

METALLURGIA

Sommario

INTRODUZIONE	6
1. STRUTTURA DEI METALLI.....	6
Elementi di cristallografia.....	6
• Reticolo cubico a corpo centrato (c.c.c.)	6
• Reticolo cubico a facce centrate (c.f.c.)	6
• Reticolo esagonale compatto (e.c.)	6
Soluzioni solide.....	7
2. DIFETTI RETICOLARI	7
• Difetti di punto	7
• Difetti di linea	8
• Difetti di superficie e di bordo di grano	8
3. SFORZO DI TAGLIO	9
Movimento delle dislocazioni.....	9
Difetti di impilamento (STACKING FAULTS)	11
1. DIAGRAMMI DI STATO.....	13
1.1. Introduzione	13
1.2. Interpretazione dei diagrammi di stato	13
1.2.1. Sistemi con miscibilità completa allo stato solido	13
1.2.2. Interpretazione termodinamica	15
1.2.3. Sistemi con miscibilità parziale allo stato solido	15
1.3. Sistema binario con miscibilità parziale allo stato solido	16
1.3.1. Sistemi con trasformazione eutettica ($L \leftrightarrow \alpha + \beta$)	16
1.3.2. Sistemi con trasformazione peritettica ($\alpha + L \leftrightarrow \beta$)	17
1.4. Strutture di non equilibrio.....	17
1.4.1. Segregazione	17
1.4.2. Soprasaturazione per precipitazione inibita	17
2. DIAGRAMA Fe-C: ACCIAI.....	18
2.1. Generalità	18
2.2. Trasformazioni di fase in un acciaio ipoeuttoide.....	19
2.3. Trasformazione di fase in un acciaio eutettoide	20
2.4. Trasformazioni di fase in un acciaio ipereutettoide.....	21

3.	LE GHISE.....	21
3.1	Caratteristiche delle ghise.....	21
3.2	Composizione delle ghise	22
3.3	Ghise speciali	22
3.4	Ghise malleabili.....	22
4.	ACCIAI LEGATI.....	23
4.1	Generalità	23
4.2	Effetto sulla temperatura delle trasformazioni allotropiche.....	23
4.3	Formazione e stabilità dei carburi	23
4.4	Spostamento del punto eutotico.....	24
4.5	Temprabilità e velocità critiche di tempra	24
4.6	Dimensioni dei grani	24
4.7	Proprietà meccaniche	24
4.8	Resistenza alla corrosione	24
5.	LA DIFFUSIONE	25
5.1	Generalità	25
5.2	Caso stazionario	26
5.3	Caso non stazionario	27
5.3.1	Carburazione e decarburazione degli acciai	27
6.	TRATTAMENTI TERMICI DEGLI ACCIAI AL CARBONIO	28
6.1	Introduzione e classificazione	28
6.1.1	Tempra.....	28
6.1.2	Ricottura	30
6.1.3	Normalizzazione.....	31
6.1.4	Rinvenimento.....	31
6.1.5	Trattamenti isotermitici: trasformazioni isotermitiche dell'austenite	31
6.2	Temprabilità.....	34
6.2.1	Metodo di Grossman (diametro critico)	34
6.2.2	Prova Jominy	35
7.	SOLIDIFICAZIONE	36
7.1	Termodinamica e cinetica della solidificazione.....	36
7.1.1	Nucleazione omogenea.....	36
7.1.2	Nucleazione eterogenea	37
7.2	La velocità di crescita.....	38
7.3	Solidificazione di metalli puri e leghe	38
7.3.1	Solidificazione unidirezionale di un metallo puro.....	38
7.3.2	Solidificazione delle leghe (sottoraffreddamento costituzionale)	39
7.4	Strutture di solidificazione	41

7.4.1	Controllo delle strutture di solidificazione	41
7.5	Segregazione	42
7.5.1	Distribuzione del soluto nella solidificazione monodirezionale	42
7.5.2	Macrosegregazione e microsegregazione	43
7.6	Porosità	43
8.	METALLURGIA DELLE POLVERI.....	44
8.1	Tipologie dei prodotti sinterizzati.....	44
8.2	I principali stadi della metallurgia delle polveri	45
8.2.1	La produzione delle polveri.....	45
8.2.2	La pressatura delle polveri	45
8.2.3	L'aggiunta di lubrificante.....	45
8.2.4	La sinterizzazione	46
8.3	Lavorazioni complementari	46
8.4	I meccanismi della sinterizzazione	47
8.4.1	Materiali monofasici	47
8.4.2	Materiali polifasici	47
8.5	Processi innovativi nella metallurgia delle polveri.....	47
8.5.1	Pressatura isostatica a freddo	47
8.5.2	Pressatura isostatica a caldo.....	47
8.5.3	Formatura delle polveri direttamente in atomizzazione.....	48
8.5.4	Spark Plasma Sintering.....	48
8.6	Comparazione dei costi della metallurgia delle polveri con quelli di altri processi.....	48
8.6.1	Confronto con la lavorazione per asportazione di truciolo.....	48
8.6.2	Confronto con la lavorazione senza asportazione di truciolo	48
9.	LA SALDATURA DEI METALLI.....	49
9.1	Tipologie di saldatura	49
9.1.1	Struttura di un giunto saldato per fusione.....	49
9.1.2	Cicli termici di saldatura	49
9.1.3	Solidificazione di un giunto saldato	50
9.2	Caratteristiche della saldatura.....	50
9.3	Tipi di saldatura.....	50
10.	RECUPERO, RICRISTALLIZZAZIONE E CRESCITA DEL GRANO	51
10.1	Energia immagazzinata durante la deformazione plastica	51
10.2	Recupero (recovery)	52
10.2.1	Formazione dei sub-grani	52
10.2.2	Studio dell'evoluzione strutturale	52
10.3	Ricristallizzazione.....	53
10.3.1	Le leggi della ricristallizzazione.....	53

10.3.2	Formazione dei nuclei di ricristallizzazione	53
10.3.3	Crescita dei nuovi grani.....	53
10.4	Crescita del grano	54
10.4.1	Fattori che influenzano la crescita del grano	54
11.	RAFFORZAMENTO DEI METALLI.....	55
11.1	Dimensione del grano cristallino	55
11.2	Strutture con più fasi metalliche	55
11.3	Indurimento da soluzione solida	56
11.4	Indurimento da precipitazione.....	57
11.5	Indurimento dovuto a dispersione di particelle ceramiche fini	57
11.6	Rafforzamento dovuto a fibre	58
11.7	Strutture di incrudimento	58
11.8	Tessiture	59
12.	ALLUMINIO.....	59
12.1	Proprietà e limiti	59
12.2	Elementi di lega	59
12.2.1	Leghe da fonderia dell'alluminio.....	60
12.3	Resistenza alla corrosione dell'alluminio.....	60
12.3.1	Trattamenti di ossidazione anodica.....	60
13.	MECHANICAL TESTING	61
13.1	Proprietà derivanti da una prova di trazione.....	61
13.2	Diagramma sforzo-deformazione.....	61
13.2.1	Resistenza a trazione e sforzo ingegneristico	62
13.3	Durezza.....	62
13.4	Fatica	63
13.4.1	Test a fatica, curva S-N.....	63
14.	IRRADIAZIONE.....	64
14.1	Introduzione	64
14.2	Gonfiore	64
14.3	Creep da irradiazione	64
14.4	Perdita di duttilità.....	65
14.5	Segregazione indotta da radiazione (RIS).....	65
15.	CREEP	66
15.1	La curva di creep	66
15.2	Trasformazioni strutturali durante il creep.....	66
15.2.1	Dipendenza dalla temperatura	67
15.2.2	Dipendenza dalla sollecitazione	67
15.3	Mappa di meccanismi di deformazioni	67

15.3.1	Prove di stress-rottura.....	67
15.4	Leghe per alte temperature.....	68
16.	SUPERLEGHE.....	68
16.1	Criteri per la messa a punto e scelta dei materiali metallici resistenti a caldo	68
16.1.1	Leghe di Fe	69
16.1.2	Le superleghe.....	69
16.2	Proprietà chimiche e fisiche.....	69
16.3	Microstruttura.....	69
16.4	Trattamenti termici.....	70
16.5	Struttura e microstruttura.....	71
16.6	Influenza dell'ambiente.....	71
16.7	Fusione e solidificazione.....	71

INTRODUZIONE

1. STRUTTURA DEI METALLI

Le proprietà fisica dei metalli dipende oltre che dalla natura degli atomi anche dalla sua *disposizione geometrica*:

- *Solidi cristallini*
- *Solidi vetrosi*: sono ottenuti con velocità di raffreddamento elevatissime e sono estremamente viscosi

Elementi di cristallografia

Il *reticolo cristallino* è l'aggregato, geometricamente regolare, di tutti gli atomi che costituiscono il solido, posti con legge periodica, rappresentabile in una *cella unitaria*. I reticoli metallici possono essere rappresentati come un insieme di ioni positivi, cioè di atomi privi degli *elettroni di valenza*. Gli elettroni di valenza formano una nube elettronica libera di muoversi all'interno del cristallo.

Esistono 14 strutture distinte ma la maggior parte dei metalli solidifica in tre sole forme cristalline ma le più comuni sono la **cubica a corpo centrato** (Fe, W), la **cubica a facce centrate** (Al, Cu) e l'**esagonale compatta** (Zn, Mg).

$$N = N_1 + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{8}$$

Con N numero di siti reticolati per cella, N_1 punti interni, N_f sulle facce (comuni a 2 celle), N_v sui vertici (comuni a 8 celle).

- Reticolo cubico a corpo centrato (c.c.c.)

È caratteristico del ferro α , del cromo, del tungsteno ecc. La cella elementare è costituita da otto atomi ai vertici del cubo, con un atomo al centro della cella, quindi questa conterrà 2 atomi in totale. Non contiene piani di massimo impilaggio (ossia piani in cui ciascun atomo è contatto con tutti i suoi vicini).

- Reticolo cubico a facce centrate (c.f.c.)

È caratteristico dell'alluminio, del rame, del nichel, del piombo e del ferro in fase γ (austenite). La cella elementare ha 8 atomi situati ai vertici e 6 sulle facce: in totale contiene 4 atomi dell'elemento. Tale reticolo è caratterizzato dal massimo addensamento spaziale di atomi. Lo spazio al centro della cella spiega la maggiore attitudine di tale reticolo a disciogliere in modo interstiziale alcuni elementi di piccole dimensioni che si inseriscono nei piccoli spazi fra gli atomi. Contiene piani di massimo impilaggio.

- Reticolo esagonale compatto (e.c.)

È caratteristico dello zinco, del magnesio ecc. l'impilaggio spaziale degli atomi è molto simile a quello c.f.c., con la differenza che i centri degli atomi sono impilati con sequenza AB anziché ABC. La cella contiene 6 atomi in totale: tre atomi nel piano B e dodici atomi situati ai vertici sono comuni a sei celle elementari e quindi sono due atomi per cella e in più i due atomi sulle facce esterne sono comuni a due celle e quindi corrispondono a un atomo per cella elementare. Contiene piani di massimo impilaggio.

Soluzioni solide

L'inserimento di un elemento estraneo in un metallo puro può in genera formare una nuova fase intermedia oppure dar luogo a una *soluzione solida* che può essere di tipo *sostituzionale* o *interstiziale*. In quella sostituzionale gli atomi di soluto sostituiscono in modo casuale gli atomi del metallo puro, senza andare oltre il 15%, per evitare eccessive tensioni di adattamento nel cristallo del metallo solvente. Nella soluzione solida interstiziale invece gli elementi soluti, se di piccole dimensioni (<0,59 rispetto al solvente) trovano alloggio negli spazi interstiziali del reticolo. Tuttavia, la solubilità interstiziale è anche influenzata in modo sostanziale dalla configurazione degli orbitali esterni: i metalli di transizione presentano condizioni più favorevoli.

2. DIFETTI RETICOLARI

Alla presenza di difetti sono dovuti:

- Proprietà elettriche dei materiali semiconduttori;
- L'attitudine alla deformazione plastica (*duttilità*);
- Colore dei minerali.

I difetti possono essere classificati in **difetti di punto** (vacanze, atomi sostituzionali, interstiziali), **difetti di linea** (dislocazioni), **difetti di superficie** (bordi di grano, stacking faults, geminati, bordi interfase) e **stato amorfo**.

• Difetti di punto

Interessano un singolo punto del reticolo cristallino e hanno pertanto *dimensione 0*. I più semplici sono i *sostituzionali* (inserimento di un atomo esterno) e le *vacanze* (posizione atomica non occupata). La vacanza può avere origine da un'imperfetta sistemazione degli atomi durante la solidificazione o dalle vibrazioni termiche. Possono essere singole o doppie, oppure si può avere condensazione di vacanze multiple con formazione di *cluster* o *aggregati di vacanze*. Il difetto *interstiziale* si ha quando un atomo abbandona la sua posizione reticolare e trova posto in una posizione interstiziale (*difetto di Frenkel*).

Ad ogni temperatura esiste una ben determinata concentrazione di equilibrio dei difetti di punto, il cui valore dipende soltanto dalla temperatura e dal lavoro di formazione (entalpia libera di formazione) relativo al difetto stesso.

$$N_d = N e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right)}$$

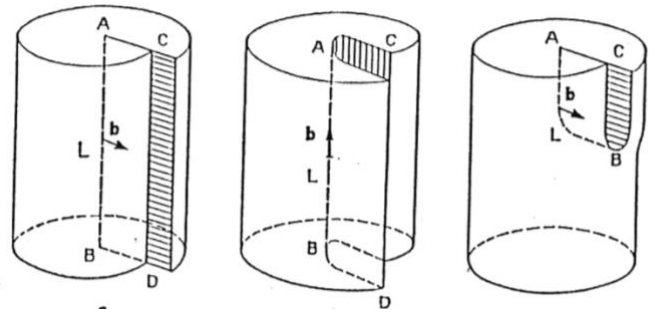
N_d è la concentrazione di difetti di un dato tipo, N è il numero di posizioni atomiche disponibile per unità di volume k è la costante di Boltzmann. Ne segue che, a parità di temperatura, saranno più numerosi quei difetti che richiedono minor energia di formazione e, per uno stesso materiale, la concentrazione di equilibrio dei difetti aumenterà esponenzialmente con la temperatura. Le vacanze sono i difetti che, nei materiali metallici, richiedono la minor entalpia libera di formazione, pertanto saranno i difetti più numerosi.

I difetti di punto si formano anche per *incrudimento* (deformazione plastica a freddo) e per *irraggiamento* con fotoni o particelle dotati di energia. La concentrazione di equilibrio a temperatura ambiente si raggiunge per *ricottura* a temperatura tale da permettere le interazioni tra reticolo cristallino e difetti e raffreddando lentamente fino a temperatura ambiente. Vacanze e atomi interstiziali sono gli unici tipi di difetti che possono esser presenti in condizioni di equilibrio termico nei cristalli metallici.

- Difetti di linea

Il tipico difetto di linea in un cristallo è la *dislocazione* che interessa un intero filare atomico e pertanto è un *difetto monodimensionale* e possono essere di tre tipi:

- **Spigolo:** se uno dei due lembi viene spinto verso l'interno mentre l'altro viene tirato verso l'esterno;
- **Vite:** se uno dei due lembi viene spinto verso l'alto mentre l'altro viene tirato verso il basso;
- **Mista.**



La *dislocazione a spigolo* può essere descritta come un semipiano in più inserito nella struttura; genera in un cristallo zone di tensione e compressione, cosicché vi è un aumento netto di energia degli atomi situati in prossimità della linea di dislocazione e, se è mobile, provoca una deformazione plastica elementare rappresentata dal vettore di scorrimento.

Questo vettore prende il nome di *vettore di Burgers* ed è una grandezza caratteristica della dislocazione. Nelle dislocazioni a spigoli è perpendicolare alla linea di dislocazione.

La *dislocazione a vite* trasforma la successione di piani reticolari tra loro paralleli e tutti perpendicolari alla linea di dislocazione in una superficie ad elica di cui la linea di dislocazione costituisce l'asse. Gli atomi adiacenti alla linea sono interessati da una deformazione puramente tangenziali e anche in questo caso vi è aumento netto di energia. Il vettore di Burgers è parallelo alla linea di dislocazione.

Ogni dislocazione gode di queste proprietà:

- Essa forma una linea chiusa all'interno del cristallo: o emerge dalla sua superficie o termina ad un'altra dislocazione, o ad un bordo di grano o a qualche altro difetto;
- Lo scorrimento associato ad una dislocazione è costante: la sua direzione, verso ed entità sono indicati dal vettore di Burgers.

Le dislocazioni possono avere origine durante la solidificazione, ma soprattutto durante la deformazione plastica. A differenza dei difetti di punto, le dislocazioni non sono difetti termodinamicamente stabili.

- Difetti di superficie e di bordo di grano

Sono difetti a *due dimensioni* e sono localizzati su una superficie. Il più comune di questi difetti è la stessa *superficie esterna* del cristallo. La *coordinazione*, ovvero il numero di immediati vicini per una superficie, è inferiore a quella di un atomo interno in quanto gli atomi della superficie hanno legami solo sulla superficie stessa e sul piano sottostante. Gli atomi superficiali hanno quindi maggiore energia e sono meno saldamente legati al cristallo rispetto agli atomi interni.

La superficie esterna di un solido è quindi sede di una *tensione superficiale*. Un materiale metallico è impiegato sotto forma di aggregato policristallino: è costituito da *grani cristallini* di dimensioni e orientazione variabili. La forma di un singolo grano dipende dalla presenza dei grani adiacenti e entro un certo grano tutte le celle unitarie hanno la stessa orientazione. La superficie che separa due grani adiacenti viene chiamata *bordo di grano* e vi è una zona di transizione in cui gli atomi non sono allineati con nessuno dei due cristalli a contatto.

Gli atomi in prossimità del bordo di grano si scioglieranno più rapidamente e lasceranno una linea che può essere vista al microscopio; questi atomi avranno anch'essi un'energia maggiore di quelli all'interno. La disposizione meno compatta degli atomi favorisce la diffusione atomica lungo i bordi che possono

considerare come cammini di diffusione preferenziali. Il disadattamento tra grani adiacenti ostacola il movimento delle dislocazioni e contrasta i meccanismi della deformazione plastica (i materiali a *grano fine* presentano una più elevata resistenza meccanica). La presenza di bordi di grano facilita le trasformazioni di fase allo stato solido poiché la formazione di una nuova fase inizia di preferenza su un bordo.

3. SFORZO DI TAGLIO

Per spiegare la deformazione plastica dei metalli si pensò dapprima al meccanismo più semplice, cioè lo scorrimento di un piano cristallino sull'altro. L'andamento dello *sforzo di taglio* necessario a produrre scorrimento può essere in prima approssimazione rappresentato con una sinusoide di periodo pari ad "a". Lo sforzo di taglio sarà $\tau = K \sin \frac{2\pi x}{a}$ e per piccoli sforzi $\tau = K \frac{2\pi x}{a}$. Dalla legge di Hooke si ha $\tau = G \frac{x}{d}$ pertanto $K = \frac{aG}{2\pi d}$ e quindi:

$$\tau = \frac{aG}{2\pi d} \sin \frac{2\pi x}{a}$$

Da cui lo sforzo critico per far scorrere i due piano l'uno sull'altro è:

$$\tau_M = \frac{aG}{2\pi d}$$

Essendo $a \approx d$ avremo che:

$$\tau_M = \frac{G}{2\pi} \gg \tau_{exp} = 10^{-4} G$$

La discrepanza tra i valori di τ_M calcolati e quelli sperimentali τ_{exp} è così grande che si è dovuto ammettere che nei cristalli metallici siano presenti "sorgenti" di debolezza meccanica: le dislocazioni. Lo sforzo critico è quello necessario per generarle e metterle in movimento.

Movimento delle dislocazioni

Ogni dislocazione comporta una distorsione del reticolo, in particolare si avrà una zona di compressione e una zona di trazione nella parte opposta: la dislocazione sia di fatto un dipolo elastico. Si definisce *densità di dislocazioni* ρ il numero di dislocazioni che intersecano una determinata superficie.

- Dislocazione positiva: \perp
- Dislocazione negativa: \top

Le dislocazioni possono muoversi per due modi:

- 1) **Scorrimento (glide)**
- 2) **Climb**

→GLIDE: è un moto nel piano di scorrimento e dipende dalla linea di dislocazione e dal vettore di Burgers. Per una *dislocazione a spigolo* il piano di scorrimento è quello che contiene sia la linea di dislocazione che il vettore di Burgers, per cui può scorrere in *un solo piano*. Invece una *dislocazione a vite* avendo il vettore di Burgers parallelo alla linea della dislocazione può scorrere su *ogni piano* passante per la linea di dislocazione. Il processo per mezzo del quale una dislocazione a vite passa dal movimento su un piano a quello su un altro è detto *cross-slip* e questi moti sono esempi di moto conservativo.

→CLIMB: dipende dalla diffusione di vacanze. Quando una vacanza migra sulla linea di una dislocazione, in questa si forma uno scalino detto "jog". Man mano che altre vacanze migrano verso la dislocazione il "jog" si sposta finché mancherà al semipiano addizionale un intero filare di atomi. Il climb è un moto non conservativo.

A bassa temperatura l'unico meccanismo associato al moto delle dislocazione è lo scorrimento, ad alta temperatura, quando la concentrazione di vacanze è alta così come la loro velocità di migrazione, interviene anche il climb, fenomeno importante nella ricristallizzazione

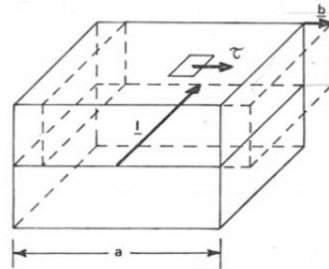
Il **lavoro** per muovere la dislocazione di un tratto pari ad "a" sarà:

$$L = \tau \cdot (l \cdot a) \cdot b$$

$$L = f \cdot (l \cdot a)$$

Con f la forza pari a $f = \tau \cdot b$

La forza giace sul piano di scorrimento, è perpendicolare alla linea di dislocazione ed è diretta verso la parte del piano che non ha subito ancora scorrimento.



Per la creazione di una dislocazione di un cristallo è richiesto lavoro, che viene accumulato dal cristallo sottoforma di *energia potenziale*. L'**energia** di una dislocazione dipende dalla sua lunghezza e dal suo carattere (a spigolo o a vite).

Considero un cilindro di materiale di altezza l con una distorsione al centro; la linea di dislocazione è l'asse del cilindro.

Per la configurazione considerata la deformazione di taglio vale:

$$\gamma = \frac{b}{2\pi r}$$

Essendo b il modulo del vettore di Burgers, lo sforzo di taglio sarà:

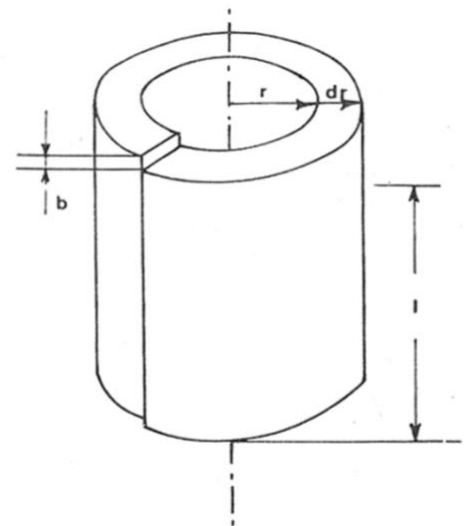
$$\tau = G \cdot \gamma = \frac{G \cdot b}{2\pi r}$$

Dove G è il *modulo di taglio*, l'energia per una dislocazione a vite sarà:

$$E_v \cong G \cdot b^2 \cdot l$$

Per una dislocazione a spigolo:

$$E_v \cong \frac{G \cdot b^2 \cdot l}{1 - \nu}$$



Da queste espressioni si deduce che:

- L'energia di una dislocazione è direttamente proporzionale alla sua lunghezza e al modulo di taglio G ;
- L'energia per unità di lunghezza è proporzionale a b^2 , per questioni energetiche si tenderanno a formare dislocazioni con vettore di Burgers più piccolo possibile;
- A parità di lunghezza e vettore di Burgers, l'energia di una dislocazione a spigolo è circa il 50% maggiore di quella di una dislocazione a vite essendo il modulo di Poisson $\nu \cong 0.3$;
- L'energia di una dislocazione mista può essere calcolata sommando le energie della componente a spigolo e a vite.

Essendo l'energia di una dislocazione proporzionale alla sua lunghezza, la linea di dislocazione tenderà a modificarsi per diminuire la sua lunghezza e quindi la sua energia. Definiamo quindi la **tensione di linea**:

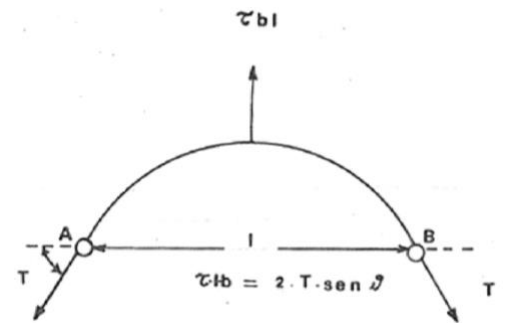
$$T = \frac{dE}{dl} \cong G \cdot b^2$$

Per avere equilibrio lo sforzo esterno deve eguagliare la tensione di linea. Il valore di τ che mantiene una dislocazione in equilibrio è:

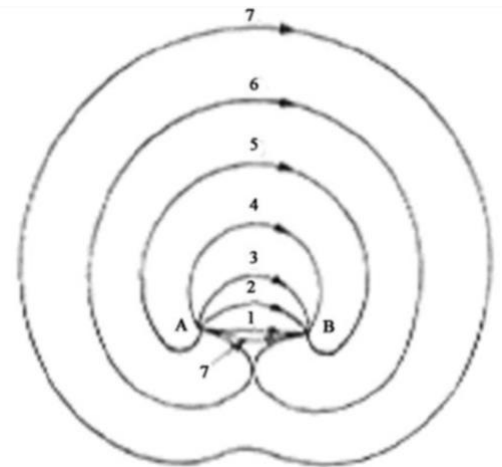
$$\tau = \frac{G \cdot b}{r}$$

Pertanto, lo sforzo necessario a mantenere una dislocazione circolare è proporzionale a $1/r$, cioè tanto maggiore è la curvatura tanto più grande è lo sforzo. Quando lo sforzo è maggiore del valore critico calcolato, l'anello di dislocazione si espande ed il materiale subisce deformazione plastica. Se "l" è la distanza tra i punti di ancoraggio, possiamo determinare in base a quanto detto lo sforzo necessario ad incurvare il segmento fino ad ottenere la configurazione di *massima curvatura*. Quando r si incurva diminuisce fino a raggiungere il valore minimo $r=l/2$ quindi lo sforzo massimo corrispondente a r minimo sarà:

$$\tau_{max} = \frac{2Gb}{l}$$



Il meccanismo di **Frank-Read** spiega come stress esterni applicati possano moltiplicare una popolazione iniziale di dislocazioni quasi senza limite. L'inizio di deformazioni corrisponde all'attivazione delle sorgenti di dislocazioni più favorevolmente orientate rispetto al carico esterno applicato. Una sorgente di dislocazioni, o sorgente di Frank-Read è costituita da un segmento di dislocazione ancorato fra due punti A e B. Sotto uno sforzo applicato nel piano contenente il segmento, questo si flette fino a raggiungere la curvatura critica corrispondente al semicerchio (stadio 3). Superata questa posizione la dislocazione si espande liberamente fino a che i due lembi si toccano (stadio 6). A questo punto una parte di dislocazione riforma il segmento originale fissato in A e B, l'altra parte costituisce un anello che continua ad espandersi (stadio 7).



Il risultato della reazione di 2 dislocazioni parziali (dislocazioni con vettore di Burgers <1) è spesso una "**dislocazione immobile**", non in grado di muoversi nel suo piano di scorrimento.

Difetti di impilamento (STACKING FAULTS)

La struttura cfc è costituita da una sequenza di impilamento dei piani cristallini secondo lo schema "ABC" mentre quella hcp secondo lo schema "AC". Se queste sequenze fossero alterate il cristallo cfc potrebbe avere una porzione con struttura hcp e viceversa tipo (ABCACABC). Una porzione pari a quattro piani atomici si presenterebbe con una struttura hcp. Questo si definisce **difetto di impilamento intrinseco**. I difetti di impilamento (stacking faults) possono avere origine dall'aggregazione su un piano cristallino di vacanze o autointerstiziali.

Il passaggio di una *dislocazione totale* (o perfetta) attraverso il cristallo lascia il cristallo inalterato: ogni atomo viene spostato esattamente di una posizione atomica e tutto combacia come prima. L'unico effetto è uno spostamento pari al vettore di Burgers b . Il passaggio di una *dislocazione parziale* sposta un atomo solo di una frazione di passo atomico e quindi si lascia alle spalle una regione planare di *cristallo imperfetto*. Una dislocazione totale si divide in due parziali quando la dissociazione comporta una diminuzione di energia del sistema se, ricordando che E è proporzionale al quadrato del modulo del vettore di Burgers, si verifica che:

$$b_T^2 > b_1^2 + b_2^2$$

Come tutte le superfici, anche i difetti di impilamento hanno un'energia specifica, l'energia di stacking fault, che è anche proporzionale alla spaziatura di equilibrio d_s delle dislocazioni parziali che delimitano la zona con il difetto di impilamento. L'energia di stacking fault tende a diminuire la spaziatura d_s tra le due dislocazioni parziali con vettori di Burgers b_1 e b_2 . La spaziatura di equilibrio d_s è determinata dal bilanciamento tra la repulsione elastica tra le due parziali aventi lo stesso segno e l'energia del difetto di impilamento, che si forma tra le dislocazioni parziali.

1. DIAGRAMMI DI STATO

1.1. Introduzione

I diagrammi di stato forniscono i campi di esistenza delle fasi (in termini di composizione) in funzione della temperatura; sono suscettibili di un'interpretazione termodinamica basata sulla conoscenza delle curve $\Delta G/c$ relative alle fasi possibili nel sistema in esame.

- **FASI**: porzioni di materia fisicamente omogenee, in un determinato stato di aggregazione, che risultano stabili quando sono in equilibrio con le fasi circostanti.
- **COMPONENTI**: elementi allo stato puro o i composti, sia chimici che intermetallici.

Regola delle fasi: in un sistema binario, a pressione costante, se è presente una sola fase ad una data T la composizione può variare entro certi limiti; se sono presenti 2 fasi si hanno composizioni ben determinate alle varie T ; infine, 3 fasi possono coesistere solo per un determinato valore di T e delle composizioni. Se si hanno " f " fasi, " c " componenti, 2 parametri fisici (pressione e temperatura), il numero di variabili indipendenti (varianza del sistema) è:

$$v = c - f + 2$$

A pressione costante:

$$v = c - f + 1$$

La costruzione dei diagrammi di stato si ha:

- Dalla conoscenza delle curve $\Delta G/c$ e dalla loro variazione con la temperatura;
- Misure sperimentali basate sull'osservazione delle fasi presenti in miscele a composizione nota;
- Variazioni di fase durante il raffreddamento o il riscaldamento.

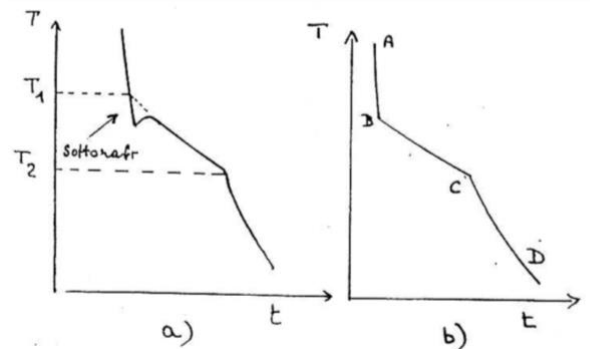
1.2. Interpretazione dei diagrammi di stato

- Sistemi binari;
- Condizioni di equilibrio (velocità di riscaldamento o di raffreddamento tendente a zero);
- Si ipotizza miscibilità completa allo stato liquido.

