POLITECNICO
MILANO 1863

DIPARTIMENTO DI MECCANICA

Marco Boniardi e Andrea Casaroli

Metallurgia degli acciai

Parte prima

Gruppo Lucefin
Research & Development

GRUPPO
LUCEFIN
Lovin' Steel

Questo libro è dedicato a Davide e a Pietro:
davanti a loro c'è un futuro che li attende.

Non si insegna quello che si vuole;
dirò addirittura che non s'insegna quello che si sa o quello che si crede di sapere:
si insegna e si può insegnare solo quello che si è.

Jean Jaurès, Discorso alla Camera, 1910

INDICE

Prefazione ..... pag. 7

Ringraziamenti ..... pag. 13

1. Il ferro e la sua struttura cristallina..... pag. 19
- **1.1** Cos'è il ferro
- **1.2** I reticoli cristallini del ferro
- **1.3** Le caratteristiche dei reticoli del ferro
- **1.4** Le trasformazioni allotropiche del ferro

2. I difetti del reticolo cristallino..... pag. 33
- **2.1** Classificazione dei difetti dei reticoli cristallini
- **2.2** I difetti di punto
- **2.3** Soluzioni solide e composti
- **2.4** I difetti di linea
- **2.5** Il moto delle dislocazioni e la deformabilità dei reticoli metallici
- **2.6** I difetti di superficie
- **2.7** La solidificazione
- **2.8** I difetti di volume

3. La diffusione..... pag. 59
- **3.1** Cos'è la diffusione
- **3.2** Modello matematico del fenomeno
- **3.3** Applicazioni pratiche delle equazioni della diffusione

4. I meccanismi di rafforzamento degli acciai ..... pag. 71
- **4.1** Classificazione dei meccanismi di rafforzamento degli acciai
- **4.2** Rafforzamento per soluzione solida
- **4.3** Rafforzamento per incrudimento
- **4.4** Rafforzamento per precipitazione
- **4.5** Rafforzamento per affinamento del grano
- **4.6** Recupero, ricristallizzazione ed ingrossamento del grano

5. I diagrammi di stato semplici ..... pag. 89
- **5.1** Fasi e diagrammi di stato di sostanze pure
- **5.2** Il teorema di Gibbs e la varianza
- **5.3** I diagrammi di stato binari delle leghe metalliche
- **5.4** Le traiettorie di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio delle leghe binarie
- **5.5** Il diagramma di completa miscibilità allo stato solido
- **5.6** La composizione chimica delle fasi di un sistema
- **5.7** La quantità delle fasi di un sistema e la regola della leva
- **5.8** Fasi e costituenti strutturali (o microstrutture)
- **5.9** Il diagramma di parziale miscibilità allo stato solido e la trasformazione eutettica
- **5.10** Il diagramma di parziale miscibilità allo stato solido e la trasformazione peritettica
- **5.11** Fasi intermedie
- **5.12** Le trasformazioni allo stato solido

6. Il diagramma di stato ferro-carbonio (*Fe-C*) ..... pag. 129
- **6.1** A cosa serve il diagramma di stato *Fe-C*
- **6.2** Acciai eutettoidici, ipoeutettoidici e acciai ipereutettoidici
- **6.3** I costituenti strutturali del diagramma di stato *Fe-C*
- **6.4** I punti critici del diagramma di stato *Fe-C*
- **6.5** L'effetto degli elementi di lega

7. Le curve di trasformazione isoterme e anisoterme dell'austenite..... pag. 147
- **7.1** Cosa sono le curve di trasformazione degli acciai
- **7.2** Le esperienze di Bain. Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio eutettoidico
- **7.3** Curve T.T.T. e curve C.C.T. per acciai ipoeutettoidici
- **7.4** Curve T.T.T. e curve C.C.T. per acciai ipereutettoidici
- **7.5** L'assenza di martensite finish, M_f, sulle curve T.T.T. e curve C.C.T.

8. Le strutture degli acciai..... pag. 165
- **8.1** Strutture d'equilibrio e strutture di non equilibrio
- **8.2** Le trasformazioni per nucleazione ed accrescimento
- **8.3** La perlite
- **8.4** La ferrite
- **8.5** La cementite
- **8.6** La bainite
- **8.7** La martensite e le trasformazioni istantanee dell'austenite

9. I trattamenti termici industriali degli acciai..... pag. 189
- **9.1** Cosa sono i trattamenti termici industriali
- **9.2** Le principali tipologie di trattamento termico

10. I trattamenti termici con superamento dei punti critici..... pag. 193
- **10.1** Aspetti comuni dei trattamenti termici con superamento dei punti critici
- **10.2** La ricottura completa
- **10.3** La ricottura isotermica e la ricottura globulare
- **10.4** La normalizzazione
- **10.5** La tempra
- **10.6** Il trattamento di tempra e i fluidi tempranti
- **10.7** La temprabilità degli acciai
- **10.8** La valutazione della temprabilità degli acciai e la prova Jominy
- **10.9** La temprabilità e la composizione chimica degli acciai
- **10.10** Problemi di temprabilità su pezzi di grosse dimensioni
- **10.11** Applicazioni pratiche legate alla temprabilità degli acciai
- **10.12** Il trattamento di tempra e le tensioni residue
- **10.13** Martempering e Austempering

11. I trattamenti termici sotto i punti critici..... pag. 231
- **11.1** Classificazione dei trattamenti subcritici
- **11.2** Le ricotture subcritiche
- **11.3** Il rinvenimento
- **11.4** Stima della durezza dopo rinvenimento
- **11.5** Il rinvenimento degli acciai legati e la durezza secondaria

Consigli bibliografici..... pag. 249

Bibliografia..... pag. 251

PREFAZIONE

"Metallurgia degli Acciai": l'opera per continuare a raccontare i nostri materiali e la nostra storia... perchè, da sempre, noi ci crediamo!
Crediamo in quello che facciamo, con professionalità, impegno e dedizione.
Crediamo nella cultura. Nella cultura di settore e nella cultura del sapere, rivolgendoci a chi, questo mestiere, lo vive con intensità e passione, o, a chi, più semplicemente è solo agli inizi.
Crediamo che il nostro lavoro, a cui dedichiamo tutta una vita, non debba essere solo quotidianità, ma desiderio di continuità.
Crediamo nella collaborazione tra le persone e nel valore dei progetti che nascono dalle collaborazioni.
Crediamo che il futuro del nostro settore dipenda, alla fine, solo da noi.

Ringrazio gli autori, grandi professionisti ma soprattutto grandi persone, e ringrazio tutti coloro che hanno reso possibile questa iniziativa.

Giorgio Buzzi, Esine (BS), 15 Aprile 2017

Credo di non far torto a nessuno dicendo che la prefazione di un libro viene normalmente scritta per ultima, nonostante il termine indichi esattamente il contrario. Nella prefazione di solito gli autori espongono i motivi per cui hanno deciso di scrivere quel libro, quale ne è l'utilità e per quali lettori è pensato e realizzato.
Io, che di mestiere faccio l'insegnante (bello sarebbe poter dire il "maestro"…ma quello non è un mestiere), scrivo e insegno sempre con una tara mentale in testa: riuscirò a far capire quello che voglio dire o no?
Proprio con questa idea mi accingo a consegnare alle stampe il volume che avete in mano. Volevo scrivere un libro semplice – ma non semplicistico – che spiegasse le basi della metallurgia degli acciai con un linguaggio comprensibile a tutti. Spesso, infatti, quando leggo dei testi tecnico-scientifici di questa disciplina (ma anche di altre) ho la spiacevole sensazione che l'autore stia parlando solo agli addetti ai lavori, ai cosiddetti "iniziati", a chi la metallurgia la sa già. Ecco, questo è proprio quello che non volevo fare.
Io ho pensato ad un approccio "dal basso" dei problemi, qualcosa che potesse essere utile per i miei studenti e per tutti coloro che già lavorano nel settore metallurgico. Per i primi il desidero è quello di stuzzicare l'interesse per una materia non ancora conosciuta, per i secondi di colmare qualche lacuna teorica che permetta di spiegare la pratica quotidiana.
Se si vuole scrivere bene, si deve avere un approccio altruistico; fare un libro è un atto d'amore per il lettore. Il bravo scrittore, come il bravo insegnante, non è quello che fa la somma di tutte le conoscenze possibili attorno ad un dato argomento o quello che sa trasmettere efficacemente tante informazioni. E' invece quello che seduce, suggestiona, stimola. E' colui che per trasmettere un sapere vero, genera in chi legge una specie di vuoto che, da quel momento in avanti, dovrà essere colmato. O, come ben osserva Massimo Recalcati, "I veri insegnanti non sono quelli che ci hanno riempito la testa con un sapere già costituito, dunque già morto, ma quelli che vi hanno fatto dei buchi al fine di animare un nuovo desiderio di sapere. Sono quelli che hanno fatto nascere domande senza offrire risposte precostituite.[1]"
Chissà se sono riuscito in tutto ciò: solo i lettori potranno dirlo.

Marco V. Boniardi, Cusano Milanino (MI), 4 marzo 2017

[1] *Massimo Recalcati, L'ora di lezione – per un'erotica dell'insegnamento, Giulio Einaudi Editore, Torino, 2014.*

Questo libro rappresenta la prosecuzione di un lavoro iniziato nel lontano 2014 insieme al gruppo Lucefin: il primo risultato fu la pubblicazione del volume "Gli acciai inossidabili".
Negli ultimi tre anni una domanda ricorrente ha continuato ad arrovellarmi il cervello: perché scrivere un altro libro di metallurgia? Certamente non per denaro o per "onore" accademico: vi sono modi migliori per raggiungere questi obiettivi.
La vera motivazione sta nelle persone. "Scrivere un libro" ha a che fare con la volontà di creare uno strumento utile per chi legge (…non solo per chi scrive).
Viviamo un tempo che previlegia la corsa; forse sarebbe più opportuno imparare a camminare prima di correre. Si deve essere efficienti; meglio sarebbe essere efficaci.
Ecco, il libro che avete in mano ha la presunzione di servire a tutto ciò: imparare a camminare un passo alla volta, risolvere problemi ed essere efficaci.
Nelle pagine che seguono vi ritroverete a percorrere i sentieri – talvolta tortuosi – che hanno portato la metallurgia ad essere ciò che è. Strade trascurate e spesso dimenticate, senza le quali però non è possibile apprezzare a pieno i "perché" e i "come" di una disciplina importantissima, che ahimè viene ormai data per scontata.
Il mio auspicio è che questo lavoro non sia stato vano, che il tempo che ho dedicato passi da me a voi e che vi consenta in futuro di correre o di aprire nuove strade.

Andrea Casaroli, Sarmato (PC), 27 febbraio 2017

RINGRAZIAMENTI

Scrivere un libro è come contrarre un debito verso molti. Non volerlo riconoscere è sbagliato oltreché presuntuoso. Nel caso di questo libro l'elenco delle persone e delle istituzioni da ringraziare è necessariamente sterminato. Ci scusiamo in anticipo per le eventuali dimenticanze.

Prima di tutto un sentito grazie ai nostri maestri.

L'amore e la passione per la Metallurgia – come per qualsiasi cosa – nascono sempre dall'incontro con una persona: in questo caso con il Prof. Giuseppe Silva e con il suo modo di insegnare, di lavorare e di essere. Abbiamo certamente imparato molto di più di quello che il professore stesso pensava di averci lasciato.

Moltissimo dobbiamo anche al Prof. Mario Balbi e al Prof. Walter Nicodemi, alle cose che hanno costruito, al lavoro che hanno fatto e a quello che ci hanno trasmesso.

Un ringraziamento di pari importanza va a tutti i nostri studenti di ingegneria meccanica del Politecnico di Milano (sedi di Bovisa, Leonardo, Lecco e Piacenza) e dell'Università di Pavia: durante gli anni ci hanno provocato e costretto ad interrogarci, ci hanno indotto a capire meglio le cose e a migliorare il nostro modo di raccontarle. Molti di loro hanno anche dato un notevole contributo per rivedere le bozze finali del libro.

Non possiamo poi dimenticare i colleghi della nostra sezione – professori e ricercatori – con cui quotidianamente ci confrontiamo su tutte le tematiche di questa interessantissima disciplina. Grazie quindi ai Proff. Maurizio Vedani, Carlo Mapelli, Elisabetta Gariboldi, Barbara Rivolta, Nora Lecis, Fabrizio D'Errico, Riccardo Gerosa, Silvia Barella, Andrea Gruttadauria, Riccardo Casati e Davide Mombelli.

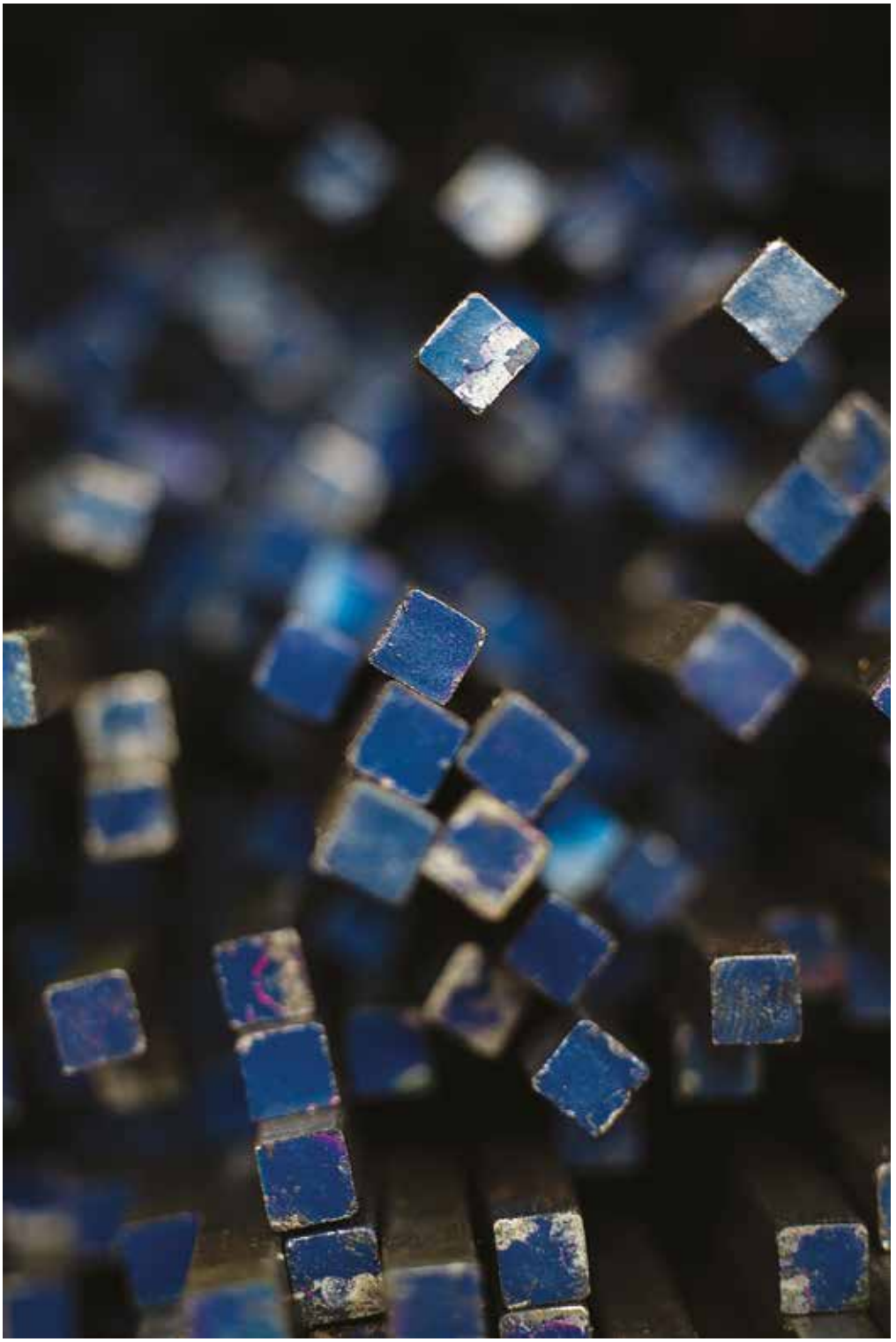
Un altro doveroso ringraziamento va al Sig. Piero Pellin, al Sig. Maurizio Pardi, all'Ing. Ludovica Rovatti e all'Ing. Luca Signorelli, alcuni tra i più validi tecnici dei Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano: la loro competenza scientifica – il termine non è usato a caso – ci è sempre stata di grande supporto e aiuto. Non possiamo poi dimenticare la nostra segretaria Sig.ra Cinzia Farina: lei è la più brava a capire le persone e sa sempre come "prenderle".

Le cose che trovate scritte in questo libro sono anche il frutto delle collaborazioni sviluppate nel tempo con molti colleghi universitari extra Politecnico: il Prof. Benedetto Bozzini dell'Università di Lecce, i Proff. Roberto Roberti e Marina La Vecchia dell'Università di Brescia, il Prof. Francesco Iacoviello dell'Università di Cassino, il Prof. Donato Firrao del Politecnico di Torino e il Prof. Giovanni Straffelini dell'Università di Trento. Dobbiamo molto anche agli ingegneri Gianmatteo Martinelli, Mattia Bellogini, Marco Feraboli, Gianmarco Vimercati, Silvia Cincera e Alessia Sironi che hanno ormai trasferito la loro sfera d'interesse al di fuori del mondo accademico.

Non è possibile parlare di metallurgia senza guardare anche al mondo industriale. Studiare gli acciai non è un esperimento teorico ma una continua applicazione pratica. Grazie quindi al Sig. Emilio Rocchi di Acciai Vender, all'Ing. Mario Cusolito e all'Ing. Enrico Mariani di Rodacciai, al Sig. Antonio Vienna, al Sig. Gabriele Rampinini e all'Ing. Chiara Tagliabue di Forgiatura Vienna, all'Ing. Valentina Vicario di Fomas, all'Ing. Guido Perricone di Brembo. Un pensiero particolare per tutti i tecnici ed amici di Tenaris Dalmine, gli ingegneri Renato Spelgatti, Barbara Scarabelli, Stefano Farè, Gianluca Bassanini, Maurizio Bellingardi, Emanule Paravicini Bagliani e le dottoresse Tiziana Nani e Carolina Lussana.

Non va nemmeno dimenticato il sostegno ricevuto dai laboratori industriali che lavorano nel campo della metallurgia degli acciai. Confrontarsi con persone intelligenti aiuta ad aumentare il proprio patrimonio di conoscenze: grazie all'Ing. Luca Bonvini e all'Ing. Andrea Tombretta di Hammer, alla Sig.ra Patrizia Maio e all'Ing. Matteo Borgonovo di Kaizenlab, all'Ing. Alessandra Marelli, all'Ing. Marco Casaril e all'Ing. HC Clemente Marelli di Omeco, al Sig. Giovanni Rivolta di RTM Breda, alla Sig.ra Elena Bresciani e al Dott. Mauro Ostacoli di Exova.
Ultimi ma non per importanza, un immenso grazie a Luigi e Giorgio Buzzi, Massimo Sperto, Vittorio Boneschi e Chiara Pessognelli del gruppo siderurgico Lucefin che hanno creduto in noi e che ci hanno offerto questa opportunità editoriale.
Il nostro pensiero finale va alle persone che ci sono sempre vicine e che ci sostengono ogni giorno, Dolores, Piero, Donatella e Marcella, Pinuccia, Francesco ed Elena.

Per tutte le micrografie riportate nel testo abbiamo ricevuto il supporto dai seguenti enti:
Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano, I-20156 Milano, Via La Masa, 1;
Laboratorio Hammer S.r.l., I-20017 Rho (MI), Via Risorgimento, 69/22;
Laboratorio Omeco S.r.l., I-20900 Monza (MB), Via Monviso, 56;
Laboratorio Exova S.r.l., I-26013 Crema (CR), Via della Pierina s.n.c.
Anche se è vero che il lavoro di preparazione ed osservazione dei campioni è stato svolto dalle persone – e il nostro grazie è per loro – senza le strumentazioni dei laboratori non si sarebbe potuto fare molto.



Ogni libro – e questo non fa difetto – è vivo
e vuole continuare a vivere.

Perché ciò sia possibile è necessario il vostro aiuto.
Ogni suggerimento o consiglio desideriate segnalarci
e qualsiasi immagine o micrografia vogliate inviarci,
sarà ben accetta ed anzi molto gradita.
Ci aiuterete a migliorare la qualità della prossima edizione.

Vi esortiamo a scriverci agli indirizzi
marco.boniardi@polimi.it e andrea.casaroli@polimi.it

Grazie in anticipo a tutti... per tutto!

1. IL FERRO E LA SUA STRUTTURA CRISTALLINA

1.1 Cos'è il ferro

Il ferro (simbolo *Fe*) è un elemento chimico di natura metallica, appartenente all'ottavo gruppo del sistema periodico (metalli di transizione), con numero atomico 26, massa atomica 55,847 amu[1] e raggio atomico a temperatura ambiente di 0,124 nm.

Il ferro è una delle specie chimiche maggiormente presenti sulla crosta terrestre, seconda solo all'alluminio. Ha una temperatura di fusione di 1538°C ed una densità pari a circa 7.870 kg/m^3; è un metallo ferromagnetico il cui comportamento magnetico si riduce al crescere della temperatura, fino ad annullarsi in corrispondenza di 770°C (temperatura di Curie). La conduttività termica del ferro a temperatura ambiente è dell'ordine di 80 W/mK mentre la sua conduttività elettrica è all'incirca $10 \cdot 10^6$ $(\Omega m)^{-1}$.

Il ferro, come la maggior parte dei metalli puri, non ha caratteristiche meccaniche rilevanti. Il carico unitario di rottura a trazione oscilla tra 250 e 270 MPa mentre la durezza è compresa tra 70 e 80 HB.

Le principali proprietà fisiche e meccaniche del ferro puro sono mostrate in tabella 1.1.

Proprietà fisiche e meccaniche del ferro puro[1]	
Numero atomico	26
Massa atomica [amu]	55,85
Numero di protoni/elettroni	26
Numero di neutroni	30
Simbolo	*Fe*
Colore	grigio argenteo
Densità ρ [kg/m^3]	7,860-7,875
Elettronegatività [scala di Pauling]	1,83
Temperatura di fusione [°C]	1538
Temperatura di ebollizione [°C]	2750-2870
Calore specifico [J/kg·K]	440-450

Proprietà fisiche e meccaniche del ferro puro[1]	
Conduttività elettrica $[\Omega \cdot m]^{-1}$	$9{,}90 \cdot 10^6$-$10{,}4 \cdot 10^6$
Conduttività termica [W/m·K]	79,5-80,4
Dilatazione termica lineare [μm/m·K]	11,7-11,8
Velocità del suono [m/s]	4910-5120
Durezza Mohs [scala di Mohs]	4
Modulo elastico longitudinale *E* [GPa]	196-205
Modulo elastico trasversale *G* [GPa]	79-82
Carico unitario di rottura [MPa]	250-270
Carico unitario di snervamento [MPa]	80-120
Allungamento a rottura [%]	40-60
Durezza Brinell [HB]	70-80

[1] Se non altrimenti specificato si intendono rilevate a 20°C e a pressione atmosferica.

Tabella 1.1 – Proprietà fisiche e meccaniche del ferro puro.

[1] L'amu (atomic mass unit o unità di massa atomica) è l'unità di misura per esprimere la massa degli atomi o delle molecole. L'amu è definito come la dodicesima parte della massa di un atomo di carbonio-12 e corrisponde a $1{,}660538921 \cdot 10^{-27}$ kg. Questa unità di misura è comoda poiché, in generale, ogni atomo ha una massa pari alla somma dei suoi protoni e dei suoi neutroni: quindi il carbonio che ha 6 protoni, 6 neutroni e 6 elettroni ha massa atomica pari all'incirca a 12 amu (gli elettroni hanno massa trascurabile) mentre l'idrogeno, con un solo protone, ha massa atomica pari a 1 amu.

Il legame chimico che permette agli atomi di ferro di aggregarsi tra loro è detto legame metallico: esso ha caratteristiche peculiari, molto diverse rispetto a quelle del legame ionico o del legame covalente, tipici dei solidi non metallici (materiali ceramici e materiali polimerici).
Vediamo in dettaglio in cosa consiste il legame metallico.
Il ferro, come la maggior parte dei cosiddetti elementi metallici della tavola periodica, ha un limitato numero di elettroni nell'orbitale più esterno (elettroni di valenza). Questo comporta che l'elemento abbia bassa elettronegatività e ridotta energia di ionizzazione e che possa quindi perdere facilmente i propri elettroni di valenza (nel caso del ferro si tratta, generalmente, di due elettroni).
Il legame metallico si sviluppa quando gli elettroni di valenza raggiungono livelli energetici superiori ad una data soglia, detta livello di Fermi. Gli elettroni si separano dagli atomi originari e generano una nuvola con carica negativa che circonda tutti i cationi ferro (cioè tutti gli atomi di ferro che hanno perso i loro elettroni di valenza e che, di conseguenza, hanno acquisito carica positiva).
I cationi ferro vanno ad occupare posizioni d'equilibrio nello spazio e sono circondati da una nuvola elettronica formata da tutti gli elettroni di valenza. La nube di elettroni delocalizzati (o gas elettronico) costituisce il collante che tiene insieme il sistema dei cationi ferro; l'energia di legame deriva dall'interazione elettromagnetica tra le cariche negative degli elettroni di valenza e le cariche positive dei cationi ferro. Un'esemplificazione del cristallo che si ottiene in base al modello descritto è mostrata in figura 1.1.

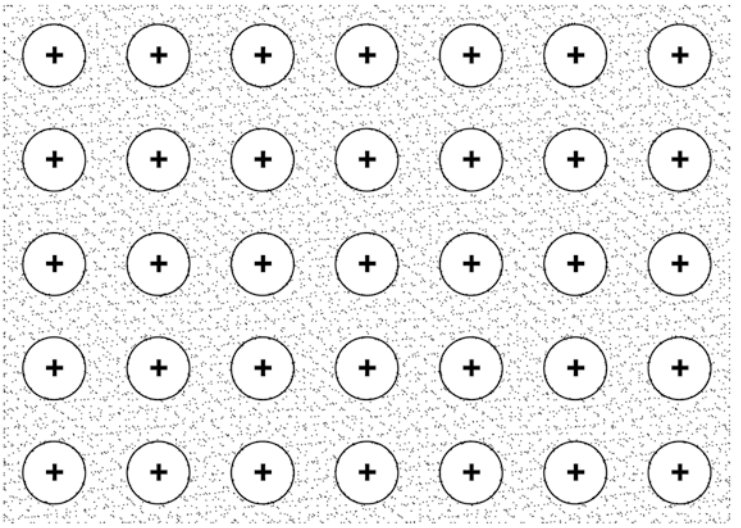


Figura 1.1 – Schematizzazione del legame metallico di un cristallo di ferro.

Il modello del legame metallico permette di spiegare molte proprietà fisiche e meccaniche del ferro e dei materiali metallici in genere. La conduttività termica e la conduttività elettrica, ad esempio, sono strettamente

connesse alla presenza della nube degli elettroni di valenza. Non essendo direttamente impegnati nel legame tra un atomo e l'altro, gli elettroni delocalizzati possono muoversi liberamente nello spazio e la loro mobilità spiega i fenomeni di trasporto di energia termica ed elettrica nei metalli e nelle leghe[2].
Quanto descritto rende ragione anche del fatto che il ferro e tutti i materiali metallici abbiano la capacità di riflettere la luce: ciò si verifica a causa dell'interazione dei fotoni della radiazione luminosa con la nube elettronica che circonda i cationi ferro.
Sempre la mobilità degli elettroni di valenza giustifica, almeno parzialmente, le caratteristiche di duttilità e malleabilità del ferro e dei materiali metallici in genere[3]. Poiché tra i vari atomi di ferro non vi sono legami localizzati che irrigidirebbero la struttura, se applichiamo al reticolo una sollecitazione di scorrimento, i cationi scivolano gli uni rispetto agli altri all'interno della nube di cariche elettriche che, come un collante gelatinoso, tiene insieme il sistema. Nei materiali ceramici, al contrario, la medesima modalità di deformazione è impedita e si osserva la frattura fragile per effetto della repulsione tra cariche elettriche uguali (figura 1.2).

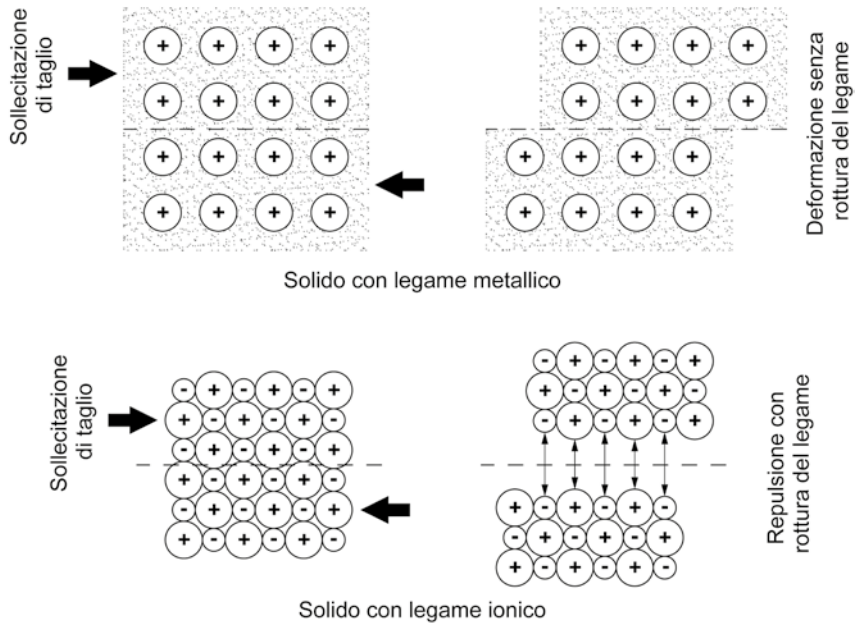


Figura 1.2 – Schematizzazione del meccanismo di deformazione plastica del reticolo di un solido con legame metallico (in alto) e della frattura fragile di un solido con legame ionico (in basso).

[2] A differenza dei metalli e delle leghe metalliche, i materiali polimerici e i materiali ceramici hanno generalmente scarsa conduttività elettrica e termica a motivo del legame covalente o ionico che tiene impegnati nel legame proprio gli elettroni degli orbitali più esterni.

[3] La duttilità è definita come la capacità di un metallo (o di una lega metallica) ad essere ridotto in fili; la malleabilità, invece, descrive l'attitudine ad essere ridotto in lamine. Entrambe le proprietà sono strettamente connesse alla deformabilità della massa metallica.

1.2 I reticoli cristallini del ferro

La posizione degli atomi[4] di ferro nello spazio non è casuale ma segue un ordine ben definito. In particolare è sempre rilevabile una disposizione base di un certo numero di atomi, la quale si ripete indefinitamente nelle tre dimensioni.

L'unità base di tale ripetizione regolare è detta cella elementare o cella unitaria; moltiplicando la cella unitaria nello spazio, si ottiene il cristallo (o grano cristallino) del materiale metallico. La cella elementare è quindi il più piccolo insieme di atomi che ripetuto per traslazione nelle tre dimensioni è in grado di generare tutta la struttura del cristallo (figura 1.3). Questa aggregazione ripetitiva è tipica dei materiali metallici ed è il tratto caratteristico di tutti i solidi cristallini[5].

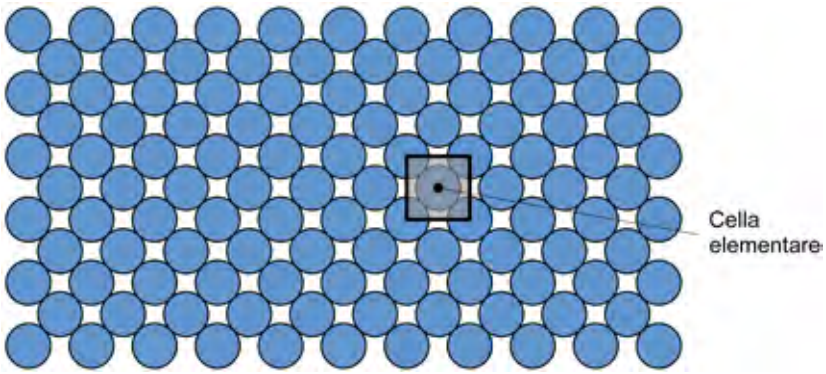


Figura 1.3 – Semplificazione di un reticolo metallico in cui è evidenziata la cella elementare. Gli atomi sono rappresentati col modello a sfere rigide.

Affiancando tante celle elementari identiche fra loro è possibile realizzare un vero e proprio edificio cristallografico, detto grano cristallino, un po' come sovrapponendo tanti mattoni identici fra loro, è possibile realizzare il muro di un edificio (figura 1.4).

La cella elementare del ferro non ha sempre le stesse caratteristiche, ossia non ha i propri atomi disposti nello spazio sempre secondo la medesima configurazione geometrica. Il ferro è infatti un metallo polimorfo, cioè il suo reticolo assume varie forme, dette forme allotropiche, al variare della temperatura.

Continuando con l'analogia del settore edilizio si può affermare che le celle elementari del ferro non sono tutte uguali ma, un po' come i mattoni che vanno a formare i muri di un edificio, possono avere caratteristiche anche molto differenti tra loro.

---

[4] Nel prosieguo della trattazione si utilizzerà sempre il termine atomi di ferro, com'è d'abitudine in campo metallurgico. Il lettore più attento si ricordi però che, di fatto, si sta parlando di cationi ferro, ossia di atomi di ferro che hanno ceduto gli elettroni di valenza al gas elettronico che li circonda.

[5] Si è usato il termine solidi cristallini perché la regolarità spaziale del cristallo è un elemento comune non solo ai materiali metallici ma anche a molti materiali ceramici e ad alcuni materiali polimerici. Il vetro, al contrario, è un solido amorfo ossia non cristallino; i suoi atomi sono disposti casualmente nello spazio senza una ben definita regolarità, nemmeno a corto raggio.

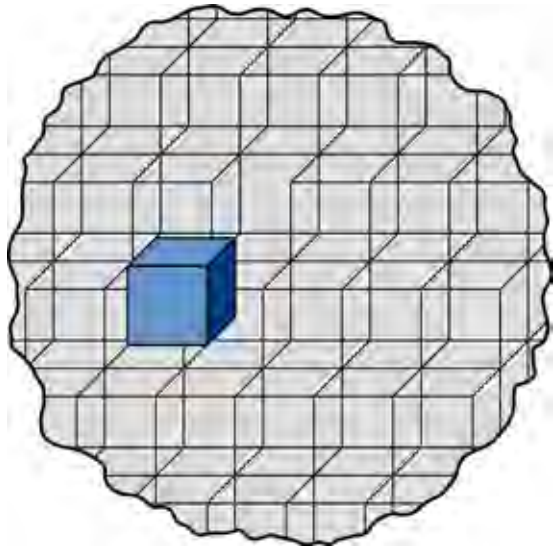


Figura 1.4 – Schematizzazione delle cella elementare (mattone) la cui moltiplicazione nello spazio forma l'edificio cristallografico o grano cristallino (muro).

Il materiale per realizzare i mattoni, cioè gli atomi di ferro, è il medesimo, ma i mattoni, ossia le celle elementari, possono essere di tipologie differenti: mattoni pieni, mattoni semipieni, mattoni forati, ecc. Quindi, i muri che si ottengono, cioè la struttura portante della massa metallica, potranno essere costruiti usando mattoni pieni, semipieni, forati e così via.

A pressione atmosferica esistono due forme allotropiche del ferro, ossia due differenti celle elementari in cui gli atomi di ferro si dispongono nello spazio[6]. Si tratta della cella elementare con reticolo cubico a corpo centrato e della cella elementare con reticolo cubico a facce centrate. Abitualmente si parla di celle o reticoli C.C.C. e C.F.C., anche chiamati ferro α (o ferro δ)[7] e ferro γ. In entrambi i casi si tratta comunque di celle cubiche il cui lato, indicato con la lettera *a*, è detto parametro reticolare.

La rappresentazione grafica dei due reticoli del ferro, utilizzando il modello atomico a sfere rigide[8], è mostrata in figura 1.5.

---

[6] Se, oltre alla temperatura, si considera anche la variabile pressione, è possibile osservare una terza forma allotropica del ferro, detta ferro ε, con reticolo esagonale compatto, esistente a temperatura ambiente per pressioni maggiori di 100.000 bar.

[7] Una delle due forme allotropiche del ferro, come meglio descritto nel prosieguo di questo capitolo, esiste in due differenti intervalli di temperatura. Si tratta del reticolo cubico a corpo centrato (C.C.C.) detto ferro α tra 20°C e 912°C o ferro δ tra 1394°C e 1538°C. Il nome è diverso (ferro α o ferro δ) ma le caratteristiche del reticolo sono le medesime. Per contro il ferro γ, con reticolo cubico a facce centrate (C.F.C.), esiste solo tra 912°C e 1394°C.

[8] Si tratta di un semplice metodo di rappresentazione in cui gli atomi sono assimilati a sfere rigide aventi raggio pari al raggio atomico dell'elemento chimico.

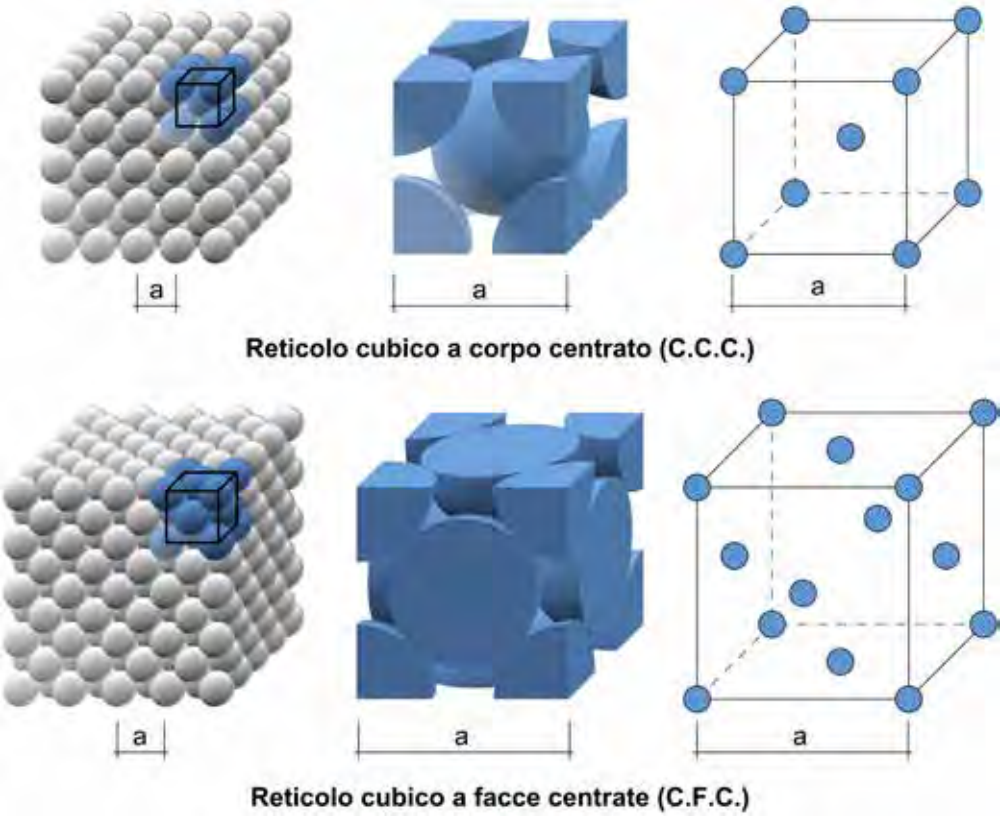


Figura 1.5 – La cella elementare del reticolo cubico a corpo centrato (in alto) e la cella elementare del reticolo cubico a facce centrate (in basso) [tratto da Callister 2007].

1.3 Le caratteristiche dei reticoli del ferro

La cella elementare C.C.C. ha un atomo di ferro al centro del cubo. All'intorno sono presenti otto atomi di ferro (quattro sopra e quattro sotto) collocati in corrispondenza di ciascuno degli otto vertici della cella. Nel sistema cubico a corpo centrato le sfere rigide, rappresentative degli atomi di ferro, sono tangenti fra loro in corrispondenza delle diagonali del cubo[9].

Al contrario nella cella elementare C.F.C. si ha un atomo di ferro centrato su ciascuna delle sei facce del cubo. Anche in questo secondo caso sono presenti otto atomi di ferro in corrispondenza di ciascuno degli otto vertici del cubo. Nel sistema cubico a facce centrate, però, il contatto tra gli atomi di ferro avviene lungo le diagonali delle facce del cubo.

[9] *Essendo a il lato della cella elementare (o parametro reticolare), la diagonale di ciascuna delle facce del cubo vale a $\sqrt{2}$ mentre la diagonale del cubo vale a $\sqrt{3}$.*

Note le diagonali lungo le quali gli atomi si toccano, attraverso semplici calcoli geometrici è possibile ricavare il valore della lunghezza a del lato della cella a partire dal raggio R dell'atomo.
Il lato della cella vale $a \cong 2{,}309\,R$ per il reticolo C.C.C. e $a \cong 2{,}828\,R$ per il reticolo C.F.C.
Ne consegue che a parità di raggio atomico R, il volume a^3 della cella cubica a corpo centrato è molto minore del volume della cella cubica a facce centrate ($V_{C.C.C.} \cong 12{,}32R^3$ e $V_{C.F.C.} \cong 22{,}63R^3$).
Tuttavia la cella C.F.C. contiene un numero doppio di atomi propri rispetto alla cella C.C.C.: quattro atomi propri per la cella cubica a facce centrate, due per la cella cubica a corpo centrato[10].
Questo consente di affermare che il cosiddetto grado di compattazione atomica della cella[11], ovvero il volume della cella effettivamente occupato dai suoi atomi, sia maggiore nel caso della cella C.F.C. (~74%) rispetto a quello della cella C.C.C. (~68%). Pertanto la cella cubica a facce centrate è leggermente più densa (cioè più costipata dai suoi atomi) rispetto alla cella cubica a corpo centrato, anche se quest'ultima occupa un volume molto minore nello spazio.

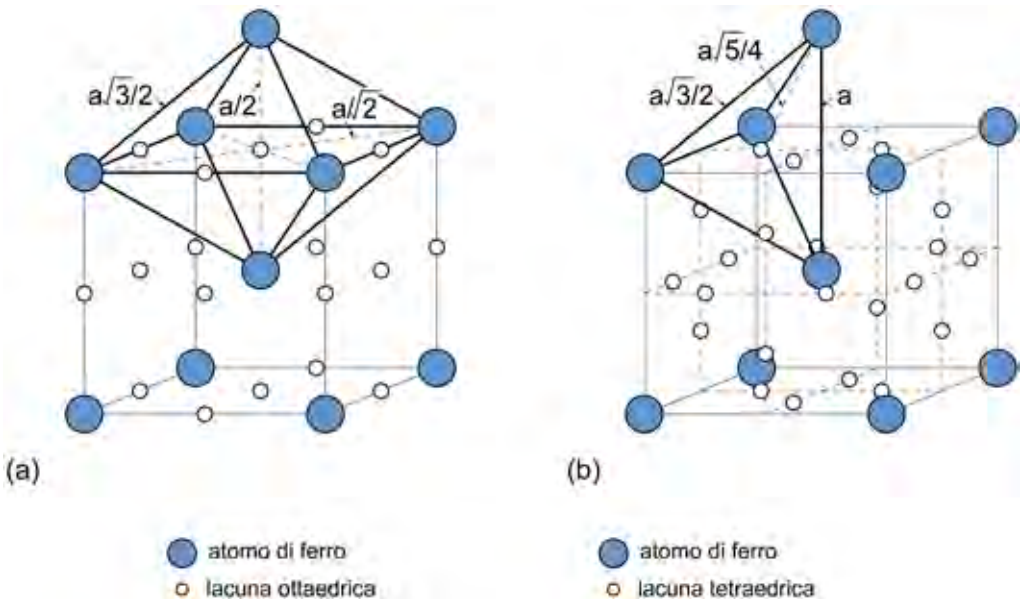


Figura 1.6 – (a) Lacune ottaedriche e (b) lacune tetraedriche del reticolo cubico a corpo centrato [tratto da Krauss 2005].

[10] Nel sistema C.C.C. si ha un atomo al centro della cella (1) e otto atomi negli otto vertici della cella in condivisione con altre otto celle adiacenti (8 · 1/8 = 1): totale due atomi (1 + 1). Nel sistema C.F.C., invece, si hanno sei atomi su ciascuna delle sei facce della cella, ognuno dei quali è in condivisione con la cella adiacente (6 · 1/2 = 3) e otto atomi negli otto vertici della cella in condivisione con altre otto celle adiacenti (8 · 1/8 = 1): totale quattro atomi (3 + 1).

[11] Il termine è mutuato dall'inglese Atomic Packing Factor, cioè grado di compattazione atomica.

Un altro aspetto importante da considerare nel confronto fra le due celle elementari è la presenza di spazi liberi all'interno del reticolo: tali porzioni di volume della cella non occupate dagli atomi, sono detti interstizi o lacune reticolari. In figura 1.6 e 1.7 sono mostrate le lacune ottaedriche e tetraedriche della cella cubica a corpo centrato e della cella cubica a facce centrate; i pallini bianchi individuano il centro delle varie lacune mentre i pallini azzurri rappresentano gli atomi di ferro del reticolo[12].

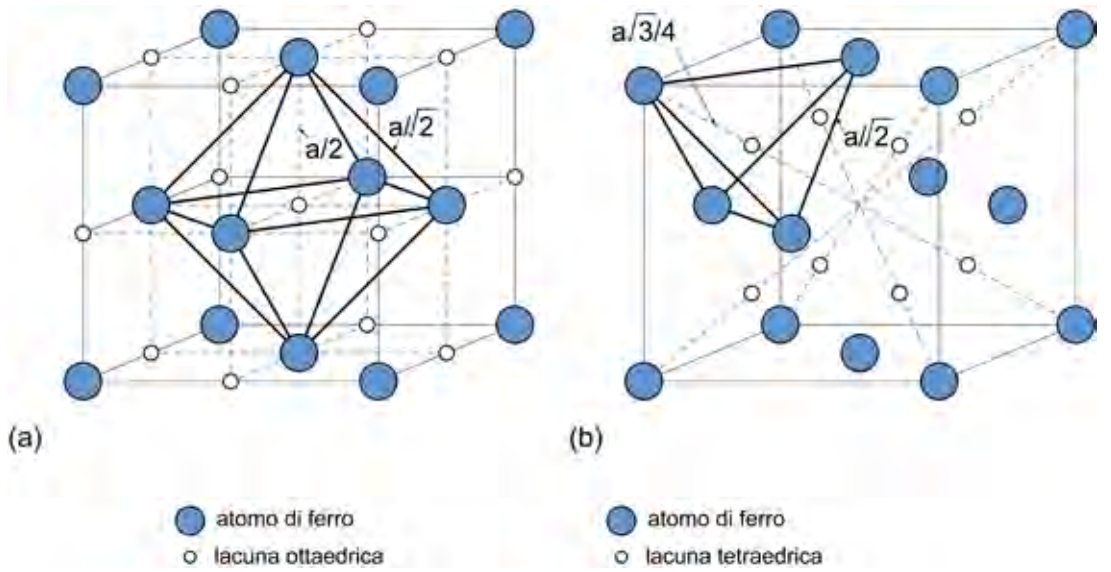


Figura 1.7 – (a) Lacune ottaedriche e (b) lacune tetraedriche del reticolo cubico a facce centrate [tratto da Krauss 2005].

Se da un lato il reticolo cubico a facce centrate possiede la lacuna, cioè l'interstizio, avente il maggior volume in assoluto (la lacuna ottaedrica al centro della cella), per contro è il reticolo cubico a corpo centrato ad avere il maggior numero complessivo di lacune (C.C.C.: 6 lacune ottaedriche + 12 lacune tetraedriche; C.F.C.: 4 lacune ottaedriche + 8 lacune tetraedriche).
L'insieme delle caratteristiche dei due reticoli del ferro sono riportate in tabella 1.2.

[12] *Le lacune dei reticoli cristallini sono chiamate ottaedriche o tetraedriche in relazione alle caratteristiche geometriche del solido che delimita la porzione di spazio non occupata dagli atomi del reticolo. I vertici di tale solido sono gli atomi di ferro che stanno attorno alla lacuna.*

Parametri caratteristici dei reticoli cristallini del ferro			
	Ferro α (20°C - 912°C)	Ferro γ (912°C - 1394°C)	Ferro δ (1394°C - 1538°C)
Raggio atomico R [nm]	0,124 - 0,126	0,126 - 0,127	0,127
Tipo di reticolo	C.C.C.	C.F.C.	C.C.C.
Costante reticolare teorica a [nm] in funzione di R	$(4\sqrt{3})\ R \cong 0{,}286 - 0{,}290$	$(4\sqrt{2})R \cong 0{,}356 - 0{,}359$	$(4\sqrt{3})R \cong 0{,}293$
Costante reticolare sperimentale a [nm]	~ 0,287 a 20°C ~ 0,291 a 912°C	~ 0,369 a 912°C ~ 0,373 a 1394°C	~ 0,293 a 1394°C ~ 0,294 a 1538°C
Numero di atomi propri (N_A) per cella	$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$	$6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$	$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$
Volume dell'atomo (V_A) in funzione di R	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$\frac{4}{3}\pi R^3$
Volume della cella (V_C) in funzione di R	$\frac{64\sqrt{3}}{9}R^3$	$16\sqrt{2}R^3$	$\frac{64\sqrt{3}}{9}R^3$
Fattore di compattazione ($N_A V_A / V_C$)	~ 0,68	~ 0,74	~ 0,68
Numero di lacune ottaedriche proprie per cella	6	4	6
Numero di lacune tetraedriche proprie per cella	12	8	12
Raggio della lacuna ottaedrica [nm] in funzione R	$0{,}155R \cong 0{,}0194$	$0{,}414R \cong 0{,}0524$	$0{,}155R \cong 0{,}0197$
Raggio della lacuna tetraedrica [nm] in funzione R	$0{,}291R \cong 0{,}0364$	$0{,}225R \cong 0{,}0285$	$0{,}291R \cong 0{,}0370$

Tabella 1.2 – Parametri caratteristici del reticolo cubico a corpo centrato (C.C.C.) e del reticolo cubico a facce centrate (C.F.C.) del ferro puro.

1.4 Le trasformazioni allotropiche del ferro

L'aggregazione degli atomi di ferro secondo il reticolo C.C.C. o secondo il reticolo C.F.C. non è casuale ma è funzione dalla temperatura a cui il metallo si trova.

Per comprendere cosa realmente avviene, sottoponiamo una barretta di ferro ad un lentissimo riscaldamento dalla temperatura ambiente fino a fusione, quindi raffreddiamola nuovamente sempre molto lentamente[13]. Rappresentando su un diagramma l'andamento della temperatura nel tempo si ha quanto mostrato in figura 1.8.

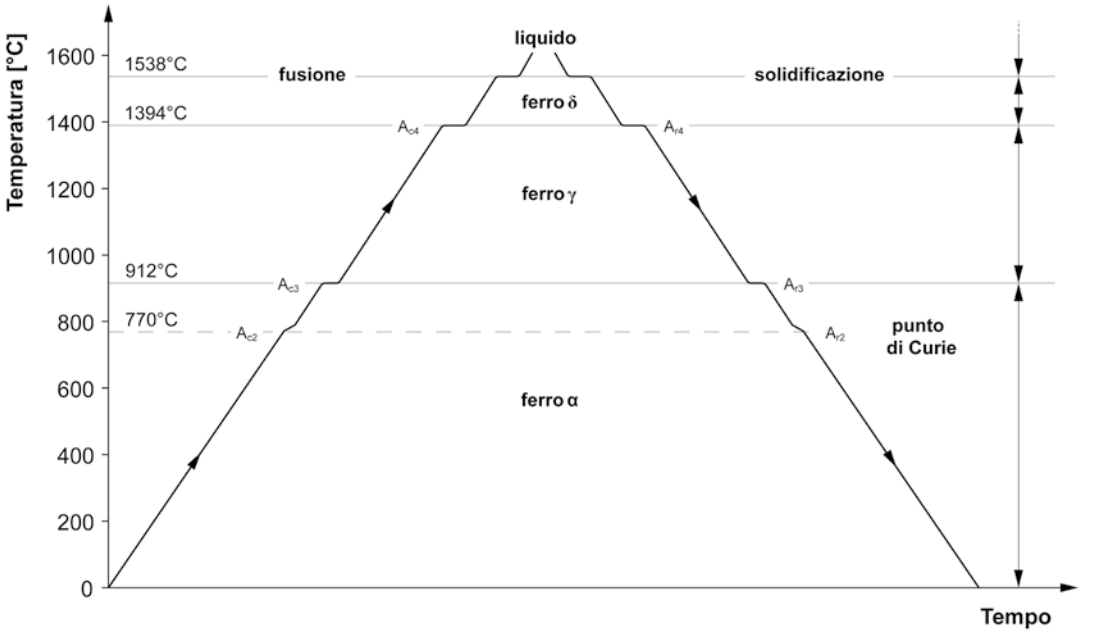


Figura 1.8 – Riscaldamento e raffreddamento di una barretta di ferro con l'indicazione dei punti critici in corrispondenza dei quali si hanno le trasformazioni allotropiche [tratto da Thelning 1975].

Sia al riscaldamento che al raffreddamento, la curva mostra tre punti (912°C, 1394°C, 1538°C) in cui la temperatura si mantiene costante per un breve intervallo temporale. Queste orizzontali isoterme, dette temperature critiche o punti critici, indicano le temperature a cui avvengono le trasformazioni allotropiche del ferro, cioè le trasformazioni della struttura cristallina del ferro (punto critico A_3 = 912°C; punto critico A_4 = 1394°C; temperatura di fusione T_f = 1538°C).

[13] Se la fase di riscaldamento e quella di raffreddamento avvengono molto lentamente, si parla di trasformazioni per successivi stati d'equilibrio. In questi casi la variazione della temperatura T nel tempo t tende a zero, cioè si ha $dT/dt \rightarrow 0$. Durante le trasformazioni per successivi stati d'equilibrio il calore viene fornito o sottratto al sistema molto lentamente, dando tempo al sistema stesso di ritornare in condizioni di equilibrio, cioè in uno stato in cui pressione e temperatura sono uguali in tutti i punti dello spazio e le porzioni omogenee di materia (fasi) hanno la medesima composizione chimica.

In particolare, partendo dalla temperatura ambiente fino ad arrivare allo stato liquido, il ferro puro si presenta[14]:

- con cella a reticolo cubico a corpo centrato (C.C.C.) da 20°C fino a 912°C (detta ferro α);
- con cella a reticolo cubico a facce centrate (C.F.C.) da 912°C fino a 1394°C (detta ferro γ);
- con cella a reticolo cubico a corpo centrato (C.C.C.) da 1394°C fino a 1538°C, (detta ferro δ);
- allo stato liquido al di sopra di 1538°C.

Ulteriori osservazioni sono necessarie per spiegare alcuni aspetti peculiari della curva di figura 1.8.

Innanzitutto le trasformazioni a cui va incontro il ferro comportano sempre assorbimento di calore dall'ambiente circostante se avvengono durante il riscaldamento o cessione di calore verso l'ambiente circostante se avvengono durante il raffreddamento. Di conseguenza si osservano sempre fenomeni di termostatazione (arresto della temperatura) in corrispondenza dei punti critici, sia al riscaldamento che al raffreddamento. In sintesi le trasformazioni allotropiche del ferro avvengono a temperatura costante in analogia a quanto si verifica con i cambiamenti di stato d'aggregazione delle sostanze pure[15].

Oltre ai tre punti critici già indicati, è osservabile un'ulteriore discontinuità in corrispondenza di 770°C: tale temperatura, detta punto di Curie, non rappresenta una trasformazione allotropica bensì il cambiamento del comportamento del ferro da ferromagnetico ($T < 770$°C) a paramagnetico ($T > 770$°C)[16].

Tutti i punti critici sono indicati con la lettera *A* (dal francese *arrêter* = interrompere, sospendere) e con un numero progressivo (1, 2, 3 e 4); è presente anche o la lettera *c* se la determinazione del punto critico è stata effettuata al riscaldamento (*chauffer* = riscaldare) o la lettera *r* se al raffreddamento (*refroidir* = raffreddare).

Da ultimo si consideri che, all'atto pratico, la distinzione tra ferro δ e ferro α è solo formale, avendosi in entrambi i casi il medesimo reticolo cristallino di tipo cubico a corpo centrato. Si osservi a questo proposito l'andamento del parametro reticolare *a* per le tre forme allotropiche del ferro (α, γ e δ) al variare della temperatura (figura 1.9).

---

[14] Con riferimento ai punti critici del ferro e delle leghe ferro-carbonio sono disponibili in letteratura numerose indicazioni, spesso leggermente differenti tra loro. Nella presente trattazione si è deciso di seguire quanto proposto in [Chipman 1972]. I dati lì indicati sono anche ripresi in [Abbaschian et al. 2009] e in [Krauss 2005]. Le indicazioni proposte, per altro, sono quelle usate abitualmente in Italia nei testi universitari, come ad esempio in [Nicodemi 2007].

[15] Durante le trasformazioni allotropiche ($\alpha \leftrightarrow \gamma$; $\gamma \leftrightarrow \delta$; $\delta \leftrightarrow$ liquido) la barretta di ferro, quando viene riscaldata, assorbe dal sistema una quota parte di calore, detto calore latente, per poter far avvenire la trasformazione allotropica (al raffreddamento, invece, si ha la cessione di calore latente dalla barretta di ferro verso il sistema). Come conseguenza questo comporta che, alla temperatura a cui avviene la modificazione strutturale (al riscaldamento o al raffreddamento), si osservi sempre una discontinuità nella progressione lineare della temperatura col tempo. Un po' come avviene per l'acqua pura che subisce l'evaporazione a 100°C: a questa temperatura si ha la termostatazione del sistema provocata dalla cessione del calore latente di cambiamento di stato (da liquido a gas).

[16] Una piccola curiosità: agli albori degli studi scientifici in campo metallurgico si riteneva, erroneamente, che in corrispondenza di 770°C (punto critico A_2) vi fosse un'altra trasformazione allotropica, stabile fino a 912°C, che veniva indicata come ferro ß.

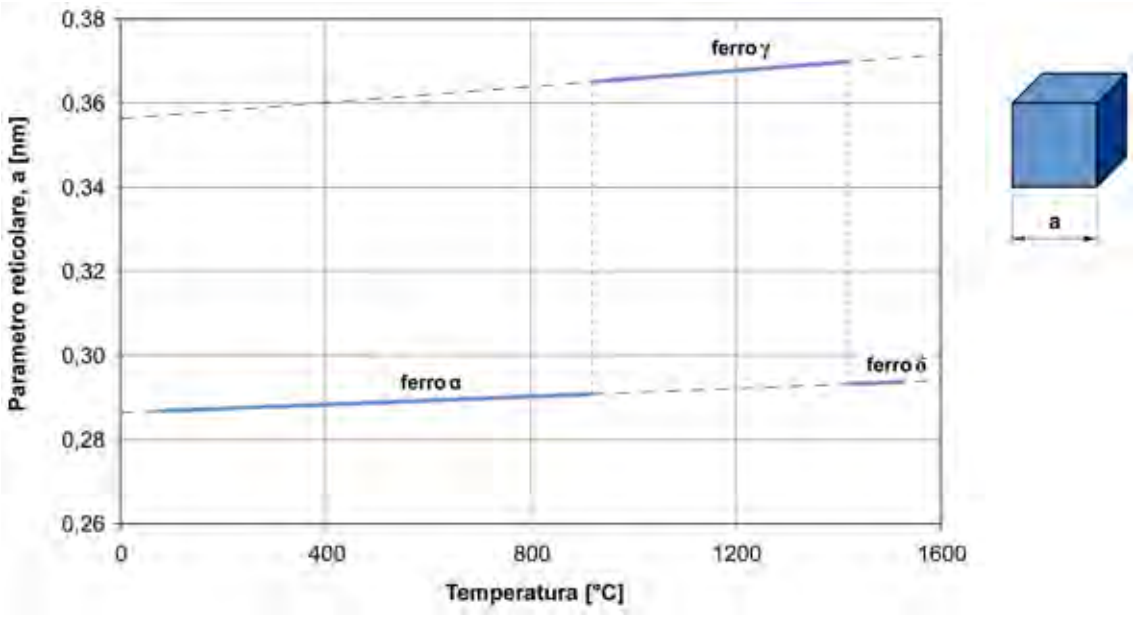
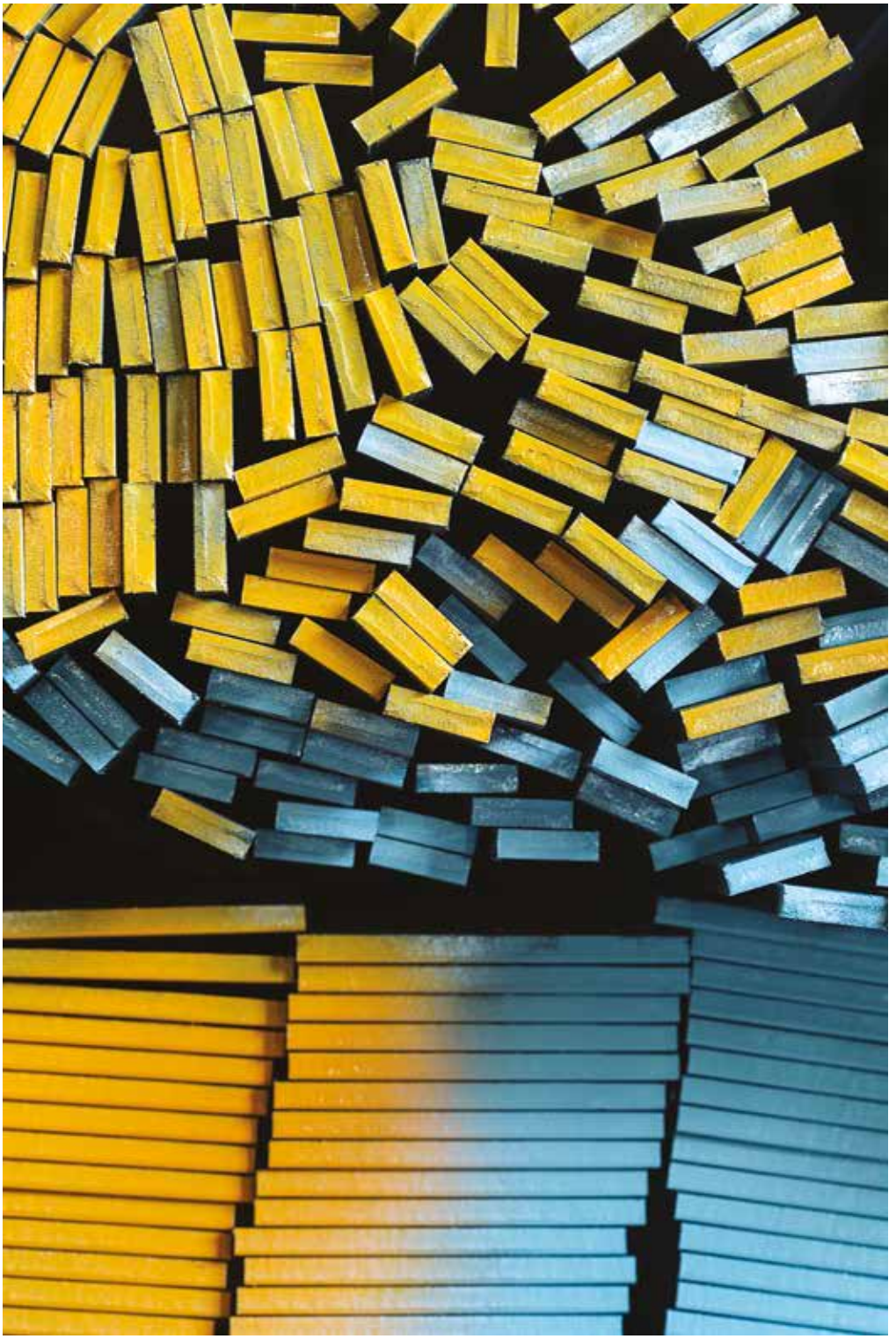


Figura 1.9 – Andamento del parametro reticolare *a* al variare della temperatura [dati tratti da Onink et al. 1993].



2. I DIFETTI DEL RETICOLO CRISTALLINO

2.1 Classificazione dei difetti dei reticoli cristallini

Il reticolo cristallino del ferro, come idealmente mostrato nel capitolo 1, dovrebbe avere una geometria regolare e ordinata nello spazio: nella pratica invece tutti i metalli e tutte le leghe metalliche reali presentano sempre un certo numero di difetti, ossia zone in cui l'ordine originario del reticolo viene meno[1].

Alcune tipologie di difetti del reticolo del ferro sono una conseguenza dell'entropia[2] del sistema e quindi aumentano all'aumentare della temperatura: tali difetti sono detti difetti in equilibrio termodinamico. Allo zero assoluto i difetti in equilibrio termodinamico si possono considerare assenti mentre, per temperature via via crescenti, si osserva un progressivo incremento del loro numero come conseguenza dell'aumento di energia del sistema, ossia dell'agitazione termica degli atomi.

Altri difetti, la maggior parte, sono detti non in equilibrio termodinamico e il loro numero non aumenta all'aumentare della temperatura, benché, se richiesto, se ne possa modificare l'entità e la distribuzione attraverso opportuni trattamenti termici.

Un'ulteriore classificazione, molto utile ai fini didattici, è legata alle caratteristiche dimensionali dei difetti reticolari. Si possono distinguere quattro differenti tipologie:

- difetti di punto (difetti zero-dimensionali);
- difetti di linea (difetti monodimensionali);
- difetti di superficie (difetti bi-dimensionali);
- difetti di volume (difetti tri-dimensionali).

2.2 I difetti di punto

I difetti di punto sono una discontinuità atomica di tipo adimensionale (difetto puntiforme) e sono normalmente associati ad una o due posizioni atomiche. Tutti i difetti di punto sono difetti in equilibrio termodinamico.

Le principali tipologie di difetti di punto presenti nel reticolo del ferro sono:

- le vacanze;
- gli atomi sostituzionali;
- gli atomi interstiziali.

---

[1] Generalmente al termine difetto, nel linguaggio comune, viene data un'accezione negativa. Nel caso dei reticoli cristallini, invece, il termine vuole solo indicare una mancanza di regolarità del sistema degli atomi. Talvolta vi sono effetti negativi e, quindi, il difetto è difetto nella sua piena accezione; in altri casi, addirittura, la presenza dei difetti garantisce dei benefici alla massa metallica.

[2] In meccanica statistica l'entropia è una grandezza fisica di stato indicata con la lettera S. Essa rappresenta una misura del disordine di un qualunque sistema. Un aumento del disordine del sistema è associabile ad un aumento dell'entropia, mentre una diminuzione del disordine comporta una diminuzione dell'entropia.

Un primo tipo di difetto di punto è la vacanza che consiste nella mancanza di un atomo di ferro all'interno del reticolo cristallino regolare. Conseguenza di una vacanza è il fatto che gli atomi circostanti si spostino leggermente dalla loro posizione originaria per compensare il vuoto elettromagnetico venutosi a creare nel sistema, generando localmente una distorsione del reticolo (figura 2.1).
Le vacanze sono difetti del reticolo cristallino che hanno origine principalmente durante la solidificazione, la deformazione plastica o il trattamento termico dell'acciaio.
La presenza delle vacanze, unitamente alle lacune reticolari, permette di spiegare il movimento degli atomi all'interno dei reticoli metallici. Questo fenomeno, detto diffusione, è di particolare importanza per comprendere numerose questioni di natura metallurgica[3].

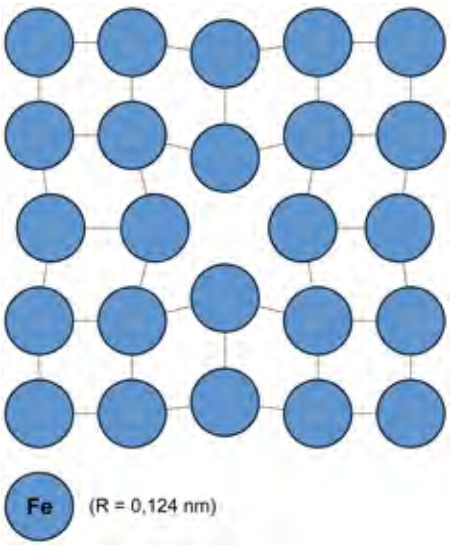


Figura 2.1 – Esemplificazione di una vacanza in un reticolo cristallino.

Una seconda tipologia di difetti di punto è l'atomo sostituzionale. Si ha questo difetto quando uno o più atomi del reticolo del ferro vengono sostituiti con atomi di altri elementi chimici aventi raggio atomico confrontabile con il raggio atomico del ferro (R_{Fe} = 0,124 nm). Tipici esempi di atomi sostituzionali nel reticolo del ferro sono il nichel (R_{Ni} = 0,124 nm), il cromo (R_{Cr} = 0,125 nm), il molibdeno (R_{Mo} = 0,136 nm), il vanadio (R_{V} = 0,131 nm), il manganese (R_{Mn} = 0,126 nm), l'alluminio (R_{Al} = 0,143 nm), il silicio (R_{Si} = 0,117 nm). L'esemplificazione di questo difetto è mostrata in figura 2.2.

[3] *Per un'ampia trattazione della diffusione e dei fenomeni conseguenti si veda il successivo capitolo 3.*

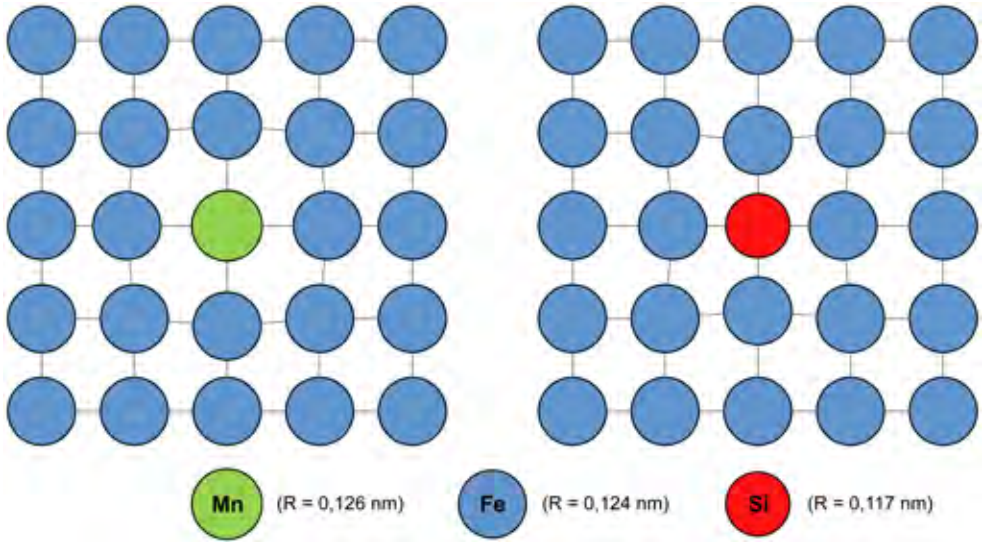


Figura 2.2 – Esemplificazione di un atomo sostituzionale nel reticolo cristallino del ferro. Il manganese, un atomo più grande dell'atomo di ferro (a sinistra); il silicio, un atomo più piccolo dell'atomo di ferro (a destra).

L'ultima tipologia di difetto di punto da esaminare è l'atomo interstiziale. Si ha tale difetto quando un atomo estraneo al reticolo del ferro si insinua negli interstizi del reticolo stesso (lacune reticolari), cioè negli spazi rimasti liberi tra gli atomi di ferro.
Affinché ciò avvenga, l'atomo estraneo deve avere un raggio atomico molto inferiore al raggio atomico del ferro, come è tipico per il carbonio (R_C = 0,077 nm), l'azoto (R_N = 0,070 nm), l'ossigeno (R_O = 0,066 nm), l'idrogeno (R_H = 0,030 nm). Solo atomi di piccole dimensioni hanno infatti la possibilità di occupare i siti interstiziali delle celle C.F.C. o C.C.C., ovvero le lacune tetraedriche e ottaedriche del reticolo del ferro (figura 2.3).

2.3 Soluzioni solide e composti

I difetti di punto (vacanze, atomi sostituzionali e atomi interstiziali) sono di fondamentale importanza per spiegare l'esistenza degli acciai e delle leghe metalliche in genere. L'acciaio è, come noto, una lega tra ferro e carbonio. In molti casi esso contiene, oltre al carbonio, anche altri elementi di lega.
Cerchiamo di comprendere come ciò possa avvenire in base a quanto fin qui descritto.
L'acciaio può essere pensato come un reticolo di atomi di ferro in cui vengono introdotti atomi di carbonio in posizione interstiziale. Si può immaginare che il ferro sia il solvente mentre il carbonio è il soluto che si scioglie nel reticolo del ferro: è un po' come lo zucchero che viene sciolto nell'acqua dando origine ad una soluzione acquosa più o meno dolce a seconda della maggiore o minore quantità di zucchero. Non a caso si parla spesso, riferendosi agli acciai, di soluzione solida di carbonio nel ferro.

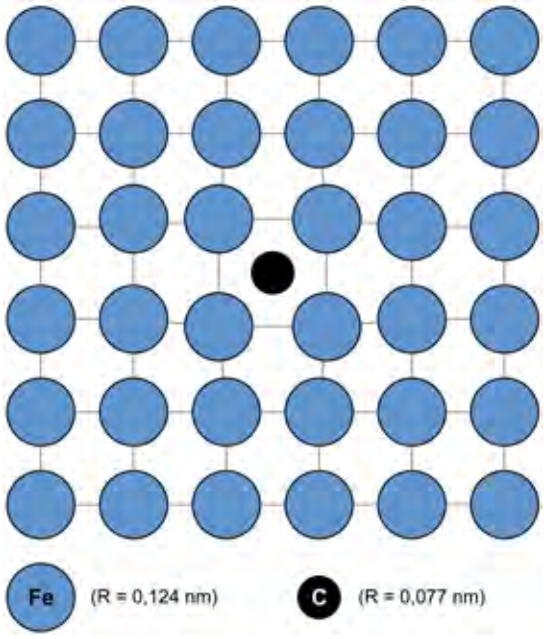


Figura 2.3 – Esemplificazione di un atomo interstiziale nel reticolo cristallino del ferro.

La presenza di altri elementi di lega diversi dal carbonio, come manganese, silicio, nichel, cromo, molibdeno o vanadio, può essere spiegata con il concetto di atomo sostituzionale. Anche in questo caso il ferro è il solvente e gli elementi di lega sono il soluto che si scioglie nel reticolo.
In prima approssimazione l'acciaio è quindi pensabile come una soluzione solida di carbonio e di altri elementi chimici nel ferro[4]. Il reticolo del ferro viene parzialmente costipato con carbonio sotto forma di atomi interstiziali e parzialmente sostituito con altri elementi chimici nella forma di atomi sostituzionali (figura 2.4).

In aggiunta si tenga presente che, così come avviene per la soluzione liquida tra acqua e zucchero, anche le soluzioni solide hanno dei limiti di miscibilità del soluto nel solvente in funzione della temperatura. Oltre il limite di solubilità non è più possibile sciogliere zucchero nell'acqua e lo zucchero precipita sul fondo del recipiente. Qualcosa di simile avviene anche per il reticolo del ferro quando si vanno ad aggiungere il carbonio e/o altri elementi di lega oltre il limite di solubilità.

[4] Questo è vero solo ad elevata temperatura (ad esempio a 1000°C) condizione alla quale il carbonio, nei tenori normalmente presenti negli acciai, è completamente in soluzione nel reticolo del ferro γ. Come meglio descritto nel capitolo 6, al diminuire della temperatura la solubilità del carbonio nel reticolo del ferro si riduce moltissimo e la schematizzazione qui proposta non è più vera.

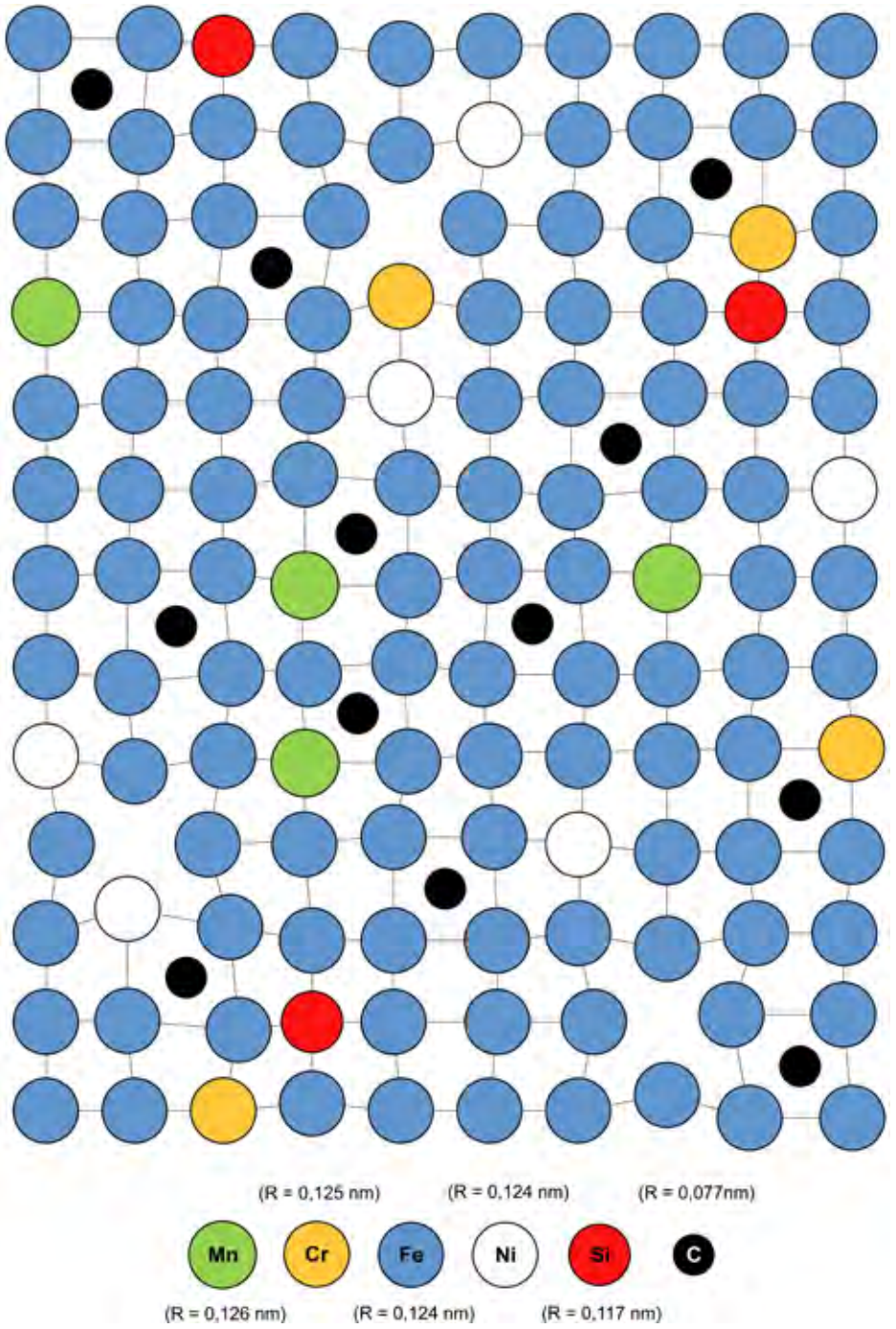


Figura 2.4 – Esemplificazione di una soluzione solida di ferro, carbonio e altri elementi di lega (acciaio).

Il caso del carbonio è sintomatico. Superata una data soglia composizionale, non è più possibile inserire ulteriori atomi di carbonio nel reticolo del ferro. Oltre il limite di solubilità per quella data temperatura, si forma nell'acciaio un composto chimico tra ferro e carbonio, denominato carburo di ferro, con stechiometria Fe_3C.

La solubilità del carbonio nel ferro dipende molto dalle caratteristiche del reticolo cristallino. Nel ferro γ (reticolo C.F.C.) è più agevole costipare gli atomi di carbonio perché le lacune interstiziali sono di maggiori dimensioni rispetto a quelle del ferro α (reticolo C.C.C.). Il reticolo C.C.C. ha infatti grosse difficoltà ad accettare atomi di carbonio al suo interno, proprio perché le lacune reticolari hanno dimensioni ridottissime. Conseguentemente il limite di solubilità del carbonio è maggiore per i sistemi C.F.C. rispetto ai sistemi C.C.C.: alla temperatura di 727°C, ad esempio, il limite di solubilità del carbonio nel ferro γ è pari a 0,77% e nel ferro α è pari a 0,02%[5].

La solubilità del carbonio è anche funzione della temperatura. Come si osserva dalla figura 2.5 il tenore massimo di carbonio solubile nel reticolo del ferro α a temperatura ambiente è praticamente nullo mentre è dell'ordine di 0,02% alla temperatura di 727°C.

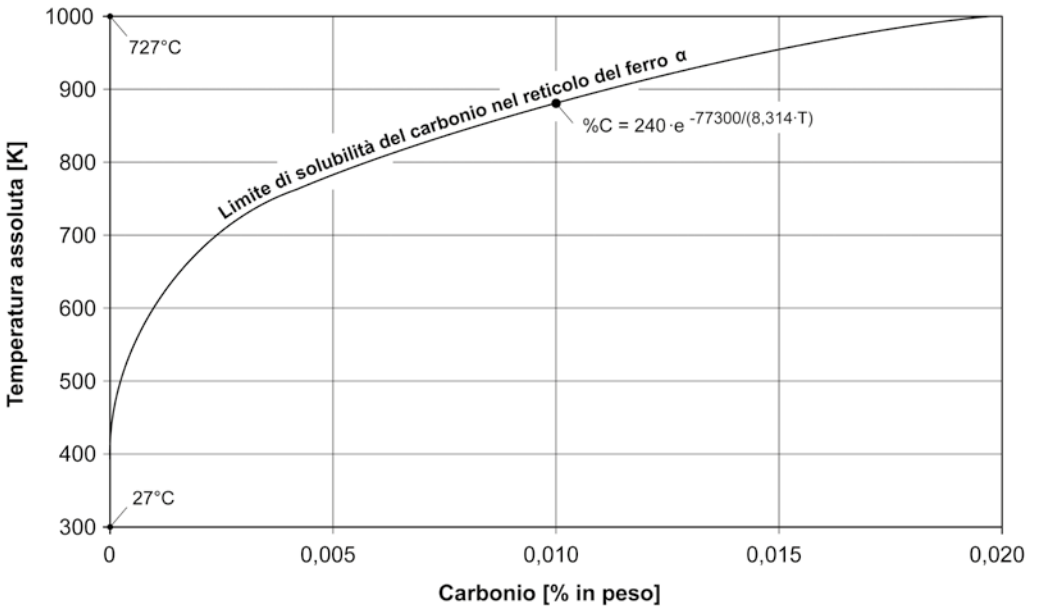


Figura 2.5 – Curva limite di solubilità del carbonio nel reticolo del ferro α [tratto da Abbaschian et al. 2009].

[5] La temperatura di riferimento è 727°C in corrispondenza della quale si ha – come meglio spiegato nel successivo capitolo 6 – la trasformazione dell'acciaio dal reticolo γ (C = 0,77%) al reticolo α (C = 0,02%) più carburi di ferro tipo Fe_3C (C = 6,69%).

Negli acciai, oltre al carburo di ferro, Fe_3C, possono essere presenti anche molti altri composti chimici che si ottengono quando, come per il carbonio nel ferro, si supera il limite di solubilità del soluto nel solvente[6].
I composti presenti nelle leghe metalliche si dividono in due categorie: composti interstiziali quando si formano tra un metallo e un non-metallo, e composti intermetallici se tra due metalli. Piuttosto comuni negli acciai sono i composti interstiziali, quali carburi, nitruri, solfuri e ossidi; molto più raro è il caso dei composti intermetallici.
Il ferro può dare origine a tutte e quattro le tipologie di composti interstiziali indicate in precedenza: carburi (Fe_3C, $Fe_{2,4}C$), nitruri (Fe_4N, $Fe_{2\text{-}3}N$), solfuri (FeS), ossidi (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4). In aggiunta anche molti elementi di lega possono dare origine a composti interstiziali, come ad esempio[7]:

- *Ti*, *V*, *Mo*, *W* e *Cr* per la formazioni di carburi;
- *Ti*, *Al*, *V*, *Mo* e *Cr* per la formazione di nitruri;
- *Cr*, *Al*, *Si* e *Mn* per la formazione di ossidi;
- *Mo*, *Cr* e *Mn* per la formazione di solfuri.

Si tenga anche presente che, frequentemente, i composti non sono formati da un solo metallo e/o da un solo non-metallo. Due o più metalli in combinazione con due o più non-metalli possono concorrere alla formazione dei composti, come nel caso del carbonitruro di ferro, $Fe_{2\text{-}3}(CN)$, dell'ossido di ferro-silicio, $2(FeO)\cdot SiO_2$, o dell'ossi-solfuro di manganese, $MnS\cdot MnO$.

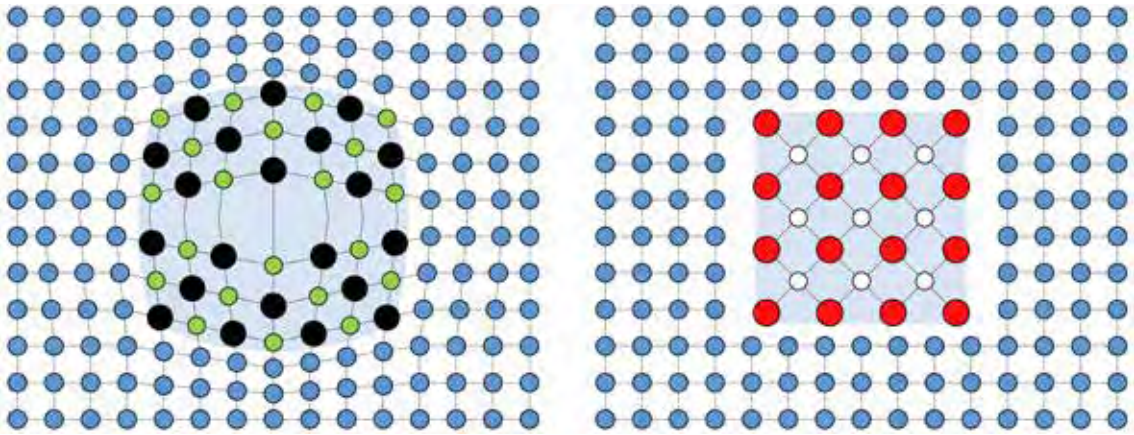


Figura 2.6 – Composti coerenti (a sinistra) e composti incoerenti (a destra) rispetto alla matrice metallica circostante.

[6] *Tutti i composti chimici presenti nei materiali metallici hanno un legame a carattere prevalentemente ionico o covalente in relazione agli elementi coinvolti.*

[7] *L'elenco qui proposto ha un valore puramente indicativo e non ha la pretesa né di essere esaustivo né tantomeno di voler indicare una maggiore o minore attitudine dell'elemento a formare un dato composto (affinità).*

Un'ulteriore importante classificazione dei composti è legata alle caratteristiche del loro reticolo cristallino: si parla di composti di tipo coerente, se il reticolo del composto ha la medesima orientazione cristallografica del reticolo circostante, incoerente in caso contrario (figura 2.6).
Da ultima una considerazione terminologica sui composti presenti nel reticolo del ferro: in molti casi si è soliti chiamarli precipitati. Di nuovo questo deriva dall'analogia con i liquidi. Quando in una soluzione liquida zuccherata si raggiunge il limite di solubilità, lo zucchero si separa e precipita sul fondo del recipiente. Analogamente per i composti che precipitano, separandosi dal reticolo del ferro, una volta raggiunto il limite di solubilità del soluto nel solvente.

2.4 I difetti di linea

Il tipico difetto di linea dei reticoli metallici è la dislocazione. Si tratta di un difetto non in equilibrio termodinamico. Le dislocazioni sono discontinuità del reticolo che si formano durante la solidificazione e il trattamento termico oppure per effetto delle sollecitazioni meccaniche agenti sulla massa metallica.
La forma più semplice e didatticamente più intuitiva di una dislocazione è la cosiddetta dislocazione a spigolo che consiste nella mancanza di un semipiano cristallografico all'interno del reticolo.
Cerchiamo di capire con un esempio com'è fatta una dislocazione a spigolo (figura 2.7).

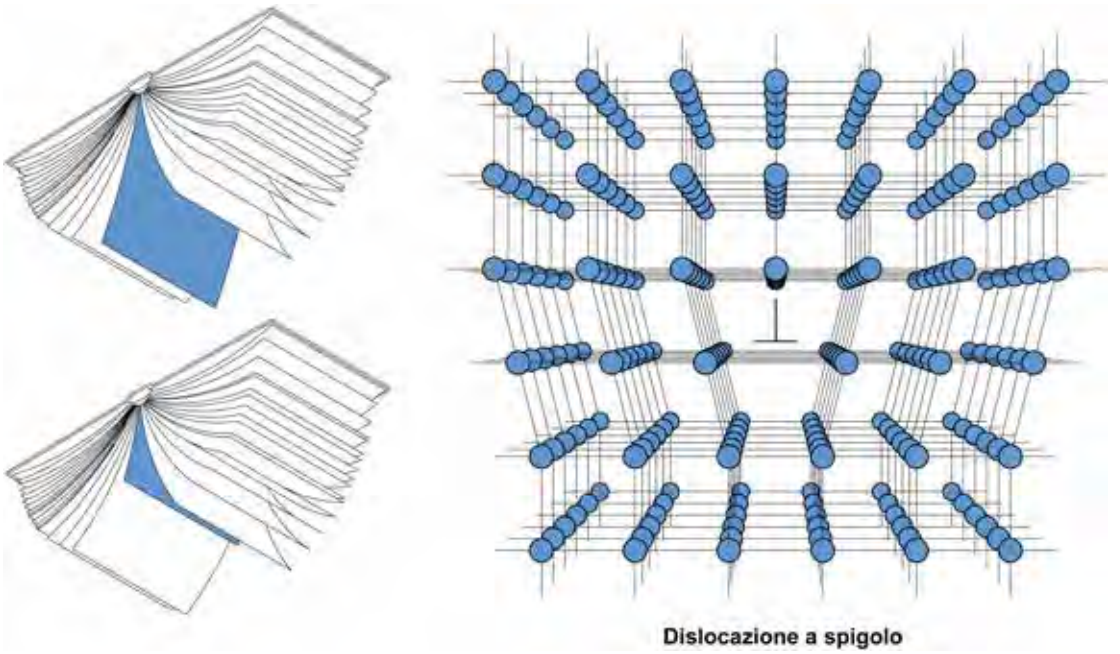


Figura 2.7 – Esempio di una dislocazione a spigolo ed analogia con le pagine di un libro.

Il reticolo cristallino del ferro può essere pensato, per comodità, come un libro. Le pagine del libro rappresentano i piani reticolari, ossia i piani occupati dagli atomi. La somma di tutte le pagine affiancate tra loro dà origine al libro, ossia al cristallo tridimensionale.

Per creare una dislocazione a spigolo è sufficiente prendere una pagina del libro e strapparla per il lungo, lasciando cioè mezza pagina attaccata al dorso del libro. Richiudendo il libro e riaffiancando le pagine, si ricompone il libro e si riforma il solido cristallino al cui interno, però, è rimasto un semipiano cristallografico mancante (cioè la mezza pagina strappata). L'estremità del semipiano cristallografico (il bordo della pagina strappata) definisce la linea della dislocazione intorno al quale gli atomi sono leggermente spostati rispetto alla loro posizione originaria.

Effettuando una sezione del cristallo perpendicolarmente alla linea della dislocazione, il difetto appare come un punto nel piano di sezionamento: esso viene indicato con una lettera *T* rovesciata (⊥).

Le dislocazioni a spigolo non sono gli unici difetti di linea presenti nei reticoli cristallini. Altre tipologie di difetti di linea sono le dislocazioni a vite o le dislocazioni miste[8]: si tratta di irregolarità lineari, disposte lungo una porzione del piano reticolare, che agevolano la deformazione della massa metallica (figura 2.8).

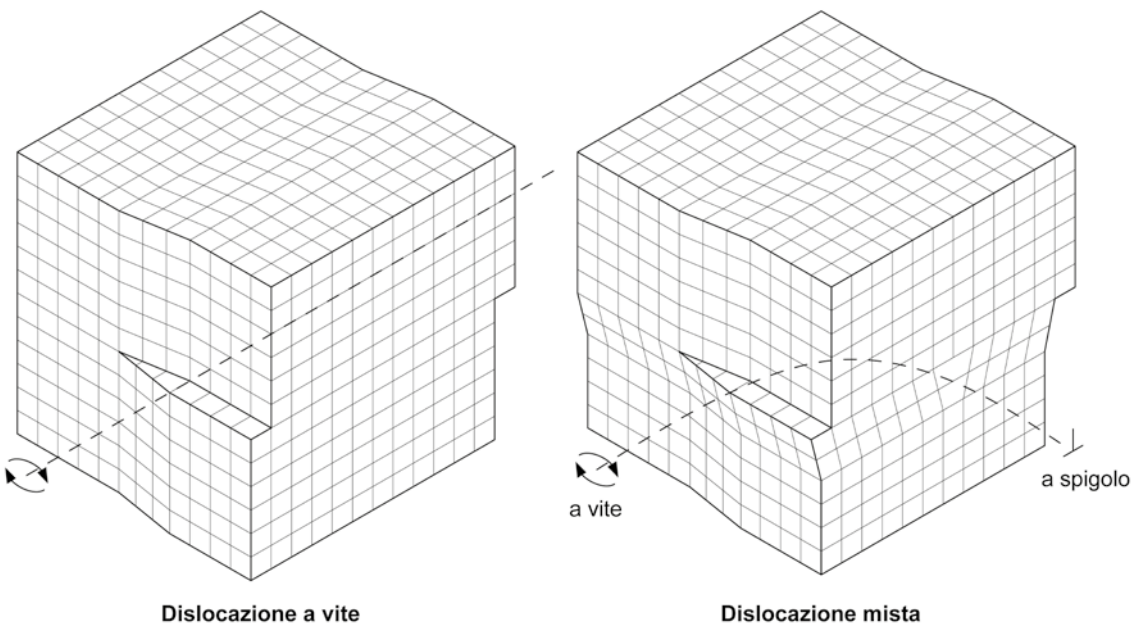


Figura 2.8 – Esempio di una dislocazione a vite e di una dislocazione mista [tratto da Campbell 2008].

[8] *Le dislocazioni miste derivano dalla somma tra una dislocazione a spigolo e una dislocazione a vite.*

2.5 Il moto delle dislocazioni e la deformabilità dei reticoli metallici

La presenza delle dislocazioni nei reticoli è molto importante perché permette di spiegare le caratteristiche di resistenza e di deformabilità del ferro, degli acciai e di tutti i materiali metallici.

Vediamo innanzitutto come avverrebbe la deformazione plastica di un reticolo metallico se non vi fossero le dislocazioni.

Per poter deformare il cristallo, come indicato nel capitolo 1, è necessario applicare uno sforzo di taglio τ al reticolo. Sforzi di pura trazione applicati al reticolo non producono alcuna deformazione permanente[9].

Se il reticolo è ideale, cioè se tutti gli atomi sono disposti regolarmente nello spazio, applicando una sollecitazione di taglio, la deformazione avviene lungo il piano di taglio.

Come si osserva dalla figura 2.9, il meccanismo di deformazione prevede la rottura dei legami esistenti tra gli atomi e lo scorrimento di tutti gli atomi di un passo reticolare lungo il piano di taglio[10]. La deformazione avviene facendo slittare contemporaneamente in avanti tutti gli atomi di un passo reticolare.

Lo sforzo di taglio τ necessario per indurre la deformazione del reticolo può essere calcolato teoricamente sulla base delle energie di legame tra gli atomi; si ottiene:

$$\tau \cong \frac{G}{2\pi}$$

dove G è il modulo di elasticità tangenziale del materiale[11]. Poiché, nel caso degli acciai, G vale all'incirca 80-82 GPa, lo sforzo teorico è dell'ordine di 13 GPa.

Prendiamo ora in esame il caso della deformazione dei reticoli reali.

Se nel cristallo è presente una dislocazione a spigolo, ossia un semipiano cristallografico che si interrompe a metà all'interno del reticolo (la pagina strappata a metà), il meccanismo di deformazione si modifica in modo significativo.

---

[9] Si tenga ben presente che si sta parlando di sforzi di taglio o di sforzi di trazione agenti sul reticolo cristallino (sforzi a livello di reticolo), non di sforzi agenti sulla massa metallica nella sua interezza. Una situazione ben diversa si verificherebbe nel caso di una sollecitazione macroscopica di trazione monoassiale su una barretta metallica, come avviene ad esempio durante la prova meccanica di trazione. In tal caso, per effetto dello sforzo σ applicato, si genera come conseguenza una sollecitazione macroscopica di taglio τ, massima lungo direzioni a 45° rispetto alla direzione di trazione. Lo stato di sollecitazione che si crea dà luogo ai tipici fenomeni di deformazione macroscopica della provetta (allungamento e strizione).

[10] Il concetto di rottura dei legami tra gli atomi non deve far pensare che il legame sia una sorta di connessione meccanica. Si tratta piuttosto di un'interazione di tipo elettromagnetico: se gli atomi si avvicinano, intervengono forze repulsive che tendono a riportarli nella posizione d'equilibrio; se si allontanano, nascono forze attrattive che li riconducono nella posizione originaria. L'analogia con una molla meccanica è evidente anche se tra gli atomi non vi è un collegamento fisico vero e proprio.

[11] Il modulo di elasticità tangenziale G è correlato al modulo di elasticità longitudinale E tramite il coefficiente di Poisson υ (o coefficiente di contrazione trasversale) secondo la relazione $G= E/2(1+\upsilon)$. Si ricordi che per gli acciai υ vale 0,27÷0,3.

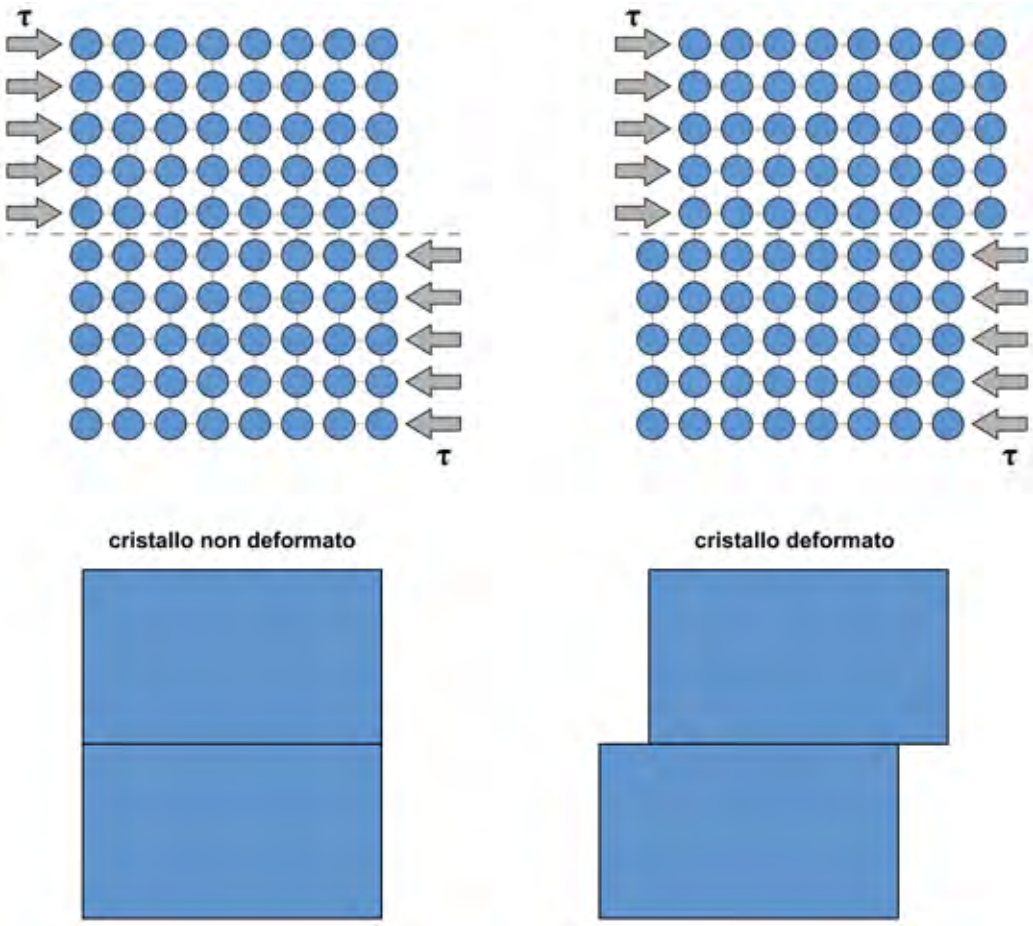


Figura 2.9 – La deformazione plastica di un reticolo cristallino ideale (cioè in assenza di difetti). La linea tratteggiata rappresenta il piano di taglio.

Per effetto della sollecitazione applicata τ, lo scorrimento avviene sempre lungo il piano di taglio ma la presenza della dislocazione riduce in modo significativo lo sforzo necessario per far avvenire la deformazione del cristallo. Nella realtà sono infatti sufficienti 5÷10 MPa per mettere in moto le dislocazioni che richiedono il minor contributo energetico e non ~13 GPa come valutato in precedenza secondo modelli teorici[12].
Vediamo in dettaglio ciò che avviene; si osservi con attenzione la figura 2.10.

