed uniformare il grano allo scopo di predisporre l'acciaio nel modo migliore per i successivi trattamenti termici. Le strutture e le durezze che si ottengono sono in stretta relazione con il tipo di acciaio e con le dimensioni dei pezzi: acciai ipoeutetoidi al "C" o debolmente legati danno luogo ad una struttura costituita da ferrite e perlite, mentre con l'aumentare dei tenori di elementi leganti si formano strutture miste con costituenti più duri come bainite e martensite.

### Rinvenimento

Il rinvenimento si definisce come un riscaldamento a temperatura inferiore all'intervallo critico di un prodotto siderurgico, effettuato dopo la tempra.

Possiamo affermare che il massimo rendimento dell'operazione tempra lo possiamo ottenere con il successivo trattamento di rinvenimento; l'insieme di questi due trattamenti si chiama appunto bonifica.

Riscaldamento fino ad una temperatura al di sotto di  $A_{c1}$ ,

Permanenza in temperatura per omogeneizzare la struttura,

Raffreddamento secondo una legge prefissata;

Parametro di rinvenimento:

$$P = T(k + \log t)$$

Scopo:

Lo scopo del rinvenimento in linea di massima è quello di diminuire notevolmente la durezza e aumentare la tenacità.

Quando nel materiale vi è presente una quantità sensibile di austenite residua, il rinvenimento può determinare un aumento di durezza.

Per la maggior parte degli impieghi, l'acciaio temprato risulterebbe troppo fragile, quindi per mezzo di un successivo riscaldamento (o rinvenimento) viene favorita la diffusione degli atomi di carbonio che abbandonano lentamente il "reticolo martensitico" per assumere la normale forma della cementite.

Con il rinvenimento, vi è una riduzione nel materiale delle tensioni interne provocate dalla tempra, una diminuzione della durezza che è però legata da un incremento di tenacità che si riscontra sul materiale.

Durante il rinvenimento la struttura della martensite subisce una trasformazione continua e progressiva; si può dire in generale che la struttura finale dopo il rinvenimento ad una certa temperatura corrisponde, quantitativamente, a quella che si origina dalla trasformazione diretta della austenite alla stessa temperatura.

Dal punto di vista strutturale però vi sono notevoli differenze. Questo fenomeno lo si può notare quando il rinvenimento viene effettuato a temperature più alte, tali da originare la perlite.

Quando la perlite si forma per trasformazione dell'austenite, la struttura è lamellare; questo non capita quando si forma per decomposizione della martensite che diventa globulare, in tal caso è detta sorbite.

Per avere idea delle strutture di rinvenimento, consideriamo la martensite di un acciaio eutettoide sottoponendola a diversi rinvenimenti a temperature diverse:  
-150-230°C: la martensite tetragonale (HRC 65) si trasforma in martensite cubica, l'eventuale austenite residua si decompone. A volte si può ottenere un leggero aumento di durezza dovuto all'austenite decomposta, oppure alla cementite precipitata in forma finissima.

-230-400°C: si forma della cementite globulare finissima (HRC 62-50)

-400-650°C: si viene a formare della sorbite fine, uniforme, che assicura al materiale la massima tenacità (HRC 45-20)

-650-723°C: Si può quasi definire una vera e propria ricottura, la cementite è globulare e molto visibile al microscopio, la durezza è molto bassa e si presta alle lavorazioni alle macchine utensili.

Con tale trattamento si permette all'acciaio che si trova in uno stato di equilibrio instabile di modificare la sua struttura e di evolvere verso uno stato più vicino allo stato fisico-chimico di equilibrio e questo ritorno verso lo stato di equilibrio risulta essere più o meno completo a seconda del valore della temperatura e del tempo di rinvenimento.

Nei diagrammi che seguono apprezzeremo come variano le caratteristiche meccaniche di un acciaio proprio in funzione di questi due parametri. Il primo è relativo all'acciaio 39 NiCrMo3 che ha subito una tempra da 850 °C in olio e rinvenimento di 2 ore; pertanto fissato il parametro tempo(2 ore) vediamo come le caratteristiche meccaniche variano a seconda della temperatura di rinvenimento.

Si può apprezzare dal grafico che un aumento della temperatura di rinvenimento(a tempo fissato) comporta una diminuzione dei valori di R( limite di rottura), Rs(limite di snervamento) che sono sinonimo di diminuzione di durezza; al contrario, temperature via via più elevate portano ad un aumento dei valori di A(allungamento percentuale a rottura) che è sinonimo di miglioramento delle caratteristiche di duttilità, di KCU e KV che sono sinonimo di un miglioramento della resilienza del materiale che rappresenta la capacità di resistere a sollecitazioni dinamiche.

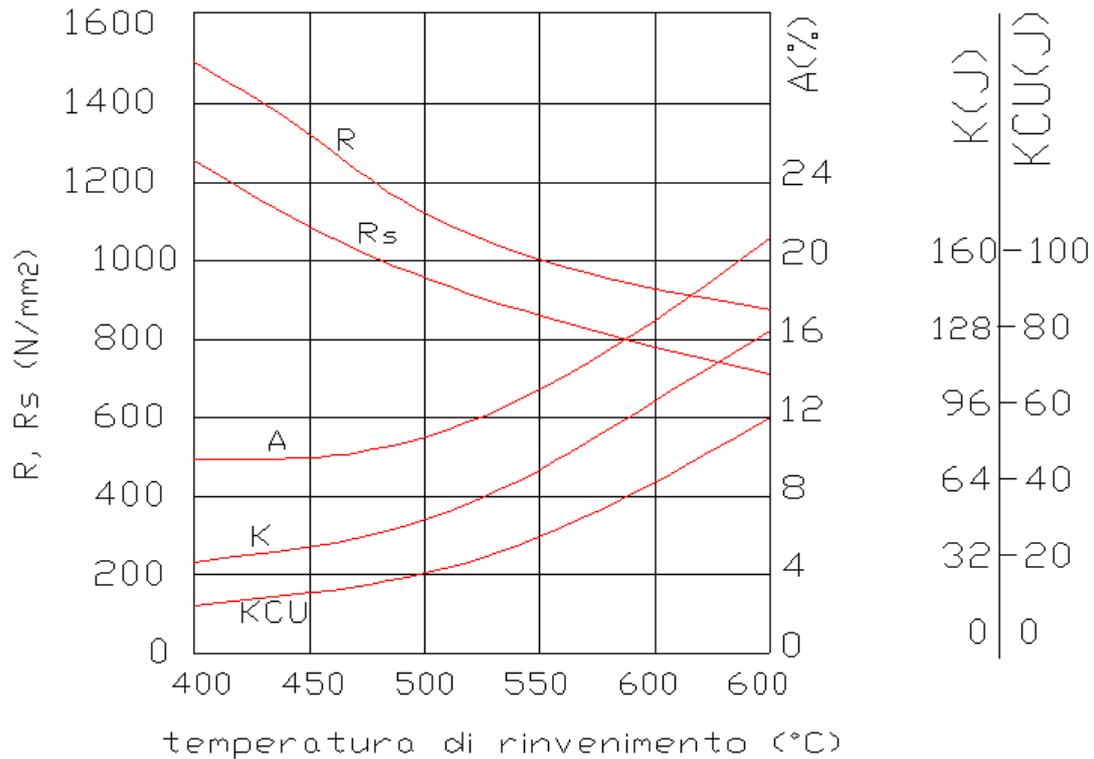


Figura 9.17: variazione delle proprietà meccaniche al variare della temperatura di rinvenimento.

Il secondo diagramma rappresenta l'influenza che ha il tempo sui valori di R( carico di rottura); ciascuna curva mostra pertanto come l'aumento della durata di rinvenimento, a valori di temperatura man mano fissati, influisca sulle caratteristiche meccaniche di un acciaio da bonifica. La durata del rinvenimento agisce come indicato nel grafico, in cui sono riportate curve per le diverse temperature: passato un certo tempo(che sarà tanto minore quanto maggiore è la temperatura), le caratteristiche meccaniche dell'acciaio non sono più modificate da un ulteriore mantenimento a questa temperatura, perché più rapidamente si raggiunge una struttura stabile.

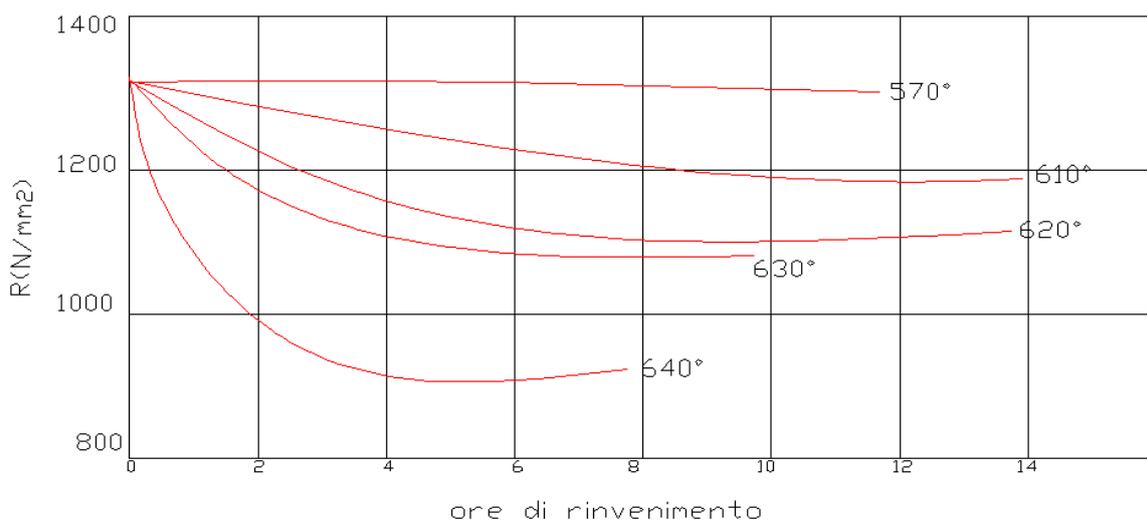


Figura 9.18: variazione di R col parametro di rinvenimento.

Le due variabili operative, temperatura e durata del rinvenimento, che influiscono in modo concomitante sulle caratteristiche meccaniche, possono essere messe in stretta relazione in un unico parametro, così definito:

$$P = T(K + \log t)$$

dove P è il parametro di rinvenimento, T è la temperatura assoluta del trattamento espressa in Kelvin, k è una costante, che per gli acciai assume il valore 20, t è il tempo espresso in ore. In tal modo un'unica curva è in grado di rappresentare l'andamento di una determinata caratteristica meccanica al variare delle condizioni di rinvenimento, così come mostra la seguente figura, che rappresenta la variazione della durezza al variare del parametro di rinvenimento.

### ***Fragilità da rinvenimento***

La fragilità di rinvenimento si manifesta in certi tipi di acciai con una degradazione della resilienza per effetto di un raffreddamento lento da temperature di circa 600°C a temperature da 600-450°C; la causa è legata ad un raffreddamento lento.

Gli acciai più suscettibili alla fragilità di rinvenimento sono quelli che contengono forti quantità di manganese, fosforo e cromo, mentre gioca a nostro vantaggio il fatto che il molibdeno riduce il pericolo di fragilità di rinvenimento.

Le aggiunte di molibdeno negli acciai da bonifica sono indispensabili quando si devono fabbricare enormi pezzi in quanto nelle zone centrali è impossibile avere un raffreddamento veloce come quello che avviene nelle superfici di contatto con il refrigerante, quindi si sarebbe venuta a formare una certa fragilità interna.

La presenza di molibdeno è consigliabile anche negli acciai da nitrurazione perché venendo sottoposti al trattamento di nitrurazione a circa 500-520°C si potrebbe avere una certa fragilità.

### ***La bonifica***

E' un trattamento termico applicato agli acciai da costruzione che consiste in una tempra martensitica seguita da un opportuno rinvenimento.

Si utilizza per ottenere un compromesso tra tenacità e durezza.

La struttura dell'acciaio da costruzione bonificato dipende sia dalla finezza della sorbite e quindi dalla temperatura di rinvenimento adottata, ma anche dalla struttura più o meno grossolana della martensite di tempra quindi, è necessario adottare una temperatura di tempra più bassa possibile.

Inoltre è necessario che la tempra martensitica abbia raggiunto il cuore, cioè la temprabilità dell'acciaio prescelto sia sufficiente per le dimensioni del pezzo da temprare, se la struttura del cuore fosse per errore bainitica o addirittura perlitica, il rinvenimento non potrebbe aver nessun effetto.

In conclusione, la bonifica degli acciai è un complesso di operazioni che richiedono una attenta valutazione di tutte le condizioni:

tipo di acciaio; composizione dell'acciaio; dimensioni del pezzo; natura del mezzo temprante; temperatura e durata del rinvenimento; ecc....

Un errore di valutazione o di esecuzione può condurre a risultati scarsamente soddisfacenti.  
distensione

Riscaldamento e permanenza adeguata a temperatura notevolmente inferiori ad Ac1 seguita da raffreddamento generalmente lento.

La distensione di un acciaio cementato ha lo scopo di ridurre le tensioni interne senza degradare sensibilmente la durezza.

In Generale il trattamento di distensione viene fatto a 150-180°C per gli acciai al carbonio o debolmente legati, ed a 170-210°C per gli acciai da cementazione più ricchi di elementi di lega.

Ricordiamo tuttavia che, specie nei pezzi cementati sottoposti a sollecitazioni di flessione alternata, non è sempre opportuna la eliminazione completa dello strato di compressione superficiale il quale può migliorare le caratteristiche di resistenza a fatica del materiale.

Ricottura:

Lo scopo della ricottura è ottenere un addolcimento del materiale, per renderlo più lavorabile all'utensile e per consentire l'ulteriore deformazione plastica a freddo; ottenimento di determinate proprietà fisiche o meccaniche; eliminazione più o meno completa degli effetti di tempra.

### **Ricottura**

Il trattamento termico di ricottura ha per scopo quello di ottenere un addolcimento del materiale, per renderlo più lavorabile all'utensile e per consentire l'ulteriore deformazione plastica a freddo; viene altresì effettuato per ottenere determinate proprietà fisiche e meccaniche e per eliminare in maniera più o meno completa gli effetti della tempra.

Esso consta di tre fasi che ora andremo ad analizzare nel dettaglio:

Riscaldamento progressivo fatto ad una temperatura  $t_A$  superiore al punto  $Ac_3$ , in modo da trasformare la struttura dell'acciaio nella soluzione solida  $\gamma$ ;

Mantenimento a temperatura  $t_A$  per un tempo sufficiente ad assicurare che effettivamente tutte le parti del pezzo abbiano raggiunto tale temperatura ed abbiano potuto trasformarsi completamente nella fase  $\gamma$ ;

Raffreddamento lento (in forno), in modo che tutte le trasformazioni possano avvenire in senso inverso senza eccessiva isteresi né fenomeni di raffreddamento, in condizioni cioè prossime a quelle di equilibrio, per le quali sono valide le indicazioni dei diagrammi di stato.

Quello appena descritto è il trattamento termico di **ricottura completa** per distinguerlo da quelli di **ricottura di lavorabilità** e **ricottura isotermica** di cui si parlerà a breve. Lo scopo principale della ricottura completa è di rendere l'acciaio più omogeneo e più dolce per le successive lavorazioni.

### **La ricottura completa**

Riscaldamento a temperatura al di sopra dell'intervallo critico, permanenza a tale temperatura per un tempo conveniente.

Raffreddamento molto lento nel campo di temperatura compreso nell'intervallo critico; il raffreddamento finale a temperatura ambiente, può essere più o meno rapido.

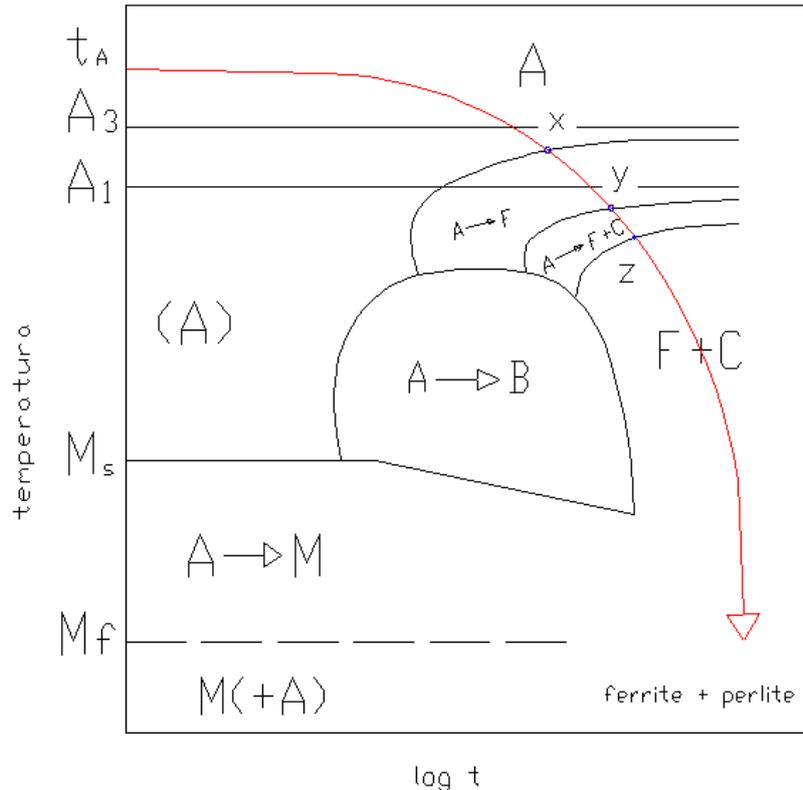


Figura 9.19: ricottura completa.

Scopi :

Rendere l'acciaio più omogeneo e più dolce per le successive lavorazioni.

Questa ricottura, come risulta dalla definizione, avviene a temperatura molto alta, addirittura nel campo di esistenza dell'austenite.

Naturalmente, con questo trattamento , si sopprimono tutti gli effetti dovuti a trattamenti termici e l'acciaio, passando dal campo austenitico a quello perlitico , si rinnova completamente.

Il tempo di ricottura dipende essenzialmente dai seguenti fattori:

- La forma e le dimensioni del pezzo;
- La conducibilità termica del materiale da trattare
- La presenza di eventuali leganti
- La tendenza all'ingrossamento del grano.

In particolare, raggiunta la temperatura corrispondente all'ordinata X, inizia la trasformazione dell'austenite in ferrite, mentre al punto Y la restante austenite comincia a decomporsi in perlite; tale prosegue fino al raggiungimento delle coordinate del punto Z.

La struttura così ottenuta non subirà ulteriori trasformazioni e a temperatura ambiente risulterà costituita da ferrite e perlite.

La ricottura oltre all'annullamento delle eventuali differenze di struttura, porta anche all'annullamento di incrudimenti dovuti, ad esempio, alle lavorazioni a cui è stato sottoposto il pezzo.

Inoltre, grazie al lento raffreddamento, si ottiene una struttura perlitica caratterizzata da una notevole duttilità e dolcezza e da una buona lavorabilità plastica a freddo.

Nonostante questi risultati la ricottura completa non viene industrialmente quasi mai eseguita per più ragioni: innanzi tutto perché il raggiungere temperature superiori ad  $A_{c3}$  è poco economico, in secondo luogo, perché richiede un notevole impiego di tempo e di mezzi , ed infine perché la ricottura porta generalmente ad una struttura a grossi grani, che non è la migliore per la lavorazione alle macchine utensili con asportazione di trucioli, e non sempre è adatta per i trattamenti termici successivi.

**Ricottura di lavorabilità**

Riscaldamento a temperatura leggermente al di sotto dell'intervallo critico  $A_{c1}$  (circa  $100^\circ$ ), un mantenimento prolungato ed un raffreddamento lento.

Scopo:

Rendere l'acciaio più facilmente lavorabile a freddo ed eliminare le eventuali tensioni interne.

Questo trattamento non favorisce una migliore lavorabilità alle macchine utensili, ma piuttosto un addolcimento tale da favorire una migliore deformabilità a freddo.

**Ricottura isotermica**

Un ciclo di ricottura in molti casi più conveniente è quello della **ricottura isotermica**, la cui messa a punto è scaturita dallo studio delle curve di trasformazione isotermica dell'austenite. Esso si differenzia essenzialmente da quello precedente nel raffreddamento che si effettua in due stadi successivi.

Dalla temperatura di austenitizzazione, l'acciaio viene raffreddato, più o meno rapidamente, a temperatura leggermente inferiore ad  $A_{r1}$ , per esempio quella corrispondente all'orizzontale XYZ. Durante il mantenimento a questa temperatura si osserva dapprima la trasformazione dell'austenite in ferrite (intervallo X-Y) e successivamente, nel tempo corrispondente all'intervallo Y-Z, la restante austenite si trasforma in perlite; il trattamento termico termina con un raffreddamento (all'aria o in un mezzo più rapido) fino a temperatura ambiente. La struttura che si ottiene è costituita da ferrite e perlite.

Lo scopo di questo trattamento è ottenere una migliore lavorabilità alle macchine utensili, però rispetto a quello descritto in precedenza comporta un vantaggio economico legato alla riduzione del tempo necessario per completare il trattamento.

La ricottura isotermica, in particolare, consiste in un riscaldamento a temperatura, nell'intervallo  $A_{c1} \div A_{c3}$  oppure sopra  $A_{c3}$ , seguito da un raffreddamento ad una velocità relativamente elevata fino ad una conveniente temperatura del campo perlitico alla quale si permane per il tempo sufficiente a completare la trasformazione. Dopo di che il raffreddamento finale, fino a temperatura ambiente, può essere condotto velocemente con notevole guadagno di tempo.

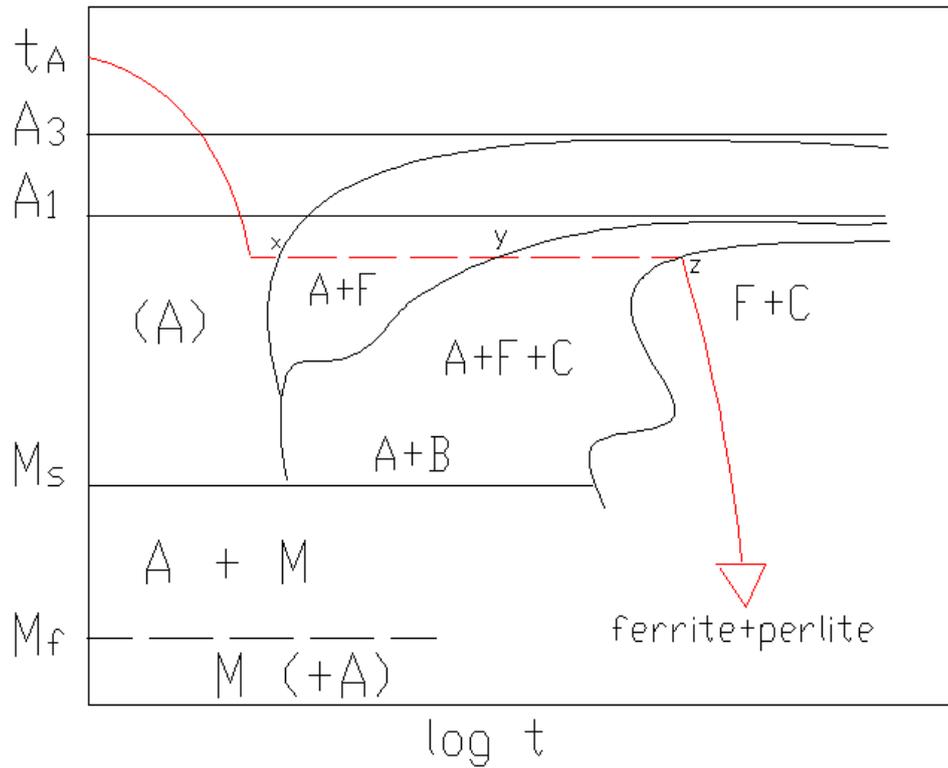


Figura 9.20: ricottura isoterma.

- Riscaldamento ad una temperatura superiore ad  $A_{c3}$ , per gli acciai ipoeutettoi, permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere, nelle zone interessate, l'equilibrio strutturale.
- Raffreddamento più o meno rapido, ad una temperatura leggermente inferiore ad  $A_{c1}$ , permanenza a questa temperatura per il tempo necessario a realizzare la completa trasformazione dell'austenite in una struttura relativamente dolce, di ferrite e carburi
- Raffreddamento, a velocità più o meno rapida fino a temperatura ambiente.

**acciaio ipoeutettoide**

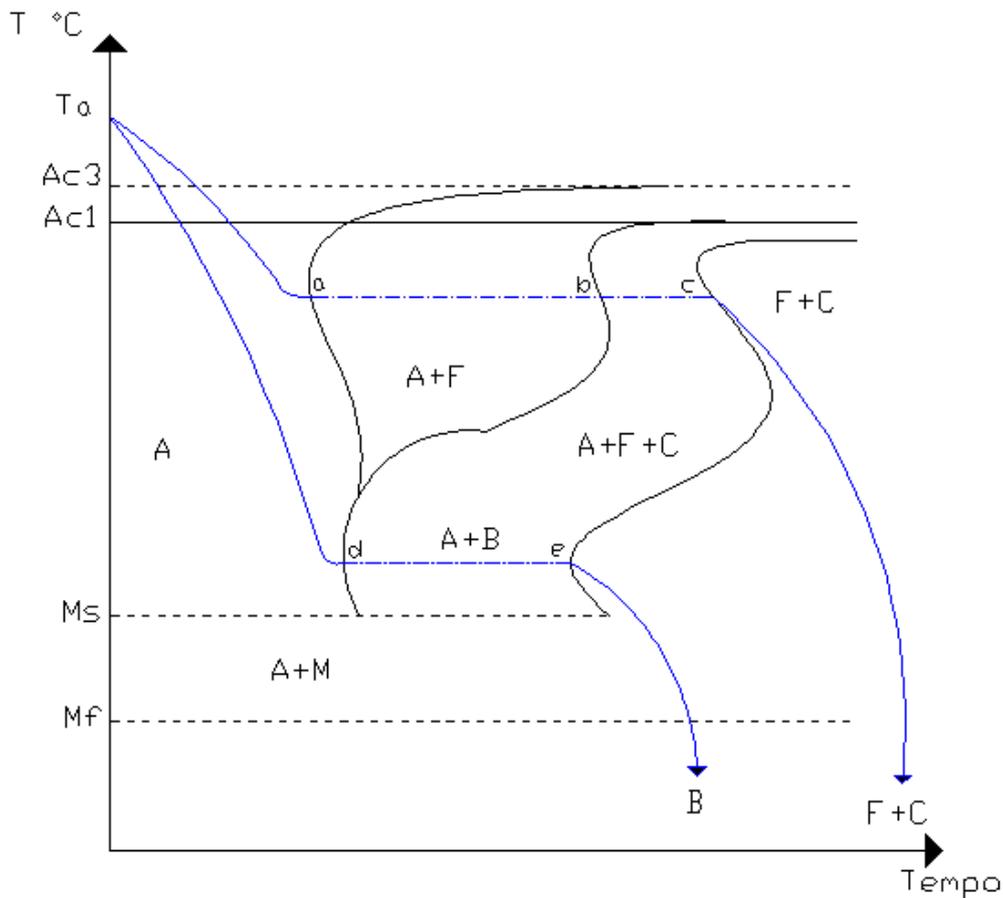


Figura 9.21: differenti tipi di ricottura.

La figura mostra un diagramma CCT le cui curve sono relative a trasformazioni in condizioni isoterme tempo temperatura degli acciai. Questo diagramma è relativo a curve isoterme in quanto la trasformazione strutturale dell'austenite avviene a temperatura costante. È un insieme di curve tracciate in un sistema di coordinate logaritmiche: logaritmo decimale del tempo-temperatura, che definisce, per ciascun livello di temperatura gli istanti iniziali e finali della trasformazione dell'austenite in condizioni anisotermiche. Dal diagramma TTT di figura relativo ad un acciaio ipoeutettoide si può constatare che:

-La curva "Ta a b c" rappresenta la cosiddetta ricottura isoterma in seguito alla quale l'austenite si trasforma a temperatura costante in ferrite e in cementite. Infatti l'austenite stabile alla temperatura Ta è raffreddata rapidamente fino alla temperatura corrispondente all'ordinata del punto a (cioè al di sotto dell'intervallo critico), ed a tale temperatura è conservata per un tempo conveniente (ascissa del punto c) in modo che nell'intervallo di tempo "a-b" avvenga la trasformazione di una porzione di austenite in ferrite, mentre nell'intervallo "b-c" si completa la trasformazione dell'austenite restante in cementite. La scelta del livello di temperatura costante di trasformazione è fatta ponendo presente nel diagramma di Bain relativo all'acciaio da trattare la struttura che si desidera conseguire (ferrite + perlite, perlite, perlite + cementite). Il raffreddamento viene in seguito ultimato in un modo qualunque fino a temperatura ambiente. La ricottura isoterma ha lo scopo di ottenere, nel tempo più breve, un elevato grado di addolcimento unitamente a un'alta lavorabilità negli acciai destinati a lavorazioni meccaniche particolarmente impegnative dove la ricottura di lavorabilità non è sufficiente.

Si usa distinguere fra ricottura "rapida" (che da una struttura con perlite lamellare) ed una ricottura isoterma di "globulizzazione" con un tempo di permanenza alla temperatura di trasformazione piuttosto lungo; quest'ultimo tipo di ricottura consente di ottenere la cosiddetta "perlite globulare" ed è considerata la ricottura tipica degli acciai ipereutetoidi per ogni tipo di lavorazione.

Si riscalda al di sopra di A<sub>3</sub>. Dapprima avviene la trasformazione dell'austenite in ferrite e successivamente la restante austenite si decompone in perlite.

Con la ricottura isoterma si ottiene la stessa struttura ferritico-perlitica ma il rapido raffreddamento iniziale ed in trattamento isoterma successivo migliorano le caratteristiche di lavorabilità del materiale ottenuto.

### ***Ricottura di addolcimento***

Comprende un riscaldamento a temperatura al di sotto del punto di trasformazione A<sub>c1</sub>, un mantenimento adeguato a questa temperatura ed infine un raffreddamento a piacere anche in aria libera. Questo trattamento, che per la sua economicità è il più diffuso per gli acciai da costruzione, viene eseguito sia per addolcire l'acciaio che per eliminare tensioni residue ed effetti di deformazione plastica. La struttura ottenuta è prevalentemente costituita da forme perlitiche globulari molto fini, non sempre ben risolte. Appartiene a questa classe la cosiddetta ricottura di lavorabilità che viene normalmente eseguita ad una temperatura di circa 50 °C al di sotto del punto A<sub>c1</sub> in modo da addolcire il materiale senza modificarne sostanzialmente la struttura.

### ***Tempra superficiale***

Sempre nell'ambito dei trattamenti che mirano ad ottenere pezzi che presentano un'elevata durezza superficiale mantenendo una buona tenacità al cuore, si iscrive il trattamento di tempra superficiale. Per ottenere tale risultato si riscalda parzialmente il pezzo solo in corrispondenza della superficie, in modo da ottenere, dopo la tempra, il pezzo col nucleo centrale dolce e tenace perché non è stato portato a temperatura superiore ad A<sub>c1</sub>. Il raffreddamento si effettua dopo un tempo rapido di austenitizzazione, in modo da evitare il trasferimento di calore per conduzione verso l'interno del pezzo. A tale fase segue un raffreddamento energico. 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.

Finisce qui l'abbondante sezione dedicata agli acciai e ai loro trattamenti termici di maggior interesse applicativo, pertanto si passerà ora a descrivere quelli che sono i trattamenti termici che riguardano altri importanti metalli e le principali leghe non ferrose.

### ***Introduzione ai trattamenti termochimici di diffusione***

I trattamenti superficiali hanno come obiettivo quello di ottenere una durezza elevata sulla superficie del pezzo insieme ad un'elevata duttilità e una buona tenacità del cuore; un metodo per ottenere tale risultato consiste nel modificare la composizione chimica della superficie mediante diffusione allo stato solido di uno o più elementi chimici.

Dei trattamenti termochimici di diffusione eseguiti sugli acciai e di notevole importanza applicativa si ricordano: la *cementazione*, trattamento eseguito con sostanze carburanti per avere un arricchimento del tenore di carbonio alla superficie; la *nitrurazione*, per avere un arricchimento in superficie di azoto; la *carbonitrurazione*, nella quale si ha diffusione contemporanea di carbonio e azoto; la *solfonitrurazione*, nella quale si ha diffusione contemporanea di zolfo e azoto; la *crominizzazione*, con aggiunta di cromo; la *calorizzazione*, con arricchimento di alluminio per aumentare la resistenza all'ossidazione a caldo; la *sherardizzazione*, con diffusione di zinco.

La base fisica dei trattamenti di cementazione e nitrurazione risiede nell'elevata diffusività di C e N nel Fe. La cementazione è realizzata alla temperatura di austenitizzazione di acciai a basso

contenuto di carbonio. Per una concentrazione  $c_1$  di carbonio sulla superficie dell'acciaio la soluzione della seconda equazione di Fick è data da:

$$c = c_1 - (c_1 - c_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Ricordando che il coefficiente di diffusione  $D$  varia col contenuto di carbonio nell'acciaio.

La nitrurazione viene normalmente condotta a temperature inferiori (500-550°C) quindi in fase ferritica dove la solubilità dell'azoto è superiore a quella del carbonio. Gli acciai da nitrurazione contengono normalmente diversi quantitativi di Cr (0.1%), Al (1%), V o Mo (0.2%) per formare nitruri indurenti.

### **Cementazione**

La cementazione è un trattamento termochimico di diffusione avente come obiettivo quello dell'arricchimento in carbonio di uno strato superficiale del pezzo da trattare. Tale arricchimento si effettua mediante contatto con un mezzo carburante pulverulento, pastoso, liquido oppure gassoso. L'operazione di diffusione è sempre seguita da una tempra, in modo da ottenere un indurimento dello strato arricchito per formazione di martensite. Inoltre l'indurimento per tempra martensitica induce la formazione di sforzi di compressione nella zona superficiale del pezzo, la cui resistenza a fatica risulta migliorata.

L'arricchimento in carbonio della struttura è lo stadio termochimico del trattamento. Si effettua mediante contatto ad alta temperatura del pezzo con un mezzo cementante. In tale modo si forma sulla superficie del pezzo (avente un tenore in carbonio iniziale di 0.1-0.2%) uno strato superficiale più o meno ricco in carbonio.

I tenori superficiali finali variano fra 0.7 e 1.2%.

Si hanno due fenomeni contemporanei:

- una reazione chimica che fornisce il carbonio alla superficie del metallo;
- un processo di diffusione del carbonio nella zona superficiale, dalla superficie verso l'interno.

Le condizioni di diffusione del carbonio sono scelte in base al fatto che la solubilità del carbonio in fase austenitica è molto più elevata che in fase ferritica e che il coefficiente di diffusione aumenta con la temperatura. Il trattamento di diffusione avviene quindi in fase austenitica a 900-950°C. I tempi di mantenimento (diverse ore) sono piuttosto lunghi, in quanto temperature di trattamento più elevate rischiano di condurre ad un ingrossamento del grano inaccettabile. Si utilizzano tre tipi di cementi: cementi pulverolenti o pastosi, cementi liquidi e cementi gassosi.

Nella cementazione gassosa l'atmosfera del forno è costituita da un gas portante con aggiunte di metano  $\text{CH}_4$  o di propano  $\text{C}_3\text{H}_8$  (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  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ . La  $\text{CO}_2$  e l' $\text{H}_2\text{O}$  vengono eliminate completamente in modo da ottenere un gas rigorosamente riduttore.

Una atmosfera di cementazione gassosa è caratterizzata dal suo potenziale carbonio. Esso è il tenore in carbonio di un campione dell'acciaio in equilibrio allo stato austenitico con l'atmosfera cementante alla temperatura ed alla pressione di utilizzazione.

Una atmosfera sarà quindi carburante oppure decarburante a seconda che il potenziale carbonio dell'acciaio sia superiore oppure inferiore al suo tenore in carbonio. Il mezzo cementante agisce come una sorgente di carbonio superficiale che fissa il tenore in carbonio in superficie  $C_s$  nell'austenite. Si ha quindi simultaneamente un processo di diffusione del carbonio dalla superficie all'interno.

Il profilo del tenore di carbonio nello spessore del pezzo varia con il tempo.

Nel processo di diffusione del carbonio verso l'interno del pezzo si deve ricordare che:

- il coefficiente di diffusione del carbonio dipende dal suo tenore nell'austenite;
- l'introduzione di elementi di lega ha una influenza importante sulla diffusione del carbonio, oltre che sulla solubilità in fase austenitica.

L'indurimento dello strato superficiale cementato si ottiene generalmente mediante tempra (in olio). I pezzi possono quindi subire un rinvenimento di distensione (150- 190°C), con un aumento della tenacità dello strato cementato. Nel caso in cui la differenza del tenore di carbonio fra cuore e superficie sia rilevante, si preferisce effettuare una tempra doppia che consiste nell'effettuare prima un riscaldamento ad una temperatura sopra quella di trasformazione austenitica ( $A_{c3}$ ) del metallo base (+ 50°C), in modo che raffreddando in acqua oppure in olio il cuore si tempri in condizioni ottimali, mentre la superficie, grazie alla austenitizzazione effettuata ad una temperatura eccessiva presenta un grano martensitico troppo grande.

Quindi si effettua un secondo riscaldamento, questa volta ad una temperatura superiore alla  $A_{c3}$  dello strato cementato, seguito da un raffreddamento da un raffreddamento in acqua oppure in olio. In tale modo il cuore del pezzo subisce complessivamente una bonifica che gli conferisce le proprietà meccaniche desiderate (buona resistenza, elevata tenacità) mentre la superficie raggiunge i massimi valori di durezza ottenibili. Successivamente viene ancora effettuato un rinvenimento a 100-200°C in modo da aumentare la tenacità dello strato cementato senza diminuire la 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. Vanno comunque assolutamente evitate le strutture bainitiche superiori, le strutture perlitiche, i carburi in noduli oppure grossolani, in quanto diminuiscono la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura. Inoltre la presenza di austenite residua nello strato cementato diminuisce la durezza, anche se aumenta la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura.

Dopo il trattamento termico, un pezzo cementato presenta uno stato di sforzi residui che dipende fortemente dalla composizione dell'acciaio, dalla composizione e dallo spessore dello strato cementato. La presenza di un campo di sforzi residui dipende da fenomeni puramente termici e dalle trasformazioni allotropiche che subisce l'acciaio. Queste ultime hanno un ruolo importante nel caso di pezzi cementati a causa della differenza di tenore fra superficie e cuore del pezzo. Questa differenza influisce sui punti di trasformazione di queste due regioni, oltre che sul punto di inizio di trasformazione martensitica ( $M_s$ ).

Considerando la differenza fra il tenore di Carbonio fra il cuore e la superficie, è evidente che la trasformazione austenite - martensite avviene prima al centro del pezzo, quindi sulla superficie.

Considerando questa sequenza, e ricordando che la trasformazione martensitica avviene con aumento di volume, si può comprendere il motivo per cui si ottengono degli sforzi residui di compressione in superficie.

Scopo del trattamento di cementazione è quello di ottenere uno strato superficiale di elevata durezza dell'ordine del millimetro (normalmente 0,8÷2 mm) su componenti meccanici realizzati in acciaio dolce in modo da ottenere una buona resistenza all'usura ed al grippaggio nonché indurre anche un

notevole miglioramento della resistenza a fatica del pezzo; per contro il cuore del pezzo mantiene una buona tenacità, proprio in virtù del basso tenore di carbonio dell'acciaio.

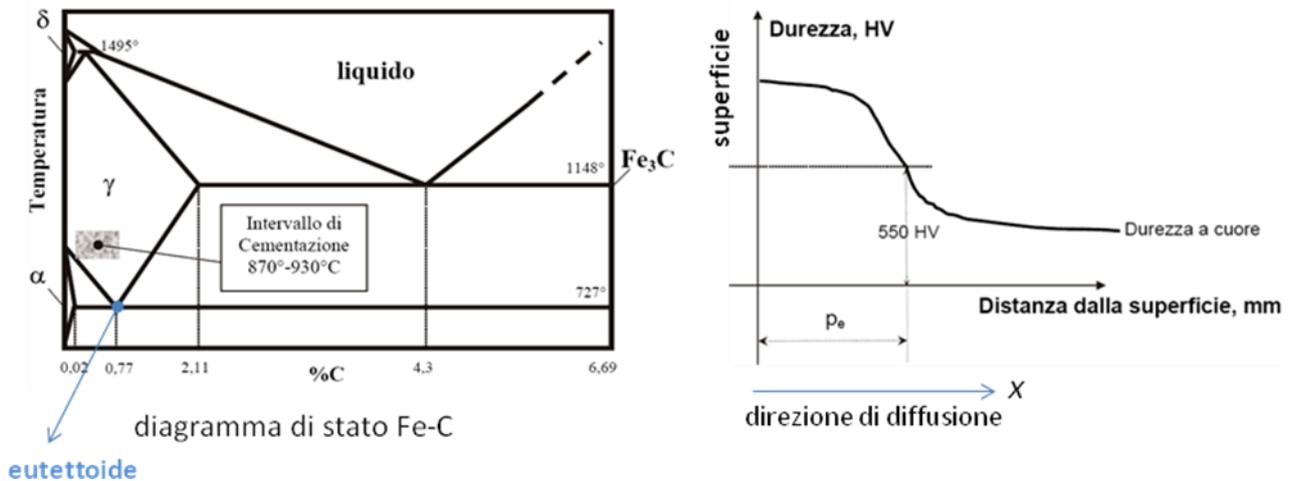


Figura 9.22: zona del diagramma Fe-C di interesse per la cementazione.

Il trattamento di cementazione prevede:

- riscaldamento a temperature comprese tra gli 870°C e i 930°C (o, comunque, superiori al punto critico di trasformazione dell'austenite in ferrite,  $A_{c3}$ );
  - tempo di mantenimento di qualche ora (1-10 ore);
  - raffreddamento rapido (tempra) in acqua, in acqua con additivi o in olio, per indurre la trasformazione martensitica dell'acciaio.
- successivo rinvenimento a temperatura in genere non superiore ai 200°C (distensione).

Un ciclo termico tipico del processo è schematizzato nell'immagine sottostante.

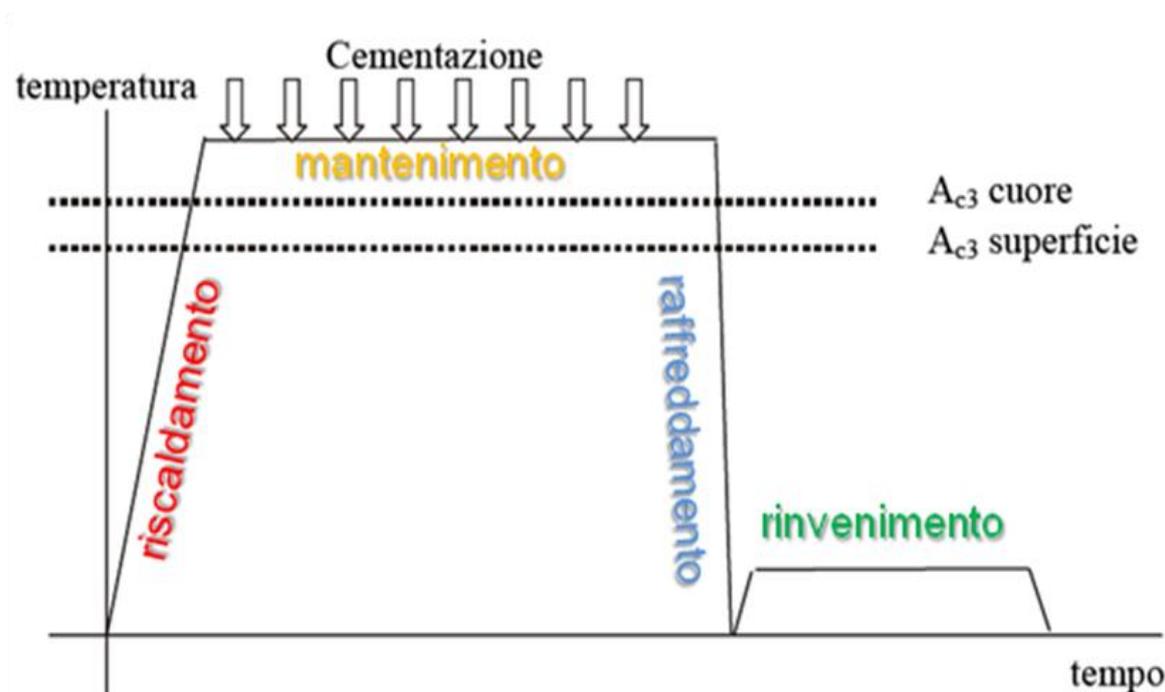
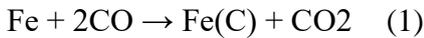


Figura 9.23: ciclo termico di cementazione.

Qualunque sia il processo di cementazione impiegato (come meglio descritto in seguito), l'agente cementante del processo è sempre l'ossido di carbonio. Tale sostanza, all'interfaccia con il ferro a circa 900°C, dà luogo alla seguente reazione:



in cui il termine Fe(C) rappresenta la soluzione solida di carbonio nel reticolo cristallino del ferro\*. In generale, quindi, maggiore sarà la quantità di CO presente nell'ambiente di reazione, maggiore sarà la capacità cementante dell'ambiente stesso. La capacità di un'atmosfera di cedere carbonio ad un dato acciaio viene normalmente detta potenziale di carbonio.

\*: durante la cementazione si tende ad ottenere sulla superficie dell'acciaio un tenore di carbonio Cs prossimo o leggermente superiore al valore dell'eutettoide (0,77% per il semplice Fe-C), poiché oltre tale limite non si ottiene più alcun significativo incremento della durezza. Ovviamente il valore dell'eutettoide dipende dalla tipologia di acciaio che si sta cementando.

Al fine di ricavare un modello matematico, si suppone che:

1. La diffusione avvenga lungo una direzione ed ortogonalmente alla superficie da cementare;
2. I coefficienti di diffusione non siano dipendenti dalla concentrazione di C;
3. La temperatura del pezzo sia costante durante il processo.

L'equazione per la diffusione di C è la seguente:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$D_0 = 738 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1} = 73.8 \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ (fonte ASM Metals Handbook)*}$$

$$Q = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

#### Condizioni al contorno

$t=0, x>0 \quad C(x,0)=C_0$  (concentrazione % di carbonio nella composizione dell'acciaio)

$t \geq 0, x=0 \quad C(x,t)=C_S$  (concentrazione % di carbonio in superficie, supposta costante)

Il coefficiente di diffusione del carbonio in ferro g è costante ed indipendente dalla concentrazione dello stesso

Lo spessore del layer cementato è una piccola frazione dello spessore totale del pezzo da cementare per cui la concentrazione di carbonio lontano dalla superficie rimane pari a C0 cioè:

$$t > 0, x = \infty \quad C(x,t) = C_0$$

“La soluzione del problema consiste nel determinare la funzione C(x,t), cioè la concentrazione istantanea C dell'elemento al tempo t in una sezione qualsiasi a distanza x dalla sezione iniziale.”