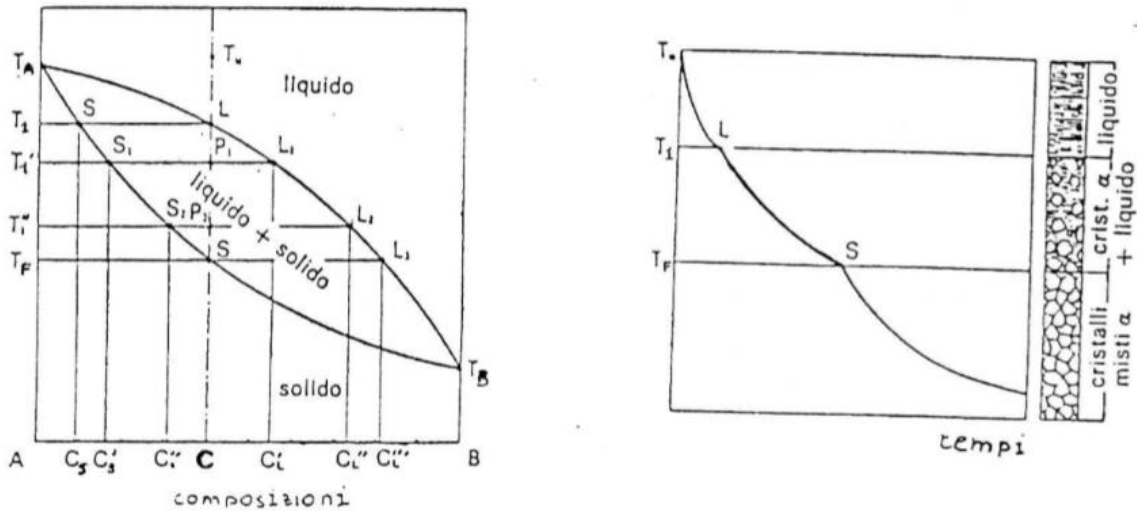
1.2.1. Sistemi con miscibilità completa allo stato solido

Si esamina la solidificazione di una lega binaria di composizione qualsiasi, nel sistema saranno presenti due componenti indipendenti e secondo la regola delle fasi (1) il sistema sarà o bivalente o monovariante; infatti nell'ipotesi di miscibilità completa, possono essere presenti al massimo due fasi contemporaneamente (fase liquida e solida). La curva di raffreddamento sarà costituita da tre tratti raccordati da punti singolari in corrispondenza dei quali si ha un cambiamento di varianza del sistema.

Ogni lega, qualunque sia la sua composizione, presenta un intervallo di solidificazione non isoterma. Nel caso della curva reale, la temperatura T_1 è assunta come temperatura di liquido (inizio solidificazione) e la temperatura T_2 come temperatura di solido (fine solidificazione). Dal punto di vista della regola delle fasi il sistema è bivalente nel tratto AB e CD e monovariante nel tratto BC in cui sono presenti simultaneamente due fasi.

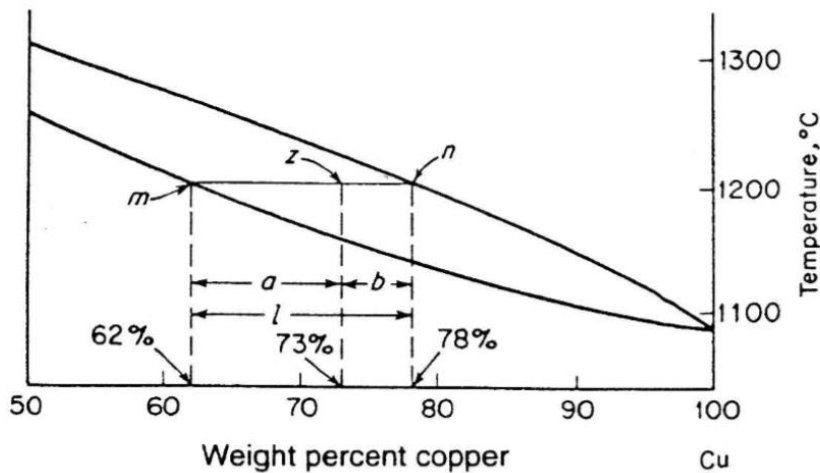


Si consideri il raffreddamento della lega avente composizione C inizialmente allo stato liquido. Alla T_1 inizia la solidificazione con formazioni di cristalli S (C_S) dal liquido L, che ha la composizione iniziale C. Alla $T_1' < T_1$ si ha la separazione di cristalli del solido $S_1(C_S')$ meno ricchi nel componente A dei precedenti. I cristalli iniziali di composizione C_S non sono più in equilibrio alla T_1' con quelli di composizione C_S' . Per raffreddamento lento, in modo da consentire la diffusione degli atomi A dall'interno dei primi cristalli verso gli ultimi formati e verso il liquido, si ripristina l'equilibrio e tutti i cristalli di solido possono portarsi alla composizione che compete alla temperatura raggiunta. Le quantità di solido e di liquido alla temperatura raggiunta si ricavano mediante la regola delle leve.



Regola della leva: consente di determinare le quantità delle fasi presenti nella regione bifasica.

- $b \equiv$ composizione del liquido
- $a \equiv$ composizione del solido
- $l \equiv$ composizione del liquido + composizione del solido



$$\text{Percentuale solido} \equiv \frac{b}{l} \cdot 100$$

$$\text{Percentuale liquido} \equiv \frac{a}{l} \cdot 100$$

La percentuale della fase m è proporzionale alla lunghezza del segmento b alla destra della composizione media (z) mentre la quantità della fase n è proporzionale alla lunghezza del segmento a alla sinistra di punto z .

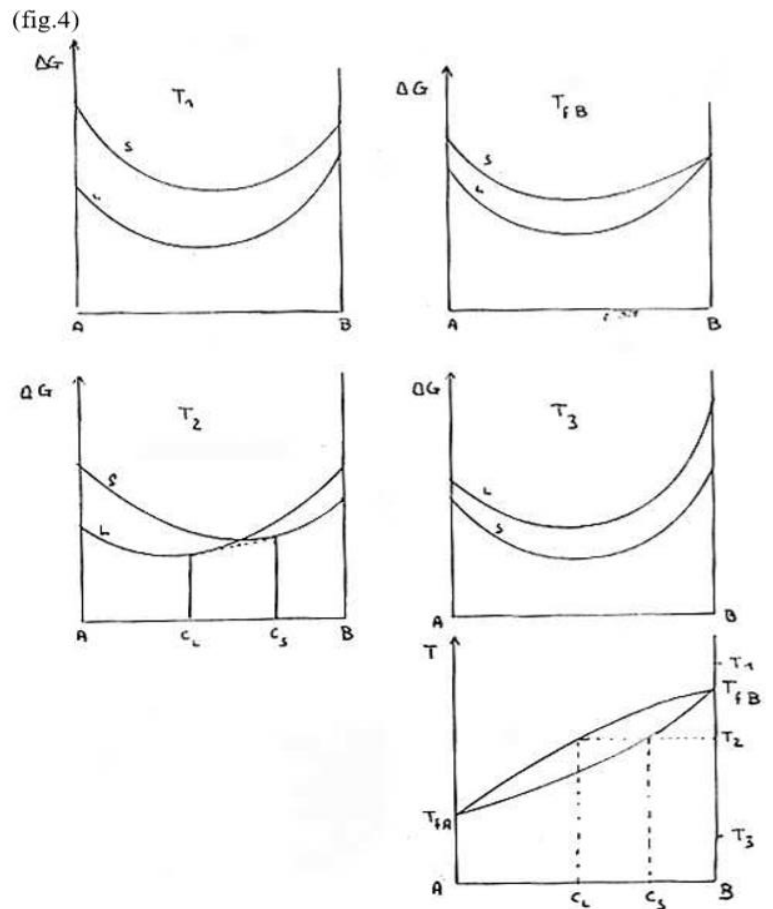
Durante la solidificazione le composizioni delle fasi liquida e solida devono modificarsi continuamente: questo avviene attraverso il fenomeno della diffusione, la cui velocità allo stato solido (molto bassa) risulta il parametro che controlla la struttura finale della lega

1.2.2. Interpretazione termodinamica

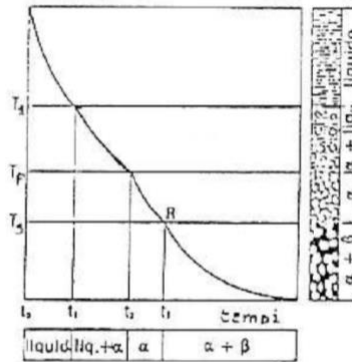
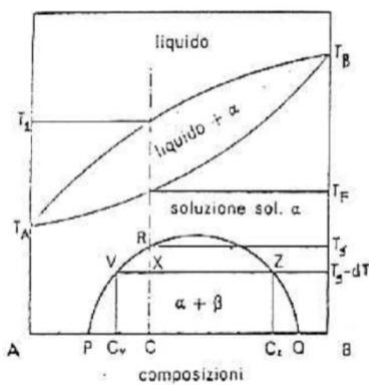
Poiché si è supposta la miscibilità completa sia in fase solida che liquida, le curve $\Delta G(c)$ saranno del tipo a curvatura positiva per ambedue le fasi.

Durante il raffreddamento l'entalpia libera della fase solida tenderà a diminuire e l'entalpia libera della fase liquida ad aumentare. Dette T_{fA} e T_{fB} ($T_{fA} < T_{fB}$) le temperature di fusione ad esempio del Cu e Ni rispettivamente per $T_1 > T_{fB}$ le curve non avranno alcun punto in comune e la fase liquida avrà la minima entalpia libera qualunque sia la composizione. A $T = T_{fB}$ le due curve presentano il primo punto di contatto in cui si ha per Ni la coesione di solido e liquido

A $T_{fA} < T_2 < T_{fB}$ le curve si attraverseranno e per determinare la minima entalpia libera si deve ricorrere alla costruzione della tangente in comune. A $T_3 < T_{fA}$ la posizione reciproca delle due curve si sarà invertita rispetto alla posizione iniziale e sarà stabile solo la fase solida su tutto l'intervallo di composizione.



1.2.3. Sistemi con miscibilità parziale allo stato solido



Nella maggior parte delle leghe binarie i due costituenti sono miscibili allo stato solido soltanto in proporzioni limitate. Nel caso più semplice si hanno due serie di soluzioni solide ai due estremi del diagramma (soluzioni solide primarie) e le relative curve di liquido si incontrano nella parte centrale del diagramma in un punto di equilibrio zerovariante.

Se la temperatura invariante è minore della temperatura di fusione di entrambi i componenti puri l'equilibrio si chiama **eutettico**; se invece è intermedia si dice **peritettico**.

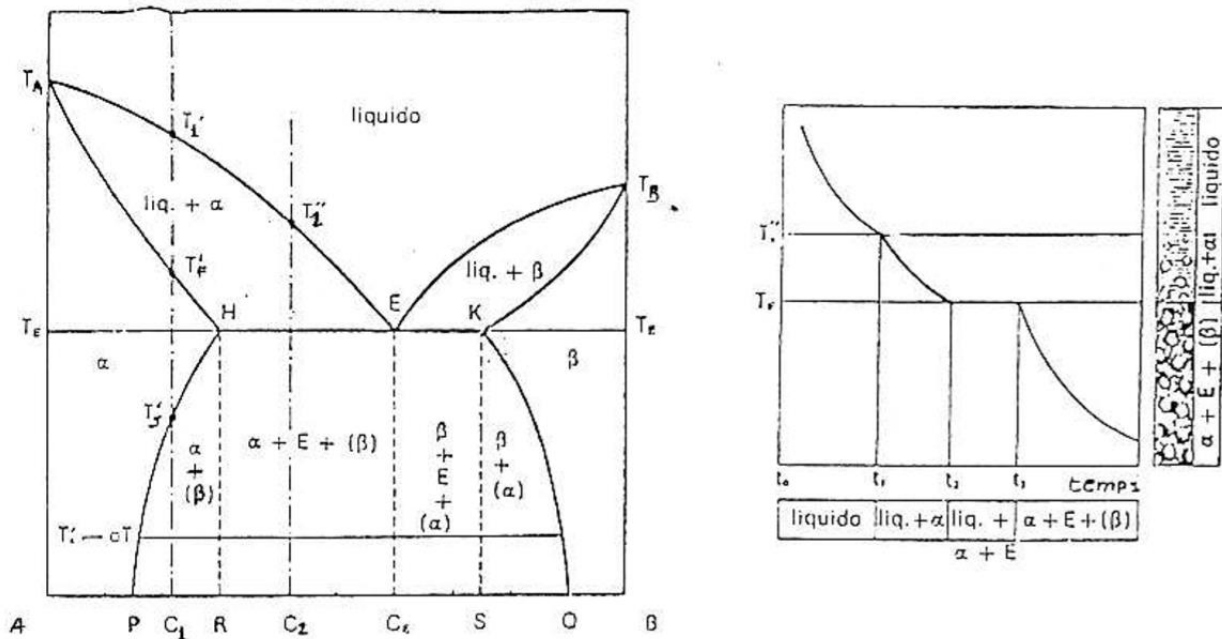
Si consideri la lega di composizione C dopo la solidificazione; raggiunto il punto R alla T_s , sulla lacuna di miscibilità, la lega risulta al limite di saturazione nel componente B; abbassando ulteriormente la temperatura (punto X, temperatura $T_s - dT$) inizieranno a formarsi i cristalli della nuova soluzione solida (punto z, composizione C_z) ricchi del componente B, mentre la soluzione primaria si arricchisce del componente A (punto V, composizione C_v).

1.3. Sistema binario con miscibilità parziale allo stato solido

Tale processo richiede la diffusione del componente B all'interno dei cristalli primari, la nucleazione dei nuovi cristalli e il loro successivo accrescimento, perciò deve avvenire in un processo molto lento.

1.3.1. Sistemi con trasformazione eutettica ($L \rightleftharpoons \alpha + \beta$)

Le leghe esterne alla lacuna di miscibilità, comprese fra A e P e tra Q e B solidificano seguendo la legge della completa miscibilità allo stato solido: dopo la solidificazione si trovano rispettivamente le soluzioni solide α e β , senza ulteriori modificazioni. Le leghe di composizione compresa tra P e R e tra S e Q si trovano, durante il raffreddamento, all'interno della *lacuna di miscibilità*, per cui danno luogo alla separazione dell'altra fase.



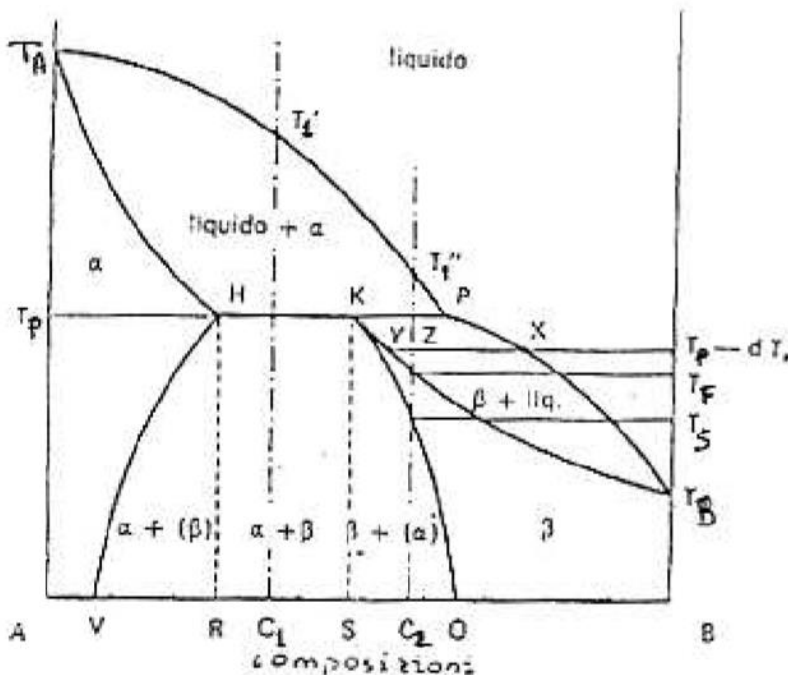
Si consideri il raffreddamento della lega di composizione C_1 : inizia la solidificazione alla temperatura T_1' e termina a T_2' , la lega ora è *monofasica* e costituita da soluzione solida in fase α di composizione C_1 . Alla temperatura T_2' la lega raggiunge la concentrazione di saturazione della soluzione solida α , per ulteriore raffreddamento si separa la soluzione solida β lungo la lacuna di miscibilità. Al di sotto di T_2' la lega è *bifasica* e la quantità relativa delle due fasi si ottiene con la regola della leva. Le leghe con composizione tra H e K danno luogo alla *trasformazione eutettica*. Si noti che l'equilibrio *zerovariante* è rappresentato da una terna di punti (HKE) situati su un'isoterma. Si consideri ora la lega di composizione C_2 (**ipoeutettica**): alla temperatura T_1'' inizia la solidificazione di cristalli primari della fase α ; la composizione del liquido segue la curva di liquido fino a raggiungere la *composizione eutettica* nel punto E. Alla T_E dal liquido rimasto si separano i cristalli delle soluzioni α e β , le cui composizioni sono R e S.

La coesistenza delle tre fasi porta all'invarianza del sistema: temperatura e composizioni si mantengono fino alla scomparsa della fase liquida. Nelle curve di raffreddamento in corrispondenza della temperatura di equilibrio *zerovariante* si ha un arresto; la durata dell'arresto è massima per la lega di composizione C_E . A questo punto il sistema torna *monovariante*: le composizioni delle due fasi seguono i rami della lacuna di miscibilità.

Leghe di composizione eutettica hanno la proprietà di solidificare totalmente in modo invariante come metalli puri: la microstruttura allo stato solido dell'eutettico si presenta come un'intima miscela di due fasi, in genere in forma di lamelle, dello spesso del micron.

1.3.2 Sistemi con trasformazione peritettica ($\alpha + L \leftrightarrow \beta$)

Si consideri la lega di composizione C_1 interna alla lacuna di miscibilità tra R e S: nell'intervallo di temperatura $T_1' - T_P$ si ha solidificazione dei cristalli primari α . Raggiunta T_P il solido α in H ed il liquido in P danno luogo alla trasformazione *invariante* con formazione dei cristalli β di composizione K. Il liquido P si solidifica nella fase β grazie ad un'aliquota dei cristalli della fase primaria α che cedono al liquido il componente A in eccesso trasformandosi nella fase β . Una volta scomparsa la fase liquida il solido torna ad essere monovariante; la lega al termine della solidificazione è costituita da $\beta + \alpha$.



Si consideri la lega di composizione C_2 esterna alla lacuna di miscibilità: la solidificazione inizia alla temperatura T_1'' con la separazione dei cristalli primari α . Alla temperatura T_P il sistema diventa *invariante* e si stabilisce l'equilibrio: $\alpha(C_H) + L \leftrightarrow \beta(C_K)$

con la comparsa della fase solida β . Alla formazione di tale fase concorrono il liquido e i cristalli α . La scomparsa di questi due riporta il sistema in condizioni di monovarianza: la solidificazione procede fino alla temperatura T_f , con la coesistenza in $T_P - T_f$ della fase solida β e della fase liquida. Raffreddando ulteriormente la fase β , si entra alla temperatura T_s nella lacuna di miscibilità: ciò comporta la separazione da β di cristalli secondari di α .

1.4. Strutture di non equilibrio

- Non sono visibili nei diagrammi di stato;
- Raffreddamento veloce: non c'è tempo né energia termica perché gli atomi si possano riassetarsi in una nuova struttura di equilibrio;
- Nelle leghe metalliche consentono di ottenere particolari caratteristiche meccaniche.

1.4.1. Segregazione

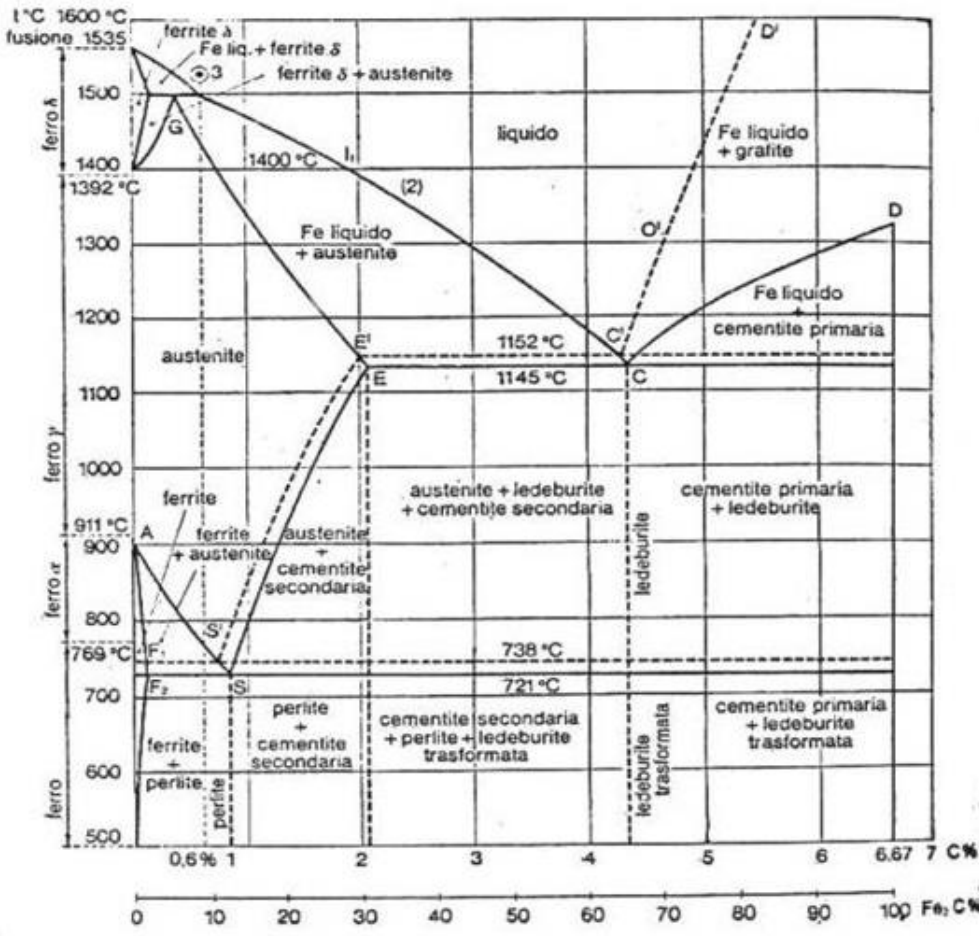
La solidificazione di una lega binaria avviene in condizioni di monovarianza, per cui al diminuire di T le composizioni delle due fasi, liquido e solido devono variare seguendo le rispettive curve di liquidus e solidus. Cioè è reso possibile dalla velocità di diffusione molto bassa in entrambe le fasi: le velocità di raffreddamento sono sempre più alte così che si ottengono strutture di *segregazione*, in cui i cristalli che si solidificano per primi hanno una composizione maggiore nel componente altofondente rispetto a quelli che solidificano per ultimi.

1.4.2. Soprasaturazione per precipitazione inibita

Se il riscaldamento è lento, una lega di composizione C_0 alla temperatura T_0 è costituita solo dalla fase solida α ; un rapido raffreddamento fino a T ambiente inibisce la diffusione degli atomi B e la separazione della fase β e rimane quindi la fase α che risulterà sovrassatura nel componente B. Tale trattamento termico (**tempra**) dà luogo a strutture metastabili di notevole durezza (*martensite*).

2. DIAGRAMA Fe-C: ACCIAI

2.1. Generalità



La gran parte dei manufatti metallici sono costituiti in leghe Fe-C, ciò è dovuto principalmente alla larga disponibilità dei minerali di ferro in natura, alla facilità di estrazione, alle buone proprietà meccaniche di tali leghe, e in particolare alla presenza nel diagramma di stato di una trasformazione allo stato solido, che consente di modificare favorevolmente le proprietà dei materiali metallici prodotti.

Il reticolo del *ferro puro* presenta le seguenti variazioni:

- Ferro α (cubico corpo centrato);
- Ferro γ (cubico a facce centrate);
- Ferro δ (cubico corpo centrato).

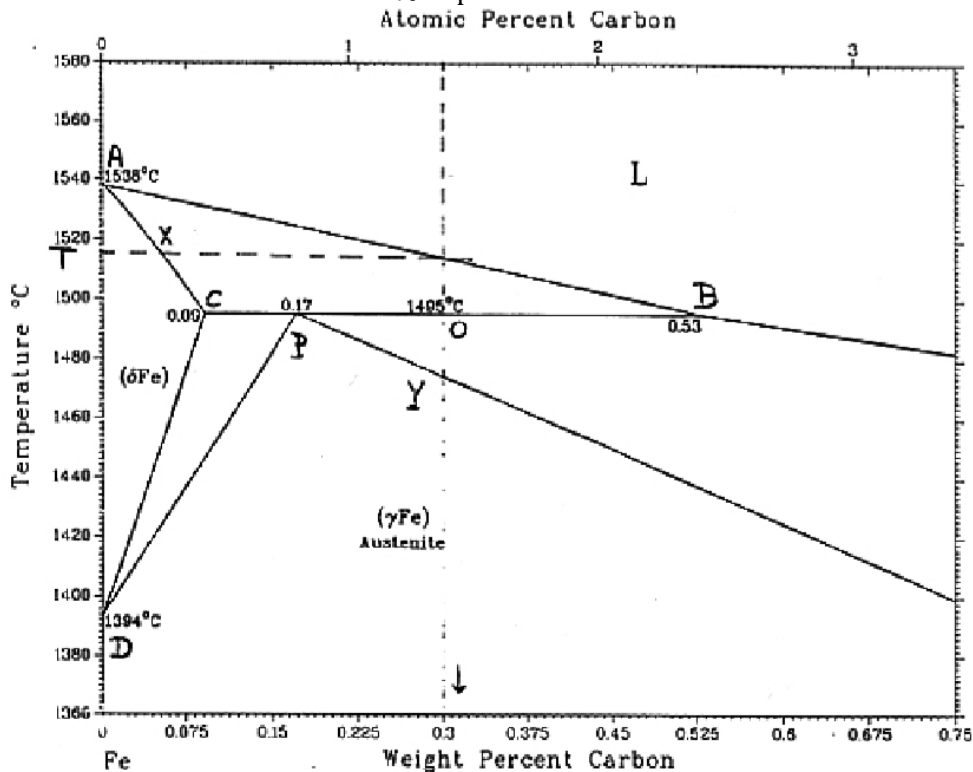
Il ferro α e il ferro δ sono identici: vengono distinti solo dalla temperatura di formazione. Il carbonio termodinamicamente stabile è nella forma allotropica **grafite** (linea tratto pieno). In genere nello studio degli acciai è sufficiente fare riferimento al diagramma *metastabile* di **Fe-Fe₃C**, limitato ad un contenuto di C pari a 6.7%. Tale contenuto corrisponde alla composizione Fe₃C (**cementite**). La porzione di diagramma con C>6.7% non presenta interesse applicativo.

Questo diagramma contiene le seguenti fasi solide:

- **Ferrite α** : la solubilità è molto bassa; il C trova alloggio interstiziale negli spazi tetraedrici della cella c.c.c. o in quelli ottaedrici fra due celle contigue.
- **Austenite γ** : la solubilità è maggiore; il C trova alloggio interstiziale negli spazi ottaedrici al centro della cella cubica.
- **Ferrite δ** : solubilità massa ma leggermente più alta rispetto alla fase α , dovuto al valore più elevato della temperatura; il C trova alloggio interstiziale negli spazi tetraedrici della c.c.c. o in quelli ottaedrici fra due celle contigue.
- **Cementite Fe₃C**: carburo di ferro, composto intermetallico con limiti di solubilità trascurabili, praticamente stabile fino a temperatura ambiente; è un composto duro e fragile.

2.2. Trasformazioni di fase in un acciaio ipoeuttoide

Esaminiamo le trasformazioni strutturali che avvengono durante la solidificazione e il raffreddamento lento fino a T ambiente di un acciaio a 0.3% in peso di C.

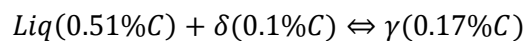


L'acciaio comincia a solidificarsi alla temperatura T con formazione di cristalli primari della fase δ di composizione X. Il $\text{Fe}\delta$ è c.c.c. e, se privo di C, è stabile da 1394 °C a 1538°C (T_f). Il C forma nel $\text{Fe}\delta$ una soluzione solida interstiziale. La composizione della ferrite- δ varia lungo la linea XC a causa della diffusione favorita dalla bassa velocità di raffreddamento. La composizione del liquido varierà lungo AB e il liquido residuo si sarà arricchito in C fino a raggiungere la composizione B (0.51% C).

Dette M_δ e M_{liq} le quantità di ferrite- δ e di liquido presenti all'istante in cui si raggiunge la temperatura di 1495°C, dalla regola della leva:

$$\frac{M_\delta}{M_{liq}} = \frac{OB}{OC} = \frac{0.51 - 0.3}{0.3 - 0.1} = 1.5$$

- ✓ A 1495°C avviene la reazione peritettica tra liquido con 0.51% di C e i cristalli primari di ferrite- δ secondo lo schema:



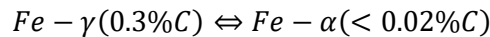
La T resta costante finché sono contemporaneamente presenti tre fasi ($v = c + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$).

- ✓ Al termine della *reazione peritettica* la fase δ sarà completamente scomparsa a causa della formazione di austenite γ (con 0.17%) e le proporzioni di γ e fase liquida saranno:

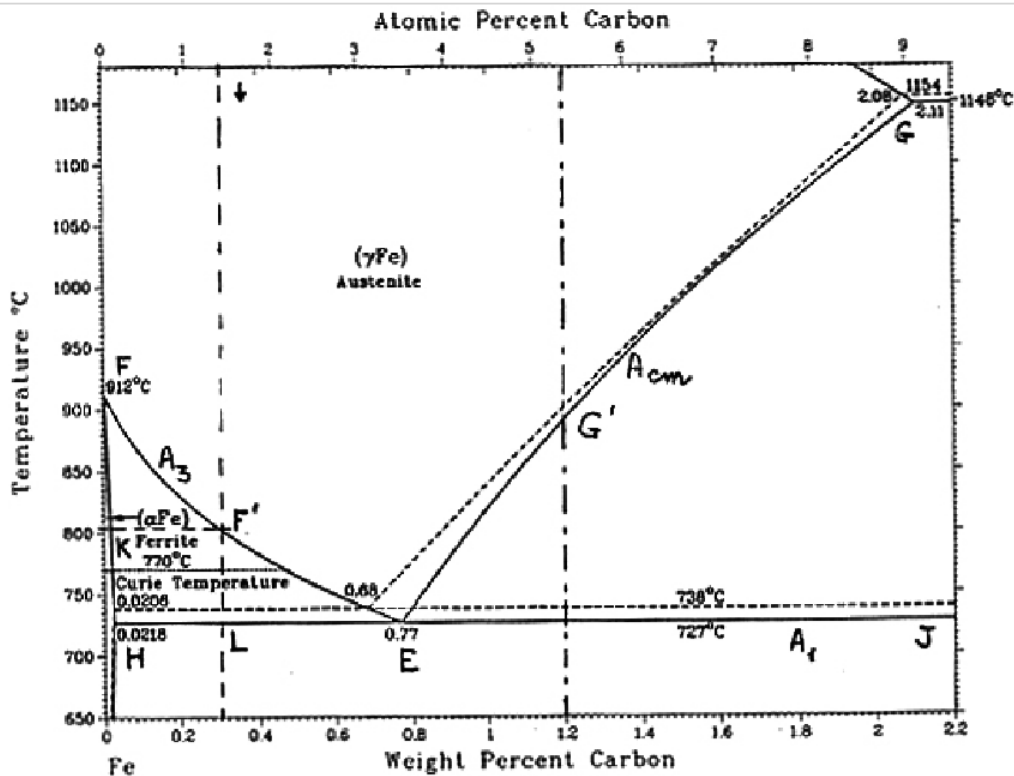
$$\frac{M_\gamma}{M_{liq}} = \frac{OB}{OC} = \frac{0.51 - 0.3}{0.3 - 0.17} \cong 1.6$$

- ✓ Tutte le composizioni che, durante la solidificazione, attraversano la regione peritettica finiscono nel campo monofasico dell'austenite- γ .
- ✓ Essendo scomparsa la fase δ , il sistema ridiviene monovariante e la composizione dell'austenite γ varia lungo la linea PY. La solidificazione si completerà alla temperatura $T=Y$ quando i cristalli di austenite avranno assunto la composizione uguale a quella dell'acciaio liquido di partenza (0.3%). Il C forma una soluzione solida interstiziale e diffonde abbastanza facilmente nel reticolo c.f.c. di γ , se il raffreddamento è abbastanza lento si ha una soluzione solida omogenea di C.

