

# Lezioni di Chimica Applicata 4

UniGe -1966

trattamenti isoterma, ricottura isoterma, bonifica isoterma, tempra termale, acciai speciali, acciai al Ni, acciai inossidabili, acciai inossidabili ferritici, acciai inossidabili austemici, corrosione degli acciai inossidabili, saldabilità, resistenza degli acciai 18-8, acciai rapidi, ghise, ghise grige, ghise bianche, materiali magnetici, domini, isteresi magnetica, dielettrici, cementi

## TRATTAMENTI TERMICI ISOTERMICI

Sono trattamenti che coinvolgono cicli di riscaldamento, permanenza a temperatura costante e raffreddamento, come tutti i normali trattamenti termici.

La differenza sostanziale è che nei trattamenti isotermici è prevista, in una certa fase del raffreddamento, una sosta più o meno lunga a temperatura costante.

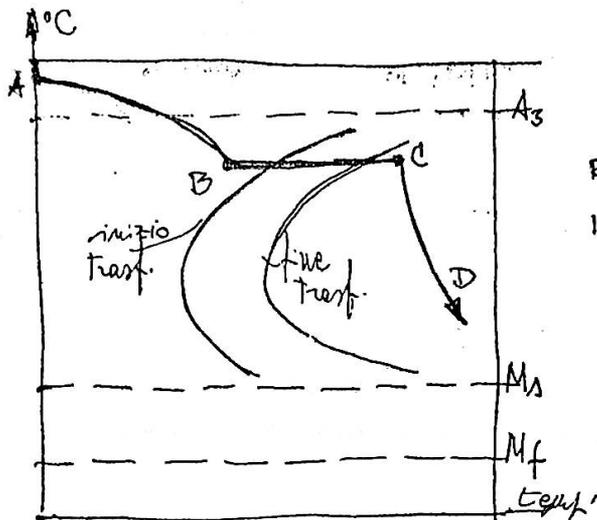
In generale questi trattamenti sfruttano la relativa stabilità dell'austenite in certi campi di temperatura, in modo da ottenere una tempratura martensitica con raffreddamenti complessivamente più lenti, tali cioè da ridurre il pericolo di distorsioni o rotture.

Trattiamo ora tutti i trattamenti isotermici anche quelli non destinati a produrre una struttura martensitica.

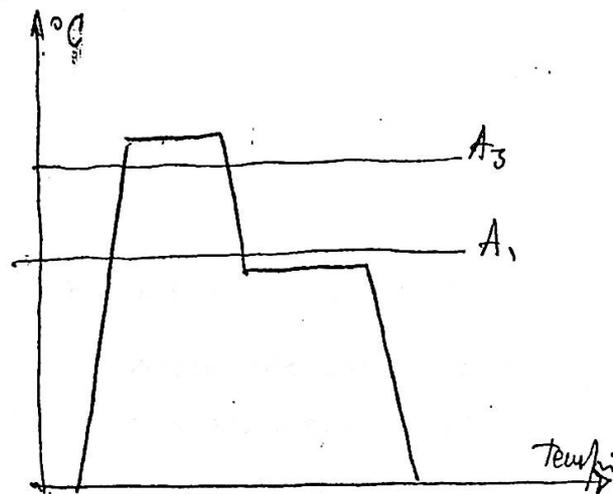
## RICOTTURA ISOTERMA

Consiste in un riscaldamento ad una temp. maggiore di  $A_{c_3}$  per gli acciai ipoeutectoidi e ad  $A_{c_1}$  ( e talora ad  $A_{c_m}$  ) per gli acciai iper. ; permanenza a tale temperatura per un tempo ~~sufficiente~~ sufficiente ad ottenere struttura austenitica; raffreddamento più o meno rapido, ad una temp. leggermente inferiore ad  $A_{c_1}$ , permanenza a tale temp. per il tempo necessario a realizzare la completa trasformazione dell'austenite in un campo perlitico<sup>(\*)</sup>, seguita da un'ulteriore raffreddamento a velocità più o meno rapida fino a temp. ambiente. Gli scopi sono quelli della ricottura completa, con il vantaggio, in qualche caso, di una riduzione dei tempi di permanenza in forno.

(\*) Struttura costituita da un aggregato, relativamente dolce, di ferrite e carburi. -



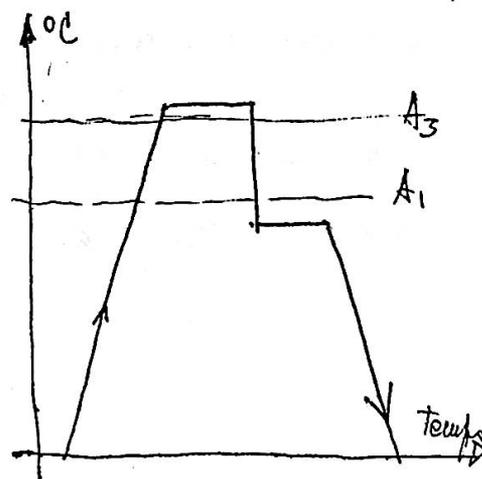
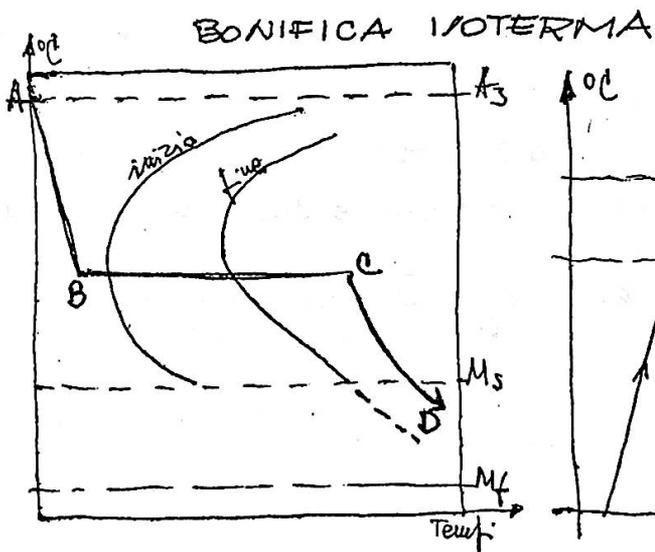
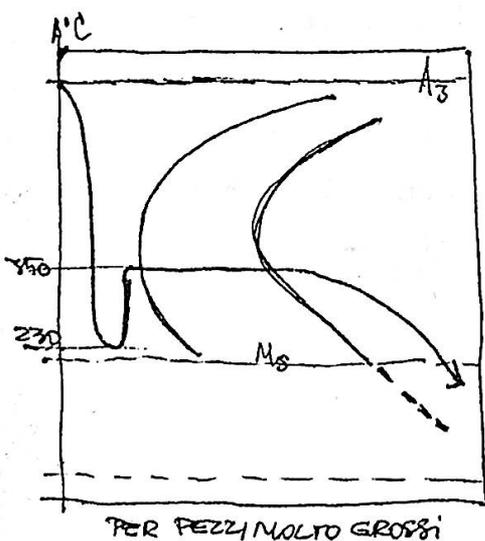
RICOTTURA ISOTERMA



BONIFICA ISOTERMICA

Riscaldamento ad una temperatura superiore ad  $A_{c3}$  (ipo);  $A_{c1}$  o  $A_{cII}$  (iper); permanenza a detta temp. per il tempo necessario per la formazione di struttura austenitica; raffreddamento con velocità superiore alla velocità critica di terpra, fino ad una temp. inferiore ad  $A_{c1}$  e sensibilmente superiore ad  $M_s$ ; permanenza a tale temp. per un tempo sufficiente a realizzare la trasformazione completa dell'austenite in bainite superiore; raffreddamento + o meno rapido fino a temp. ambiente.-

Ovviamente la temp. costante di trasformazione dell'austenite è scelta in funzione delle caratteristiche che si desiderano ottenere.-



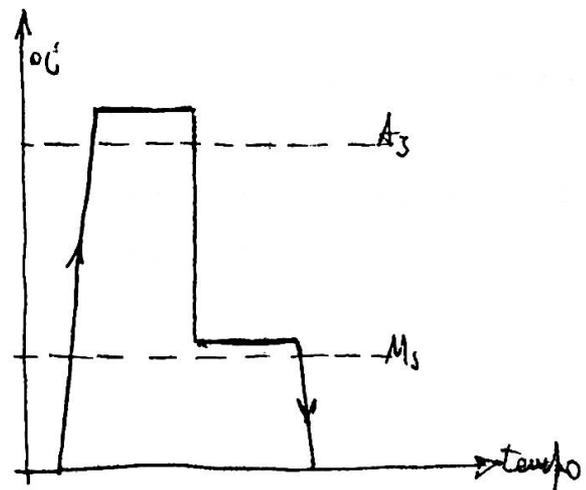
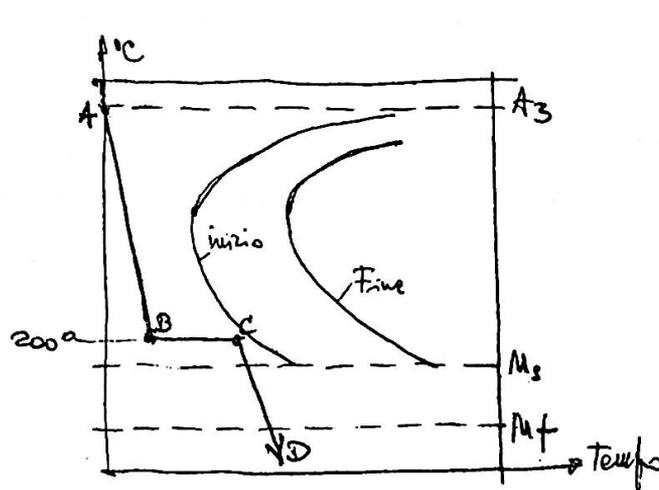
Scopo: ottenere una struttura di trasformazione intermedia (bainite sup.) con particolari caratteristiche di durezza e di tenacità. Questo processo prendeva il nome di patentamento ed era usato anche prima della conoscenza delle curve TTT.-

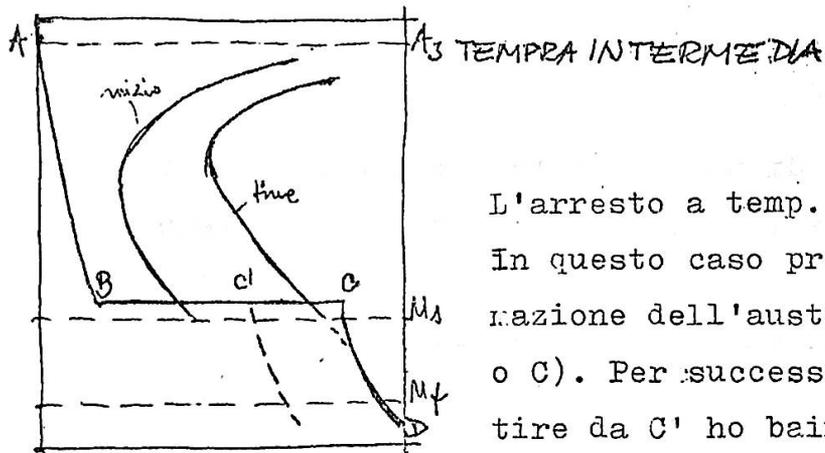
#### TEMPRA TERMALÉ

Riscaldamento ad una temp. superiore ad  $A_{c3}$  (ipo) ecc.; permanenza ivi fino alla struttura austenitica; raffreddamento con velocità superiore a quella critica di tempra, fino ad una temp. superiore (ma prossima) ad  $M_s$ ; permanenza a tale temp. per un tempo sufficiente a realizzare una certa uniformità di temp., ma non tale da provocare l'inizio della trasformazione dell'austenite; quindi raffreddamento + o meno rapido fino a temp. ambiente.-

Scopo: ottenere una struttura martensibica ~~che~~ che conferisce al materiale particolari caratteristiche di durezza, riducendo il pericolo di distorsioni o di cricche ~~di~~ di tempra negli acciai particolarmente sensibili a tali fenomeni.-

Notiamo che esiste anche una Tempra Isotermica o Intermedia. In una sbarra la velocità di raffreddamento diminuisce dalla periferia al centro, può allora capitare che la parte esterna arrivi prima della parte interna alla curva di trasformazione dell'austenite, con variazioni di volume nella parte esterna prima che nell'interna con possibilità <sup>quindi</sup> di cricche o rotture.-

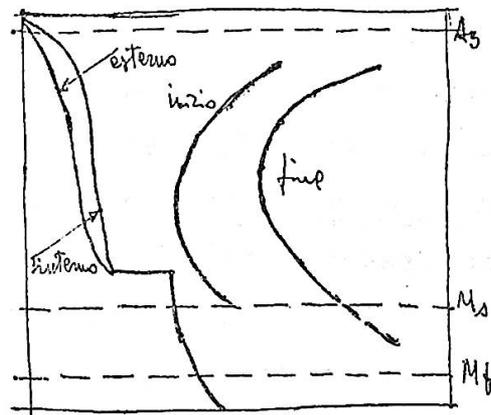




2.70

L'arresto a temp. sostante maggiore di  $M_s$  è In questo caso protratto fino alla trasformazione dell'austenite in bainite (fino a C' o C). Per successivo raffreddamento a partire da C' ho bainite e martensite che si ottiene dall'austenite residua; a partire da C ho tutta bainite.- Notiamo che le distorsionè sono dovute, non solo alle variazionè di volume per la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ , ma anche a vere e proprie cöntrazioni termiche differenziali. La superficie e, in generale, tutte le parti a sezione sottile, raffreddandosi + rapidamente del cuore, o delle parti a maggior spessore, subiscono una contrazione diversa.-

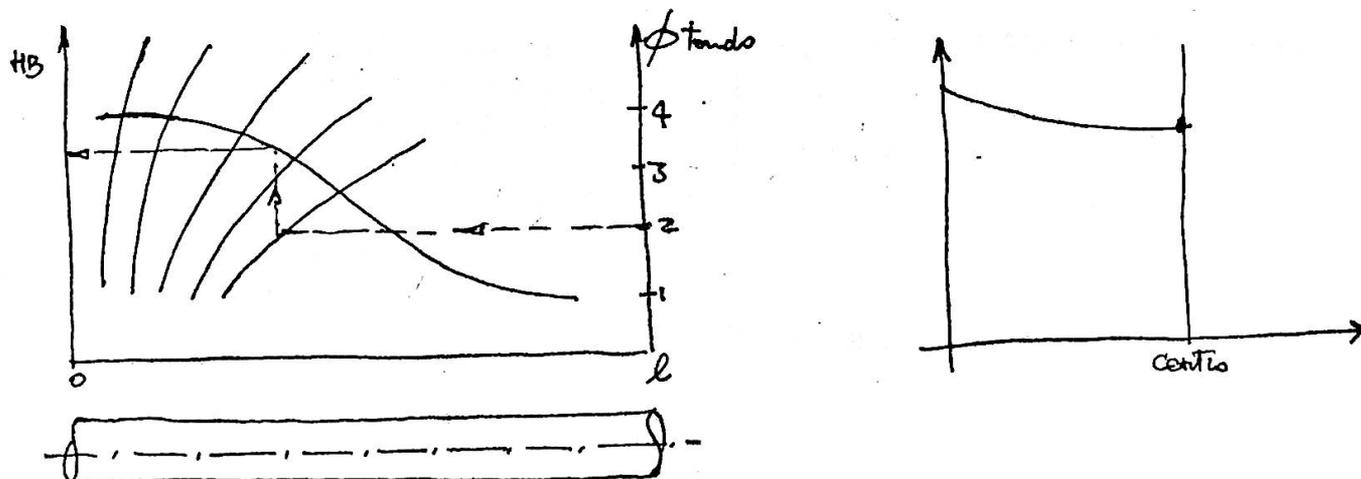
Può inoltre accadere che la parte esterna si temperi a martensite, men-



tre quella interna si trasforma in una struttura perlitica o bainitica. Al primo inconveniente (crepe o rotture) si può ovviare con la tempra termale, infatti quel periodo di sorta di temperatura leggermente al di sopra del punto  $M_s$  fa sì che la parte interna raggiunga le condizioni di temperatura della parte esterna, per cui l'ulteriore raffreddamento si compie in condizioni di omogeneità.

Al secondo inconveniente (possibile presenza nella struttura finale di perlite) si ovvia aumentando (se è possibile) la velocità di tempra.

Tuttavia non sempre occorre avere una struttura martensitica totale (anzi questo fenomeno è in vari casi inutile) per cui assume una notevole importanza la determinazione della tempra, vedere cioè quanto questa sia penetrata in acciai di diverso diametro.

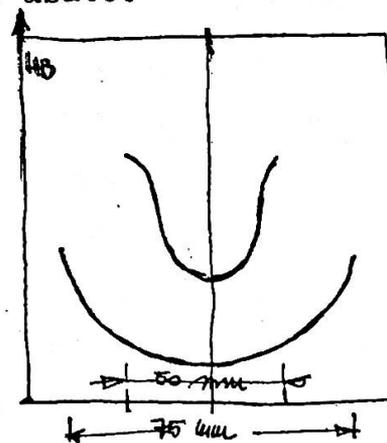


Un metodo per misurare la temprabilità di un acciaio è quello di prendere alcuni tondi di diametro diverso e temprarli. Questo con diversi mezzi di tempra (acqua, olio, aria mossa, aria tranquillà): i pezzi temprati vengono incisi, fratturati e sulla sezione retta rettificata vengono eseguite misure di durezza lungo un diametro.

Se i valori della durezza così determinati vengono riportati in un diagramma in funzione dalla distanza dalla superficie, otteniamo per ogni singolo tondo delle curve dette a U per la loro forma.

Sono curve caratteristiche per il materiale usato.-

Le curve sono state determinate su un acciaio al carbonio C 45 temprato in acqua.-



Dato che il procedimento diretto è lungo e costoso, in pratica si usa la prova JOMINY per raffreddamento frontale ( vedi Matteoli Pag. 16 ) da cui si possono ricavare le curve ad U caratteristiche. Notiamo che se gli acciai sono autotempranti, la durezza si mantiene praticamente costante, dato che sempre la velocità di raffreddamento è superiore a quella critica.

<u>ACCIAI al C</u>	ORDINARI	commerciali A00 comuni A24 A42 di qualità A934 A942
	SPECIALI	cementazione C10 + C15 costruzione C20 + C60 utensili UC <sub>100</sub> + UC <sub>110</sub>

Si ha allora una tempra al 100% martensitica.