Per comodità, definiamo la variabile u:

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Risolvendo l'equazione di Fick con le condizioni al contorno precedentemente espresse segue che:

$$\frac{C - C_S}{C_0 - C_S} = \text{erf}(u) \quad (2)$$

dove:

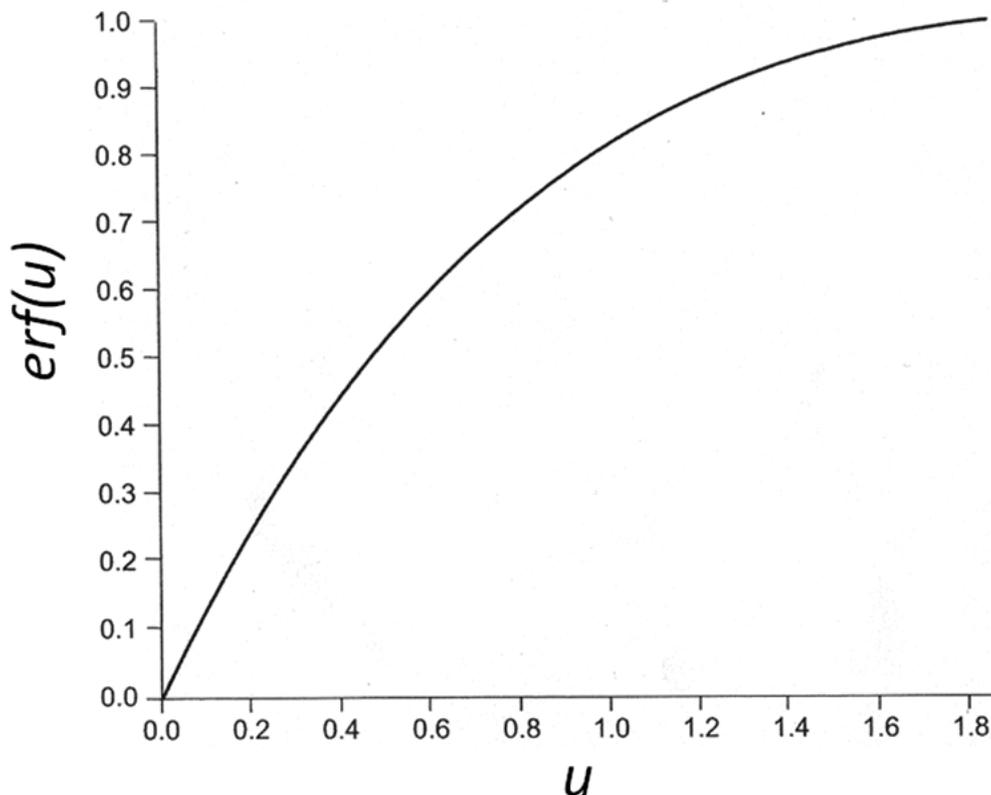
$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} du \quad (3)$$

$C$  = concentrazione % di carbonio al tempo  $t$  a distanza  $x$  dalla superficie, dato incognito

$C_S$  = concentrazione % di carbonio in superficie, dato in input fornito dal potenziale di carbonio

$C_0$  = concentrazione % iniziale di carbonio nell'acciaio da cementare, dato in input ricavato dalla composizione chimica dell'acciaio.

L'equazione 2 è risolvibile per via grafica utilizzando il grafico successivo\*.



per  $u \geq 2$   $erf(u) \approx 1$

Figura 9.24: funzione errore gaussiano.

\*Il grafico è essenzialmente un rappresentazione dell' $erf(u)$  in funzione di  $u$ . Esso mostra che  $erf(u) \approx 1$  quando  $u=2$ . Questo indica che se  $u > 2$ ,  $C=C_0$  ovvero la concentrazione di carbonio è pari alla concentrazione iniziale. Per cui se il tempo di trattamento ( $t=t_{max}$ ) e la lunghezza di penetrazione nella direzione di diffusione ( $x=L$ ) è tale che  $u(L,t_{max}) > 2$ , il sistema può essere considerato semi-infinito.

Calcolato il valore di  $u$  dall'eq. 1 alla temperatura  $T$  di trattamento (si ricorda che  $D$  è funzione di  $T$  secondo la relazione  $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ ), al tempo  $t$  ed a distanza  $x$  dalla superficie, dal grafico si ricava  $erf(u)$ . Dall'espressione (eq.2) dell' $erf(u)$  segue che la concentrazione  $C(x,t)$  (percentuale) vale:

$$C = C_S + (C_0 - C_S)erf(u) \quad (4)$$

Dalla curva, per una lettura immediata dei dati numerici, è stata estrapolata la tabella a lato.

u	erf(u)	u	erf(u)	u	erf(u)	u	erf(u)
0	0	0,4	0,4284	0,85	0,7707	1,6	0,9763
0,025	0,0282	0,45	0,4755	0,9	0,797	1,7	0,9838
0,05	0,0564	0,5	0,5205	0,95	0,8209	1,8	0,9891
0,1	0,1125	0,55	0,5633	1	0,8427	1,9	0,9928
0,15	0,168	0,6	0,6039	1,1	0,8802	2	0,9953
0,2	0,2227	0,65	0,642	1,2	0,9103	2,2	0,9981
0,25	0,2763	0,7	0,6778	1,3	0,934	2,4	0,9993
0,3	0,3286	0,75	0,7112	1,4	0,9523	2,6	0,9998
0,35	0,3794	0,8	0,7421	1,5	0,9661	2,8	0,9999

*Potenziale di carbonio (o di cementazione)*

Il potenziale di carbonio di un'atmosfera è definito come la quantità di carbonio che si raggiunge sulla superficie di un campione all'equilibrio in quell'atmosfera.

*Processi di cementazione.*

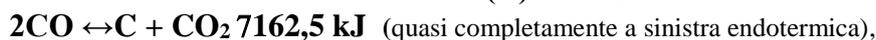
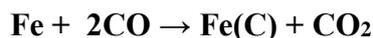
La cementazione è un trattamento termochimico di superficie durante il quale il carbonio si diffonde nel reticolo dell'acciaio favorito dalle alte temperature e dal tempo di mantenimento previsto, ma principalmente da elevati gradienti concentrazione del carbonio stesso. Si può immaginare gli atomi di carbonio come palline di piccola dimensione che si posizionano tra gli atomi più grandi del reticolo. Il trattamento di cementazione viene effettuato a temperature comprese tra gli 900 °C e i 950 °C, comunque superiori alla temperatura critica  $A_{c3}$ , trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ , per un tempo di mantenimento di qualche ora. Conclusa la fase di cementazione il pezzo viene raffreddato rapidamente, temprato, per indurre la trasformazione martensitica dell'acciaio e rinvenuto a bassa temperatura.

Il principale obiettivo del trattamento è quello di avere una superficie di elevata durezza, con alta resistenza all'usura e lunga vita a fatica (grazie anche al residuo stato tensionale di compressione) ed un cuore tenace. L'equazione di Archard chiarisce perché gli strati cementati hanno alta resistenza all'usura, infatti il tasso di usura è inversamente proporzionale alla durezza da:

$$W = K_{ad} \cdot A_r = K_{ad} \frac{F_N}{H}$$

con  $W$  il volume rimosso per unità di percorso di strisciamento, meglio tasso di usura,  $F_N$  carico normale,  $H$  durezza della superficie,  $K$  coefficiente di usura di Archard.

Qualunque sia il processo di cementazione impiegato, a favorire la diffusione è l'ossido di carbonio, infatti la reazione base all'interfaccia con il ferro a temperature elevate è data da:



dove con  $Fe(C)$  rappresenta la soluzione solida di carbonio nel reticolo cristallino del ferro.

Il CO può essere introdotto come corrente gassosa o può essere prodotto nella cassetta stessa contenete carbonio ad opera della reazione con l'O<sub>2</sub> atmosferico, il carbonio presente rigenera continuamente il CO. È stato dimostrato che la cementazione avviene anche solo ad opera di carbonio solido, per esempio scaldando, in condizioni di vuoto, un pezzo di ferro a contatto con polvere di diamante o con ghisa.

Da qui si capisce l'importanza di determinare il potenziale di carbonio che insieme a temperatura e tempo di trattamento sono i parametri che regolano il processo; si parte dalla costante di equilibrio  $K$  della reazione:

$$K = a_c (P_{CO_2}) / (P_{CO})^2$$

dove  $a_c$  è l'attività del carbonio e  $P_{CO_2}$  e  $P_{CO}$  sono le pressioni parziali rispettivamente dell'anidride carbonica (biossido) e dell'ossido di carbonio. Poiché sono note le energie libere di formazione dei composti presenti nella reazione è possibile correlare  $a_c$  con la quantità di carbonio disciolto all'equilibrio nell'austenite, in figura si nota che con uguale tempo di mantenimento la percentuale di carbonio alle varie profondità cresce se il potenziale di C sta aumentando. L'aspetto applicativo più importante è dato dal fatto che mantenendo costante il potenziale di carbonio, la temperatura e il tempo di mantenimento sullo stesso componente trattato si possono avere gli stessi risultati indipendentemente dalla sostanza utilizzata per produrre l'ossido di azoto che entra nella reazione.

La diffusione del carbonio avviene ad una temperatura in cui il reticolo cristallino del ferro è in fase  $\gamma$  (reticolo cubico facce centrate), condizione che favorisce una maggiore solubilità del carbonio nel ferro rispetto alla fase  $\alpha$  (reticolo cubico a corpo centrato), si ricorda che la solubilità max di C per  $\alpha$  di 0,02 % si ha a 727°C invece per  $\gamma$  si raggiunge il 2,11% a 1148 °C.

Dato che la cementazione è un processo di diffusione la legge di Harris permette, conoscendo temperatura e durata del trattamento, di stimare la profondità raggiunta dal carbonio con:

$$P = 660 \cdot e^{(-8287/T)} \sqrt{t},$$

con  $P$  la profondità di cementazione,  $T$  la temperatura in K e  $t$  il tempo in h, i valori ottenuti sono prossimi a quelli sperimentali (se la  $\uparrow T$  anche la  $P \uparrow$ ). Insieme alla temperatura anche la durata del trattamento influenza la profondità di penetrazione, non però con legge lineare dato che la dissoluzione del carbonio nel ferro diminuisce con l'aumento dello stesso nello strato cementato.

Il carbonio disciolto negli strati superficiali favorirà con la tempra la formazione di struttura martensitica di elevata durezza. **In generale dopo cementazione, tempra e rinvenimento, si ottengono durezza superficiali dell'ordine di 650- 850 HV (58-65 HRC) per una profondità efficace di circa 1-2 mm misurata in corrispondenza di 550 HV.** Concludendo non possono essere trascurati gli sforzi residui di compressione che sono descritti da Lang, sulla base di dati sperimentali, a partire dal profilo di durezza con la seguente relazione:

$$\sigma_r = -1.25 (HV - HV_c) \quad \text{per } (HV - HV_c) < 300,$$

con  $\sigma_r$  la tensione residua in MPa,  $HV$  la microdurezza e  $HV_c$  la microdurezza a cuore.

### ***Gli acciai da cementazione***

**Gli acciai impiegati per la realizzazione di pezzi da cementare sono acciai a basso tenore di carbonio (in genere non superiore allo 0.20%) in modo da favorire il processo di cementazione e mantenere una buona tenacità a cuore dei pezzi.**

**L'aggiunta di elementi di lega aumenta la temprabilità:** garantisce la trasformazione martensitica anche per le zone prossime al cuore del pezzo dando uniformità delle caratteristiche meccaniche lungo tutta la sezione. Le percentuali dei vari elementi di lega non superano i seguenti valori massimi medi: Mn[2% Ni[5% Cr[2% Mo[0.5%. Si ricorda che la cementazione è favorita dagli elementi che formano carburi quali Cr, W, Mo, mentre è ostacolata da quelli che formano soluzioni solide quali Ni, Si, Al.

Per pezzi da cementare di piccolo spessore, dove non si richiedono particolari caratteristiche, va bene un acciaio al carbonio C10 o C16 per una maggiore resistenza; per pezzi di dimensioni piccole, medie e grandi che devono avere elevata resistenza e tenacità si ricorre ad acciai legati: il più usato 18NiCrMo5, per garantire affidabilità; i più costosi ad alto tenore di nichel 18NiCrMo7 o

16NiCrMo12, in condizioni di carico più gravoso; i meno costosi acciai al cromo- nichel 12NiCr3 e 16CrNi4, al cromo- molibdeno 18CrMo4, al manganese- cromo 16MnCr4 e 20MnCr4 con aggiunta di boro.

Composizione chimica e caratteristiche meccaniche dei principali acciai da cementazione. UNI7846

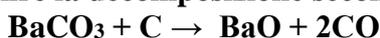
Gruppo	Designazione	Composizione chimica media % (*)					Caratteristiche meccaniche			
		C	Mn	Cr	Ni	Mo	R <sub>min</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> min N/mm <sup>2</sup>	A <sub>min</sub> %	KV <sub>min</sub> J
Acciai al C	° C 10	0,10	0,50	-	-	-	540	345	12	35
	° C 15	0,15	0,50	-	-	-	740	440	9	22,5
Acciai al Mn-Cr	16 MnCr 5	0,16	1,15	-	-	-	1030	735	8	25
	20 MnCr 5	0,20	1,25	-	-	-	1230	930	7	17,5
Acciai al Cr-Mo	18 CrMo 4	0,18	0,75	1,00	-	0,20	1130	885	8	25
Acciai al Ni-Cr	° 12 CrNi 3	0,12	0,45	0,55	0,65	-	740	490	10	32,5
Acciai al Cr-Ni	16 CrNi 4	0,16	0,85	0,95	0,95	-	1080	835	9	30
	20 CrNi 4	0,20	0,95	1,05	1,05	-	1270	980	7,5	25
Acciai al Ni-Cr-Mo	16 NiCrMo 2	0,16	0,80	0,50	0,55	0,20	980	685	9	27,5
	20 NiCrMo 2	0,20	0,80	0,50	0,55	0,20	1180	930	7	27,5
	° 18 NiCrMo 5	0,18	0,75	0,85	1,35	0,20	1230	980	8	30
	18 NiCrMo 7	0,18	0,55	0,55	1,65	0,25	1230	980	8,5	30
	° 16 NiCrMo 12	0,16	0,55	0,95	2,95	0,35	1230	980	9	32,5

Acciaio	Indici di costo
16MnCr5	0,77
20MnCr5	0,78
18CrMo4	0,83
20NiCrMo2	0,86
16CrNi4	0,92
20CrNi4	0,92
18NiCrMo5	1
16NiCrMo12	1,5

Indice di costo di alcuni dei principali acciai da cementazione.

**Processo di cementazione solida o in cassetta**

Il processo consiste nel portare a circa 900 °C ,con mantenimento di qualche ora, il pezzo da cementare posto all'interno di una cassetta metallica insieme con carbone di legna e carbonato di bario per fare avvenire la decomposizione secondo la reazione:

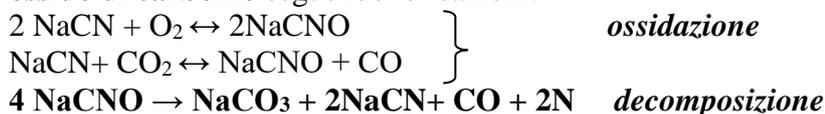


che mette a disposizione l'ossido di carbonio per la reazione  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ , il carbonio infine diffonde nel ferro. I cementanti solidi si esauriscono e devono essere rigenerati aggiungendo una certa percentuale di cemento fresco. Le cassette possono essere in lamiera di ferro o acciaio inossidabile distrutte o fuse dopo qualche operazione.

Nonostante la semplice esecuzione, la buona qualità degli strati cementati e i bassi costi non è possibile un controllo del processo, inconveniente che non permette a questo metodo di essere utilizzato nella produzione industriale dove sono richieste caratteristiche ripetibili e qualità costante.

**Processo di cementazione liquida o in bagno di sali**

Nel processo di cementazione liquida sono utilizzati bagni di sali fusi a base di cianuri di sodio NaCN (o potassio KCN) che ,quando sono portati a temperatura tra gli 850- 900°C con mantenimento da 15' a 1h, reagiscono con l'ossigeno atmosferico e si decompongono per dare ossido di carbonio seguendo le reazioni:



che mette a disposizione l'ossido di carbonio per la reazione  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ .

Nonostante i tempi di trattamento minori, la possibilità di cementare pezzi di grandi dimensioni e di controllare la temperatura del bagno ci sono diversi problemi legati alla lavorazione e allo smaltimento dei rifiuti per la tossicità dei cianuri.

### Processo di cementazione gassosa

**Il processo consiste nel creare un ambiente, che circonda il pezzo, a 900- 950 °C contenente un eccesso di ossido di carbonio, rispetto all' equilibrio, miscelando un gas portante detto *carrier* con un idrocarburo gassoso di solito metano CH<sub>4</sub>.**

Il *carrier*, che da solo non avrebbe la possibilità di cementare il pezzo, è costituito da endogas ottenibile in generatore dalla combustione di  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + 4\text{N}_2$ , oppure da una miscela di endogas ed esogas dalla combustione di metano, propano (la miscela ha quantità maggiori del 70% di azoto). **Il processo può essere facilmente controllato.** Considerando un tipico processo di cementazione gassosa con aggiunta di metano CH<sub>4</sub> in un *carrier* tipo endogas si hanno le seguenti reazioni:  $\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe(C)} + 2\text{H}_2$      $\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe(C)} + \text{H}_2\text{O}$ .

Dato che l'ultima reazione porta alla formazione di vapore d'acqua è possibile attraverso la misura della sua quantità, meglio del suo punto di rugiada, risalire al potenziale di C nell'atmosfera.

### Trattamenti termici dei pezzi cementati

Dopo la cementazione gli acciai devono essere sottoposti al trattamento termico di tempra e successivo rinvenimento (bonifica), vi sono vari cicli. **Data la diversa concentrazione di C, la temperatura A<sub>c3</sub> di trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  è più bassa alla superficie rispetto al cuore del pezzo** come si vede in figura, inoltre la temperatura di cementazione di uso comune è normalmente superiore alla temperatura di austenizzazione del cuore.

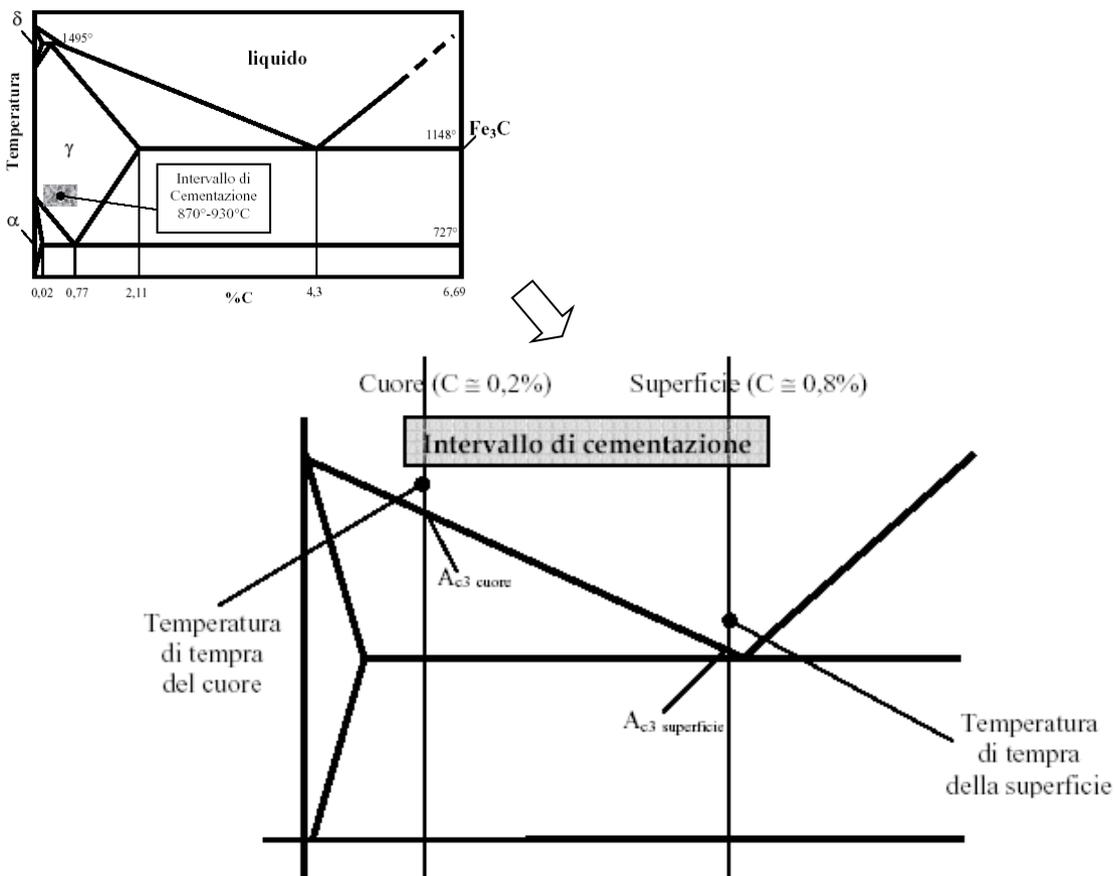


Figura 9.25: intervalli di trattamento

Il ciclo di **tempra diretta** prevede di temprare il pezzo immergendolo in olio o in un adeguato fluido di tempra a partire dalla temperatura di cementazione o da una temperatura leggermente inferiore, segue un trattamento di rinvenimento a 150- 200 °C ; si adatta bene ad acciaio in cui la differenza di temperatura critica è limitata ( $A_{c3\text{cuore}} - A_{c3\text{superficie}} [ 100)$  e **può portare ad un ingrossamento del grano austenitico**, quindi riduzione di tenacità, e **possibile formazione di austenite residua nello strato cementato**.

Il ciclo di **tempra indiretta** può prevedere una tempra a  $T \geq 20- 30$  °C rispetto  $A_{c3\text{cuore}}$  che ottimizza la tenacità del cuore ma porta ad uno strato superficiali a cristalli grossolani dato che la T è troppo alta per il suo tenore di C; oppure una tempra unica a T compresa tra  $A_{c3\text{cuore}}$  e  $A_{c3\text{superficie}} \equiv A_{c1}$  con miglioramento globale delle caratteristiche metallurgiche; o ancora una tempra a  $T \geq 20- 30$  °C rispetto  $A_{c3\text{superficie}}$  con miglioramento delle caratteristiche dello strato cementato e cuore parzialmente temprato. Con il ciclo di **tempra doppia** invece si esegue un primo trattamento di tempra ad alta temperatura, si rigenera il cuore ma si ha uno strato superficiale surriscaldato a grano grosso, si riscalda nuovamente il pezzo ad una T compresa tra  $A_{c3\text{cuore}}$  e  $A_{c3\text{superficie}}$  per poi raffreddare nuovamente in modo drastico, si rinviene il cuore e si ha un affinamento dello strato superficiale cementato , segue un trattamento di rinvenimento a bassa temperatura o distensione. Questo ciclo termico può portare ad eccessive deformazioni ed è particolarmente costoso.

Concludendo si ricorda la **tempra scalare (martempering)** in bagni costituiti da olio, acqua e sale a circa 200 °C , utile a ridurre le tensioni interne. Dopo la tempra si effettua un rinvenimento con riscaldamento a 150-180 °C , mantenimento che va da 30' fino a 2h e raffreddamento in aria.

### Nitrurazione

La nitrurazione è un trattamento termochimico che permette un indurimento superficiale grazie alla diffusione di azoto.

Generalmente esso non è seguita da alcun trattamento termico. L'agente nitrurante può essere liquido (bagno di sali fusi), solido (polveri), gassoso (l'azoto può essere attivo allo stato atomico, nitrurazione gassosa classica, oppure allo stato ionico in un plasma, nitrurazione ionica).

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

La temperatura usuale di nitrurazione è compresa fra 500 e 550°C. Essa è inferiore alla temperatura di trasformazione eutettoidica del diagramma binario Fe-N (590°C, con formazione di brunite, costituente molto fragile). Il trattamento può comprendere diversi "pianerottoli" isotermici. La nitrurazione ha interesse solo nel caso di acciai contenenti Cr, Mo, V, Al.

Uno strato nitrurato comprende normalmente:

- in superficie una zona di combinazione (5-30  $\mu\text{m}$ ) costituita in proporzioni variabili di nitruri di Fe  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$  (cubico a facce centrate) relativamente duttile, e  $\text{Fe}_2\text{-3N}$  (esagonale compatto) relativamente fragile e di buona resistenza all'usura;
- una successiva zona di diffusione (0.05-0.8  $\mu\text{m}$ ) costituita da una soluzione solida di N interstiziale nella ferrite nella quale sono precipitati dei carbonitruri o dei nitruri legati (CrN, AlN, ...) sotto forma di particelle estremamente fini e resistenti alla coalescenza.

Si possono raggiungere durezza di 900-1100 HV, che risultano stabili fino a circa 500°C.

La precipitazione nello strato di diffusione di nitruri comporta un aumento del volume specifico con la formazione di un campo di sforzi di compressione.

Si ottiene così un ulteriore aumento dei limiti di resistenza alle sollecitazioni di fatica in flessione ed in torsione.

Il trattamento di nitrurazione gassosa è normalmente applicato su acciai che hanno già subito la bonifica.

La temperatura di rinvenimento è superiore a quella di nitrurazione per evitare delle deformazioni del cuore durante la nitrurazione. Il tenore di C è compreso fra 0.3 e 0.4% in modo da ottenere una tenacità conveniente nel cuore del pezzo. Una aggiunta di Mo (0.2%) è necessaria per evitare il fenomeno di fragilità di rinvenimento. Gli acciai utilizzati sono quindi normalmente al Cr-Mo oppure al Cr-Mo-Al. Si possono inoltre nitrurare con buoni risultati gli acciai per utensili, gli acciai inossidabili austenitici (a condizione di depassivare preventivamente la superficie), gli acciai maraging, le ghise al Cr ed al Cr-Al.

Questo trattamento viene effettuato in un bagno di sali fusi (cianuri alcalini) posto a 570°C.

Esso è applicabile agli acciai non legati ed agli acciai da nitrurazione legati.

L'apporto di azoto è assicurato dalla decomposizione dei cianati formati per ossidazione dei cianuri:

Il bagno nitrurante è anche leggermente carburante, ma, alla temperatura di trattamento, il fenomeno preponderante è quello di nitrurazione.

Lo strato che si forma ha una struttura complessa:

- una zona superficiale sottile, ricca in azoto e contenente dei nitruri del tipo  $\epsilon$  Fe<sub>2</sub>-3N, molto resistente al grippaggio ed all'usura (10-20  $\mu$ m);

- una zona di diffusione (con uno spessore massimo di 0.5  $\mu$ m) 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, processo di recente introduzione, permette l'introduzione dell'azoto a partire dagli ioni di un plasma ottenuto mediante una scarica elettrica di qualche centinaio di Volt in un ambiente di N<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> a bassa pressione.

I pezzi da trattare costituiscono il 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.

Tale processo permette è caratterizzato da una più elevata rapidità (fino a cinque volte inferiore a quella dei normali processi), da deformazioni più piccole, da un decaaggio 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 mm) nella quale si può ottenere una fase  $\gamma'$  (con durezza di 1000-1200 HV) oppure una fase  $\epsilon$  (con durezza di 1200-1300HV);

- una zona di diffusione (100-500  $\mu$ m).

La figura 9.26 riporta la composizione delle diverse fasi indurenti del diagramma ferro-azoto al variare della temperatura e della percentuale delle diverse specie.

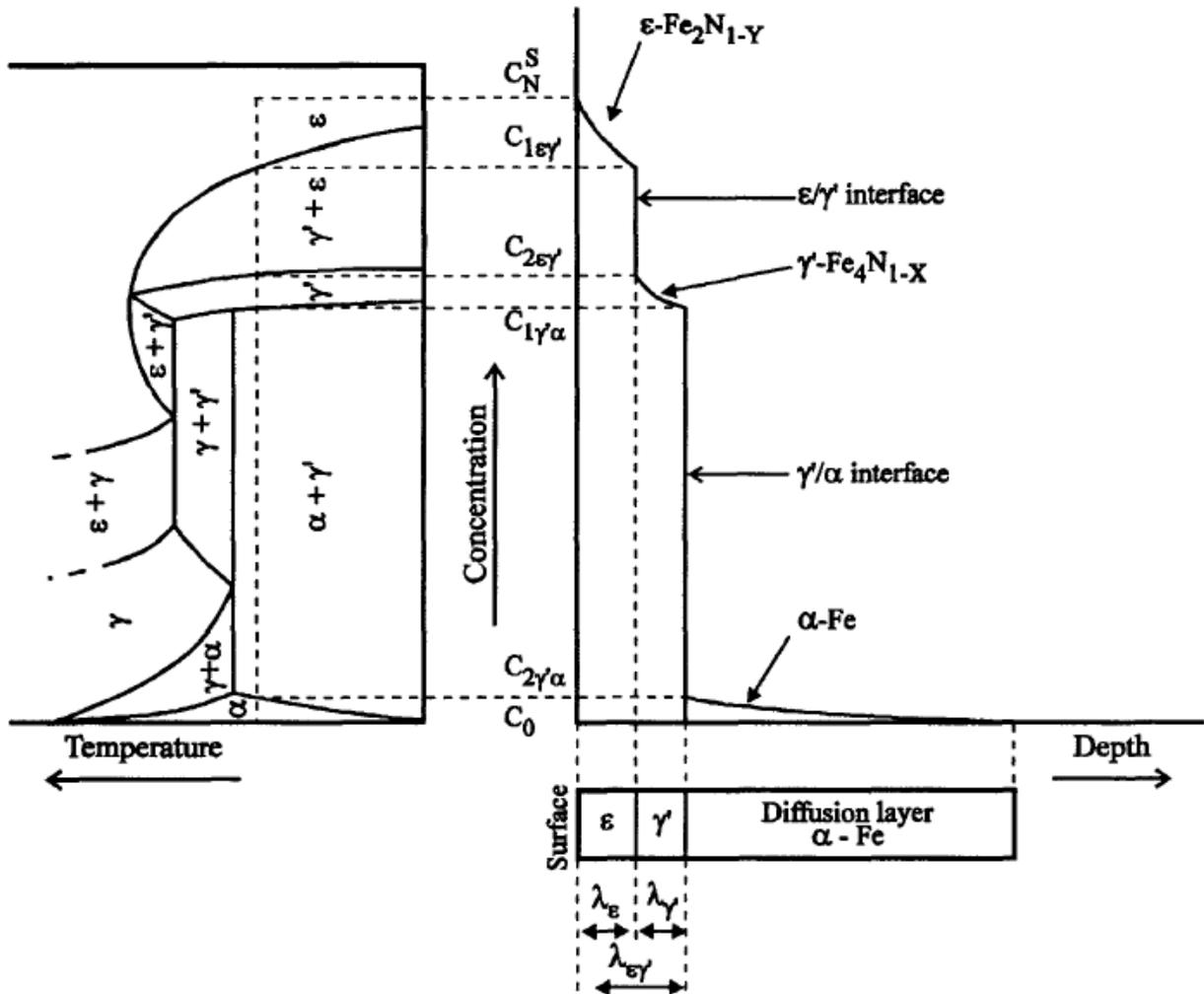
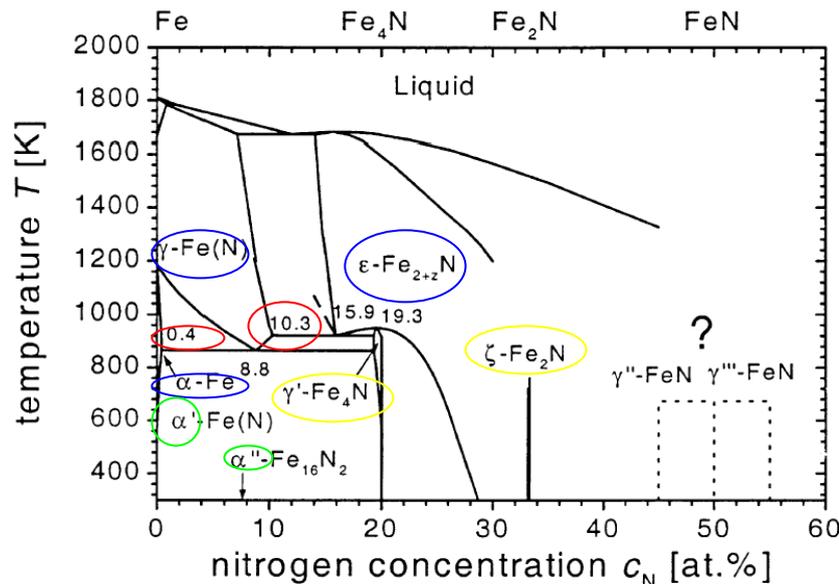


Figura 9.26: fasi indurenti per la nitrurazione.

Nel caso più generale si ha la formazione di 3 fasi  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$ , per cui la diffusione deve essere calcolata per ciascuna fase e con condizioni al contorno opportune alle interfacce fra le fasi.

#### Analisi del sistema Fe-N

Il sistema Fe-N consiste di parecchie **soluzioni interstiziali** ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ), **composti chimici** ( $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ ) e **fasi metastabili** ( $\alpha'$ - martensite,  $\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ). La figura mostra il diagramma di stato Fe-N, esteso a regioni ad alte temperature, come circa 1200 K, da calcoli sull'energia libera di Gibbs visto che dati sperimentali non esistono. Molte recenti analisi per le regioni alle basse temperature hanno individuato alcune transizioni di fase e strutture ma confermato i principi di base del diagramma di stato. Inoltre varie questioni rimangono irrisolte: le espressioni di Gibbs usate per descrivere l'energia libera delle fasi Fe-N sono basate soprattutto su un approccio per soluzioni solide interstiziali che esclude l'influenza di un ordine a corto o breve raggio presente nei nitruri  $\epsilon$ . Recentemente la versione considerata più accurata è quella di Wriedt, Gokcen e Nafziger.



Transition points in the Fe-N system

Reaction	Compositions (at.%)		Temperature (K)	Reaction type	
$\alpha_{\text{para}} \leftrightarrow \alpha_{\text{ferro}}$	0		1043	Curie point	
$\gamma \leftrightarrow \alpha$	0		1185	Allotropic	
$\gamma \leftrightarrow \delta$	0		1667	Allotropic	
$L \leftrightarrow \delta$	0		1811	Melting	
$\varepsilon \leftrightarrow \gamma'$	19.5		953	Congruent	
$\varepsilon \leftrightarrow \zeta$	$\approx 33.3$		$\geq 753$	Congruent <sup>a</sup>	
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \gamma'$	8.8	0.4	19.3	865	Eutectoid
$\varepsilon \leftrightarrow (\gamma) + \gamma'$	15.9	10.3	19.3	923	Eutectoid
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \alpha'$	...	...	...	...	Probably eutectoid <sup>b</sup>
$L + (\delta) \leftrightarrow (\gamma)$	$\approx 11$	$\approx 3.5$	6	1768	Probably peritectic <sup>a,c</sup>
$L + (\gamma) + \varepsilon$	...	...	...	...	Peritectic or eutectic <sup>d</sup>

Figura 9.27: diagramma Fe-N

La solubilità dell'azoto in  $\alpha$ -Fe è molto bassa, solo un massimo di 0.4% a 865 K. La fase  $\gamma$ -Fe(N) ha una solubilità massima di 9.3% a 923 K. La martensite  $\alpha'$ -Fe(N) può contenere sopra il 12.0% di azoto. Il campo di stabilità della fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e dei componenti Fe<sub>2</sub>N e Fe<sub>4</sub>N è molto piccolo.

La soluzione interstiziale di azoto nella struttura esagonale  $\varepsilon$  ha un ampio campo da circa il 15% al 33% di siti ricchi di azoto e forse ancora di più; questa regione è difficile da analizzare per l'elevato numero di fughe di N<sub>2</sub> coinvolte, specialmente alle alte temperature.

La solubilità dell'azoto nel ferro liquido in equilibrio con l'azoto gassoso alla pressione  $p$  è data dalla legge di Sieverts e dipende poco dalla sua temperatura: ad un punto di fusione di  $T = 1811$  K e ad una pressione atmosferica  $p = 1013$  hPa si ha solo una solubilità di  $c_N = 0.17\%$ .

La costante di diffusione  $D$  dell'azoto varia di diversi ordini di grandezza e può anche dipendere dalla concentrazione di azoto della corrispondente fase. La dipendenza dalla temperatura di  $D$  è data da:  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ , con  $D_0$  costante di diffusione per  $T \rightarrow \infty$  e  $Q$  l'energia di attivazione.

La costante reticolare delle soluzioni interstiziali dipende dal contenuto di azoto  $c_N$  come anche la densità delle fasi di nitruri. Sono state studiate anche le proprietà magnetiche delle varie fasi del sistema e le temperature di transizione magnetica sono in tabella.

Le proprietà magnetiche delle fasi  $\gamma'$  e  $\gamma''$  non sono state definitivamente determinate: sono paramagnetiche a temperatura ambiente e ferro- o/e- non ferromagnetiche alle basse temperature.

Il punto di Curie  $T_C$  del nitruro  $\varepsilon$  varia continuamente con la concentrazione di azoto  $c_N$  da 535 a 0 K, a temperatura ambiente la fase è ferromagnetica per una concentrazione di azoto del 17.5 - 30%.

Phase	Transition temperature $T_{tr}$ (K)
$\alpha$	$T_C = 1043$ K
$\alpha'$ , $\alpha''$	Ferromagnetic, but decomposing below $T_C$
$\gamma$	$T_N = 67$ K for $c_N = 0$
$\gamma$	No $T_C$ for $c_N = 7.4-9.9$ at. %
$\gamma'$	$T_C = 752-775$ K for (19.5-20.1 at. %)
$\gamma''$	$T_C = 753-781$ K for (19.5-20.1 at. %)
$\zeta$	$T_C = 4$ K at 33.2 at. %
$\zeta$	$T_C < 4$ K at 33.4 at. %

**L'Austenite di azoto.**

L'austenite di azoto, o  $\gamma$ -Fe (N), è una fase ben conosciuta per la spettroscopia di Mössbauer. Essa è paramagnetica su l'intero campo di composizione.

**Nell'austenite del diagramma Fe-C, si osserva un ordinamento del carbonio interstiziale, originato dalle forze di repulsione tra i carbonio interstiziali,** permettendo ad un atomo di ferro di avere un massimo di una atomo di carbonio nearest neighbour (nn) e fino a quattro atomi di carbonio next nearest neighbours (nnn).**Nell'austenite del sistema Fe- N non ci sono forze repulsive e non c'è ordine, dato che gli atomi di N sono più piccoli degli atomi di C, permettendo una distribuzione casuale degli atomi di azoto dentro il reticolo (siti ottaedrici).** Tuttavia alcuni studiosi reclamano un debole ordine nell'austenite di azoto.

Se si scrive l'austenite di azoto come  $FeN_{y_N}$ , con  $y_N = c_N / (1 - c_N)$  dove  $c_N$  è la concentrazione di azoto, noi abbiamo con  $y_N$  la probabilità che un certo sito ottaedrico è occupato da un atomo di azoto. Dato che un atomo di ferro ha 6 vicini siti interstiziali ottaedrici, la probabilità  $p_n(y_N)$  per un atomo di ferro di avere n vicini azoto è dato da

$$p_n(y_N) = \binom{6}{n} (y_N)^n (1 - y_N)^{6-n} \quad \text{per } n = 0, \dots, 6.$$

Prendendo una solubilità massima di  $c_N = 9.3$  at. % o  $y = 0.115$ , noi possiamo avere fino a tre atomi di azoto nearest neighbours, mentre la  $p_4$  rimane piccola circa 0.1%. L'influenza degli atomi di azoto next nearest sui parametri del campo magnetico può essere trascurata perché la loro distanza è  $\sqrt{3}$  volte maggiore di quelli nearest neighbour. Le interazioni con il campo magnetico non solo riflettono il numero ma anche l'arrangiamento dei vicini.

Il contenuto di azoto dell'austenite può essere ottenuto dalle relative frazioni sugli spettri di Mössbauer con sorprendente elevata accuratezza.

L'austenite  $\gamma$ - Fe(N) è stabile a circa 873 K ma può essere conservata a temperatura ambiente con un rapido raffreddamento. La temperatura iniziale di questa trasformazione in martensite e l'estensione della trasformazione dipende dal contenuto di azoto e dal raffreddamento. Se la concentrazione di azoto è più alta di  $c_n = 8.6$  % questa trasformazione può essere completamente annullata e tutta l'austenite può essere conservata a temperatura ambiente come fase metastabile.

**Nitruri  $\epsilon$ .**

**Il nitruro di ferro  $\epsilon$  ha una struttura cristallografica esagonale** e la solubilità dell'azoto è tra il 15 e il 33%. A temperatura ambiente la fase  $\epsilon$  è ferromagnetica per una concentrazione di azoto di 17.5- 30 at. % e paramagnetica per 16.1- 17.5 at. % e 30-33 at. %. L'incremento della concentrazione di azoto da 33 a 33.2 at. % porta ad una distorsione anisotropa del reticolo del nitruro  $\epsilon$  e si separa la fase ortorombica  $\zeta$ -  $Fe_2N$ . **Per le applicazioni tecniche la struttura esagonale  $\epsilon$  è di particolare importanza, data la sua elevata durezza di 7.1 GPa e resistenza a corrosione. Il nitruro  $\epsilon$  con un contenuto di azoto al di sotto del 27% è metastabile a temperatura ambiente.** Con la diminuzione del contenuto di azoto essa si decompone in fase  $\epsilon$  con elevato contenuto di azoto e in una fase  $\alpha''$ .

**C'è un ordine degli atomi di azoto in questi nitruri** ma quale sia esattamente questo ordine è ancora tema di scientifiche dispute: Jack propose le seguenti probabilità dei differenti siti del ferro con z da  $\epsilon$ -  $Fe_2N_{12z}$ :  $p(FeIII) = 123z$ ;  $p(FeII) = 3z$ ;

dove i siti sono identificati a seconda del numero di atomi di azoto vicini, FeIII avendo 3 azoto vicini e FeII avendo 2 azoto vicini. I siti FeI e Fe0 potrebbero essere non compresi. L'ordinamento è mostrato in figura 9.28.

Si considerano le seguenti regole per l'occupazione dei siti da parte di atomi di azoto interstiziali:

- su ogni piano è permesso un massimo di 2 atomi di azoto;
- un sito interstiziale occupato A, B o C blocca lo stesso sito A, B o C nel piano immediatamente sopra o sotto.

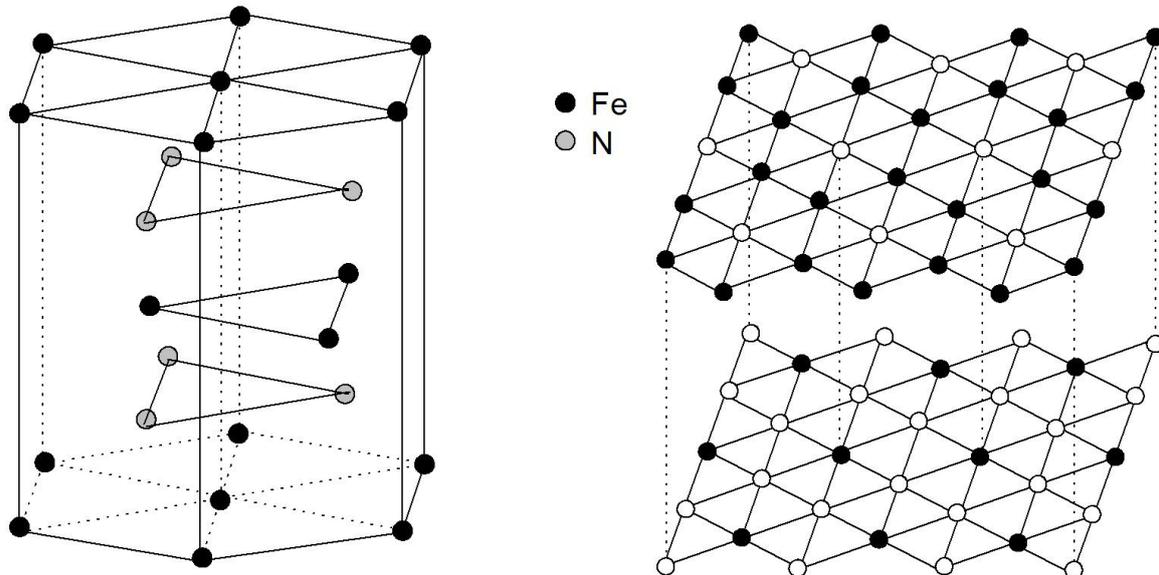


Figura 9.28: disegno schematico del reticolo  $\epsilon$  con l'organizzazione degli N interstiziali.

Il diagramma mostra come varia la frazione di siti in funzione della concentrazione dell'azoto e quindi sottolinea la presenza di un ordine nel reticolo di nitrato  $\epsilon$ ; infatti i risultati sperimentali (ottenuti con diversi metodi), confinati in due fasce, seguono esattamente le linee continue disegnate sul diagramma e sono lontani dalle linee tratteggiate che indicano un ordine casuale per la distribuzione dei siti. Quando  $z$  aumenta la concentrazione di N diminuisce da sinistra verso destra si formano percentuali minori di nitrati  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N e maggiori di  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (l'azoto cerca di legare a se un numero maggiore di atomi di ferro), è chiaro l'andamento decrescente della frazione di siti in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N e quello crescente di siti in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

I risultati di Mössbauer nel diagramma fanno vedere una chiara deviazione dal pieno ordinamento attorno a  $z=0.25$ , la spettroscopia di Mössbauer solitamente misura l'ordine a corto raggio e solo in rari esempi anche un ordine a lungo raggio. Nonostante questo l'analisi delle fasi di Mössbauer può determinare accuratamente il contenuto di azoto nei nitrati  $\epsilon$  senza conoscere l'esatto ordinamento di questa fase. Inoltre, il campo magnetico è sensibile al contenuto di azoto nei nitrati  $\epsilon$ . Così il campo magnetico  $B_{hf}$  può essere descritto da una equazione lineare in  $z$  nell'intervallo  $0.14 \leq z \leq 0.32$ , anche questa equazione permette di determinare la concentrazione di N.

In anni recenti è aumentato il numero di pubblicazioni riguardo la comparsa di nuovi componenti FeN nel diagramma di stato: NaCl che è noto di favorire la cristallizzazione di nitrati di metalli di transizione del tipo MN (M= Sc, Ti, V, Cr); ZnS che porta ad una strana disposizione tetraedrica del ferro; una fase NaCl con una costante reticolare  $a=4.5 \text{ \AA}$  denotata come  $\gamma'''$ -FeN<sub>y</sub>,  $y \approx 0.65$ , intermedia tra un'altra fase ricca di azoto  $\gamma''$ -FeN<sub>y</sub> con  $y=0.91$  e una struttura di ZnS.

Al fine di ricavare un modello matematico, si suppone che:

1. La diffusione avvenga lungo una direzione ed ortogonalmente alla superficie da nitrurare;
2. I coefficienti di diffusione non siano dipendenti dalla concentrazione di N;
3. La temperatura del pezzo sia costante durante il processo.

L'equazione per la diffusione di N è la seguente seconda legge di Fick per ciascuna fase ( $i=1$  ( $\varepsilon$ ), 2 ( $\gamma'$ ), 3( $\alpha$ )):

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

$$i = 1,2,3$$

Risolviendo la seconda legge di Fick per un mezzo semi-infinito in relazione alla formazione delle tre fasi  $\varepsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$ , per il profilo di concentrazione di N segue che:

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right)$$

Condizioni al contorno per il calcolo di  $A_i$ ,  $B_i$

1.  $t=0, x>0$   $C(x,0)=C_0=0$
2. I coefficienti di diffusione di N in  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  sono costanti ed indipendenti dalla concentrazione.
3. Equilibrio locale alle interfacce  $\varepsilon/\gamma'$  ed  $\gamma'/\alpha$  (questa ipotesi implica da un lato che la velocità di crescita è data dalla velocità di diffusione attraverso i layer  $\varepsilon$  e  $\gamma'$ , dall'altro che la composizione alle interfacce è costante ed indipendente dal tempo di trattamento)

Interfaccia  $\varepsilon/\gamma'$ :

$$\text{per } t > 0 \text{ ed } x = \lambda_\varepsilon \rightarrow C_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, t) = C_{1\varepsilon\gamma'} \text{ ed } C_{\gamma'}(\lambda_\varepsilon, t) = C_{2\varepsilon\gamma'}$$

Interfaccia  $\gamma'/\alpha$ :

$$\text{per } t > 0 \text{ ed } x = \lambda_{\varepsilon\gamma'} \rightarrow C_{\gamma'}(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{1\gamma'\alpha} \text{ ed } C_\alpha(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{2\gamma'\alpha}$$

4. La concentrazione di N in superficie è costante  $\rightarrow$  per  $t=0, x=0$   $C_\varepsilon(x,t) = C_N^S$
5. La crescita dei layers  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  è funzione della radice quadrata del tempo

$$\text{Strato } \varepsilon \quad \lambda_\varepsilon = b_\varepsilon \sqrt{t} \quad 0 \leq x \leq \lambda_\varepsilon$$

$$\text{Strato } \varepsilon+\gamma' \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} = b_{\varepsilon\gamma'} \sqrt{t} \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

$$\text{Strato } \gamma' \quad \lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \sqrt{t} = (b_{\varepsilon\gamma'} - b_\varepsilon) \sqrt{t} = \lambda_{\varepsilon\gamma'} - \lambda_\varepsilon$$

ha una soluzione generale del tipo:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

con soluzioni in forma chiusa:

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right)$$

$$C_\varepsilon(x,t) = C_N^S + (C_{1\varepsilon\gamma'} - C_N^S) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\varepsilon \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^\varepsilon}}\right)}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_\varepsilon$$

e:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\varepsilon\gamma'} \cdot \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)} \right\} - C_{1\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_\varepsilon \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

e infine:

$$C_\alpha(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^\alpha}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_{\epsilon\gamma'} \leq x \leq \infty$$

Il tempo  $t$  nelle precedenti equazioni è il tempo totale di processo  $t$  espresso in secondi. L'unica variabile è la  $x$ , che varia in intervalli di estremi noti.