[12] *Ben si comprende come, anche per il caso delle dislocazioni, il termine difetto (in questo caso difetto di linea) vada inteso con un'accezione positiva: senza dislocazioni la deformazione di un cristallo sarebbe assai ardua.*

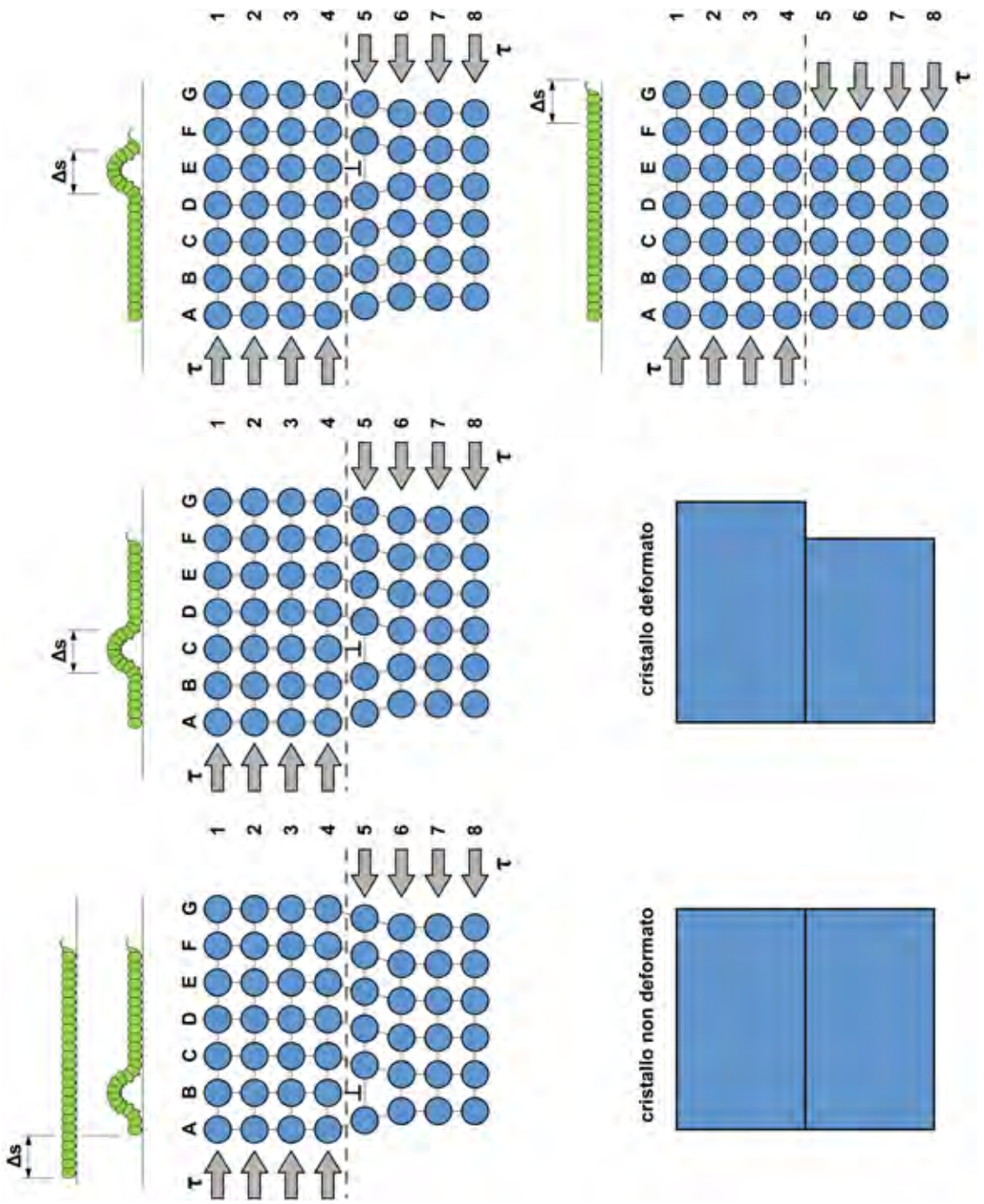


Figura 2.10 – La deformazione plastica di un reticolo cristallino in presenza di una dislocazione a spigolo. La linea tratteggiata rappresenta il piano di taglio.

Nel momento in cui la sollecitazione τ viene applicata al reticolo, l'atomo *C4* si allontana progressivamente dall'atomo *C5* a cui è collegato; conseguentemente il legame esistente tra i due atomi (*C4* e *C5*) diviene più labile. Contemporaneamente però l'atomo *B4*, all'estremità del semipiano mancante della dislocazione, si avvicina sempre più all'atomo *C5* e, quindi, risente progressivamente dell'interazione elettromagnetica che sviluppa l'atomo *C5*.
Superata una certa soglia di energia (cioè se l'azione di taglio τ è adeguata), l'atomo *C4* si libera dal legame che aveva originariamente con *C5* e si crea un nuovo legame tra *B4* e *C5*. Di conseguenza l'atomo *C4* diviene l'atomo d'estremità del semipiano mancante e la dislocazione ha fatto un salto in avanti di un passo reticolare. La successione dei movimenti della dislocazione, un salto alla volta, provoca la deformazione del reticolo e, alla fine, il difetto emerge all'estremità opposta generando un gradino nel reticolo.
Il movimento descritto, un passo alla volta, è un po' come il moto di un bruco che deve percorrere un generico spazio Δs. Il bruco non compie un avanzamento Δs perché tutti i suoi piedini avanzano istantaneamente di una quantità pari a Δs. Al contrario il bruco riesce a muoversi perché i suoi piedini, uno dopo l'altro, fanno un avanzamento Δs: la sommatoria dei singoli avanzamenti dei piedini in successione, produce, alla fine, il movimento complessivo Δs del bruco stesso.
Se si confrontano i due meccanismi di deformazione (cristallo perfetto e cristallo con difetti), si comprende come la sollecitazione meccanica da trasferire al reticolo sia molto minore quando sono presenti le dislocazioni. Far fare un salto alla volta all'atomo d'estremità del semipiano cristallografico (cioè far fare un passo reticolare alla volta alla dislocazione) costa molto meno, in termini energetici, che far fare un salto di un passo reticolare a tutti gli atomi contemporaneamente lungo il piano di taglio, come avverrebbe invece nei cristalli perfetti. Per questo motivo tutti i materiali metallici – alcuni più, altri meno – sono ben deformabili plasticamente.
La presenza delle dislocazioni spiega anche perché, nei metalli e nelle leghe reali, i valori dello sforzo di taglio che permettono la deformazione dei reticoli, siano di alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori calcolati teoricamente per i cristalli ideali. I cristalli reali hanno un'elevatissima densità di dislocazioni, ossia contengono al loro interno un numero consistente di difetti di linea in grado di muoversi se opportunamente sollecitati: questo agevola notevolmente la deformabilità.
Anche la resistenza meccanica, così come la deformabilità, è una diretta conseguenza del moto delle dislocazioni. Se è vero che la deformabilità del reticolo è correlabile alla mobilità delle dislocazioni, è altrettanto vero per converso che la resistenza meccanica, cioè l'opposto della deformabilità, è riconducibile ad una limitata mobilità delle dislocazioni. In sintesi: più le dislocazioni si muovono, più il reticolo si deforma; più si limita il moto delle dislocazioni, meno il reticolo si deforma e più elevata diviene la resistenza meccanica della massa metallica.

2.6 I difetti di superficie

Il ferro, gli acciai e tutte le leghe metalliche hanno una struttura policristallina, cioè a grani cristallini, che è conseguenza del processo di solidificazione. Questo significa che qualunque metallo puro o lega metallica, se osservata a livello microscopico, evidenzia sempre un aggregato di grani di forma poligonale irregolare. In figura 2.11 è mostrato il caso del ferro puro.

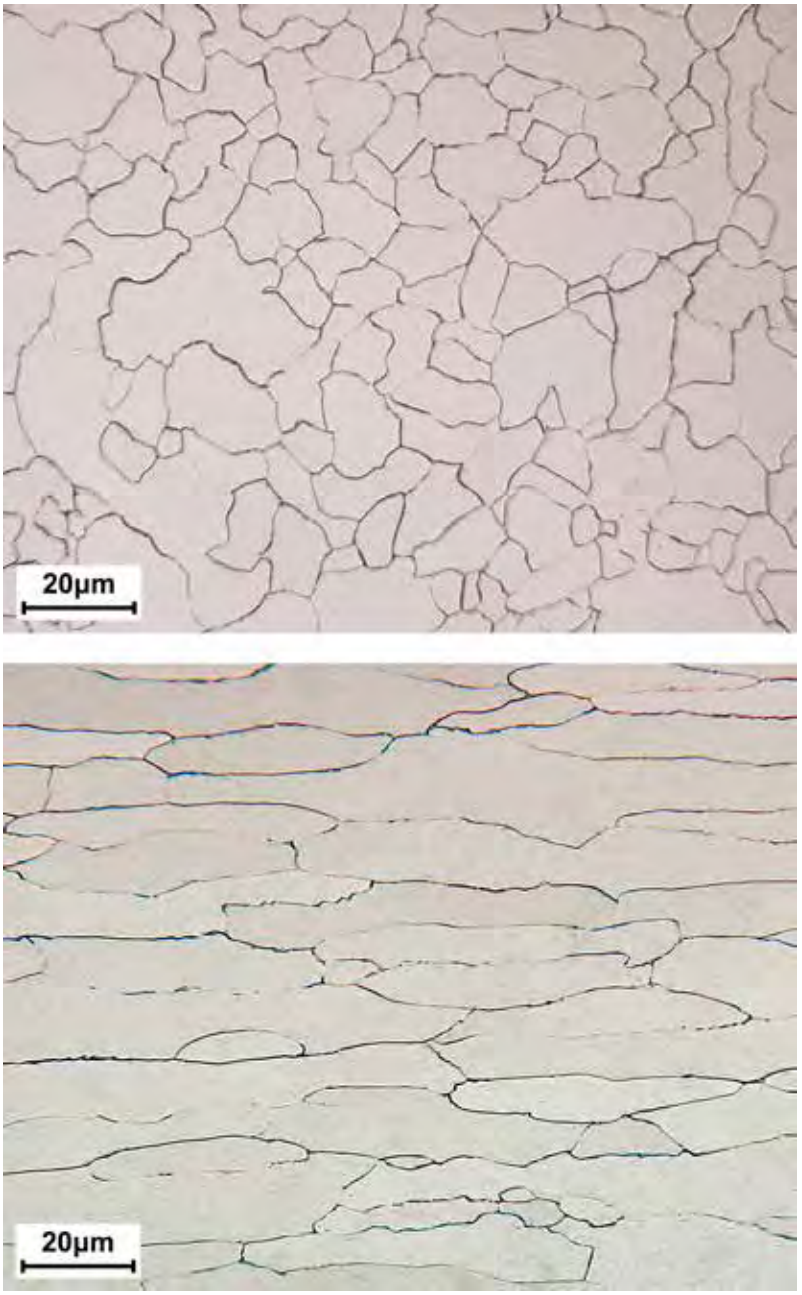


Figura 2.11 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura policristallina del ferro puro ARMCO[13]: allo stato ricotto (in alto), deformato plasticamente a freddo (in basso); Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

[13] Si tratta di ferro puro industriale con Fe > 99,8%, sviluppato per la prima volta nel 1909 dalla ARMCO (American Rolling Mill Company). Il termine ferro ARMCO è ormai sinonimo di ferro puro prodotto industrialmente.

La caratteristica peculiare di ciascun grano è quella di avere un edificio cristallografico omogeneo, ossia un reticolo di atomi uniformemente orientato[14]. Il reticolo cristallino di ogni grano, tuttavia, ha un'orientazione nello spazio che è statisticamente differente rispetto a quella dei grani che lo circondano. Il problema nasce allora nella zona di confine, dove si viene a creare una transizione tra un reticolo e quello adiacente, entrambi regolari ma con orientazioni differenti.
Gli atomi che si trovano lungo la superficie di demarcazione tra due grani non hanno la possibilità di mantenere la disposizione regolare dei due reticoli cristallini contigui e sono costretti ad un assetto irregolare. Localmente si ha quindi una distorsione del reticolo, ovvero un difetto, detto bordo grano (vedi figura 2.12).

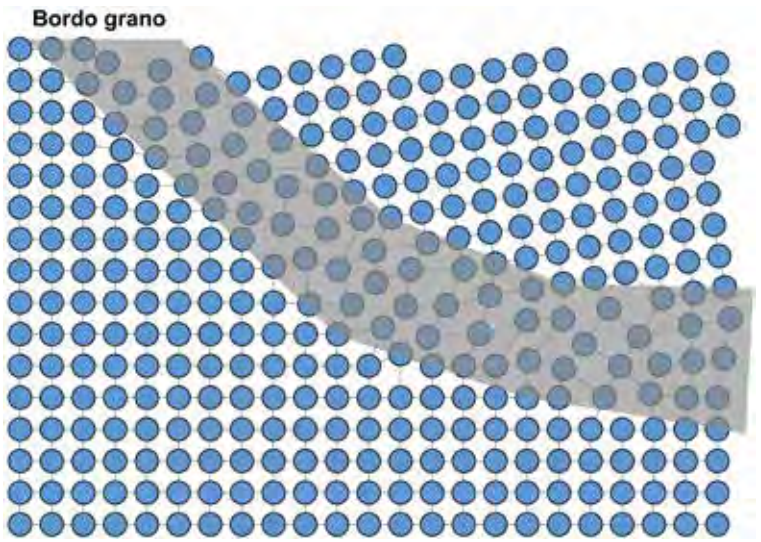


Figura 2.12 – Schematizzazione della zona di confine tra due grani cristallini adiacenti (bordo grano).

I bordi grano hanno un'estensione tipica pari a circa 2-4 diametri atomici; poiché si tratta di una discontinuità di tipo bi-dimensionale, si parla di difetti di superficie. Come le dislocazioni, anche i bordi grano sono difetti non in equilibrio termodinamico.
I bordi grano sono zone caratterizzate da minore densità atomica e gli atomi situati in prossimità dei bordi grano hanno energie libere maggiori rispetto agli atomi che si trovano all'interno del grano cristallino: in conseguenza le zone di confine tra i grani hanno una resistenza alla deformazione plastica molto maggiore rispetto al cuore dei grani stessi[15].

[14] In molti testi di scienza dei materiali l'uniformità del reticolo cristallino all'interno dei singoli grani è anche definita come regolarità a corto raggio.

[15] Un'eccezione al fatto che il bordo sia più resistente della parte interna del grano è il caso delle segregazioni a bordo grano di specie chimiche nocive per l'acciaio (zolfo, fosforo, idrogeno, ecc.): in tali circostanze si dice che il bordo grano va incontro a fenomeni di infragilimento e nella massa metallica si possono manifestare rotture di tipo intergranulare, cioè tra un grano e l'altro.

Inoltre i bordi grano sono molto più reattivi rispetto alla porzione interna del reticolo cristallino. Lungo i bordi grano si manifestano più agevolmente i fenomeni diffusivi[16] (l'ossidazione, la cementazione, la nitrurazione), le precipitazioni di particelle dure e/o di seconde fasi, la segregazione di impurità.

2.7 La solidificazione

Analizziamo ora in dettaglio i fenomeni metallurgici responsabili della solidificazione poiché la struttura a grani cristallini della massa metallica ha origine proprio durante la transizione dal liquido al solido.
La solidificazione di un metallo puro (ferro) o di una lega metallica (acciaio) si sviluppa sempre attraverso un duplice meccanismo detto di nucleazione ed accrescimento.
Dapprima gli atomi del metallo liquido si riuniscono per dare origine ad embrioni solidi detti nuclei, i quali successivamente si accrescono attraverso la progressiva aggregazione degli atomi in fase liquida. Il processo qui descritto continua fintanto che il liquido non si è completamente esaurito. Solo a questo punto gli edifici cristallografici dei grani si incontrano tra loro ed interferiscono dando origine ai bordi grano (figura 2.13).

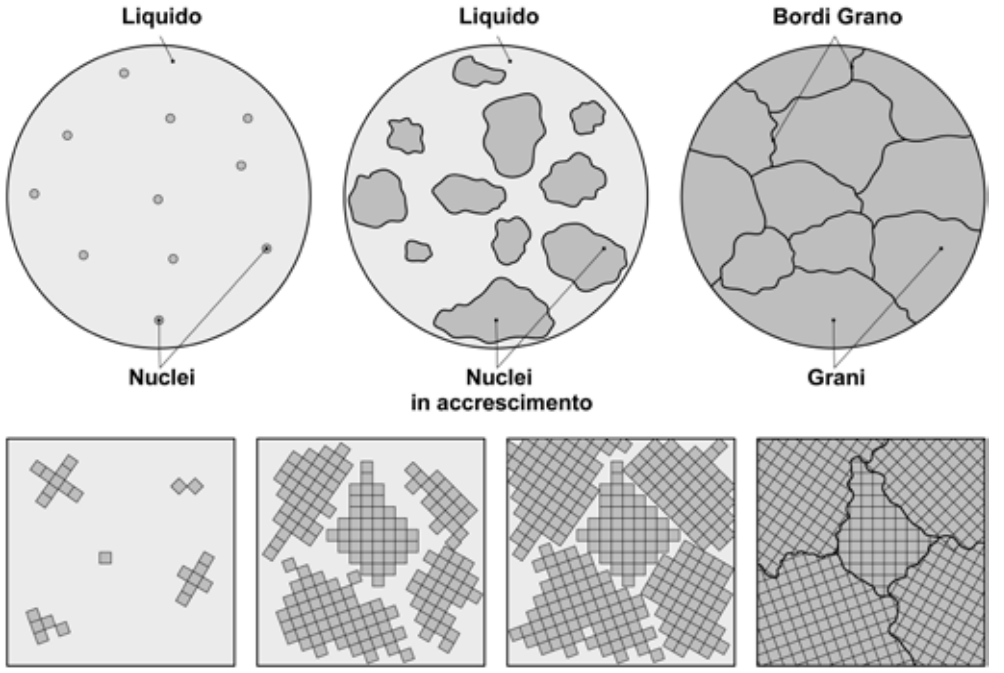


Figura 2.13 – La solidificazione di una generica massa metallica e la formazione dei grani cristallini.

Si consideri inizialmente il sistema allo stato liquido. Gli atomi, pur trovandosi a distanza ravvicinata quasi come avviene nei solidi, non assumono una conformazione reticolare ben definita, ma sono liberi di muoversi a caso. Questo si verifica perché, se la temperatura è superiore al punto di fusione/solidificazione, l'energia

[16] *Per un'ampia trattazione della diffusione e dei fenomeni conseguenti si veda il successivo capitolo 3.*

cinetica degli atomi è sufficiente ad impedire la formazione di quei legami solidi che permettono di dare origine al reticolo cristallino.

Nel momento in cui il metallo liquido viene lasciato libero di raffreddarsi, il moto degli atomi assume un'intensità e una frequenza decrescente: di conseguenza la probabilità che alcuni atomi si ritrovino con la configurazione e la distanza reticolare caratteristica del reticolo cristallino del metallo solido diventa sempre più alta. Quando la temperatura scende al di sotto di quella di fusione/solidificazione, tale probabilità è così elevata che in numerosi punti del bagno metallico, in modo del tutto casuale, si osserva la formazione dei primi germi di solido. Questa modalità di nucleazione è denominata nucleazione omogenea.

La nucleazione omogenea si riscontra molto raramente nella pratica industriale. Nella quasi totalità dei casi invece il passaggio di stato liquido-solido è caratterizzato dal meccanismo di nucleazione eterogenea. La nucleazione eterogenea prevede la formazione di aggregati di atomi che solidificano a partire dalle pareti interne della lingottiera e/o dalle impurità solide, sempre presenti nel metallo liquido, che fungono da punti di innesco per la solidificazione[17].

Per il ferro, come per tutti i metalli puri, la solidificazione non avviene mai esattamente in corrispondenza del punto di fusione. Affinché la solidificazione abbia inizio, deve sempre essere presente un certo grado di sottoraffreddamento: il liquido – prima di iniziare a solidificare – deve raffreddarsi di una certa entità al di sotto della sua temperatura di solidificazione nominale. Questo fenomeno prende il nome di sottoraffreddamento costituzionale.

Il sottoraffreddamento, riducendo l'energia cinetica, diminuisce la mobilità degli atomi e favorisce l'innesco del processo di solidificazione. Se l'entità del sottoraffreddamento è limitata, altrettanto limitato è il numero dei nuclei che si formano con accrescimento di pochi grani grossolani. Se, invece, il sottoraffreddamento aumenta, si osserva un maggior numero di germi solidi con accrescimento e formazione di tanti grani di piccole dimensioni (figura 2.14).

Considerazioni del tutto analoghe sono valide anche per gli acciai e per tutte le leghe in genere. La differenza principale risiede nel fatto che mentre i metalli puri hanno un'unica temperatura di transizione liquido/solido, le leghe solidificano invece in un intervallo termico (intervallo di solidificazione), la cui ampiezza è dipendente dagli elementi chimici presenti[18].

Oltre a governare il fenomeno della nucleazione e dell'accrescimento dei grani cristallini, il sottoraffreddamento costituzionale influenza in modo significativo anche la morfologia della struttura solidificata.

Se il calore viene sottratto dal liquido gradualmente (sottoraffreddamento limitato), la velocità di solidificazione è molto lenta e i nuclei solidi hanno la possibilità di accrescersi lungo tutte le direzioni nello spazio per formare grani cristallini di tipo planare o cellulare.

---

[17] Nella massa metallica in fase liquida sono sempre presenti microscopiche impurità solide. Tipicamente si tratta di ossidi e/o nitruri derivanti dall'elaborazione del bagno d'acciaio (Al_2O_3, SiO_2, MnO, AlN, TiN, ecc.*).*

[18] Per un approfondimento su questo tema si veda il capitolo 5 relativo ai diagrammi di stato delle leghe metalliche.

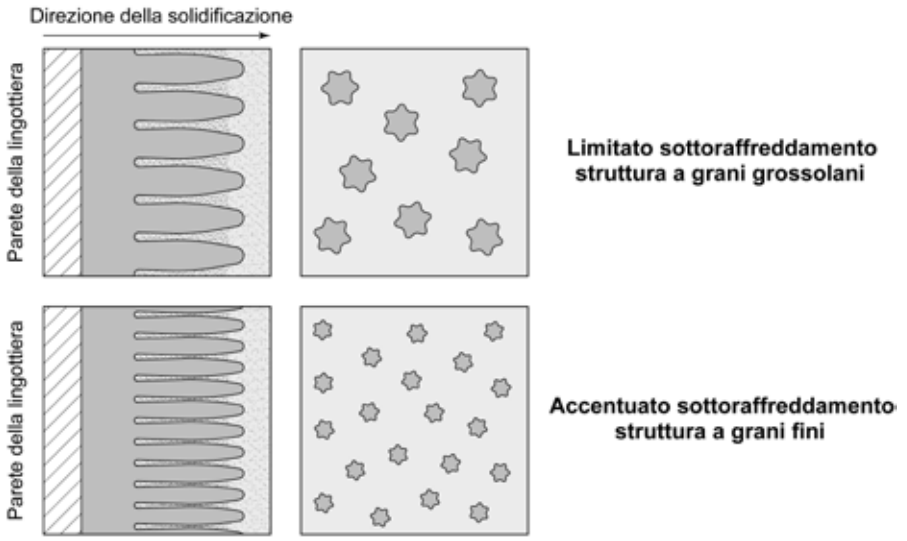


Figura 2.14 – Schematizzazione dell'effetto del sottoraffreddamento sul meccanismo di nucleazione ed accrescimento della struttura di solidificazione.

Se invece la legge di raffreddamento è rapida (sottoraffreddamento accentuato), l'accrescimento avviene preferenzialmente lungo la direzione di sottrazione del calore con formazione di grani solidi ramificati, detti dendriti. Si osservi a questo proposito la figura 2.15.

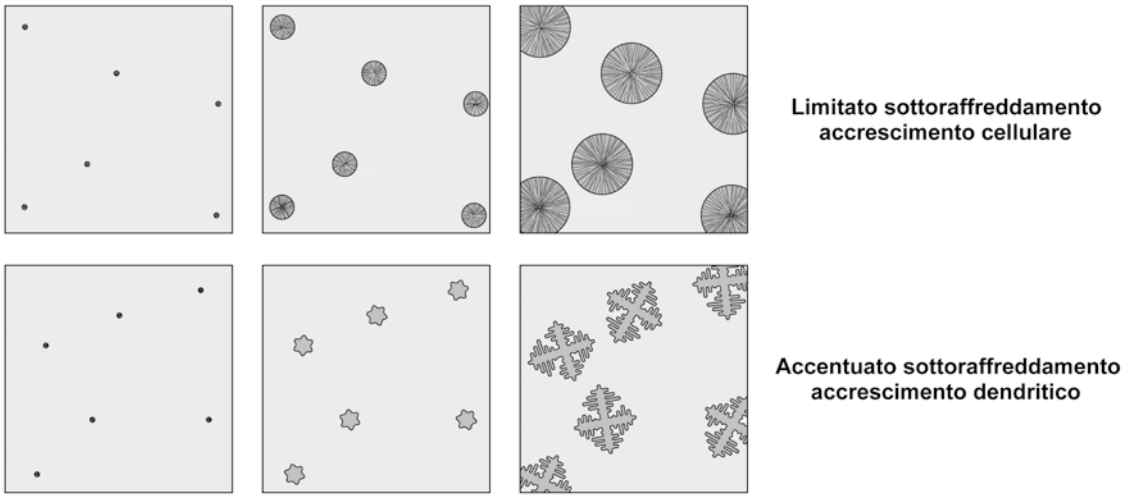


Figura 2.15 – Schematizzazione della solidificazione attraverso il meccanismo di accrescimento cellulare (limitato sottoraffreddamento) o di accrescimento dendritico (accentuato sottoraffreddamento) [tratto da Kurz e Fisher 1992].

Il termine dendrite deriva dal greco *dendron* (albero) ed è stato suggerito dall'aspetto arborescente assunto dai grani cristallini che si formano durante la solidificazione. I rami secondari e terziari delle dendriti si originano a partire dal grano principale quando, al raffreddamento, divengono apprezzabili anche i gradienti termici laterali. Si noti che le dimensioni delle dendriti, valutate misurando la distanza media tra le ramificazioni secondarie, sono strettamente correlabili all'entità del sottoraffreddamento e ai conseguenti tempi di solidificazione. Un tipico esempio di solidificazione di una struttura dendritica è mostrato in figura 2.16 e 2.17.

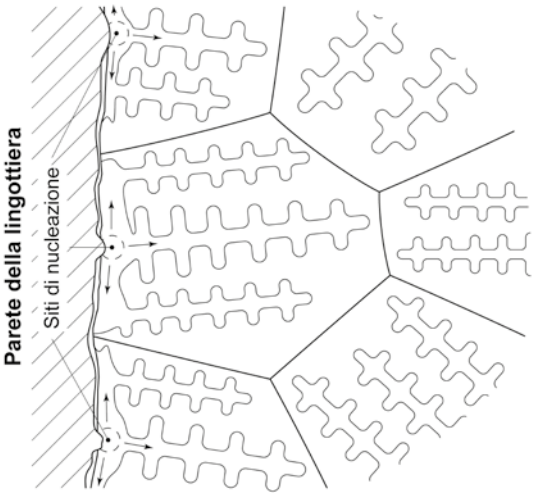


Figura 2.16 – Schematizzazione della solidificazione in lingottiera di una massa metallica con formazione di grani cristallini solidi attraverso l'accrescimento dendritico [tratto da Campbell 2003].

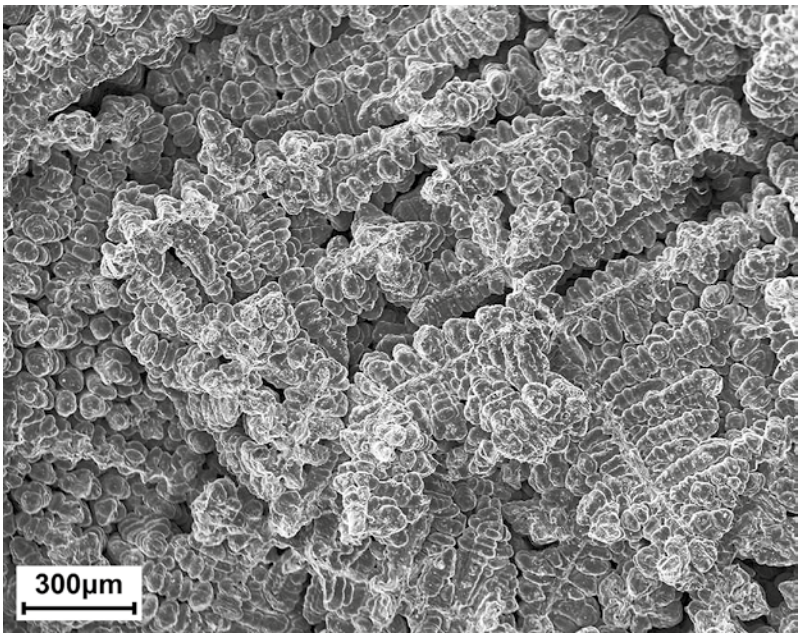


Figura 2.17 – Aspetto al microscopio elettronico a scansione di una tipica struttura dendritica di solidificazione [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

2.8 I difetti di volume

I difetti di volume sono discontinuità tridimensionali del reticolo cristallino, non in equilibrio termodinamico. Esistono sostanzialmente due categorie di difetti di volume:

- microvuoti e macrovuoti (cavità da ritiro, porosità, cricche, ecc.);
- inclusioni.

Microvuoti/macrovuoti

I microvuoti e i macrovuoti sono difetti tridimensionali o di volume conseguenti alla mancanza di un numero più o meno grande di atomi del reticolo. Se il difetto è visibile a occhio nudo si parla di macrovuoti o macrocavità; se è necessario l'impiego di un microscopio ottico metallografico per osservarli, ci si riferisce ad essi con i termini di microvuoti o di microcavità.

Alcuni difetti di questo tipo si sviluppano durante la solidificazione degli acciai, sia per effetto della contrazione volumetrica nel passaggio dal liquido al solido (cavità da ritiro) che a causa dell'intrappolamento di bolle gassose nella massa metallica che si sta solidificando (porosità).

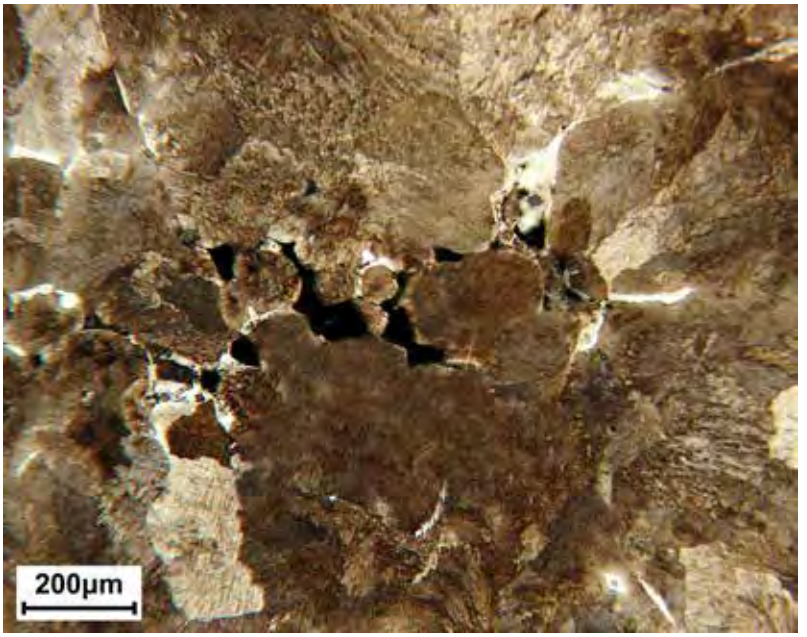


Figura 2.18 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di cavità da ritiro raggruppate in una billetta di colata continua di un acciaio tipo EN C45 con microstruttura perlitico-ferritica di prima solidificazione; Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

Anche le cricche, siano esse di dimensione microscopica o macroscopica, sono spesso considerate difetti di volume. Esse sono indotte dall'azione di sollecitazioni esterne (meccaniche, termiche, ambientali, ecc.) o per effetto della presenza di elementi chimici nocivi (ad esempio i fiocchi da idrogeno).
Cavità da ritiro, porosità e cricche hanno sempre una valenza negativa. Seppur con effetti assai diversi, la loro presenza riduce sia la resistenza meccanica classica che la resistenza alla frattura fragile degli acciai[19] (figura 2.18 e 2.19).

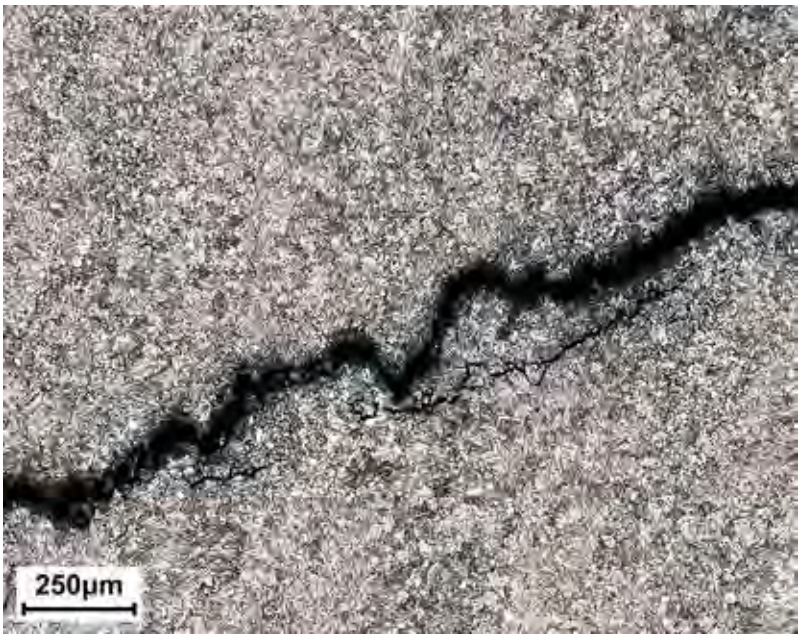


Figura 2.19 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di una cricca in un acciaio tipo EN 34CrMo4 con microstruttura martensitica rinvenuta; Nital 2% [Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI].

Inclusioni

Un'altra importante tipologia di difetti di volume sono le inclusioni. Si tratta di aggregati di dimensioni più o meno consistenti[20] formati da composti chimici di natura ceramica, ossia costituiti da un metallo e da un non-metallo. Le inclusioni evidenziano una struttura reticolare differente rispetto a quella dell'edificio cristallografico circostante.

[19] L'effetto negativo dei macrovuoti e/o microvuoti è evidente sia in condizioni statiche o quasi-statiche (resistenza a trazione, tenacità a frattura) che, soprattutto, in condizioni dinamiche o dinamico-impulsive (resistenza a fatica, resilienza, propagazione di difetti in regime di fatica). Le condizioni di maggiore criticità corrispondono alla presenza di discontinuità di grosse dimensioni o con elevati effetti d'intaglio.

[20] Le impurezze o inclusioni degli acciai hanno dimensioni assai variabili: si va da particelle di pochi micron di diametro, osservabili solo in microscopia elettronica a scansione, fino a difetti di alcune decine di millimetri, ben visibili anche ad occhio nudo.

In relazione alla loro provenienza le inclusioni si classificano in endogene (che si originano all'interno del sistema) o esogene (che provengono dall'esterno).
Le inclusioni endogene si formano per separazione dal liquido durante la fase di elaborazione ed affinazione della colata di acciaio, ad esempio durante i processi di disossidazione, defosforazione, desolforazione, degasaggio: questo è il caso dei solfuri, degli ossidi e dei nitruri di medio-piccole dimensioni mostrati nelle figure da 2.20 a 2.23.
Il termine inclusioni esogene, invece, si riferisce a situazioni in cui particelle estranee all'acciaio rimangono intrappolate nel metallo che solidifica. Tipicamente si tratta di inclusioni di materiale refrattario di una certa dimensione, provenienti dalla scoria di lavorazione o dalle pareti del crogiolo, (figura 2.24).
Generalmente le inclusioni hanno un effetto negativo sugli acciai sia perché riducono la sezione resistente dei componenti sia perché rappresentano zone preferenziali per l'innesco di cricche. D'altra parte le inclusioni possono anche avere effetti positivi. Basti pensare al caso dei solfuri di ferro e/o manganese (*FeS*, *MnS* o misti $Fe_xMn_{1-x}S$), facilmente osservabili negli acciai a lavorabilità migliorata. La presenza di tali inclusioni, pur diminuendo la resilienza e la duttilità dell'acciaio, favorisce notevolmente la truciolabilità.

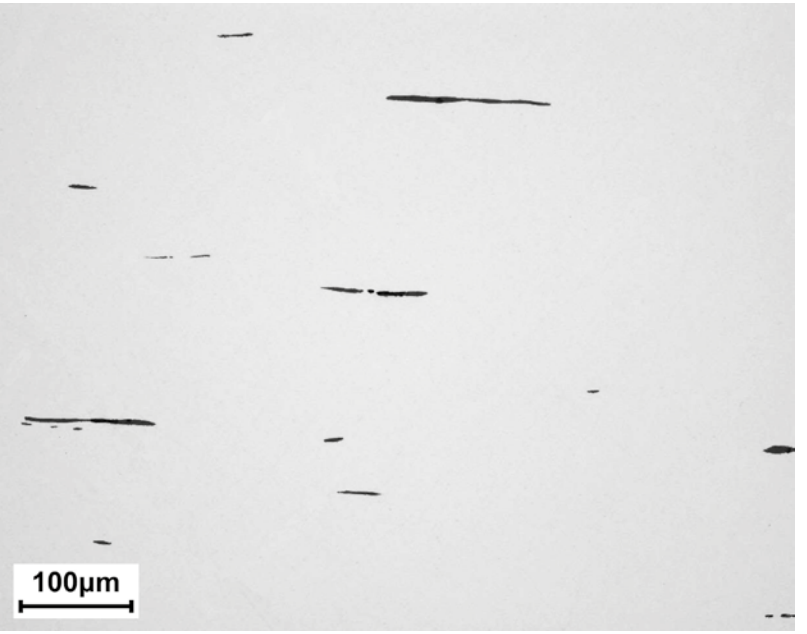


Figura 2.20 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di inclusioni di solfuro di ferro/manganese in un acciaio speciale da costruzione; senza attacco [Laboratori Omeco S.r.l., Monza – MB].

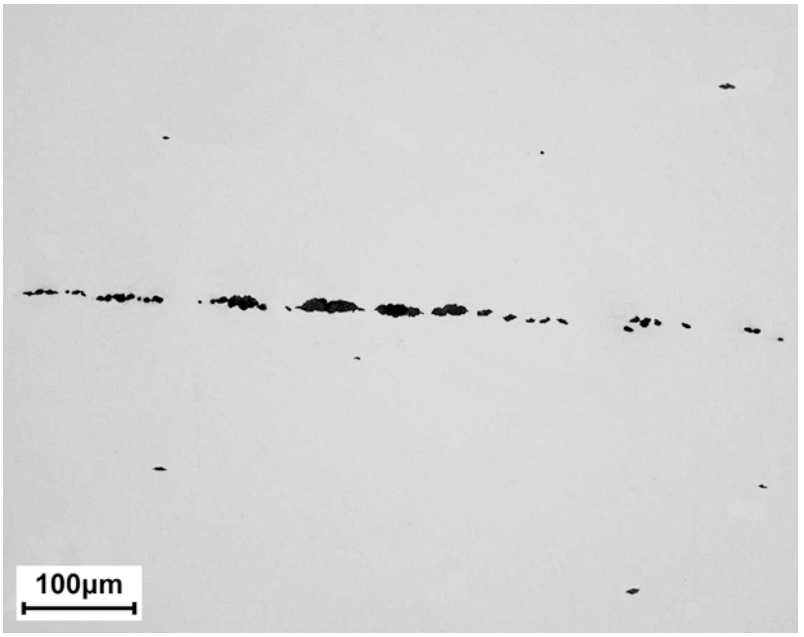


Figura 2.21 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di inclusioni di allumina in un acciaio speciale da costruzione; senza attacco [Laboratori Omeco S.r.l., Monza – MB].

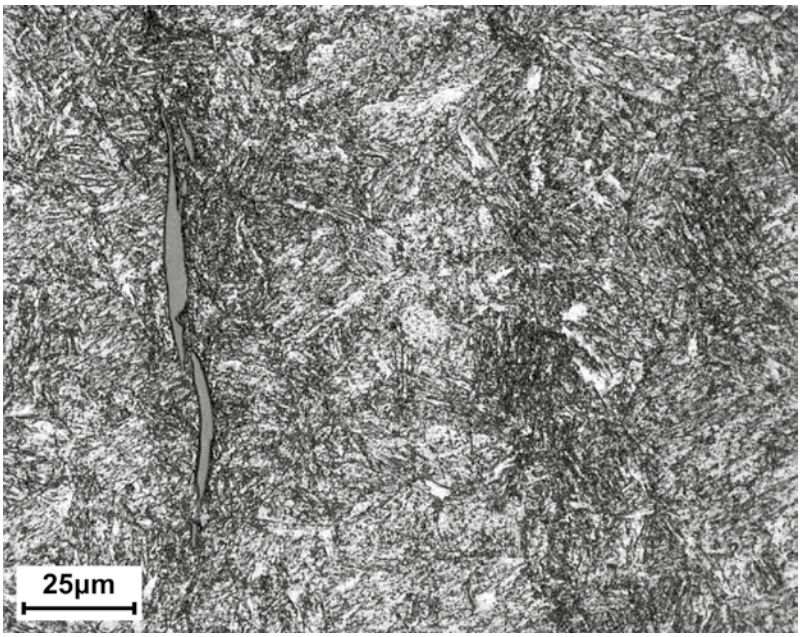


Figura 2.22 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di un'inclusione di solfuro di ferro/manganese in un acciaio tipo EN 42CrMo4 a struttura martensitica rinvenuta; Nital 2% [Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI].

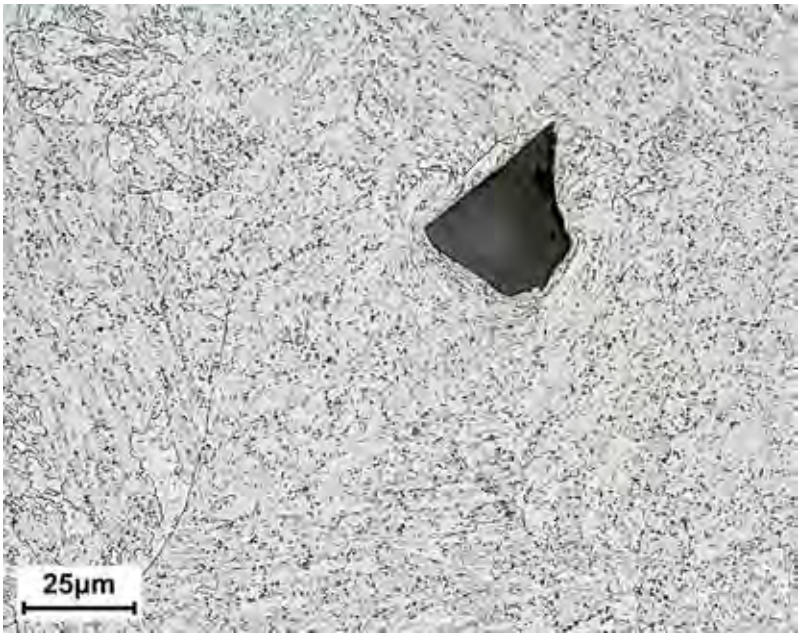


Figura 2.23 – Aspetto al microscopio ottico metallografico di un'inclusione di nitruro di titanio in un acciaio tipo ASTM SA336 F22V (2,25Cr-1Mo-0,25V) a struttura bainitica; Nital 2% [Laboratori Hammer S.r.l., Rho – MI].

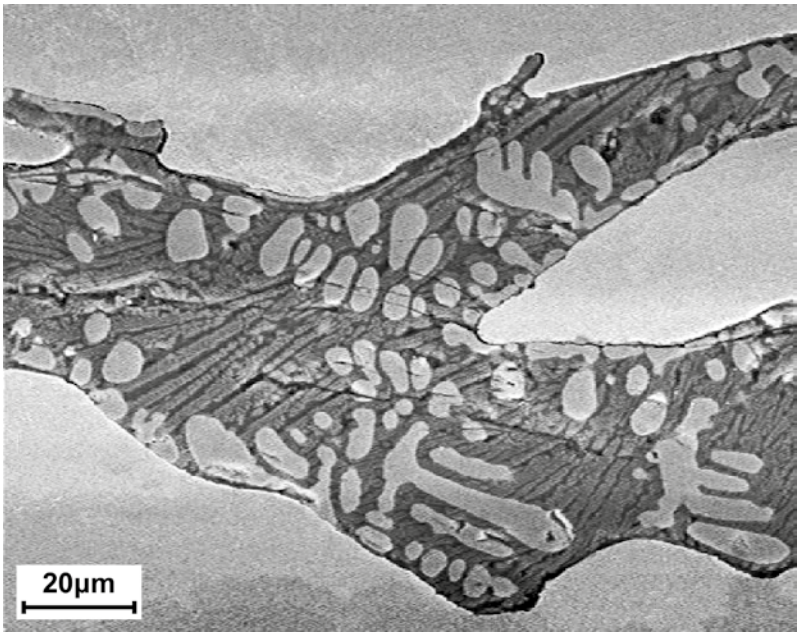
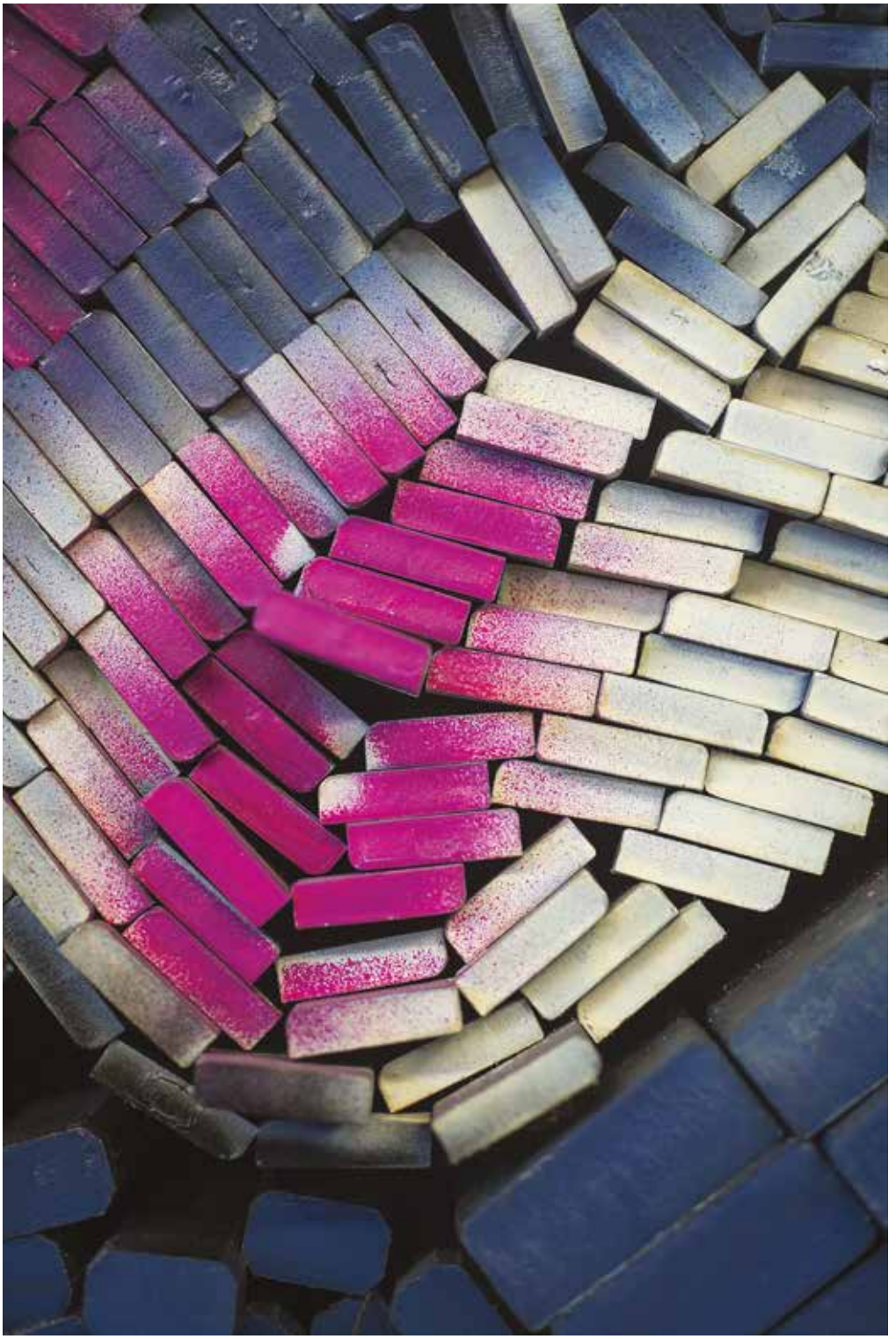


Figura 2.24 – Aspetto al microscopio elettronico a scansione di un'inclusione esogena di scoria ferrosa (ferro, ossidi di ferro, ossidi di silicio, alluminati di calcio) in un manufatto del 16° secolo; senza attacco [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].



3. LA DIFFUSIONE

3.1 Cos'è la diffusione

La diffusione è un fenomeno di trasporto di massa, ossia un meccanismo che permette lo spostamento degli atomi all'interno della materia.

In termini elementari la diffusione rappresenta il movimento degli atomi di una specie chimica all'interno di un sistema a causa dell'agitazione termica che gli atomi stessi possiedono se si trovano a temperature maggiori dello zero assoluto. Poiché al crescere della temperatura aumenta l'energia termica degli atomi e i conseguenti moti vibrazionali attorno alle loro posizioni d'equilibrio, la velocità con cui si sviluppa la diffusione aumenta all'aumentare della temperatura del sistema. La diffusione può avvenire nei gas, nei liquidi e nei solidi ed è funzione, oltreché della temperatura, anche del tempo.

I moti diffusivi sono molto importanti poiché permettono di spiegare tutta una serie di fenomeni metallurgici che avvengono negli acciai, quali, ad esempio, la formazione di nuove fasi, le trasformazioni strutturali, i meccanismi di nucleazione e accrescimento dei grani cristallini, la ricristallizzazione, i trattamenti termochimici, lo scorrimento viscoso, la sinterizzazione, ecc.

Per comprendere in termini qualitativi il fenomeno della diffusione si può ricorrere al semplice esempio mostrato in figura 3.1. Si tratta di un tipico meccanismo di autodiffusione per vacanze, come può avvenire in un solido cristallino omogeneo, dove il movimento degli atomi all'interno del sistema avviene sfruttando le vacanze del reticolo.

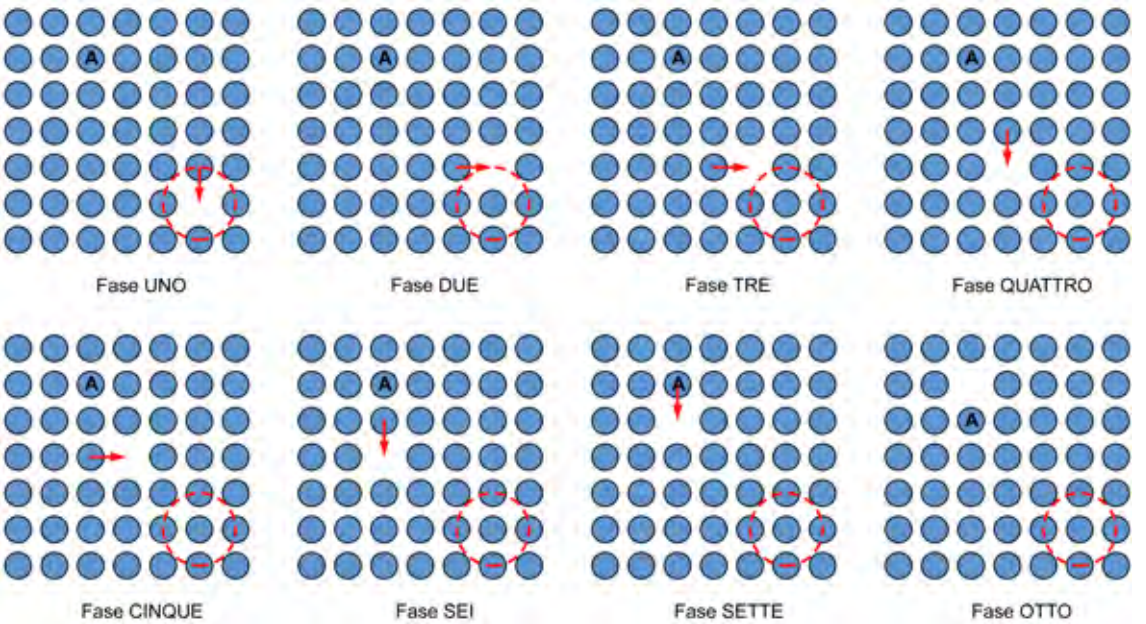


Figura 3.1 – Autodiffusione per vacanze in un sistema omogeneo; si noti la posizione originaria dell'atomo *A* e della vacanza (cerchio tratteggiato) e il loro spostamento per effetto della diffusione durante le varie fasi del fenomeno.

Molto spesso la diffusione avviene tra atomi di natura differente: in questo secondo caso si parla di interdiffusione in sistemi eterogenei.
Se l'atomo della specie diffondente ha dimensioni confrontabili con gli atomi del sistema in cui diffonde (come, ad esempio, ferro e nichel) la diffusione avviene per vacanze (figura 3.2); se invece la specie chimica diffondente ha dimensione atomica molto minore (come tra ferro e carbonio), la diffusione avviene sfruttando le lacune del reticolo cristallino (figura 3.3).
In entrambi i casi, oltre alla temperatura e al tempo, il meccanismo diffusivo è governato dalla concentrazione della specie chimica diffondente all'interno del sistema eterogeneo.

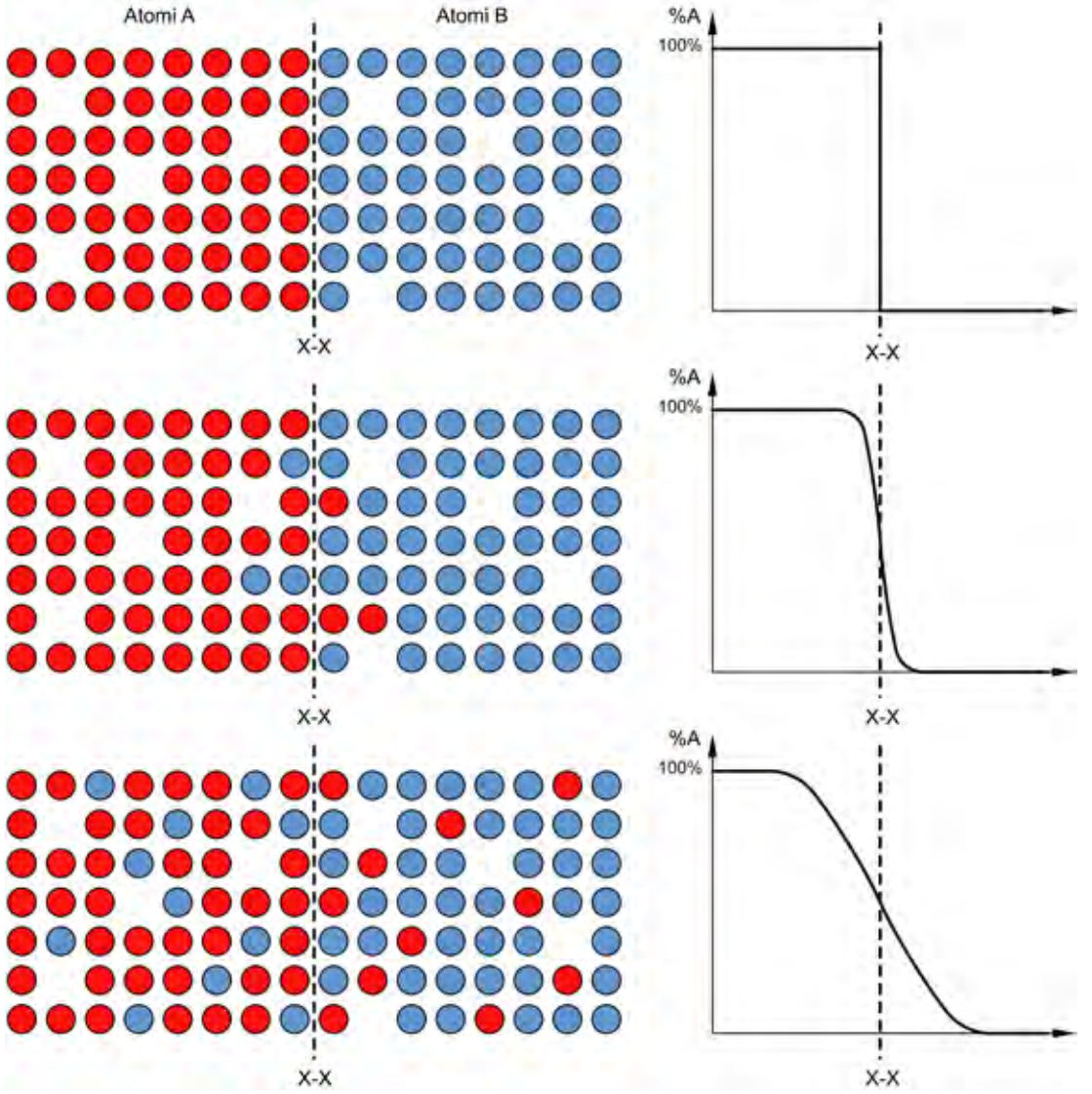


Figura 3.2 – Interdiffusione per vacanze in un sistema eterogeneo tra due solidi cristallini.

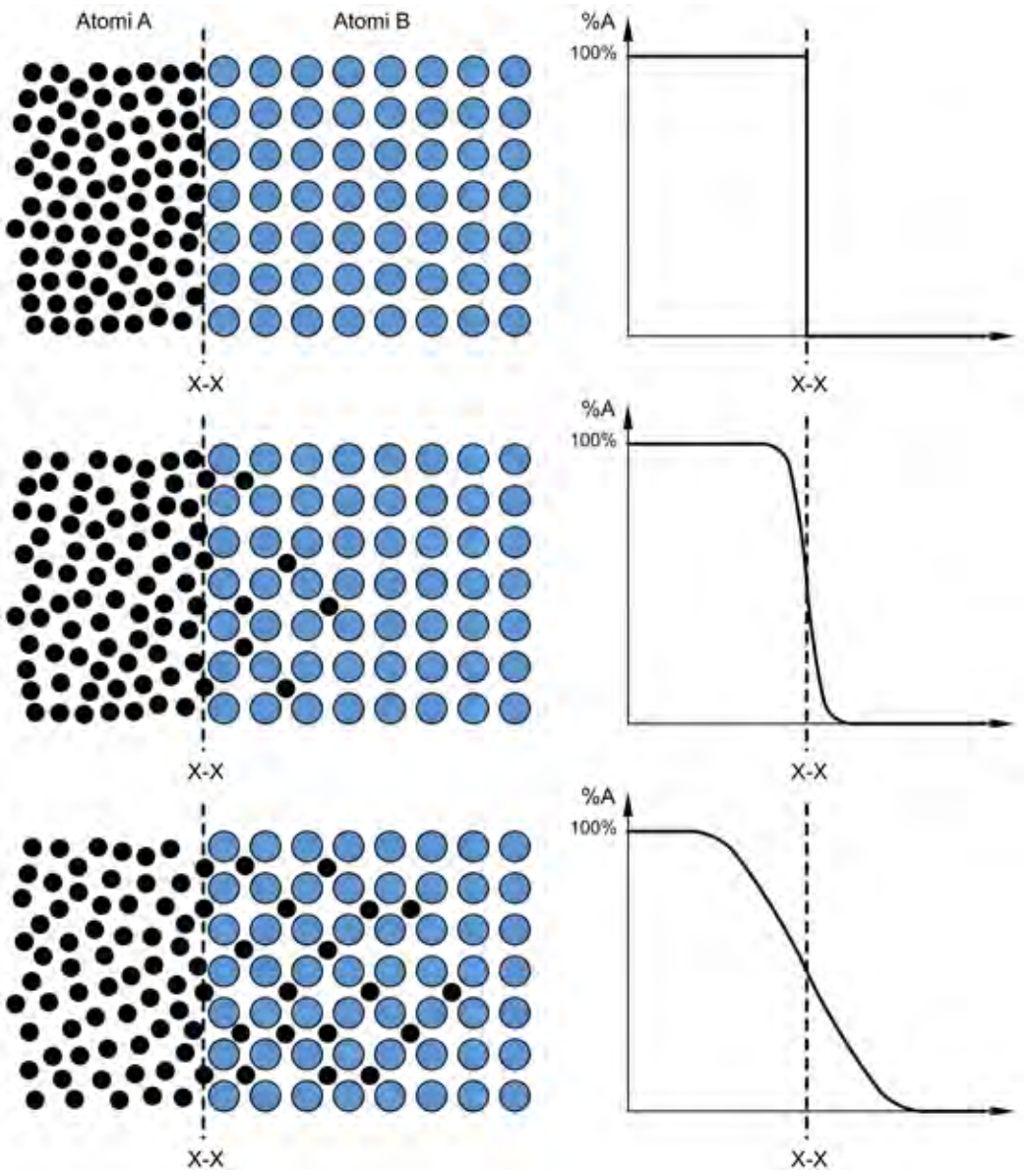


Figura 3.3 – Interdiffusione per lacune reticolari in un sistema eterogeneo tra un gas e un solido.

3.2 Modello matematico del fenomeno

I meccanismi diffusivi possono essere trattati anche dal punto di vista quantitativo. Fu il fisiologo Adolf Eugen Fick, nel 1855, il primo a proporre le due equazioni che descrivono il fenomeno.

Le due formulazioni proposte da Fick prendono le mosse dall'osservazione sperimentale che la diffusione

di una specie chimica è funzione sia della sua differente concentrazione nello spazio, che della temperatura e del tempo.

Un primo tipo di problema che deve essere valutato è la velocità con cui avviene, a regime, il processo diffusivo di una specie chimica attraverso un'altra o, che è lo stesso, quanto velocemente migra una data specie chimica da una zona a maggiore concentrazione C_1 verso una zona a minore concentrazione C_2.

Il fenomeno descritto è detto flusso di diffusione e viene indicato con la lettera J; l'unità di misura è [atomi/m^2·s]. J rappresenta la quantità di atomi che, in modo costante, attraversano perpendicolarmente una superficie A di spessore x nell'unità di tempo t.

Il flusso di diffusione J è quantificabile con la prima legge di Fick (diffusione stazionaria) mediante la relazione:

$$J = \frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial C}{\partial x} \cong -D\frac{\Delta C}{\Delta x} = -D\frac{(C_2 - C_1)}{(x_2 - x_1)} \qquad [3.1]$$

dove D [m^2/s] è la diffusività e C [atomi/m^3] è la concentrazione della sostanza lungo la direzione x.

L'equazione 3.1 evidenzia che la variazione nel tempo della concentrazione C della specie diffondente dipende dalla variazione della concentrazione stessa nella direzione x lungo la quale avviene la diffusione. Il segno meno (-) indica che la direzione della diffusione è opposta al gradiente di concentrazione, cioè che gli atomi tendono a spostarsi da zone dove la loro concentrazione è maggiore (C_1) verso zone dove la loro concentrazione è minore (C_2).

Si osservi a questo proposito la schematizzazione di figura 3.

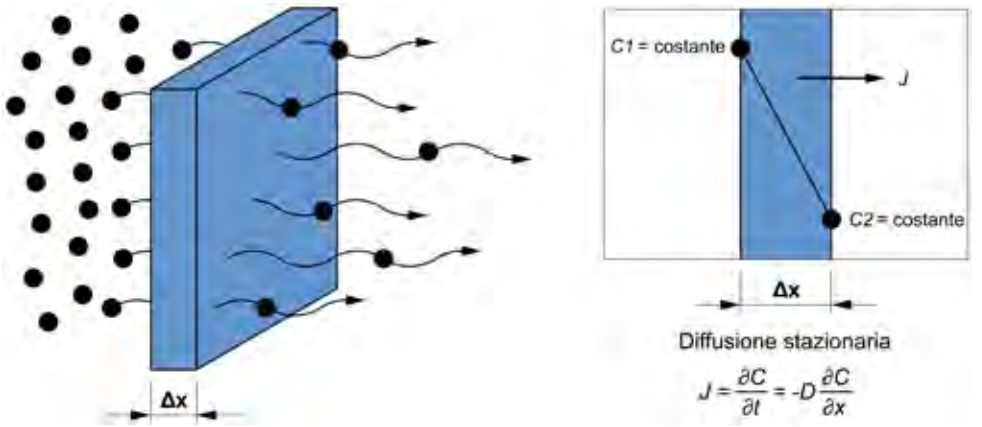


Figura 3.4 – Schematizzazione della diffusione stazionaria (prima legge di Fick).

La diffusività D è fortemente dipendente dalla temperatura: approssimativamente il valore di D raddoppia per un incremento della temperatura di 20 gradi (°C o K). L'equazione per ricavare D in funzione di T è del tipo all'Arrhenius, ossia:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \qquad [3.2]$$

dove D_0 [m^2/s] è il coefficiente di diffusione dipendente dalla specie chimica diffondente e dalla specie

chimica in cui avviene la diffusione, Q [J/mole] è l'energia di attivazione[1], T [K] è la temperatura in gradi Kelvin ed R la costante dei gas pari a ~ 8,3145 J/mole·K.
La tabella 3.1 riporta i valori del coefficiente di diffusione D_0 e dell'energia di attivazione Q per alcune specie chimiche diffondenti nel reticolo del ferro.

Specie chimica diffondente	Specie chimica attraverso cui avviene la diffusione	Coefficiente di diffusione, D_0 [m²/s]	Energia di attivazione, Q [J/mole]
Fe	*Fe* γ	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	284.000
Fe	*Fe* α	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	251.000
C	*Fe* γ	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	148.000
C	*Fe* α	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	80.000
N	*Fe* γ	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	145.000
N	*Fe* α	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	78.000
H	*Fe* γ	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	43.000
H	*Fe* α	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	15.000
O	*Fe* α	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	86.000
Ni	*Fe* γ	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	276.000
Mn	*Fe* γ	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	282.000
Cr	*Fe* γ	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	286.000

Tabella 3.1 – Coefficienti di diffusione D_0 ed energie di attivazione Q per alcune specie chimiche diffondenti nel reticolo del ferro γ e del ferro α.

La prima legge di Fick (equazione 3.1) è valida solo quando si abbiano fenomeni di diffusione in regime stazionario, ossia in condizioni in cui il gradiente della concentrazione C si mantiene inalterato nel tempo (J costante).
Molto più utili per le applicazioni pratiche sono le condizioni di diffusione in regime non stazionario, ossia quando il gradiente della concentrazione C varia nello spazio x in funzione del tempo.
In questo secondo caso l'equazione della diffusione, detta seconda legge di Fick (diffusione non stazionaria), diviene:

$$J = \frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad [3.3]$$

dove D, C, e x hanno il significato precedentemente definito (vedi figura 3.5).

[1] *L'energia di attivazione Q è la minima quantità di energia necessaria per innescare una determinata reazione chimica o uno specifico fenomeno in un sistema all'equilibrio.*

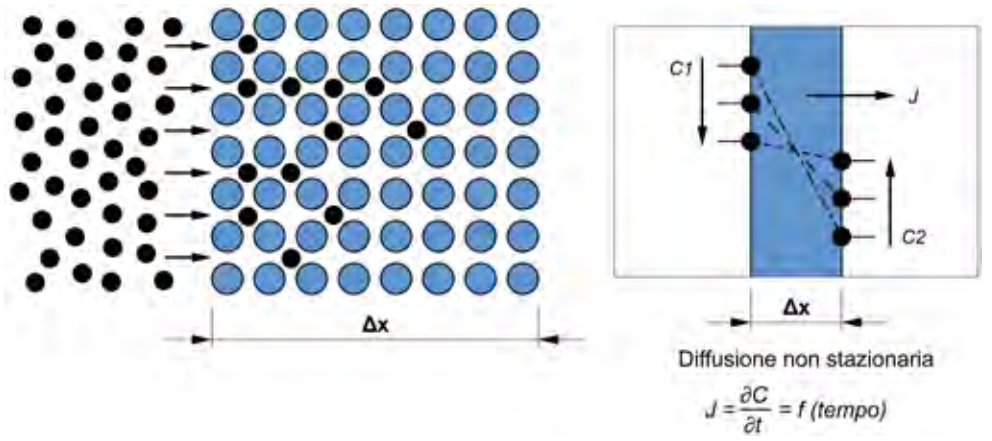


Figura 3.5 – Schematizzazione della diffusione non stazionaria (seconda legge di Fick).

L'equazione 3.3 è stata risolta per alcune geometrie che rivestono particolare interesse pratico in ambito metallurgico.

Considerando ad esempio un solido semi-infinito, ossia un sistema in cui il flusso della sostanza diffondente non raggiunge mai una delle due estremità[2], si può risolvere l'equazione 3.3 come proposto da van Ostrand-Dewey:

$$C_x - C_0 = (C_s - C_0)\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad [3.4]$$

dove C_x è la concentrazione della specie diffondente alla distanza x dalla superficie di scambio (all'interno del solido semi-infinito) mentre C_s e C_0 rappresentano rispettivamente la concentrazione iniziale della sostanza diffondente all'interfaccia con il solido e la concentrazione iniziale della sostanza diffondente nel solido semi-infinito.

La funzione *erf(z)* è la funzione di errore di Gauss che, al variare dell'argomento *z*, assume i valori indicati in tabella 3.2.

[2] *La situazione descritta avviene ad esempio nei trattamenti termici di superficie (cementazione e nitrurazione) in cui un elemento in fase gassosa (carbonio o azoto) diffonde in prossimità della superficie di un componente in acciaio.*

z	*erf(z)*	*z*	*erf(z)*	*z*	*erf(z)*
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

Tabella 3.2 – Valori della funzione di errore *erf(z)* al variare dell'argomento $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

3.3 Applicazioni pratiche delle equazioni della diffusione

Qualche applicazione pratica può essere utile per chiarire l'uso delle equazioni proposte. Il lettore meno avvezzo alle tematiche metallurgiche tenga presente che gli esempi che seguono fanno riferimento ad argomenti che verranno meglio approfonditi nei capitoli successivi.

Caso 1

Si supponga di voler cementare un componente in acciaio con un tenore di carbonio pari a 0,18%, mettendolo in un forno a 920°C a contatto con un'atmosfera carburante con concentrazione di carbonio nell'atmosfera pari a 0,9%.

Si vuole sapere quanto tempo dovrà rimanere il pezzo nel forno per ottenere un tenore di carbonio di 0,4% nell'acciaio ad una distanza di 0,5 mm dalla superficie[3] (vedi figura 3.6).

Utilizzando l'equazione 3.4 i dati da inserire sono:

$$C_x = 0{,}4\% \qquad C_s = 0{,}9\% \qquad C_0 = 0{,}18\%$$

da cui:

$$0{,}4\% - 0{,}18\% = (0{,}9\% - 0{,}18\%)\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

cioè:

$$erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \cong 0{,}6944$$

[3] *Un tenore di carbonio pari a 0,4% garantisce dopo tempra una struttura martensitica avente una durezza approssimativamente pari a 550 HV, ossia la durezza in corrispondenza della quale si misura la profondità efficace di cementazione.*

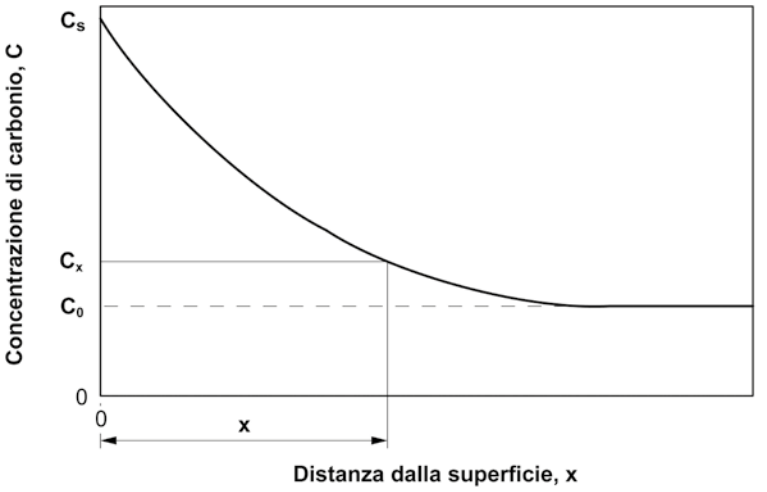


Figura 3.6 – Variazione della concentrazione di carbonio per effetto del trattamento di cementazione [tratto da Thelning 1975].

Dalla tabella 3.2 si può ricavare il valore dell'argomento $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ quando la funzione errore vale 0,6944 e si ha:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \cong 0{,}725$$

La diffusività D del carbonio nel reticolo del ferro γ a 920°C (1193 K) si può calcolare con l'equazione 3.2 usando i valori appropriati di D_0 e Q presenti in tabella 3.2.
Si ottiene:

$$D = 2{,}3 \cdot 10^{-5} e^{\left(-\frac{148.000}{8{,}3145 \cdot 1193}\right)} \cong 7{,}617 \cdot 10^{-12} \quad [m^2/s]$$

Poiché la profondità a cui si vuole ottenere 0,4% di carbonio è pari a 0,5 mm, cioè $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m, si ha:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \cong 0{,}725 \qquad x = 1{,}45\sqrt{Dt}$$

$$0{,}5 \cdot 10^{-3} = 1{,}45\sqrt{7{,}617 \cdot 10^{-12} \cdot t}$$

$$t \cong 15.600\ s \cong 4\ h\ e\ 20\ min$$

Questo significa che dopo circa 4 ore e 20 minuti a contatto con l'atmosfera cementante a 920°C, l'acciaio ha raggiunto una concentrazione di carbonio pari a 0,4% ad una distanza di 0,5 mm dalla superficie.

Caso 2

Un'ulteriore applicazione dell'equazione 3.4 si riferisce ai problemi di decarburazione dell'acciaio. È noto infatti che durante i normali trattamenti termici le zone corticali dei semilavorati in acciaio possono impoverirsi di carbonio per reazione con l'ossigeno dell'atmosfera (ossidazione). Il fenomeno deve essere ostacolato poiché potrebbe dar origine a livelli di durezza in superficie inferiori a quanto previsto dalla normativa.

Si consideri una barra tonda in acciaio al solo carbonio con $C = 0{,}4\%$; il riscaldamento è eseguito in un forno operante in aria e il mantenimento è effettuato 920°C per 2 ore. Nella zona corticale del semilavorato il tenore di carbonio è pari a zero per effetto della decarburazione che sicuramente avviene durante il trattamento termico.

Si vuole conoscere a quale distanza x dalla superficie esterna decarburata il tenore di carbonio del semilavorato è almeno pari a 0,36%, cioè il 10% in meno rispetto al valore nominale (vedi figura 3.7).

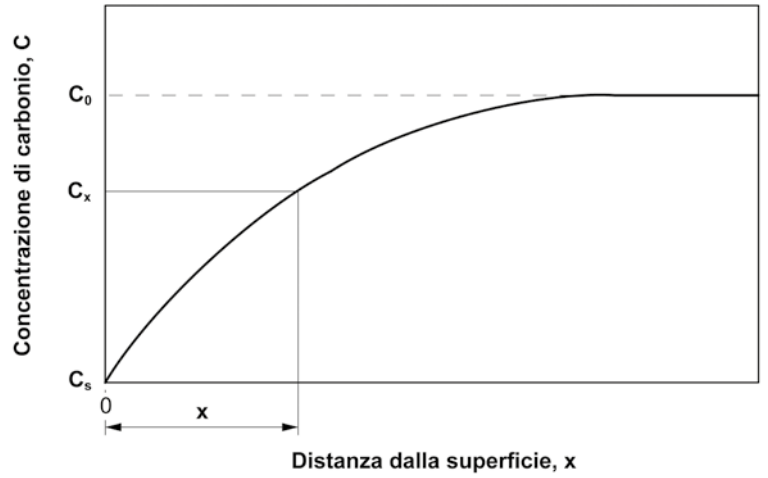


Figura 3.7 – Variazione della concentrazione di carbonio per effetto della decarburazione [tratto da Thelning 1975].

Per risolvere questo problema si può sempre pensare di usare l'equazione 3.4 avendo cura però di osservare che:

$$C_s = 0\%$$

per cui l'equazione 3.4 diviene:

$$C_x = C_0 erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Poiché $t = 7200$ secondi (2 ore), $C_x = 0{,}36\%$ e, $C_0 = 0{,}4\%$ con un valore di diffusività $D = 7{,}617 \cdot 10^{-12}$ [m^2 / s] (identico all'esempio precedente), si ha:

$$0{,}36 = 0{,}4 \cdot erf\left(\frac{x}{2\sqrt{7{,}617 \cdot 10^{-12} \cdot 7200}}\right)$$

$$0{,}9 = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{5{,}484 \cdot 10^{-8}}}\right)$$

$$1{,}165 = \frac{x}{2\sqrt{5{,}484 \cdot 10^{-8}}}$$

$$x \cong 0{,}00055\ m = 0{,}55\ mm$$

Questo significa che, prima di utilizzare la barra, si deve asportare per tornitura alle macchine utensili circa 0,6÷0,7 mm di materiale sul raggio (1,2÷1,4 mm sul diametro) per avere la sicurezza di eliminare tutto lo strato decarburato. Oppure, per il futuro, che sarà più opportuno eseguire il trattamento in un forno ad atmosfera non ossidante (ad esempio in atmosfera controllata a base di azoto).

Caso 3

Un'ultima interessante applicazione legata alle leggi di Fick si riferisce al problema delle segregazioni nei semilavorati in acciaio. Come noto qualsiasi semilavorato è affetto, in modo più o meno accentuato, da una variabilità della sua composizione chimica lungo la sezione. Il fenomeno è strettamente dipendente dalla composizione chimica dell'acciaio, dalle modalità di solidificazione della massa metallica (lingotto o billetta di colata continua) e dalle successive fasi di deformazione plastica a caldo. In alcuni casi è possibile ridurre gli effetti della segregazione mediante opportuni trattamenti di omogeneizzazione effettuati a temperature elevate.
Si consideri un acciaio con composizione chimica nominale di carbonio pari a 0,4% e di manganese di 0,8%. Per effetto della segregazione la composizione chimica non è costante ma mostra una fluttuazione lungo la sezione con un intervallo regolare di bandeggiamento l pari a 100 μm ($0{,}1 \cdot 10^{-3}$ m): il tenore di carbonio oscilla tra 0,36% e 0,44% e il tenore di manganese oscilla tra 0,72% e 0,88%, con una variazione del valore nominale pari a ± 10% per entrambi gli elementi.
Si vuole conoscere la durata del trattamento di omogeneizzazione, eseguito a 1200°C, atto a riportare le differenze di composizione chimica nell'intervallo ± 2,5% del valore nominale di ciascun elemento. Nel caso del carbonio la variazione finale desiderata è compresa tra 0,39% e 0,41%, per il manganese tra 0,78% e 0,82%. Il fenomeno diffusivo che si manifesta in questo caso può essere schematizzato come in figura 3.8 nell'ipotesi che la fluttuazione della composizione chimica sia di tipo sinusoidale.

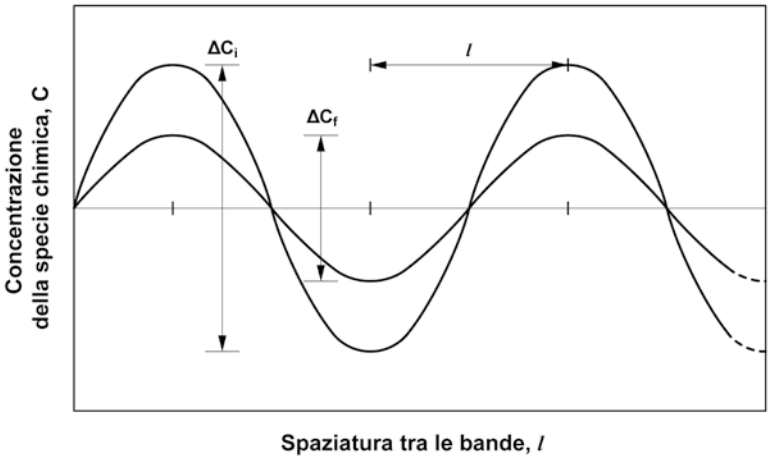


Figura 3.8 – Variazione della concentrazione di una specie chimica durante il trattamento di omogeneizzazione [tratto da Hosford 2005].

L'equazione da utilizzare in questo caso è la seguente: $\Delta C_f = \Delta C_i e^{\left(-\frac{D \cdot t \cdot \pi^2}{l^2}\right)}$

dove ΔC_i e ΔC_f rappresentano rispettivamente l'oscillazione della composizione chimica prima e dopo il trattamento di omogeneizzazione, D è la diffusività dell'elemento considerato, t è il tempo e l è la spaziatura tra le zone segregate (bande).

Si calcolino innanzitutto le diffusività del carbonio e del manganese a 1200°C (1473 K); si ha:

$$D_C = 2{,}3 \cdot 10^{-5} e^{\left(-\frac{148.000}{8{,}3145 \cdot 1473}\right)} \cong 1{,}299 \cdot 10^{-10} \quad [m^2/s]$$

$$D_{Mn} = 3{,}5 \cdot 10^{-5} e^{\left(-\frac{282.000}{8{,}3145 \cdot 1473}\right)} \cong 3{,}501 \cdot 10^{-15} \quad [m^2/s]$$

Da questo semplice calcolo si nota subito come la diffusività del carbonio (elemento interstiziale) sia molto maggiore di quella del manganese (elemento sostituzionale): da ciò consegue come sia molto più agevole equalizzare la composizione chimica del primo elemento rispetto al secondo.

Per riuscire a far rientrare la composizione chimica delle bande all'interno di ± 2,5% del loro valore nominale, per il carbonio sono necessari:

$$0{,}02 = 0{,}08 e^{\left(-\frac{1{,}299 \cdot 10^{-10} \cdot t \cdot \pi^2}{0{,}0001^2}\right)}$$

$$t_C \cong 10{,}8\ s$$

mentre per il manganese sono necessarie:

$$0{,}04 = 0{,}16 e^{\left(-\frac{3{,}501 \cdot 10^{-15} \cdot t \cdot \pi^2}{0{,}0001^2}\right)}$$

$$t_{Mn} \cong 401.200\ s \cong 111\ h\ e\ 30\ min$$

Vediamo ora cosa avviene nel caso della diffusione del manganese se la spaziatura l del bandeggiamento fosse più limitata, ad esempio 20 μm ($0{,}02 \cdot 10^{-3}$ m). In questo caso si otterrebbe:

$$0{,}04 = 0{,}16 e^{\left(-\frac{3{,}501 \cdot 10^{-15} \cdot t \cdot \pi^2}{0{,}00002^2}\right)}$$

$$t_{Mn} \cong 16.048\ s \cong 4\ h\ e\ 30\ min$$

Questo semplice esempio mostra chiaramente come l'effetto della deformazione plastica sui prodotti di prima solidificazione sia molto importante per affinare la struttura a bande e permettere l'omogeneizzazione della composizione chimica durante i successivi trattamenti termici.

Più fine è il bandeggiamento, cioè più a corto raggio è l'anomalia composizionale, più agevole è l'eliminazione per diffusione della segregazione nel semilavorato (forgiato, stampato, laminato). Si noti come riducendo di un quinto la distanza tra le bande (100 μm contro 20 μm), il tempo di omogeneizzazione si riduca di circa 25 volte.

4. I MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO DEGLI ACCIAI

4.1 Classificazione dei meccanismi di rafforzamento degli acciai

Le considerazioni esposte nel capitolo 2 in merito ai difetti dei reticoli cristallini sono di fondamentale importanza per comprendere i meccanismi che consentono di incrementare o diminuire la resistenza meccanica di una lega base ferro.

Come si è visto l'attitudine alla deformazione di una massa metallica dipende sostanzialmente dalla mobilità delle dislocazioni nel reticolo cristallino. Facilitare il moto delle dislocazioni significa agevolare la deformabilità dell'acciaio. Al contrario, impedire il moto delle dislocazioni induce un incremento della resistenza meccanica e della durezza.

Quattro sono le modalità d'intervento che consentono il rafforzamento degli acciai:

- aggiungere elementi di lega (rafforzamento per alligazione);
- deformare plasticamente a freddo la massa metallica (rafforzamento per incrudimento);
- formare precipitati all'interno del reticolo cristallino (rafforzamento per precipitazione);
- ridurre la dimensione media del grano (rafforzamento per affinamento).

Tutti questi meccanismi, singolarmente o congiuntamente, provocano un aumento della durezza, della resistenza a snervamento e della resistenza a rottura dell'acciaio attraverso la creazione di ostacoli al movimento delle dislocazioni nel reticolo cristallino.

4.2 Rafforzamento per soluzione solida

Il meccanismo di rafforzamento per alligazione si basa sull'esistenza dei difetti di punto nel reticolo, in particolare degli atomi sostituzionali e degli atomi interstiziali.

Qualunque sia l'elemento di lega ed il meccanismo in gioco (alligazione per soluzione solida sostituzionale o per soluzione solida interstiziale), la presenza di atomi estranei genera sempre una perturbazione nel reticolo cristallino creando localmente un campo di tensioni. Questo fenomeno produce un ostacolo al moto delle dislocazioni come mostrato in figura 4.1.

L'effettivo incremento di resistenza della massa metallica dipende sia dalla quantità dell'elemento di lega in soluzione che dalla sua dimensione atomica, ovvero dalla maggiore o minore azione di disturbo che un atomo estraneo crea nel reticolo del ferro[1] (figura 4.2).

---

[1] *Si tenga presente che l'anomalia introdotta nel reticolo dalla presenza di atomi estranei (sostituzionali o interstiziali) non è di natura geometrica ma di tipo elettromagnetico. Essa dipende dal fatto che la configurazione elettronica di ogni elemento chimico è differente (in particolare gli orbitali più esterni) e non tanto perché atomi diversi tra loro abbiano dimensioni maggiori o minori rispetto all'atomo di ferro.*

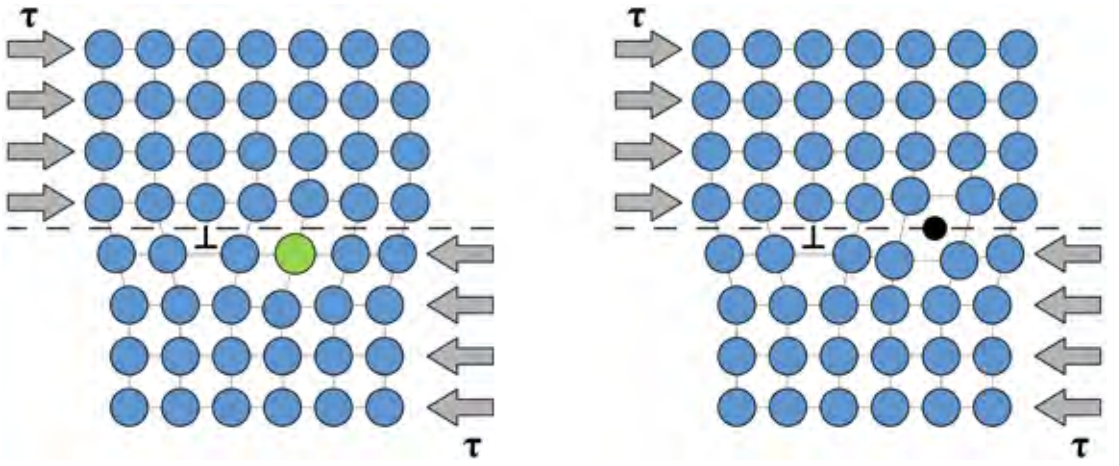


Figura 4.1 – Effetto della presenza di atomi sostituzionali (a sinistra) ed interstiziali (a destra) sull'arresto del moto di una dislocazione nel reticolo del ferro.

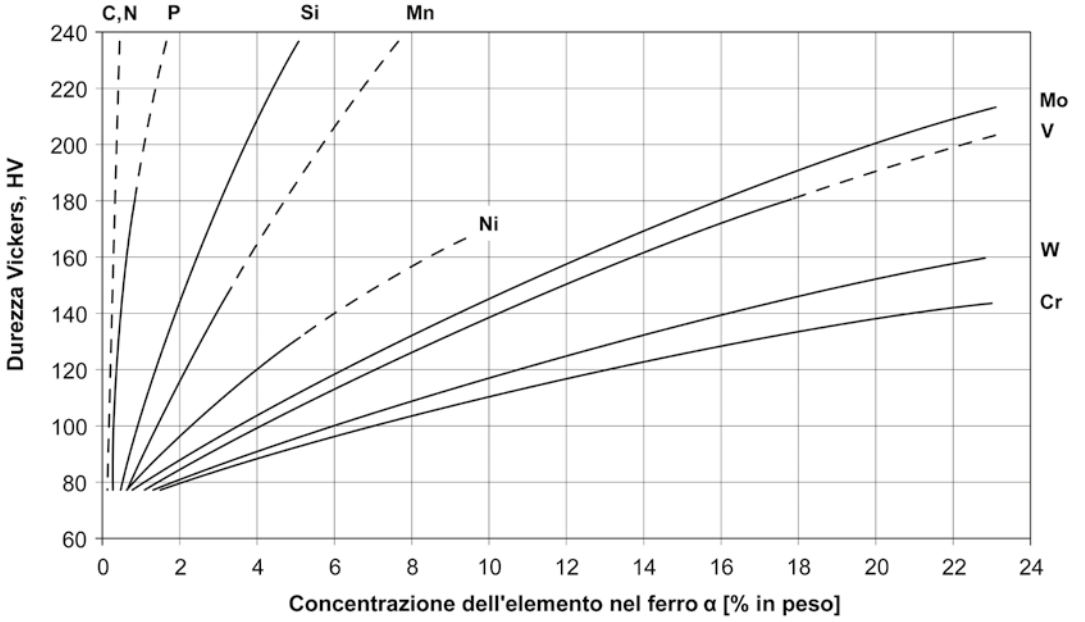


Figura 4.2 – Andamento della durezza del reticolo del ferro α per effetto della presenza di alcuni atomi sostituzionali ed interstiziali [tratto da Bain e Paxton 1966].

Negli acciai comuni e negli acciai speciali l'effetto più rilevante in termini di incremento di resistenza è legato alla presenza di carbonio o azoto, ossia elementi interstiziali; minore efficacia hanno invece gli elementi sostituzionali. L'effetto degli atomi interstiziali è più consistente perché il rafforzamento della matrice metallica è legato alla maggiore perturbazione indotta nel sistema dalla presenza di un atomo estraneo di piccole dimensioni che si insinua nelle lacune del reticolo. Diverso è invece il caso degli atomi sostituzionali che, pur alterando l'uniformità del reticolo cristallino, vanno semplicemente a rimpiazzare gli atomi di ferro nelle loro posizioni d'equilibrio.

4.3 Rafforzamento per incrudimento

Se si sottopone un metallo o una lega a deformazione plastica a freddo[2], è normale osservare un aumento più o meno rilevante delle sue caratteristiche resistenziali (durezza, carico unitario di snervamento e carico unitario di rottura). Il rafforzamento, cioè l'incremento della resistenza meccanica, è tanto maggiore quanto più elevato è il grado di deformazione a freddo. Per contro al crescere della deformazione diminuisce progressivamente la duttilità residua della massa metallica.

Oltreché in termini di proprietà meccaniche, la deformazione plastica a freddo modifica anche la forma e la dimensione del grano cristallino che viene schiacciato ed allungato nel senso della direzione principale di deformazione.

Il fenomeno descritto prende il nome di incrudimento e si verifica in tutti quei casi in cui la forma e le dimensioni della massa metallica vengono modificate a freddo mediante specifici processi industriali. Le tipiche tecnologie che consentono di ottenere un significativo grado di incrudimento degli acciai sono la laminazione a freddo, l'estrusione a freddo, lo stampaggio a freddo, la trafilatura, l'imbutitura e la piegatura[3] (figura 4.3).

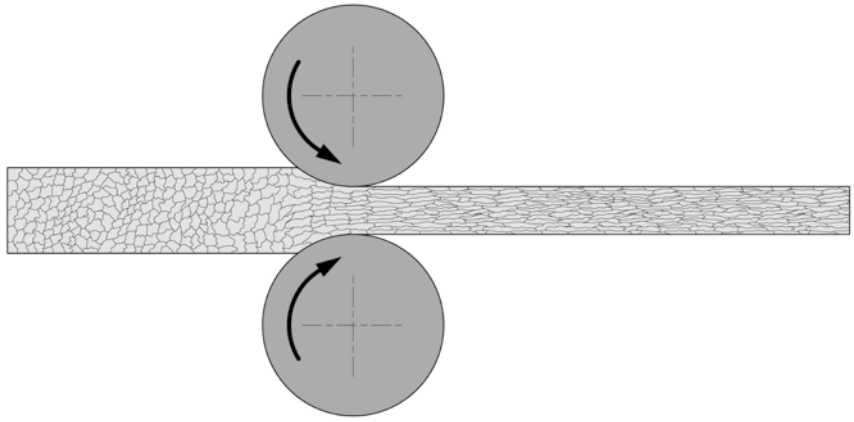


Figura 4.3 – Effetto della laminazione a freddo sulla microstruttura della massa metallica.

[2] Un processo di deformazione plastica è detto a freddo se la massa metallica viene modificata in modo permanente operando a temperatura ambiente o leggermente superiore. Molti testi indicano come limite 1/3 della temperatura di fusione in gradi Kelvin: nel caso di un acciaio dolce al carbonio tale valore è pari a circa 300°C.

[3] Si è sempre indicata l'esecuzione a freddo di un dato processo solo nei casi in cui potesse sorgere un equivoco. Pertanto, ad esempio, sono specificate la laminazione a freddo o l'estrusione a freddo mentre la trafilatura o l'imbutitura sono riportate in modo generico poiché si tratta di tecnologie che abitualmente operano sulla massa metallica a temperatura ambiente o di poco superiore.

Per quantificare l'entità dell'incrudimento si utilizza la riduzione di sezione del semilavorato $S\%$. Detta A_0 la sezione inziale e A_f la sezione finale, $S\%$ che è proporzionale all'incrudimento, vale:

$$S\% = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \cdot 100 \quad [4.1]$$

Gli effetti della deformazione plastica a freddo in un acciaio a basso tenore di carbonio sono mostrati in figura 4.4.

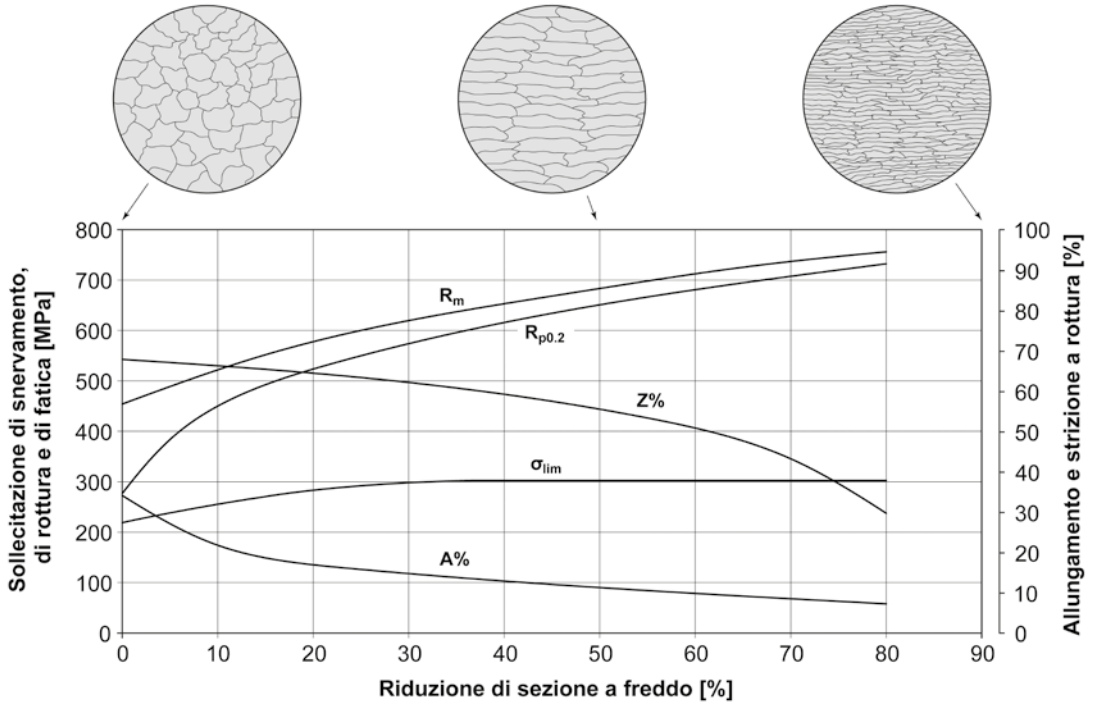


Figura 4.4 – Effetto dell'incrudimento sulle caratteristiche resistenziali e di deformabilità di un acciaio tipo EN C15 a struttura perlitico-ferritica [dati tratti da Dieter 1988].

L'efficacia del processo non è solo funzione del grado di incrudimento ma dipende anche dal tipo di struttura costituente l'acciaio che può essere a grani omogenei o a grani eterogenei, con reticolo cubico a corpo centrato o con reticolo cubico a facce centrate.

Si tenga anche presente che, a seguito della deformazione permanente dei semilavorati finiti a freddo, si osserva sempre l'insorgenza di un campo di tensioni residue[4], direttamente proporzionali al livello di incrudimento indotto nella massa metallica. Le tensioni residue, o autotensioni, altro non sono che sforzi

[4] Le tensioni residue sono stati di sforzo autoequilibrati all'interno di un pezzo non soggetto ad alcun carico esterno applicato. In genere le tensioni residue o autotensioni nascono a causa dei processi di deformazione plastica (a caldo o a freddo), per effetto delle lavorazioni d'asportazione di truciolo, come conseguenza di trattamenti termici massivi o superficiali, durante la solidificazione dei getti o la realizzazione delle giunzioni saldate. Le tensioni residue sono sempre di difficile valutazione e, molto spesso, influenzano il comportamento in esercizio dei componenti meccanici. Le autotensioni si combinano con gli stati di sforzo indotti dai carichi d'esercizio e possono anche portare il componente alla rottura prematura.

meccanici a livello macroscopico che rimangono nel componente quando ormai sono state eliminate le forze esterne impiegate per deformarlo. Le autotensioni sono una diretta conseguenza del fatto che l'incrudimento della massa metallica non è mai omogeneamente distribuito lungo la sezione (figura 4.5).

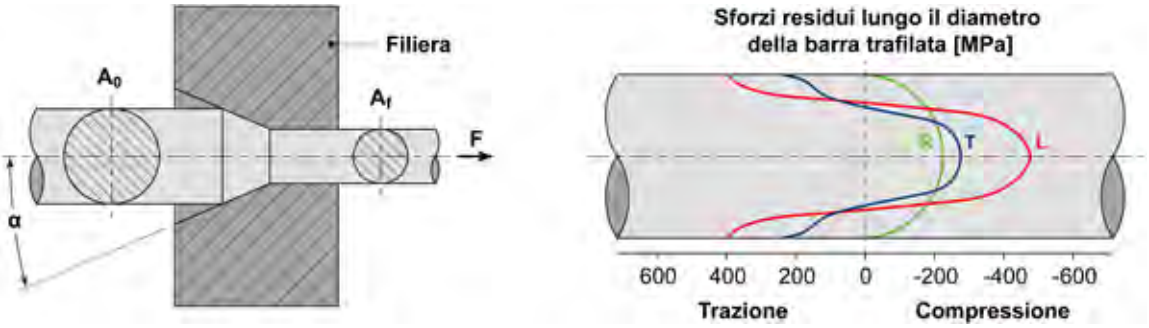


Figura 4.5 – Andamento delle tensioni residue indotte dal processo di trafilatura in una barra di acciaio tipo EN C45 (angolo di trafila $\alpha = 20°$; riduzione di sezione $S\% = 11{,}6\%$). Tensioni in direzione longitudinale L, radiale R e tangenziale T [dati tratti da Rocha et al. 2012].

La deformazione plastica e l'incrudimento della massa metallica sono direttamente correlate al moto delle dislocazioni ed alla loro progressiva moltiplicazione ed impilamento nel reticolo cristallino.
É necessario evidenziare come sia proprio il moto delle dislocazioni a provocarne la moltiplicazione: deformare la massa metallica, cioè mettere in moto le dislocazioni, significa anche aumentare il loro numero. Si pensi ad esempio che in un comune acciaio allo stato ricotto la densità delle dislocazioni[5] è pari a $10^9 \div 10^{10}$ m/m^3, mentre dopo incrudimento è dell'ordine di $10^{16} \div 10^{17}$ m/m^3.
La moltiplicazione delle dislocazioni si comprende considerando cosa avviene, ad esempio, ad una dislocazione a spigolo quando il suo movimento è bloccato in corrispondenza delle estremità (meccanismo di Frank-Read). Questo fenomeno si verifica se il difetto di linea è ancorato ad ostacoli quali irregolarità del reticolo cristallino, impurezze, precipitati, altre dislocazioni, ecc. In tali casi l'applicazione continua degli sforzi di taglio produce una curvatura del fronte di avanzamento della dislocazione. Alla fine la linea rappresentativa del difetto si richiude su se stessa dando origine ad una nuova dislocazione. Col procedere del moto, si ha quindi una continua moltiplicazione di dislocazioni che aumentano di numero all'aumentare della deformazione indotta nella matrice metallica (figura 4.6).

[5] *La dislocazione è un difetto di linea, misurato in unità di lunghezza. Per avere una densità di difetto si deve quindi rapportare la lunghezza complessiva dei difetti rispetto al volume in cui sono presenti.*

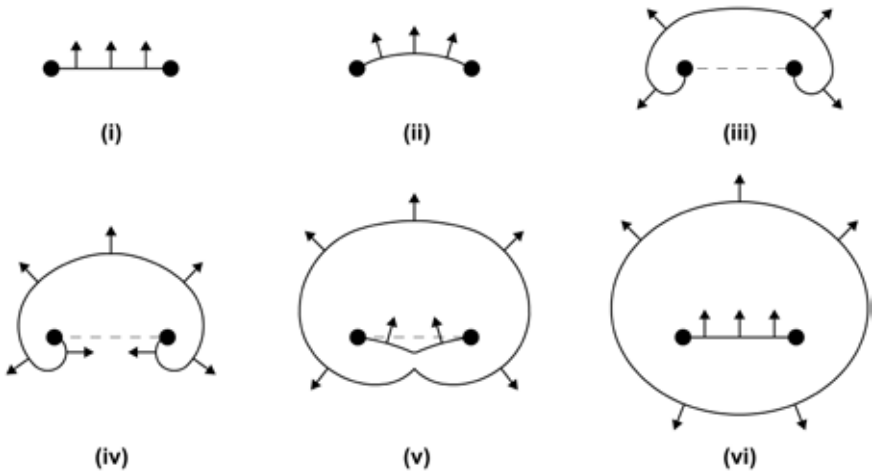


Figura 4.6 – Meccanismo di Frank-Read di moltiplicazione delle dislocazioni [tratto da Campbell 2008].