- ✓ Finché l'acciaio rimane nel campo dell'austenite omogenea (*sistema bivariante*), cioè finché non raggiunge la linea FE nel punto F', non si osservano variazioni della microstruttura.
- ✓ Se nell'acciaio in esame la T scende al di sotto di F', l'austenite γ si decompone secondo:



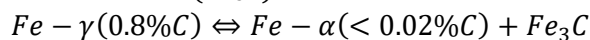
Cristalli di ferrite- α si nucleano all'interno dell'austenite e crescono consumando progressivamente tutta l'austenite. Il sistema torna *monovariante*.



- ✓ La ferrite che si forma contiene pochissimo C: la composizione della ferrite varierà leggermente lungo HK e quella dell'austenite varierà lungo FE. La ferrite che si deposita lungo HK è spesso designata col termine di *ferrite proeutettoide*.
- ✓ Alla T dell'eutettoide (727 °C) possiamo trovare il rapporto tra la ferrite- α e l'austenite- γ :

$$\frac{M_{\alpha}}{M_{\gamma}} = \frac{LE}{LH} = \frac{0.77 - 0.3}{0.3 - 0.02} = 1.7$$

- ✓ A 727°C l'austenite si trasforma in un costituente strutturale chiamato *perlite* e formato da lamelle alternate di ferrite e cementite (Fe_3C):



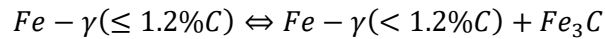
Compare quindi una nuova fase (la cementite), il sistema diviene zerovariante e la T resta costante durante la trasformazione finché tutta l'austenite non è completamente trasformata. La T alla quale si forma la perlite è designata con il simbolo A_1 : è la stessa per tutti gli acciai al C ed è rappresentata dall'isoterma HEJ.

2.3. Trasformazione di fase in un acciaio eutettoide

Un acciaio eutettoide (0.77% C) comincerà a solidificare depositando cristalli primari di austenite di composizione E. A solidificazione completa la struttura consisterà di cristalli di austenite a composizione costante e uguale a quella del liquido di partenza. Se l'acciaio è raffreddato lentamente, non si osserva alcuna variazione microstrutturale fino a quando non si raggiunge il punto E. Per un acciaio di questa composizione i punti di trasformazione A_1 e A_3 coincidono e l'austenite- γ si trasforma completamente in perlite. A fine trasformazione l'acciaio sarà totalmente costituito da perlite.

2.4. Trasformazioni di fase in un acciaio ipereutettoide

Esaminiamo il caso di un acciaio a 1.2% C. Esso solidificherà in modo del tutto simile all'acciaio a 0.8% formando cristalli primari di austenite- γ . Quando la T raggiunge il valore G' cominceranno a formarsi, ai bordi dei grani austenitici, cristalli di Fe_3C secondo lo schema:



La cementite che si deposita lungo la linea GE prende il nome di **cementite secondaria** e ha l'aspetto di cristalli aghiformi ai bordi dei grani austenitici. Mentre si deposita la cementite, l'austenite si impoverisce sempre di più in C e la sua composizione si sposta verso sinistra lungo GE. Si formerà perlite e la microstruttura finale sarà costituita da cementite secondaria in una matrice perlitica. I rapporti in peso tra i due costituenti saranno dati dalla regola della leva:

$$\frac{M_{per}}{M_{cm}} = \frac{6.69 - 1.2}{1.2 - 0.77} \cong 13$$

La composizione delle aree perlitiche in un acciaio comune al C è sempre la stessa, cioè 0.77%; se il contenuto complessivo in C è maggiore o minore di questo valore, ciò sarà compensato dalla variazione delle quantità relative o della ferrite proeutettoide (depositata lungo FE) o dalla cementite secondaria (depositata lungo GE). La durezza di un acciaio raffreddato lentamente cresce proporzionalmente al tenore in C. la resistenza a trazione raggiunge un massimo in corrispondenza della composizione eutettoide.

3. LE GHISE

Le ghise possono essere distinte in:

- **Ghise grigie:** il C è contenuto nella forma stabile (*grafite*);
- **Ghise bianche:** il C è contenuto nella forma metastabile (*cementite Fe_3C*).

La struttura e le proprietà fisiche della ghisa dipendono dalla composizione chimica e dalle velocità della solidificazione e del successivo raffreddamento.

3.1 Caratteristiche delle ghise

L'ottenimento della grafite, per la *ghisa grigia*, durante il raffreddamento è favorito dalla presenza di elementi grafitizzanti (Si, Al, Ni) e da basse velocità di raffreddamento.

Per la *ghisa bianca*, invece, la formazione della cementite è favorita dal basso contenuto di elementi grafitizzanti e dalla presenza di elementi che favoriscono la formazione dei carburi (Cr, V...) e da più elevate velocità di raffreddamento.

Le ghise presentano:

- ✓ Basso costo;
- ✓ Resistenza all'usura;
- ✓ Elevata rigidità;
- ✓ Resistenza alla compressione;
- ✓ T fusione bassa;
- ✓ Buona fluidità

3.2 Composizione delle ghise

La ghisa comune contiene sempre almeno cinque elementi di lega sempre presenti (C, Si, S, Mn e P) con Fe come complemento. Alle ghise speciale si aggiungono quantità variabili di Ni, Cr, Mo, V, Cu. Per formare la cementite (Fe_3C) aggiungiamo al Fe *carbonio grafitico* e *carbonio combinato*. La cementite è un composto duro, fragile, di aspetto e lucentezza metallica; le ghise che la contengono mostrano una superficie di frattura lucente, bassa resistenza all'urto ma un'elevata resistenza all'usura. Invece, la grafite non ha aspetto metallico e la superficie di frattura della ghisa appare grigia e piuttosto opaca.

- **Silicio:**
 - principale elemento grafitizzante nel sistema Fe-C;
 - si scioglie nella ferrite- α decomponendo Fe_3C in Fe producendo ghisa grigia;
 - quanto è maggiore il contenuto di Si, tanto sarà più decomposta la cementite;
 - aumenta la resistenza meccanica della ferrite;
 - diminuisce la durezza della ghisa;
 - aumenta la fluidità della ghisa e garantisce un'ottima lavorabilità.
- **Zolfo:**
 - effetti opposti al silicio;
 - stabilizza la cementite e inibisce la grafitizzazione;
 - forma la ghisa bianca;
 - aumenta la fragilità a caldo quando è presente come FeS.
- **Manganese:**
 - diminuisce l'effetto fragilizzante dello zolfo;
 - favorisce la grafitizzazione sottraendo S all'equilibrio;
 - stabilizza i carburi e favorisce la formazione di ghise bianche.
- **Fosforo:**
 - presente come Fe_3O ;
 - forma un eutettico con la ferrite nelle ghise grigie e con la cementite nelle bianche;
 - elevata fluidità alla ghisa;
 - aumenta la fragilità.

3.3 Ghise speciali

→ **Ferritiche:** contenuto di Si molto alto; la distanza fra le lamelle di grafite forma dell'eutettoide stabile (grafite + ferrite); limitata durezza, ridotta resistenza meccanica, buona lavorabilità.

→ **Sferoidali:** dette anche *nodulari* o *duttili*, hanno composizione analoga a quella delle ghise grigie perlitiche ma contengono piccole quantità di magnesio o cerio che provocano la formazione dei noduli sferici di grafite.

3.4 Ghise malleabili

Anche le ghise bianche possono essere trattate termicamente per migliorarne le caratteristiche provocando la decomposizione della cementite e la formazione di noduli di grafite.

La *ghisa malleabile a cuore nero* si ottiene quando l'atmosfera che circonda la ghisa è *neutra*. Se il raffreddamento è relativamente veloce la struttura risulta costituita da una matrice perlitica con fiocchi di grafite di forma irregolare; se è lento si ottiene la formazione di ferrite e la ghisa mostra una struttura costituita da una matrice completamente ferritica.

La *ghisa malleabile a cuore bianco* si ottiene quando l'atmosfera che circonda la ghisa è *decarburente*. È posta a contatto con un prodotto ossidante granulare in grado di produrre la decarburazione superficiale della ghisa stessa. Per spessori sottili si ottiene una struttura completamente ferritica, duttile e decarbureta, mentre per spessori più elevati si può avere al centro ferrite + perlite oppure perlite + cementite.

4. ACCIAI LEGATI

4.1 Generalità

Gli *acciai legati* sono quelli ai quali sono stati aggiunti intenzionalmente elementi di lega per:

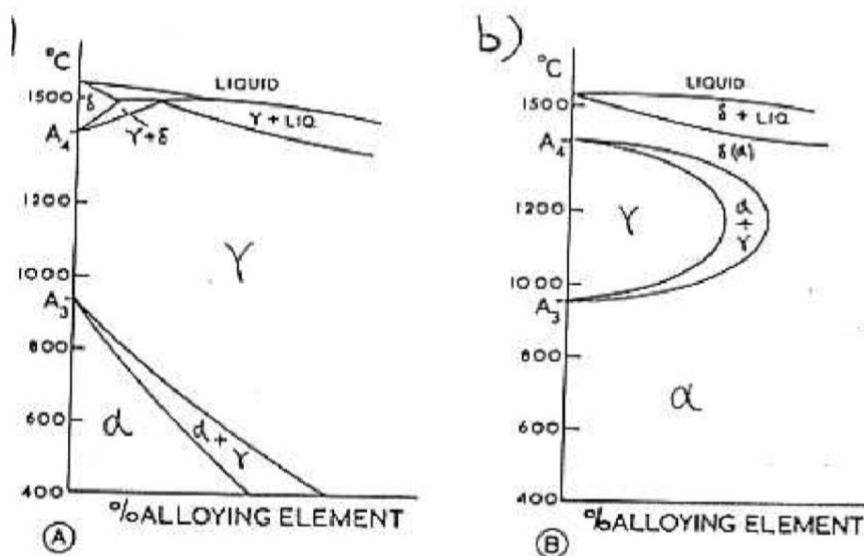
- Migliorare ed estendere le proprietà degli acciai comuni al carbonio;
- Introdurre nuove proprietà non disponibili negli acciai comuni.

4.2 Effetto sulla temperatura delle trasformazioni allotropiche

Le temperature da considerare sono: $\begin{cases} A_3 = 912^\circ\text{C} \alpha \rightarrow \gamma \\ A_1 = 1394^\circ\text{C} \gamma \rightarrow \delta \end{cases}$

Alcuni elementi (Ni, Mn, Co, Cu, C) innalzano A_4 e abbassano A_3 : stabilizzano l'austenite- γ e ad allargarne il campo d'esistenza. Come conseguenza della stabilizzazione dell'austenite, questi elementi ritardano anche la formazione e la deposizione dei carburi.

Altri elementi (Cr, W, V, Mo, Al e Si) innalzano A_3 e abbassano A_4 : stabilizzano la ferrite- α e restringono il campo d'esistenza dell'austenite- γ , racchiudendolo in una zona ristretta chiamata *lacuna γ* o *γ -loop*.



Con il progressivo aumento di uno di questi elementi si può raggiungere una composizione esterna alla lacuna γ in cui la fase γ non può esistere quale che sia la temperatura: la trasformazione $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ completamente soppressa, un acciaio in questa composizione solidifica assumendo subito struttura ferritica e non può essere trattato termicamente.

4.3 Formazione e stabilità dei carburi

Alcuni elementi formano carburi molto stabili quando sono aggiunti all'acciaio: in genere questo ha un effetto indurente (Cr, W, V, Mo, Ti).

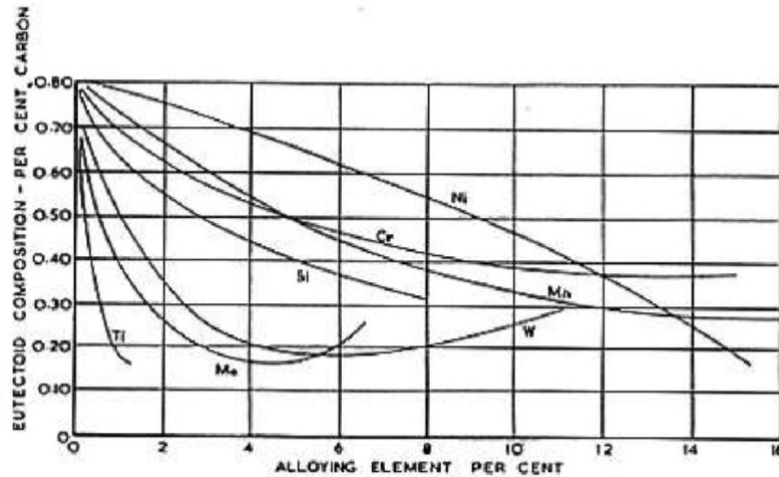
Altri elementi (Mn) hanno soltanto una debole tendenza alla formazione di carburi, tuttavia contribuiscono ad aumentare la stabilità degli altri carburi presenti.

Infine, un altro gruppo è costituito dagli *elementi grafitizzanti* (Si, Ni, Al, Co): rendono instabile la cementite facilitandone la decomposizione in Fe metallico e C grafitico.

Se è necessario aggiungere ad un acciaio apprezzabili quantità di elementi grafitizzanti, occorre mantenere molto basso il tenore in C, oppure in un acciaio a medio carbonio, occorre aggiungere anche uno o più elementi formatori di carburi.

4.4 Spostamento del punto eutettoide

L'aggiunta di un qualsiasi elementi di lega diminuisce la solubilità del C nell'austenite e si osserva uno spostamento della composizione dell'eutettoide verso concentrazioni di C inferiori. Un acciaio legato sarà completamente perlitico per un tenore in C < 0.77%. Ma gli elementi di lega alterano anche la temperatura A_1 mentre gli stabilizzanti dell'austenite tendono ad abbassarla.



4.5 Temprabilità e velocità critiche di tempra

L'aggiunta crescente di elementi di lega rende la trasformazione austenite \rightarrow perlite sempre più lenta tra 700° e 500° e quindi riduce la velocità critica necessaria per ottenere una tempra martensitica completa. Per ottenerla nel caso di acciai comuni bisognerebbe ricorrere ad una tempra drastica che però porterebbe a un rischio di tensioni interne, distorsioni e cricche di tempra. Aggiungendo Ni e Cr la velocità critica è talmente abbassata che è sufficiente un semplice raffreddamento ad aria: *acciai temprati in aria o autotemprati*.

4.6 Dimensioni dei grani

Alcuni elementi (Cr) accelerano la crescita dei grani a temperatura elevata. Grassi grossolani, inducono, di solito, fragilità. Altri elementi (V, Ti, Nb, Al) sono in grado di rallentare la crescita del grano. Gli acciai di qualità sono disossidati in due tempi: inizialmente in Fe-Mn e poi con Al immediatamente prima.

4.7 Proprietà meccaniche

La durezza è aumentata dagli elementi che stabilizzano i carburi; la resistenza alla deformazione plastica dagli elementi che si disciolgono nella ferrite; la tenacità dagli elementi che raffinano il grano. Esistono relazioni empiriche che permettono di stimare il carico di rottura (σ_r) di un acciaio se è nota la sua composizione: prendiamo come base il carico di rottura del Fe puro (250 MPa) e moltiplichiamolo per un fattore corrispondente a ogni elemento di lega:

$$\sigma_r = 250 \times \prod_i f_i$$

4.8 Resistenza alla corrosione

La resistenza alla corrosione degli acciai è migliorata principalmente aggiungendo elementi come Al, Si e Cr: formano un film sottile dei rispettivi ossidi compatto e aderente alla superficie così da proteggerla dall'attacco corrosivo. Il Cr è quello più usato e se si aggiunge Ni in quantità sufficiente si può stabilizzare l'austenite a temperatura ambiente e si può ottenere un materiale costituito dalla sola fase austenitica (*acciai austenitici*).

5. LA DIFFUSIONE

5.1 Generalità

La *diffusione* è il movimento relativo di atomi in solidi liquidi e gas, Tuttavia, il movimento dovuto alle vibrazioni atomiche, convezione o al mescolamento non viene considerato come diffusione. Si considererà quindi solo la diffusione nei solidi, in particolare nei metalli.

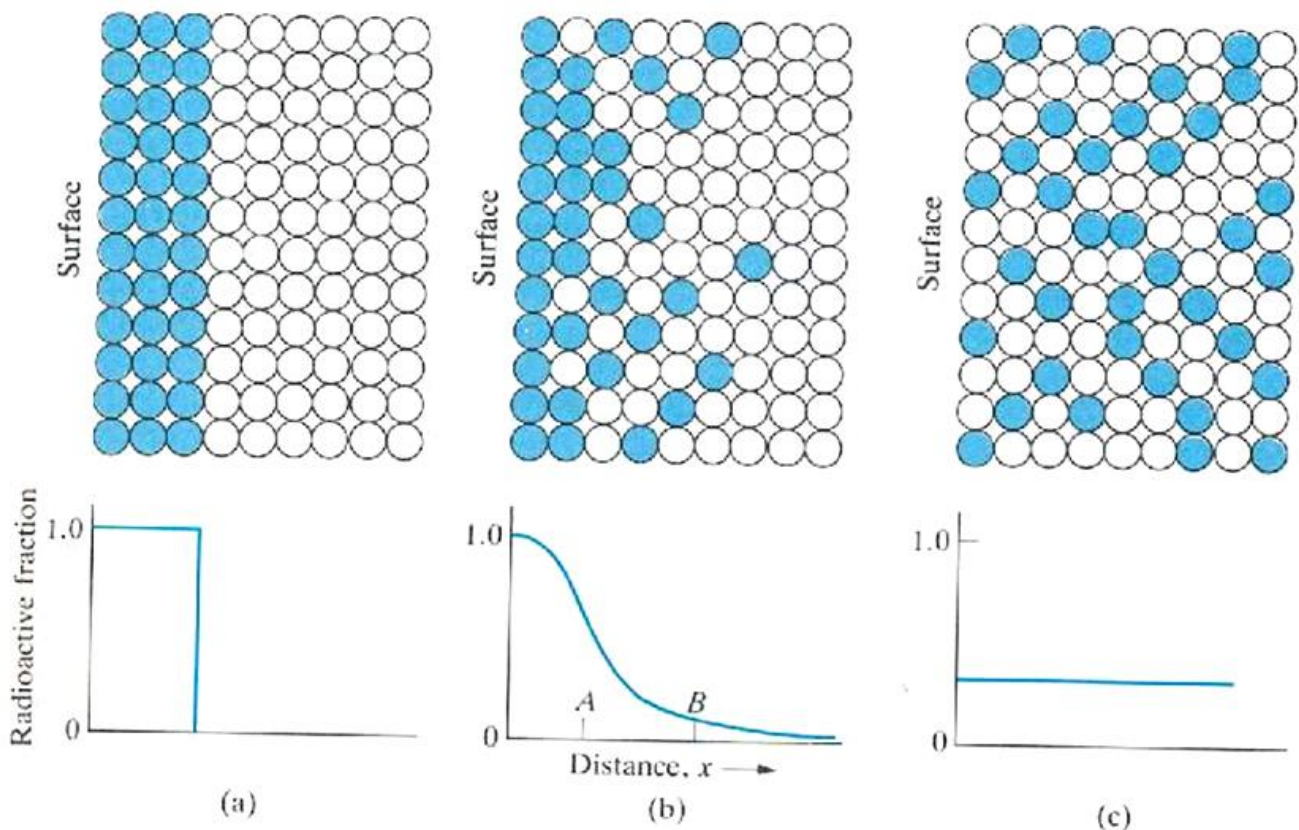
All'aumentare della temperatura gli atomi vibrano intorno alle loro posizioni di equilibrio nel reticolo cristallino con ampiezza crescente e quindi con energia cinetica sempre maggiore.

Una piccola frazione di atomi può lasciare il suo posto e disporsi nel reticolo: questa frazione dipende dalla temperatura e dall'energia di legame. L'energia necessaria a far cambiare posizione a un atomo si chiama **energia di attivazione** [Kcal/mol].

Se l'atomo di C è dotato di sufficiente energia di attivazione esso può farsi largo tra gli atomi di Fe e raggiungere il prossimo interstizio. Aumentando la temperatura aumenta la probabilità che la frazione di atomi di C sia in grado di migrare.

Quando gli atomi sono tutti di dimensioni comparabili il meccanismo per *vacanze* sarà predominante su quello per *interstiziali*. Inversamente la vacanza ha la stessa probabilità di scambiarsi di posto con uno qualsiasi dei suoi immediati vicini. Se si verifica la diffusione di una specie atomica nel suo stesso reticolo cristallino, questo processo prende il nome di **autodiffusione**.

Il processo di **omogeneizzazione** si spiega nel seguente modo: sebbene gli atomi abbiano la stessa probabilità di muoversi in qualsiasi direzione, il gradiente di concentrazione favorisce il flusso netto verso destra degli atomi di Ni marcati; infatti nel punto A vi sono più atomi marcati che in B. Si manifesta quindi una tendenza a una distribuzione uniforme della concentrazione che però può essere raggiunta dopo un tempo anche molto lungo.



Le considerazioni precedenti hanno validità generale qualunque sia il meccanismo di diffusione operativo. Esse possono essere riassunte nella *prima legge della diffusione* o **prima legge di Fick**: il flusso di diffusione è proporzionale al gradiente di concentrazione e diretto in senso opposto:

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

Per semplicità si considera che la diffusione avvenga nella sola direzione dell'asse x:

- il flusso J_x è definito come la quantità di materia che nell'unità di tempo passa attraverso la superficie unitaria perpendicolare all'asse x;
- $\partial c / \partial x$ è il gradiente di concentrazione lungo x;
- D è una costante di proporzionalità dipende dalla temperatura e si chiama *diffusività* o *coefficiente di diffusione*.

5.2 Caso stazionario

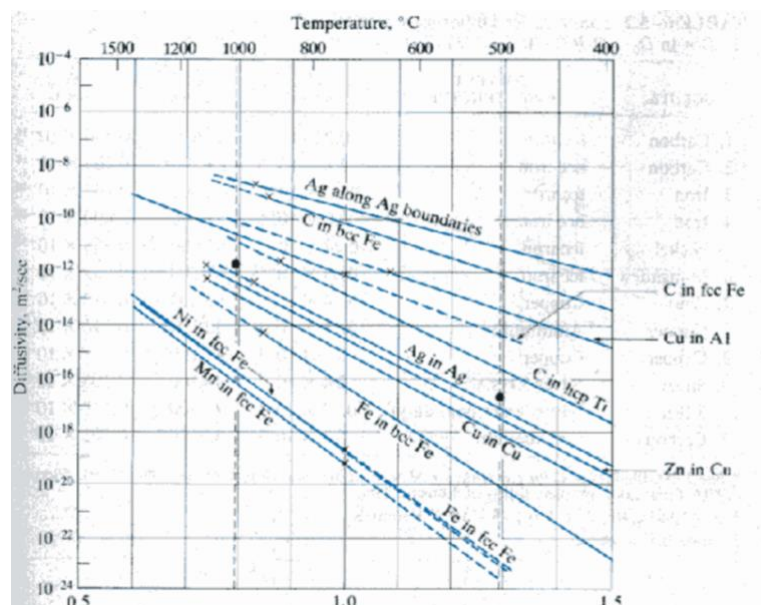
La prima legge di Fick può essere usata per risolvere i casi di diffusione stazionaria, cioè dove non c'è variazione di concentrazione in ogni punto con il tempo $\delta c / \delta t = 0$.

Dipendenza dalla temperatura del coefficiente di diffusione: possono prendere parte ai processi diffusivi tutti quegli atomi che possiedono un'energia cinetica maggiore dell'energia di attivazione ΔH , per cui la dipende di D dalla temperatura è:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)}$$

Osservazioni:

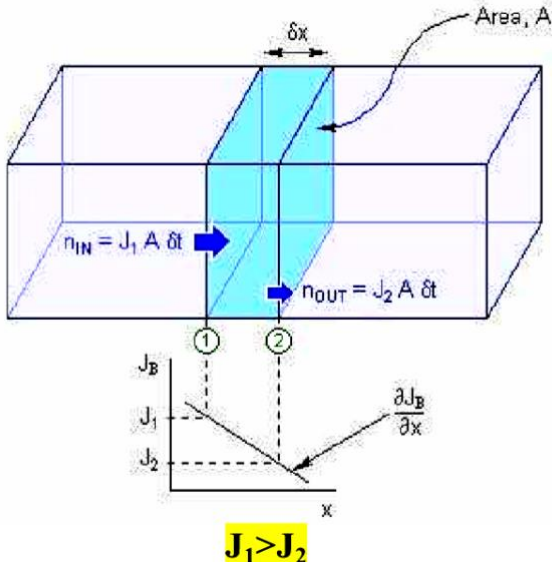
- D aumenta con la temperatura: gli atomi acquistano un'energia cinetica sempre maggiore e hanno quindi maggiore probabilità di superare la barriera dell'energia di attivazione;
- A parità di temperatura il carbonio diffonde più rapidamente del Ni nel reticolo del Fe- γ ;
- A parità di temperatura, il coefficiente di diffusione del carbonio nel Fe- α (c.c.c.) è maggiore di quello nel Fe- γ (c.f.c.): gli spazi interstiziali sono più grandi nel c.f.c. ma il passaggio da un interstizio all'altra è più difficoltoso per la maggior compattezza del reticolo;
- Ad una data temperatura il Cu diffonde più rapidamente nell'Al che non nel Cu stesso: la rottura del legame Cu-Cu nell'autodiffusione richiede più energia;
- A bassa temperatura la diffusione procede più rapidamente lungo i bordi di grano che nel reticolo cristallino;



5.3 Caso non stazionario

Per rendere esplicita la dipendenza dal tempo occorre eseguire un bilancio di materia in un volume ΔV interessato dal flusso di una diffusione. Scriviamo così la **seconda legge di Fick**:

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



Dalla definizione di flusso:

$$\begin{cases} n_{in} = J_1 A \delta t \\ n_{out} = J_2 A \delta t \end{cases} \rightarrow n_{in} > n_{out}$$

Ciò comporta un aumento di concentrazione ∂c nel volume $V = A \delta x$ e nel tempo δt :

$$\delta c = \frac{n_{in} - n_{out}}{A \delta x} = \frac{(J_1 - J_2) A \delta t}{A \delta x} = \frac{(J_1 - J_2) \delta t}{\delta x}$$

Dallo sviluppo in serie di Taylor:

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} \delta x + \dots$$

$$J_1 - J_2 = -\Delta J = \frac{\partial J}{\partial x} \delta x$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

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

5.3.1 Carburazione e decarburazione degli acciai

In molti trattamenti di leghe è importante conoscere come varia la concentrazione di C in funzione della posizione e del tempo. Date le condizioni al contorno possiamo ottenere una soluzione per la 2° legge di Fick che fornisce la concentrazione di $C(x,t)$ in funzione della distanza x dalla superficie e dal tempo t di trattamento:

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Con erf funzione errore.

Il fattore D normalmente non è costante ma dipende da diverse variabili quali temperatura, concentrazione e struttura del cristallo. Fra i fattori che influenzano la diffusione, oltre quelli citati, è bene citare il campo elettrico, il gradiente di temperatura, stress locali e impurità.

Effetto Kirkendall: nel caso di due elementi che danno luogo a soluzioni solide sostituzionali si può verificare la diffusione di ciascun elemento nel reticolo cristallino dell'altro. Se i due metalli hanno diversi coefficienti di diffusione vi sarà un flusso netto di atomi attraverso la superficie iniziale di separazione. Naturalmente il flusso netto di atomi in una direzione presuppone un flusso di vacanze in direzione opposta.

Il piano situato nella posizione della sup. iniziale prende il nome di *interfaccia di Matano*. L'espressione stessa del D deve essere modificata per tener conto degli effetti termodinamici collegati con le concentrazioni N (espressi in frazione molare) attraverso l'**equazione di Darken**.

Visto che la probabilità di saltare in una vacanza non è la stessa per gli atomi delle due specie diverse, i coefficienti di diffusione saranno diversi ($D_A \neq D_B$), quindi per la 1° legge di Fick:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}; \quad J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Dove J_A e J_B sono i flussi attraverso il piano di A e B; questi saranno diversi, quindi si avrà un flusso netto in una direzione che necessariamente dovrà essere bilanciato da un eguale flusso di vacanze nella direzione opposta. Per questo deve essere considerata una modifica per il coefficiente di diffusione da inserire nelle suddette equazioni, definiamo quindi il **coefficiente di interdifusione**:

$$D = X_B D_A + X_A D_B$$

6. TRATTAMENTI TERMICI DEGLI ACCIAI AL CARBONIO

6.1 Introduzione e classificazione

Per migliorare la resistenza meccanica di un acciaio, è conveniente sottoporlo ad un opportuno trattamento termico che ha lo scopo di realizzare la migliore combinazione fra le proprietà di resistenza e quelle di tenacità e duttilità. Classificazione:

- 1) *Tempra* (veloce in acqua);
- 2) *Ricottura* (richiede ore in forno);
- 3) *Normalizzazione* (intermedio fra tempra e ricottura, in aria);
- 4) *Rinvenimento* (si fa dopo la tempra, bonifica dell'acciaio);
- 5) *Trattamenti isotermitici* (trattamenti a $T = \text{cost}$).

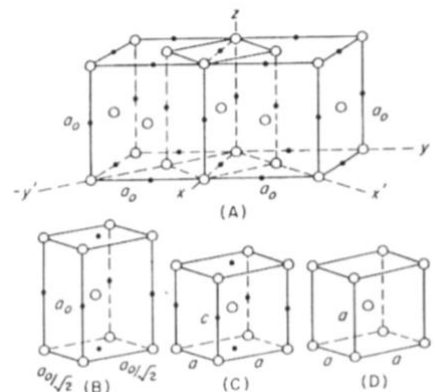
Parametri fondamentali: T di trattamento, la durata, la velocità di raffreddamento con la quale si raggiunge la T finale.

6.1.1 Tempra

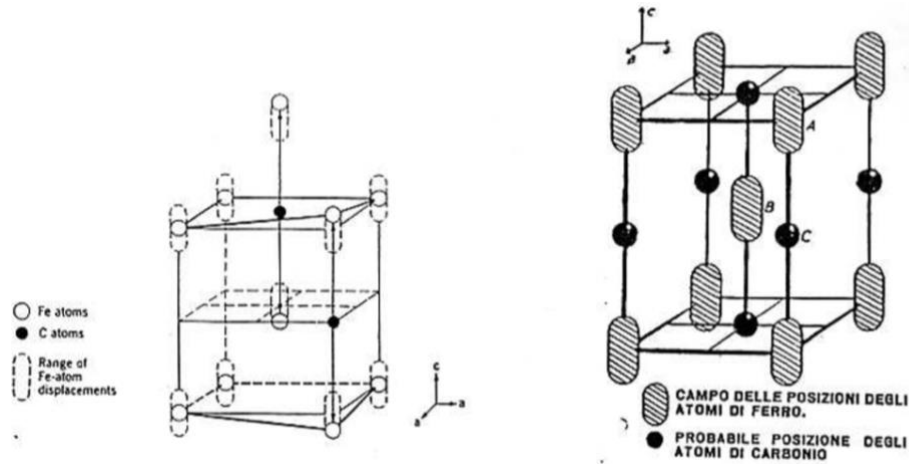
Raffreddando rapidamente a temperatura ambiente una lega metallica è possibile congelare a temperatura ambiente la struttura stabile ad alta temperatura. Tuttavia, in un acciaio comune al carbonio non è possibile congelare l'austenite e stabilizzarla a temperatura ambiente anche ricorrendo a velocità di raffreddamento elevatissime. Temprando un acciaio comune dal campo austenitico si ottengono però altri costituenti strutturali metastabili.

➤ **Tempra martensitica:**

trattamento termico che consiste nel sottoporre un acciaio in fase austenitica a raffreddamento rapido fino a temperatura ambiente; è possibile trasformare l'austenite in *martensite*, che rappresenta una fase metastabile costituita da una soluzione solida interstiziale sovrassatura di C nel ferro tetragonale a corpo centrato. Tale fase ha una struttura simile a quella del Fe- α , ma presenta una distorsione della cella elementare per la presenza del C. Per illustrare la trasformazione martensitica è possibile riferirsi alla *interpretazione data da Bain*. In una struttura tetragonale gli assi cristallografici giacciono ad angoli retti tra loro come in una struttura cubica, ma una delle costanti reticolari c differisce dalle altre due designate con a . Il movimento e la creazione di nuove dislocazioni necessarie per compensare il movimento atomico producono effetti del tutto simili a un forte incrudimento.