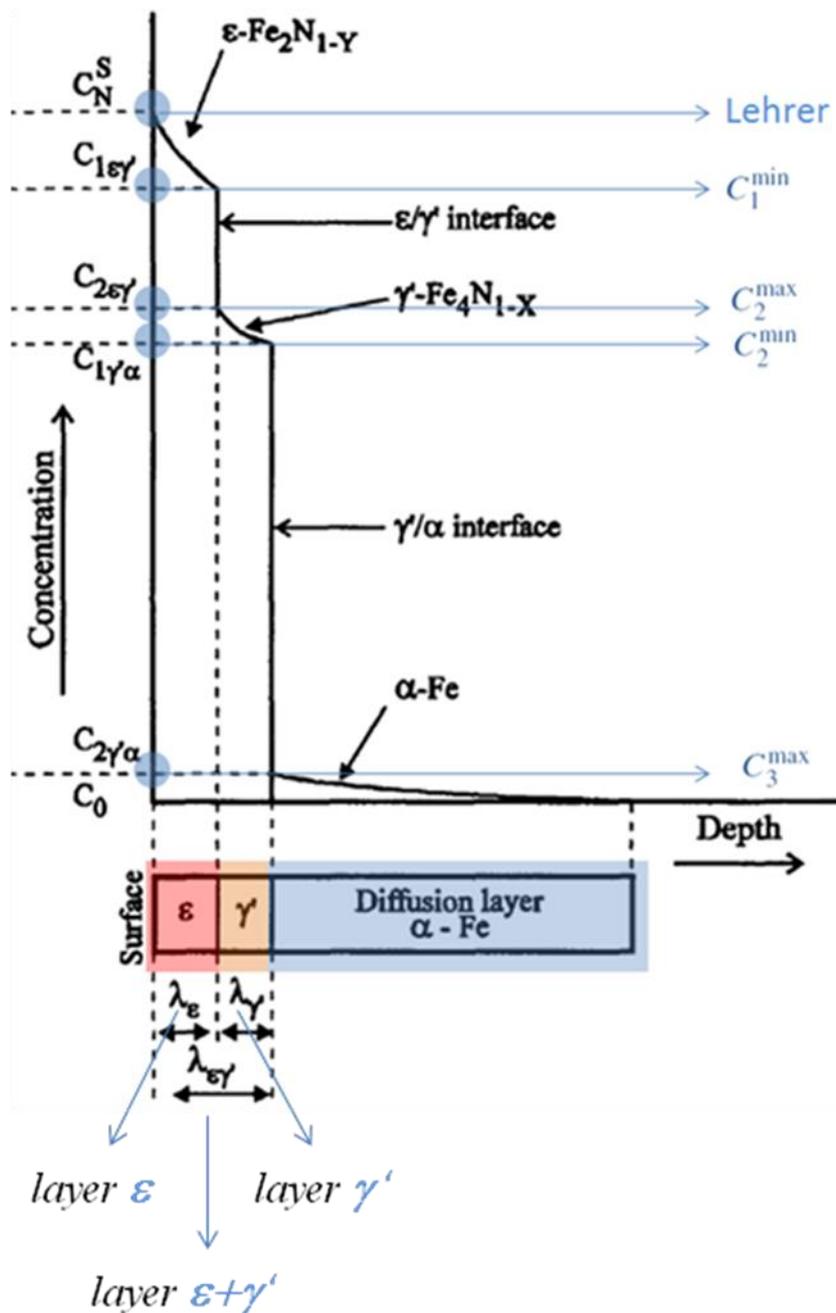


Figura 9.29: concentrazioni limite per le varie fasi indurenti.

Concentrazioni limite  $C_i(T)$

Nota: le temperature sono espresse in gradi Kelvin

$$C_{1\epsilon\gamma'} = C_1^{\min} = 3.01 + (1.79 \cdot 10^{-2}T) - (1.54 \cdot 10^{-5}T^2)$$

$$C_{2\epsilon\gamma'} = C_2^{\max} = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-\left(\frac{3476.67}{T} - 2.455\right)}}$$

$$C_{1\gamma'\alpha} = C_2^{\min} = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-\left(\frac{2341.67}{T} - 1.925\right)}}$$

$$C_{2\gamma'\alpha} = C_3^{\max} = \exp\left(-\frac{4575}{T} + 3\right)$$

$$C_{\alpha}^{\lim} = C_3^{\min} = 0.01\%$$

L'estensione del diffusion layer si computa al valore di  $x$  in cui si sia raggiunta la condizione limite

$$C_{\alpha}(x, t) = C_{\alpha}^{\lim} = C_3^{\min} = 0.01\%$$

La diffusività in  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$  in funzione della temperatura (in Kelvin) è:

$$D_N^{\epsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-93517}{RT}\right)$$

$$D_N^{\gamma'} = 1.675 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-64000}{RT}\right)$$

$$D_N^{\alpha} = 6.6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right)$$

espressa in  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$  e con

$$R = 8.32$$

espressa in  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

la crescita dei diversi strati in funzione del tempo sarà:

$$\lambda_{\varepsilon} = b_{\varepsilon} \cdot \sqrt{t}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon}$$

e:

$$\lambda_{\varepsilon\gamma'} = b_{\varepsilon\gamma'} \cdot \sqrt{t}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

e infine:

$$\lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \cdot \sqrt{t} = (b_{\varepsilon\gamma'} - b_{\varepsilon}) \cdot \sqrt{t} = \lambda_{\varepsilon\gamma'} - \lambda_{\varepsilon}$$

con i diversi coefficienti riportati in tabella in funzione della temperatura

	Temperatura (K)				
	823	833	843	848	853
$b_{\varepsilon\gamma'}$ ( $\text{mm s}^{-1/2}$ )	0.1310	0.1380	0.1450	0.1500	0.1540
$b_{\varepsilon}$ ( $\text{mm s}^{-1/2}$ )	0.0565	0.0595	0.0635	0.0650	0.0665
$b_{\gamma'}$ ( $\text{mm s}^{-1/2}$ )	0.0745	0.0785	0.0815	0.0850	0.0875

In figura 9.30 si possono vedere i campi di esistenza delle diverse fasi indurenti relative alla concentrazione di azoto e alla temperatura (diagramma di LHERER):

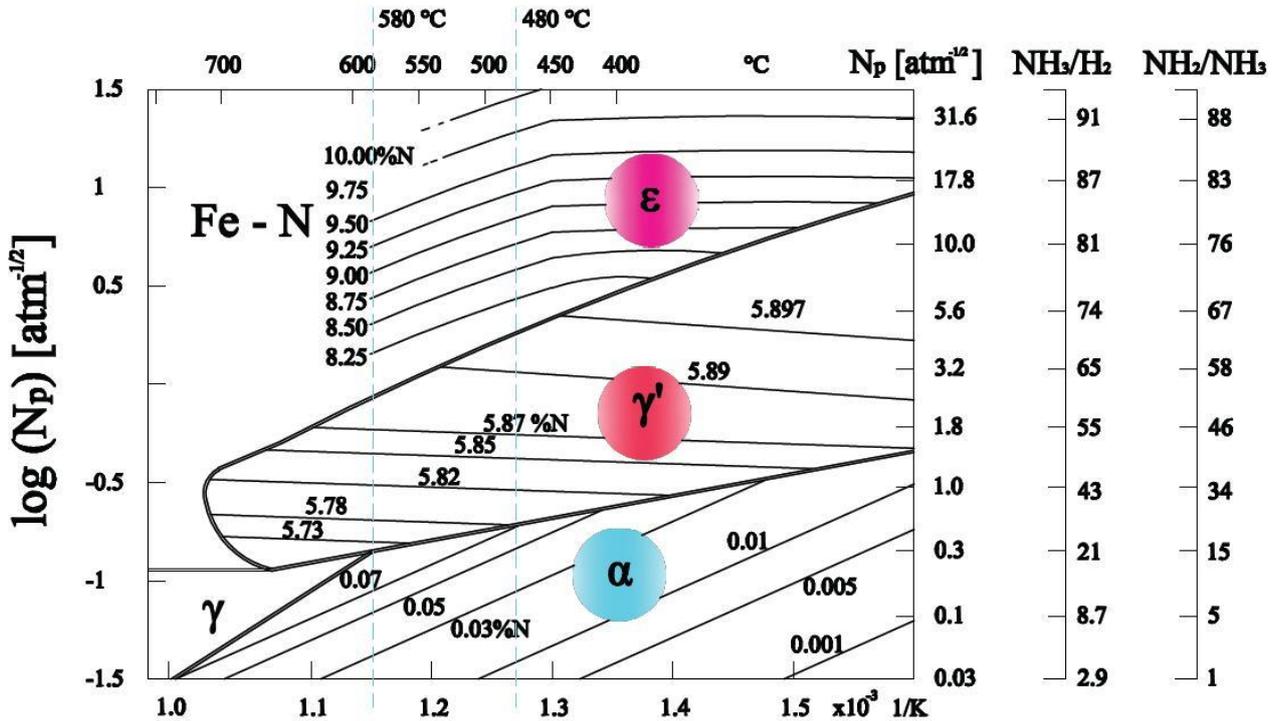


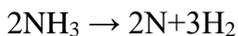
Figura 9.30: diagramma di Lherer.

Range di temperature per nitrurazione 480-580 °C. La temperatura T deve essere <590°C per evitare la formazione dell'eutettoide  $\gamma$  che darebbe origine a fessurazioni dello strato nitrurato.

Il diagramma di LEHRER si utilizza per prevedere, in funzione della temperatura di processo e del potenziale nitrurante ( $N_p$  o  $\log N_p$ ) scelti, quali fasi ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$ ) si formano durante la nitrurazione.

Può inoltre fornire la concentrazione (in percentuale di peso) di azoto atomico presente in atmosfera nitrurante relativa ai parametri temperatura-potenziale nitrurante fissati. Tale dato rappresenta il valore  $C_N^S$  (ovvero la concentrazione di N in superficie all'inizio della nitrurazione) da passare nell'equazione 1.

Nota: Alle temperature a cui avviene il trattamento, l'ammoniaca ( $NH_3$ ), per effetto catalitico del ferro, tende a dissociarsi (per  $T > 350$  °C) in azoto atomico ed idrogeno molecolare secondo la relazione:



Per definire il potere nitrurante di un'atmosfera, ovvero la reale capacità di questa a cedere azoto atomico al pezzo da trattare si utilizza il parametro  $N_p$  (potenziale nitrurante) definito dal rapporto delle pressioni parziali (proporzionali alle concentrazioni) di ammoniaca non dissociata e di idrogeno presenti all'interno del forno:

$$N_p = p_{NH_3} / (p_{H_2})^{1.5} \quad [atm^{-1.2}]$$

Esso si esprime anche in forma logaritmica. Va da sè che al crescere del valore di  $N_p$  aumenta di conseguenza la capacità nitrurante dell'atmosfera.

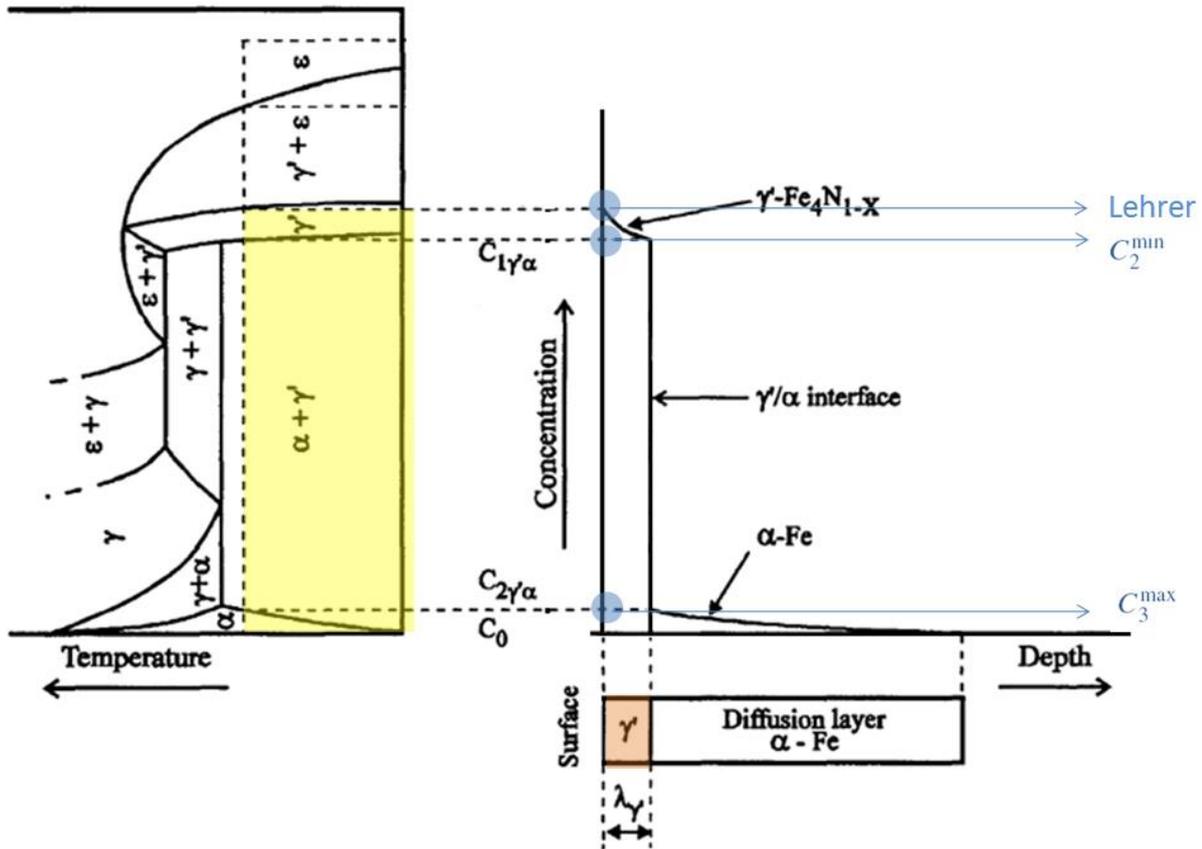


Figura 9.31: formazione della fase  $\gamma'$ .

Profili di concentrazione di N nelle fasi  $\gamma'$ ,  $\alpha$

Nel caso in cui si scelgano valori di  $N_p$  e  $T$  per i quali il diagramma di LEHER (ed il diagramma di stato) non preveda la formazione della  $\epsilon$  fase e la procedura risolutiva si modifica:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_N^S + (C_{1\gamma'\alpha} - C_N^S) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_{\gamma'}$$

e:

$$C_{\alpha}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\alpha} \cdot t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\alpha}}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_{\gamma'} \leq x \leq \infty$$

La risoluzione avviene analogamente al caso precedentemente esposto. I valori e la definizione di tutte le grandezze che compaiono nelle equazioni sono state precedentemente esplicitate si osserva solo che:

$$\lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \cdot \sqrt{t}$$

con i valori del coefficiente b dati in tabella in funzione della temperatura:

	Temperatura (K)				
	823	833	843	848	853
$b_{\gamma'}$ (mm s <sup>-1/2</sup> )	0.0745	0.0785	0.0815	0.0850	0.0875

Il modello può fornire in base ai valori calcolati di concentrazione e crescita dei layers un grafico del tipo riportato, che indica il profilo di concentrazione e la profondità di ciascuna fase nello spessore nitrurato.

### **Confronto tra nitrurazione e cementazione**

Per rendersi conto dei vantaggi e degli svantaggi che presentano i processi di indurimento superficiale analizzati si confronta l'andamento delle curve durezza- profondità, durezza-temperatura di rinvenimento e si valuta il completo ciclo di trattamento con i suoi step.

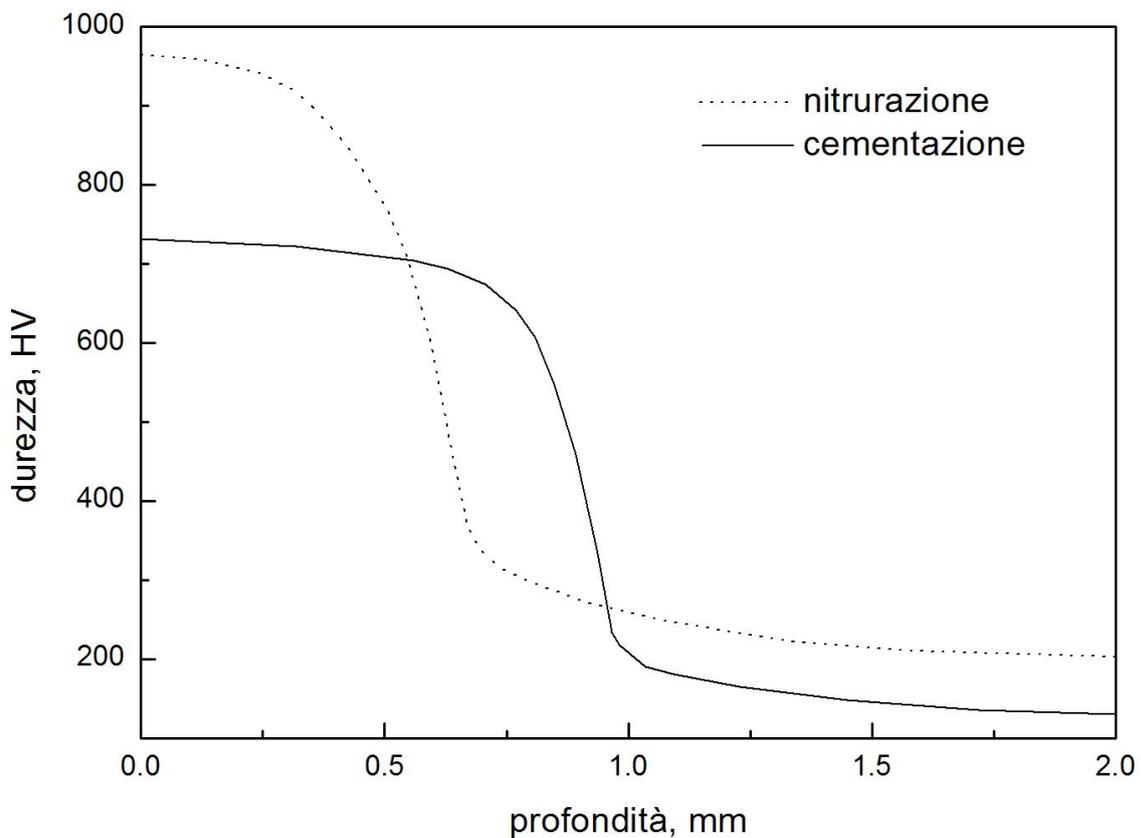
#### **Vantaggi della nitrurazione sulla cementazione.**

- Durezza superficiale raggiunta più elevata (1200 HV rispetto a 700 HV);
- Invariabilità della durezza fino a 500 °C rispetto a 200 °C per la cementazione;
- Il trattamento termico è fatto prima della lavorazione meccanica, segue la nitrurazione che non porta a variazioni dimensionali apprezzabili: la sgrossatura può essere praticamente spinta fino a finitura lasciando dopo la nitrurazione una semplice pulitura o leggera rettifica; le forti deformazioni causate dalla cementazione e dalla tempra portano alla necessità di lasciare un sovrametallo nella sgrossatura che viene tolto da una vera e propria rettifica finale;
- Si utilizzano acciai da bonifica, con la cementazione si usano acciai a basso tenore di carbonio con caratteristiche meno convenienti;
- Non ci sono pericoli di surriscaldamento.

**Svantaggi della nitrurazione sulla cementazione.**

- Strato indurito molto più sottile;
- Ciclo di lavorazione più lungo e costoso;
- Necessita di avere acciai legati di elevato costo;
- Si ha un peggioramento della tenacità nel caso in cui l'acciaio non contenga Mo (problema della fragilità al rinvenimento).

<i><b>Pezzi cementati</b></i>	<i><b>Pezzi nitrurati</b></i>
Normalizzazione + ricottura di lavorabilità.	Normalizzazione + ricottura di lavorabilità
Sgrossatura ( si lascia un medio sovrametallo).	Sgrossatura <b>Bonifica</b> Finitura
<b>Cementazione</b>	<b>Nitrurazione</b>
<b>Tempra + rinvenimento a circa 150°</b>	
Finitura e rettifica.	Rettifica



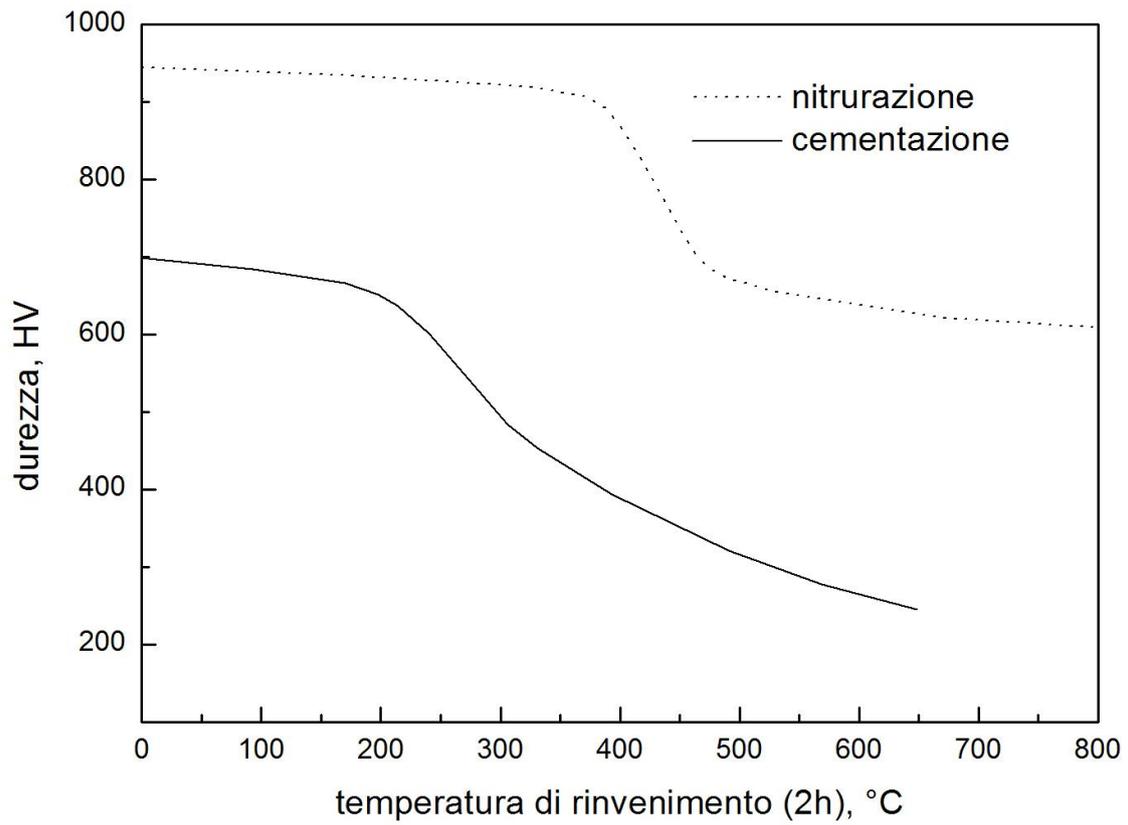


Figura 9.32: confronto tra il ciclo di lavorazione di pezzi in acciaio cementato e nitrurato.



## Capitolo X

### ACCIAI: EFFETTO DEGLI ELEMENTI DI LEGA

Gli acciai legati sono acciai in cui elementi di lega vengono debitamente aggiunti per variare alcune caratteristiche meccaniche o fisiche del materiale;

L'aggiunta degli elementi di lega va ad influire sulle cinetiche di trasformazione degli acciai e sui fenomeni di recupero, ricristallizzazione e crescita dei grani.

Le proprietà degli acciai dipendono dalle caratteristiche delle singole fasi costituenti, le due fasi principali sono l'austenite fcc e la ferrite ccc, per cui la prima grande divisione degli elementi di lega considera quelli con potere austenitizzante e quelli con potere ferritizzante.

Elementi austenitizzanti:

Il carbonio ha l'effetto di diminuire la temperatura di trasformazione austenite-ferro  $\alpha$  (abbassa il punto A3) e di aumentare la temperatura di transizione austenite-ferro  $\delta$ , quindi espande il campo di esistenza del ferro  $\gamma$  e per ciò è detto stabilizzatore dell'austenite.

Tutti gli elementi con lo stesso effetto sono detti austenitizzanti,

Nichel e manganese abbassano la temperatura di transizione da FCC a BCC fino a temperatura ambiente,

Azoto e rame formano il primo nitruri e il secondo soluzioni solide che producono lo stesso effetto;

Altri elementi austenitizzanti sono: Pt, Ir, Os, Ru.

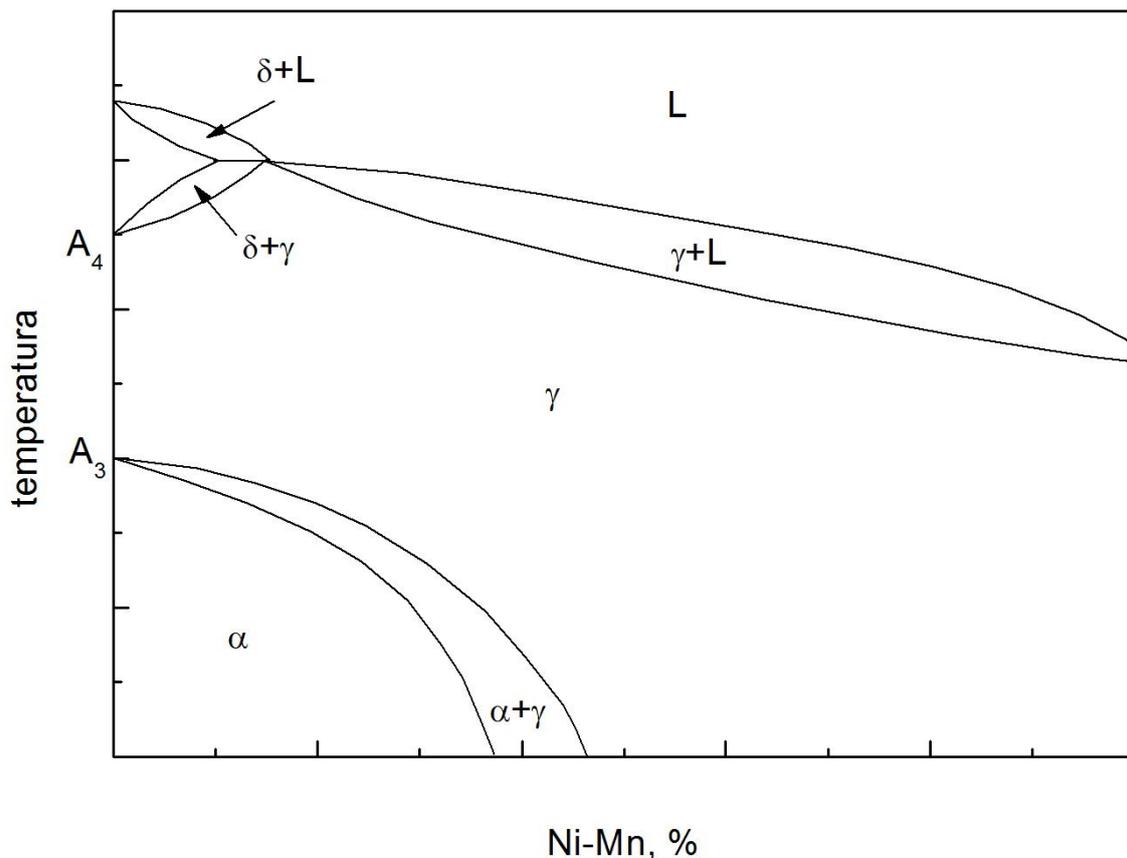


Figura 10.1: effetto austenitizzante di Ni e Mn.

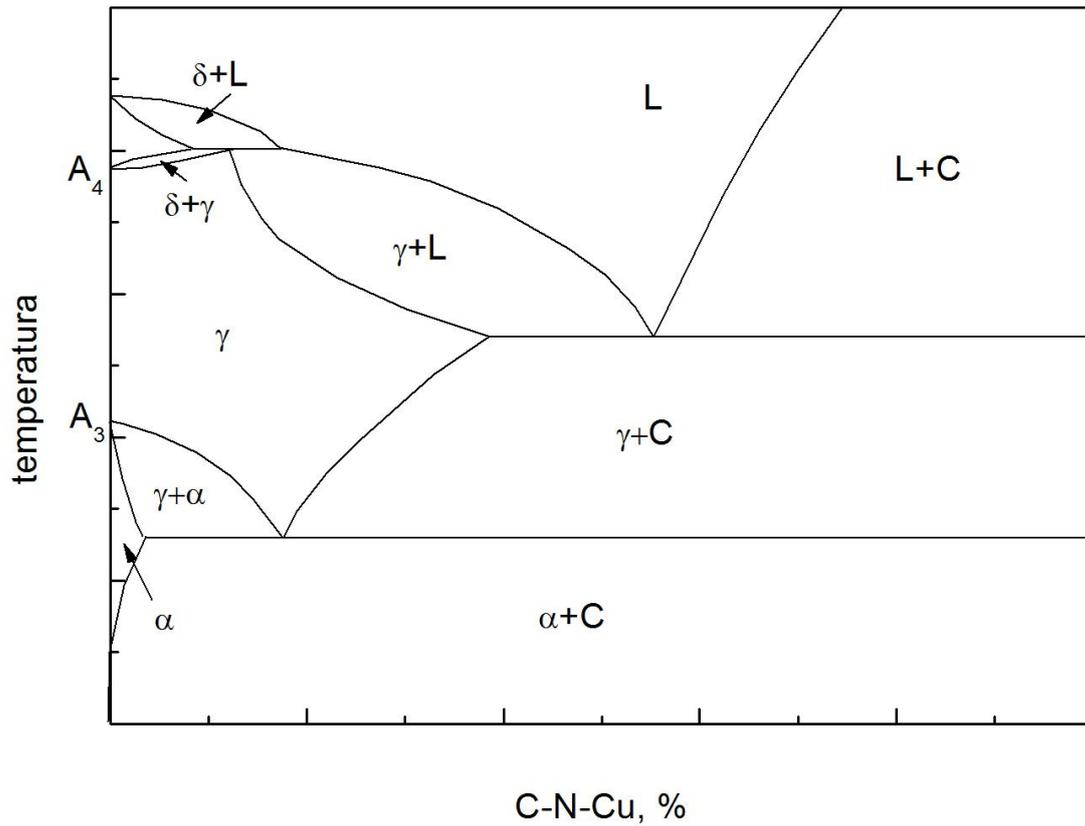


Figura 10.2: effetto austenitizzante di C, N e Cu.

Elementi ferritizzanti:

Il secondo gruppo di elementi raggruppa quelli che favoriscono la formazione della ferrite rispetto all'austenite.

Di questi un gruppo restringe il campo di esistenza FCC: Cr, Ti, V, Mo, Si, Al.

Il secondo restringe il campo di esistenza del ferro  $\gamma$  abbassando la temperatura di transizione austenite-ferro  $\delta$ : B, Ni, Zr, Ta.

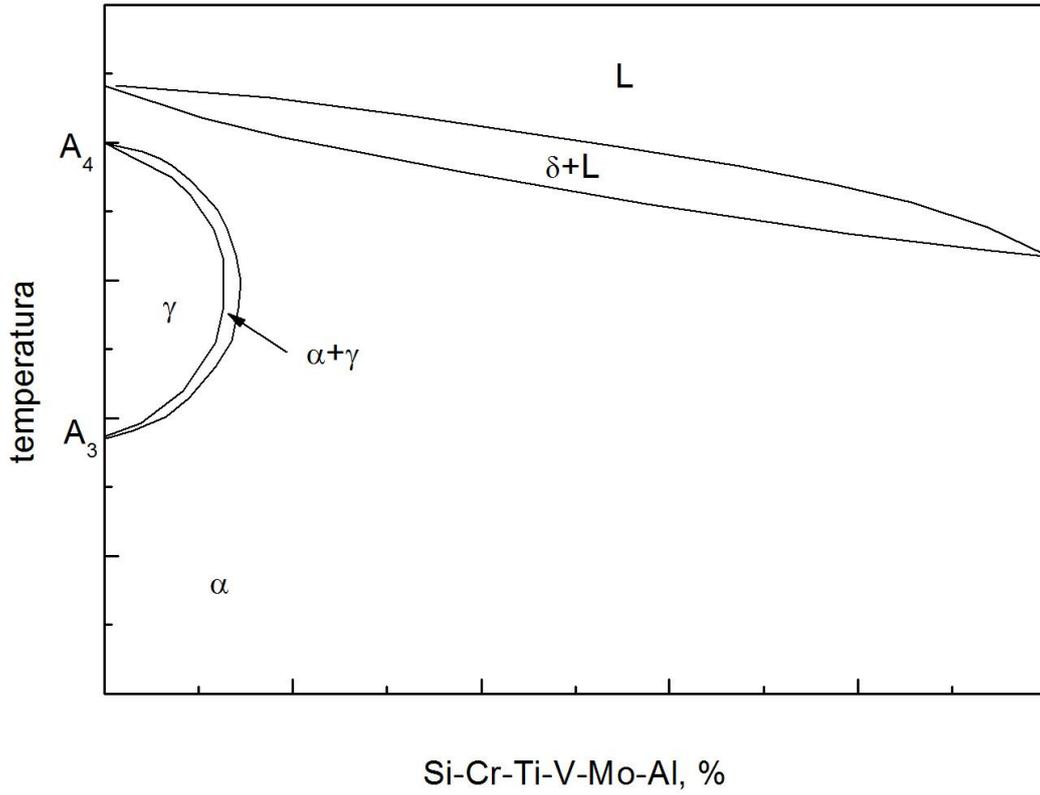


Figura 10.3: effetto ferritizzante di Si, Cr, Ti, V, Mo e Al.

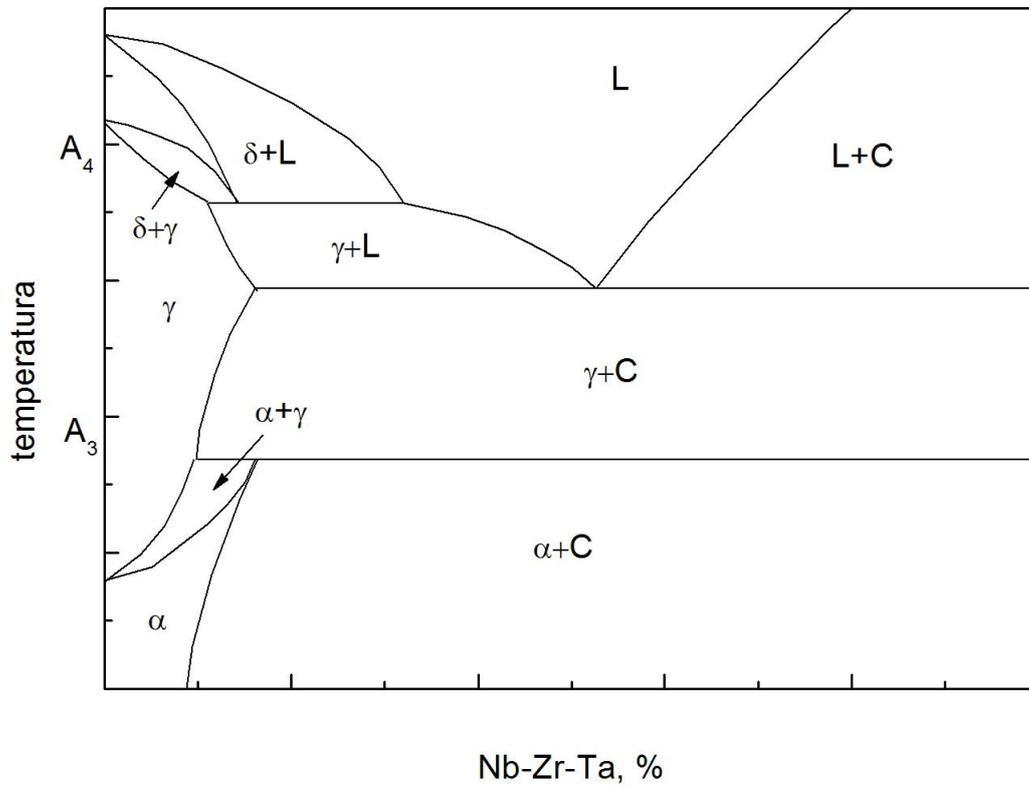


Figura 10.4: effetto ferritizzante di Nb, Zr e Ta.

Nel caso in cui gli elementi aggiunti siano 2 si possono presentare tre differenti casi:

- Entrambi gli elementi allargano il campo di esistenza di  $\gamma$  così da limitare il campo di esistenza di  $\alpha$  in un piccolo spigolo alle basse temperature.
- Entrambe restringono il campo di esistenza di  $\gamma$  limitandola a una piccola zona sullo spigolo del Fe.
- Uno dei due elementi produce un allargamento mentre l'altro produce un restringimento del campo  $\gamma$ , la forma del diagramma diviene più complessa con i campi  $\gamma$  e  $\alpha$  più o meno ampi sui lati dei diagrammi binari corrispondenti.

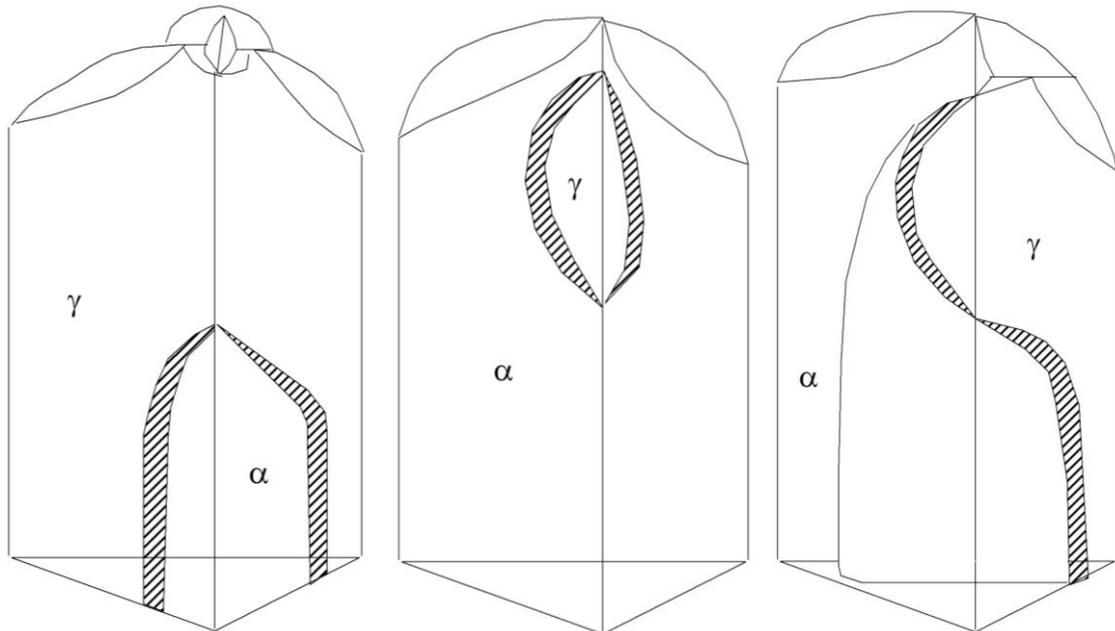


Figura 10.5: diagramma ternario

Per visualizzare le differenti situazioni è molto conveniente considerare o sezioni trasversali a temperatura costante o sezioni longitudinali a concentrazione costante.

Prima di far ciò diamo brevemente una descrizione dei diversi sistemi binari.

### Diagramma Fe-Ni

Forma col Fe soluzioni solide in ogni proporzione.

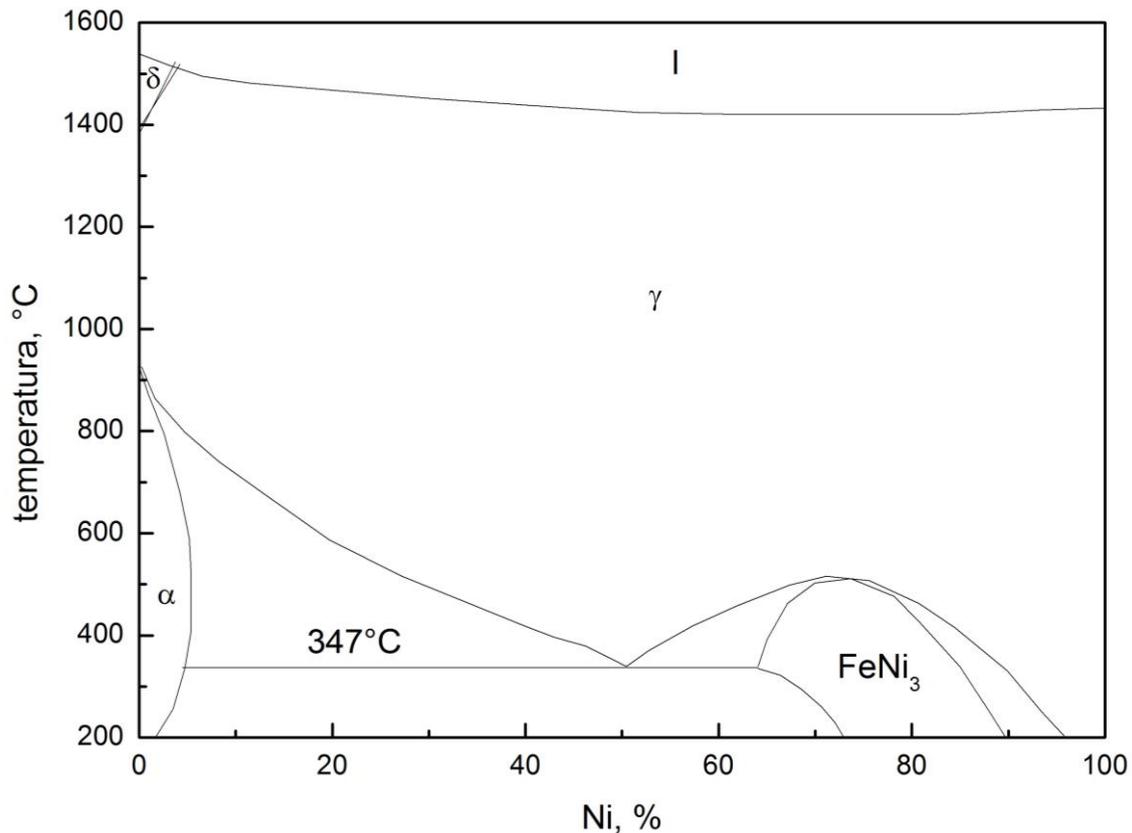


Figura 10.6: diagramma Fe-Ni

All'aumentare del tenore di Ni si nota un brusco abbassamento di A3.

E' da notare come, all'atto pratico, si presenti una fortissima isteresi nella trasformazione di una forma allotropica nell'altra. Tale comportamento viene messo in evidenza nel diagramma che fa riferimento alle condizioni di non equilibrio corrispondenti ai processi tecnologici. In questo caso non si può più parlare di veri e propri punti di trasformazione, ma di un intervallo notevole (tratteggiato nel diagramma) a cui è legata la durata della trasformazione.

Il fenomeno dell'isteresi della trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  è comune a tutti gli acciai, ed è apprezzabile anche per gli acciai al carbonio, ma acquista importanza particolare per il diagramma Fe-Ni.

L'abbassamento della temperatura della trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  col crescere del tenore di nichel porta l'austenite stabile, con raffreddamento lento, a temperatura ordinaria, per tenori uguali o superiori a 25 % circa: per ottenere l'inizio della trasformazione occorre raffreddare tali leghe sotto gli 0°C. In particolare per tenori di Ni=30-35 % sembra che la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  a -200°C non sia ancora terminata.

#### Nichel

Il coefficiente di dilatazione termica sale fino a tenori di Nichel del 36-38% fino a cadere bruscamente aumentando tale tenore.

Il peso specifico raggiunge un minimo per il Ni=40% e poi aumenta bruscamente.

Per Ni=25% si ha una lega non magnetica, mentre per Ni=78.5 % si ha una elevatissima permeabilità magnetica.

L'aggiunta di Nichel da 20-25% migliora enormemente la resistenza a corrosione degli acciai.

All'aumentare del tenore di Nichel diminuisce la temperatura di ricottura e tempra.

Diminuisce la velocità critica di tempra.

Aumenta la penetrazione di tempra.

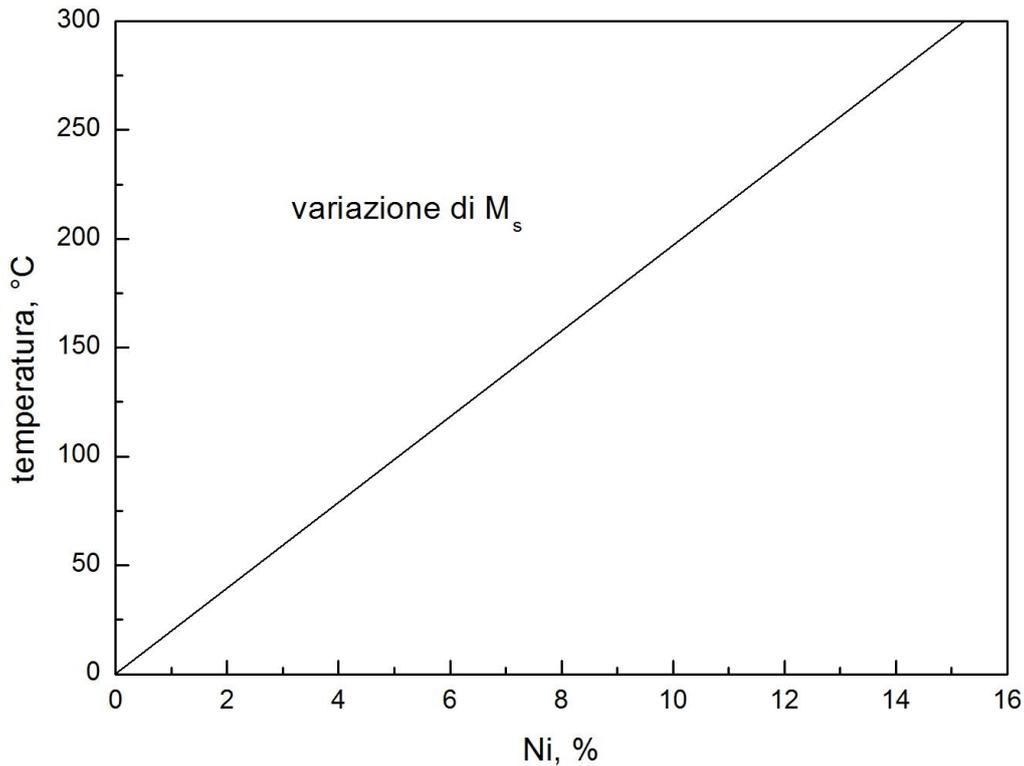


Figura 10.7: variazione di  $M_s$  al variare del tenore di Ni.

gli acciai contenenti nichel hanno:

- bassa temperatura di ricottura e di tempra;
- bassa velocità critica di tempra: è quindi possibile raffreddare il materiale con mezzi meno energici (olio), diminuendo i pericoli di rottura anche in pezzi di notevoli dimensioni e di forma irregolare;
- piccole deformazioni di tempra: questa proprietà consente una diminuzione dei sovrametalli lasciati per le operazioni di finitura;
- elevata penetrazione della tempra, anch'essa in conseguenza della minore velocità critica di tempra; ciò annulla o almeno attenua in notevole misura le differenze di caratteristiche tra la superficie ed il centro di un pezzo;
- elevata tenacità: quindi il nichel è da considerarsi un elemento desiderabile negli acciai da costruzione.