#### ACCIAI SPECIALI

Sono acciai al C, con un terzo elemento costituente.

<u>ACCIAI SPECIALI</u>	LEGATI < 5%	cementazione 15NC11 costruzione 35CM4 applic. speciali 35NCD15 utensili U52WC20
	FORTEMENTE LEGATI > 5%	cementazione X10C13 costruzione X10CN18.8 applic. speciali utensili UX80WK18.5

prendono anche il nome di acciai legati.

Gli elementi che si possono aggiungere al Fe. si possono dividere in due gruppi:

A) Elementi gammageni, cioè elementi che allargano la zona di esistenza del ferro gamma.

B) Elementi alfageni che allargano la zona di esistenza del Fe alfa.

In genere sono gammageni quegli elementi che cristallizzano cubici a facce centrate sono cioè isomorfi con il Fe gamma, mentre sono alfageni quelli cubici a corpo centrato (isomorfi con il Fe  $\alpha$ ),

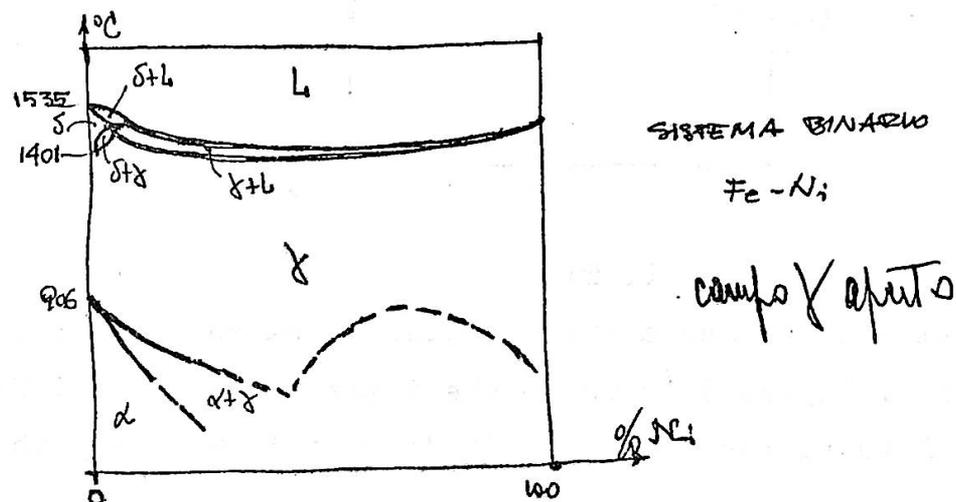
Questa regola non é generale.

Gli elementi gamma- $\gamma$  si possono suddividere in due classi:

1) danno con il ferro  $\gamma$  soluzioni solide in tutte le proporzioni o con ampio limite di solubilità.

Provocano una doppia variazione dei punti critici: abbassano il punto  $A_3$  mentre provocano una leggera elevazione del punto  $A_4$ .

Sono anche elementi che allargano il campo di esistenza del Fe $\gamma$ , a campo  $\gamma$  aperto. - Sono : Ni Mn Co Rh Rd Pl Os Ir Pt.

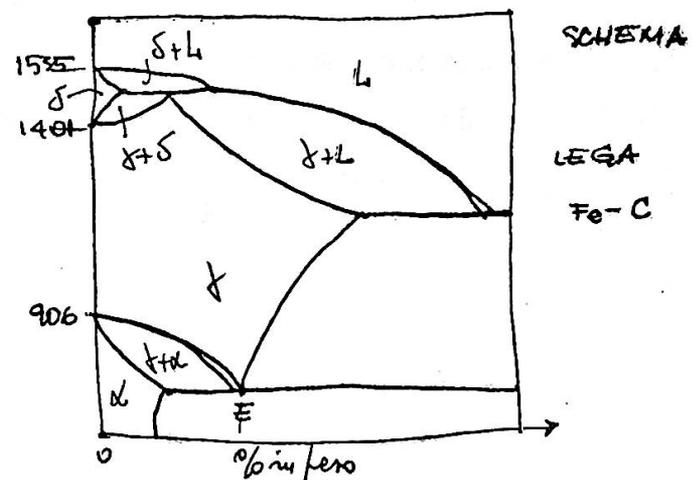


2) Non hanno caratteristiche di solubilità nel ferro come quelli del primo gruppo.

Sono: elementi che allungano il campo  $\gamma$  ma non notevolmente (a campo gamma chiuso), per cui si avranno delle fasi bifasiche abbastanza estese con perdita di omogeneità,

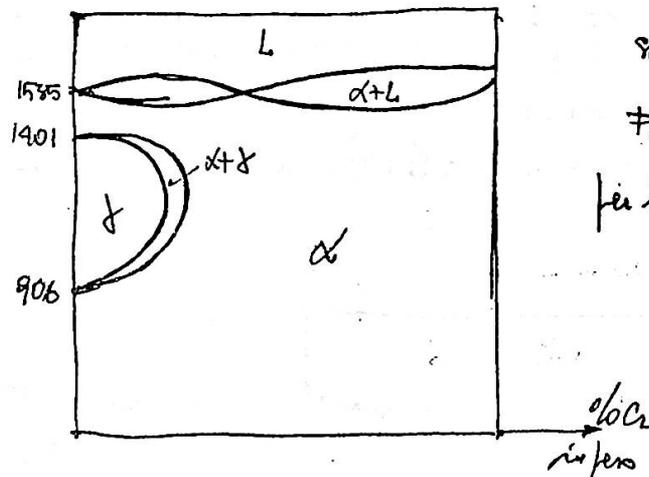
con conseguente aumento della conducibilità e della fragilità.

Sono: C N Cu Zn Au Re .-



Anche gli elementi alfangeni si dividono in due gruppi:

1) campo  $\gamma$  chiuso senza eterogeneità ( si ha un innalzamento del punto  $A_3$  ed un abbassamento del punto  $A_4$  ) fino a che le due temp. coincidono, per cui il campo  $\delta$  si è saldato con il campo  $\delta$



Sono Cr, Al, Be, V, Si, P, Ti.

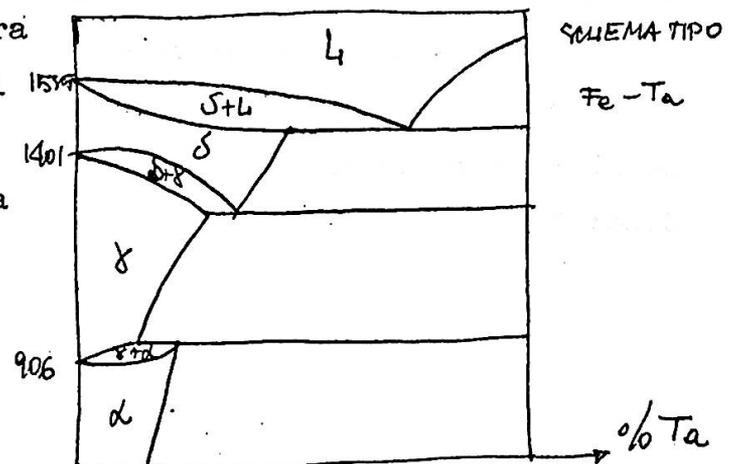
2) Elementi che portano a sistemi eterogenei con precipitazioni allo stato solido. Tipico è lo zolfo che forma un solfuro di Fe e che provoca fragilità al rosso ( e quindi dannoso ). Sono : S Nb Ti Zr .

Abbiamo fino ad ora considerato le variazioni che portano gli elementi in leghe binarie con il Fe.

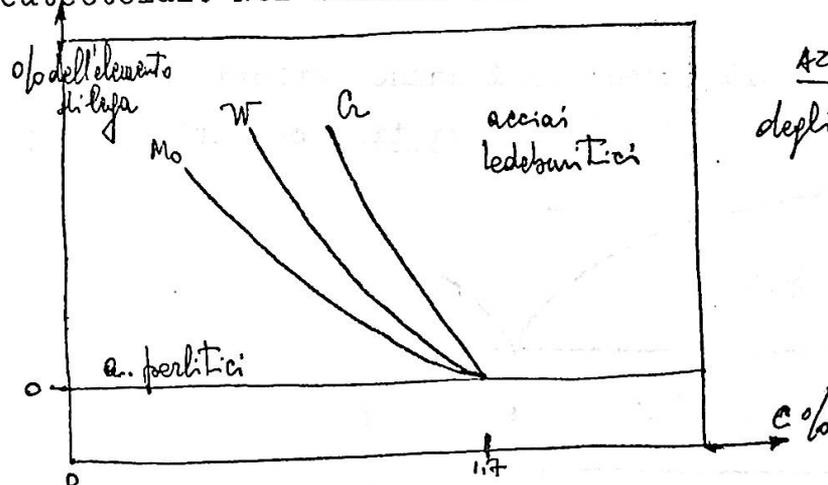
Consideriamo ora l'Influenza esercitata da un terzo elemento nel diagramma di stato Fe-C .

Uno degli effetti più notevoli

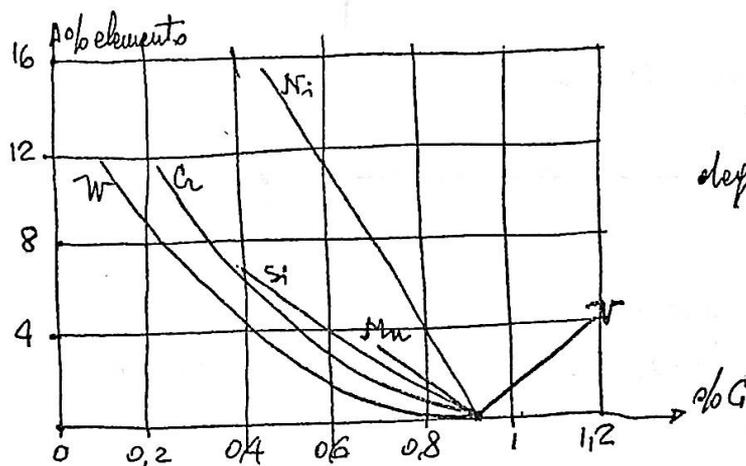
è quello di spostare verso sinistra e cioè verso % + basse  $d_m$  C sia il punto eutettoide E sia il punto S di inizio di precipitazione della ledeburrite.- (v. pag. seguente)



Nel primo caso avremo acciai ipereutectoidi per tenori in C tipici degli ipoeutectoidi. Nel secondo caso si hanno acciai ledeburitici.



AZIONE  
degli elem. di lega sul punto S

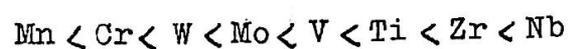


AZIONE  
degli elem. di lega sul punto E

Un'altra suddivisione degli elementi che entrano negli acciai legati è quella che considera la capacità che ha il singolo elemento di combinarsi con il C per dare carburi (elementi carburigeni).-

Gli elementi carburigeni si possono dividere in due tipi:

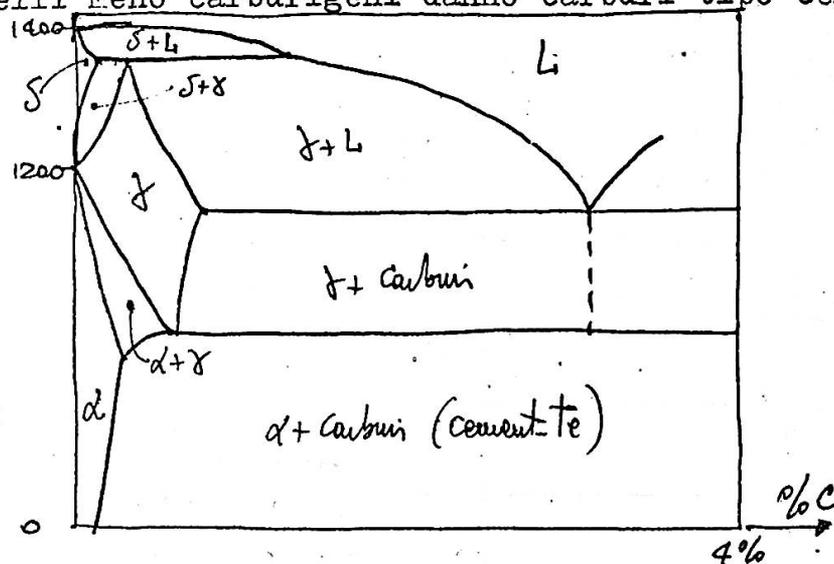
- 1) elementi che per cert% di C danno carburi che sostanzialmente sono cementite in cui uno degli atomi di Fe è stato sostituito da un atomo dell'elemento carburigeno  $(FeX)_3C$ .-
  - 2) elementi che danno con il C carburi + complessi (carburi speciali)
- I vari elementi carburigeni hanno capacità diverse di dare carburi:



Quelli più carburigeni spostano il C di eventuali carburi di elementi meno carburigeni.-

Ad esempio se ho un carburo di Cr e voglio liberare il Cr, basta aggiungere del Nb che è più carborigeno e si combina con il C liberando il Cr.

In genere gli elementi più carborigeni danno carburi complessi, mentre quelli meno carborigeni danno carburi tipo cementite. La possibilità



lità della formazione di uno dei due tipi di carburo, dipende anche dalla % dell'elemento carborigeno. Se consideriamo il diagramma di stato Cr-Fe-C (anzi più propriamente una sezione per una determinata % dell'Cr) notiamo come la zona gamma sia molto ristretta e come esistano delle zone estese contenenti alfa e gamma con carburi disciolti. Notiamo che i carburi precipitano ai bordi dei grani provocando una diminuzione delle caratteristiche meccaniche e facilità alla corrosione intercrystallina (dovuta alla diminuzione del Cr % ai bordi del grano) (vedi anche acciai inossidabili al Cr). La presenza dei carburi provoca una variazione della temprabilità (sposta Bain) e interferenze nel rinvenimento (dovute alle precipitazioni dei carburi).

Gli acciai legati si possono distinguere in tre categorie:

- 1) acciai per utensili
- 2) acciai inossidabili (ferritici ed austenitici)
- 3) acciai per costruzioni.-

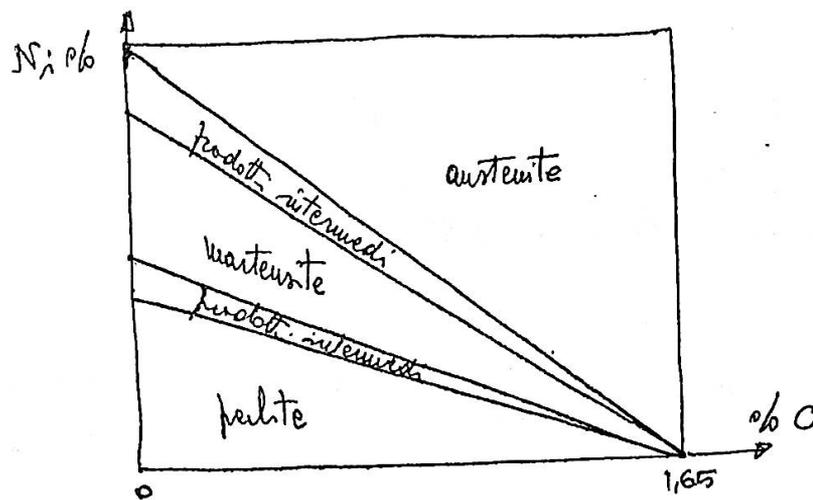
Gli acciai per utensili devono presentare un certo grado di durezza, essere possibilmente temprabili (sono in genere acciai martensitici)

#### ACCIAI AL NICHEL

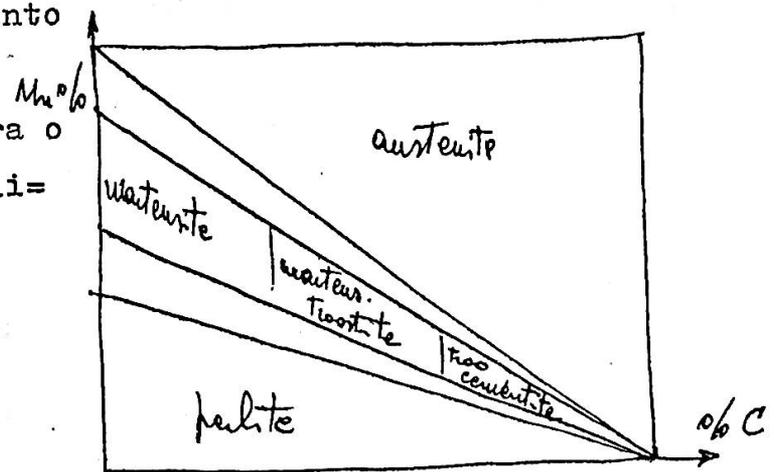
Per  $\%$  di Ni abbastanza elevati, l'area austenitica si allarga tanto da poter dare dell'austenite stabile a temperatura ordinaria, se non termodynamicamente almeno cinematicamente.

Consideriamo un diagramma che mostra l'influenza del tenore di Ni sulla struttura degli acciai.

Tenendo conto che le strutture sono relative a condizioni normali di raffreddamento, poichè con raffreddamenti più rapidi si può ottenere struttura martensitica invece che perlitica, e con raffreddamenti più

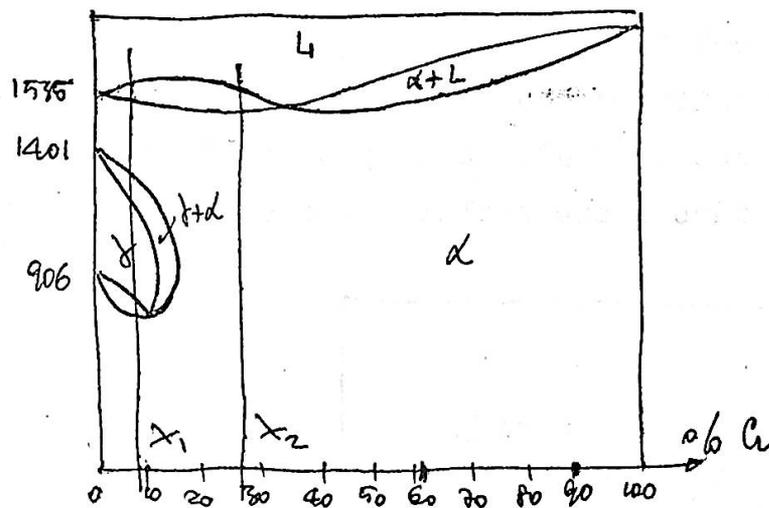


lenti invece della struttura martensitica si può ottenere una struttura a tendenza perlitica, troostitica, si può concludere che, a seconda del tenore di carbonio e dell'elemento (vedi l'analogo diagramma per il Mn) possiamo ottenere a temperatura ordinaria acciai martensitici, perlitici, austenitici.-



## ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili contengono Cr in percentuale abbastanza elevata? Il Cr, abbiamo già visto, è un elemento alfa-geno per cui diminuisce l'area gamma (austenitica) a tal punto che per un acciaio della composizione  $X_2$  non sarà possibile una tempra martensitica (si noti che il diagramma è Fe - Cr, mentre in realtà bisognerebbe considerare un diagramma ternario Fe - Cr - C, ma per tenore bassi di C non si hanno sostanziali differenze) infatti non si ha il passaggio di fase.