Con la rotazione degli assi le posizioni interstiziali si trovano allineate tutte in direzione dell'asse c delle celle unitarie. Dal tenore in C trattenuto in soluzione soprassatura dipenderà quindi la distorsione tetragonale subita dal reticolo della martensite. Nella figura sottostante è indicata la struttura martensitica, in cui la tetragonalità della cella è ridotta, ma la posizione degli atomi di C rispetto agli atomi di Fe vicini è la stessa occupata nella cella dell'austenite. La struttura risultante è distorta dalla presenza degli atomi di C.



Un esame più approfondito delle deformazioni legate alla trasformazione martensitica consente di stabilire che la distorsione di Bain è accompagnata da una deformazione di scorrimento e da una rotazione del reticolo in grado di assicurare la coerenza dei piani di interfaccia rispetto alla fase madre.

La trasformazione martensitica procede nell'intervallo fra la temperatura in cui inizia la formazione della martensite (M_s) e quella in cui finisce (M_f) in generale definita *atermica*, che al contrario dell'*isotermica*, procede progressivamente secondo la temperatura raggiunta e non dipende dal tempo. I movimenti atomici, di entità assai limitata, non sono dovuti alla diffusione, ma avvengono con meccanismo a scatto; ad ogni temperatura raggiunta durante il raffreddamento corrisponde una certa percentuale di completamento della trasformazione. In generale la martensite ha caratteristiche di elevata durezza e modesta tenacità e pertanto richiede un trattamento successivo (*rinvenimento*).

➤ Tempra bainitica:

Tempre meno severe danno origine alla formazione di un altro costituente strutturale chiamato *bainite* costituito però dalle due fasi Fe- α e Fe₃C. La differenza con la perlite sta nel diverso meccanismo di formazione: nella perlite le lamelle di ferrite si nucleano su particelle di cementite che si formano per prime; nella bainite si formano per prime placchette di ferrite al cui interno si separa la cementite in forma molto suddivisa. La bainite è una struttura intermedia fra la perlite e la martensite, che può formarsi quando l'acciaio, a partire dal campo austenitico è raffreddato velocemente fino ad una temperatura compresa tra 550°C e 200°C. In tale campo di temperatura la fase austenitica si trasforma isotermicamente in bainite.

- Affinità con la trasformazione perlitica: la bainite, come la perlite, è costituita da una miscela di due fasi, ferrite e cementite. Il carbonio che nell'austenite è uniformemente distribuito, si concentra nelle particelle di cementite ed è praticamente assente dalla matrice ferritica. La formazione della bainite pertanto richiede tempo, in modo analogo alla trasformazione perlitica.
- Affinità con la trasformazione martensitica: per altri aspetti la bainite si forma in modo analogo alla martensite. Mentre la perlite si sviluppa in modo uniforme in tutte le direzioni, la bainite si sviluppa in forma di lamelle o placchette tipiche della trasformazione martensitica; è uguale anche la deformazione plastica, la presenza di austenite residua e l'esistenza di orientazione reciproca fra austenite e ferrite.

Si distingue tra *bainite superiore*, formata fra 550°C e 300°C, e *bainite inferiore*, formata tra 300°C e 200°C. La bainite superiore è costituita da lamelle parallele di ferrite con strati di cementite precipitata fra le lamelle stesse. La bainite inferiore presenta una finezza ancora maggiore; inoltre i carburi precipitano all'interno della ferrite.

6.1.2 Ricottura

➤ **Ricottura completa** (al di sopra del punto di trasformazione A_3):

La ricottura comporta il riscaldamento al di sopra del punto di trasformazione A_3 . La ricottura completa elimina tutte le fasi non in equilibrio secondo il diagramma di stato (martensite, bainite) e inoltre elimina o attenua gli effetti di precedenti trattamenti o lavorazioni meccaniche a caldo e a freddo, compresi l'incrudimento e le tensioni residue.

➤ **Ricottura di distensione** (nel campo 600°C-700°C al di sotto di A_3):

Tale trattamento ha lo scopo principale di eliminare o ridurre le tensioni interne derivanti da operazioni tecnologiche (taglio, piegamento, saldatura); può essere limitato al tempo strettamente necessario per uniformare la temperatura di trattamento in tutto lo spessore del pezzo. Durante la deformazione plastica a freddo il metallo diviene più duro e più resistente al procedere della deformazione, ossia aumenta il lavoro necessario per produrre un'ulteriore deformazione plastica.

Durante l'incrudimento circa il 90% dell'energia meccanica di deformazione impiegata è trasformata in calore; il rimanente 10% va ad aumentare l'energia interna del materiale (*energia di incrudimento*). Il trattamento di ricottura provoca, data la diminuzione del limite di snervamento, il rilassamento delle tensioni residue locali. Successivamente si pongono in movimento le dislocazioni, cosicché si incontrano e si annullano dislocazioni di segno opposto.

- **Ricottura di ricristallizzazione**: è effettuata ad una temperatura alla quale nuovi cristalli non deformati cominciano a formarsi da nuclei del metallo deformato. I cristalli così formati sono in grado di crescere fino ad assorbire completamente la microstruttura distorta. Si definisce *temperatura di ricristallizzazione* la temperatura alla quale il materiale ricristallizza completamente dopo un'ora di trattamento. Negli acciai la T della ricottura di distensione è compresa tra la temperatura di ricristallizzazione T_r e A_1 . D'altra parte, lo scopo della ricottura di distensione è quello di ottenere materiale ricristallizzato. Il trattamento di distensione deve durare il t necessario per uniformare la T in tutto lo spessore del pezzo.
- **Ricottura di coalescenza**: tale trattamento adotta più tempi ricottura, provocando nell'ordine i seguenti fenomeni: ricristallizzazione della ferrite- α con eventuale crescita del grano, globulizzazione della cementite. È utile quando l'acciaio deve essere lavorato alle macchine utensili: la durezza diminuisce e avrà una lavorazione più facile ed economica.

➤ **Ricottura di affinamento del grado** (controllo della struttura dei getti):

L'intervallo austenitico è attraversato molto lentamente; di conseguenza aumentano le dimensioni medie del grano austenitico per $T > A_3$. Tra A_3 e A_1 la ferrite proeutettoide si deposita inizialmente ai bordi dei grani austenitici. La struttura che ne risulta è nota col nome di *struttura di Widmansätten*. Questa peggiora le proprietà meccaniche del prodotto finito poiché tende a isolare le aree perlitiche più resistenti in una rete di ferrite così da compromettere resistenza e tenacità. Essa può essere rimossa o mediante lavorazioni a caldo o per mezzo di un opportuno trattamento termico, che comporta:

- Riscaldamento a temperatura $T = A_3 + 50^\circ\text{C}$;
- Permanenza a questa temperatura fino a stabilizzarla per tutto il pezzo;
- Raffreddamento in forno fino a temperatura ambiente;

Nell'intervallo di temperatura $A_1 < T < A_3$ le isole di perlite si trasformano in austenite ma con cristalli di piccole dimensioni giacché da ogni pacchetto perlitico si formano molti grani austenitici. Il successivo raffreddamento provoca la deposizione della ferrite ma, poiché nuovi grani austenitici sono piccoli, anche la ferrite si distribuirà in piccole particelle finché, alla temperatura A_1 , la trasformazione si completerà con la deposizione della perlite. Sia duttilità che tenacità sono notevolmente migliorate. La temperatura di ricottura è da scegliere con accuratezza: un surriscaldamento comporta un aumento delle dimensioni medie del grano e una temperatura troppo bassa una parte della ferrite rimane indisciolta.

6.1.3 Normalizzazione

Lo schema di questo trattamento è simile a quello della ricottura di affinamento:

- a) Riscaldamento a temperatura $T = A_3 + 50^\circ\text{C}$;
- b) Permanenza di questa T per un tempo necessario a stabilire in tutto il pezzo una T uniforme;
- c) Raffreddamento in aria calma: fino a T ambiente.

Questa velocità di raffreddamento, relativamente elevata, limita la crescita dei grani e rende più fini le lamelle di ferrite e cementite nella perlite. Per queste ragioni, le proprietà meccaniche sono migliori in un acciaio normalizzato che in uno ricotto.

Il tipo di microstruttura dipende notevolmente dalle dimensioni del pezzo trattato, per cui ricordiamo che esiste una relazione tra dimensioni medie del grano e resistenza alla deformazione plastica:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \frac{1}{\sqrt{d}}$$

6.1.4 Rinvenimento

Un acciaio al carbonio temprato è abbastanza fragile e la presenza di tensioni di tempra lo rende poco adatto alle applicazioni tranne nel caso che si richieda una durezza estremamente elevata. Molto spesso il trattamento a tempra è completato da un altro trattamento di *rinvenimento* che ha lo scopo di rilasciare le tensioni interne e ridurre la fragilità.

Gli acciai di ricostruzione sono quelli rinvenuti alla temperatura maggiore perché si sceglie di sacrificare una parte della resistenza meccanica e della durezza a vantaggio di una maggiore duttilità e tenacità. Il rinvenimento si svolge a temperature $T < A_1$ e la martensite tende a trasformarsi nelle strutture di equilibrio ferrite + cementite. In linea generale, quanto più è elevata la temperatura di rinvenimento tanto più diminuiscono resistenza meccanica e durezza e aumentano tenacità e duttilità.

Durante il rinvenimento possono aversi problemi riguardo alla stabilità dimensionale dei pezzi trattati: occorre tener conto nel dimensionamento dei pezzi prevedendo la possibilità di eseguire le opportune operazioni finali di rettifica.

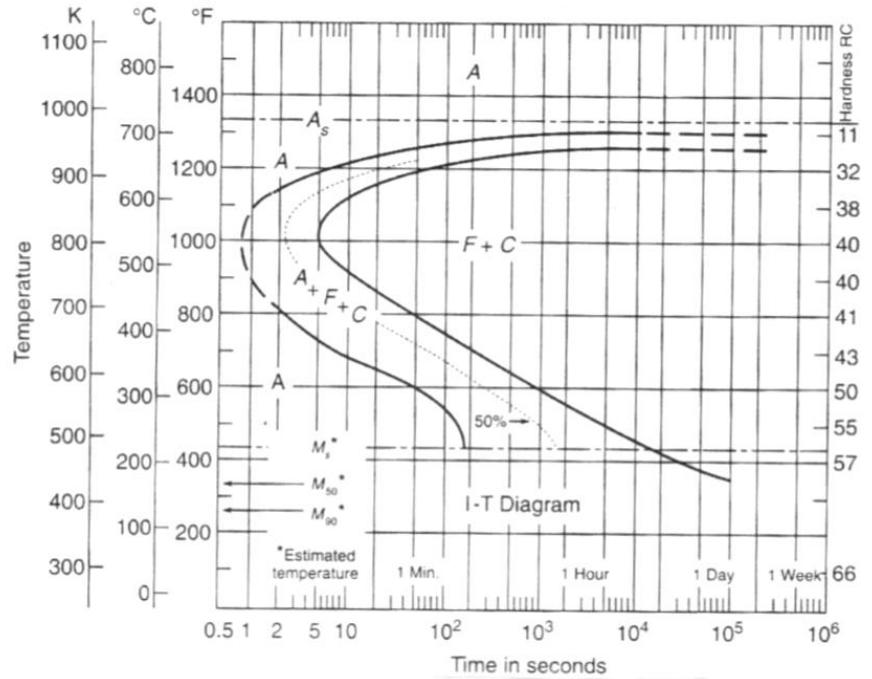
6.1.5 Trattamenti isotermitici: trasformazioni isotermitiche dell'austenite

Le relazioni tra struttura e velocità di raffreddamento possono essere studiate con l'aiuto di diagrammi che rappresentano le curve di trasformazione dell'austenite a temperatura costante (*diagrammi/curve TTT*).

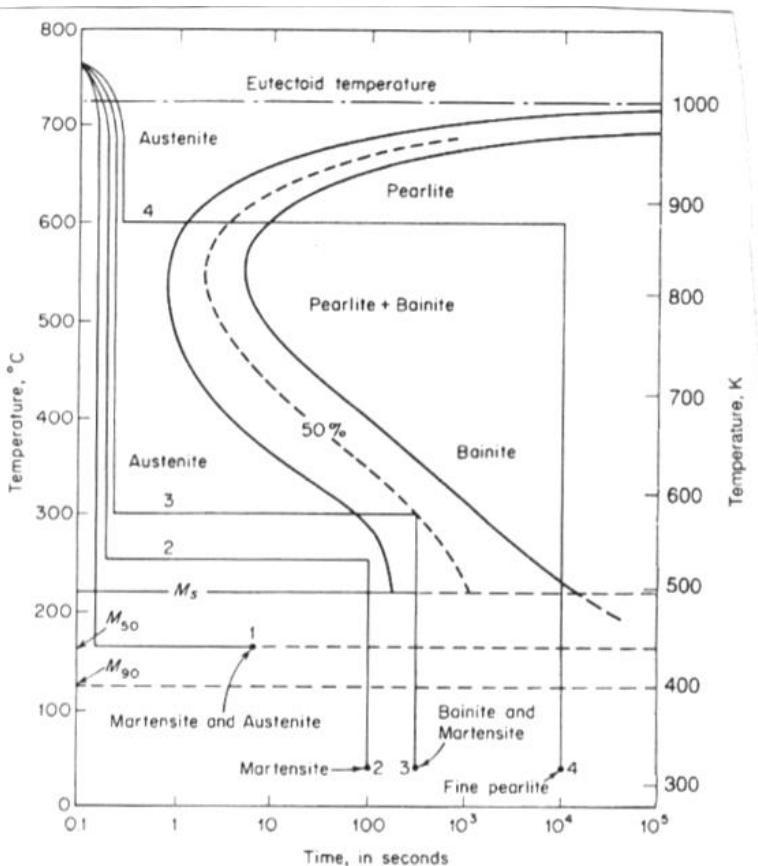
Sono riportati i tempi di inizio e fine trasformazione dell'austenite e i costituenti microstrutturali che si ottengono. L'austenite si trasforma in condizioni di *sottoraffreddamento*.

La retta orizzontale corrispondente alla temperatura $T_0=A_{1,3}$ rappresenta la temperatura sopra la quale l'acciaio eutettoide in esame è costituito interamente da austenite stabile. Sotto questa linea l'austenite è instabile e le due curve del diagramma indicano rispettivamente, per ogni temperatura, il tempo t_1 al quale la trasformazione incomincia e il tempo t_2 al quale la trasformazione termina.

Il tempo t_1 , durante il quale apparentemente non succede nulla, si chiama *tempo di incubazione* ed è il tempo necessario affinché i nuclei della nuova fase raggiungano le dimensioni critiche e quindi si accrescano spontaneamente.



Il sottoraffreddamento che rende disponibile la forza motrice della trasformazione è: $\Delta T = A_{1,3} - T$; la trasformazione richiede un tempo di incubazione molto lungo a temperature poco inferiori a $T_0 = A_{1,3}$. La regione della curva che corrisponde al minimo valore del tempo di incubazione è spesso chiamata "*naso perlitico*": la trasformazione è data da nucleazione e diffusione. Più la temperatura è bassa più è basso il tempo di innesco (fino al naso). La perlite è stabile per cui da quel punto in poi il tempo non importa più.



A temperature di poco inferiori a $A_{1,3}$ si formerà perlite grossolana: infatti essendo piccolo il sottoraffreddamento, la velocità di nucleazione sarà bassa. Tra 550°C e 220°C il tempo di incubazione ricomincia di nuovo ad aumentare, la minore velocità di diffusione del carbonio nell'austenite rallenta la velocità di trasmissione. In questo intervallo di temperatura il prodotto di trasformazione è la *bainite* (miscela di ferrite e cementite).

Le linee orizzontali M_s e M_f sono le temperature alle quali si inizia e finisce la formazione di martensite: in un acciaio eutettoide temprato in acqua a T ambiente ci si deve aspettare la presenza di una certa quantità di austenite residua poiché a temperatura ambiente la trasformazione non è completa.

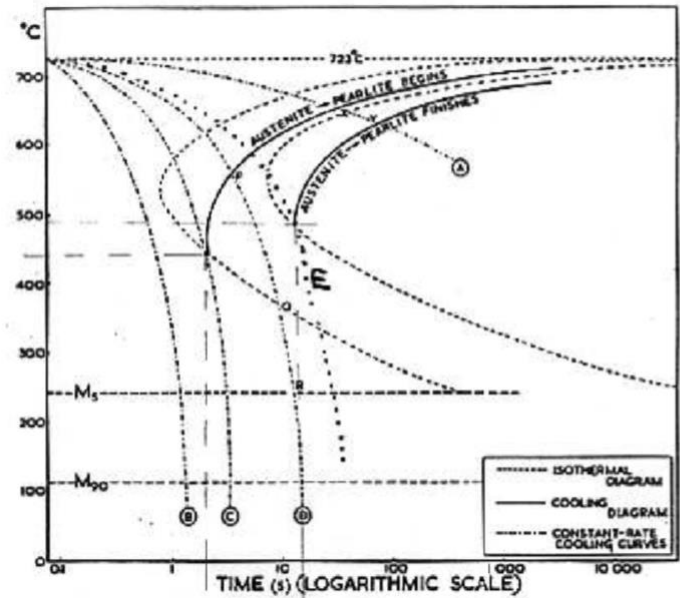
❖ Trasformazioni al raffreddamento continuo

Le curve TTT riguardano trasformazioni isoterme. Non esiste una diretta relazione tra queste trasformazioni e quelle che avvengono al raffreddamento continuo a velocità costante. Si possono ottenere curve TTT modificate riferibili al raffreddamento continuo: sono simili alle TTT ma sono spostate in basso verso destra e si chiamano *CTT*.

Alla curva CTT sono sovrapposte cinque curve di raffreddamento (A, B, C, D, E) a velocità diverse.

Alla curva A (più lenta) corrisponderà una microstruttura finale di perlite fine. La curva B (più rapida) porterà alla martensite con una piccola quantità di austenite residua.

La minima velocità di raffreddamento alla quale l'acciaio eutettoide può essere temprato per ottenere una struttura completamente martensitica è rappresentato dalla curva C: tale velocità prende il nome di *velocità critica superiore*. Nel caso della curva D la trasformazione comincerà al punto P con formazione di perlite fine, ma si interromperà al punto Q per poi riprendere al punto R: la microstruttura finale conterrà perlite fine, bainite superiore, martensite e austenite residua.



La curva E permette di definire un'altra velocità critica: la curva di raffreddamento è tangente alla curva di fine trasformazione e quindi la velocità di raffreddamento definita rappresenta la massima velocità compatibile con la trasformazione perlitica e prende il nome di *velocità critica inferiore*.

Per tenori in carbonio diversi dall'eutettoide si nota la presenza di una nuova curva di inizio trasformazione che tende asintoticamente ad A_3 e che tutte le curve sono spostate verso sinistra e quindi le velocità critiche diventano maggiori. È impossibile una struttura completamente martensitica dell'acciaio poiché non si può evitare la presenza di ferrite dato che la curva di inizio trasformazione è inevitabilmente attraversata a temperature superiori a quella del naso perlitico. L'aggiunta di piccole quantità di elementi di lega rallenta le velocità di trasformazione e quindi sposta verso destra le curve TTT o CTT.

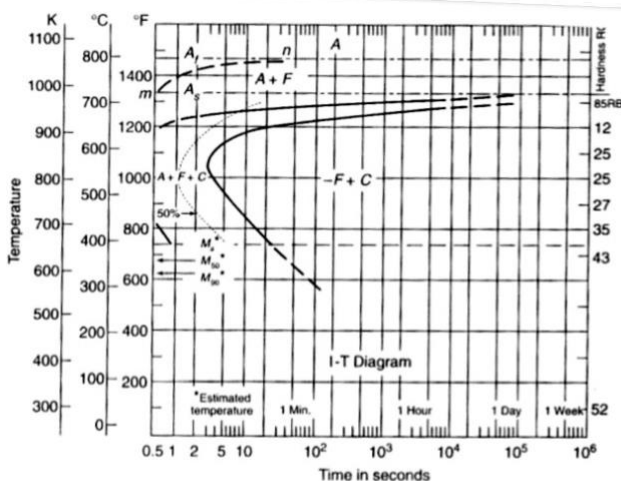


Fig.III.6 – Diagramma TTT di un acciaio ipoeutettoide (0.35% C)

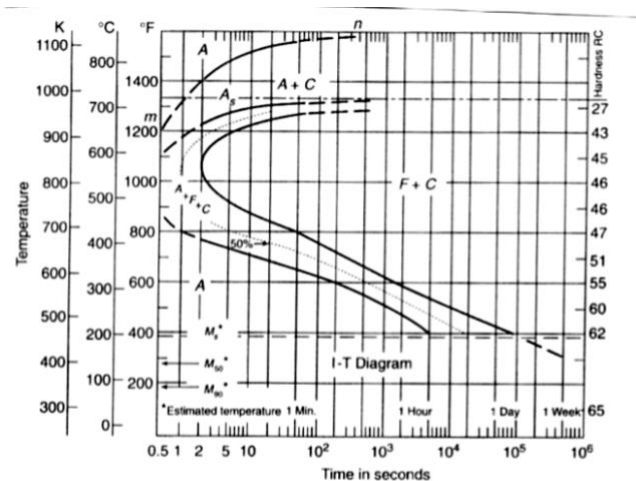
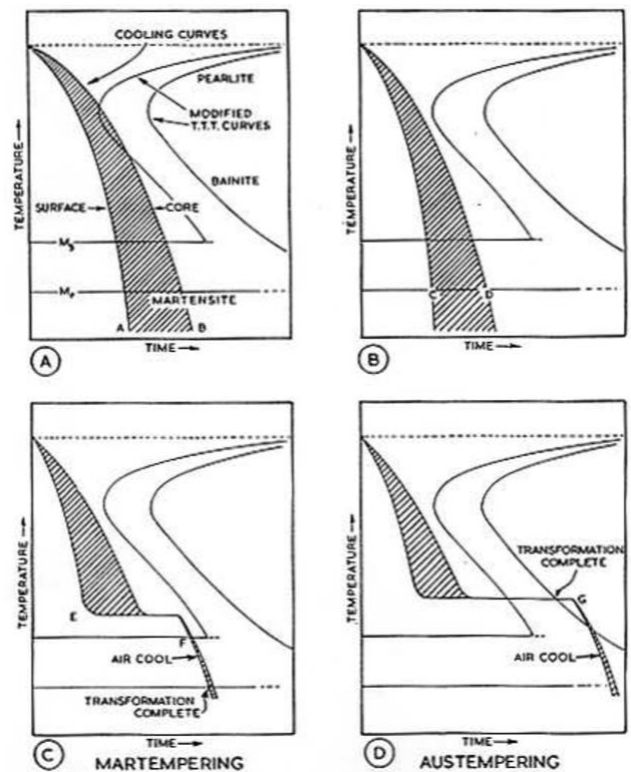


Fig.III.7 – Diagramma TTT di un acciaio ipereutettoide (1.13% C)

❖ Trattamenti isotermitici

La parte interna (il *cuore*) si raffredderà meno rapidamente (curva B) della zona prossima alla superficie (curva A). Poiché la curva B taglia in prossimità del naso perlitico la curva di inizio trasformazione, ci si deve aspettare di trovare una certa quantità di perlite fine al cuore mentre gli strati superficiali saranno completamente martensitici.

Supponiamo che il pezzo sia raffreddato abbastanza rapidamente da ottenere una struttura martensitica uniforme su tutto lo spessore: la trasformazione si completa in superficie all'istante rappresentato dal punto C e al cuore nell'istante D e quando la superficie si trova alla temperatura ambiente il cuore si trova $T \gg M_s \approx 500^\circ\text{C}$. Inoltre, la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ avviene con aumento di volume, ma mentre la zona superficiale aumenta di volume in seguito alla trasformazione, il cuore si contrae a causa del rapido raffreddamento. Tutto ciò comporta notevoli tensioni interne (*tensioni di tempra*) e aumenta il rischio di formazioni delle *cricche di tempra*.

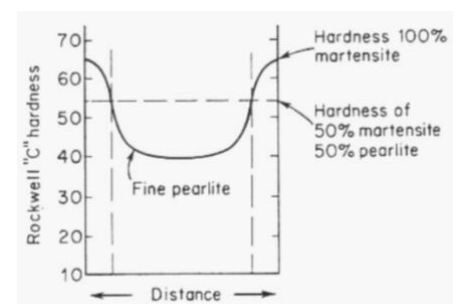


- *Martempering*: il materiale è raffreddato in un ambiente termostato alla temperatura rappresentata dall'ordinata del punto E e lasciato a T costante finché la temperatura non si è uniformata sull'intero spessore. A questo punto il campione è estratto dal termostato e lasciato raffreddare all'aria. All'istante F sarà raggiunta la temperatura M_s e comincerà a formarsi martensite. Durante il raffreddamento ad aria superficie e cuore subiranno trasformazione martensitica quasi in contemporanea così da evitare formazione di cricche di tempra.
- *Ausforming*: deformazione plastica nel campo dell'austenite instabile. La densità delle dislocazioni aumenta poiché la temperatura relativamente bassa non permette la ricristallizzazione. Durante il successivo raffreddamento l'acciaio si trasforma in martensite che mantiene un'elevata densità di dislocazioni cosicché la sua resistenza meccanica aumenti.
- *Austempering*: struttura molto simile, come proprietà meccaniche, a quella di rinvenimento evitando però la tempra drastica preliminare. L'acciaio è raffreddato in un bagno termostato a $T > M_s$ e mantenuto a questa temperatura fino a trasformazione completa. Il successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente può avvenire a velocità qualsiasi.
- *Ricottura isotermitica*: l'acciaio è austenitizzato e quindi lasciato trasformare completamente in campo perlitico ad una temperatura compresa tra A_1 e il naso perlitico.

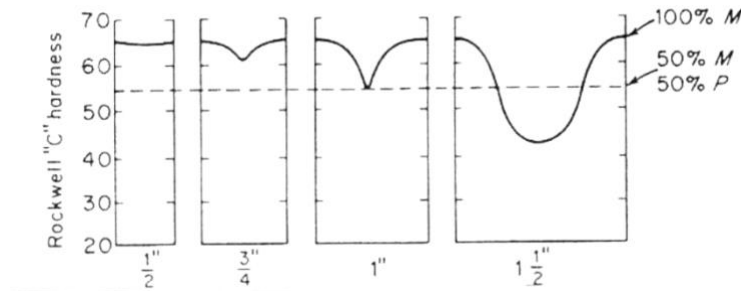
6.2 Temprabilità

6.2.1 Metodo di Grossman (diametro critico)

In un campione cilindrico di un certo diametro, le velocità di raffreddamento in superficie, a contatto diretto con il mezzo raffreddante, sono diverse da quelle al centro del campione. Per tale acciaio la durezza varia da un massimo di 65 HCR (martensite) a un minimo di 40 HRC (perlite fine) al centro della barretta. La *profondità di tempra* in una barretta di acciaio è funzione della composizione, della grandezza del grano della fase austenitica, della severità della tempra e della dimensione della barretta.



Si può osservare che il campione di diametro 1" ha raggiunto al centro un valore di durezza che corrisponde a una struttura 50% martensite + 50% perlite e pertanto tale diametro caratterizza la massima dimensione della barretta cilindrica *temprabile al cuore* con il trattamento utilizzato e viene denominato *diametro critico D*. per eliminare la dipendenza dal mezzo raffreddante si fa riferimento ad un mezzo di raffreddamento ideale, così efficace da portare istantaneamente la temperatura superficiale del campione alla temperatura del mezzo e di mantenerla costante. Un mezzo raffreddante ideale avrà una minore capacità raffreddante.



6.2.2 Prova Jominy

La prova Jominy consente di utilizzare un solo campione di prova. Il campione è una barretta cilindrica di diametro 1" e lunghezza 4". Per eseguire la prova il campione viene prima riscaldato fino alla temperatura di completa austenitizzazione e mantenuto fino ad ottenere una struttura completamente omogenea. Un'estremità di esso poi viene investita da un getto d'acqua, in modo da produrre nel campione una serie di velocità di raffreddamento decrescenti lungo l'asse, che variano dalla tempra in acqua ad un'estremità alla tempra in aria all'altra estremità. Dopo la completa trasformazione dell'austenite, la barretta viene spianata sui due lati opposti e su tali superfici vengono eseguite prove di durezza. È possibile anche stabilire una relazione fra la velocità di raffreddamento ottenute nel provino Jominy alle varie distanze dall'estremità temprata e le velocità ottenute in barrette circolari (metodo di Grossman). L'importanza della prova Jominy è data dal fatto che essa fornisce una correlazione tra la distanza dall'estremo temprato e la velocità di raffreddamento locale del provino. È possibile quindi determinare direttamente le velocità critiche di tempra.

6.2.3 Influenze

- **Grandezza del grano austenitico:** la permanenza prolungata ad alta temperatura può favorire la crescita dei grani, la quale influisce sulla temprabilità dell'acciaio. In un acciaio a grano grosso (superficie bordi meno estesa) la velocità di nucleazione è inferiore e la perlite si forma più lentamente. L'acciaio pertanto mostra una maggior temprabilità. Il contrario accade con un acciaio a grano fine. La dimensione dei grani viene valutata in modo convenzionale con un indice "N": si misura il numero n di grani per pollice quadrato, visibile a cento ingrandimenti. Per cui:

$$n = 2^{N-1}$$

Più il grano è grosso meno superficie di bordo avrà e quindi meno perlite si formerà: la struttura sarà quindi più facile da temprare.

- **Contenuto di carbonio:** la temprabilità è fortemente dipendente dal contenuto di C; la temprabilità degli acciai al solo carbonio (senza altri elementi di lega) è piuttosto bassa.
- **Elementi di lega:** per ovviare al limite degli acciai al carbonio, vengono introdotti nella composizione dell'acciaio elementi di lega che aumentano sensibilmente la temprabilità. In particolare, sono Mn, Si, Ni, Cr, Mo, B.

7. SOLIDIFICAZIONE

7.1 Termodinamica e cinetica della solidificazione

Quando un metallo puro allo stato liquido raffreddato sotto il punto di solidificazione (fusione) T_M esiste una forza motrice per la solidificazione, $G_L - G_S$, dove sono rispettivamente l'energia libera di Gibbs di liquido e di solido. Non è detto che se $T < T_M$ il liquido necessariamente solidifichi: è possibile avere anche grossi sottoraffreddamenti senza solidificazione. Affinché inizi il processo di solidificazione si debbono formare dei nuclei cioè aggregati atomici stabili con struttura cristallina, all'interno della massa liquida.

7.1.1 Nucleazione omogenea

I maggiori sottoraffreddamenti si hanno quando non sono presenti particelle estranee ed i nuclei si formano omogeneamente nel liquido. Quando si formano aggregati solidi all'interno della massa liquida l'energia libera G_2 complessiva del sistema si può esprimere come la somma di tre termini relativi a volume liquido, volume solido e area dell'interfaccia solido-liquido (S-L):

$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A_{SL} \gamma_{SL}$$

Dove V_S e V_L sono rispettivamente il volume del solido e del liquido, G_V^S e G_V^L le energie libere di volume di solido e liquido, A_{SL} l'area complessiva dell'interfaccia S-L e γ_{SL} l'energia dell'interfaccia.