Aumenta la tenacità e la resilienza a parità di resistenza a trazione.

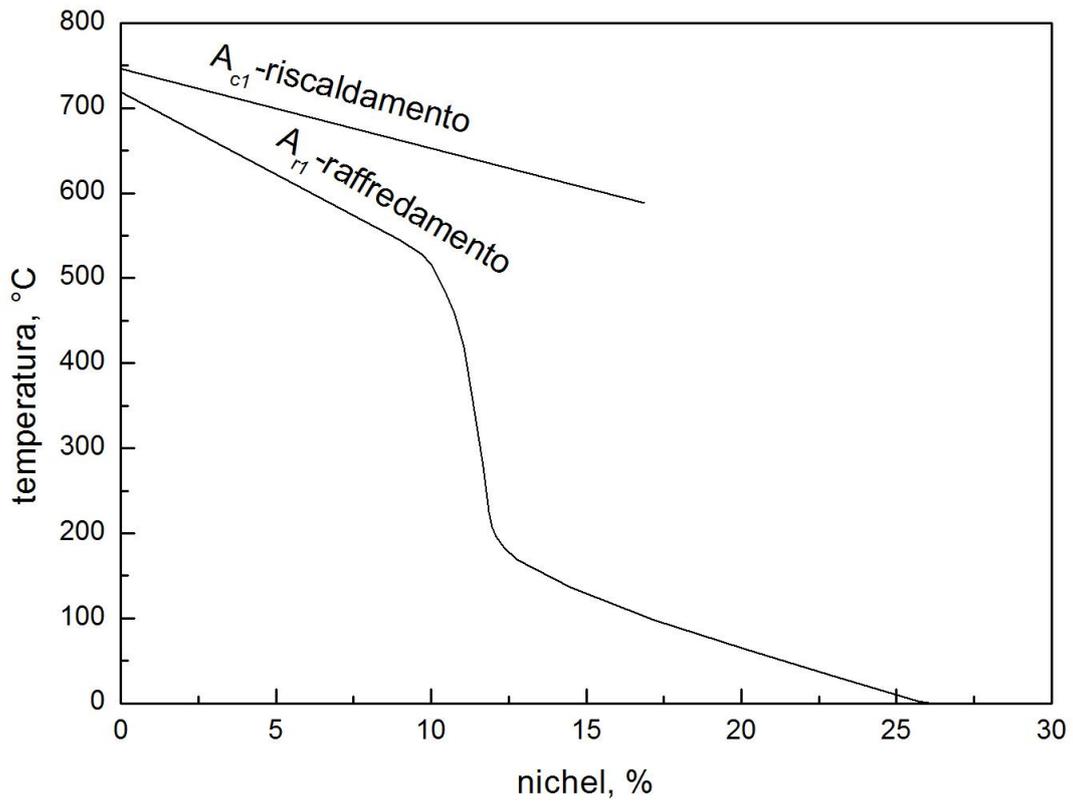


Figura 10.8: variazione di  $A_{c1}$  e  $A_{r1}$  al variare del tenore di Ni.

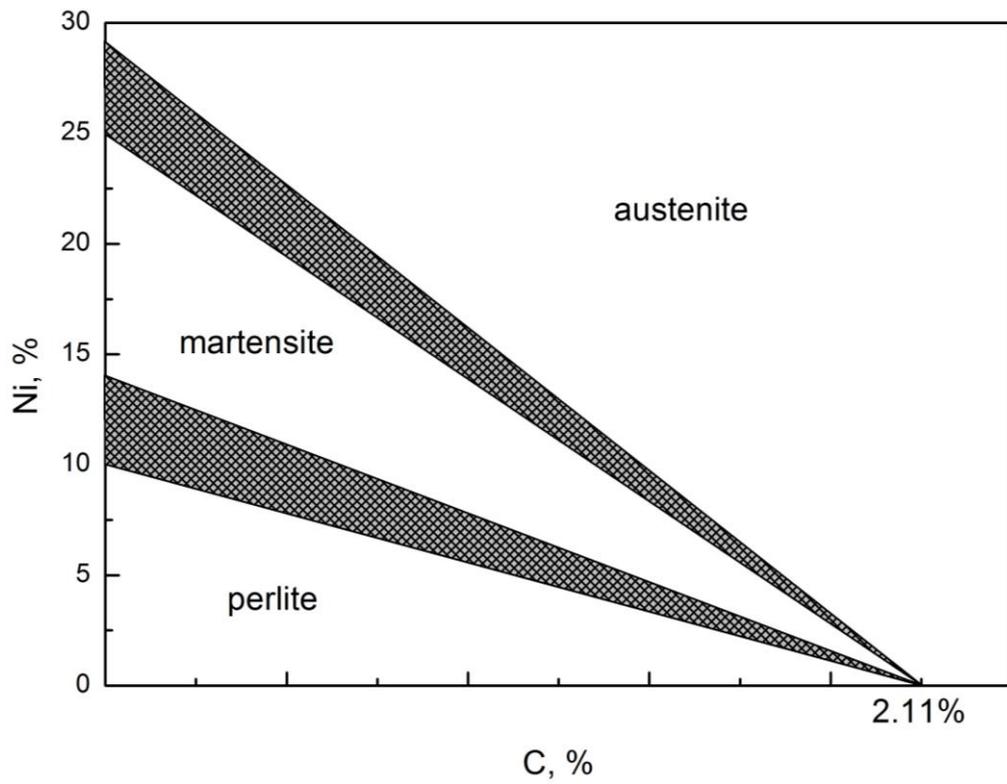


Figura 10.9: formazione di differenti strutture a temperatura ambiente in funzione dei tenori di C e Ni.

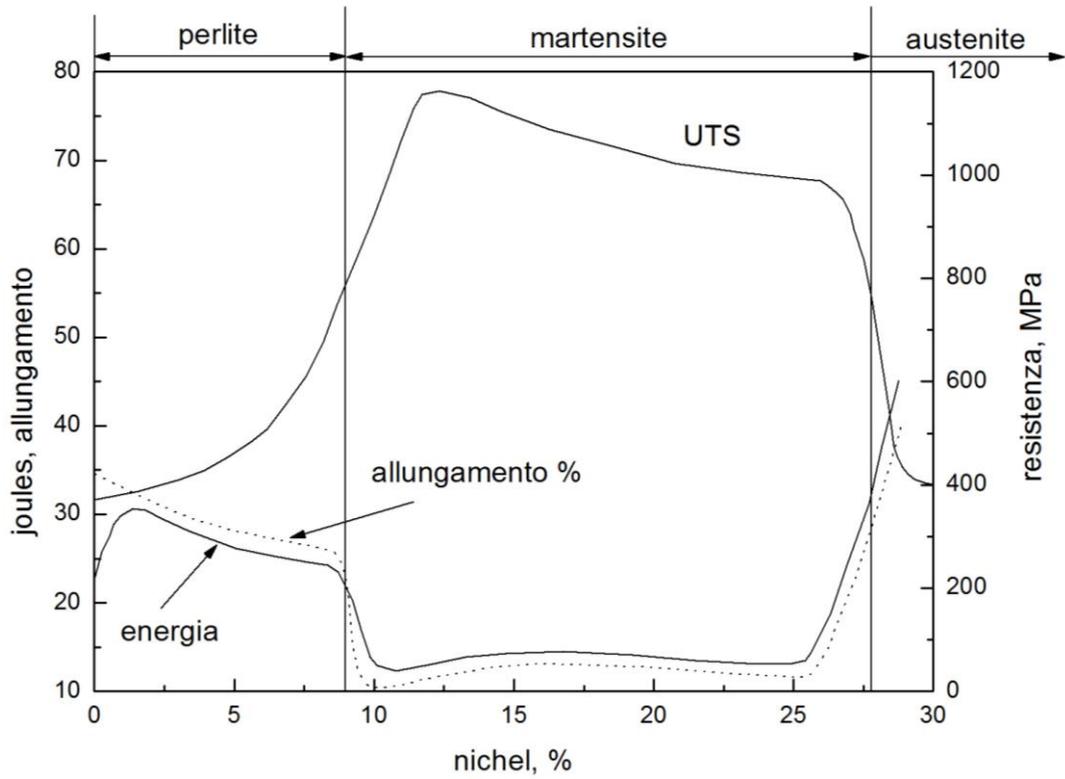


Figura 10.10: variazione delle proprietà meccaniche al variare del tenore di Ni.

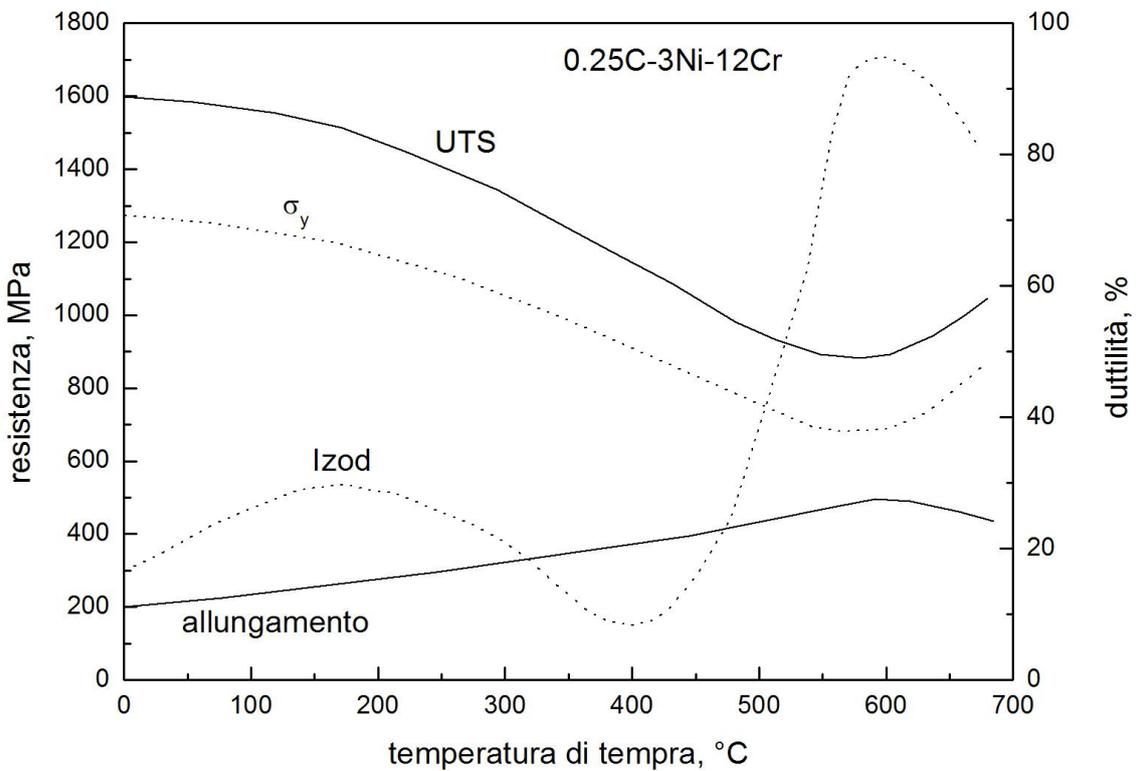


Figura 10.11: variazione delle proprietà meccaniche al variare della temperatura.

**Diagramma Fe-Cr**

Il Cr è solubile nel ferro in tutte le proporzioni con eccezione di un campo centrale in cui si forma la fase  $\sigma$  come mostrato dal diagramma seguente,

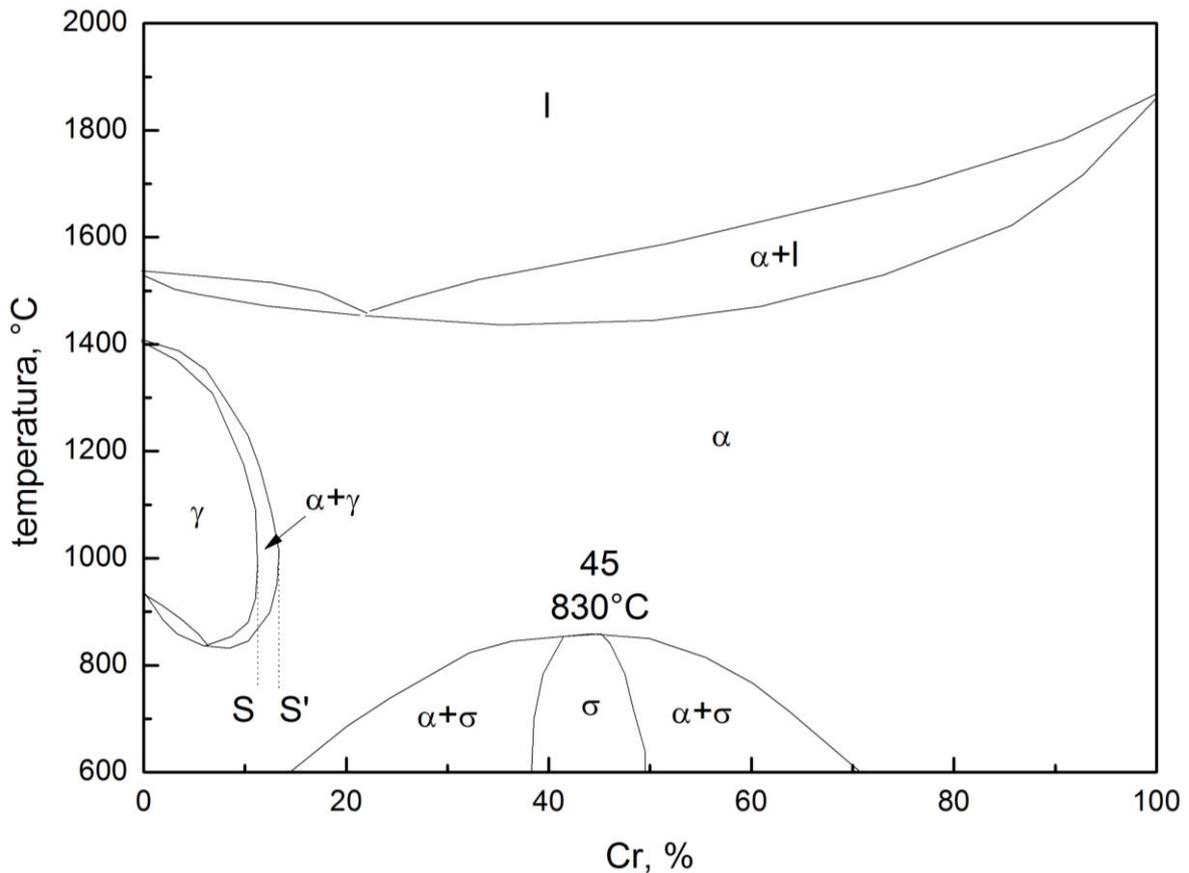


Figura 10.12: diagramma Fe-Cr

Il punto S è al 12% di Cr mentre il punto S' al 14%. Osservando il diagramma possiamo distinguere tre principali tipi di leghe Fe-Cr-(C).

-Cr fino al 12%, che subiscono la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  e sono dette martensitiche.

-Cr tra il 12 e il 14%, in cui una parte della struttura  $\alpha$  non subisce trasformazioni e sono dette leghe semi-ferritiche.

-Cr maggiore del 14%, sempre in fase  $\alpha$  dette ferritiche.

Bisogna tener conto comunque che la fase  $\gamma$  varia al variare del tenore di carbonio spostando i punti S e S' verso destra all'aumentare del tenore.

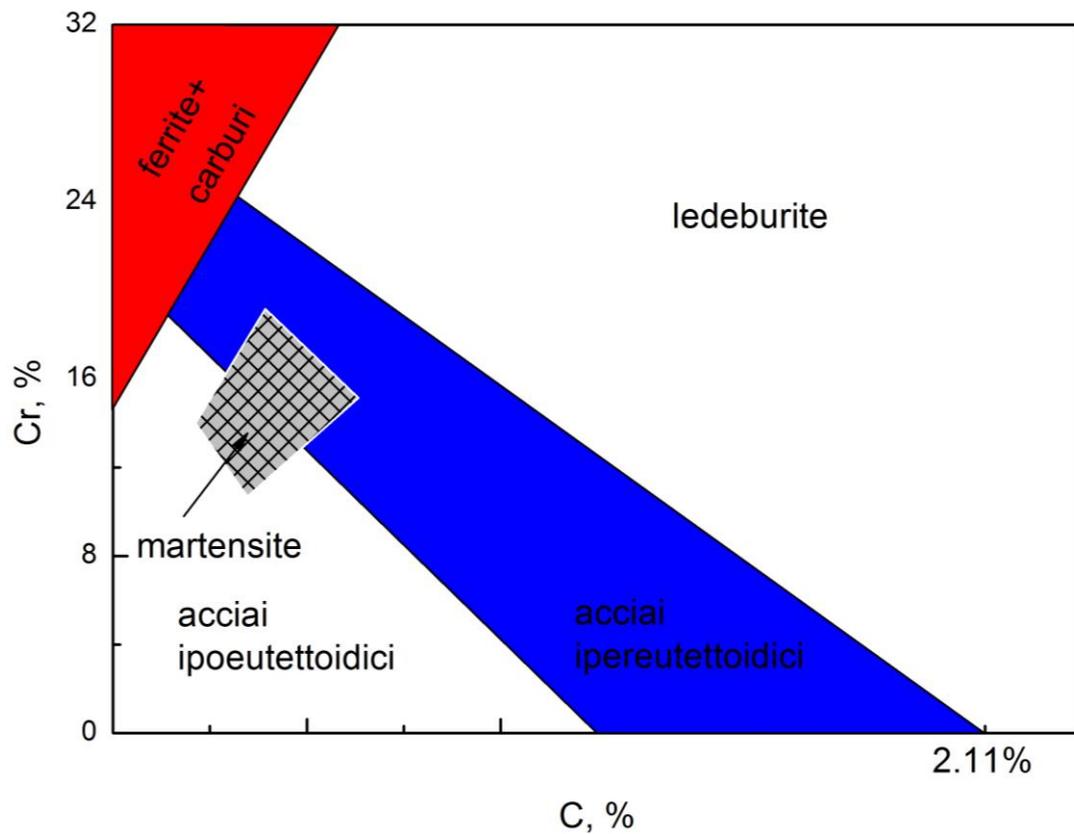


Figura 10.13: formazione di differenti strutture a temperatura ambiente in funzione dei tenori di C e Cr.

### Diagramma Cromo-Nichel

Un'importante classe di materiali è quella degli acciai inossidabili. Tali materiali, il cui studio dettagliato verrà affrontato in altra sede, devono la loro combinazione di proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione alla presenza contemporanea, come elementi di lega, di cromo e nichel. Risulta evidente come per uno studio attento di tali materiali sia necessario l'ausilio di un diagramma di stato ternario Fe-Cr-Ni. In quest'ottica, e in vista di futuri approfondimenti si ritiene utile in questa sede inserire il diagramma di stato binario Cr-Ni.

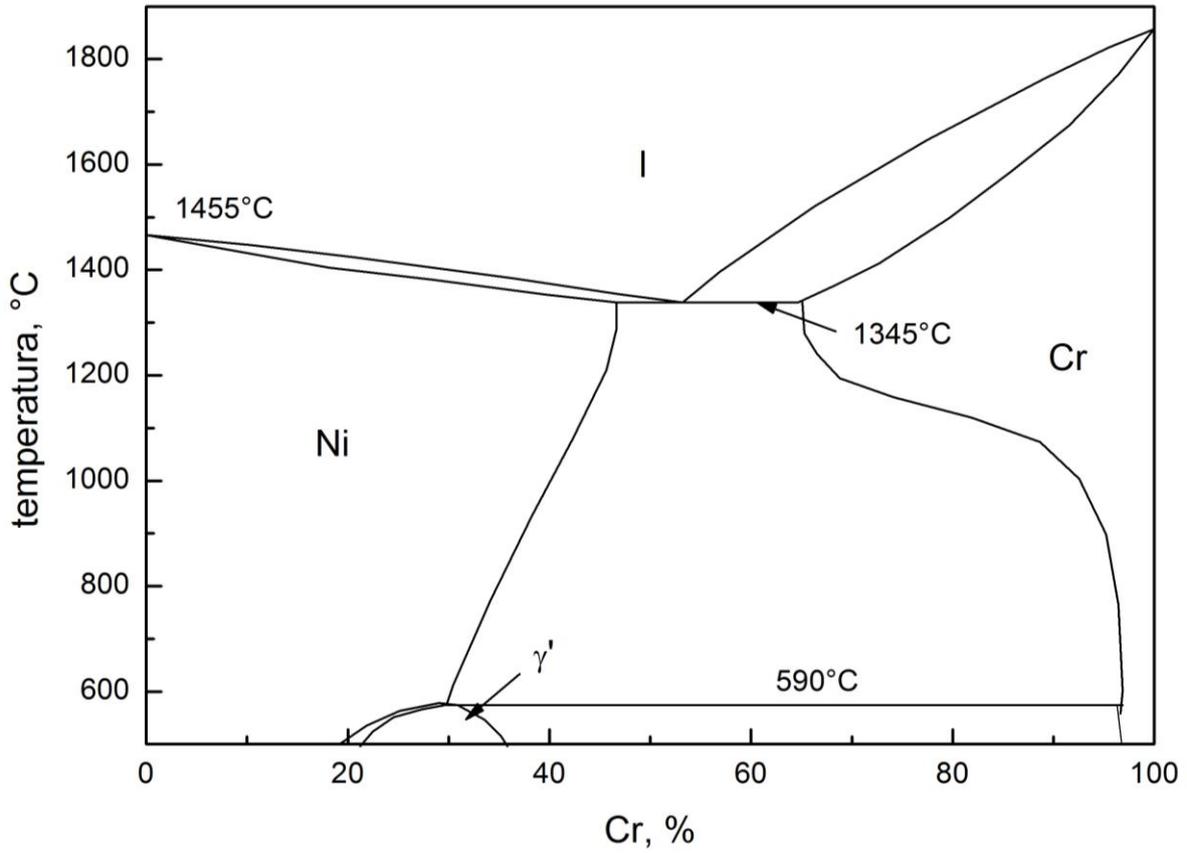
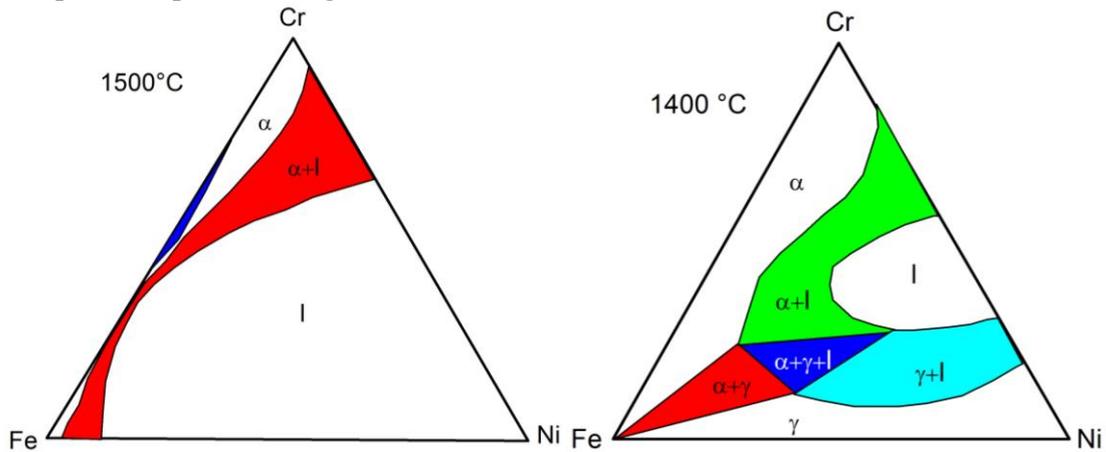
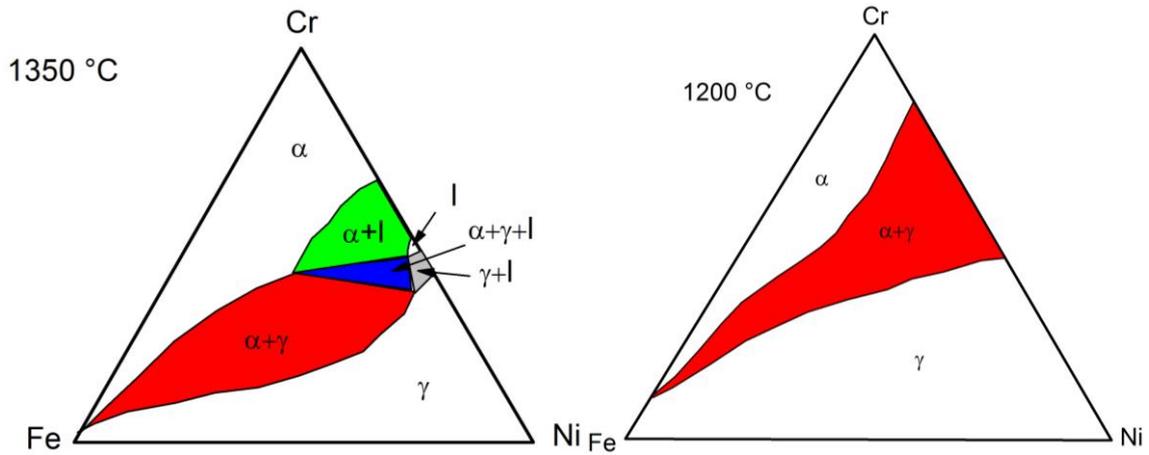


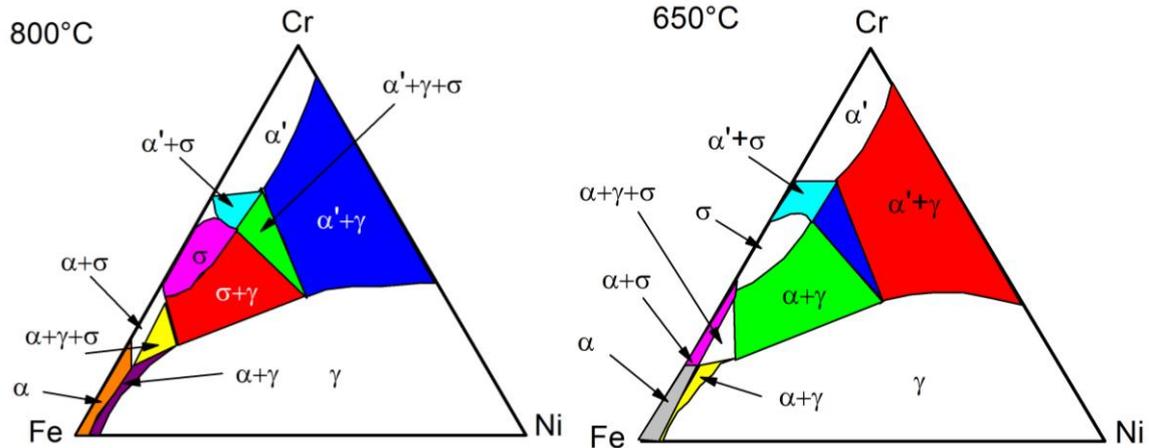
Figura 10.14: diagramma Cr-Ni

Riferendoci al sistema Fe-Cr-Ni molto utile per lo studio delle trasformazioni osservabili negli acciai inossidabili, riportiamo le sezioni isoterme corrispondenti a diverse temperature indicando i diversi campi allotropici della lega,

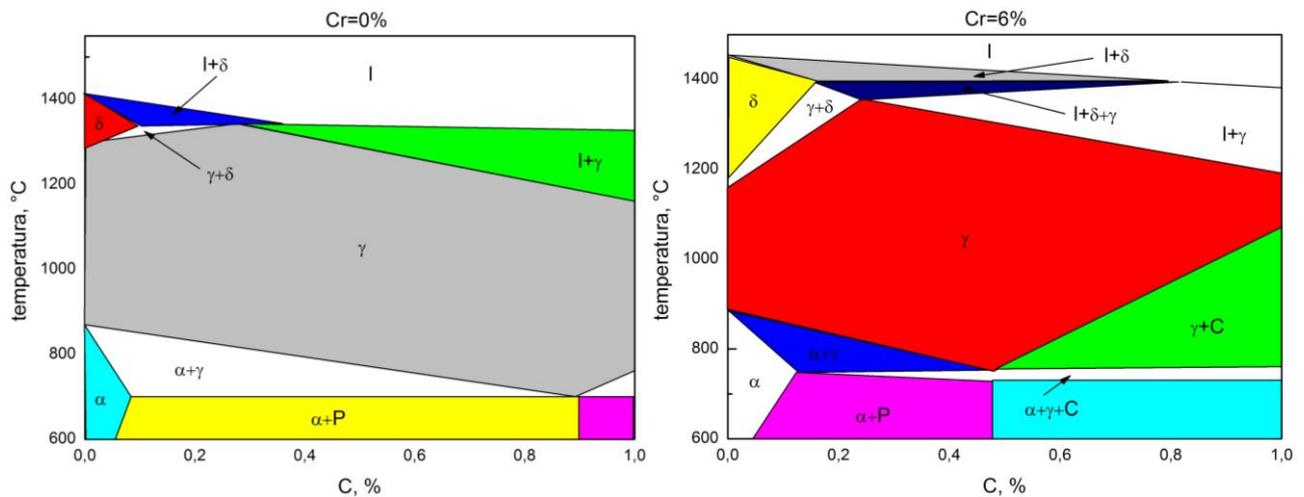


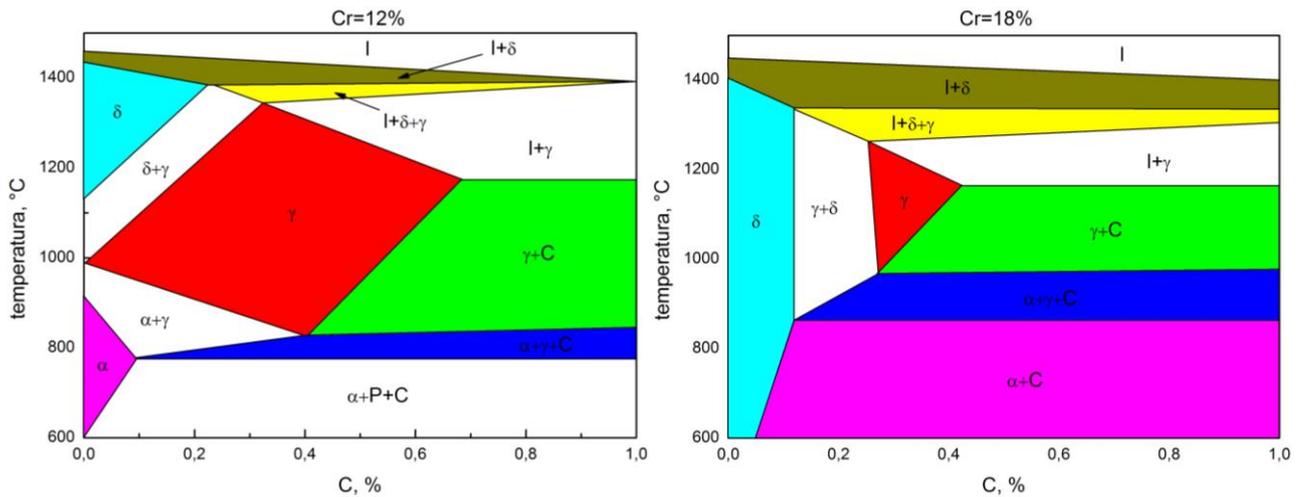


La figura precedente ci mostra i campi di esistenza della fase  $\alpha$  e  $\gamma$  alla fine della solidificazione.

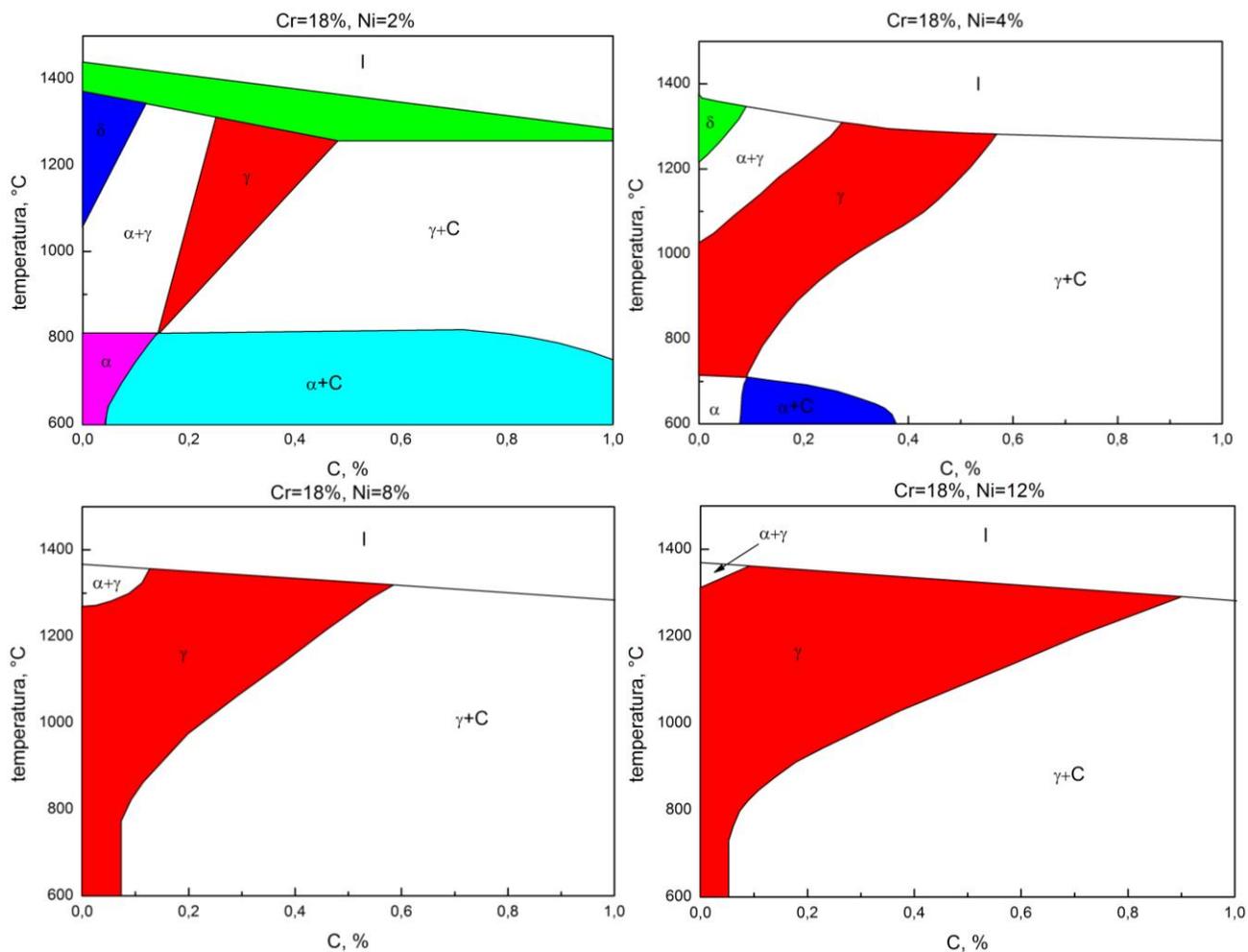


La figura precedente ci mostra due sezioni isoterme relative a un intervallo “delicato” per questi materiali 600-900° corrispondente alla precipitazione della fase  $\sigma$  fortemente infragilente. Per valutare come variano le linee di trasformazione del sistema Fe-C al variare del tenore di Cr e Ni osserviamo le sezioni a concentrazione costante per diversi quantitativi di Cr e Ni.





Il campo di esistenza del ferro- $\gamma$  si restringe con aumento dei campi  $\alpha$  e  $\delta$  all'aumentare del tenore di cromo. L'eutettoide si sposta via via verso l'alto giungendo a 1030°C per Cr18% e C0.3%.



A parità di concentrazione di Cr (18%) l'aggiunta di Ni produce una estensione del campo  $\gamma$ , scompaiono le fasi  $\alpha$  e  $\alpha$ +carburi e l'eutettoide si sposta verso il basso. L'acciaio inossidabile 18-8 con basso carbonio è formato esclusivamente da fase  $\gamma$  e all'aumentare del tenore di C inizia la precipitazione di carburi complessi.

Se consideriamo acciai che formano ferrite e carburi dall'austenite durante raffreddamento lento, si possono dividere gli elementi di lega in tre gruppi differenti:

- elementi che vanno solo nella fase ferritica,
- elementi che entrano nella fase ferritica e formano carburi stabili,
- elementi che formano solo carburi stabili.

La maggior parte degli elementi di lega negli acciai appartengono alla seconda categoria, in basse concentrazioni formano soluzioni solide nella ferrite e/o nella cementite mentre in alte concentrazioni formano carburi più stabili della cementite.

Un esempio interessante è rappresentato in figura dove sono mostrati i carburi che si formano in un acciaio 0.2C al variare del contenuto di Cr e V.

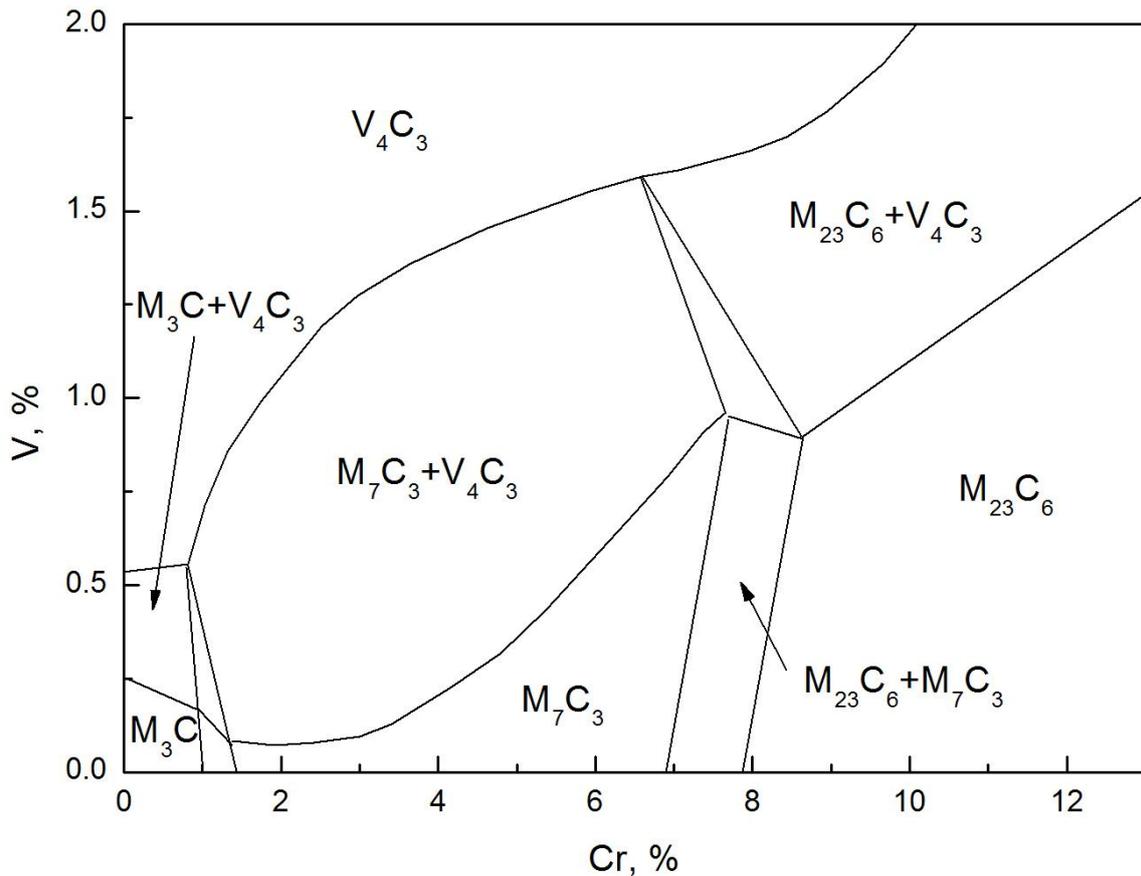


Figura 10.15: Formazione di carburi

Gli elementi di lega producono anche la formazione di carburi e composti intermetallici.

Elementi che formano carburi:

- formazione moderata di carburi: Cr, Mo,
- formazione ingente di carburi: W, Ta, Nb,
- formazione molto ingente di carburi: V, Ti, Zr.

Stabilizzatori della grafite:

Alcuni elementi si dissolvono nella ferrite, tale reazione inibisce termodinamicamente la formazione della cementite;

Tale reazione favorisce la formazione di grafite libera e per tale motivo gli elementi che la accelerano sono detti stabilizzatori della grafite:

Ni e Si

*Effetto degli elementi di lega sulla trasformazione austenite-ferrite:* Per una generica lega Fe-C-X la trasformazione austenite-ferrite può avvenire in differenti modi funzione degli elementi aggiunti e a differenti temperature nella stessa lega a seconda che:

- vi sia crescita con ripartizione dell'elemento X nel ferro  $\alpha$  e nel ferro  $\gamma$ .
- vi sia crescita senza ripartizione dell'elemento X nel ferro  $\alpha$  e nel ferro  $\gamma$ .

Nella prima modalità, la ferrite cresce più lentamente a causa della diffusività dell'elemento X nell'austenite.

*Effetto degli elementi di lega sulla trasformazione perlitica:* Si è già detto che la trasformazione perlitica evolve per nucleazione ed accrescimento, la velocità di trasformazione è legata alla velocità di nucleazione (N) e alla velocità di accrescimento (G); vi sono elementi di lega quali Ni e Mo ritardano la reazione facendo decrescere entrambe le velocità.

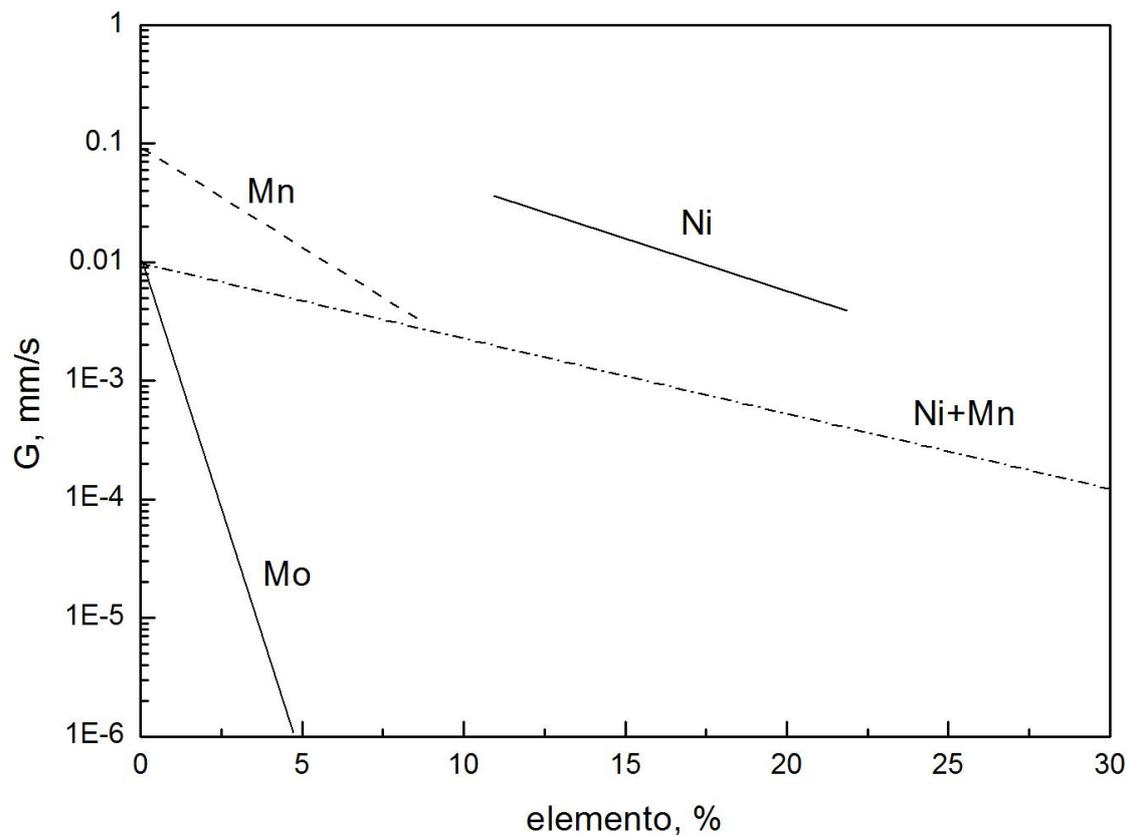


Figura 10.16: effetto degli elementi di lega sull'accrescimento perlitico

Altri elementi quali il Co fanno aumentare sia N che G.