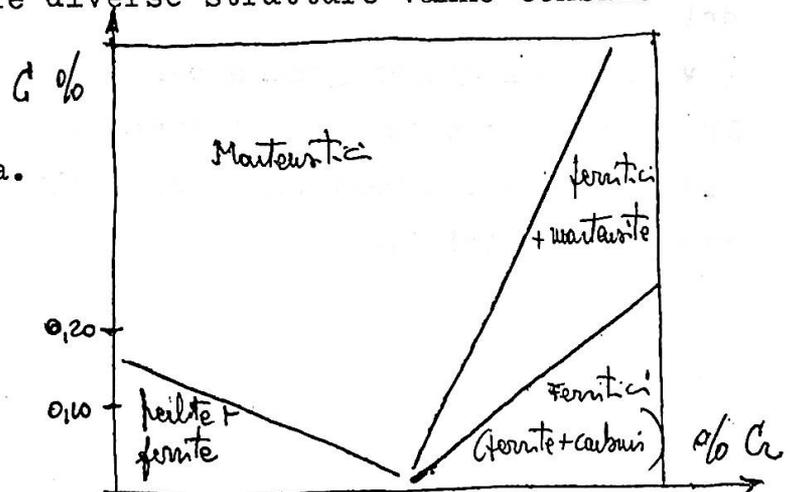


## ACCIAI INOSSIDABILI FERRITICI.

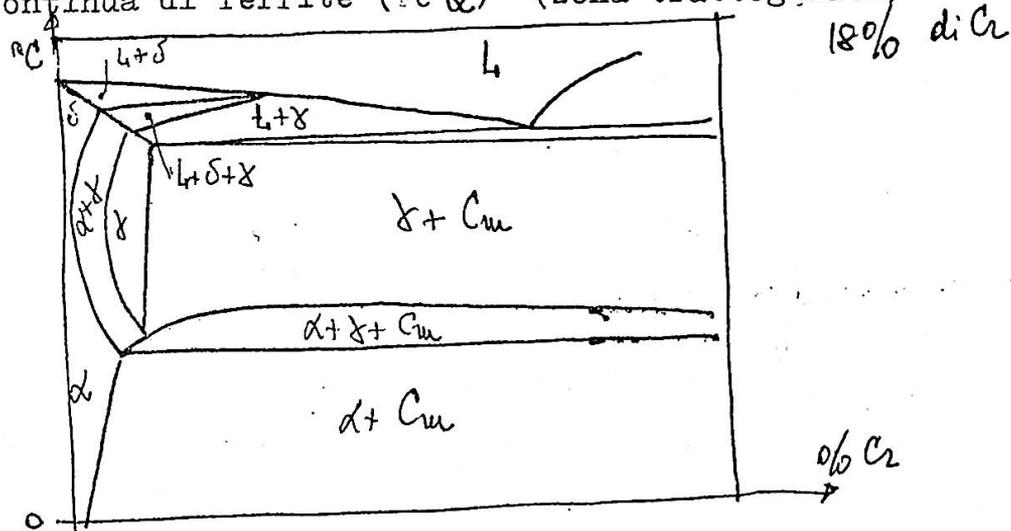
Sono acciai al Cr con % di Cr maggiori del 10% (per portarci nella zona ferritica del diagramma precedente) e piccolissimi % di C (infatti il C è un elemento gamma-geno).

Se consideriamo infatti l'influenza della % in Cr e C sulla struttura degli acciai, per raffreddamenti ordinari si ottiene il diagramma seguente ove le linee di divisione delle diverse strutture vanno considerate come indicative.

Notiamo che per valori bassi di C la struttura finale è ferritica.



Infatti se noi consideriamo il diagramma sezione del diagramma spaziale Fe-Cr-C in corrispondenza del 18% Cr, si nota l'esistenza di una zona continua di ferrite (Fe  $\alpha$ ) (zona tratteggiata)



L'acciaio ferritico non è suscettibile di indurire per tempra e viene usato allo stato normalizzato o temprato in maniera da portare in soluzione gli eventuali carburi presenti.- Il motivo del non indurimento per tempra è ovvio (infatti non si può ottenere struttura martensitica mancando il passaggio di fase  $\alpha \rightarrow \delta$ ).-

Questo acciaio ha una resistenza a trazione di 50+60 kg/ con soddisfacenti valori per le altre caratteristiche meccaniche: data la bassa durezza si può lavorare plasticamente a freddo in maniera analoga agli acciai dolci.- La lavorazione a caldo si presenta difficile a causa della grossa cristallizzazione che possiede l'acciaio dopo la solidificazione (infatti a temp. elevate il grano cresce fortemente con conseguente fragilità).- Inoltre mentre negli acciai ordinari si poteva, con la normalizzazione, affinare il grano, negli acciai ferritici non si può + fare (infatti non possiamo, nella zona puramente ferritica, provocare il passaggio ad austenite).-

Per concludere ricordiamo che negli acciai ad alto Cr% e ad alte temp. si forma (550- 850°) lentamente (in un tempo che è dell'ordine di migliaia di ore) una fase ( $\sigma$ ) che fondamentalemente è un composto Fe-Cr.. Questa fase  $\sigma$  è intercristallina e di estrema fragilità.-

Gli acciai ferritici sono ideali come acciai saldabili, infatti riscaldamento e raffreddamento durante la saldatura, non portano a cambiamenti di fase; quindi non vi sono brusche variazioni volumetriche e delle proprietà. Per tenori in Cr del 14% e 0,30 - 0,40% C si hanno acciai martensitici. (°)

#### ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI

Sono acciai con tenore in Cr maggiore del 10%, in Ni maggiore dell'8% e basse perc. di C (0,20%). Tipico acciaio inossidabile appartenente a questa categoria è il I8 - 8. Cioè 18% Cr e 8% Ni.

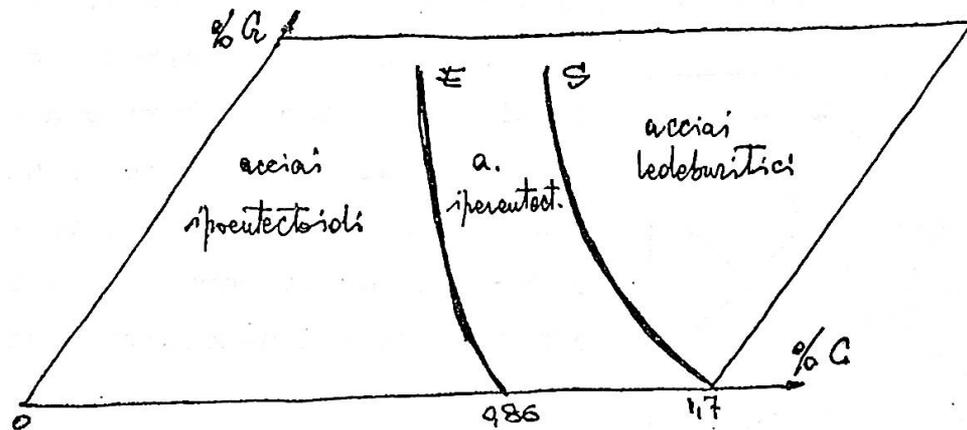
In questo acciaio prevale l'azione  $\gamma$  gena del Ni su quella  $\alpha$  gena del Cr con questo risultato: fortissimo abbassamento dei punti critici  $A_3$  ed  $A_1$ , per cui l'austenite è stabile a temp. ordinaria. Anzi è meta-stabile dato che nel I8 - 8 l'austenite non è termodinamicamente stabile anche se la velocità di trasformazione è molto piccola (notiamo che esistono cause meccaniche che possono accelerare la velocità di trasformazione). Vediamo ora come si comporta un I8 - 8 alla saldatura.

Data la natura austenitica si può avere al bordo del cordone di saldatura una trasf. dell'austenite in martensite, creando quindi una zona attaccabile. Inoltre a 500° si ha una precipitazione di carburi di Cr, anche se il tenore di C è basso, con conseguente indebolimento delle proprietà anti corrosive. Infatti la formazione del carburo porta alla sottrazione di Cr dalla zona immediatamente circostante ad esso e perciò in tale zona perde apprezzabilmente le sue capacità di resistenza di corrosione. Temprando ad alta temp. (1100°) si potrebbe omogeneizzare portando i carburi in soluzione (nel raffr. rapido i carburi non si formano data la piccola diffusione del C) questo è tecnicamente impossibile (occorrerebbe temprare il materiale già saldato). La saldabilità del I8 - 8 è quindi discutibile.

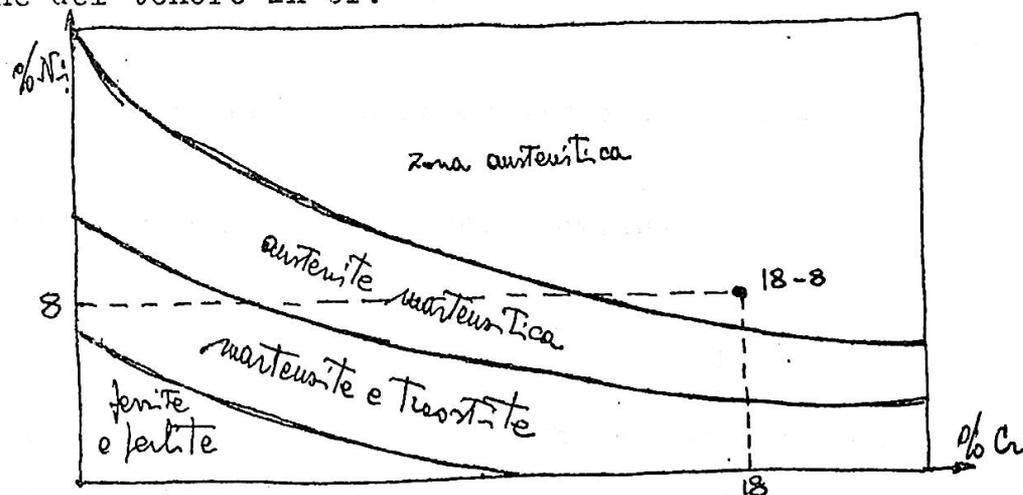
(°) Ci troviamo ovviamente nella zona bifasica del diagr. Fe - Cr, ove si può raffreddare l'austenite e ottenere martensite. Acciai molto duri e resistenti (140 kg/cm<sup>2</sup>). Presentano l'inconveniente di essere facilmente attaccati.-

Consideriamo ora gli acciai al Cr-Ni + in generale:

Notiamo che aumentando la % di Cr si spostano i punti E ed S, quindi si possono avere acciai ledeburitici per C% minori dell'1,7.



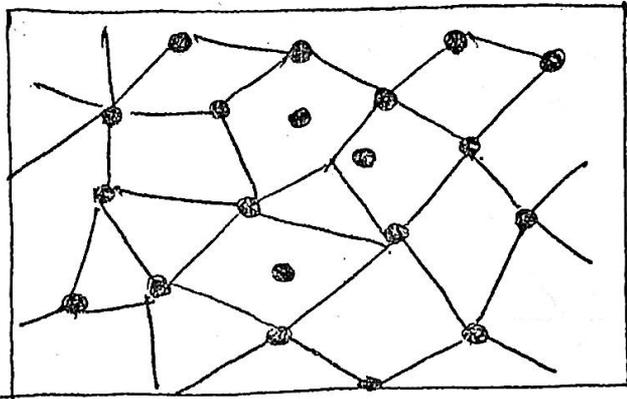
Abbiamo già visto che gli acciai Cr-Ni hanno l'azione  $\gamma$ -gena del Ni che prevale; questo avviene per % di Ni superiori ad un certo valore funzione del tenore in Cr.



In questo caso la struttura è austenitica non sempre però termodinamicamente stabile (nel 18-8 è metastabile, infatti, come si può rilevare dal diagramma, ci troviamo al limite del campo di esistenza dell'austenite) inoltre può trasformarsi in martensite durissima a causa di sollecitazioni meccaniche (incrudimento). Dal punto di vista della corrodibilità è negativo il passaggio alla martensite. Negli a. austenitici, la tempera non produce incrudimento (data la struttura austenitica, anche a temp. ordinaria) e si ha per l'acciaio una resistenza a trazione di 55-65 kg/mm<sup>2</sup>

Un rinvenimento eseguito per la tempra produce una precipitazione dei carburi tanto maggiore quanto + alta è la temp. di rinvenimento. La ricottura produce la precipitazione completa dei carburi.

Questa precipitazione di carburi è dannosa dato che diminuisce



I PUNTI NERI SONO I CARBURI

la resistenza alla corrosione (infatti si formano carburi con impoverimento di Cr) producendo disomogeneizzazione del grano cristallino e facilitando la corrosione intercristallina (si depositano ai bordi dei grani).

Per questa ragione gli acciai inossidabili austenitici vengono usati

allo stato temprato, in modo da avere tutti i carburi in soluzione. Nel caso che la tempra non sia tecnicamente possibile si può ovviare in due modi:

- 1) tenendo il 18-8 ad un tenore minimo di C (questo ovviamente nel limite delle necessità tecniche).
- 2) aggiungendo elementi carburigeni (Nb, Ti) più del Cr in determinate proporzioni:

$$\text{Ti/C} = 4$$

$$\text{Nb/C} = 8$$

In certi casi il 18-8 ha maggior riuscita intramezzando la struttura austenitica con ferrite. Si ottiene con l'aggiunta di Si e Mo (particolarmente Mo).-

#### CORROSIONE DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Superficiale: è estesa a tutta la superficie (non è molto temibile)

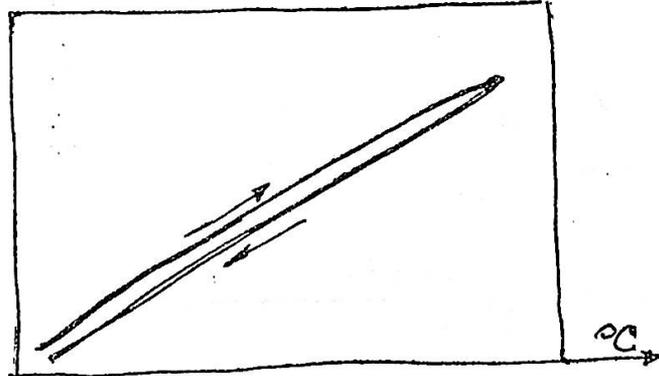
Intercristallina: dovuta a precipitazione di carburi attorno ai grani

Fissurante: è una corrosione che va direttamente dentro i grani: infatti è intracristallina.-

La corrosione intercristallina ha origine chimica, mentre quella fissurante richiede anche una azione meccanica, avviene in pezzi che, oltre a presentare le cause della prima, sono sogg. a azioni meccaniche.-

## SALDABILITA'

Abbiamo già visto che il I8-8 non è molto indicato per la saldatura. Per ovviare si devono aggiungere elementi stabilizzanti (Nb, Ti).- Se nel I8-8 non avviene la trasformazione, possiamo rilevare  $A_3$  dai fenomeni dilatometrici, infatti la curva di andata (riscaldamento) si sovrappone a quella di ritorno (raffreddamento).-



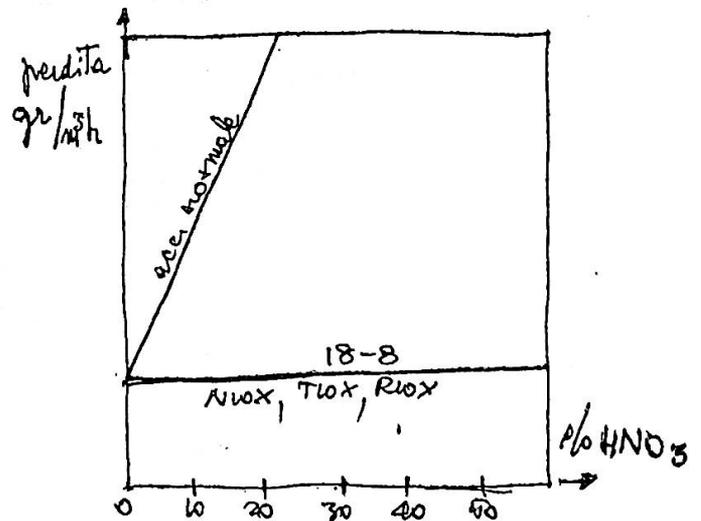
Se viceversa il I8-8 contiene ancora elementi martensito-ferritici, avremo la traccia dei punti critici nei diagrammi dilatometrici.-



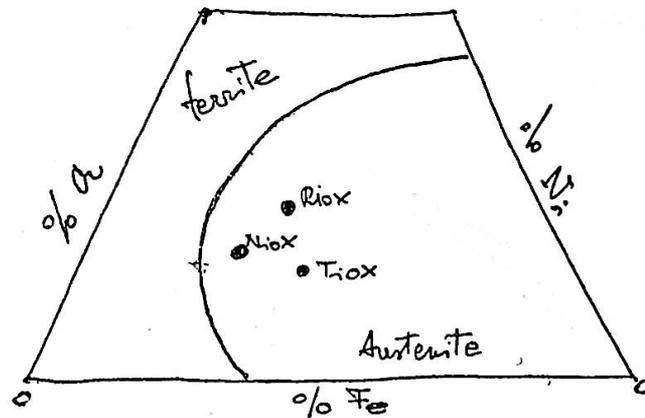
i due diagrammi sono indicativi

## RESISTENZA AGLI ACIDI DEL I8-8

$\text{HNO}_3$  - Gli acciai I8-8 sono acciai molto resistenti all'attacco di  $\text{HNO}_3$  (vedi diagramma).-



Dato che dovremo considerare gli acciai inossidabili diversi dal I8-8 (NIOX), consideriamo il diagramma a sezione orizzontale del diagramma ternario Fe-Ni-Cr da cui possiamo ricavare la curva che separa gli acciai del tipo ferritico dal tipo austenitico e la posizione dei diversi acciai inox (NIOX, TIOX, RIOX).-

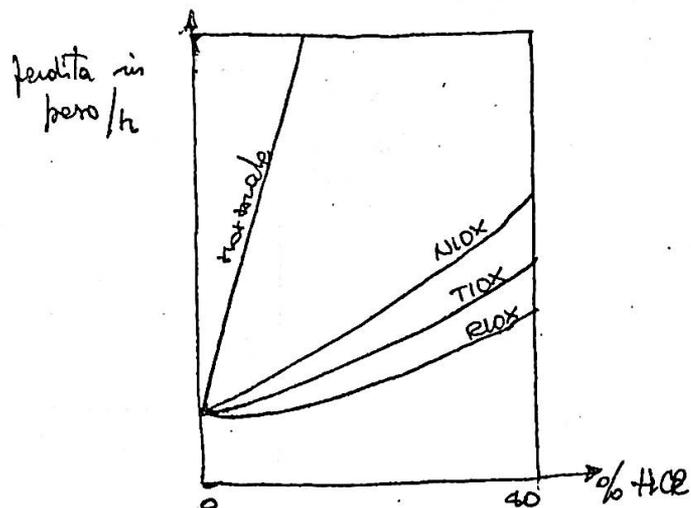


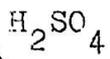
HCl

Il Cl è un elemento molto pericoloso.