La diretta conseguenza dell'aumento del numero di dislocazioni nel reticolo è la creazione di un quantitativo sempre maggiore di ostacoli al moto delle dislocazioni stesse. Generare nuove dislocazioni che si muovono in ogni direzione, significa formare un numero via via crescente di intralci al loro moto. Muovendosi e moltiplicandosi le dislocazioni tendono ad ostacolarsi a vicenda: ciò riduce progressivamente la loro mobilità, ossia diminuisce la deformabilità della massa metallica, aumentando nel contempo la durezza e la resistenza meccanica.

Quanto descritto spiega, seppur qualitativamente, ciò che avviene all'atto pratico durante la deformazione plastica di un acciaio. Per riuscire a deformare la massa metallica è richiesta l'applicazione di forze via via crescenti. Quando vengono deformati permanentemente, i metalli e le leghe tendono progressivamente ad incrudire, ossia si fa sempre più fatica a continuare a deformarli man mano che la loro resistenza aumenta: questo è l'effetto del moto delle dislocazioni e della progressiva creazione di ostacoli al loro movimento. Una volta esaurita tutta la riserva plastica della massa metallica, gli ulteriori tentativi di deformazione non possono far altro che provocare il cedimento della lega secondo le tipiche modalità della frattura duttile.

4.4 Rafforzamento per precipitazione

Il terzo meccanismo di rafforzamento degli acciai si verifica in presenza di una seconda fase distribuita nella matrice metallica sotto forma di piccolissime particelle di dimensione nanometrica[6].

Questi precipitati, a motivo della loro ridottissima dimensione, provocano il rafforzamento degli acciai sia ostacolando il moto delle dislocazioni sia favorendone una loro continua moltiplicazione. In entrambi i casi l'effetto è quello di ridurre la deformabilità e di incrementare la resistenza meccanica della massa metallica.

[6] *Le particelle che favoriscono il rafforzamento per precipitazione dei materiali metallici sono anche denominate dispersoidi.*

Differenti sono i meccanismi in gioco e gli effetti che si manifestano nel caso in cui le nanoparticelle siano di natura coerente o incoerente con la matrice metallica (figura 4.7).
Se i precipitati sono di tipo coerente, cioè con un reticolo avente orientamento analogo al reticolo circostante, la dislocazione subisce un rallentamento mentre taglia in due la particella che ne ostacola il movimento (effetto Friedel – Fleischer). Quando invece i precipitati sono di natura incoerente con il reticolo della matrice, ossia non possono essere attraversati direttamente dalla dislocazione, si osserva sia la riduzione della mobilità del difetto che la sua moltiplicazione (meccanismo di Orowan).
In entrambi i casi, comunque, la presenza dei precipitati consente di ridurre la mobilità delle dislocazioni aumentando di conseguenza la resistenza meccanica dell'acciaio.

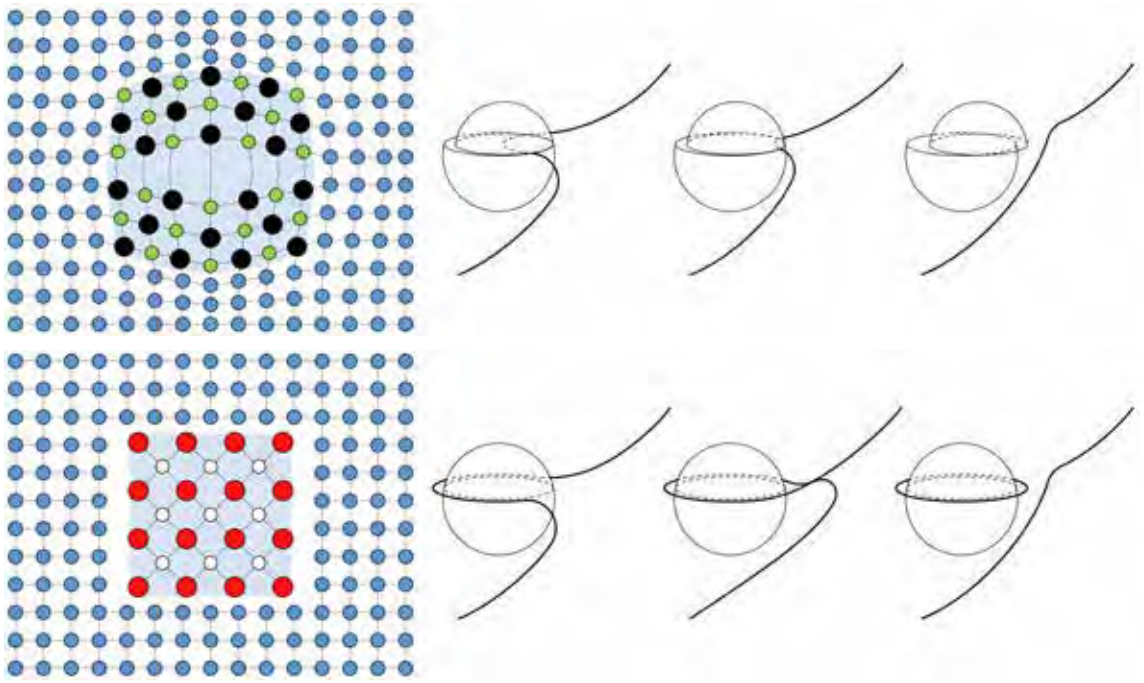


Figura 4.7 – Ostacolo al moto delle dislocazioni per effetto della presenza di nanoparticelle: effetto Friedel – Fleischer nel caso di precipitati coerenti (sopra) e meccanismo di Orowan nel caso di precipitati incoerenti (sotto) rispetto al reticolo cristallino circostante [tratto da Gerold 1979].

Fenomeni di questo tipo si osservano, ad esempio, in acciai da costruzione di particolare composizione chimica, ossia se sono presenti elementi di lega quali titanio, vanadio e niobio in piccolissima quantità (0,05÷0,15%)[7]. Durante i processi di deformazione plastica a caldo dei semilavorati, queste specie chimiche

[7] *Gli acciai di questo tipo vengono anche denominati acciai microlegati o HSLA, acronimo mutuato dall'inglese High-Strength Low-Alloy (Steel).*

danno origine a finissimi precipitati[8] che bloccano il moto delle dislocazioni rinforzando la matrice metallica dell'acciaio (figura 4.8).

Per tali materiali è stata proposta la formula di Ashby-Orowan dove il rafforzamento per precipitazione, indicato come incremento del carico unitario di rottura ($\Delta\sigma_m$ in MPa), vale:

$$\Delta\sigma_m = \frac{A \cdot \sqrt{V_f}}{\bar{d}} \ln\left(B \cdot \bar{d}\right) \quad [4.2]$$

essendo A e B due costanti dipendenti dal materiale, V_f la frazione volumetrica delle nanoparticelle e $\bar{d}$ il loro diametro medio in μm[9]. Come è evidente dall'equazione 4.2 il rafforzamento per precipitazione è tanto più efficace quanto più fini sono le particelle (le dimensioni ottimali sono dell'ordine di 5÷30 nm) e quanto maggiore è la loro frazione volumetrica (cioè quanto maggiore è il loro numero).

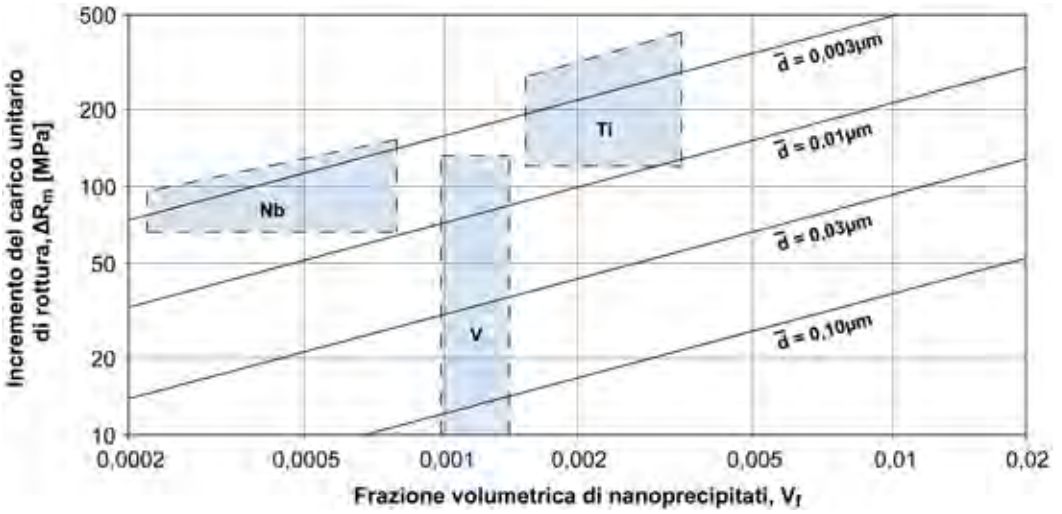


Figura 4.8 – Effetto della frazione volumetrica delle nanoparticelle, V_f, e della loro dimensione media, $\bar{d}$, sul rafforzamento per precipitazione; confronto tra il modello di Ashby-Orowan (linee continue) e i risultati sperimentali su acciai tipo HSLA in funzione dell'elemento chimico impiegato come microalligante (aree colorate) [tratto da Ginzburg 2005].

4.5 Rafforzamento per affinamento del grano

Il quarto e ultimo meccanismo di rafforzamento dei materiali metallici è l'affinamento del grano cristallino: i bordi grano rappresentano uno degli ostacoli più efficaci al moto delle dislocazioni. Un acciaio con molti bordi grano per unità di volume, ossia con grani cristallini di piccole dimensioni, ha una resistenza meccanica molto superiore a quella di un acciaio con grani grossolani.

[8] Nel caso degli acciai microlegati si tratta di carburi e carbonitruri di niobio, Nb_4C_3 e Nb(C, N), nitruri e carburi di vanadio, VN e V_4C_3, carburi di titanio, TiC. Questi precipitati si formano durante la deformazione plastica a caldo di coil, lamiere, barre, fucinati, stampati, ecc.

[9] Nel caso degli acciai HSLA, A è pari a 5,9 mentre B vale 4000 [Ginzburg 2005].

Come si è visto nel precedente capitolo 2 le dislocazioni non si muovono in modo casuale all'interno del grano ma seguono sempre l'orientazione dell'edificio cristallografico in cui si trovano. Poiché ogni grano ha al proprio interno un reticolo disposto in modo uniforme, il cammino delle dislocazioni è generalmente definito e delimitato dai bordi dei grani entro cui tali difetti si muovono. Una volta giunte in corrispondenza del bordo grano, le dislocazioni arrestano il loro moto poiché i grani adiacenti hanno un reticolo cristallografico con differente orientazione (figura 4.9).

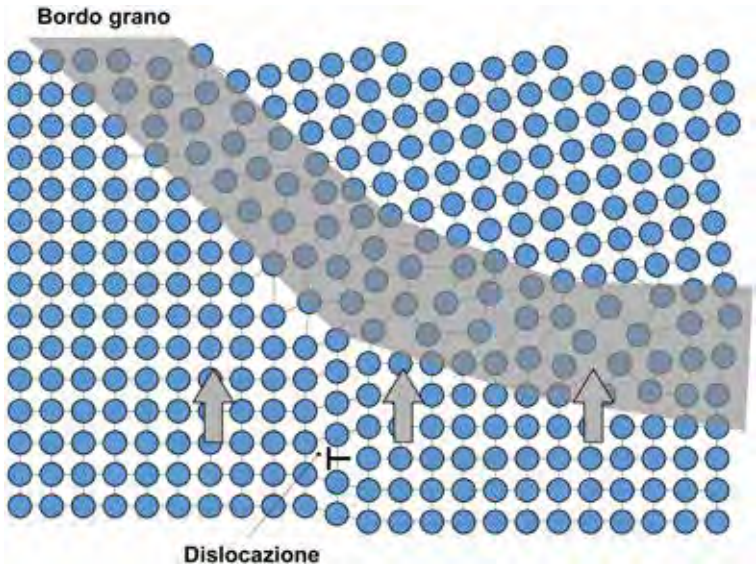


Figura 4.9 – Esemplificazione dell'arresto del moto di una dislocazione in corrispondenza di un bordo grano.

Visto che le dislocazioni non riescono ad attraversare il bordo grano, in tali zone si ha un progressivo accumulo di difetti (impilamento a bordo grano), tanto maggiore quanto più elevato è il grado di deformazione a cui è stato sottoposto il reticolo.

La dimensione media dei grani cristallini ha quindi importanti implicazioni sulla resistenza meccanica degli acciai e delle leghe metalliche in genere. Una diminuzione della dimensione media del grano cristallino permette di creare un maggior numero di bordi grano nella massa metallica ovvero un maggior numero di ostacoli al moto delle dislocazioni. In questo modo diminuisce la deformabilità ed aumenta la resistenza meccanica dell'acciaio.

Se invece il grano cristallino è grossolano, cioè vi sono pochi bordi grano, il cammino percorso dalle dislocazioni è più esteso. Di conseguenza la deformabilità è più agevolata e si ottiene una minore resistenza meccanica della massa metallica (figura 4.10).

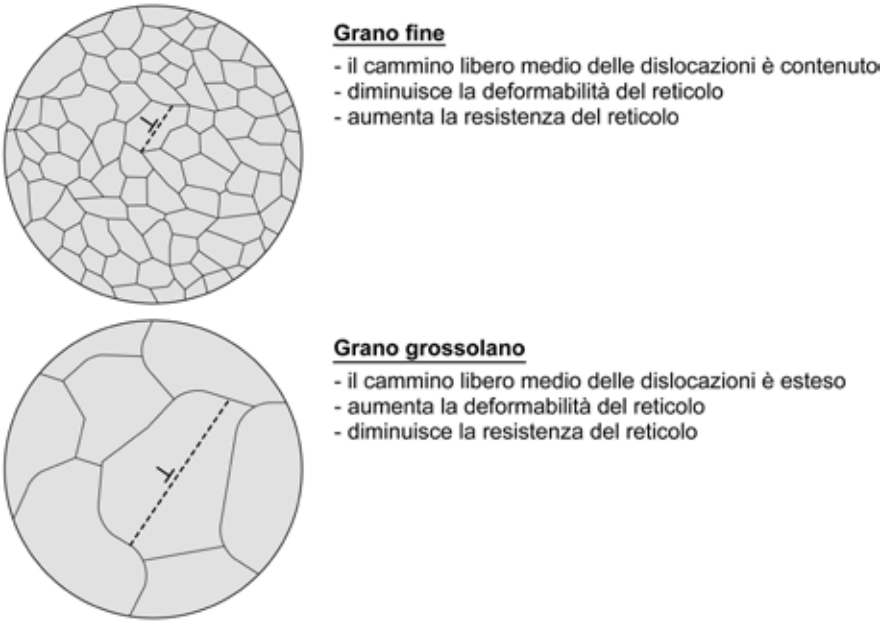


Figura 4.10 – Effetto della dimensione media del grano cristallino sulla resistenza meccanica e sulla deformabilità di una generica massa metallica.

Sperimentalmente è possibile ricavare una correlazione tra resistenza a snervamento e dimensione media del grano cristallino. La relazione, detta di Hall-Petch, è espressa dalla seguente formula:

$$\sigma_{sn} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \qquad [4.3]$$

dove σ_{sn} è il carico unitario di snervamento, k è un coefficiente dipendente dal materiale (denominato costante di Hall-Petch), σ_0 è la sollecitazione minima necessaria per innescare il moto delle dislocazioni e d è il diametro medio del grano cristallino[10]. La rappresentazione grafica dell'equazione 4.3 è riportata in figura 4.11.

Anche se teoricamente si potrebbe ottenere un incremento infinito della resistenza diminuendo a valori nanometrici il diametro medio del grano ($d \longrightarrow 0$), di fatto si osserva sperimentalmente che la relazione di Hall-Petch è valida solo fino a dimensioni dell'ordine di 10μm. Al di sotto di questi valori il meccanismo di deformazione della massa metallica non è più governato dal moto delle dislocazioni ma dallo scorrimento dei bordi grano e, addirittura, la resistenza a snervamento inizia a diminuire.

[10] *Nel caso degli acciai dolci al carbonio σ_0 è pari a 70 MPa mentre k vale 0,74 MPa $\sqrt{m}$ [Smith e Hashemi 2006].*

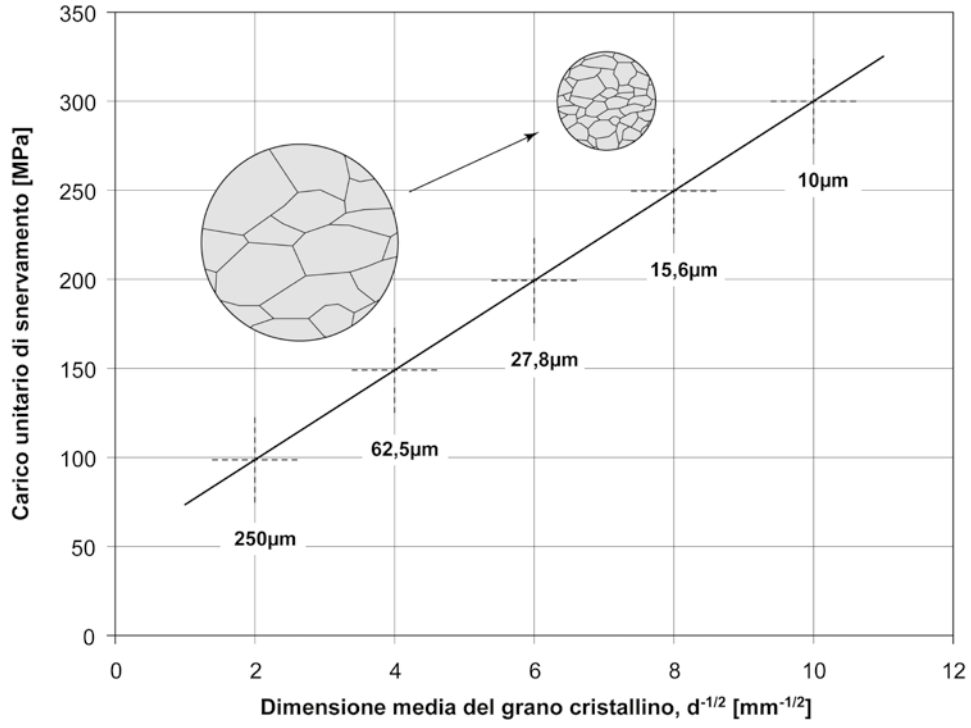


Figura 4.11 – Correlazione di Hall-Petch per acciai a basso tenore di carbonio [tratto da Campbell 2008].

4.6 Recupero, ricristallizzazione ed ingrossamento del grano

Vediamo ora cosa avviene se si esegue un trattamento termico su un semilavorato che sia stato indurito sfruttando uno o più dei meccanismi di rafforzamento discussi in precedenza.

Esponendo ad elevata temperatura la massa metallica si possono osservare tre fenomeni metallurgici che si manifestano in relazione al progressivo incremento della temperatura di trattamento (figura 4.12):

- recupero (anche chiamato riassetto, restaurazione o recovery)
- ricristallizzazione
- accrescimento del grano

Recupero

La deformazione plastica a freddo della massa metallica avviene principalmente per effetto del moto e della moltiplicazione delle dislocazioni. Contemporaneamente i grani cristallini vengono allungati nel senso della deformazione e si originano tensioni residue nel semilavorato. Questi fenomeni consentono di accumulare una grande quantità di energia meccanica nel materiale, inducendo nel reticolo condizioni di instabilità termodinamica.

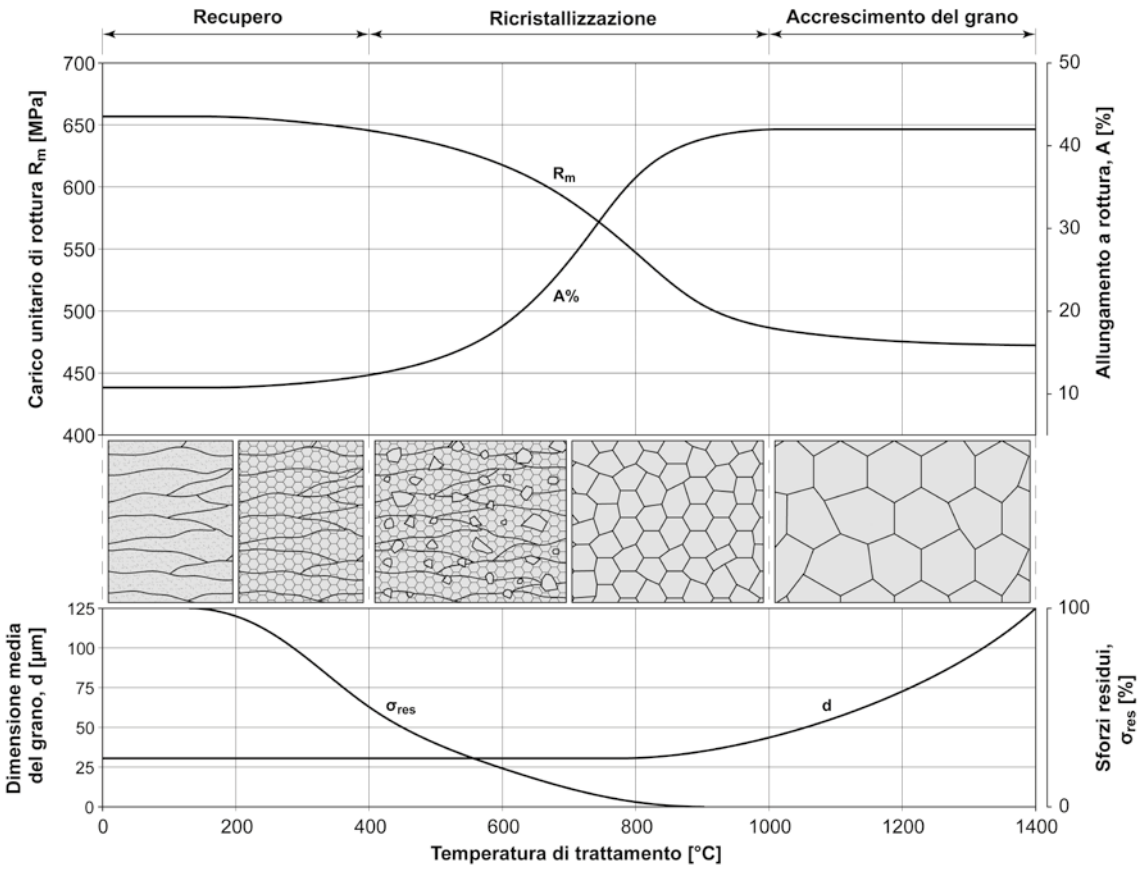


Figura 4.12 – Rappresentazione schematica dell'evoluzione microstrutturale e meccanica di un acciaio tipo EN C15 incrudito a freddo e successivamente sottoposto a trattamento termico (fenomeni di recupero, ricristallizzazione e accrescimento del grano).

Riscaldando la massa metallica a temperature inferiori alla temperatura minima di ricristallizzazione[11], si assiste alla progressiva ridistribuzione dell'energia meccanica accumulata nel sistema durante la deformazione plastica. Il fenomeno si verifica perché gli atomi, al crescere della loro agitazione termica, hanno la possibilità di muoversi per diffusione da posizioni ad elevata energia verso posizioni di maggiore equilibrio. Questo favorisce un riassetto delle tensioni meccaniche sia nei singoli reticoli cristallini che nella massa metallica nel suo complesso, inducendo uno stato termodinamicamente più stabile rispetto alla condizione del materiale incrudito.

[11] *Per la definizione di temperatura di ricristallizzazione si veda il punto successivo di questo paragrafo.*

Il recupero si accompagna ad una significativa riduzione della densità delle dislocazioni attraverso la loro riorganizzazione secondo meccanismi a livello reticolare (figura 4.13). Si tratta principalmente di fenomeni di annichilazione (annullamento di due dislocazioni di segno opposto), poligonalizzazione e formazione di sottograni (trasformazione di un grano incurvato a causa dell'incrudimento in due sottograni poligonali), arrampicamento di dislocazioni (progressivo scavalcamento di un ostacolo al movimento).
Durante la fase di recupero, la resistenza meccanica e la durezza dell'acciaio non si modificano in modo significativo, anche se l'accomodamento e la diminuzione delle tensioni residue tende a favorire il miglioramento della resistenza a fatica e delle proprietà fisiche della massa metallica (ad esempio la conduttività elettrica e termica).

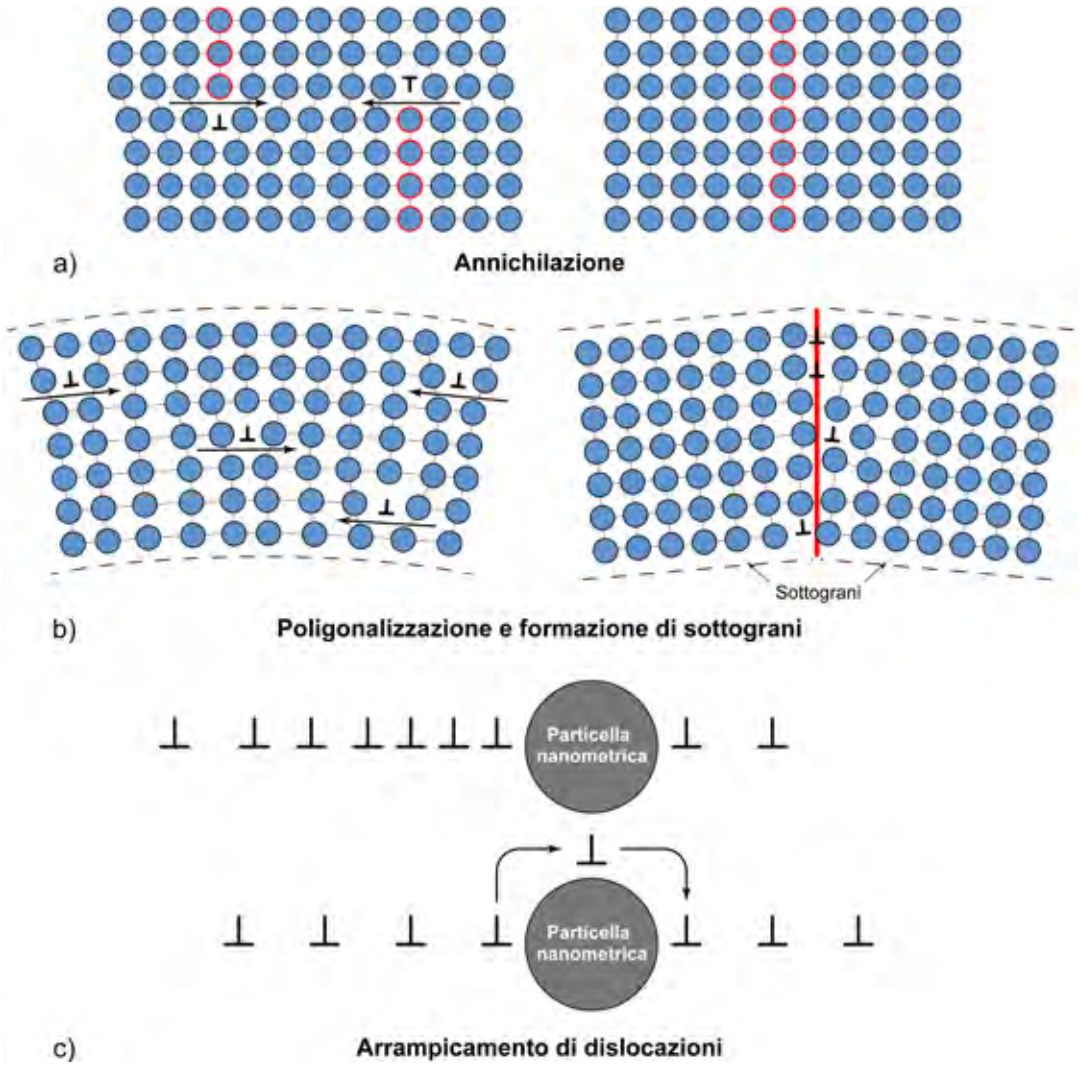


Figura 4.13 – Schematizzazione dei fenomeni reticolari che favoriscono il recupero della massa metallica: a) annichilazione di dislocazioni; b) poligonalizzazione e formazione di sottograni; c) arrampicamento di dislocazioni.

Ricristallizzazione

Se la temperatura del trattamento termico supera una determinata soglia minima, insieme con il recupero ha luogo anche il fenomeno della ricristallizzazione. Attivati dall'aumento di temperatura e per effetto dell'energia meccanica ancora immagazzinata nella massa metallica, gli originari grani deformati a freddo iniziano a trasformarsi in nuovi grani omogenei ed equiassici, esenti da tensioni e da incrudimento.
La ricristallizzazione ha luogo secondo un meccanismo di nucleazione e di accrescimento e col passare del tempo i nuovi grani rimpiazzano completamente la struttura iniziale. Al termine della ricristallizzazione la microstruttura ha completamente recuperato le originarie caratteristiche di deformabilità che la massa metallica aveva prima di venir incrudita (figura 4.14).

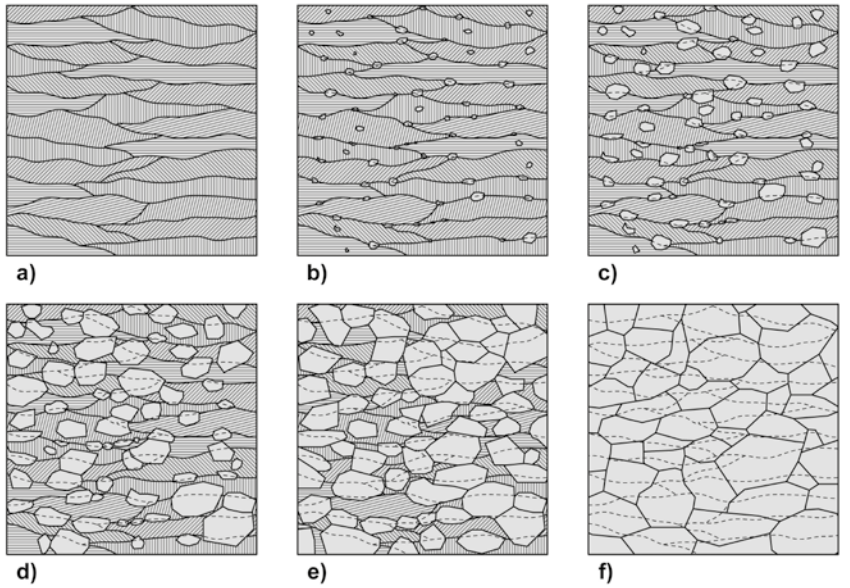


Figura 4.14 – Le fasi della ricristallizzazione in un acciaio: a) la massa metallica allo stato incrudito; b) nucleazione della ricristallizzazione con formazione di nuovi grani; c-e) accrescimento dei nuovi grani a spese della struttura originaria; f) ricristallizzazione completata [tratto da Higgins 1993].

La ricristallizzazione è controllata da vari parametri: temperatura di processo, composizione chimica della massa metallica, grado di incrudimento e dimensione media dei grani originari.
La temperatura minima di ricristallizzazione, T_r, è dell'ordine di 0,4÷0,5 della temperatura di fusione del materiale in gradi Kelvin[12]. Se la temperatura cresce, anche la velocità del processo di ricristallizzazione aumenta.
Nei metalli puri T_r è bassa: il ferro ARMCO, ad esempio, ricristallizza a circa 400°C. La presenza di atomi di

[12] *La temperatura di ricristallizzazione è definita come la minima temperatura in corrispondenza della quale, dopo un'ora di tempo, si ha la completa trasformazione dei grani incruditi e deformati in nuovi grani cristallini omogenei ed equiassici.*

soluto in soluzione solida (anche se in quantità limitata) fa aumentare la temperatura di ricristallizzazione di molti gradi: negli acciaio a basso tenore di carbonio T_r è dell'ordine di 500°÷550°C.
Al crescere del grado di incrudimento della massa metallica, la temperatura di ricristallizzazione si abbassa progressivamente. Si noti anche che, affinché la ricristallizzazione abbia luogo in tempi ragionevoli, è necessario un livello minimo di deformazione a freddo del 5-10%.
Da ultimo si consideri l'effetto della dimensione media del grano originario. Poiché la ricristallizzazione è un fenomeno di nucleazione ed accrescimento, essa avviene più velocemente in materiali con grano fine, rispetto a materiali con grano grossolano. Inoltre se la microstruttura di partenza è molto incrudita, le dimensioni dei grani al termine della ricristallizzazione sono più modeste rispetto a materiali poco deformati che hanno invece grani cristallini più grossolani.

Accrescimento del grano

Aumentando ulteriormente la temperatura di trattamento si assiste al progressivo ingrossamento dei grani cristallini della massa metallica. Nello specifico si verifica che alcuni grani cristallini, per ridurre ulteriormente il proprio livello energetico, aumentano di dimensione a spese dei grani adiacenti. Di conseguenza si origina una struttura a grani grossolani rispetto ai grani fini presenti al termine della ricristallizzazione.
La forza motrice dell'accrescimento è l'energia superficiale dei grani, proporzionale alla superficie totale dei grani stessi. Nel momento in cui si ha l'accrescimento, la struttura policristallina tende ad evolvere nella direzione che comporta una diminuzione dell'energia superficiale del sistema, ossia una riduzione della superficie totale del bordo dei grani. Questo avviene se la temperatura di trattamento è sufficientemente elevata o il tempo di mantenimento prolungato per consentire un'adeguata mobilità per diffusione agli atomi del sistema: in questo modo alcuni grani cristallini possono accrescersi omogeneamente a spese di altri (figura 4.15).

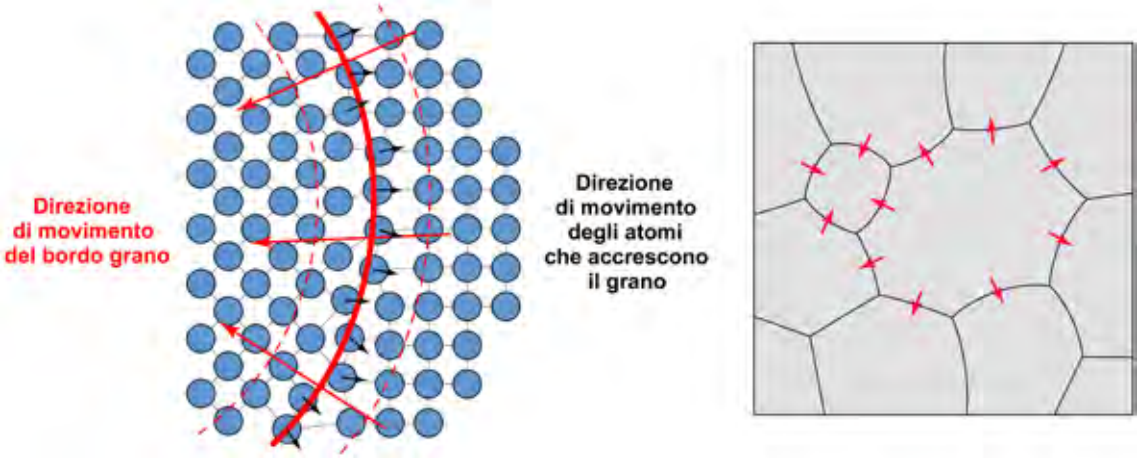


Figura 4.15 – Meccanismo di accrescimento dei grani cristallini per effetto della diffusione degli atomi nel reticolo [tratto da Singh 1999].

L'accrescimento del grano in una massa metallica può essere di tipo continuo o di tipo discontinuo[13].
Nel primo caso tutti i grani cristallini in accrescimento aumentano di dimensione in modo omogeneo ed uniforme. Nel secondo caso invece l'ingrossamento si manifesta solo in alcuni punti della microstruttura con formazione di grani abnormi a scapito di altri che rimangono di piccola dimensione (figura 4.16).

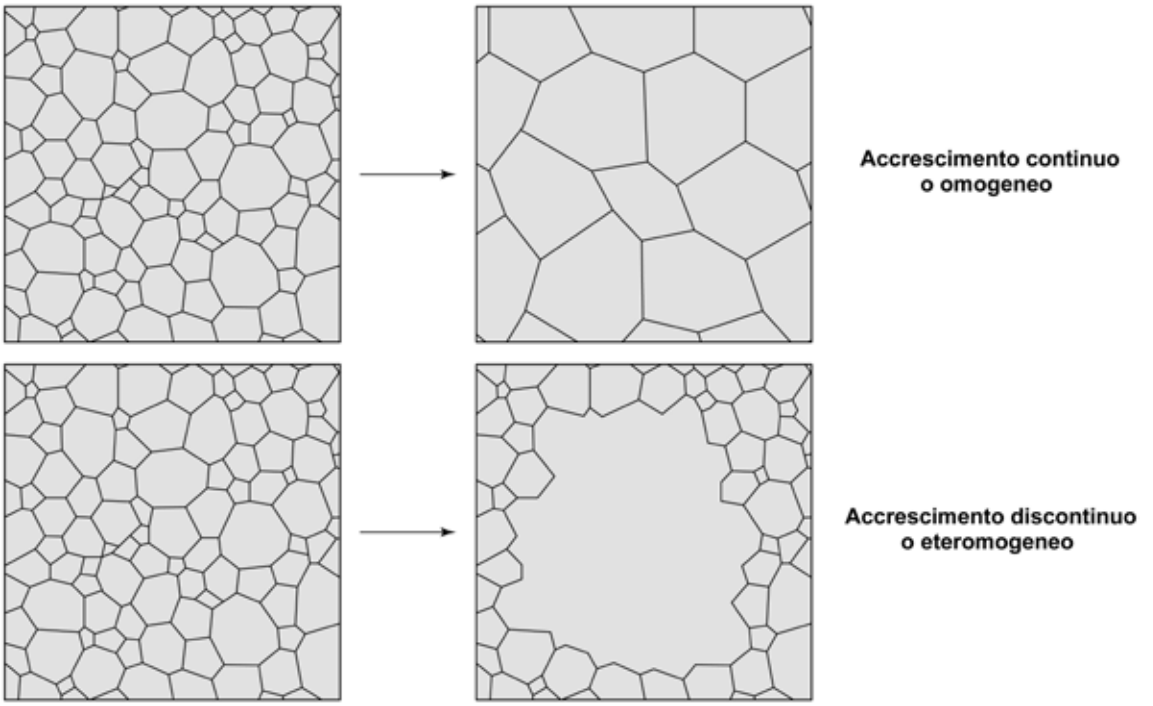


Figura 4.16 – Esemplificazione dell'accrescimento dei grani cristallini: a) accrescimento continuo; b) accrescimento discontinuo [tratto da Thompson 1985].

Il fenomeno dell'accrescimento discontinuo si verifica quando la normale ricristallizzazione è inibita dalla presenza di inclusioni di piccolissima dimensione. Caso tipico è quello degli acciai calmati a grano controllato in cui la presenza di ossidi e/o nitruri d'alluminio in forma finemente dispersa (Al_2O_3, AlN) consente ai grani cristallini di rimanere entro dimensioni limitate per un ampio intervallo di temperature di trattamento. Se però la temperatura di riscaldamento è molto elevata o il tempo di mantenimento viene prolungato a dismisura, in alcune zone le particelle secondarie iniziano a coalescere o, addirittura, a solubilizzare. Solo in tali punti si ha allora l'esplosione del grano cristallino mentre i grani circostanti continuano a rimanere di piccole dimensioni perché inibiti nel loro accrescimento dalle particelle ancora presenti (figura 4.17).

[13] *Queste due modalità sono anche chiamate accrescimento primario (o continuo) e accrescimento secondario (o discontinuo).*

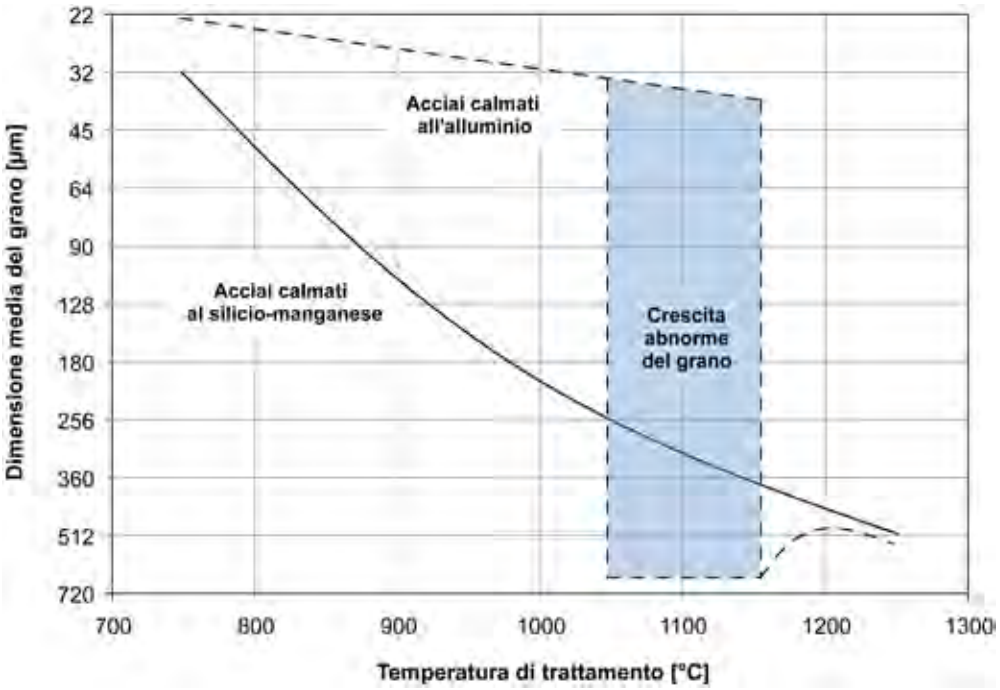
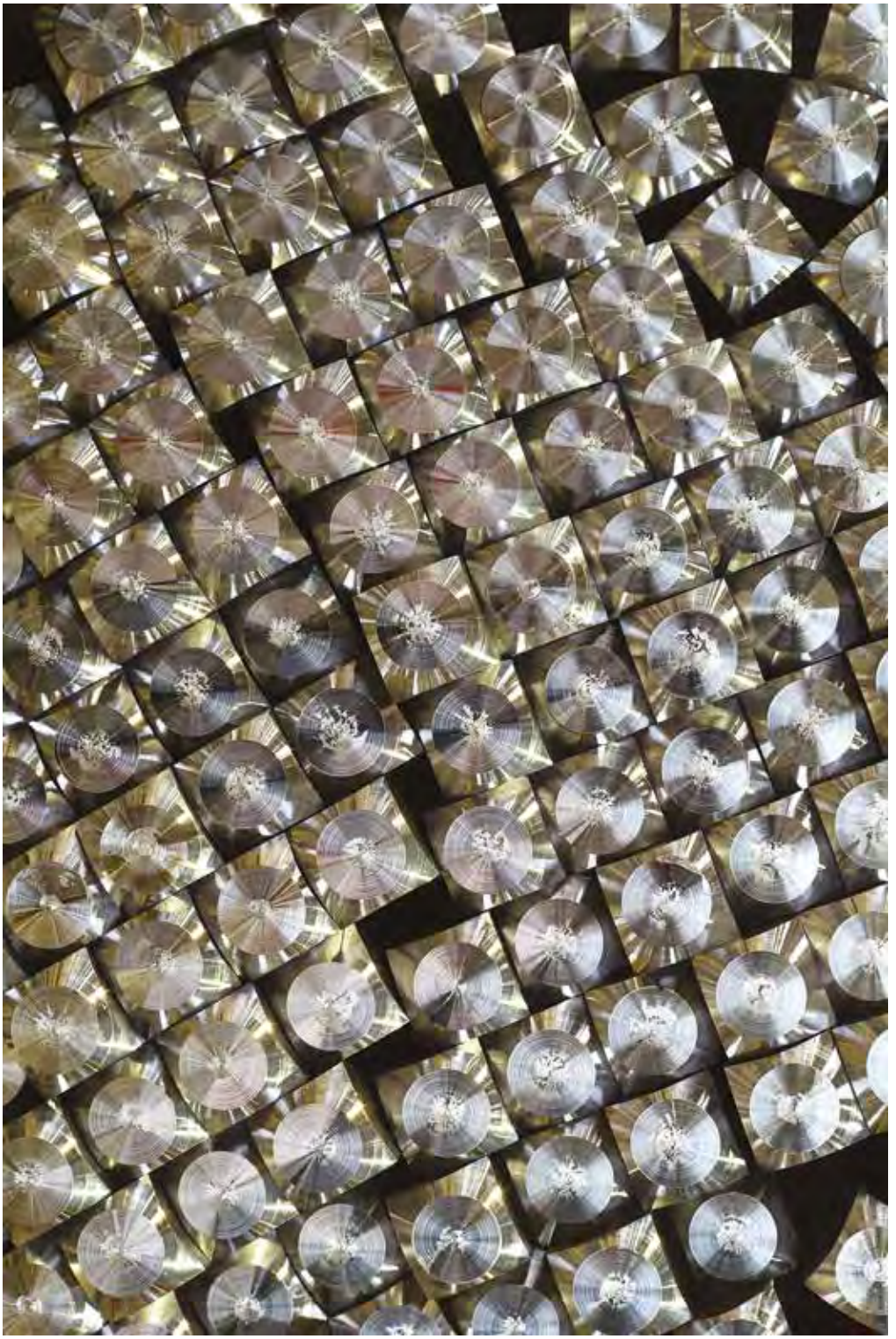


Figura 4.17 – Effetto della temperatura sull'accrescimento continuo o discontinuo del grano cristallino per acciai calmati al silicio-manganese e acciai calmati all'alluminio [tratto da Gladman 2004].



5. I DIAGRAMMI DI STATO SEMPLICI

5.1 Fasi e diagrammi di stato di sostanze pure

Si definisce fase qualunque porzione di un sistema chimico che abbia omogeneità di composizione chimica, stato di aggregazione, pressione e temperatura.

Per comprendere il concetto di fase si consideri il caso di un bicchiere di acqua a pressione atmosferica (1 atm) e a temperatura ambiente (20°C). In questa situazione l'acqua nel bicchiere è completamente allo stato liquido, ha omogeneità di temperatura e pressione e la sua composizione chimica è costante perché si tratta di una sostanza pura: tutta l'acqua presente nel bicchiere è pertanto un'unica fase. Qualcosa di analogo si ottiene se la temperatura è posta a -5°C e la pressione rimane quella atmosferica: l'acqua ghiacciata nel bicchiere è un'unica fase.

Le due situazioni sopra descritte possono essere replicate all'infinito variando di volta in volta i valori di temperatura e pressione: è così possibile definire tutte le condizioni in cui l'acqua è aggregata allo stato solido, liquido o aeriforme. La rappresentazione grafica di quanto si ottiene sperimentalmente è mostrata in figura 5.1.

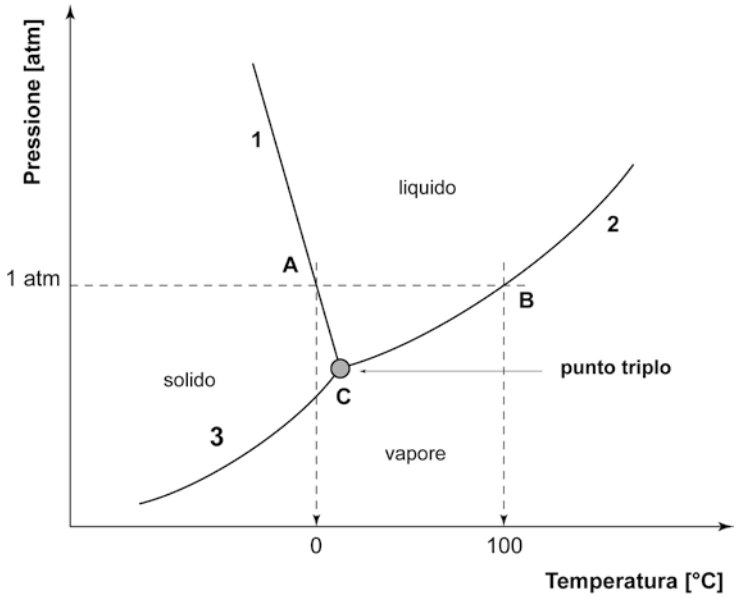


Figura 5.1 – Il diagramma di stato dell'acqua pura: i punti *A* e *B* rappresentano rispettivamente la temperatura di solidificazione e di ebollizione a pressione atmosferica, *C* il punto triplo.

La figura 5.1 è un tipico diagramma di stato o diagramma di fase di una sostanza pura, ossia un grafico che rappresenta le fasi del sistema in condizioni di equilibrio termodinamico, al variare della temperatura e della pressione. Si ricordi che un qualunque sistema chimico si definisce in equilibrio termodinamico se tutte le variabili termodinamiche che concorrono a descriverlo (pressione, temperatura e composizione chimica),

sono indicate in modo compiuto e non subiscono modifiche nel tempo. Nel caso dell'acqua la composizione chimica è costante e, quindi, solo la pressione e la temperatura possono variare.

La curva 1 di figura 5.1 indica l'equilibrio tra il solido e il liquido, cioè la condizione dove si ha la solidificazione al raffreddamento e la fusione al riscaldamento: lungo questa linea coesistono due fasi distinte (fase solida e fase liquida) corrispondenti ai due differenti stati d'aggregazione del sistema. Analogamente la curva 2 e la curva 3 che mostrano rispettivamente gli equilibri tra il liquido e il vapore (condensazione/evaporazione) e tra il solido e il vapore (brinamento/sublimazione).

Considerando ad esempio l'acqua pura a pressione atmosferica, si ha la solidificazione/fusione a 0°C (punto *A*) e la condensazione/evaporazione a 100°C (punto *B*). Se si modifica la pressione (in aumento o in diminuzione) si modificano anche le temperature alle quali avvengono le transizioni dello stato d'aggregazione. Inoltre l'acqua, come molte sostanze pure, ha un punto triplo (punto *C*), cioè un punto in cui coesistono i tre stati d'aggregazione (fase liquida, fase solida e fase gassosa): tale punto è definito univocamente da un solo valore di pressione e di temperatura ($p = 4{,}58$ mmHg; $T = 0{,}01$°C).

Del tutto simile al diagramma di stato dell'acqua è il diagramma di stato del ferro puro, rappresentato in figura 5.2. Si noti che in questo caso, come è tipico dei metalli, gli assi sono invertiti: in ascissa la pressione, in ordinata la temperatura.

Anche sul diagramma di figura 5.2 sono evidenziati i campi di esistenza del ferro allo stato di vapore, allo stato liquido ed allo stato solido. Di interesse è sottolineare che per lo stato solido sono anche indicate le temperature di trasformazione allotropica che definiscono le tre fasi del ferro descritte nel capitolo 1: ferro α (C.C.C.), ferro γ (C.F.C.) e ferro δ (C.C.C.).

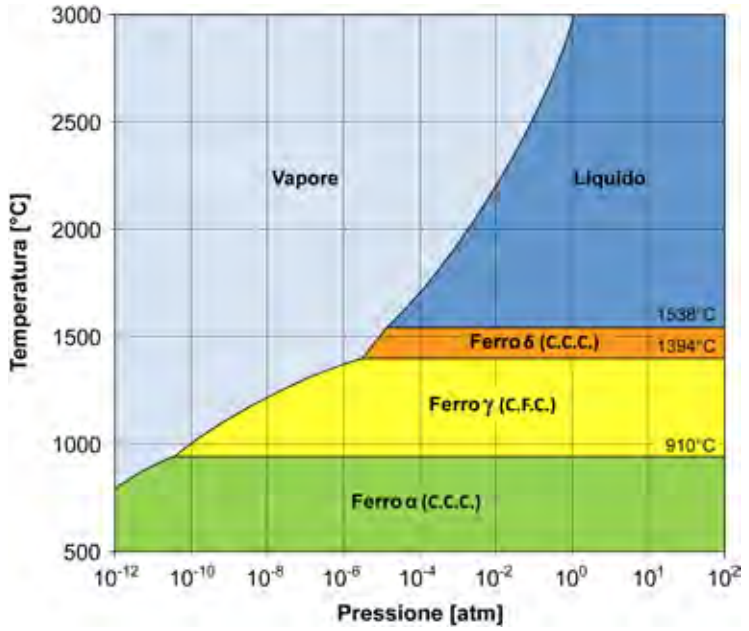


Figura 5.2 – Il diagramma di stato del ferro puro.

5.2 Il teorema di Gibbs e la varianza

Prima di procedere ulteriormente con l'esame dei diagrammi di stato è necessario introdurre una regola molto importante relativa ai sistemi all'equilibrio: si tratta del cosiddetto teorema di Gibbs[1] o regola delle fasi. Essa consente di prevedere lo stato di equilibrio di un sistema chimico omogeneo o eterogeneo (come ad esempio un diagramma di stato) al variare della temperatura, della pressione e della concentrazione delle singole specie chimiche[2] che formano le fasi del sistema.

La regola delle fasi è espressa nel modo seguente:

$$V = C_i + M - F \qquad [5.1]$$

dove V è la varianza, C_i il numero dei componenti chimici indipendenti, M il numero dei fattori fisici efficienti ed F il numero delle fasi.

Vediamo il significato dei vari parametri dell'equazione 5.1.

La varianza, o numero di gradi di libertà del sistema, è il numero di variabili indipendenti (pressione, temperatura e concentrazione delle specie chimiche presenti in ogni singola fase) che possono essere scelte in modo arbitrario, fissate le quali, anche le altre assumono valori ben determinati.

I componenti chimici indipendenti, C_i, sono le specie chimiche necessarie per identificare in modo univoco la composizione di tutte le fasi che formano il sistema. C_i è ottenuto dalla seguente relazione:

$$C_i = C_t - r \qquad [5.2]$$

dove C_t è il numero totale delle specie chimiche del sistema (componenti chimici totali) mentre r rappresenta il numero delle reazioni reversibili che legano tali specie chimiche e degli eventuali vincoli stechiometrici delle sostanze che formano ogni fase[3].

Il numero dei fattori fisici efficienti, M, cioè dei parametri fisici che hanno effetto nel modificare l'equilibrio del sistema, è pari a due: temperatura e pressione. Giova però osservare che in moltissime applicazioni che vedono coinvolti i metalli e le leghe metalliche, la pressione è costante ed è pari alla pressione atmosferica.

---

[1] Josiah Willard Gibbs, ingegnere chimico statunitense, è uno dei fondatori della termodinamica e della chimica-fisica moderna. Il suo principale contributo è legato alla definizione dell'entalpia libera (detta comunemente energia libera di Gibbs) la cui variazione, ΔG, permette di prevedere la spontaneità di una reazione chimica. A lui si deve anche la regola delle fasi, o teorema di Gibbs, che venne sviluppata nel 1876.

[2] Il termine specie chimica viene utilizzato per definire una generica sostanza di natura chimica, indipendentemente dal numero di atomi o molecole che la costituiscono. Una specie chimica può essere definita tale solo se sono note la natura, la proporzione e la disposizione degli elementi chimici che la compongono. Esempi di specie chimiche sono le sostanze semplici, i composti chimici, i reagenti, i prodotti e gli intermedi di una qualsiasi reazione chimica. Fasi e miscele, invece, non possono essere considerate specie chimiche, in quanto al loro interno possono coesistere più specie chimiche di natura differente.

[3] Si prenda ad esempio la reazione di dissociazione del carbonato di calcio: $CaCO_{3\,(s)} \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$. I componenti chimici totali sono 3 ($CaCO_{3\,(s)}$, $CaO_{(s)}$, $CO_{2\,(g)}$), vi è un'unica reazione chimica e non vi sono vincoli stechiometrici fra $CaO_{(s)}$ e $CO_{2\,(g)}$; i componenti chimici indipendenti sono perciò pari a 2 ($C_i = 3 - 1 = 2$). Per definire la composizione delle tre fasi che compongono il sistema è quindi necessario scegliere due specie chimiche, ad esempio $CaO_{(s)}$ e $CO_{2\,(g)}$.

In questi casi il sistema all'equilibrio è perciò descritto in modo compiuto se è definita la sola temperatura: di conseguenza per i metalli e le leghe metalliche M è sempre posto uguale ad uno.
Infine il numero delle fasi F: esso rappresenta il numero di porzioni del sistema aventi identità di composizione chimica, stato d'aggregazione, pressione e temperatura.

Applichiamo ora la regola delle fasi o teorema di Gibbs al caso del diagramma di stato dell'acqua (figura 5.1). A prescindere dai valori di pressione e temperatura che vengono considerati, vi è sempre un solo componente chimico indipendente, $C_i = 1$, poiché l'acqua è una sostanza pura.
Ipotizziamo poi che i valori di temperatura e pressione prescelti definiscano un punto qualsiasi nel campo d'esistenza di un'unica fase (liquida, solida o aeriforme), ossia in un campo monofasico: in tali zone il numero dei fattori fisici efficienti, M, è pari a due (pressione e temperatura) e la fase, F, è una sola. Pertanto il calcolo della varianza, V, diviene:

$$V = 1 + 2 - 1 = 2$$

Questo evidenzia come i campi monofasici siano caratterizzati da due gradi di libertà ($V = 2$; sistema bivariante). Vi sono cioè due parametri (nello specifico la pressione e la temperatura) che possono essere alterati entro certi limiti, senza alterare l'equilibrio del sistema (l'acqua rimane nella medesima fase: liquida, solida o aeriforme).
Sempre con riferimento alla figura 5.1, consideriamo ora il caso delle curve contrassegnate con i numeri 1, 2 e 3. Queste linee rappresentano le condizioni di temperatura e pressione in cui il sistema cambia di stato, cioè in cui coesistono due fasi ($F = 2$). Secondo il teorema di Gibbs si ha che:

$$V = 1 + 2 - 2 = 1$$

Poiché $V = 1$, il sistema è monovariante: ciò significa che è possibile variare la temperatura (o la pressione) e, come conseguenza, è univocamente definito il valore di pressione (o di temperatura) che descrive quella particolare condizione. Esiste cioè un solo grado di libertà delle variabili che governano l'equilibrio del sistema affinché sia possibile rimanere in quella particolare condizione di esistenza di due stati d'aggregazione contemporaneamente, cioè di passaggio di stato.
Da ultimo esaminiamo il caso del punto triplo C in cui sono presenti tutte e tre le fasi ($F = 3$). La varianza del sistema è pari a:

$$V = 1 + 2 - 3 = 0$$

Poiché la varianza è nulla (sistema zerovariante o invariante) il sistema non ha alcun grado di libertà. Esiste cioè una e una sola condizione delle variabili indipendenti (pressione, temperatura) che consente al sistema di avere tre fasi in equilibrio ($p = 4{,}58$ mmHg; $T = 0{,}01$°C).
A conclusioni del tutto analoghe si può giungere applicando il teorema di Gibbs al diagramma di stato del ferro puro di figura 5.2.

5.3 I diagrammi di stato binari delle leghe metalliche

I diagrammi di stato delle leghe metalliche, nella loro formulazione più semplice, sono caratterizzati da due elementi chimici, genericamente indicati come *A* e *B*: per questo motivo si parla di diagrammi di stato binari. I diagrammi riportano in ordinata la temperatura e in ascissa la composizione chimica della lega. La pressione, come segnalato nel precedente paragrafo 5.2, è una variabile che normalmente non viene considerata: in moltissime applicazioni essa è costante ed è pari alla pressione atmosferica. Pertanto il sistema all'equilibrio, costituito da *A* e *B*, è descritto in modo compiuto se sono definite la temperatura e la composizione chimica delle fasi.

Inoltre nei diagrammi di stato di uso corrente la temperatura è limitata superiormente alla condizione in cui il sistema è completamente in fase liquida; la fase vapore non viene abitualmente indicata.

Come per le sostanze pure, anche per i diagrammi di stato delle leghe metalliche sono rappresentati sia i campi in cui esiste un'unica fase (campi monofasici) sia quelli dove coesistono due fasi (campi bifasici).

Per meglio comprendere quanto sopra descritto e, prima di esaminare in dettaglio le leghe reali, consideriamo l'esempio di due liquidi perfettamente solubili tra loro: acqua e sciroppo di menta (figura 5.3).

Figura 5.3 – La soluzione liquida tra acqua e sciroppo di menta: i due liquidi sono perfettamente solubili.

Mescolando tra loro acqua e sciroppo di menta in un bicchiere si ottiene una soluzione liquida omogenea: come è ben noto acqua e sciroppo di menta sono perfettamente solubili tra loro e, in funzione delle quantità relative, si otterrà una bevanda più o meno ricca di menta. Anche il colore della bevanda è un indice della maggiore o minore presenza delle due sostanze: più elevata la quantità di menta, più verde il colore del liquido.

Il sistema che si ottiene è omogeneo: nota la temperatura e definita la quantità di acqua e di sciroppo di menta, la soluzione liquida ha, in qualunque punto, identica composizione chimica, stato di aggregazione, pressione e temperatura; inoltre, in quanto omogeneo, il sistema è costituito da un'unica fase, cioè è un sistema monofasico.

I termini del problema non cambiano se si modifica la temperatura: raffreddando ad una temperatura inferiore a 0°C, il sistema si solidifica ottenendo un ghiacciolo alla menta di colore tanto più verde quanto maggiore

è la quantità di menta usata. Anche il ghiacciolo alla menta è un sistema solido omogeneo (è un'unica fase) perché in tutti i punti ha identità di composizione chimica, stato di aggregazione, pressione e temperatura. Qualcosa di analogo avviene, in alcuni casi, anche tra i metalli.

Consideriamo l'oro e l'argento. Se vengono fusi insieme in un crogiolo e poi sono fatti solidificare, i due metalli si comportano esattamente come l'acqua e lo sciroppo di menta: sia allo stato liquido che allo stato solido, oro e argento sono perfettamente solubili tra loro. La soluzione liquida tra oro e argento è omogenea e, al raffreddamento, si ha la solidificazione con formazione di un sistema omogeneo. La lega metallica che si ottiene è una soluzione solida sostituzionale[4] in cui il reticolo dell'oro è parzialmente sostituito con atomi di argento[5]. Anche la lega oro-argento, come il ghiacciolo alla menta, ha un colore che vira tra il giallo carico (colore dell'oro) e il grigio metallico brillante (colore dell'argento) in funzione della quantità dei due metalli. L'attitudine della lega oro-argento a formare soluzioni solide omogenee non è un caso isolato: si pensi ad esempio che anche le leghe rame-nichel, molibdeno-niobio, niobio-tantalio e argento-palladio hanno analogo comportamento.

La rappresentazione grafica di quanto descritto è mostrata in figura 5.4: si tratta del diagramma di stato oro-argento. In ordinata è indicata la temperatura mentre in ascissa è posta la composizione chimica della lega come percentuale in peso d'argento; la percentuale in peso di oro è, ovviamente, il complemento a cento.

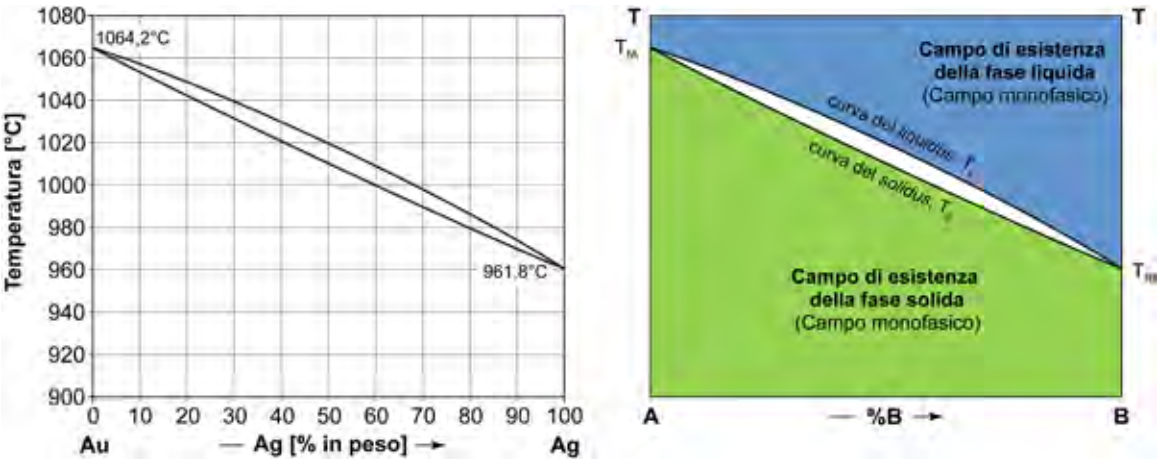


Figura 5.4 – Il diagramma di stato oro-argento (*Au-Ag*) [tratto da ASM-H.3 1992] e la sua schematizzazione.

[4] Vedi il paragrafo 2.3 del capitolo 2.

[5] Si noti che sia l'oro che l'argento hanno un reticolo cubico a facce centrate: l'oro ha raggio atomico pari a 0,144 nm, l'argento a 0,153 nm.

Si osservi ora, sempre in figura 5.4, la schematizzazione del diagramma di stato oro-argento in cui sono stati evidenziati a colori i campi monofasici di esistenza della fase liquida omogenea (in blu) e della fase solida omogenea (in verde).
Sul diagramma viene indicata la temperatura di fusione dell'oro (T_{fA}) lungo la verticale di sinistra e la temperatura di fusione dell'argento (T_{fB}) lungo la verticale di destra. Sono anche presenti due linee dette del liquidus e del solidus che congiungono T_{fA} con T_{fB}: tali linee delimitano il campo (di colore bianco) in cui avviene la solidificazione della lega. Sopra la linea del liquidus (T_L) il sistema è completamente in fase liquida[6], sotto la linea del solidus (T_S) il sistema è completamente in fase solida. Tra il liquidus e il solidus il sistema è bifasico poiché coesistono sia la fase liquida che quella solida.

Applichiamo il teorema di Gibbs al diagramma di stato binario di figura 5.4; l'equazione 5.1 è sempre valida, ossia:

$$V = C_i + M - F$$

Nel caso delle leghe metalliche binarie il numero dei componenti chimici indipendenti, C_i, è sempre uguale a 2 poiché i componenti chimici totali sono 2 (A e B[7]) e fra di loro non esistono né reazioni reversibili, né vincoli stechiometrici ($C_i = 2 - 0 = 2$). Il fattore fisico efficiente sull'equilibrio del sistema è uno solo: la temperatura ($M = 1$).
A questo punto, per definire il valore della varianza V, è necessario stabilire il numero di fasi presenti nel sistema; infatti si ha sempre:

$$V = C_i + M - F = 2 + 1 - F$$

Se le condizioni di temperatura e composizione chimica del sistema individuano un punto nel campo di esistenza della fase liquida (di colore blu) o della fase solida (di colore verde), ossia un campo monofasico, la varianza è pari a due ($V = 2 + 1 - 1 = 2$). Se invece si cade nel campo bifasico di colore bianco, la varianza è uguale ad uno ($V = 2 + 1 - 2 = 1$).
Il risultato qui ottenuto è di validità generale per tutte le leghe metalliche binarie: i campi monofasici sono sempre bivarianti (se $F = 1$ allora $V = 2$) e i campi bifasici sono sempre monovarianti (se $F = 2$ allora $V = 1$).

[6] Si tenga presente che, a parte situazioni molto particolari, nei diagrammi di stato delle leghe metalliche si considera sempre che, allo stato liquido, i due elementi A e B siano completamente solubili tra loro.

[7] La generica soluzione solida fra A e B non può essere considerata una specie chimica perché non ha una "natura chimica" ben determinata e non può essere descritta da una formula chimica. Una soluzione solida è di fatto una miscela omogenea in cui una o più specie chimiche sono uniformemente miscelate nello spazio disponibile, in modo che in ogni punto la soluzione abbia la medesima composizione.

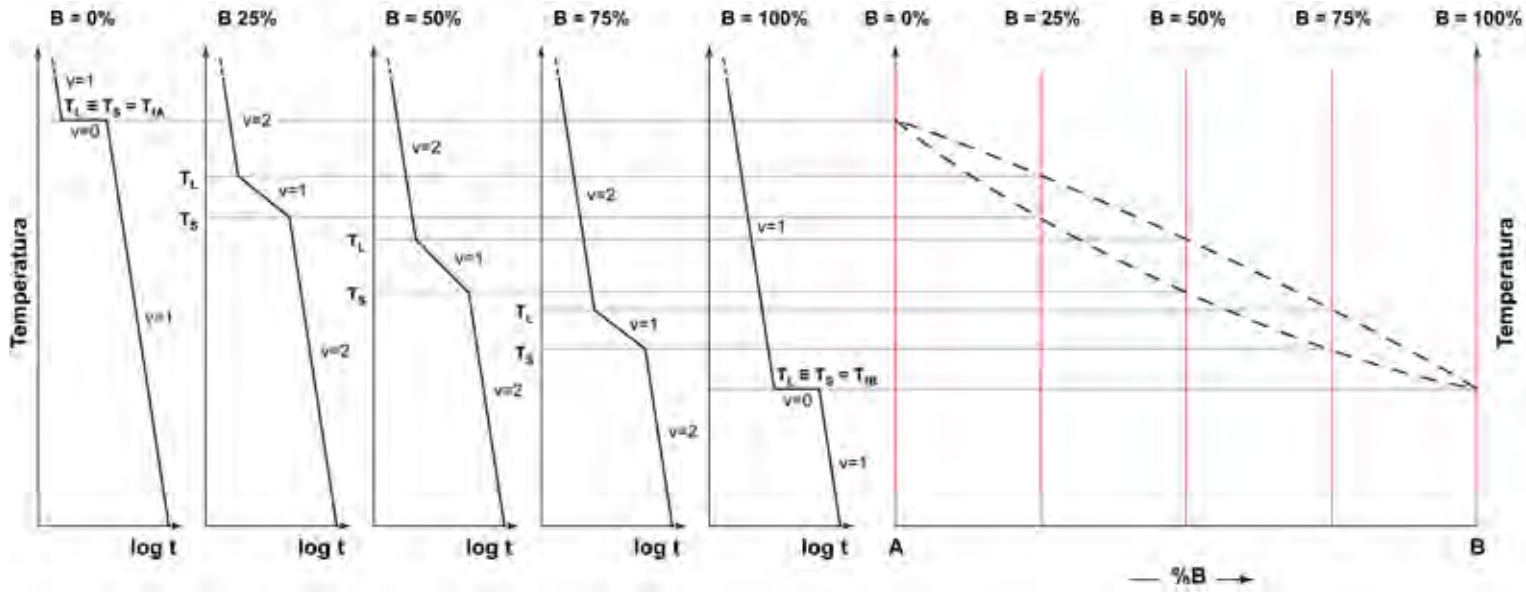


Figura 5.5 – Andamento delle traiettorie di raffreddamento al variare della composizione chimica della lega *A-B* e rappresentazione grafica della conseguente costruzione del diagramma di stato.

5.4 Le traiettorie di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio delle leghe binarie

Il diagramma di stato binario di figura 5.4 viene ricavato sperimentalmente. Esso è infatti ottenuto a partire dalle traiettorie di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio[8] che si possono tracciare considerando leghe con composizione di B via via crescente. Si osservi in figura 5.5 l'andamento di tali curve[9] su un grafico cartesiano temperatura - logaritmo del tempo e la conseguente costruzione del diagramma di stato.

Per comprendere il motivo della differente pendenza delle traiettorie di raffreddamento riportate in figura 5.5 si consideri quanto di seguito esposto.
Al di sopra di T_L (sistema completamente in fase liquida) o al di sotto di T_S (sistema completamente in fase solida) le traiettorie di raffreddamento sono tutte pressoché parallele: ciò significa che la legge di variazione della temperatura nel tempo in tutte queste zone è confrontabile. Il risultato ottenuto dipende dal fatto che il sistema è in uno stato d'aggregazione omogeneo (tutto liquido o tutto solido). In tali casi la legge di raffreddamento è governata dalla relazione:

$$Q_s = c \cdot m \cdot \Delta T \qquad [5.3]$$

dove la quantità di calore sottratto al sistema, Q_s, è uguale al calore specifico della sostanza, c, per la massa del sistema stesso, m, per la variazione di temperatura che consegue a quella sottrazione di calore.
Il calore Q_s, calcolato con l'equazione 5.2, è detto calore sensibile[10] e rappresenta il calore ceduto dal sistema chimico quando non sono in corso trasformazioni di fase. Si noti che il calore specifico (o calore sensibile specifico) della sostanza, c, varia al variare della temperatura ma, sia per lo stato liquido che per lo stato solido, è dello stesso ordine di grandezza. Nel caso del ferro il calore sensibile specifico allo stato liquido (temperatura di fusione) è 0,82 kJ /kg · K mentre allo stato solido (temperatura ambiente) è 0,45 kJ /kg · K.
Molto diverso è invece ciò che avviene tra T_L e T_S dove la traiettoria di raffreddamento è meno pendente rispetto ai due casi visti in precedenza. Questo fenomeno è tipico dell'intervallo di temperatura dove si ha un passaggio di stato (in questo caso da liquido a solido) ed è comune alla maggior parte delle leghe che solidificano[11].
Tra T_L e T_S per far raffreddare il sistema chimico è necessario sottrarre, oltre al calore sensibile Q_s per passare da T_L a T_S, anche il cosiddetto calore latente di solidificazione, Q_l, che consente la trasformazione dallo stato liquido allo stato solido[12].

[8] Con riferimento alle trasformazioni per successivi stati d'equilibrio si veda la nota 13 del capitolo 1.

[9] Le traiettorie di raffreddamento sono curve del tutto analoghe a quelle mostrate per il ferro puro in figura 1.8 anche se, nel caso delle leghe relative ai diagrammi di stato, viene rappresentato solo il raffreddamento.

[10] Il termine sensibile è correlato alla reale possibilità di apprezzare il calore sottratto dal sistema attraverso la diminuzione della temperatura che esso provoca.

[11] A questa regola fanno eccezione le leghe di composizione eutettica. Si veda al proposito il successivo paragrafo 5.9.

[12] Si tenga presente che, in relazione al cambiamento di stato in atto, si parla di calore latente di fusione/solidificazione o di calore latente di evaporazione/condensazione.

Il calore latente di solidificazione, Q_l, è una quantità di calore variabile da una specie chimica all'altra e proporzionale alla massa del sistema secondo la relazione:

$$Q_l = \lambda \cdot m \quad [5.4]$$

dove λ è il calore latente specifico ed m la massa del sistema chimico. Q_l rappresenta quella quantità di energia che, quando viene sottratta da un sistema liquido, ne provoca la solidificazione a temperatura costante. L'effetto della sottrazione di calore dal sistema non induce una diminuzione della temperatura ma una trasformazione dello stato fisico della materia attraverso la riaggregazione degli atomi (passaggio da liquido a solido)[13]. Per il ferro il calore latente specifico λ è pari a 272 kJ /kg · K: come ben si vede, a parità di sostanza considerata (il ferro), il valore di λ è di alcuni ordini di grandezza superiore al valore del calore sensibile specifico, c.

L'insieme dei concetti espressi in precedenza possono essere sintetizzati come segue:
a) a temperature maggiori di T_L o minori di T_S, per raffreddare il sistema è necessario sottrarre il calore sensibile Q_s;
b) a temperature comprese tra T_L e T_S, per raffreddare il sistema è necessario sottrarre sia il calore sensibile Q_s che il calore latente Q_l.
Ne consegue che, operando per successivi stati d'equilibrio, nel caso a) la legge di raffreddamento è molto più drastica che nel caso b) poiché l'entità del calore da sottrarre è molto minore: Q_s nel caso a) e $Q_s + Q_l$ nel caso b). Pertanto se le temperature sono maggiori di T_L o minori di T_S, la traiettoria di raffreddamento è molto più ripida che nel tratto tra T_L e T_S.

Situazioni differenti a quelle osservate in precedenza si hanno per le traiettorie di raffreddamento del metallo puro A ($B = 0\%$) e del metallo puro B ($B = 100\%$).
Fintantoché il metallo puro (A o B) è liquido ($T > T_L \equiv T_S$) o solido ($T < T_L \equiv T_S$), l'andamento della curva temperatura–logaritmo del tempo è quella tipica di un sistema completamente liquido o solido: per consentire il raffreddamento è infatti necessario sottrarre il solo calore sensibile Q_s.
Alla temperatura di solidificazione, invece, sia ha la termostatazione del sistema per una certa durata, ossia fintantoché non è avvenuto il passaggio di stato (in questo caso da liquido a solido). Questo fenomeno è tipico di tutte le sostanze pure: la solidificazione avviene ad una temperatura ben definita e non in un intervallo termico come è normale per la maggior parte delle leghe metalliche.

Da ultimo una considerazione conclusiva relativa ad un parametro comunemente indicato sulle traiettorie di raffreddamento: la varianza V del sistema.

[13] Così come esiste un calore latente di solidificazione/fusione che si riferisce al passaggio di stato da liquido a solido e viceversa, allo stesso modo esiste un calore latente di condensazione/evaporazione che si riferisce al passaggio di stato da vapore a liquido e viceversa. Questa seconda grandezza è di scarso interesse per le leghe metalliche e, normalmente, non viene menzionata.

Nel caso specifico di figura 5.5, a temperature maggiori di T_L o minori di T_S la varianza è uguale a 2 ($V = 2$) mentre, tra T_L e T_S, è pari a 1 ($V = 1$). Come già si è visto nel paragrafo 5.2 questo dipende dal fatto che i campi monofasici sono bivarianti mentre i campi bifasici sono monovarianti.
Poiché il diagramma di stato è binario, i componenti chimici indipendenti, C_i, sono 2; il fattore fisico efficiente sull'equilibrio del sistema, M, è la sola temperatura[14] e le fasi, F, sono quelle leggibili sul diagramma di stato. Pertanto si ha:

- per temperature maggiori di T_L o minori di T_S, ($F = 1$): $V = C_i + M - F = 2 + 1 - 1 = 2$
- per temperature comprese tra T_L e T_S, ($F = 2$): $V = C_i + M - F = 2 + 1 - 2 = 1$

Fanno di nuovo eccezione i casi del metallo puro A e del metallo puro B [15]. A temperature maggiori di $T_L \equiv T_S$ o minori di $T_L \equiv T_s$, la varianza è uguale a 1 ($V = C_i + M - F = 1 + 1 - 1 = 1$) mentre durante il passaggio di stato liquido-solido ($T = T_L \equiv T_S$) si ha $V = C_i + M - F = 1 + 1 - 2 = 0$ con conseguente termostatazione del sistema fintantoché non si è completata la solidificazione.

5.5 Il diagramma di completa miscibilità allo stato solido

Il diagramma di stato binario mostrato in figura 5.4 (costruito secondo la modalità descritta in figura 5.5) è un classico diagramma di completa miscibilità, o solubilità, allo stato solido.
Per comprenderne l'utilità studiamo, quale esempio, il caso di una lega contenente il 30% di B (figura 5.6): la lega da esaminare è indicata dalla verticale passante per il 30% di B.
I punti di intersezione della retta verticale al 30% di B con le linee del liquidus e del solidus rappresentano la temperatura di inizio e di fine solidificazione della lega (cioè all'incirca 1040°C e 1030°C[16]).

Per stabilire le fasi presenti sul diagramma è sufficiente tracciare una retta orizzontale in corrispondenza della temperatura prescelta, perpendicolarmente alla retta verticale indicante la composizione chimica: il punto di intersezione tra le due rette rappresenta il sistema nel suo complesso. Se tale punto cade nel campo di esistenza di un'unica fase, il sistema all'equilibrio è monofasico ed è costituito da quell'unica fase; in caso contrario il sistema è bifasico.
Riprendiamo in figura 5.7 la schematizzazione del diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido. Per la lega al 30% di B consideriamo tre punti distinti: il punto X, il punto Y e il punto Z definiti, rispettivamente, dalle temperature T_X, T_Y e T_Z.

---

[14] Si veda il paragrafo 5.2 del presente capitolo.

[15] Si ricordi che nel caso delle sostanze pure $C_i = 1$.

[16] Si riveda a questo proposito la figura 5.4.

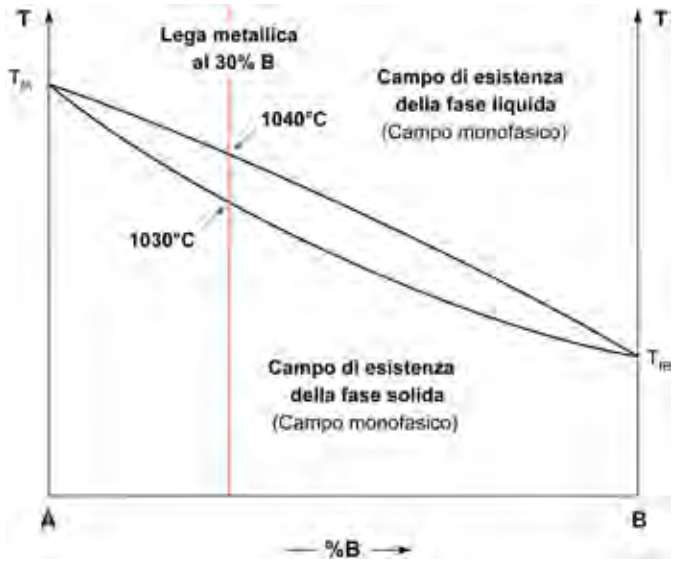


Figura 5.6 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido e rappresentazione di una lega al 30% di *B* e 70% di *A*.

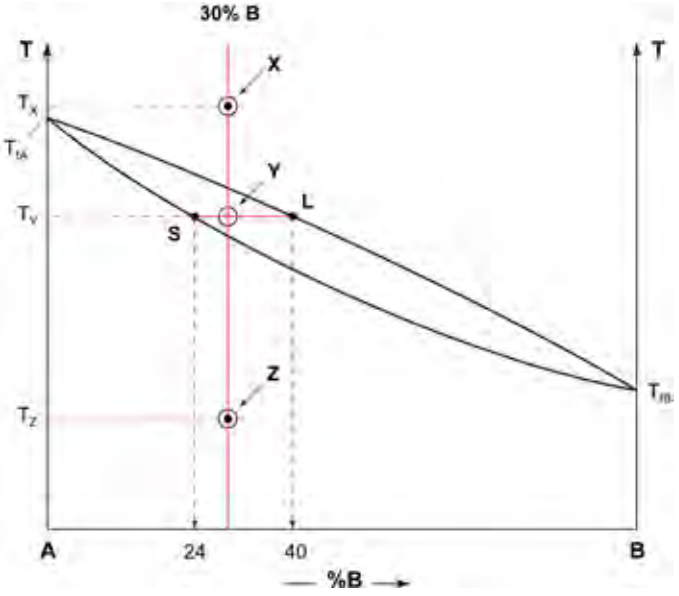


Figura 5.7 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido e rappresentazione di una lega con al 30% *B*: indicazione dei punti *X*, *Y* e *Z* alle temperature T_X, T_Y e T_Z.

Il sistema chimico, cioè l'intersezione delle due rette, è indicato da un cerchietto vuoto (○) mentre la fase è rappresentata da un puntino pieno (•). Poiché sia il punto X che il punto Z cadono all'interno di campi monofasici, il puntino rappresentativo dell'unica fase presente, coincide con il cerchietto del sistema. Questo significa che nel punto X il sistema è costituito da un liquido omogeneo (un'unica fase) mentre nel punto Z il sistema è costituito da un solido omogeneo (un'unica fase).
Differente è il caso del punto Y che si trova tra la linea del *liquidus* e quella del *solidus*. Qui il campo non è monofasico: per trovare le fasi presenti a quella temperatura è necessario muoversi lungo l'orizzontale tracciata in corrispondenza di T_Y fino ad incontrare i campi monofasici del liquido L e del solido S. Pertanto alla temperatura T_Y saranno presenti due fasi: la fase L (liquido) e la fase S (solido). Il sistema chimico, nel suo complesso, è sempre indicato da un cerchietto vuoto (punto Y) in corrispondenza dell'intersezione tra la retta verticale della lega al 30% di B e la retta orizzontale passante per T_Y. Le due fasi invece, cioè i due puntini pieni (L ed S), sono posizionati dove i due campi monofasici sono delimitati dalle linee del liquidus e del solidus. Il campo tra queste due linee è perciò un campo bifasico.

5.6 La composizione chimica delle fasi di un sistema

I diagrammi di stato sono utili perché consentono di determinare la composizione chimica delle fasi presenti in un sistema, nota la composizione chimica della lega e la temperatura.
La composizione chimica di una fase è facilmente determinabile: è sufficiente, partendo dal puntino pieno indicato sul diagramma, scendere in verticale e leggere il valore della composizione chimica della fase sull'asse delle ascisse.
Vediamo un semplice esempio: consideriamo sempre la figura 5.7 e fissiamo l'attenzione sul punto X a temperatura T_X.
Il sistema nel suo complesso ha composizione chimica pari al 30% di B e 70% di A; l'unica fase presente a quella temperatura è la fase liquida che ha composizione chimica pari al 30% di B e 70% di A. Poiché il sistema a quella temperatura è monofasico, il sistema coincide totalmente con l'unica fase presente e, quindi, il sistema e la fase hanno la stessa composizione chimica (il cerchietto vuoto ○ e il puntino pieno • coincidono). Ad analoghe conclusioni si giunge considerando il punto Z.
Diverso è invece il caso del punto Y che si trova in un campo bifasico cioè ad una temperatura alla quale sta avvenendo la solidificazione. Mentre il sistema descritto da Y (cerchietto vuoto) ha sempre una composizione chimica pari al 30% di B, le due fasi L ed S (puntini pieni) hanno una composizione chimica differente. La fase liquida L ha una composizione pari al 40% di B e 60% di A mentre la fase solida S ha una composizione pari al 24% di B e 76% di A: il cerchietto vuoto (○) e i due puntini pieni (•) non coincidono più.

5.7 La quantità delle fasi di un sistema e la regola della leva

Sempre mediante il diagramma di stato è possibile calcolare la quantità delle fasi presenti ad una data temperatura.

Quando il sistema è monofasico il problema ovviamente non si pone (figura 5.7): nei punti X e Z il sistema è costituito per il 100% da un'unica fase: a T_X il sistema è tutto in fase liquida omogenea, a T_Z è tutto in fase solida omogenea.

Il problema nasce quando il sistema è bifasico, come avviene ad esempio alla temperatura T_Y. A T_Y è nota la composizione chimica del sistema e delle singole fasi (vedi il precedente paragrafo 5.6) ma non sembra possibile stabilire quanto del 100% del sistema sia già solido e quanto invece sia ancora liquido.

Per ricavare questo dato si impiega la cosiddetta regola della leva. Si tratta di una semplice relazione matematica basata sul principio di conservazione della massa. Partendo dall'assunto che in un sistema bifasico la somma delle fasi è sempre pari a 100%, la regola della leva stabilisce che la quantità delle due fasi (Q_L e Q_S) è inversamente proporzionale alla distanza dal punto d'equilibrio del sistema stesso.

Si tratta di un'applicazione della leva del primo tipo di Archimede: il sistema nel suo complesso rappresenta il fulcro (la posizione del cerchietto ○) mentre la quantità delle fasi sono i pesi alle due estremità (i puntini •) posti a distanze opportune per garantire l'equilibrio (figura 5.8).

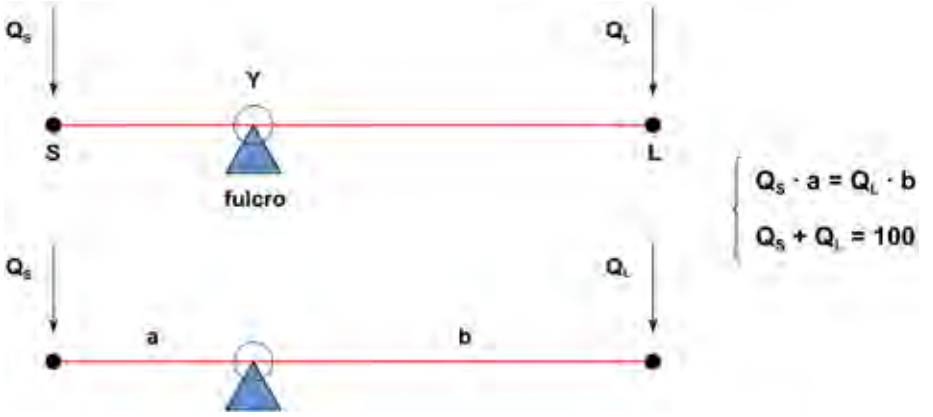


Figura 5.8 – Schematizzazione della regola della leva: Q_S e Q_L e rappresentano rispettivamente le quantità della fase solida S e della fase liquida L. La condizione d'equilibrio del sistema è il punto Y.

Detto a il segmento $\overline{SY}$ e b il segmento $\overline{YL}$, la quantità della fase solida Q_S e la quantità della fase liquida Q_L sono calcolabili mediante le seguenti formule:

$$Q_S = \frac{b}{a+b} \cdot 100\% \qquad Q_L = \frac{a}{a+b} \cdot 100\% \qquad [5.5]$$

Applicando l'equazione 5.5 alla temperatura T_Y del diagramma di figura 5.7 si ottiene:

$$Q_S = \frac{40-30}{40-24} \cdot 100 = 62{,}5\% \qquad Q_L = \frac{30-24}{40-24} \cdot 100 = 37{,}5\%$$

Questo significa che alla temperatura T_γ la quantità della fase solida è pari al 62,5% mentre la quantità della fase ancora liquida è 37,5%.

5.8 Fasi e costituenti strutturali (o microstrutture)

Un altro importante elemento da tenere presente nello studio dei diagrammi di stato è la fondamentale distinzione esistente tra fasi e costituenti strutturali.

Mentre la fase, come indicato in precedenza, è la porzione di un sistema chimico che ha identità di composizione chimica, stato di aggregazione, pressione e temperatura, il costituente strutturale (o microstruttura) è rappresentato invece dall'aggregazione di una o più fasi all'interno di un grano cristallino omogeneo o eterogeneo[17].

Consideriamo il caso, molto semplice, del diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido. Supponiamo di osservare dall'oculare di un microscopio quello che avviene durante la solidificazione.

Il sistema, qualunque sia la composizione chimica della lega, solidifica in modo omogeneo formando un'unica fase: tale fase ha sempre il medesimo reticolo e si aggrega sotto forma di cristalli omogenei seguendo il meccanismo di nucleazione ed accrescimento[18].

Una rappresentazione schematica del fenomeno è riportata in figura 5.9: essa mostra la solidificazione e il successivo raffreddamento della lega. Si noti che i cristalli sono omogenei e sono tutti identici tra loro: la fase è una sola (colorata in verde) ma si ripete identicamente nei vari grani cristallini, cioè nella microstruttura della lega solidificata. Il costituente strutturale (o microstruttura) è quindi descrivibile come grani cristallini omogenei di fase solida di colore verde.

5.9 Il diagramma di parziale miscibilità allo stato solido e la trasformazione eutettica

Non tutte le leghe metalliche sono formate da elementi chimici che hanno completa miscibilità allo stato solido. In molti casi i due elementi A e B sono miscibili tra loro fino ad un certo tenore composizionale oltre il quale si ha una lacuna di solubilità caratterizzata, ad esempio, da un'orizzontale eutettica. Esempi di leghe metalliche con parziale miscibilità allo stato solido e trasformazione eutettica sono le leghe alluminio-silicio, ferro-carbonio, rame-argento e piombo-stagno (figura 5.10).

---

[17] Nel diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido la differenza tra fase e microstruttura può non sembrare rilevante. In questo caso, infatti, vi è perfetta identità tra fase e costituente strutturale. Si tenga però presente che tale distinzione diviene fondamentale nel caso di costituenti strutturali complessi (con grani cristallini eterogenei) come quelli del diagramma di stato ferro-carbonio.

[18] A questo proposito si riveda quanto descritto nel paragrafo 2.7 del capitolo 2.

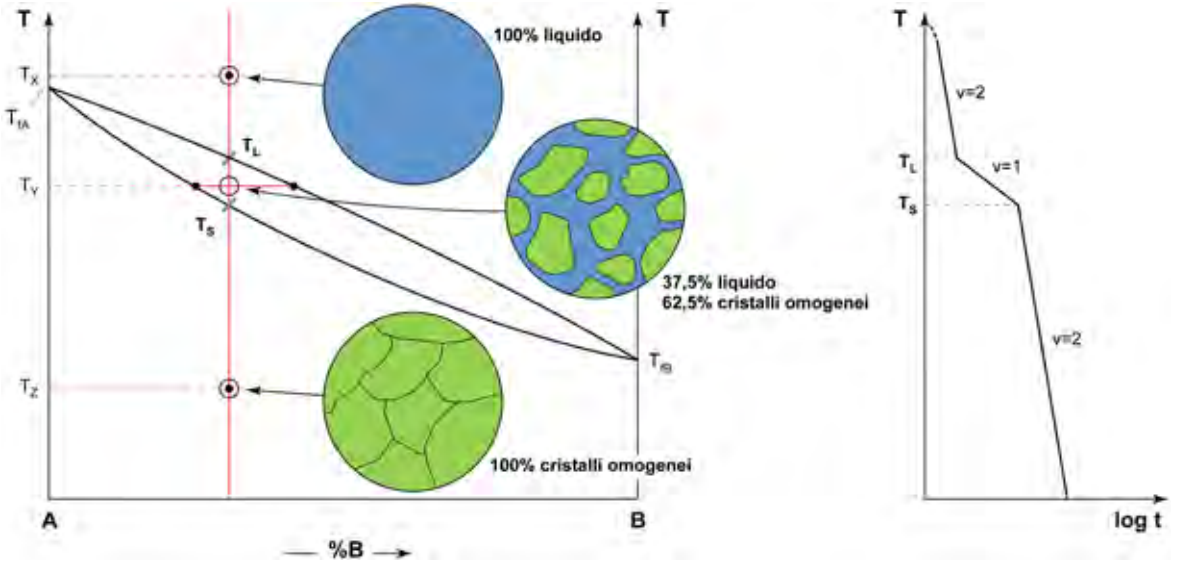


Figura 5.9 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido e rappresentazione della solidificazione e del successivo raffreddamento della lega al 30% di *B* e 70% di *A*.

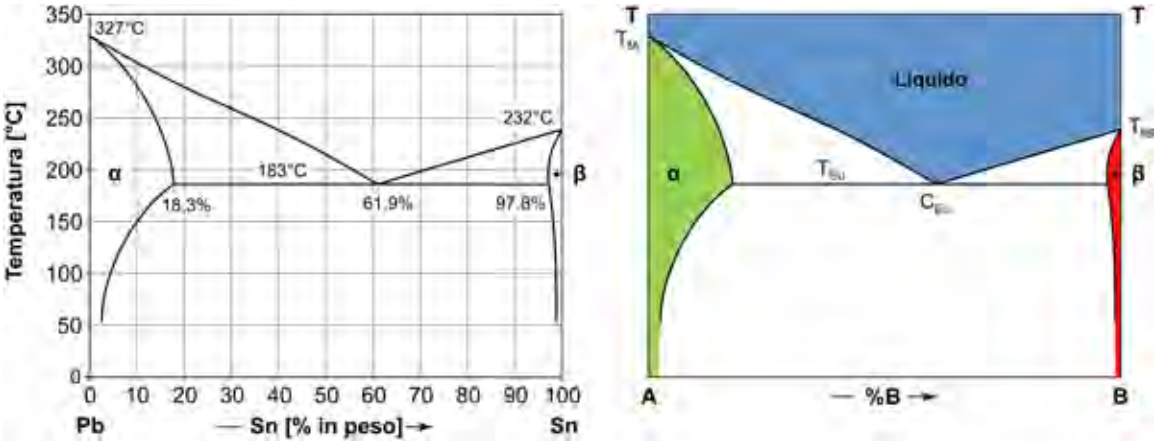


Figura 5.10 – Il diagramma di stato piombo-stagno (*Pb-Sn*) [tratto da ASM-H.3 1992] e la sua schematizzazione.

Prendiamo ora in esame la schematizzazione del diagramma di stato anch'essa riportata in figura 5.10. La temperatura di fusione del piombo (T_{fA} = 327°C) è posta lungo la verticale di sinistra e la temperatura di fusione dello stagno (T_{fB} = 232°C) lungo la verticale di destra. La linea orizzontale posta a temperatura T_{Eu} è detta orizzontale eutettica (183°C) mentre C_{Eu} indica la composizione della lega eutettica (61,9% di *B*). Nella parte alta del digramma è presente il campo monofasico del liquido (in colore azzurro) mentre, in

prossimità delle verticali di destra e di sinistra, sono indicati i campi monofasici di esistenza delle due fasi solide: a sinistra, di colore verde, la fase ricca in *A*, a destra, di colore rosso, la fase ricca in *B*. I due campi monofasici allo stato solido sono indicati con le lettere greche α e β a seconda che si riferiscano alla fase solida ricca in *A* (fase α) o ricca in *B* (fase β). Si nota chiaramente come la solubilità tra i due elementi *A* e *B* non valga per qualunque composizione chimica, come per il diagramma di completa miscibilità, ma sia limitata, a sinistra e a destra nel grafico, ad un preciso intervallo composizionale funzione della temperatura. Alla temperatura eutettica, ad esempio, il limite di solubilità di *B* nella fase α è 18,3%, mentre il limite di solubilità di *A* nella fase β è 2,2%[19].

Esaminiamo ora le differenti tipologie di leghe ottenibili attraverso raffreddamenti per successivi stati d'equilibrio; per ciascuna lega vengono valutate le fasi e i costituenti strutturali alle varie temperature. A questo proposito si osservi il diagramma di figura 5.11 (differente da quello di figura 5.10): per tale diagramma la composizione eutettica C_{Eu} è pari al 56% di *B* e i limiti di solubilità della fase α e della fase β sono compresi rispettivamente tra il 10% e il 32% e tra l'88% e il 93% di *B*.

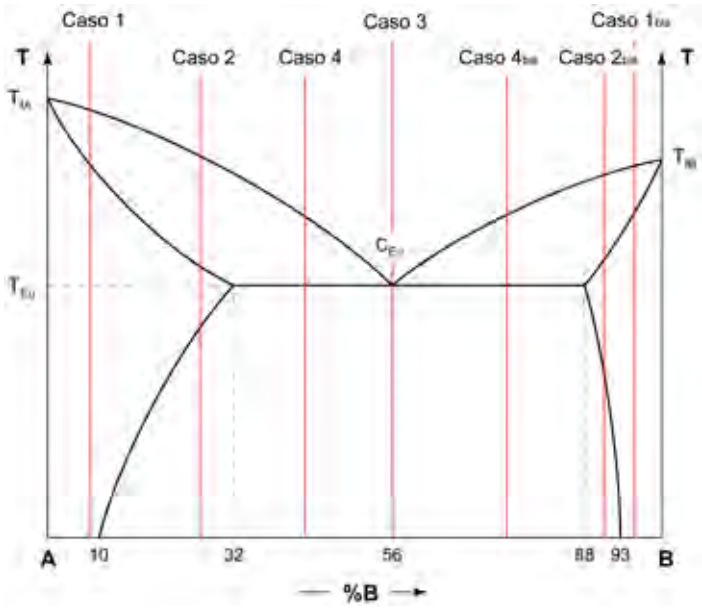


Figura 5.11 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica.

Caso 1 (leghe con *B* < 10%)

Si consideri dapprima una lega che, in fase solida, cada completamente nel campo monofasico α, ossia una lega con composizione in *B* inferiore al limite di solubilità di *B* nella fase α a temperatura ambiente (10%): questo avviene se, ad esempio, la composizione chimica è pari all'8% di *B* (figura 5.12).

[19] *Il limite di solubilità di B nella fase β è pari al 97,8%, cioè 2,2% di A. Poiché la fase β è ricca in B (da 97,8% a 100%) conviene esprimere la solubilità in termini di contenuto di A in β.*

Al termine della solidificazione, vi è completa solubilità dell'elemento chimico *B* nel reticolo della fase α; questa condizione rimane poi inalterata fino a temperatura ambiente. Il risultato ottenuto è perfettamente sovrapponibile a quanto già osservato per il diagramma di stato di completa miscibilità allo stato solido e, pertanto, la lega è costituita da grani cristallini omogenei di fase α (di colore verde). Anche la traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio è analoga a quella del diagramma di completa miscibilità allo stato solido.

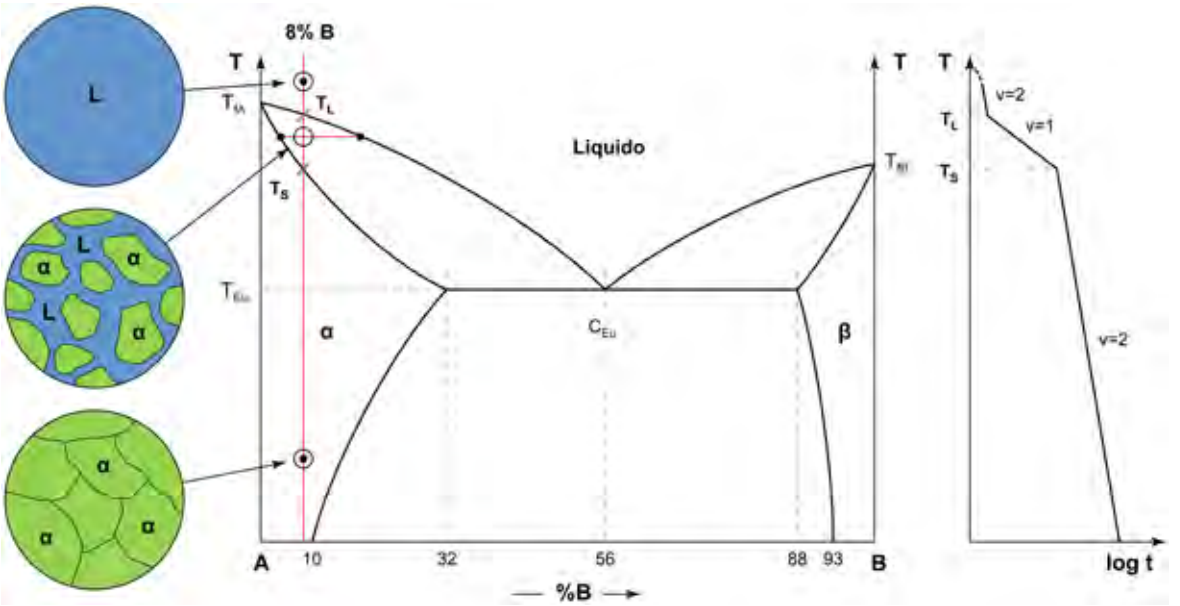


Figura 5.12 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega all'8% di *B*.

Caso 2 (leghe con 10% < *B* < 32%)

Prendiamo ora in esame la lega con un tenore di *B* pari al 24%, cioè una lega con tenore di *B* compreso tra il limite di solubilità di *B* nella fase α a temperatura ambiente (10%) e il limite di solubilità di *B* nella fase α alla temperatura eutettica (32%). L'esempio proposto è valido per qualunque composizione chimica nell'intervallo compreso tra il 10% e il 32% (figura 5.13).