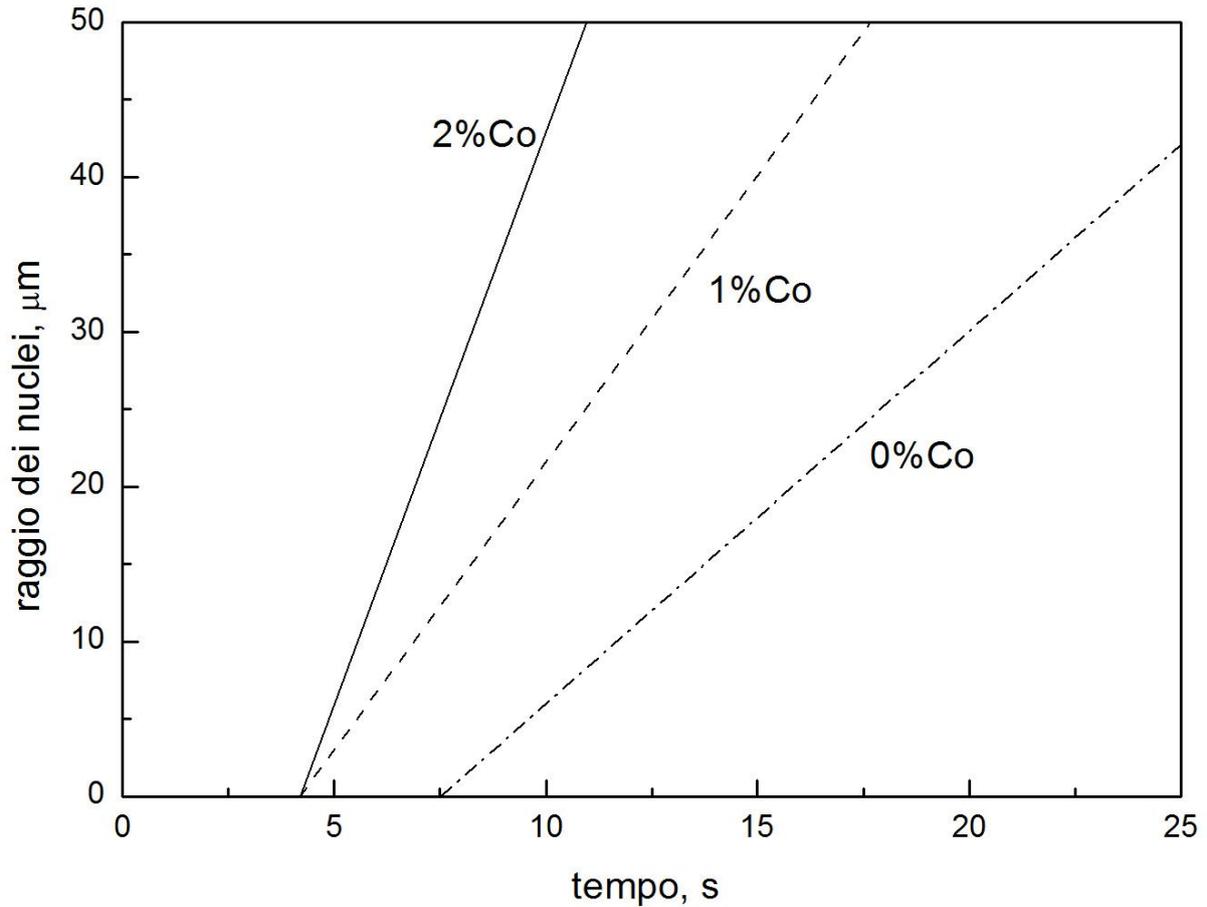


Figura 10.17: effetto del Co sull' accrescimento perlitico

*Modificazioni morfologiche legate all'aggiunta di elementi di lega:* In generale, elementi di lega quali Ni, Si e Mn che non formano carburi in competizione con la cementite non alterano sensibilmente la microstruttura dell'acciaio a temperatura ambiente. Invece elementi quali Cr, Mo e W formando carburi sottraggono carbonio alla possibile formazione di cementite andando a modificare fortemente le microstrutture ottenibili. Elementi quali V, Nb e Ti essendo forti formatori di carburi alterano la microstruttura in maniera ancor più pronunciata. Fattore importante da tener presente è che la solubilità di carburi e nitruri diminuisce con la temperatura come mostrato nella figura 10.18,

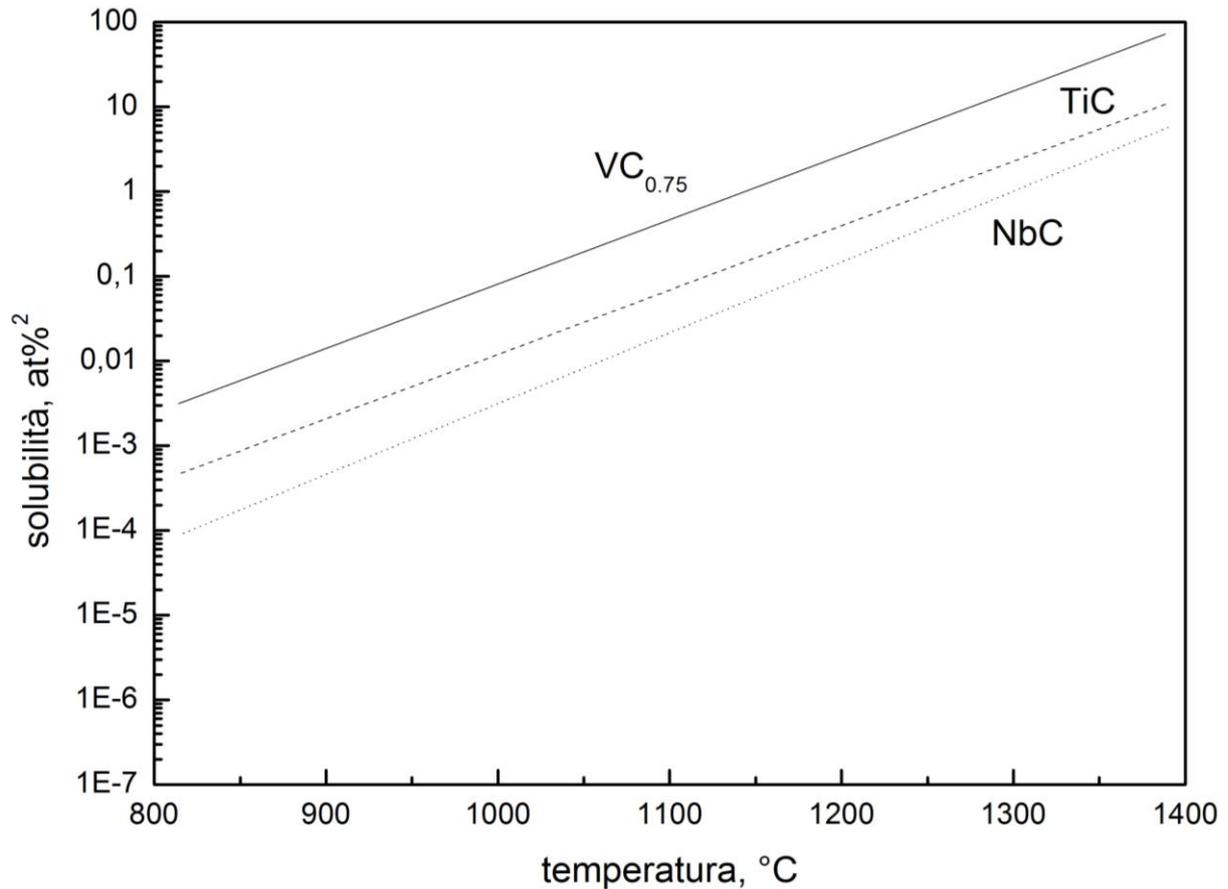


Figura 10.18: formazione dei carburi

Quindi se vi è abbastanza carbonio nella lega, si formano i corrispondenti carburi; se la concentrazione non è sufficiente gli elementi di lega andranno in soluzione solida nel passaggio austenite-ferrite.

Ora, gli elementi che formano carburi si è visto restringere il campo di esistenza del Fe- $\gamma$  spostando la temperatura di trasformazione verso minori concentrazioni di carbonio e più alte temperature. Uno dei principali risultati è che in presenza di notevoli quantità di tali elementi la trasformazione perlitica è assente producendo un' struttura completa di ferrite-carburi a temperatura ambiente. La morfologia dei carburi varia a seconda degli elementi e della velocità di variazione della temperatura di trasformazione  $\alpha$ - $\gamma$ . Una schematizzazione di tale comportamento lo riportiamo nella figura 10.19,

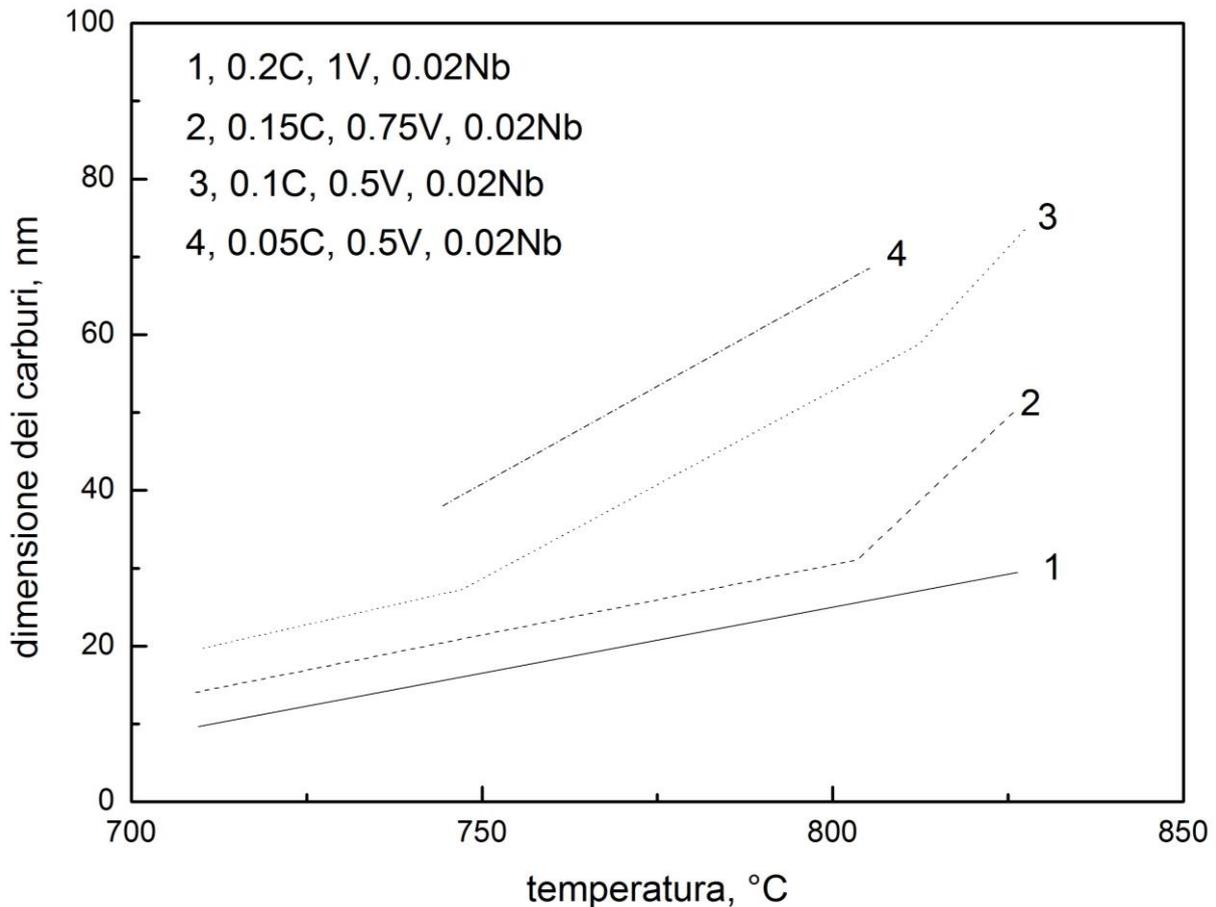


Figura 10.19: dimensione dei carburi per diversi elementi di lega

*Effetto degli elementi di lega sull'indurimento:* Per molte applicazioni si desidera avere acciai con struttura martensitica a temperatura ambiente.

Negli acciai al carbonio le velocità di raffreddamento per l'ottenimento della martensite sono molto rapide, ciò può portare alla presenza eccessiva di tensioni residue nei pezzi con conseguenti distorsioni,

Aggiungendo opportuni elementi di lega si riesce a diminuire la velocità critica di tempra con diminuzione delle tensioni residue.

Quasi tutti gli elementi di lega, ad eccezione del cobalto causano una diminuzione della velocità critica di tempra migliorando l'indurimento degli acciai.

Gli acciai legati sono classificati negli U.S. sotto il nome di AISI, le ultime due cifre indicano il contenuto di carbonio e le prime due l'elemento o gli elementi alliganti che li caratterizzano:

13XX Acciai al Manganese

40XX acciai al Molibdeno

41XX acciai al Cromo-Molibdeno

43XX acciai al Cromo-Molibdeno-Nichel

51XX acciai al Cromo

Altri elementi vengono poi aggiunti per il miglioramento di ben determinate caratteristiche,

Il V viene aggiunto perché favorisce la formazione di fini carburi indurenti stabili anche alla temperatura di austenitizzazione.

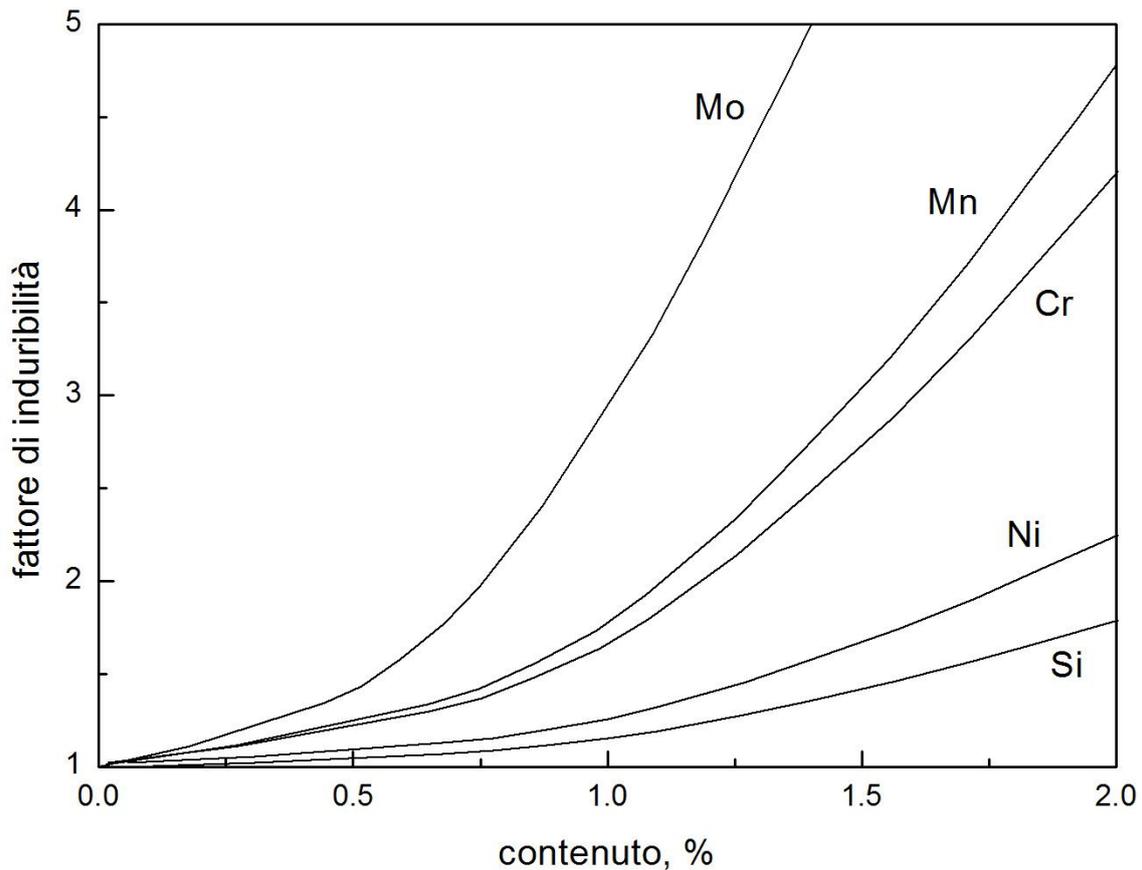


Figura 10.20: effetto sull'induribilità di diversi elementi di lega.

Gli elementi di lega hanno una forte influenza sulla temperatura di austenitizzazione,

-Quando l'acciaio contiene elementi che sono stabilizzanti per la ferrite e tendono a formare carburi la temperatura di austenitizzazione aumenta,

-La presenza di elementi di lega e di carburi rallenta la velocità di omogeneizzazione del materiale per cui il tempo di mantenimento a temperatura di austenitizzazione aumenta,

Considerando la dissoluzione della cementite: quando la fase FCC si inizia a formare a contatto con la cementite, il carbonio inizia a diffondere e i carburi iniziano a dissolversi. Quando i carburi si sono dissolti vi sono nell'acciaio zone di austenite in cui vi è una forte concentrazione di carbonio che deve diffondere nella struttura con aumento del tempo di omogeneizzazione.

Altro effetto hanno gli elementi base dei carburi come tungsteno e molibdeno, quando il loro carburo corrispondente si è dissolto questi elementi devono diffondere uniformemente nel materiale, dal momento che sono elementi ferritizzanti è possibile che localmente la formazione di austenite venga inibita e quindi è richiesta una temperatura di austenitizzazione più elevata.

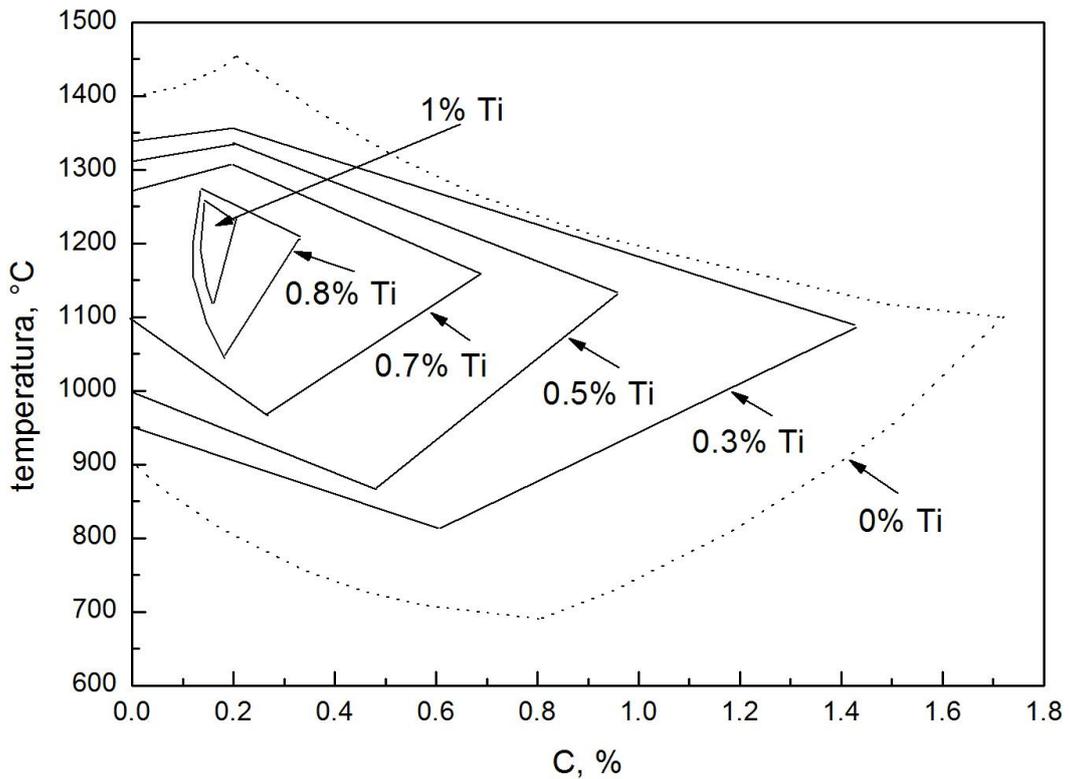
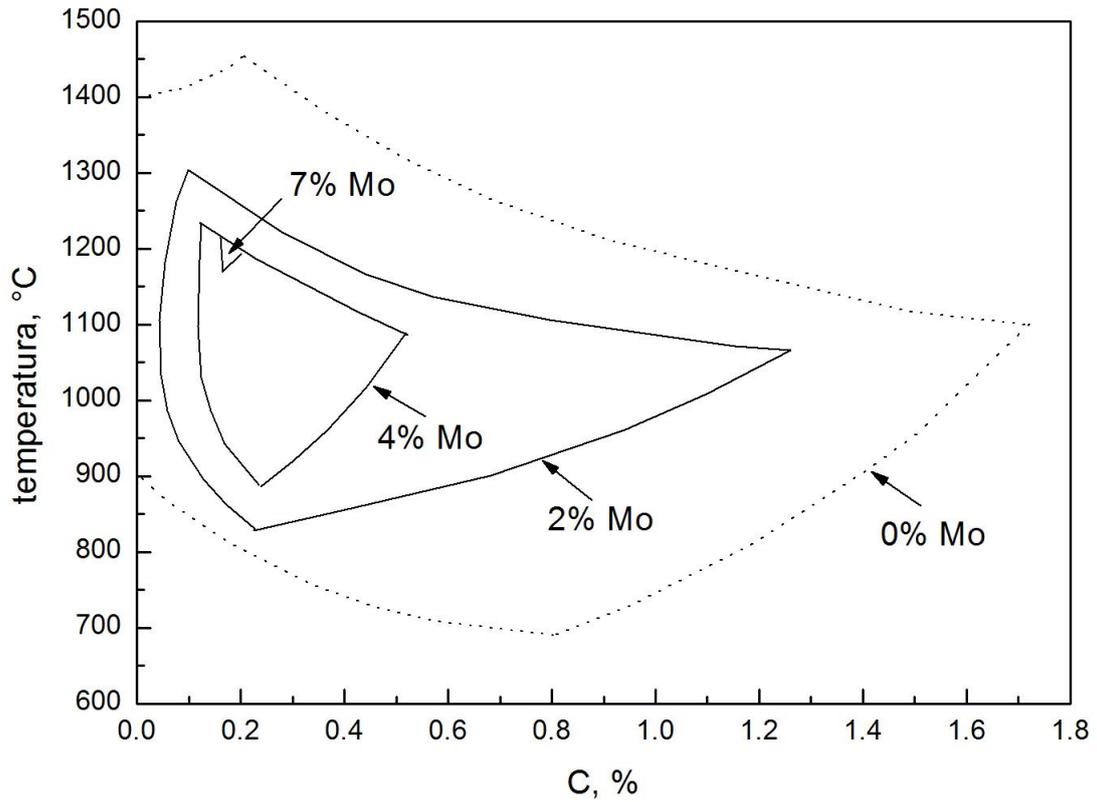


Figura 10.21: campi di esistenza dell'austenite al variare del contenuto di carbonio per differenti tenori di Molibdeno e Titanio.

La presenza del cromo, oltre a diminuire la velocità critica di tempra è quella di formare carburi durante la formazione della martensite che indurisce ulteriormente l'acciaio.

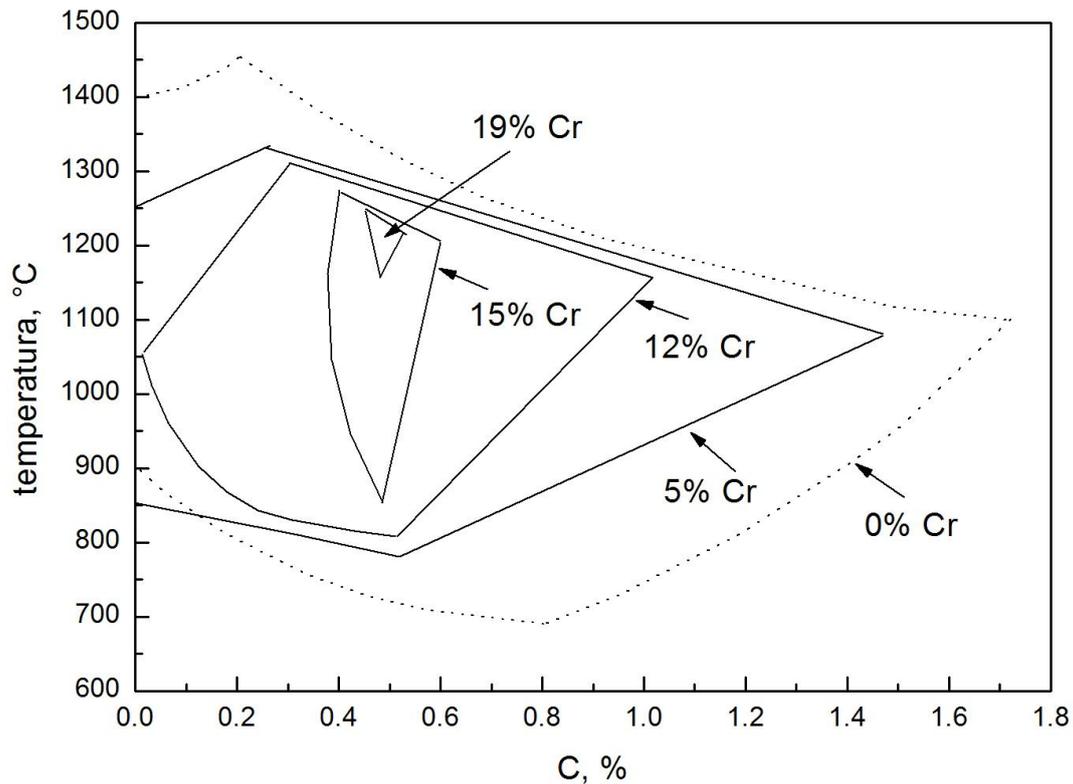


Figura 10.22: campi di esistenza dell'austenite al variare del contenuto di carbonio per differenti tenori di Cromo.

Gli elementi maggiormente presenti negli acciai basso legati per migliorare l'induribilità sono: Cr, Mo, Ni, Mn, B.

Cr e Mo formano anche carburi che contribuiscono ulteriormente all'indurimento. Ritardano inoltre i tempi di tempra permettendo la formazione di carburi stabili durante la formazione della martensite.

Un ruolo importante del manganese è di reagire con lo zolfo per formare MnS in modo da ridurre la formazione di solfuri di ferro che infragiliscono il bordo grano.

Effetto degli elementi di lega sulla temprabilità.

Le reazioni che accompagnano la formazione della martensite sono solitamente: segregazioni di soluto, clustering nei pressi dei difetti, precipitazione da soluzione solida e crescita dei grani.

In genere gli elementi di lega ritardano tali reazioni.

Gli elementi di lega diminuiscono inoltre Ms.

Elementi come il Ni e Mn, fortemente austenitizzanti, hanno un forte potere ritardante della Ms.

Effetto degli elementi di lega

#### Manganese

Il manganese è solubile nel ferro in tutte le proporzioni.

Diminuisce le temperature di Tempra e Ricottura.

Diminuisce la velocità critica di Tempra.

Diminuisce le deformazioni di tempra.

Aumenta la tenacità.

Aumenta notevolmente la resistenza a trazione.

Migliora le doti di deformabilità a caldo.

Diminuisce la conducibilità termica.

Diminuisce la deformabilità a freddo.

Peggiora le principali proprietà magnetiche ed elettriche.

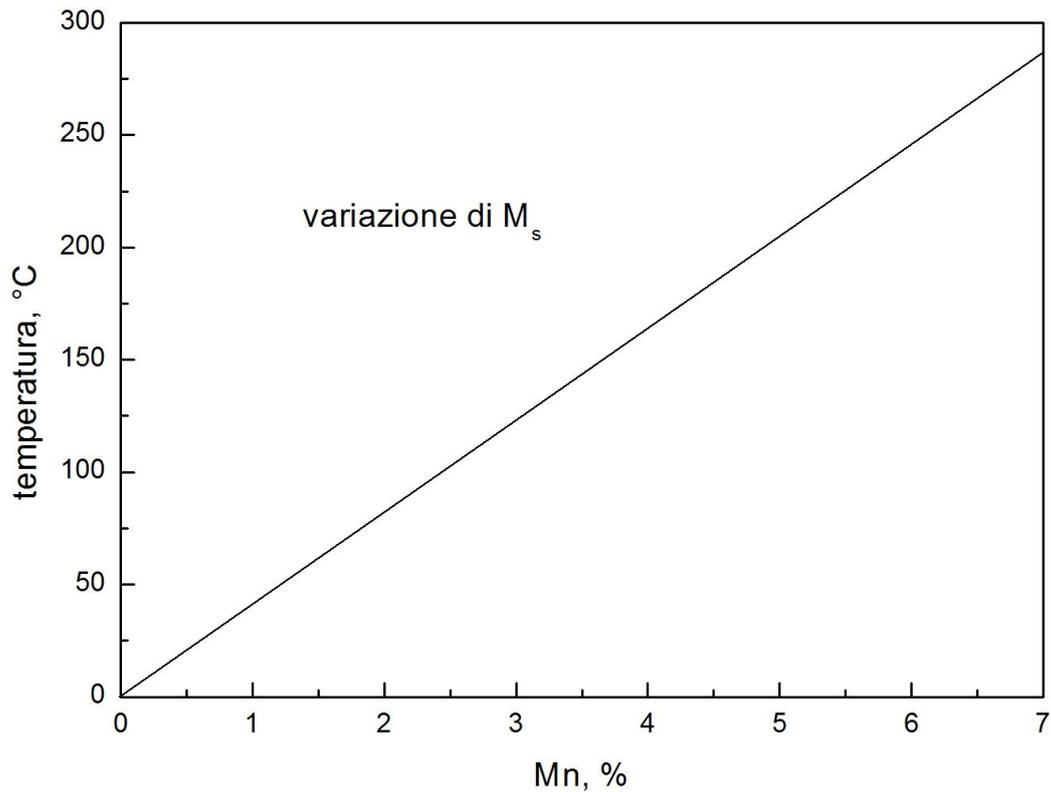


Figura 10.23: variazione di  $M_s$  al variare del tenore di Mn.

#### Cobalto

Aumenta la velocità critica di Tempra.

Per il resto ha gli stessi effetti del nichel.

#### Rame

Allo stato ricotto migliora tutte le caratteristiche meccaniche del materiale.

Migliora le proprietà di resistenza agli agenti ossidanti.

Migliora le caratteristiche di lavorabilità a freddo e saldabilità.

#### Azoto

Migliora le caratteristiche di resistenza in trazione, allungamento e strizione.

E' un forte agente stabilizzante per l'austenite (ferro  $\gamma$ ).

Ha notevolissima importanza per ciò che riguarda i trattamenti superficiali di nitrurazione. Per identificare le diverse fasi rinforzanti facciamo riferimento al diagramma Fe-N nella figura 10.24,

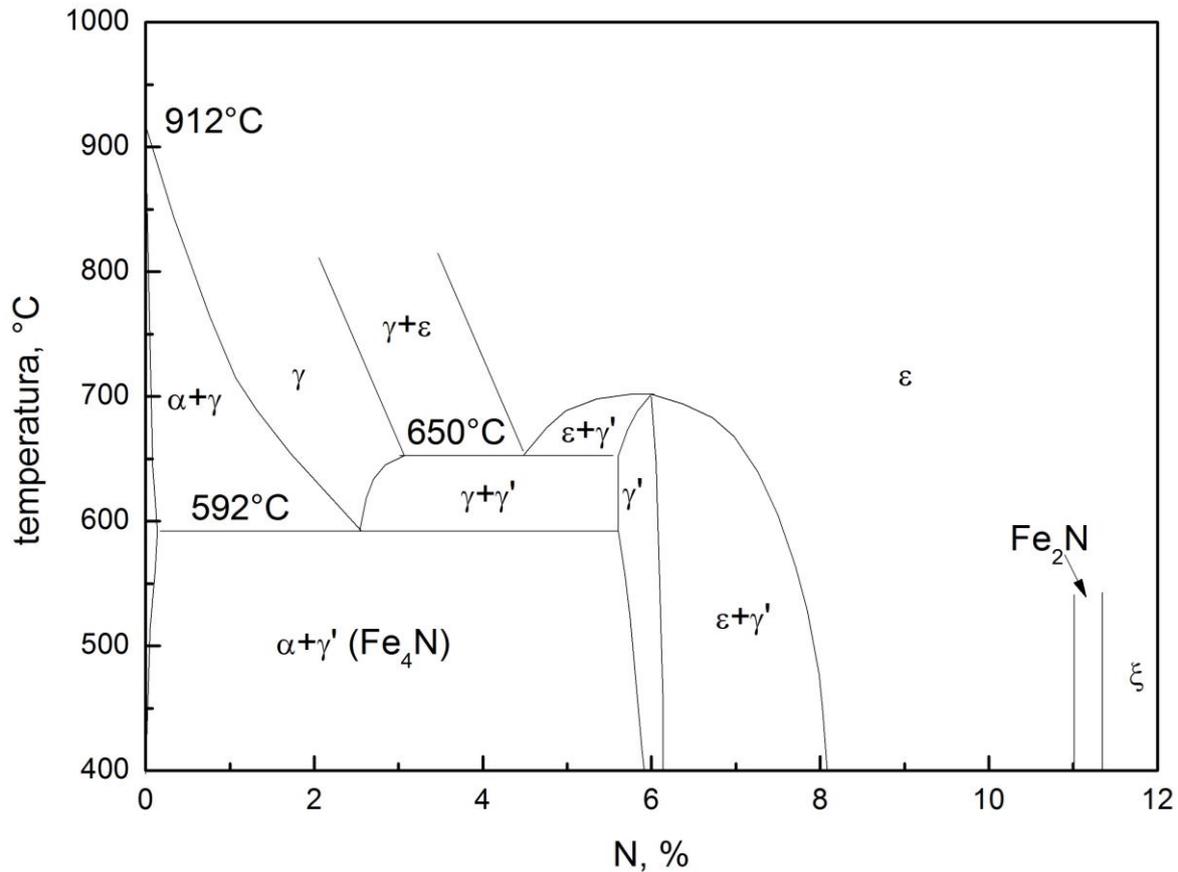


Figura 10.24: diagramma Fe-N

La temperatura alla quale si effettua la nitrurazione è dipendente dall'eutettoide (592°C), l'indurimento durante la nitrurazione è legato alla formazione del composto  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e di differenti nitruri nel caso in cui l'acciaio contenga elementi di lega. Le fasi a maggior contenuto di azoto sono  $\epsilon$  (4%) e  $\xi$  (11.3%) ma meno indurenti.

#### Alluminio

Ha un forte potere disossidante.

Forma con l'azoto nitruri durissimi.

Conferisce all'acciaio ottime doti di resistenza all'ossidazione a caldo.

#### Cromo

Forma nell'acciaio carburi molto stabili.

Fa diminuire fortemente la conducibilità termica.

Fa aumentare la resistività.

Nello stato ricotto migliora le caratteristiche di resistenza in trazione.

Migliora le doti di temprabilità degli acciai.

Migliora le proprietà tribologiche.

#### Molibdeno

Forma carburi molto stabili.

Ha un forte potere austenitizzante.

Aumenta la temprabilità.

Ha un forte potere indurente.

Migliora le caratteristiche meccaniche.

Elimina il pericolo di fragilità da rinvenimento.

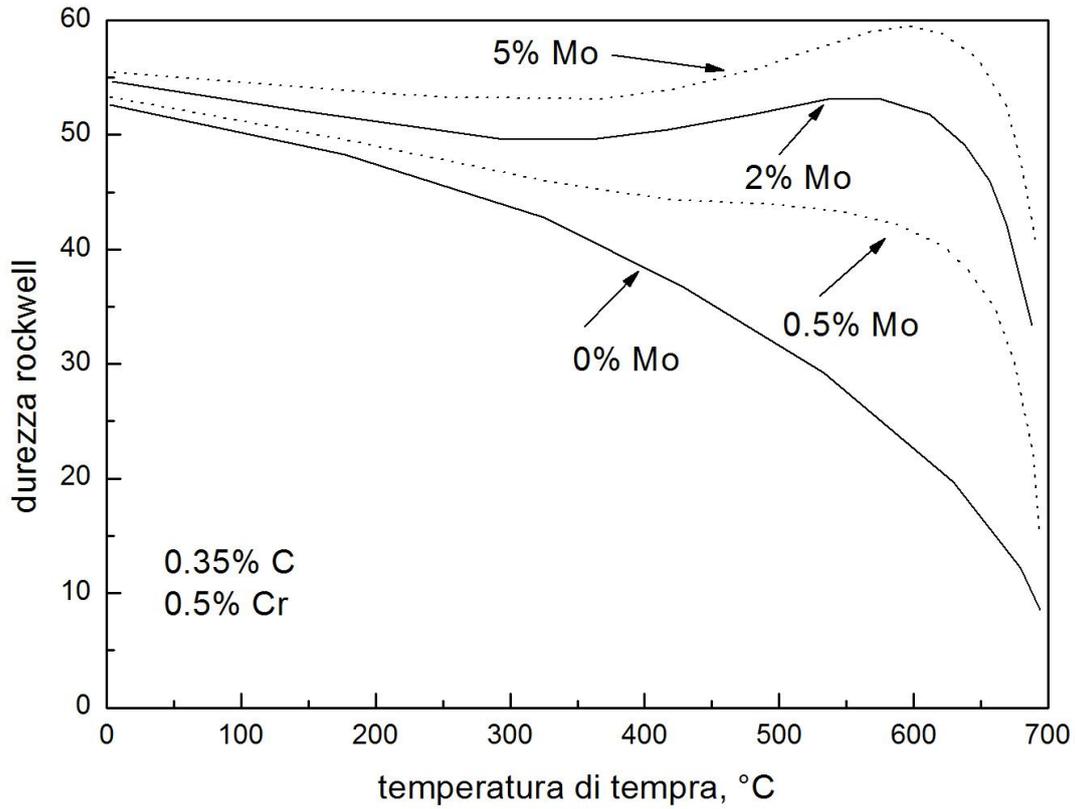


Figura 10.25: variazione della durezza in funzione della temperatura per diversi tenori di Mo.

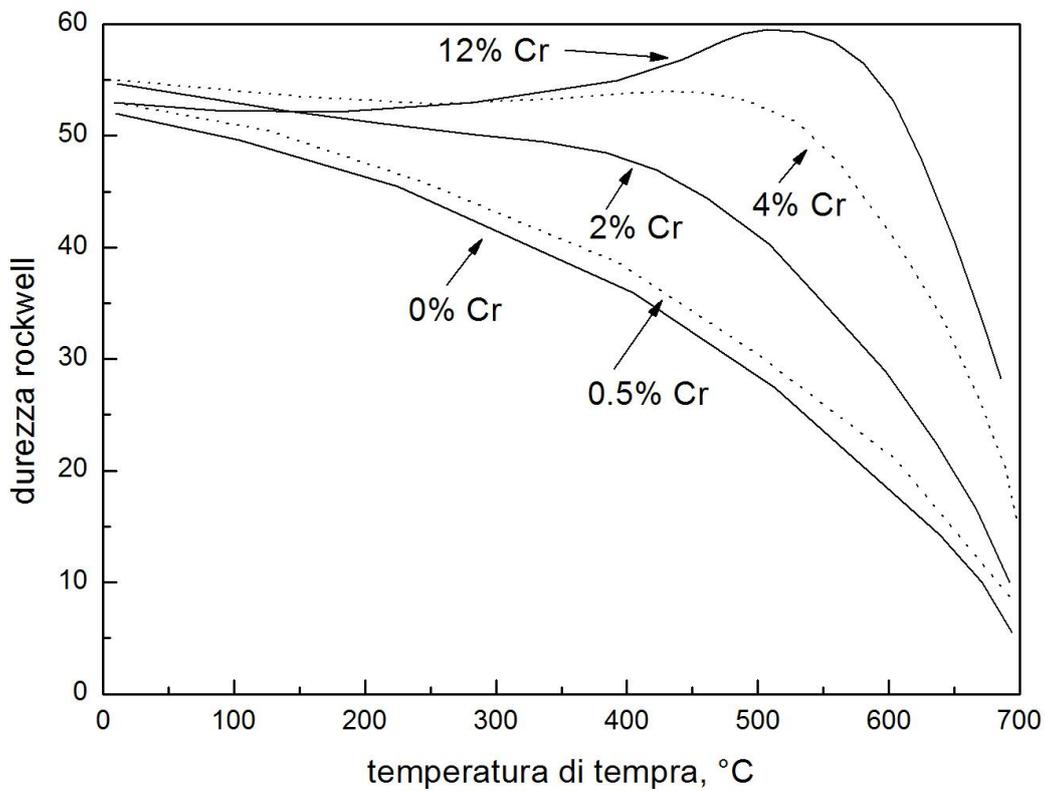


Figura 10.26: variazione della durezza in funzione della temperatura per diversi tenori di Cr.

### Silicio

E' di grande utilità durante la fabbricazione degli acciai.

Eleva enormemente le caratteristiche meccaniche.

Aumenta notevolmente la temprabilità.

Migliora le caratteristiche di resistenza agl'acidi e agli agenti corrosivi.

Migliora le doti di resistenza all'ossidazione a caldo.

Peggiora notevolmente le doti di deformabilità a caldo a freddo e la saldabilità.

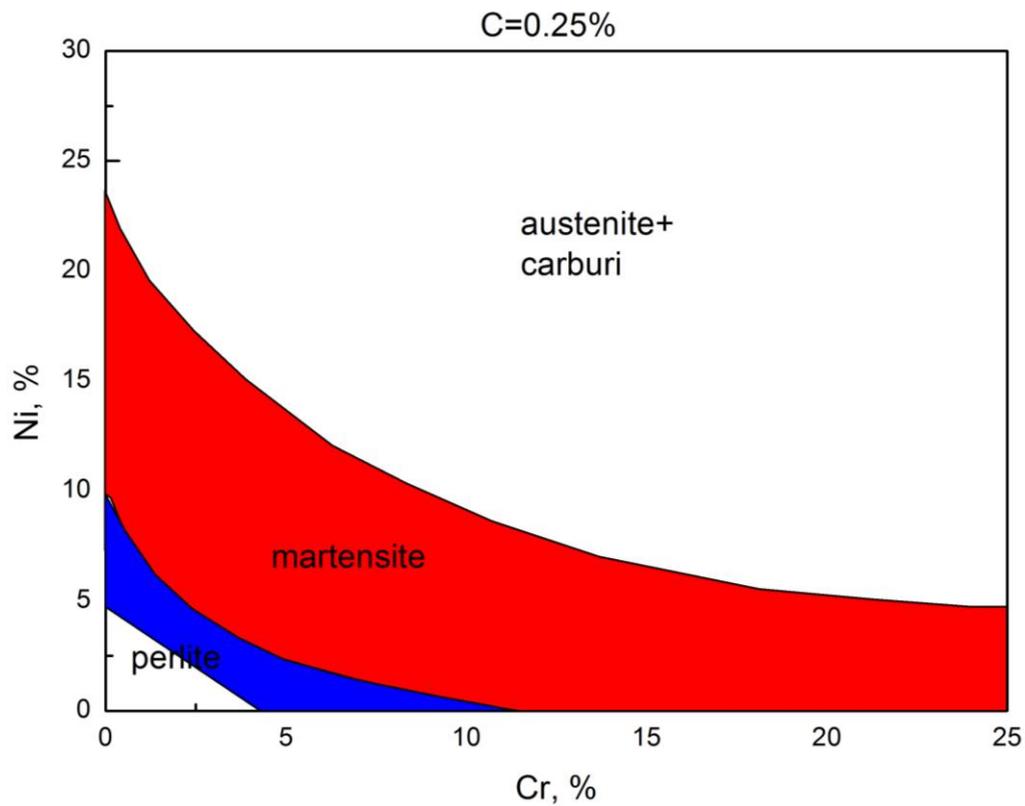


Figura 10.27: formazione di differenti strutture a temperatura ambiente in funzione dei tenori di Ni e Cr.

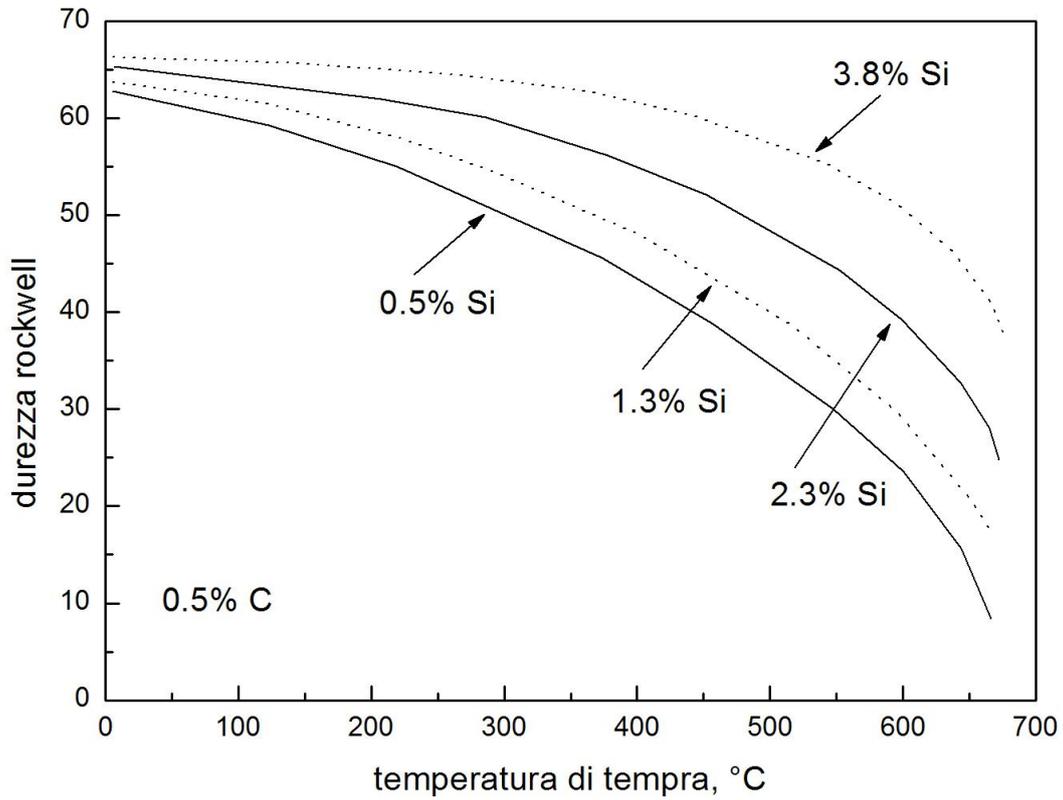


Figura 10.28: variazione della durezza in funzione della temperatura per diversi tenori di Si.

Variazione delle durezza con il variare del tenore di elementi di lega.

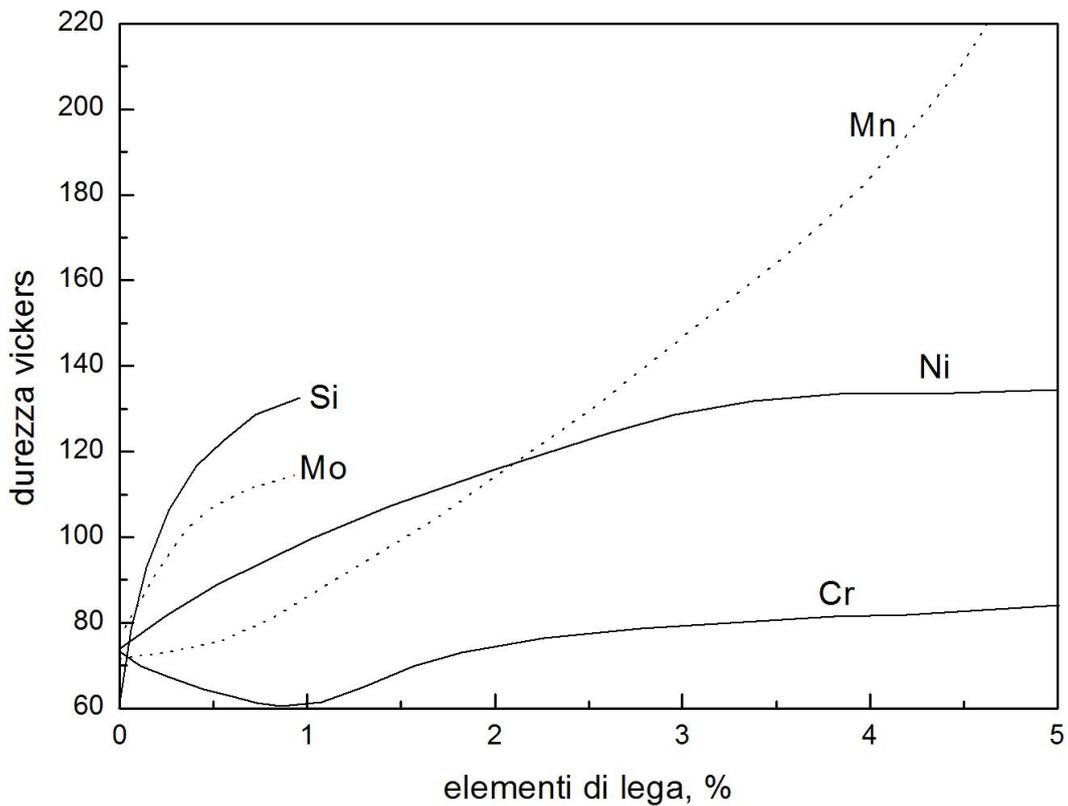


Figura 10.29: variazione della durezza in funzione del tenore di diversi elementi di lega.

## Titanio

E' un elemento austenitizzante.

E' utilizzato nella fabbricazione degli acciai induribili per precipitazione ( $\text{Fe}_3\text{Ti}$ ).

E' un energico disossidante e deazoturante.

E' l'elemento con la maggior tendenza a formare carburi stabili.