Favorisce infatti i fenomeni di corrosione intercristallina. Notiamo che i vari acciai inox si comportano diversamente all'attacco di HCl, infatti il I8-8, pur presentando una curva molto + favorevole che un acciaio normale, non raggiunge valori ottimi.

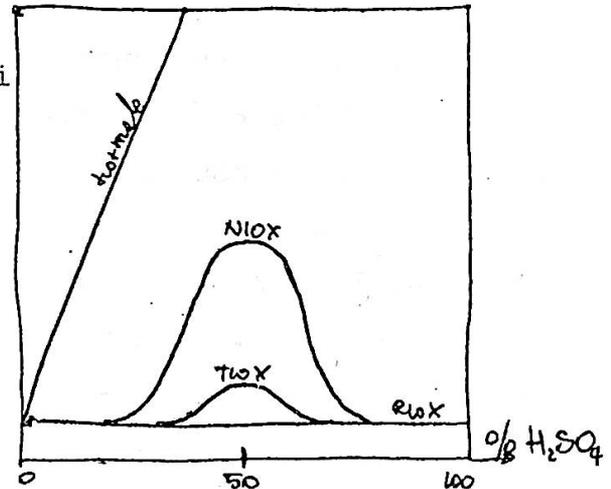
Per cui occorre aumentare il tenore di Ni (TIOX, RIOX).-





Il comportamento degli acciai inox all'attacco dell' $\text{H}_2\text{SO}_4$  è particolare. Infatti resistono bene per basse e alte % di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mentre solo il RIOX è resistente alla corrosione per % di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tra il 35 - 55%. Si noti la curva del I8-8 (NIOX).

Se noi usiamo acciai + legati le cose <sup>perdita</sup> ~~in~~ <sup>per</sup> ~~si~~ migliorano (influirà anche sulla corrodibilità la presenza di eventuali metalli e inoltre i trattamenti termici) Notiamo che il NIOX è il I8-8, il TIOX contiene + Ni del NIOX e all'incirca eguale % in Cr, mentre il RIOX ha + Ni del NIOX, ma meno del TIOX, inoltre ha % in Cr maggiore sia del NIOX che del TIOX.



#### ACCIAI RAPIDI

Sono indicati per la fabbricazione di utensili.

Prima si usavano acciai ad alto grado di purezza, ipereutectoidi (martensite + cementite), quindi durissimi. - Ma abbiamo già visto che per temp. di qualche centinaio di gradi, la martensite rinviene (con notevolissime perdite di durezza). -

Se noi vogliamo utensili rapidi non possiamo usare questi acciai, dato che l'utensile si riscalda e la martensite rinviene a prodotti perlitici. Notiamo che gli acciai rapidi sono oggi sorpassati, dato che si usano particolari prodotti ceramici.

La base della composizione chimica degli acciai rapidi è costituita dal W e dal Cr, oltre un tenore di C notevolmente elevato.

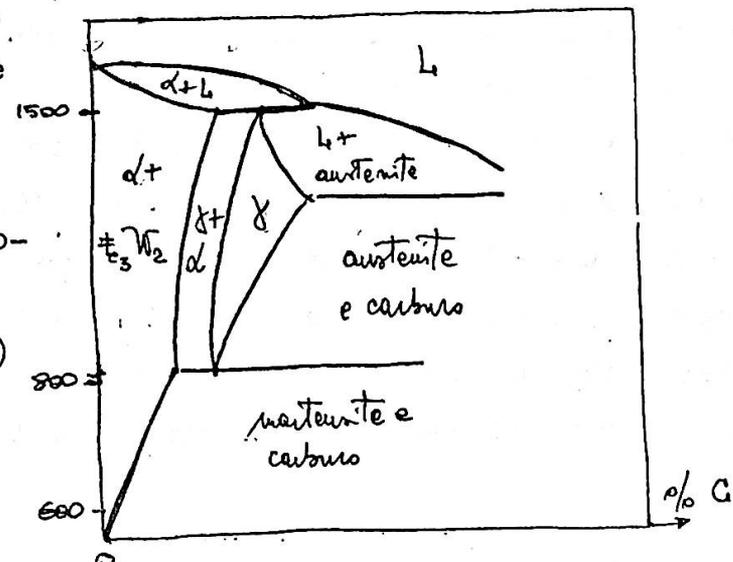
La presenza di Cr e W produce, con C% elevato, una grande quantità di carburi durissimi ( $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_2$ ) dispersi nella massa dell'acciaio che è pure molto dura e relativamente tenace in conseguenza del trattamento di bonifica subito e dell'elevata purezza dell'acc.

In particolare la presenza del W (20%) impartisce all'acciaio la caratteristica di conservare la durezza anche ad alte temperature. Notiamo che negli acciai rapidi il Ni ed il Mn devono essere eliminati, mentre è utile il Mo.

La temp. di rinvenimento che negli acciai ordinari era bassa, sale per % di W del 25% a circa 800°C. Per cui fino a 800° la martensite non rinviene.

Gli acciai al W sono quelli che richiedono una + alta Temp. di solubilizzazione (notiamo che non tutti i carburi si solubilizzano)

sez. del diagramma ternario di equilibrio Fe-W-C per 25% di W.



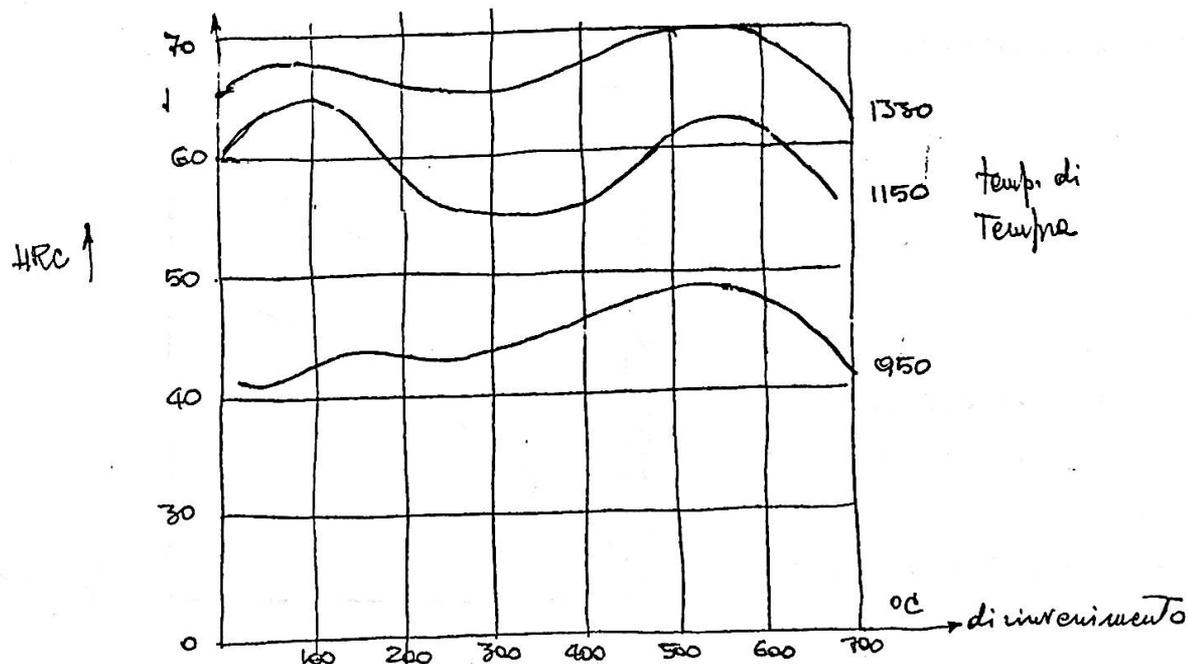
Subistono in genere tre trattamenti termici. Sono particolarmente delicati, sia per evitare rotture, sia per il raggiungimento della durezza e tenacità desiderata.

1) RICOTTURA: allo scopo di dare una struttura regolare e quella di addolcire l'acciaio in modo da renderlo facilmente lavorabile all'U= tensile per l'operazione di sgrossatura. Si esegue intorno agli 800°-900° C con velocità molto bassa, sia per il riscaldamento che per il raffreddamento per evitare rotture da tensioni.

2) TEMPRA: ha lo scopo di solubilizzare i carburi. Dopo la tempra, l'acciaio possiede una elevata durezza e ha la maggiore parte dei carburi in soluzione o allo stato ~~solidi~~ incipiente precipitazione; possiede molta austenite indecomposta e notevoli tensioni interne.

3) RINVENIMENTO: viene eseguito successivamente. Nel caso specifico di tali acciai conduce ad un risultato opposto a quello usuale; si ha infatti un indurimento secondario (è un fenomeno di invecchiamento con la precipitazione).

Nello stesso tempo il rinvenimento riduce le tensioni interne e

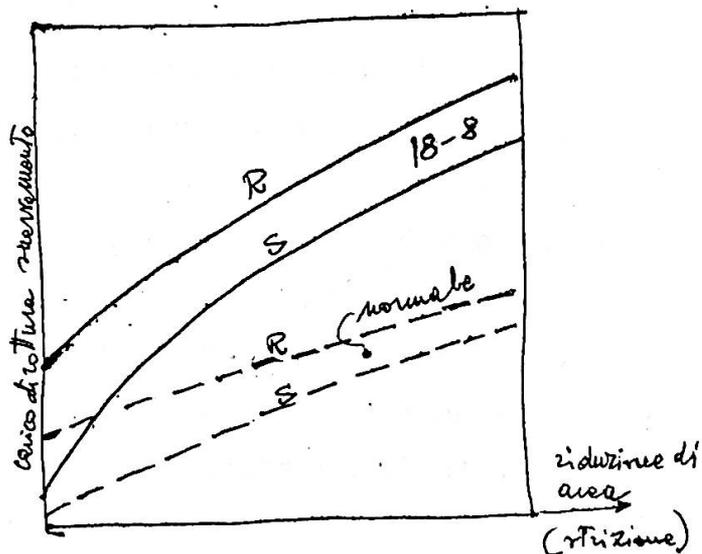


conferisce all'acciaio una certa tenacità. Notiamo che gli acciai al W sono acciai ledeburitici, infatti il W sosta il punto E da I,7% di C allo 0,6%. per concludere la parte dedicata agli acciai speciali consideriamo le variazioni reciproche della rottura e dello snervamento negli acciai comuni e in quelli inox.

Per acciai normali si ha che la differenza tra il carico di rottura e quello di snervamento diminuisce a crescere del carico di rottura, con l'inconveniente che quando si, giunge al S si è vicini alla rottura.

Negli acciai 18-8 al Ni-Cr questa differenza resta quasi invariata.

Questo fenomeno è più accentuato nel 17-7.



Notiamo che questo acciaio è molto vicino al limite di stabilità dell'austenite, per cui sarà + facile nell'incrudimento il passaggio a martensite.-

### GHISE

Sono leghe Fe-C con contenuto in carbonio maggiore dell'1,7%.-

Come abbiamo già visto esistono due diagrammi di equilibrio Fe-C, il primo termodinamicamente stabile (ferro-grafite), il secondo cinematicamente (ferro-cementite).

Quindi esisteranno due tipi di ghise a seconda dell'equilibrio che si raggiunge:

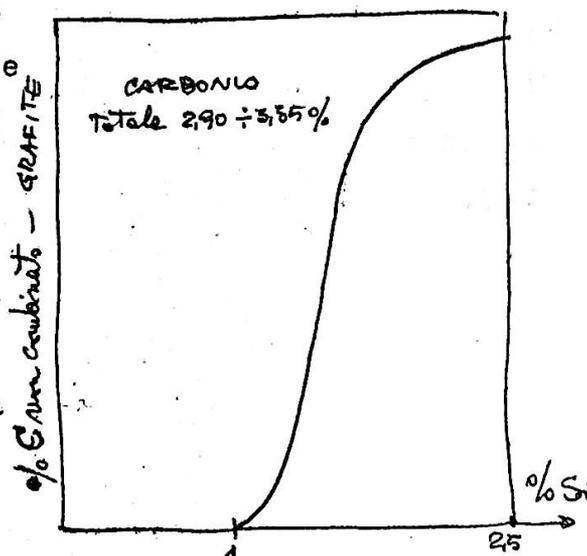
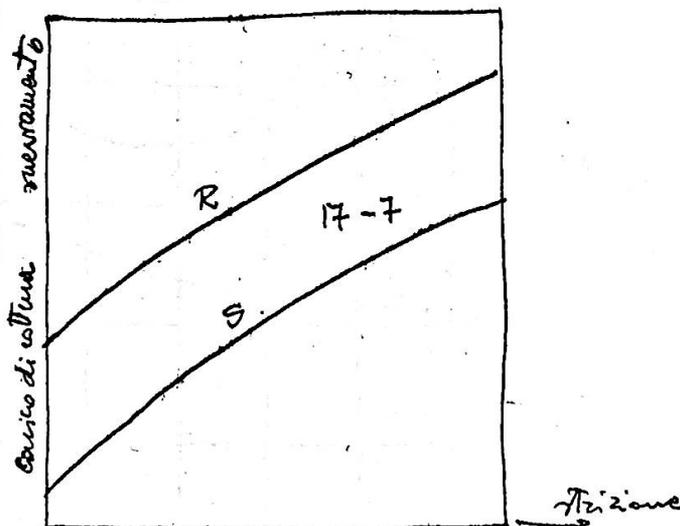
Ghisa bianca (ferro-cementite)

Ghisa grigia (ferro grafite)

Vi sono elementi che favoriscono la trasformazione della cementite in grafite:

Si - è elemento grafitizzante; aumenta la velocità di trasformazione della cementite cioè la velocità con cui raggiunge lo stato; di minima energia libera.

Abbiamo già detto che il passaggio cementite-grafite è una questione cinetica, per cui tanto più lungo sarà il trattamento termico a cui sottoponiamo la ghisa, tanto maggiore sarà la probabilità di raggiungere lo stato di equilibrio.



Notiamo che il Si provoca lo spostamento a sinistra del punto S e un innalzamento del punto  $A_3$  ( quindi un restringimento dell'area  $\chi$  ).

Proprietà delle ghise.

Le ghise hanno ottime proprietà di:

fusibilità: infatti ( vedi diagramma Fe-C ) si ha formazione di un eutettico ( la ledeburite ) che sappiamo essere il punto più basso di esistenza della massa fusa.

colabilità: durante la colata la ghisa non si rapprende, rimanendo liquida per un periodo abbastanza notevole ( infatti le ghise presentano la massima differenza tra inizio e fine della fusione.

Fluidità: mentre presentano basso carico di rottura e sono fragili

#### GHISE GRIGIE

Sono costituite essenzialmente da ferrite e grafite.

La grafite che si forma naturalmente é formata da lamelle che non sono piane,, ma si sviluppano nelle tre dimensioni raggiungendo delle dimensioni notevoli che compromettono le proprietà meccaniche.

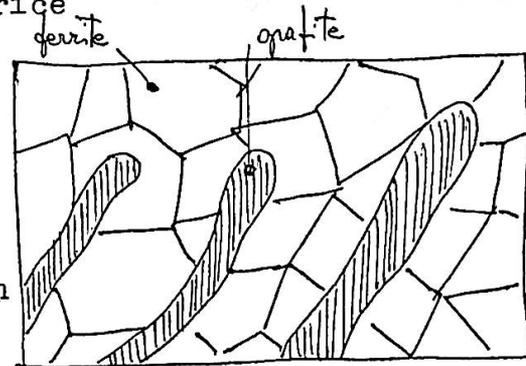
Infatti rompono la continuità della matrice ferritica.

Questo inconveniente si elimina globulizzando la grafite, dando continuità alla matrice ferritica.

Ovviamente la presenza di C combinato in

piccole quantità può portare a matrice

ferrito-perlitica e, a volte, se la % é maggiore a matrice perlitica.

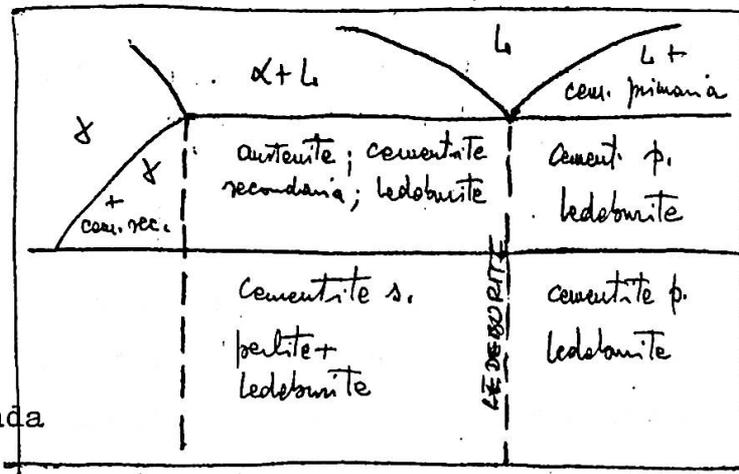


#### GHISE BIANCHE

Sono costituite essenzialmente da ferrite e cementite. Consideriamo il diagramma Fe-Fe<sub>3</sub>C . Si ha che per tenore di C maggiori di 4,6%

la ghisa sarà costituita da cementite primaria e da ledeburite, mentre per tenori in C minori di 4,6% sarà costituita da cementite secondaria ( la primaria si ottiene per cristallizzazione dalla massa fusa, questa invece dalla diffusione del C contenuto nella austenite cristallizzata dalla massa fusa) e da perlite ( ottenuta dalla trasformazione dell'austenite) e, in fine, dalla ledeburite.