Prima della formazione degli embrioni l'energia sarà $G_1 = (V_S - V_L)G_V^L$ e la differenza ΔG vale:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$$

Si ricava che per un sottoraffreddamento ΔT avremo:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_M} \approx L - T \frac{L}{T_M} \text{ per cui se } \Delta T \rightarrow 0 \text{ allora: } \Delta G_V \approx L \frac{\Delta T}{T_M}$$

Dove L è il calore latente di fusione per unità di volume e ΔG_V aumenta con il sottoraffreddamento. ΔG ha un contributo negativo dalla formazione di un embrione: la presenza del solido comporta tuttavia la formazione di nuove superfici con un contributo positivo a ΔG dovuto a γ_{SL} . Per un embrione sferico di raggio r :

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{SL}$$

Per piccoli valori di r è prevalente il contributo superficiale poi al crescere di r invece prevale quello di volume. Derivando l'equazione e ponendola uguale a zero troviamo il *raggio critico* r^* per il quale il valore di ΔG_r presenta un massimo:

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \Rightarrow \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^2}{3(\Delta G_V)^2}$$

Sostituendo poi nelle ultime due espressioni il valore $\Delta G_V = L \frac{\Delta T}{T_M}$ si ottiene

$$r^* = \left(\frac{2\gamma_{SL} T_M}{L} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad \Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^2 T_M^2}{3L^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

❖ Velocità di nucleazione omogenea N_{hom}

Se il liquido contiene C_0 atomi per unità di volume, la concentrazione C^* di embrioni che hanno raggiunto la taglia critica r^* è data da:

$$C^* = C_0 e^{\left(-\frac{\Delta G^*_{hom}}{KT}\right)} \quad [\text{embrioni}/\text{m}^3]$$

$$N_{hom} = f_0 C_0 e^{\left(-\frac{\Delta G^*_{hom}}{KT}\right)} \quad [\text{embrioni}/\text{m}^3\text{s}]$$

f_0 è una funzione che dipende dalla frequenza delle vibrazioni degli atomi, dall'energia di attivazione per la diffusione nel liquido e dalla superficie del nucleo critico. Sostituendo

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^2 T_M^2}{3L^2}\right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

Possiamo scrivere l'espressione:

$$N_{hom} = f_0 C_0 e^{\left(-\frac{A}{(\Delta T)^2}\right)} \quad \text{con } A = \frac{16\pi\gamma_{SL}^2 T_M^2}{3L^2 KT}$$

L'effetto del termine $(\Delta T)^2$ causa una rapida salita di N_{hom} da zero verso valori molto alti in un intervallo ΔT molto piccolo. Per la nucleazione omogenea esiste un valore critico ΔT_N del sottoraffreddamento: nessun nucleo di solido si forma prima di arrivare a ΔT_N mentre raggiunto questo valore si osserva una rapida proliferazione di nuclei.

7.1.2 Nucleazione eterogenea

Consideriamo la situazione in cui il solido si formi sulla parete di uno stampo. Per un dato volume di solido, l'energia di interfaccia è minima se l'embrione ha una forma a coppetta sferica con θ dato da:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}}$$

Dove γ_{ML} , γ_{SM} e γ_{SL} sono rispettivamente le tensioni superficiali stampo-liquido, solido-stampo e solido-liquido.

La formazione dell'embrione solido è associata ad una variazione di energia libera ΔG_{het} che vale:

$$\Delta G_{het} = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{ML} \gamma_{ML}$$

Riscrivendo in termini di θ e r abbiamo:

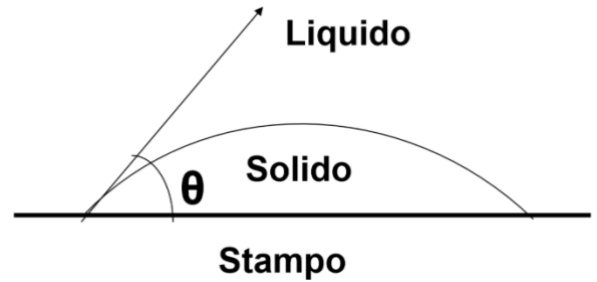
$$\Delta G_{het} = \left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}\right) S(\theta) \quad S(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

Differenziando l'espressione si ottiene:

$$r^* = \left(\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}\right) \Rightarrow \Delta G^*_V = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^2}{3(\Delta G_V)^2}\right) S(\theta)$$

La barriera che si oppone alla nucleazione eterogenea è inferiore a quella relativa alla relazione omogenea in quanto $S(\theta) \leq 1$; per conto il raggio critico r^* non risulta differente e dipende solo dal sottoraffreddamento.

$$\Delta G^*_{het} = S(\theta) \Delta G^*_{hom}$$



La nucleazione eterogena è possibile per sottoraffreddamenti più piccoli di quelli richiesti per la nucleazione omogenea. Analogamente a quanto visto per l'omogenea:

$$N_{het} = f_1 C_1 e^{\left(-\frac{\Delta G^*_{het}}{RT}\right)}$$

La parete dello stampo non è piatta a livello microscopico e presenta sempre piccole crepe e fratture, è possibile dimostrare che:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* \Delta G_V$$

Dove V^* è il volume critico del nucleo; questa espressione vale per ogni geometria di nucleazione.

Nella pratica della nucleazione eterogena è esaltata dall'aggiunta di **inoculanti** al fuso per ottenere un affinamento del grano. L'agente inoculante forma un composto solido con uno dei componenti della lega, il quale agisce come centro di nucleazione. L'efficacia dell'inoculante dipende dall'angolo θ e dalla ruvidità della superficie. Con l'aggiunta di inoculanti al fuso non si ottiene un significativo miglioramento per quanto riguarda il sottoraffreddamento ΔT . Lo scopo dell'inoculante è ottenere un grano di taglia più piccola.

7.2 La velocità di crescita

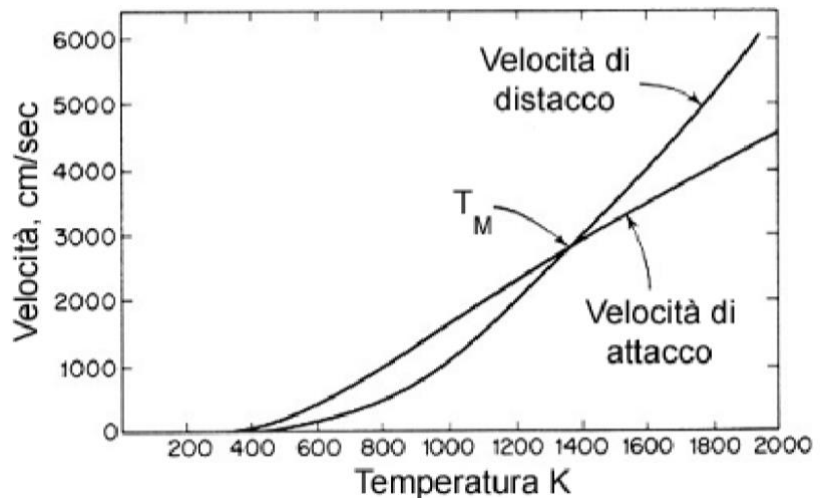
La crescita del solido dal liquido dipende da due opposti processi che hanno luogo nello stesso tempo: il primo è quello per cui atomi del liquido si attaccano al nucleo solido, il secondo è quello per cui atomi del solido si distaccano per passare al liquido. Scriviamo le velocità R_f e R_m :

$$R_f = R_{f0} e^{-\frac{Q_f}{RT}}$$

$$R_m = R_{m0} e^{-\frac{Q_m}{RT}}$$

Dove R_{f0} e R_{m0} sono costanti Q_f e Q_m le energie di attivazione dei due processi.

Le curve si intersecano alla temperatura di fusione T_M e da una parte e dall'altra rispetto a questo punto divergono rapidamente. Dalla differenza tra le due curve sotto T_M dipende la velocità di crescita del solido.

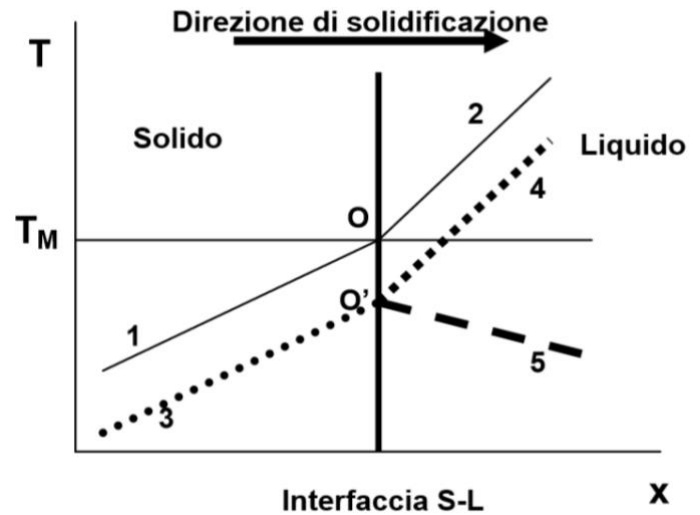


7.3 Solidificazione di metalli puri e leghe

7.3.1 Solidificazione unidirezionale di un metallo puro

Solido e liquido hanno la stessa composizione e l'interfaccia solido-liquido si muove parallelamente a sé stessa lungo una sola direzione. Il gradiente di T è diretto lungo la navicella che contiene il metallo e per semplicità supponiamo che sia costante nel solido e nel liquido. Analizziamo 3 casi:

- i) Linee 1-2: la temperatura all'interfaccia S-L coincide con T_M pertanto non esistono le condizioni affinché il fronte di solidificazione possa avanzare (interfaccia stazionaria);
- ii) Linee 3-4: l'interfaccia si trova ad una temperatura inferiore a T_M ($\Delta T = OO'$) e il gradiente di temperatura è positivo quindi solo una parte del liquido di fronte all'interfaccia è sottoraffreddata;
- iii) Linee 3-5: l'interfaccia si trova ad una temperatura inferiore a T_M ma qui abbiamo un gradiente di temperatura negativo nel liquido, cioè tutto il liquido davanti l'interfaccia S-L è sottoraffreddato.



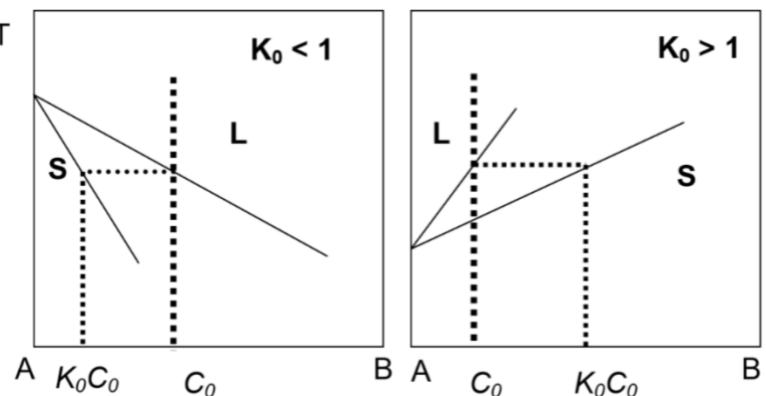
Quando il gradiente di temperatura nel liquido è positivo l'interfaccia S-L presenta una struttura a *terrazze*, formata da lamine disposte a gradini. Quando è negativo all'interfaccia S-L si formano *crystalli dendritici*, che crescono rapidamente nel liquido.

7.3.2 Solidificazione delle leghe (sottoraffreddamento costituzionale)

Nella solidificazione di una lega il solido ha una diversa composizione da quella del liquido con cui si trova in equilibrio. Trattiamo ora la *solidificazione monodirezionale di una lega con 2 componenti*: si definisce un coefficiente di distribuzione all'equilibrio, K_0 , come il rapporto tra la concentrazione del soluto B nel solido e quella nel liquido.

Ci si propone di calcolare l'andamento della concentrazione del soluto B nel liquido in funzione della distanza dell'interfaccia nel caso di una lega A-B con $K_0 > 1$.

- i) K_0 è costante, le linee di solidus e liquidus sono approssimate con rette;
- ii) La diffusione del soluto nel solido è trascurabile rispetto a quella del liquido;
- iii) All'interfaccia S-L è sempre verificata la condizione di equilibrio dal diagramma di stato.



Consideriamo la lega di composizione C_0 : il primo strato di solido che si forma ha composizione $K_0 C_0$ e man mano che la solidificazione procede, da un lato aumenta la concentrazione di B nel liquido immediatamente adiacente all'interfaccia S-L, dall'altro aumenta la concentrazione del soluto nel solido. Il continuo rigetto da parte del solido di atomi di soluto B nel liquido all'interfaccia fa variare la concentrazione di B, che si porta al valore $C_L(0)$ maggiore di C_0 . Lo stato di stazionarietà viene raggiunto quando la quantità di soluto, rigettato dal solido nel liquido eguaglia, nell'unità di tempo, la quantità di soluto che migra dalla massa del liquido lontana dall'interfaccia, dove la concentrazione di B è rimasta C_0 .

Esiste sempre uno strato di spessore δ adiacente all'interfaccia S-L in cui opera solo la diffusione. È in questo strato liquido che si valuta l'andamento della concentrazione del soluto in condizioni di stazionarietà, mentre al di fuori di esso la concentrazione nel liquido è sempre C_0 .

Si consideri un volume infinitesimo dV di liquido ad una distanza x dall'interfaccia S-L e si esegua il bilancio di materia del soluto B; il trasporto di soluto B è legato da:

- La diffusione di B verso la zona liquida con $C = C_0$;
- Il continuo avanzamento dell'interfaccia S-L con conseguente espulsione di atomi B nel liquido da parte del solido.

Per i due processi avrò variazioni di concentrazioni diverse, dalla definizione di flusso $J(x) = -D \left(\frac{dC_L}{dx} \right)_x$

$$\Delta C_a = -D \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right)_x dx \quad \Delta C_b = J(x + dx) - J(x) = R \left(\frac{dC_L(x)}{dx} \right)_x dx$$

Dove R è la velocità dell'avanzamento dell'interfaccia. In condizioni di stazionarietà la concentrazione di soluto B nel volume elementare dV deve essere costante, pertanto le variazioni dovute ai processi a e b si devono bilanciare ($\Delta C_a = \Delta C_b$):

$$D \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) + R \left(\frac{dC_L(x)}{dx} \right) = 0$$

La soluzione sarà: $C_L(x) = A + B e^{-\frac{R}{D}x}$ dove A e B sono costante da determinare con le condizioni al contorno, che nel nostro caso sono:

$$\begin{cases} C_L(x) = C_0 & \text{per } x = \delta \\ RC_L(x)(1 - K_0) + D \frac{dC_L(x)}{dx} = 0 & \text{per } x = 0 \end{cases}$$

Sostituendo abbiamo come soluzione:

$$C_L(x) = C_0 \frac{K_0 + (1 - K_0)e^{-\frac{R}{D}x}}{K_0 + (1 - K_0)e^{-\frac{R}{D}\delta}}$$

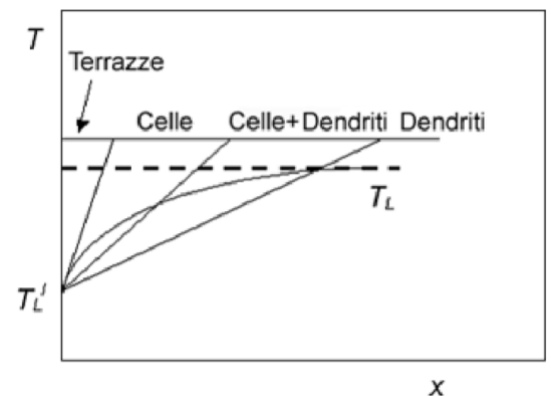
❖ Sottoraffreddamento costituzionale:

Confrontando l'andamento reale della temperatura con gli andamenti di T_L (temperatura di liquidus), possiamo capire la formazione dei diversi tipi di struttura.

$$T_L(x) = T_M^A - mC_L(x)$$

Dove m è il coefficiente angolare della linea di liquidus e T_M^A la temperatura di fusione del metallo A puro. Se il gradiente di temperatura è tale da essere inferiore al coefficiente angolare della retta tangente alla curva $T_L(x)$ nel punto iniziale T_L^I , allora la temperatura di liquidus è superiore alla temperatura effettiva, di conseguenza esiste una zona in cui il liquido è sottoraffreddato. La distribuzione effettiva della temperatura nel liquido si può esprimere: $T = T_L^I + G_L x$. Derivando e imponendo la condizione di *sottoraffreddamento costituzionale*:

$$\frac{G_L}{R} < \frac{mC_0(1 - K_0)}{DK_0}$$



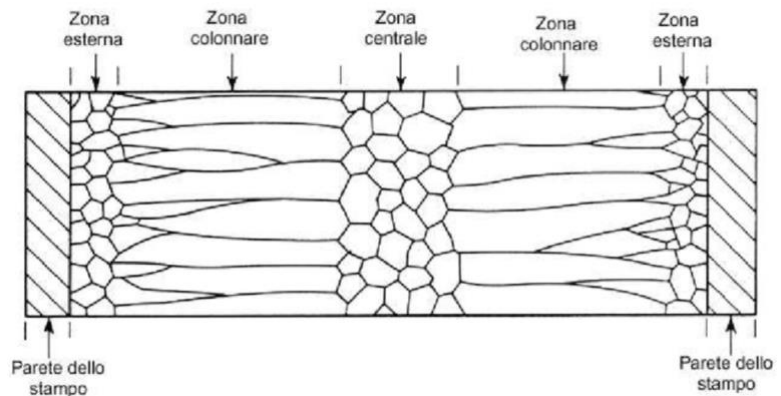
Consideriamo una lega A-B con $K_0 < 1$ ed immaginiamo che cause accidentali diano luogo ad una protuberanza nell'interfaccia S-L: il soluto B viene rigettato nel liquido lungo tutta la superficie della protuberanza che si trova circondata da liquido sottoraffreddato. Questo accumulo di soluto B abbassa localmente la temperatura di solidificazione di equilibrio (T_L), il materiale non risulta essere più sottoraffreddato così la crescita laterale viene rallentata. La protrusione cresce se ne formano altre vicino la zona arricchita di B dove la solidificazione è stata rallentata. In questo modo si forma una struttura *cellulare*.

7.4 Strutture di solidificazione

Nella sezione di un getto si possono distinguere tre zone:

- Esterna: piccoli cristalli equiassici;
- Intermedia: cristalli colonnari;
- Centrale: grossi cristalli equiassici.

La prima zona si forma per nucleazione eterogenea sulle pareti della lingottiera per forte sottoraffreddamento termico causato dal rapido smaltimento di calore da parte del primo strato di metallo.

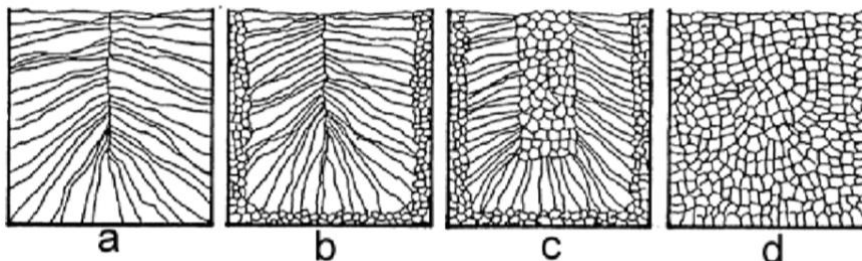


La zona con cristalli colonnari prende origine dalla crescita preferenziale di alcuni cristalli della prima zona favorevolmente orientati: può venire a mancare il sottoraffreddamento termico, mentre quello costituzionale è sempre presente. Sull'origine della zona centrale ci sono varie ipotesi:

- Il liquido rimasto ha raggiunto un tale grado di sottoraffreddamento costituzionale per cui si formano numerosi nuclei davanti all'interfaccia S-L che ostacolano un'ulteriore crescita colonnare.
- La nucleazione avviene solo all'inizio; la crescita dei cristalli equiassici nella zona centrale è dovuta a nuclei portati là da moti convettivi del liquido.
- I nuclei sono frammenti di dendriti che si distaccano.

7.4.1 Controllo delle strutture di solidificazione

Le proprietà di un materiale metallico ottenuto per colata dipendono dalla sua struttura dopo solidificazione in quanto non tutti i difetti possono essere eliminati con la successiva lavorazione a caldo.



Le condizioni che favoriscono la crescita di una zona centrale equiassica a spese della colonnare sono:

- Basso gradiente di temperatura nel liquido;
- Ampio intervallo di solidificazione della lega;
- Aumento del numero dei centri di nucleazione;
- Diminuzione delle dimensioni del lingotto;
- Aumento della turbolenza del liquido durante la solidificazione.

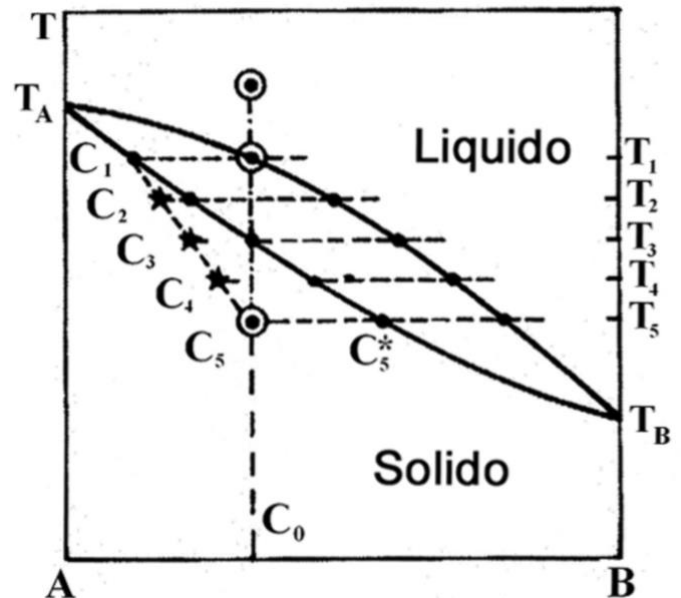
Se vogliamo un getto con spiccate caratteristiche di anisotropia conviene partire da una *struttura colonnare*, aumentiamo il gradiente di temperatura nel liquido e diminuendone la turbolenza. Se vogliamo una *zona centrale con grani equiassici* dobbiamo far sì che tutto il getto si uniformemente sottoraffreddato ed inoltre è bene aggiungere agenti che favoriscono la nucleazione: è bene prestare attenzione ad aggiungere un agente selettivo solo in un certo intervallo di temperatura.

7.5 Segregazione

La segregazione è una disomogeneità di composizione che si osserva in una lega metallica come conseguenza del fatto che la solidificazione non avviene secondo una successione di stati di equilibrio.

Una lega di composizione C_0 viene raffreddata dallo stato liquido. Se il passaggio da T_1 a T_2 avvenisse in tempi estremamente lunghi, il sistema passerebbe attraverso una serie di stati di equilibrio e la concentrazione del solido sarebbe quella indicata dalla linea di solidus. I tempi dovrebbero essere tali da permettere sempre la omogeneizzazione del solido.

Se tale condizione non è verificata il solido che si separa dal liquido ha composizione della linea di solido ma la mancata omogeneizzazione del solido fa sì che non tutto il solido abbia quella composizione: tutto il solido si viene a trovare ad avere una composizione intermedia tra C_1 e quella del solidus. Anche la fine della solidificazione dipende dalla velocità con cui ha luogo la trasformazione. Nelle condizioni di equilibrio termodinamico la composizione del solido segue la linea di solidus e la solidificazione termina a T_3 altrimenti la concentrazione del solido segue la linea $C_1 - C_5$ e la solidificazione termina a $T = T_5 < T_3$. La composizione chimica del solido al termine della solidificazione varia, nella direzione di solidificazione, da C_1 a C_5^* in modo continuo dando luogo ad una lega monofasica di composizione media C_0 .

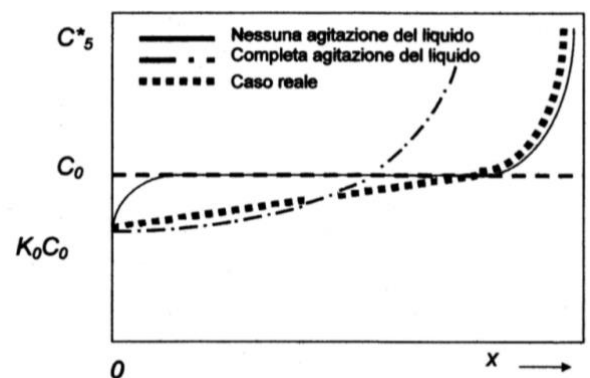


7.5.1 Distribuzione del soluto nella solidificazione monodirezionale

La composizione media di una lega solidificata con segregazione varia tra due valori $C_1 = K_0 C_0$ e C_5^* . Vogliamo stabilire per una lega A-B ($K_0 < 1$) l'andamento della composizione lungo la barra solidificata con segregazione. Per una solidificazione monodirezionale consideriamo due casi limite:

- L'omogeneizzazione del liquido è lenta in quanto dovuta solo alla diffusione;
- L'omogeneizzazione è assicurata quasi istantaneamente da un'efficace agitazione meccanica.

Nel caso (a) giunti allo stazionario la concentrazione di B nel solido sale rapidamente dal valore $K_0 C_0$ fino alla concentrazione C_0 e rimane costante finché l'interfaccia non raggiunge la parte finale della barra. Nel caso (b) la distribuzione del soluto B nella barra solidificata non presenta di fatto un tratto costante corrispondente alla concentrazione C_0 ma solo un andamento crescente. L'andamento reale si avvicina di più alla situazione del caso (b). In tutti i casi la porzione di barra, che solidifica per ultima, è più ricca di soluto B rispetto alla porzione iniziale: metodo della fusione a zone.



7.5.2 Macrosegregazione e microsegregazione

Il fenomeno della segregazione può presentarsi su diversa scala. Quando la disomogeneità di composizione chimica interessa zone le cui dimensioni sono confrontabili con quelle del getto, si parla di *macrosegregazione*. Per questa distinguiamo tre modi diversi:

- Segregazione normale: quella illustrata precedentemente.
- Segregazione inversa: osservata nelle leghe che presentano una concentrazione di solito più alta nella parte esterna del lingotto piuttosto che in quella interna. Affinché ci sia questo tipo di segregazione è necessario che la lega diminuisca il volume durante la solidificazione: i canali interdendritici si riempiono di liquido arricchito di soluto B, che viene poi risucchiato verso l'esterno per la contrazione dovuta alla solidificazione.
- Segregazione per gravità: i costituenti solidi e liquidi si separano per il loro diverso peso specifico.

Quando invece le disomogeneità riguardano zone grandi come i grani cristallini si parla di *microsegregazione*. Osserviamo tre diverse situazioni:

- Segregazione intercellulare;
- Segregazione interdendritica;
- Segregazione intergranulare.

7.6 Porosità

La porosità è riconducibile a tre cause principali:

- Fratture che si formano a seguito delle tensioni che insorgono perché differenti sezioni del getto si raffreddano con velocità diverse;
- Diminuzione di volume che accompagna la solidificazione della maggior parte dei metalli;
- Sviluppo di gas durante il raffreddamento.

La solubilità C_g di un gas in un metallo in funzione della pressione del gas P è descritta dalla **legge di Sievert** $C_g = k\sqrt{P}$ dove k è una costante. Fissata la pressione P la solubilità aumenta rapidamente al crescere della temperatura ed è descritta dalla relazione di Arrhenius $C_g = B e^{-\frac{Q}{RT}}$. Quando il liquido si trasforma in solido, quindi il gas comincia a segregare e nelle zone in cui la sua concentrazione supera il valore critico di saturazione, si possono formare delle bolle. Per la nucleazione e crescita delle bolle si possono fare le stesse considerazioni termodinamiche viste per la trasformazione di fase liquido-solido.

Un abbassamento di P favorisce la nucleazione delle bolle e viceversa. Per questa ragione i processi di fonderia, in cui una forte pressione è applicata sul metallo mentre sta solidificando, permettono di ottenere getti con minor porosità residua. Una volta che una bolla ha superato la dimensione critica, la crescita diventa progressivamente sempre più facile, considerando l'espressione:

$$P_g - P_L = \frac{2\gamma}{r}$$

P_g e P_L sono la pressione del gas nella bolla e la pressione esercitata sul liquido, γ la tensione superficiale liquido-gas e r il raggio della bolla. Se il raggio aumenta, la pressione differenziale diminuisce quindi dalla legge di Sievert la bolla è in equilibrio con concentrazioni di gas nel liquido via via decrescenti. Assorbendo gas la bolla ne impoverisce la porzione di liquido che la circonda: questo innesca un processo diffusivo con un flusso di atomi di gas dalle zone a più alta concentrazione (lontano dalla bolla) verso quella a minor concentrazione (attorno alla bolla).

In genere, le bolle che crescono rapidamente riescono a liberarsi, risalgono verso la superficie dove, se trovano il metallo già solidificato, danno luogo ad una grossa cavità altrimenti si rompono rilasciando gas. Possono presentarsi due diversi tipi di porosità: le *soffiature* (blowholes) che hanno forma sferica e si formano quando le bolle crescono molto lentamente oppure bolle che presentano una forma allungata *tubolare* (wormholes) che invece crescono con velocità intermedie. Una porosità molto più fine è quella che si osserva tra i rami delle dendriti o per effetto congiunto di sviluppo di gas e ritiro del metallo oppure solo per ritiro del metallo.

8. METALLURGIA DELLE POLVERI

La metallurgia delle polveri è un processo industriale per mezzo del quale sono prodotti componenti metallici di forma finita o quasi finita e permette la produzione di pezzi senza spreco di materiale anche con metalli altrimenti estremamente difficili da lavorare.

Principali vantaggi:

- Eliminazione o minimizzazione delle lavorazioni dell'utensile;
- Elevato grado di precisione dei particolari e delle finiture;
- Possibilità di scegliere la densità sulla base delle esigenze di applicazione;
- Buone proprietà tribologiche grazie alla porosità;
- Impiego di materiali innovativi (soddisfano prestazioni più sofisticate);
- Facilità di produzione di materiali compositi;
- Facilità di esecuzione di forme complesse.
- Investimenti iniziali relativamente modesti;
- Flessibilità degli impianti;
- Elevata velocità di produzione;
- Consumi energetici specifici ridotti.

Principali svantaggi:

- Impossibilità di produrre pezzi di grandi dimensioni e peso a causa dei costi elevati;
- Per un pezzo di geometria complesso, la progettazione deve tener conto di molti accorgimenti;

8.1 Tipologie dei prodotti sinterizzati

Ci sono diverse situazioni in cui si realizzano prodotti sinterizzati:

- Metalli ad alta temperatura di fusione.
- Leghe di componenti difficilmente miscibili allo stato liquido.
- Metalli di alta purezza, leghe di composizione rigorosamente controllata: si può partire da metalli di grande purezza ed è relativamente facile evitare la contaminazione di impurità.
- Metalli in cui un certo grado di porosità viene volontariamente accentuata in modo da avere un prodotto caratterizzato da un elevatissimo numero di piccoli canali comunicanti.
- Materiali compositi formati per sinterizzazione di miscele di polveri metalliche e non.
- Metalli duri, costituiti da miscele sinterizzate di carburi di elevatissima durezza.

8.2 I principali stadi della metallurgia delle polveri

8.2.1 La produzione delle polveri

Alcuni metalli facilmente volatili possono ottenersi in forma di polveri, facendone condensare rapidamente su una superficie fredda il vapore prodotto con riscaldamento. I metalli che formano sali solubili possono essere ottenuti sotto forma di polvere per *deposizione elettrolitica* con densità di corrente catodica elevata da soluzioni acquose diluite. Processi meccanici di produzione di polveri sono usati per pochi casi di metalli fragili. Il metodo più generale di produzione di polveri metalliche consiste nella cosiddetta *atomizzazione*, cioè nella dispersione di una vena liquida della sostanza con un forte getto di gas e vapore.

Le polveri ottenute da ognuno di questi procedimenti subiscono un processo di *essiccamento* a cui seguono vari test per definirne le caratteristiche (tipo la misura della velocità di flusso). La misura della densità apparente della polvere permette di valutare la sua attitudine a occupare gli spazi disponibili dello stampo.

8.2.2 La pressatura delle polveri

Il rapporto tra volume dei vuoti e volume totale per arrivare al 93%. Una vibrazione impressa al recipiente che contiene la polvere ne provoca un maggiore ammassamento. Se alla polvere sciolta si applica una pressione crescente si produce un progressivo aumento della densità apparente che tende al valore della densità del materiale compatto ottenuto da solidificazione. Se la pressione esercitata raggiunge un valore sufficientemente elevato, la massa di polvere pressata acquista una consistenza sufficiente a consentirne l'estrazione dallo stampo senza passare di nuovo allo stato incoerente. Il diverso valore della pressione da zona a zona porta a diversi valori della densità raggiunta nella pressatura.

8.2.3 L'aggiunta di lubrificante

Per ridurre queste differenze si usa aggiungere una piccola quantità di *lubrificante* (non superiore al 4%): questo dovrebbe agevolare lo scorrimento mutuo dei grani nella pressatura delle polveri negli stampi consentendo il raggiungimento di una più elevata densità. Se le polveri sono costituite da granuli con superfici irregolari l'efficacia del lubrificante è molto ridotta e varia col valore della pressione applicate (un eccesso può avere un effetto nocivo).