## Vanadio

Ha un forte potere disossidante.

Ha un forte potere austenitizzante.

Diminuisce le doti di temprabilità.

Migliora notevolmente le caratteristiche meccaniche in particolare in presenza di sollecitazioni dinamiche.

E' un notevole affinante di grano.

Aumenta la resistenza a caldo.

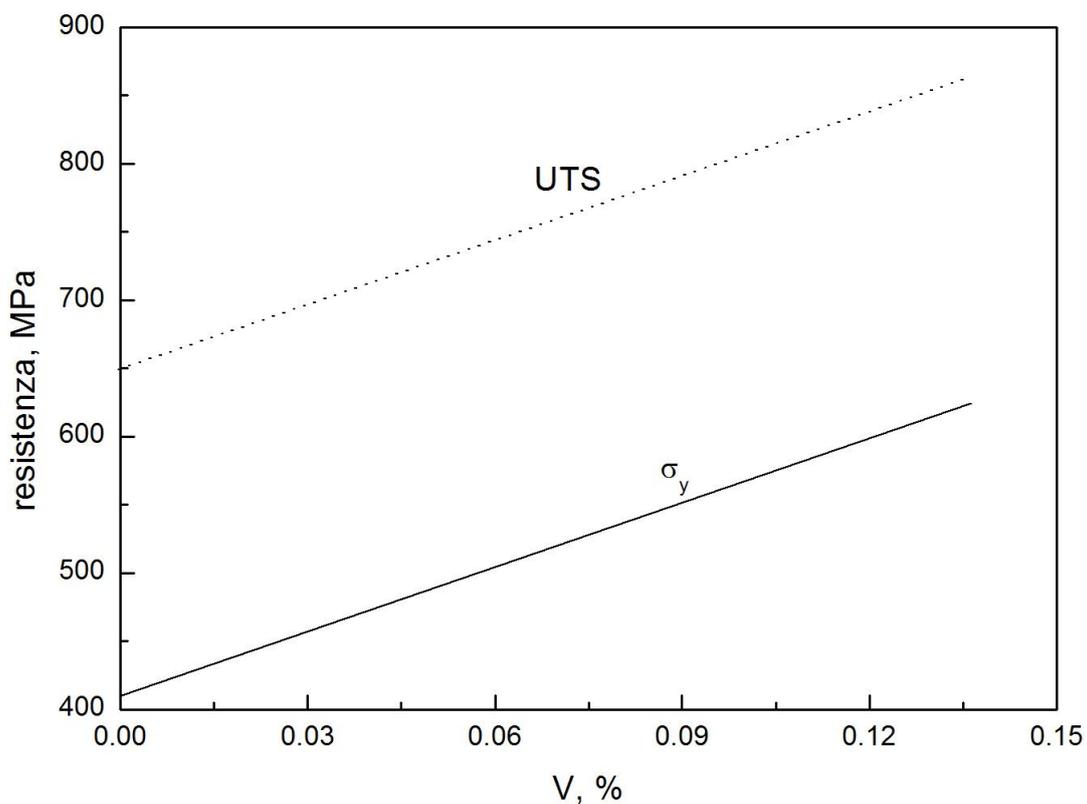


Figura 10.30: variazione della resistenza in funzione di diversi tenori di V.

## Tungsteno

Ha un notevole effetto indurente.

Migliora la stabilità a caldo della martensite.

Migliora le caratteristiche meccaniche specialmente a caldo.

## Boro

Aumenta la temprabilità.

Aumenta le caratteristiche di plasticità a freddo.

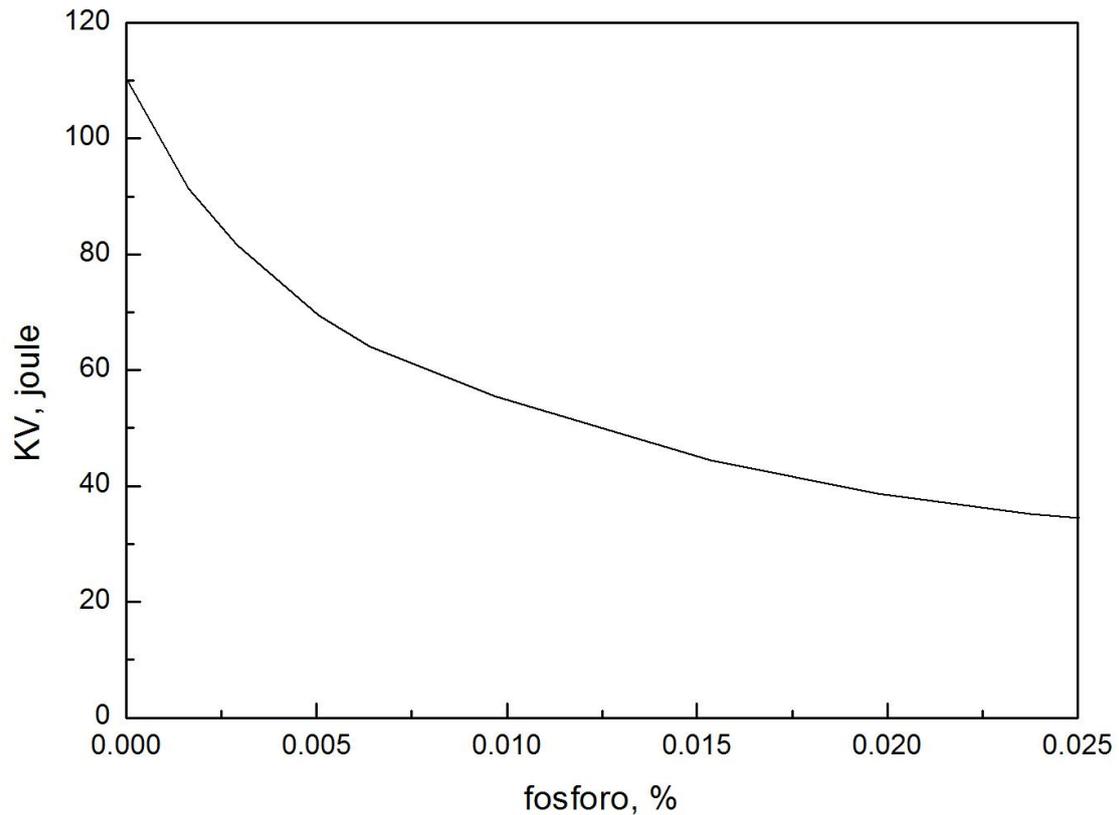
## Zolfo

Fa aumentare la fragilità a caldo, crea dei solfuri che precipitano al bordo grano infragilendo il materiale.

Peggiora enormemente le caratteristiche meccaniche a freddo.

## Forsforo

Causa gli stessi inconvenienti dello zolfo.



*Figura 10.31: diminuzione della resilienza all'aumentare del tenore di P.*

#### Ossigeno

E' l'elemento più dannoso per l'acciaio.

Peggiora le proprietà meccaniche.

Aumenta la sensibilità al surriscaldamento.

Peggiora la lavorabilità a caldo.

Tutto l'ossigeno presente nel metallo lo si ritrova come inclusione non metallica.

L'ossigeno va eliminato durante la produzione, per tale motivo si aggiungono particolari elementi desossidanti per evitare l'inconveniente della sua presenza.

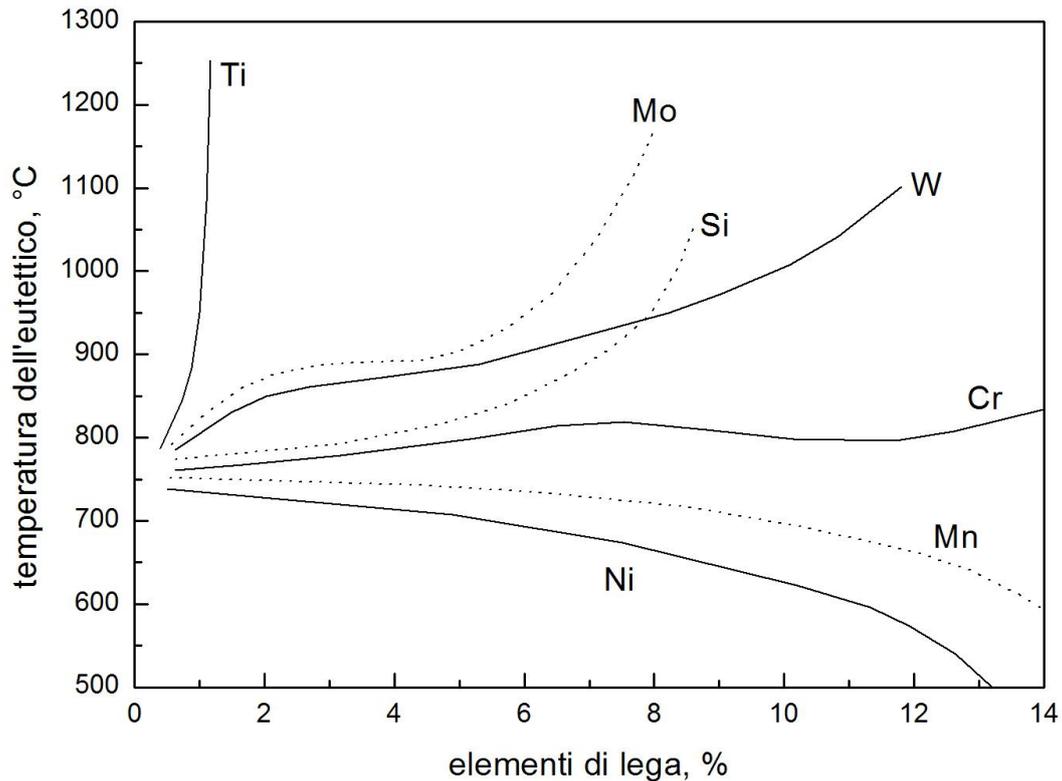


Figura 10.32: variazione della temperatura eutettica al variare del tenore di diversi elementi di lega.

Elemento	Fase stabilizzata	Induribilità	Carburi/nitruri	Indurimento per soluzione solida	Affinante di grano	Altre proprietà
Mn	$\gamma$	Ottima		Ottima		Deossidante, desolforante
Al		Media	Nitruri		Media	Deossidante
Si		Media		Ottima		Deossidante
Cr	$\alpha$	Eccellente	Carburi	Media		Resistenza a corrosione
Ni	$\gamma$	Media		Ottima		Acciai maraging
Mo	$\alpha$	Buona	Carburi			Formazione di bainite
Co		Media				Acciai maraging
W		Media	Carburi			Acciai rapidi
Ti		Media	Nitruri/Carburi		Media	
V		Media	Nitruri/Carburi		Media	
Nb		Media	Nitruri/Carburi		Buona	

Gli acciai al carbonio sono compresi nella designazione AISI 1XXX e contengono elementi di lega quali:

-Mn<1.65%

-Si<0.6%

-Cu<0.6 %

Le proprietà meccaniche sono indicate in tabella (Alloying pag 124.)

Generalmente gli acciai al carbonio sono divisi in 4 gruppi:

-Acciai al Carbonio con  $C < 0.3 \%$

-Acciai al Carbonio con  $0.3 \% < C < 0.6 \%$

-Acciai al Carbonio con  $0.6 \% < C < 1 \%$

-Acciai al Carbonio “free-machinig”

Gli acciai al Carbonio con  $C < 0.3 \%$  sono ulteriormente divisi in 2 gruppi.

Quelli appartenenti al gruppo I con  $C < 0.15 \%$  e quelli del gruppo II con  $0.15 \% < C < 0.3 \%$

Gli acciai del gruppo I sono adatti alla formatura a freddo, hanno valori di resistenza in trazione relativamente bassi (240 MPa), e tale valore aumenta all'aumentare della percentuale di carbonio e all'aumentare dell'incrudimento.

Sono suscettibili di saldatura.

Gli acciai del gruppo II hanno  $Mn < 0.75 \%$  e maggior durezza e resistenza ma minore formabilità a freddo.

Sono acciai da carburazione in cui l'induribilità è funzione della presenza di Manganese.

Gli acciai con  $0.3 \% < C < 0.6 \%$  sono utilizzati dove richieste proprietà meccaniche migliori rispetto ai precedenti sono induribili per trattamento termico o per incrudimento.

Sono utilizzabili per operazioni di forgiatura.

Hanno buone proprietà di lavorabilità alle macchine utensili.

Gli acciai con  $0.6 \% < C < 1 \%$  sono utilizzati dove è richiesta una elevata resistenza meccanica non raggiungibile dai precedenti e in applicazioni richiedenti elevata resistenza all'usura.

Sono acciai da trattamento termico non formabili a freddo.

Gli acciai free-machining sono utilizzabili per essere lavorati alle macchine utensili, contengono uno o più elementi di lega che ne migliorano tale proprietà.

Gli elementi di lega vengono aggiunti ai normali acciai al carbonio per migliorarne le proprietà meccaniche e fisiche in generale vengono utilizzati per:

Migliorare le proprietà di resistenza in trazione,

Migliorare la tenacità,

Migliorare l'induribilità,

Mantenere i livelli di resistenza alle alte temperature,

Migliorare la resistenza agli agenti aggressivi,

Indurre una struttura più fine negli acciai,

Migliorare le proprietà tribologiche.

Carbonio

Il carbonio ha l'effetto di diminuire la temperatura di trasformazione austenite-ferro  $\alpha$  (abbassa il punto A3) e di aumentare la temperatura di transizione austenite-ferro  $\delta$ , quindi espande il campo di esistenza del ferro  $\gamma$  e per ciò è detto stabilizzatore dell'austenite.

E' responsabile della formazione della cementite che nelle sue diverse forme modificabili mediante trattamento termico danno come risultato una enorme varietà di proprietà meccaniche inducibili negli acciai.

Riferendosi ad acciai dalle caratteristiche microstrutturali comparabili, la resistenza aumenta all'aumentare del contenuto di carbonio.

## Manganese

E' un elemento austenitizzante abbassano la temperatura di transizione da FCC a BCC fino a temperatura ambiente.

E' un forte deossidante e aumenta fortemente la lavorabilità a caldo degli acciai.

Si lega allo zolfo formando solfuri di manganese migliorando la lavorabilità alle macchine utensili.

Contribuisce all'aumento di resistenza e durezza diminuendo col suo tenore la duttilità e la saldabilità.

E' utilizzato inoltre per migliorare le caratteristiche superficiali degli acciai.



## Capitolo XI

### TRASFORMAZIONI DI NON-EQUILIBRIO

#### *La precipitazione*

La Precipitazione è il Processo chimico-fisico che consiste nella separazione del soluto dal solvente di una soluzione, attraverso la sua trasformazione in precipitato solido insolubile. La precipitazione può essere indotta alterando uno dei parametri da cui dipende la solubilità del composto; ad esempio, aumentando la concentrazione della soluzione fino a renderla soprassatura, oppure variandone la temperatura.

La precipitazione è un fenomeno estremamente comune in molte sostanze binarie o multi componenti.

La creazione di un interfaccia semicoerente è un modo mediante il quale il materiale minimizza l'energia della trasformazione.

Inoltre all'aumentare del sottoraffreddamento si riduce il raggio critico dei nuclei e quindi ne aumenta il numero portando ad una struttura di Widmanstatten.

La ferrite può nucleare anche all'interno dei grani austenitici, dove ovviamente la velocità di nucleazione è più bassa.

Trovare o meno ferrite intergranulare dipende dalla dimensione dei grani.

Se i grani austenitici sono piccoli allora la ferrite che inizialmente si forma sempre al bordo di grano, rapidamente aumenterà il contenuto di carbonio all'interno di ogni grano, riducendo il sottoraffreddamento e quindi riducendo la driving force per la diffusione.

Al contrario se i grani sono grandi la diffusione del carbonio espulso dalla ferrite impiegherà più tempo per avvenire e, conseguentemente il grado di sottoraffreddamento rimarrà invariato e strutture ferritiche si potranno trovare anche all'interno dei grani.

Il tempo necessario per la trasformazione di una data quantità di ferrite decresce se i grani austenitici si riducono (più bordi di grano ossia più siti di nucleazione).

Le curve TTT si spostano a sinistra.

Lungo la stessa curva è più veloce la nucleazione della ferrite Widmanstatten (minore dimensione dei nuclei critici). Per ogni composizione è possibile definire  $T_w$ , al di sotto della quale si ottiene la struttura Widmanstatten.

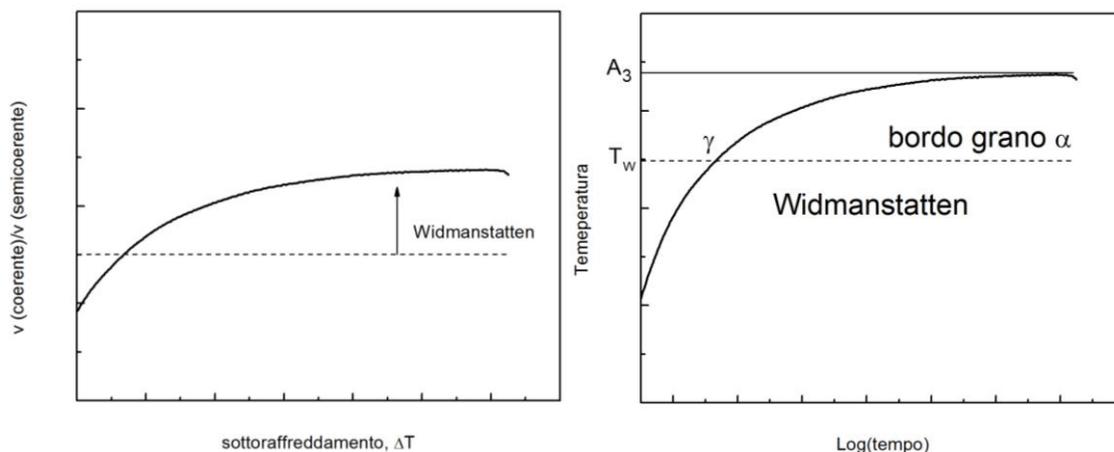


Figura 11.1: limiti di formazione di ferrite Widmanstatten.

Le trasformazioni che normalmente interessano gli acciai, avvengono durante i TT (es. ricottura, normalizzazione e tempra) e solo in parte prevedono trasformazioni isoterme.

Le trasformazioni avvengono in maniera continua durante il raffreddamento e la microstruttura finale dipende dalla velocità di raffreddamento.

Se il provino è raffreddato lentamente ci sarà tempo affinché a bassi sottoraffreddamenti avvenga la nucleazione della ferrite.

Inoltre ci sarà anche tempo per la diffusione del carbonio su lunghe distanze nei grani austenitici che quindi manterranno la composizione data dal diagramma di stato.

Raggiunta quindi la temperatura eutettoidica si avrà la trasformazione dell'austenite in perlite.

La finale quantità di ferrite e perlite si può ancora determinare secondo il diagramma di stato.

Se la velocità di raffreddamento aumenta la microstruttura che si forma sarà funzione sia della velocità di raffreddamento che della dimensioni dei grani austenitici.

Quanto alla velocità di raffreddamento, tanto è alta e tanto più difficile la formazione di ferrite allotriomorfa (che richiede tempi di nucleazione più lunghi e non consentiti dall'elevata velocità di raffreddamento). Si formerà allora ferrite widmanstatten sempre più fine all'aumentare della velocità di raffreddamento.

Quanto all'effetto della dimensione dei grani se essi sono grandi, offrono pochi siti di nucleazione per la ferrite allotriomorfa che quindi si formerà con difficoltà rendendo l'austenite soprassatura fino a temperature inferiori a  $T_w$  alla quale si avrà la formazione di ferrite widmanstatten.

Al contrario, nel caso di grani austenitici fini, i nuclei di ferrite allotriomorfa riescono a formarsi prima di raggiungere  $T_w$ .

La stessa dipendenza dalla velocità di raffreddamento, dalla dimensione dei grani e dal sottoraffreddamento si osserva per la separazione della cementite.

Quanto all'effetto della dimensione dei grani se essi sono grandi, offrono pochi siti di nucleazione per la ferrite allotriomorfa che quindi si formerà con difficoltà rendendo l'austenite soprassatura fino a temperature inferiori a  $T_w$  alla quale si avrà la formazione di ferrite widmanstatten.

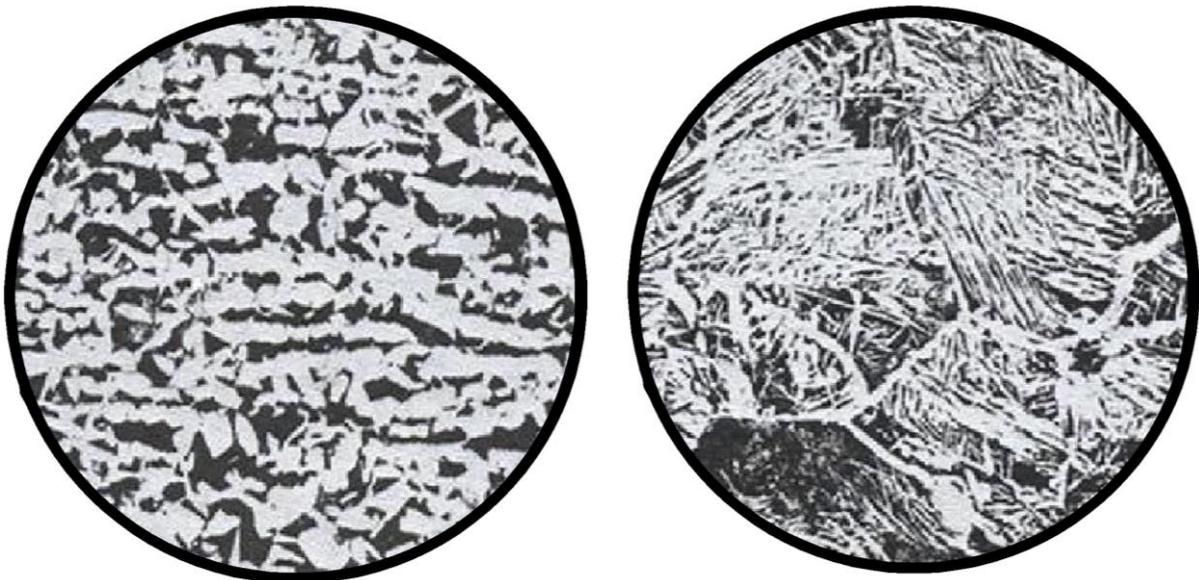
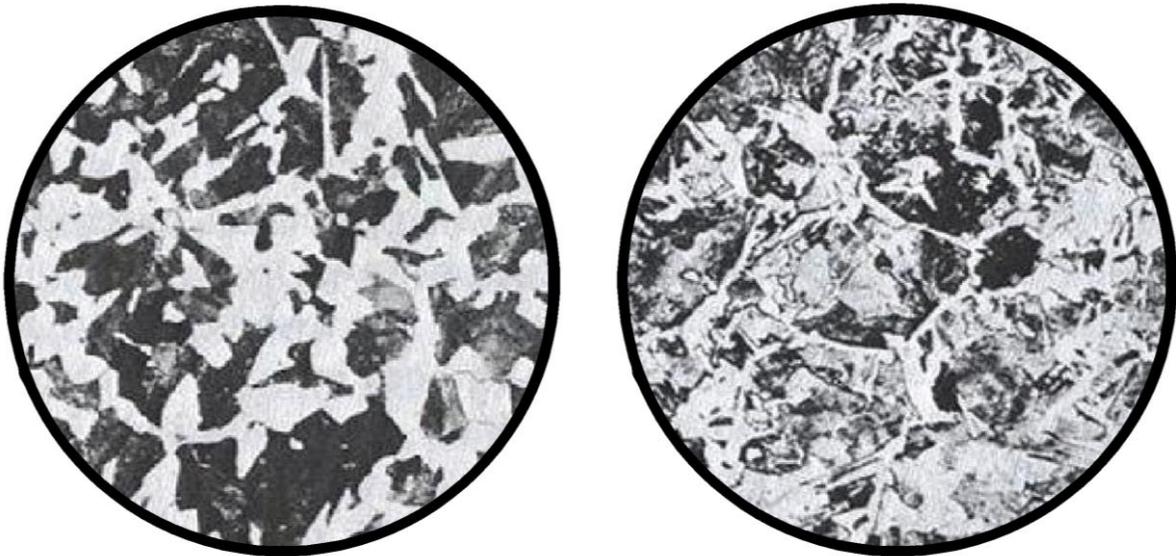


Figura 11.2: Fe-0.23C-1.2Mn, austenitizzato a 900°C e a 1150 °C.



*Figura 11.3: Fe-0.23C-1.2Mn, raffreddato in forno e raffreddato in aria.*

Quando l'austenite contenente intorno allo 0.8% di C è raffreddata al di sotto di  $A_1$  si decompone nell'eutettoide cementite-ferrite, costituito da lamelle di cementite racchiuse in una struttura ferritica. Alla microstruttura eutettoidica si dà il nome di perlite. Cementite e ferrite si formano sui bordi di grano dell'austenite e crescono verso l'interno del grano.

A piccoli sottoraffreddamenti sotto  $A_1$  nucleano pochi nuclei.

A più grandi sottoraffreddamenti nucleano moltissimi nuclei a coprire interamente i bordi dei grani austenitici che crescono formando dei layer.

Il primo stadio prevede la formazione di ferrite o cementite. Tali fasi si svilupperanno a interfaccia semicoerente con l'austenite al fine di raggiungere il minimo energetico. Il carbonio espulso dalla struttura ferritica va ad accrescere le lamelle di cementite. Se la composizione non è quella eutettoidica le prime lamelle perlitiche si svilupperanno sulle fasi preesistenti. La crescita perlitica è cooperativa tra ferrite e cementite e richiede tempo affinché il carbonio diffonda. Lo spazio interlamellare è inversamente proporzionale al sottoraffreddamento mentre la velocità di crescita della perlite è proporzionale al quadrato del sottoraffreddamento.

Se un acciaio è ipo o iper eutettoidico le curve di trasformazione isoterme prevedono la formazione di ferrite o cementite proeutettoidica. Se però la composizione è prossima all'eutettoidica esistono determinati sottoraffreddamenti per i quali si forma direttamente perlite. Per raffreddamenti intermedi si formerà ancora ferrite ma in quantità inferiore a quanto prescritto dal diagramma di stato. Se il raffreddamento è continuo, grandi grani austenitici e più alta la velocità di raffreddamento implicano un minore contenuto di ferrite

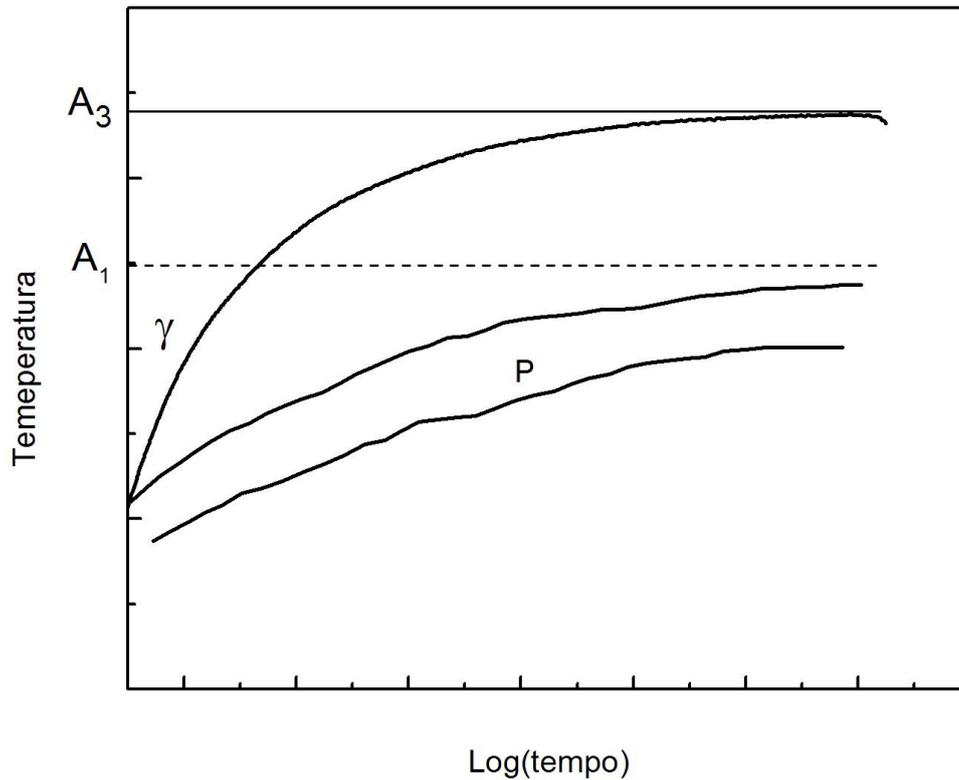
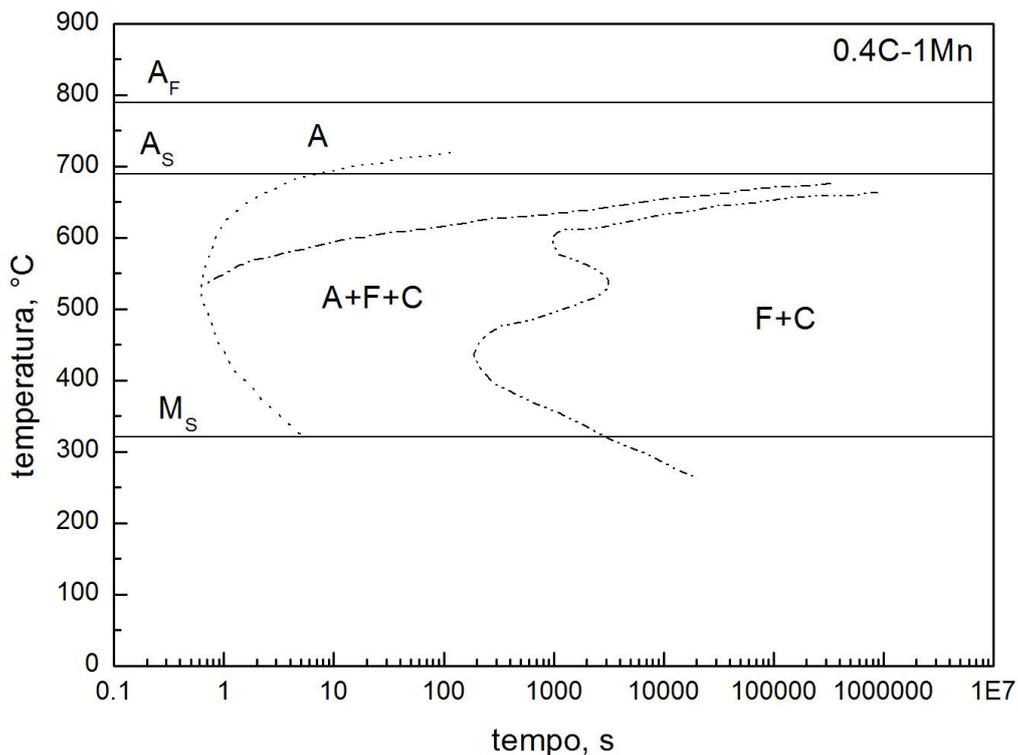


Figura 11.4: sottoraffreddamento risultante nella formazione di perlite.

Quando l'austenite è raffreddata sotto il naso della curva di trasformazione perlitica si ottiene un altro prodotto eutettoidico detto bainite. Ancora la bainite è un miscuglio di ferrite e cementite ma è distinta dalla perlite ed è caratterizzata da una propria curva a C nel diagramma TTT. Negli acciai al carbonio le curve a C della bainite e della perlite si sovrappongono cosicché nell'intorno dei 500°C si formano contemporaneamente bainite e perlite. Negli acciai legati invece le due curve sono separate.



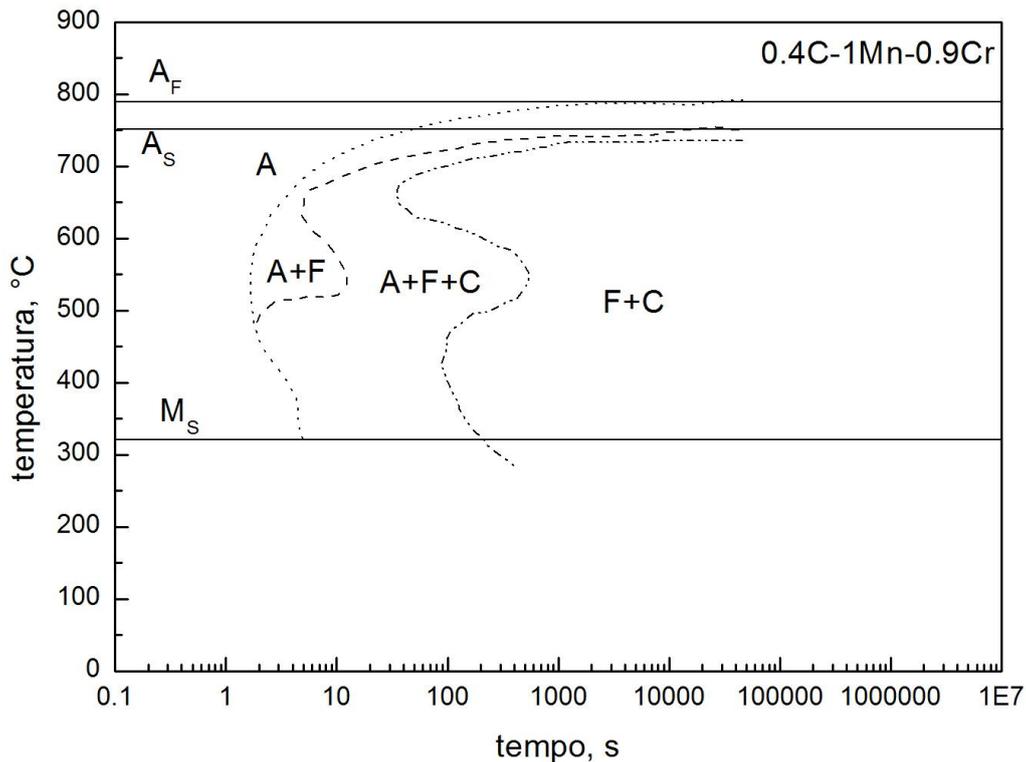


Figura 11.5: effetto dell'aggiunta di 0.9% Cr sui diagrammi CCT di un acciaio 0.4% C, 1%Mn.

### **La trasformazione bainitica negli acciai.**

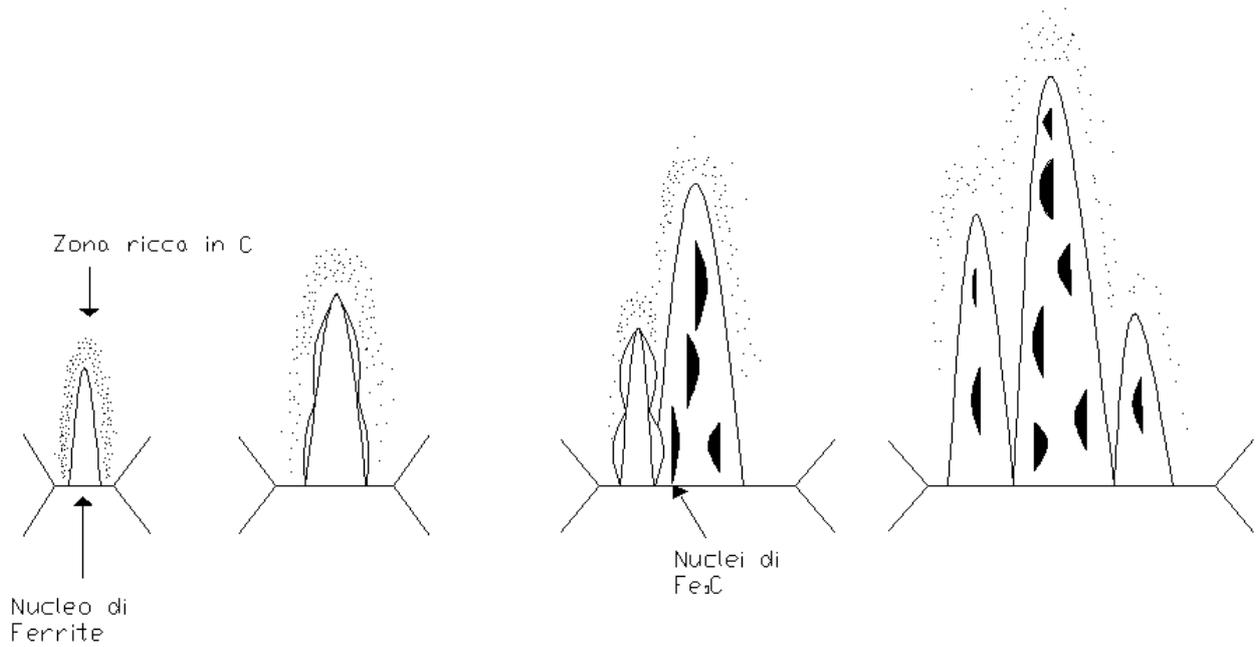
Un tipico diagramma di trasformazione tempo - temperatura (TTT) per un acciaio rivela l'esistenza di un ampio intervallo di temperature intermedie nel quale non si formano né perlite né martensite bensì un fine aggregato di lamelle di ferrite (o placchette, laths) e particelle di cementite. Il termine generico che definisce queste strutture intermedie è bainite. Questa microstruttura fu trovata per la prima volta da E.S. Davenport ed E.C. Bain nei loro studi sulla decomposizione isoterma dell'austenite. La bainite si forma anche durante trattamenti non isotermi, a velocità di raffreddamento troppo elevate per permettere la formazione di perlite e non ancora abbastanza rapide per produrre martensite. La natura della bainite cambia con la diminuzione della temperatura di trasformazione; si possono identificare due forme denominate bainite superiore e bainite inferiore.

### **Trasformazione bainitica; nucleazione e crescita della bainite, generalità.**

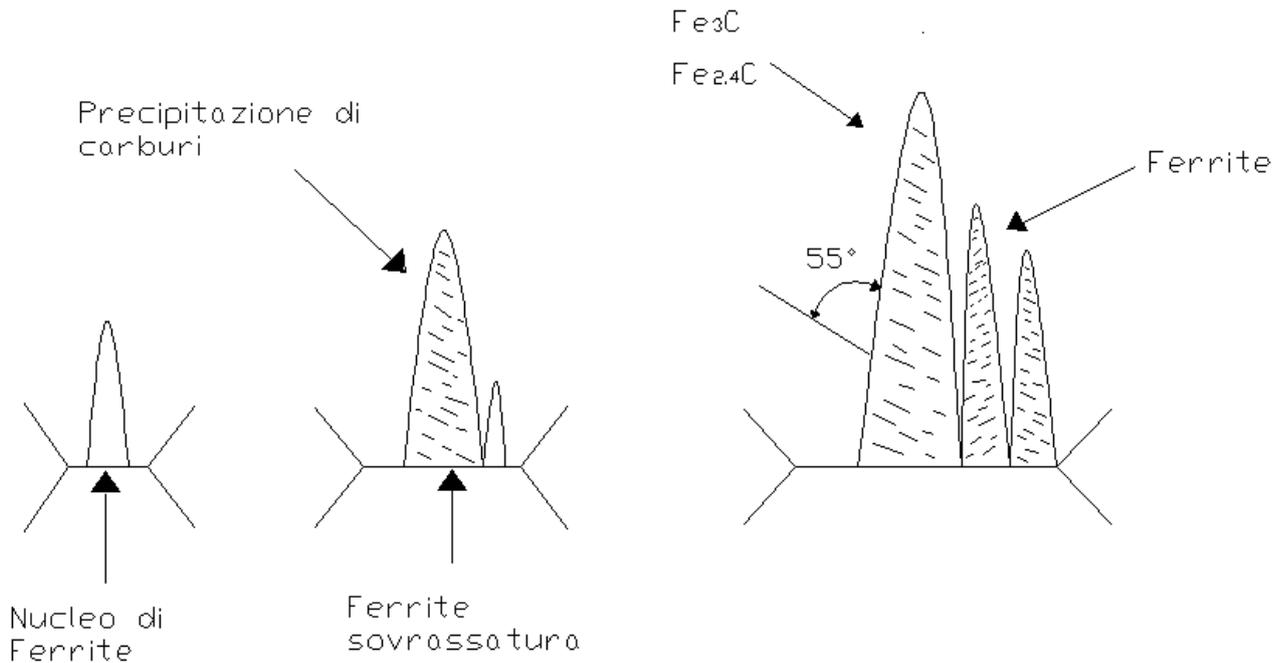
Nella zona compresa fra il naso delle curve TTT (circa 500 °C per un acciaio eutettoidico) e la temperatura  $M_s$  (circa 230 °C per lo stesso acciaio), la trasformazione isoterma della austenite di un acciaio eutettoidico porta alla formazione delle bainiti che si distinguono in **bainite superiore**, che si forma, alle temperature più alte (in prossimità del naso) e in **bainite inferiore** che si forma alle più basse.

Entrambe sono costituite da un aggregato di **Fe -  $\alpha$**  (ferrite) e di carburo di ferro  $Fe_3C$ .

Al microscopio elettronico i due tipi di bainite si presentano morfologicamente diversi. La bainite superiore è costituita da aghi di ferrite che contengono aghetti più piccoli di carburo di ferro, questi ultimi sono paralleli tra di loro ed orientati nella stessa direzione degli aghetti di ferrite. La bainite inferiore è ancora costituita da aghetti di ferrite, che presentano però striature trasversali di carburi inclinate di circa 55° rispetto all'asse degli aghetti della ferrite stessa.



Nucleazione e crescita della bainite superiore



Nucleazione e crescita della bainite inferiore

Figura 11.6: accrescimento bainitico.

Per quanto riguarda il meccanismo di nucleazione e accrescimento delle bainiti dalla austenite (figura 6), si ritiene che come primo stadio si formi un nucleo di ferrite in entrambe, ma, mentre in quella superiore si enucleano e si accrescono al contorno della ferrite aghetti di cementite paralleli tra loro ed equiversi con la direzione di crescita della ferrite, in quella inferiore si ha una precipitazione di carburi nella ferrite lungo la direzione disposta a circa 55° rispetto all'asse

principale della ferrite aghiforme. Il carburo di ferro della bainite superiore è cementite, cioè  $\text{Fe}_3\text{C}$  ortorombico; quello della bainite inferiore è  $\text{Fe}_3\text{C}$  ortorombico e  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$  esagonale, detto carburo  $\epsilon$ .

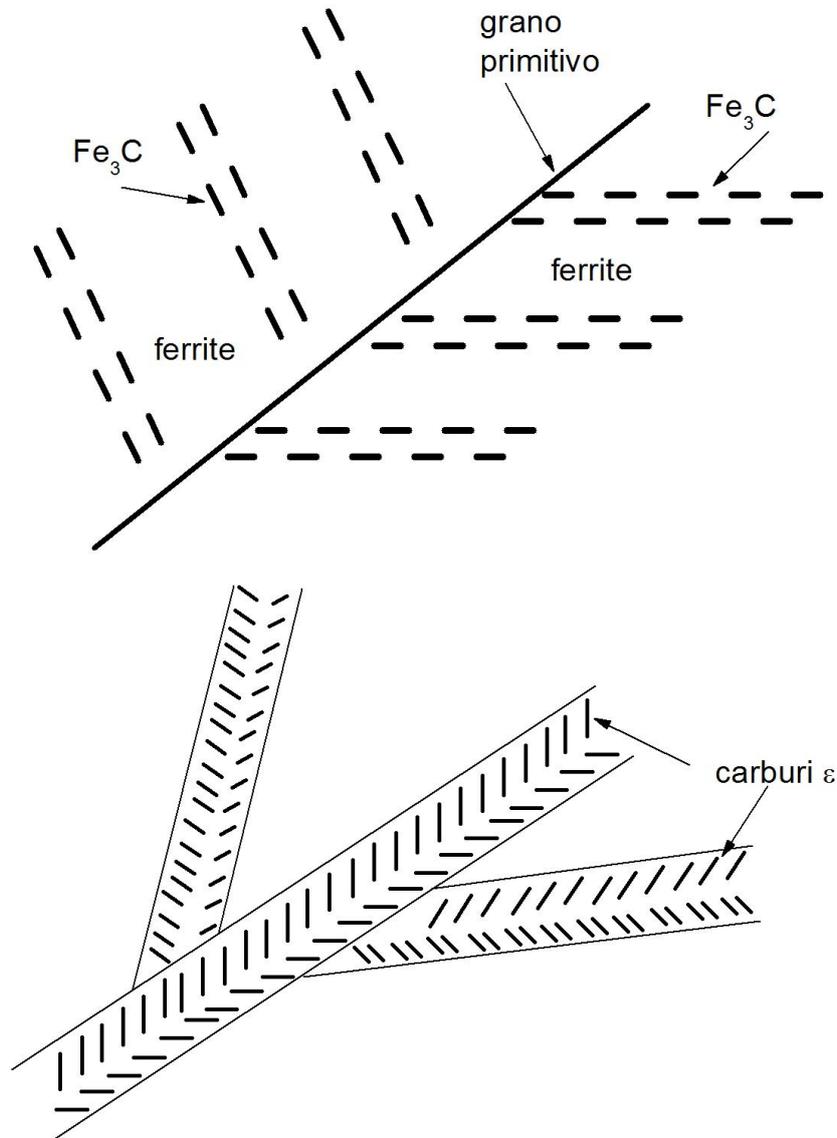


Figura 11.7: disposizione dei carburi nella bainite.

In maniera molto generale vediamo ora la differenza di nucleazione e crescita della perlite e della bainite superiore e inferiore partendo dalla struttura austenitica:

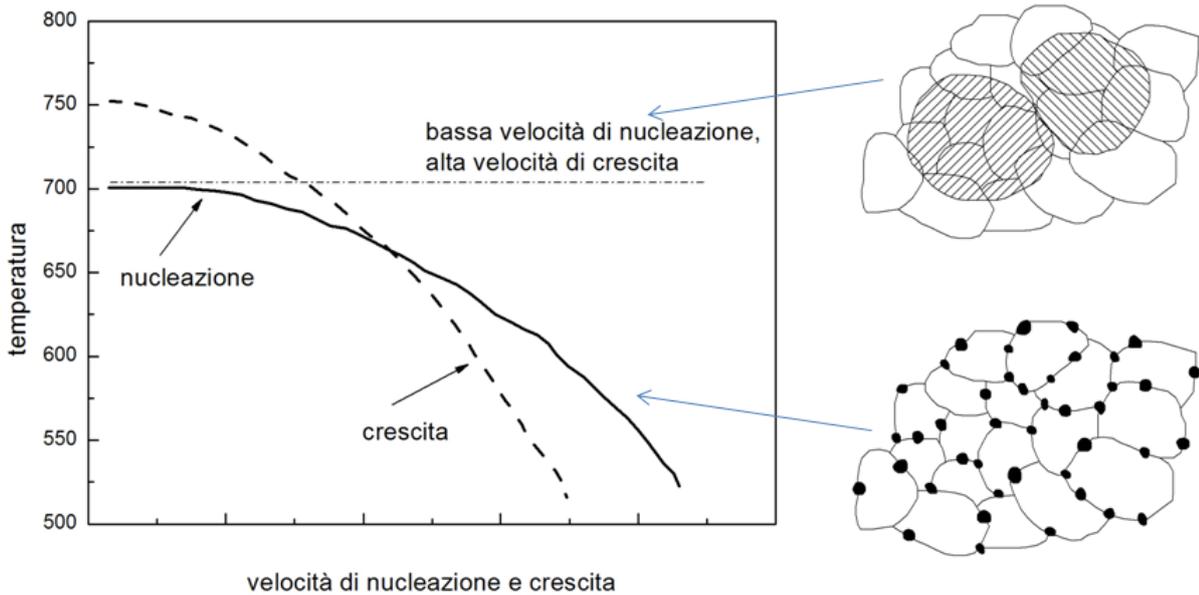


Figura 11.8: formazione della struttura perlitica.