In questo secondo caso si rileva un'importante differenza legata alla presenza di un limite di solubilità durante il raffreddamento della lega. Fino alla temperatura limite di solubilità, T_{Sol}, la lega è omogenea e la solidificazione avviene sotto forma di cristalli omogenei di fase α, tutti identici fra loro e di colore verde, in analogia alla lega all'8% di *B*. Al di sotto della temperatura di saturazione, cioè oltre il limite di solubilità, la quantità di *B* in eccesso nella fase α viene smiscelata, cioè separata a bordo grano sotto forma di fase β di colore rosso. A temperatura ambiente pertanto la lega è costituita da un aggregato di cristalli omogenei di fase α circondati da placchette a bordo grano di fase β.

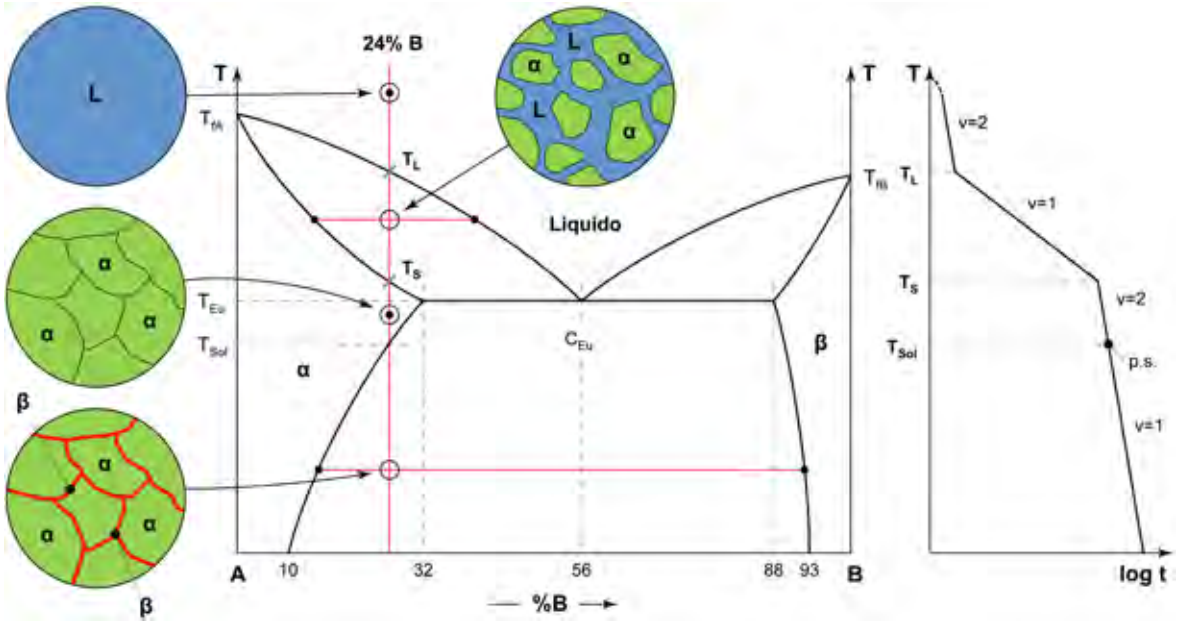


Figura 5.13 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega al 24% di *B*.

Si noti che la presenza di un limite di solubilità nelle leghe metalliche allo stato solido è del tutto simile all'esistenza di un limite di solubilità tra un soluto e un solvente liquido, come avviene nel caso dello zucchero nel thè.

La quantità di zucchero che può essere disciolta in una data quantità di thè è limitata. Essa è funzione della temperatura: più il thè è caldo, maggiore è la quantità di zucchero che può essere disciolta. Una volta superata la soglia di solubilità dello zucchero nel thè, lo zucchero in eccesso si separa, depositandosi sul fondo del recipiente.

Qualcosa di simile avviene per le leghe metalliche. Il limite di solubilità di un elemento in una fase è funzione della temperatura e, una volta superata la soglia di solubilità (nel caso di figura 5.13 la temperatura T_{Sol}), l'eccesso di *B* viene smiscelato a bordo grano sotto forma di β, ossia la fase ricca in *B* presente sul lato opposto del diagramma di stato.

Con la regola della leva è possibile calcolare la quantità delle due fasi del sistema a temperatura ambiente. La quantità di fase α in grani cristallini omogenei e di fase β sotto forma di placchette a bordo grano è:

$$Q_{\alpha\ cristalli\ omogenei} = \frac{93-24}{93-10} \cdot 100 \cong 83{,}1\% \qquad Q_{\beta\ placchette\ a\ bordo\ grano} = \frac{24-10}{93-10} \cdot 100 \cong 16{,}9\%$$

La traiettoria di raffreddamento non è molto diversa dai casi visti in precedenza (figura 5.9 e figura 5.12). L'unica particolarità è legata alla presenza di un punto di discontinuità in corrispondenza di T_{Sol} (indicato

sulla curva con *p.s.*, cioè punto singolare). Esso rappresenta una leggerissima variazione di pendenza della curva di raffreddamento, non rilevabile graficamente, che è conseguenza della formazione di fase β a bordo grano[20].

Caso 1bis (leghe con $B > 93\%$) e 2 bis (leghe con $88\% < B < 93\%$)

Conclusioni analoghe a quelle indicate nel caso 1 e nel caso 2 si ottengono considerando le leghe che cadono su lato opposto del diagramma, ovvero nel campo di esistenza della fase β.

Leghe con $B > 93\%$ hanno comportamento del tutto confrontabile a quello delle leghe con $B < 10\%$, avendo cura però di invertire le fasi (β al posto di α); analogamente la modalità di solidificazione delle leghe con $88\% < B < 93\%$ è simile a quella delle leghe aventi $10\% < B < 32\%$ (sempre però a fasi invertite).

Nel caso, ad esempio, di una lega con il 95% di *B* si ha, a temperatura ambiente, una struttura formata esclusivamente da grani omogenei di fase β di colore rosso (figura 5.14); per una lega con il 90% di *B* si osserva invece un aggregato di cristalli omogenei di fase β di colore rosso, circondati da placchette a bordo grano di fase α di colore verde (figura 5.15).

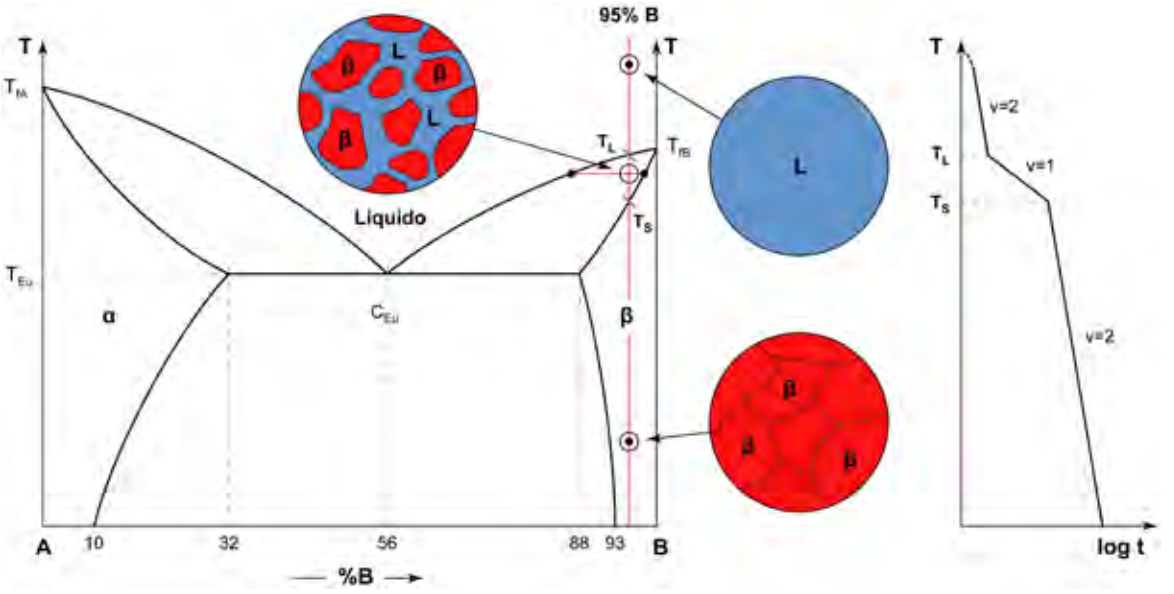


Figura 5.14 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega al 95% di *B*.

[20] *Poiché si passa da un sistema monofasico (cristalli omogenei di fase α) ad un sistema bifasico (cristalli omogenei di fase α e placchette a bordo grano di fase β) il valore del calore sensibile specifico, c, si modifica leggermente: questo è sufficiente a produrre una piccola variazione di pendenza della curva di raffreddamento. L'alterazione non è apprezzabile graficamente, anche grazie al fatto che l'asse delle ascisse è in scala logaritmica: per rendere ragione di tale discontinuità è pratica comune indicare un punto sulla traiettoria di raffreddamento che segnala la singolarità.*

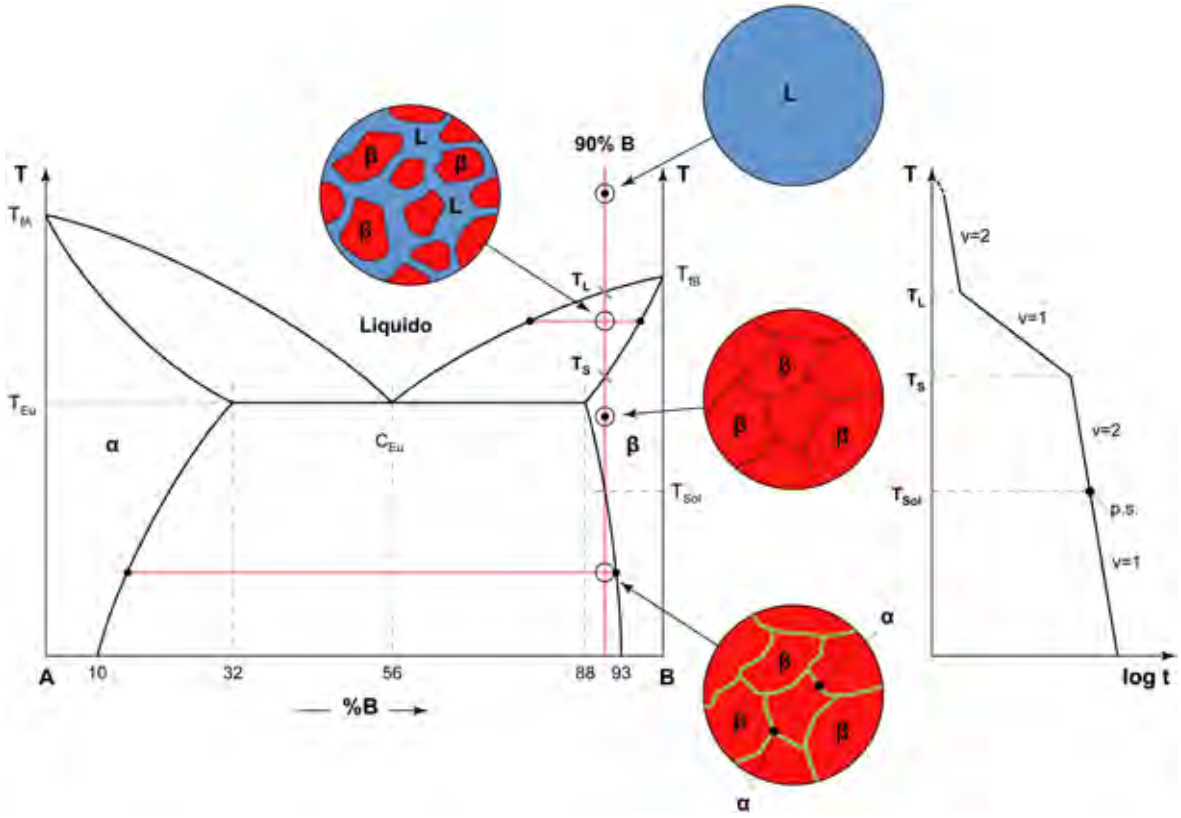


Figura 5.15 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega al 90% di *B*.

Caso 3 (lega eutettica, B = 56%)

Consideriamo ora ciò che si verifica quando la lega intercetta l'orizzontale eutettica a T_{Eu} durante la solidificazione, ossia quando, sul diagramma di stato di parziale miscibilità di figura 5.11, la composizione chimica in B è compresa tra il 32% e l'88%. L'orizzontale eutettica ha una peculiarità: essa rappresenta la più bassa temperatura a cui può avvenire la solidificazione della lega, inferiore rispetto a quella dei due elementi, A e B, da cui è formata[21].

Esaminiamo dapprima la lega di composizione eutettica C_{Eu} (B = 56%): le varie fasi della solidificazione e del successivo raffreddamento sono mostrate in figura 5.16.

[21] *Il termine eutettico deriva dal greco "eútēktos" e significa "che fonde bene" ad indicare il fatto che la lega eutettica fonde ad una temperatura più bassa rispetto ai due elementi da cui è formata.*

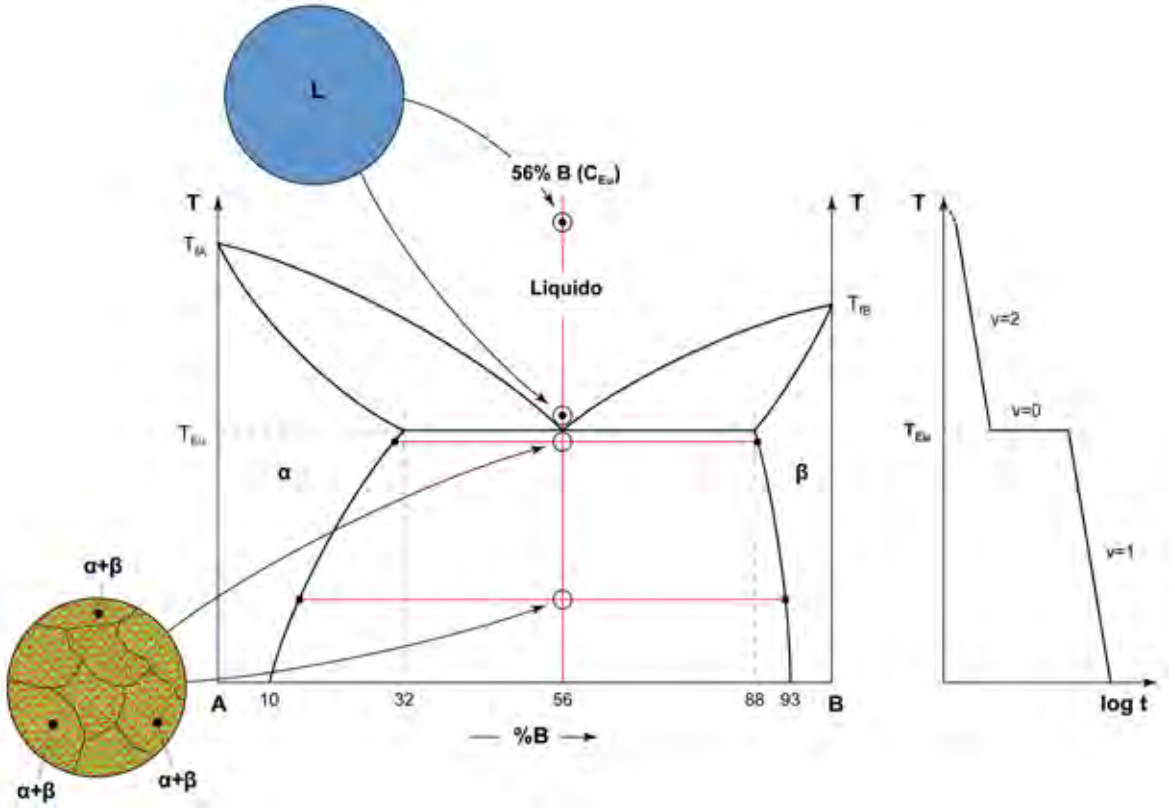


Figura 5.16 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega eutettica al 56% di *B*.

Fino ad un infinitesimo di grado sopra la temperatura eutettica il sistema è completamente liquido quindi, raggiunta T_{EU}, la lega solidifica e forma, per nucleazione ed accrescimento, una struttura cristallina caratterizzata dalle due fasi solide α e β. Alla temperatura di un infinitesimo di grado sotto T_{EU} il liquido è esaurito e il sistema è completamente in fase solida.

La microstruttura ottenuta seguendo tale modalità di solidificazione prende il nome di costituente strutturale eutettico. La particolarità della struttura eutettica è legata al fatto che le due fasi α e β non sono separate in grani omogenei ma sono intimamente connesse tra loro all'interno di ogni singolo grano. Si vengono cioè a formare grani cristallini eterogenei (non omogenei) in cui sono presenti contemporaneamente le due fasi α e β. Come mostrato in figura 5.17, la struttura eutettica può avere forma lamellare (la più tipica), globulare o aciculare a seconda della lega considerata.

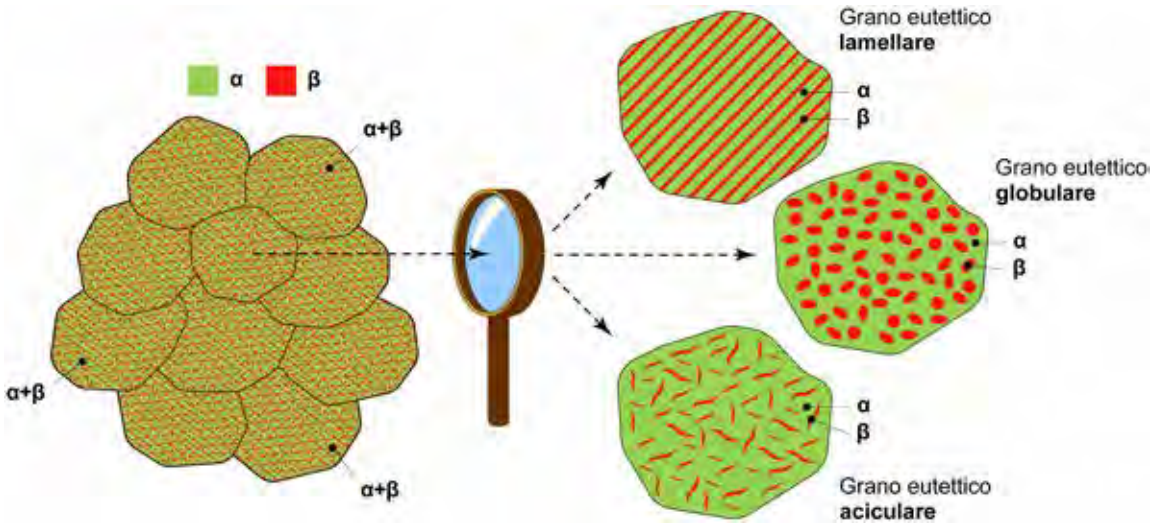


Figura 5.17 – Schematizzazione delle strutture eutettiche delle leghe metalliche.

Un infinitesimo di grado sotto T_{Eu}, la lega al 56% di B è formata dal 100% di cristalli eutettici. La quantità delle due fasi all'interno dei grani eutettici è calcolabile con la regola della leva. Si ha:

$$Q_{\alpha\ nei\ cristalli\ eutettici} = \frac{88-56}{88-32} \cdot 100 \cong 57{,}1\% \qquad Q_{\beta\ nei\ cristalli\ eutettici} = \frac{56-32}{88-32} \cdot 100 \cong 42{,}9\%$$

Ipotizzando che i cristalli eutettici siano di natura lamellare, questo significa che il 57,1% delle lamelle è costituito da fase α e il 42,9% da fase β.

Nel passaggio dalla temperatura eutettica a temperatura ambiente cambia la solubilità di B nella fase α (che passa dal 32% al 10%) e di A nella fase β (che passa dal 12% al 7%). Come conseguenza si ha una variazione del quantitativo delle due fasi lamellari nei cristalli eutettici. A temperatura ambiente la regola della leva dà il seguente risultato:

$$Q_{\alpha\ nei\ cristalli\ eutettici} = \frac{93-56}{93-10} \cdot 100 \cong 44{,}6\% \qquad Q_{\beta\ nei\ cristalli\ eutettici} = \frac{56-10}{93-10} \cdot 100 \cong 55{,}4\%$$

Questo indica che, anche se il sistema è sempre costituito dal 100% di cristalli eterogenei lamellari, la quantità delle due fasi è ora leggermente differente: 44,6% di α e 55,4% di β.

Durante la trasformazione eutettica la traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio subisce una sostanziale modificazione rispetto a quanto visto in precedenza. Mentre a temperature superiori o inferiori a T_{Eu} la legge di raffreddamento segue un andamento noto[22], all'orizzontale eutettica si ha sempre

[22] *L'andamento delle traiettorie di raffreddamento al di sopra e al di sotto dell'orizzontale eutettica è analogo a quanto osservato per il raffreddamento dei sistemi chimici aventi uno stato d'aggregazione omogeneo (tutto liquido o tutto solido).*

la termostatazione. Questo dipende dal fatto che alla temperatura T_{Eu} la varianza del sistema vale[23]:

$$V = C_i + M - F = 2 + 1 - 3 = 0$$

cosa che comporta il mantenimento della temperatura a livelli costanti fin tanto che non si è conclusa la solidificazione (il sistema non ha gradi libertà). L'arresto isotermo è tipico di tutte le orizzontali eutettiche ed è analogo a ciò che avviene durante la solidificazione dei metalli puri (figura 5.5).

Caso 4 (leghe ipoeutettiche con 32% < *B* < 56%) e Caso 4bis (leghe ipereutettiche con 56% < *B* < 88%)[24]

Veniamo ora al caso più generale delle leghe ipoeutettiche ed ipereutettiche del diagramma di parziale miscibilità allo stato solido.

Osserviamo dapprima l'evoluzione della lega ipoeutettica al 40% di *B* durante la solidificazione e il successivo raffreddamento (vedi figura 5.18).

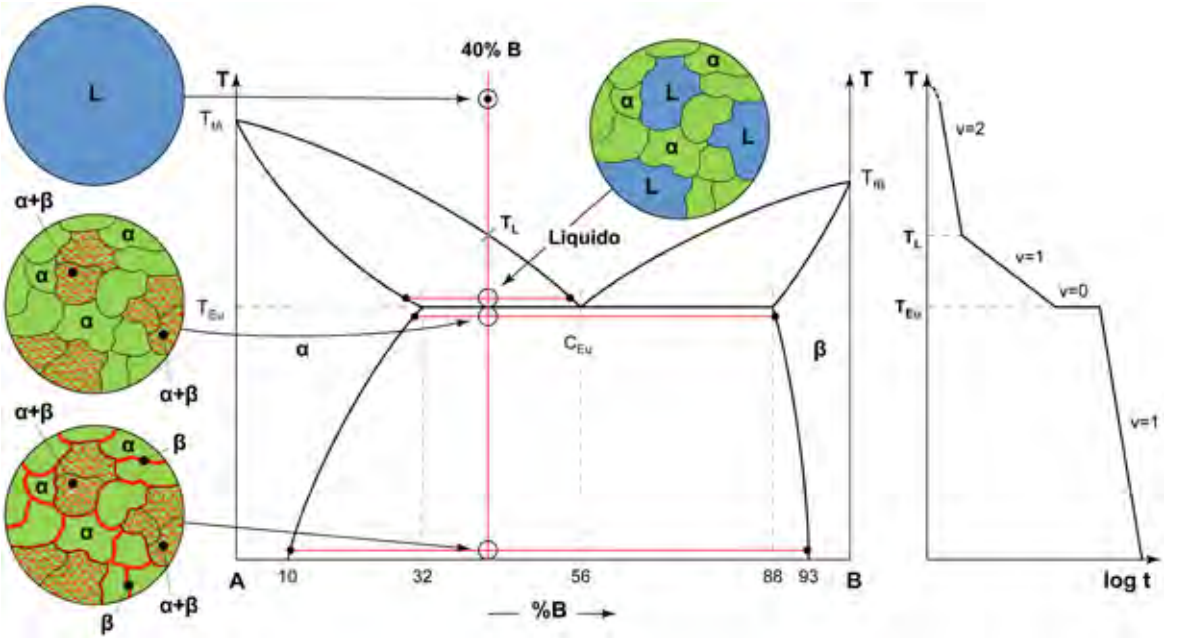


Figura 5.18 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega ipoeutettica al 40% di *B*.

[23] *Si tenga presente che durante la solidificazione coesistono tre fasi: la fase α, la fase β e il liquido.*

[24] *I prefissi ipo- e iper- derivano dal greco e sono spesso usati in correlazione/contrapposizione per indicare rispettivamente condizioni inferiori o superiori ad un livello considerato normale. Nel caso specifico il riferimento rispetto al quale trovarsi "sopra" o "sotto" è la lega di composizione eutettica.*

La lega di figura 5.18 contiene una percentuale di A pari al 60% (il complemento a 100 del 40% di B), ossia un tenore di A molto maggiore rispetto a quello che ha la lega di composizione eutettica (44% di A e 56% di B). Pertanto, prima di poter dare origine alla trasformazione eutettica a T_{Eu}, la lega deve modificare la sua composizione chimica e smiscelare la quantità di A in eccesso. Questo fenomeno si verifica durante la fase iniziale della solidificazione, tra le temperature T_L e T_{Eu}, quando dal liquido si separa una frazione solida di cristalli omogenei di fase α (cioè la fase ricca in A). Conseguentemente, una volta giunti ad un infinitesimo di grado sopra la temperatura eutettica, il sistema è costituito in parte da cristalli omogenei di fase α e in parte da liquido che ha raggiunto la composizione C_{Eu}[25].

A T_{Eu} si ha la trasformazione eutettica: essa coinvolge solamente il liquido rimasto che va a formare il costituente strutturale lamellare. A valle della trasformazione eutettica il sistema è quindi costituito da grani omogenei di fase α formatisi tra T_L e T_{Eu} e da grani eutettici lamellari di fase α e fase β, formatisi a T_{Eu} dal liquido rimasto a quella temperatura.

Calcoliamo con la regola della leva le fasi presenti a monte e a valle della temperatura eutettica.

Ad un infinitesimo di grado sopra T_{Eu} si ha:

$$Q_\alpha = \frac{56-40}{56-32} \cdot 100 \cong 66{,}7\% \qquad Q_{liquido} = \frac{40-32}{56-32} \cdot 100 \cong 33{,}3\%$$

dove, come osservato in precedenza, la fase α è in cristalli omogenei.

Poiché la trasformazione eutettica coinvolge solo il liquido presente nel sistema a quella temperatura, le quantità dei costituenti strutturali a valle di T_{Eu} sono:

- 66,7% di cristalli omogenei di fase α (che passano invariati durante la trasformazione eutettica);
- 33,3% di cristalli eutettici di fase $\alpha+\beta$ (ossia la quantità di liquido presente un infinitesimo di grado sopra T_{Eu} che subisce la trasformazione eutettica).

Ad un infinitesimo di grado sotto T_{Eu}, si ha invece:

$$Q_\alpha = \frac{88-40}{88-32} \cdot 100 \cong 85{,}7\% \qquad Q_\beta = \frac{40-32}{88-32} \cdot 100 \cong 14{,}3\%$$

Le quantità delle due fasi α e β così calcolate rappresentano la totalità delle fasi presenti nel sistema a quella temperatura (cioè ad un infinitesimo di grado sotto T_{Eu}). Pertanto, al termine della trasformazione eutettica, la distribuzione delle fasi nei due costituenti strutturali è:

- 66,7% di cristalli omogenei (66,7% di fase α),
- 33,3% di cristalli eutettici lamellari contenenti il 19%[26] di fase α e il 14,3% di fase β[27].

---

[25] *I grani cristallini che si separano dal liquido prima della trasformazione eutettica vengono anche chiamati cristalli pro-eutettici.*

[26] *La fase α presente nel costituente strutturale eutettico (19%) si ricava come differenza tra il totale della fase α calcolato ad un infinitesimo di grado sotto T_{Eu} (85,7%) meno la quota parte di fase α che è già presente nei cristalli omogenei (66,7%). Questo può essere fatto perché la regola della leva permette di calcolare la totalità delle fasi presenti in un sistema ad una data temperatura.*

[27] *Tutte le percentuali delle fasi calcolate con la regola della leva si riferiscono alla totalità del sistema chimico e non ai singoli costituenti strutturali.*

Infine, nel passaggio dalla temperatura eutettica alla temperatura ambiente, si ha il fenomeno della variazione di solubilità delle due fasi (cambia la solubilità di B nella fase α e di A nella fase β). Questo comporta una duplice alterazione della struttura:

- nei cristalli omogenei di fase α, formatisi prima di giungere a T_{Eu}, si ha il fenomeno dello smiscelamento, con formazione di placchette di fase β a bordo grano (come si è visto per la lega di figura 5.13)
- nella microstruttura formatasi all'eutettico cambia la quantità relativa delle due fasi lamellari (come si è visto per la lega di figura 5.16).

Pertanto a temperatura ambiente la lega al 40% di B è costituita da:

- cristalli omogenei di fase α,
- placchette di fase β (depositatesi a bordo grano dei cristalli omogenei di fase α)
- cristalli eutettici lamellari di fase $\alpha+\beta$.

Per quest'ultima condizione (temperatura ambiente) si è deciso di tralasciare il calcolo di dettaglio della quantità delle fasi all'interno dei vari costituenti strutturali: tale calcolo, benché fattibile, presenta alcune problematiche che esulano dalla trattazione di questo testo.

È necessario ora soffermarsi sulla traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio della lega al 40% di B: essa riunisce in un unico grafico le caratteristiche, già esaminate, del raffreddamento della lega al 24% di B (figura 5.13) e della lega al 56% di B (figura 5.16).

Dopo un primo tratto in cui la traiettoria di raffreddamento è quella tipica di un sistema allo stato liquido ($V = 2$), si ha l'iniziale solidificazione con formazione di cristalli omogenei di fase α tra T_L e T_{Eu}: in tale zona le fasi sono 2 ($V = 1$) e la pendenza cambia perché entra in gioco, oltre al calore sensibile Q_s, anche il calore latente di solidificazione Q_l.

Giunti alla temperatura eutettica T_{Eu}, la varianza diviene nulla ($V = 0$) e si ha il mantenimento isotermo finché non si è conclusa la solidificazione. Successivamente la lega si raffredda fino a temperatura ambiente con pendenza della curva analoga a quella dello stato liquido iniziale (il sistema è completamente allo stato solido). Si noti che in quest'ultima zona la varianza è pari ad 1 ($V = 1$) perché sono presenti le due fasi α e β[28].

Il caso delle leghe ipereutettiche è analogo a quello delle leghe ipoeutettiche, avendo cura di invertire le fasi del sistema. Si consideri ad esempio la generica lega ipereutettica al 70% di B (figura 5.19).

L'unica differenza con le leghe ipoeutettiche è data dal fatto che in questo caso vi è un eccesso di B rispetto alla lega eutettica di riferimento (70% di B nella lega ipereutettica contro 56% di B della lega eutettica). Ne consegue che, durante la solidificazione, il sistema tra T_L e T_{Eu} separa cristalli omogenei di fase β (la fase ricca in B) per dare origine, una volta giunti a T_{Eu}, ad un liquido di composizione eutettica. A T_{Eu} il liquido

[28] Quest'ultima specificazione è piuttosto importante perché dovrebbe far riflettere il lettore sul fatto che la maggiore o minore pendenza della curva di raffreddamento non va mai correlata al valore della varianza del sistema in quell'intervallo. Il caso di figura 5.18 è emblematico: le traiettorie più pendenti hanno varianza pari a due quando il sistema è completamente liquido e varianza pari a uno quando è completamente solido.

si trasforma nel costituente strutturale lamellare tipico dell'eutettico mentre i cristalli omogenei di fase β restano invariati.

Infine, durante il successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente, si ha lo smiscelamento della fase α in placchette a bordo grano dei cristalli omogenei di β e la modificazione delle quantità relative delle fasi α e β lamellari all'interno dei grani eutettici.

A temperatura ambiente, una generica lega ipereutettica ha i seguenti costituenti strutturali:

- cristalli omogenei di fase β,
- placchette di fase α (depositatesi a bordo grano dei cristalli omogenei di fase β)
- cristalli eutettici lamellari di fase α+β.

La traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio della lega ipereutettica al 70% di *B* è identica a quella della lega ipoeutettica al 40% di *B*.

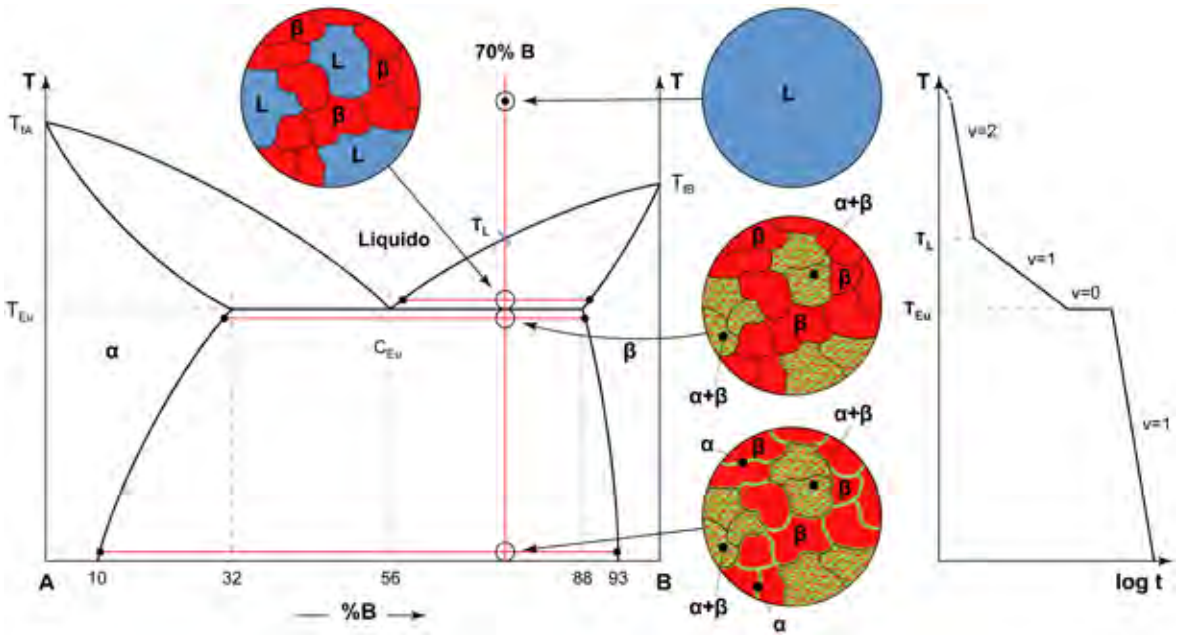


Figura 5.19 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica e rappresentazione della solidificazione di una generica lega ipereutettica al 70% di *B*.

5.10 Il diagramma di parziale miscibilità allo stato solido e la trasformazione peritettica

Nei diagrammi di parziale miscibilità allo stato solido può essere presente, in alternativa all'orizzontale eutettica, la cosiddetta trasformazione o orizzontale peritettica. Esempi di leghe metalliche con parziale miscibilità allo stato solido e trasformazione peritettica sono le leghe rame-zinco, ferro-carbonio e platino-argento (figura 5.20).

Con riferimento alla schematizzazione riportata in figura 5.20, si osserva che nella parte alta del diagramma

è presente il campo monofasico del liquido di colore azzurro mentre, in prossimità delle verticali di destra e di sinistra, sono indicati i campi monofasici di esistenza delle due fasi solide: a sinistra, di colore verde, la fase α ricca in *A*, a destra, di colore rosso, la fase β ricca in *B*. La linea orizzontale posta a temperatura T_{Pe} è detta orizzontale peritettica (1186° C) mentre C_{Pe} è la lega di composizione peritettica (44,7%).

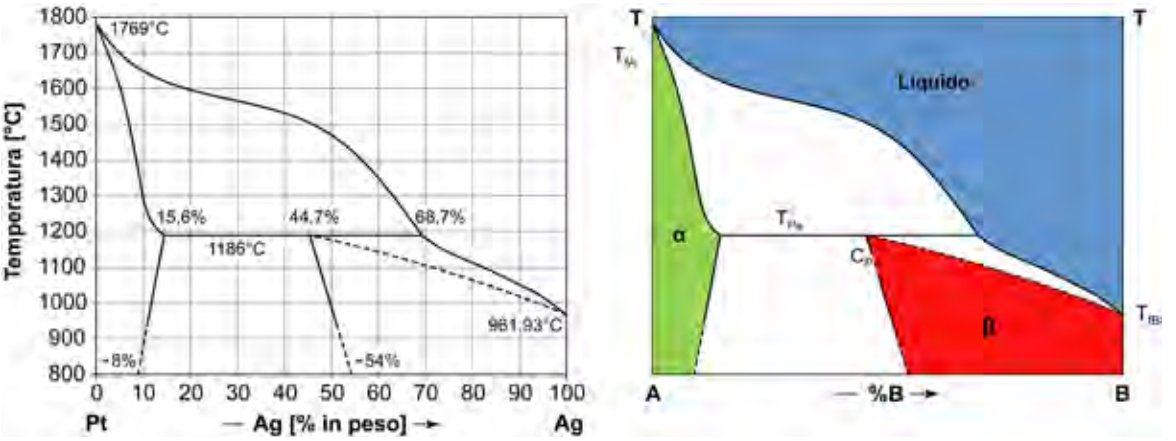


Figura 5.20 – Il diagramma di stato platino-argento (*Pt-Ag*) [tratto da ASM-H.3 1992] e la sua schematizzazione.

Esaminiamo ora, su un generico diagramma di stato di parziale miscibilità con trasformazione peritettica, le differenti tipologie di leghe ottenibili attraverso raffreddamenti per successivi stati d'equilibrio; per ciascuna lega vengono valutate le fasi e i costituenti strutturali alle varie temperature. A questo proposito si osservi il diagramma di figura 5.21 (differente da quello di figura 5.20): per tale diagramma la composizione peritettica C_{Pe} è pari al 57% di *B* e i limiti di solubilità sono compresi tra il 4% e il 12% di *B* per la fase α e tra il 52% e il 57% di *B* per la fase β.

Caso 1 (leghe con $B < 4\%$)

Le leghe con tenore di *B* inferiore al 4% non intercettano l'orizzontale peritettica: la loro modalità di solidificazione/raffreddamento è del tutto analoga a quella di figura 5.12 (Caso 1 del diagramma di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica).

Caso 2 (leghe con $4\% < B < 12\%$)

Anche le leghe con tenore di *B* compreso tra il 4% e il 12% non intercettano l'orizzontale peritettica: la loro modalità di solidificazione/raffreddamento è del tutto analoga a quella di figura 5.13 (Caso 2 del diagramma di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica).

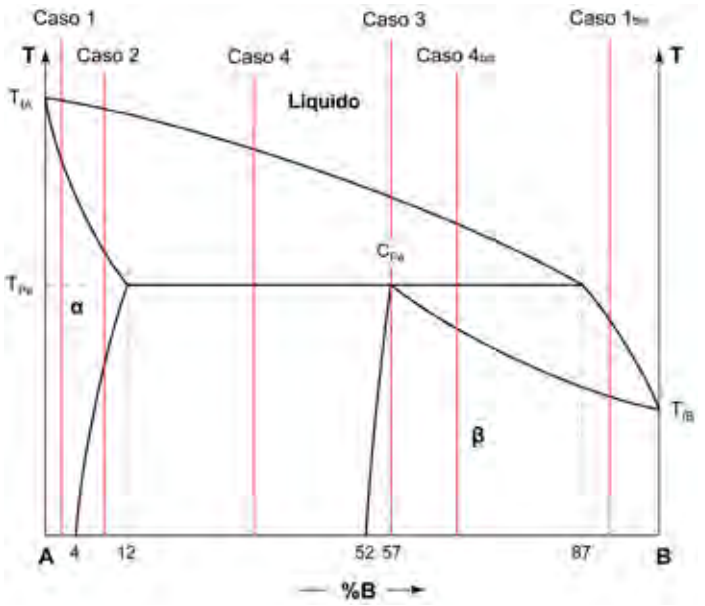


Figura 5.21 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione peritettica.

Caso 1bis (leghe con $B > 87\%$)

Le leghe con tenore di B maggiore dell'87% non intercettano l'orizzontale peritettica: la loro modalità di solidificazione/raffreddamento è del tutto analoga a quella di figura 5.14 (Caso 1bis del diagramma di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione eutettica).

Caso 3 (lega peritettica con $B = 57\%$)

Il primo caso da esaminare si riferisce alla lega peritettica avente $B = 57\%$ (figura 5.22).

La lega inizia a solidificare a partire dalla temperatura T_L con formazione di cristalli omogenei di fase α. Successivamente la solidificazione continua fino ad un infinitesimo di grado sopra T_{Pe}, temperatura dove si ha fase α in cristalli omogenei e liquido secondo le quantità calcolabili con la regola della leva:

$$Q_\alpha = \frac{87-57}{87-12} \cdot 100 \cong 40\% \qquad Q_{liquido} = \frac{57-12}{87-12} \cdot 100 \cong 60\%$$

A T_{Pe} avviene la trasformazione peritettica, assimilabile ad una sorta di reazione chimica tra reagenti e prodotti[29]. Il liquido e la fase α in cristalli omogenei fungono da reagenti che originano, quale prodotto, la fase β, anch'essa in cristalli omogenei. In sintesi si ha:

$$liquido + \alpha \rightarrow \beta$$

[29] *Durante la trasformazione peritettica, di fatto, non avviene alcuna reazione chimica: tale concetto è stato utilizzato per evidenziare che le fasi e i costituenti strutturali presenti prima della trasformazione peritettica non hanno nulla in comune con le fasi e i costituenti strutturali al termine della stessa.*

Da notare che la microstruttura che si forma durante la trasformazione peritettica è costituita sempre da cristalli omogenei.

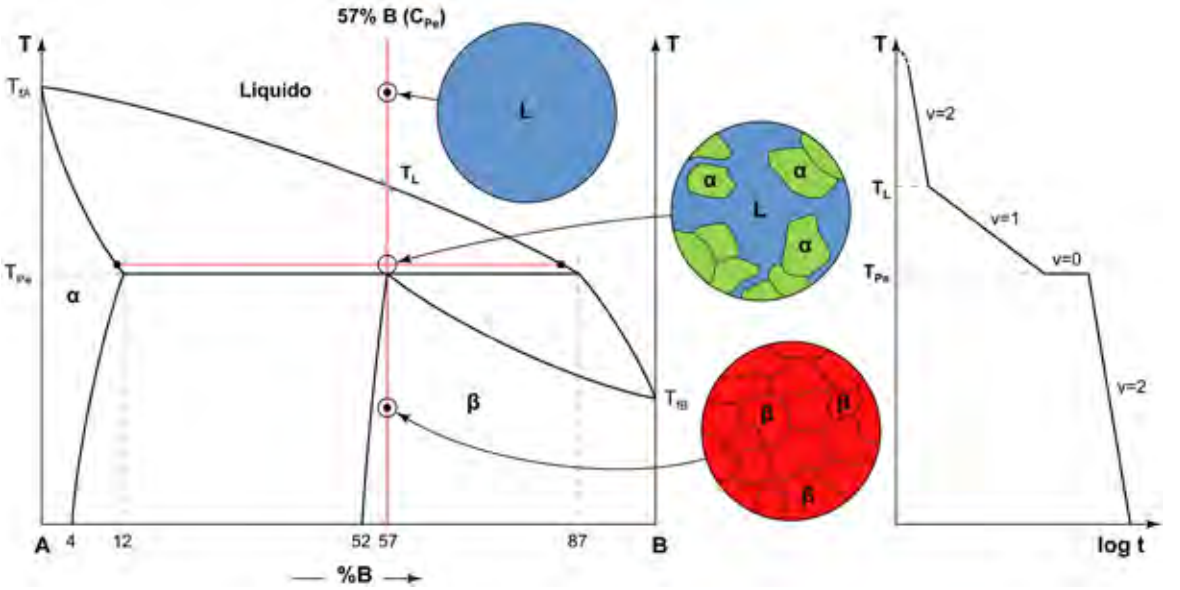


Figura 5.22 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione peritettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento della lega peritettica al 57% di B.

La traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio è simile a quella delle leghe di figura 5.18 o 5.19. Sopra a T_L la curva di raffreddamento è quella tipica di un sistema allo stato liquido ($V = 2$). Successivamente, tra T_L e T_{Pe}, si ha la parziale solidificazione ($V = 1$): la pendenza della traiettoria diviene meno accentuata a causa della necessità di smaltire, durante il passaggio di stato, anche il calore latente di solidificazione Q_l. Alla temperatura peritettica T_{Pe}, la varianza vale:

$$V = C_i + M - F = 2 + 1 - 3 = 0$$

e, come per la trasformazione eutettica, si ha il mantenimento isotermo con arresto della temperatura finché la solidificazione non si è conclusa. Infine, quando ormai il sistema è completamente allo stato solido, la lega si raffredda fino a temperatura ambiente con pendenza della curva analoga a quella del primo tratto allo stato liquido.

Caso 4 (lega con 12% < *B* < 52%)[30]

Consideriamo la composizione chimica al 32% di *B* (figura 5.23). Come nel caso precedente, la lega inizia la solidificazione a T_L formando cristalli omogenei di fase α. La loro quantità aumenta fino all'orizzontale peritettica. A monte di T_{Pe} la quantità delle due fasi è:

$$Q_\alpha = \frac{87-32}{87-12}\cdot 100 \cong 73{,}3\% \qquad Q_{liquido} = \frac{32-12}{87-12}\cdot 100 \cong 26{,}7\%$$

mentre a valle del peritettico il sistema è formato sia da fase α che da fase β nelle seguenti quantità:

$$Q_\alpha = \frac{57-32}{57-12}\cdot 100 \cong 55{,}6\% \qquad Q_\beta = \frac{32-12}{57-12}\cdot 100 \cong 44{,}4\%$$

La trasformazione peritettica è così schematizzabile:

$$liquido + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$$

dove le fasi solide α e β sono entrambe in cristalli omogenei.

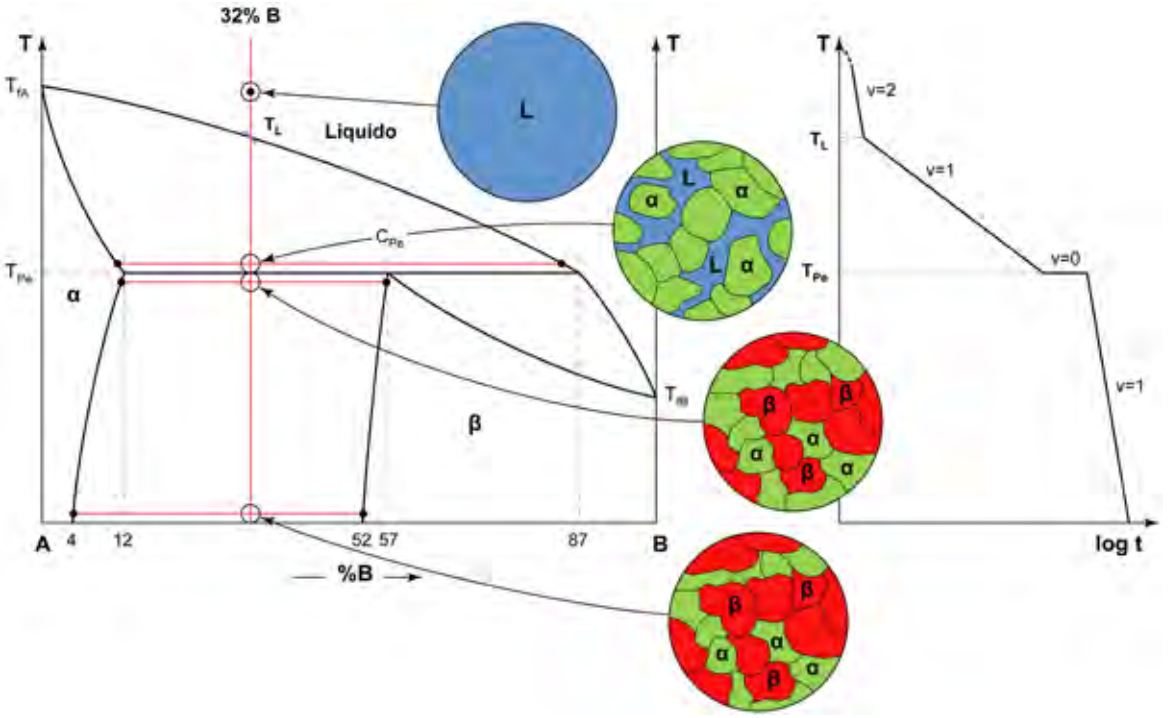


Figura 5.23 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione peritettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento della lega al 32% di *B*.

[30] *Nel caso dell'orizzontale peritettica non vengono usati i prefissi ipo- e iper- per indicare leghe di composizione chimica inferiore o superiore al valore peritettico.*

Nel passaggio dalla temperatura peritettica a temperatura ambiente si osserva la variazione di solubilità delle due fasi. In questo caso, essendo già presenti entrambe le fasi a T_{Pe}, lo smiscelamento va ad arricchire i cristalli preesistenti senza dar origine ad una nuova fase (come invece avviene nel caso, ad esempio, di figura 5.13 o 5.15). Il calcolo delle fasi a temperatura ambiente dà il seguente risultato:

$$Q_\alpha = \frac{52-32}{52-4} \cdot 100 \cong 41{,}7\% \qquad Q_\beta = \frac{32-4}{52-4} \cdot 100 \cong 58{,}3\%$$

Il quantitativo delle due strutture a temperatura ambiente (cristalli omogenei di fase α e cristalli omogenei di fase β) è, come si vede, leggermente differente rispetto a quanto calcolato a valle di T_{Pe}.
La traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio è analoga a quella del Caso 3[31].

Caso 4bis (lega con 57% < *B* < 87%)

La composizione presa a riferimento ha il 70% di B (figura 5.24).
La lega inizia a solidificare a partire dalla temperatura T_L con formazione di cristalli omogenei di fase α. Giunti ad un infinitesimo di grado sopra T_{Pe}, la quantità di liquido e di fase α in cristalli omogenei è:

$$Q_\alpha = \frac{87-70}{87-12} \cdot 100 \cong 22{,}7\% \qquad Q_{liquido} = \frac{70-12}{87-12} \cdot 100 \cong 77{,}3\%$$

A T_{Pe} si ha la trasformazione peritettica: essa coinvolge il liquido e i cristalli omogenei di fase α per dare origine a liquido e cristalli omogenei di fase β secondo la reazione:

$$liquido + \alpha \rightarrow liquido + \beta$$

Terminata la trasformazione peritettica il sistema è, come si può notare, ancora parzialmente liquido. Per effetto del successivo raffreddamento, la lega completa la sua solidificazione alla temperatura T_S, sotto forma di cristalli omogenei di fase β.
Val la pena di sottolineare la forma della traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio tra T_L e T_S. Se al peritettico vi è un arresto isotermo (come è tipico di tutte le orizzontali), tra T_L e T_{Pe} e tra T_{Pe} e T_S, la pendenza delle traiettorie di raffreddamento è confrontabile e meno accentuata rispetto a quanto si osserva per temperature superiori a T_L o inferiori a T_S: questo dipende ovviamente dal fatto che in tali intervalli (T_L - T_{Pe} e T_{Pe} - T_S), è presente contemporaneamente fase solida e fase liquida.

[31] *Si ricordi che, a valle di T_{Pe}, la traiettoria di raffreddamento per successivi stati d'equilibrio ha il medesimo andamento sia per il Caso 3 che per il Caso 4 poiché il sistema è completamente solido: questo a prescindere dal fatto che, per temperature inferiori di T_{Pe}, nel Caso 3 la varianza è pari a 2, mentre nel Caso 4 è uguale a 1.*

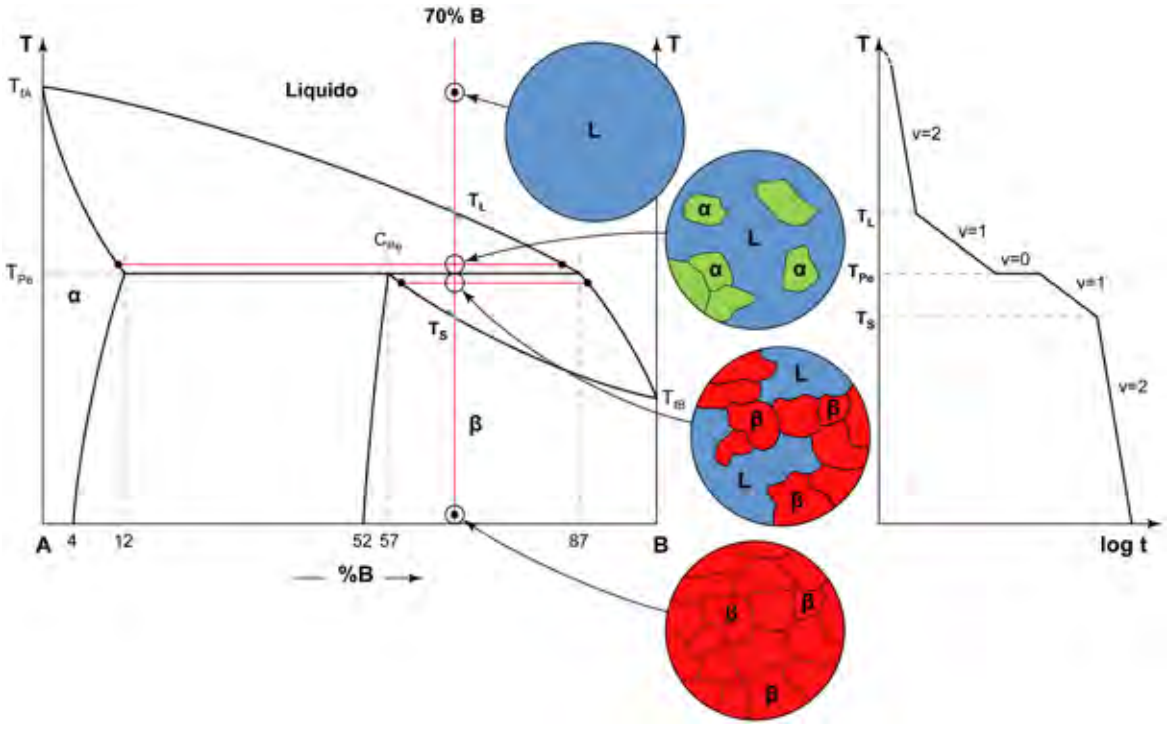


Figura 5.24 – Schematizzazione di un generico diagramma di stato di parziale miscibilità allo stato solido con trasformazione peritettica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento della lega al 70% di *B*.

5.11 Fasi intermedie

Spesso i diagrammi di stato binari delle leghe metalliche sono più complessi di quanto visto nei paragrafi precedenti: normalmente essi evidenziano differenti trasformazioni strutturali, non una soltanto[32]. La presenza di queste trasformazioni strutturali a varie temperature è legata all'esistenza di fasi di composizione chimica intermedia tra il metallo puro *A* e il metallo puro *B*[33].

Un tipico esempio è il diagramma di stato rame-zinco (figura 5.25). Oltre alla fase liquida (di colore azzurro), alla fase α (ricca in rame, di colore verde) ed alla fase η (ricca in zinco, di colore rosso) sono presenti anche le fasi β, γ, δ ed ε (tutte rappresentate in giallo): queste fasi intermedie hanno un campo d'esistenza avente composizione chimica variabile in funzione della temperatura e derivano, nel caso di specie, da differenti trasformazioni strutturali peritettiche.

---

[32] Nei diagrammi di stato studiati nei paragrafi precedenti di questo capitolo si è sempre considerato il caso di un'unica trasformazione strutturale (eutettica o peritettica).

[33] Nei diagrammi di stato studiati nei paragrafi precedenti di questo capitolo si è sempre considerato il caso dell'esistenza di un'unica fase solida (diagramma di completa miscibilità allo stato solido) oppure di due fasi solide (diagrammi di parziale miscibilità allo stato solido), ricche rispettivamente del metallo A (fase α) e del metallo B (fase β).

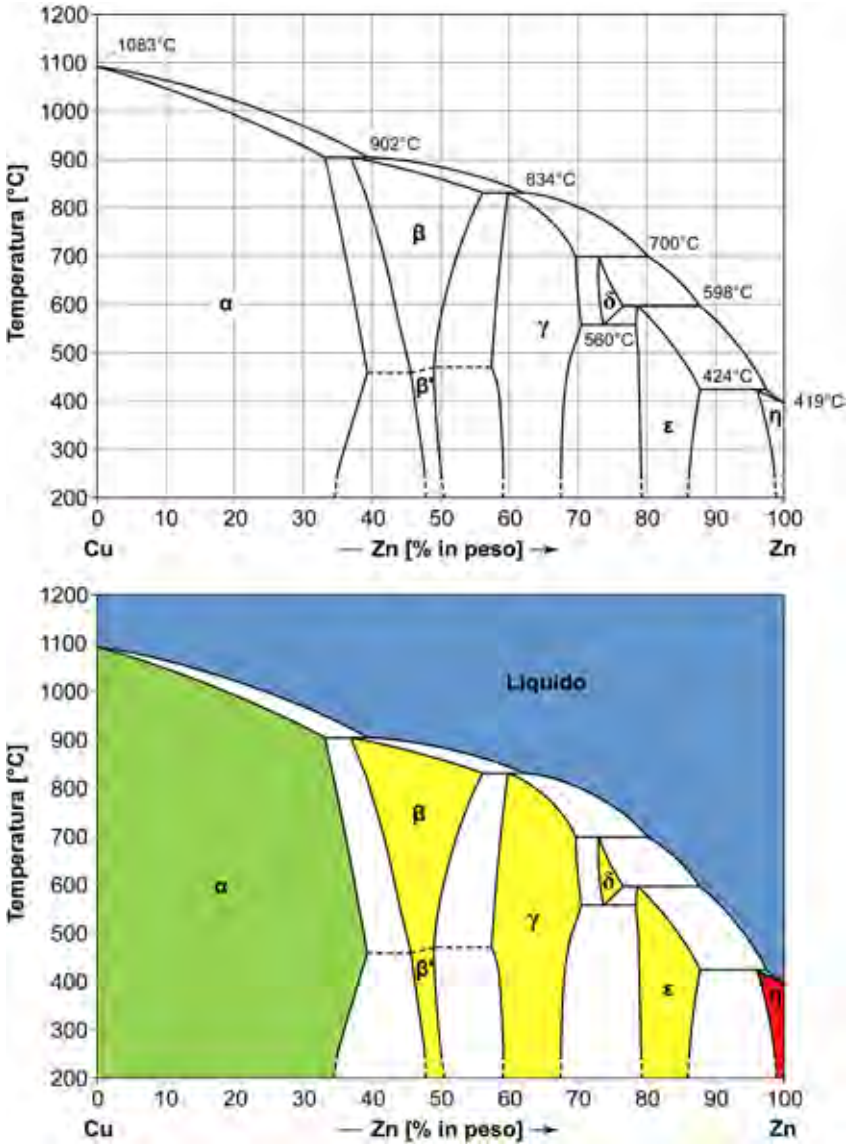


Figura 5.25 – Il diagramma di stato rame-zinco (*Cu-Zn*) [tratto da ASM-H.3 1992] e la sua schematizzazione

Esistono invece diagrammi di stato in cui la composizione chimica delle fasi intermedie è definita in modo univoco. In questi casi si parla più propriamente di composti (intermetallici o interstiziali[34]), ossia porzioni del sistema che hanno un'unica composizione chimica al variare della temperatura: essi sono rappresentati sul diagramma di stato da una retta verticale in corrispondenza della composizione chimica stechiometrica del composto stesso. Un esempio tipico è relativo al diagramma di stato magnesio-piombo (figura 5.26).

[34] *Si veda a questo proposito il paragrafo 2.3 del capitolo 2.*

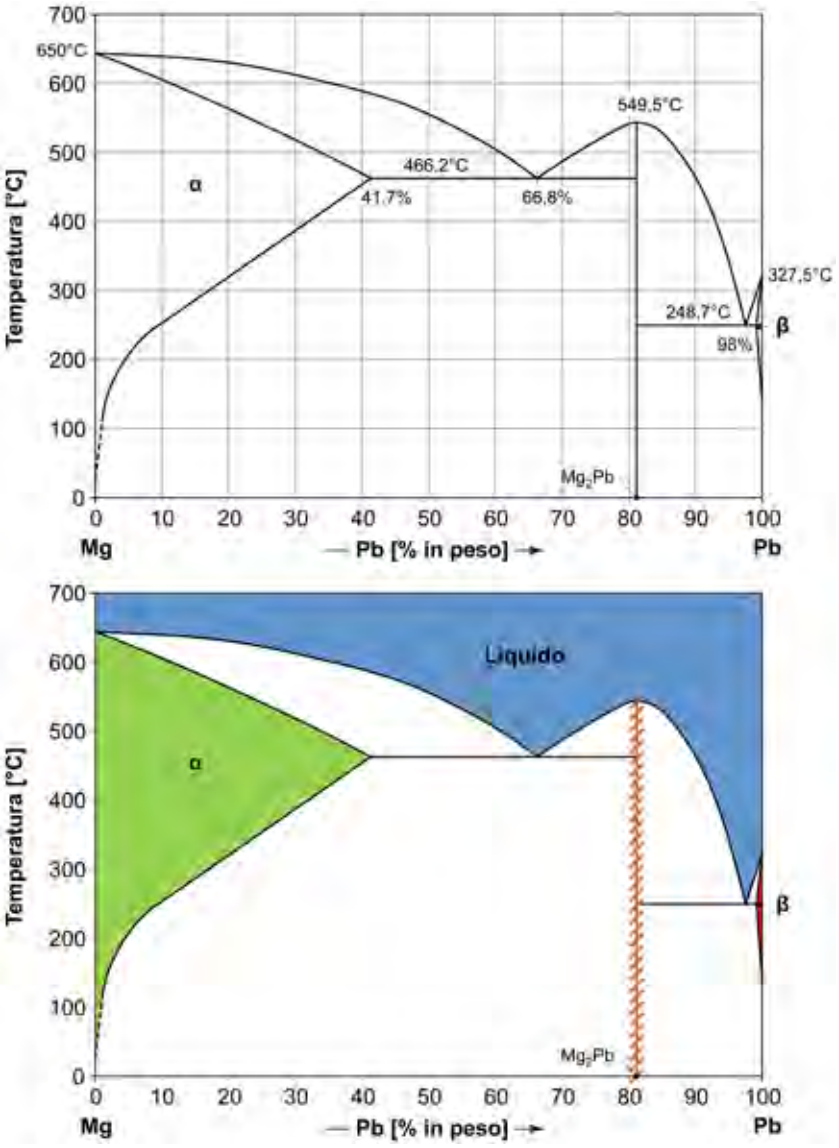


Figura 5.26 – Il diagramma di stato magnesio-piombo (*Mg-Pb*) [tratto da ASM-H.3 1992] e la sua schematizzazione.

Nel diagramma *Mg-Pb* è presente, dalla temperatura ambiente fino a fusione (549,5°C), la fase Mg_2Pb (tratteggiata in marrone chiaro): essa è limitata alla sola linea verticale contenente l'81% di piombo. La fase Mg_2Pb è propriamente denominata composto intermetallico poiché è costituita da due elementi metallici (*Mg* e *Pb*) in specifici rapporti stechiometrici (due atomi di magnesio e uno di piombo).

Come si vede chiaramente dal diagramma, il composto intermetallico Mg_2Pb fa anche da demarcazione tra due orizzontali eutettiche, una a sinistra (466,2°C) e l'altra a destra (248,7°C) della verticale all'81%. La presenza di un composto (intermetallico o interstiziale) non modifica le considerazioni svolte in precedenza per quanto riguarda le valutazioni di natura quantitativa del diagramma di stato di figura 5.26 (composizione chimica, teorema di Gibbs, regola della leva, costituenti strutturali, ecc.): il composto Mg_2Pb viene trattato alla stregua di un campo monofasico la cui estensione si è ridotta ad una linea verticale.
Si osservi a questo proposito la figura 5.27 che mostra la solidificazione e il successivo raffreddamento di una lega ipoeutettica al 52% di *Pb*. Come ben si vede i costituenti strutturali che si ottengono sono analoghi a quelli della lega di figura 5.18, avendo cura di sostituire a β il composto intermetallico Mg_2Pb.

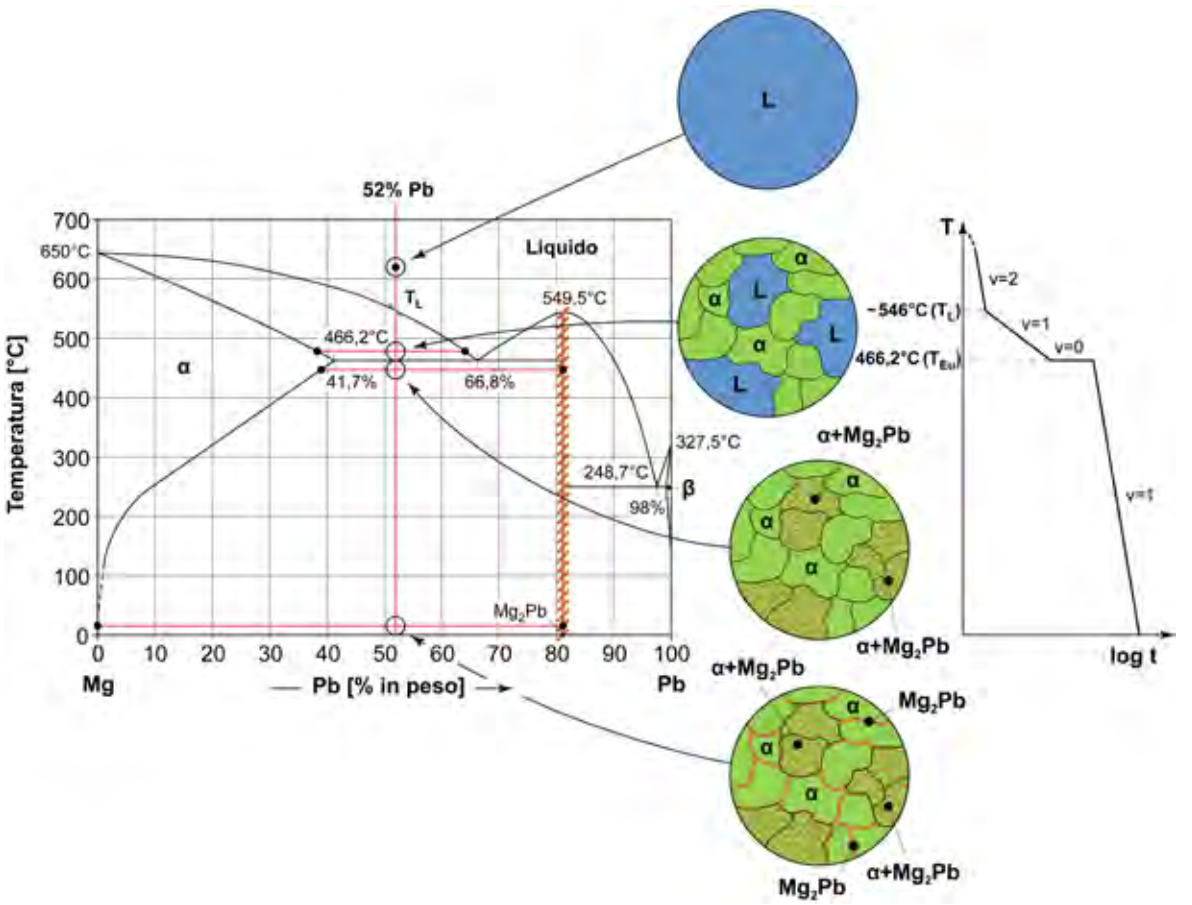


Figura 5.27 – Il diagramma di stato magnesio-piombo (*Mg-Pb*) [tratto da ASM-H.3 1992] e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento di una lega ipoeutettica al 52% di *Pb*.

5.12 Le trasformazioni allo stato solido

Le trasformazioni eutettiche e peritettiche studiate nei precedenti paragrafi non sono un'esclusiva dei sistemi in fase liquida, ma possono avvenire anche allo stato solido.

Qualora si verifichino allo stato solido esse vengono denominate trasformazioni eutettoidiche o peritettoidiche: l'unica differenza è legata alla fase che subisce la trasformazione che è allo stato solido anziché liquido.

Consideriamo l'esempio di figura 5.28 che mostra due diagrammi semplici, già precedentemente esaminati, disposti l'uno sopra l'altro.

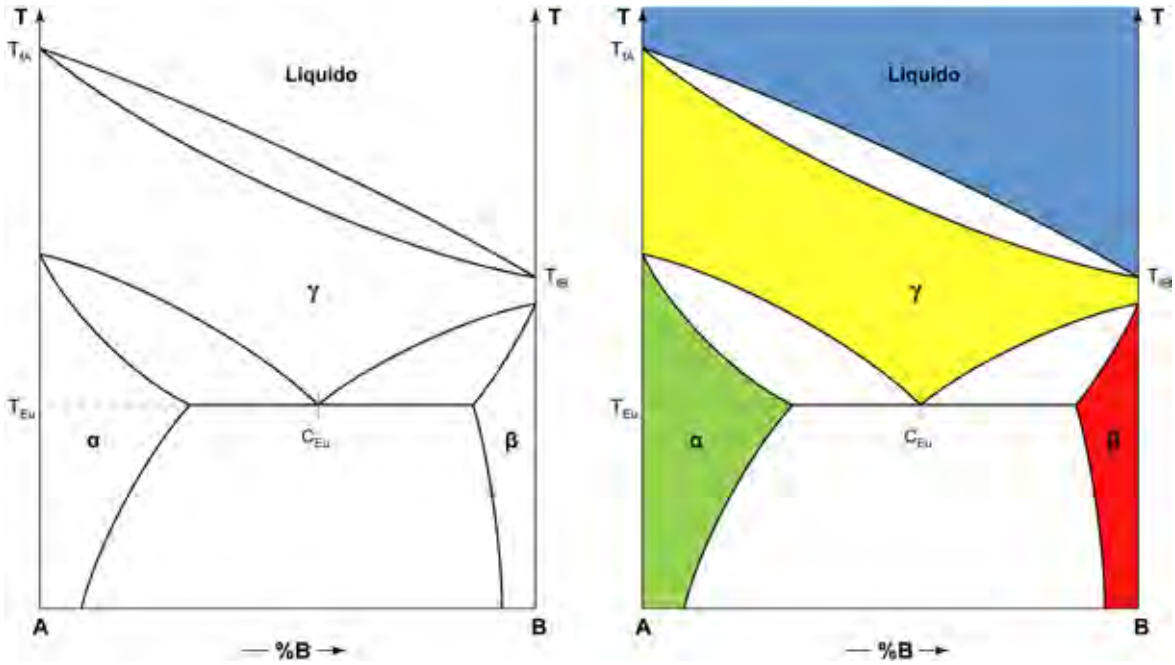


Figura 5.28 – Un generico diagramma di stato binario con trasformazione eutettoidica.

Anche se potrebbe apparire complicata, la trattazione di questo diagramma è elementare e deriva da quanto visto sui diagrammi di stato semplici.

Considerando una generica lega al 70% di *B* (figura 5.29), cioè una lega ipereutettoidica[35]. La solidificazione avviene sempre con formazione di cristalli omogenei di fase γ (di colore giallo) i quali, al raffreddamento, vanno incontro alla parziale trasformazione in cristalli omogenei di fase β (di colore rosso). Giunti all'orizzontale T_{Eu}, si ha la trasformazione strutturale eutettoidica, del tutto simile alla trasformazione strutturale eutettica di figura 5.19: l'unica differenza è che nel caso dell'eutettica la trasformazione avviene solo sulla fase liquida che si trova a quella temperatura mentre, nel caso dell'eutettoidica, solo sulla fase solida γ presente a T_{Eu}.

La trasformazione eutettoidica è quindi del tutto analoga alla trasformazione eutettica anche se interessa la fase solida γ e non il liquido.

[35] *Così come esistono leghe ipo-eutettiche e iper-eutettiche, potranno anche esistere leghe ipo-eutettoidiche e iper-eutettoidiche.*

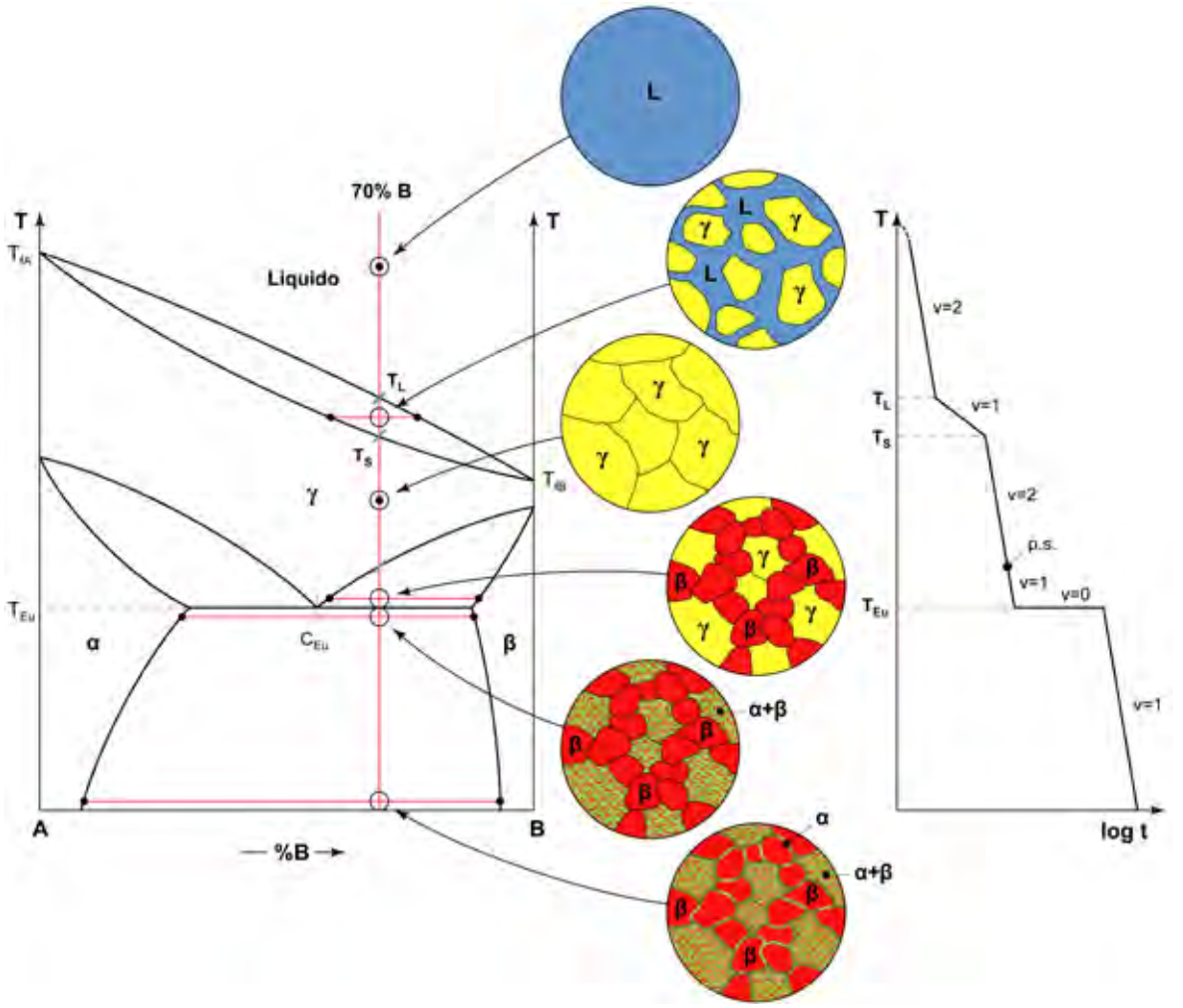


Figura 5.29 – Un generico diagramma di stato binario con trasformazione eutettoidica e rappresentazione della solidificazione/raffreddamento della lega ipereutettoidica al 70% di *B*.

Supponendo che la trasformazione eutettoidica dia origine ad una struttura lamellare (come visto per le trasformazioni eutettiche), si ha pertanto:

$$liquido \rightarrow \alpha_{lamellare} + \beta_{lamellare}\ (trasformazione\ eutettica)$$

$$fase\ \gamma \rightarrow \alpha_{lamellare} + \beta_{lamellare}\ (trasformazione\ eutettoidica)$$

Nel caso fosse presente una trasformazione peritettoidica si ha (ricordando che le fasi solide che si formano durante una trasformazione peritettica sono tutte in cristalli omogenei):

$$liquido + \alpha \rightarrow \beta_{crist.\ omogenei}\ (trasformazione\ peritettica)$$

$$\alpha + \gamma \rightarrow \beta_{crist.\ omogenei}\ (trasformazione\ peritettoidica)$$

L'insieme delle possibili trasformazioni allo stato liquido e allo stato solido presenti nei diagrammi di stato sono esemplificate graficamente in figura 5.30.

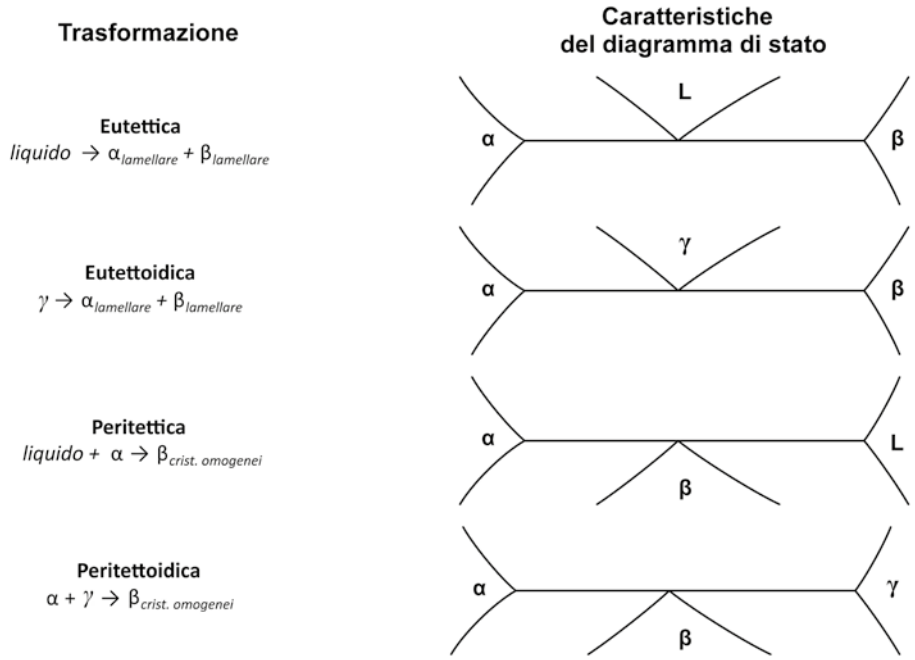


Figura 5.30 – Esemplificazione delle trasformazioni allo stato liquido (eutettica e peritettica) e allo stato solido (eutettoidica e peritettoidica) nei diagrammi di stato.

6. IL DIAGRAMMA DI STATO FERRO-CARBONIO (*Fe-C*)

6.1 A cosa serve il diagramma di stato *Fe-C*

Il punto di partenza per lo studio degli acciai è il diagramma di stato ferro-carbonio (figura 6.1): esso riporta, al variare della temperatura[1] e del tenore di carbonio, le fasi[2] della lega in condizioni di equilibrio termodinamico.

Il diagramma di stato *Fe-C* presenta tre orizzontali invarianti ($V = 0$): la trasformazione peritettica a 1495°C, la trasformazione eutettica a 1148°C e la trasformazione eutettoidica a 727°C.

Oltre al liquido, i campi monofasici del diagramma di stato *Fe-C* sono quattro:

- la fase α (in verde chiaro), di limitatissima ampiezza, in basso a sinistra sul diagramma, da 912°C fino a temperatura ambiente, con massima solubilità in carbonio (0,02%) a 727°C;
- la fase γ (in giallo), di estensione particolarmente rilevante sul diagramma, tra le temperature di 1394°C e 912°C, con massima solubilità in carbonio (2,11%) a 727°C;
- la fase δ (in marrone chiaro), di limitatissima ampiezza, in alto a sinistra sul diagramma, tra la temperatura di fusione a 1538°C e 1394°C, con massima solubilità in carbonio (0,09%) a 1495°C;
- la fase Fe_3C (in rosso), sulla verticale di sinistra del diagramma, con composizione costante in carbonio pari a 6,69%, dalla temperatura di fusione fino a temperatura ambiente.

Per convenzione le leghe *Fe-C* si suddividono in acciai e ghise: acciai se il tenore di carbonio è inferiore al 2,11%, ghise se superiore.

Il diagramma di stato *Fe-C* ha alcune particolarità. Esso è troncato in corrispondenza del 6,69% di carbonio, ovvero la percentuale stechiometrica di carbonio nel carburo di ferro (Fe_3C). Oltre tale valore le leghe ottenibili non hanno alcuna utilità pratica poiché il carbonio in eccesso si separa dal ferro sotto forma di grafite.

Altra peculiarità è legata alla solubilità tra ferro e carbonio allo stato liquido: si assume che il carbonio sia solubile nel liquido per tutta l'estensione del diagramma di stato. In pratica, però, la solubilità del carbonio nel ferro è limitata all'incirca al 5%[3]. Per questo motivo la curva del liquidus, in alto a destra nel diagramma di stato *Fe-C*, è indicata con un tratteggio.

Infine il carburo di ferro (Fe_3C) è un composto metastabile, ossia non stabile: esso tende a decomporsi in ferro e carbonio grafitico (g) secondo la reazione [6.1]:

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe + C_{(g)} \quad [6.1]$$

[1] *Come già osservato nel capitolo 5 la velocità di raffreddamento di una lega sul diagramma di stato è sempre lentissima (raffreddamento per successivi stati d'equilibrio); ciò permette al sistema, ad ogni infinitesima variazione di temperatura, di tornare all'equilibrio ovvero di uniformare la temperatura e la composizione chimica delle fasi in tutti i punti del sistema stesso (vedi anche la nota 13 del capitolo 1).*

[2] *Per la definizione di fase si veda il paragrafo 5.1 del capitolo 5.*

[3] *Oltre il 5%, il carbonio si separa dal liquido sotto forma di grafite.*

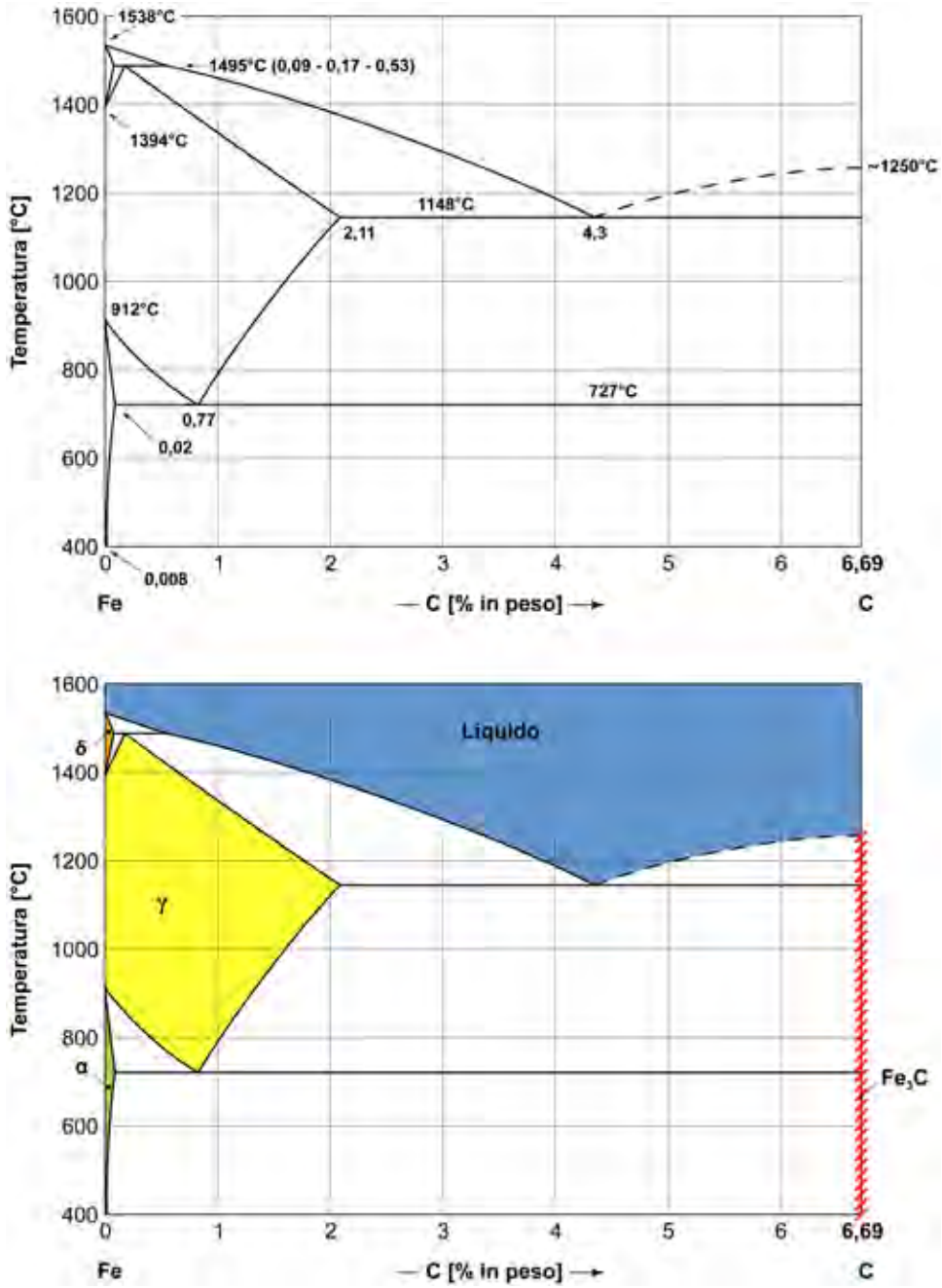


Figura 6.1 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione delle fasi presenti [tratto da ASM-H.3 1992].

Poiché la decomposizione del carburo di ferro avviene in tempi lunghissimi, la reazione [6.1] può essere trascurata: ciò è valido in particolare nel caso degli acciai (leghe a basso tenore di carbonio) e per velocità di raffreddamento tipiche della pratica industriale. La presenza di carbonio grafitico va invece tenuta in considerazione per le ghise, specialmente in presenza di elementi promotori della grafitizzazione.

6.2 Acciai eutettoidici, ipoeutettoidici e acciai ipereutettoidici

Il raffreddamento delle leghe *Fe-C* può essere studiato suddividendo gli acciai in due famiglie:

- acciai ipoeutettoidici, se $C < 0{,}77\%$,
- acciai ipereutteoidici, se $C > 0{,}77\%$,

essendo l'acciaio con $C = 0{,}77\%$ la lega eutettoidica che fa da demarcazione fra le due.

Caso 1: Acciaio eutettoidico ($C = 0{,}77\%$)

Consideriamo da principio il caso dell'acciaio eutettoidico ($C = 0{,}77\%$) e studiamo l'evoluzione delle sue fasi durante il raffreddamento per successivi stati di equilibrio dalla temperatura di fusione alla temperatura ambiente, come previsto dal diagramma di stato *Fe-C* (vedi figura 6.2).

L'iniziale solidificazione avviene tra T_L e T_S (temperatura del *liquidus* e del *solidus*) e comporta la formazione di cristalli omogenei di fase γ. Successivamente, dopo il raffreddamento in un ampio intervallo di temperatura, la lega va incontro alla trasformazione eutettoidica a 727°C.

L'eutettoidica è, a tutti gli effetti, una trasformazione invariante analoga a quella che si manifesta all'orizzontale eutettica, già descritta nel capitolo 5. L'unica differenza tra le due orizzontali è legata alla fase che si modifica: durante l'eutettica è la fase liquida a trasformarsi, durante l'eutettoidica è la fase solida γ.

L'eutettoidica del diagramma di stato *Fe-C* è particolare e comporta sempre la trasformazione dei cristalli omogenei di fase γ in cristalli di tipo lamellare, a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C.

Pertanto, ad un infinitesimo di grado al di sotto di 727°C, la struttura dell'acciaio eutettoidico è costituita dal 100% di cristalli a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C (figura 6.3).

Durante il raffreddamento finale, dalla temperatura eutettoidica alla temperatura ambiente, il sistema è sempre costituito dal 100% di cristalli lamellari.

La quantità delle due fasi (α ed Fe_3C) a 20°C è calcolabile con la regola della leva; si ottiene[4]:

$$Q_\alpha = \frac{6{,}69 - 0{,}77}{6{,}69 - 0{,}008} \cdot 100 \cong 88{,}6\% \qquad Q_{Fe_3C} = \frac{0{,}77 - 0{,}008}{6{,}69 - 0{,}008} \cdot 100 \cong 11{,}4\%$$

[4] *A 727° C la quantità della fase α è ~ 88,8% e la quantità della fase Fe_3C è ~11,2. La differenza rispetto alle medesime quantità calcolate a 20°C dipende dalla variazione di solubilità del carbonio nella fase α che comporta un limitatissimo smiscelamento di fase Fe_3C nel passaggio da 727°C a 20°C.*

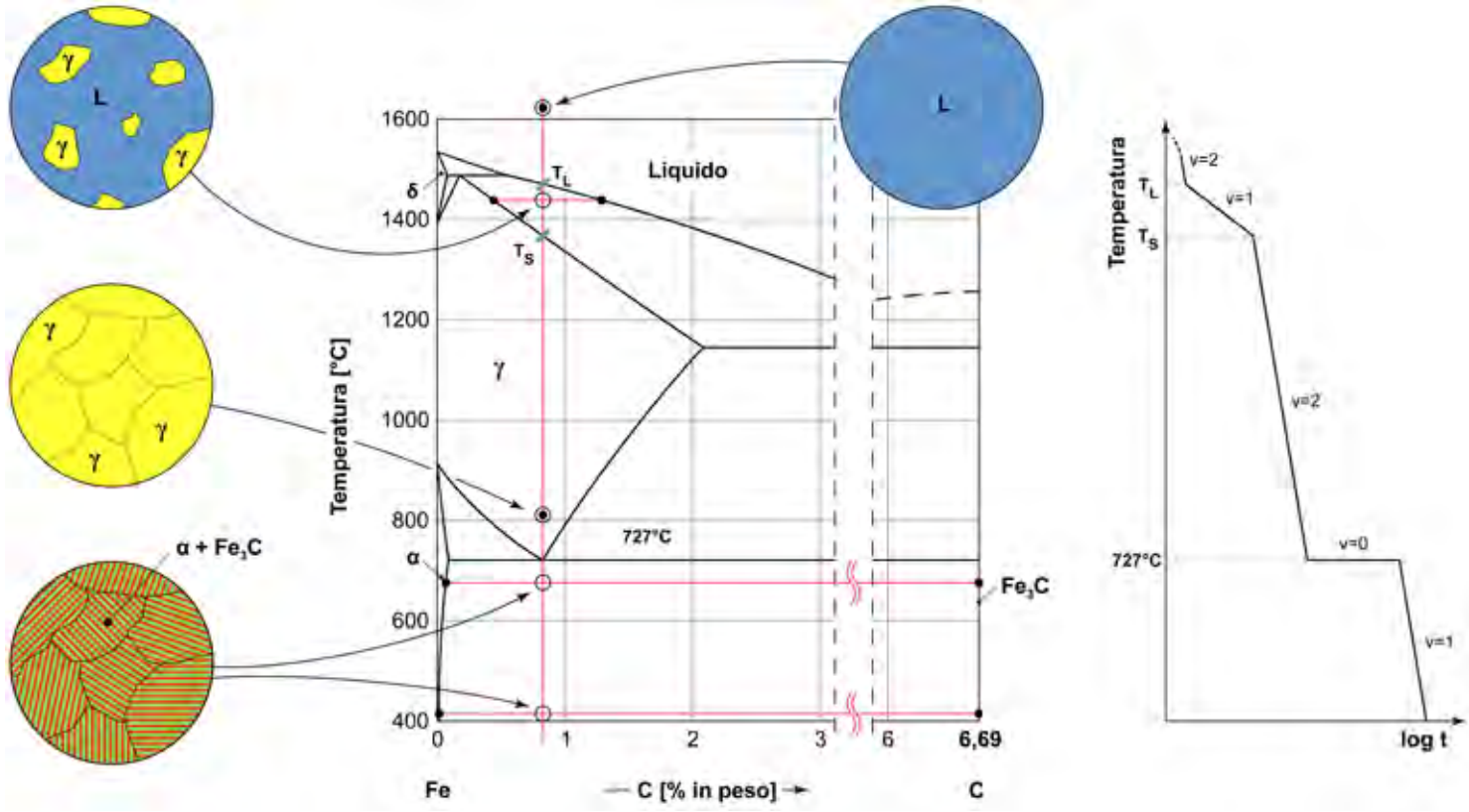


Figura 6.2 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione delle fasi presenti per un acciaio avente $C = 0,77\%$ durante il lentissimo raffreddamento dalla temperatura di fusione alla temperatura ambiente.

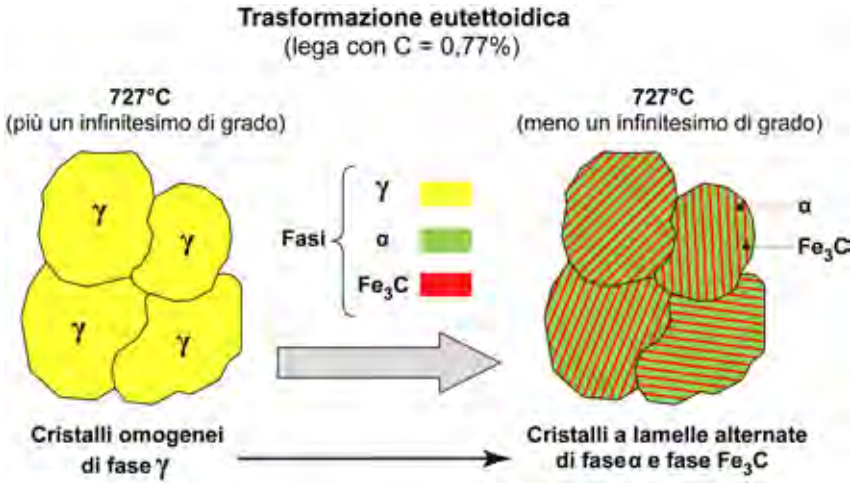


Figura 6.3 – Dettaglio della trasformazione eutettoidica della lega con $C = 0{,}77\%$.

Caso 2: Acciai ipoeutettoidici (0,02% < *C* < 0,77%)

Prendiamo ora in esame il caso degli acciai ipoeutettoidici, ossia delle leghe *Fe-C* con tenori di carbonio inferiori a 0,77% (figura 6.4).

Un generico acciaio ipoeutettoidico, durante la solidificazione tra T_L e T_S, attraversa la zona del diagramma di stato *Fe-C* ove si trova l'orizzontale peritettica a 1495°C. In particolare:

- le leghe con $0{,}02\% < C < 0{,}09\%$ solidificano in cristalli omogenei di fase δ per poi trasformarsi completamente in cristalli omogenei di fase γ;
- le leghe con $0{,}09\% < C < 0{,}53\%$ subiscono la trasformazione peritettica e, a valle del raffreddamento, danno origine ad un sistema costituito interamente da cristalli omogenei di fase γ;
- le leghe con $0{,}53\% < C < 0{,}77\%$ solidificano in cristalli omogenei di fase γ.

Come ben si può osservare, al di là delle trasformazioni che avvengono in prossimità del peritettico (si veda il capitolo 5), sotto un certo livello di temperatura il sistema è interamente formato da cristalli omogenei di fase γ. Si consideri, ad esempio, quanto avviene a qualunque lega ipoeutettoidica a 1300°C: da quella temperatura[5] e fino alla temperatura T_1, il sistema è costituito dal 100% di fase γ, aggregata in cristalli omogenei.

[5] *Si noti che le leghe ipoeutettoidiche sono costituite da cristalli omogenei di fase γ anche per temperature superiori a 1300°C. L'indicazione numerica di 1300°C non ha alcuna valenza specifica: si tratta solo di un valore puramente indicativo (si poteva anche dire 1200°C o 1350°C) per rendere edotto il lettore che il sistema è completamente in fase γ per un ampio intervallo di temperature.*

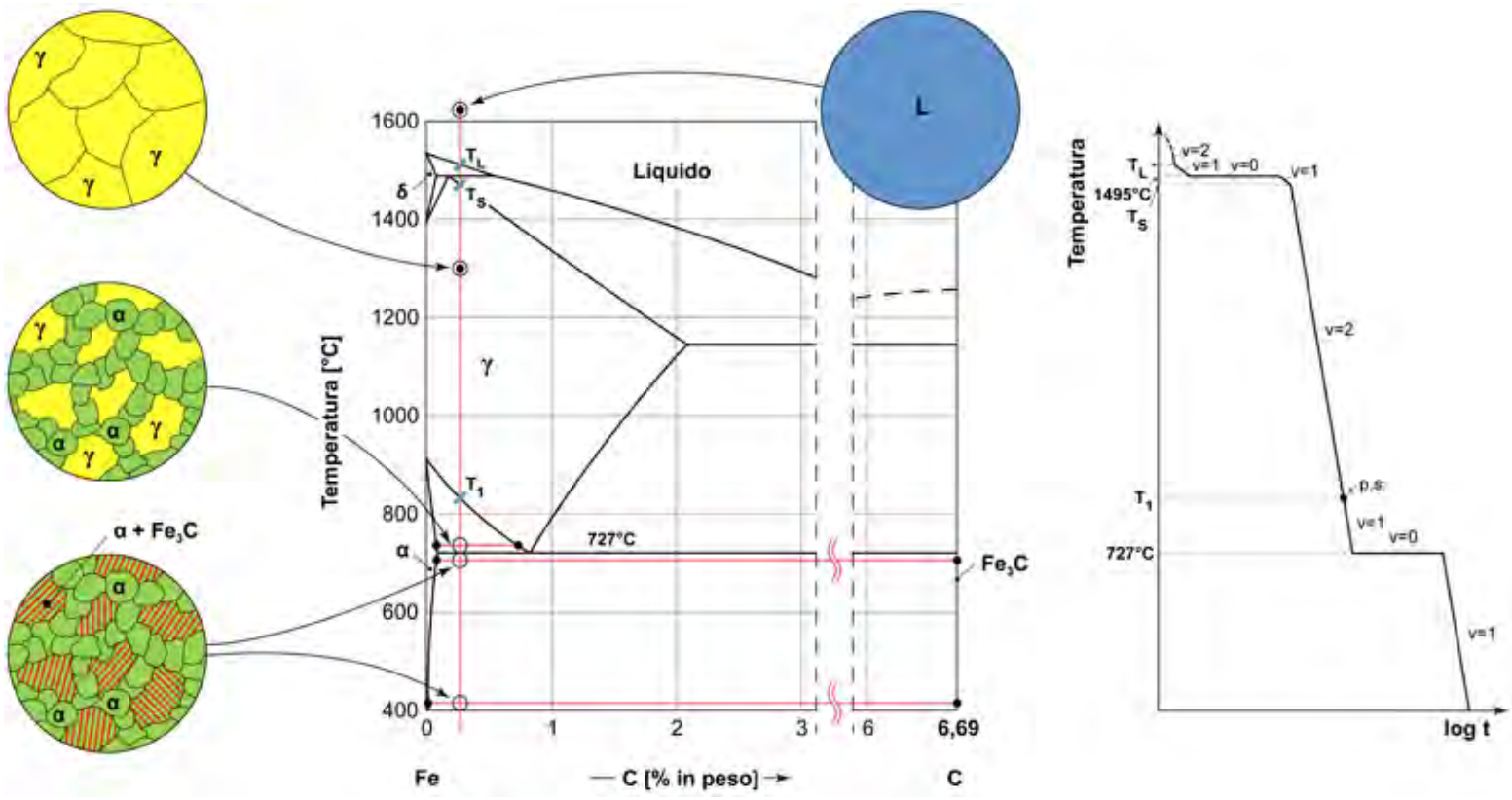


Figura 6.4 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione delle fasi presenti per un generico acciaio ipoeutettoidico durante il lentissimo raffreddamento dalla temperatura di fusione alla temperatura ambiente.

Per comprendere le trasformazioni che avvengono in fase solida all'orizzontale eutettoidica, è necessario considerare, per confronto, quanto si è visto nell'esempio precedente dell'acciaio con $C = 0{,}77\%$.
La lega ipoeutettoidica ha tenori di carbonio inferiori a 0,77%; conseguentemente il suo quantitativo di ferro è maggiore rispetto a quello della lega con $C = 0{,}77\%$. Pertanto, prima che possa avvenire la trasformazione eutettoidica, la lega deve smiscelare il ferro in eccesso, tra T_1 e 727°C, sotto forma di fase α in cristalli omogenei.
Un infinitesimo di grado sopra i 727°C, cioè un istante prima che inizi la trasformazione eutettoidica, la lega è costituita da cristalli omogenei di fase α e da cristalli omogenei di fase γ.
Il quantitativo dei cristalli omogenei di fase α è tanto maggiore quanto minore è la percentuale di carbonio nella lega. Per $C = 0{,}02\%$ si ha il 100% di cristalli omogenei di fase α mentre per $C = 0{,}77\%$ il quantitativo di fase α in cristalli omogenei è zero (lega eutettoidica). Alle composizioni intermedie la fase α in cristalli omogenei è inversamente proporzionale al tenore di carbonio.
A 727°C, come è tipico per tutte le leghe del diagramma di stato *Fe-C*, i cristalli omogenei di fase γ si trasformano in cristalli lamellari a lamelle alternate di fase α e fase Fe_3C; la fase α in cristalli omogenei formatasi in precedenza, rimane inalterata (figura 6.5).
Infine, durante il lentissimo raffreddamento fino a temperatura ambiente, la struttura non subisce significative modificazioni e rimane costituita da cristalli omogenei di fase α e da cristalli eutettoidici lamellari[6].

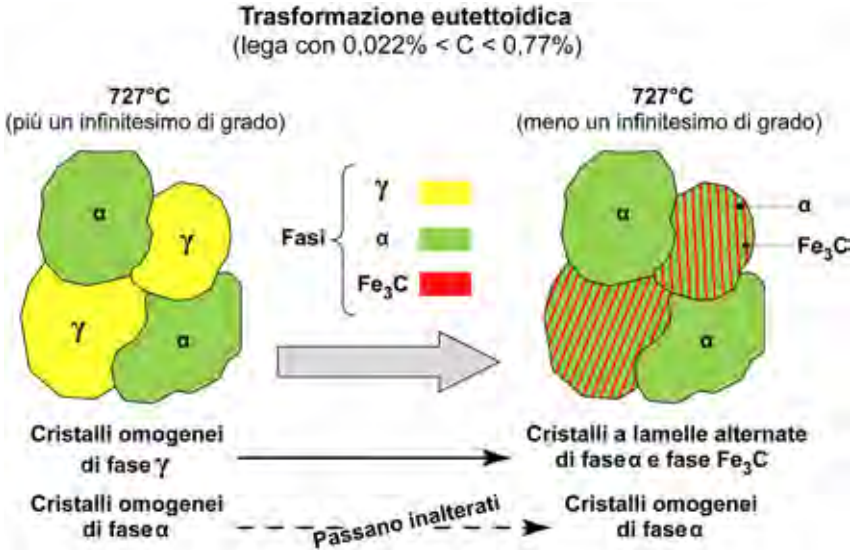


Figura 6.5 – Dettaglio della trasformazione eutettoidica di una generica lega *Fe-C* ipoeutettoidica ($0{,}02\% < C < 0{,}77\%$).