Se si adotta una miscelazione con lubrificante, particelle di questa sostanza saranno presenti nei vuoti che si formano tra le particelle della polvere metallica (porosità). Quando si inizia la compressione si ha dapprima un ulteriore addensamento dei grani con un rapido aumento della densità apparenti, poi questi cominciano a deformarsi plasticamente nelle innumerevoli zone di contatto, che si estendono progressivamente riducendo di pari passo le luci dei canalicoli di collegamento dei singoli spazi vuoti delimitati tra gruppi di grani a contatto.

Con l'ulteriore aumento della pressione il volume di queste cavità viene ridotto e ad un certo punto il lubrificante è costretto ad insinuarsi, in uno stato di pressione idrostatica, nei canalicoli la cui luce tende a restringersi progressivamente. Questa estrusione dal lubrificante dalla cavità è dannosa perché impedisce il contatto diretto e la saldatura dei canalicoli in cui viene spinto. Dopo il completo riempimento dei canalicoli ogni particella di lubrificante è soggetta ad una pressione idrostatica: si ha così un effetto peggiorativo per quanto riguarda la densità apparente raggiungibile con una data pressione. Nella pressatura senza miscelazione ogni aumento della pressione applicata alle polveri porta ad un'estensione delle zone di contatto tra granuli adiacenti. La lubrificazione delle parti degli stampi è invece sempre efficace, perché riveste la superficie di essi con un film eterogeneo fortemente aderente sul quale i granuli della polvere pressata scivolano più agevolmente. La lubrificazione delle pareti abbassa sensibilmente anche il valore dello sforzo occorrente per l'estrazione finale del pezzo pressato dallo stampo.

8.2.4 La sinterizzazione

Il processo di sinterizzazione consiste nel riscaldamento del pezzo compattato ad una temperatura sufficientemente elevata, pari ad almeno 2/3 della temperatura assoluta di fusione. Nelle zone di contatto tra i grani della polvere si ha, per diffusione termica, una saldatura. In tal modo la polvere addensata acquista coesione e durezza nettamente più elevate e allo stesso tempo aumentano sensibilmente anche la conducibilità elettrica e termica.

La densità del sinterizzato può divenire praticamente uguale a quella teorica se si esegue una pressatura a caldo. In tali condizioni un sinterizzato può avere caratteristiche meccaniche addirittura superiori a quelle di un uguale pezzo ottenuto mediante solidificazione e lavorazione plastica. Nei sinterizzati comuni la resistenza meccanica è sempre inferiore a parità di composizione del metallo: questo avviene perché la presenza di cavità riduce la sezione resistente oltre a provocare una concentrazione di tensioni per effetto d'intaglio.

Se il trattamento di sinterizzazione si esegue su un pezzo pressato composto di polveri di due metalli diversi si ha, in conseguenza del riscaldamento, oltre alla saldatura dei grani, una diffusione mutua delle diverse specie atomiche. In alcuni casi nella miscela di polveri sono presenti particelle di un metallo a basso punto di fusione: si ha allora formazione di fase liquida, che si insinua per capillarità nei pori presenti assicurando una perfetta saldatura dei grani degli altri costituenti grazie a fenomeni di diffusione reciproca in fase liquida. La sinterizzazione deve necessariamente effettuarsi in atmosfera riducente per non avere ossidazione dei metalli trattati.

8.3 Lavorazioni complementari

Per la maggior parte delle applicazioni i pezzi sinterizzati sono considerati finiti. In taluni casi sono necessarie altre operazioni per fornire determinate caratteristiche o rispettare determinate tolleranze.

Calibratura: permette di ridurre le tolleranze dimensionali del pezzo finito: viene inserito in uno stampo e successivamente sottoposto a compressione.

- **Ripressatura:** permette di ottenere il miglioramento delle proprietà fisico/meccaniche dei pezzi sinterizzati.
- **Sintero-forgiatura:** permette di produrre particolari metallici. Alla preforma si fa eseguire una forgiatura finale per arrivare alla forma complessa desiderata.
- **Infiltrazione:** consiste nella saturazione dei pori superficiali dei pezzi sinterizzati mediante metalli e leghe la cui temperatura di fusione è inferiore a quella del pezzo da infiltrare. Con la chiusura dei pori si rende stagno il pezzo e risultano incrementate la resistenza a fatica e le proprietà meccaniche in generale. Un problema è che fa perdere le tolleranze dimensionali raggiunte con la sinterizzazione e rende impossibile un'eventuale operazione di calibratura a causa dell'eliminazione della porosità.
- **Impregnazione:** consente di riempire le microporosità dei pezzi sinterizzati con oli lubrificanti o resine secondo le caratteristiche che si vogliono ottenere.
- **Lavorazioni meccaniche:** sono indispensabili nei casi in cui non si è in grado di realizzare determinate forme o rispettare determinate tolleranze dimensionali.
- **Tempra:** avendo i pezzi sinterizzati minore conducibilità termica di quelli compatti è necessario adottare velocità di raffreddamento minori per evitare distorsioni o rotture.
- **Cementazione:** è fortemente condizionata dal grado di porosità del materiale. Influisce molto sulla profondità di penetrazione degli elementi cementati.

8.4 I meccanismi della sinterizzazione

Si ha sinterizzazione quando le particelle della polvere sono portate a contatto ad una temperatura sufficientemente alta da dar luogo a movimenti diffusivi che permettono di saldare le particelle tra loro. La sinterizzazione di un materiale provoca sensibili variazioni nelle sue proprietà: aumentano la conducibilità, la resistenza meccanica, la duttilità. Normalmente si ha diminuzione della densità se la superficie della polvere libera gas assorbiti oppure se i lubrificanti racchiusi nei pori si decompongono; la diffusione inoltre può provocare porosità e questa, a sua volta, espansione.

8.4.1 Materiali monofasici

A parità di volume, l'energia totale di un grandissimo numero di particelle fini è maggiore di quella di un numero inferiore di particelle più grossolane. È quindi plausibile ammettere che la forza motrice nella sinterizzazione di polveri fini sia la riduzione dell'area superficiale e quindi dell'energia libera totale. Un modello di sinterizzazione assume le particelle sferiche: la geometria sferica delle particelle permette di correlare il raggio del collo x al raggio r delle particelle nel caso in cui ci sia contrazione e nel caso in cui non ci sia.

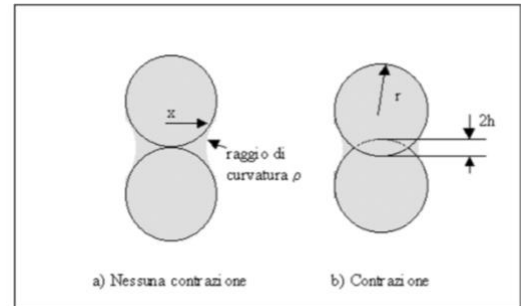


Fig. 2- Particelle sferiche a contatto nella sinterizzazione.

8.4.2 Materiali polifasici

In un materiale monofasico la porosità esistente è riempita dal vapore del materiale stesso. La presenza di altre fasi può dare luogo a meccanismi alternativi per il trasferimento di materia. Se una delle fasi fonde il metallo liquido diventa un mezzo estremamente efficace per trasferire massa. Al momento della fusione del componente liquido avviene il primo ritiro, inizialmente rapido, e la sua entità dipende dal volume del liquido che si forma. Il secondo stadio del ritiro è dovuto alla diffusione degli atomi del componente solido attraverso il film liquido esistente tra le particelle. Il ritiro finale più lento si verifica dal momento in cui i numerosi contatti tra le particelle adiacenti ad una singola particella entrano in competizione tra di loro per la diffusione di materia. La competizione tra i contatti interparticellari provoca una diminuzione di velocità di sinterizzazione. La presenza di bordi di grano vicino ai pori in questo stadio finale della sinterizzazione fa sì che l'addensamento del materiale possa continuare.

Un altro meccanismo riguarda l'effetto che secondo fasi solide si possono avere sulla velocità di diffusione: metalli come nichel o palladio aggiunti in percentuali minori dell'1% accelerano la sinterizzazione del tungsteno e del molibdeno agendo sul meccanismo di diffusione al bordo dei grani.

8.5 Processi innovativi nella metallurgia delle polveri

8.5.1 Pressatura isostatica a freddo

La densificazione si ottiene per effetto dell'applicazione di una pressione tramite un liquido: il materiale da addensare è contenuto entro forme deformabili, le cui pareti sono impermeabili. L'operazione di pressatura viene eseguita a temperatura ambiente. Dopo la pressatura isostatica, i pezzi solo pressati vengono sinterizzati. È possibile ottenere in modo economico delle forme complicate, dare agevolmente forma a materiali di difficili elaborazioni e controllare la frazione di porosità del materiale.

8.5.2 Pressatura isostatica a caldo

Agiscono simultaneamente pressione e temperatura elevate. Un fluido comprime in modo isostatico dei contenitori sigillati nei quali viene messa la polvere fino al riempimento completo. Le temperature dipendono dal materiale da addensare. L'azione simultanea di pressione e temperatura provoca insieme al densificazione e la sinterizzazione del materiale.

8.5.3 Formatura delle polveri direttamente in atomizzazione

Date le condizioni esistenti nell'ambiente (temperatura di poco inferiore a quella di fusione e atmosfera inerte), il materiale che cede nella forma vi sinterizza con rapidità replicandone la configurazione geometrica. La cessione di calore all'esterno da parte del materiale sinterizzato, ed il ritiro di sinterizzazione provocano una concentrazione dimensionale che consente di rimuovere agevolmente il pezzo grezzo dalla forma.

8.5.4 Spark Plasma Sintering

Sfrutta l'applicazione combinata di basso potenziale e alta corrente elettrica sulle polveri in fase di sinterizzazione. Questa induce scariche elettriche su scala microscopica tra le particelle sottoposte a pressione che provocano un riscaldamento localizzato. Il metodo permette di sinterizzare a temperature più basse e tempi più brevi.

8.6 Comparazione dei costi della metallurgia delle polveri con quelli di altri processi

8.6.1 Confronto con la lavorazione per asportazione di truciolo

La lavorazione per asportazione di truciolo si esegue a freddo e richiede tempi prolungati ed una strumentazione alquanto complessa. La metallurgia delle polveri è caratterizzata da grande rapidità: dopo la pressatura, il particolare ha già la forma voluta e dopo la sinterizzazione può essere direttamente utilizzato. Il principale utensile della metallurgia delle polveri, lo stampo, ha resistenza all'usura e durata superiore a quella degli utensili impiegati nella lavorazione al truciolo. I prodotti sinterizzati presentano inoltre maggiore uniformità. La tecnica dell'asportazione di truciolo risulta conveniente se il particolare può essere interamente lavorato alla stessa macchina utensile.

8.6.2 Confronto con la lavorazione senza asportazione di truciolo

Tecniche di fonderia e successiva lavorazione plastica:

Fusione: la fusione in terra o in conchiglia è il sistema più diffuso perché si presta bene per getti di medie o grandi dimensioni. Tuttavia, la sua messa in opera implica alcune fasi di una certa complessità, come l'approntamento di un modello con caratteristiche e tecniche particolari. Il prodotto finale difficilmente riesce tanto perfetto da venire impiegato immediatamente e quindi sono necessarie lavorazioni aggiuntive. La tecnica di fonderia comporta piccoli sprechi, un costo delle attrezzature abbastanza contenuto ma un consumo energetico sensibilmente superiore a quello della metallurgia delle polveri. La differenza più evidente riguarda la qualità del prodotto finale: la metallurgia delle polveri fornisce particolari di elevate precisione che la fusione può eguagliare solo se vengono eseguite costose operazioni complementari. Inoltre, la metallurgia delle polveri può utilizzare materiali o combinazioni di materiali non impiegabili nel processo di fusione.

Stampaggio: i prodotti stampati presentano tolleranze dimensionali correggibili solo con costose lavorazioni aggiuntive, il prodotto è così meno conveniente economicamente di quello basato sulla metallurgia delle polveri. Lo stampo per il procedimento di stampaggio è meno costoso di quello utilizzato nella metallurgia delle polveri, ma l'usura è notevolmente più elevata per le notevoli sollecitazioni.

Per quanto detto la metallurgia delle polveri, oltre a permettere la realizzazione di particolari complessi o l'impiego di metalli altrimenti difficilmente lavorabili si rileva un procedimento industriale indubbiamente redditizio per i bassi costi di lavorazione e per l'ottimo utilizzo delle materie prime e dell'energia.

9. LA SALDATURA DEI METALLI

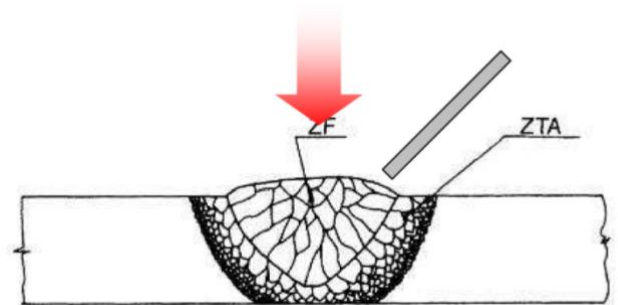
La *saldatura* è l'unione permanente di due parti metalliche ottenute realizzando la continuità del collegamento. La *saldabilità*, invece, è l'attitudine di un materiale a prestarsi alla realizzazione di collegamenti saldati con le volute caratteristiche. Distinguiamo la saldabilità operativa (tecnologia della saldatura), la saldabilità metallurgica (modificazione della struttura) e la saldabilità meccanica/costruttiva (proprietà dell'insieme).

9.1 Tipologie di saldatura

- Saldatura per fusione: una sorgente termica concentra una potenza sufficiente per portare a fusione i lembi da unire e l'eventuale metallo d'apporto.
- Brasatura: una sorgente termica porta a fusione solo un volume di metallo d'apporto che risolidificando tra i lembi da unire crea il collegamento.
- Saldatura a pressione: una pressione, spesso abbinata al riscaldamento dei lembi da unire consente la saldatura per fenomeni diffusivi o per "ricristallizzazione" a cavallo dell'interfaccia tra i due materiali.

9.1.1 Struttura di un giunto saldato per fusione

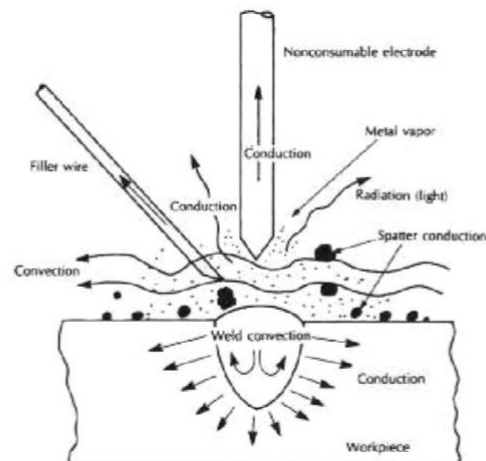
- Zona fusa (ZF) → origina il cordone di saldatura, è la parte di metallo che subisce direttamente l'operazione di fusione ed è composto dal metallo di fusione e dall'eventuale metallo d'apporto (*rapporto di diluizione*: volume metallo base fuso/volume totale zona fusa);
- Zona termicamente alterata (ZTA) → parte del giunto saldato che non prende parte alla fusione ma subisce modificazione per i cicli termici di saldatura;
- Metallo base → la rimanente porzione del giunto saldato.



Per ottenere la massima efficienza del giunto è necessario realizzare la completa penetrazione della zona fusa: per spessori contenuti è sufficiente la saldatura con lembi retti in uno o due passate contrapposte, altrimenti per spessori maggiori ricorre alla preparazione dei lembi e alla saldatura multipassata.

9.1.2 Cicli termici di saldatura

- Il calore viene dissipato per irraggiamento, convezione ma soprattutto per conduzione verso il materiale base;
- Le leggi di riscaldamento e raffreddamento dipendono dalla conducibilità termica del metallo e dalle caratteristiche geometriche del giunto;
- In zona fusa il metallo in solidificazione subisce delle concentrazioni di volume che generano tensioni e possibili microcricche (a caldo) oltre che distorsioni geometriche;
- In ZTA la rapidità dei cicli di raffreddamento può modificare significativamente la struttura del metallo.



9.1.3 Solidificazione di un giunto saldato

La traslazione della sorgente termica genera una pozza di fusione in movimento durante la saldatura. La crescita preferenziale dei grani coincide con la direzione normale alla superficie di separazione solido-liquido: a orma ellittica o a goccia. Da un punto di vista microscopico, il processo di solidificazione del metallo saldato prende origine dalla linea di fusione e si dice:

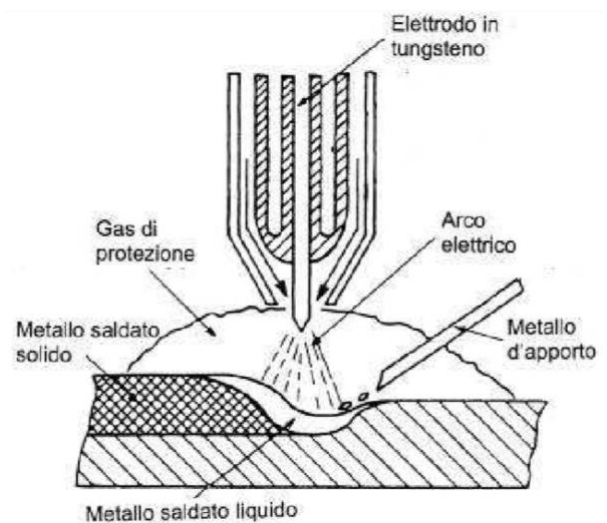
- *Epitassiale*: gli atomi del liquido si depositano sull'interfaccia in modo da estendere la struttura del solido, conservando la preesistente orientazione cristallografica dei grani nella ZTA;
- *Competitivo*: tra i grani in crescita, quelli con orientazione più favorevole (gradiente termico e orientazione cristallografica) crescono più velocemente eliminando gli altri.

9.2 Caratteristiche della saldatura

- Protezione del metallo fuso dall'ambiente. A caldo il metallo tende ad assorbire ossigeno, idrogeno e altri gas nocivi. La zona fusa può essere protetta dall'ossidazione mediante:
 - camera a vuoto;
 - atmosfera di gas inerte;
 - flusso granulare o rivestimento dell'elettrodo consumabile (scoria e fumi protettivi);
 - metodi misti.
- Procedimenti di saldatura. La sorgente termica può essere costituita da:
 - Fiamma derivante da combustione di un idrocarburo;
 - Effetto Joule (saldature a resistenza);
 - Arco elettrico tra un elettrodo e i lembi da saldare: ad arco con elettrodi consumabili rivestiti, sommerso, con filo elettrodo e gas protettivo (MIG/GMAW), con elettrodo infusibile e gas protettivo (TIG/GTAW);
 - Arco plasma;
 - Fascio laser;
 - Fascio elettronico.
- Saldatura al cannello ossiacetilenico. Per saldature completamente manuali, mediante torcia entro la quale fluiscono O_2 e C_2H_2 : i due gas vengono miscelati per dare una fiamma di combustione. A seconda della quantità di ossigeno rispetto all'acetilene, la fiamma può essere neutra, leggermente riducente, oppure ossidante. Il metallo d'apporto viene fornito manualmente, accostando una bacchetta.

9.3 Tipi di saldatura

- **TIG** (saldatura ad arco con elettrodo in tungsteno): gli elettroni vengono emessi dall'elettrodo negativo quando questo si riscalda e, accelerati dalla tensione tra catodo e anodo, ionizzano per urto le molecole di gas interposte.
- **SMAW** (saldatura ad arco con elettrodo rivestito): l'elettrodo fusibile costituisce il materiale d'apporto ed è rivestito con sostanze che fondono generando gas protettivo e scoria.
- **MIG** (saldatura con elettrodo consumabile metallico): procedimento semiautomatico in cui il filo (materiale d'apporto) - elettrodo consumabile fluisce attraverso la torcia.
- **SAW** (saldatura ad arco sommerso): un flusso granulare copre e scherma la zona dell'arco e, fondendo, crea della scoria protettiva del flusso a valle.



Saldatura TIG

10. RECUPERO, RICRISTALLIZZAZIONE E CRESCITA DEL GRANO

Materiali fortemente deformati plasticamente presentano un alto grado di *incrudimento*: se si deve impartire ad un metallo una grossa deformazione plastica, si alternano alle lavorazioni meccaniche trattamenti termici atti a ridurre la densità dei difetti cristallini e conseguentemente la sua resistenza meccanica.

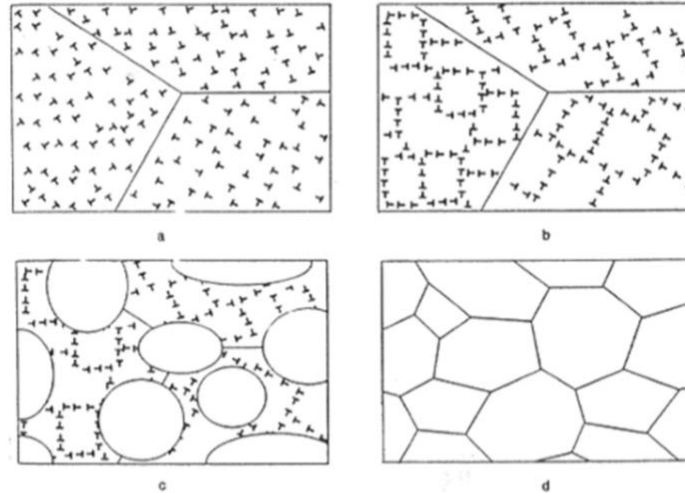


Fig. 1- Materiale deformato (a). Struttura dopo il recupero (b). Ricristallizzazione parziale (c). Ricristallizzazione primaria completata: il materiale ora è fatto di grani nuovi privi di difetti cristallini (d).

A partire dal metallo deformato (a) che presenta un'alta densità di dislocazioni diversamente orientate, si ha il primo stadio (b) che è il *recupero*. Durante il recupero diminuisce la densità di difetti di punto e soprattutto di dislocazioni a seguito di fenomeni di annichilazione di dislocazioni di segno opposto. Durante la ricristallizzazione primaria (c-d) si formano nuovi grani esenti da difetti cristallini, che si espandono fino a occupare tutto il materiale.

10.1 Energia immagazzinata durante la deformazione plastica

La maggior parte dell'energia spesa per deformare un metallo si trasforma in calore, una piccola parte invece viene "immagazzinata" sotto forma di dislocazioni e difetti di punto. L'energia immagazzinata rappresenta la forza motrice (*driving force*) sia per il recupero che per la ricristallizzazione: questa comincia infatti nella regione del materiale dove la microstruttura è più eterogenea. Un materiale con una distribuzione omogenea di dislocazioni non ricristallizzerà così facilmente come un materiale con la stessa densità di dislocazioni ma distribuite non in modo omogeneo.

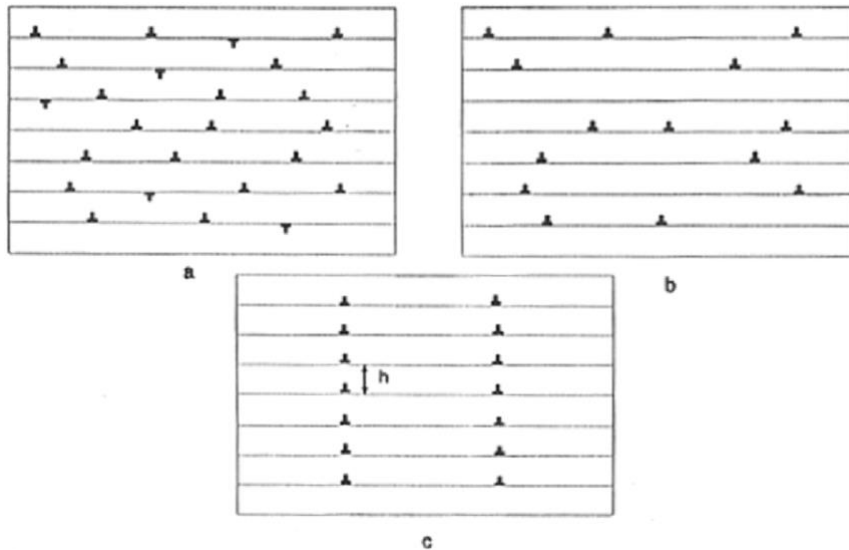
Recupero e ricristallizzazione sono due processi competitivi fra loro. L'entità del recupero dipende dalla facilità con cui il materiale riesce a ricristallizzare. Una volta che avuto luogo la ricristallizzazione e la substruttura deformata è stata consumata non può più avere luogo il processo di recupero: se il recupero è di grossa entità si abbassa la driving force per la ricristallizzazione con conseguenza per la cinetica di questo processo. Si può dire che solo i metalli possono avere un recupero completo; i metalli deformati a fondo ricristallizzano molto facilmente e quindi il recupero è solo parziale.

Il metodo più diretto per misurare l'energia è basato su misure calorimetriche: un parametro di grande importanza è l'*energia di stacking fault* che determina la facilità con cui le dislocazioni si dissociano in parziali e che quindi influenza la velocità di climb.

10.2 Recupero (recovery)

10.2.1 Formazione dei sub-grani

Il recupero di un cristallo, che contiene un numero diseguale di dislocazioni, parte da uno stato deformato (a) che a seguito di processi di annichilazione di dislocazioni di segno opposto si evolve nella struttura (b) dove sono presenti solo le superstiti dislocazioni dello stesso segno. Queste infine si riorganizzano formando dei sub-contorni (c); questo processo si chiama *poligonizzazione*. In leghe con energia di S.F. medio-alte si presentano strutture formate da celle tridimensionali con muri formati da grovigli di dislocazioni. Quelli con bassa energia di S.F. ricristallizzano prima che abbia luogo il recupero.

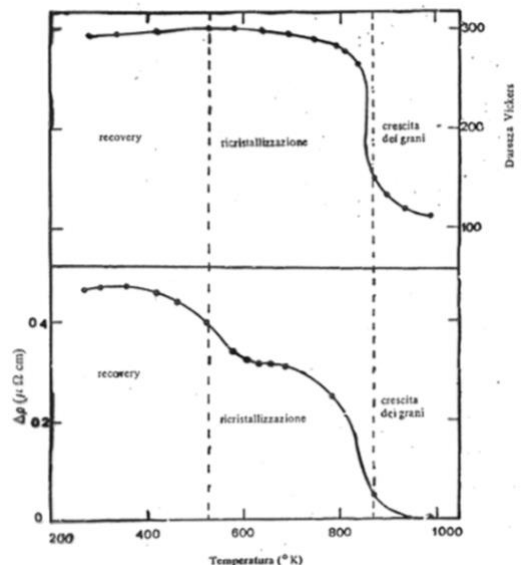


Una struttura a sub-grani non possiede ancora un'energia bassa se confrontata con una struttura ricristallizzata; l'energia può essere ulteriormente abbassata mediante la formazione di una struttura sempre a sub-grani ma più grossolana. I sub-grani possono ruotare mediante processi diffusivi finché non scompaiono le differenze di orientazione cristallografica.

Spesso l'inizio della ricristallizzazione impedisce il recupero di produrre strutture con sub-grani di grosse dimensioni. La presenza di precipitati, ritardando l'inizio della ricristallizzazione, permette una maggiore crescita dei sub-grani, la cui cinetica è controllata dalla crescita delle particelle della seconda fase. Il processo di recupero può avere luogo anche durante la deformazione plastica se i metalli sono deformati a caldo, grazie alla più alta mobilità delle dislocazioni: *recupero dinamico*.

10.2.2 Studio dell'evoluzione strutturale

Le trasformazioni possono essere monitorate e studiate attraverso la misura di alcuni parametri fisici particolarmente significativi. Durezza e resistività elettrica subiscono variazioni negli stati successivi al recupero. La durezza subisce un calo importante nella fase conclusiva della ricristallizzazione e nella fase successiva di crescita del grano. Durante il recupero la variazione di durezza è limitata mentre la resistività elettrica diminuisce: questo comportamento si spiega con la formazione dei sub-grani i cui bordi rappresentano ostacolo al movimento delle dislocazioni e quindi alla deformazione plastica.



10.3 Ricristallizzazione

10.3.1 Le leggi della ricristallizzazione

La ricristallizzazione comporta la formazione di nuovi grani senza difetti cristallini. Molti fattori influenzano la ricristallizzazione dei metalli e possono essere riassunti nelle seguenti leggi:

- È necessaria un minimo di deformazione;
- Tanto più è basso il tasso di deformazione tanto è più alta la temperatura necessaria a dar luogo alla ricristallizzazione;
- All'aumentare del tempo di trattamento termico diminuisce la temperatura;
- La dimensione finale del grano dipende principalmente dal tasso di deformazione e in misura minore dalla temperatura di trattamento;
- Il tasso di lavorazione meccanica che produce un certo incrudimento aumenta all'aumentare della temperatura a cui si effettua la lavorazione;
- Continuando a riscaldare il materiale dopo che è completamente ricristallizzato si induce una crescita del grano.

10.3.2 Formazione dei nuclei di ricristallizzazione

La ricristallizzazione parte dalla crescita di un piccolo volume privo di difetti cristallini, che però si trovava ad essere già presente nella microstruttura deformata. Un meccanismo proposto per spiegare la formazione di questi cristalli o nuclei senza difetti è quello della *migrazione del bordo di grano indotta da stress*. In questo caso il bordo di grano ad alto angolo già esisteva.

In altri casi la ricristallizzazione ha origine in altre zone del materiale:

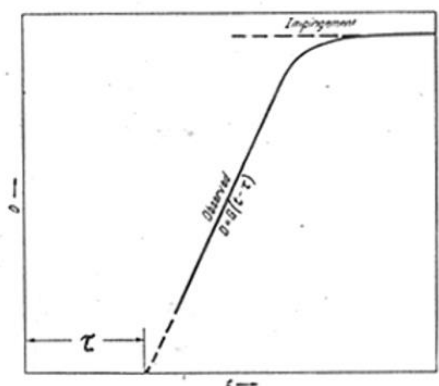
- a) La ricristallizzazione parte da celle di dislocazioni o sub-grani;
 - b) L'orientazione del nucleo è presente nel materiale deformato;
 - c) La nucleazione ha luogo per crescita di sub-grani;
 - d) Per formare un bordo a grande angolo deve esistere un gradiente di orientazioni a lungo raggio;
 - e) Siti di nucleazione preferenziali sono le bande di scorrimento e i geminati.
- *Migrazione di un bordo di grano indotta da stress*: consiste nella formazione di una specie di protuberanza nella zona di confine tra due aree con diverse sub-strutture. Il fenomeno è promosso da una diversa densità di dislocazioni dalle due parti del bordo. Il risultato del movimento del bordo di grano è la formazione di una zona libera da dislocazioni o altri difetti, cioè un nucleo di materiale ricristallizzato.

10.3.3 Crescita dei nuovi grani

Le curve di ricristallizzazione hanno una forma a S: esiste sempre un tempo di incubazione τ , poi i nuovi grani cominciano a crescere. La loro dimensione media D varia secondo la legge $D = G(t - \tau)$. Il tempo di incubazione τ è quello necessario per formare i nuclei, alcuni dei quali poi cresceranno.

All'inizio la crescita è libera e a questo stadio corrisponde la massima pendenza della curva. Quando i grani vengono a contatto tra loro ed il volume del materiale non ancora ricristallizzato decresce, la velocità di ricristallizzazione diminuisce e di conseguenza anche la pendenza della curva.

Dal momento che la ricristallizzazione non dipende esclusivamente dalla temperatura ma anche da tanti altri fattori, si osservano secondo le condizioni specifiche diversi valori dell'energia di attivazione, ragione per cui non è l'energia di un singolo processo fisico ma la somma di diverse energie di attivazione.



- *Effetto della temperatura sulla cinetica di ricristallizzazione.* Per trattamenti isotermi si osserva che la stessa frazione di materiale ricristallizzato si ottiene per tempi più brevi aumentando la temperatura.
- *Effetto della dimensione del grano iniziale.* La ricristallizzazione procede più rapidamente per dimensioni di grano iniziali più piccole. Dal momento che spesso la deformazione non è omogenea su tutto il campione allora non tutte le sue parti ricristallizzano alla stessa velocità (si misura un valore medio). La grandezza finale dipende dalle condizioni iniziali: tutti i fattori che favoriscono un gran numero di nuclei oppure una velocità di alta nucleazione portano ad una taglia piccola dei grani che risultano dalla ricristallizzazione.
- *La temperatura di ricristallizzazione.* È definita come la temperatura alla quale il materiale altamente deformato ricristallizza completamente in un'ora. I materiali sono più sensibili alla temperatura del trattamento isoterma che al tempo di trattamento. Metalli con punto di fusione più alto hanno anche temperatura di ricristallizzazione più alta. Dal momento che la migrazione di un bordo di grano implica movimenti diffusivi attraverso il bordo stesso, la struttura influenza altamente la sua mobilità. Quando aumenta il livello di impurità, la velocità dei bordi con orientazione random cade a valori molto bassi.