**La bainite negli acciai.**

**Bainite superiore.**

La microstruttura della bainite superiore consiste di fini lamelle di ferrite ciascuna delle quali spessa circa  $0.2 \mu\text{m}$  e lunga circa  $10 \mu\text{m}$  che crescono in aggregati denominati fasci (sheaves). All'interno di ogni fascio le lamelle sono parallele e hanno la stessa orientazione cristallografica, così come ciascun fascio ha una giacitura cristallografica ben definita. Le singole lamelle in un fascio sono spesso chiamate 'sub-unità' di bainite e in genere sono separate da bordi a basso disorientamento o da particelle di cementite.

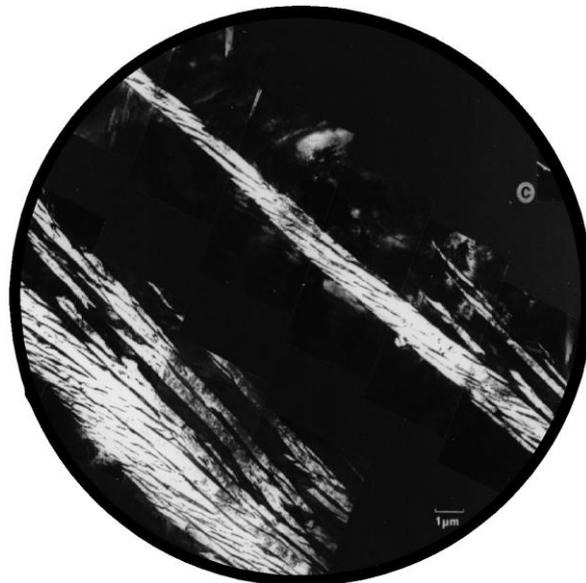
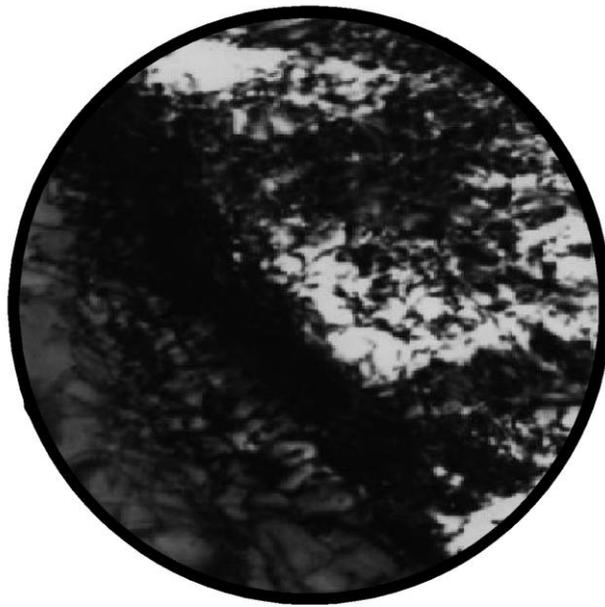


Figura 11.9: microstruttura della bainite superiore. L'immagine è relativa a un acciaio ricco di silicio, che sopprime la precipitazione della cementite. In luogo di quest'ultima si ha la formazione di sottili strati di austenite tra le lamelle di ferrite bainitica. (a) Micrografia ottica; (b) Micrografia al microscopio elettronico in trasmissione in campo chiaro; (c) Immagine dell'austenite ritenuta in campo scuro; (d) Composizione di micrografie al microscopio elettronico in trasmissione di un fascio di bainite (che appare come un'unica lamina scura nella micrografia ottica).

La bainite superiore si forma attraverso diverse fasi distinte che hanno inizio con la nucleazione delle lamelle di ferrite sui bordi grano austenitici. La crescita di ciascuna lamella è accompagnata da una variazione nella forma della regione trasformata (*vedi figura 2*), che può essere descritta con esattezza come una deformazione su un piano invariante associata a una rilevante componente di taglio, virtualmente identica a quella osservata durante le trasformazioni martensitiche. Tuttavia la bainite cresce a temperature relativamente più alte rispetto alla martensite. Le grosse deformazioni associate alla variazione di forma non possono essere sostenute dall'austenite, la cui resistenza decresce con l'aumentare della temperatura; esse sono rilasciate dalla deformazione plastica dell'austenite nelle regioni adiacenti. L'aumento locale della densità di dislocazioni, causato dallo snervamento dell'austenite, blocca l'ulteriore movimento di scorrimento dell'interfaccia della trasformazione.

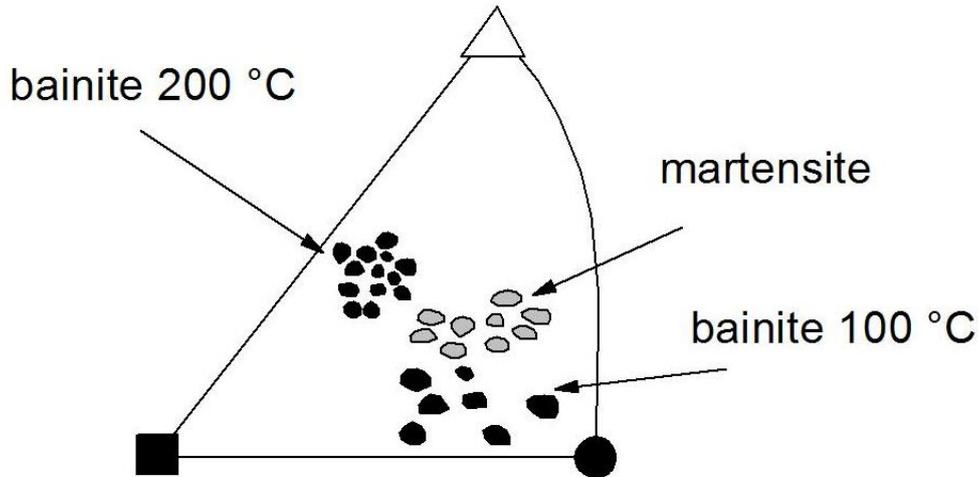


*Figura 11.10: evidenti aggregati di dislocazioni che si formano all'interfaccia tra bainite (chiara) e austenite (scura) a causa della deformazione indotta dalla variazione di forma associata alla trasformazione. Gli aggregati di dislocazioni immobilizzano l'interfaccia attraverso un meccanismo di 'incrudimento', provocando la perdita della coerenza e l'arresto del processo di crescita. Ciò è responsabile della dimensione limitata delle placchette di bainite in un fascio.*

Come nel caso della martensite, la variazione di forma implica che la crescita della ferrite bainitica avvenga con un meccanismo di spostamento. E' la minimizzazione dell'energia elastica associata allo spostamento che fa sì che la bainite cresca a sottili lamelle. Poiché la struttura cristallina della bainite è generata da un movimento coordinato di atomi, ne consegue che debba esistere una relazione tra le orientazioni dell'austenite e della bainite. E' stato trovato sperimentalmente che questa relazione è tale per cui una coppia di piani reticolari a maggiore densità atomica di impacchettamento nei due reticoli risulta approssimativamente parallela, così come parallele risultano anche le direzioni di massimo impacchettamento giacenti su questi stessi piani. Tale situazione è descritta approssimativamente dalle relazioni di orientazione del tipo Kurdjumov-Sachs.

La bainite si forma su specifici piani cristallografici, ma gli indici del suo piano di giacitura presentano una notevole dispersione (*vedi figura 3*). Ciò è dovuto al fatto che la maggior parte delle misure è stata fatta mediante microscopio ottico e di conseguenza il piano di giacitura così determinato non è quello di una particolare sub-unità, ma corrisponde invece a un valore medio dipendente dal numero, dalla dimensione e dalla distribuzione delle sub-unità all'interno di un

fascio. Tutti questi fattori possono variare con la temperatura di trasformazione, con il tempo e la composizione chimica.



*Figura 11.11: indici irrazionali dei piani di giacitura dei fasci di bainite e delle lamine di martensite. Si noti l'accento sul termine fasci. Questo è dovuto al fatto che le misure sono state fatte al microscopio ottico e pertanto sono da riferirsi al fascio bainitico nel suo insieme piuttosto che alle singole sub-unità.*

In precedenza si è sottolineato che la bainite superiore si forma in due fasi distinte, la prima delle quali costituita dalla formazione della ferrite bainitica in cui il carbonio ha una solubilità molto bassa (<0.02 % in peso). Pertanto la crescita della ferrite arricchisce in carbonio la rimanente austenite. Alla fine la cementite precipita dall'austenite residua in forma di strati tra le sub-unità di ferrite. La quantità di cementite dipende dal contenuto di carbonio dell'acciaio: elevate concentrazioni danno luogo a microstrutture in cui le lamelle di ferrite sono separate da strati continui di cementite mentre quando la concentrazione è bassa si formano particelle di cementite piccole e separate.

Le particelle di cementite hanno una relazione di orientazione con l'austenite da cui precipitano del tipo Pitsch:

$$\begin{array}{l}
 [0 \ 0 \ 1]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ -2 \quad 2 \quad 5 ]_{\text{gamma}} \\
 [1 \ 0 \ 0]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ \ 5 \quad -5 \quad 4 ]_{\text{gamma}} \\
 [0 \ 1 \ 0]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ -1 \quad -1 \quad 0 ]_{\text{gamma}}
 \end{array}$$

Dall'austenite possono precipitare molte varianti di carburo. A sua volta, ogni particella è indirettamente in relazione con la ferrite attraverso le relazioni di orientazione ferrite/austenite.

Se all'acciaio sono aggiunte quantità sufficienti di elementi di lega che ritardano la formazione della cementite (come silicio o alluminio), è allora possibile sopprimere del tutto la formazione di cementite. In tal caso si otterrà una microstruttura costituita da una bainite superiore in cui sono presenti soltanto la ferrite bainitica e un'austenite ritenuta arricchita in carbonio. La microstruttura

può contenere anche martensite se l'austenite residua si decompone durante il raffreddamento alla temperatura ambiente.

### ***Bainite inferiore.***

La bainite inferiore ha una microstruttura e delle caratteristiche cristallografiche molto simili a quelle della bainite superiore. La principale differenza è nel fatto che le particelle di cementite precipitano anche all'interno delle lamelle di ferrite (*vedi figura 1*). Esistono perciò due tipi di cementite precipitata: quella che cresce dall'austenite arricchita di carbonio e che separa le lamelle di ferrite bainitica e quella che precipita dalla ferrite sovrasatura. Queste ultime particelle presentano l'orientazione tipica del 'rinvimento' che si trova quando i carburi precipitano durante il trattamento termico della martensite e che sono spesso riferite come relazioni di orientazione di Bagaryatski:

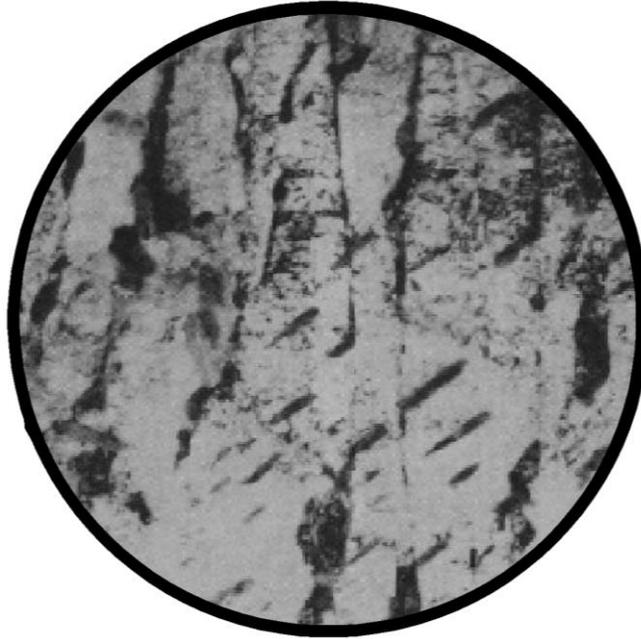
$$\begin{array}{l} [0 \ 0 \ 1]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ -1 \ 0 \ 1]_{\text{alfa}} \\ [1 \ 0 \ 0]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ \ 1 \ 1 \ 1]_{\text{alfa}} \\ [0 \ 1 \ 0]_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad || \quad [ -1 \ 2 \ -1]_{\text{alfa}} \end{array}$$



*Figura 11.12: microstruttura della bainite inferiore. Si noti la precipitazione di parecchie varianti di particelle di carburo all'interno della stessa lamella di ferrite bainitica inferiore. D'altra parte anche la bainite inferiore consiste in aggregati di fini lamelle organizzate in fasci, in cui ciascuna lamella è parzialmente separata da sottili strati di austenite residua arricchita di carbonio o da carburi.*

I carburi nella bainite inferiore non sono necessariamente cementite. Altri carburi di transizione possono precipitare prima della cementite in funzione della composizione chimica dell'acciaio e della temperatura di trasformazione; per esempio, nel caso degli acciai ad alto carbonio che contengono più dell'1% in peso di silicio (che ritarda la formazione della cementite), nella ferrite bainitica si osservano comunemente precipitati di carburo  $\epsilon$ . Contrariamente al caso della martensite rinvenuta, le particelle di cementite nella bainite inferiore precipitano frequentemente secondo una sola variante delle relazioni di orientazione (*vedi figura 2*), così da disporsi su linee parallele a circa  $60^\circ$  dall'asse della lamella di bainite. Nella martensite rinvenuta, invece, i carburi tendono a

precipitare con un arrangiamento di tipo Widmanstätten. Questa particolare modalità di precipitazione nella ferrite bainitica si può originare poiché i carburi nucleano all'interfaccia ferrite/austenite e pertanto tentano di adottare un'unica variante delle relazioni di orientazione, quella che fornisce il migliore adattamento reticolare sia con l'austenite sia con la ferrite con le quali sono in contatto.



*Figura 11.13: immagine al microscopio elettronico in trasmissione di una bainite inferiore in cui si osserva una singola variante di particelle di carburo in ciascuna lamella. Le singole varianti tendono a formarsi quando la driving force per la precipitazione della cementite è bassa, cioè negli acciai a basso carbonio, o alle alte temperature in cui il carbonio può sfuggire rapidamente dalla ferrite sovrassatura.*

Un'altra spiegazione plausibile è che la precipitazione dei carburi sia influenzata dalle tensioni associate alla crescita per spostamento della bainite inferiore. Tale effetto dovrebbe essere meno pronunciato durante il rinvenimento della martensite poiché la driving force per la precipitazione è maggiore. I carburi nella bainite inferiore sono estremamente fini: sono spessi soltanto pochi nanometri e lunghi circa 500 nanometri. Dal momento che questi precipitano entro la ferrite, una minore quantità di carbonio può essere ripartita nell'austenite residua. Di conseguenza ciò comporta che tra le lamelle di ferrite precipitino particelle di cementite sempre più piccole e in numero minore rispetto a una bainite superiore. Un'importante conseguenza è che la bainite inferiore è generalmente più tenace della bainite superiore, nonostante abbia la tendenza a essere più resistente. E' infatti ben nota la capacità delle grossolane particelle di cementite nella bainite a favorire la nucleazione di fratture e cavità.

#### ***Variazione di forma della bainite.***

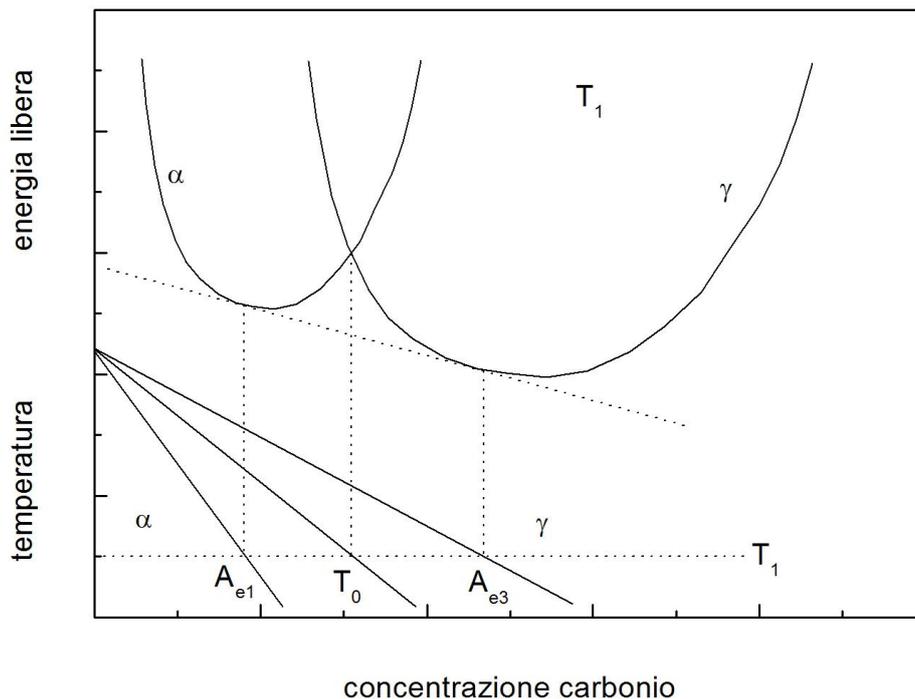
Al rilievo superficiale dovuto alla deformazione su un piano invariante (invariant plane strain, IPS) causato dalla crescita della ferrite bainitica è associata una rilevante componente di taglio di 0.24 oltre alla deformazione di volume (0.03) dovuta alla trasformazione (*vedi figura 1*). C'è perciò un movimento coordinato degli atomi nel corso della trasformazione. Inoltre, in accordo con ciò, usando tecniche ad alta risoluzione, è stato dimostrato che durante la trasformazione il ferro e i soluti sostituzionali come Mn, Si, Ni, Mo e Cr sono congelati nelle loro posizioni (*vedi figura 2*). Il cambiamento di struttura cristallina è quindi ottenuto attraverso una deformazione del reticolo dell'austenite. Se la tensione è assorbita elasticamente, allora l'energia associata alla ferrite bainitica

è pari a circa 400 J/mole. Parte della tensione può essere rilassata dalla deformazione plastica dell'austenite adiacente.

Il movimento degli atomi interstiziali durante il cambiamento di struttura non influenza lo sviluppo del rilievo superficiale. D'altra parte l'osservazione del rilievo non può fornire informazioni sul fatto che il carbonio diffonda o meno durante la trasformazione.

### **Il carbonio nella bainite e cinetica.**

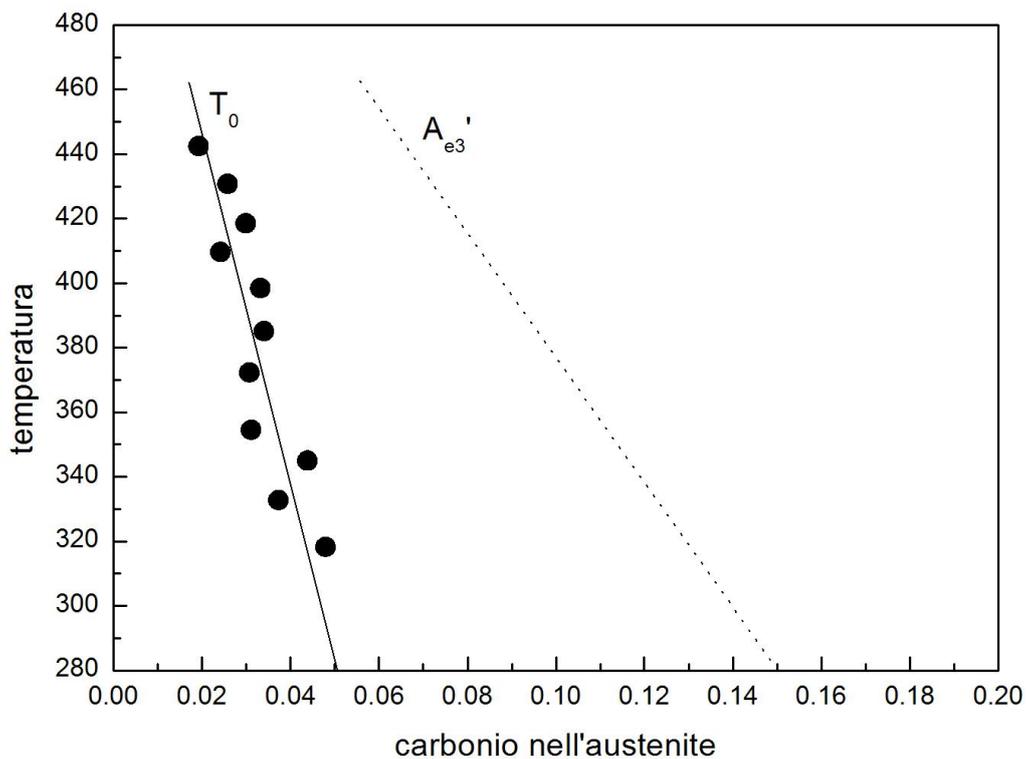
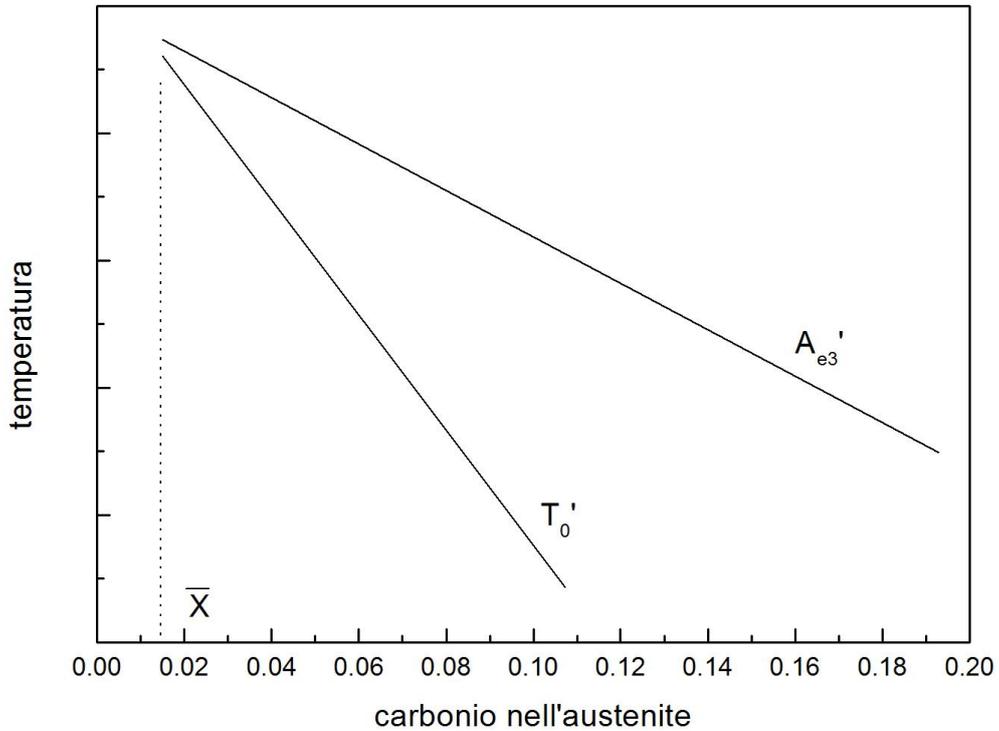
Misurando la composizione chimica locale prima e dopo la trasformazione, è facile capire che la formazione della martensite avviene senza diffusione. La bainite si forma a temperature un po' più elevate alle quali il carbonio può sfuggire dalle lamelle in una frazione di secondo. Pertanto la sua composizione originaria non può essere misurata direttamente. Ci sono tre possibilità: il carbonio si ripartisce durante la crescita cosicché la ferrite non ne contiene mai in eccesso; oppure la crescita avviene senza diffusione e il carbonio rimane intrappolato dall'interfaccia in avanzamento; infine c'è il caso intermedio in cui parte del carbonio diffonde e il resto rimane intrappolato mantenendo la ferrite in uno stato di parziale sovrasaturazione. Quindi in questo caso è molto più difficile determinare l'esatto ruolo del carbonio durante la crescita della ferrite bainitica rispetto alla martensite. La crescita senza diffusione richiede che la trasformazione avvenga a una temperatura inferiore a  $T_0$ , alla quale l'energia libera della bainite diviene inferiore a quella dell'austenite con la stessa composizione. Il luogo delle temperature  $T_0$  in funzione della concentrazione di carbonio è detto 'curva  $T_0$ '. Un esempio è riportato sul diagramma di fase Fe-C in *figura 1*. La crescita senza diffusione può avvenire soltanto se la concentrazione di carbonio nell'austenite si trova alla sinistra della curva  $T_0$ .



*Figura 11.14: illustrazione della costruzione  $T_0$  sul diagramma di fase Fe-C. In linea di principio l'austenite con una concentrazione di carbonio inferiore a quella fornita dalla curva  $T_0$  può subire una trasformazione senza diffusione, mentre una tale trasformazione non è neppure teoricamente possibile se l'austenite ha più carbonio di quello indicato dalla curva  $T_0$ . Il termine Alpha si riferisce alla ferrite e Gamma all'austenite.*

Si supponga che una lamella di bainite si formi senza diffusione, ma che ogni eccesso di carbonio sia rigettato nell'austenite residua immediatamente dopo. La successiva lamella di bainite dovrà crescere allora da un'austenite arricchita di carbonio. Questo processo dovrà interrompersi non

appena l'austenite avrà raggiunto la concentrazione di carbonio della curva  $T_0$ . Tale reazione si dice incompleta poiché nel punto in cui si interrompe l'austenite non ha raggiunto la sua composizione di equilibrio (data dalla curva  $A_{e3}$ ). Se d'altra parte la ferrite cresce con la concentrazione di carbonio all'equilibrio, allora la trasformazione si arresterà quando la concentrazione di carbonio in austenite avrà raggiunto la curva  $A_{e3}$ .



*Figura 11.15: (a) fenomeno della reazione incompleta. Se la bainite cresce senza diffusione ma il carbonio sfugge dalla lamella immediatamente dopo che la crescita è terminata, allora la lamella successiva dovrà crescere dall'austenite arricchita. Con questo meccanismo la reazione dovrà interrompersi alla curva  $T_0$ . (b) Dati sperimentali che confermano la curva  $T_0$ .*

Sperimentalmente si trova che la trasformazione bainitica non si arresta effettivamente sul confine  $T_0$  (vedi figura 2b). L'evidenza indica che la crescita della bainite al di sotto della temperatura  $B_S$  richiede la successiva nucleazione e crescita martensitica delle sub-unità, seguita, nella bainite superiore, dalla diffusione del carbonio nell'austenite circostante. La possibilità che una piccola frazione del carbonio venga ripartita durante la crescita non può essere completamente esclusa, ma è relativamente fuori di ogni dubbio che all'inizio la bainite sia sostanzialmente sovrasatura in carbonio. Queste conclusioni non vengono modificate nella loro sostanza quando si consideri anche l'effetto dell'energia elastica associata alla trasformazione. Ci sono due importanti caratteristiche della bainite che possono essere messe in evidenza con diverse tecniche, come per esempio la dilatomètria, le misure di resistività elettrica, le misure magnetiche e la metallografia. In primo luogo esiste una ben definita temperatura,  $B_S$ , al di sopra della quale la bainite non si forma e che è stata confermata in un'ampia varietà di acciai. La quantità di bainite che si forma aumenta con il diminuire della temperatura di trasformazione al di sotto di  $B_S$ . La frazione trasformata inoltre aumenta durante la trasformazione isoterma secondo una funzione del tempo di tipo sigmoide, raggiungendo un limite asintotico che non cambia con il protrarsi del trattamento anche quando rimanga una quantità sostanziale di austenite non trasformata. Di fatto la trasformazione termina prima che l'austenite abbia raggiunto la composizione di equilibrio cosicché tale effetto è denominato 'fenomeno della reazione incompleta. Queste osservazioni possono essere comprese se si tiene presente che la crescita si deve arrestare se la concentrazione di carbonio nell'austenite raggiunge la curva  $T_0$  del diagramma di fase. Dal momento che questa condizione si verifica a concentrazioni di carbonio crescenti al ridursi della temperatura di trasformazione, si formerà una quantità di bainite tanto maggiore quanto maggiore sarà il sottoraffreddamento rispetto a  $B_S$ . Ma la restrizione relativa a  $T_0$  implica che, quando l'austenite ha una composizione data dal confine di fase  $Ae_3$ , l'equilibrio non può mai essere raggiunto, come di fatto viene osservato sperimentalmente. Talvolta viene definita una temperatura di fine formazione della bainite,  $B_F$ , ma chiaramente questa non può avere alcun significato fondamentale.

La velocità della reazione bainitica richiede di essere considerata in termini di una serie di eventi distinti. Una sub-unità nuclea su un bordo grano austenitico e si allunga a una certa velocità prima che la sua crescita sia impedita dalla deformazione plastica nell'austenite. Allora nuove sub-unità nucleano alla sua estremità e la struttura del fascio si sviluppa finché questo processo continua. Perciò la velocità complessiva di allungamento di un fascio è minore di quella di una sub-unità perché c'è un intervallo tra la formazione di sub-unità successive. La frazione in volume della bainite dipende dall'insieme dei fasci che crescono nelle diverse regioni del campione. Anche gli eventi di precipitazione dei carburi influenzano la cinetica, soprattutto perché sottraggono il carbonio sia dall'austenite residua sia dalla ferrite sovrasatura. Si conosce ancora poco della nucleazione della bainite tranne il fatto che l'energia di attivazione per la nucleazione è direttamente proporzionale alla driving force della trasformazione. Ciò è coerente con le teorie sulla nucleazione della martensite. Tuttavia, al contrario della martensite, durante la nucleazione della bainite il carbonio deve ripartirsi nell'austenite, benché il nucleo in seguito si sviluppi in una sub-unità che cresce senza diffusione. La scala delle singole lamelle di ferrite è troppo piccola per poter essere risolta adeguatamente con un microscopio ottico che è in grado soltanto di rivelare gli aggregati di lamelle. Usando tecniche a più elevata risoluzione, come per esempio la spettroscopia a fotoemissione elettronica, è stato possibile studiare direttamente il procedere della reazione bainitica. Come prevedibile si è trovato che l'allungamento delle singole lamelle di bainite avviene a

una velocità molto maggiore di quella attesa sulla base di un processo controllato dalla diffusione. Nondimeno, questa velocità è assai più bassa di quella della martensite, essendo la driving force per la formazione della bainite più bassa a causa delle più alte temperature di trasformazione. Le lamelle tendono a crescere a velocità costante, ma solitamente sono interrotte prima che possano attraversare il grano austenitico. La velocità di allungamento di un fascio è ancora più bassa a causa del ritardo dovuto alla necessità della ripetuta nucleazione delle sub-unità. Nonostante ciò, di solito si trovano velocità di allungamento dei fasci più alte di circa un ordine di grandezza rispetto a quanto atteso per un processo di crescita controllato dalla diffusione del carbonio. Sono state anche fatte delle misure sulla velocità di ispessimento dei fasci bainitici, processo che sembra essere discontinuo e nel quale lo spessore aumenta a passi discreti di circa 0.5 micrometri. Queste ampiezze di passo sono correlate con la dimensione delle sub-unità osservate mediante microscopia elettronica in sezioni sottili. Pertanto il processo di ispessimento di un fascio dipende dalla velocità con la quale le sub-unità nucleano in posizioni adiacenti.

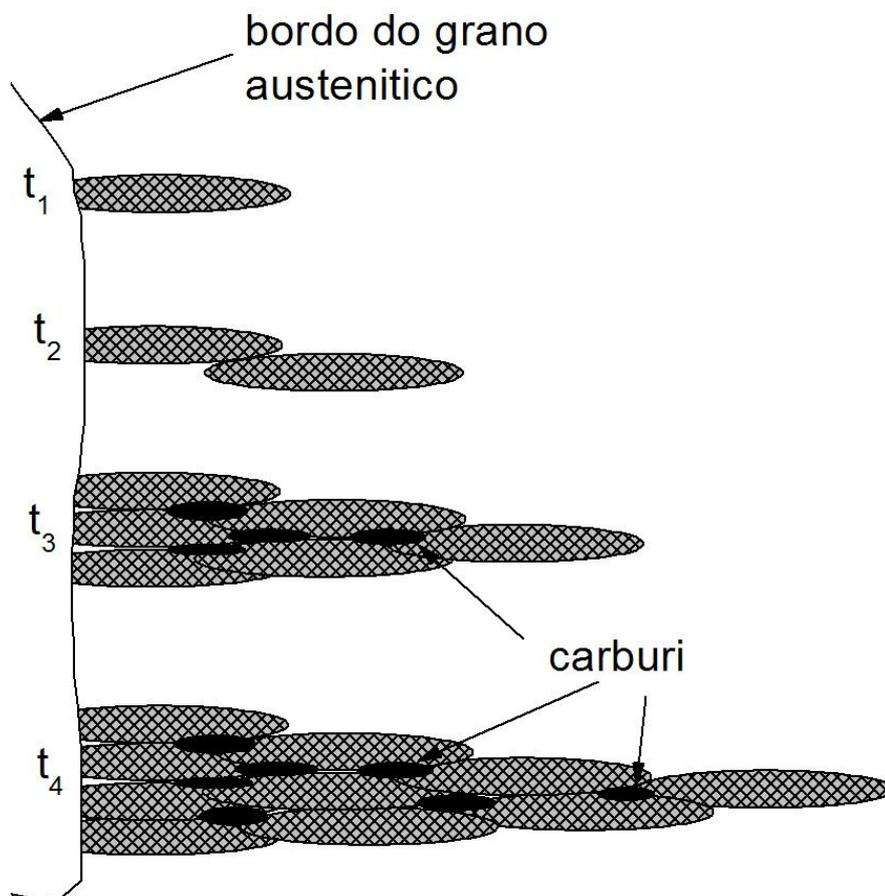


Figura 11.16: crescita delle placchette bainitiche al bordo del grano austenitico.

Queste caratteristiche generali della trasformazione, cioè la variazione della frazione di bainite con il tempo, la temperatura, la struttura del grano austenitico e la composizione chimica della lega, si possono considerare in modo più appropriato in termini di un diagramma TTT. Un modo semplificato di vedere la situazione è quello per il quale il diagramma TTT consiste di due curve separabili a forma di C. Quella a temperatura più alta descrive l'evoluzione dei prodotti della trasformazione diffusionale, come ferrite e perlite, mentre la parte inferiore rappresenta le reazioni che avvengono per spostamento, come per esempio la ferrite Widmanstätten e la bainite.

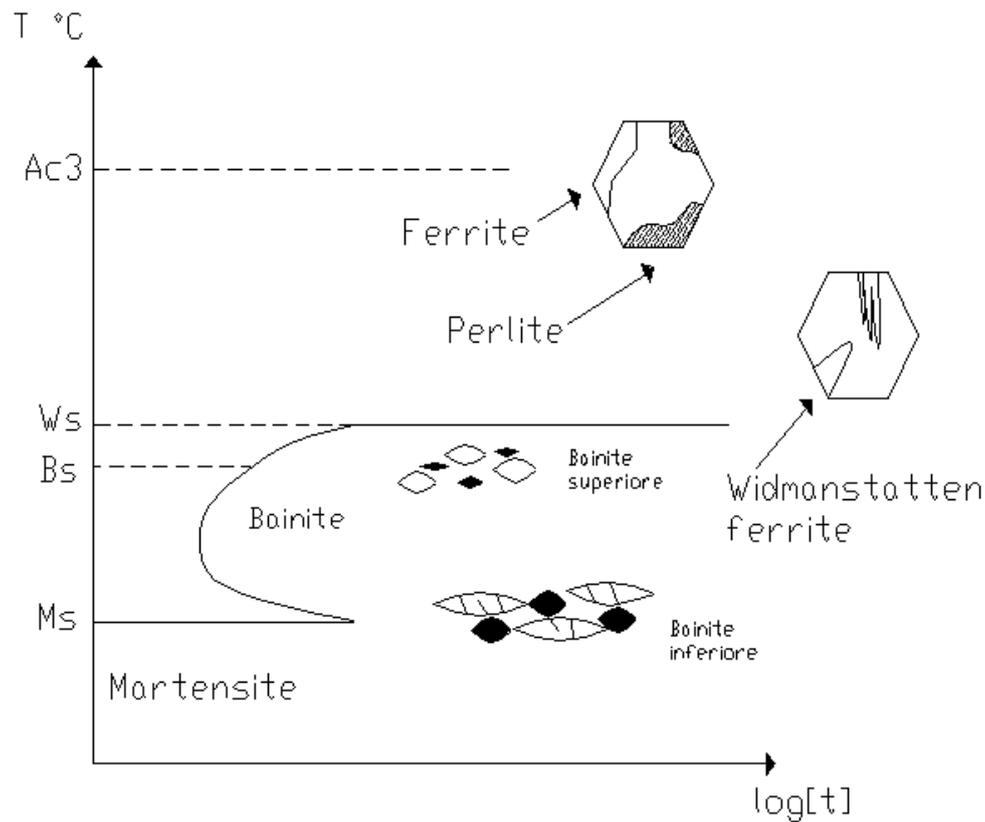


Figura 11.17: formazione della bainite e della ferrite Widmanstätten.

Negli acciai bassoaleati, che si trasformano rapidamente, queste due curve si sovrappongono così tanto che di fatto esiste una sola curva per tutte le reazioni. Con l'aumento del contenuto di elementi di lega che ritardano la decomposizione dell'austenite, le due curve sovrapposte cominciano a divenire distinte e nel diagramma TTT si sviluppa una caratteristica 'baia' attorno alla temperatura  $BS$ . Tale baia è importante nella progettazione di alcuni acciai altoresistenziali che devono essere deformati in austenite a bassa temperatura prima dell'inizio della trasformazione (*ausforming*).

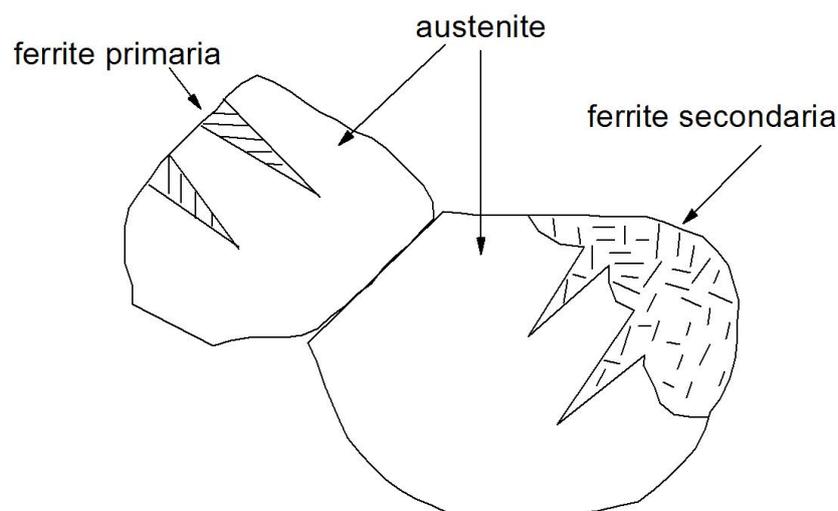
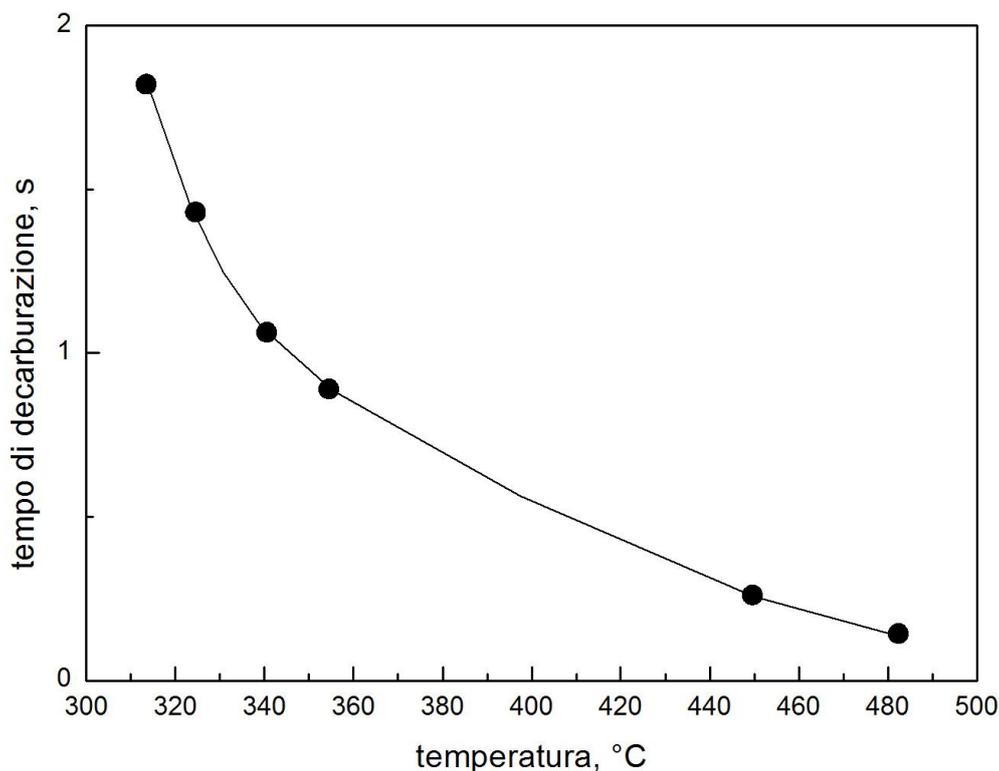


Figura 18: morfologia della ferrite Widmanstätten primaria e ferrite Widmanstätten secondaria

**La transizione da bainite superiore a bainite inferiore.**

Se la temperatura di trasformazione isoterma viene ridotta al di sotto di  $B_s$ , si ottiene la bainite inferiore nella quale i carburi precipitano nella ferrite e si ha una conseguente riduzione della quantità di precipitati tra austenite e ferrite. Questa transizione da bainite superiore a bainite inferiore può essere spiegata in termini dei rapidi processi di rinvenimento che si verificano dopo la crescita di una lamella sovrasatura di bainite. Il carbonio in eccesso tende a ripartirsi con l'austenite residua per diffusione ma la sovrasaturazione può anche essere ridotta dalla precipitazione in ferrite. Il tempo necessario a una lamella di ferrite sovrasatura per decarburarsi per diffusione nell'austenite è mostrato in (figura 19) per un generico acciaio. A temperature elevate la diffusione è così rapida che per i carburi non c'è possibilità di precipitazione in ferrite e si ha quindi la formazione di una microstruttura costituita da bainite superiore. Alla fine la cementite precipita dall'austenite residua arricchita di carbonio.



*Figura 11.19: tempo necessario per la decarburazione di una lamella di bainite sovrasatura. Tempi brevi danno luogo a microstrutture costituite da bainite superiore perché per i carburi non c'è possibilità di precipitazione in ferrite.*

Con il diminuire della temperatura di trasformazione e, conseguentemente, con l'aumentare del tempo necessario alla decarburazione, una parte del carbonio ha la possibilità di precipitare nella ferrite sotto forma di fini carburi e il resto si ripartisce nell'austenite per dare luogo, infine, alla precipitazione dei carburi interlamellari. Questa è la microstruttura della bainite inferiore. Dal momento che soltanto una parte del carbonio diffonde nell'austenite, i carburi interlamellari risultano essere più piccoli di quelli associati alla bainite superiore. Questo è il motivo per cui la bainite inferiore, con la sua struttura molto fine, risulta sempre molto più tenace della bainite superiore, anche se solitamente ha una resistenza molto più elevata. Un corollario al meccanismo della transizione da bainite superiore a bainite inferiore è che negli acciai ad alto carbonio si ottiene soltanto la bainite inferiore. La grande quantità di carbonio intrappolato nella ferrite durante la trasformazione semplicemente non può sfuggire nell'austenite abbastanza velocemente e, di

conseguenza, la precipitazione in ferrite è inevitabile. Al contrario, negli acciai a tenore di carbonio molto basso il tempo necessario alla decarburazione è così breve che in seguito alla trasformazione a tutte le temperature comprese tra la fine della perlite e l'inizio della martensite si ottiene soltanto la bainite superiore. Durante le trasformazioni isoterme è possibile anche ottenere delle miscele di bainite superiore e inferiore. Poiché la bainite superiore si forma per prima, l'austenite residua diviene sempre più ricca di carbonio e con il procedere della trasformazione la tendenza alla formazione della bainite inferiore aumenta.

### **La bainite granulare.**

Il termine *bainite granulare* è frequentemente usato per descrivere la bainite che si forma durante le trasformazioni in raffreddamento continuo. Questa terminologia è ampiamente utilizzata nell'industria, dove la maggior parte degli acciai subisce trattamenti non isotermi. Un esempio significativo è offerto dall'industria per la produzione di energia che necessita di grossi componenti di acciaio al Cr-Mo prodotti per raffreddamento naturale dell'austenite per generare microstrutture bainitiche. La bainite granulare non può essere distinta facilmente dalla bainite ordinaria quando è analizzata al microscopio elettronico a trasmissione dal momento che il meccanismo della sua formazione non è diverso. Tuttavia, poiché la sua microstruttura si forma gradualmente durante il raffreddamento, i fasci di bainite possono essere grossolani. La struttura al microscopio ottico appare allora come una serie di blocchi di bainite e austenite il che rende appropriato l'uso dell'aggettivo 'granulare'. Una caratteristica particolare (sebbene non unica) della bainite granulare è la mancanza di carburi nella microstruttura. Al contrario, il carbonio espulso dalla ferrite bainitica stabilizza l'austenite residua e quindi la microstruttura finale contiene sia austenite ritenuta sia martensite ad alto carbonio oltre alla ferrite bainitica.

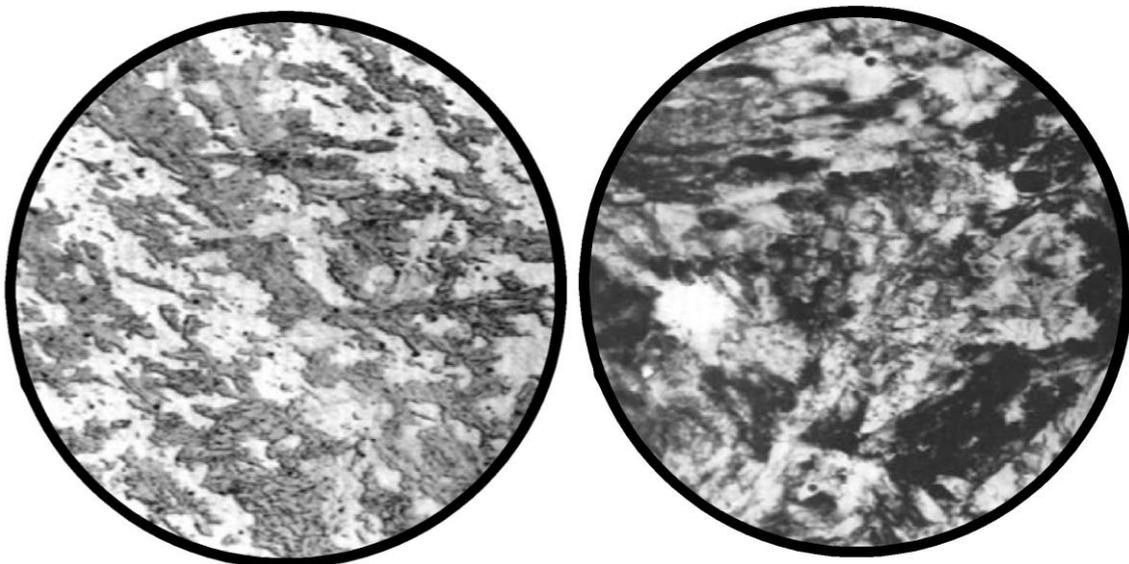


Figura 11.20: bainite granulare nel Fe-0,15C – 2,25 Cr – 0,5 Mo

Elenchiamo ora sinteticamente altri tipi di bainite che si possono avere durante le trasformazioni a cui l'acciaio è sottoposto:

**Bainite inversa.** La ferrite è la fase dominante nella bainite convenzionale; la precipitazione di carburo quando si verifica è un evento secondario. Nella bainite inversa trovata negli acciai ipereutettoidi, la cementite è il primo componente che si forma durante la trasformazione. Una lastra centrale di aghi di cementite cresce direttamente dall'austenite e diventa circondata da uno strato di ferrite. Il termine "inversa" si riferisce al fatto che, a differenza della bainite

convenzionale, la cementite è il primo componente che precipita dalla austenite durante la trasformazione. Il meccanismo di questa trasformazione è potenzialmente sconosciuto; non c'è alcuna prova che la crescita della ferrite si verifica da un movimento coordinato di atomi dalle loro posizioni cristallografiche o dalla loro composizione chimica. Considerando la forma, probabilmente la ferrite si forma da un meccanismo di ricostruzione nella trasformazione.