Notiamo che le ghise si possono dividere a seconda del tenore di C in:



ipoeutettiche, eutettiche o ledeburitiche, ipereutettiche.

#### METODI PER MIGLIORARE LE GHISE. (bianche)

Ghisa malleabile a cuore bianco ( processo lento)

Processo europeo ( Reaumur )

Si ricopre il pezzo di ossidi di ferro e lo si ricuoca lungamente a circa 1000° Lentamente il C grafítico diffonde dal ferro, si combina con l'ossigeno dell'ossido dando sostanze volatili ( CO, CO<sub>2</sub> ) che vengono eliminate. La ghisa si trasforma in prodotto ferritico di buone proprietà meccaniche.

Ghisa malleabile a cuore nero.

( metodo americano)

si riscalda a temperatura di 800-900° in ambiente neutro protetto dai gas del forno. Il carbonio diffonde e resta distribuito in piccoli noduli ai giunti dei cristalli di ferrite ( globulizzazione della grafite ) ed é perciò assai meno dannosa della grafite in filamenti e lamelle.-

I due processi americano ed europeo essenzialmente diversi, poiché con il primo quasi tutto il carbonio originario rimane nella ghisa, mentre nel secondo viene eliminato più o meno completamente. Poiché il processo di ossidazione è assai lento; il metodo europeo si segue soltanto per pezzi sottili, che possono essere decarburati in un tempo ragionevole; l'americano si preferisce invece per pezzi di maggior spessore.-

#### PER VIA CHIMICA.

In una ghisa grigia piccole quantità di Mg ( 0,04-0,05% ) trasformano la grafite lamellare in grafite globulare. L'effetto del Mg è di alterare la struttura della ghisa: la grafite a fiocchi grossolani originariamente presente nella ghisa, viene modificata, per dare dapprima fiocchi spessi a spigoli arrotondati e successivamente corpi rotondi ( da cui il nome di ghisa sferoidale ).

Si arriva a carichi di rottura di 70-100 kg/mm<sup>2</sup>

la difficoltà del processo è dovuta alla introduzione del Mg nella ghisa, dato l'effetto esplosivo del Mg. Si usano due metodi:

1) Si introduce al fondo della siviera una lega di Mg-Ni ( si è scelto Ni come legante del Mg per la sua solubilità nella ghisa e affinità per il Mg ) e vi si cola sopra la ghisa, che scioglie la lega.

2) Si aggiunge direttamente il Mg, ma in siviera chiusa e sotto pressione.

Se non si elimina tutto il carbonio dal Fe si ha una matrice perlitica che è possibile temprare ottenendo una matrice martensitica.

Facendo rinvenire assorbite la martensite si può ottenere un prodotto tenacissimo.

Introducendovi nella ghisa del Ni si può estendere l'area gamma ( il Ni è un elemento gamma-geno ) e quindi avere una matrice austenitica.-

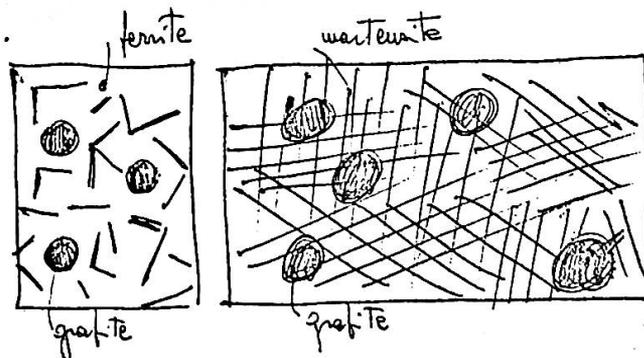


diagramma delle caratteristiche elastiche

MATERIALI MAGNETICI

Se un pezzo di ferro dolce è messo in un campo magnetico il magnetismo viene in esso prodotto ed alle sue estremità appaiono due poli nord e sud. Se i poli indotti hanno entrambi massa magnetica  $m$  e la lunghezza del ferro è  $l$ , il suo momento magnetico è:

$$M = ml \quad (\text{weber.metro})$$

Possiamo definire l'intensità di magnetizzazione del ferro, definito con  $I$ , come il momento magnetico per l'unità di volume; per cui se il volume è  $V$  e la sezione è  $A$  risulterà

$$I = M/V = ml/V \approx m/A \quad (\text{weber/metro}^2)$$

Cosichè l'intensità di magnetizzazione può anche essere definita come la massa magnetica per unità di superficie.

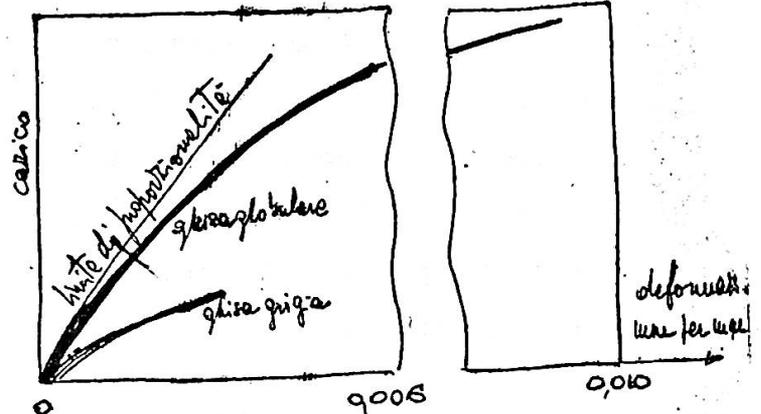
Prendiamo una sfera di un centimetro di raggio ammettendo che nel suo centro vi sia un polo unitario ( polo unitario è un polo che esercita nel vuoto la forza di repulsione di una dine su un analogo polo posto alla distanza di un centimetro); conveniamo che attraverso ogni unità di superficie la linea di forza che passa sia una sola.

Poichè l'area sferica è  $4\pi r^2$  le linee di forza nel caso considerato saranno  $4\pi$  (r=1). Se la massa non è unitaria le linee di forza saranno  $4\pi I$

Si abbia un solenoide all'interno del quale sussista il campo  $H$  se introduciamo nel solenoide un qualunque materiale, l'intensità del campo è soggetta a variare assumendo il valore :

$$B = H + 4\pi I$$

Identificando la ~~linea~~ densità delle linee di forza con l'intensità del campo  $H$  vedremo che l'introduzione del materiale nel solenoide porterà ad una variazione nella densità delle linee che ora sarà maggiore



per la presenza di tutte quelle linee che insorgono in seguito alla magnetizzazione del corpo.  $B$  prende in nome di induzione magnetica e rappresenta in numero delle linee di forza per unità di superficie della materia.  $B_i = B - H = 4\pi I$  rappresenta l'induzione ferrica, ossia quella parte di induzione dovuta alla presenza del corpo ed alla sua magnetizzazione. Prende il nome di permeabilità magnetica il rapporto:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

che una quantità caratteristica nei riguardi dell'induzione; essa può anche scriversi:  $\mu = 1 + 4\pi \frac{I}{H}$

ove il termine  $I/H = \chi$  rappresenta la suscettività magnetica ( $10^{-6}$ ) poichè i valori di  $\chi$  e  $\mu$  variano fortemente da un materiale all'altro esse possono servire da base ad una classificazione degli elementi in tre categorie:

1) Sostanze di-amagnetiche:  $\chi$  piccolo e minore di zero  $\mu < 1$ . Queste sostanze sono facilmente respinte da un campo magnetico ( Cu, Ag, Au, Bi ) dato che si crea in esse un campo elettrico contrario al campo stesso.

2) Corpi paramagnetici:  $\chi$  piccolo e maggiore di Zero sono facilmente attratte da un campo magnetico ( metalli alcalini ed alcalino-terrosi ).

3) Sostanze ferro-magnetiche:  $\chi$  grande e maggiore di zero Sono fortemente attratti da un campo magnetico.

Il ferro magnetismo non è il risultato diretto di proprietà intrinseche possedute dagli atomi metallici ma trae la sua origine dalla collettività ordinata degli atomi che formano i cristalli metallici.

La base delle proprietà magnetiche è lo spin elettronico che rappresenta la rotazione dell'elettrone su se stesso con conseguente insorgere di un campo magnetico in direzione coincidente con l'asse di rotazione dell'elettrone. Per cui tutti gli elettroni che avvolgono l'atomo possiedono un proprio momento magnetico il che vuol dire che agli effetti dei campi magnetici si comportano come piccoli magneti permanenti.

Però questi momenti magnetici elettronici, in genere non danno luogo ad un momento magnetico risultante dall'atomo a cui appartengono, per il fatto che, per quasi tutti gli elementi del sistema periodico, nell'interno della nube elettronica che avvolge l'atomo si ha compensazione reciproca, con effetto esterno nullo.

perché un metallo possa magnetizzarsi, è necessario che gli atomi che esso contiene, abbiano un certo numero di spin orientato nella direzione del campo magnetico.

Ma noi sappiamo che il numero massimo di elettroni che possono stare su un'orbita è 2; inoltre questi due elettroni debbono avere spin opposti ( principio di esclusione di Pauli ).

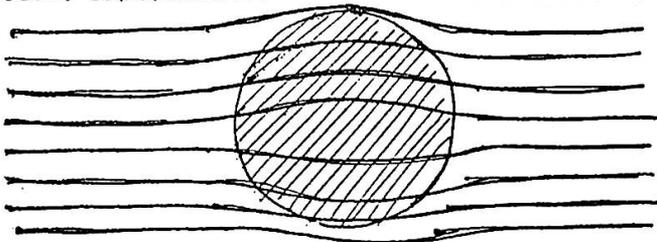
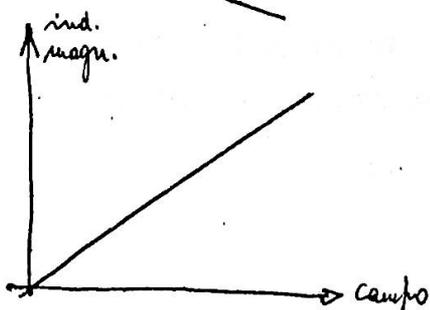
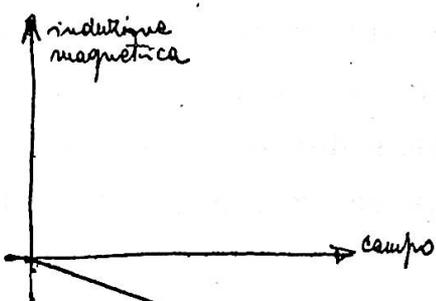
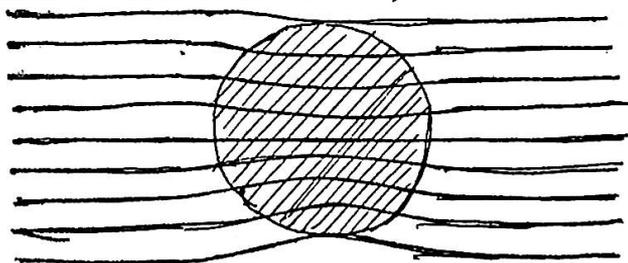
Ne risulta che la possibilità di magnetizzazione di un metallo è legata alla possibilità che negli atomi vi siano disponibili delle orbite che possano essere occupate da elettroni singoli.

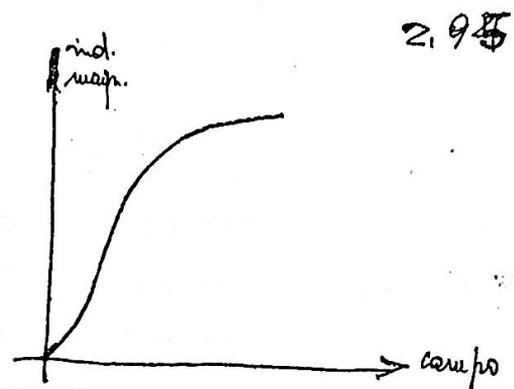
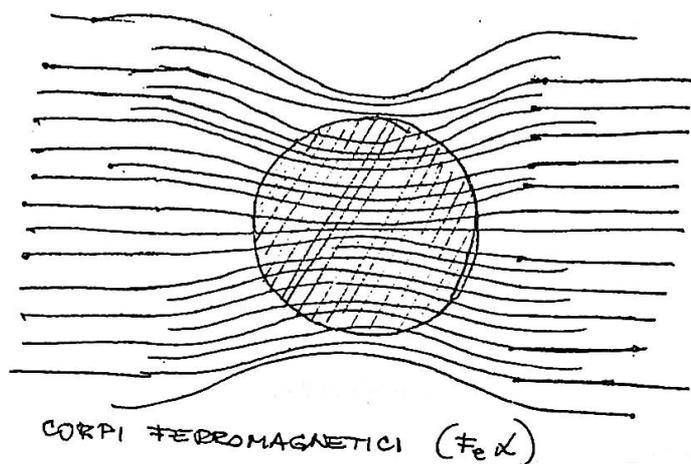
Questo fenomeno di natura elettronica dà una spiegazione del perché possa essere  $\chi > 0$  cioè  $B > H$  ( infatti se  $\chi > 0$ ,  $\mu > 1$  per cui  $B > H$  )

Cosa che si verifica quando il corpo è costituito da tanti magneti elementari che incrementano il campo  $H$ .

Vediamo l'andamento del campo  $H$  dopo l'introduzione nel campo di una delle tre categorie di elementi.

CORPI DIAMAGNETICI

CORPI PARAMAGNETICI ( $\mu > 1$ )



Nei corpi ferro magnetici i valori dell'induzione all' aumentare del campo assumono valori elevatissimi. La curva di magnetizzazione sale velocemente per tendere ad un valore limite costante ( limite di saturazione magnetica).

Differenze fra 1) 2) 3) .

Immaginiamo un corpo paramagnetico in un campo magnetico  $H$  si avrà una orientazione dei momenti magnetici dei vari atomi. Tanto più facile risulterà orientare i vari magnetini, tanto più il materiale avrà caratteristiche vicine ai corpi ferro magnetici, quindi per far passare un corpo da paramagnetico a ferromagnetico occorrerà ~~umentare~~ orientare un numero assai grande di magnetini. La differenza basilare tra sostanze para- e ferro- sta nel fatto che le prime hanno un numero limitato di spin orientati, mentre le seconde ne hanno molti.

Dato che la differenza tra para- e ferro- è nell'ordine di disordine ed ordine, la temperatura ha sul fenomeno una notevole influenza. I gas rari sono diamagnetici perché hanno tutti gli spin compensati e quindi non saranno mai magnetici.

Alla tem. ordinaria il numero degli elementi che sono ferro- è molto basso, sono Fe, Co, Ni, Gd ( terra rara ). Si può parlare di ferro magnetismo solo allo stato solido per cui esso è in relazione ad un fenomeno cooperativo tra i vari atomi.

La fisica moderna ha approfondito molto questi fenomeni e si è trovato che i corpi magnetici hanno gli elettroni che determinano il magnetismo, situati nel livello d.-

Bisogna precisare che i vari spin di un atomo non sono indipendenti ed interagiscono tra di loro sotto la azione di forze molto complesse (di natura quantomeccanica). Si dimostra che tali forze favoriscono l'orientamento solo quando il rapporto:

È maggiore di 1,5 e gli unici elementi che soddisfino a questa condizione sono: Fe, Co, Ni, Gd.

Come si vede il magnetismo è una proprietà che dipende non solo dalle proprietà degli atomi come tale, ma anche in maniera fondamentale, dal modo come gli atomi sono aggregati e disposti. Il ferro nella forma allotropica

gamma non è magnetico perché gli atomi sono più ravvicinati ( $2,5 \text{ \AA}$ ) rispetto a quelli del ferro ordinario alfa ( $2,86 \text{ \AA}$ ) e per tanto il suo rapporto è più piccolo di 1,5.

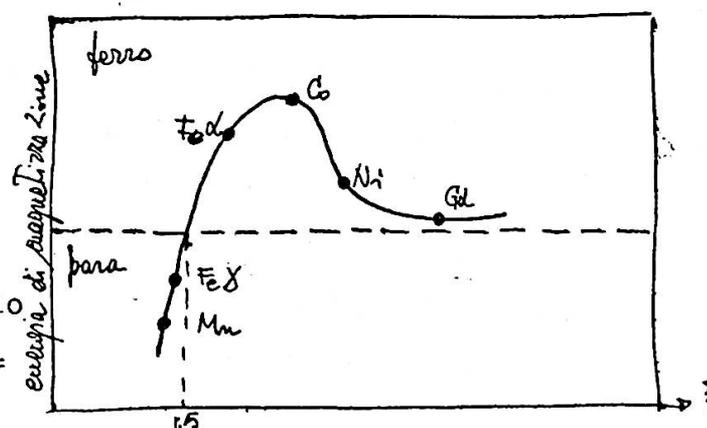
Il Mn allo stato puro non è ferromagnetico, lo diviene in alcune leghe speciali per il fatto che altri componenti delle stesse leghe agiscono nel senso di aumentare, nel reticolo cristallini, le distanze reciproche degli atomi del manganese.

D'altra parte è possibile rendere amagnetico un metallo ferromagnetico soltanto sottoponendolo ad una compressione meccanica capace di ridurre convenientemente le distanze interatomiche.