[6] *Nel raffreddamento da 727°C a 20°C le leghe ipoeutettoidiche mostrano, a rigore, la formazione di placchette di fase Fe_3C a bordo grano dei cristalli omogenei di fase α: ciò dipende dalla variazione di solubilità del carbonio nella fase α. La quantità formatasi è però limitatissima (inferiore allo 0,3%) e, all'atto pratico, può essere trascurata.*

Caso 3: Acciai ipereutettoidici (0,77% < *C* < 2,11%)

Da ultimo il caso degli acciai con tenore di carbonio maggiore dello 0,77%. A causa della loro composizione chimica, gli acciai ipereutettoidici solidificano formando sempre cristalli omogenei di fase γ senza mai interessare né l'orizzontale peritettica a 1495°C né l'orizzontale eutettica a 1148°C (figura 6.6).

Questa famiglia di acciai ha un tenore di carbonio maggiore rispetto agli acciai eutettoidici: pertanto, prima che si abbia la trasformazione eutettoidica, il carbonio in eccesso viene smiscelato, tra T_1 e 727°C, sotto forma di fase Fe_3C in placchette a bordo grano dei cristalli omogenei di fase γ.
Maggiore è il tenore di carbonio, maggiore è la quantità di placchette smiscelate a bordo grano. La massima quantità di fase Fe_3C in placchette a bordo grano si ottiene per la lega con $C = 2{,}11\%$; si ha:

$$Q_{Fe_3C} = \frac{2{,}11 - 0{,}77}{6{,}69 - 0{,}77} \cdot 100 \cong 22{,}6\% \qquad Q_{\gamma} = \frac{6{,}69 - 2{,}11}{6{,}69 - 0{,}77} \cdot 100 \cong 77{,}4\%$$

Per tenori di carbonio minori del 2,11%, la percentuale di fase Fe_3C in placchette a bordo grano è proporzionalmente inferiore al 22,6%, fino ad annullarsi per $C = 0{,}77\%$.
Alla temperatura eutettoidica si assiste, come è tipico di tutti gli acciai, alla trasformazione dei grani omogenei di fase γ in grani lamellari a lamelle alternate di fase α e fase Fe_3C (cristalli eutettoidici lamellari); la fase Fe_3C, in precedenza depositatasi a bordo grano, non subisce modificazioni (figura 6.7).
Infine, durante il lentissimo raffreddamento fino a temperatura ambiente, la struttura non subisce ulteriori modificazioni e rimane pressoché inalterata.

6.3 I costituenti strutturali del diagramma di stato *Fe-C*

Lo studio della solidificazione e del successivo raffreddamento delle leghe *Fe-C* permette di determinare le fasi (e le loro quantità) che, in relazione alla composizione chimica in carbonio, sono in equilibrio alle varie temperature.
Le fasi indicate dal diagramma di stato *Fe-C* non hanno tutte la medesima modalità di aggregazione ma possono presentarsi sotto varie forme, dette strutture o costituenti strutturali.
Con riferimento agli acciai, si hanno tre tipologie di strutture[7]:

- grani omogenei,
- grani lamellari,
- placchette a bordo grano,

ognuna delle quali è costituita dalle fasi solide presenti sul diagramma di stato (γ, α e/o Fe_3C).

[7] *In metallurgia i termini "grani cristallini", "cristalli" e "grani" sono usati indistintamente e in modo intercambiabile tra loro.*

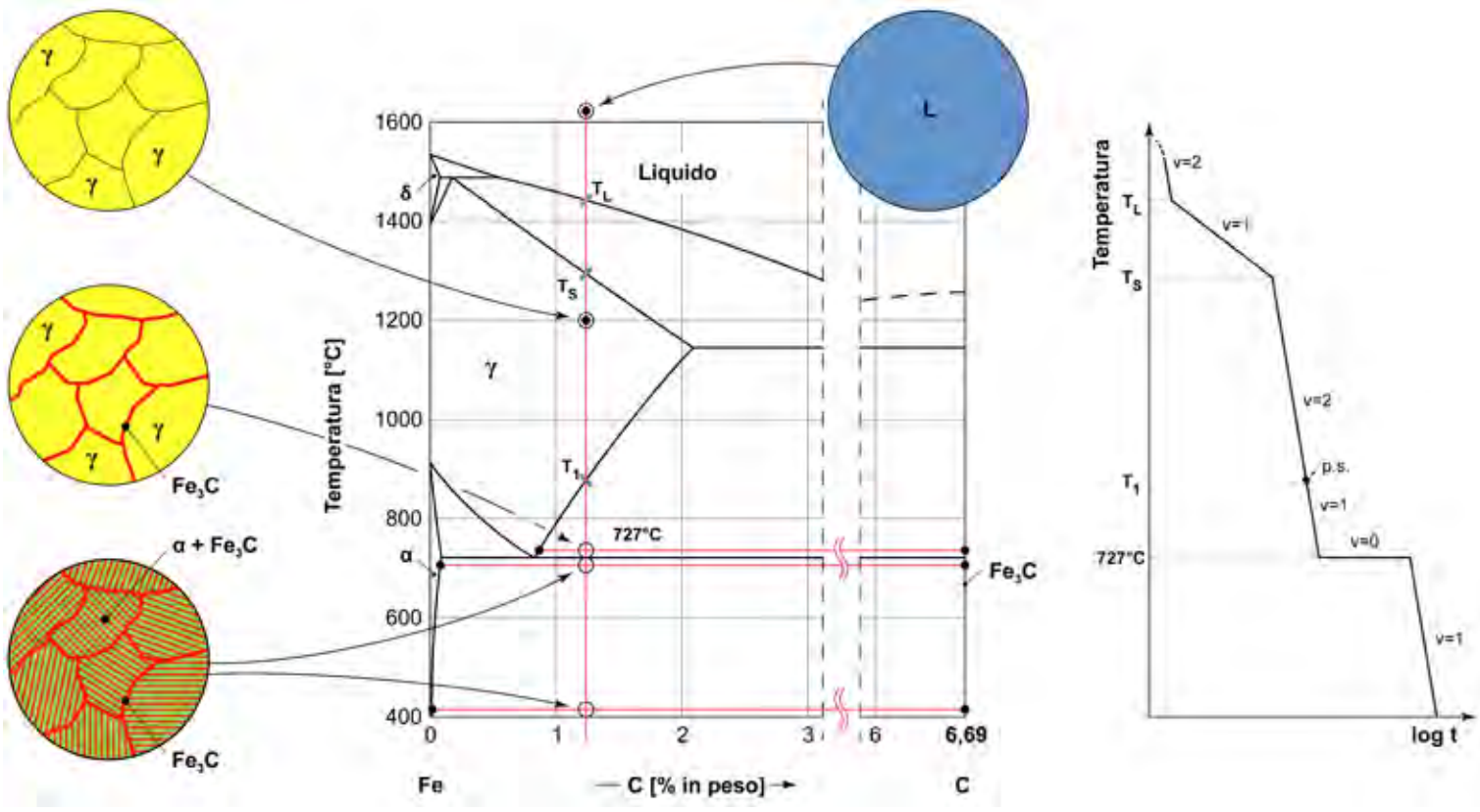


Figura 6.6 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione delle fasi presenti per un generico acciaio ipereutettoidico durante il lentissimo raffreddamento dalla temperatura di fusione alla temperatura ambiente.

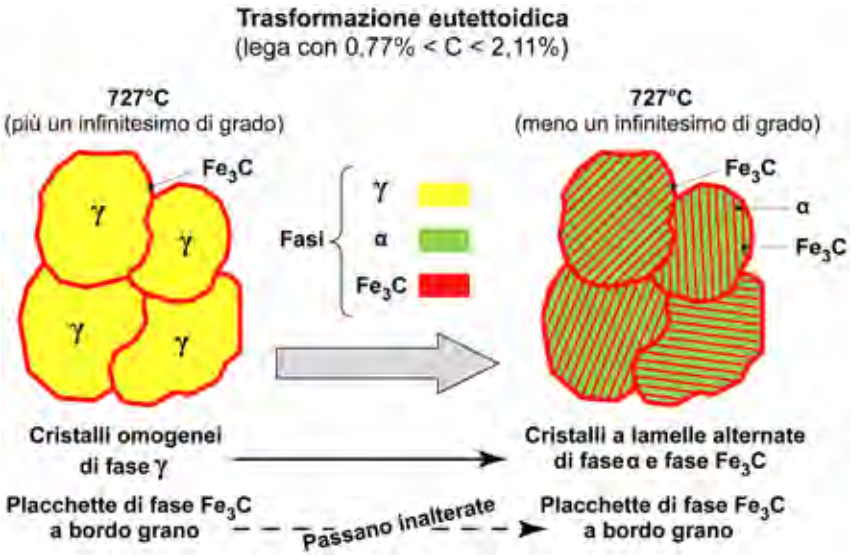


Figura 6.7 – Dettaglio della trasformazione eutettoidica di una generica lega *Fe-C* ipereutettoidica (0,77% < *C* < 2,11%).

Per convenzione si è soliti indicare le fasi e la loro modalità di aggregazione, ovvero le strutture dell'acciaio[8], con una specifica denominazione:

- austenite con riferimento ai grani omogenei di fase γ;
- ferrite (o ferrite α[9]) con riferimento ai grani omogenei di fase α;
- perlite con riferimento ai grani lamellari a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C;
- cementite con riferimento alle placchette di fase Fe_3C depositate a bordo grano dei cristalli omogenei o dei cristalli lamellari.

Come ben si comprende è molto più semplice parlare di ferrite e perlite piuttosto che di struttura a grani omogenei di fase α e grani lamellari a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C.

Si ricordi inoltre che le strutture (o microstrutture) del diagramma di stato *Fe-C* sono sempre costituite da una o più fasi, aggregate secondo una determinata modalità o forma. Ad esempio la ferrite non è semplicemente la fase α ma è la fase α aggregata sotto forma di cristalli omogenei.

---

[8] *In metallurgia i termini "strutture", "microstrutture" e "costituenti strutturali" sono usati indistintamente e in modo intercambiabile tra loro.*

[9] *Più propriamente si dovrebbe parlare di ferrite α per distinguerla dalla ferrite δ che esiste sul diagramma Fe-C in prossimità delle temperature di fusione, per bassissimi tenori di carbonio; in particolare la ferrite α è costituita da cristalli omogenei di fase α mentre la ferrite δ da cristalli omogenei di fase δ. Il termine usato per definire la struttura è il medesimo (ferrite) perché il reticolo cristallino è cubico a corpo centrato per entrambe le fasi (α e δ) così come l'aggregazione in cristalli omogenei.*

La distinzione non è solo formale: la fase α, infatti, non è presente solo nei grani omogenei ma si trova anche sotto forma di lamelle nei grani di perlite. In quest'ultimo caso, però, non si può parlare di ferrite in lamelle (termine errato) bensì di fase α in lamelle, aggregata alla fase Fe_3C in lamelle[10].

Pertanto, per le tre famiglie di acciai sopra descritte, a 20°C e in condizioni di equilibrio termodinamico, si ottengono le seguenti strutture (microstrutture o costituenti strutturali):

- acciaio eutettoidico ($C = 0{,}77\%$): perlite,
- acciai ipoeutettoidici ($0{,}02\% < C < 0{,}77\%$): ferrite e perlite (con quantitativi variabili delle due strutture in relazione al tenore di carbonio),
- acciai ipereutettoidici ($0{,}77\% < C < 2{,}11\%$): perlite e cementite (con quantitativi variabili delle due strutture in relazione al tenore di carbonio).

Le quantità relative delle strutture presenti nell'acciaio al variare della composizione chimica in carbonio sono calcolabili in base alla regola della leva. Il risultato è mostrato in modo grafico nel diagramma strutturale di figura 6.8.

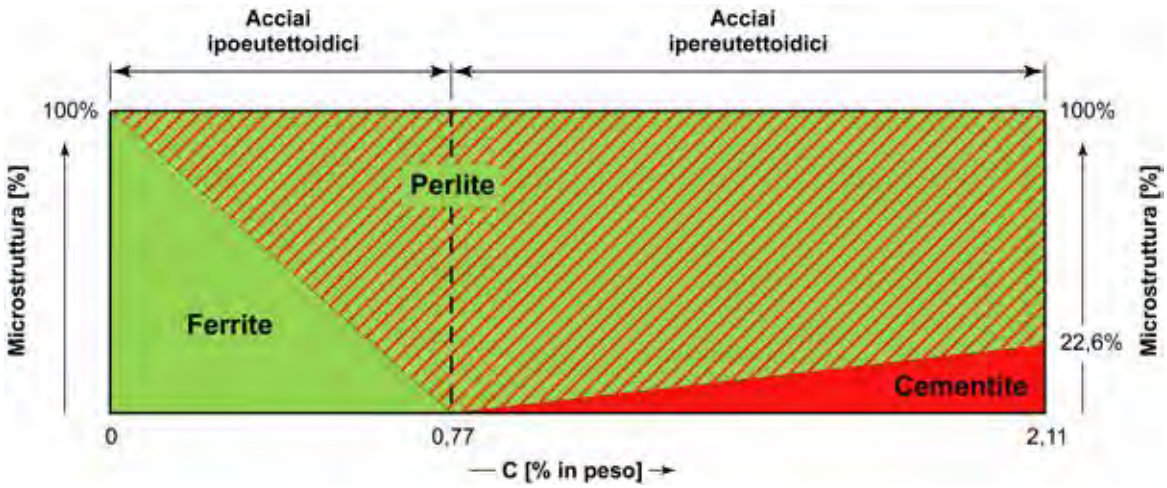


Figura 6.8 – Diagramma strutturale degli acciai con l'indicazione delle microstrutture ottenibili a temperatura ambiente al variare del tenore di carbonio.

[10] *Giova ribadire che questa distinzione tra fasi e strutture, benché possa apparire sofistica, è invece rilevante. In molti libri si trova purtroppo scritto che la perlite è un aggregato lamellare di ferrite e cementite: tale definizione è errata perché una struttura (perlite) non può essere descritta come aggregato di altre due strutture (ferrite e cementite). La perlite è un costituente strutturale e, in quanto tale, deve essere definito da una o più fasi, aggregate secondo una determinata modalità. Per questo motivo la perlite è un aggregato in cristalli a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C; analogamente la ferrite è un aggregato in cristalli omogenei di fase α mentre la cementite è fase Fe_3C sotto forma di placchette a bordo grano.*

6.4 I punti critici del diagramma di stato *Fe-C*

Come si è visto nel precedente paragrafo, gli acciai vanno incontro ad un'importante trasformazione allo stato solido: la fase γ, presente in tutte le leghe *Fe-C* ad alta temperatura, si trasforma completamente in fase α e fase Fe_3C. Questo importante fenomeno deve essere tenuto in debita considerazione per spiegare le modificazioni microstrutturali che si manifestano durante i trattamenti termici industriali[11].

Con riferimento alla trasformazione della fase γ allo stato solido, si definiscono i seguenti punti critici al variare del tenore di carbonio della lega (vedi figura 6.9)[12]:

- punto critico A_3: luogo dei punti del diagramma *Fe-C* in cui la fase γ in cristalli omogenei (austenite) si trasforma in fase α in cristalli omogenei o, più semplicemente, in cui l'austenite si trasforma in ferrite;
- punto critico A_1: luogo dei punti del diagramma *Fe-C* in cui la fase γ in cristalli omogenei (austenite) si trasforma in cristalli lamellari a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C o, più semplicemente, in cui l'austenite si trasforma in perlite;
- punto critico A_{cm}: luogo dei punti del diagramma *Fe-C* in cui la fase γ in cristalli omogenei (austenite) si trasforma in fase Fe_3C in placchette a bordo grano o, più semplicemente, in cui l'austenite si trasforma in cementite.

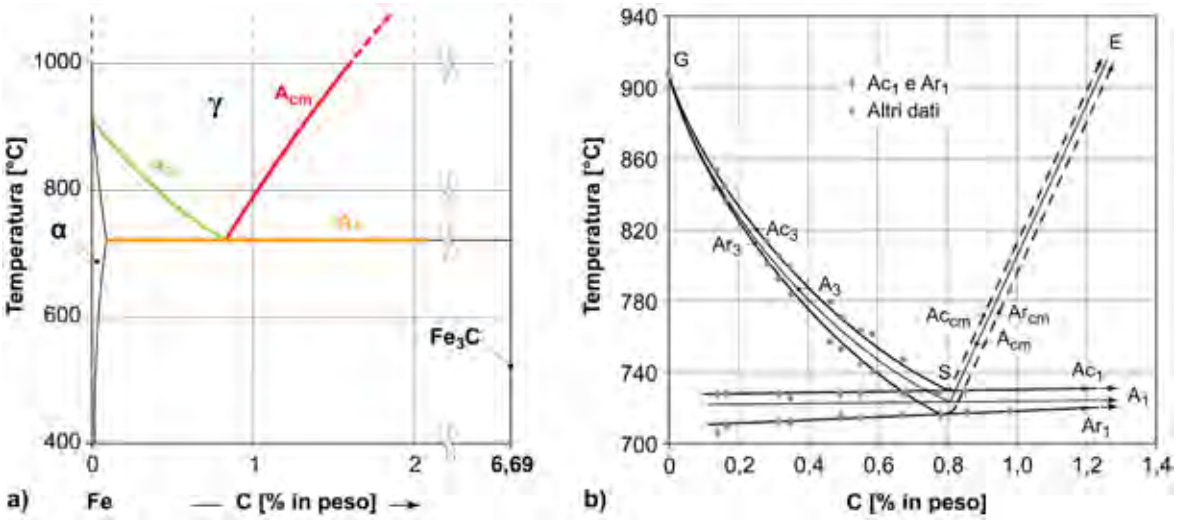


Figura 6.9 – I punti critici del diagramma di stato *Fe-C*: a) definizione dei punti critici, b) la posizione reale dei punti critici all'equilibrio, al riscaldamento e al raffreddamento [tratto da Bain e Paxton 1966].

[11] *La trasformazione allo stato solido dell'austenite è una tipicità degli acciai e comporta la possibilità di avere proprietà meccaniche/metallurgiche assai diversificate in funzione del trattamento termico che viene eseguito. Le altre leghe usate industrialmente, ad esempio le leghe dell'alluminio o le leghe del rame, non hanno questa peculiarità.*

[12] *I punti critici, in analogia a quanto fatto per il ferro puro (si veda il capitolo 1), sono sempre designati dalla lettera A (arrêter) seguita da un'indicazione numerica (1, 2, 3, 4) o alfanumerica (cm) posta a pedice.*

I punti critici sono determinati nelle condizioni d'equilibrio termodinamico del diagramma di stato *Fe-C* e, a rigore, nella loro indicazione dovrebbe essere sempre presente anche la lettera *e* (A_{e1}, A_{e3}, A_{ecm}): spesso però tale dato viene omesso.

I punti critici possono essere misurati anche in condizioni di non-equilibrio, ossia in condizioni di riscaldamento o raffreddamento continuo: in questi casi si usa rispettivamente la lettera *c* (A_{c1}, A_{c3}, A_{ccm}) o la lettera *r* (A_{r1}, A_{r3}, A_{rcm})[13]. La posizione dei punti critici al riscaldamento (A_c) o al raffreddamento (A_r) è diversa rispetto all'equilibrio (A_e): ciò dipende dal fatto che quando le condizioni d'equilibrio vengono a mancare, il sistema risente di un'isteresi termica che provoca un innalzamento dei punti critici rispetto all'equilibrio, se si è in fase di riscaldamento, o un abbassamento, se in fase di raffreddamento.

I punti critici sono utili per descrivere agevolmente le trasformazioni strutturali di un generico acciaio senza dover indicare con precisione il livello di temperatura a cui si verificano. Considerando, ad esempio, un qualsiasi acciaio ipereutettoidico si può affermare, in termini del tutto generali, che l'austenite inizia a trasformarsi parzialmente in cementite alla temperatura di A_{cm}; quindi, giunta alla temperatura di A_{c1}, la rimanente austenite si trasforma in perlite per dare origine, a 20°C, ad una lega costituita da cementite e perlite.

6.5 L'effetto degli elementi di lega

Tutti gli acciai, anche quelli di impiego più comune, non sono costituiti semplicemente da ferro e carbonio. Oltre al carbonio sono sempre presenti altri elementi di lega: a volte come residuo del processo di fabbricazione dell'acciaio, altre volte perché aggiunti volutamente per ottenere specifiche proprietà.

In tutti gli acciai, ad esempio, sono sempre rilevabili tracce più o meno consistenti di silicio e manganese, entrambi utilizzati in acciaieria per l'eliminazione di specie chimiche indesiderate[14]. Anche lo zolfo e il fosforo, elementi nocivi, sono presenti sistematicamente nella composizione chimica degli acciai in quanto residuo del minerale di ferro usato come materia prima.

Da ultimo, quali elementi di lega volutamente aggiunti, si possono poi trovare tenori più o meno consistenti di manganese, cromo, nichel, molibdeno, vanadio e silicio.

Gli elementi di lega dell'acciaio sono da tenere in debita considerazione perché provocano sostanziali modificazioni sul diagramma di stato *Fe-C*. il loro effetto può essere classificato in due categorie:

- elementi chimici austenitizzanti,
- elementi chimici ferritizzanti.

Al primo gruppo appartengono il manganese (*Mn*), il nichel (*Ni*), il carbonio (*C*), l'azoto (*N*), il rame (*Cu*): essi sono detti austenitizzanti perché tendono ad allargare il campo γ e a restringere il campo α del diagramma *Fe-C*.

---

[13] Nella pratica dei trattamenti termici si fa sempre riferimento ai punti critici determinati al riscaldamento cioè A_{c1} e A_{c3}. Il punto critico A_{ccm} viene però indicato solo come A_{cm}.

[14] Il silicio e il manganese sono usati per neutralizzare l'ossigeno; il manganese, in combinazione con il calcio, per favorire la separazione dello zolfo presente nel bagno di acciaio liquido. Si ricordi che ossigeno e zolfo sono due elementi chimici molto nocivi per l'acciaio poiché inducono una notevole riduzione della resistenza alla frattura fragile.

Effetti opposti, cioè contrazione del campo γ e ampliamento del campo α, hanno gli elementi ferritizzanti quali il titanio (*Ti*), il cromo (*Cr*), il molibdeno (*Mo*), il vanadio (*V*), il silicio (*Si*), il tungsteno (*W*), l'alluminio (*Al*) e il boro (*B*), il tantalio (*Ta*) e il niobio (*Nb*).
La schematizzazione dei diagrammi di stato che questi elementi sviluppano con il ferro è mostrata in figura 6.10.

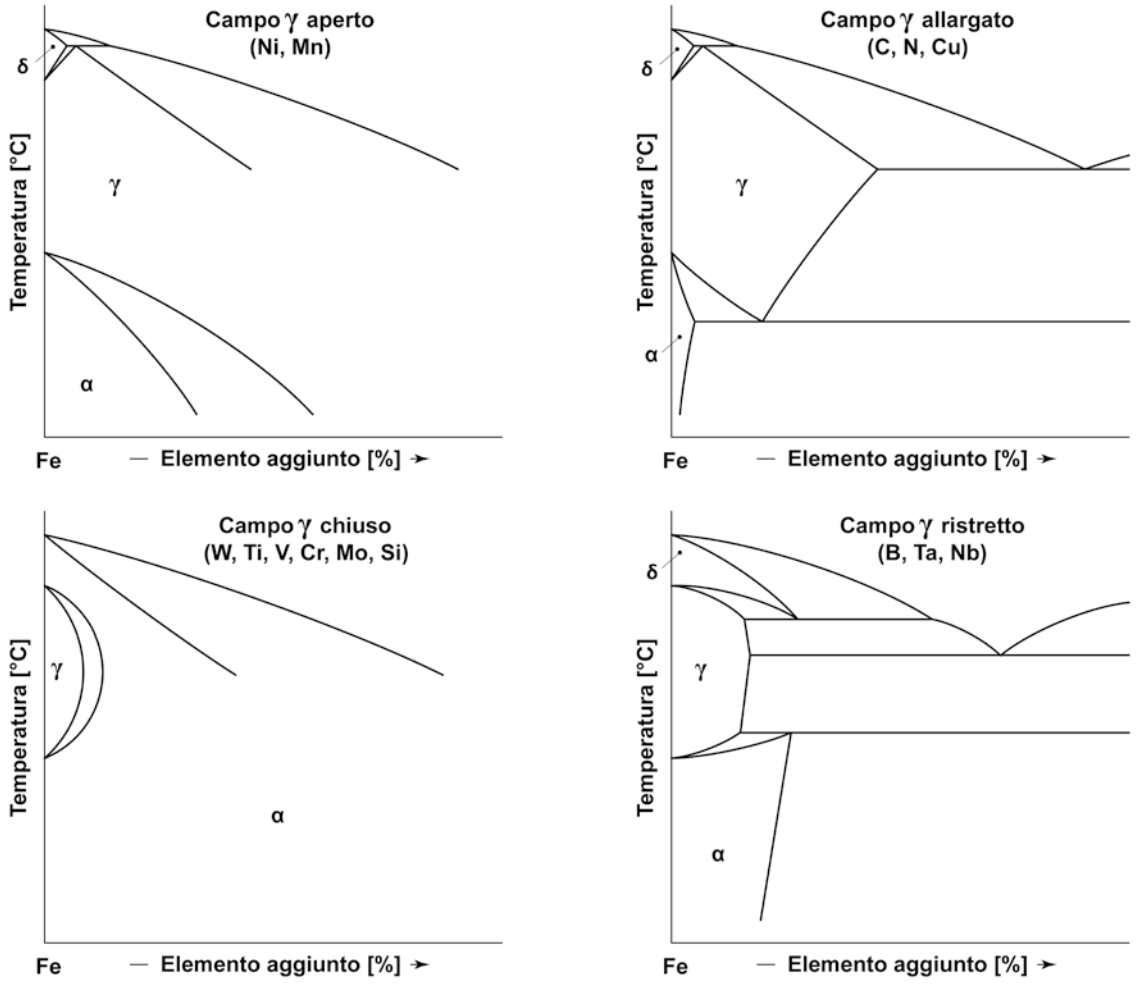


Figura 6.10 – Schematizzazione delle tipologie di diagrammi di stato che il ferro forma con elementi di lega austenitizzanti ed elementi di lega ferritizzanti [tratto da Bain e Paxton 1966].

Si noti come l'azione austenitizzante o ferritizzante dei singoli elementi non sia funzione solo del tenore di elemento aggiunto ma dipenda anche dal tipo di elemento (vedi figura 6.11). Ad esempio l'effetto ferritizzante del titanio è molto maggiore rispetto a quello del cromo: è sufficiente lo 0,8% di titanio per avere un campo γ chiuso mentre, con il 5% di cromo in lega, il campo γ risulta solo leggermente ristretto rispetto a quello del diagramma di stato *Fe-C*.

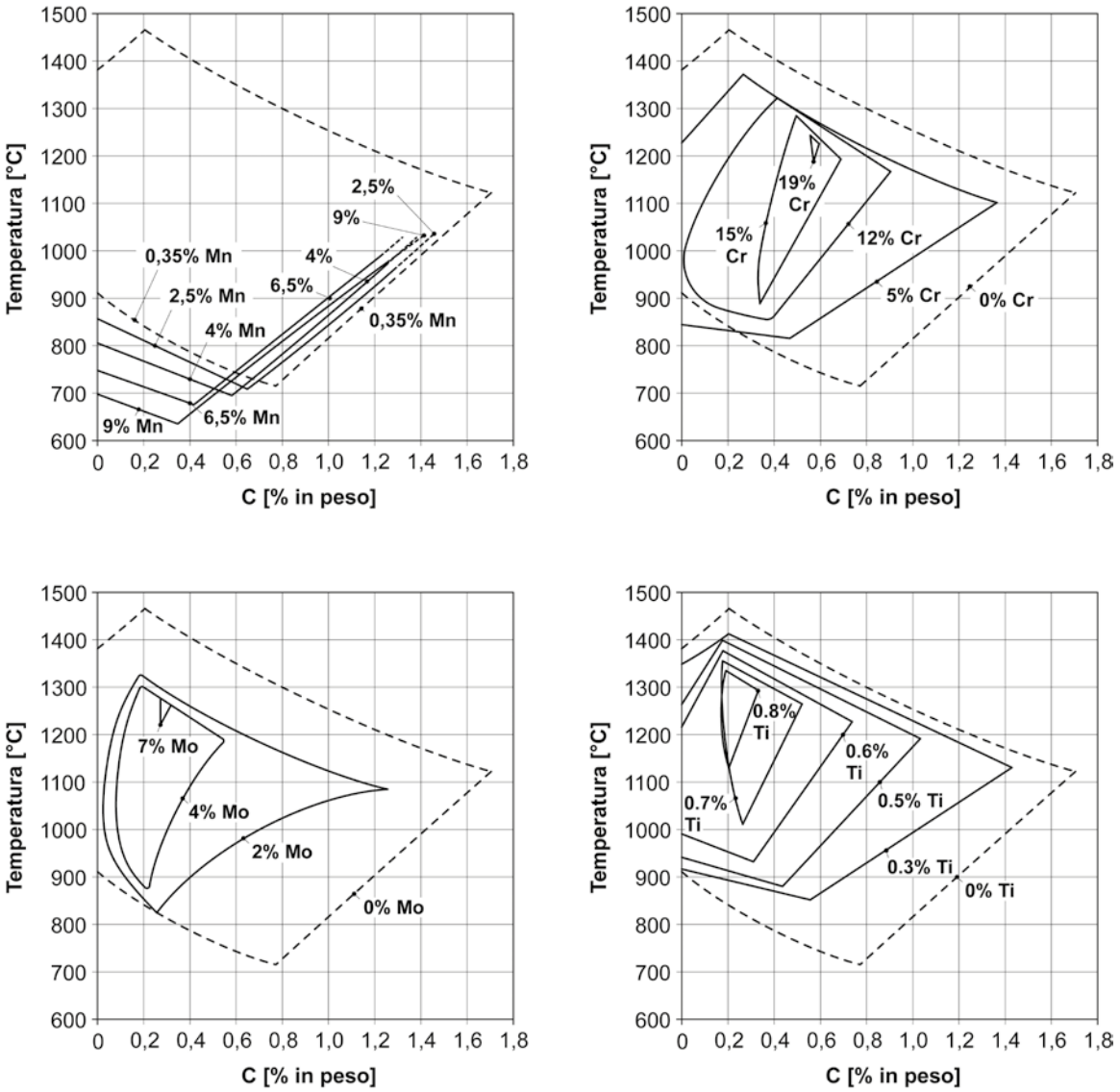


Figura 6.11 – Effetto del manganese, del cromo, del molibdeno e del titanio sulle modificazione indotte nel campo γ del diagramma di stato *Fe-C* [tratto da ASM-H.4 1991].

La presenza degli elementi di lega tende ad alzare o ad abbassare la temperatura dell'orizzontale eutettoidica (727°C) a seconda che l'elemento aggiunto sia ferritizzante o austenitizzante. Per contro il tenore di carbonio della lega eutettoidica (che per il *Fe-C* vale 0,77%) subisce sempre una diminuzione per effetto dell'aggiunta di qualsiasi elemento di lega (figura 6.12).

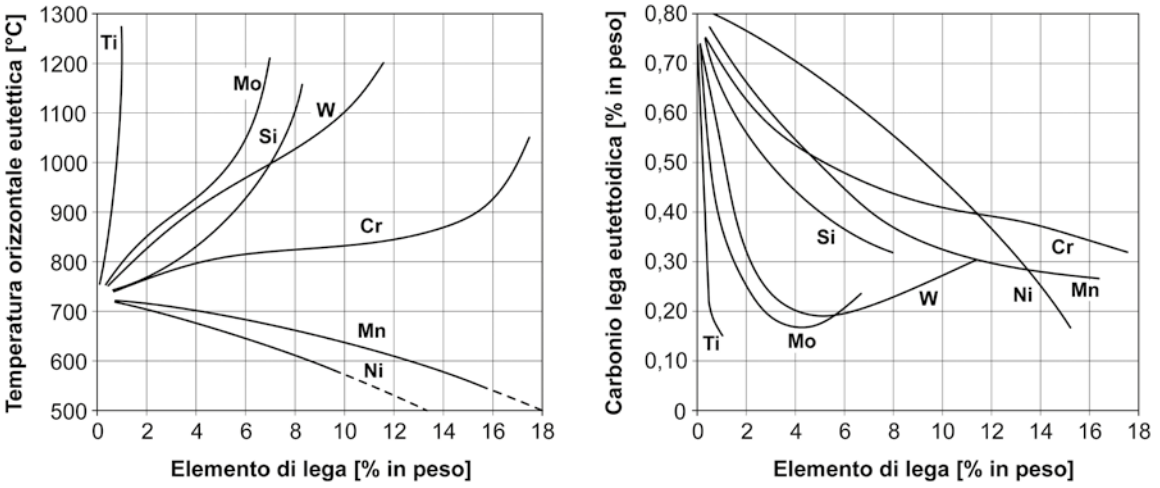
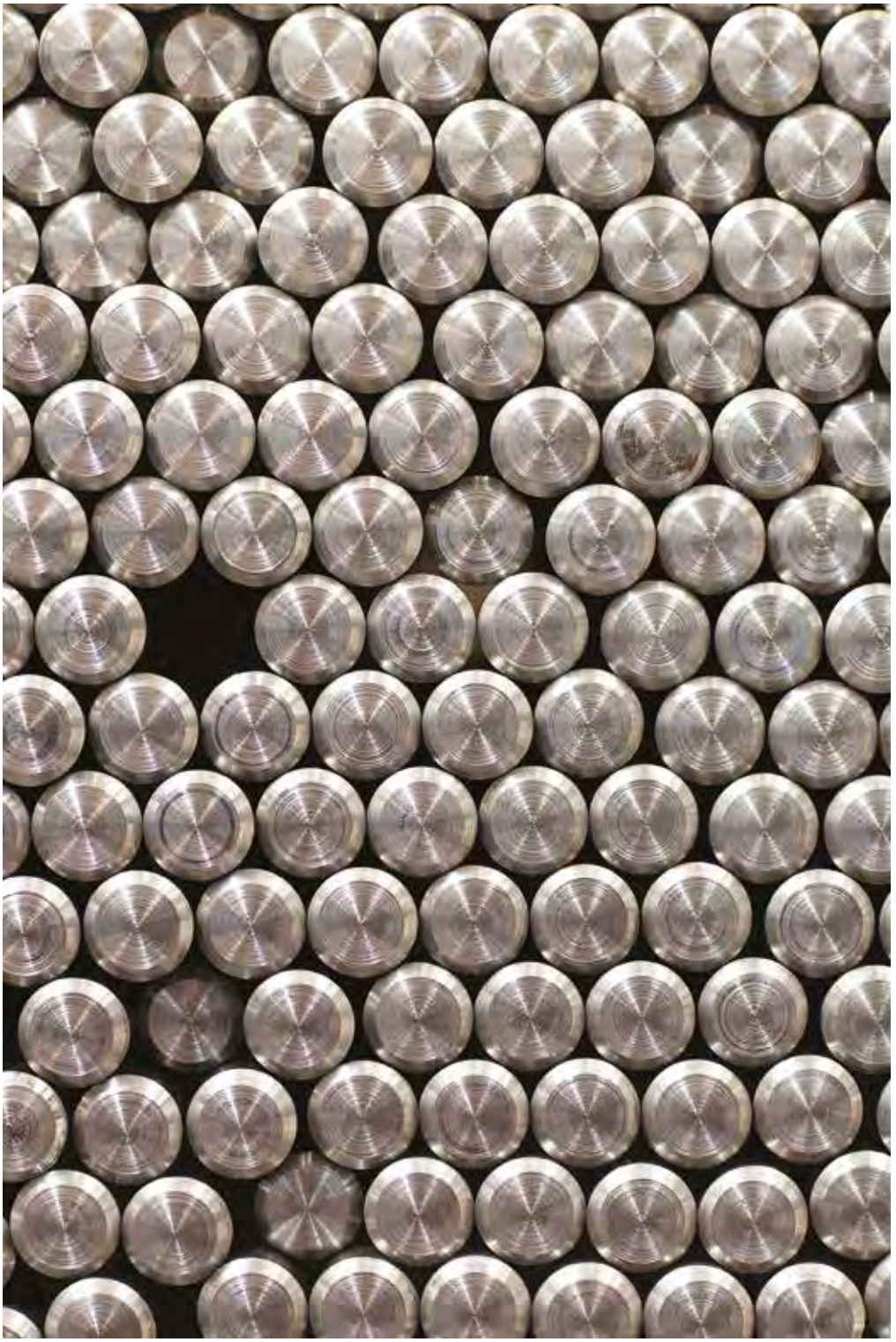


Figura 6.12 – Effetto degli elementi di lega sullo spostamento della temperatura eutettoidica e sulla composizione chimica in carbonio dell'eutettoide del *Fe-C* [tratto da Bain e Paxton 1966].

I punti critici del diagramma di stato *Fe-C*, come modificati dalla presenza di elementi di lega, sono calcolabili attraverso varie formulazioni empiriche; tra le più usate si segnalano quelle indicate in [Andrews 1965] valide per acciai basso legati con $C < 0{,}6\%$ [6.2; 6.3]:

$$Ae_1[°C] = 723 - 10{,}7Mn - 16{,}9Ni + 29{,}1Si + 16{,}9Cr + 290As + 6{,}38W \quad [6.2]$$

$$Ae_3[°C] = 910 - 203\sqrt{C} - 30Mn + 44{,}7Si - 15{,}2Ni - 11Cr - 700P + 31{,}5Mo + 104V - 20Cu + 460Al + 13{,}1W + 120As \quad [6.3]$$



7. LE CURVE DI TRASFORMAZIONE ISOTERME E ANISOTERME DELL'AUSTENITE

7.1 Cosa sono le curve di trasformazione degli acciai

Il diagramma di stato *Fe-C* è molto importante perché fornisce indicazioni in merito alle microstrutture che, al variare del tenore di carbonio, si ottengono negli acciai in condizioni d'equilibrio termodinamico, cioè le microstrutture che, a temperatura ambiente, si hanno al termine di un lentissimo raffreddamento per successivi stati d'equilibrio.

Nella pratica industriale, tuttavia, le leggi di raffreddamento usate durante i trattamenti termici non seguono mai gli stati d'equilibrio[1]. Al massimo solo un lentissimo raffreddamento in forno può essere assimilato, ma a grandi linee, ad un raffreddamento per successivi stati d'equilibrio.

Quando le leggi di raffreddamento non seguono gli stati d'equilibrio, non è più possibile fare riferimento al diagramma di stato *Fe-C* e, per prevedere le strutture che si otterranno alla fine del trattamento termico, è necessario ricorrere ad altri diagrammi.

Per risolvere il problema delle trasformazioni allo stato solido in condizioni di non-equilibrio esistono due tipologie di diagrammi: le curve di trasformazione isoterma e le curve di trasformazione anisoterma dell'austenite. Si tratta di grafici che, partendo dalla struttura austenitica stabile ad alta temperatura, permettono di determinare le trasformazioni dell'acciaio, in relazione alla legge di raffreddamento imposta, ovvero di stabilire quale struttura si ottiene a temperatura ambiente alla fine del trattamento termico. Abitualmente tali grafici riportano in ordinata la temperatura e in ascissa il tempo in scala logaritmica[2].

Normalmente le curve di trasformazione isoterma e anisoterma dell'austenite vengono semplicemente chiamate curve T.T.T. (dall'inglese Time Temperature Transformations) e curve C.C.T. (Continuous Cooling Transformations).

7.2 Le esperienze di Bain. Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio eutettoidico

Le curve di trasformazione dell'austenite furono inizialmente sviluppate negli anni '30 del secolo scorso da E. C. Bain[3] e E.S. Davenport; successivamente tali curve furono corrette da M. Cohen che vi indicò la trasformazione martensitica (orizzontali M_s ed M_f).

---

[1] Si tenga presente che durante i trattamenti termici reali anche le curve di riscaldamento non seguono gli stati d'equilibrio.

[2] La scala logaritmica dei tempi è un semplice artificio matematico che viene usato per ridurre l'estensione dell'asse delle ascisse.

[3] Edgar Collins Bain (1891-1971), chimico e metallurgista americano (BSc ed MSc presso l'Ohio State University); interruppe il dottorato per lavorare nell'industria presso la Goodrich Company. Dopo una breve parentesi nel corpo tecnico dell'esercito americano (sottotenente presso il Chemical Warfare Service), nel 1919 entrò alla General Electric Company, occupandosi dell'impiego dei raggi X in metallurgia; nel 1924 si trasferì presso i laboratori della Union Carbide and Carbon Corporation. Dal 1928 fino al suo pensionamento nel 1957, lavorò per la US Steel Corporation di Pittsburgh in Pennsylvania. Famoso a livello mondiale per le sue ricerche nel campo dei trattamenti termici degli acciai e dell'effetto degli elementi di lega, a Bain si deve la scoperta della bainite così denominata in suo onore.

Le curve di trasformazione nascono in base all'evidenza sperimentale che, in funzione della legge di raffreddamento imposta, l'austenite può dare origine:

- a strutture quali ferrite, perlite e cementite, analoghe a quelle viste sul diagramma di stato *Fe-C*;
- a nuove strutture quali bainite e martensite, non presenti sul diagramma di stato *Fe-C*.

Caso 1 (curve T.T.T. per l'acciaio eutettoidico)

L'esempio più agevole per approfondire il problema si riferisce all'acciaio eutettoidico, cioè ad una lega con $C = 0{,}77\%$. In questo acciaio, se si considerasse il diagramma *Fe-C*, l'austenite si trasformerebbe completamente in perlite per effetto di un raffreddamento per successivi stati d'equilibrio.

Vediamo invece quali trasformazioni si hanno se si impone alla medesima lega una legge di raffreddamento reale, non per successivi stati d'equilibrio.

Si consideri dapprima il caso di una legge di raffreddamento di tipo isotermo (figura 7.1).

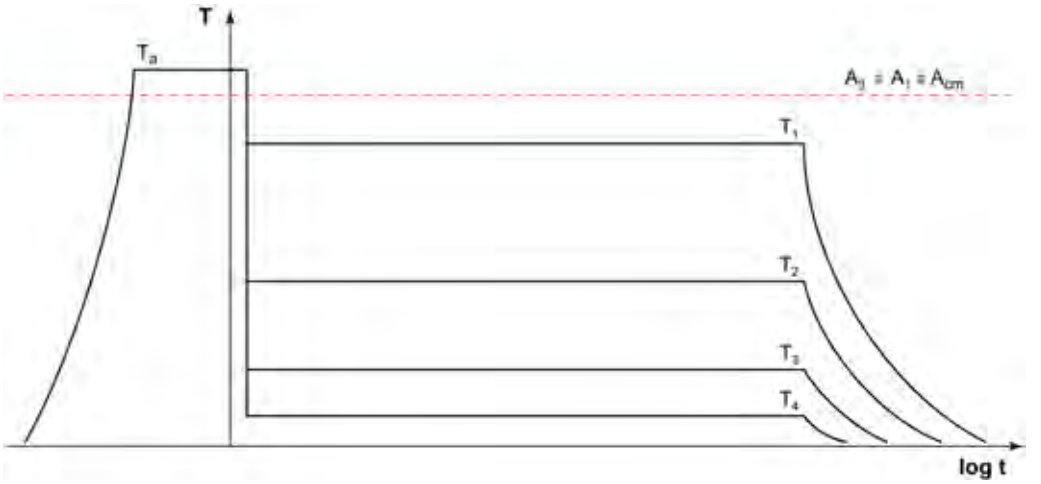


Figura 7.1 – Schematizzazione delle tipiche traiettorie di raffreddamento isoterme (T_1, T_2, T_3 o T_4).

La lega viene riscaldata al di sopra del punto critico[4] per avere la completa trasformazione della struttura in austenite (temperatura T_a). Dopo un certo periodo di mantenimento in campo austenitico, l'acciaio è bruscamente raffreddato fino ad un dato livello di temperatura (in questo caso T_1, T_2, T_3 oppure T_4). La temperatura viene poi mantenuta costante (mantenimento isotermo) per valutare le modificazioni strutturali che subisce l'acciaio nel tempo. Al termine il sistema viene raffreddato in aria fino a temperatura ambiente.

L'idea che c'è dietro a questa particolare modalità di raffreddamento è piuttosto semplice. Dopo l'austenitizzazione si impone un brusco raffreddamento all'acciaio per avere condizioni di non equilibrio nel sistema e per evitare che, a 727°C, inizi la trasformazione strutturale in perlite prevista dal diagramma

[4] *Come si è visto nel precedente capitolo 6 un acciaio eutettoidico ha un solo punto critico ($A_3 \equiv A_1 \equiv A_{cm}$) che, in condizioni d'equilibrio, corrisponde alla temperatura di 727°C.*

di stato *Fe-C*. Il rapido raffreddamento congela la struttura austenitica e la porta pressoché inalterata alla temperatura T_1, T_2, T_3 o T_4. In corrispondenza di questi valori si vuole osservare quale struttura si ottiene a quella data temperatura e dopo quanto tempo tale trasformazione ha inizio e termine[5].
Il diagramma delle trasformazioni isoterme dell'austenite per questo acciaio ($C = 0{,}77\%$) è mostrato in figura 7.2: è la cosiddetta curva T.T.T.[6] per l'acciaio eutettoidico.
Sul grafico si individuano due curve a forma di *C*, di colore rosso, raccordate nella parte inferiore con due rette orizzontali, anch'esse di colore rosso, definite dalle lettere M_s ed M_f. La prima *C* e l'orizzontale ad M_s rappresentano l'inizio della trasformazione dell'austenite, la seconda *C* e l'orizzontale ad M_f rappresentano invece la fine delle trasformazioni dell'austenite in una nuova struttura.

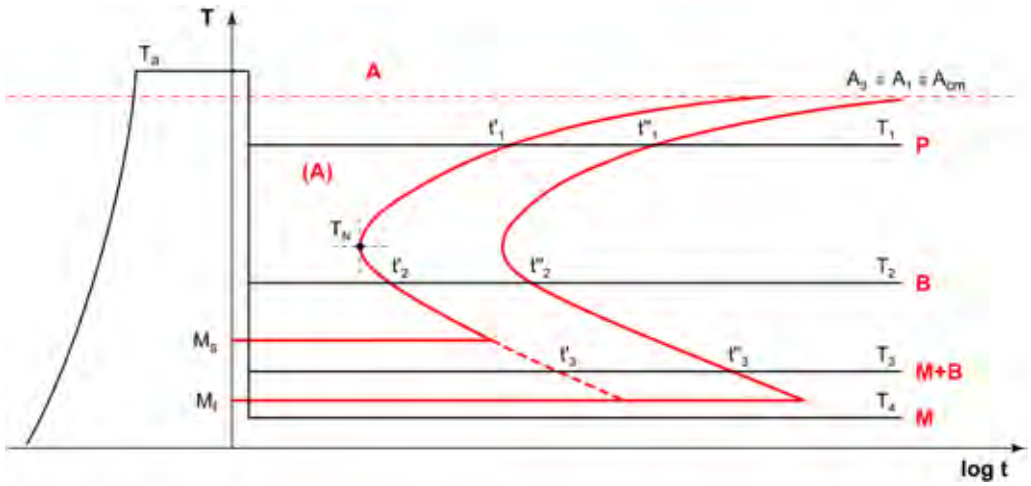


Figura 7.2 – Curva di trasformazione isoterma dell'austenite o curva T.T.T. (in rosso) per un acciaio eutettoidico (le traiettorie di raffreddamento sono riportate in nero).

Si consideri la traiettoria caratterizzata dall'isoterma T_1 (in nero). Sopra al punto critico l'acciaio ha struttura austenitica stabile (lettera *A*). Per effetto del brusco raffreddamento fino a T_1 l'austenite diviene instabile (lettera *A* tra parentesi), cioè si trova in condizioni termodinamiche tali da potersi trasformare.
Giunti alla temperatura T_1 la modificazione dell'austenite non è però immediata ma avviene con un certo ritardo: essa inizia al tempo t'_1 (prima curva a *C* rossa) e ha termine al tempo t''_1 (seconda curva a *C* rossa). Analogamente per l'isoterma a T_2 (in nero) in cui l'austenite inizia a trasformarsi a t'_2 e termina a t''_2.
Come si osserva dalla figura 7.2 le curve a *C* presentano una sorta di naso, cioè evidenziano un livello di temperatura, T_N, in corrispondenza del quale è minimo il tempo di inizio della trasformazione dell'austenite.

[5] La modalità di raffreddamento isoterma è a volte usata anche in ambito industriale, come si verifica ad esempio nel caso delle ricotture isotermiche (vedi capitolo 10).

[6] Talvolta le curve di trasformazione isoterma dell'austenite sono dette curve a C o curve ad S a causa della loro particolare forma.

Questo livello di temperatura è molto importante per definire la struttura finale dell'acciaio a valle della trasformazione strutturale: al di sopra di T_N l'austenite si trasforma in perlite (lettera *P*); sotto T_N, invece, la trasformazione dà origine ad una struttura differente denominata bainite (lettera *B*). La bainite è considerata una struttura di non equilibrio poiché non esiste sul diagramma di stato *Fe-C*.

In conclusione: alla temperatura T_1 il 100% di austenite diviene 100% di perlite; alla temperatura T_2 il 100% di austenite si trasforma in 100% di bainite.

Esaminiamo ora le due ultime traiettorie isoterme (T_3 e T_4), iniziando per semplicità da T_4.

L'isoterma a T_4 (in nero), già durante il brusco raffreddamento iniziale, intercetta il campo limitato dalle due orizzontali rosse di M_s ed M_f (ovvero martensite *start* e martensite *finish*): questa è la zona di trasformazione dell'austenite in martensite.

La martensite è un'altra particolare struttura dell'acciaio, anch'essa non presente sul diagramma di stato *Fe-C*, ovvero una nuova struttura di non equilibrio. In sintesi, alla fine dell'orizzontale isoterma T_4, la struttura è completamente martensitica. Si noti che la trasformazione dell'austenite in martensite è conclusa nel momento in cui la curva di raffreddamento iniziale incontra l'orizzontale M_f; il successivo mantenimento isotermo a T_4 è ininfluente sulle modificazioni microstrutturali della lega.

Un poco più complesso è il caso dell'isoterma a T_3. La curva di raffreddamento (in nero) intercetta inizialmente il campo limitato dall'orizzontale rossa di M_s (senza però arrivare ad incontrare M_f). In questa prima zona la struttura si trasforma solo parzialmente in martensite mentre rimane ancora una certa quantità di austenite instabile. Successivamente l'isoterma a T_3 incrocia la linea tratteggiata rossa, prolungamento della prima curva a *C*: qui, nel punto t'_3, inizia la modificazione dell'austenite rimasta in bainite che ha termine in t''_3. La struttura finale è costituita da martensite e bainite.

Caso 2 (curve C.C.T. per l'acciaio eutettoidico)

Si osservi ora cosa avviene sottoponendo l'acciaio eutettoidico ($C = 0{,}77\%$) a modalità di raffreddamento di tipo continuo.

Consideriamo dapprima la legge termica a cui è sottoposto l'acciaio. Dopo il riscaldamento e il mantenimento a T_a, l'acciaio viene raffreddato in modo continuo (secondo le traiettorie T_1, T_2, T_3 o T_4). Il transitorio termico è molto diverso rispetto al caso isotermo visto in precedenza: questa volta la temperatura varia con continuità dalla temperatura di austenitizzazione (T_a) fino a temperatura ambiente secondo differenti leggi di raffreddamento via via più drastiche (da T_1 a T_4)[7].

[7] *La modalità di raffreddamento anisoterma è la più comune nell'ambito dei trattamenti termici industriali. Si pensi ad esempio che, per ottenere transitori termici differenti tra loro si può raffreddare l'acciaio in forno, in aria, in olio o in acqua (vedi capitolo 10).*

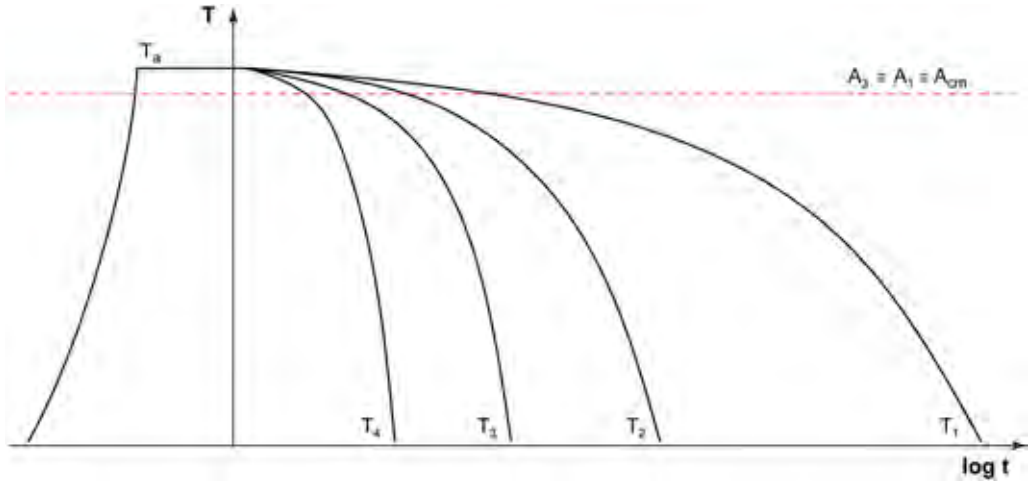


Figura 7.3 – Schematizzazione delle tipiche traiettorie di raffreddamento anisoterme (T_1, T_2, T_3 o T_4).

In figura 7.4 è mostrato il diagramma che si ottiene studiando le trasformazioni al raffreddamento continuo dell'acciaio eutettoidico: si tratta della cosiddetta curva di trasformazione anisoterma dell'austenite o curva C.C.T. (curve indicate in rosso).

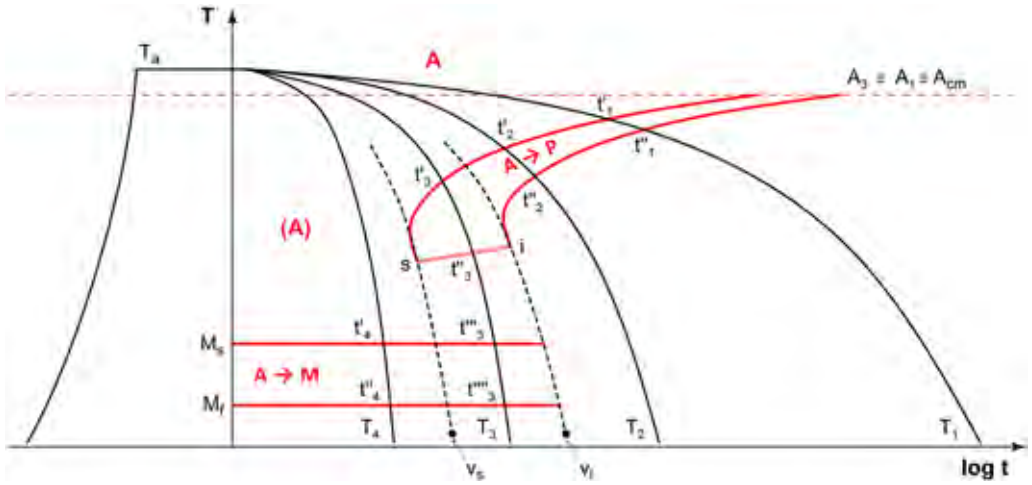


Figura 7.4 – Curva di trasformazione anisoterma dell'austenite o curva C.C.T. (in rosso) per un acciaio eutettoidico; le traiettorie di raffreddamento sono riportate in nero.

Seguendo la legge di raffreddamento T_1, l'austenite inizia a trasformarsi al tempo t'_1 e termina al tempo t''_1 tramutandosi completamente in perlite.
Simile è la traiettoria descritta da T_2 che intercetta lo stesso campo della precedente: anche in questo caso l'austenite dà origine, tra t'_2 e t''_2, al 100% di perlite.

Un poco più complessa è la legge di raffreddamento indicata con T_3. Giunta a t'_3 l'austenite inizia a trasformarsi in perlite; tale trasformazione termina a t''_3, temperatura alla quale solo una parte dell'austenite si è trasformata. La porzione di austenite rimasta diviene martensite per effetto del raffreddamento della lega tra M_s ed M_f (dal tempo t'''_3 al tempo t''''_3). La quantità relativa dei due costituenti, perlite e martensite, dipende dalla posizione della curva di raffreddamento. Quanto più la traiettoria T_3 si avvicina ad i, tanto maggiore è la quantità di perlite e minore quella di martensite; al contrario se T_3 è prossima ad s[8]. Si noti come il tratto di curva rossa compresa tra s ed i in figura 7.4 sia una zona di arresto della trasformazione dell'austenite: essa è stata pertanto indicata con una doppia linea sottile. Al contrario le altre curve rosse del diagramma sono riportate a tratto grosso poiché rappresentano l'inizio e la fine delle trasformazioni dell'austenite.

Nel caso della legge di raffreddamento indicata da T_4 l'austenite si trasforma completamente in martensite al momento dell'attraversamento delle due orizzontali (M_s ed M_f) tra il tempo t'_4 e il tempo t''_4.

Sempre con riferimento al diagramma di figura 7.4 si noti come la curva temperatura-tempo passante per s è detta velocità critica superiore: essa rappresenta la legge di raffreddamento più lenta in corrispondenza della quale si ottiene solamente struttura martensitica[9]. Analogamente per la curva passante per i detta velocità critica inferiore, che indica la legge di raffreddamento più rapida in corrispondenza della quale si ottiene solamente struttura perlitica[10].

7.3 Curve T.T.T. e curve C.C.T. per acciai ipoeutettoidici

Dopo aver esaminato il semplice caso dell'acciaio eutettoidico, è necessario considerare ciò che avviene per una generico acciaio ipoeutettoidico quando sottoposto a leggi di raffreddamento isoterme (curve T.T.T.) o anisoterme (curve C.C.T.).

Le tipiche curve che si ottengono sono mostrate in figura 7.5 e 7.6. Come si può osservare l'aspetto dei due diagrammi è molto simile a quelli dell'acciaio eutettoidico. Uniche differenze sono legate ai campi di trasformazione dell'austenite in ferrite (sia nelle T.T.T. che nelle C.C.T.) ed alla presenza della cosiddetta isola bainitica (nelle C.C.T.).

---

[8] Se la traiettoria T_3 passasse esattamente per i il sistema sarebbe formato dal 100% di perlite, se passasse per s dal 100% di martensite.

[9] Si tratta della soglia superiore (in termini grafici) che non può essere oltrepassata, pena la formazione di altre strutture oltre la martensite.

[10] Il concetto di velocità critica superiore o inferiore non è riferito al valore assoluto della velocità di raffreddamento ma all'aspetto grafico della curva. Ad esempio la curva rappresentativa della velocità critica inferiore (v_i) per un acciaio eutettoidico è la traiettoria di raffreddamento più rapida che consente la formazione del 100% di perlite: essa è posizionata, sull'asse temperatura-tempo, più in basso e a sinistra rispetto a tutte le altre traiettorie di raffreddamento che consentono di formare il 100% di perlite.

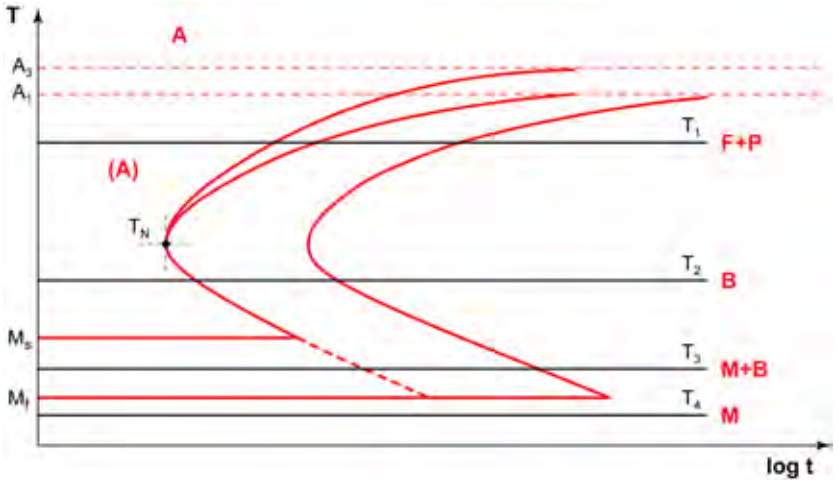


Figura 7.5 – Esemplificazione della curva di trasformazione isoterma dell'austenite per un generico acciaio ipoeutettoidico ($C < 0{,}77\%$).

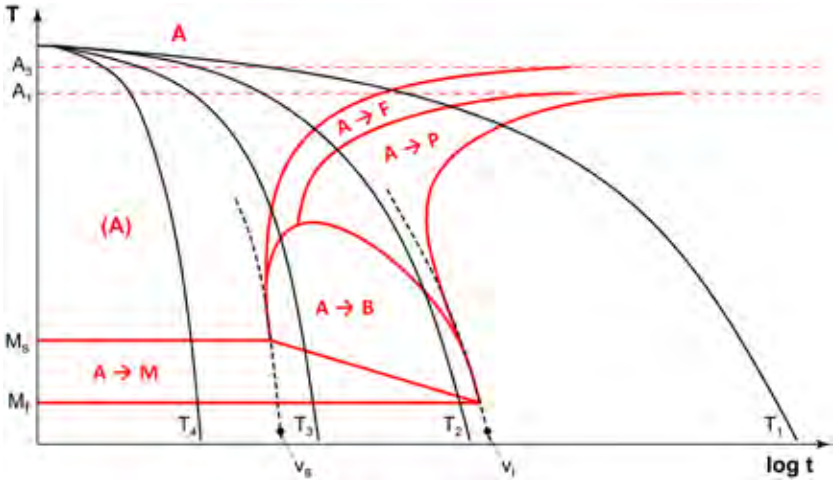


Figura 7.6 – Esemplificazione delle curva di trasformazione anisoterma dell'austenite per un generico acciaio ipoeutettoidico ($C < 0{,}77\%$).

Consideriamo quattro possibili traiettorie di raffreddamento isoterme sulla generica curva T.T.T. di figura 7.5. Si ha:

- al termine dell'orizzontale a T_1, la struttura è ferritico-perlitica;
- al termine dell'orizzontale a T_2, la struttura è bainitica;
- al termine dell'orizzontale a T_3, la struttura è martensitica-bainitica;
- al termine dell'orizzontale a T_4, la struttura è martensitica.

Analogamente per le quattro traiettorie di raffreddamento anisoterme della generica curva C.C.T. di figura 7.6, si ha:

- al termine del raffreddamento T_1, la struttura è costituita da ferrite e perlite;
- al termine del raffreddamento T_2, la struttura è costituita da ferrite, perlite, bainite e martensite;
- al termine del raffreddamento T_3, la struttura è costituita da ferrite, bainite e martensite;
- al termine del raffreddamento T_4, la struttura è costituita da martensite.

Le traiettorie indicate con v_s e v_i rappresentano, anche in questo caso, due condizioni limite: v_s è legge di raffreddamento più lenta in corrispondenza della quale si ottiene solo struttura martensitica (velocità critica superiore); v_i è la legge di raffreddamento più rapida in corrispondenza della quale si ottiene solamente ferrite e perlite (velocità critica inferiore).

Giova ribadire che i diagrammi mostrati in figura 7.5 e 7.6 sono curve T.T.T. e C.C.T. di carattere generale. Nel caso di acciai reali, per ogni composizione chimica specifica, esiste una ed una sola curva di trasformazione isoterma ed anisoterma dell'austenite.

In particolare la forma e la posizione delle curve T.T.T. e C.C.T. varia in relazione a vari parametri.

L'aggiunta di elementi di lega, ivi compreso il carbonio, comporta un ritardo nella trasformazione dell'austenite. Come conseguenza, più la composizione chimica dell'acciaio è ricca di elementi di lega, più spostate in basso e a destra rispetto agli assi cartesiani risultano essere le curve T.T.T. e C.C.T[11]. Effetti analoghi hanno l'aumento del tempo e della temperatura di austenitizzazione prima del raffreddamento[12] (figura 7.7).

Lo spostamento in avanti delle curve T.T.T. e C.C.T. è molto importante e spiega perché sia più agevole ottenere strutture martensitiche in acciai contenenti elementi di lega, piuttosto che in acciai al solo carbonio.

Nelle figure da 7.8 a 7.10 sono mostrati alcuni esempi di curve T.T.T. e di curve C.C.T. per acciai ipoeutettoidici di comune impiego.

Si noti come nelle curve T.T.T. e C.C.T. reali vi siano molte utili indicazioni, atte a valutare la struttura e le sue caratteristiche al termine del trattamento termico.

Tutte le curve T.T.T. riportano il valore della durezza a destra e in verticale; in molti casi è indicata anche la percentuale della struttura formatasi. Ad esempio in figura 7.8 per l'isoterma a 600°C sulla curva T.T.T., si ottiene una struttura formata dal 25% di ferrite e 75% di perlite con una durezza pari a 29 HRC (numero all'interno del cerchietto). Analogamente in figura 7.10: al termine dell'isoterma a 400°C sulla curva T.T.T., si ottiene il 100% di bainite con durezza pari a 40 HRC.

Anche sulle curve C.C.T. si trovano indicazioni del tutto simili. Questa volta il valore della durezza è riportato in orizzontale in basso nel diagramma, al termine della traiettoria di raffreddamento.

---

[11] A questa regola di validità generale fa eccezione il cobalto che sposta le curve di trasformazione in senso opposto, cioè in alto e a sinistra.

[12] L'aumento del tempo e della temperatura di austenitizzazione provoca un incremento della dimensione media del grano cristallino ed un conseguente ritardo della trasformazione dell'austenite.

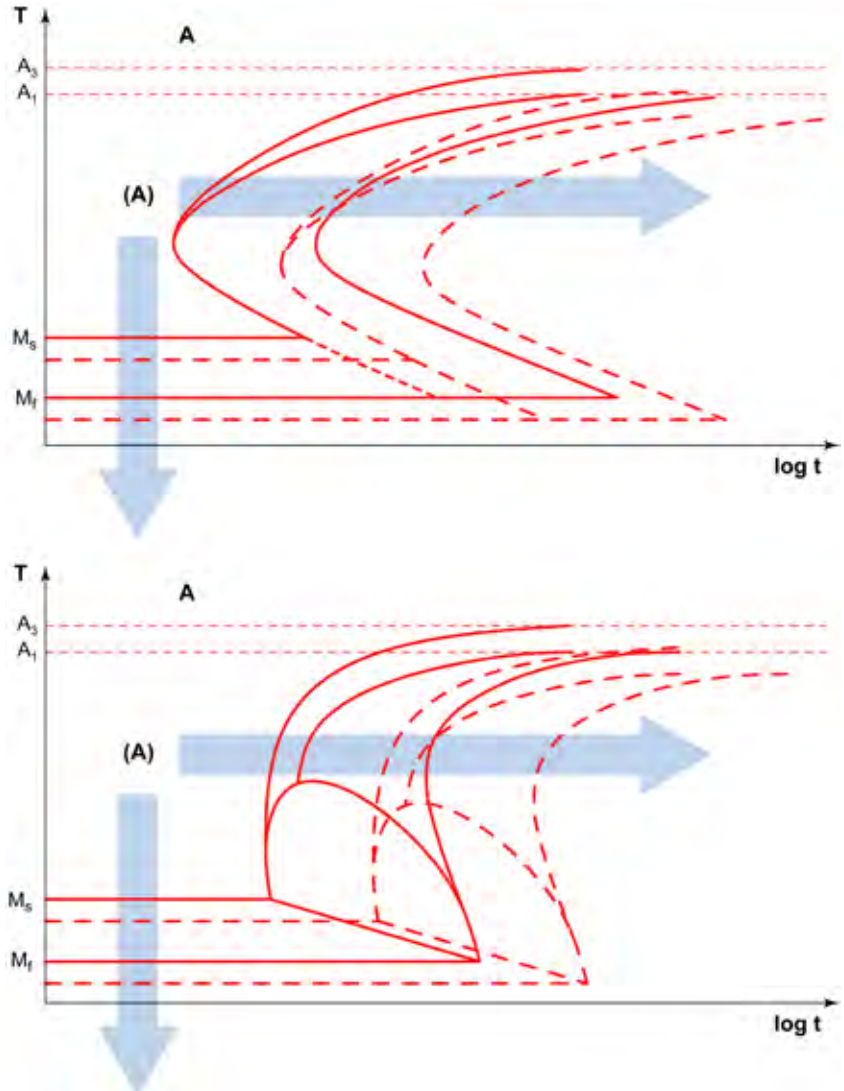


Figura 7.7 – Esemplificazione dello spostamento di una generica curva T.T.T. (in alto) e di una generica curva C.C.T. (in basso) per effetto dell'aggiunta di elementi di lega o dell'aumento della temperatura e/o del tempo di austenitizzazione.

Ad esempio in figura 7.9 per effetto della legge di raffreddamento più lenta sulle curve C.C.T., si ottiene il 40% di ferrite e il 60% di perlite con una durezza di 200 HV. Oppure, nel diagramma C.C.T. di figura 7.10, lungo la traiettoria di raffreddamento più lenta, si ha il 2% di ferrite e il 98% di perlite, con una durezza di 22 HRC; sempre in figura 7.10, la traiettoria di raffreddamento più rapida comporta l'ottenimento di martensite con una durezza pari a 57 HRC[13].

[13] *Quando, sulle curve T.T.T. e C.C.T., la durezza è indicata con un numero di tre cifre ci si riferisce alla scala Vickers (HV), con un numero di due cifre alla scala Rockwell C (HRC).*

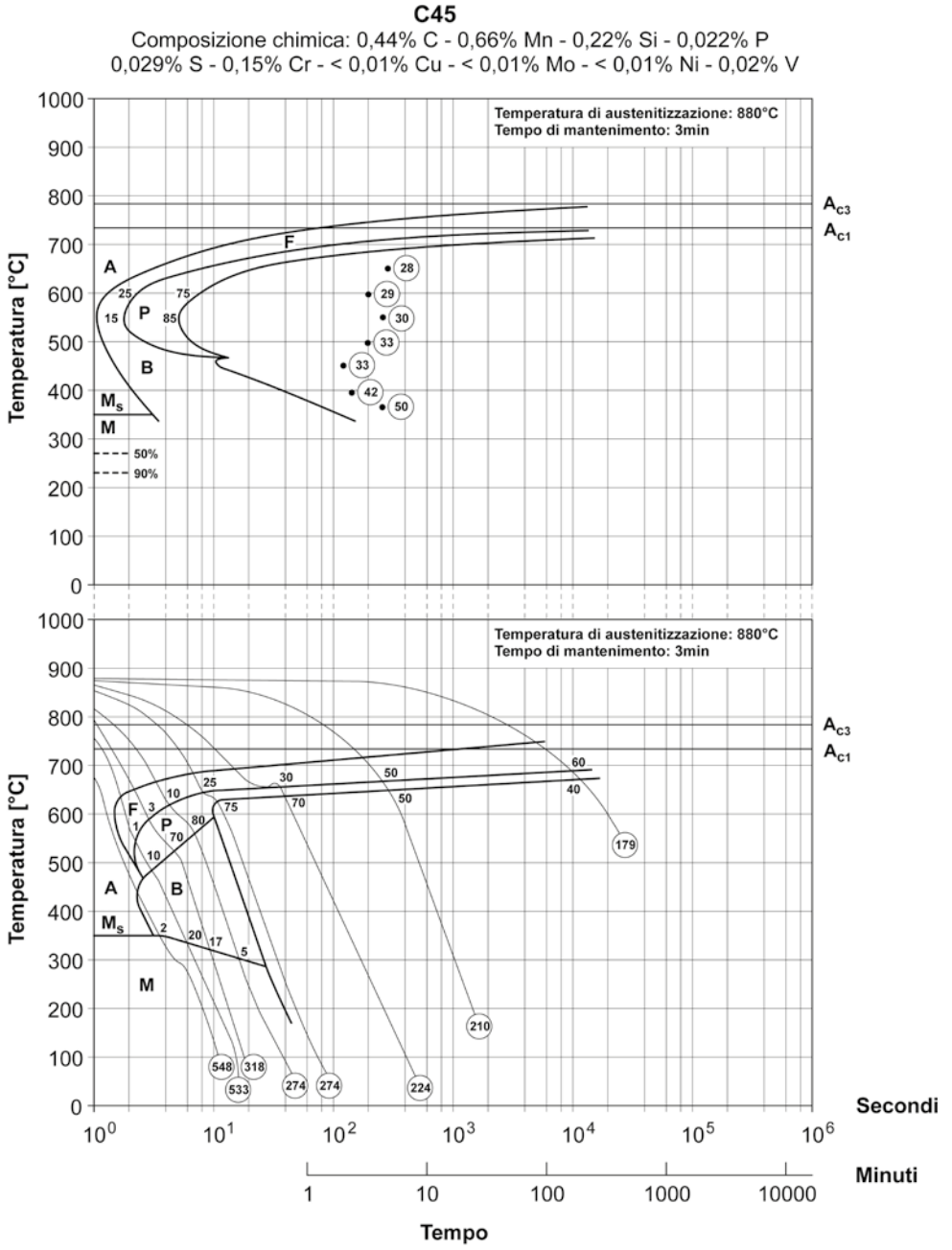


Figura 7.8 – Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio EN C45 (0,44%C; 0,22%Si; 0,66%Mn; 0,022%P; 0,029%S; 0,15%Cr; 0,02%V – austenitizzazione a 880°C per 3 minuti) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

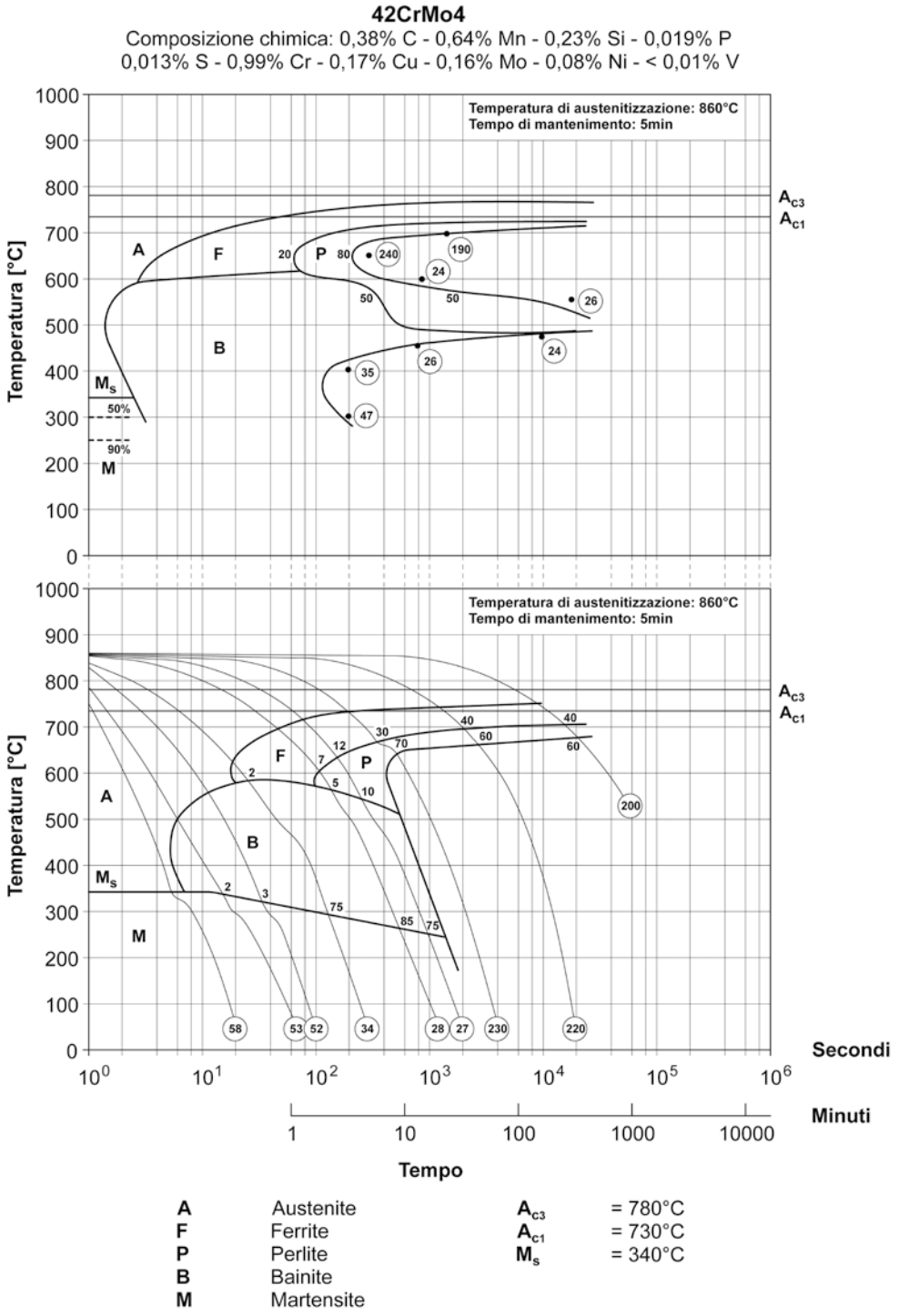


Figura 7.9 – Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio EN 42CrMo4 (0,38%C; 0,23%Si; 0,64%Mn; 0,019%P; 0,013%S; 0,99%Cr; 0,08%Ni; 0,16%Mo; 0,17%Cu; <0,01%V – austenitizzazione a 860°C per 5 minuti) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

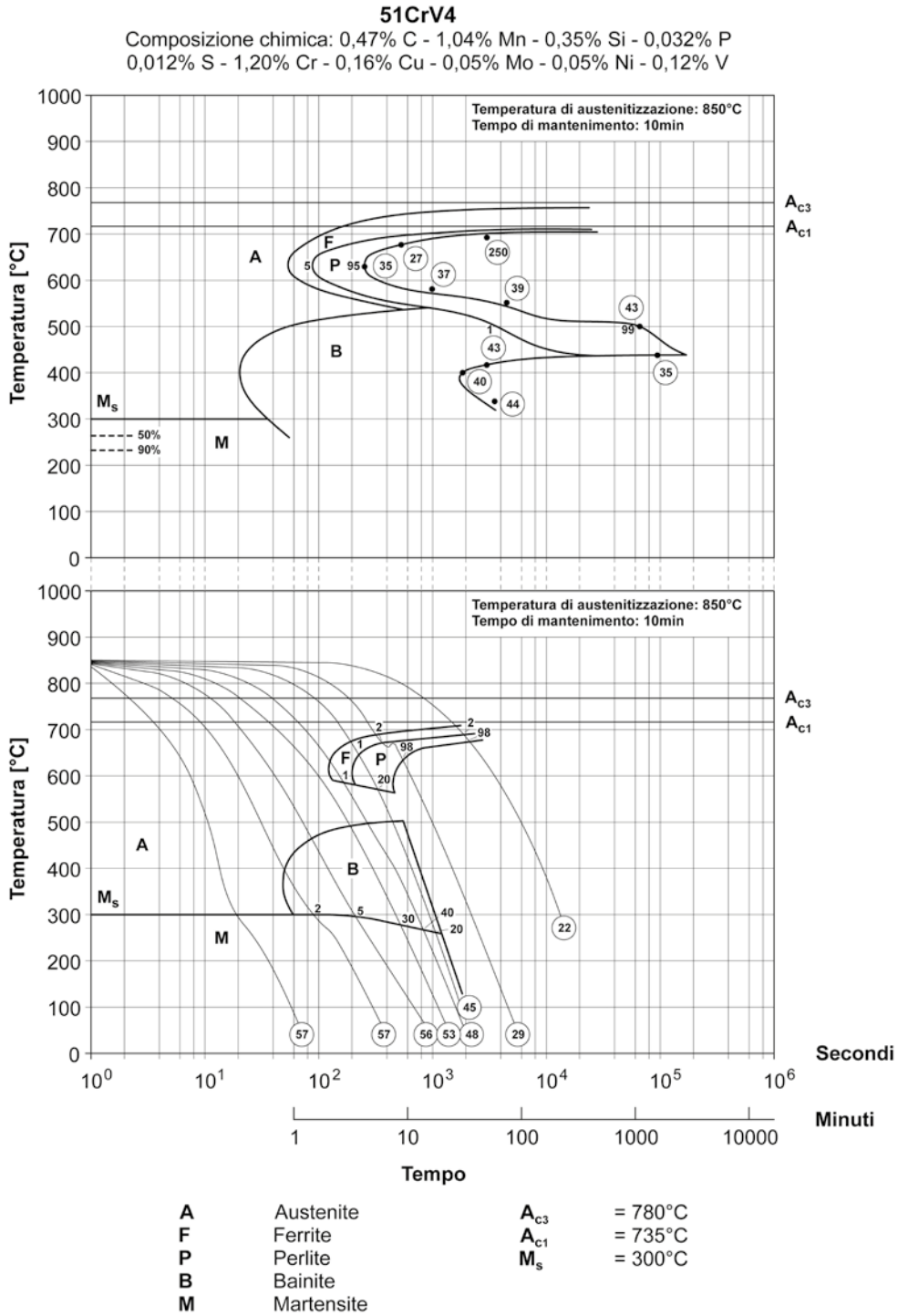


Figura 7.10 – Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio EN 51CrV4 (0,47%C; 0,35%Si; 1,04%Mn; 0,032%P; 0,012%S; 1,20%Cr; 0,05%Ni; 0,05%Mo; 0,16%Cu; 0,12%V – austenitizzazione a 850°C per 10 minuti) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

7.4 Curve T.T.T. e curve C.C.T. per acciai ipereutettoidici

Consideriamo ora il caso di un generico acciaio ipereutettoidico. In questo caso le tipiche curve T.T.T. e C.C.T. sono mostrate in figura 7.11 e 7.12.

Come si può agevolmente osservare la forma delle curve non cambia rispetto al caso degli acciai ipoeutettoidici. L'unica modifica è la denominazione del punto critico a temperatura più elevata che diviene A_{cm} essendo l'acciaio ipereutettoidico, così come l'indicazione della trasformazione in cementite/carburi (C) anziché in ferrite.

Per le quattro possibili traiettorie di raffreddamento isoterme sulla generica curva T.T.T. di figura 7.11, si ha:

- al termine dell'orizzontale a T_1, la struttura è costituita da cementite e perlite;
- al termine dell'orizzontale a T_2, la struttura è costituita da bainite;
- al termine dell'orizzontale a T_3, la struttura è costituita da martensite e bainite;
- al termine dell'orizzontale a T_4, la struttura è costituita da martensite.

mentre per le quattro traiettorie di raffreddamento anisoterme indicate nella generica curva C.C.T. di figura 7.12, si ha:

- al termine raffreddamento T_1, la struttura è costituita da cementite e perlite;
- al termine raffreddamento T_2, la struttura è costituita da cementite, perlite, bainite e martensite;
- al termine raffreddamento T_3, la struttura è costituita da cementite, bainite e martensite;
- al termine raffreddamento T_4, la struttura è costituita da martensite.

La traiettoria indicata con v_s ha il medesimo significato visto nel paragrafo 7.3, mentre quella indicata con v_i rappresenta la legge di raffreddamento più rapida in corrispondenza della quale si ottiene solo perlite e cementite.

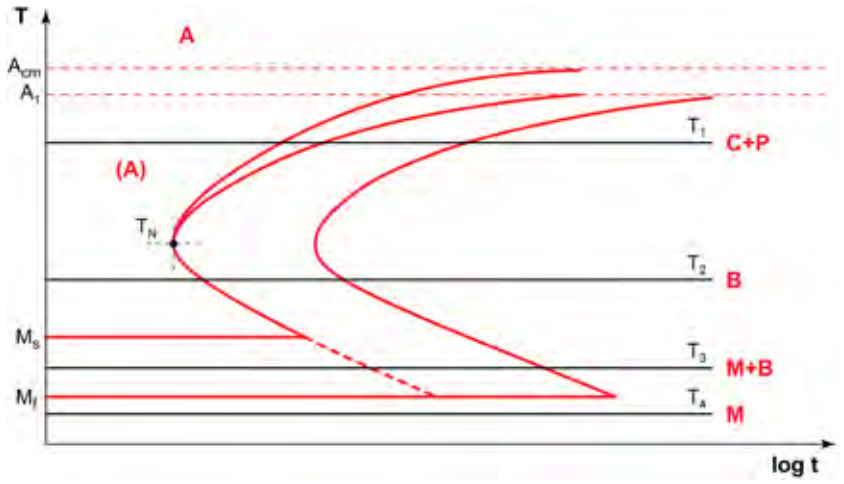


Figura 7.11 – Esemplificazione della curva di trasformazione isoterma dell'austenite per un generico acciaio ipereutettoidico ($C > 0{,}77\%$).

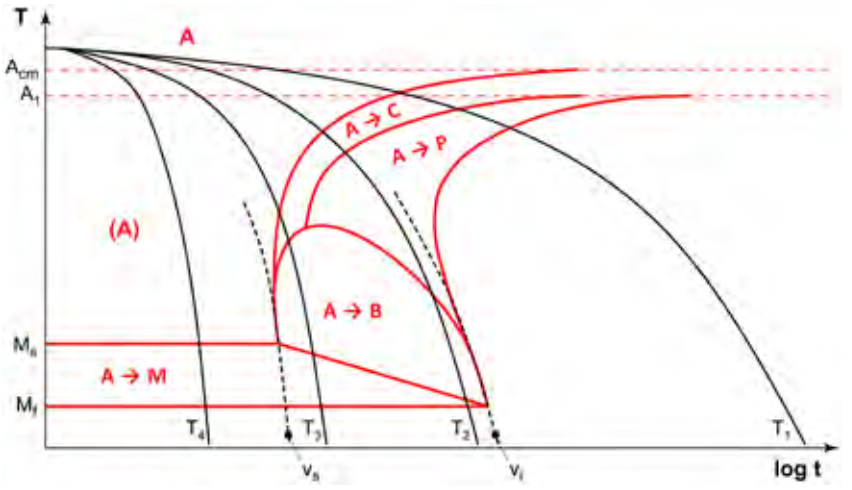


Figura 7.12 – Esemplificazione delle curva di trasformazione anisoterma dell'austenite per un generico acciaio ipereutettoidico ($C > 0{,}77\%$).

Come già osservato per gli acciai ipoeutettoidici, anche i diagrammi mostrati in figura 7.11 e 7.12 sono curve T.T.T. e C.C.T. di carattere generale. Due esempi reali di curve T.T.T. e C.C.T. per acciai ipereutettoidici di comune impiego sono mostrati nelle figure 7.13 e 7.14. La dicitura $A + C$ indica che, per effetto della presenza di specifici elementi chimici, vi è sempre un certo quantitativo di carburi presenti.
Anche nel caso degli acciai ipereutettoidici la presenza degli elementi di lega nonché l'aumento del tempo e/o della temperatura di austenitizzazione comportano uno spostamento a destra e in basso delle curve T.T.T. e delle C.C.T., cioè un ritardo nella trasformazione dell'austenite.

7.5 L'assenza di martensite finish, M_f, sulle curve T.T.T. e curve C.C.T.

L'orizzontale di martensite finish, M_f, non viene abitualmente tracciata nelle curve T.T.T. e nelle curve C.C.T. reali, soprattutto nel caso di acciai ad alto tenore di carbonio o debolmente legati: per tali acciai, infatti, M_f si trova in prossimità della temperatura ambiente o al disotto di essa.
L'aggiunta di carbonio e di altri elementi di lega comporta un progressivo abbassamento delle orizzontali di M_s ed M_f (figura 7.15): per questo motivo, sia nel caso degli acciai ipoeutettoidici che ipereutettoidici, è normale non ritrovare l'indicazione di M_f sulle curve T.T.T. e sulle curve C.C.T (si rivedano a questo proposito le figure 7.8, 7.9, 7.10, 7.13 e 7.14). In tutti quei casi in cui M_f è assente, qualora si consideri un raffreddamento che preveda la formazione di struttura martensitica, si deve tenere in conto anche la presenza di una certa percentuale di austenite non trasformata, detta austenite residua. L'indicazione *RA* [14] sulle curve, seguita da un numero, rappresenta la percentuale di austenite che non è riuscita a trasformarsi in martensite a causa della posizione dell'orizzontale di M_f collocata al di sotto della temperatura ambiente.

[14] *Dall'inglese Retained Austenite (austenite residua).*

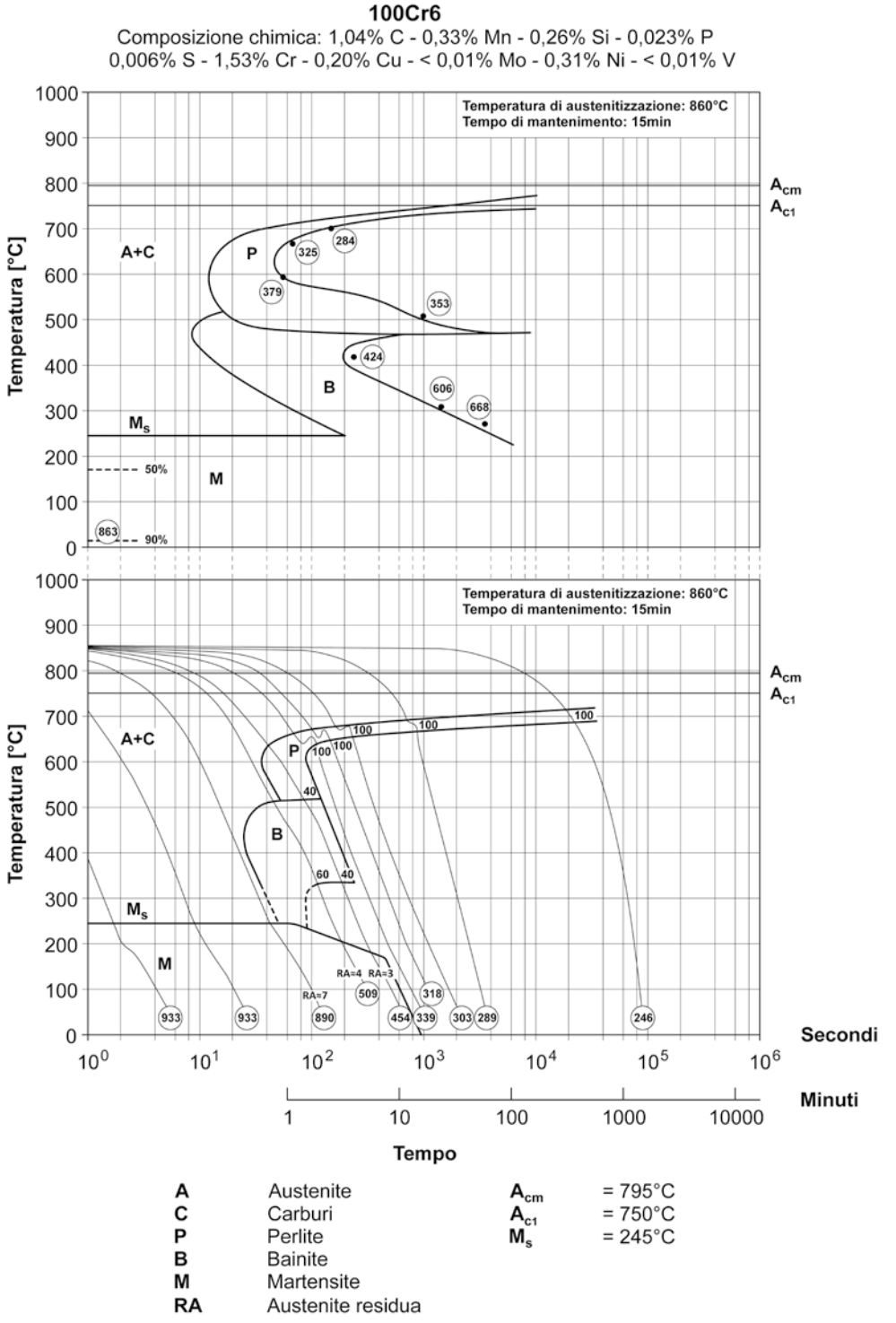


Figura 7.13 – Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio EN 100Cr6 (1,04%C; 0,26%Si; 0,33%Mn; 0,023%P; 0,006%S; 1,53%Cr; 0,20%Cu; 0,31%Ni; <0,01%Mo; <0,01%V – austenitizzazione a 860°C per 15 minuti) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

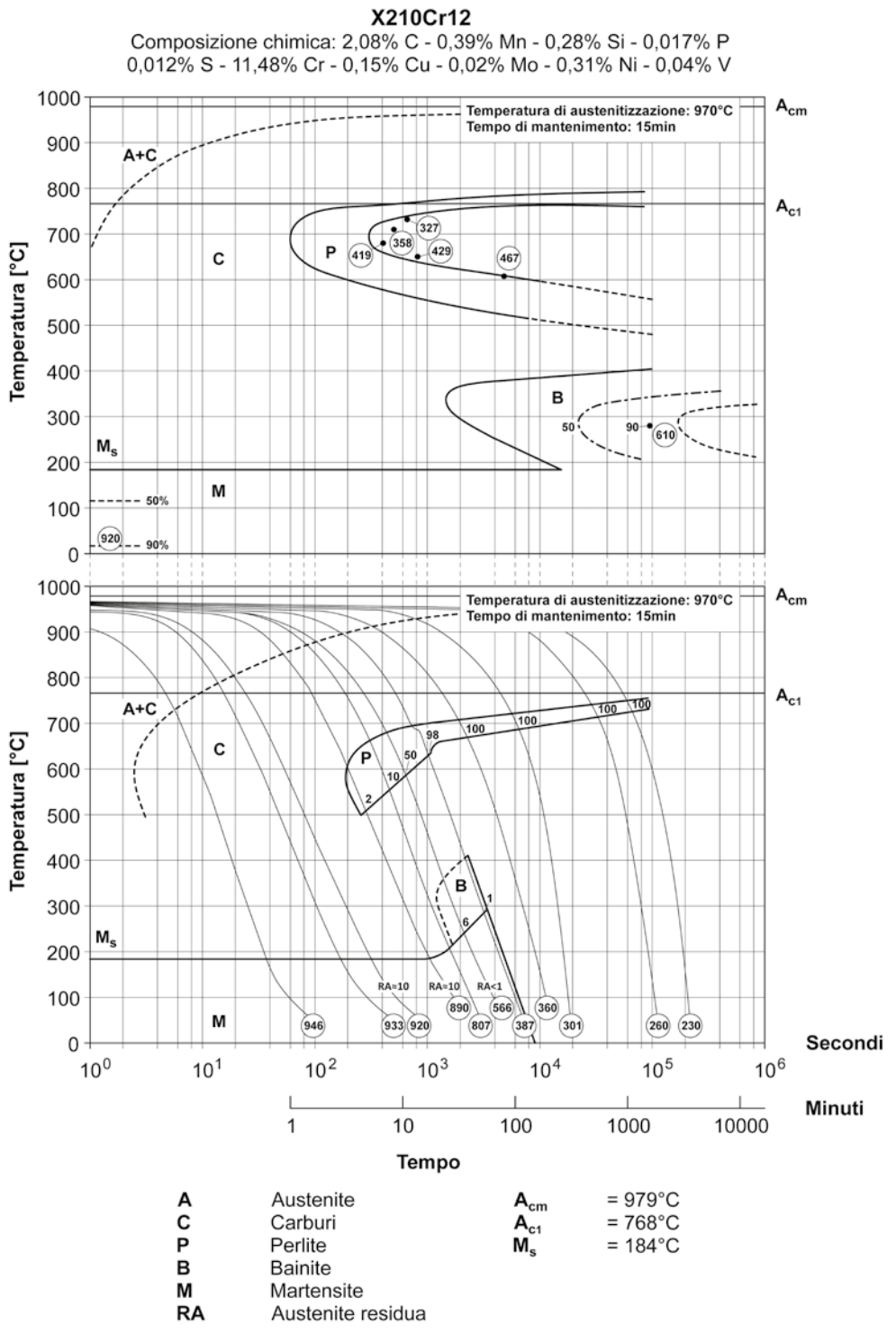


Figura 7.14 – Curve T.T.T. e curve C.C.T. per l'acciaio EN X210Cr12 (2,08%C; 0,28%Si; 0,39%Mn; 0,017%P; 0,012%S; 11,48%Cr; 0,31%Ni; 0,02%Mo; 0,15%Cu; 0,04%V – austenitizzazione a 970°C per 15 minuti) [tratto da Wever et al. 1954/56/58].

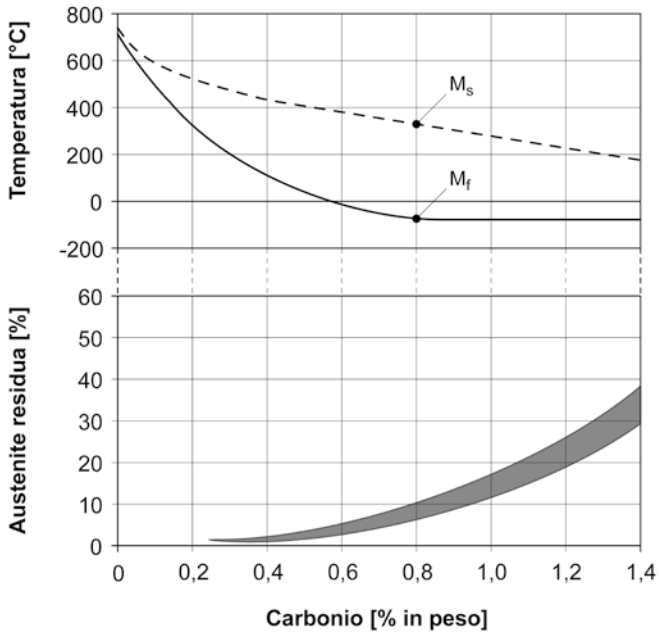


Figura 7.15 – Influenza del tenore di carbonio sullo spostamento verso il basso delle orizzontali di martensite *start* (M_s) e *finish* (M_f) e sulla quantità di austenite residua a temperatura ambiente [tratto da Totten 2006].

Anche se il diagramma di stato non ne prevede l'esistenza a temperatura ambiente, l'austenite residua si spiega a causa del rapido raffreddamento imposto alla lega.
Vista l'importanza delle temperature di inizio e fine della trasformazione martensitica, sono state sviluppate varie formulazioni empiriche per stimare lo spostamento di M_s ed M_f per effetto della presenza di elementi di lega. Una formulazione semplificata è quella proposta da [Steven ed Haynes 1956]:

$$M_s = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo \quad [7.1]$$

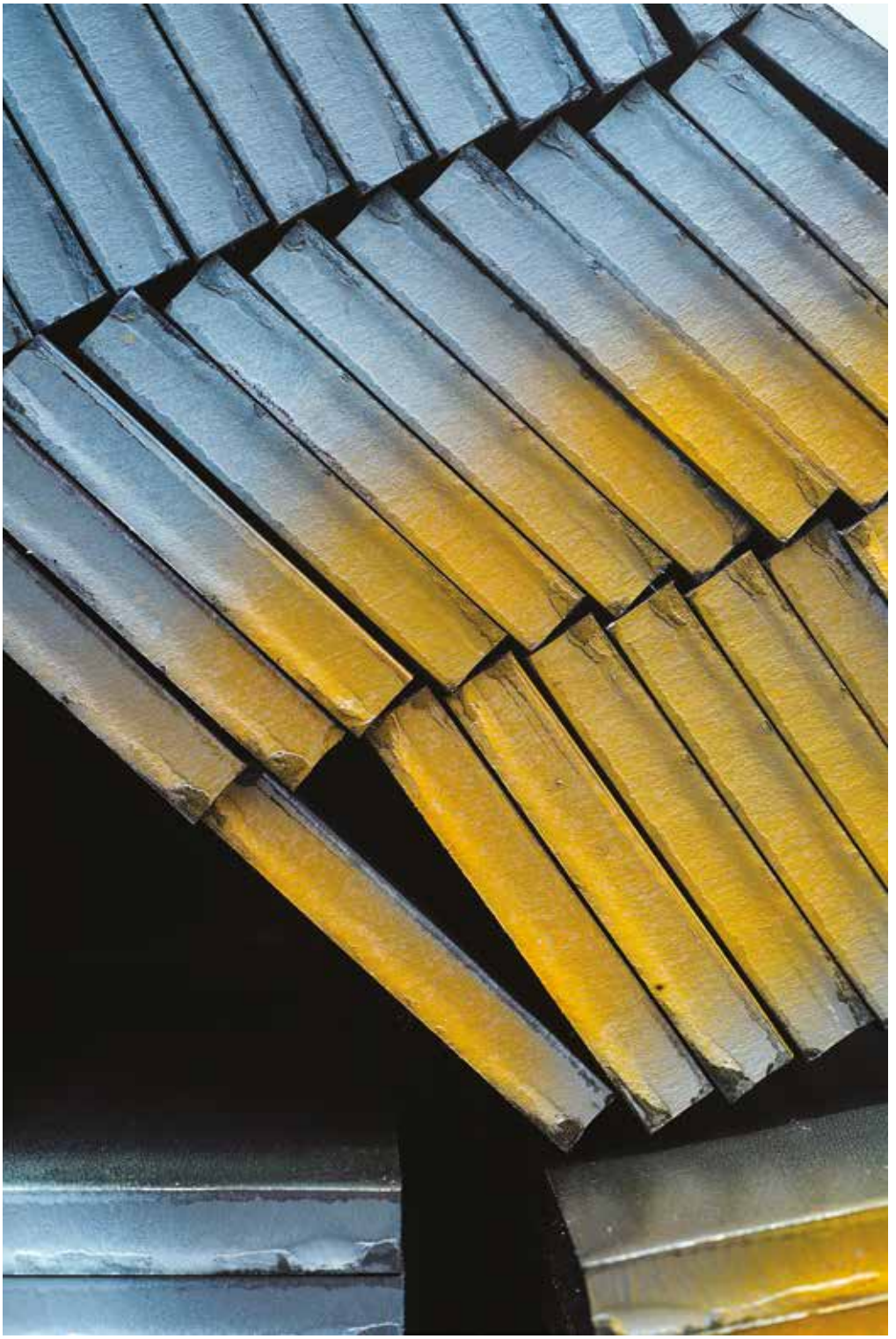
$$M_{10} = M_s - 18 \quad [7.2]$$

$$M_{50} = M_s - 85 \quad [7.3]$$

$$M_{90} = M_s - 185 \quad [7.4]$$

$$M_f = M_{100} = M_s - 387 \quad [7.5]$$

dove M_x rappresenta la temperatura in gradi Celsius a cui si è già trasformata quella data frazione volumetrica x di martensite (ad esempio M_{50} è la temperatura alla quale il 50% di austenite si è già trasformata in martensite). Le equazioni da 7.1 a 7.5 mostrano chiaramente che la formazione di austenite residua, al termine del processo di tempra, non può essere evitata neppure per acciai da bonifica al solo carbonio (ad esempio acciai tipo C40), per i quali il valore di M_f viene stimato nell'intorno di -30°C.