10.4 Crescita del grano

Quando la ricristallizzazione primaria, guidata dall'energia immagazzinata con la deformazione plastica, è completata la struttura non è ancora stabile poiché esistono i bordi di grano. Un ulteriore abbassamento dell'energia libera può essere ottenuto mediante una diminuzione dell'area totale dei bordi di grano cioè con la crescita del grano. La driving force della crescita del grano è la diminuzione dell'area dei bordi di grano.

La crescita del grano è un fenomeno molto più lento della ricristallizzazione primaria ed è soggetto più facilmente d'un'azione di bloccaggio da parte di atomi di soluto oppure particelle. In una struttura irregolare alcuni bordi sono curvi per avere condizioni di equilibrio in punti tripli. La crescita del grano avviene attraverso il movimento dei bordi di grano: essendo la loro velocità inversamente proporzionale al raggio di curvatura, la velocità di crescita è inversamente proporzionale alla dimensione media dei grani cristallini.

10.4.1 Fattori che influenzano la crescita del grano

- a) Atomi di soluto;
- b) Dimensione del grano maggiori dello spessore del campione;
- c) Spiccata tessitura: troppi grani hanno la stessa orientazione quindi esistono bordi di bassa energia e scarsa mobilità;
- d) Particelle di una seconda fase.

In taluni casi succede che un grano cresca molto più rapidamente di quelli che lo circondano. La *crescita abnorme* può avere luogo nei materiali che presentano una forte tessitura. In questo caso la maggioranza dei grani ha la stessa orientazione oppure una piccola differenza. Se qualche grano ha orientazione diversa da quella della grande maggioranza, allora i suoi bordi saranno molto mobili e potrà crescere molto più rapidamente degli altri.

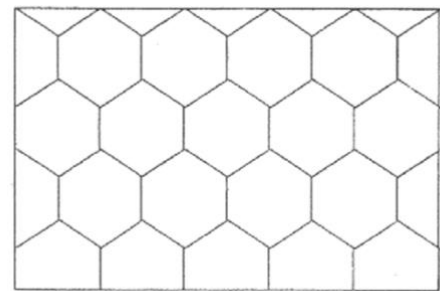


Fig. 14- La struttura esagonale costituisce una forma stabile dei grani.

11. RAFFORZAMENTO DEI METALLI

Numerosi processi fisici possono essere sfruttati per migliorare le proprietà meccaniche delle leghe metalliche di interesse ingegneristico. I principali fra questi meccanismi sono connessi con:

- 1) Dimensione del grano cristallino;
- 2) Strutture con più fasi metalliche;
- 3) Indurimento da soluzione solida;
- 4) Indurimento da precipitazione;
- 5) Indurimento dovuto a dispersione di particelle ceramiche fini;
- 6) Rafforzamento dovuto a fibre;
- 7) Strutture di incrudimento;
- 8) Orientazione preferenziale dei grani cristallini (*tessiture*).

11.1 Dimensione del grano cristallino

I bordi di grano hanno grossa influenza sulla deformazione plastica. A bassa temperatura essi sono di ostacolo al moto delle dislocazioni. Pertanto, la resistenza del metallo aumenta se la dimensione media del grano decresce. Ad alta temperatura la deformazione può aver luogo per scorrimento del bordo di grano. La resistenza della deformazione ai bordi di grano è una delle principali cause di rottura ad alta temperatura. Siccome le impurità tendono a segregare ai bordi, la frattura intergranulare è fortemente influenzata dalla composizione.

La deformazione di scorrimento dei giunti intercristallini diventa predominante al di sopra della *temperatura equi-coesiva*: sopra questa temperatura i bordi di grano costituiscono zone di debolezza del cristallo quindi la resistenza del materiale aumenta al crescere della dimensione di grano. Per contro, sotto questa temperatura, grani più piccoli implicano maggiore resistenza meccanica.

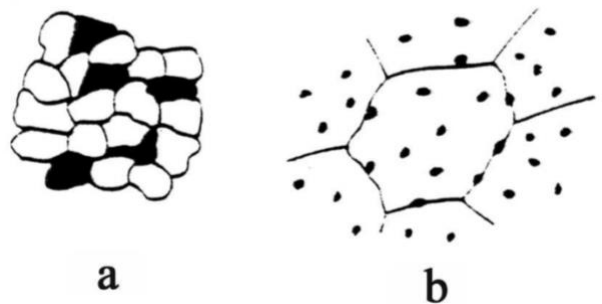
Tutte le dislocazioni sono ancorate e immobili finché non si raggiunge il carico di snervamento. Qui la deformazione inizia in un solo grano con orientazione favorevole rispetto al carico esterno applicato. Una sorgente emette dei loop di dislocazioni, che si muove verso il bordo di grano dove viene fermato. Le dislocazioni impilate al bordo producono una concentrazione di sforzo nel grano adiacente. Se questo è sufficientemente alto vengono attivate sorgenti nel grano vicino, le quali a loro volta produrranno altri loop e così via.

11.2 Strutture con più fasi metalliche

Solo poche leghe permettono una completa solubilità di due o più elementi, la maggioranza di leghe commerciali presenta due o più fasi. I tipi di microstrutture, che in genere si osservano possono essere:

- a) Le dimensioni dei grani della fase 1 e della fase 2 sono confrontabili;
- b) Una fase è dispersa nei grani dall'altra e ha grani di dimensioni molto più piccole.

In alcuni casi il rafforzamento è dovuto a particelle non duttili. L'origine di queste seconde fase non duttili può essere un processo di precipitazione oppure una dispersione dall'esterno.



Molti fattori giocano un ruolo nel processo di indurimento dovuto ad una seconda fase:

- i) Dimensione, forma, numero e distribuzione delle particelle della seconda fase;
- ii) Resistenza meccanica, la duttilità ed il comportamento durante incrudimento;
- iii) Orientamento e grado di combaciamento delle due fasi;
- iv) Energia di interfaccia e legame di interfaccia tra le diverse fasi.

Se entrambe le fasi sono duttili e se i loro contributi alle proprietà della lega bifasica sono indipendenti, per prevedere il comportamento meccanico della lega si possono fare due ipotesi estreme:

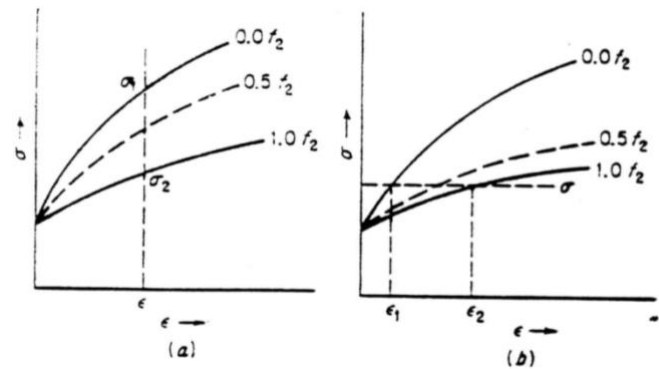
- a) La deformazione è uguale in ogni fase;
- b) Lo stato tensione è uguale in ogni fase.

Dalla prima ipotesi discende che gli stress si ripartiscono in modo diverso nelle due fasi. Lo sforzo totale applicato $\bar{\sigma}$ può essere espresso come somma degli sforzi a cui sono sottoposte le due fasi moltiplicati per le rispettive frazioni di volume:

$$\bar{\sigma} = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2 \text{ dove } f_1 \text{ e } f_2 \text{ sono le frazioni delle due fasi } (f_1 + f_2 = 1).$$

Dalla seconda ipotesi discende che le deformazioni si ripartiscono in modo diverso nelle fasi:

$\bar{\epsilon} = f_1\epsilon_1 + f_2\epsilon_2$ entrambe sono ipotesi estremamente semplificate le leghe reali hanno di fatto un comportamento intermedio tra questi estremi.

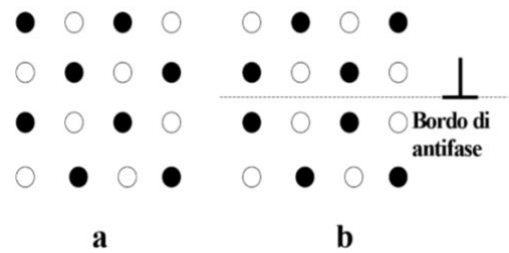


11.3 Indurimento da soluzione solida

L'introduzione di atomi di soluto in soluzione solida nel reticolo del solvente produce una lega più forte del metallo puro. Nel reticolo del solvente gli atomi di soluto possono sostituirsi ad atomi di solvente (*soluzione solida sostituzionale*) oppure occupare posizioni interstiziali (*soluzione solida interstiziale*). Vari fattori devono essere spiegati per spiegare l'indurimento da soluzione solida:

- **Dimensione relativa.** Gli atomi di solvente e soluto hanno diverse dimensioni per cui l'introduzione di soluto nel reticolo di solvente comporta una distorsione reticolare ϵ , tanto maggiore quanto più alta è la sua concentrazione.
- **Interazione elettrica.** La nuvola elettronica presente nel metallo tende a resistere alla compressione e quindi cerca di ridistribuirsi nel cristallo. Gli elettroni hanno la tendenza a muoversi dalla zona in compressione di una dislocazione verso la zona in tensione dando così luogo alla formazione di un dipolo elettrico. In un solvente monovalente gli elettroni di conduzione introdotti da un atomo polivalente tenderanno ad allontanarsi lasciando un eccesso di carica positiva attorno allo ione di soluto.
- **Interazione chimica.** Certi metalli presentano dislocazioni dissociate che delimitano una regione (stacking fault) dove la struttura periodica del reticolo è alterata. Il soluto preferenzialmente si dispone nelle regioni di stacking fault, e alterando localmente la composizione chimica, abbassa l'energia di stacking fault provocando maggiore spaziatura tra le dislocazioni parziali.
- **Interazione configurazionale.** Il passaggio di una dislocazione attraverso una zona dove esistono legami A-B tende a ridurre il numero di questi legami attraverso il piano di scorrimento. Questo farà crescere l'energia del sistema se i legami A-B sono quelli favorite.
- **Interazioni con super-reticoli.** Strutture aventi ordine a lungo raggio. Il passaggio di una singola dislocazione attraverso una zona del materiale, che presenta un ordine a lungo raggio, provoca uno slittamento pari ad un passo reticolare rompendone l'ordine. La superficie che divide le due porzioni di reticolo ordinato fuori fase si chiama *bordo antifase*.

Atomi della stessa specie si fronteggiano lungo il bordo di antifase mentre prima del passaggio ogni atomo di tipo A aveva di fronte un atomo di tipo B e viceversa. La formazione di un bordo antifase aumenta l'energia libera di Gibbs nel sistema pertanto è molto difficile che una singola dislocazione riesca a muoversi attraverso una struttura ordinata. In genere, per attraversare un super-reticolo, le dislocazioni si muovono a coppie in modo tale che lo slittamento dovuto al passaggio della seconda dislocazione ripristini l'ordine interrotto dal passaggio della prima.

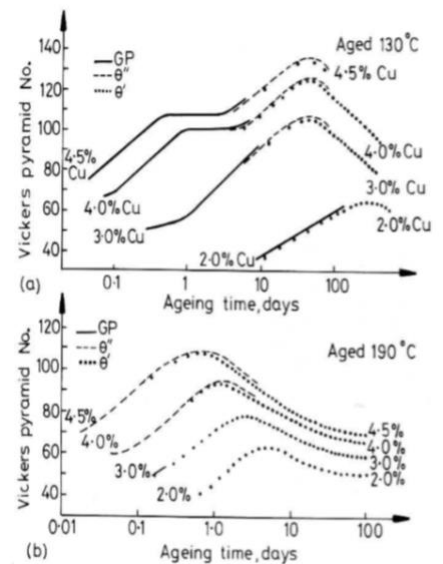


La resistenza al moto delle dislocazioni dovuta a uno o più dei fattori descritti determina il rafforzamento del metallo. Se la linea di una dislocazione rimanesse diritta durante tutto il movimento, l'effetto complessivo delle interazioni con atomi di soluto disposti casualmente sarebbe nullo. Le dislocazioni non rimangono diritte ma si flettono per rendere minima l'energia di interazione con i difetti puntuali.

11.4 Indurimento da precipitazione

La formazione dei precipitati in una lega metallica costituisce di fatto un ostacolo al movimento delle dislocazioni e quindi provoca un miglioramento delle proprietà meccaniche. A parità di volume della seconda fase, una popolazione di tanti precipitati di piccola dimensione produce effetti superiori a quelli dovuti a pochi precipitati di taglia superiore.

Le curve mostrano come, indipendentemente dalla temperatura di trattamento, al crescere del contenuto di Cu cresce anche il valore massimo di durezza che può essere raggiunto. Questo è dovuto al fatto che crescendo il contenuto di Cu cresce il volume totale dei precipitati che si formano. Si vede inoltre che alla temperatura più bassa (130 °C) il valore massimo di durezza è maggiore ma il picco si raggiunge per tempi molto più lunghi di trattamento.



11.5 Indurimento dovuto a dispersione di particelle ceramiche fini

La dispersione di una seconda fase, insolubile nella matrice metallica e costituita da piccole particelle, in genere ceramiche, produce un indurimento del materiale. La differenza tra queste forme di indurimento sta nel fatto che nelle leghe, che induriscono per precipitazione, la seconda fase è solubile ad alta temperatura mentre nella lega indurita per fase dispersa la particella non è mai solubile. In questo caso l'interfaccia tra matrice e seconda fase è incoerente.

Le particelle possono agire come barriere verso il moto delle dislocazioni in due modi:

- Possono essere attraversabili dalle dislocazioni con una tensione applicata molto più alta di quella necessaria per muovere le dislocazioni nella matrice.
- Possono essere impenetrabili cosicché le dislocazioni potranno superarle solo con brusche variazioni di curvatura.

11.6 Rafforzamento dovuto a fibre

Materiali di alta resistenza meccanica e con alto rapporto resistenza-peso possono essere ottenuti incorporando in una matrice duttile delle fibre con grande resistenza meccanica ed un alto valore del modulo elastico E . I materiali rinforzati con fibre fanno parte dei *materiali compositi*. Nei materiali rinforzati con fibre sono queste a sopportare praticamente tutto il carico mentre la matrice serve per trasmettere il carico alla fibra, per proteggere le fibre da danneggiamenti superficiali e per separare le singole fibre. Nei compositi con particelle il rafforzamento dipende principalmente da fenomeni di incrudimento che le particelle inducono nella matrice.

Poiché matrice e fibre hanno moduli elastici alquanto diversi, quando il materiale viene messo in trazione lungo l'asse delle fibre, si determina un complesso campo di sforzi nel provino. Affinché l'efficacia della fibra possa esprimersi è necessario che il flusso plastico non raggiunga il centro della fibra prima che questa sia giunta in condizioni di cedimento. Esiste una lunghezza critica per le fibre:

$$L_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_0}$$

Quando le fibre sono più lunghe della lunghezza critica il materiale cede per rottura delle fibre quindi si realizzano le condizioni ottimali e la resistenza è massima. Le curve sforzo-deformazione di materiali compositi con rinforzo di fibre mostrano quattro stadi:

- 1) Fibra e matrice si deformano elasticamente:

$$E_c = E_f f_f + E_m f_m = E_f + f_m (E_m - E_f)$$

- 2) La matrice si deforma plasticamente mentre la fibra è ancora in deformazione elastica: inizia per uno stress uguale a quello che provoca scorrimenti plastici nella matrice senza fibre.

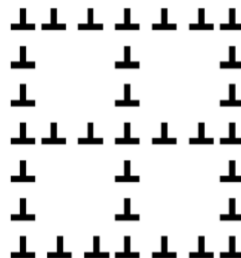
$$E_c = E_f f_f + \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)_m f_m$$

Dal momento che la pendenza nella curva σ - ε è minore di E_m l'ultimo termine è piccolo quindi $E_c \approx E_f f_f$. Il composito reagisce in modo quasi elastico. Lo sforzo di snervamento σ_c è dato da $\sigma_c = \sigma_f f_f + \sigma_m^l (1 - f_f)$ dove σ_f è lo sforzo di snervamento della fibra e σ_m^l quello della matrice quando le fibre sono deformata a σ_f .

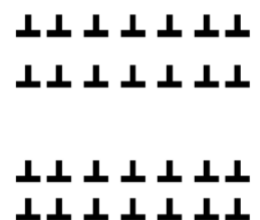
- 3) Fibra e matrice subiscono deformazione plastica;
- 4) La fibra si rompe e con essa il materiale composito.

11.7 Strutture di incrudimento

Come si è già detto, a seguito della deformazione plastica a freddo, i metalli incrudiscono. Questo comporta un generale rafforzamento del metallo, in particolare un aumento della sua durezza. Le strutture di deformazione (quelle che si generano per deformazione plastica) variano da metallo a metallo. Nei metalli con alta energia di stacking fault si osservano strutture a celle, mentre in quelle con bassa energia si osservano filari co-planari di dislocazioni. Per questo metalli con bassa energia di stacking fault difficilmente presentano il fenomeno del cross-slip e quindi non danno luogo a strutture cellulari.



Struttura a celle



Dislocazioni co-planari

11.8 Tessiture

I monocristalli in genere hanno proprietà molto diverse nei piani e direzioni cristallografiche. In altre parole, essi presentano una spiccata *anisotropia*. Nei policristalli sono presenti tanti grani e, se le loro orientazioni sono perfettamente casuali, il carattere strettamente direzionale delle proprietà si viene a perdere. Tuttavia, è raro che un metallo abbia i grani orientati in modo perfettamente casuale. I principali fattori che influenzano una tessitura sono:

- Composizione della lega (impurità, presenza di seconde fasi...);
- Grado, modalità e temperatura di deformazione plastica;
- Eventuali differenze tra superficie e strati più interni;
- Temperatura di rinvenimento;
- Velocità di riscaldamento alla temperatura di trattamento termico.

Una tessitura idonea può produrre laminati con una resistenza eccezionalmente alta in certe direzioni. Una forte tessitura può avere anche un effetto decisivo sulla vita a fatica. L'andamento riscontrato in campioni con grani diversamente orientati viene attribuito alla soppressione del processo di geminazione meccanica nei provini di tipo L. inoltre, la presenza di eventuali tessiture nelle lamiere influenza notevolmente la formabilità per imbutitura profonda. Una rapida riduzione dello spessore t favorisce una prematura frattura cosicché bassi valori della deformazione plastica necessariamente implicano bassa deformabilità.

12. ALLUMINIO

L'alluminio viene estratto attraverso una serie di passaggi successivi da un minerale chiamato *bauxite*. La bauxite contiene due forme di ossido idrato di alluminio: viene spezzata e poi macinata, si mescola poi con una soluzione di soda caustica e pompata in una grossa autoclave. Qui in pressione e a temperature tra 110 e 270°C l'alluminia è disciolta in forma di alluminato di sodio. L'alluminio primario è prodotto dall'elettrolisi dell'allumina in sali di fluoro fusi.

12.1 Proprietà e limiti

- ✓ Presenta un comportamento duttile e non interagisce a basse temperature;
- ✓ Buona conduttività elettrica;
- ✓ Buona conduttività termica;
- ✓ Il coefficiente di dilatazione è due volte quello del ferro;
- ✓ Idoneo per operazioni di fonderia;
- ✓ È molto resistente alla corrosione perché si ricopre di uno strato di ossido protettivo;
- ✓ Riciclabilità molto alta;
- ✓ Non è magnetico (supporta elevati voltaggi).

I limiti sono invece, bassa durezza, nessun limite a fatica, bassa resistenza ad usura e problemi nella saldatura.

12.2 Elementi di lega

Possiamo distinguere inoltre i principali *elementi di lega* con le loro relative proprietà:

- **Cu**→aumenta le proprietà meccaniche ma diminuisce la resistenza alla corrosione;
- **Si**→migliora la colabilità e aumenta la resistenza alla corrosione;
- **Mg**→diminuisce la densità, migliora la resistenza alla corrosione in ambiente alcalino e in mare;
- **Mn**→aumenta la resistenza meccanica e alla corrosione;
- **Zn**→migliora le proprietà meccaniche resistenziali.

- *Alluminio con purezza min 99.00%*: non trattabili termicamente, elevata conducibilità, basse proprietà meccaniche, buona lavorabilità, eccellente resistenza alla corrosione (fili elettrici, pentolame).
- *Al-Cu*: trattabili termicamente, non hanno una buona resistenza alla corrosione (prodotti aeronautici, automobilistici, bulloneria).
- *Al-Mn*: non trattabili termicamente, leghe a media resistenza e buona saldabilità (laminazione, campo edile, pentolame, impiantistica chimica).
- *Al-Si*: non trattabili termicamente, modesta duttilità (fili di saldatura);
- *Al-Mg*: non trattabile termicamente, resistenza meccanica medio-alta, buona resistenza alla corrosione, buona saldabilità (strutture per imbarcazioni).
- *Al-Mg-Si*: trattabili termicamente, resistenza meccanica non ottima, buona formabilità, buona resistenza alla corrosione (edilizia, trasporti).
- *Al-Zn-Mg-(Cu)*: trattabili termicamente, resistenza meccanica molto elevata, modeste proprietà a fatica, bassa resistenza alla corrosione (aeronautica, ponti).

12.2.1 Leghe da fonderia dell'alluminio

L'alluminio è uno dei metalli più versatili in fonderia: bassa temperatura di fusione, elevata fluidità di molte leghe, buona finitura superficiale ottenibile nei getti. Ma ci possono essere degli inconvenienti che derivano dall'elevato ritiro di solidificazione, dall'alto coefficiente di dilatazione (tensioni residue, cricche) e dalla tendenza all'assorbimento di idrogeno (porosità). Tra gli elementi tipici nelle leghe da fonderia si ha il **Si**: migliora la fluidità della lega, abbassa il punto di fusione e il coefficiente di dilatazione, migliora la resistenza alla corrosione.

12.3 Resistenza alla corrosione dell'alluminio

Se esposta all'atmosfera, una superficie di alluminio genera uno strato di ossido di circa 5nm compatto, continuo, compresso che agisce come protezione dall'ulteriore attacco: nonostante l'elevata reattività dell'alluminio lo strato è responsabile del buon comportamento a corrosione.

- *Corrosione uniforme*: generalizzato per la solubilità dell'ossido di alluminio nell'ambiente;
- *Corrosione galvanica*: per accoppiamento con altro metallo più nobile in presenza di soluzioni acquose areate, regolata dai valori dei potenziali di corrosione dell'accoppiamento;
- *Attacco localizzato (Pitting)*: ossido insolubile ma attacco in "punti deboli" associato a fenomeni elettrochimici per la presenza di microcostituenti catodici;
- *Corrosione intergranulare*: attacco selettivo del bordo di grano per meccanismi galvanici;
- *Corrosione per esfoliazione*: si sviluppa lungo i piani longitudinali in laminati fortemente ridotti, sulla superficie si notano distacchi di "fogli" legati al rigonfiamento.
- *Stress corrosion cracking*: effetto combinato di sollecitazione meccanica, azione corrosiva e del tempo.

12.3.1 Trattamenti di ossidazione anodica

Mediante processi elettrochimici si ottengono stati di ossidazione molto più spessi e resistenti ai carichi meccanici, all'usura e alla corrosione. L'ossido deve essere parzialmente solubile per subire una lieve controllata dissoluzione nell'elettrolita e creare una struttura porosa che prolunghi il passaggio di corrente. In seguito, questa viene sigillata per ossidazione in acqua.

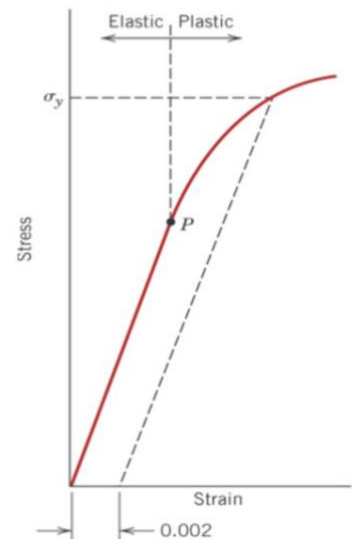
Possiamo trovare inoltre diverse **applicazioni automobilistiche** come nei gruppi operativi (testata motore, collettori aspirazione, carcassa alternatore, coppa d'olio...), nel telaio (cerchi ruote, scatola sterzo...), sistema di raffreddamento (radiatore, pompa dell'acqua...).

13. MECHANICAL TESTING

13.1 Proprietà derivanti da una prova di trazione

- **Modulo di Young:** pendenza della porzione lineare della curva sforzo-deformazione, specifica per ogni materiale, costante.
- **Carico di snervamento:** valore dello stress al punto di snervamento.
- **Resistenza alla trazione finale:** valore più alto dello stress della curva.
- **Allungamento percentuale:** variazione della lunghezza del provino fratto quella originale.
- **Terminologia:**
 - *Load (carico):* forza applicata sul materiale durante il test;
 - *Estensimetro:* dispositivo utilizzato per misurare la deformazione;
 - *Stress ingegneristico:* carico applicato diviso l'area della sezione trasversale originale del provino;
 - *Deformazione ingegneristica:* quantità di materiale che si deforma per unità di lunghezza in un test di trazione

Distinguiamo una deformazione *elastica* da una *plastica* in quanto la prima è reversibile mentre la seconda è permanente. Il tipico comportamento sforzo-deformazione di un metallo che presenta deformazione elastica e plastica è determinato mediante il metodo *0.002 strain offset* dove P rappresenta il carico corrispondente alla deformazione plastica e σ_y il carico di snervamento.



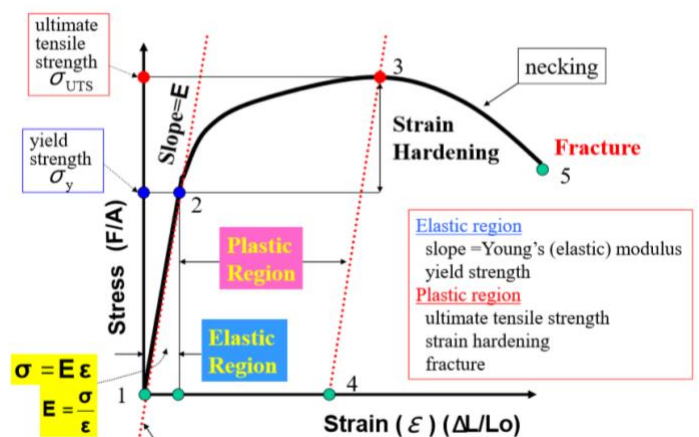
Da una prospettiva atomica, la deformazione plastica corrisponde alla rottura dei legami dell'atomo originale con i vicini e quindi alla riforma dei legami con i nuovi vicini. Dopo aver rimosso lo stress il gran numero di atomi che sono stati riposizionati non ritorna alla posizione originale. La **resistenza allo snervamento** è una misura della resistenza alla deformazione plastica. La deformazione plastica è un processo attivato dal movimento delle dislocazioni (*slip*).

13.2 Diagramma sforzo-deformazione

- **Regione elastica (1-2):** il materiale ritorna nella forma originale dopo aver interrotto lo sforzo ed esso è linearmente proporzionale alla deformazione in questa zona, cioè può essere descritto dalla legge di Hooke:

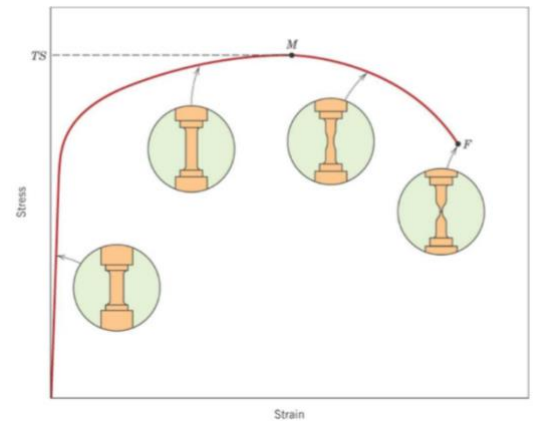
$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Dove } \sigma \text{ è lo sforzo } \varepsilon \text{ la deformazione e } E \text{ il modulo di Young.}$$

- **Carico di snervamento (2):** è il punto in cui inizia la deformazione permanente, superato questo il materiale non ritornerà più nella forma originale.
- **Resistenza a trazione (3):** è il massimo sforzo che il materiale può supportare senza rompersi.
- **Frattura (5):** se il materiale è sforzato oltre il punto 3, lo stress diminuisce e si verifica il *necking* e non ci sarà più una deformazione uniforme.



13.2.1 Resistenza a trazione e sforzo ingegneristico

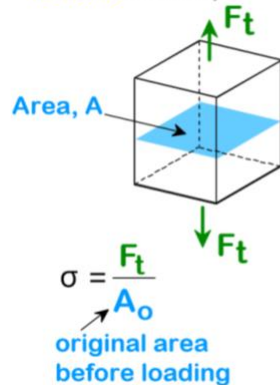
Dopo il caricamento, lo stress necessario per far continuare la deformazione plastica cresce fino a un punto massimo (M) e decresce fino all'eventuale frattura (F). Tutta la deformazione fino al punto massimo di stress è uniforme in tutto il campione di trazione. Successivamente, al massimo stress, un piccolo restringimento si forma sul provino e le successive deformazioni saranno concentrate in quell'area.



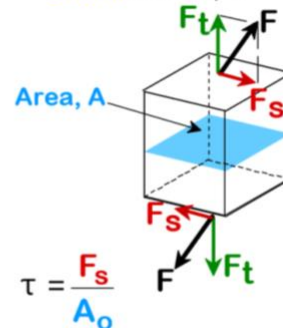
Duttilità: la duttilità è la misura della deformazione plastica che è stata sostenuta alla frattura e si può misurare o in allungamento percentuale o in riduzione percentuale dell'area:

$$\%EL = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100; \quad \%AR = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

• **Tensile stress, σ :**

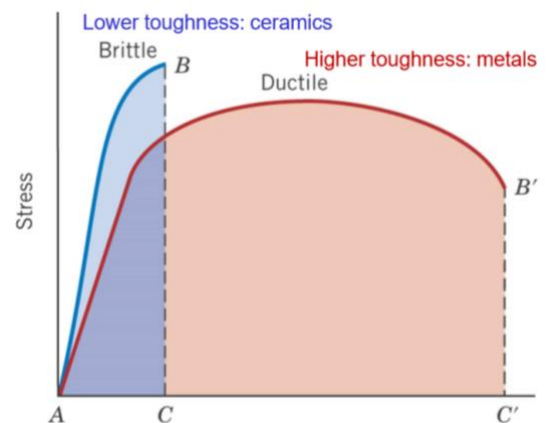


• **Shear stress, τ :**



Tenacità: la tenacità è l'abilità di un materiale di assorbire energia fino a frattura, approssimata dall'area al di sotto della curva sforzo-deformazione.

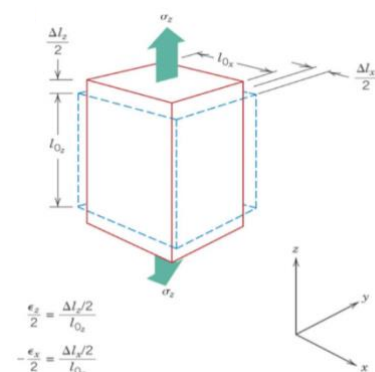
L'allungamento (z) assiale (positivo) e la contrazione (x e y) laterale (negativa) è la risposta a un carico da trazione, viceversa per un carico a compressione. Possiamo distinguere deformazione e sforzo *reale* da quello ingegneristico. Lo *sforzo reale* è il carico diviso per l'effettiva area della sezione trasversale del campione in corrispondenza di quel carico, mentre la deformazione; la *deformazione reale* è la deformazione calcolata usando le dimensioni reali e non quelle originali.



13.3 Durezza

La durezza è la misura della resistenza di un materiale alla deformazione plastica localizzata. Sono state sviluppate tecniche di durezza quantitativa in cui un piccolo induttore viene forzato nella superficie di un materiale; la profondità o dimensione della rientranza viene misurata e corrisponde a un numero di durezza, cioè più morbido è il materiale, più ampia e profonda è la rientranza. Grande durezza significa resistenza alla deformazione plastica o rottura in compressione e migliori proprietà di usura.