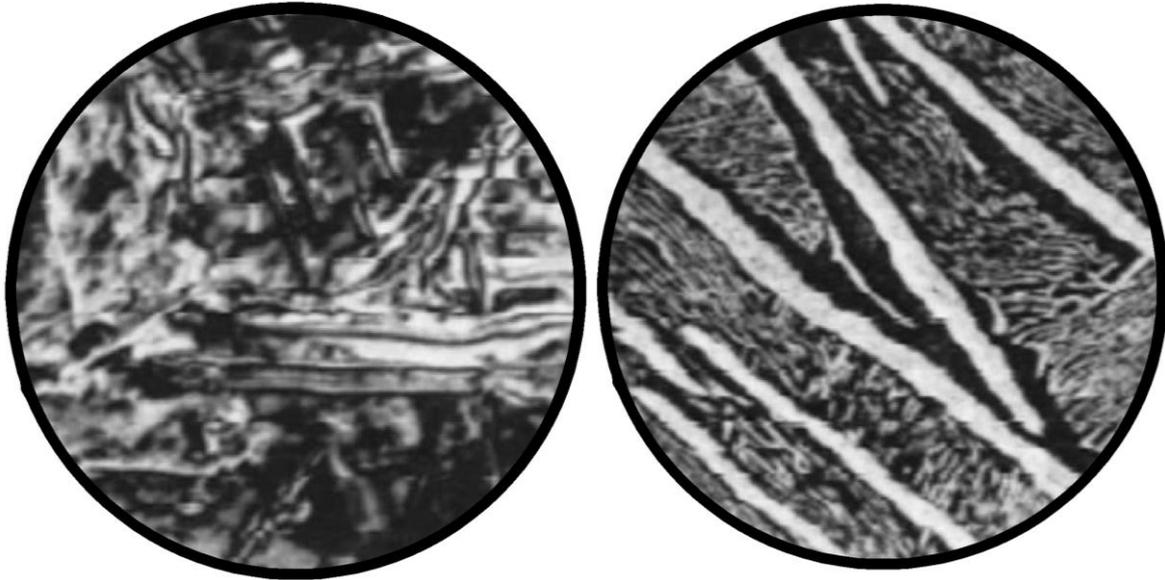
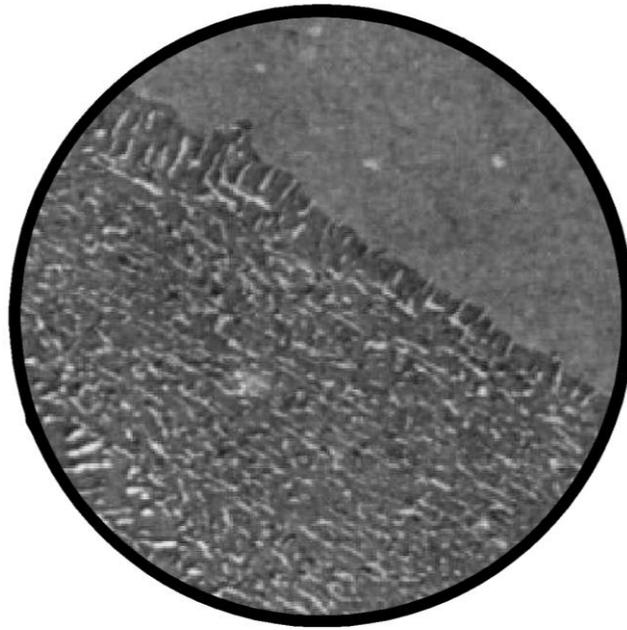


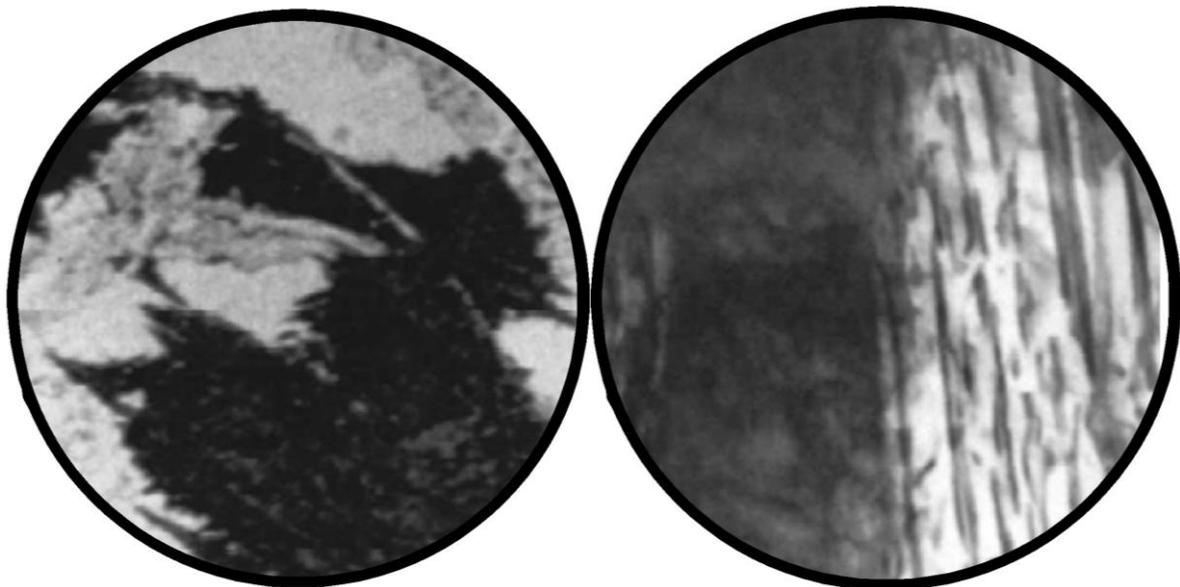
Figura 11.21: bainite inversa in un acciaio ipereutettoide

**Bainite a colonna** La bainite a forma di colonna è una descrizione di aggregati non lamellari di cementite e di ferrite, la forma generale è quella di una truppa irregolare e leggermente allungata. La distribuzione di particelle di cementite all'interno della colonia è piuttosto particolare, la maggioranza di particelle needle-shaped vengono allineate alla dimensione più lunga della colonia. Questa ultima regione è circondata da uno strato di microstrutture diverse, nel quale le particelle grossolane di cementite incontrano sopra il bordo di interfaccia di austenite/ferrite. Questa struttura è normalmente osservata negli acciai ipereutettoidi, ma è stato trovato negli acciai al carbonio inferiori allo 0,86 % di C che questa struttura si forma ad alte pressioni. La microstruttura può essere ottenuta a temperature di trasformazione paragonabili a quelle associate per ottenere bainite convenzionale. Ulteriori indagini non sono ancora necessarie per prendere alcuna decisione sensata sul meccanismo di crescita di questo tipo di bainite è più probabile che la bainite a forma di colonna sia più somigliante alla perlite.



*Figura 11.22: colonia di bainite colonnare in un acciaio Fe-0.8C trasformato a 300 °C.*

**Bainite perlitica** In acciai contenenti carburo molto forte, è possibile ottenere perlite, invece di cementite. La lega che può formare perlite al di sopra di  $B_s$  o piuttosto sotto questa temperatura deve essere tenuta per un tempo molto lungo di trasformazione, in genere molti giorni. Al microscopio la perlite coincide con dei noduli come oscuri, ma le colonie tendono ad avere sfaccettature cristallografiche, invece delle colonie, di perlite convenzionale.



*Figura 11.23: bainite perlitica.*

**Rinvenimento della bainite.**

L'entità e la velocità del cambiamento della microstruttura e delle proprietà durante il rinvenimento devono dipendere da quanto lontano è lo stato del campione rispetto all'equilibrio. Perciò ci si

aspetta che il comportamento della bainite durante il rinvenimento sia differente da quello della martensite. Al contrario della martensite, la ferrite bainitica di solito contiene soltanto un leggero eccesso di carbonio in soluzione. In un campione di bainite trasformato la maggior parte del carbonio è sotto forma di particelle di cementite che, a loro volta, tendono a essere più grossolane di quelle associate alla martensite rinvenuta. L'effetto dei trattamenti termici di rinvenimento risulta sempre più moderato rispetto a quello della martensite nello stesso acciaio. La bainite si forma a temperature relativamente elevate alle quali, durante la trasformazione, si ha del recupero. Di conseguenza quando gli acciai bainitici a basso carbonio sono ricotti a temperature fino a 700 °C (1 ora), si verificano soltanto piccole variazioni nel recupero della struttura, nella morfologia o nelle particelle di carburo. Un rapido addolcimento avviene soltanto quando la struttura lamellare della ferrite si trasforma in ferrite equiassica. A questo processo è associata la sferoidizzazione e la coalescenza della cementite. Un ulteriore rinvenimento ha effetti minimi. In netto contrasto con gli acciai martensitici, piccole variazioni della concentrazione di carbonio (0.06-0.14% in peso) hanno uno scarso effetto sul rinvenimento della bainite. Il carbonio ha un effetto di rafforzamento per soluzione solida molto forte. Quindi, durante il rinvenimento, la resistenza della martensite crolla bruscamente con la precipitazione del carbonio. Nel caso della bainite il carbonio è presente in prevalenza sotto forma di carburi grossolani che contribuiscono poco alla resistenza. Pertanto non sorprende che la risposta al rinvenimento sia abbastanza insensibile al contenuto totale di carbonio. Molte microstrutture bainitiche contengono un'apprezzabile quantità di austenite ritenuta. Il rinvenimento, solitamente a temperature superiori a 400 °C, provoca la decomposizione di tale austenite in una miscela di ferrite e carburi. Gli acciai bainitici che contengono elementi che hanno una forte tendenza a formare carburi, come Cr, V, Mo e Nb, durante un trattamento ad alta temperatura subiscono un processo di indurimento secondario, che si produce quando fini (e più stabili) particelle di carburi degli elementi di lega si formano a spese della cementite. Poiché la cementite nella ferrite è sotto forma di particelle grossolane, la reazione di indurimento secondario della bainite tende a essere più lenta rispetto a quella della martensite. C'è un notevole interesse nell'uso di acciai bainitici contenenti rame per applicazioni nella meccanica pesante. Il rinvenimento induce la formazione di fini particelle di rame che contribuiscono al rafforzamento senza deteriorare la tenacità. Riassumendo, ci sono differenze significative nel comportamento al rinvenimento tra bainite e martensite. La più importante è dovuta alla minore quantità di carbonio in soluzione solida nella bainite. Ciò ha come conseguenza che le microstrutture bainitiche sono molto meno sensibili al rinvenimento poiché la diminuzione di resistenza dovuta alla rimozione della piccola quantità di carbonio in soluzione è quasi nulla. La maggior variazione della resistenza si ha soltanto quando la microstruttura lamellare della bainite diviene più grossolana o ricristallizza in una struttura di grani equiassici di ferrite. Variazioni minori della resistenza sono dovute alla coalescenza delle particelle di cementite e a un generale recupero della substruttura delle dislocazioni. Gli acciai bainitici che contengono elementi che hanno una forte tendenza a formare carburi tendono a presentare fenomeni di indurimento secondario piuttosto simili a quelli osservati negli acciai martensitici, che dipendono dalla precipitazione di fini carburi degli elementi di lega.

### ***Elementi di lega.***

Il carbonio ha un effetto rilevante sull'intervallo di temperatura in cui si ha la formazione della bainite superiore e inferiore. Molti elementi danno luogo a un abbassamento della temperatura BS, ma il carbonio ha l'effetto maggiore, come indicato dalla seguente equazione empirica:

$$B_s (\text{°C}) = 830 - 270C - 90Mn - 37Ni - 70Cr - 83Mo$$

in cui tutte le concentrazioni sono in % in peso. Il carbonio ha una solubilità maggiore nell'austenite che nella ferrite ed è un forte stabilizzatore dell'austenite, il che porta a un generale rallentamento della cinetica di reazione. La frazione di carburi che si trovano nella microstruttura finale aumenta in proporzione alla concentrazione di carbonio che deve perciò essere mantenuta al di sotto di circa

lo 0.4% in peso perché siano assicurate delle adeguate proprietà meccaniche. Si è già visto in precedenza che un aumento del tenore di carbonio facilita la formazione della bainite inferiore perché diventa più difficile la decarburazione delle lamelle di ferrite bainitica prima dell'inizio della precipitazione della cementite. Negli acciai al solo carbonio, la reazione bainitica è schermata cinematicamente dalle reazioni di formazione della ferrite e della perlite che iniziano a temperature più alte e a tempi più brevi, cosicché nei campioni soggetti a raffreddamento continuo le strutture bainitiche sono difficili da ottenere. Anche usando trasformazioni isoterme si incontrano difficoltà se, per esempio, la reazione di formazione della ferrite è particolarmente rapida. L'aggiunta di elementi metallici come alliganti produce di solito un ritardo nelle reazioni di formazione della ferrite e della perlite e inoltre la reazione bainitica è spostata a temperature più basse. Ciò comporta spesso una maggiore separazione tra le reazioni e, per molti acciai legati, nel diagramma *TTT* le curve a forma di C delle reazioni perlitica e bainitica si presentano molto più chiaramente separate. Ciononostante è ancora difficile ottenere una microstruttura completamente bainitica data la sua vicinanza alla reazione di formazione della martensite. Si è trovato un modo molto efficace per isolare la reazione bainitica negli acciai a basso carbonio, che consiste nell'aggiunta di circa 0.002% in peso di boro solubile a un acciaio contenente lo 0.5% di Mo. Mentre l'acciaio con il solo molibdeno favorisce la reazione bainitica, il boro ha un marcato effetto ritardante sulla formazione della ferrite, probabilmente a causa della sua segregazione preferenziale ai bordi grano dell'austenite prima della trasformazione. Ciò consente alla reazione bainitica di avvenire in tempi più brevi. Allo stesso tempo la curva a forma di C della bainite risulta fortemente influenzata dall'aggiunta del boro, cosicché la formazione della martensite non è favorita. Di conseguenza, usando un certo intervallo di velocità di raffreddamento, è possibile ottenere acciai completamente bainitici.

### ***L'uso degli acciai bainitici.***

C'è un grande mercato per gli acciai con resistenza minore di 1000 MPa con un contenuto totale di elementi di lega che di rado supera il 2% in peso. Gli acciai bainitici si collocano bene per applicazioni in quest'ambito. Tuttavia, per poter ottenere la corretta microstruttura, la progettazione della composizione deve essere fatta con accortezza. Acciai con una temprabilità inadeguata tendono a trasformarsi in miscele di ferrite allotriomorfa e bainite. Solitamente i tentativi di migliorare la temprabilità portano a microstrutture parzialmente martensitiche. La soluzione, quindi, va cercata negli acciai bassolegati e a basso carbonio contenenti piccole quantità di boro e molibdeno per sopprimere la formazione della ferrite allotriomorfa. Il boro ha l'effetto di aumentare la temprabilità bainitica. In presenza di boro l'aggiunta di altri soluti può essere mantenuta a bassi livelli per evitare la formazione della martensite. Una composizione tipica potrebbe essere Fe-0.1 C-0.25Si-0.5Mn-0.55Mo-0.003B (% in peso). Acciai di questo tipo possono praticamente essere trasformati in microstrutture completamente bainitiche con una frazione di martensite molto piccola usando trattamenti termici di normalizzazione. *Gli acciai bainitici più moderni sono progettati con un tenore di carbonio ancora più ridotto e diverse concentrazioni di elementi di lega. Per ottenere la microstruttura bainitica richiesta, questi vengono poi processati usando un raffreddamento accelerato. Il minor contenuto di elementi di lega non dà solo una migliore saldabilità, ma consente di ottenere una più elevata resistenza grazie alla fine microstruttura bainitica.*(vedi figura 1):

La classe degli acciai bainitici commerciali comprende: acciai a basso carbonio (ultra low carbon) per un'ottima saldabilità; acciai altoresistenziali (ultra high strength) che possono competere con gli acciai legati a struttura martensitica da tempra e rinvenimento; acciai resistenti allo scorrimento a caldo (creep), che sono usati ormai già da decenni negli impianti di produzione di energia; acciai da forgia che sono migliori degli acciai martensitici perché richiedono tempi di processo molto più brevi, acciai inoculati, in cui la nucleazione della bainite è indotta in posizioni intragranulari per mezzo di particelle al fine di produrre una microstruttura caotica in grado di resistere alla propagazione delle cricche, ecc. Gli acciai altoresistenziali sono costituiti da miscele di ferrite bainitica, martensite e austenite ritenuta. Posseggono un'elevata temprabilità per l'aggiunta di

manganese, cromo e nickel e solitamente contengono anche un'alta concentrazione di silicio (circa il 2% in peso) per prevenire la formazione di cementite. Gli acciai ad alta resistenza contengono un basso livello di impurezze e inclusioni per cui le proprietà dell'acciaio dipendono dalle particelle di cementite la cui formazione deve essere evitata o la cui dimensione deve essere la più fine possibile.

Acciaio	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	V	B	Nb
Altri									
Primo acciaio bainitico	0.10	0.25	0.5	-	0.55	-	-	0.003	-
A basso carbonio	0.02	0.20	2.0	0.3	0.30	-	-	0.010	0.05
Altoresistenziale	0.20	2.00	3.00	-	-	-	-	-	-
Resistente al creep	0.15	0.25	0.50	-	1.00	2.3	-	-	-
Da forgia	0.10	0.25	1.00	0.5	1.00	-	-	-	0.10
Inoculato 0.012 Ti	0.08	0.20	1.40	-	-	-	-	-	0.10

Composizione chimica, % in peso, di alcuni tipici acciai bainitici.

Gli acciai a media resistenza con la medesima microstruttura, ma con un contenuto di elementi di lega un po' ridotto, hanno trovato applicazione nell'industria automobilistica per la costruzione delle barre di rinforzo contro gli impatti laterali. Un altro rilevante contributo all'industria automobilistica è consistito nell'applicazione di acciai bainitici da forgia nella realizzazione di componenti come gli alberi a camme. Questi erano prodotti precedentemente con acciai martensitici attraverso processi di forgia, tempra, rinvenimento, raddrizzatura e infine sottoposti a un trattamento di distensione. Tutte queste operazioni sono ora sostituite da un raffreddamento controllato dalla temperatura di forgia, necessario per generare la microstruttura bainitica, con risparmi economici tali che, nel caso specifico, hanno determinato il passaggio dell'intera unità produttiva da perdite a profitti. Gli acciai bainitici resistenti allo scorrimento a caldo sono stati usati con successo nell'industria di produzione dell'energia fin dai primi anni '40. La loro temprabilità deve essere tale da consentire di ottenere componenti di dimensioni fino a 1 metro di diametro con una struttura bainitica in tutta la sezione per mezzo di un raffreddamento continuo. Inoculando una quantità controllata di inclusioni non metalliche nell'acciaio fuso si può indurre la nucleazione intragranulare della bainite su di esse invece che sui bordi grano austenitici. La bainite nucleata all'interno dei grani è denominata 'ferrite aciculare'. Questa microstruttura è molto caotica e ha una elevata capacità a deflettere l'avanzamento delle fratture. Attualmente gli acciai inoculati sono disponibili commercialmente e vengono utilizzati in particolari applicazioni strutturali come, per esempio, gli impianti di perforazione nell'industria di estrazione del petrolio in cui i materiali operano in ambienti aggressivi. I progressi nella tecnologia della laminazione permettono di raffreddare rapidamente le lamiere durante il processo di laminazione senza provocare distorsioni indesiderate. Questo ha portato allo sviluppo di 'acciai da raffreddamento accelerato' che hanno una microstruttura bainitica, possono essere formati e competono con i tradizionali acciai da laminazione in controllo.

### **Applicazioni commerciali.**

Si è già visto che la conoscenza del meccanismo di formazione di bainite può essere sfruttata verso la progettazione di nuovi acciai. Questi concetti sono oggi utilizzati nello sviluppo di materiali ultra forti con combinazioni di forza e di durezza che corrispondono o superano le leghe ferro carbonio più costose. Un'applicazione principale recente è stata nello sviluppo di acciai sottoforma di barra che sono duri e contemporaneamente estremamente resistenti (oggi utilizzati nel campo ferroviario). La microstruttura convenzionale è basata su una miscela di cementite e ferrite nella forma di perlite e il nuovo acciaio bainitico (a forma di barra) è completamente libero di carburi, ha durezza molto più alta ed è contemporaneamente più duro a causa della buona dimensione del

grano e la presenza di martensite e austenite ben stabilizzate. Le prove dimostrano che questa buona resistenza fa sì che gli acciai bainitici siano anche saldabili. Vediamo ora alcune figure relative a quanto esposto adesso:

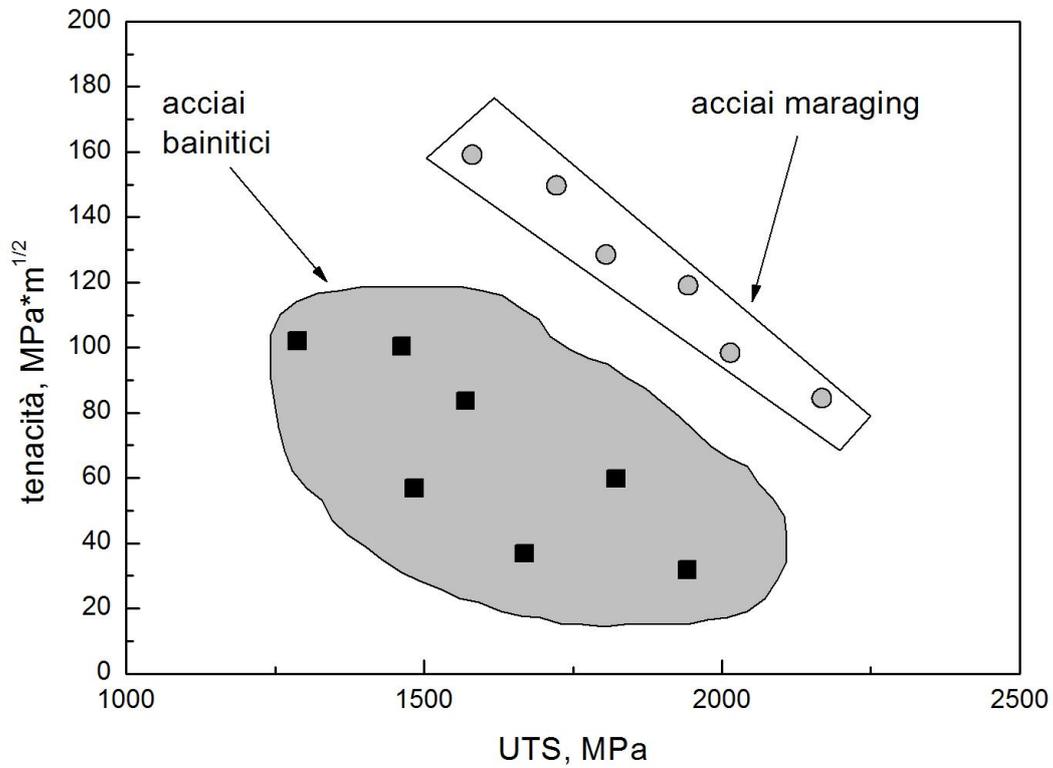


Figura 11.24: acciai economici bainitici corrispondenti alle proprietà di leghe molto costose.

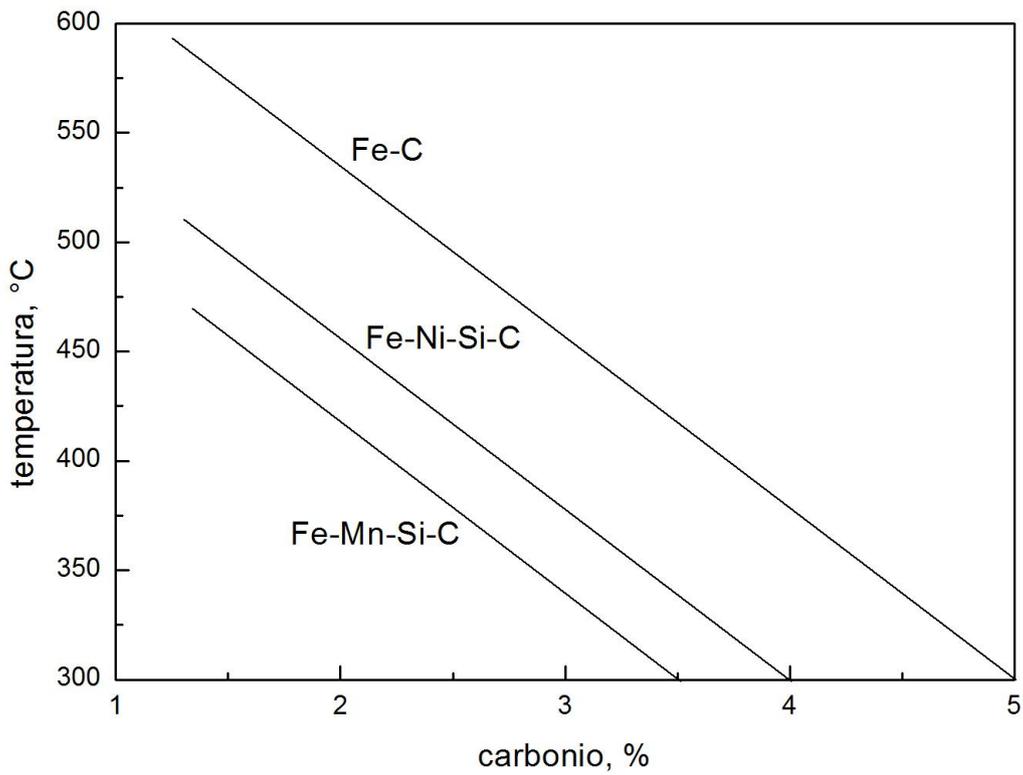
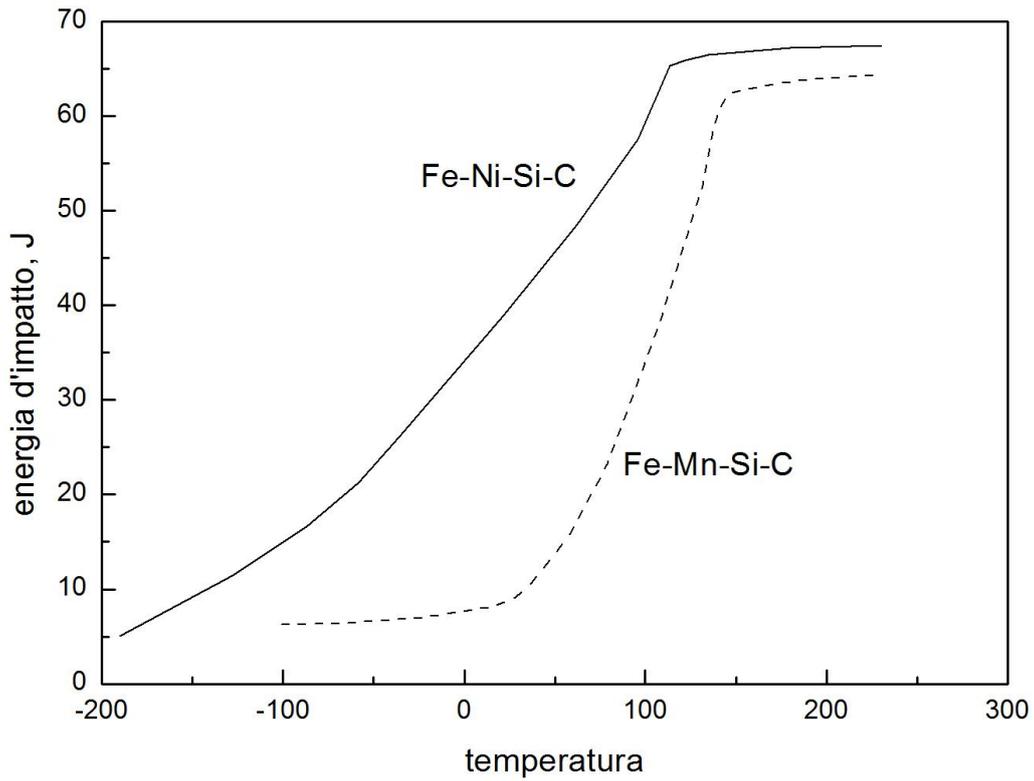


Figura 11.25: (a) sperimentalmente è provato che la resistenza all'impatto migliora e la durezza quanto più è ridotta la quantità di austenite; (b) curve calcolate a  $T_{0'}$  per acciai Fe-C, Fe-Mg-Si-C e Fe-Ni-Si-C.

I vantaggi potenziali della microstruttura mista di bainite ferritica e austenite possono essere qui elencati:

- la cementite fragile è eliminata, rendendo l'acciaio più resistente a frattura e formazione di vuoti .
- La bainite ferritica è esausta in carbonio; il carbonio disciolto è conosciuto come embrittle ferrite.
- La microstruttura, quando generata da un trattamento termico semplice, è costituita da placchette di ferrite ultrafini, che è molto meno di un milionesimo di un metro di spessore. Questo non può essere ottenuto da nessun altro processo commercialmente attuabile. Inoltre, il miglioramento è l'unico meccanismo fatto a caldo per migliorare la durezza e robustezza degli acciai.
- I film duttili di ferrite dispersi intimamente tra le placchette di ferrite fanno in modo che una rottura attutisca l'effetto.
- la diffusione dell'idrogeno nell'austenite è molto più lenta rispetto che alla ferrite; quindi l'austenite può condurre a una resistenza maggiore stress-corrosione.
- Gli acciai con queste microstrutture sono economici; tutto quello che è richiesto è che la concentrazione di silicio dovrebbe essere abbastanza grande per sopprimere cementite.

### ***Le proprietà meccaniche.***

La robustezza della bainite può essere in linea di massima fattorizzata da componenti che sono formati dalla forza intrinseca di ferro temprato puro  $\sigma_{fe}$ , soluzione solida sostituzionale che contribuisce consolidamento  $\sigma_{ss}$ , che rafforzano, a causa di carbonio in soluzione solida  $\sigma_c$ , la quantità di dislocazioni, effetti e grano dal punto di vista microstrutturale. Così:

$$\sigma = \sigma_{fe} + \sum \sigma_{iss} + \sigma_c + \frac{k\varepsilon}{L_3} + \frac{k_p}{\Delta} + C_{10}\rho d$$

$\rho d$  è la densità di dislocamento e  $\Delta$  la distanza media fra una particella di cementite e i suoi due o tre dintorni più vicini. Da misure fatte sulla martensite,  $k\varepsilon$  è circa 115 MPa m ;supponendo che le particelle di cementite siano sferiche e di una dimensione uniforme,  $K_p$  è circa 0.52  $V_\theta$  MPa m, dove  $V_\theta$  è la frazione di volume di cementite. La teoria di dislocamento per metalli cubici a corpo centrato dà  $C_{10} = 0.38 \mu b \sim 7.34 \text{ Pam}$ . Il carbonio e la soluzione solida sostituzionale sono elencati separatamente perché i loro contributi di consolidamento di soluzione solida variano diversamente con concentrazione, mentre per il soluto sostitutivo ce un rapporto diretto.

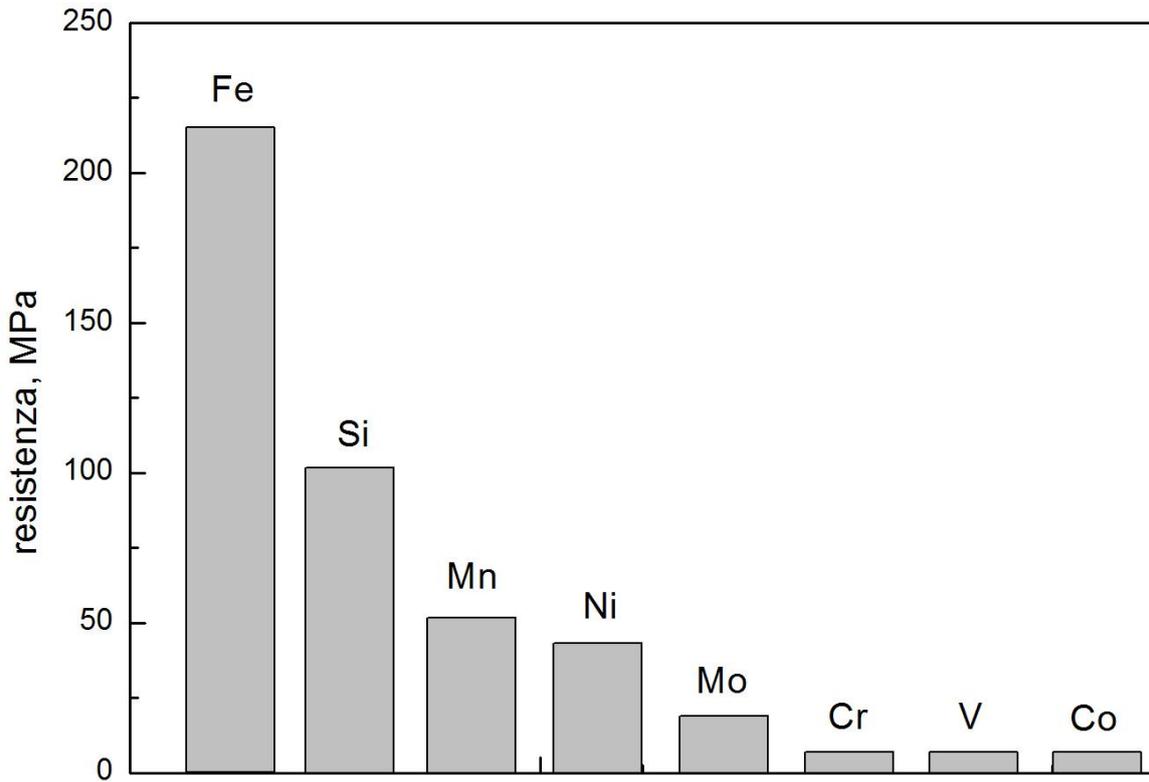


Figura 11.26: (a) contributi per soluzione solida tipici nella ferrite; è inclusa anche la forza intrinseca di ferro puro.

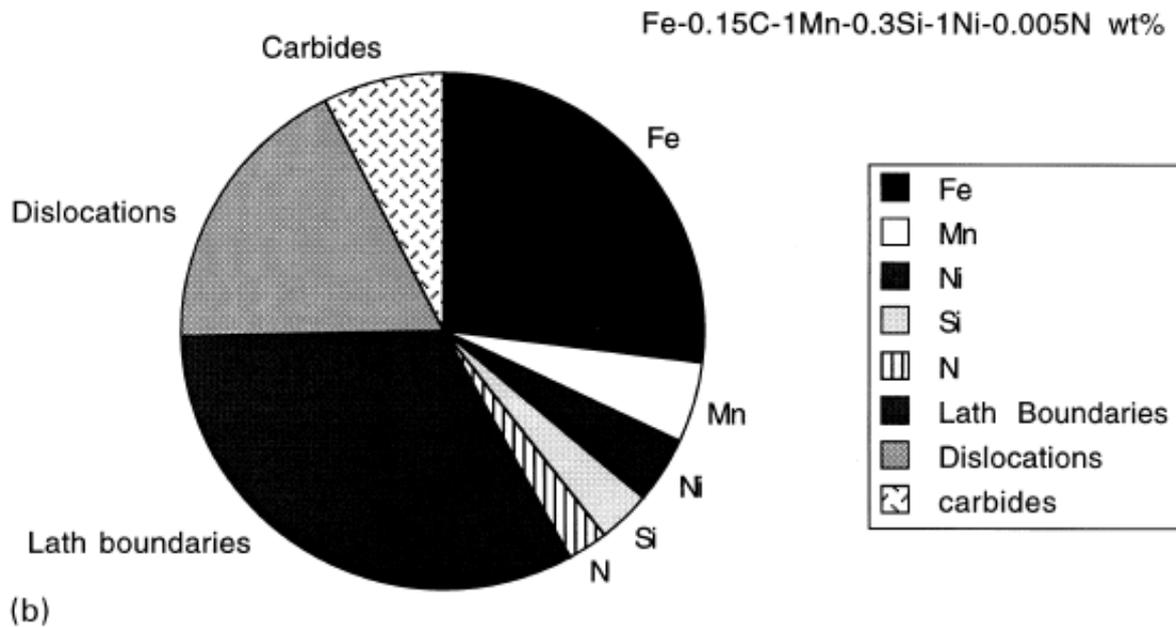


Figura 11.27: (b) contributi stimati alla resistenza di campioni completamente bainitici

La durezza della bainite aumenta linearmente con concentrazione di carbonio, da circa 190 HV per wt%. Si ha un cambiamento di circa 950 HV per il wt% nel caso del carbonio supersaturo di martensite. La temperatura di austenizzazione non influisce sulla durezza a meno che non sia alta sufficientemente a dissolvere tutti i carburi della microstruttura mista, la durezza dipende dalla

temperatura e dalla composizione di trasformazione questo è a causa della stabilità dell'austenite residua che con la trasformazione martensitica cambia la sua concentrazione di carbonio il cui valore limite dipende dalla temperatura di trasformazione per mezzo della curva T<sub>0</sub> del diagramma di fase.

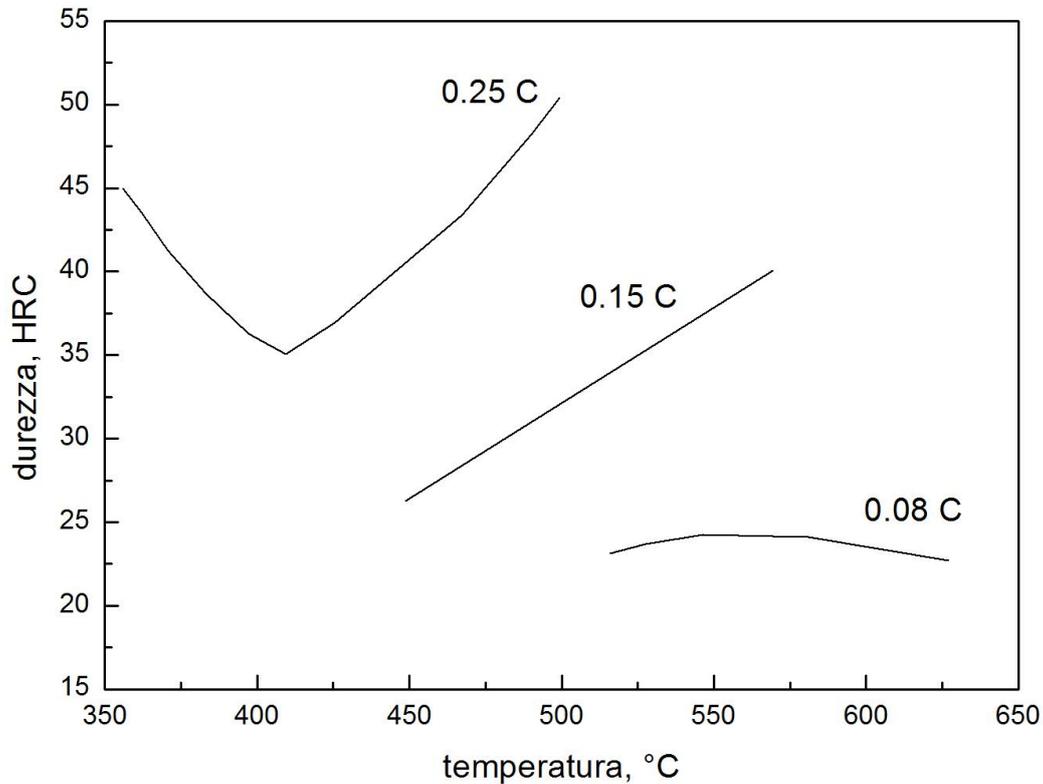


Figura 11.28: variazione della durezza come funzione della temperatura di trasformazione isoterma.

La microdurezza della bainite, in una microstruttura mista di bainite e perlite ottenuta da una trasformazione isoterma, risulta avere un valore minore rispetto a quello della perlite. Questo rimane il caso in cui la perlite e la bainite sono state generate alla stessa temperatura. La durezza della bainite è insensibile alla dimensione del grano austenitico, inoltre la durezza della microstruttura bainitica non è completamente sensibile alla temperatura di austenizzazione.

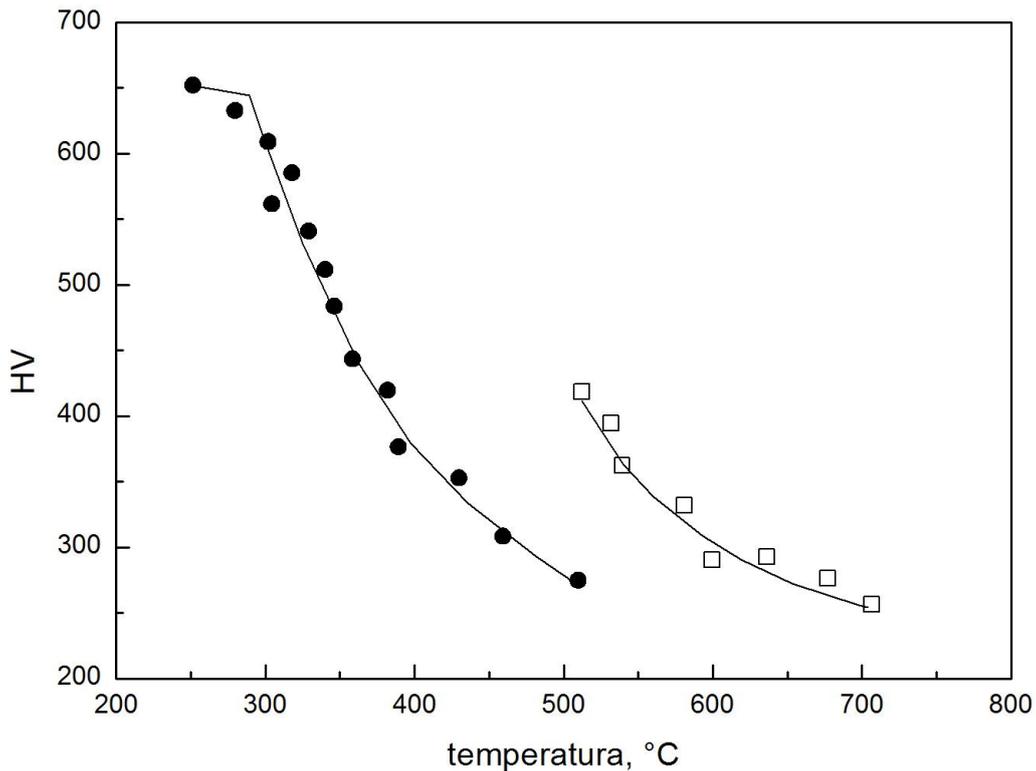


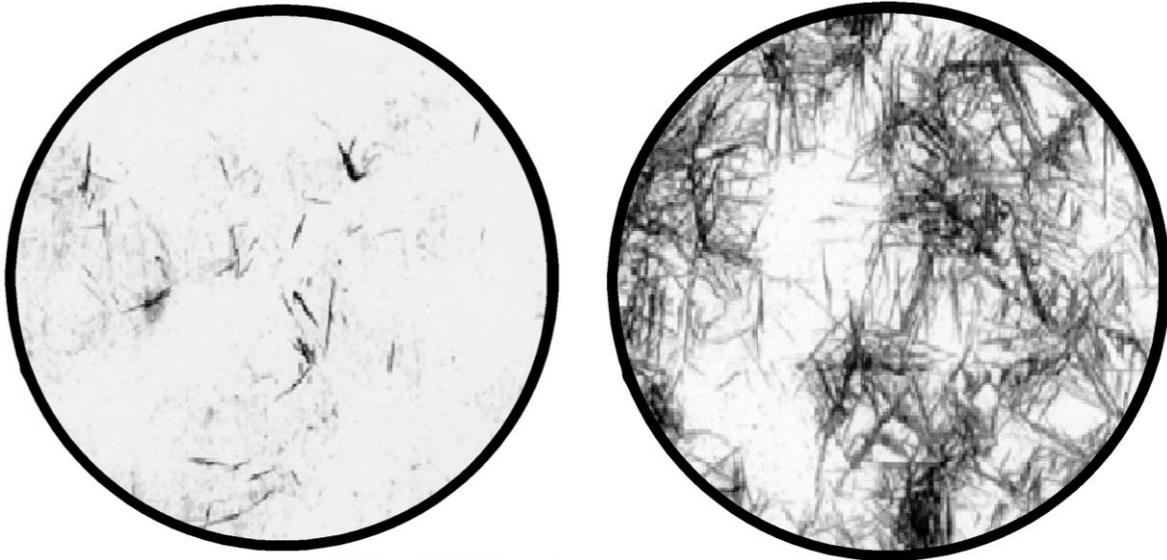
Figura 11.29: dati di microdurezza in una miscela di bainite e perlite.

### **La saldabilità degli acciai bainitici.**

La regione che è adiacente alla zona di fusione di saldatura è influenzata dalla diffusione del calore. Questa regione è quella colpita dal calore (HAZ) heat-affected zone. I suoi confini non devono essere definiti con precisione perché la definizione dipende dalla diffusione del calore. Il calore dissipato nell' HAZ può essere rilevato come la temperatura in qualsiasi punto che Sorge a un massimo e poi scende dolcemente verso il lontano-campo di temperatura. La gravità dei cicli di riscaldamento o raffreddamento, e il picco di temperatura, dipende dalla posizione all'interno della HAZ. Per gli acciai con un elevata durezza, le regioni del HAZ che sono state austenizzate durante il raffreddamento si trasformano in martensite o in un'altra microstruttura dura. Queste regioni dure sono suscettibili a freddo a causa di cracking embrittlement e altre impurità. Questo è il motivo principale per cui la durezza degli acciai provoca il rischio che possano essere difficili da saldare (fig. 1). Il tasso di raffreddamento può essere ridotto durante la saldatura, per evitare la formazione di martensite nel HAZ. Questo può essere fatto con il riscaldamento del campione prima che cominci la saldatura. Ma questo preriscaldamento aggiunge i costi di fabbricazione. È stato stimato, per esempio, che il costo di fabbricazione di una portaerei potrebbe essere ridotto di circa 3 milioni di euro se il numero di pannelli che richiedono preriscaldamento può essere ridotto del 50%.

**Induzione magnetica della bainite.**

E' stato a lungo conosciuto che i campi magnetici influenzano la trasformazione da austenite a martensite. Le due fasi hanno diverse proprietà magnetiche e l'applicazione di un campo magnetico incoraggia la formazione di martensite ferromagnetica. Ohtsuka e collaboratori hanno recentemente verificato lo stesso effetto di un campo magnetico applicato esternamente sulla trasformazione bainitica. Il principale effetto del campo è quello di accelerare la trasformazione. Osserviamo sotto le due figure:



*Figura 11.30: Fe - 0.52C - 0.24Si - 0.84Mn - 1.76Ni - 1.27Cr - 0.35Mo - 0.13V wt% , acciaio austenizzato a 1273 K per 600 s e trasformato isotermicamente in bainite a 573 K per 480 s; seguita da uno spegnimento a temperatura ambiente: (a), zero campo magnetico; (b), campione sotto l'influenza di un campo magnetico 10 tesla durante la trasformazione .*

**LIBERO** 

**COLLANA DIDATTICA OPEN ACCESS  
DELL'UNIVERSITÀ DEL SALENTO**

<http://siba-ese.unisalento.it/index.php/liber-o>

© 2025 Università del Salento - Lecce