8. LE STRUTTURE DEGLI ACCIAI

8.1 Strutture d'equilibrio e strutture di non equilibrio

Esaminando il diagramma di stato *Fe-C* e le curve di trasformazione isoterma ed anisoterma dell'austenite si è visto come gli acciai possano presentare differenti strutture o costituenti strutturali: ciò dipende sia dalla loro composizione chimica che dalle modalità di raffreddamento imposte.

Se si considera un generico acciaio, qualunque sia il suo tenore di carbonio ($0\% < C < 2{,}11\%$), esiste sempre un livello di temperatura in corrispondenza del quale la sua microstruttura è esclusivamente austenitica. Questo dipende dal fatto che, a valle della solidificazione o per effetto di un riscaldamento ad una temperatura sufficientemente elevata, la lega si viene a trovare nel campo di esistenza della fase γ sotto forma di cristalli omogenei: la sua struttura è pertanto austenitica.

L'austenite, se sottoposta ad un lentissimo raffreddamento per successivi stati d'equilibrio come previsto dal diagramma di stato *Fe-C*, si trasforma in (e a temperatura ambiente l'acciaio è costituito da):

- perlite se l'acciaio è eutettoidico ($C = 0{,}77\%$);
- ferrite e perlite se l'acciaio è ipoeutettoidico ($0\% < C < 0{,}77\%$);
- perlite e cementite se l'acciaio è ipereutettoidico ($0{,}77\% < C < 2{,}11\%$).

La medesima austenite, invece, a seguito di raffreddamenti in condizioni di non equilibrio come previsto dalle curve T.T.T. o dalle curve C.C.T., si trasforma in (e a temperatura ambiente l'acciaio è costituito da):

- perlite, bainite e/o martensite se l'acciaio è eutettoidico;
- ferrite, perlite, bainite e/o martensite se l'acciaio è ipoeutettoidico;
- cementite, perlite, bainite e/o martensite se l'acciaio è ipereutettoidico[1].

In generale le strutture che si ottengono a seguito di un raffreddamento per successivi stati d'equilibrio sono dette strutture o costituenti strutturali d'equilibrio mentre le strutture che si formano durante un raffreddamento in condizioni di non equilibrio sono dette strutture o costituenti strutturali di non equilibrio. Questa classificazione è importante perché spesso si parla di ferrite, perlite e cementite come di strutture d'equilibrio e di bainite e martensite come di strutture di non equilibrio.

Mentre nel caso della bainite e della martensite la definizione è sicuramente corretta (la bainite e la martensite negli acciai sono sempre strutture di non equilibrio), per le altre strutture la definizione è impropria. Si possono avere, ad esempio, strutture ferritico-perlitiche che si formano in condizioni d'equilibrio (a seguito di un raffreddamento lentissimo come previsto dal diagramma di stato *Fe-C*) e strutture ferritico-perlitiche che si formano invece in condizioni di non equilibrio (a seguito di un raffreddamento secondo le curve T.T.T. o le curve C.C.T.); analogamente per le strutture di cementite e perlite.

---

[1] *Per un maggior dettaglio delle strutture che si formano a seguito di raffreddamenti non in condizioni di equilibrio (curve T.T.T. e curve C.C.T.) si veda il capitolo 7. Si noti che l'elenco delle strutture qui indicate non è mutuamente esclusivo. Se ad esempio l'acciaio è ipereutettoidico si può avere cementite-perlite o cementite-perlite-bainite o cementite-perlite-bainite-martensite o bainite-martensite oppure solo martensite in relazione alle modalità di raffreddamento imposte. Non si dimentichi infine la possibile presenza di austenite residua.*

Una classificazione più appropriata delle strutture dell'acciaio si riferisce invece ai meccanismi di trasformazione dell'austenite. In tal caso si parla di:

- strutture che si formano dall'austenite attraverso meccanismi di nucleazione e accrescimento a seguito della diffusione del carbonio;
- strutture che si formano dall'austenite per trasformazione istantanea o di reticolo senza che il carbonio abbia la possibilità di diffondere.

Al primo gruppo si riferisce la trasformazione dell'austenite in perlite, in ferrite, in cementite o in bainite[2], al secondo la trasformazione dell'austenite in martensite.

8.2 Le trasformazioni per nucleazione ed accrescimento

Come si è visto nel paragrafo precedente, ferrite, perlite, cementite e bainite sono strutture dell'acciaio (o microstrutture) che si formano per nucleazione ed accrescimento a partire dall'austenite per effetto della diffusione del carbonio[3].

Una semplificazione del meccanismo che porta alla nucleazione dei germi della nuova microstruttura e del successivo loro accrescimento a spese della microstruttura austenitica originaria, è mostrata in figura 8.1.

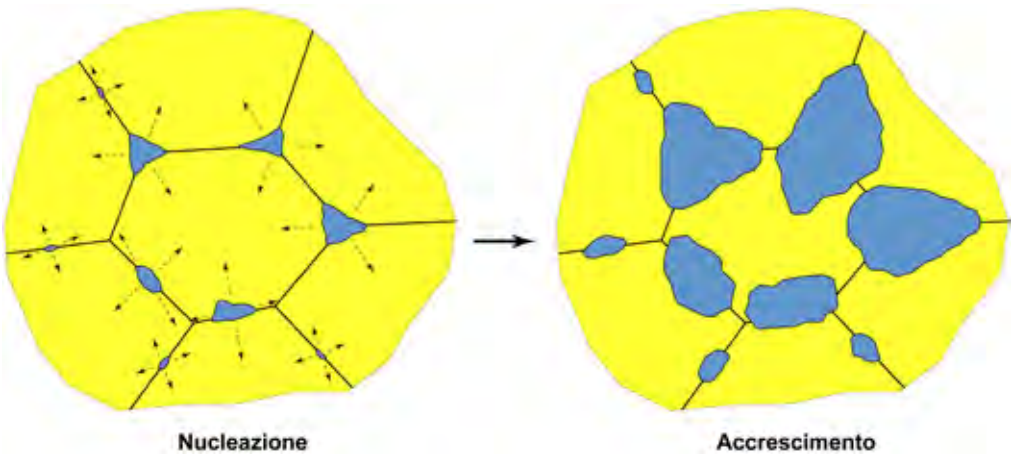


Figura 8.1 – Esemplificazione del meccanismo di nucleazione ed accrescimento delle strutture dell'acciaio. I grani gialli rappresentano la struttura originaria (austenite) da cui nucleano e si accrescono i grani azzurri della nuova struttura (perlite, ferrite, cementite o bainite).

[2] Per evitare confusioni al lettore meno esperto si è preferito seguire la teoria metallurgica della trasformazione bainitica come trasformazione diffusionale (diffusive theory) ben sapendo però che esiste anche un'altra teoria della trasformazione bainitica come trasformazione di reticolo (displacive theory) con modalità simili a quanto avviene per la trasformazione martensitica.

[3] Anche l'austenite è una struttura che si forma per nucleazione ed accrescimento. L'austenite nuclea e si accresce a partire dal liquido e/o dalla fase δ in cristalli omogenei in relazione alla composizione in carbonio dell'acciaio. Il meccanismo è quello descritto nel paragrafo 2.7 del capitolo 2, esemplificato nella figura 2.13.

Vediamo ora cosa avviene se, rispetto allo schema di figura 8.1, aumenta o diminuisce il numero di nuclei che si devono accrescere per formare la nuova struttura.
Si consideri la figura 8.2. Ben si vede che se è favorita la fase di nucleazione, cioè se si formano tanti nuclei della nuova struttura, allora l'accrescimento è limitato e la struttura finale che si ottiene dall'austenite ha grani molto fini. Viceversa se la fase di nucleazione è sfavorita, cioè se si formano pochi nuclei della nuova struttura, allora l'accrescimento è agevolato e la struttura finale che si ottiene dall'austenite ha grani grossolani.
Quanto avviene è tipico di tutte le strutture che si formano per nucleazione e accrescimento: più è favorita la nucleazione, più si ha una microstruttura finale a grani fini; più è favorito l'accrescimento, più si ha una microstruttura finale a grani grossolani.

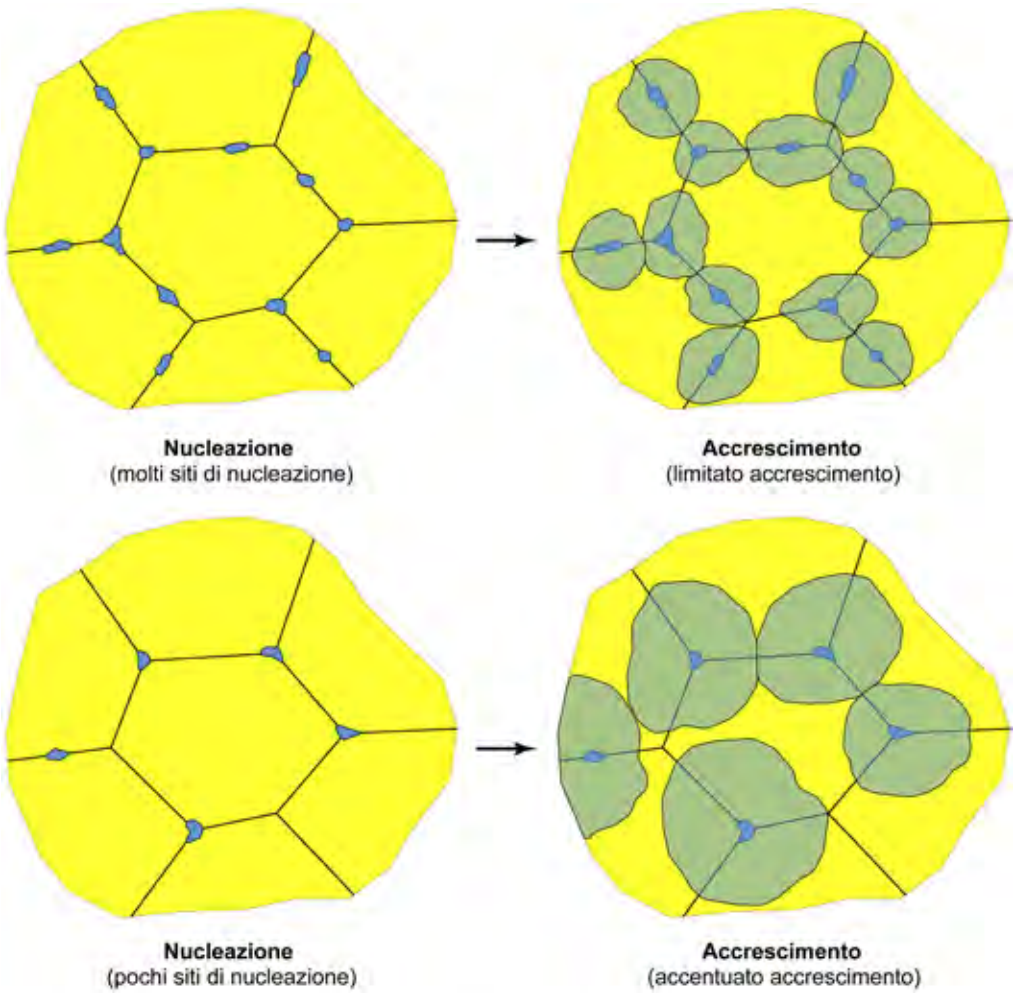


Figura 8.2 – Esemplificazione del meccanismo di nucleazione ed accrescimento delle strutture dell'acciaio. In alto il caso in cui è favorita la nucleazione e limitato l'accrescimento; in basso il caso in cui è sfavorita la nucleazione e agevolato l'accrescimento. I grani gialli rappresentano la struttura originaria (austenite) da cui nucleano e si accrescono i grani azzurri della nuova struttura (ferrite, perlite, cementite o bainite).

Il fenomeno delle trasformazioni strutturali per nucleazione e accrescimento è sempre funzione della temperatura a cui è direttamente correlata la diffusione del carbonio nel reticolo dell'acciaio: all'aumentare della temperatura a cui inizia e termina la trasformazione dell'austenite prevale l'accrescimento (il carbonio diffonde più velocemente), al diminuire prevale la nucleazione (il carbonio diffonde più lentamente).
Questo significa che, considerando la medesima struttura che si trasforma dall'austenite:

- la struttura finale è più fine se nuclea e si accresce a bassa temperatura,
- la struttura finale è più grossolana se nuclea e si accresce ad alta temperatura.

Si osservi ad esempio il caso della trasformazione per nucleazione ed accrescimento dell'austenite in perlite (figura 8.3): a temperature elevate, prossime a 700°C ad esempio, prevale l'accrescimento ($V_G > V_N$) mentre a temperature inferiori, come a 600°C, prevale la nucleazione ($V_N > V_G$)[4].

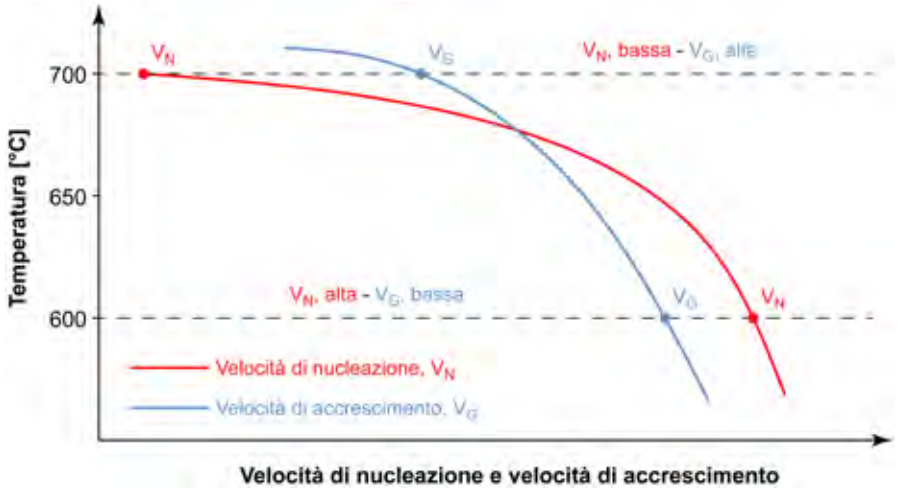


Figura 8.3 – Correlazione tra velocità di nucleazione V_N o velocità di accrescimento V_G e temperatura di trasformazione dell'austenite in perlite.

8.3 La perlite

Sottoponendo un generico acciaio ipoeutettoidico o ipereutettoidico ad opportune leggi di raffreddamento, è sempre possibile osservare la trasformazione dell'austenite in perlite[5]. Esaminiamo con attenzione la trasformazione austenite-perlite governata dalla diffusione del carbonio e dai fenomeni di nucleazione ed accrescimento che ne conseguono.

[4] Sia la velocità di nucleazione che quella di accrescimento, come descritto dal grafico di figura 8.3, aumentano al diminuire della temperatura: ciò che è rilevante ai fini del risultato finale (struttura grossolana o struttura fine) è se sia prevalente l'una o l'altra. Anche se l'esempio mostrato si riferisce alla nucleazione/accrescimento della perlite, esso ha però validità del tutto generale (trasformazione dell'austenite in perlite, ferrite, cementite e bainite).

[5] La trasformazione dell'austenite in perlite avviene alla temperatura eutettoidica se il raffreddamento procede per successivi stati d'equilibrio (diagramma di stato Fe-C) oppure, durante un raffreddamento isotermo o anisotermo (curve T.T.T. o curve C.C.T.), quando le condizioni di temperatura-tempo siano tali da innescarla.

La perlite (grani cristallini a lamelle alternate di fase α e di fase Fe_3C) si forma dall'austenite (grani cristallini omogenei di fase γ) nel momento in cui, come previsto dal diagramma di stato *Fe-C* o dalle curve T.T.T./C.C.T., la fase γ si deve trasformare in fase α e in fase Fe_3C . Fin tanto che il sistema è in fase γ, il carbonio è in soluzione nel reticolo del ferro; quando invece deve avvenire la trasformazione del reticolo da γ ad α, la solubilità del carbonio si riduce drasticamente e si deve formare la fase Fe_3C .
Affinché si possa avere la trasformazione perlitica è necessaria la migrazione degli atomi di carbonio (diffusione) in modo tale da ottenere un addensamento di carbonio in alcune zone (con formazione di fase Fe_3C) ed un conseguente impoverimento di carbonio in altre zone (con formazione di fase α).
Se la trasformazione avviene a temperatura elevata, il carbonio riesce a diffondere da ampie zone del reticolo γ (diffusione su larga scala) e le lamelle di fase Fe_3C e di fase α hanno una dimensione consistente.
Se invece la trasformazione avviene a bassa temperatura, il carbonio ha un percorso di diffusione più limitato (diffusione a corto raggio) e si formano lamelle di fase Fe_3C e di fase α di dimensioni più contenute.
Nel primo caso la struttura finale è costituita da colonie lamellari di perlite grossolana; nel secondo caso, invece, la struttura finale è data da colonie lamellari di perlite fine (vedi figura 8.4).

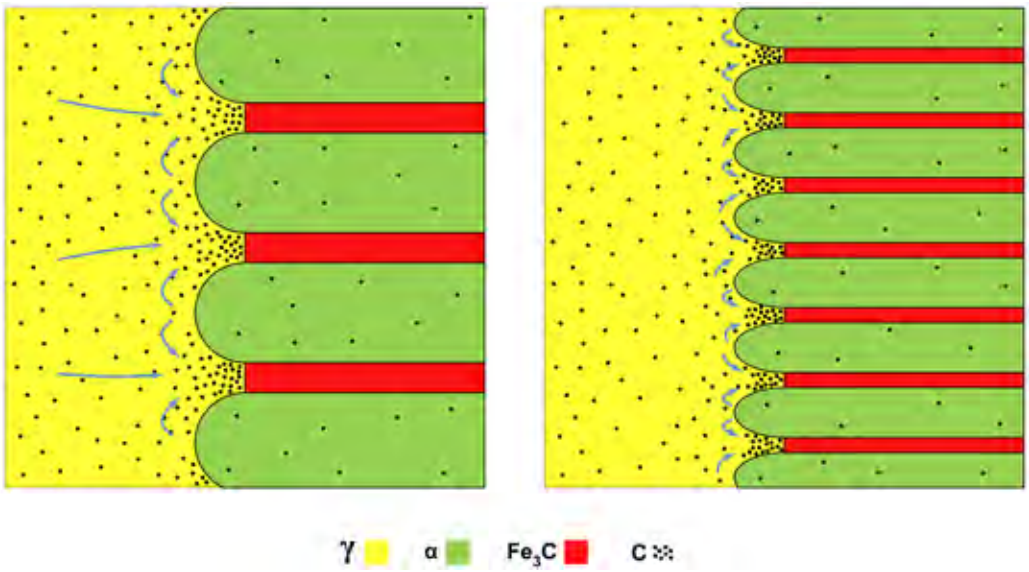


Figura 8.4 – Formazione delle colonie di perlite per nucleazione ed accrescimento dall'austenite: a sinistra il caso di una trasformazione ad elevata temperatura, a destra a bassa temperatura.

Le colonie di perlite – sia a lamelle fini che grossolane – si sviluppano a partire dai bordi grano dei cristalli di fase γ; la crescita competitiva delle varie colonie, ciascuna delle quali ha una sua giacitura preferenziale, porta alla formazione di noduli di differenti dimensioni.

Nell'ipotesi di considerare la trasformazione di un singolo grano di austenite, maggiori sono i siti di nucleazione delle colonie, maggiore è il numero di colonie di perlite che si hanno all'interno del grano. Al contrario a fronte di un numero minore di siti di nucleazione, deve corrispondere un maggior accrescimento delle colonie perlitiche (vedi figura 8.5).

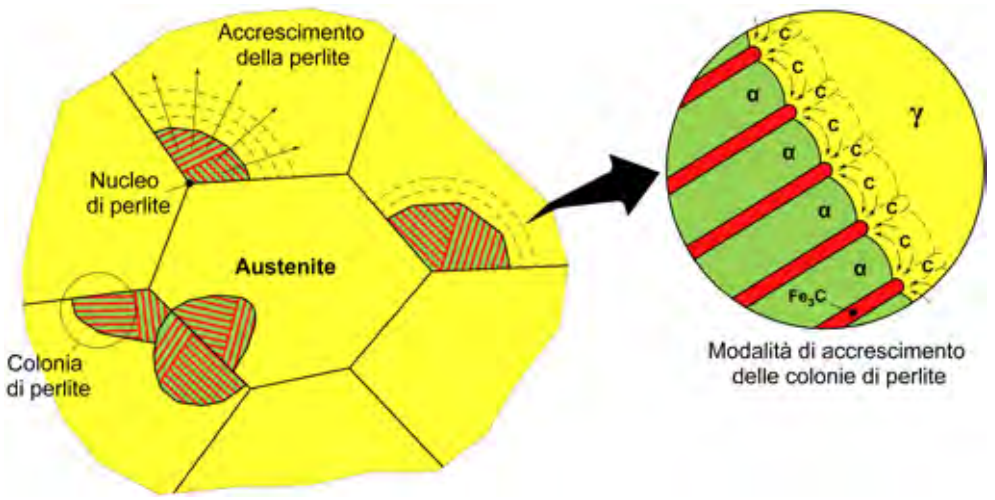


Figura 8.5 – La trasformazione dell'austenite in perlite attraverso la nucleazione di colonie di perlite ed il loro successivo accrescimento per diffusione del carbonio [tratto da Campbell 2008].

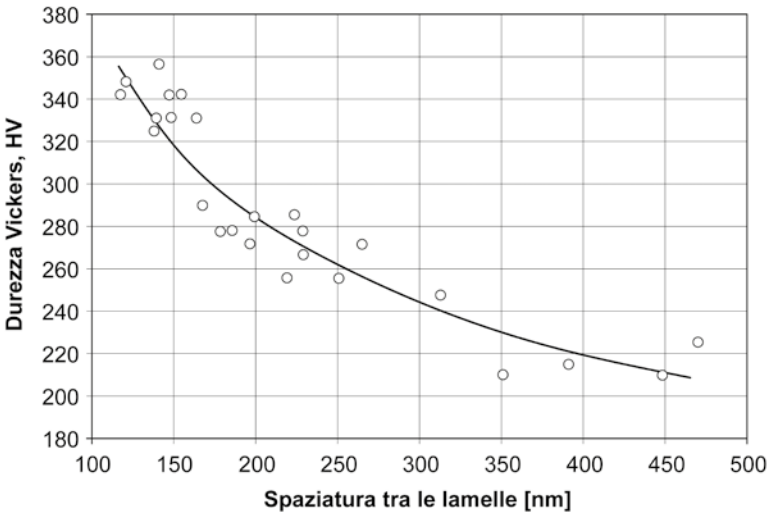


Figura 8.6 – Correlazione tra spaziatura delle lamelle della perlite e durezza della microstruttura [tratto da Clayton e Danks 1990].

In sintesi: se è favorita la nucleazione si hanno molte colonie di perlite con lamelle di piccole dimensioni (struttura fine), se è favorito l'accrescimento si hanno poche colonie di perlite con lamelle di grandi dimensioni (struttura grossolana).
Tipicamente la durezza della perlite allo stato ricotto è dell'ordine di 200-350 HV in relazione alla spaziatura delle lamelle: più la strutture lamellare è fine, più la durezza è elevata (vedi figura 8.6).

A livello metallografico la perlite, almeno per ingrandimenti fino a 500x, ha la forma di grani poligonali irregolari di colore grigio scuro/nero in cui, a fatica, si riescono a distingue le lamelle di fase α e le lamelle di fase Fe_3C[6] (figura 8.7). Solo ad ingrandimenti maggiori, sfruttando ad esempio la microscopia elettronica a scansione, la struttura perlitica è agevolmente risolvibile (figura 8.8).
Si noti infine che, tranne il caso specifico degli acciai di composizione eutettoidica, la struttura perlitica è normalmente frammista a grani ferritici (caso degli acciai ipoeutettoidici) o a placchette di cementite (caso degli acciai ipereutettoidici).

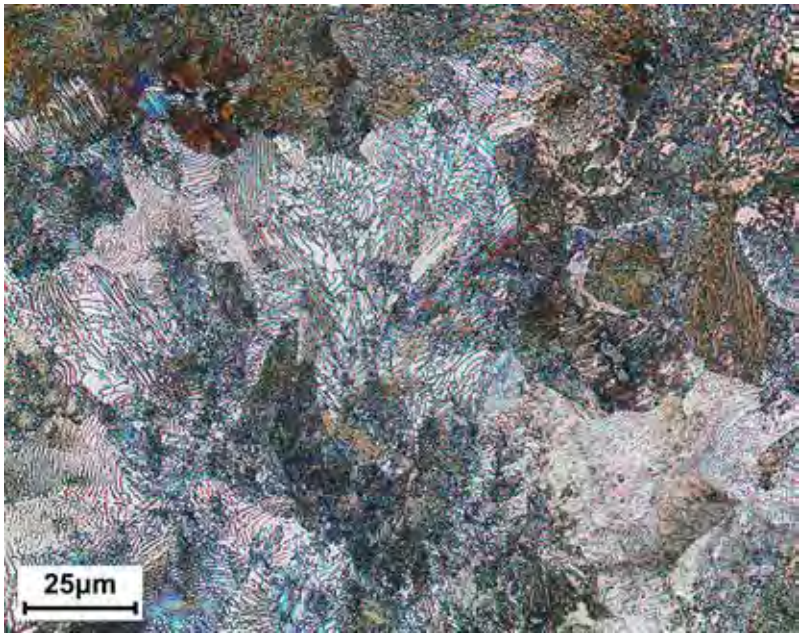


Figura 8.7 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura perlitica di un acciaio eutettoidico tipo EN R260Mn; Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

[6] *Il tipico attacco metallografico che viene usato per gli acciai comuni è il Nital 2, ovvero una soluzione al 2% di acido nitrico in alcool etilico. Il Nital "attacca" i bordi grano e l'interfaccia tra le lamelle lasciando inalterate le altre zone dei grani cristallini: per questo motivo la perlite, cioè la struttura lamellare di fase α e fase Fe_3C, viene attaccata internamente al grano cristallino e sul bordo, assumendo di conseguenza una tipica colorazione grigio scura o nerastra.*

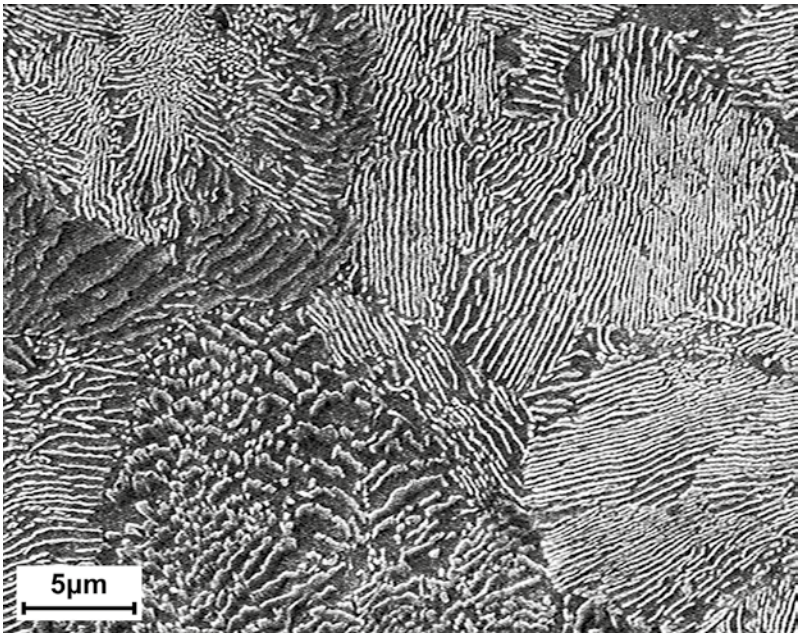


Figura 8.8 – Aspetto al microscopio elettronico a scansione della struttura perlitica di un acciaio eutettoidico tipo EN R260Mn; Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

8.4 La ferrite

Per un generico acciaio ipoeutettoidico, prima che si abbia la trasformazione perlitica, la fase γ tende a smiscelare parzialmente fase α in grani omogenei, ossia ferrite: la nuova struttura ha origine per effetto della variazione di solubilità di carbonio nella fase γ e procede per nucleazione ed accrescimento come già indicato per la trasformazione perlitica.

La ferrite nuclea a bordo grano o in corrispondenza delle giunzioni triple dei grani cristallini austenitici; il suo successivo accrescimento procede sia lungo i bordi grano che all'interno dei grani di austenite (come già mostrato in figura 8.1 e 8.2).

Nei comuni acciai ipoeutettoidici la struttura ferritica è presente in combinazione con la perlite. Solo se l'acciaio ha un tenore molto basso di carbonio ($C < 0{,}02\%$) è possibile avere una struttura quasi completamente ferritica[7].

La morfologia della ferrite è funzione sia delle modalità di raffreddamento della lega che del processo tecnologico di ottenimento del semilavorato: i grani – di forma irregolare – possono essere equiassici (figura 8.9) oppure disposti preferenzialmente lungo la direzione di massima deformazione (figura 8.10).

[7] *Fanno eccezione, come noto, gli acciai inossidabili ferritici in cui, a causa dell'elevato contenuto di cromo, si ha struttura completamente ferritica dalla temperatura di fusione fino a temperatura ambiente. Gli acciai inossidabili, i ferritici in particolare, non fanno parte degli argomenti del presente volume essendo già stati trattati nel testo Boniardi M., Casaroli A., Gli Acciai inossidabili, Lucefin, Esine, 2014.*

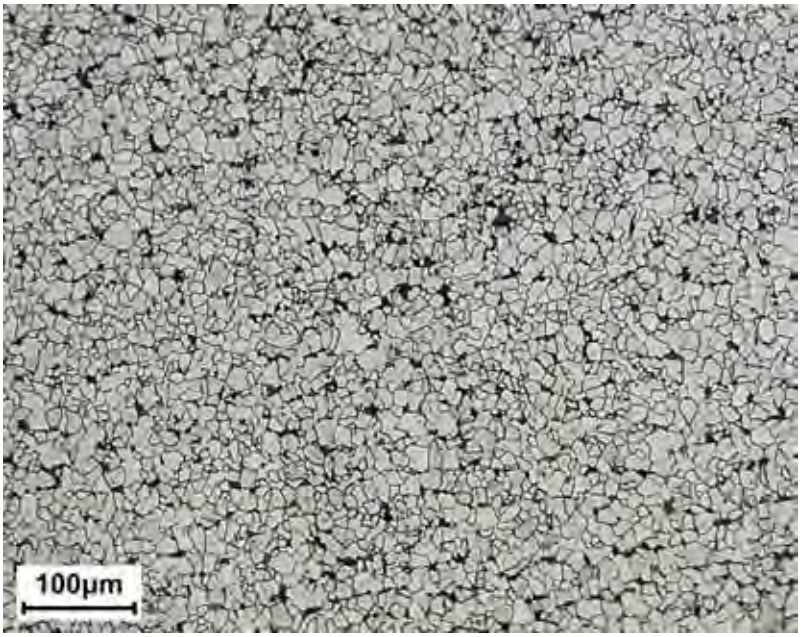


Figura 8.9 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura ferritico-perlitica di un acciaio a basso tenore di carbonio tipo EN S235; Nital 2% [Laboratori Exova, Crema].

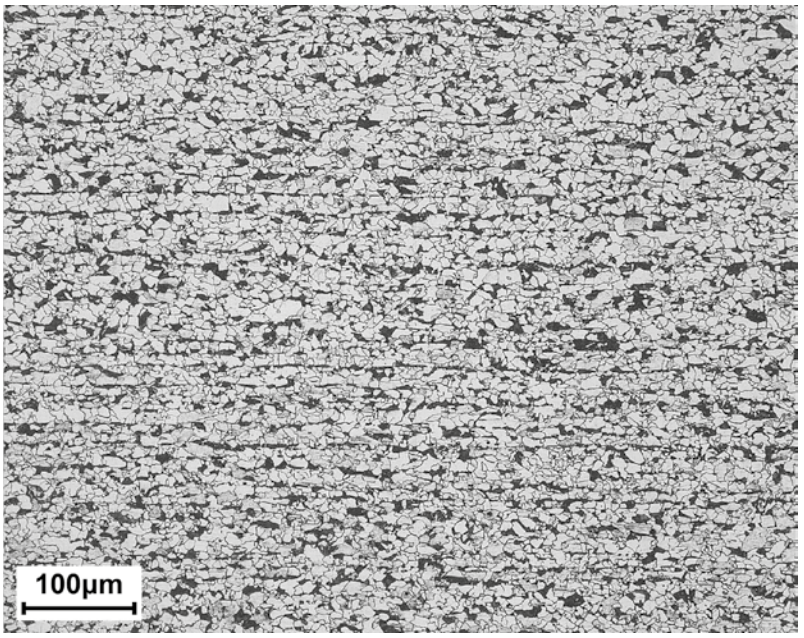


Figura 8.10 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura ferritico-perlitica di un acciaio a basso tenore di carbonio tipo EN S355; Nital 2% [Laboratori Exova, Crema].

Negli acciai a medio tenore di carbonio la ferrite ha caratteristiche leggermente differenti. Si può osservare sia una struttura con morfologia omogeneamente distribuita di perlite e ferrite (figura 8.11), sia una struttura in cui la ferrite si dispone preferenzialmente a bordo grano della perlite (figura 8.12). In questo secondo caso si è soliti parlare di ferrite proeutettoide.

La ferrite allo stato ricotto ha una durezza molto bassa dell'ordine di 60-100HV, valori che possono raggiungere anche i 250 HV solo per effetto di un significativo affinamento del grano. A livello metallografico la ferrite ha colore bianco o grigio chiaro[8].

Negli acciai ipoeutettoidici è possibile anche osservare una ferrite di aspetto aciculare/aghiforme, detta ferrite di Widmanstätten[9]. Essa si ottiene per effetto di un rapido raffreddamento dell'austenite da temperature elevate o per trasformazione di una struttura austenitica a grani grossolani[10] (vedi figura 8.13).

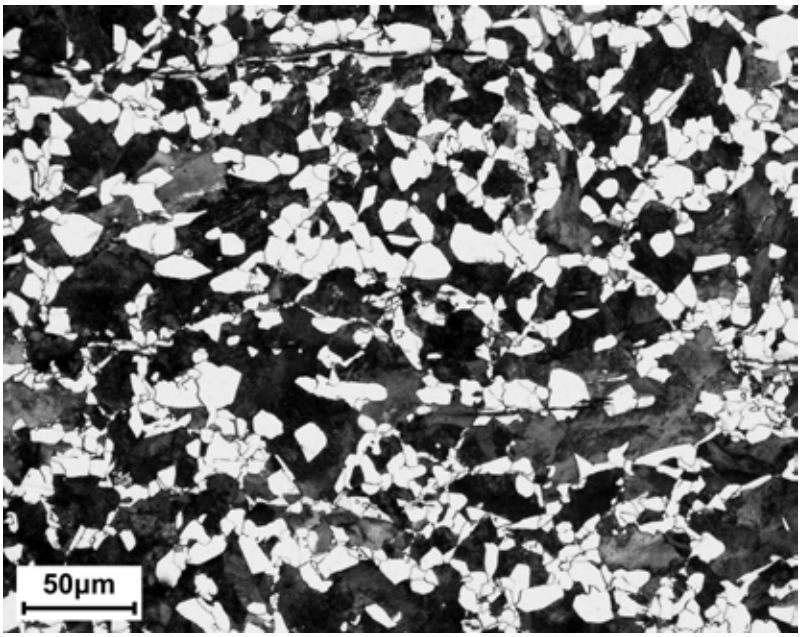


Figura 8.11 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura ferritico-perlitica di un acciaio a medio tenore di carbonio tipo EN C40; Nital 2% [Laboratori Omeco, Monza].

[8] Con il Nital 2 l'attacco si manifesta solo lungo i bordi dei grani cristallini: per questo motivo la parte interna dei grani di ferrite non viene attaccata e i grani stessi assumono una tipica colorazione bianca o grigio chiara.

[9] Alois von Beckh-Widmanstätten (1754-1849), conte dell'impero austro-ungarico, nonché tipografo e scienziato. Fu direttore dell'Imperial Porcelain Works di Vienna; a lui è attribuita la scoperta delle strutture acicolari/lamellari che si osservano attaccando con acido nitrico la superficie metallica lucidata di meteoriti di ferro-nichel.

[10] Tipicamente la ferrite di Widmanstätten si osserva su pezzi in acciaio a medio tenore di carbonio che siano stati forgiati a temperature dell'ordine di 1200°-1250°C e successivamente raffreddati in aria oppure nelle zone termicamente alterate dei giunti saldati di acciai dolci al carbonio.

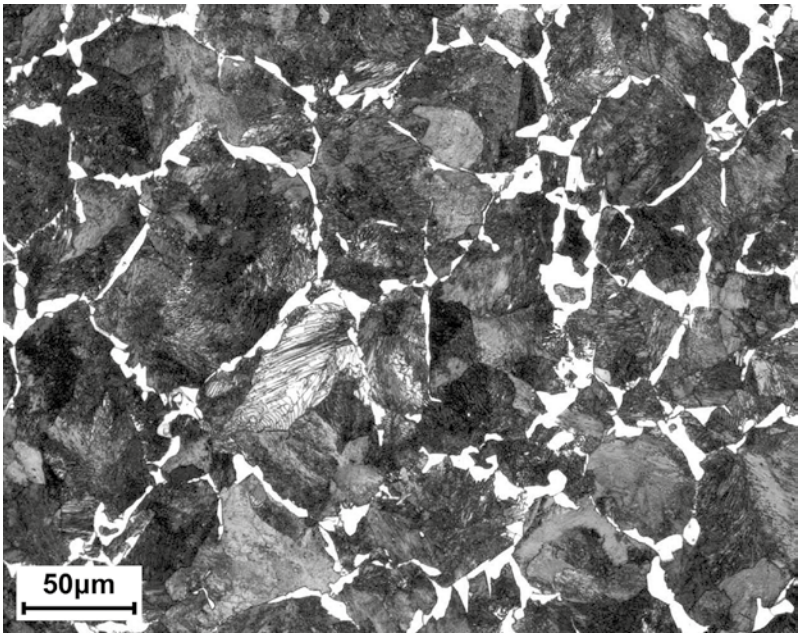


Figura 8.12 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura ferritico-perlitica con ferrite proeutettoide di un acciaio a medio tenore di carbonio tipo EN C55; Nital 2% [Laboratori Omeco, Monza].

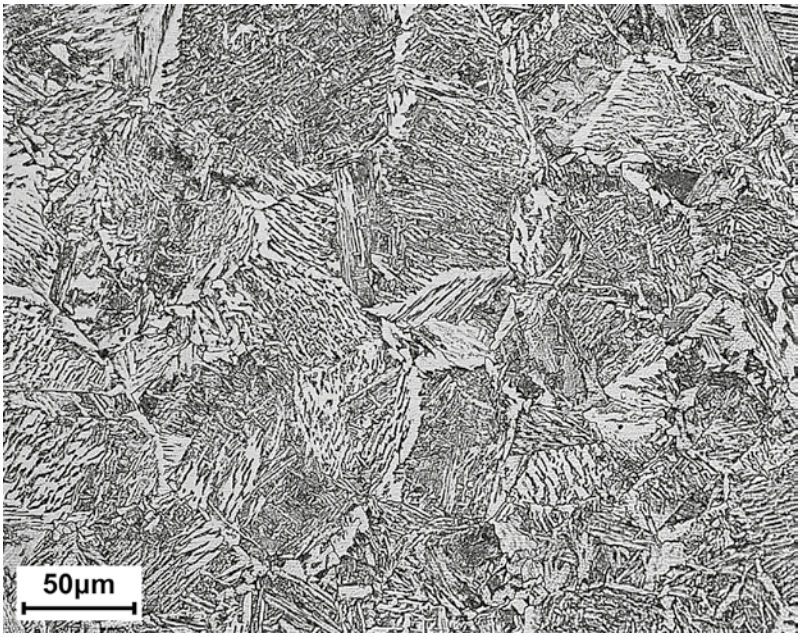


Figura 8.13 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura ferritico-perlitica con ferrite di Widmanstätten di un acciaio a basso tenore di carbonio tipo ASTM F60; Nital 2% [Laboratori Hammer, Rho – MI].

8.5 La cementite

Qualora l'acciaio abbia composizione ipereutettoidica, prima che la fase γ si trasformi in perlite, si osserva il parziale smiscelamento di carburi di ferro (fase Fe_3C) sotto forma di placchette a bordo grano, ossia la formazione di cementite. La nuova fase ha origine – come per la ferrite – in conseguenza della variazione di solubilità di carbonio nella fase γ e procede per nucleazione ed accrescimento.

La cementite nuclea a bordo grano o in corrispondenza delle giunzioni triple dei grani cristallini austenitici e si accresce preferenzialmente lungo i bordi del grano cristallino. Qualora l'acciaio contenga elementi di lega molto affini per il carbonio si è soliti usare il termine carburi, al posto di cementite, per descrivere la fase ricca in carbonio che si forma[11].

Negli acciai ipereutettoidici la cementite è presente in combinazione con la perlite. La sua denominazione deriva dall'analogia con il cemento che tiene uniti i mattoni tra loro.

A livello microstrutturale la cementite appare di colore biancastro, non venendo attaccata dai reagenti chimici tipicamente impiegati in metallografia.

La morfologia tipica della cementite negli acciai è mostrata in figura 8.14.

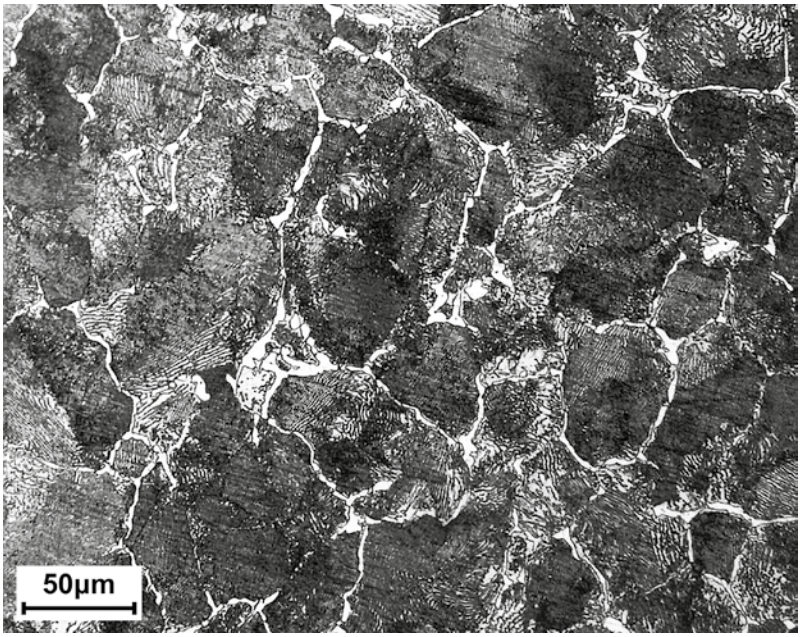


Figura 8.14 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura perlitica con cementite a bordo grano di un acciaio ipereutettoidico tipo EN C90; Nital 2% [Laboratori Exova, Crema].

[11] Il motivo di questa differente denominazione è legato al fatto che i carburi che si formano sono molto ricchi degli elementi di lega presenti nell'acciaio (Cr, Mo, V, Ti, W, ecc.): sarebbe pertanto improprio continuare a chiamarli "cementite", termine che invece si riferisce ai soli carburi di ferro (Fe_3C).

8.6 La bainite

Le curve di trasformazione dell'austenite (curve T.T.T. e C.C.T.) evidenziano l'esistenza di due microstrutture dell'acciaio non presenti sul diagramma di stato *Fe-C*: la bainite e la martensite.

La bainite è un aggregato finissimo di fase α e di fase Fe_3C, entrambe con morfologia aciculare, che si forma a temperature comprese indicativamente tra 250°C e 550°C in relazione alla composizione chimica dell'acciaio. Essa si genera dall'austenite in condizioni di non equilibrio, sia per un mantenimento isotermo (curve T.T.T.) che per un raffreddamento continuo (curve C.C.T.).

La trasformazione dell'austenite in bainite avviene per nucleazione ed accrescimento ed è governata dalla diffusione del carbonio. In relazione alla temperatura a cui avviene la trasformazione della nuova struttura si parla di bainite superiore e bainite inferiore (vedi figura 8.15).

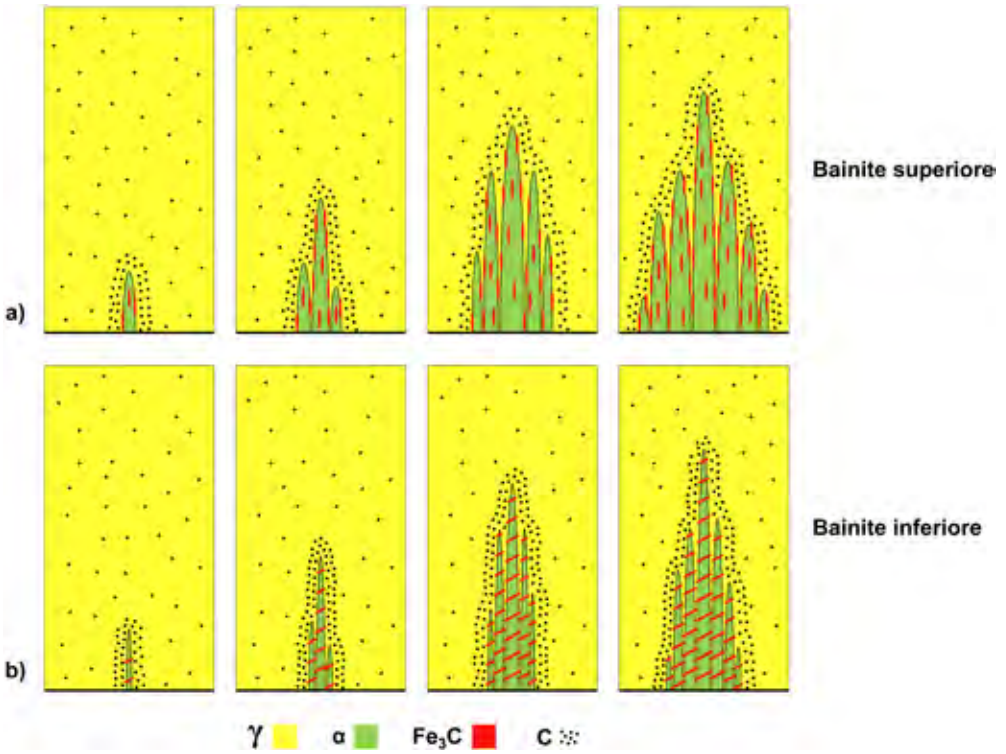


Figura 8.15 – Esemplificazione del meccanismo di formazione della bainite per nucleazione ed accrescimento dall'austenite: a) bainite superiore; b) bainite inferiore.

Nel primo caso, bainite superiore, la trasformazione si ha nell'intervallo 400°C-550°C, temperature alle quali la velocità di diffusione del carbonio è minore rispetto a quanto avviene durante la trasformazione perlitica. Questo comporta che dai bordi grano di austenite si proiettino verso l'interno finissimi aghetti di fase α, di forma e dimensione irregolare, circondati da placchette di fase Fe_3C, frammentate in forma aciculare; sia gli aghi di fase α che le placchette di fase Fe_3C sono orientate nella medesima direzione (figura 8.15a).

Come si può intuire, la bainite superiore è una sorta di perlite degenerata in cui la minore mobilità del carbonio, a causa della bassa temperatura di trasformazione, impedisce che si formino lamelle continue e di grosso spessore (tipiche della perlite) a vantaggio di pacchetti aghiformi, o fasci aciculari, di fase α e di fase Fe_3C (tipici della bainite).
La bainite inferiore non è molto diversa dalla bainite superiore. Anch'essa si ottiene per nucleazione e accrescimento dall'austenite a temperature in cui la mobilità del carbonio è ulteriormente limitata (250°C-400°C). Questo porta alla formazione di fasci di aghetti di fase α, più fini rispetto al caso precedente, con placchette di carburo di ferro (Fe_3C) inclinate di circa 60° rispetto all'asse degli aghi di fase α (figura 8.15b).
In estrema sintesi si può affermare che la bainite – superiore o inferiore – sia una struttura di non equilibrio costituita da un aggregato non lamellare di fase α e di fase Fe_3C (come è invece il caso della perlite).
La fase α della bainite è molto più dura della fase α della perlite a causa dell'elevata densità di dislocazioni presenti; come conseguenza la durezza della bainite è maggiore di quella della perlite ed oscilla tra 300 e 650 HV (vedi figura 8.16).

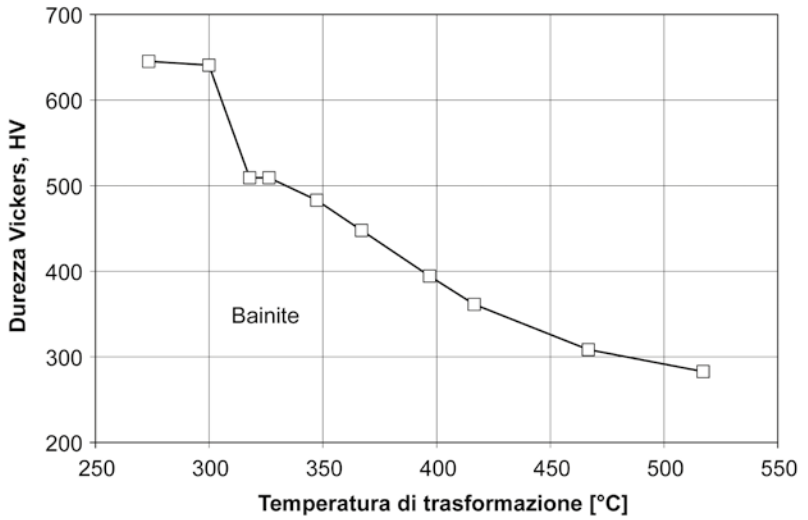


Figura 8.16 – Correlazione tra temperatura di trasformazione isoterma della struttura bainitica e durezza Vickers per un acciaio eutettoidico [tratto da Ohmori e Honeycombe 1971].

L'aspetto microstrutturale della bainite è mostrato in figura 8.17 e 8.18. A livello metallografico la struttura aciculare della bainite non è risolvibile, cioè non è agevole osservare al microscopio ottico gli aghetti di fase α e le placchette di fase Fe_3C all'intorno.
Inoltre con le classiche tecniche metallografiche la bainite inferiore è difficilmente distinguibile dalla martensite e viene facilmente confusa. Soltanto attraverso l'esame in microscopia elettronica a scansione ad elevati ingrandimenti è possibile discriminare la microstruttura bainitica dalle altre strutture dell'acciaio (figura 8.19).

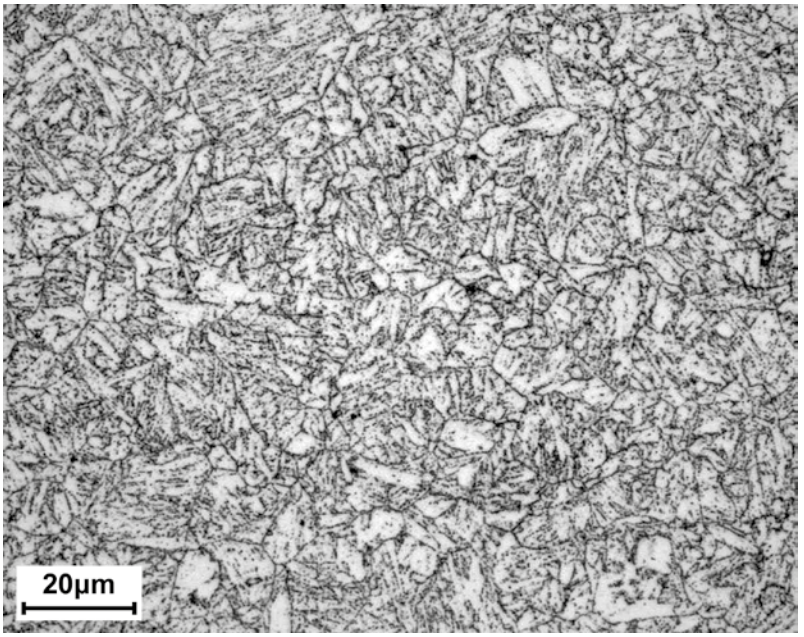


Figura 8.17 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura bainitica di un acciaio legato a basso tenore di carbonio tipo ASTM P91/T91 (9Cr-1Mo); Vilella [Laboratori Omeco, Monza].

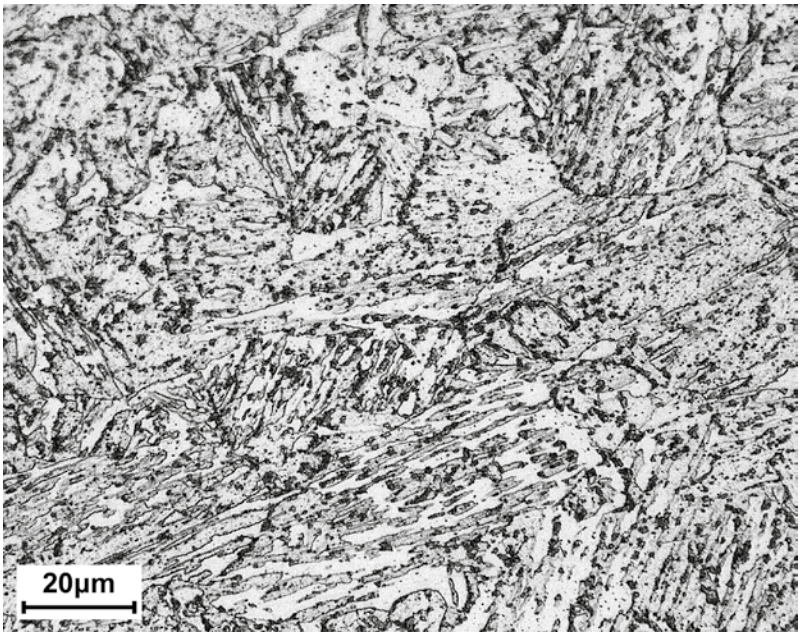


Figura 8.18 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura bainitica di un acciaio debolmente legato a basso tenore di carbonio tipo ASTM F22V (2,25Cr-1Mo-0,25V); Nital 2% [Laboratori Hammer, Rho – MI].

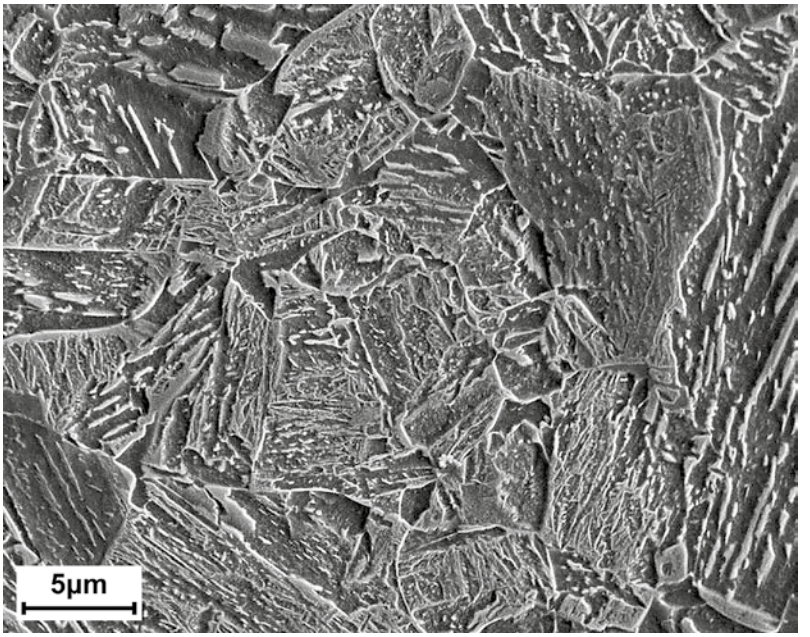


Figura 8.19 – Aspetto al microscopio elettronico a scansione della struttura bainitica di un acciaio ad alto tenore di carbonio tipo EN C70; Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

8.7 La martensite e le trasformazioni istantanee dell'austenite

La trasformazione strutturale austenite-martensite è molto diversa da tutte le altre viste in precedenza. La martensite si ottiene per trasformazione istantanea o quasi istantanea del reticolo dell'austenite[12], senza che si abbiano fenomeni diffusivi del carbonio.

Il passaggio da austenite a martensite avviene per effetto di un rapido raffreddamento quando la velocità di spegnimento è maggiore della velocità critica superiore, ν_s, delle curve di trasformazione anisoterma dell'austenite.

Le martensite si forma durante la trasformazione del reticolo C.F.C. della fase γ in quello C.C.C. della fase α qualora il carbonio non abbia la possibilità di fuoriuscire dal reticolo stesso a causa del rapido raffreddamento imposto. La struttura che si ottiene ha reticolo tetragonale a corpo centrato (T.C.C.) e viene spesso indicata come α'. Poiché il carbonio non diffonde durante la trasformazione, la martensite ha la medesima composizione chimica dell'austenite da cui si origina.

La trasformazione austenite-martensite è caratterizzata dal riarrangiamento degli atomi del reticolo, cioè dal loro riposizionamento attraverso un movimento coordinato.

[12] La velocità con cui avviene la trasformazione austenite-martensite è pari alla velocità del suono in quel mezzo (acciaio), cioè circa 5.500 m/s.

Schematicamente i fenomeni coinvolti durante la trasformazione martensitica sono i seguenti (figura 8.20):

- ad elevata temperatura l'austenite è stabile ed il carbonio disciolto occupa i siti interstiziali del reticolo C.F.C. della fase γ;
- se la legge di raffreddamento fosse lenta, il carbonio diffonderebbe dal reticolo C.F.C. della fase γ formando carburi di ferro (Fe_3C); una volta che il carbonio non fosse più presente, il reticolo C.F.C. della fase γ si trasformerebbe nel reticolo C.C.C. della fase α;
- poiché, invece, la legge di raffreddamento è drastica, il carbonio resta intrappolato nel reticolo C.F.C. della fase γ che si trasforma in un reticolo C.C.C. distorto, detto fase α', con struttura tetragonale a corpo centrato (T.C.C.).

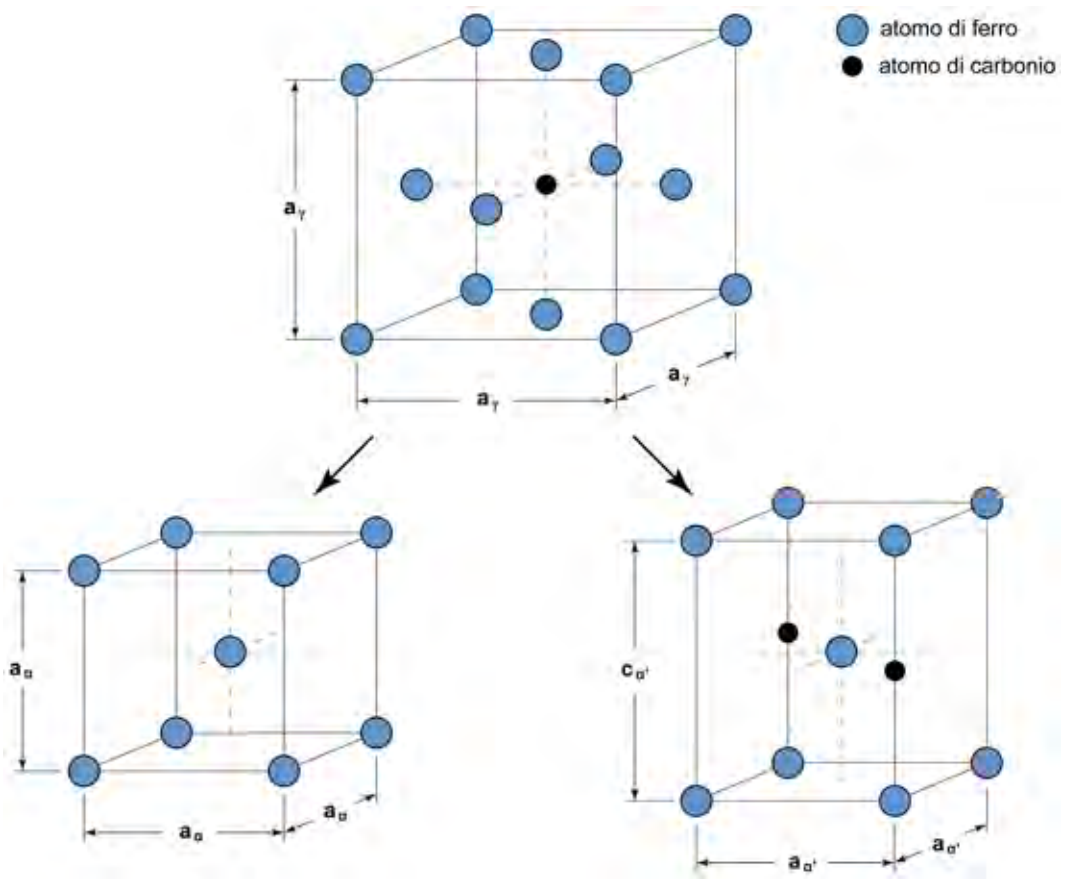


Figura 8.20 – Il reticolo C.F.C. della fase γ dell'austenite con un atomo di carbonio in soluzione nella lacuna ottaedrica; il reticolo C.C.C. della fase α della ferrite in cui non vi sono atomi di carbonio in soluzione (la solubilità del carbonio è praticamente nulla); il reticolo T.C.C. della fase α' della martensite con atomi di carbonio in soluzione (nelle originali lacune ottaedriche del reticolo cubico a facce centrate dell'austenite).

Il reticolo T.C.C. della martensite (fase α') non è molto diverso dal reticolo C.C.C. della ferrite (fase α): si tratta di un reticolo cubico a corpo centrato allungato lungo una delle tre direzioni, ossia con uno degli assi del cubo ($c_{\alpha'}$) di dimensione maggiore rispetto agli altri due assi ($a_{\alpha'}$).
La distorsione del reticolo della martensite deriva dalla presenza degli atomi di carbonio che sono rimasti intrappolati nella cella poiché, a causa dell'elevata velocità di raffreddamento[13], sono inibiti i fenomeni diffusivi. In estrema sintesi si può anche affermare che la martensite sia una struttura ferritica sovrassatura di carbonio.
Per spiegare la trasformazione martensitica si fa abitualmente riferimento alla rappresentazione proposta da Bain. Si considerino due celle C.F.C. adiacenti (fase γ), aventi costante reticolare a_γ; all'interno del loro reticolo sono disciolti atomi di carbonio in corrispondenza delle lacune ottaedriche al centro di ciascuna cella. Osservando con attenzione le due celle adiacenti ben si vede come la struttura T.C.C. della martensite sia già presente all'interno dell'originario reticolo C.F.C.. Se la cella C.F.C. ha parametro reticolare a_γ, la cella T.C.C. presente all'interno ha invece parametri reticolari a_γ e $\frac{\sqrt{2}}{2} a_\gamma$ con gli atomi di carbonio disposti lungo gli spigoli maggiori (figura 8.21).

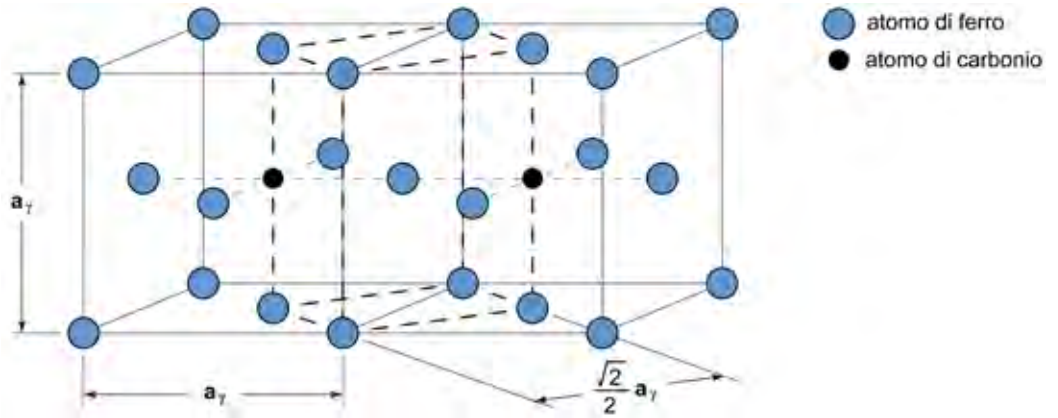


Figura 8.21 – Schematizzazione secondo Bain della trasformazione austenite-martensite. Due celle C.F.C. adiacenti (fase γ): all'interno si osserva la cella T.C.C. (fase α') che si origina al raffreddamento per mancata diffusione del carbonio e movimento coordinato degli atomi di ferro del reticolo.

Nel momento in cui la cella C.F.C. della fase γ dell'austenite si raffredda, si ha la trasformazione nella cella T.C.C. della martensite (fase α'), come conseguenza del moto coordinato degli atomi del reticolo. A temperatura ambiente la cella della martensite ha subito una contrazione del 20% lungo lo spigolo maggiore (che da a_γ divene $c_{\alpha'}$) ed una dilatazione del 12% dei due spigoli minori (che da $\frac{\sqrt{2}}{2} a_\gamma$ divengono $a_{\alpha'}$).

[13] Si noti che gli atomi di carbonio non occupano – statisticamente – tutte le lacune reticolari ottaedriche disponibili nelle celle cubiche a facce centrate dell'austenite. Di conseguenza non tutti gli spigoli $c_{\alpha'}$ delle celle tetragonali della martensite sono distorti nello stesso modo per la presenza di carbonio.

Semplici calcoli geometrici permettono di intuire come la cella tetragonale della martensite a temperatura ambiente abbia un volume specifico superiore alla cella tetragonale che era possibile individuare all'interno dell'originario reticolo γ; ne consegue che la trasformazione martensitica produce sempre un aumento di volume dell'ordine del 4,3 ÷ 4,5%.

Quanto sopra indicato è rilevabile sperimentalmente. La distorsione del reticolo della martensite al termine del drastico raffreddamento è funzione soltanto del tenore di carbonio che resta intrappolato nella cella senza possibilità di fuoriuscire per diffusione (figura 8.22): maggiore la quantità di carbonio, maggiore la distorsione del reticolo.

Quest'ultima considerazione riveste una particolare importanza in quanto la durezza della martensite è funzione solo del contenuto di carbonio, ossia della distorsione del suo reticolo, ed oscilla tra 400 ed 800 HV (vedi figura 8.23).

L'unica possibilità di variare la durezza della struttura martensitica è legata al cambiamento del tenore di carbonio dell'acciaio[14], cioè alla modifica del tipo acciaio usato. A parità di acciaio – giova ribadirlo – la struttura martensitica ha sempre la medesima durezza e non ha senso parlare di martensite fine o grossolana poiché la trasformazione austenite-martensite è istantanea e non avviene per nucleazione e accrescimento.

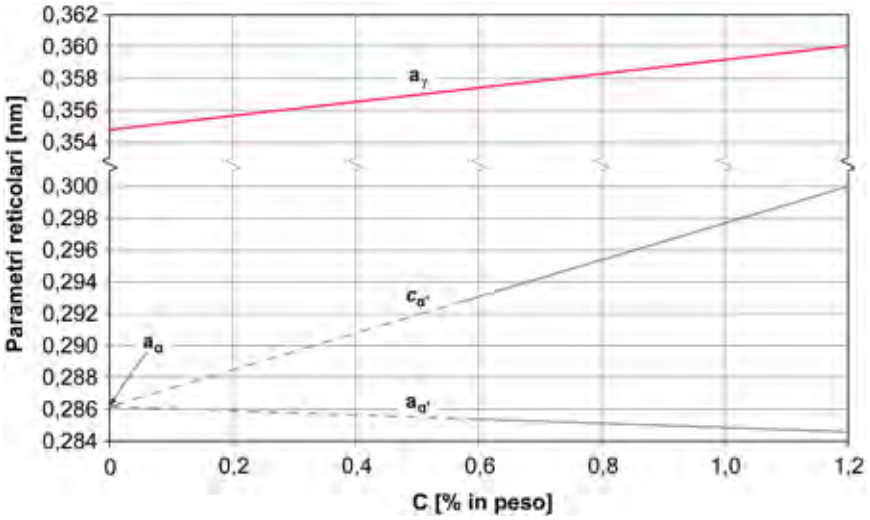


Figura 8.22 – Parametri reticolari del sistema cubico a facce centrate della fase γ a 912°C, del sistema cubico a corpo centrato della fase α a 20°C e del sistema tetragonale a corpo centrato della martensite a 20°C [dati tratti da Onink et al. 1993 e da Cheng et al. 1991].

[14] *La correlazione diretta tra durezza della martensite e tenore di carbonio dell'acciaio si riferisce ad una struttura completamente martensitica ottenibile a valle di un rapido raffreddamento. Non si considera, ovviamente, ciò che avviene alla struttura martensitica qualora vengano effettuati su di essa ulteriori trattamenti termici (martensite rinvenuta).*

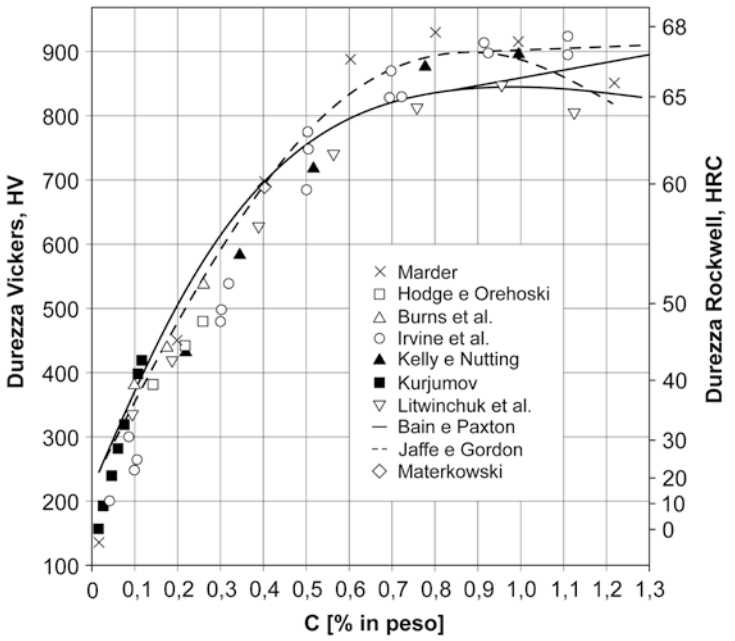


Figura 8.23 – Andamento della durezza della martensite in funzione del tenore di carbonio per leghe semplici ferro-carbonio [tratto da Krauss 1980].

In microscopia ottica la martensite ha morfologia aciculare (figura 8.24). Per tenori di carbonio inferiori a 0,6% la struttura è ad aghetti *(lath martensite)* ; a placchette *(plate martensite)* se la percentuale di carbonio è maggiore dell'1%. Se la composizione in carbonio è compresa tra 0,6% e 1% la struttura ha caratteristiche miste. In entrambi i casi la microstruttura aciculare della martensite è costituita da aghi o placchette orientate di 60° le une rispetto alle altre con una disposizione a triangolo equilatero: questo è il tratto distintivo della struttura come osservabile in microscopia ottica (figura 8.25 e 8.26) o in microscopia elettronica a scansione (figura 8.27).

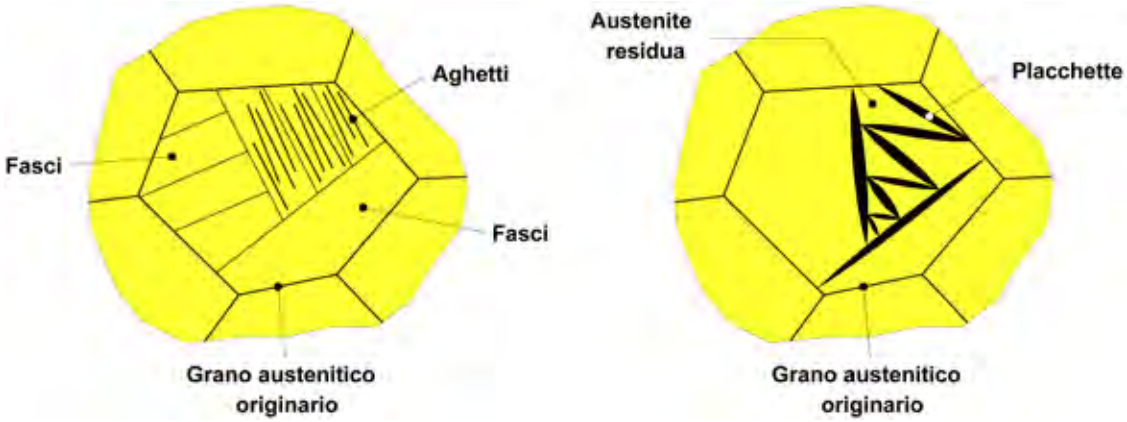


Figura 8.24 – Morfologia ad aghetti e a placchette della struttura martensitica [tratto da Campbell 2008].

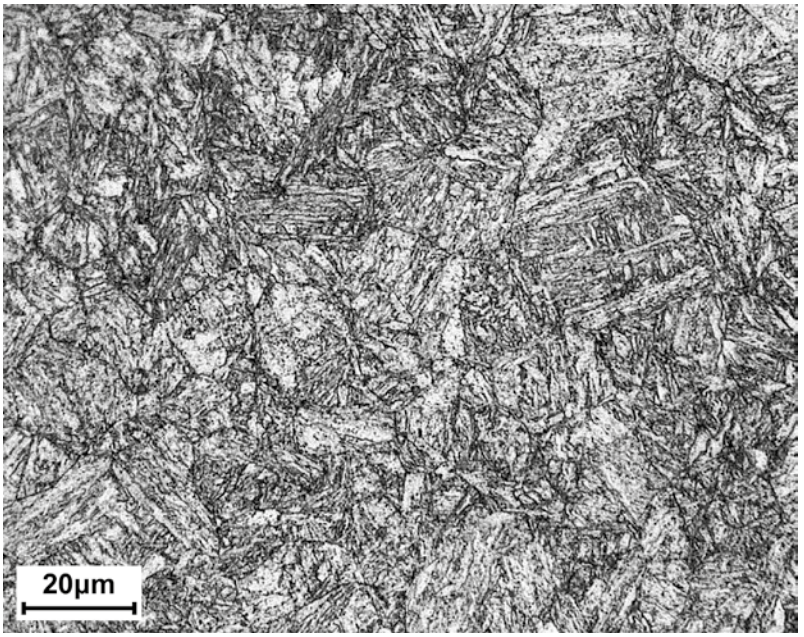


Figura 8.25 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura martensitica di un acciaio debolmente legato a medio tenore di carbonio tipo AISI 8630; Nital 2% [Laboratorio Hammer, Rho – MI]

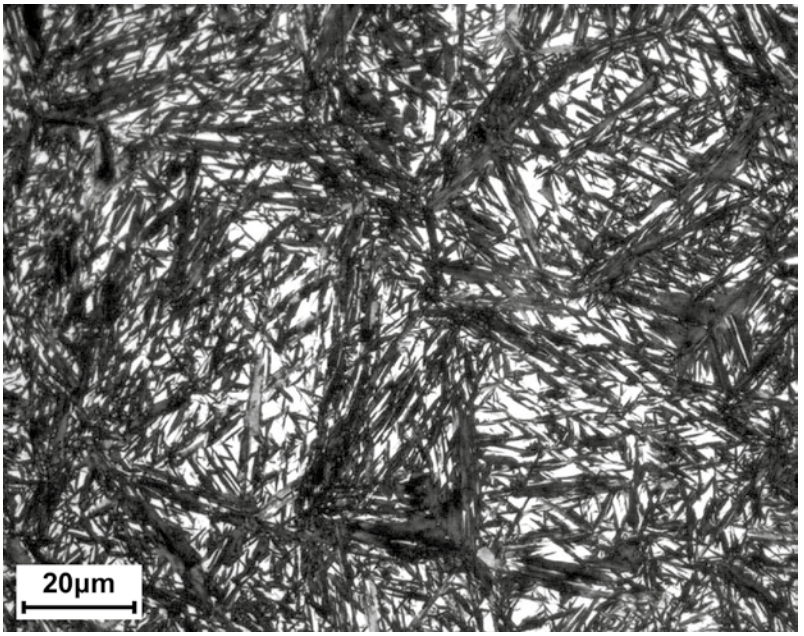


Figura 8.26 – Aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura martensitica con austenite residua di un acciaio debolmente legato ad alto tenore di carbonio tipo EN 100Cr6; Nital 2% [Laboratorio Omeco, Monza].

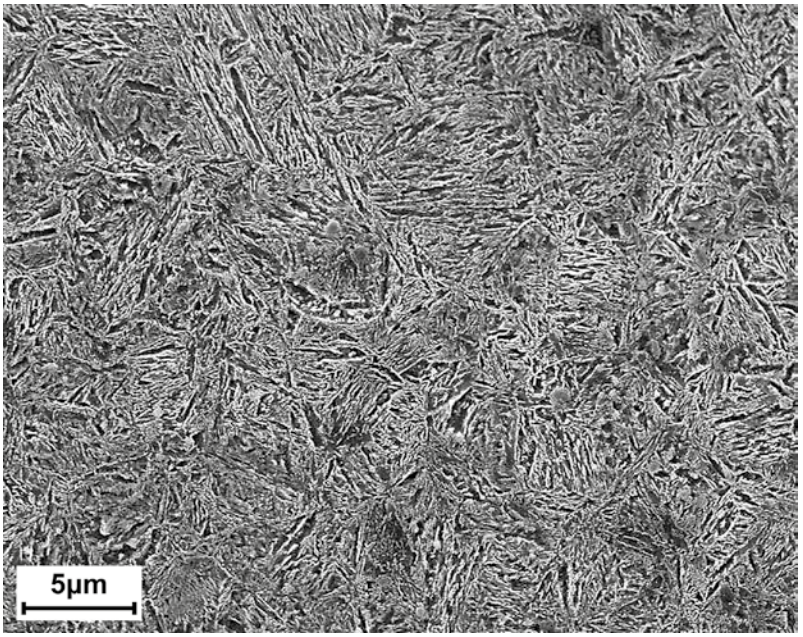
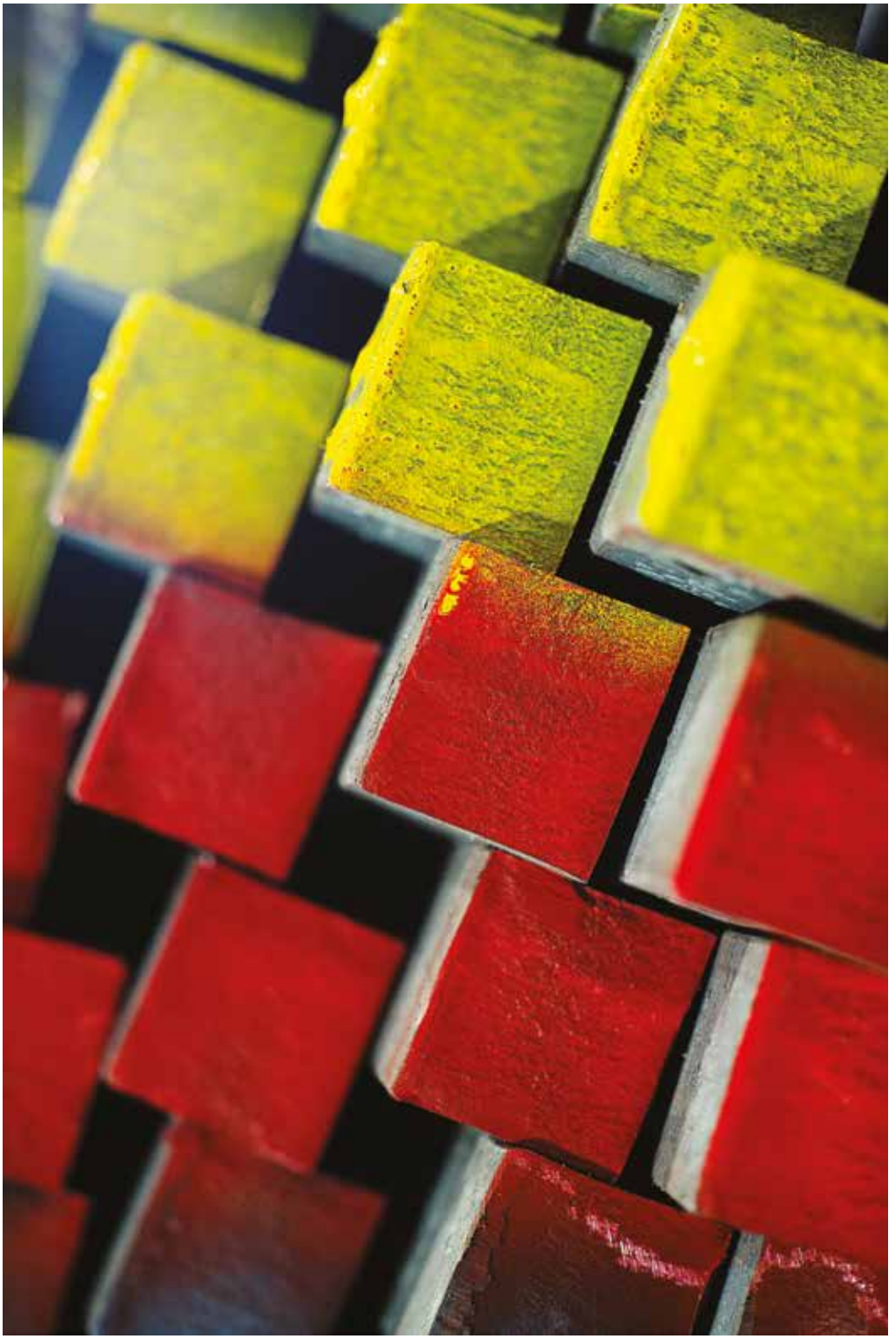


Figura 8.27 – Aspetto al microscopio elettronico a scansione della struttura martensitica di un acciaio debolmente legato a medio tenore di carbonio tipo EN 42CrMo4; Nital 2% [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].



9. I TRATTAMENTI TERMICI INDUSTRIALI DEGLI ACCIAI

9.1 Cosa sono i trattamenti termici industriali

I trattamenti termici industriali sono cicli termici che vengono eseguiti su semilavorati o su pezzi finiti per modificare le caratteristiche meccaniche e/o tecnologiche degli acciai. Consistono in cicli di riscaldamento, mantenimento in temperatura e successivo raffreddamento e vengono normalmente effettuati mediante l'impiego di forni industriali.

Vi sono vari modi per classificare i trattamenti termici industriali; molto usata è la modalità basata sul livello di temperatura a cui si effettua la fase di mantenimento. In sintesi si parla di (figura 9.1):

- trattamenti termici che prevedono il superamento dei punti critici,
- trattamenti termici che prevedono di rimanere al di sotto dei punti critici (o sub-critici).

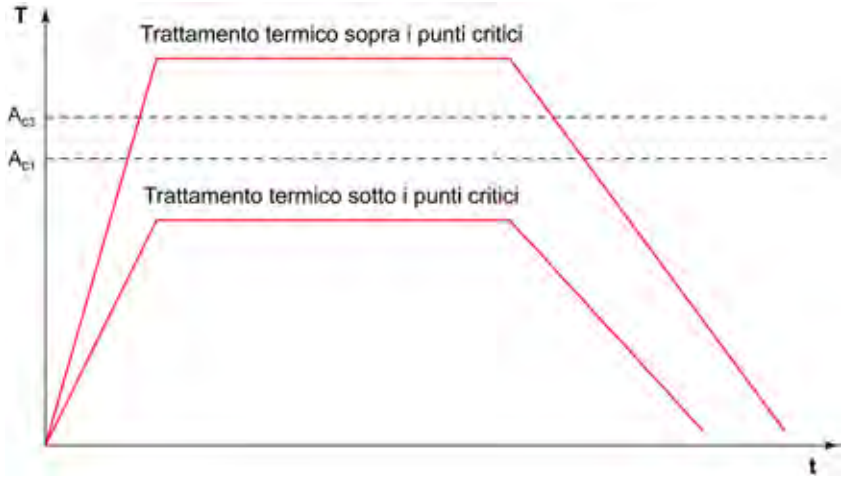


Figura 9.1 – Esemplificazione di un trattamento termico con o senza superamento dei punti critici per un generico acciaio ipoeuttettoidico.

La differenza sostanziale tra le due tipologie di trattamento termico è legata alla possibilità di avere o non avere la trasformazione strutturale dell'acciaio durante il ciclo termico: questo è conseguenza del superamento o meno della temperatura di transizione $\gamma \rightarrow \alpha$ del diagramma di stato *Fe-C*.

Se il trattamento termico comporta il superamento dei punti critici, a valle del ciclo termico la microstruttura dell'acciaio è differente rispetto a quella iniziale. Dopo il riscaldamento e il mantenimento, la struttura originaria si trasforma in austenite (il materiale ha superato i punti critici) e, durante il successivo raffreddamento, l'austenite subisce una nuova trasformazione strutturale in funzione della velocità di raffreddamento imposta. In generale, pertanto, la microstruttura finale è diversa dalla microstruttura iniziale del pezzo. Tale differenza riguarda soprattutto il tipo di microstruttura, se è cioè ferrite-perlite, bainite, martensite o un misto delle precedenti. Per altro anche le caratteristiche morfologiche e meccaniche della microstruttura vengono modificate, quali la dimensione del grano cristallino, il grado di incrudimento, il livello di *recovery* o ricristallizzazione, la presenza di strutture a bande o di strutture omogenee, l'entità della microdurezza o delle tensioni residue, ecc.

Quando invece si ha a che fare con un trattamento sub-critico, la microstruttura iniziale, cioè quella presente nel pezzo prima del trattamento termico, rimane sostanzialmente invariata: se i punti critici non vengono oltrepassati durante il ciclo termico, non avviene la trasformazione austenitica e, nella fase di raffreddamento, non si ha alcuna trasformazione strutturale. In questo secondo caso le uniche alterazioni potranno riguardare le caratteristiche morfologiche e meccaniche della microstruttura, ma non il tipo.

9.2 Le principali tipologie di trattamento termico

I trattamenti termici che prevedono il superamento dei punti critici sono denominati:

- ricottura completa (o ricottura propriamente detta),
- normalizzazione,
- tempra.

Nel caso dei trattamenti termici di ricottura e di normalizzazione lo scopo è ottenere una microstruttura di ferrite e perlite (acciai ipoeutettoidici) o di perlite e cementite (acciai ipereutettoidici), caratterizzata da durezza medio/bassa, buona deformabilità plastica a freddo e adeguata lavorabilità alle macchine utensili.
Nel caso invece del trattamento termico di tempra, la finalità è opposta: avere una microstruttura martensitica o prevalentemente martensitica e conferire all'acciaio elevata durezza e resistenza meccanica.
I trattamenti termici che prevedono di rimanere al di sotto dei punti critici sono chiamati:

- ricottura sub-critica,
- rinvenimento.

Sotto la denominazione di ricottura sub-critica sono comprese varie tipologie di trattamenti, quali le ricotture di lavorabilità, le ricotture di distensione e le ricotture di ricristallizzazione: tali processi vengono eseguiti quando l'acciaio ha struttura prevalentemente ferritico-perlitica (o di perlite e cementite) ed hanno lo scopo di migliorare ulteriormente la lavorabilità alle macchine utensili e di ridurre le tensioni residue indotte da precedenti lavorazioni.
Il rinvenimento, invece, viene effettuato sulle strutture martensitiche o prevalentemente martensitiche, soprattutto con la finalità di incrementare la tenacità dell'acciaio e di attenuare le tensioni residue provocate dal trattamento di tempra[1].
Nella classificazione dei trattamenti termici vi sono poi due ulteriori denominazioni che è importante richiamare in questa sede: rigenerazione e bonifica.
Rigenerazione è il nome del ciclo termico che si ottiene facendo seguire alla normalizzazione il trattamento di ricottura di lavorabilità; bonifica è invece il ciclo termico costituito da una tempra e da un successivo rinvenimento.
Oltre ai trattamenti termici che prevedono di rimanere sopra o sotto i punti critici, esiste anche un'altra famiglia di trattamenti: i trattamenti superficiali. Si tratta di trattamenti termici o termochimici che, pur interessando tutto il pezzo, hanno efficacia soltanto in superficie. Appartengono a questo gruppo la tempra superficiale, la cementazione (anche chiamata carburazione), la carbonitrurazione, la nitrurazione e la nitrocarburazione.
Una sintesi dei principali trattamenti termici industriali degli acciai è mostrata in figura 9.2.

[1] *Come si vedrà nel successivo capitolo 10, un'altra importante funzione del rinvenimento è quella di indurre la trasformazione dell'austenite residua in bainite/martensite.*

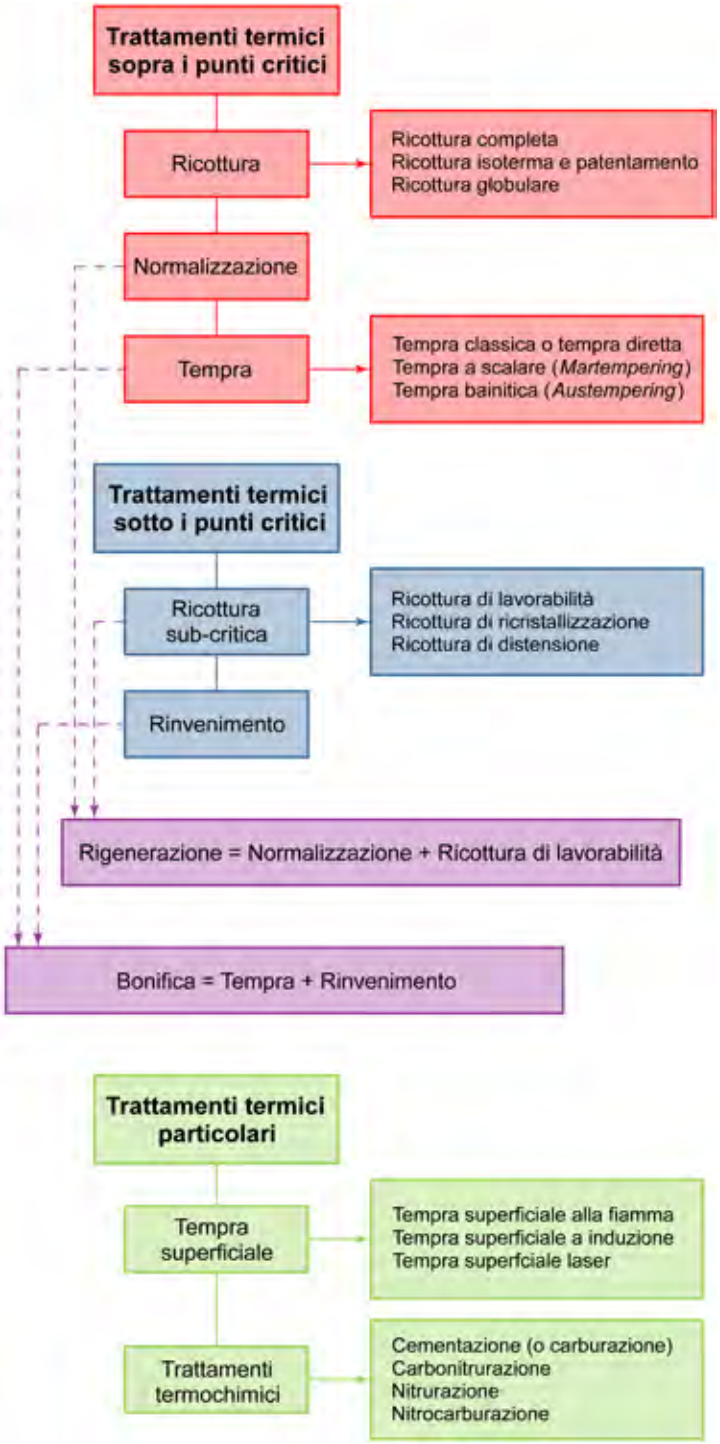


Figura 9.2 – Schematizzazione dei principali trattamenti termici industriali degli acciai.

10. I TRATTAMENTI TERMICI CON SUPERAMENTO DEI PUNTI CRITICI

10.1 Aspetti comuni dei trattamenti termici con superamento dei punti critici

Come si è visto nel precedente capitolo 9 i trattamenti termici che comportano il superamento dei punti critici sono la ricottura, la normalizzazione e la tempra; ognuno di essi prevede una fase di riscaldamento, una di mantenimento ed una di raffreddamento.

Prima di affrontare in dettaglio il loro studio, è opportuno approfondire alcuni aspetti comuni: per tali trattamenti infatti, le fasi di riscaldamento e di mantenimento sono praticamente identiche ed hanno problematiche simili.

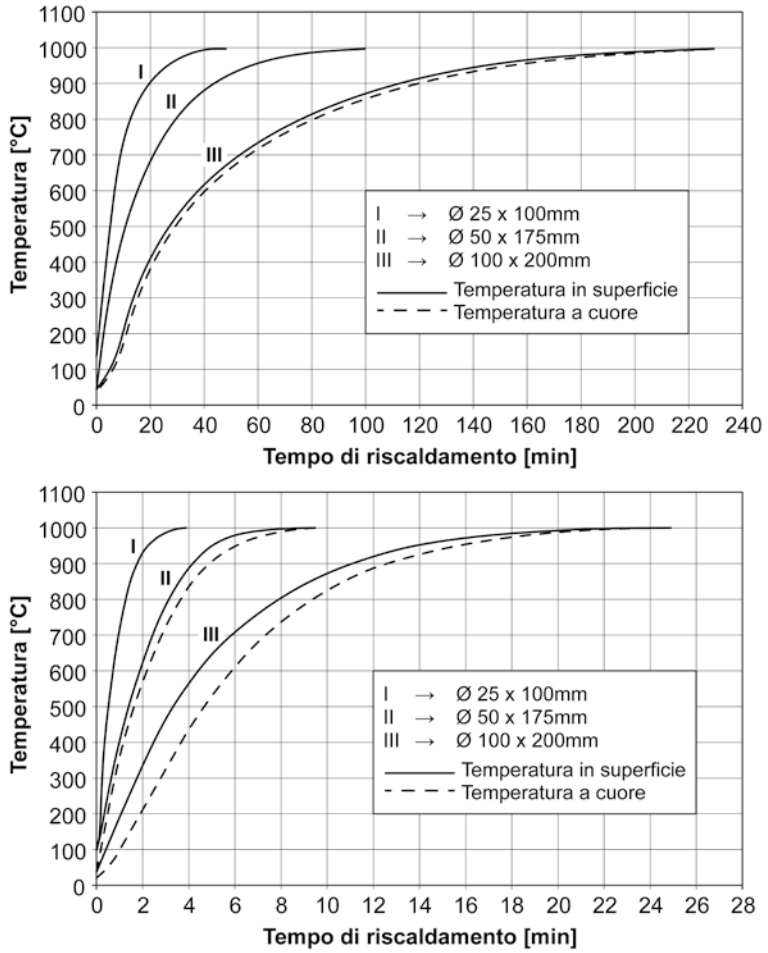


Figura 10.1 – Correlazione tra temperatura e tempo di riscaldamento per barre in acciaio di differente diametro e lunghezza, riscaldate a 1000°C in un forno a muffola (in alto) e in un forno a bagno di sali (in basso) [tratto da Thelning 1975].

Fase di riscaldamento

La fase di riscaldamento può essere effettuata secondo differenti modalità: ciò dipende dalle tipologie dei forni industriali impiegati, dalle dimensioni dei pezzi da trattare e dalle proprietà termiche degli acciai usati. Innanzitutto si tenga presente che la velocità del riscaldamento è molto influenzata sia dalle capacità termiche del forno che dalle caratteristiche geometriche del pezzo. La durata di questa fase deve garantire che il calore sviluppato dagli elementi riscaldanti del forno interessi uniformemente tutta la sezione del pezzo o, più in generale, tutta la carica da trattare.

Al proposito si vedano i diagrammi mostrati in figura 10.1 e 10.2. Un aspetto molto importante in questa fase è la possibilità di inserire la carica nel forno già caldo o nel forno ancora freddo, come si coglie immediatamente dalla figura 10.3.

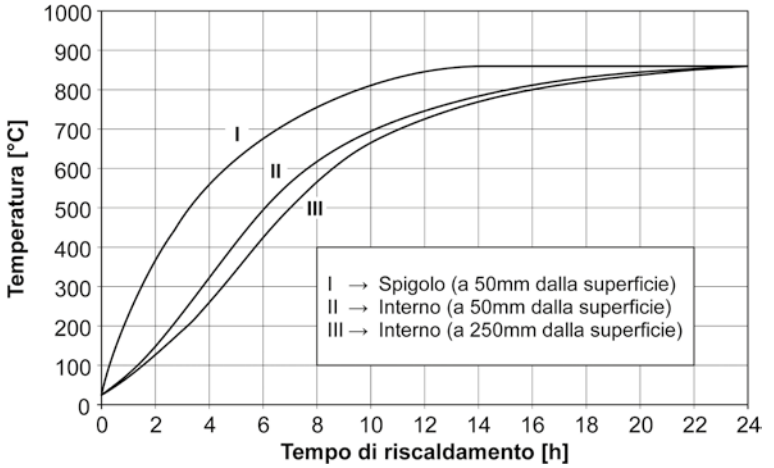


Figura 10.2 – Correlazione tra temperatura e tempo di riscaldamento per una piastra in acciaio di dimensione 2300 x 950 x 500 mm, riscaldata a 850°C in un forno a muffola [tratto da Thelning 1975].

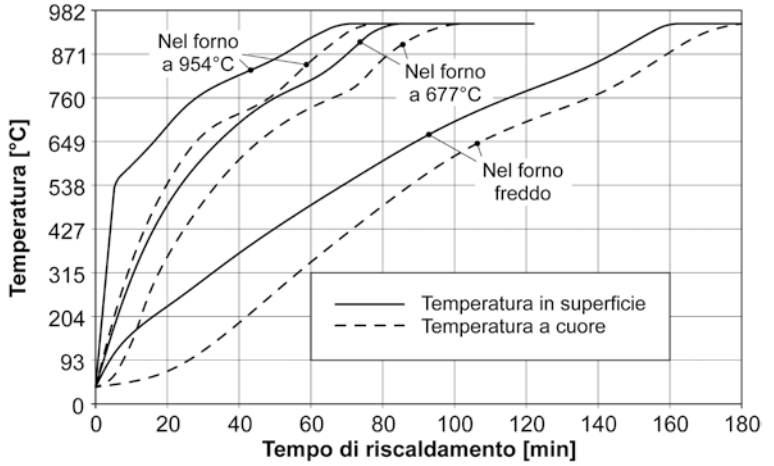


Figura 10.3 – Correlazione tra temperatura e tempo di riscaldamento per una piastra in acciaio di 75mm di spessore, riscaldata a 954°C ed inserita in un forno a muffola freddo o preriscaldato [tratto da Briggs 1958].

Ulteriori elementi da considerare sono la geometria del pezzo che deve subire il trattamento e la conducibilità termica dell'acciaio con cui viene realizzato[1].
In generale il gradiente termico tra cuore e superficie ed il tempo necessario per equalizzare la loro temperatura aumentano all'aumentare della dimensione del componente e al diminuire della sua conducibilità termica.
Poiché la fase di riscaldamento comporta sempre una variazione dimensionale dei pezzi, maggiore è il gradiente, maggiore diviene la possibilità di avere distorsioni, anche di natura permanente. Se quindi la conducibilità è scarsa o il componente è grosso, la superficie del pezzo si riscalda rapidamente e si dilata mentre il cuore rimane freddo e non si deforma: questo causa la nascita di tensioni rilevanti e/o deformazioni irreversibili che possono portare allo scarto del pezzo[2]. Ne consegue che deve essere posta grande attenzione alla velocità con cui si incrementa la temperatura dei semilavorati. A tale proposito, la figura 10.4 evidenzia come un riscaldamento svolto con modalità controllate, ad esempio a gradini, consenta di ridurre la differenza di temperatura fra la superficie ed il cuore del componente senza aumentare la durata del riscaldo.
Altri problemi che potrebbero verificarsi durante il ciclo termico sono legati ai fenomeni di ossidazione e decarburazione dell'acciaio, con conseguente impoverimento di carbonio sulla superficie dei pezzi trattati. Questo aspetto assume grande importanza in tutti quei casi in cui il semilavorato non venga ulteriormente finito alle macchine utensili. In alcuni casi è perciò conveniente proteggere il manufatto servendosi di forni ad atmosfera controllata, costituita da gas inerti (azoto) o da miscele tra gas inerti e gas riducenti (miscele di N_2 con CO e/o H_2).

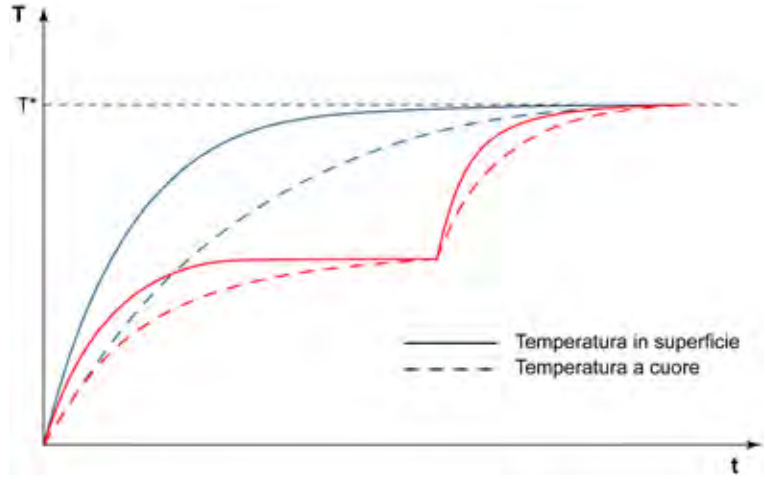


Figura 10.4 – Schematizzazione di un ciclo di riscaldamento continuo (blu) e di un ciclo di riscaldamento a gradini (rosso) per raggiungere la temperatura di trattamento T^*.