Sforzo di indurimento: è un aumento di σ_y dovuto alla deformazione plastica (tempra).



13.4 Fatica

La fatica è la rottura di un materiale in risposta a carichi alternati. La misura tipica della resistenza a fatica è espressa in termini di numeri di cicli fino a rottura. Per un certo numero di cicli lo stress è specificato. Le superficie di rottura a fatica hanno tre caratteristiche:

- Un difetto vicino alla superficie da come origine alla frattura (difetto di innesco);
- Striature di allungamento della cricca;
- Superficie di frattura fragile e fibrosa (crescita rapida).

La maggior parte dei fattori ambientali riduce la vita.

13.4.1 Test a fatica, curva S-N

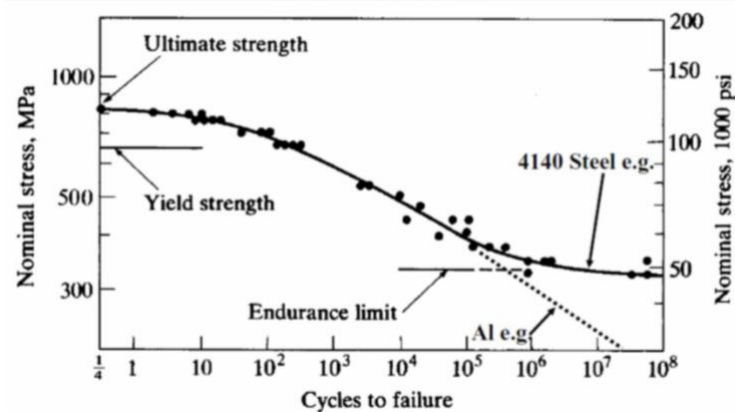
La fatica si misura su un diagramma sforzo-numero di cicli. Gli sforzi di rottura diminuiscono all'aumentare dei cicli e questi grafici cambieranno a seconda del tipo di sollecitazione. Maggiore è il numero di cicli nella cronologia di caricamento, minore è lo stress che il materiale può sopportare senza guasti. La resistenza a fatica può essere aumentata bloccando le dislocazioni con trattamenti termici o elementi legati.

Limiti di resistenza: alcuni materiali mostrano limiti di resistenza, cioè uno stress al di sotto del quale la vita è teoricamente infinita in quanto la rottura è data dal bloccaggio delle dislocazioni da parte degli elementi di lega; inoltre, rinforzando la superficie si evitano inneschi superficiali.

- Innesco crepa: intensificazione stress sulla punta della cricca;
- Aumento dello stress che propaga la crepa (piani di taglio a 45°);
- Crescita normale perpendicolare al carico di trazione;
- Alla fine, si avrà una brusca e improvvisa rottura.

L'innesco della crepa è favorito da difetti, crepe o vuoti (specialmente in superficie) e in particolare dallo slittamento delle dislocazioni. Definiamo per cui:

- Lo stress alternato: σ_a
- Lo stress medio: $\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2}$
- Onda sinusoidale pura: stress medio=0
- Rapporto di stress: $R = \sigma_{max} / \sigma_{min}$
- Rapporto di ampiezza: $A = \frac{1-R}{1+R}$



- ✓ Gli intagli riducono la vita a fatica attraverso la concentrazione di sforzi;
- ✓ L'aumento della dimensione del campione riduce la vita a fatica;
- ✓ La ruvidità della superficie riduce la vita, sempre attraverso la concentrazione di stress;
- ✓ Lo stress da compressione moderato sulla superficie aumenta la vita (*pallinatura*), è più difficile nucleare una fessura quando lo stress locale si oppone all'apertura della fessura;
- ✓ L'ambiente corrosivo riduce la vita, la corrosione o aumenta la velocità alla quale il materiale viene rimosso dalla punta della cricca o produce materiale sulle superficie di fessura che forza la crepa aperta (per esempio l'ossidazione);
- ✓ L'aumento della durezza tende ad aumentare il limite di resistenza per l'affaticamento da ciclo elevato;
- ✓ L'intaglio induce una triassialità dello stress che riduce il ceppo della frattura plastica nel caso di frattura duttile e favorisce l'insorgenza della frattura fragile.
- ✓ L'energia assorbita dipende dalla temperatura: più il materiale è freddo più sarà fragile e incapace di assorbire energia.

14. IRRADIAZIONE

14.1 Introduzione

L'irradiazione amorfizza il metallo, interrompe la perfezione del reticolo cristallino di metalli e leghe. Gli atomi vengono spostati, creando coppie di punti difettosi, siti di reticolo vacanti (vacanze) e atomi che occupano posizioni interstiziali.

La prima rottura del reticolo cristallino viene definita *danno da radiazione*. I cambiamenti risultanti in microstruttura, microcomposizione e proprietà fisiche e meccaniche sono identificati come *effetti di radiazione*. Gli effetti delle radiazioni sono più gravi nei materiali strutturali sono l'instabilità dimensionale e la degradazione delle proprietà meccaniche. L'instabilità dimensionale deriva principalmente da *gonfiore* e scorrimenti indotti. Il gonfiore si verifica con la formazione di cavità, una nuova fase del cristallo, costituita da spazio vuoto. Lo scorrimento per irraggiamento è una deformazione plastica graduale che può essere di molti ordini di grandezza maggiore del più familiare scorrimento viscoso dei materiali soggetti a sollecitazioni a temperature elevate.

L'importanza pratica dell'instabilità dimensionale può essere immaginata quando si realizza che i livelli di rigonfiamento del 10% sono stati osservati in alcuni acciai inossidabili altamente irradiati. L'irradiazione degrada anche le proprietà meccaniche: perdita di duttilità o infragilimento. Fortunatamente, gli effetti delle radiazioni sono sensibili a molte variabili e quindi è possibile controllare la risposta dei materiali.

Gli sforzi di creep di irradiazione sono generalmente più piccoli dei ceppi di rigonfiamento. Tuttavia, questo è un fenomeno importante perché, da un lato, può rilassare gli stress associati a gonfiore differenziale tra componenti di grandi dimensioni; d'altra parte, se è troppo grande, può portare a rigonfiamenti e piegamenti dei componenti.

14.2 Gonfiore

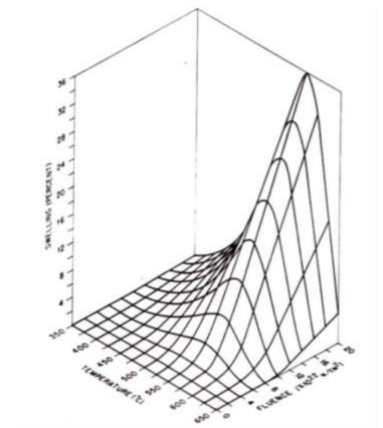
Negli acciai inossidabili non progettati per essere resistenti, il gonfiore può raggiungere il dieci per cento alle alte dosi richieste da questi materiali nei reattori avanzati.

La struttura cristallina influisce sul gonfiore: per esempio i materiali ferritici (cubica corpo centrato) sono generalmente più resistenti dei materiali austenitici (cubica facce centrate). Le leghe ferritiche tendono anche a mostrare il loro massimo rigonfiamento a temperature sostanzialmente inferiori alle leghe austenitiche.

14.3 Creep da irradiazione

Lo scorrimento per irraggiamento è una deformazione plastica dipendente dal tempo nella direzione di una sollecitazione applicata che si verifica in eccesso rispetto al normale creep termico. In genere è molto più grande dello scorrimento termico a basse e moderate temperature. Procede anche con differenze di temperatura e stress piuttosto diverse rispetto allo scorrimento termico. Lo scorrimento viscoso non è preoccupante nei tipici materiali strutturali del reattore al di sotto di circa 500 ° C, mentre lo scorrimento viscoso si verifica ben al di sotto di questa temperatura. All'aumentare della temperatura, la velocità di scorrimento dell'irradiazione generalmente presenta un lieve aumento. Un'altra caratteristica è la dipendenza dallo stress di irradiazione, denotiamo l'espressione:

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$$



14.4 Perdita di duttilità

Le caratteristiche di perdita di duttilità causate dall'irradiazione sono diverse nelle diverse classi di materiali. Gli acciai inossidabili austenitici subiscono una significativa perdita di duttilità dopo irradiazione con dosi elevate. La perdita di duttilità è generalmente correlata all'aumento della resistenza del materiale. In alcune condizioni la duttilità può essere più elevata durante l'irradiazione rispetto ai test post-irradiazione a causa di processi di recupero dinamico. Inoltre, lo scorrimento dell'irradiazione tende a rilassare lo stress, e ciò mitiga le conseguenze della perdita di duttilità.

Negli acciai ferritici c'è la ben nota transizione duttile-fragile. Al di sopra della temperatura di transizione (DBTT) il materiale fallisce in modo duttile e la tenacità alla frattura, una misura dell'energia richiesta per provocare la frattura, è elevata. Al di sotto del DBTT l'energia richiesta per provocare la frattura è bassa e il materiale è definito fragile.

14.5 Segregazione indotta da radiazione (RIS)

Diversi meccanismi possono essere identificati che possono essere alla base di questi cambiamenti. Alcuni di questi sono allineati di seguito:

- 1) **Segregazione del soluto.** Quando la concentrazione locale di un elemento o elementi leganti supera il limite di solubilità per la trasformazione, può formarsi una nuova fase. La concentrazione locale può essere altamente arricchita o esaurita rispetto al *bulk*. Tale segregazione di solito si verifica in un punto di dispersione dei difetti.
- 2) **Diffusione potenziata dalle radiazioni.** Una caratteristica dei materiali irradiati è che tipicamente hanno concentrazioni istantanee di posti vacanti e interstiziali che sono molti ordini di grandezza più alti di quelli in equilibrio termico. I processi diffusionali che dipendono dalle interazioni con i difetti dei punti sono notevolmente accelerati.
- 3) **Disturbo delle radiazioni.** Lo spostamento degli atomi è un processo potente che disordina completamente una struttura ordinata in assenza di processi riparativi attivati termicamente.
- 4) **"Recoil mixing".** Simile al punto 3, questo processo opera mediante la rimozione di atomi indotta da spostamento energetico da un precipitato nella matrice adiacente e il processo analogo di iniezione energetica di atomi di matrice vicino alla particella.
- 5) **Siti di nucleazione.** Le precipitazioni sono aumentate dalla disponibilità di siti per la nucleazione eterogenea. Difetti come i cluster nei nuclei a cascata, i loop di dislocazione, i prodotti di trasmutazione e altri tipi di difetti derivanti dall'irraggiamento sono semi abbondanti per la precipitazione.
- 6) **Vacanze e interstiziali.** Oltre al punto 2, i punti difettosi possono aiutare la reazione di precipitazione stessa. Ad esempio, per la crescita continua della fase fortemente sovradimensionata (sulla base del volume per atomo), possono essere richiesti posti vacanti. Per ridurre l'energia di sforzo inadeguato, potrebbe essere necessario incorporare regolarmente un posto vacante come specie ("vacanza chimica"). Un processo simile può essere visualizzato per gli interstiziali.
- 7) **Amorfizzazione della radiazione.** Simile all'elemento 3, questo processo non solo distrugge l'ordine rispetto al reticolo ma può sradicare la periodicità del reticolo stesso.

15. CREEP

Il *creep* è la progressiva deformazione di un materiale sottoposto a una sollecitazione costante. Dalle prove di creep si ottengono due tipi di curve deformazione/tempo: a T costante con σ variabile e σ costante con T variabile.

15.1 La curva di creep

- **Creep primario** (o transitorio): $\dot{\epsilon}$ è decrescente (incrudimento);
- **Creep secondario** (o stazionario): $\dot{\epsilon} = \text{cost}$;
- **Creep terziario**: si osserva nelle prove a carico costante ad alta T o σ .

La curva di creep è descritta dalla relazione:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_t(1 - e^{-rt}) + \dot{\epsilon}_s t$$

Dove ϵ_0 è la deformazione "istantanea" composta da deformazione elastica, anelastica e plastica, ϵ_t è il limite della creep transitorio e la corrispondente deformazione media, $\dot{\epsilon}_s$ è la velocità del creep stazionario e t il tempo di prova.

Il termine $\epsilon_t(1 - e^{-rt})$ rappresenta il primo stadio dove la velocità di deformazione è decrescente. È un periodo di creep transitorio in cui la resistenza alla deformazione del materiale aumenta per incrudimento. Per bassi valori di σ e T il creep primario è il processo predominante.

Il creep secondario o creep stazionario risulta dall'equilibrio tra la due processi competitivi: l'incrudimento e il riassetto (velocità di deformazione pressoché costante) è rappresentato dal termine $\dot{\epsilon}_s t$ che è una funzione lineare nel tempo.

$\dot{\epsilon}_s$ si chiama anche *velocità minima di creep* e si ottiene dalla relazione semiempirica:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{AGb}{RT} D \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n$$

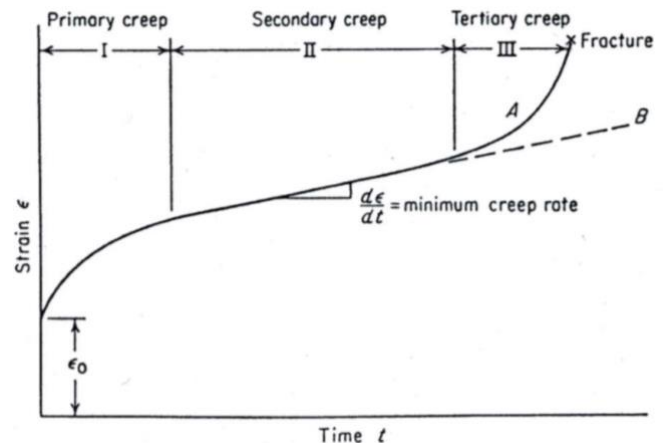
Dove A è una costante adimensionale, D il coefficiente di diffusione, G il modulo di scorrimento, σ la tensione applicata, d le dimensioni medie dei grani, b il vettore di Burgers delle dislocazioni coinvolte nel meccanismo di creep, R la costante dei gas e p, n esponenti adimensionali.

15.2 Trasformazioni strutturali durante il creep

L'energia di attivazione per il creep e quella per l'auto-diffusione sono uguali per numerosi metalli e leghe. L'energia di attivazione per la diffusione è collegata al coefficiente di diffusione D dalla relazione:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right)}$$

Il meccanismo di creep che determina la velocità $\dot{\epsilon}_s$, può essere dovuto a meccanismi che agiscono contemporaneamente, dipende sia dalla sollecitazione che dalla temperatura. Per $T < 0.5T_f$ l'energia di attivazione tende ad essere minore di quella per auto-diffusione; per $T > 0.5T_f$ i meccanismi di creep dipendono dalla sollecitazione applicata.



15.2.1 Dipendenza dalla temperatura

- Per $T < 0.5T_f \Rightarrow \Delta H_{creep} < \Delta H_D$: la diffusione avviene preferenzialmente lungo le dislocazioni anziché nel bulk. L'energia di attivazione per la diffusione attraverso le dislocazioni è minore dell'energia di bulk.
- Per $T > 0.5T_f \Rightarrow \Delta H_{creep} = \Delta H_D$: i meccanismi responsabili del creep dipendono dalla sollecitazione applicata e possono essere divisi in due gruppi:
 - Meccanismi di bordo di grano, dipendenti dalle dimensioni medie dei grani cristallini;
 - Meccanismi reticolari, indipendenti dalle dimensioni medie dei grani.

15.2.2 Dipendenza dalla sollecitazione

I principali meccanismi di creep possono essere classificati come segue per livelli crescenti di tensione applicata:

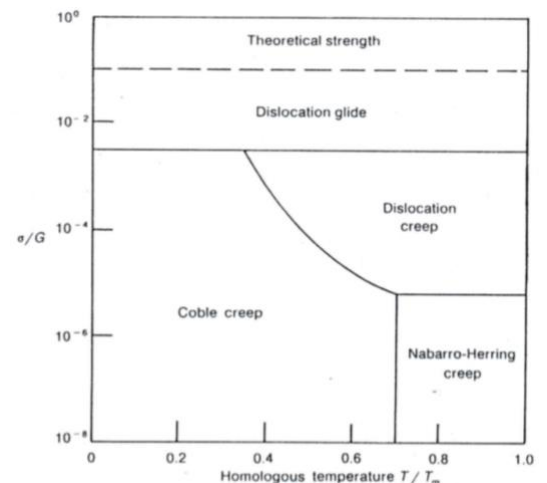
- ❖ **Creep per diffusione**: flusso di vacanze e interstiziali sotto l'influenza della tensione applicata. Distinguiamo inoltre il *creep di Nabarro-Herring* ($T > 0.5T_f$, i bordi \perp a σ sono deformati per trazione e quelli \parallel per compressione) e *creep di Coble* ($T < 0.5T_f$, la diffusione avviene prevalentemente al bordo dei grani. In entrambi i casi un aumento di d riduce la velocità di deformazione).
- ❖ **Creep da dislocazioni**: climb di dislocazioni attivato termicamente.
- ❖ **Scorrimento delle dislocazioni**: il climb è sostituito dallo scorrimento indipendente dalla diffusione ma attivato termicamente lungo i piani di scorrimento.
- ❖ **Scorrimento dei bordi di grano**: scorrimento dei grani l'uno sull'altro. Non è importante nel creep primario e secondario, ma contribuisce nel terziario alla nucleazione e alla propagazione delle cricche intercrystalline. Una sollecitazione τ può produrre uno scorrimento solo se accoppiata ad un flusso di diffusione che trasporta materiale o vacanze a una distanza massima. Sotto l'applicazione del carico i singoli grani sono traslati da una combinazione di scorrimenti e flussi di diffusione.

15.3 Mappa di meccanismi di deformazioni

Sono diagrammi (σ, T) bilogarithmici con tensione e temperatura opportunamente normalizzate (con G e T_f). Le equazioni fondamentali del creep hanno forma generale:

$$F(\sigma, T, d, \dot{\epsilon}) = 0$$

Le regioni in cui è diviso il piano del diagramma mostrano il tipo di deformazione prevalente per i corrispondenti valori di σ e T . I limiti di queste regioni sono ottenuti risolvendo le equazioni caratteristiche del meccanismo di deformazione. I limiti così calcolati rappresentano valori di σ e T per cui le rispettive velocità di deformazione sono uguali per i meccanismi considerati.



15.3.1 Prove di stress-rottura

La prova di stress-rottura o *prova di creep a rottura* è caratterizzata dalle seguenti modalità:

- Si usano carichi e quindi velocità di deformazione maggiori rispetto alla prova di creep (in genere nelle prove di creep i carichi sono tenuti bassi per evitare il creep terziario);
- La durata della prova è maggiore di quella di creep ($\approx 10^3$ h invece che $2 \cdot 10^3 \div 4 \cdot 10^3$ h);
- La deformazione totale è circa del 50% (invece quella di creep 0.5%);
- Maggiore semplicità di esecuzione e strumentazione.

Dalle prove di stress-rottura si ottiene il tempo di rottura t_r per una data tensione applicata a T costante. La tensione di rottura σ_r è riportata nel diagramma bilogarithmico in funzione t_r . Per ogni T di prova si ottengono segmenti di retta.

- **Temperatura di ricristallizzazione T_R** : la temperatura alla quale si ricostruisce, in un'ora, una nuova grana cristallina, con eliminazione di ogni effetto di incrudimento dovuto ad eventuali deli deformazioni plastiche.
- **Parametro di Larson-Miller**: stabilisce l'equivalenza tra una compressione del tempo di prova e un aumento della temperatura a parità di tensione applicata. È necessario assicurarsi che l'aumento di temperatura non provochi alcuna trasformazione strutturale. Definiamo P questo parametro e scriviamo l'espressione:

$$P = T(\ln t + C) = \frac{\Delta H}{R}$$

Si determina sperimentalmente P per coppie di valori (T, t) entro un dato intervallo di tensione applicata e per un determinato materiale. La tensione applicata è riportata in diagramma in funzione del parametro di Larson-Miller, ottenendo la cosiddetta *master curve*.

15.4 Leghe per alte temperature

Parametri principali che migliorano la resistenza a creep:

- ✓ Alta T di fusione, da cui deriva una velocità di auto-diffusione più bassa;
 - ✓ Bassa energia di stacking fault (più difficoltà di avere cross slip e quindi climb);
 - ✓ Aggiunta di elementi in soluzione solida che rafforzano con diversi meccanismi (l'interazione elastica di atomi di soluto con dislocazioni in movimento fa aumentare il τ critico e la segregazione del grano impedisce lo scorrimento e la migrazione dei bordi).
- Casi di frattura: la deformazione per creep avviene quando un componente meccanico è sottoposto a carico costante per lunghi periodi di tempo, a temperature sufficientemente elevate da innescare fenomeni di scorrimento viscoso.
 - Danneggiamento palette: si verificano strisciamento dell'estremità della palette con la cassa dello statore, perdita di inclinazione, strizione nella zona trasversale e cricche intergranulari.

16. SUPERLEGHE

16.1 Criteri per la messa a punto e scelta dei materiali metallici resistenti a caldo

Le proprietà sono:

- ✓ Buona resistenza meccanica a caldo, quindi resistenza allo scorrimento viscoso e alla fatica;
- ✓ Buona conducibilità termica per ridurre gli shock termici;
- ✓ Tenacità a caldo e quindi scarsa sensibilità agli intagli;
- ✓ Capacità di smorzamento delle vibrazioni;
- ✓ Stabilità superficiale, quindi resistenza all'ossidazione, corrosione, nitrurazione, ...;
- ✓ Stabilità strutturale ad alta temperatura;
- ✓ Lavorabilità a freddo e a caldo

Bisogna operare sulla scelta del metallo base (T di fusione, reticolo, dimensione del grano), realizzare un indurimento (per deformazione plastica, alligazione, precipitazione o per dispersione di opportuni costituenti), controllare il tenore di oligo-elementi e poi eseguire un'elaborazione sottovuoto (eliminazione di difetti di solidificazione, nocivi, disossidazione e degassificazione).

La natura del metallo base è importante per definire la T sopra alla quale si manifesta il fenomeno dello scorrimento viscoso ed è al massimo pari a 0.8 volte la temperatura di fusione, di qui l'importanza di scegliere metalli altofondenti: Molibdeno (Mo), Tungsteno (W), Tantalio (Ta), Niobio (Nb) ecc.

16.1.1 Leghe di Fe

- *Acciai al C*: per $T < 450^\circ\text{C}$ piccoli tenori di Cromo (Cr) e Vanadio (V) formano costituenti dispersi, induriscono la matrice di soluzione solida e affinano il grano;
- *Acciai legati*: contengono Cr, Mo con un massimo di C 0.35% e hanno una resistenza allo scorrimento viscoso e meccanica superiori a quelle degli acciai al C. Quelli con tenore di $\text{Cr} > 1\%$ sono stabili per lunghi periodi ad alta T. Quelli con Cr-Mo-V con il più alto contenuto di C sono i più resistenti.
- *Acciai inossidabili*: austenitici per $T < 700^\circ$ hanno buone proprietà di resistenza all'ossidazione a caldo e resistenza allo scorrimento viscoso. Cr da resistenza all'ossidazione, Ni stabilizza l'austenite, la tenacità e la resistenza alla fatica termica poi Mo, Titanio (Ti) e Nb migliorano la resistenza allo scorrimento viscoso. Oltre i 700° non possono essere più utilizzati nelle apparecchiature meccanicamente sollecitate (turbine a gas) per la loro insufficiente resistenza allo scorrimento viscoso.

16.1.2 Le superleghe

Si possono dividere in superleghe di Fe, Fe-Ni, Ni, Co. Le superleghe di ferro contengono Cr 15% per la resistenza alla corrosione e Ni 30% per stabilizzare la struttura austenitica. Allo stato semilavorativo trovano applicazioni fino a 750°C per la loro resistenza alla corrosione a caldo. Mentre quelle Fe-Ni contengono Ti, Alluminio (Al), Nb.

Il termine "superlega" è stato usato per descrivere un gruppo di leghe sviluppate per l'uso nei turbocompressori e nelle turbine dei motori degli aerei che richiedevano alte prestazioni ad elevate T. I componenti di una turbina si trovano a lavorare in ambienti con condizioni impegnative ed aggressive e ambienti ossidanti per tempi lunghi.

16.2 Proprietà chimiche e fisiche

Le superleghe sfruttano le proprietà meccaniche derivano dalla struttura *austenitica*. Devono la loro resistenza allo scorrimento viscoso alla precipitazione di carburi o composti intermetallici nella soluzione solida: si produce nel corso di un trattamento di rinvenimento (invecchiamento) detto tempra. Gli elementi che formano intermetallici sono Mo, W, V, Nb, Ti, Al.

16.3 Microstruttura

La matrice è austenitica di Fe, Ni o Co indurita per precipitazione. La scelta della matrice austenitica presenta molti vantaggi rispetto a EC e CCC:

- Proprietà meccaniche buone anche a temperature elevate;
- Maggiore numero di piani di scorrimento (maggiore deformabilità);
- Elevata solubilità di elementi di lega sia sostituzionali che interstiziali comportando una maggiore possibilità di rafforzamento;
- Elevata isotropia.

Mo, Ta, W danno *resistenza meccanica*, Cr e Al *resistenza all'ossidazione* e Ni *stabilità di fase*.

Elementi che formano precipitati:

- **Al e Ti** sono aggiunti per formare la fase CFC responsabile delle buone proprietà ad alte T;
- **Carburi**, in funzione della composizione e del trattamento termico:
 - Presenti ai bordi di grano per produrre la resistenza e la duttilità desiderata,
 - Essenziali per il controllo della dimensione del grano,
 - Producono durezza della matrice, precipitando in fine dispersione all'interno di essa.

Altri elementi come boro, zirconio e afnio sono aggiunti per stabilizzare il bordo di grano con il conseguente aumento della vita a creep e possono in alcune circostanze partecipare alla formazione di fasi indesiderate. Infine, una classe di elementi "*tramp elements*" (vagabondi) come Si, P, S, Pb, Bi, Te, Se e Ag sono presenti in quantità minori soprattutto dislocati lungo il bordo di grano e provocano una diminuzione piuttosto marcata delle proprietà. Elementi come Mg e Ce hanno tendenza a legarsi con alcuni di questi elementi dannosi formando composti come solfuri e fosfuri.

Le più importanti fasi indurenti per precipitazione nelle superleghe nichel-ferro sono le seguenti:

- γ' ordinata cubica a facce centrate di composizione $Ni_3(Al,Ti)$,
- γ'' ordinata tetragonale a corpo centrato di composizione Ni_3Nb ,
- η esagonale compatto di composizione Ni_3Ti .

16.4 Trattamenti termici

- **Annealing e softening.** Usati solo se i materiali sono soggetti a lavorazioni e incrudimenti come laminazione o forgiatura. Il softening è di solito accompagnato da ricristallizzazione e viene eseguito durante la fabbricazione di leghe induribili per precipitazione. L'annealing è fatto per le leghe indurite per soluzioni
- **Trattamenti a soluzione.** L'obiettivo è mandare in soluzione le fasi precipitabili (γ' e carburi) e poi procedere con il trattamento controllato di precipitazione. Ovviamente la T di trattamento dipende dalla temperatura di solvus delle varie fasi presenti, dalla T di crescita del grano e dalle proprietà finali richiesti alla lega. Con un grano fine e temperature di trattamento base si ottengono le migliori proprietà a fatica, a snervamento e a rottura, mentre le proprietà ad alte T e resistenza a creep si ottengono ingrossando il grano cristallino e scegliendo una T di trattamento alta. In molte leghe usate per palette da turbina non è possibile avere una completa solubilizzazione della fase γ' .
- **Invecchiamento.** L'obiettivo è la precipitazione della fase indurente in una forma tale da massimizzare le proprietà meccaniche.
- **Meccanismi di indurimento.** Precipitazione di γ' e γ'' : un precipitato dalle giuste dimensioni e distribuzione ostacola il passaggio delle dislocazioni attraverso la struttura cristallina.
- **Overaging.** Nelle superleghe a base di Ni-Fe i precipitati indurenti spariscono per T fra i 650 e 760°C, formando un'altra struttura meno efficace: la fase η esagonale, che sostituisce γ' , che non può contenere altri elementi. La sua precipitazione avviene in due modi: a bordo di grano in forma cellulare o all'interno del grano sottoforma di piastrine (struttura di Widmanstätten). Il primo consiste in lamelle alternate di γ e η aventi orientazioni casuali e porta perdita di proprietà meccaniche per l'ingrossamento della spaziatura tra lamelle. Il secondo è dipendente dalla T e crea perdite di resistenza ma non di duttilità.

In contrasto con l'effetto di indurimento della matrice i carburi nelle superleghe sono suscettibili a rottura, causando così effetti di concentrazione di sforzo. È necessario però un valore limite di deformazione superficiale per la rottura del carburo, che può essere prevenuto da un'opportuna sequenza di lavorazione. La prevenzione del fenomeno di cracking è importante in quanto le superleghe a base di nichel-ferro sono frequentemente usate in applicazione a fatica.

16.5 Struttura e microstruttura

Nelle superleghe si possono individuare le seguenti fasi:

- *Matrice γ* : costituita da fase CFC di Ni indurita per soluzione da alte percentuali di Co, Cr, Mo, W;
- *Fase γ'* : Al e Ti favoriscono la precipitazione di una fase indurente CFC con interfaccia coerente con la matrice;
- *Carburi*: il C aggiunto in percentuali variabili (0.05-0.2%);
- *Bordi di grano γ'* : spesso a seguito di trasformazioni termiche o in esercizio si forma uno strato di γ' vicino al bordo di grano che migliora le proprietà a rottura del materiale;
- *Boruri*: la presenza del Boro crea bori a bordo di grano.

Elementi	Effetti
<i>Cromo (Cr)</i>	Aumenta la resistenza all'ossidazione e forma i carburi
<i>Molibdeno (Mo)</i> <i>Tungsteno (W)</i>	Induriscono per alligazione, promuovono la precipitazione e formano i carburi
<i>Alluminio (Al)</i> <i>Titanio (Ti)</i>	Formano il composto intermetallico γ' che indurisce per precipitazione e il carburo MC; l'Al aumenta la resistenza all'ossidazione
<i>Cobalto (Co)</i>	Aumenta la temperatura di solvus di γ'
<i>Boro (Bo)</i> <i>Zirconio (Zr)</i>	Inibiscono il coarsening dei carburi, incrementano la durezza del bordograno, la resistenza a creep e la duttilità; il B forma boruri
<i>Carbonio (C)</i>	Forma vari carburi come MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3
<i>Niobio (Nb)</i>	Forma il precipitato Ni_3Nb (fase γ'') e il carburo MC
<i>Tantalio (Ta)</i>	Indurisce per alligazione e forma il carburo MC

16.6 Influenza dell'ambiente

Le superleghe a base di nichel-ferro vengono usate da 540 a 760°C e l'aspetto dell'ambiente è meno critico. Inoltre, il contenuto in Cr è generalmente attorno al 15% o anche di più, assicurando una buona protezione. Sia Mo che W influenzano in modo negativo la resistenza all'ossidazione, il primo produce un effetto associato alla formazione di molibdeno volatile. Un altro aspetto è l'incremento dell'ossidazione in regioni localizzate a causa di deformazioni derivanti da fatica a basso numero di cicli. Durante il ciclaggio, si sviluppano regioni di intensa ossidazione locale: ripetuta rottura del film di ossido causata da una deformazione fortemente localizzata associata alle bande di fatica.

L'aggiunta di piccole quantità di elementi delle terre rare (lantanio e cerio), assieme all'1% di manganese, comporta la formazione di un ossido non volatile formatosi dopo l'esposizione ad alta T.

16.7 Fusione e solidificazione

Il processo fusorio è di importanza critica per le proprietà finali. La segregazione chimica in un lingotto di materiale può portare alla formazione di fasi indesiderate. È stato suggerito l'uso di un ciclo di omogeneizzazione come procedura. L'uso di procedure facenti ricorso ad elettrodi consumabili con arco sottovuoto produce miglioramenti come *affinazione*, minimizzazione della formazione di ossidi, nitruri e carbonitruri, disinibizione della contaminazione del crogiolo e rapidità della velocità di solidificazione che diminuisce la segregazione.

Questi fattori hanno portato a successivi miglioramenti quali incrementata forgiabilità, produzione di lingotti di dimensioni maggiori, maggiori proprietà tensili, a fatica, duttilità e di sforzo a rottura del prodotto lavorato, così come proprietà uniformi nel prodotto finale.