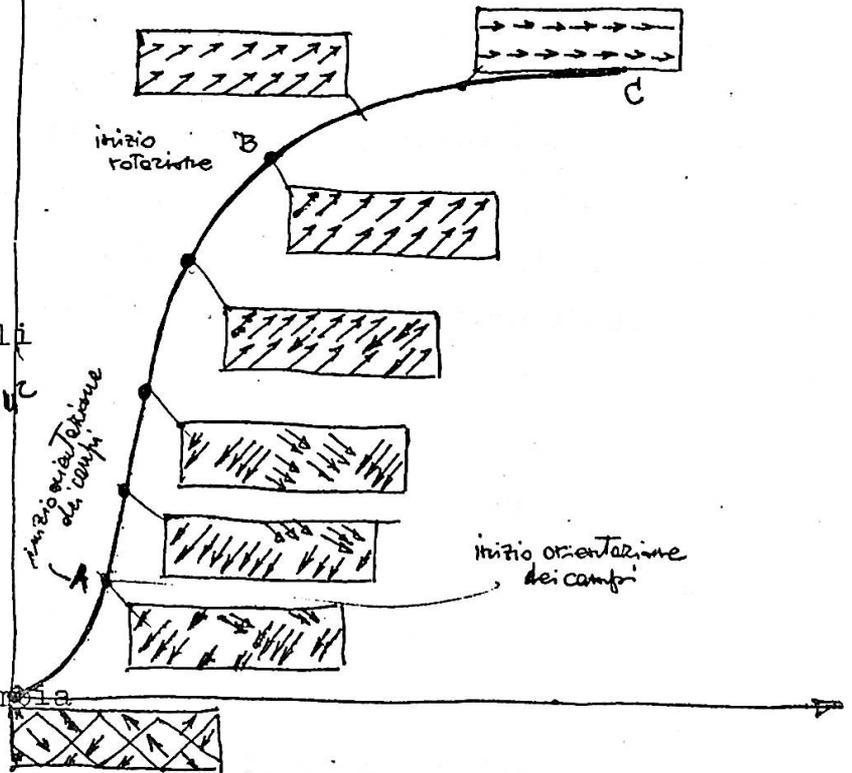
Abbiamo visto il grafico rappresentante la variazione dell'induzione magnetica in funzione del campo: per prima cosa si nota in esso che la suscettività nei materiali ferromagnetici non è una costante, ma dipende dal campo; altrimenti si sarebbe avuto, per il grafico in questione una linea retta come nei primi due casi.

Inoltre al di sopra di un certo valore di H gli incrementi dell'induzione divengono sempre più piccoli, fino a che, comunque cresca H, l'induzione rimane costante e si suol dire che si è raggiunta la saturazione magnetica della barretta di metallo.

$$\rho = \frac{\text{distanza tra gli atomi}}{\text{raggio della nuvola di carica elettrica (atomo)}} \quad (\text{atomo})$$



Per poter interpretare teoricamente l'andamento della curva di magnetizzazione è stata introdotta da Weiss l'ipotesi secondo cui i cristalli dei metalli ferromagnetici sono divisi in piccole regioni o domini (elementi di volume visibili al microscopio:  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$   $\mu\text{m}^3$  con tutti gli spin concordeamente orientati) che si comportano come minuscoli magneti permanenti.



Da un dominio all'altro cambia l'orientamento degli spin

La natura delle forze che tendono ad orientare tutti gli spin di un elemento di volume (magnetoni di Weiss) non è né elettrica né magnetica né meccanica, ma una forza di scambio di natura quanto meccanica analoga a quelle che determinano la valenza.

In condizioni normali quando il cristallo non appare magnetizzato, i domini sono orientati a caso uno rispetto all'altro in tutte le direzioni e quindi statisticamente gli effetti dei vari domini si compenseranno per cui il cristallo apparirà complessivamente non magnetizzato.

Per bassi valori del campo H si verificherà che quei domini che inizialmente si trovano favorevolmente orientati rispetto alla direzione del campo magnetizzante, si espanderanno a spese dei domini circostanti non orientati favorevolmente e quindi statisticamente cesserà la compensazione e l'induzione del cristallo andrà crescendo. Da un certo momento in poi; man mano che H cresce (alti valori di H nelle vicinanze della saturazione) i domini cominceranno

ad orientarsi gradatamente nella direzione di  $H$  cioè gli spin ruoteranno simultaneamente disponendosi paralleli ad  $H$ .

All'inizio i domini orientati saranno pochi, poi il loro numero crescerà fino a che tutti saranno orientati nel senso di  $H$ .

Allora ogni ulteriore aumento di  $H$  diverrà inefficace al fine di un incremento della induzione magnetica.

Il processo di orientazione può venire riassunto in tre stadi principali:

I stadio

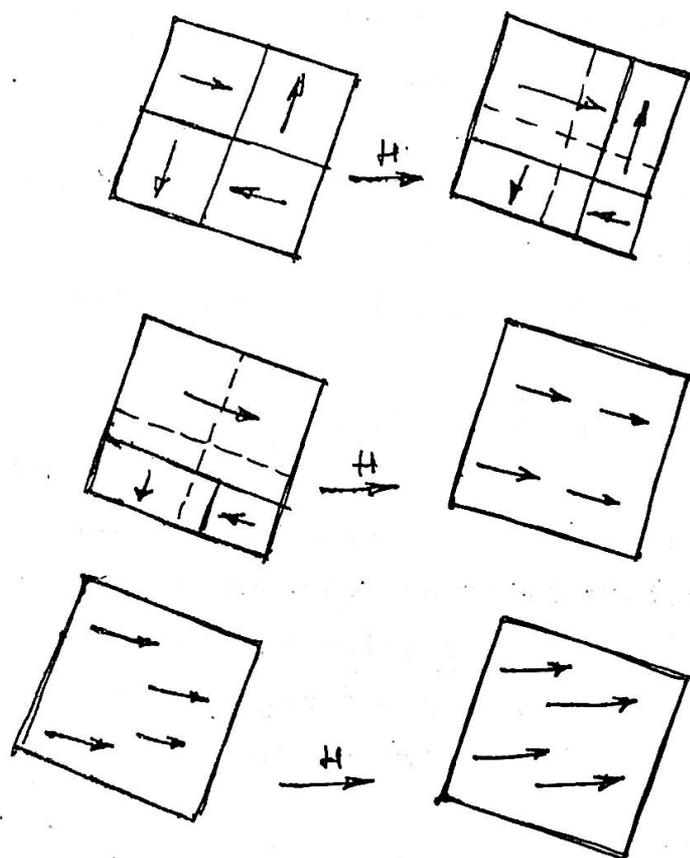
Magnetizzazione iniziale ( corrisponde al tratto OA )

2 stadio

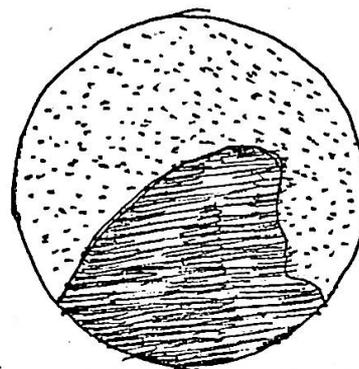
orientazione di i campi ( corrisponde al tratto AB )

3 stadio

Rotazione degli spin ( corrisponde al tratto BC ed oltre )



AL MICROSCOPIO

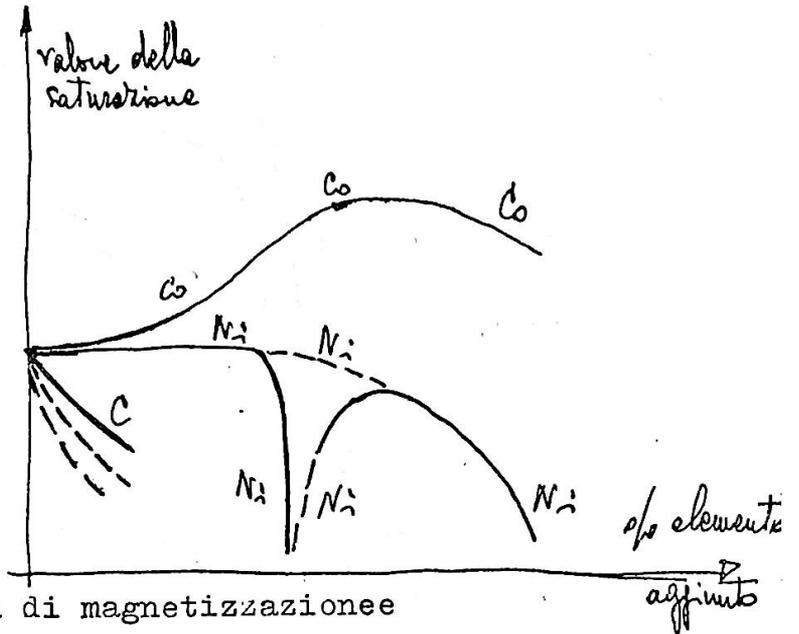


Un corpo ferro-magnetico quindi, che venga posto in un campo H subirà l'orientazione dei propri domini di Weiss ( non quella dei singoli spin come nelle sostanze paramagnetiche) per cui l'induzione magnetica crescerà molto rapidamente.

Fra tutti i materiali quello che ha max  $B_i$  è il ferro.

Se poi ad esse aggiungiamo altri elementi si ha che il valore max  $B_i$  (saturazione intrinseca) risulterà minore; ad esclusione però dall'aggiunta di una determinata % di Co che per un certo intervallo

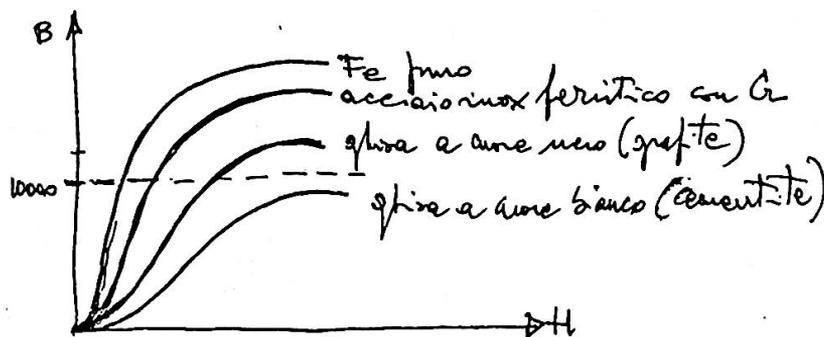
	$I_s$	$B_i = 4\pi I_s$
Fe	1720	21600
Ni	1312	6450
Co	1446	18200
Gd	1560	19620



innalzerà il valore della saturazione intrinseca del Fe.

Anche ad un abbassamento della curva di magnetizzazione di un materiale ferromagnetico porta l'inclusione, nel materiale, di aria o altri elementi non ferromagnetici.

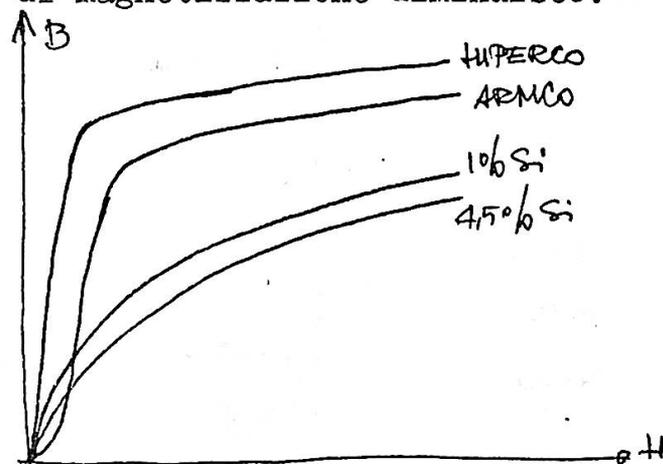
Nella curva di magnetizzazione delle ghise malleabili il carbonio determina un sensibile abbassamento specie per piccoli valori del campo. Tale abbassamento risulta ancora + accentuato qualora si aggiunga al Fe del C combinato (cementite) come avviene nelle ghise bianche.-



L'acciaio inossidabile ferritico con Cr presenta un abbassamento della curva di magnetizzazione in quanto si è aggiunto un materiale non ferromagnetico che è il Cr (composizione dell'acciaio inossidabile ferritico in figura: 12,47 Cr, 0,3 Ni 0,42 Mn 0,46 Si 0,1 C).

Ci sono materiali non ferromagnetici che in leghe opportune possono dare materiali magnetici per opportune distanze interatomiche.

Consideriamo le leghe FeSi: notiamo che all'aumentare della % di Si presente la curva di magnetizzazione diminuisce.

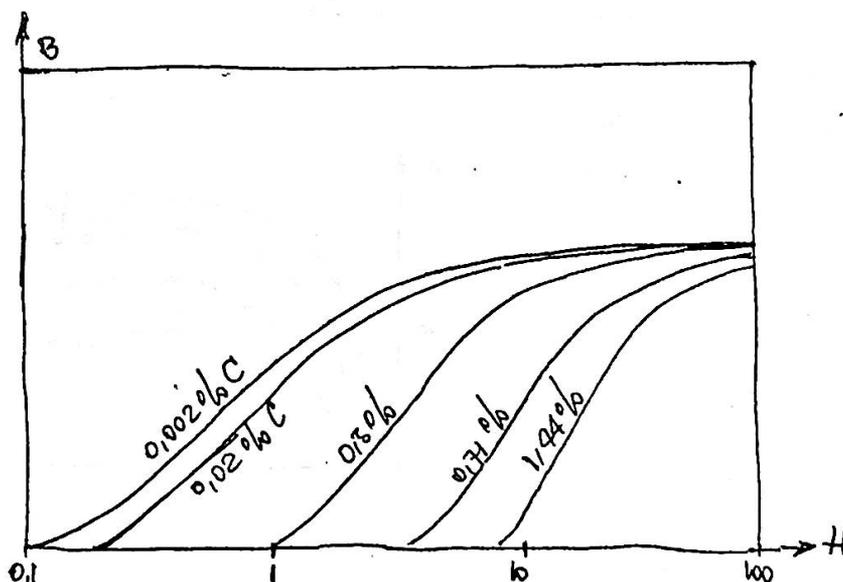


Se però consideriamo una lega FeCo al 35%Co (Hiperco) notiamo che si ha un sollevamento della curva rispetto a quella del Fe tecnicamente puro.

Vediamo ora come varia la curva di magnetizzazione per leghe Fe elettrolitico + C (grafite) (Fe elettrolitico è chimicamente puro)

Aumentando la % di C la variazione è particolarmente sentita nella zona dei piccoli campi, mentre nella zona degli alti campi non si hanno sensibili variazioni.

Hanno importanza nel caso vengano richiesti materiali che presentino già un elevato valore di B anche per piccoli campi.-



Ma studiamo ora il fenomeno inverso alla magnetizzazione e cioè il passaggio dal ferromagnetismo al paramagnetismo. Il ferro  $\alpha$ , ferromagnetico diventa, ad una certa temp., paramagnetico senza che la sua struttura atomica cristallina subisca delle variazioni ( $Fe \alpha \rightarrow Fe \beta$ ); questo fenomeno della variazione delle proprietà magnetiche non accompagnata da sensibile variazioni di ordine reticolare è spiegabile sotto il punto di vista dei domini di Weiss.

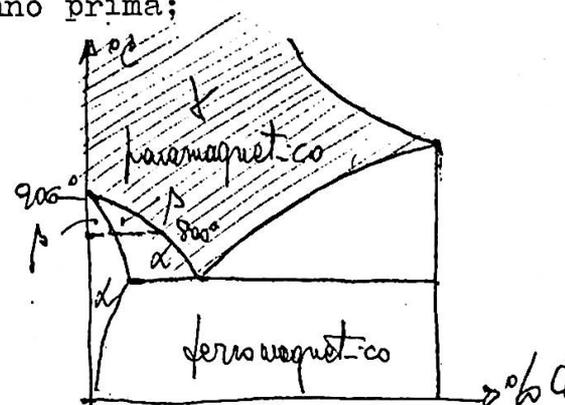
Gli spin se da un lato sono sollecitati a mantenersi // sotto l'azione della magnetizzazione di cui si è fatto cenno prima; dall'altro sono sollecitati a perdere l'orientamento sotto l'azione dell'energia cinetica proveniente dall'agitazione termica.

Se prevale l'energia di magnetizzazione gli spin si mantengono // e quindi il gruppo di atomi cui appartengono, ammetterà un momento magnetico risultante.

Se invece prevarrà l'azione disordinatrice dell'agitazione termica, gli spin non saranno più // e pertanto il momento magnetico risultante sarà nullo. Tenendo presente che l'agitazione termica va crescendo colla temp. c'è da aspettarsi che ogni metallo ferromagnetico al di sopra di una certa temp. cessa di essere tale e si comporti come un metallo amagnetico.

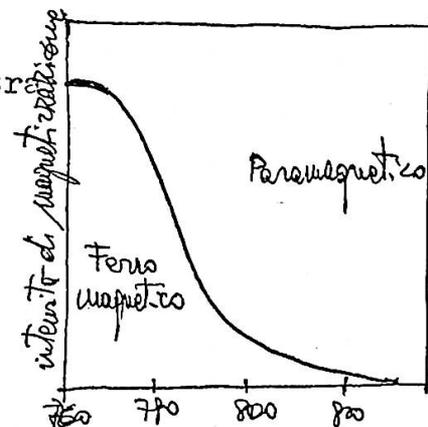
Effettivamente avviene proprio così e la temp. critica, caratteristica di ogni metallo ferromagnetico, si chiama punto di Curie o punto di trasformazione magnetica.

Sperimentalmente si rileva che la trasformazione magnetica al punto di Curie avviene in modo piuttosto repentino e ciò a prima vista può sorprendere dato che l'energia cinetica cresce linearmente colla temp. sembrerebbe che parimenti graduale dovrebbe essere il passaggio dallo stato ferromagnetico a quello amagnetico. Ma ogni sorpresa viene meno se si tiene che l'orientazione favorevole degli spin appartiene alla categoria dei fenomenicooperativi. Quando gli spin sono equiorientati



sono sotto l'azione del campo, di forze da loro stessi generate, che è tanto + intenso quanto + elevato è il numero degli spin orientati. Mentre la Temp. sale e si va avvicinando al punto di Curie, avverrà che ad un certo momento le forze dovute all'energia di magnetizzazione cominceranno ad essere sopraffatte da quelle dovute all'energia cinetica e quindi qualche spin comincerà a perdere l'orientamento del gruppo, con il risultato immediato di indebolire il campo di forze che tiene equiorientati gli spin.