[1] *Si tenga sempre presente che la conducibilità termica degli acciai, almeno in prima approssimazione, è inversamente proporzionale alla quantità di elementi di lega presenti. I materiali con la più scarsa conducibilità termica appartengono perciò alle famiglie degli acciai più legati, ossia gli acciai per utensili e gli acciai inossidabili; tali acciai, specie su pezzi di grosse dimensioni e/o con geometrie complesse, possono presentare problemi durante il trattamento termico, sia in fase di riscaldamento che di raffreddamento.*

[2] *Oltre all'aspetto dimensionale, non deve essere sottovalutato quello geometrico. I componenti caratterizzati da sezioni di grosso spessore adiacenti ad altre di piccolo spessore sono soggetti ad un significativo gradiente termico che può indurre distorsioni in fase di riscaldamento/raffreddamento.*

Fase di mantenimento

Durante la fase di mantenimento è necessario stabilire univocamente la temperatura a cui eseguire il trattamento termico e la durata complessiva dello stazionamento. Mentre la temperatura di mantenimento è definita dal tipo di trattamento da effettuare, la sua durata è funzione della dimensione del pezzo da trattare: essa rappresenta il tempo che intercorre da quando il forno ha raggiunto la temperatura prestabilita fino all'inizio del raffreddamento. Durante il mantenimento vi sono due esigenze da rispettare.

Innanzitutto è necessario che i pezzi da trattare raggiungano l'equilibrio termico, ovvero che la temperatura a cuore sia uguale a quella della superficie. In secondo luogo la fase di mantenimento deve consentire lo sviluppo delle modificazioni strutturali e/o morfologiche richieste dal trattamento, quali ad esempio la trasformazione della microstruttura originale in austenite, la dissoluzione dei carburi, la ricristallizzazione, la diffusione degli elementi di lega, l'attenuazione e/o l'annullamento delle tensioni residue, ecc.

Per valutare il tempo di mantenimento è possibile ricorrere a formule empiriche, molto note a tutti coloro che si occupano di trattamenti termici. Esse forniscono una stima della velocità di penetrazione dell'energia termica nel pezzo e si basano sui principi di trasmissione del calore nei solidi in regime variabile. Se il trattamento termico è eseguito in aria, il tempo minimo di mantenimento può essere valutato in termini di un minuto al millimetro o mezz'ora al pollice (se si segue la regola di provenienza anglosassone), dove l'indicazione dimensionale (millimetri o pollici) si riferisce:

- allo spessore della sezione, nel caso di piatti aventi spessore trascurabile rispetto alle altre due dimensioni;
- al raggio della sezione, nel caso di tondi di lunghezza infinita.

Per i trattamenti eseguiti in bagno di sali fusi i tempi di mantenimento sono dimezzati (un minuto ogni due millimetri o quindici minuti per pollice). Per acciai fortemente legati, ad esempio gli acciai per utensili o gli acciai inossidabili, si devono incrementare del 20% i tempi di mantenimento sopraindicati. Questo significa, ad esempio, che dovendo trattare termicamente in aria una barra cilindrica di 100 mm di diametro o un piatto di 50 mm di spessore in acciaio comune, si deve prevedere un tempo di mantenimento di circa un'ora. Si tenga presente che la regola indicata fornisce buoni risultati per sezioni di spessore (o raggio) compreso tra 10 mm e 100 mm: spessori (o raggi) minori di 10 mm comportano mantenimenti di durata superiore a quanto calcolato, al contrario per spessori (o raggi) maggiori di 100 mm dove i tempi si rivelano essere inferiori. Essa inoltre non tiene conto delle caratteristiche termiche dei forni impiegati e della modalità con cui viene effettuata la carica dei pezzi.

Se vi è la necessità di un maggior grado di dettaglio si può studiare il comportamento termico dei semilavorati da trattare e dei forni da impiegare mediante opportune termocoppie applicate su pezzi campione: è così possibile determinare la durata ottimale della fase di riscaldamento e di mantenimento, in funzione della differente tipologia di forno e di carica. Un esempio in tal senso è mostrato in figura 10.5.

10.2 La ricottura completa

La ricottura completa (o ricottura propriamente detta) è un trattamento termico che prevede un riscaldamento progressivo, di tipo continuo o discontinuo, fino ad arrivare ad una temperatura di 20°C-50°C sopra al punto critico A_{c3} se l'acciaio è ipoeutettoidico, o tra il punto critico A_{c1} e il punto critico A_{cm} se l'acciaio è ipereutettoidico (vedi figura 10.6).

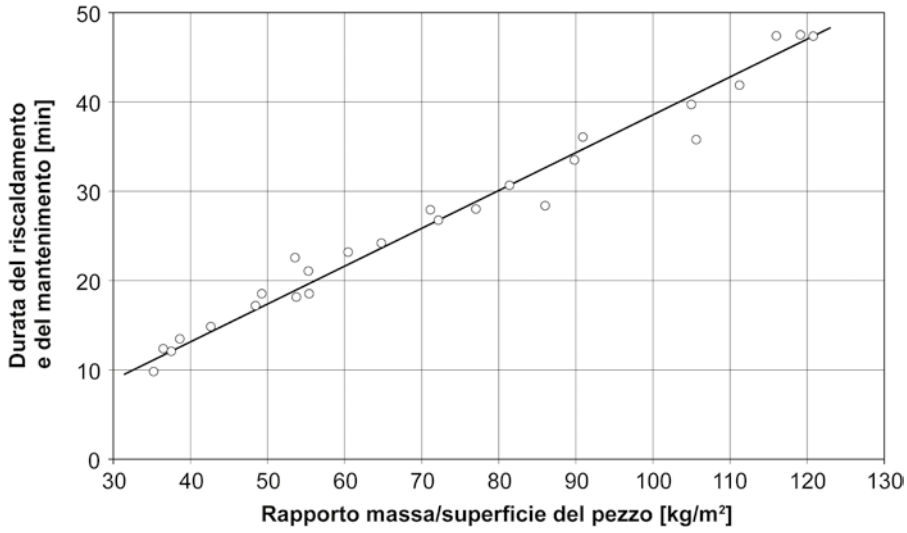


Figura 10.5 – Tempo di riscaldamento e di mantenimento in funzione del rapporto massa/superficie del pezzo. Elaborazione valida solo per un forno a muffola 240mm x 240mm x 400mm con riscaldamento a resistenza e potenza di 8 kW [tratto da Jost et al. 1976].

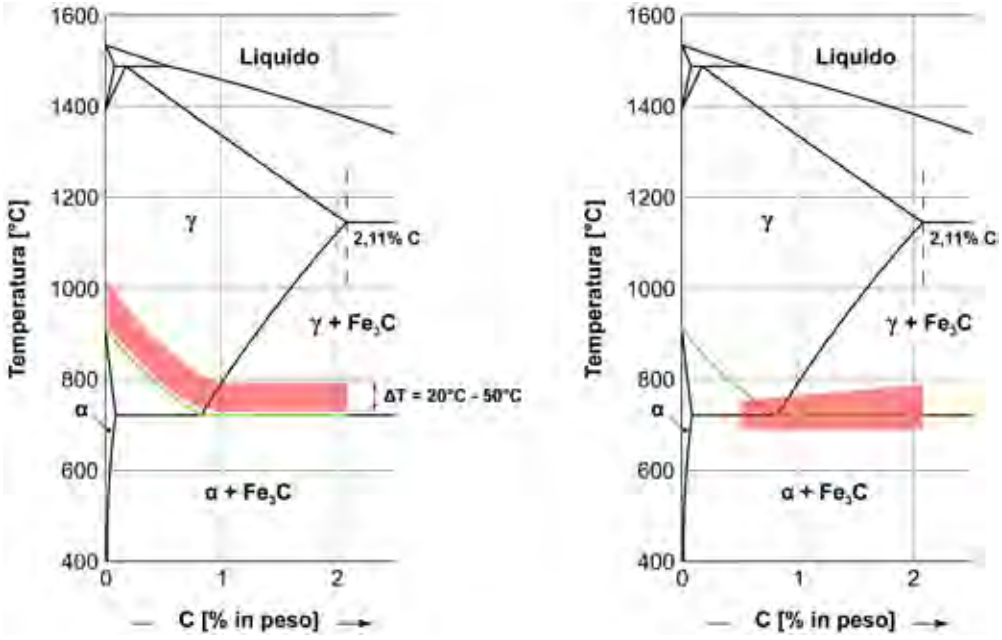


Figura 10.6 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione della temperatura di mantenimento a cui eseguire il trattamento termico di ricottura completa (fascia rossa) in funzione del tenore di carbonio dell'acciaio (la linea verde rappresenta i punti critici di riferimento).

La successiva fase di mantenimento deve avere una durata sufficiente ad equalizzare la temperatura all'interno del semilavorato/componente da trattare (vedi paragrafo 10.1), garantendo nel contempo la trasformazione strutturale in austenite (se l'acciaio è ipoeutettoidico) o in austenite e cementite (se l'acciaio è ipereutettoidico), come previsto dal diagramma di stato *Fe-C*. La temperatura di mantenimento oscilla tra i 760°C e i 900°C in funzione della composizione chimica dell'acciaio. In genere non è mai opportuno superare questi valori, pena il rischio di un sistematico ingrossamento del grano cristallino e di un peggioramento delle caratteristiche resistenziali dell'acciaio a fine trattamento.

Vale anche la pena segnalare una distinzione tra agli acciai ipoeutettoidici e gli acciai ipereutettoidici: mentre i primi vengono completamente austenitizzati, i secondi, essendo riscaldati tra il punto critico A_{c1} e il punto critico A_{cm}, hanno struttura costituita da austenite più carburi. Questa differenza può apparire anomala rispetto agli acciai ipoeutettoidici[3], ma di fatto permette di evitare il rischio di ingrossamento del grano cristallino o, peggio, di bruciatura[4] dell'acciaio. Solo in casi molto particolari il riscaldamento degli acciai ipereutettoidici viene effettuato a temperature superiori al punto critico A_{cm}.

La fase finale del raffreddamento di ricottura è lentissima, dell'ordine di 5°-30°C/ora in funzione della dimensione del pezzo, e viene realizzata nel forno di processo con regolazione della temperatura di discesa. Di solito, dopo aver raggiunto i 300°C, il pezzo viene estratto dal forno e raffreddato in aria.

Con riferimento alla curva C.C.T. di un generico acciaio ipoeutettoidico, il raffreddamento durante la ricottura è assimilabile a quanto mostrato in figura 10.7.

A valle del trattamento di ricottura si ottiene una struttura grossolana di ferrite e perlite (se l'acciaio è ipoeutettoidico) o di perlite e cementite (se l'acciaio è ipereutettoidico).

La microstruttura è molto omogenea sia dal punto di vista chimico che morfologico, con grani equiassici grossolani caratterizzati da un consistente grado di addolcimento. La durezza è molto bassa e, conseguentemente, la deformabilità plastica a freddo è elevata. A motivo dell'ingrossamento dei grani causato dalla permanenza prolungata in temperatura, la lavorabilità per asportazione di truciolo potrebbe non essere ottimale[5].

Tipicamente la ricottura completa viene effettuata su semilavorati ottenuti per forgiatura, stampaggio o laminazione a caldo oppure su semilavorati in acciaio legato che necessitano di lentissimi raffreddamenti per ottenere una microstruttura lavorabile[6].

---

[3] L'anomalia sta nel fatto che, per effetto delle temperature di mantenimento indicate, gli acciai ipereutettoidici hanno struttura non completamente austenitica prima del raffreddamento.

[4] La bruciatura è un fenomeno irreversibile di degrado degli acciai che si manifesta durante il trattamento termico qualora le temperature raggiunte provochino l'incipiente fusione del materiale: il problema si osserva, usualmente, nelle zone a bordo grano (ossia le zone con temperatura di fusione più bassa) con formazione di un velo di metallo liquido tra i grani. I semilavorati "bruciati" perdono del tutto la loro continuità strutturale ed evidenziano una sorta di disgregazione: ciò comporta lo scarto del pezzo così trattato.

[5] Grani cristallini estremamente grossolani favoriscono la formazione del tagliente di riporto sul petto dell'utensile, causandone l'usura precoce.

[6] Acciai per utensili, acciai per cuscinetti a sfere, acciai inossidabili martensitici, acciai autotempranti.

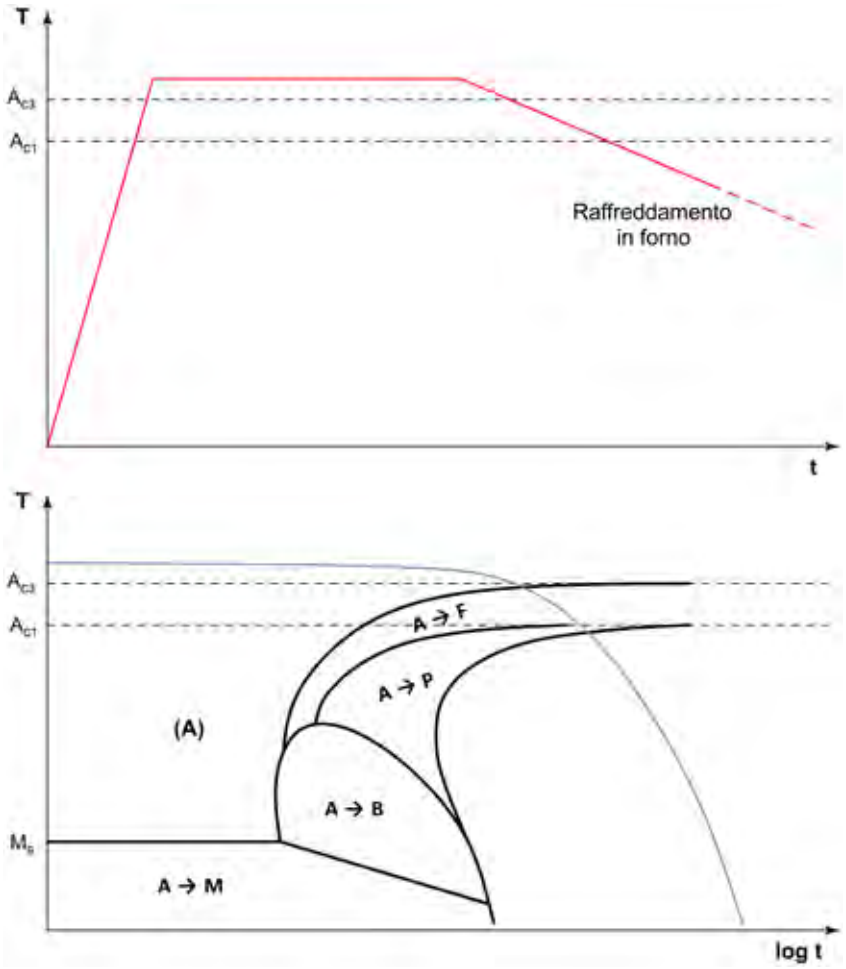


Figura 10.7 – Rappresentazione schematica del trattamento di ricottura completa per un generico acciaio ipoeutettoidico con l'indicazione della legge di raffreddamento sulla relativa curva C.C.T..

10.3 La ricottura isotermica e la ricottura globulare

A livello industriale la ricottura completa viene eseguita raramente, soprattutto a motivo dei costi elevati connessi con la prolungata occupazione del forno di trattamento termico.

Un'alternativa più economica è costituita dalla ricottura isotermica che permette di ottenere risultati confrontabili con la ricottura completa.

Per comprendere cosa avvenga durante tale trattamento termico si osservi la figura 10.8.

L'acciaio viene inizialmente riscaldato e mantenuto alla corretta temperatura di austenitizzazione (le temperature sono le stesse della ricottura completa), quindi si esegue un raffreddamento abbastanza rapido onde evitare che si inneschi qualsiasi trasformazione dell'austenite.

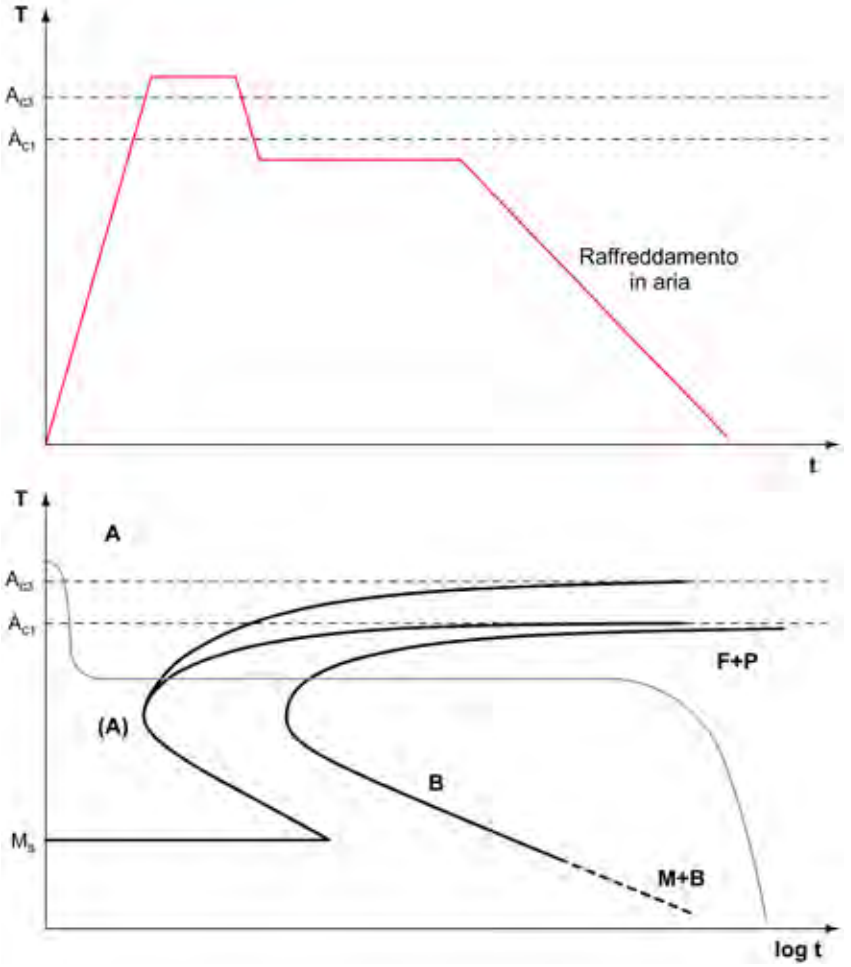


Figura 10.8 – Rappresentazione schematica del trattamento di ricottura isotermica per un generico acciaio ipoeutettoidico con l'indicazione della legge di raffreddamento sulla relativa curva T.T.T..

Giunti alla temperatura di stazionamento isotermico, compresa tra il punto critico A_{c1} e il naso delle curve T.T.T. (indicativamente a temperature dell'ordine di 600°C-700°C), il sistema rimane termostatato per un tempo sufficiente per permettere all'austenite di subire la trasformazione strutturale.
La nuova microstruttura, come si vede dall'esame della figura 10.8, è costituita da ferrite e perlite (acciaio ipoeutettoidico); se invece l'acciaio fosse ipereutettoidico, la microstruttura sarebbe costituita da un aggregato di cementite e perlite.
Un'ulteriore alternativa alla ricottura completa è la cosiddetta ricottura globulare o di coalescenza; tale trattamento prevede un mantenimento a cavallo del punto critico A_{c1} (vedi figura 10.9) e può essere svolto secondo differenti modalità (vedi figura 10.10).

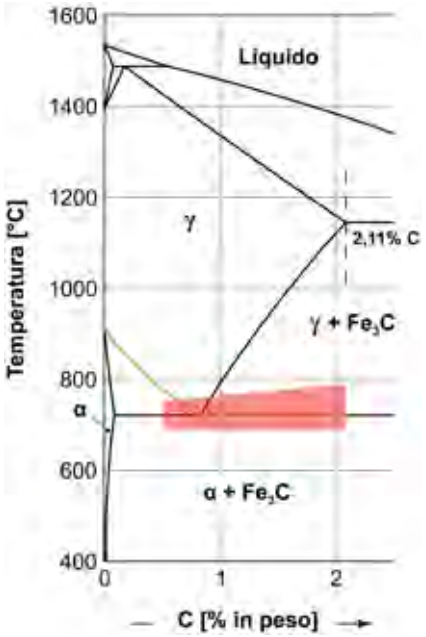


Figura 10.9 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione della temperatura di mantenimento a cui eseguire il trattamento termico di ricottura di coalescenza (fascia rossa) in funzione del tenore di carbonio dell'acciaio (la linea verde rappresenta i punti critici di riferimento).

Nel caso di acciai ipoeutettoidici a medio tenore di carbonio è possibile effettuare un prolungato mantenimento dell'acciaio ad una temperatura di poco inferiore al punto critico A_{c1} e poi raffreddare lentamente in forno (figura 10.10 a); in alternativa si può prevedere di riscaldare leggermente al di sopra del punto critico A_{c1}, poi ridurre gradualmente la temperatura fin al di sotto del medesimo punto critico e quindi raffreddare lentamente in forno (figura 10.10 b).
Nel caso di acciai ipereutettoidici o ipoeutettoidici ad alto tenore di carbonio si esegue abitualmente la cosiddetta ricottura di pendolamento attorno al punto critico A_{c1}: si riscalda l'acciaio appena al di sopra del punto critico A_{c1}, mantenendolo a quella temperatura per una/due ore, poi lo si raffredda appena al di sotto del medesimo punto critico A_{c1}, rimanendovi per una o due ore; quindi si ripete tale sequenza per due o tre volte. Il raffreddamento finale viene effettuato in forno (figura 10.10 c).
I trattamenti sopra descritti favoriscono i fenomeni diffusivi del carbonio nell'acciaio: la microstruttura che si ottiene è di tipo globulare con una matrice di fase α disseminata di piccolissimi carburi di ferro di forma tondeggiante o globulare. In tutti questi casi si parla di struttura perlitica globulare (figura 10.11).
La ricottura globulare è il tipico trattamento che viene effettuato sugli acciai per cuscinetti o sugli acciai per utensili e, in generale, su tutte le leghe *Fe-C* a medio-alto tenore di carbonio con lo scopo di ottenere una struttura avente bassa durezza, buona deformabilità plastica a freddo e lavorabilità alle macchine utensili.

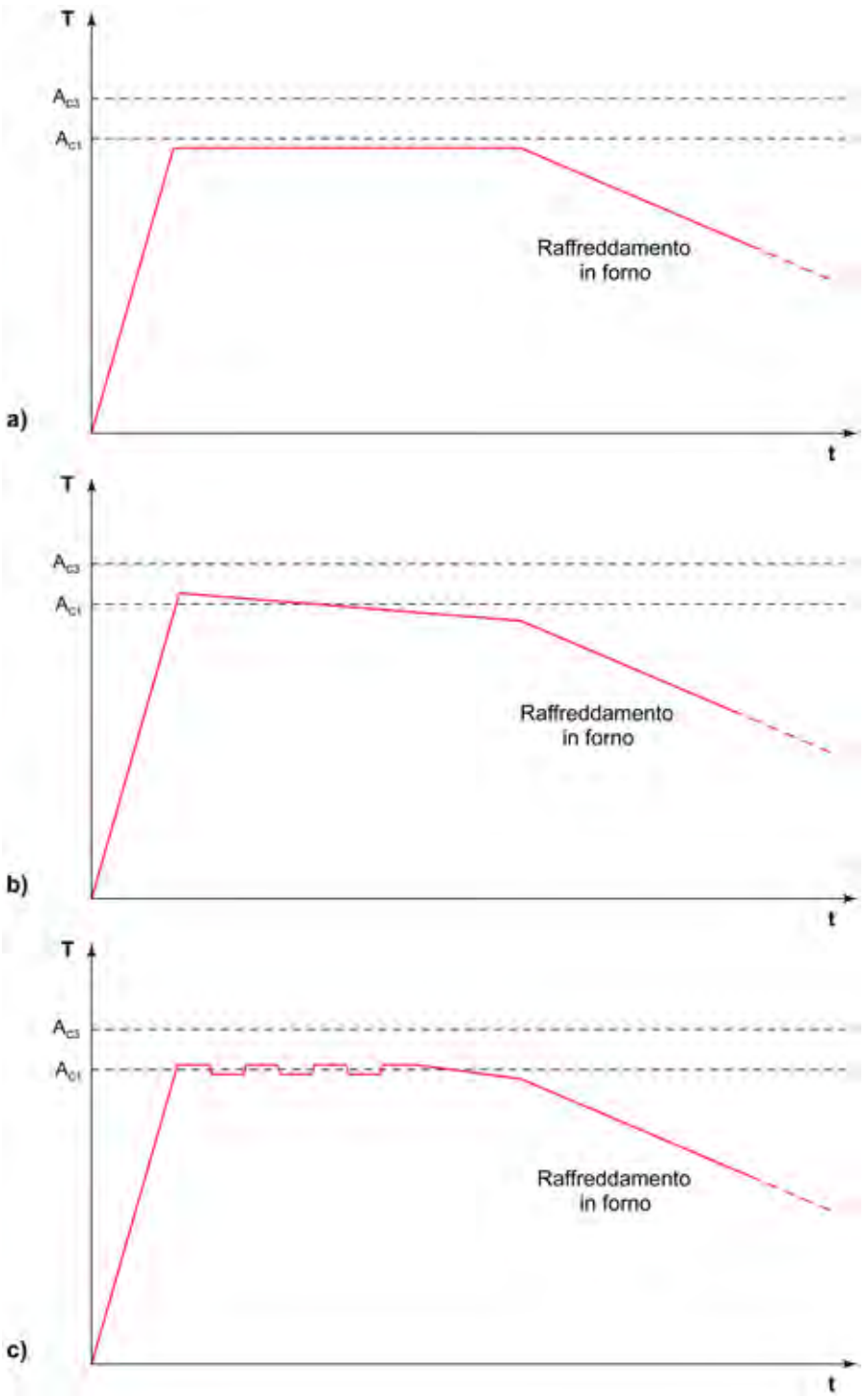


Figura 10.10 – Schematizzazione del trattamento di ricottura globulare; a) con mantenimento costante ~20°C al di sotto di A_{c1}, b) con riscaldamento ~10°C sopra A_{c1} e lentissimo raffreddamento a ~30°C sotto A_{c1}, c) oscillazioni ±5°C attorno ad A_{c1} [tratto da Spur e Stöferle 1980-1994].

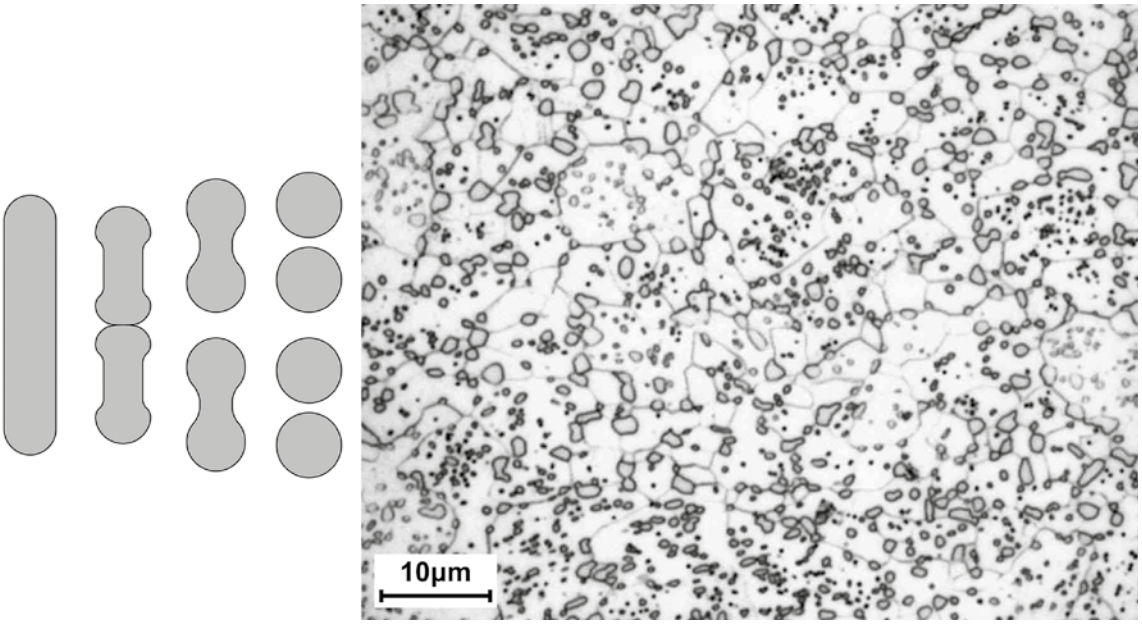


Figura 10.11 – Schematizzazione della trasformazione della fase Fe_3C da lamellare a globulare durante la ricottura di coalescenza e aspetto al microscopio ottico metallografico della struttura perlitica globulare di un acciaio tipo EN C67; Nital 2% [Laboratori Omeco, Monza].

10.4 La normalizzazione

La normalizzazione è un trattamento termico che prevede un riscaldamento progressivo, di tipo continuo o discontinuo, fino ad una temperatura di 40°C-80°C sopra al punto critico A_{c3} se l'acciaio è ipoeutettoidico, o tra il punto critico A_{c1} e il punto critico A_{cm} se l'acciaio è ipereutettoidico (vedi figura 10.12). Questo comporta, in funzione della composizione chimica dell'acciaio, un riscaldamento normalmente compreso tra 780°C e 930°C, ossia temperature molto simili a quelle della ricottura completa.

La successiva fase di mantenimento, analoga al caso della ricottura completa, permette di equalizzare la temperatura all'interno del semilavorato da trattare nonché di trasformare la struttura in austenite (se l'acciaio è ipoeutettoidico) o in austenite e cementite (se l'acciaio è ipereutettoidico).

Il raffreddamento è effettuato estraendo il pezzo dal forno e lasciandolo all'aria; la velocità di raffreddamento è dell'ordine di 10°-50°C/min in funzione sia della dimensione del componente che delle caratteristiche dell'aria (temperatura, turbolenza, ecc.).

Il raffreddamento durante la normalizzazione di un generico acciaio ipoeutettoidico è assimilabile a quanto mostrato dalle curve C.C.T. di figura 10.13.

La microstruttura a valle del trattamento termico di normalizzazione è costituita da ferrite e perlite, se l'acciaio è ipoeutettoidico, o cementite e perlite, se ipereutettoidico. In entrambi i casi la microstruttura è omogenea e ha un grano cristallino fine, con una dimensione media inferiore a quella ottenibile con un trattamento termico di ricottura completa eseguito sul medesimo pezzo.

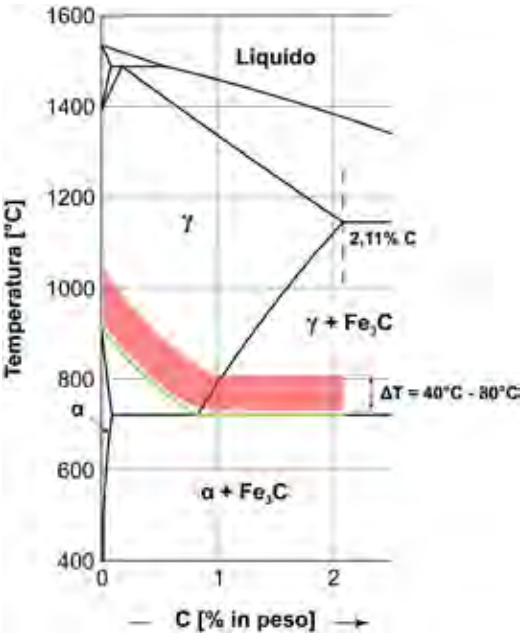


Figura 10.12 – Il diagramma di stato *Fe-C* con l'indicazione della temperatura di mantenimento a cui eseguire il trattamento termico di normalizzazione (fascia rossa) in funzione del tenore di carbonio dell'acciaio (la linea verde rappresenta i punti critici di riferimento).

Abitualmente la normalizzazione produce un affinamento del grano cristallino anche rispetto alla microstruttura originale del semilavorato[7], sia a causa della trasformazione strutturale $\gamma \rightarrow \alpha$, sia per effetto del raffreddamento in aria, molto più rapido del raffreddamento subito dal pezzo dopo i tradizionali processi di fabbricazione. In questo modo è possibile eliminare le indesiderate microstrutture aciculari (strutture di Widmannstätten), tipiche dei componenti forgiati o stampati e attenuare la presenza di strutture a bande, piuttosto comuni nei semilavorati deformati plasticamente a caldo.

10.5 La tempra

L'ultimo trattamento termico che prevede il superamento dei punti critici è la tempra. La fase di riscaldamento e la fase di mantenimento sono identiche a quanto già descritto per la normalizzazione. Il materiale viene portato fino ad una temperatura di 40°C-80°C sopra al punto critico A_{c3} se l'acciaio è ipoeutettoidico, o tra il punto critico A_{c1} e il punto critico A_{cm} se l'acciaio è ipereutettoidico. Questo comporta temperature di mantenimento comprese tra 780°C e 930°C e l'ottenimento ad alta temperatura di austenite (acciai ipoeutettoidici) o austenite più carburi (acciai ipereutettoidici). La differenza sostanziale rispetto alla ricottura o alla normalizzazione risiede nel raffreddamento, che deve essere sufficientemente rapido per permettere la trasformazione dell'austenite in martensite: nello specifico la velocità di raffreddamento deve essere

[7] *Tipicamente i semilavorati che vengono sottoposti al trattamento di normalizzazione sono pezzi forgiati, stampati o laminati a caldo.*

maggiore della velocità critica superiore, v_s, dell'acciaio considerato [8]. Al termine del processo la struttura è martensitica nel caso di acciai ipoeutettoidici o martensitica più carburi nel caso di acciai ipereutettoidici. Il raffreddamento dopo tempra (anche detto "spegnimento") viene normalmente effettuato immergendo il pezzo in fluidi quali acqua, soluzioni acquose caustiche o saline, soluzioni acquose di polimeri organici, oli minerali. La velocità media di raffreddamento, sulla superficie dei pezzi, è dell'ordine di 200-600°C/min e dipende dal fluido utilizzato e dalle dimensioni del semilavorato. In alternativa per lo spegnimento di tempra si può ricorrere ad un bagno di sali fusi o ad un flusso di gas ad alta pressione. Per specifiche tipologie di acciai, quali gli acciai autotempranti, gli acciai inossidabili martensitici e gli acciai per utensili, anche il semplice raffreddamento in aria può garantire alla struttura austenitica di trasformarsi in martensite. Riferendosi alla curva C.C.T. di un generico acciaio ipoeutettoidico, il raffreddamento di tempra è assimilabile a quanto mostrato in figura 10.14.

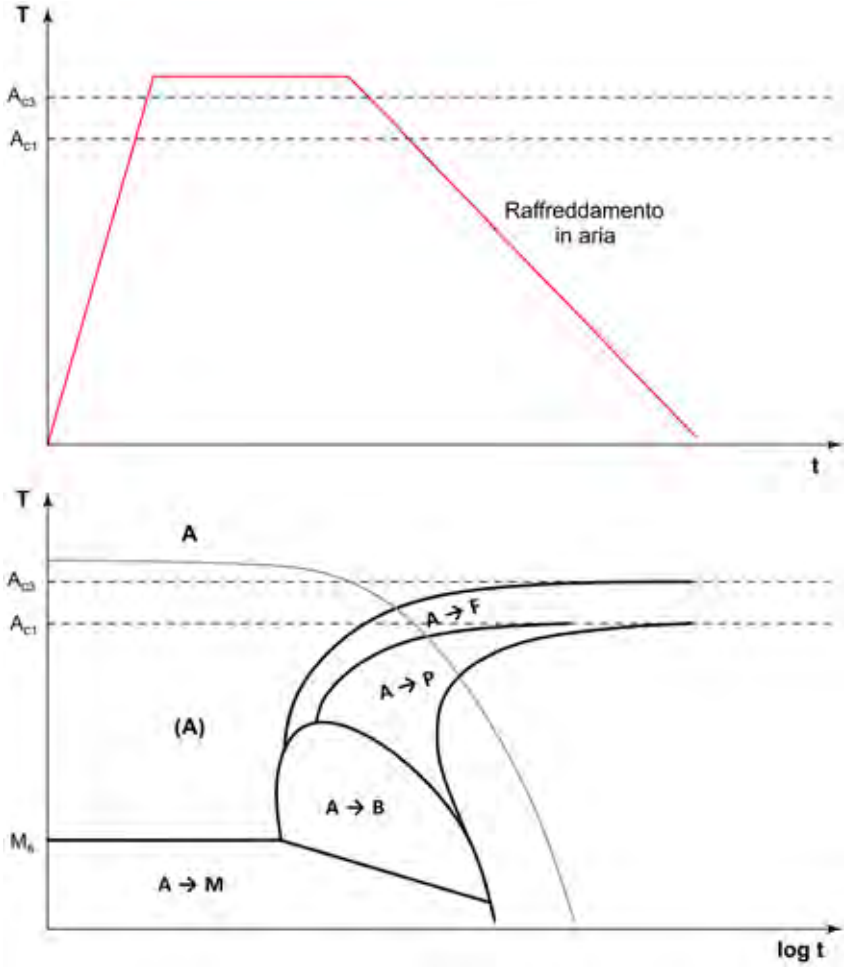


Figura 10.13 – Rappresentazione schematica del trattamento di normalizzazione per un generico acciaio ipoeutettoidico con l'indicazione della legge di raffreddamento sulla relativa curva C.C.T..

[8] *Si rivedano i paragrafi 7.3 e 7.4 del capitolo 7.*

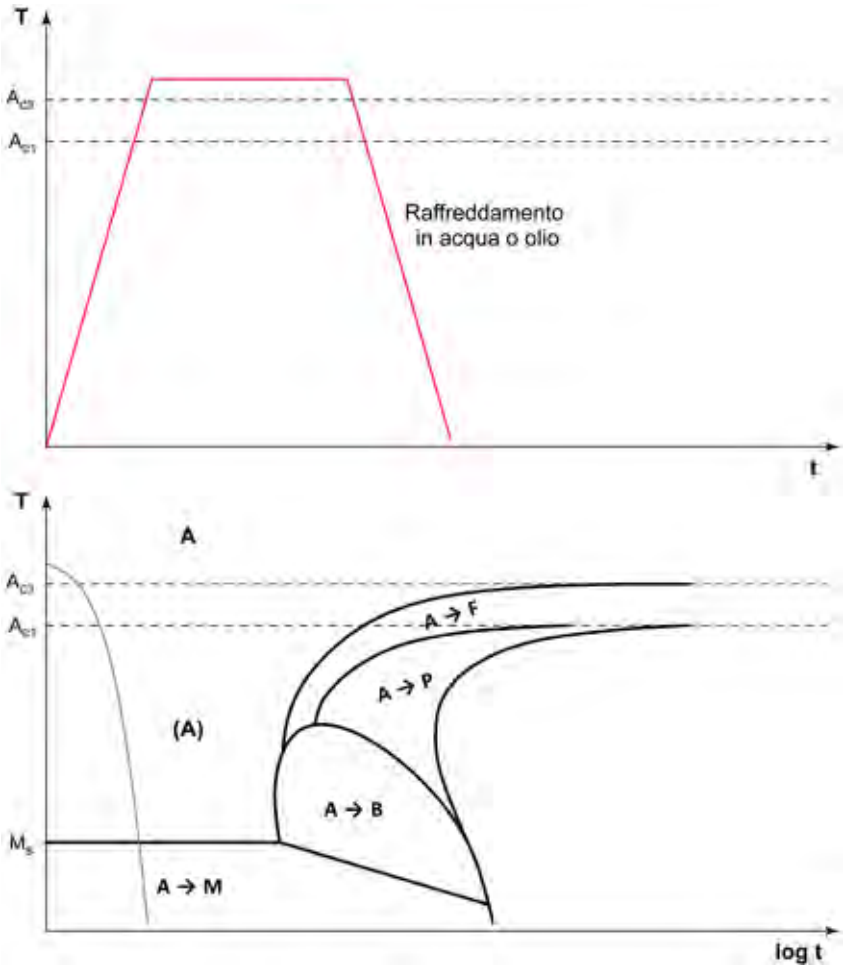


Figura 10.14 – Rappresentazione schematica del trattamento di tempra per un generico acciaio ipoeutettoidico con l'indicazione della legge di raffreddamento sulla relativa curva C.C.T..

Come il lettore più accorto avrà notato, la legge di raffreddamento del trattamento di tempra non è descritta da una specifica modalità di raffreddamento (in forno o in aria come nel caso della ricottura o della normalizzazione) bensì è definita dalla microstruttura che deve essere ottenuta.
Scopo della tempra è infatti l'ottenimento di una struttura martensitica o prevalentemente martensitica al fine di aumentare il più possibile le caratteristiche meccaniche dell'acciaio, cioè la durezza, il carico unitario di snervamento e il carico unitario di rottura.
Fin da subito si segnala che lo spegnimento deve essere immediatamente seguito dal trattamento di rinvenimento, al fine di attenuare l'eccessiva durezza e fragilità della struttura martensitica (si veda a questo proposito il successivo capitolo 11).

10.6 Il trattamento di tempra e i fluidi tempranti

Quando il fluido temprante ha una temperatura di ebollizione molto inferiore a quella del pezzo, come ad esempio l'acqua o l'olio, il raffreddamento segue sempre tre fasi distinte. Inizialmente il liquido evapora in modo istantaneo e forma uno strato stabile di vapore attorno al componente: questa prima fase è detta fenomeno di Leidenfrost o calefazione[9]. In tali condizioni lo strato di vapore, oltre ad impedire al liquido di bollire rapidamente, induce una velocità di raffreddamento molto bassa poiché lo scambio termico è mediato da una fase gassosa. Quando la temperatura del pezzo scende al di sotto di una data soglia limite (detta temperatura di Leidenfrost), lo strato di vapore diviene instabile. Sulla superficie del componente iniziano a generarsi bolle di vapore e nuovo liquido entra in contatto col pezzo caldo per essere immediatamente vaporizzato. I violenti fenomeni convettivi che si instaurano a causa dell'ebollizione consentono di ottenere velocità di raffreddamento estremamente elevate.

La terza fase si verifica quando la temperatura del pezzo eguaglia quella di ebollizione del liquido: il componente sarà stabilmente in contatto con il fluido che non evaporerà più. In questa fase lo scambio termico procede per convezione tra un liquido e un solido e la legge di raffreddamento torna ad essere nuovamente blanda. Quanto descritto è schematizzato in figura 10.15.

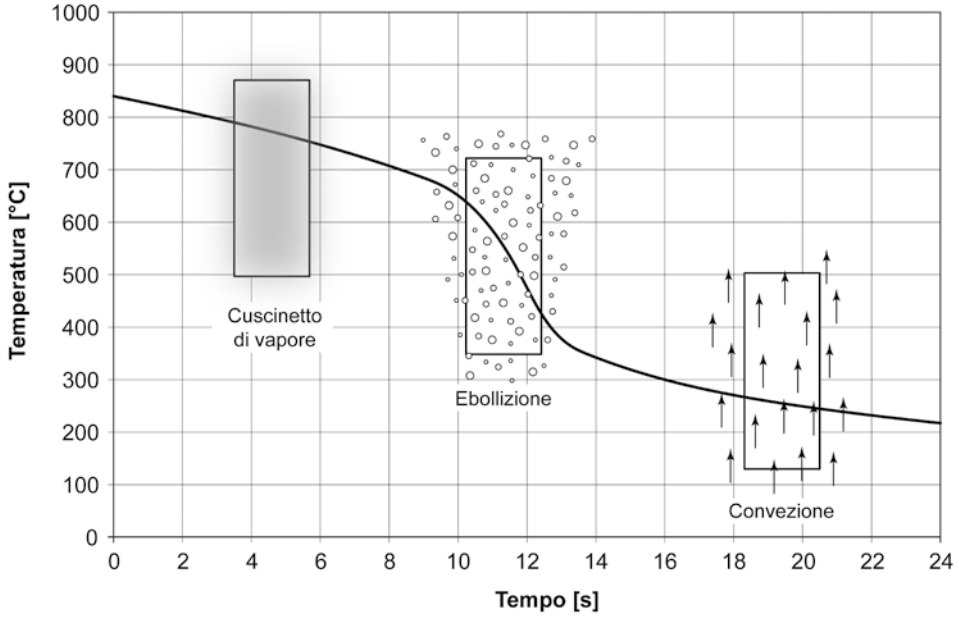


Figura 10.15 – Schematizzazione delle tra fasi di raffreddamento di un pezzo caldo immerso in un fluido temprante [tratto da ASM-H.4 1991].

Idealmente un fluido di tempra dovrebbe consentire una velocità di raffreddamento molto rapida nelle fasi iniziali, quando cioè la temperatura è elevata, per poi divenire via via più blando quando ci si avvicina alla

[9] *Il fenomeno della calefazione fu descritto per la prima volta dal medico tedesco Johann Gottlob Leidenfrost nel libro De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus, pubblicato nel 1746.*

trasformazione austenite-martensite[10]. Questo significa che, nei fluidi reali, per riuscire ad avvicinarsi alle condizioni ideali è opportuno:

- ridurre il tempo in cui il vapore forma un film stabile attorno al pezzo,
- alzare la temperatura di Leidenfrost.

Alcuni esempi delle traiettorie di raffreddamento che si possono ottenere con i più comuni fluidi tempranti sono mostrati in figura 10.16.

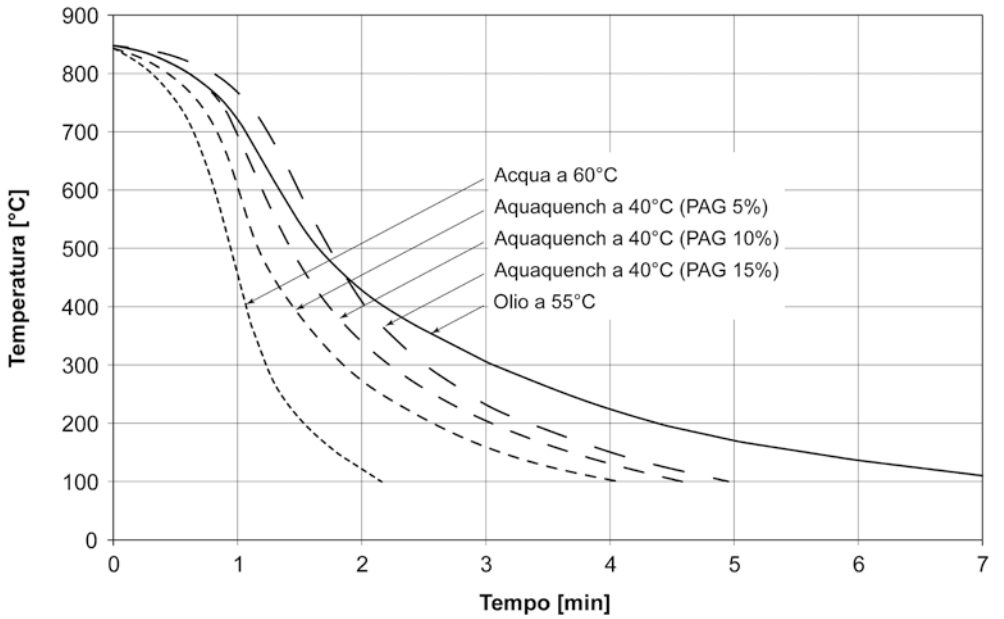


Figura 10.16 – Traiettorie di raffreddamento di differenti fluidi tempranti come misurate al centro di barre in acciaio inossidabile (lunghezza: 150mm, diametro: 75mm) [tratto da Thelning 1975].

Un parametro spesso usato per descrivere in modo semplificato il comportamento dei fluidi di tempra è la cosiddetta drasticità, indicata con la lettera H: essa rappresenta la maggiore o minore attitudine di un mezzo temprante a raffreddare un componente in acciaio.

In generale la drasticità di un fluido dipende dalla sua natura: l'acqua è più drastica dell'olio che, a sua volta, è più drastico di un bagno di sali fusi. La drasticità, inoltre, è funzione della temperatura del fluido e del suo grado di agitazione.

Per esemplificare tutti questi concetti si consideri che l'acqua agitata a 20°C è più drastica dell'acqua agitata a 60°C o l'olio a 20°C fortemente agitato è più drastico dell'olio a 20°C in quiete.

[10] *L'elevata velocità di raffreddamento nella fase iniziale permette di portarsi velocemente alla temperatura di martensite start senza intersecare le curve di trasformazione dell'austenite in ferrite e perlite (acciai ipoeutettoidici) o in cementite e perlite (acciai ipereutettoidici). Una volta raggiunta la temperatura M_s, conviene che la legge di raffreddamento divenga più blanda per ridurre le tensioni residue generate dall'aumento di volume connesso alla trasformazione martensitica.*

Una definizione quantitativa della drasticità H di un fluido temprante è stata data da Grossman[11]; essa vale:

$$H = \frac{h}{2k} \quad [10.1]$$

dove h è il coefficiente di scambio termico all'interfaccia tra pezzo e fluido[12] e k è la conduttività termica della massa metallica. Mediante la valutazione sperimentale del parametro H è possibile descrivere i differenti mezzi di raffreddamento e le loro caratteristiche in termini di drasticità.

Un fluido è considerato ideale quando non si ha alcuna resistenza allo scambio termico tra il pezzo e il mezzo temprante ($h \rightarrow \infty$), ossia la superficie del pezzo si porta istantaneamente alla temperatura del fluido in cui è stato immerso: in tal caso il valore di H è posto convenzionalmente pari ad ∞.

Nei fluidi reali il valore di H è sempre inferiore a quello ideale e risente della natura del fluido, della sua temperatura e del suo grado di agitazione. A temperatura ambiente e in condizioni di quiete, l'acqua ha drasticità H pari a 1, l'olio 0,3 e l'aria 0,05[13]. Un esempio degli indici di drasticità H di alcuni fluidi tempranti a varie temperature e in differenti condizioni di agitazione è mostrato in tabella 10.1.

Mezzo temprante	Temperatura [°C]	Agitazione [m/s]	Indice di drasticità H [in^{-1}]
Acqua	32°	0 0,25 0,51 0,76	1,1 2,1 2,7 2,8
Acqua	55°	0 0,25 0,51 0,76	0,2 0,6 1,5 2,4
Olio comune per tempra	65°	0,51	0,7
Olio per tempra rapida	60°	0 0,25 0,51 0,76	0,5 1 1,1 1,5
Aria	27°	0 2,54 5,08	0,05 0,06 0,08

Tabella 10.1: Valori indicativi del coefficiente di drasticità di Grossmann per vari mezzi tempranti.

[11] *Grossman M.A., Elements of Hardenability, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1952.*

[12] *Il coefficiente di scambio termico all'interfaccia tra pezzo e fluido, h, è l'inverso della resistenza che il componente oppone allo scambio termico con il fluido. Esso è definito quantitativamente come* $h = q/A(T_1 - T_2)$ *dove q è il calore uscente dal pezzo verso il fluido, A è la superficie del pezzo,* T_1 *la temperatura del pezzo e* T_2 *la temperatura del fluido; il coefficiente h è espresso in* W/m^2K.

[13] *L'unità di misura di H è* $[m^{-1}]$ *in quanto rapporto tra il coefficiente di scambio termico h* $[W/m^2K]$ *e la conduttività termica dell'acciaio k [W/mK]. Tuttavia si noti che i valori di H normalmente citati in letteratura sono indicati in* $[in^{-1}]$ *seguendo l'unità di misura anglosassone usata originariamente da Grossmann.*

10.7 La temprabilità degli acciai

La descrizione del trattamento di tempra fatta nei precedenti paragrafi 10.5 e 10.6 è valida per pezzi di piccole dimensioni, quando cioè si può considerare che la legge di raffreddamento sia pressoché identica in ogni punto della sezione.

Se si considerano invece componenti di media o grande dimensione non è possibile trascurare il fatto che la superficie tenda a raffreddarsi piuttosto rapidamente per effetto del contatto diretto con il fluido temprante mentre il cuore segua una legge di raffreddamento molto più blanda.

Cerchiamo allora di comprendere quali siano gli effetti prodotti da questo fenomeno sulla microstruttura. Si supponga di voler temprare in olio un pezzo di medie dimensioni, realizzato con un acciaio ipoeutettoidico al solo carbonio (acciaio *A*). Indichiamo con una serie di numeri da 1 a 7 i punti che subiscono il raffreddamento lungo la sezione del pezzo (da 1 la superficie fino a 7 il cuore): sovrapponiamo quindi le leggi di raffreddamento alle curve C.C.T. e valutiamo le microstrutture che si ricavano (si veda la figura 10.17).

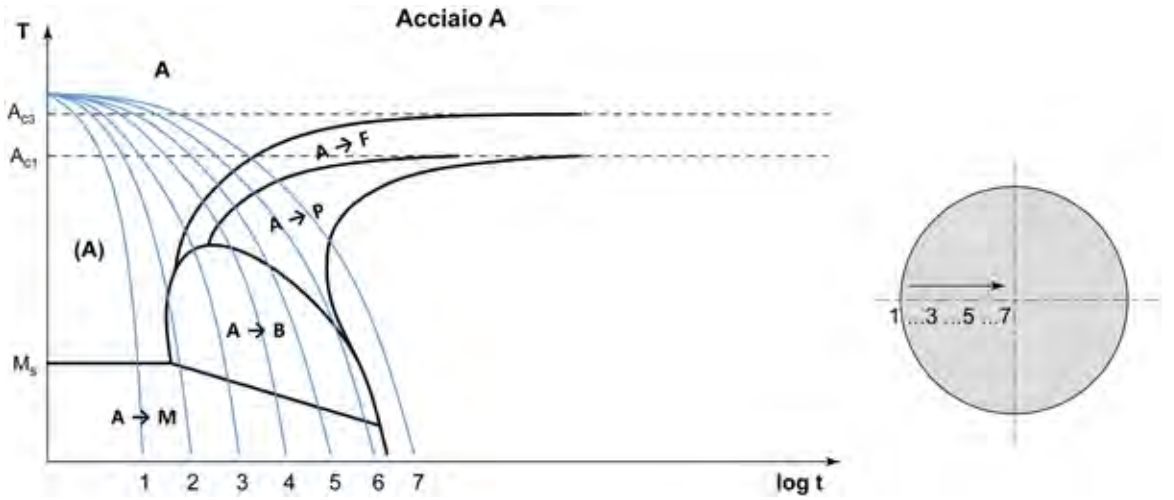


Figura 10.17 – Traiettorie di raffreddamento per tempra in olio, indicate con una numerazione progressiva da 1 a 7, sovrapposte alla curva C.C.T. di un generico acciaio *A* a bassa temprabilità (acciaio al solo carbonio).

Si nota immediatamente come soltanto con la traiettoria di raffreddamento 1 la struttura ottenuta dopo tempra è completamente martensitica. Con le traiettorie da 2 a 6, la struttura è un misto di martensite più bainite, ferrite e perlite; addirittura con la traiettoria 7 la struttura è solo ferritico-perlitica.

Valutiamo ora ciò che avviene se si decidesse di temprare, sempre in olio, un pezzo delle medesime dimensioni del precedente, realizzato però con un acciaio ipoeutettoidico debolmente legato (acciaio *B*).

Poiché la geometria del pezzo e il mezzo di tempra non sono cambiati, le traiettorie di raffreddamento sono praticamente identiche[14]. La differenza è invece legata alla posizione delle curve C.C.T. che sono più spostate

[14] *In realtà, oltre che dal mezzo temprante e dalla dimensione del pezzo, la legge di raffreddamento è anche influenzata dalla composizione chimica dell'acciaio utilizzato: tale parametro ha però un effetto assai limitato e, per le considerazioni qui esposte, può essere trascurato.*

verso il basso e verso destra rispetto agli assi temperatura-tempo (l'acciaio *B* contiene più elementi di lega dell'acciaio *A*).
In questo secondo caso con le traiettorie di raffreddamento 1, 2 e 3 si ottiene solo martensite mentre per le traiettorie da 4 a 7 si hanno anche altre strutture. Quanto sopra osservato può essere schematizzato con il grafico di figura 10.18.

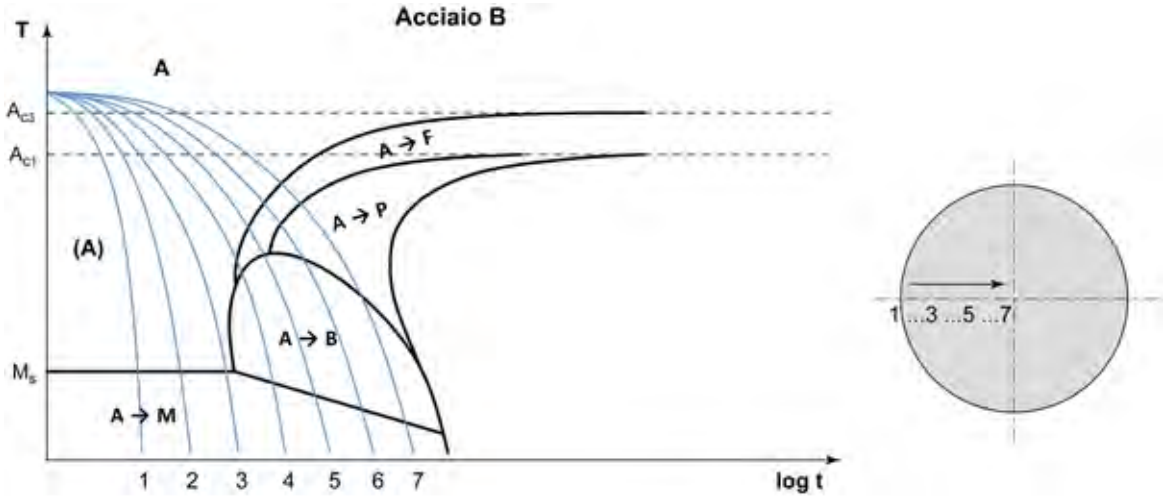


Figura 10.18 – Traiettorie di raffreddamento per tempra in olio, indicate con una numerazione progressiva da 1 a 7, sovrapposte alla curva C.C.T. di un generico acciaio *B* a media temprabilità (acciaio debolmente legato).

Poiché ad ogni traiettoria di raffreddamento è associata una data durezza, è possibile tracciare l'andamento della durezza lungo la sezione del pezzo al termine della fase di tempra. Il risultato ottenuto è mostrato in figura 10.19. Ne consegue immediatamente che trattando nello stesso modo, cioè con lo stesso fluido temprante, pezzi aventi le medesime dimensioni, si possono ottenere risultati anche molto diversi tra loro semplicemente cambiando il tipo di acciaio con cui sono realizzati i componenti: in particolare si può avere una fascia più o meno estesa di struttura martensitica che va dalla superficie verso il cuore del pezzo.
Un tipico esempio di ciò che avviene nei pezzi reali è mostrato in figura 10.20 ove si riporta l'andamento della durezza lungo la sezione di barre tonde di diametro 15mm e 40mm, realizzate con un acciaio al solo carbonio (EN C50) o con un acciaio debolmente legato (EN 42CrMo4).
L'attitudine degli acciai a formare martensite lungo la sezione dei pezzi sottoposti a tempra prende il nome di temprabilità. Conseguentemente si deve parlare di acciai più o meno temprabili in relazione alla loro possibilità ad assumere struttura martensitica.
La temprabilità è una proprietà strettamente dipendente dalla natura e dalle caratteristiche composizionali dell'acciaio. Essa aumenta:

- al crescere del quantitativo degli elementi di lega, ivi compreso il carbonio,
- al crescere della dimensione media del grano cristallino.

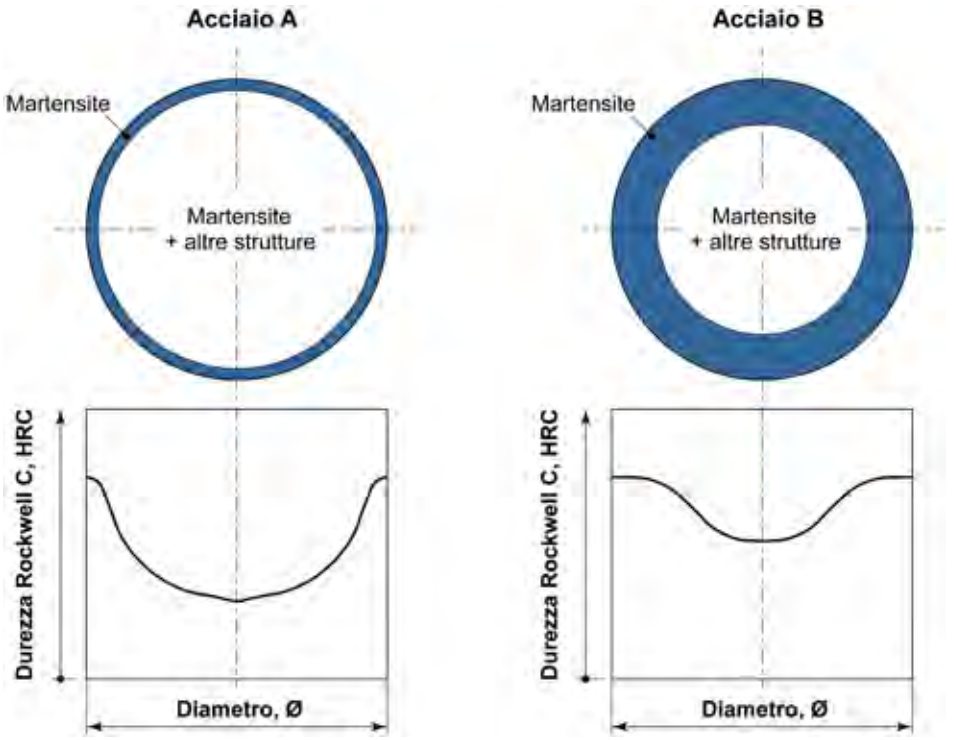


Figura 10.19 – Andamento della struttura martensitica e della durezza lungo la sezione di due pezzi identici, temprati in olio, realizzati con due acciai differenti (*A* – acciaio al solo carbonio; *B* – acciaio debolmente legato).

La temprabilità è invece indipendente dalla geometria del pezzo e dal mezzo di raffreddamento considerato. Così come per le altre proprietà metallurgiche e meccaniche degli acciai (carico unitario di rottura e di snervamento, durezza, resilienza, tenacità a frattura, ecc.), anche la temprabilità è un importante parametro atto a definire il comportamento in esercizio dei pezzi meccanici.
Un pezzo meccanico con caratteristiche ideali dovrebbe avere equivalente resistenza, durezza e tenacità lungo tutta la sua sezione e per tutta la sua lunghezza: ciò permette di garantire un comportamento uniforme nei confronti delle sollecitazioni esterne applicate.
Poiché l'omogeneità delle proprietà meccaniche è funzione della microstruttura dell'acciaio dopo tempra, è sempre opportuno cercare di avere una microstruttura prevalentemente martensitica in tutto il componente. La martensite infatti, oltre ad essere la struttura più resistente per un dato acciaio, ha anche il grosso vantaggio di avere una durezza pressoché costante a parità di composizione chimica[15]: ciò comporta che, dove si ha martensite, si ha anche omogeneità di comportamento meccanico.

[15] *La durezza della martensite di piena tempra – non ci si stancherà mai di ribadirlo – dipende solo dal tenore di carbonio dell'acciaio.*

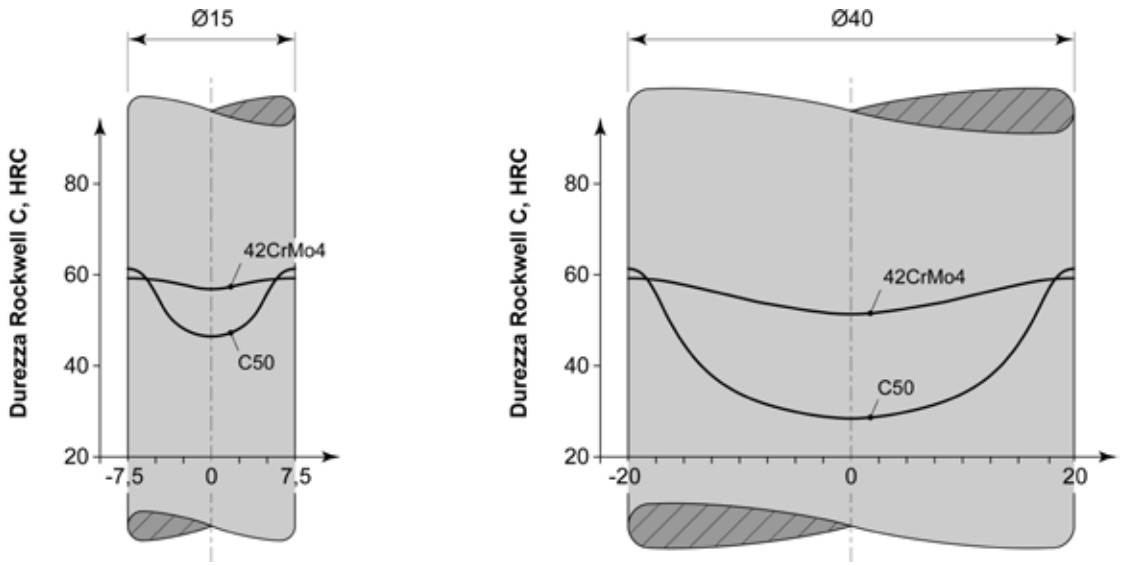


Figura 10.20 – Andamento della durezza lungo la sezione di due barre cilindriche (Ø15mm e Ø40mm) in acciaio EN C50 o EN 42CrMo4, temprate in acqua a 30°C con grado di agitazione pari a 0,3 m/s [tratto da Totten 2006].

Un pezzo è completamente temprato quando si ottiene il 100% di martensite a cuore quindi, a maggior ragione, in tutti gli altri punti della sezione; di conseguenza si ottiene una durezza e una resistenza uniforme del componente.
Nella pratica questo avviene raramente e solo su pezzi di ridotta dimensione, realizzati con acciai a medio-alta temprabilità. Pertanto si considera soddisfacente anche la realizzazione di un pezzo che, dopo tempra, abbia una quantità di martensite a cuore pari al 50% con un acciaio da bonifica, al 70% con un acciaio da cementazione, all'80% con un acciaio per molle. Si sottolinea, quale regola di carattere generale, la prescrizione all'impiego di acciai con temprabilità via via crescente in funzione della crescente dimensione della sezione dei componenti.

10.8 La valutazione della temprabilità degli acciai e la prova Jominy

Varie metodiche si sono affermate in ambito metallurgico per quantificare la temprabilità di un acciaio: il sistema più immediato rimane però la cosiddetta prova Jominy. Essa è descritta dalla norma EN-ISO 642 in Europa e dalla norma ASTM A 255 negli Stati Uniti.
La prova consiste nel prelevare un campione di materiale di forma cilindrica dall'acciaio di cui si vuole misurare la temprabilità. Il provino, di diametro 25mm e lunghezza 100mm, è dotato di una superficie di battuta in corrispondenza di una delle due estremità.

Il campione viene introdotto in un'apposita camicia in materiale ceramico (al fine di ridurre l'effetto ossidante dell'atmosfera), posizionato in un forno a muffola ed austenitizzato alla temperatura desiderata[16] per 30 minuti. Immediatamente dopo l'estrazione dal forno, il provino viene inserito in un supporto forato che consente di investire l'estremità libera, detta estremità temprata, con un getto di acqua alla temperatura di 20°C ±5°C (figura 10.21).

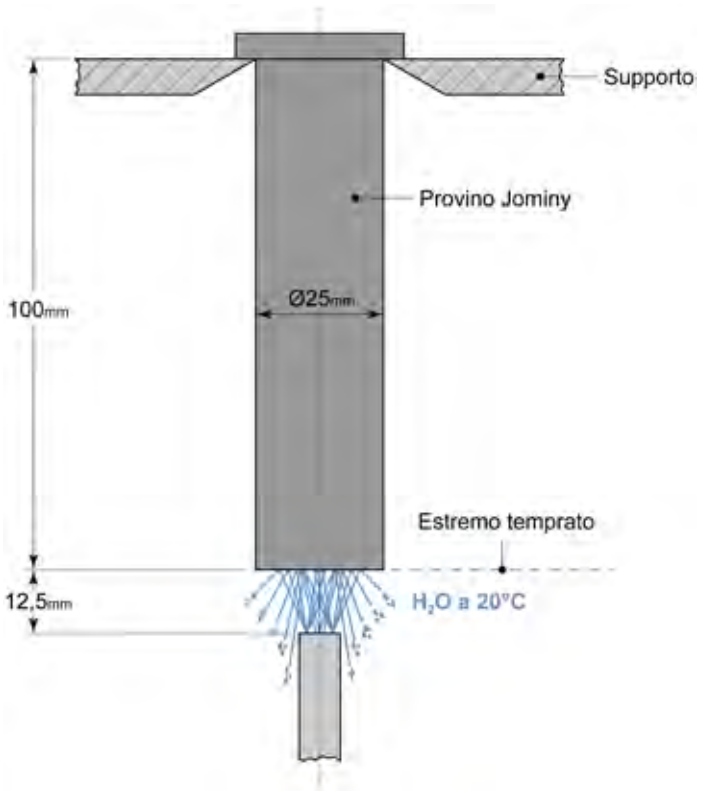


Figura 10.21 – Schema del provino Jominy e modalità di esecuzione della prova.

Per effetto dell'acqua che lo lambisce, i punti del campione subiscono una legge di raffreddamento tanto più drastica quanto più sono vicini all'estremità temprata. Al termine del test il provino viene lavorato di rettifica lungo una generatrice del cilindro, da cui viene asportato uno spessore di materiale dell'ordine di 0,4÷0,5mm; quindi si eseguono le misure di durezza, normalmente con scala Rockwell C, allontanandosi progressivamente dall'estremità temprata.
La cosiddetta curva Jominy si ottiene rappresentando su di un grafico i valori di durezza (in ordinata) in funzione della distanza dall'estremità temprata (in ascissa). Un tipico esempio è mostrato in figura 10.22.

[16] *Poiché la fase di austenitizzazione influenza la dimensione media del grano cristallino e, in ultima analisi, la temprabilità dell'acciaio, è necessario scegliere con cura la temperatura di riscaldamento (nell'intervallo di temperature possibili) a cui eseguire la prova Jominy.*

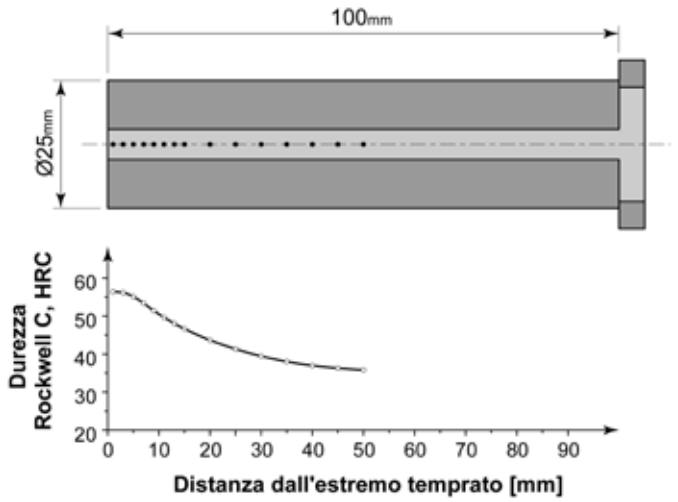


Figura 10.22 – Misurazione della durezza sul provino Jominy e schematizzazione di una tipica curva durezza – distanza dall'estremità temprata.

Confrontando tra loro le curve Jominy di due acciai è possibile determinare quale sia caratterizzato dalla maggiore temprabilità: più la curva Jominy si mantiene orizzontale (a prescindere dal livello di durezza raggiunto) più l'acciaio è temprabile.
In figura 10.23, ad esempio, è mostrato il confronto tra l'acciaio EN 42CrMo4 e l'acciaio EN C50.
Il 42CrMo4 ha una temprabilità maggiore del C50 anche se quest'ultimo evidenzia una durezza più elevata in superficie perché ha un tenore di carbonio maggiore; tale differenza in termini di temprabilità implica che un pezzo realizzato in 42CrMo4 ha una durezza (quindi una resistenza meccanica) molto più omogenea lungo la sezione rispetto a quella del medesimo pezzo realizzato in C50.

L'andamento della durezza lungo il provino Jominy è grosso modo analogo a quello che si osserva su un componente cilindrico reale raffreddato in un fluido temprante. La superficie del pezzo è assimilabile all'estremità temprata del provino Jominy mentre il cuore ha una legge di raffreddamento più simile alle zone lontane[17].
Di conseguenza se la curva Jominy ha un andamento orizzontale, si ottiene una microstruttura pressoché omogenea lungo tutta la sezione del componente cilindrico e non si osservano grandi variazioni della durezza e delle proprietà meccaniche. Al contrario se la prova Jominy evidenzia una brusca variazione della durezza, la resistenza del componente cilindrico risulta discreta in superficie, ma molto inferiore a cuore.
Ne deriva che pezzi di grande dimensione devono essere realizzati in acciaio con elevata temprabilità mentre pezzi di media o piccola sezione possono essere prodotti anche mediante acciai aventi temprabilità più limitata.

[17] *Onde evitare equivoci si noti che le due curve non sono per nulla sovrapponibili come valori numerici. Anche se la curva di durezza Jominy è qualitativamente simile all'andamento del profilo di durezza lungo la sezione di un cilindro temprato, i valori che effettivamente si rilevano nei pezzi reali sono da valutarsi sperimentalmente caso per caso o, al limite, possono essere stimati solo con specifici algoritmi.*

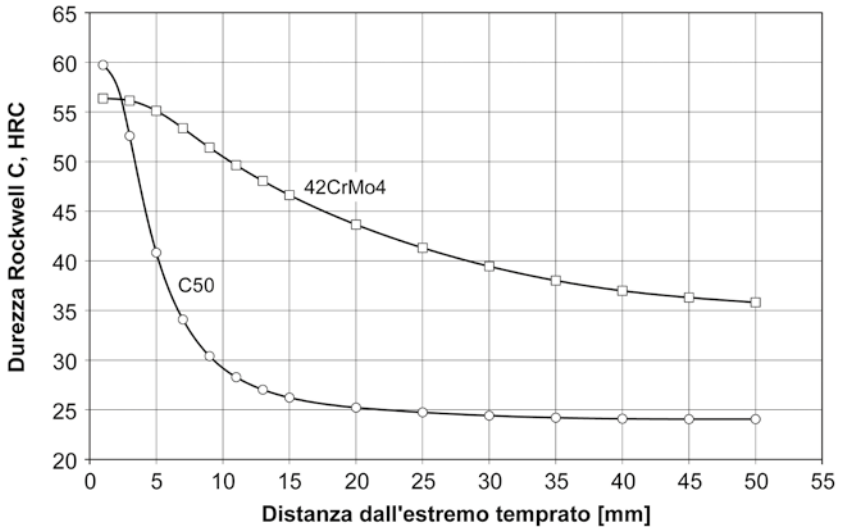


Figura 10.23 – Confronto tra le curve di temprabilità Jominy di un acciaio EN C50 e di un acciaio EN 42CrMo4.

10.9 La temprabilità e la composizione chimica degli acciai

Il parametro che maggiormente influenza la temprabilità di un acciaio è la sua composizione chimica: in generale quanto maggiore è la quantità degli elementi chimici aggiunti, ivi compreso il carbonio, tanto maggiore è la temprabilità dell'acciaio.

L'incremento di temprabilità dell'acciaio per effetto della presenza di elementi di lega dipende direttamente dallo spostamento delle curve di trasformazione dell'austenite. Visto che l'aggiunta di elementi di lega sposta in basso e, soprattutto, a destra la posizione delle curve T.T.T. e C.C.T., è più agevole ottenere struttura martensitica anche con una legge di raffreddamento blanda.

Non tutti gli elementi di lega hanno però la medesima efficacia: gli elementi che inducono il più marcato aumento della temprabilità sono il cromo, il manganese, il molibdeno e il vanadio mentre altri elementi quali il nichel, ad esempio, hanno scarsa efficacia. Il carbonio, infine, ha un blando effetto sulla temprabilità degli acciai anche se la sua presenza è molto importante poiché, come si è già rilevato, è l'elemento che rende dura la struttura martensitica.

Si tenga presente che anche la dimensione media del grano cristallino austenitico tende ad influenzare la temprabilità degli acciai: un grano grossolano favorisce l'aumento della temprabilità mentre un grano molto fine la riduce.

Vari ricercatori si sono occupati di stabilire correlazioni numeriche tra la temprabilità degli acciai e la loro composizione chimica. I risultati ottenuti hanno dato origine a diverse formulazioni mediante le quali è possibile calcolare la curva di temprabilità Jominy.

Un semplice esempio sono le formule proposte da Just[18] che, al variare della composizione chimica dell'acciaio e della dimensione media del grano austenitico G secondo la norma ASTM E112[19], permettono di calcolare la durezza lungo il provino Jominy a distanza E (in mm) dall'estremità temprata.
All'estremità temprata (J_0, $E = 0$ mm) la durezza è, come ben noto[20], funzione del solo tenore di carbonio. La correlazione proposta da Just è la seguente [$C < 0{,}6\%$]:

$$J_0 = 60\sqrt{C} + 20\ HRC \quad [10.2]$$

Alla distanza $E = 1$ mm dall'estremità temprata (J_1) si ha invece:

$$J_1 = 60\sqrt{C} + 1{,}6Cr + 1{,}5Mn + 16\ HRC \quad [10.3]$$

A distanze comprese tra $E = 6$ mm ed $E = 80$ mm dall'estremità temprata Jominy ($J_{6\text{-}80}$), si ha per un gran numero di acciai (acciai da bonifica, acciai da cementazione, accia per molle, ecc.)[21]:

$$J_{6-80} = 95\sqrt{C} - 0{,}0028E^2\sqrt{C} + 20Cr + 14Mn + 6Ni + 38Mo + 6Si + 39V + 96P + \\ - 0{,}8G - 12\sqrt{E} + 0{,}9E - 13\ HRC \quad [10.4]$$

Usando le formule sopra indicate si ponga attenzione al fatto che se per alcuni valori si ha $J_{6\text{-}80} > J_0$ o $J_{6\text{-}80} > J_1$, allora si deve porre $J_{6\text{-}80}$ uguale al più basso tra i valori di J_0 o J_1.
Una semplificazione della [10.4], valida tra 6mm e 40mm per acciai da bonifica, è la seguente:

$$J_{6-40} = 102\sqrt{C} + 22Cr + 21Mn + 7Ni + 33Mo - 15{,}47\sqrt{E} + 1{,}102E - 16\ HRC \quad [10.5]$$

mentre per acciai da cementazione si ha invece:

$$J_{6-40} = 74\sqrt{C} + 14Cr + 5{,}4Ni + 29Mo + 16Mn - 16{,}8\sqrt{E} + 1{,}386E + 7\ HRC \quad [10.6]$$

10.10 Problemi di temprabilità su pezzi di grosse dimensioni

Dovendo trattare un pezzo di grandi dimensioni potrebbe essere utile conoscere a priori l'andamento della durezza che si può ottenere lungo la sezione per effetto della tempra: questo è stimabile mediante l'uso delle cosiddette curve di Lamont[22] (figure 10.24-10.29).

---

[18] Just E., Formel der Härtbarkeit, Härterei Technische Mitteilungen, Vol. 23(2), pp. 85-100, 1968 e Just E., New Formulas for Calculating Hardenability Curves, Metal Progress, n. 11, pp. 87–88, 1969.

[19] La dimensione media del grano austenitico secondo la normativa ASTM E112 viene determinata mediante microscopia ottica dopo preparazione ed attacco del campione secondo specifiche procedure (ad esempio con il metodo McQuaid-Ehn). La dimensione media del grano G è data dal numero di grani n osservabili su una superficie di 25,4x25,4mm (inch²) a 100 ingrandimenti secondo la formula $n = 2^{G-1}$. G è un numero crescente al diminuire della dimensione media del grano. Una microstruttura con grani cristallini di dimensione media pari a 5,6μm corrisponde a G = 12, 11μm a G = 10, 22μm a G = 8, 45μm a G = 6, 90μm a G = 4, 180μm a G = 2. Tipicamente un acciaio di buona qualità ha una dimensione media del grano che va da G = 6 a G = 10.

[20] Si ricordi che la durezza della martensite è funzione solo del tenore di carbonio dell'acciaio (si riveda il paragrafo 8.7 e la figura 8.23). Pertanto se la microstruttura è completamente martensitica, come nel caso dell'estremità temprata del provino Jominy, la durezza è proporzionale al tenore di carbonio. In tale posizione gli elementi di lega non hanno alcun effetto.

[21] Le formule di Just sono valide all'interno di limiti composizionali molto ampi (C < 0,6%, Cr < 2%, Mn < 2%, Ni < 4%, Mo < 0,5%, V < 0,2%).

[22] Lamont J.L., How to Estimate Hardening Depth in Bars, Iron Age, vol. 152, pp. 64-70, 1943.

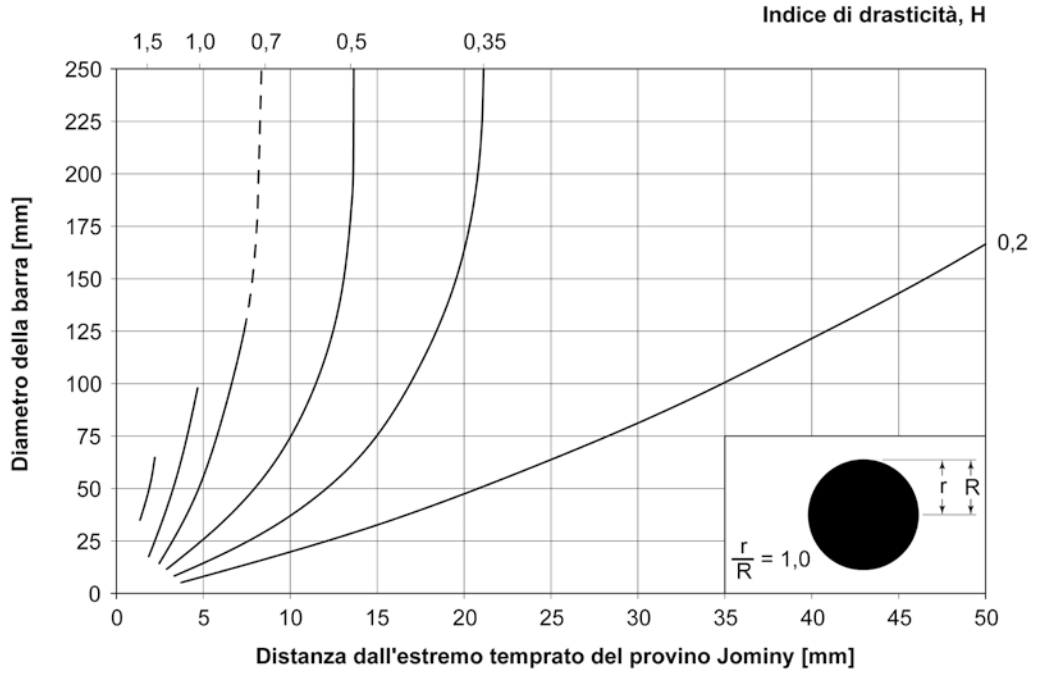


Figura 10.24 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

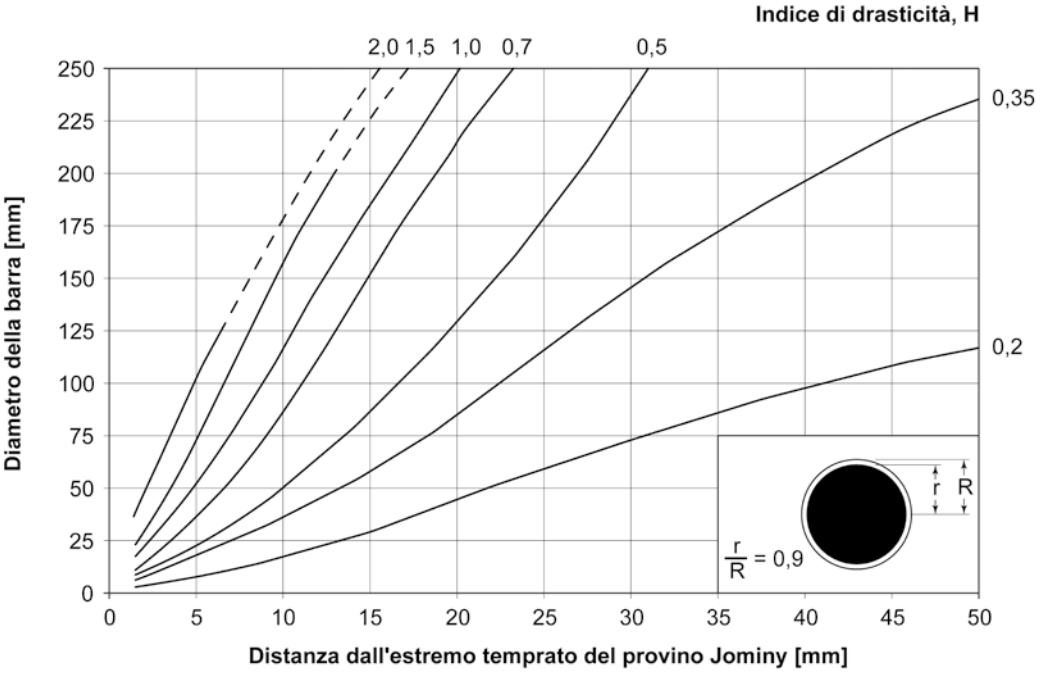


Figura 10.25 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = 0{,}9 \cdot R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

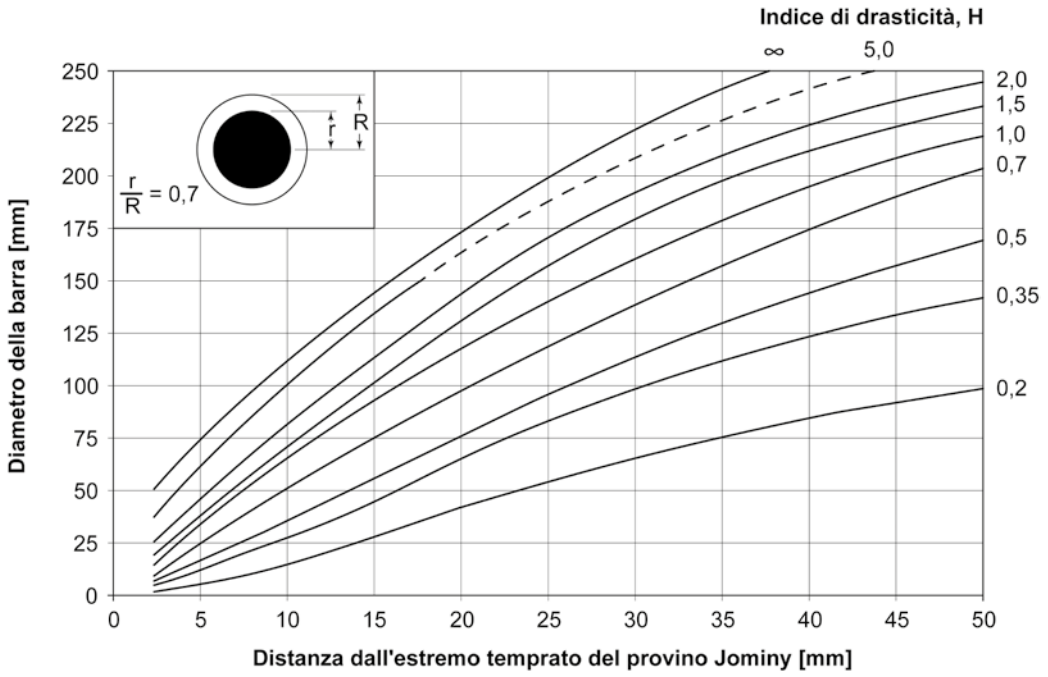


Figura 10.26 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = 0{,}7 \cdot R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

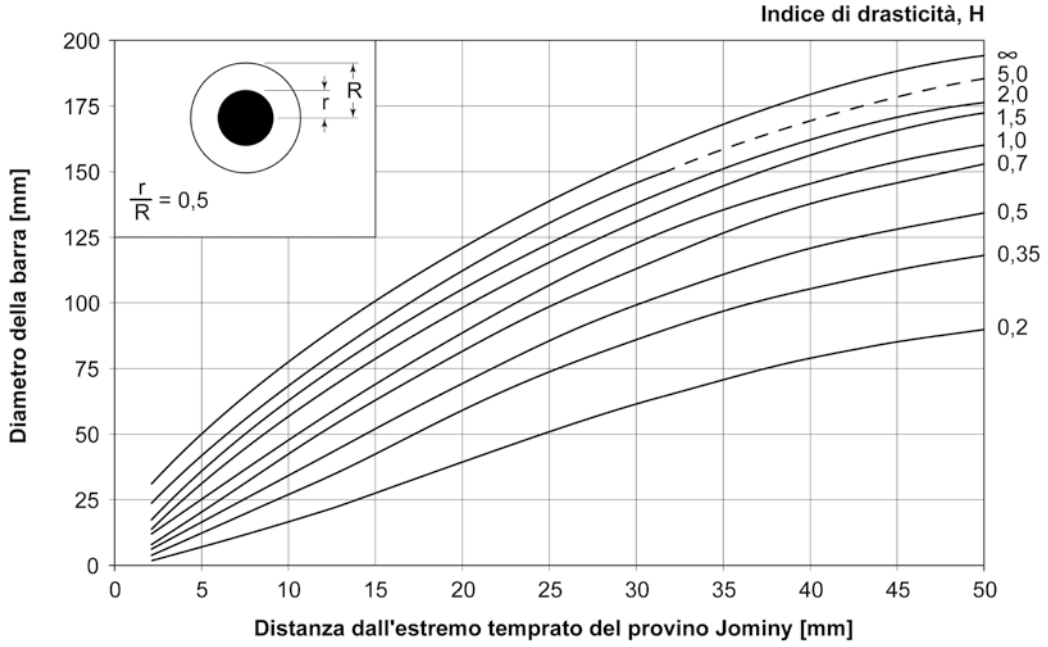


Figura 10.27 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = 0{,}5 \cdot R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

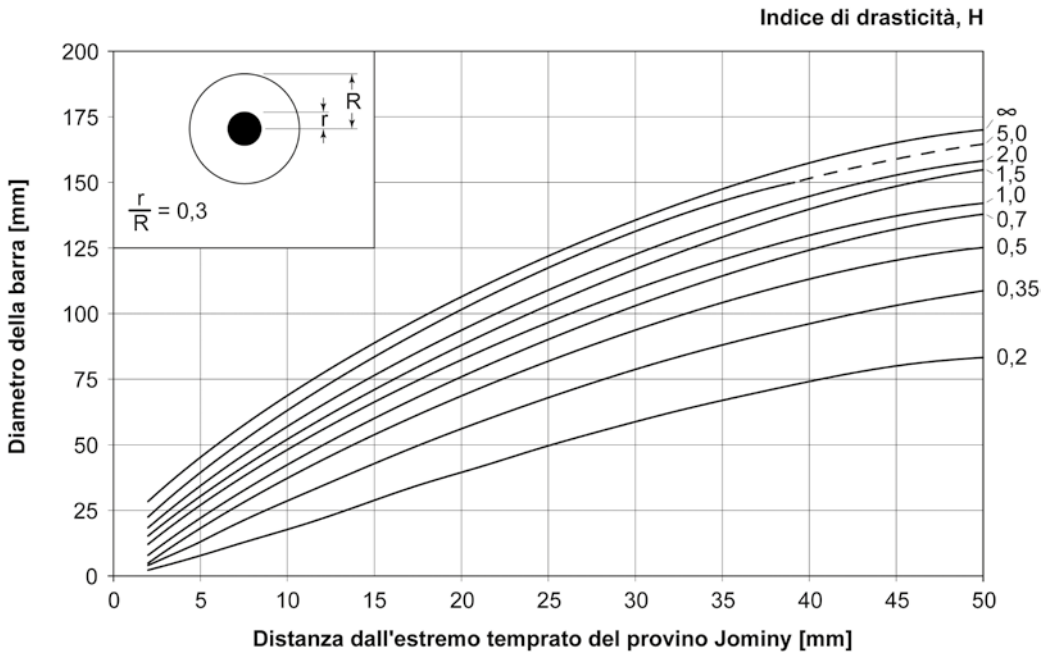


Figura 10.28 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = 0{,}3 \cdot R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

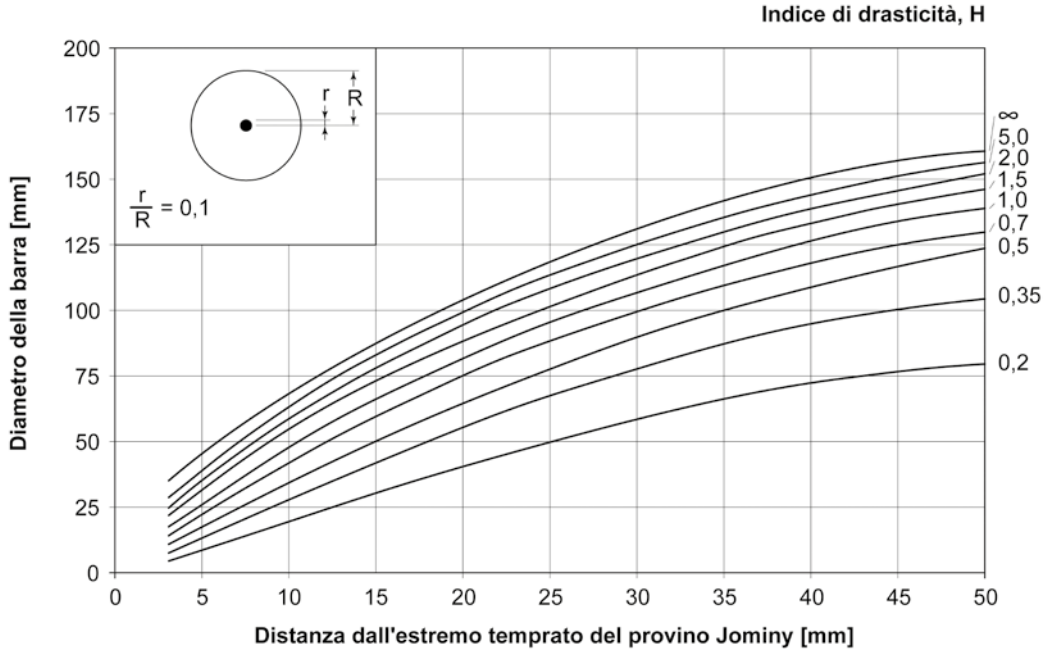


Figura 10.29 – Correlazione tra modalità di raffreddamento nel provino Jominy e modalità di raffreddamento in differenti mezzi di spegnimento per barre cilindriche di vario diametro. Il diagramma è valido per punti situati a distanza $r = 0{,}1 \cdot R$ dal centro della barra di raggio R [tratto da Lamont 1943].

Le curve di Lamont sono molto utili perché consentono di correlare la durezza lungo la curva Jominy ricavata per un generico acciaio (in ascissa), con la durezza lungo la sezione di una barra cilindrica di raggio R realizzata con il medesimo materiale (in ordinata), al variare della drasticità H del mezzo di tempra.
Per comprendere l'utilizzo delle curve, si consideri quale esempio di riferimento la figura 10.25. Come si vede in basso a destra essa rappresenta la generica posizione radiale r per cui si ha $\frac{r}{R} = 0{,}9$: pertanto se si considera una barra di 100 mm di diametro, il risultato che si ottiene è relativo ad una posizione a 45 mm dal centro della barra (se $Ø = 100\text{mm} \rightarrow R = 50\text{mm}$, allora $r = 0{,}9 \cdot R = 45\text{mm}$).
Supponiamo ora di voler temprare la barra da 100 mm di diametro in una vasca di olio non agitato con drasticità $H = 0{,}5$: la durezza che si ottiene a 45 mm dal centro della barra (cioè 5 mm sotto la superficie) è pari alla durezza che si può leggere sulla curva Jominy dell'acciaio con cui la barra stessa è realizzata, alla distanza di 17 mm dall'estremità temprata del provino.

10.11 Applicazioni pratiche legate alla temprabilità degli acciai

Come già per la parte riguardante la diffusione, anche nel caso dei problemi di temprabilità qualche applicazione pratica può essere utile per chiarire l'uso delle equazioni e dei diagrammi proposti nei paragrafi precedenti.

Caso 1

Il primo problema si riferisce alla determinazione della curva Jominy, ovvero alla stima della temprabilità, di quattro acciai da bonifica di comune impiego: EN C40, EN 25CrMo4, EN 39NiCrMo3 e EN 34CrNiMo6.
Ipotizziamo che la composizione chimica dei quattro acciai sia quella riportata in tabella 10.2. Nota la composizione chimica è possibile utilizzare le formule di Just [equazioni 10.2, 10.3 e 10.5] per determinare l'andamento della curva Jominy (vedi figura 10.30).

	C40	25CrMo4	39CrNiMo3	34CrNimo6
C	0,40	0,25	0,39	0,34
Mn	0,75	0,75	0,80	0,70
Si	0,20	0,20	0,20	0,20
Cr	---	1,00	0,65	1,50
Ni	---	---	0,75	1,30
Mo	---	0,20	0,20	0,20

Tabella 10.2 – Analisi chimica indicativa di quattro acciai di comune impiego EN C40, EN 25CrMo4, EN 39CrNiMo3 e EN 34CrNiMo6.

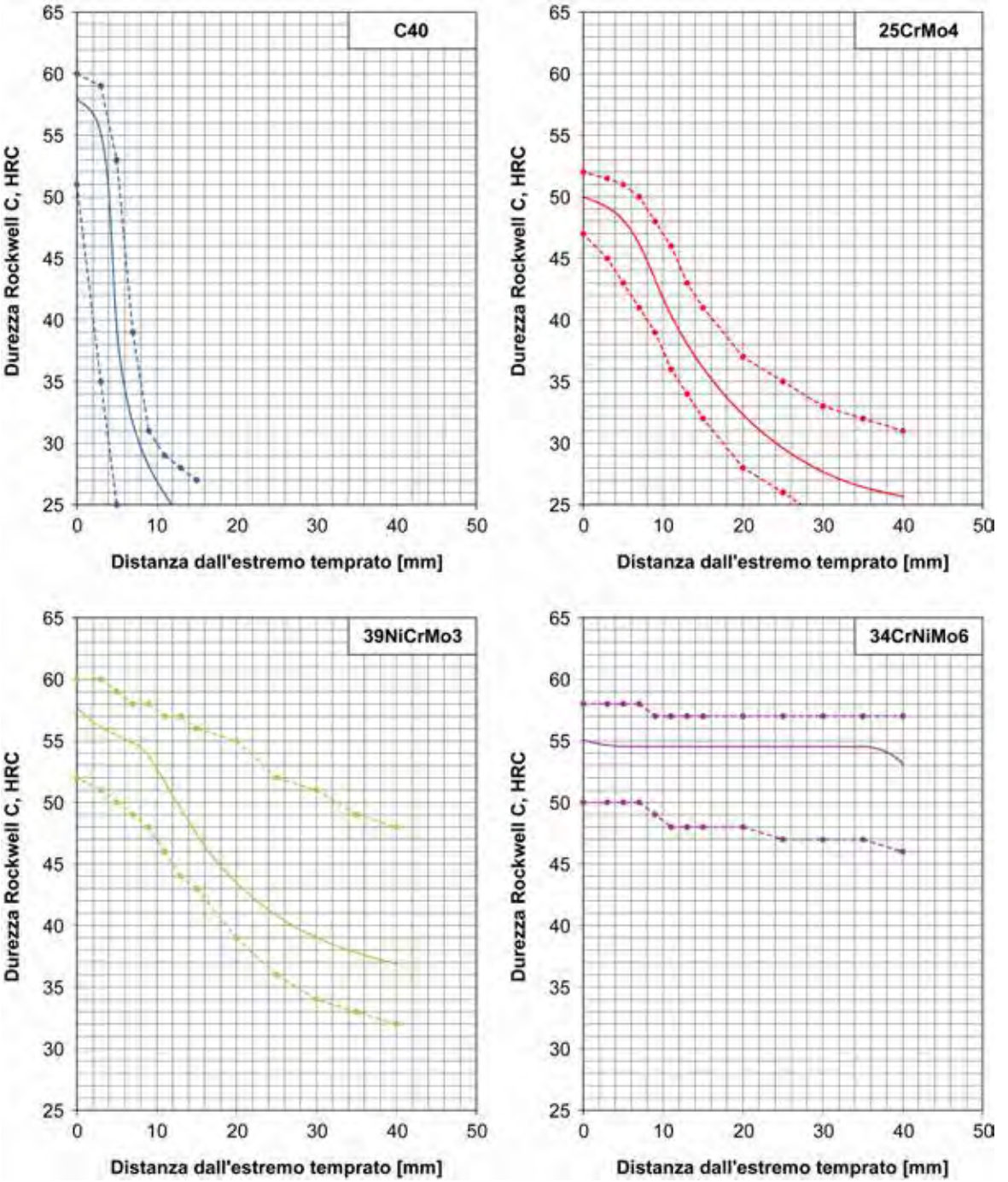


Figura 10.30 – Curve Jominy per gli acciai EN C40, EN 25CrMo4, EN 39CrNiMo3 e EN 34CrNiMo6: stima seconde le formule di Just (linee continue), limiti massimi e minimi di temprabilità secondo EN 10083 (linee tratteggiate).

Caso 2

Si supponga di dover temprare in olio non agitato (drasticità $H = 0,5$, vedi tabella 10.1) due barre cilindriche del diametro di 100 mm, una in acciaio EN 39NiCrMo3 e l'altra in acciaio EN 34CrNiMo6: ciò che si vuole conoscere è la distribuzione della durezza lungo la sezione delle due barre dopo trattamento termico.
Il problema è risolvibile sfruttando le curve di Lamont (figure da 10.24 a 10.29) a partire dal risultato ottenuto nel caso 1 precedentemente analizzato (figura 10.30[23]).
Consideriamo da principio il caso dell'acciaio EN 39NiCrMo3 e riferiamoci ad una posizione sulla superficie della barra ($r = R$). Dalla figura 10.24, entrando in ordinata con 100 mm e fermandosi sulla curva definita da $H = 0,5$, si trova in ascissa il valore di 12 mm. Questo significa che a distanza $r = R$ dal centro della barra, si ottiene la durezza che si può leggere sulla curva Jominy per l'acciaio EN 39NiCrMo3 alla distanza di 12mm dall'estremità temprata: nel caso di specie 50,5HRC.
Analogamente per le altre posizioni:

- $r = 0,9 \cdot R$ (a 45mm dal cuore) → 17mm → 45,5HRC (come si rileva dalla figura 10.25)
- $r = 0,7 \cdot R$ (a 35mm dal cuore) → 26mm → 40,5HRC (come si rileva dalla figura 10.26)
- $r = 0,5 \cdot R$ (a 25mm dal cuore) → 30mm → 39HRC (come si rileva dalla figura 10.27)
- $r = 0,3 \cdot R$ (a 15mm dal cuore) → 33mm → 38,5HRC (come si rileva dalla figura 10.28)
- $r = 0,1 \cdot R$ (a 5mm dal cuore) → 35mm → 37,5HRC (come si rileva dalla figura 10.29)

Se invece si considera l'acciaio EN 34CrNiMo6 si ha:

- $r = R$ (a 50mm dal cuore) → 12mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.24)
- $r = 0,9 \cdot R$ (a 45mm dal cuore) → 17mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.25)
- $r = 0,7 \cdot R$ (a 35mm dal cuore) → 26mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.26)
- $r = 0,5 \cdot R$ (a 25mm dal cuore) → 30mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.27)
- $r = 0,3 \cdot R$ (a 15mm dal cuore) → 33mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.28)
- $r = 0,1 \cdot R$ (a 5mm dal cuore) → 35mm → 54,5HRC (come si rileva dalla figura 10.29)

Pertanto, temprando in olio non agitato ($H = 0,5$) una barra di acciaio EN 39NiCrMo3 e una barra di acciaio EN 34CrNiMo6, lungo la sezione si ottengono le distribuzioni di durezza mostrate in figura 10.31.
L'esempio proposto permette di evidenziare alcuni aspetti interessanti:

- la durezza dell'acciaio EN 39NiCrMo3, inizialmente pari a 50,5 HRC, cala bruscamente non appena ci si allontana di qualche millimetro dalla superficie della barra cilindrica;
- al contrario la durezza dell'acciaio EN 34CrNiMo6, inizialmente uguale a 54,5 HRC, rimane sostanzialmente invariata fino al centro della barra cilindrica.