Questo indebolimento delle forze interagenti tra gli spin li farà + facile pre a dell'azione disordinata dell'agitazione termica e questo farà sì che nuovi spin perderanno l'orientamento con un nuovo indebolimento delle forze che tengono orientati i rimanenti e così via in un crescendo a catena del disordine fino alla distruzione di ogni magnetizzazione.-

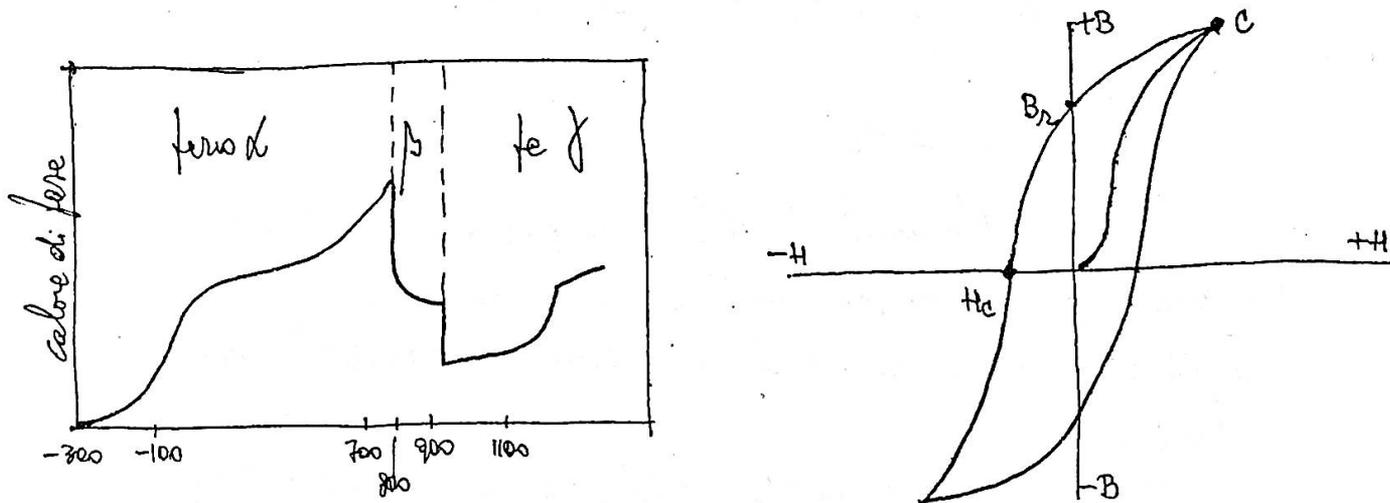


Dal punto di vista termodinamico il passaggio dall'ordine al disordine avviene con un aumento di entropia e con una variazione del calore specifico. La curva del calore specifico in funzione della temp. presenta due discontinuità in corrispondenza di 800° e 906°. Queste discontinuità testimoniano che a quelle temp. il ferro subisce due trasformazioni di fase delle quali la prima (800°) interessa la struttura cristallina, riguarda solo le proprietà magnetiche (mentre la seconda (906°) da corpo centrato a facce centrate).

#### ISTERESI MAGNETICA

I fenomeni di formazione delle regioni di Weiss non sono reversibili per cui sottoposto un materiale ferromagnetico ad un det. campo  $H$  e giunti alla saturazione, se facciamo diminuire  $H$  fino a zero vedremo che non tutti i domini di Weiss risulteranno disorientati, per cui anche ad un campo nullo il materiale presenterà una magnetizzazione residua (particolarmente elevata nei materiali temprati che, essendo soggetti a tensioni interne opporranno una certa difficoltà al processo di disordinamento dei domini al decrescere del campo  $H$ ).-

Quindi per ottenere un completo disordine nei domini occorrerà far variare il campo fino ad un certo valore  $H_c$  che viene detto forza coercitiva, di conseguenza parte del lavoro elettrico lo perderò per disorientare o ordinare i domini. Un'altra fonte di perdite è data



dal fatto che si manifestano le correnti indotte di Foucault che si originano in corrente alternata, infatti:

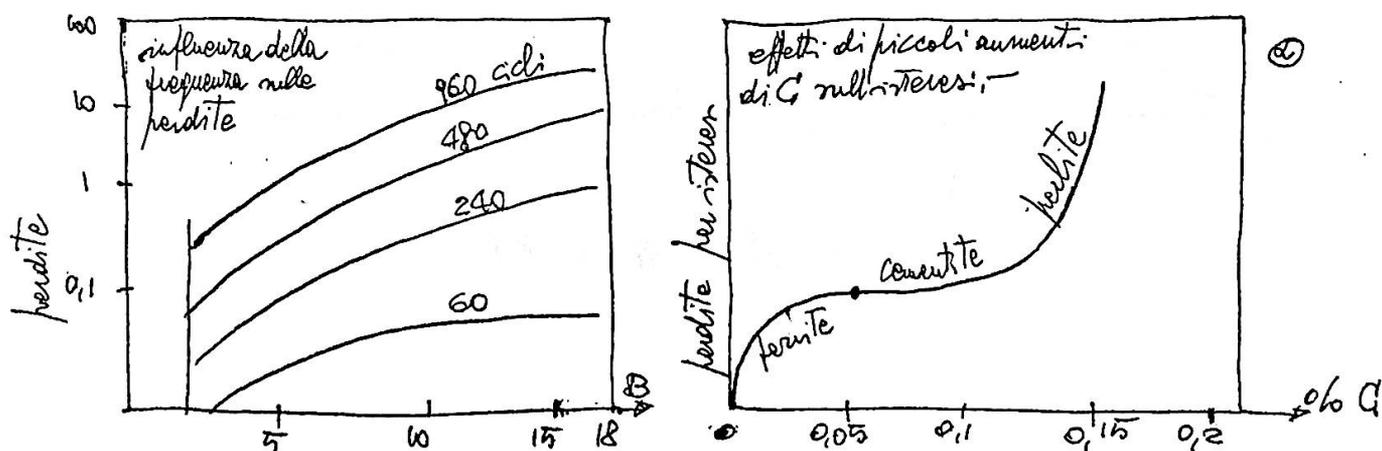
$$\text{perdita } P = \frac{K B^2 f^2 t^2}{\rho} \quad \text{ove: } f \text{ è la frequenza; } t \text{ lo spessore}$$

$$\rho \text{ la resistività elettrica}$$

L'insieme dei due fenomeni costituisce una vera e propria dissipazione di energia e si indica con perdite magnetiche in calore.-

Per diminuire le perdite di Foucault possiamo operare su  $t$  o su  $\rho$ .

Operando su  $t$  arriveremo a materiali di spessore molto ridotto, oppure a materiali laminati; operando su  $\rho$  avremo materiali ad alta resistività elettrica. Per diminuire le perdite per isteresi occorre preparare dei materiali nei quali si possa facilmente invertire il senso dei domini di Weiss e quindi, rispetto ad altri materiali, a parità di



## IL CICLO D'ISTERESI COME CALORE

porta la densità di energia del campo come:

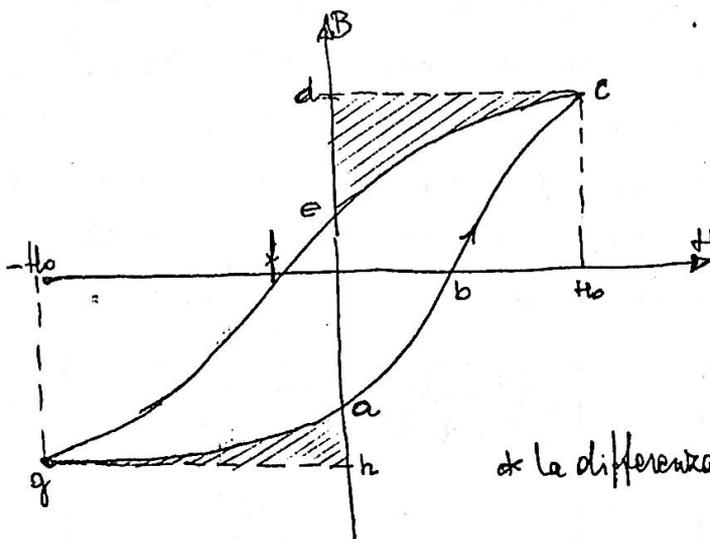
$$E = \int_0^H H dB \quad H = H(B)$$

$$dE = H dB$$

esso rappresenta l'equivalente del lavoro che occorre spendere per creare, per esempio mediante opportune correnti, il campo magnetico stesso a partire da una condizione iniziale o zero o nulla.

Prendiamo un solenoide, se il nucleo è para- o dia- magnetico l'energia magnetica immagazzinata viene integralmente restituita e ritorna sotto forma di energia della extracorrente di chiusura.

Per un solenoide ferromagnetico, come da grafico, l'energia restituita durante la smagnetizzazione è minore di quella assorbita durante la magnetizzazione.



Infatti

da  $H \rightarrow H_0$   
 assorbe energia pari all'area  $abcdea$

da  $H_0 \rightarrow 0$   
 restituisce  $cde$

da  $0 \rightarrow -H_0$  assorbe  $efghae$

da  $-H_0 \rightarrow 0$  restituisce  $gah$

\* la differenza è il ciclo e va in calore

Dunque ciclo d'isteresi il + stretto possibile.

$B_{max}$  debbono avere valore minimo della forza coercitiva ed il che comporta anche un valore minimo nei riguardi dell'area del ciclo (si sono trovati dei risultati interessanti utilizzando materiali di Fe-Ni, ma vedremo che i più idonei sono quelli Fe, Si ).

Studiamo ora l'influenza del carbonio nelle perdite per isteresi.

Nella storia dello studio per l'eliminazione delle perdite totali si notano due punti fondamentali:

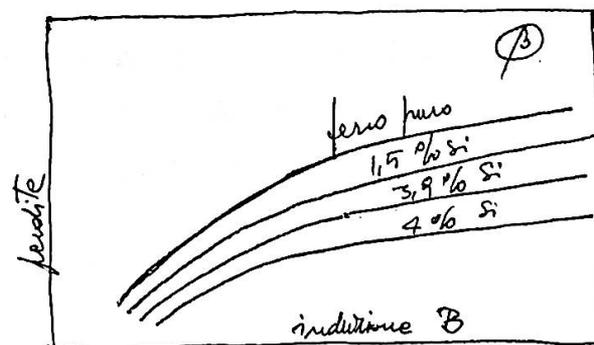
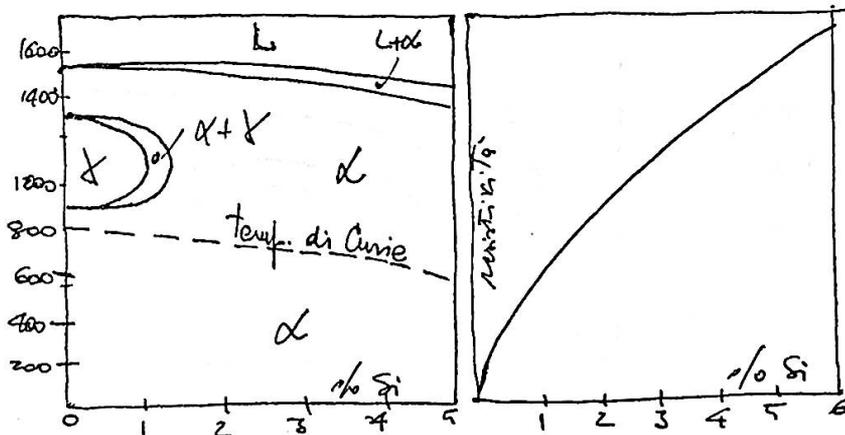
- 1) Adozione di lamierini di Fe, Si,
- 2) adozione di lamierini di Fe-Si orientati.

% C	perdite Watt/kg di materiale	anno
1	3	1890
0,5	1,3 + 1,5	1905
0,03 *	0,8	recentemente
	0,4	al giorno d'oggi

Ai fini di eliminare le perdite totali \* con lamierini di Si dovute alla presenza del C si è introdotto il Si che essendo un elemento alfa genero permette di avere prevalentemente un materiale ferritico cui corrisponde il valore minore di perdita ( vedi grafico  $\alpha$  ).

Inoltre il Si essendo un elemento grafittizzante tende a dissociare la cementite grafittizzandola evitando così la formazione di carburi molto dannosi.

Ma gli effetti benefici dell'Si non si limitano solo a quelli ora visti in quanto esso contribuisce a ridurre le perdite dovute alle correnti di Foucault dal momento che aumenta la resistività del materiale per cui queste ultime sono impedito a circolare in esso.



In fine esso conferisce al materiale un'area del ciclo di isteresi molto piccola (riducendo così notevolmente le perdite per isteresi) senza abbassare sensibilmente il valore della saturazione intrinseca ( $B_{max}$ ) infatti come si può vedere dal grafico (b) la diminuzione dell'induzione per l'introduzione dell'Si non è tale da diminuire i vantaggi che si hanno nella diminuzione delle perdite. L'aggiunta di Si fino ad una determinata percentuale non fa variare sensibilmente la temperatura di Curie oltre tale percentuale il punto di Curie comincia a decrescere data l'abnorme % di Si aggiunta.

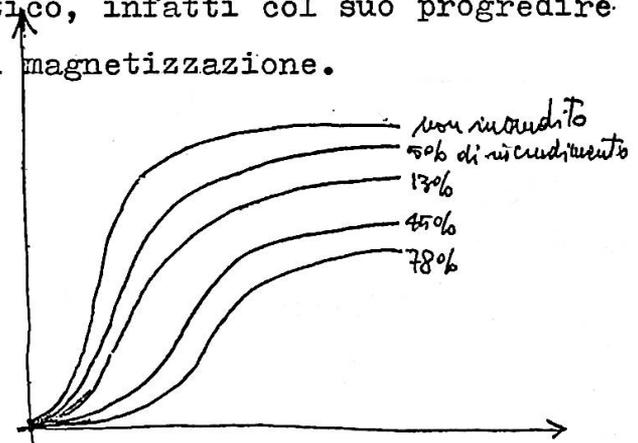
Per evitare le correnti di Foucault il materiale Fe, Si viene ridotto in lamierini e questo fatto obbliga a tener conto delle proprietà

o/o Si	Forza coercitiva	Saturazione	A%	Strizione
1,5	0,52	20,9	—	—
3,3	0,49	20,4	—	—
3,9	0,58	19,9	—	—
4,6	0,39	19,5	—	—
0,01	—	—	53	81,5
0,8	—	—	50	91,5
-----				
2,73	—	—	19	15,5
4,39	—	—	0	11,2

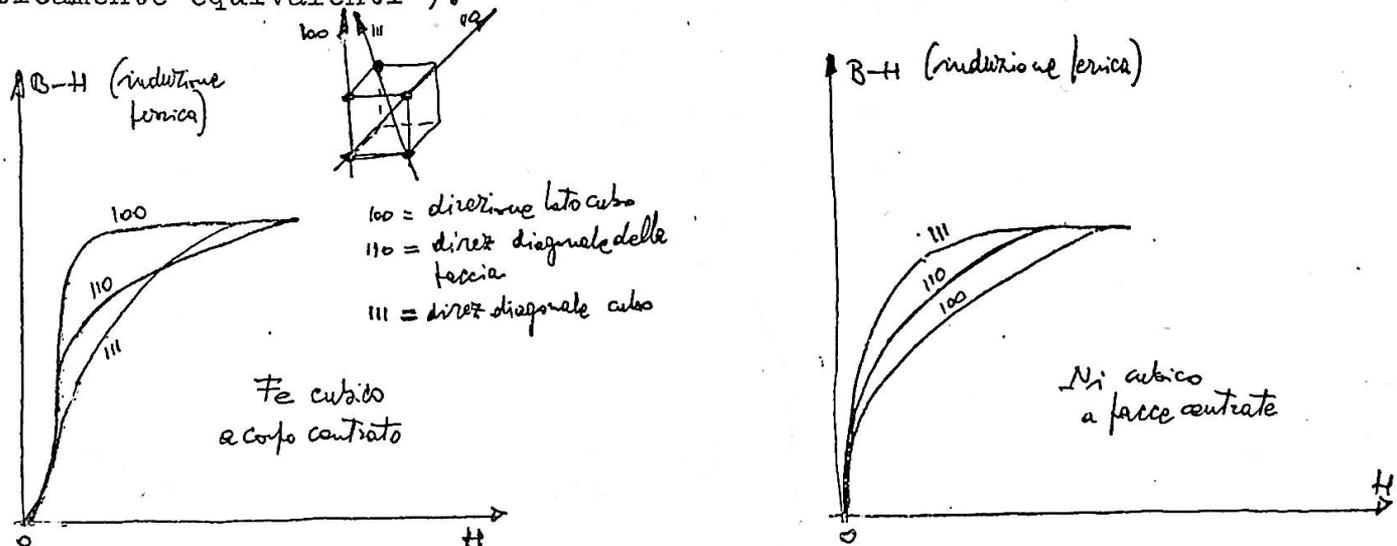
plastiche del materiale che variano in modo notevole oltre una data % di silicio.

Vediamo quindi che le caratteristiche meccaniche impongono restrizioni sulle percentuali di Si da porre nell' Fe. L'incrudimento ~~non~~ è contro produttore dal punto di vista magnetico, infatti col suo progredire porta ad un peggioramento delle curve di magnetizzazione.

Fino ad ora abbiamo trattato gli effetti dei lamierini di Fe-Si, vediamo ora il perchè dell'introduzione dei lamierini di Fe-Si orientati.-



La curva di magnetizzazioni di un materiale non é indipendente dalla direzione del campo rispetto agli assi del cristallo di materiale ( un cristallo del materiale non é isotropo rispetto al campo, noñ caso del Fe ciò equivale a dire che le tre dimensioni del cubo non sono magneticamente equivalenti ).



la curva di magnetizzazione ( a sin. ) é max quando il cristallo presenta gli spigoli delle facce nella direzione del campo. Teoricamente il valore dell'induzione magnetica raggiungerebbe il suo valore max. quando tutti i cristalli di un certo materiale fossero concordemente orientati e, nel caso del Fe tutti presentassero gli spigoli delle facce nella direzione del campo. Nel caso del Ni avviene il contrario di quanto avviene per il Fe.

Nel caso del Fe-Si cubico a corpo centrato per avere una induzione ferrica uguale a 15 occorrono 0,1 oersted se i cristalli hanno gli spigoli delle facce nella direzione del campo, mentre ne occorrono 100 se i cristalli presenteno una diagonale del cubo nella direzione del campo. Si capisce quindi che se potessimo costruire un lamierino con tutti i cristalli orientati potremmo sfruttare al massimo le proprietà magnetiche del materiale che costituisce il lamierino.