Questi due risultati sono in perfetto accordo con l'andamento delle curve Jominy dei due acciai (figure 10.30): l'acciaio EN 39NiCrMo3 ha una curva Jominy decrescente mentre quella dell'acciaio EN 34CrNiMo6 ha un andamento pressoché orizzontale, almeno per i primi 30mm dall'estremo temprato. Come già osservato in

[23] *Nel caso di studio si fa ovviamente riferimento alle curve calcolate analiticamente nel Caso 1; è evidente che, qualora disponibili, si dovrebbero considerare le curve Jominy reali degli acciai effettivamente impiegati.*

precedenza, l'andamento della curva Jominy di un dato acciaio ricalca sempre l'andamento della durezza lungo la sezione di una barra cilindrica realizzata con il medesimo acciaio[24].

Dalla figura 10.31 è possibile osservare anche altri elementi rilevanti:

- la durezza sulla superficie della barra cilindrica in acciaio EN 39NiCrMo3 è pari a 50,5 HRC, contro un valore di durezza sull'estremo temprato Jominy, per il medesimo acciaio, di 57,5 HRC;
- la durezza sulla superficie della barra cilindrica in acciaio EN 34CrNiMo6 è uguale a 54,5 HRC, valore del tutto confrontabile con la durezza dell'estremo temprato Jominy, per il medesimo acciaio, pari a 55 HRC.

Questo secondo risultato non è in contraddizione con quanto visto sopra e dipende dal differente livello di temprabilità dei due materiali.

L'acciaio EN 34CrNiMo6 è molto più temprabile dell'acciaio EN 39NiCrMo3 e questo favorisce la trasformazione austenite-martensite anche sulla superficie di una barra cilindrica da 100mm temprata in olio, nonostante la sua geometria sia molto diversa da quella di un provino Jominy e la drasticità dell'olio sia molto inferiore a quella dell'acqua.

Anche se l'estremo Jominy restituisce sempre il valore massimo di durezza che si può ottenere per un dato acciaio, la durezza effettivamente raggiunta sulla superficie di una barra cilindrica è fortemente influenzata dalla temprabilità dell'acciaio usato, oltreché dalle dimensioni del pezzo e dalla drasticità del fluido di tempra.

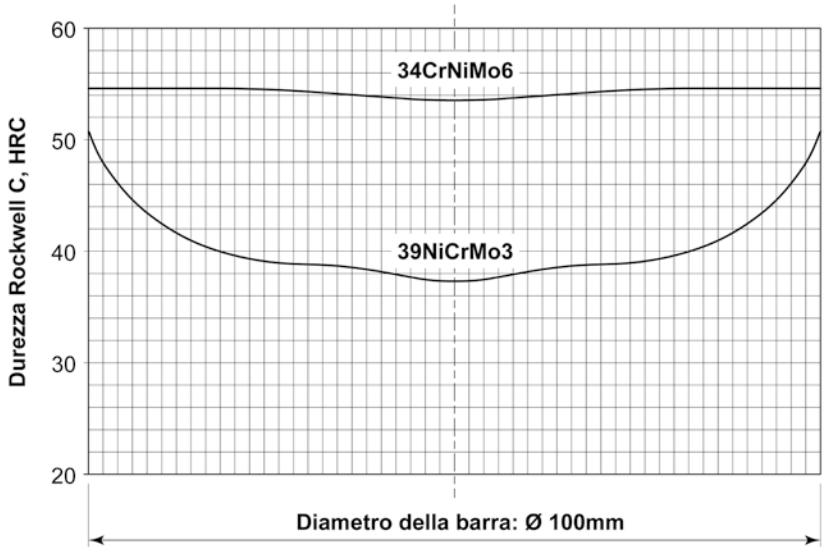


Figura 10.31 – Distribuzione della durezza lungo la sezione di barre di 100mm di diametro per l'acciaio EN 39NiCrMo3 e per l'acciaio EN 34CrNiMo6 dopo tempra in olio non agitato, come calcolata con le curve di Lamont.

[24] *Si badi bene a non confondere l'andamento della durezza (lungo la sezione di un componente o lungo il provino Jominy) con il valore assoluto di tale proprietà.*

10.12 Il trattamento di tempra e le tensioni residue

Durante il raffreddamento di tempra la trasformazione austenite/martensite si manifesta lungo la sezione del componente con gradualità: prima si raffredda e si trasforma la massa metallica in superficie, poi quella a cuore. Conseguenza diretta di ciò è la nascita di tensioni residue (o autotensioni) al termine del trattamento di tempra. La struttura martensitica ha, infatti, un volume specifico maggiore rispetto a quella austenitica[25] e se la trasformazione strutturale avviene in tempi distinti tra cuore e superficie, nascono invariabilmente stati tensionali residui. A parte casi particolari, come i pezzi di grande dimensione, si tratta di autotensioni di trazione sulla superficie, compensate da tensioni residue di compressione a cuore[26].

Il fenomeno è spiegabile in modo semplificato osservando la figura 10.32: essa mostra quanto si verifica in un componente cilindrico durante la tempra.

Consideriamo ciò che avviene nel pezzo per tempi t via via crescenti; S e C rappresentano le leggi di raffreddamento della superficie e del cuore del pezzo.

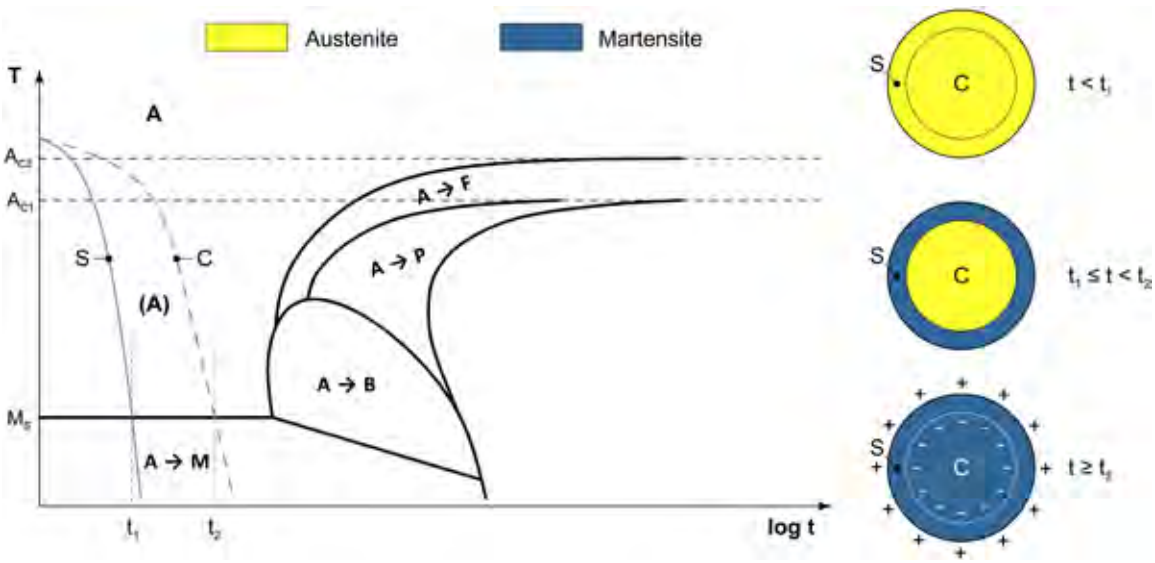


Figura 10.32 – Rappresentazione schematica del trattamento di tempra di un pezzo cilindrico di medio/piccole dimensioni in acciaio ipoeutettoidico con l'indicazione delle leggi di raffreddamento della superficie S e del cuore C su una generica curva C.C.T..

Quando il tempo t è inferiore a t_1, sia la superficie che il cuore si trovano ad elevata temperatura ed hanno struttura austenitica: le tensioni interne sono praticamente nulle. Oltre t_1 e fino a t_2 è la sola superficie del pezzo che si sta trasformando in martensite mentre il cuore ha ancora struttura austenitica: in questa fase

[25] Anche durante i trattamenti termici che comportano la trasformazione dell'austenite in bainite, perlite, ferrite o cementite si hanno sempre variazioni del volume specifico dell'acciaio. Il caso della trasformazione austenite-martensite è semplicemente il più eclatante poiché a tale trasformazione sono associate le maggiori variazioni volumetriche.

[26] Si veda la nota 4 del capitolo 4.

l'aumento di volume specifico della superficie può avvenire liberamente verso l'esterno del pezzo. Eventuali aumenti di volume verso il centro della barra vengono agevolmente compensati dall'austenite a cuore che è ancora ad alta temperatura: anche in questa seconda fase le tensioni residue sono ancora praticamente nulle. Per tempi maggiori di t_2, la superficie è ormai completamente martensitica mentre il cuore si sta gradualmente trasformando. In questa condizione l'aumento di volume che deve avvenire a cuore è ostacolato dalla martensite presente nella zona corticale già raffreddatasi. Il risultato di quanto descritto è la generazione di una spinta verso la superficie, in corrispondenza della quale si formano tensioni residue di trazione. L'equilibrio all'interno del componente viene comunque garantito dalla nascita di tensioni residue di compressione a cuore.

Il livello delle autotensioni che si sviluppano aumenta al crescere del gradiente termico che si instaura nel componente durante il raffreddamento; esso dipende:

- dalle modalità di spegnimento (più è drastico il mezzo temprante, più elevate sono le tensioni residue),
- dalla dimensione e dalla geometria dei semilavorati (più è grande il componente e/o di geometria complessa, più elevate sono le tensioni residue).

Se il livello tensionale è eccessivo si possono manifestare distorsioni permanenti e/o cricche tali da rendere inservibili i pezzi (figura 10.33); anche questo è uno dei motivi per cui è necessario rinvenire a fondo la struttura martensitica di piena tempra come meglio descritto nel successivo capitolo 11.

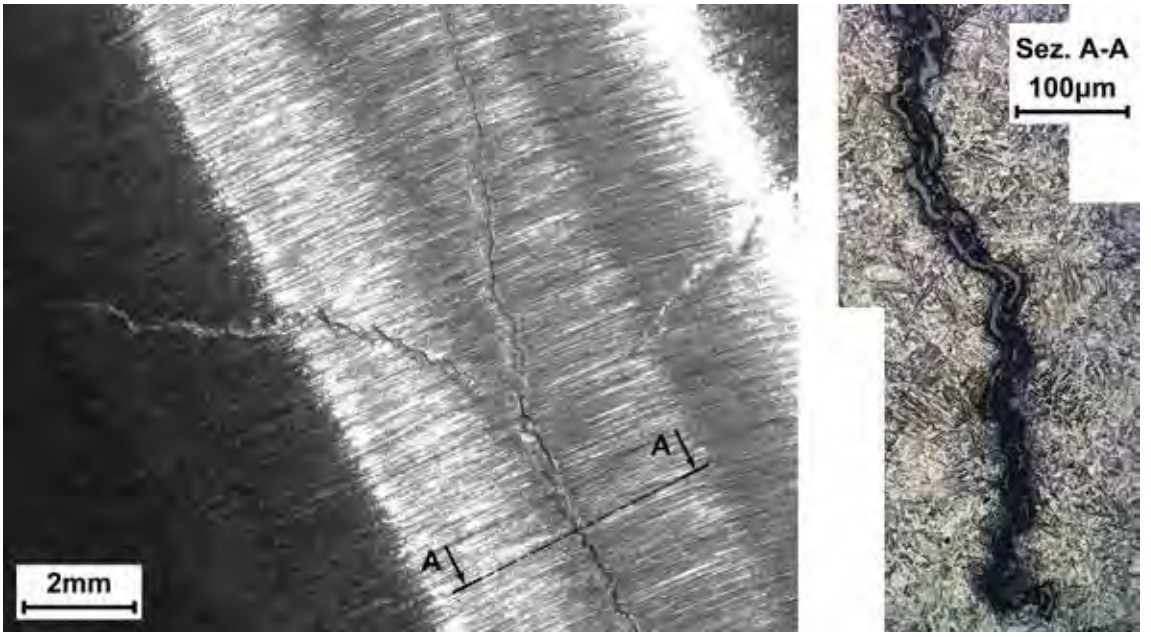


Figura 10.33 – Cricche da tempra in una barra tonda in acciaio EN 42CrMo4 dopo trattamento termico: a sinistra la superficie esterna del pezzo, a destra la microstruttura lungo la sezione A-A [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano – MI].

Per limitare le tensioni residue è opportuno scegliere l'acciaio seguendo le stesse regole già evidenziate nel paragrafo relativo alla temprabilità. I pezzi di grande dimensione devono essere realizzati con acciai molto temprabili così da poter essere raffreddati usando fluidi poco drastici; i componenti di media o piccola sezione, invece, possono essere prodotti con acciai poco temprabili e venire spenti in fluidi più drastici.

10.13 Martempering e Austempering

Volendo ovviare al problema delle eccessive tensioni indotte dal trattamento di tempra tradizionale, sono disponibili in ambito metallurgico due trattamenti termici alternativi: il martempering e l'austempering.

Il martempering (anche detto tempra differita martensitica o tempra scalare) è un trattamento del tutto simile alla tempra classica, prevedendo anch'esso il riscaldamento e il mantenimento ad una temperatura superiore ai punti critici dell'acciaio. La differenza risiede nella fase di raffreddamento che viene effettuata impiegando un bagno termale di sali fusi posto a temperatura superiore a quella di inizio della trasformazione martensitica, M_s[27].

Durante lo spegnimento, il pezzo viene mantenuto nel bagno per un periodo di tempo sufficiente ad equalizzare le temperature del cuore con quelle della superficie, avendo cura però di non intercettare la trasformazione bainitica delle curve isoterme di trasformazione dell'austenite (curve T.T.T.).

Una volta raggiunta una temperatura uniforme, è possibile procedere al raffreddamento finale fino a temperatura ambiente tramite un bagno d'olio o in aria: è in tali condizioni che si ha la trasformazione dell'austenite in martensite (vedi figura 10.34).

Scopo della tempra differita martensitica è rallentare il raffreddamento prima della trasformazione strutturale in modo da uniformare la temperatura nel pezzo e ridurre il gradiente termico tra cuore e superficie: la trasformazione austenite-martensite avviene pressoché simultaneamente lungo tutta la sezione resistente del componente. Questo limita le tensioni residue e le deformazioni permanenti, riducendo notevolmente il rischio d'insorgenza di cricche da trattamento termico.

Dopo il martempering si ha struttura martensitica nel caso di acciai ipoeutettoidici o martensitica più carburi nel caso degli acciai ipereutettoidici. La struttura è tenace e con un livello contenuto di tensioni interne: non è quindi necessario spingere a fondo il rinvenimento che può essere effettuato a bassa temperatura (vedi capitolo 11).

La tempra differita martensitica è un trattamento termico che richiede per la sua esecuzione specifici impianti ed ha, di conseguenza, costi superiori rispetto alla tempra tradizionale. Essa viene effettuata su semilavorati di dimensioni medio-piccole o su pezzi aventi grosse differenze di sezione da punto a punto; è molto utilizzata anche nel trattamento di acciai per stampi e per utensili per evitare deformazioni o distorsioni.

---

[27] Le temperature di M_s sono dell'ordine di 200°C-350°C in relazione al tipo di acciaio trattato, come calcolabile con le formule proposte nel paragrafo 7.5 del capitolo 7.

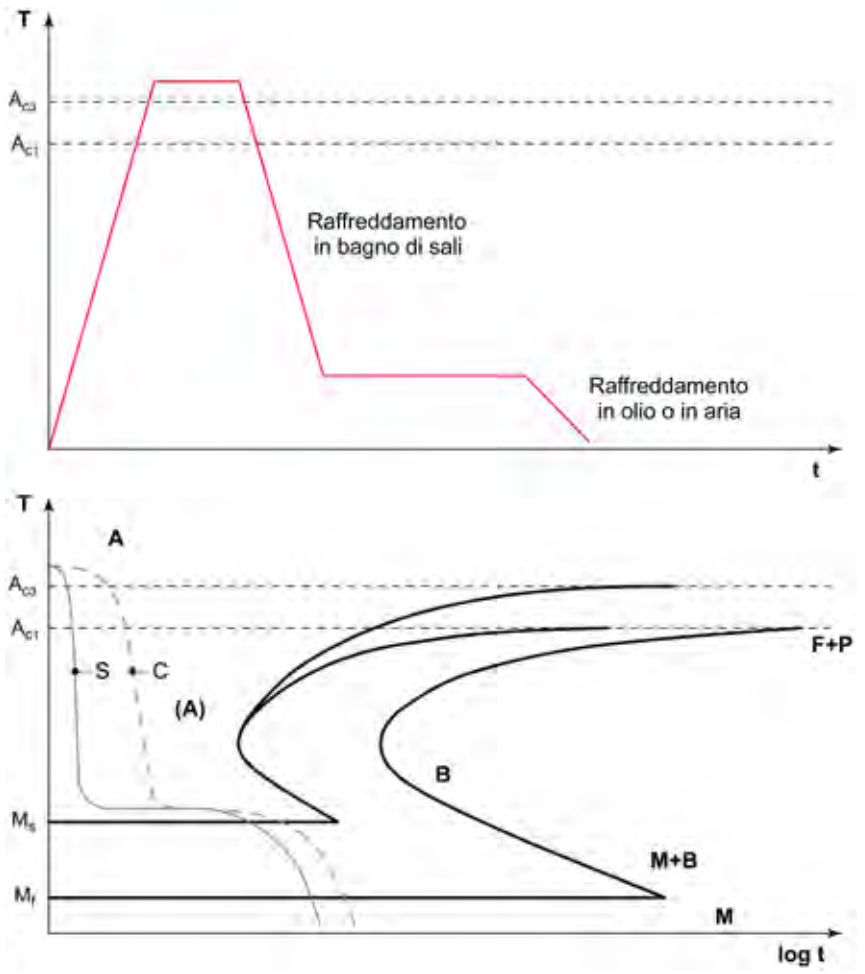


Figura 10.34 – Rappresentazione schematica del trattamento termico di martempering o tempra differita martensitica con l'indicazione delle leggi di raffreddamento della superficie *S* e del cuore *C* su una generica curva T.T.T..

Molto simile al martempering, quanto a modalità d'esecuzione, è il trattamento di austempering o tempra bainitica. Anche in questo caso l'acciaio viene riscaldato sopra i punti critici e successivamente raffreddato in un bagno di sali fusi termostatato ad una temperatura leggermente superiore ad M_s. Questa volta, però, lo stazionamento del pezzo nel bagno viene prolungato fino ad ottenere la completa trasformazione isoterma dell'austenite in bainite (figura 10.35). Dopo l'austempering non è necessario eseguire alcun rinvenimento. Scopo dell'austempering è limitare le deformazioni permanenti ed il rischio di formazione di cricche nonché migliorare le proprietà meccaniche dei componenti: a valle del trattamento si ottiene una struttura bainitica molto fine, caratterizzata da maggiore tenacità rispetto alla martensite rinvenuta del tradizionale trattamento di tempra e rinvenimento.

Le tipologie di acciai e di componenti sottoposti ad austempering sono analoghi a quelli del martempering, così come i costi di processo e di esecuzione che sono superiori a quelli di una tempra e di un rinvenimento tradizionali.

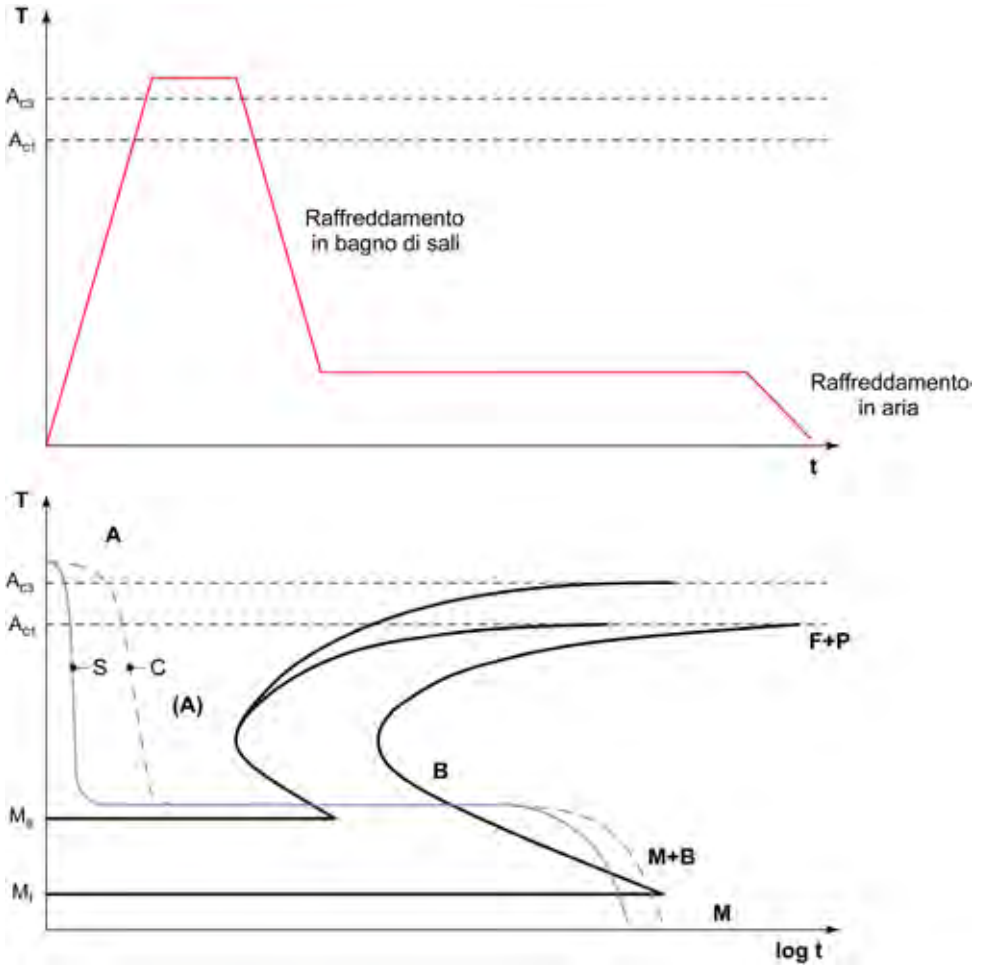
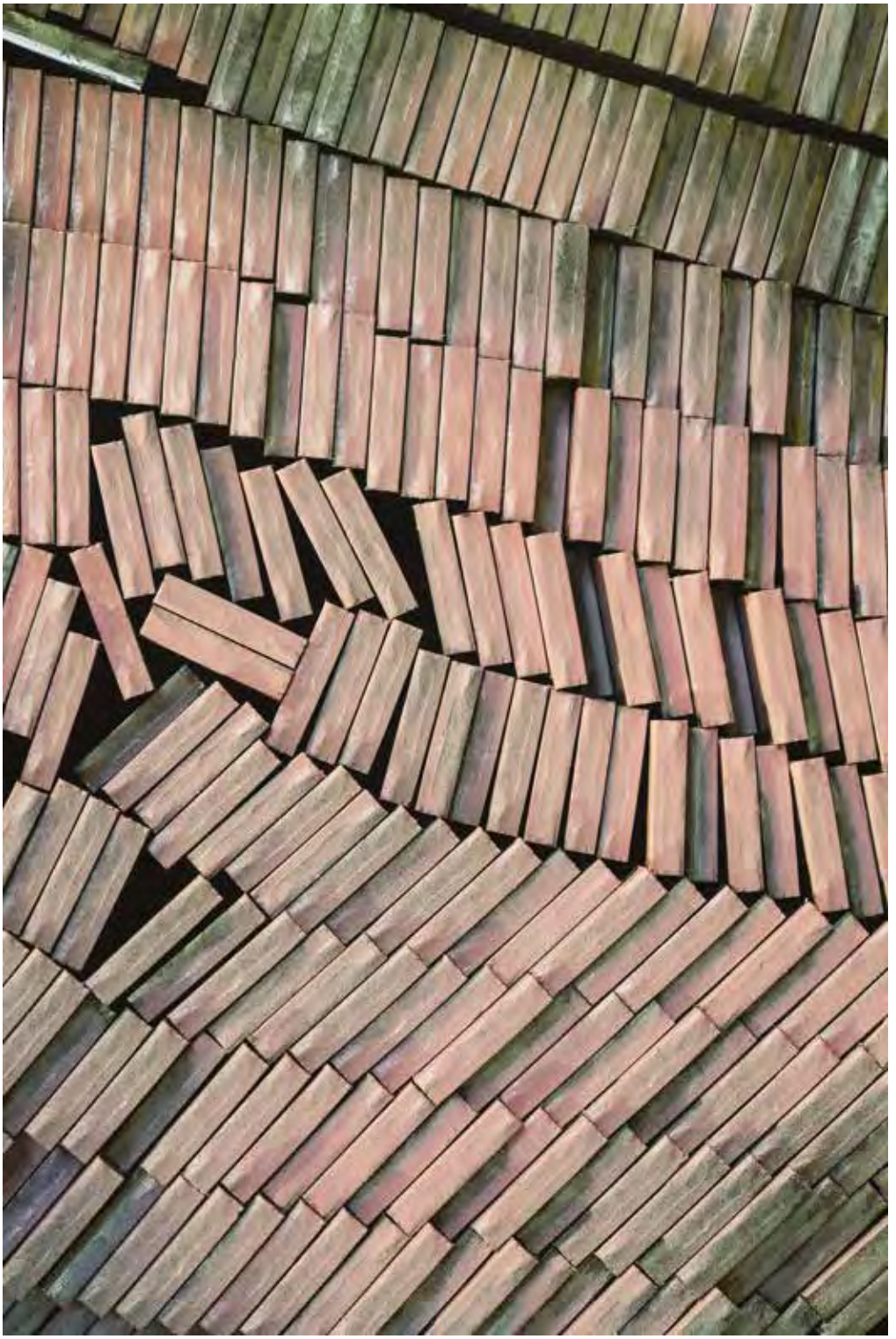


Figura 10.35 – Rappresentazione schematica del trattamento termico di austempering o tempra bainitica con l'indicazione delle leggi di raffreddamento della superficie *S* e del cuore *C* su una generica curva T.T.T..



11. I TRATTAMENTI TERMICI SOTTO I PUNTI CRITICI

11.1 Classificazione dei trattamenti subcritici

I trattamenti termici subcritici sono così chiamati perché prevedono un mantenimento al di sotto dei punti critici e sono quindi caratterizzati dall'assenza della trasformazione strutturale $\gamma \rightarrow \alpha$. Di conseguenza, a valle del ciclo termico, la microstruttura dell'acciaio rimane pressoché invariata, subendo solo alterazioni di natura meccanica e/o morfologica.

I trattamenti subcritici degli acciai comuni e speciali si suddividono in due categorie:

- trattamenti termici che operano su una struttura prevalentemente perlitico-ferritica;
- trattamenti termici che operano su una struttura prevalentemente martensitica.

Nel primo caso si parla di ricotture subcritiche (o ricotture di lavorabilità, di distensione o di ricristallizzazione), nel secondo di rinvenimenti. Le temperature di mantenimento a cui si eseguono le due tipologie trattamento sono simili: ciò che fa la differenza sono le modificazioni microstrutturali che hanno luogo.

11.2 Le ricotture subcritiche

Sotto la denominazione di ricotture subcritiche ricadono vari trattamenti termici, il cui effetto dipende dal tipo di componente da trattare e dalle modificazioni strutturali che si desiderano ottenere nella massa metallica. Di conseguenza anche se il ciclo termico è spesso il medesimo (figura 11.1), si è soliti fare la seguente distinzione:

- ricotture di lavorabilità: si effettuano quando è necessario diminuire la durezza dell'acciaio, ossia addolcire la massa metallica, per avere spiccate caratteristiche di lavorabilità alle macchine utensili (truciolabilità);
- ricotture di distensione: si effettuano quando è necessario ridurre o annullare nel componente le tensioni residue indotte da precedenti lavorazioni e/o processi (ad esempio su getti, giunzioni saldate, pezzi lavorati meccanicamente, ecc.);
- ricotture di ricristallizzazione: effettuate quando è necessario modificare nel semilavorato la microstruttura incrudita a freddo a seguito di precedenti lavorazioni (ad esempio dopo trafilatura, laminazione a freddo, imbutitura, ecc.).

Esistono poi anche altri trattamenti termici, assimilabili come ciclo alle ricotture subcritiche, caratterizzati però da specifiche finalità: un tipico esempio è il trattamento antifiocco[1] che viene eseguito per eliminare l'idrogeno eventualmente presente in semilavorati forgiati, fucinati, stampati, ecc.

Ricotture di lavorabilità

Il trattamento di ricottura di lavorabilità consiste in una fase iniziale in cui la carica viene inserita nel forno e riscaldata fino a circa 30°C-50°C al di sotto del punto critico A_{c1} dell'acciaio. Il mantenimento ha una durata che dipende dalle modificazioni microstrutturali che si vogliono indurre nell'acciaio.

[1] *Il trattamento antifiocco o marcia antifiocco è un trattamento termico che prevede un lunghissimo mantenimento (alcune decine di ore) a temperature dell'ordine di 600°C-650°C, cioè temperature subcritiche, per favorire la diffusione dell'idrogeno e la sua fuoriuscita dai semilavorati (tipicamente pezzi forgiati, stampati, ecc.).*

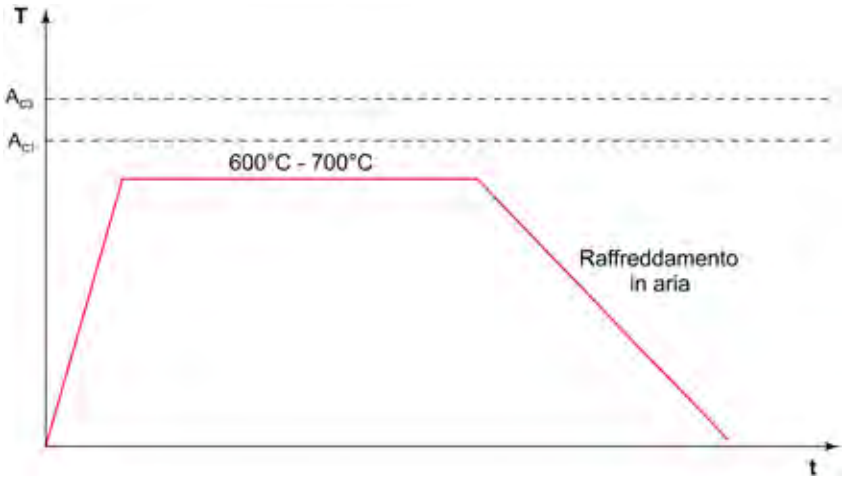


Figura 11.1 – Schematizzazione del trattamento termico di ricottura subcritica.

Tipicamente le temperature a cui eseguire la ricottura subcritica sono dell'ordine di 600°C-700°C con mantenimenti di 2-4 ore. Al termine del ciclo si effettua un lento raffreddamento in forno o in aria calma.
Scopo della ricottura di lavorabilità è modificare la morfologia della fase Fe_3C da lamellare a globulare per ridurre la durezza della microstruttura ferritico-perlitica e renderla più lavorabile per asportazione di truciolo (figura 11.2). In generale però, rispetto a quanto descritto in merito alle ricotture globulari propriamente dette[2], la coalescenza della fase Fe_3C non è mai completa ma si limita al livello di addolcimento richiesto dalle successive lavorazioni alle macchine utensili.
Nel caso in cui la ricottura di lavorabilità segua un precedente trattamento di normalizzazione si parla complessivamente di rigenerazione dell'acciaio. Spesso però la ricottura subcritica viene fatta su semilavorati stampati, fucinati o laminati, subito a valle del processo di deformazione plastica a caldo. In tali casi, poiché non è stato prima previsto un trattamento termico con superamento dei punti critici, le eventuali disomogeneità dell'acciaio (fibrature, bandeggiamenti, segregazioni, anomalie di composizione chimica, ecc.) rimangono inalterate: di conseguenza la nuova struttura dopo ricottura subcritica risente delle disomogeneità originarie.

Ricotture di distensione

Cicli termici analoghi ai precedenti sono previsti anche per le ricotture di distensione; esse hanno lo scopo di limitare drasticamente e/o annullare le tensioni residue indotte da precedenti processi produttivi, trattamenti termici o lavorazioni.

[2] *Si veda il paragrafo 10.3 del capitolo 10.*

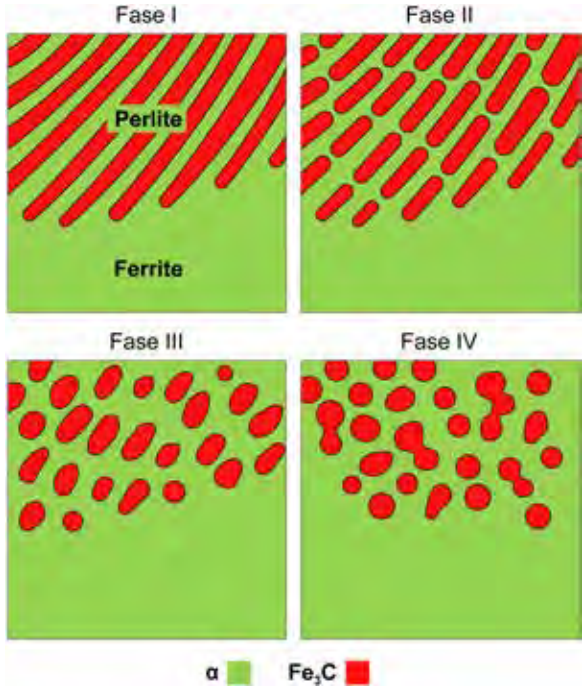


Figura 11.2 – Progressiva decomposizione della fase Fe_3C da lamellare a globulare: le fasi II e III si riferiscono al risultato ottenibile con una ricottura di lavorabilità, la fase IV con una ricottura di globulizzazione [tratto da Higgins 1993].

Nel caso ad esempio di getti in acciaio o dopo gravose lavorazioni meccaniche (come ad esempio a valle di una rettifica), può essere opportuno sottoporre il componente ad una ricottura di distensione a temperature di 600°C-700°C per qualche ora, in relazione alla dimensione dei pezzi ed al risultato che si desidera ottenere; successivamente si mantiene in forno raffreddando fino a 400°C, poi in aria. Questi trattamenti subcritici sono effettuati per evitare rotture fragili in esercizio o per limitare i fenomeni di degrado ambientale indotti dalla presenza di sforzi residui[3].
Anche i trattamenti di distensione delle giunzioni saldate (o PWHT, Post Weld Heat Treatment, secondo la terminologia anglosassone) sono a tutti gli effetti delle ricotture subcritiche, fatte con lo scopo di ridurre le tensioni residue e migliorare la resistenza alla frattura fragile dell'acciaio nella zona saldata (figura 11.3).

[3] *La corrosione sotto tensione (o Stress Corrosion Cracking) è un noto fenomeno di degrado ambientale indotto dalla presenza contemporanea di un dato materiale, a contatto con uno specifico ambiente aggressivo, in presenza di tensioni residue di trazione nel componente. L'eliminazione di uno solo di questi tre fattori rende impossibile il fenomeno corrosivo (per un approfondimento, si veda Boniardi M., Casaroli A., Gli acciai inossidabili, ed. Lucefin, Esine-BS, 2014).*

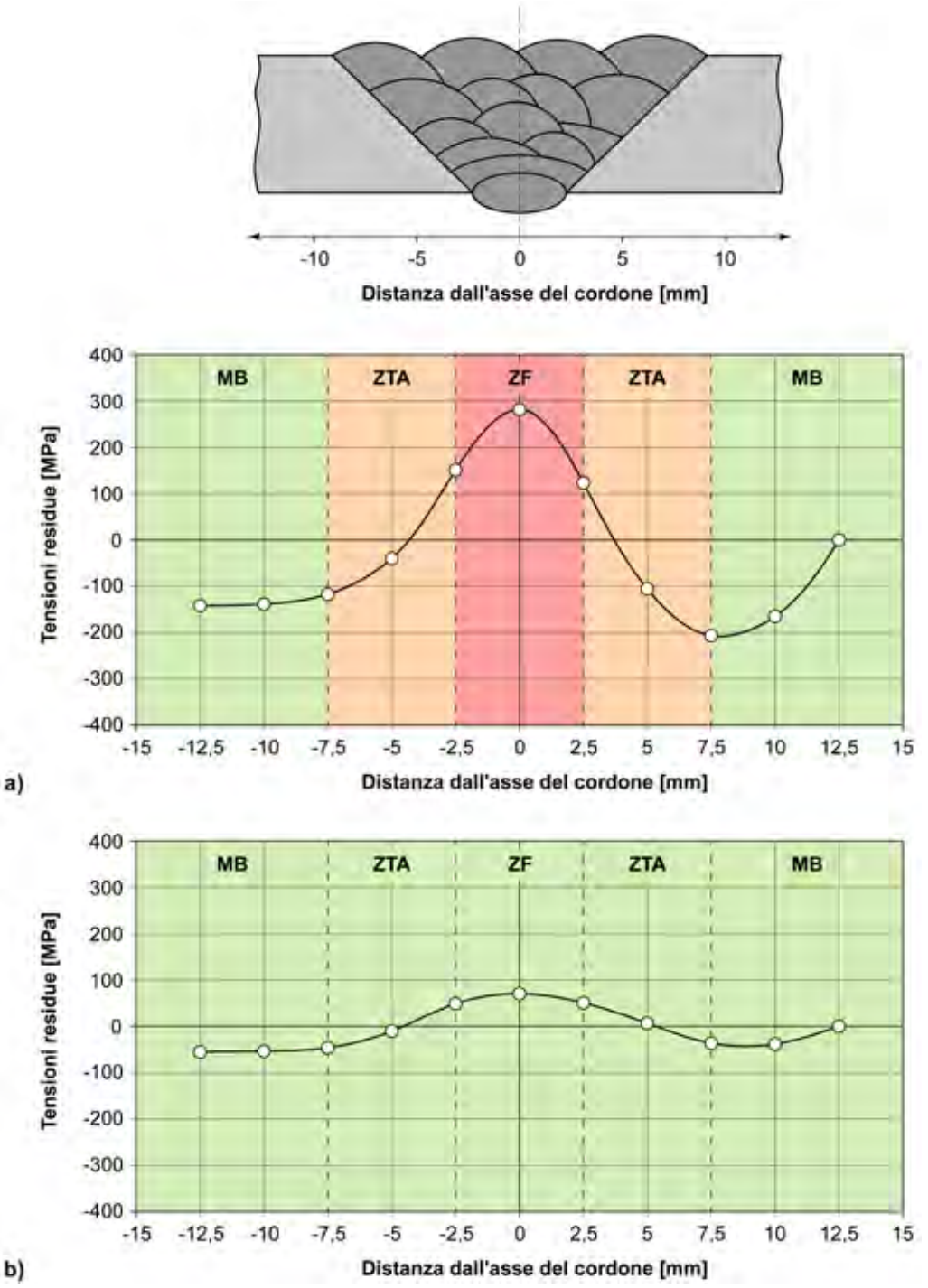


Figura 11.3 – Andamento tipico del campo di tensioni residue in direzione longitudinale ad un giunto saldato in acciaio al solo carbonio, ottenuto per saldatura automatica ad arco sommerso con preriscaldo a 250°C-300°C: (a) prima e (b) dopo il trattamento di distensione a 650°C per 2 ore.

Ricottura di ricristallizzazione

Se la massa metallica è incrudita a freddo, eseguendo una ricottura subcritica si innescano sempre i tipici meccanismi di recupero, ricristallizzazione e accrescimento del grano cristallino descritti nel paragrafo 4.5 del capitolo 4: in questi casi si parla di ricotture di ricristallizzazione.

Le ricotture di ricristallizzazione possono essere svolte a differenti temperature e per tempi variabili in relazione al grado di recupero, ricristallizzazione ed accrescimento del grano cristallino che si vuole avere nell'acciaio. Grande influenza sul risultato finale ha il grado di incrudimento iniziale dell'acciaio, come si osserva in un generico semilavorato ottenuto per imbutitura con premilamiera (figura 11.4).

In generale, a parità di ogni altra condizione, la dimensione media del grano aumenta (figura 11.5):

- al crescere della temperatura di ricottura,
- al crescere del tempo di mantenimento,
- al diminuire del grado di incrudimento dell'acciaio[4].

La ricottura di ricristallizzazione è molto importante nei processi di deformazione plastica a freddo perché consente di ripristinare le originali caratteristiche di deformabilità dell'acciaio. Durante la trafilatura o la laminazione a freddo, ad esempio, si possono raggiungere livelli di incrudimento tali da causare la rottura del semilavorato: in questi casi, per continuare a ridurre la sezione, è perciò necessario effettuare una ricottura di ricristallizzazione.

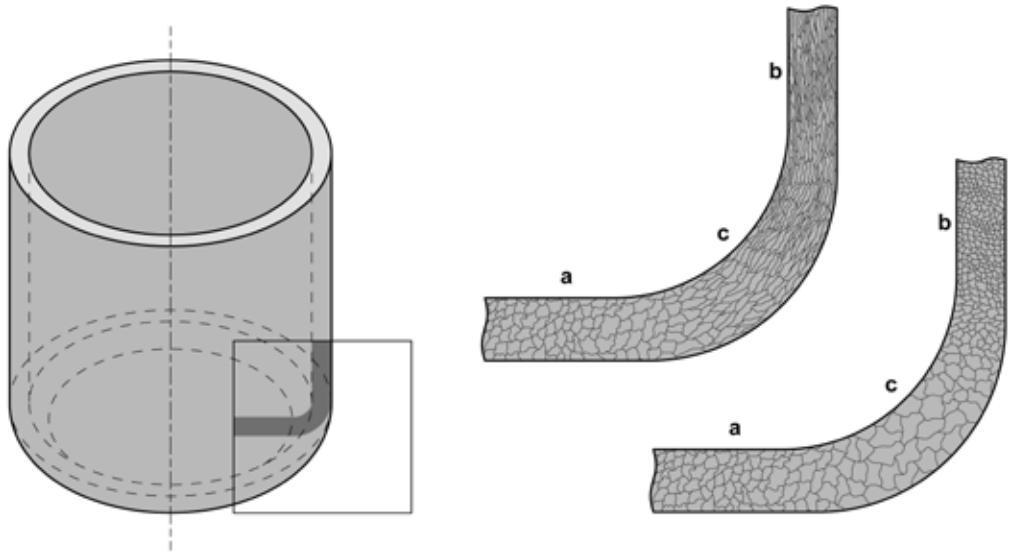


Figura 11.4 – Andamento qualitativo della dimensione media del grano cristallino in un semilavorato in acciaio imbutito con punzone e premilamiera, prima e dopo ricottura di ricristallizzazione: (a) zona del fondello non soggetta ad incrudimento dove è assente la ricristallizzazione, (b) zona del fianco sottoposta a forte incrudimento dove la ricristallizzazione produce un grano molto fine; (c) zona del raccordo con incrudimento meno accentuato dove la ricristallizzazione genera un grano di dimensione maggiore di quella originale [tratto da Higgins 1993].

[4] Si noti che la ricristallizzazione non si manifesta per qualunque livello di incrudimento: affinché possa innescarsi, è necessario superare una soglia critica di deformazione a freddo dell'acciaio (denominata χ_{min} in figura 11.5).

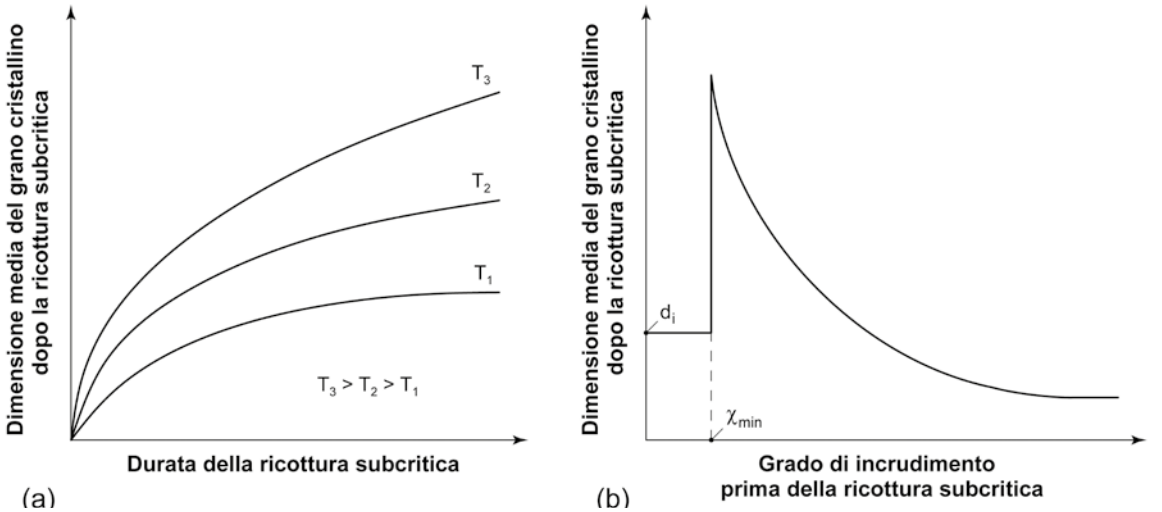


Figura 11.5 – Andamento qualitativo della dimensione media del grano cristallino dopo ricottura di ricristallizzazione in funzione (a) della temperatura e della durata del trattamento e (b) del grado di incrudimento della massa metallica (d_i rappresenta la dimensione media del grano prima dell'incrudimento; χ_{min} il livello minimo di incrudimento per attivare la ricristallizzazione).

11.3 Il rinvenimento

La microstruttura martensitica[5] che si ottiene a valle del solo trattamento di tempra (anche detta martensite di piena tempra) è molto dura e, soprattutto, molto fragile ed è caratterizzata da uno stato tensionale residuo di notevole entità: i pezzi così trattati, pertanto, non possono essere posti in esercizio per un loro immediato utilizzo, pena il rischio di improvvise rotture di schianto. Per annullare queste anomalie è necessario prevedere dopo tempra un ulteriore trattamento termico detto rinvenimento. Come già segnalato nel capitolo 9, la combinazione di tempra e rinvenimento prende il nome di bonifica.

Il trattamento di rinvenimento deve essere iniziato subito a valle della fase di tempra allo scopo di limitare il rischio che si formino cricche da autotensioni: per tali motivi l'ideale è operare su pezzi che non si siano completamente raffreddati (50°C-70°C).

Il rinvenimento è costituito da un lento riscaldamento fino ad una temperatura inferiore ai punti critici dell'acciaio; generalmente si opera con un forno preriscaldato[6]. La durata del riscaldamento dipende chiaramente dalle dimensioni dei pezzi da trattare e dalle caratteristiche dei forni usati.

[5] Si tenga ben presente che normalmente, durante la tempra di un pezzo in acciaio, non tutta la struttura si trasforma completamente in martensite. Come si è visto nel precedente capitolo 10 ciò dipende dalla temprabilità dell'acciaio impiegato e dalle dimensioni del pezzo trattato. Ne consegue che le considerazioni del paragrafo 11.3 si riferiscono alle sole porzioni di materiale dove è presente martensite.

[6] Se, ad esempio, è previsto un rinvenimento a 600°C, può essere opportuno preriscaldare il forno a temperature dell'ordine di 250°C-300°C prima di inserire il pezzo da trattare. Si tenga comunque presente che se l'acciaio non ha problemi di conducibilità termica e/o i pezzi non sono di forma complessa, è anche possibile impostare immediatamente il livello massimo di temperatura richiesto dal trattamento.

Le temperature di mantenimento più comuni sono dell'ordine di 600°C-650°C, anche se sono possibili rinvenimenti a 150°C-200°C o a 400°C-460°C[7]. Quando il rinvenimento è eseguito a bassa temperatura (150°C-200°C) si è soliti parlare di distensione. La temperatura e la durata del mantenimento sono funzione delle caratteristiche resistenziali che si desiderano ottenere nei componenti meccanici.
Il ciclo termico del rinvenimento termina con un raffreddamento in aria calma, talvolta in olio (figura 11.6).

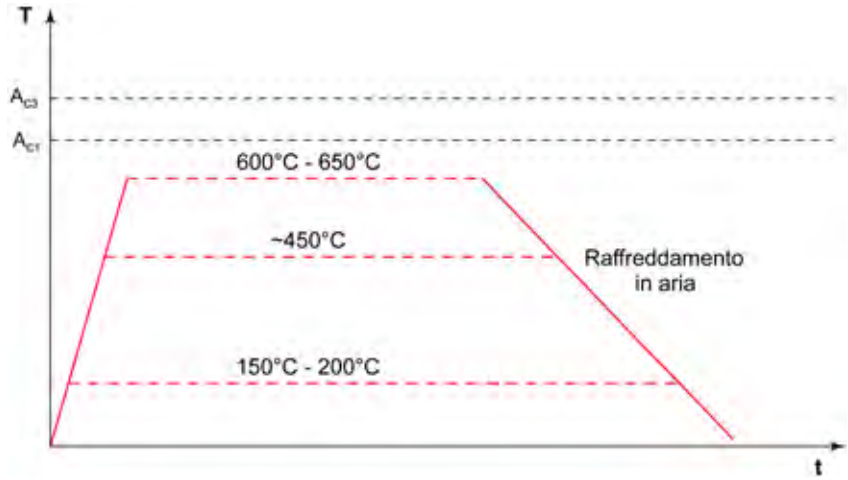


Figura 11.6 – Schematizzazione del trattamento termico di rinvenimento.

Il rinvenimento di un pezzo temprato in acciaio ha sostanzialmente due importanti finalità:
- attenuare e/o annullare la tipica fragilità della struttura martensitica di piena tempra della massa metallica;
- ridurre in modo sensibile le tensioni residue (autotensioni) che si generano nei pezzi a valle del drastico raffreddamento indotto dal bagno temprante.

Durante il rinvenimento, specificamente al variare della temperatura di mantenimento, si manifestano differenti alterazioni microstrutturali che consentono di spiegare le modificazioni della resistenza meccanica dell'acciaio. A partire da 80°C e per tutto il campo di temperature a cui si esegue il rinvenimento, il carbonio, originariamente bloccato nel reticolo della martensite, fuoriesce per diffusione liberando le lacune ottaedriche delle celle α'. Come conseguenza il reticolo tetragonale della martensite di piena tempra diminuisce progressivamente la sua distorsione, trasformandosi in una struttura cubica a corpo centrato detta martensite rinvenuta (al crescere della temperatura il parametro reticolare $c_{\alpha'}$ diminuisce fino ad arrivare ad eguagliare il parametro $a_{\alpha'}$ – si rivedano a questo proposito le figure 8.20 e 8.22).
La progressiva decomposizione della martensite per diffusione del carbonio porta alla formazione di carburi tipo $Fe_{2\div3}C$ (carburi ε) se la temperatura di rinvenimento è nell'intervallo 100°C-200°C. Per temperature tra 200°C e 400°C si formano invece carburi di ferro tipo Fe_3C con morfologia aciculare che diviene globulare

[7] *Sono assolutamente da evitare trattamenti di rinvenimento nell'intervallo 250°C-380°C, caratterizzato dal fenomeno dell'infragilimento della martensite rinvenuta, o nell'intervallo 480°C-570°C, dove ha luogo un meccanismo di degrado denominato fragilità da rinvenimento o malattia di Krupp. In entrambi i casi l'acciaio, dopo rinvenimento, evidenzia scarsissima resistenza alla frattura fragile con valori di resilienza molto bassi.*

nell'intervallo 450°C-650°C; alle temperature più elevate (oltre i 600°C) i carburi tipo Fe_3C tendono a coalescere, aumentando progressivamente di dimensione.
Un ulteriore fenomeno che avviene durante il rinvenimento è la trasformazione dell'eventuale austenite residua presente nella microstruttura: nell'intervallo 200°C-400°C, l'austenite residua si trasforma in bainite mentre, tra i 450°C e i 650°C, l'austenite residua diviene martensite a valle del successivo raffreddamento.
La rappresentazione schematica di quanto descritto è mostrata in figura 11.7. Oltre all'indicazione delle modificazioni strutturali, è riportato in figura anche l'andamento della durezza al variare della temperatura di rinvenimento per alcune leghe ferro-carbonio.
Come nel caso della temprabilità, gli elementi di lega possono avere una certa influenza sul risultato finale del rinvenimento. Il silicio e il manganese conferiscono all'acciaio una certa resistenza al rinvenimento[8] poiché tendono a ritardare la formazione e la globulizzazione dei carburi Fe_3C. Maggiore efficacia su tale proprietà hanno gli elementi formatori di carburi stabili ad alta temperatura, quali cromo, molibdeno, vanadio, tungsteno e titanio. Altri elementi chimici, come il nichel, hanno effetti limitatissimi.

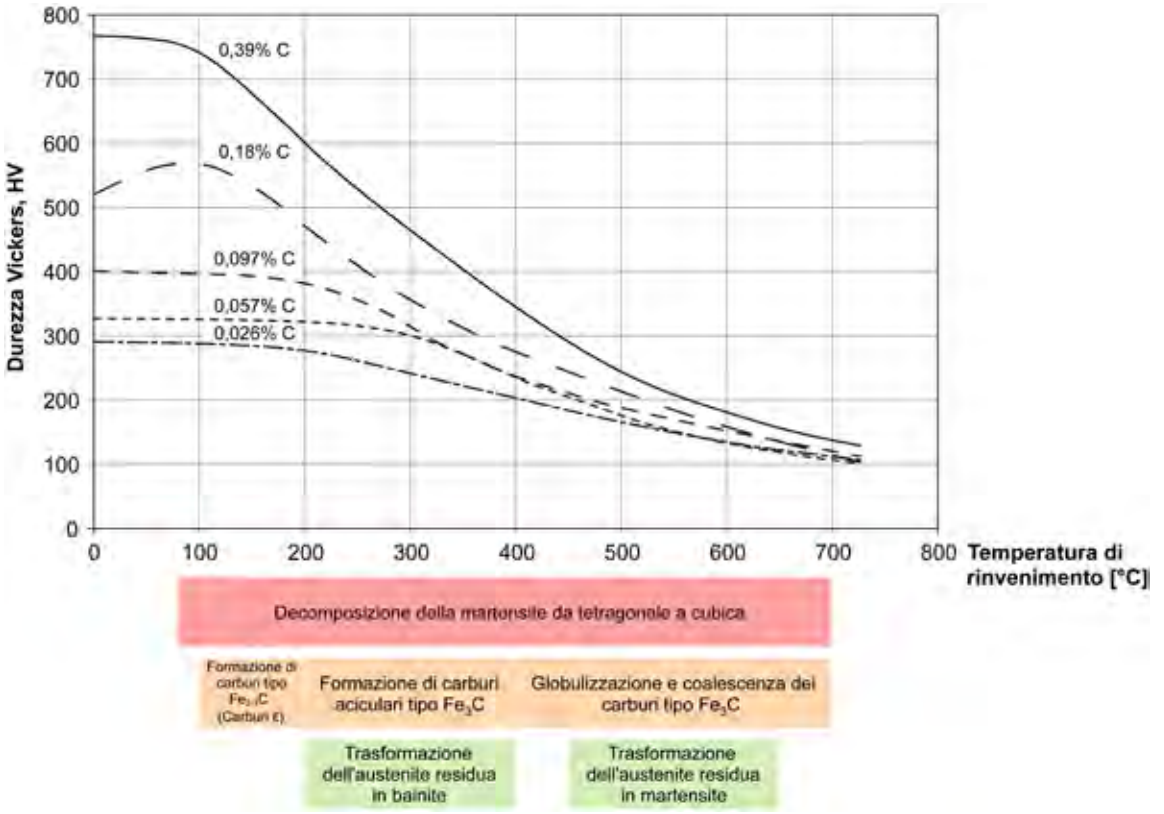


Figura 11.7 – Andamento della durezza in funzione della temperatura di rinvenimento (durata: 1 ora) per varie leghe ferro carbonio con l'indicazione delle modificazioni strutturali che si manifestano alle varie temperature [tratto da Speich 1969].

[8] *La resistenza o insensibilità al rinvenimento è l'attitudine dell'acciaio a conservare elevata la durezza al crescere della temperatura e/o della durata del trattamento.*

Al variare della temperatura di rinvenimento, oltre alla durezza, variano anche tutte le altre proprietà ingegneristiche degli acciai. Nelle figure 11.8 e 11.9 è osservabile l'andamento delle caratteristiche tensili, di duttilità e di resilienza in funzione della temperatura di rinvenimento per due acciai di comune impiego (EN C40 ed EN 39NiCrMo3). Come è tipico di tutti gli acciai allo stato temprato e rinvenuto (bonificati), al crescere della temperatura di rinvenimento si osserva una progressiva diminuzione della durezza e delle proprietà tensili (R_m ed $R_{p0.2}$) a cui fa seguito un incremento della deformabilità a freddo e della resilienza della massa metallica.

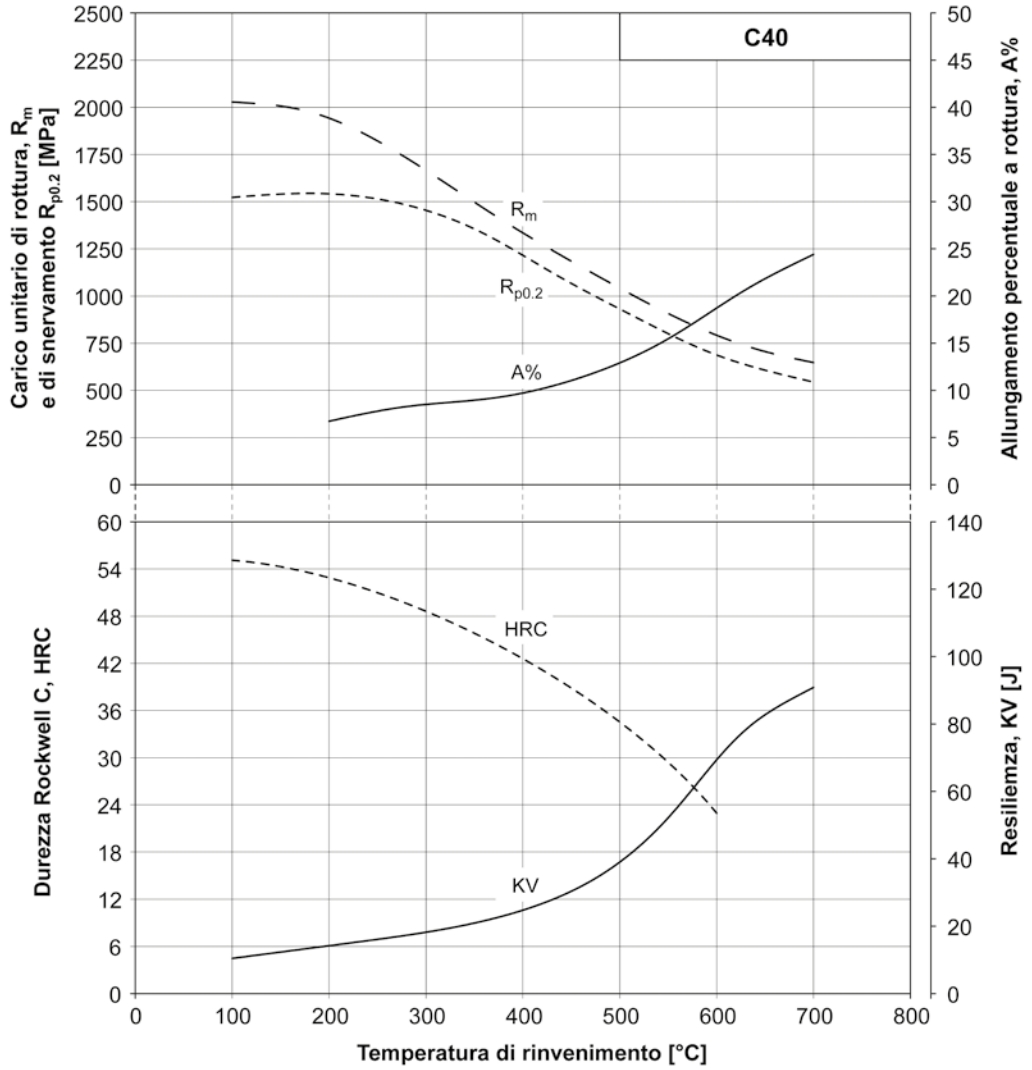


Figura 11.8 – Curva di rinvenimento dell'acciaio EN C40 (barre cilindriche Ø10mm austenitizzate a 840°C per 1 ora e successiva tempra in acqua): correlazione tra proprietà tensili (R_m ed $R_{p0.2}$), duttilità (A%), durezza (HRC) e resilienza (KV) al variare della temperatura di rinvenimento. [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano, Milano].

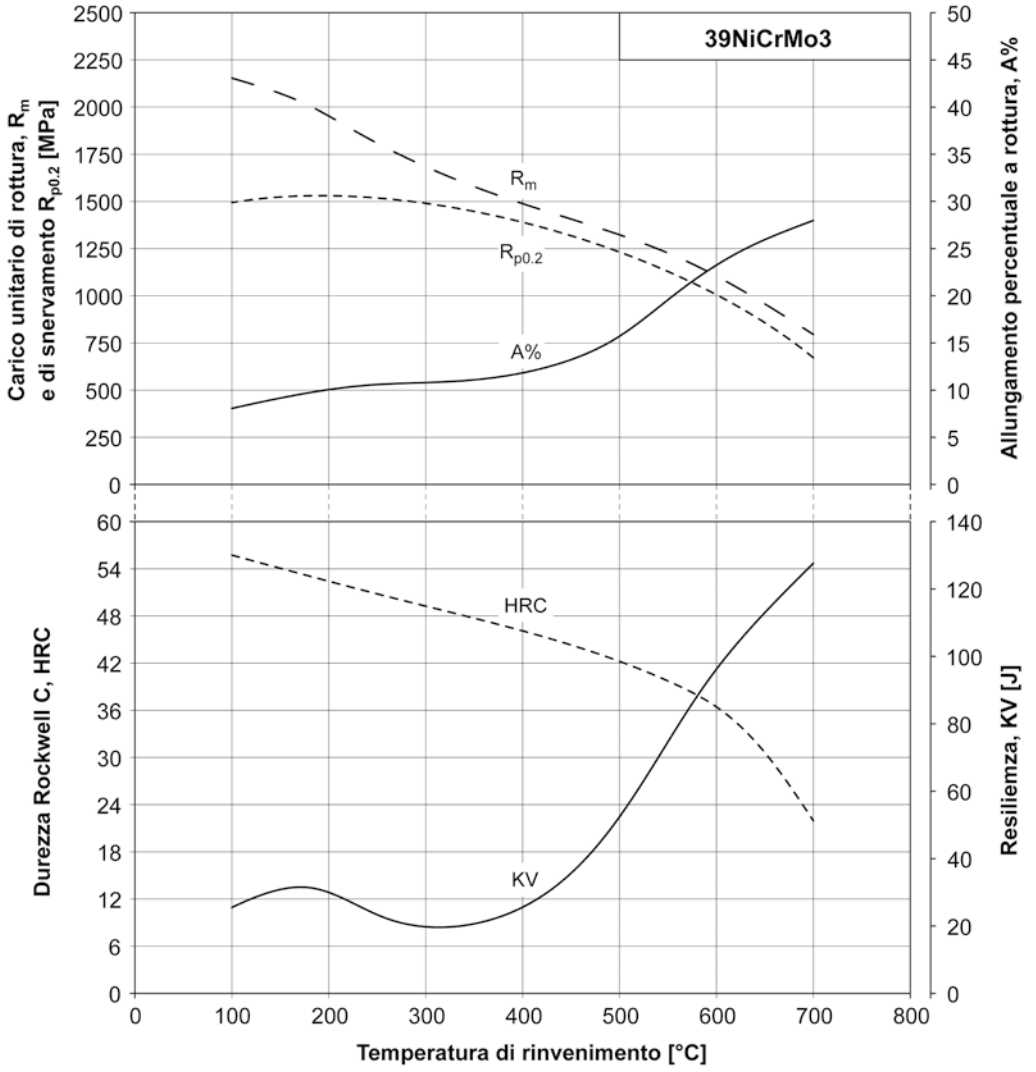


Figura 11.9 – Curva di rinvenimento dell'acciaio EN 39NiCrMo3 (barre cilindriche Ø10mm austenitizzate a 850°C per 1 ora e successiva tempra in olio): correlazione tra proprietà tensili (R_m ed $R_{p0.2}$), duttilità (A%), durezza (HRC) e resilienza (KV) al variare della temperatura di rinvenimento. [Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano, Milano].

Al crescere della temperatura di mantenimento si ha anche il secondo importante effetto del rinvenimento: il rilassamento e la progressiva ridistribuzione delle tensioni residue della massa metallica. Come si vede dalle figure 11.10 e 11.11, a temperature dell'ordine di 550°C-600°C, il rilassamento è pressoché completato e le tensioni residue nel pezzo si sono sostanzialmente annullate.

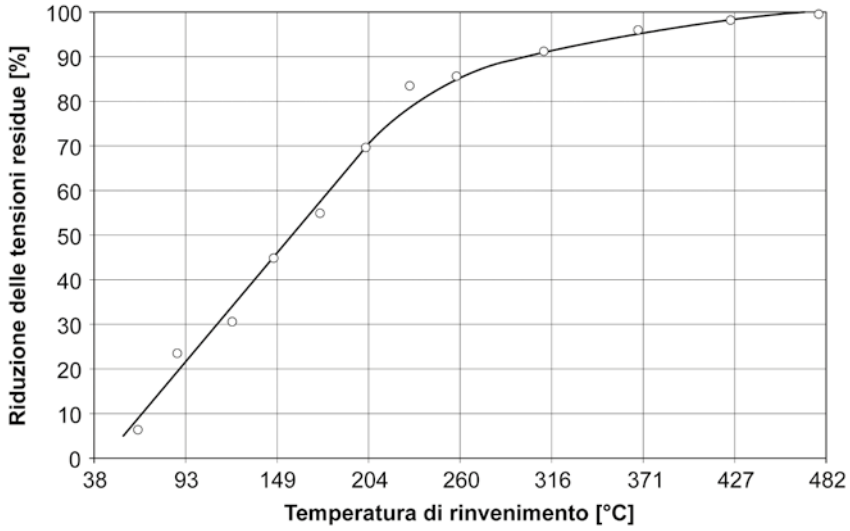


Figura 11.10 – Andamento delle tensioni residue in funzione della temperatura di rinvenimento (durata: 1 ora) per un acciaio per cuscinetti tipo EN 100Cr6 [tratto da Brown e Cohen 1962].

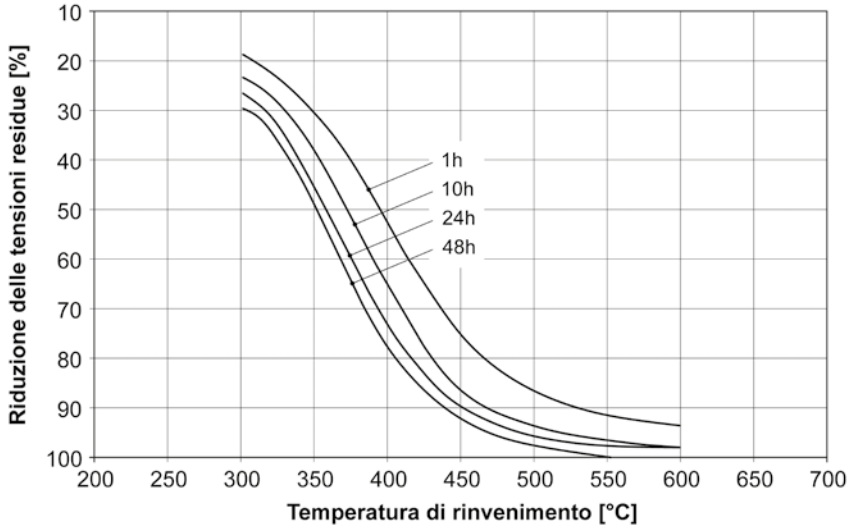


Figura 11.11 – Andamento delle tensioni residue in funzione della temperatura e della durata del rinvenimento per acciai temprati e rinvenuti [Spur e Stöferle 1980-1994].

11.4 Stima della durezza dopo rinvenimento

Così come per la tempra, anche nel caso del rinvenimento sono stati svolti diversi studi che consentono di prevedere la durezza della struttura martensitica degli acciai a partire dalla loro composizione chimica, dalla durata del trattamento e dalla temperatura di mantenimento.

In questa sede viene presentato il metodo di calcolo proposto da Hollomon e Jaffe[9], valido per gli acciai al solo carbonio, successivamente esteso da Grange e Baughman[10] anche ad acciai debolmente legati. Il presupposto teorico è dato dall'evidenza sperimentale che la durezza della martensite dopo rinvenimento è funzione di un parametro P (detto parametro di Hollomon-Jaffe) dipendente dalla temperatura in modo lineare e dal tempo di rinvenimento in modo logaritmico secondo la relazione:

$$P = 1{,}8 \cdot T \cdot (C + log_{10}t) \cdot 10^{-3} \quad [11.1]$$

dove T è la temperatura di rinvenimento in gradi Kelvin, t il tempo di mantenimento in ore e C una costante (per molti acciai $C = 18$). In figura 11.12 è riportato il valore di durezza Vickers (HV) che si ottiene al variare del parametro P e della concentrazione di carbonio per acciai al solo carbonio.

Nel caso in cui siano presenti in lega altri elementi chimici oltre al carbonio, si deve aggiungere un contributo ΔH dato da:

$$\Delta H = f_{Mn} \cdot Mn + f_{Si} \cdot Si + f_{Ni} \cdot Ni + f_{Cr} \cdot Cr + f_{Mo} \cdot Mo + f_V \cdot V \quad [11.2]$$

dove f_{El} sono dei coefficienti ricavabili dalla tabella 11.1 in funzione del parametro P, ognuno dei quali è moltiplicato per la concentrazione dell'elemento di lega considerato.

Si tenga presente che questa metodologia di calcolo della durezza dopo rinvenimento non vale per acciai che mostrano il fenomeno della durezza secondaria (vedi il successivo paragrafo 11.5).

Caso 1

Si desidera conoscere la durezza dopo tempra e successivo rinvenimento a 600°C per 2 ore per gli acciai EN C40 e EN 39NiCrMo3 la cui composizione chimica è indicata in tabella 11.2.

Innanzitutto si deve valutare il parametro P per le condizioni di rinvenimento imposte (temperatura e durata). Dall'equazione 11.1 si ha:

$$P = 1{,}8 \cdot (600 + 273) \cdot (18 + log_{10}2) \cdot 10^{-3} \cong 28{,}76$$

Dalla figura 11.12 si può rilevare che, per $C = 0{,}39\%$ e $P = 28{,}76$, la durezza Vickers per l'acciaio C40 dopo rinvenimento è pari a[11]:

$$H_{C40} \cong 245\ HV$$

---

[9] *Hollomon J.H., Jaffe L.D., Time-temperature relations in tempering steel, Transactions of AIME, vol. 162, pp. 223-249 , 1945.*

[10] *Grange R.A., Baughman R.W., Hardness of tempered martensite in carbon and low alloy steels, ASM Transactions, vol. 48, pp.165-197, 1956.*

[11] *Si noti che il tenore di manganese e di silicio non sono da considerare perché la loro concentrazione è al di sotto di quelle previste dalla tabella 11.1 (per tali tenori il contributo dei due elementi – sempre presenti nella composizione chimica degli acciai che vengono temprati e rinvenuti – è già considerato nell'effetto del carbonio descritto in figura 11.12).*

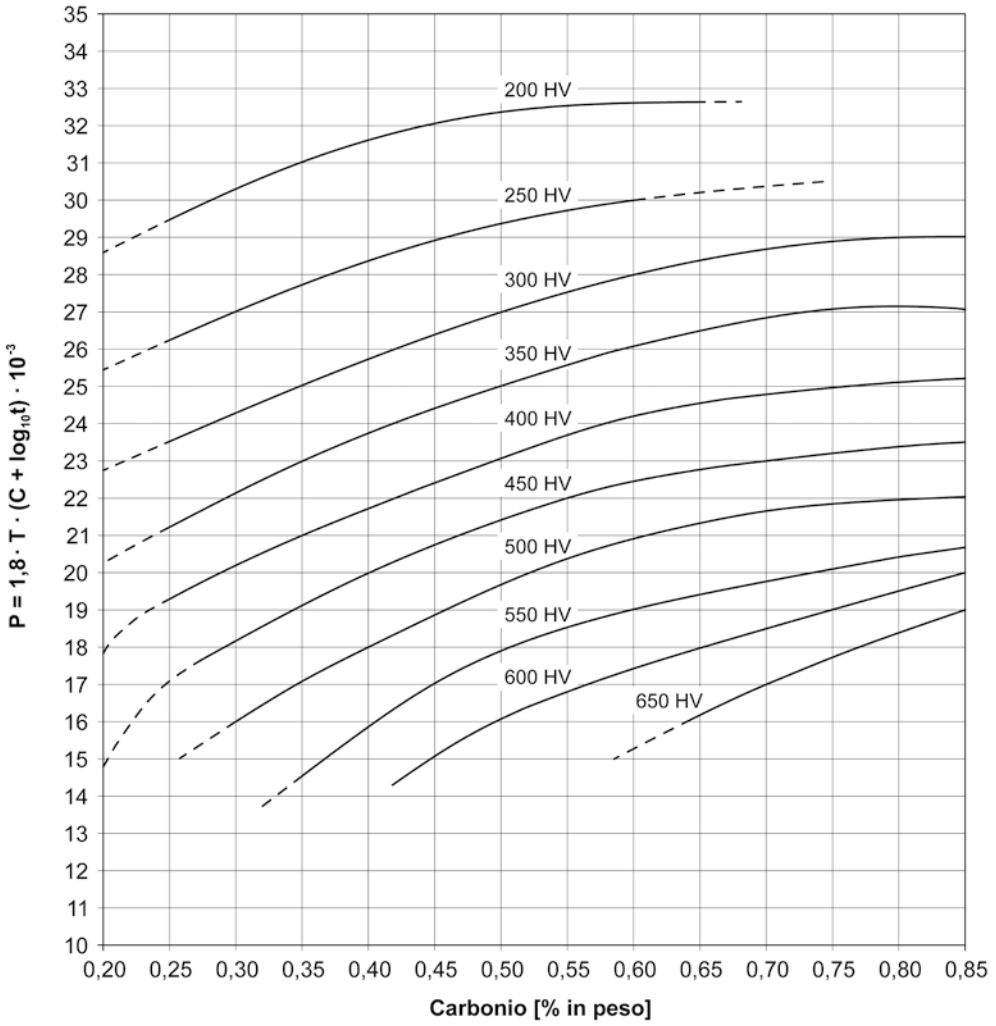


Figura 11.12 – Andamento della durezza Vickers HV al variare del parametro P e del tenore di carbonio in acciai al solo carbonio [tratto da Hollomon e Jaffe 1945].

Nel caso dell'acciaio 39NiCrMo3 va valutato anche l'effetto degli elementi di lega (il contributo del carbonio è il medesimo perché si è scelto di assumere $C = 0{,}39\%$ per entrambi gli acciai). Essendo $P = 28{,}76$, si ha:

$$\text{per } P = 28 \rightarrow \Delta H = 8 \cdot 0{,}75 + 55 \cdot 0{,}65 + 120 \cdot 0{,}2 = 65{,}75$$

$$\text{per } P = 30 \rightarrow \Delta H = 6 \cdot 0{,}75 + 55 \cdot 0{,}65 + 105 \cdot 0{,}2 = 61{,}25$$

Interpolando linearmente tra i due valori, per $P = 28{,}76$ si trova:

$$\Delta H = 64$$

Pertanto la durezza dopo rinvenimento dell'acciaio EN 39NiCrMo3 è pari a:

$$H_{39NiCrMo3} = 245 + 64 \cong 310\ HV$$

		Valore del parametro *P*					
Elemento	**tenore %**	**20**	**22**	**24**	**26**	**28**	**30**
Manganese (*Mn*)	0,85-2,1	35	25	30	30	30	25
Silicio (*Si*)	0,3-2,2	65	60	30	30	30	30
Nichel (*Ni*)	0-4	5	3	6	8	8	6
Cromo (*Cr*)	0-1,2	50	55	55	55	55	55
Molibdeno (*Mo*)	0-0,35	40 20*	90 45*	160 80*	220 110*	240 120*	210 105*
Vanadio (*V*)**	0-0,2	0	30	85	150	210	150

Note
**Utilizzare questi fattori se il tenore di cromo è compreso tra 0,5% e 1,2%*
***Usare questi fattori se si tratta di acciai debolmente legati al cromo cromo-vanadio; non valido per acciai in cui il vanadio è l'unico elemento formatore di carburi.*

Tabella 11.1 – Coefficienti moltiplicativi f_{Ei} per i vari elementi di lega in funzione del parametro *P* [tratto da Grange e Baughman 1956].

	C40	39CrNiMo3
C	0,39	0,39
Mn	0,75	0,80
Si	0,20	0,20
Cr	---	0,65
Ni	---	0,75
Mo	---	0,20

Tabella 11.2 – Generica composizione chimica di due acciai da bonifica (EN C40 e EN 39CrNiMo3).

Caso 2

Si vuole stabilire la durata, t_x, del rinvenimento effettuato a 550°C su un acciaio 39NiCrMo3 in modo tale che la durezza sia la medesima del caso 1 precedente, ossia $H_{39NiCrMo3} \cong 310$ HV (rinvenimento a 600°C per due ore). Poiché si vuole avere la medesima durezza, il parametro *P* deve rimanere costante nelle due condizioni esaminate, quindi:

$$P_{550°C,\ t_x} = P_{600°C,2h} = 28{,}76$$

$$1{,}8 \cdot (550 + 273) \cdot (18 + log_{10} t_x) \cdot 10^{-3} = 28{,}76$$

Sviluppando i calcoli si ha quindi:

$$1481{,}4 \cdot (18 + log_{10} t_x) = 28760$$

$$log_{10} t_x \cong 1{,}41407$$

$$t_x \cong 25\ h\ e\ 56\ min$$

Il risultato è piuttosto interessante perché permette di stimare quale sia l'effetto della temperatura e del tempo sull'efficacia del rinvenimento. Nel caso esaminato abbassare la temperatura di mantenimento di 50°C (da 600°C a 550°C) comporta un aumento della durata del rinvenimento di quasi 13 volte (da 2 ore a circa 26 ore) se si vuole ottenere lo stesso livello di durezza.

11.5 Il rinvenimento degli acciai legati e la durezza secondaria

Nel caso degli acciai al solo carbonio o debolmente legati si ha, come osservato nei paragrafi precedenti, una progressiva diminuzione della durezza al crescere della temperatura di rinvenimento. Se invece sono presenti elementi di lega formatori di carburi, si manifesta il fenomeno della durezza secondaria, ossia un rafforzamento della massa metallica indotto dalla formazione/precipitazione di una seconda fase indurente. Durante il rinvenimento, elementi quali cromo, molibdeno, tungsteno, vanadio e titanio vanno a formare carburi molto duri e di piccolissime dimensioni, uniformemente dispersi nella matrice martensitica dell'acciaio: l'effetto è creare un ostacolo al moto delle dislocazioni ed incrementare la durezza (figura 11.13). In questi casi si parla di durezza secondaria (o indurimento secondario per precipitazione) per contrapporla alla durezza primaria della martensite, tanto più dura quanto maggiore è il tenore di carbonio disciolto nel suo reticolo (indurimento per soluzione solida di carbonio nel reticolo del ferro).

Il fenomeno è legato alla maggiore affinità per il carbonio che i suddetti elementi di lega hanno rispetto al ferro. Alle temperature di rinvenimento a cui il carburo di ferro Fe_3C tenderebbe a globulizzare e a coalescere, si osserva invece la sua decomposizione con formazione di carburi stabili tipo MC (ad es. VC, TiC e WC), M_2C (ad es. Mo_2C e W_2C), M_6C (ad es. Fe_3W_3C e Fe_3Mo_3C) ed $M_{23}C_6$ (ad es. $Cr_{23}C_6$), molto più duri sia del carburo Fe_3C che della martensite (figura 11.14).

L'indurimento secondario si manifesta generalmente a temperature dell'ordine 400°C-600°C, con picchi di durezza massima nell'intorno di 550°C: si osservi a questo proposito quanto avviene in alcuni acciai per utensili dopo tempra e tre successivi rinvenimenti[12] (figura 11.15).

La durezza secondaria è un meccanismo di rafforzamento di particolare importanza per tutti quegli acciai che devono essere insensibili all'esposizione a temperature elevate (fino ad un massimo di ~500°C), come ad esempio gli acciai per stampi e gli acciai per utensili: se così non fosse si manifesterebbero progressivi fenomeni di addolcimento (diminuzione della durezza) legati alla prolungata esposizione alle temperature di impiego con conseguente perdita della resistenza all'usura della massa metallica.

---

[12] Gli acciai con quantitativi rilevanti di elementi di lega hanno, invariabilmente dopo tempra, una quantità piuttosto consistente di austenite residua dovuta allo spostamento verso il basso dell'orizzontale di martensite finish, M_f (vedi il paragrafo 7.5 del capitolo 7): è perciò necessario effettuare ripetuti rinvenimenti per poter trasformare tale austenite in martensite.

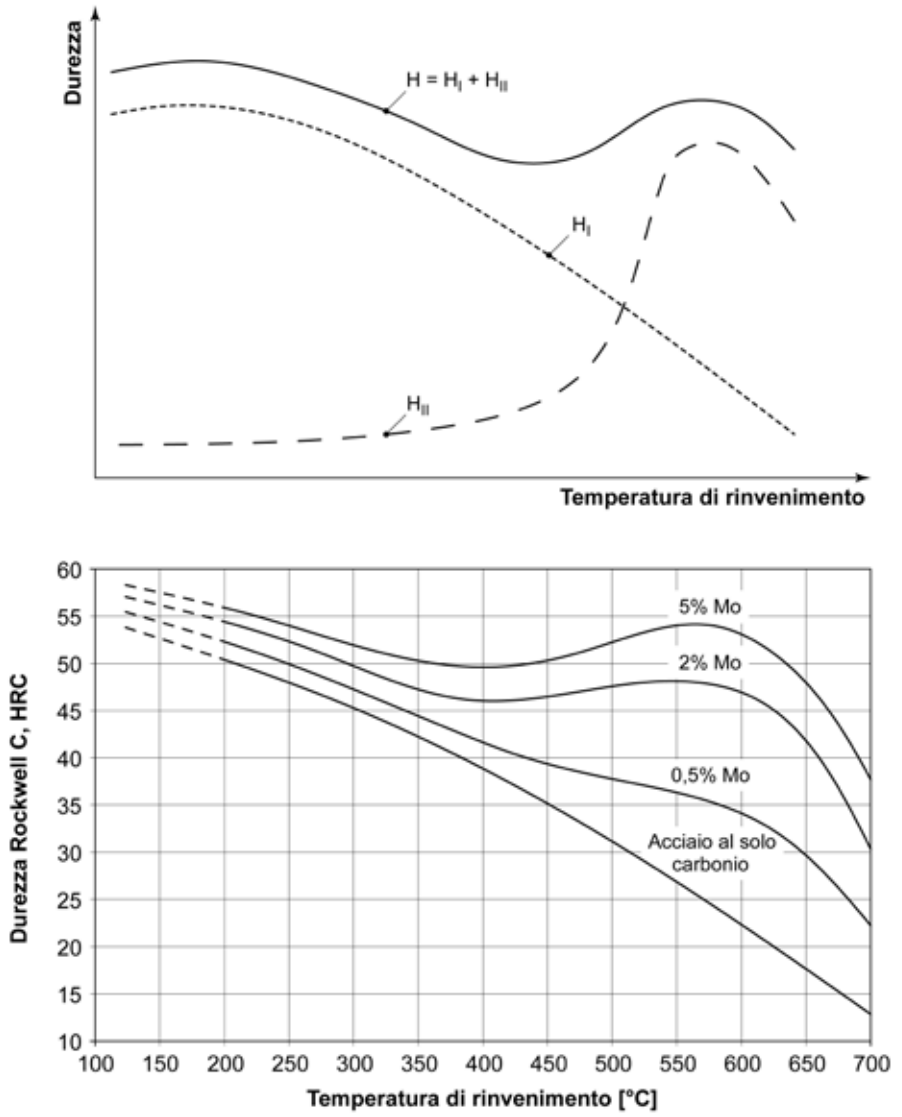


Figura 11.13 – (in alto) Combinazione tra indurimento primario e secondario degli acciai durante il rinvenimento (H_I: durezza primaria dovuta alla soluzione solida di carbonio nella martensite; H_{II}: durezza secondaria dovuta alla precipitazione dei carburi; $H = H_I + H_{II}$: durezza finale dell'acciaio dopo rinvenimento); (in basso) Esemplificazione del fenomeno per acciai contenenti tenori di molibdeno via via crescenti [tratto da ASM-H4 1991].

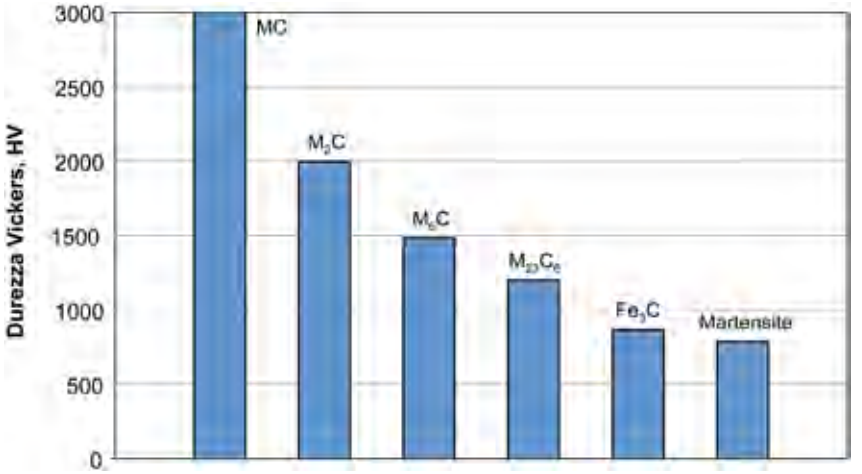
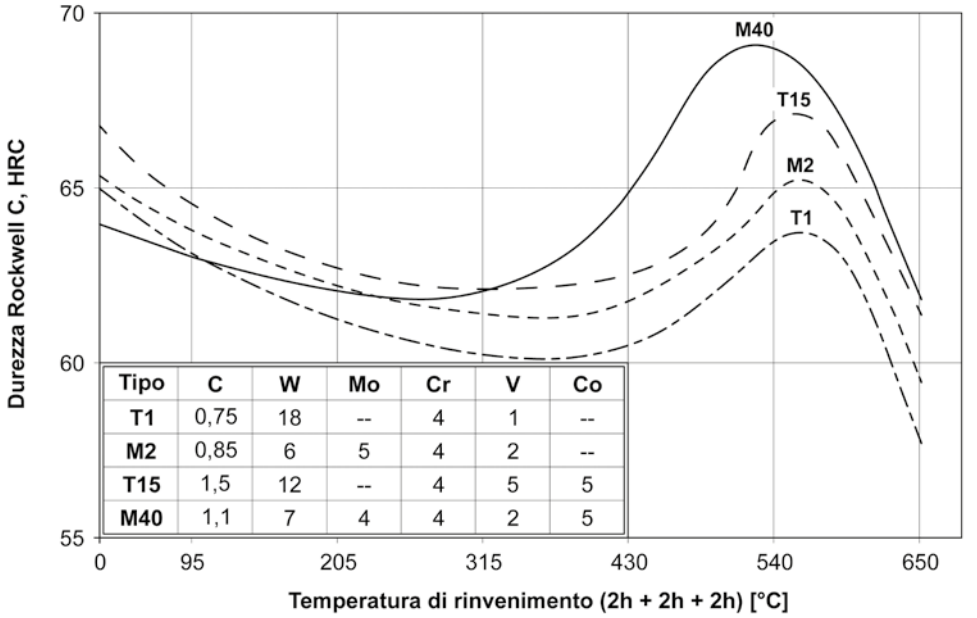
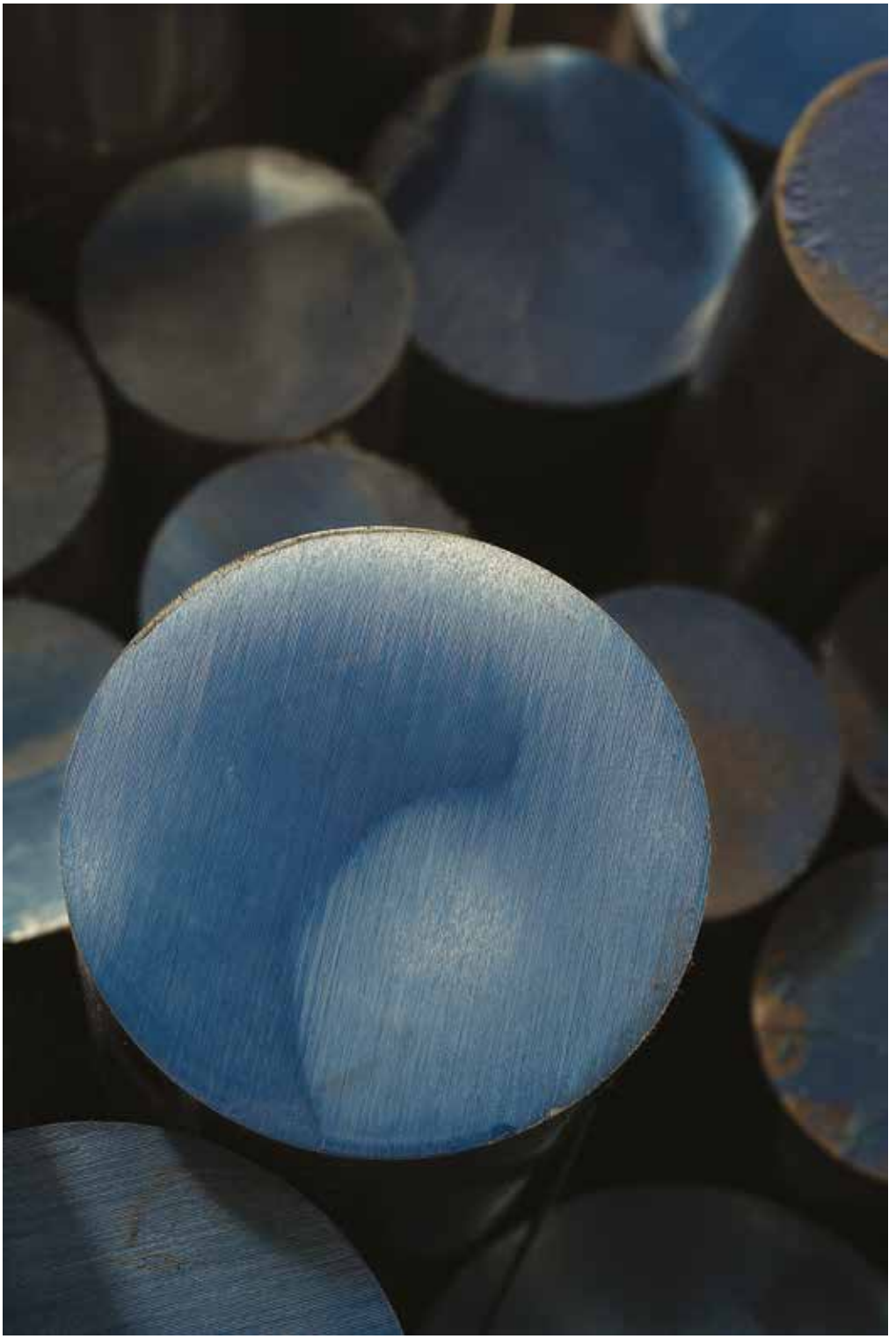


Figura 11.14 – Andamento qualitativo della durezza dei carburi degli elementi di lega, M, in relazione alla loro tipologia M_xC_y, paragonati ai carburi di ferro ed alla martensite in acciai per utensili [tratto da Wells e Lherbier 1980].



Tipo	C	W	Mo	Cr	V	Co
T1	0,75	18	--	4	1	--
M2	0,85	6	5	4	2	--
T15	1,5	12	--	4	5	5
M40	1,1	7	4	4	2	5

Figura 11.15 – Andamento della durezza per alcune tipologie di acciai per utensili dopo tempra e tre successivi rinvenimenti [tratto da Hoyle 1988].



CONSIGLI BIBLIOGRAFICI

Non è agevole dare consigli circostanziati attorno all'argomento di questo libro. Numerosissima è infatti la bibliografia che tratta di Metallurgia degli acciai.

Due buoni testi da cui partire sono quelli del Prof. Walter Nicodemi dal titolo Metallurgia (volume 1) e Acciai e leghe non ferrose (volume 2), entrambi pubblicati dall'editore bolognese Zanichelli nel 2007 e nel 2008. Come si intuisce dal titolo, non riguardano solo gli acciai (comuni, speciali, inossidabili, ecc.) ma anche le leghe non ferrose (alluminio, rame, titanio, ecc.).

Certamente utili per chi preferisce leggere in italiano sono il libro del Prof. Aurelio Burdese, Metallurgia e tecnologia dei materiali metallici, UTET, Torino, Italia, 1992 e i testi di Claudio Cibaldi, I criteri di scelta e di trattamento degli acciai da costruzione e da utensili, 5 voll., AQM, Provaglio d'Iseo (BS), Italia, 2006-2010.

In lingua inglese esistono diversi riferimenti bibliografici di grande pregio.

Molto interessante è il volume, ormai quasi introvabile, di Karl Erich Thelning, Steel and its Heat Treatment, Bofors Handbook, Butterworth, London, UK, 1975. Scritto originariamente in tedesco e poi tradotto in inglese, riporta tutto quanto può essere utile in merito agli acciai e al loro trattamento termico: non a caso questo riferimento bibliografico è citato da tutti gli autori che, da quel momento in poi, si sono occupati di metallurgia degli acciai.

Più recente e di provenienza americana è il volume collettivo edito da Flake C. Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, ASM International, Metals Park Ohio, USA, 2008. L'autore, ingegnere della Boeing per 38 anni, è stato insignito nel 2005 del titolo di professore onorario dell'Università del Missouri (USA).

Specifici sugli acciai sono anche i due libri di George Krauss, Principles of Heat Treatment of Steels, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1980 e Steels: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2005.

Un gran libro, forse più per scienziati che per tecnici, è quello del persiano Reza Abbaschian, Physical Metallurgy Principles, Cengage Learning, Stamford, USA, 2009, preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università di California Riverside e professore emerito di Ingegneria meccanica.

BIBLIOGRAFIA

[Abbaschian et al. 2009] Abbaschian R., Abbaschian L., Reed-Hill R. E., Physical Metallurgy Principles, 4th ed., Cengage Learning, Stamford, USA, 2009.

[Andrews 1965] Andrews K.W., Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, Journal of the Iron and Steel Institute, n.7, pp.721-727, 1965.

[ASM-H.3 1992] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, Vol. 3 – Alloy Phase Diagrams, 10th ed., ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1992.

[ASM-H.4 1991] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, Vol. 4 – Heat Treating, 10th ed., ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1991.

[Bain e Paxton 1966] Bain E. C., Paxton H. P., Alloying Elements in Steel, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1966.

[Briggs 1958] Briggs C. W., The Effect of Heat Treatment Variables on the Toughness of Cast Steel and Cast Armor, Steel Founders' Society of America, Cleveland, Ohio, USA, 1958.

[Brown e Cohen 1962] Brown R. L., Cohen M., Stress Relaxation of Hardened Steel, Metal Progress, n.2, pp. 66-71, 1962.

[Callister 2007] Callister W. D., Material Science and Engineering: An Introduction, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2007 (trad. it., Caneva C. (a cura di), Scienza e ingeneria dei materiali – un'introduzione, 2a ed., Edises, Roma, Italia, 2007).

[Campbell 2008] Campbell F. C. (ed.), Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, ASM International, Metals Park Ohio, USA, 2008.

[Campbell 2003] Campbell J., Castings, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2003.

[Cheng et al. 1991] Cheng L., Van der Pers N.M., Böttger A.,De Keuser Th.H., Mittemeijer E.J., Lattice Changes of Iron Carbon MartensiteAging at Room Temperature, Metallurgical Transaction A, Vol. 22, pp. 1957-1967, 1991.

[Chipman 1972] Chipman J., Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System, Metallurgical Transaction B, Vol. 3, pp. 55-64, 1972.

[Clayton e Danks 1990] Clayton P., Danks D., Effect of Interlamellar Spacing on the Wear Resistance of Eutectoid Steels under Rolling/Sliding Conditions, Wear, Vol. 135, p.369-387, 1990.

[Dieter 1988] Dieter G. E., Mechanical Metallurgy, McGraw Hill, London, UK, 1988.

[Gerold 1979] Gerold V., Precipitation Hardening; Dislocations in Solids, Vol. 4 – Dislocations in Metallurgy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, 1979.

[Ginzburg 2005] Ginzburg V.B., Metallurgical Design of Flat Rolled Steels, Marcel Dekker, New York, USA, 2005.

[Gladman 2004] Gladman T., Grain Size Control, Maney Pubblishing, London, UK, 2004.

[Grange e Baughman 1956] Grange R.A., Baughman R.W., Hardness of tempered martensite in carbon and low alloy steels, ASM Transactions, Vol. 48, pp.165-197, 1956.

[Higgins 1993] Higgins R.A., Engineering Metallurgy – Part I: Applied Physical Metallurgy, 6th ed., Arnold, London, UK, 1993.

[Hollomon e Jaffe 1945] Hollomon J.H., Jaffe L.D., Time-temperature relations in tempering steel, Transactions of AIME, Vol. 162, pp. 223-249 , 1945.

[Hosford 2005] Hosford W. F., Physical Metallurgy, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 2005.

[Hoyle 1988] Hoyle G., High Speed Steels, Butterworths, London, 1988.

[Krauss 1980] Krauss G., Principles of Heat Treatment of Steels, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1980.

[Krauss 2005] Krauss G., Steels: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2005.

[Kurz e Fisher 1992] Kurz W., Fisher D.J., Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switzerland, 1992.

[Jost et al. 1976] Jost S., Langer H., Pietsch D., Uligh P., Rechnerische Ermittlung der Erwärmdauer bei der Wärmebehandlung von Stahl, Fertigungstechnik und Betrieb, Vol. 26, pp.298-301, 1976.

[Lamont 1943] Lamont J.L., How to Estimate Hardening Depth in Bars, Iron Age, Vol. 152, pp. 64-70, 1943.

[Nicodemi 2007] Nicodemi W., Metallurgia, 2ª ed., Zanichelli, Bologna, Italia, 2007.

[Nicodemi 2008] Nicodemi W., Acciai e leghe non ferrose, 2ª ed., Zanichelli, Bologna, Italia, 2008.

[Ohmori e Honeycombe 1971] Ohmori, Y. and Honeycombe, R. W. K., Ohmori, Y. and Honeycombe, R. W. K. Proceedings ICSTIS, The Isothermal Transformation of Plain Carbon Austenite, Proceedings ICSTIS, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 11, pp. 1160-1164, 1971.

[Onink et al. 1993] Onink M., Brakman C. M., Tichelaar F. D., Mittemeijer E. J., van der Zwaag S., Root J. H., Konyer N. B., The Lattice Parameters of Austenite and Ferrite in Fe-C Alloys as functions of Carbon Concentration and Temperature, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 29, pp. 1011-1016, 1993.

[Rocha et al. 2012] Rocha A.S., Nunes R.M., Hirsch T., Analysis by Design of Experiments of Distortion Potentials in Drawn and Induction Hardened Wire, Materials Research, Vol. 15(2), pp. 266-276, 2012.

[Singh 1999] Singh V., Physical Metallurgy, Standard Publishers Distributors, New Delhi, India, 1999.

[Smith e Hashemi 2006] Smith W.F., Hashemi J., Foundations of Materials Science and Engineering, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 2006.

[Speich 1969] Speich G. R., Tempering of Low-Carbon Martensite, Transactions of TMS-AIME, Vol. 245, pp. 2552-2564, 1969.

[Spur e Stöferle 1980-1994] Spur G., Stöferle T. H. (ed.), Handbuch der Fertigungstechnik, 6 Vol., Carl Hanser Verlag, Munich, West Germany, 1980-1994.

[Steven e Haynes 1956] Steven W., Haynes A.G., The Temperature Formation of Martensite and Bainite in Low Alloy Steels, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 183, pp. 349-359, 1956.

[Thelning 1975] Thelning K.-E., Steel and its Heat Treatment, Bofors Handbook, Butterworth, London, UK, 1975.

[Thompson 1985] Thompson C.V., Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects, Journal of Applied Physics, Vol.58, pp.763-772, 1985.

[Totten 2006] Totten G. (ed.), Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies, CRCnet base, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 2006.

[Wells e Lherbier 1980] Wells M.G.H. e Lherbier L.W., Processing and Properties of High Speed Tool Steels, TMS-AIME, New York, 1980.

[Wever et al. 1954/56/58] Wever F. et al., Atlas zur Warmebehandlung der Stahle, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, West Germany, 1954/56/58, Wever F., Rose A., Vol. 1; Rose A., Peter W., Strassburg W., Rademacher L., Vol. 2

Copyright © 2017
Lucefin S.p.A.
I-25040 Esine (Brescia) Italy
www.lucefin.com

Progetto grafico: Lucefin S.p.A. Divisione parlato**triplo**
Foto: Massimo Sperto (Gruppo Lucefin)
Stampa: Graphicscalve - Vilminore di Scalve (BG)

È vietata la riproduzione, la traduzione e l'adattamento anche parziale
se non espressamente autorizzato dagli autori e dall'editore.

Le informazioni contenute in questo libro sono state verificate e documentate con la massima cura possibile, ma nessuna responsabilità derivante dal loro utilizzo potrà venire imputata, agli autori, all'editore o a ogni persona e società coinvolte nella creazione, produzione e distribuzione di questo libro.