Ciò si può ottenere mediante il seguente processo:

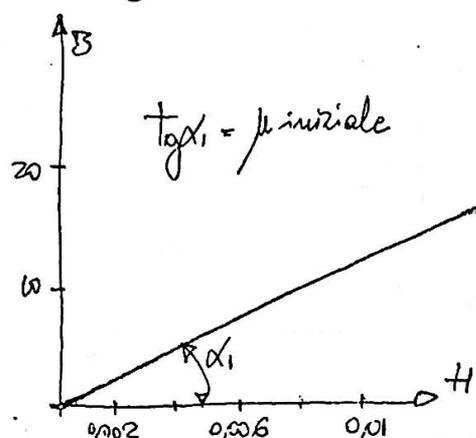
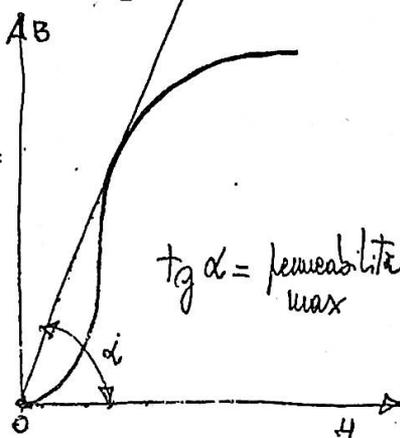
- 1) Lavorazione a freddo con inacidimento
- 2) Ricristallizzazione con ricottura in modo che i nuovi cristalli abbiano la tendenza a sorgere orientati ( il massimo risultato si ottiene quando la ricristallizzazione viene effettuata in un campo

magnetico)/

Già nel 1930 si era operata una laminazione a freddo col 30% di deformazione e successiva ricottura a 900° in atmosfera di H<sub>2</sub>. I migliori risultati si ottengono però con la ricottura in campo magnetico.

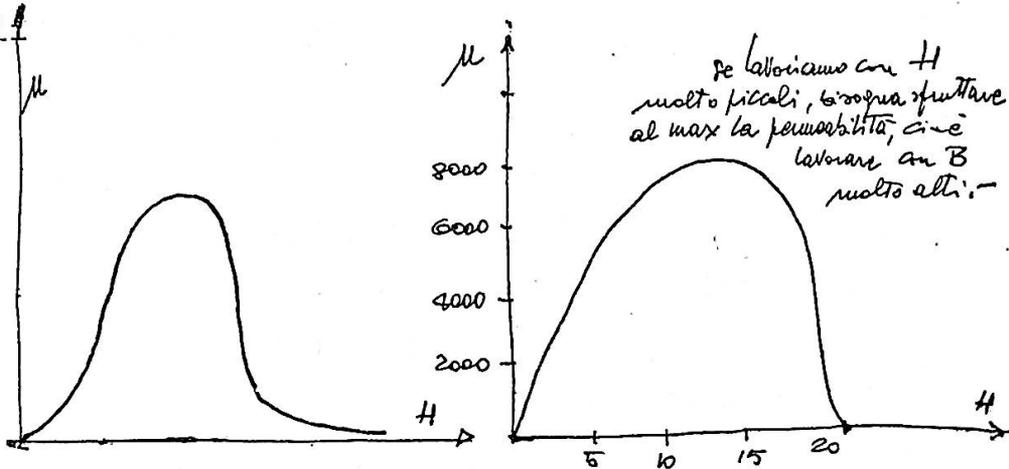
Abbiamo definito la permeabilità magnetica come rapporto tra l'induzione magnetica ed il campo magnetico per cui nel diagramma dei materiali ferromagnetici si identifica col coeff. angolare della retta che unisce l'origine col generico punto della curva di magnetizzazione

In corrispondenza a campi molto bassi la curva di magnetizzazione si identifica con una retta per cui risulta costante (il valore corrispondente  $tg \alpha_1$  si chiama permeabilità iniziale).



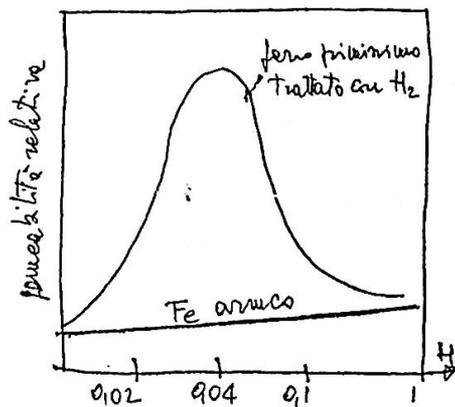
Nella tecnica oltre alla permeabilità iniziale interessa la perm. massima che si ottiene quale tangente dell'angolo che la retta che esce dall'origine ed è tg. alla curva forma con l'asse H

Vediamo ora la variabilità di  $\mu$  con H e con B. Sulle caratteristiche magnetiche del Fe le impurezze hanno importanza fondamentale: come si vede dalla tabella la differenza



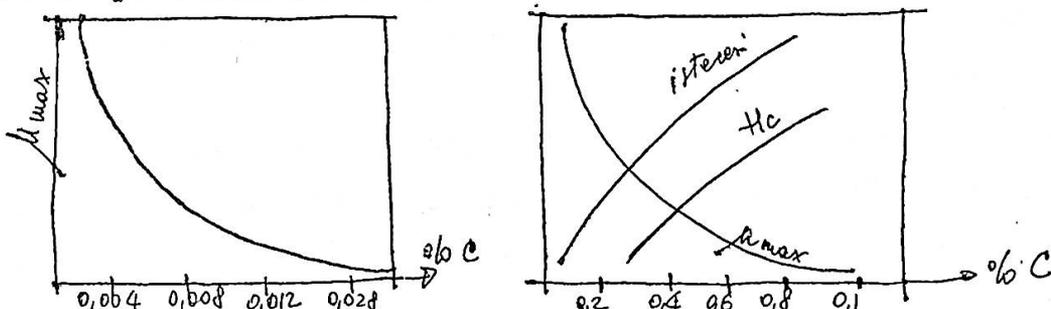
tra i due ferri puri, quello commerciale (ARMCO) e quello elettrolitico è grande. Infatti il ciclo di isteresi del 2° è ridottissimo;  $\mu$  molto elevata;  $H_c$  e le perdite per isteresi minime.-

	$\mu_0$	$\mu_{max}$	$H_c$	perdite per isteresi
Fe ARMCO	250	3000	1,5	5000
Fe PURISSIMO	4000	20'000 180'000	0,03	250

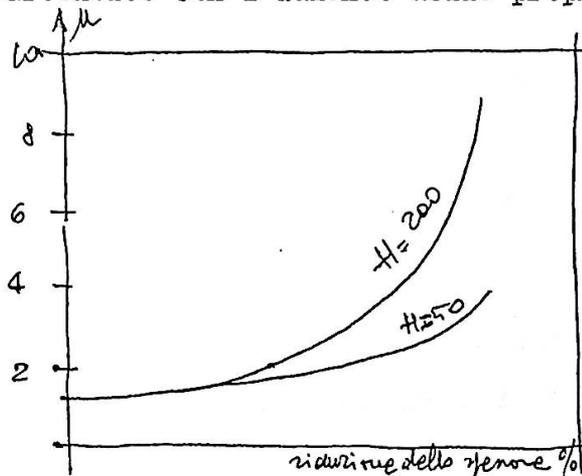


Il ferro chimicamente puro è carissimo. Da qui la necessità di avere materiali che in presenza di piccoli campi abbiano valori di  $\mu$  grandi e di conseguenza anche di B. Si è risolto il problema con leghe di Fe-Ni.

Gli effetti poi, del carbonio anche in quantità piccolissima sono enormi, per cui bastano minime percentuali di C per deturpare le caratteristiche magnetiche del ferro. Da tutto ciò si vede quanto sia difficile ottenere e mantenere il ferro allo stato chimicamente puro e di qui deriva il suo alto costo di fabbricazione.



L'acciaio austenitico ha piccolissima permeabilità magnetica, consideriamo ad es. un acciaio 18/10 (18% di Cr e 10 di Ni) che è formato di austenite metastabile e sottoponiamolo ad un processo di laminazione a freddo; vedremo che all'aumentare dello spessore cioè al progredire della laminazione la permeabilità magnetica tende a crescere ossia l'austenite si trasformerà in martensite con l'aumento delle proprietà magnetiche. Tutto ciò può co-



stituire un metodo pratico per poter determinare l'austenite residua negli acciai temprati: se tutto il materiale, a fine tempera sarà martensitico avremo determinato valore di  $\mu$  se vi sarà austenite il valore di  $\mu$  sarà sensibilmente più basso.

Il problema della permeabilità magnetica  $\mu$  è fondamentale nello studio dei materiali da sottoporre a bassi campi, inoltre è un dilemma per quanto riguarda le impurezze (anche minime) per cui dato che il ferro durissimo è costosissimo per risolvere questi problemi si è cercato di ricorrere ad altri materiali.

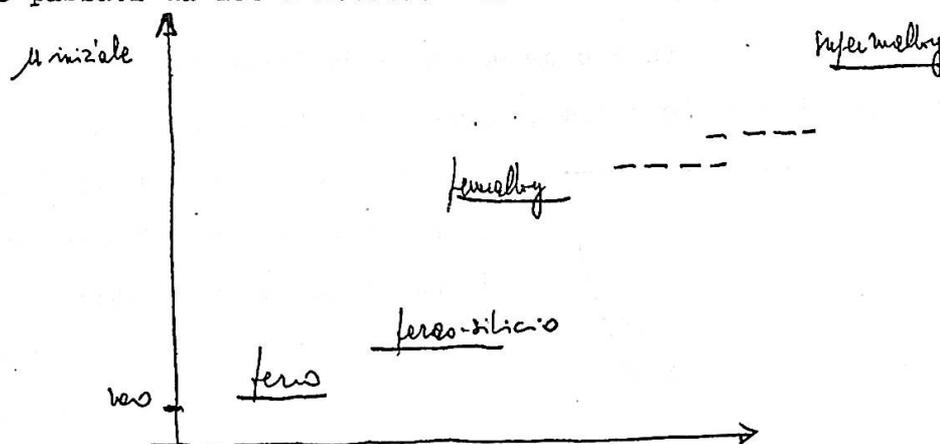
(I materiali magnetici si dividono in:

- 1) dolci; se hanno forza coercitiva minima,  $\mu$  ciclo con area ridottissima
- 2) duri; se hanno forza coercitiva alta e  $\mu$  ciclo con area grande.

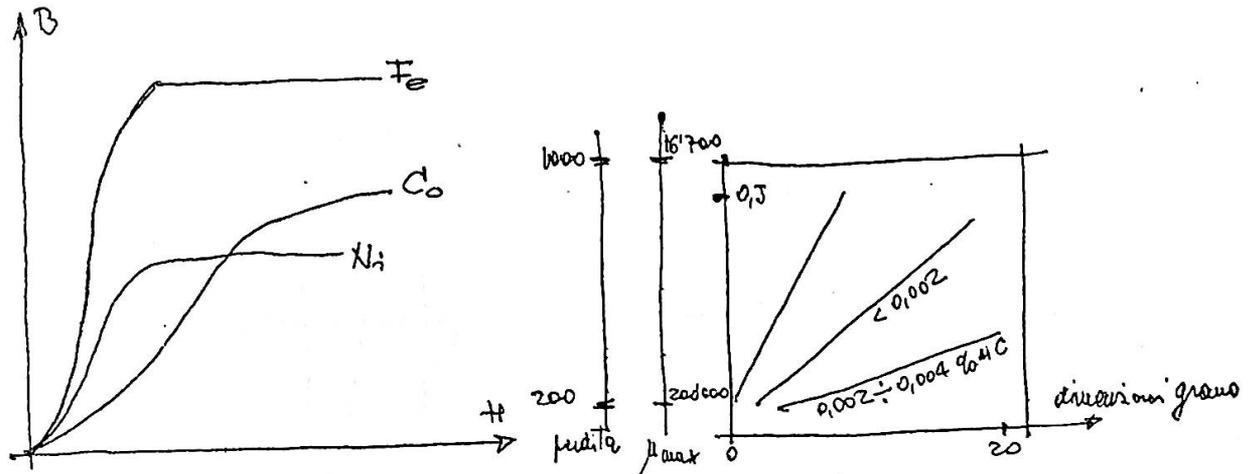
sonò materiali magnetici duri tutti i magneti permanenti;

Si può addolcire un acciaio mediante l'affinazione, cioè l'ossidazione del C con aria od ossigeno puro. Ma spingendo troppo l'ossidazione può trovarsi del FeO tra i risultati finali e ciò contro produttore perchè porta ad una fragilità nella laminazione. Il Si è un disossidante e dato che la maggiore affinità del Fe per l'Ossigeno, aggiunto alla massa di materiale contenente FeO, riduce il FeO ossidandosi a SiO che non è un materiale magnetico ma risulta invece inerte e può essere scorificato. Anche l'Al può avere la stessa funzione del Si con risultati anche più drastici.)

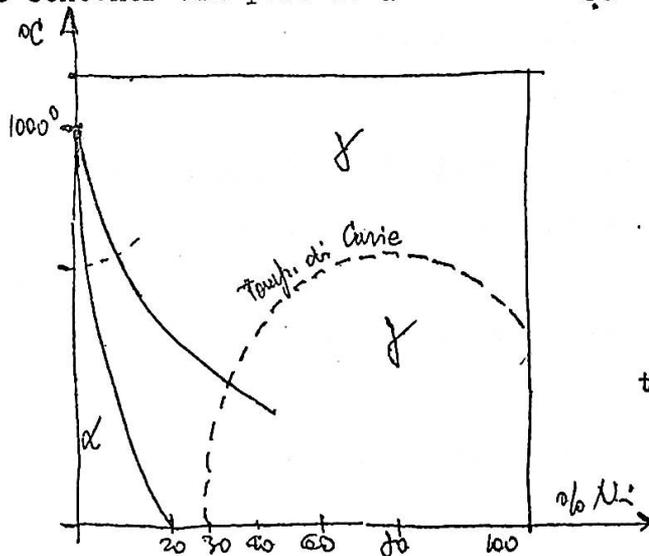
Per la tecnica ha grandissima importanza il problema della permeabilità nello studio dei materiali da sottoporre a bassi campi (telecomunicazioni) e si è visto solo nel caso di Fe estremamente puro si poteva ottenere un valore di  $B_r$  relativamente elevato ( $\mu$  elevato), recentemente sono stati introdotti altri materiali che possono sostituire il Fe puro assai costoso con risultati anche molto migliori, infatti nel periodo di tempo che va dal 1890 al 1950 si è passati da 100 a 100000 <sup>per un  $\mu$</sup>  iniziale  $\mu$ .



Sulle proprietà magnetiche hanno influenza anche le dimensioni del grano, precisamente diminuendo con l'incrudimento tali dimensioni la permeabilità  $\mu$  diminuisce, le perdite totali aumentano ed aumenta pure  $H_c$ ; si vede quindi l'importanza della misurazione del grano con l'analisi mediante raggi x. Tenendo conto tutti questi fattori il problema delle alte permeabilità è stato risolto con le leghe Fe-Ni (materiali dolci). Il Ni ha permeabilità inferiore a quella del Fe ed inoltre l'intensità di saturazione del Ni è notevolmente più bassa di quella nel Fe (questo costituisce un dato negativo nella risoluzione del problema proposto).



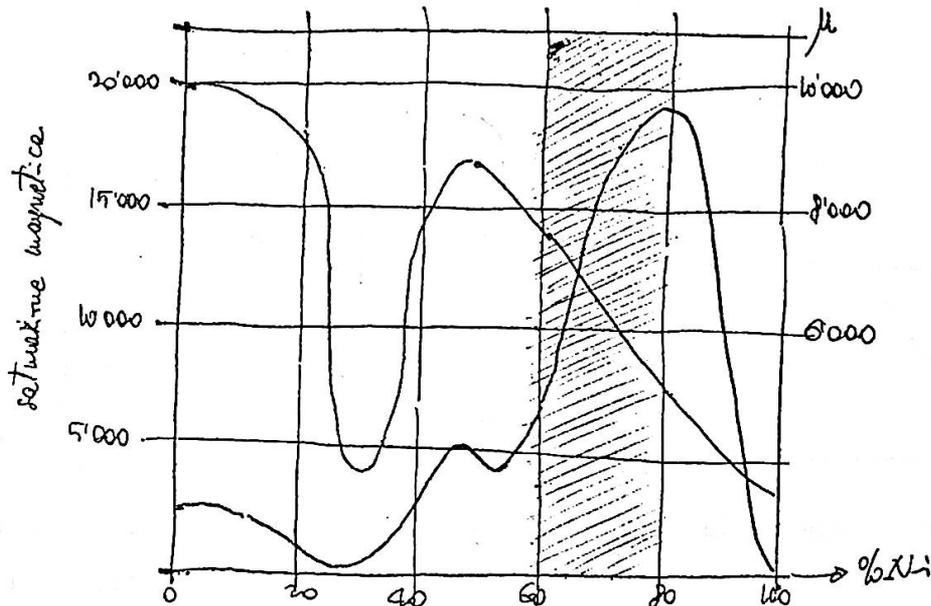
Vediamo ora schematicamente il diagramma Fe-Ni. Per tenori bassi di Ni l'area  $\alpha$  si riduce ( $\beta$ -genio) per cui a questi tenori non si ottiene nulla. Quando la percentuale di Ni presente oltrepassa un certo valore il Ni prevale e si ha un'area  $\beta$  non più del Fe ma del Ni che è ferromagnetica e quindi il materiale che si ottiene è magneticamente utilizzabile anche se non è privo completamente di ferrite. Il punto di Curie scende a zero per tenori di Ni del 30% e per tenori superiori risale, quindi i materiali da utilizzarsi dovranno contenere una percentuale di Ni maggiore almeno del 40%.



Aumentando il tenore in Ni la curva della saturazione magnetica decresce fino ad un minimo che corrisponde al 30% di Ni per poi risalire fino ad un valore massimo corrispondente al 45% di Ni. Nella scelta di un materiale conviene orientarci verso alti valori della permeabilità e della saturazione magnetica. Dal diagramma si vede che se volessimo lavorare con mate-

riali ad alta saturazione intrinseca verrebbero compromesse le caratteristiche che riguardano la permeabilità per cui occorre avere materiali a più alta permeabilità e minore saturazione intrinseca, l'optimum si ottiene lavorando con materiali a 60-80% di Ni. Se si lavora in campi bassi occorre elevare dato che non si raggiunge la saturazione completa.

Notiamo che con trattamenti termici si può aumentare la permeabilità magnetica del materiale indipendentemente dalle proprietà chimiche.



Vediamo ora la composizione di alcune leghe al nichel di notevoli caratteristiche magnetiche:

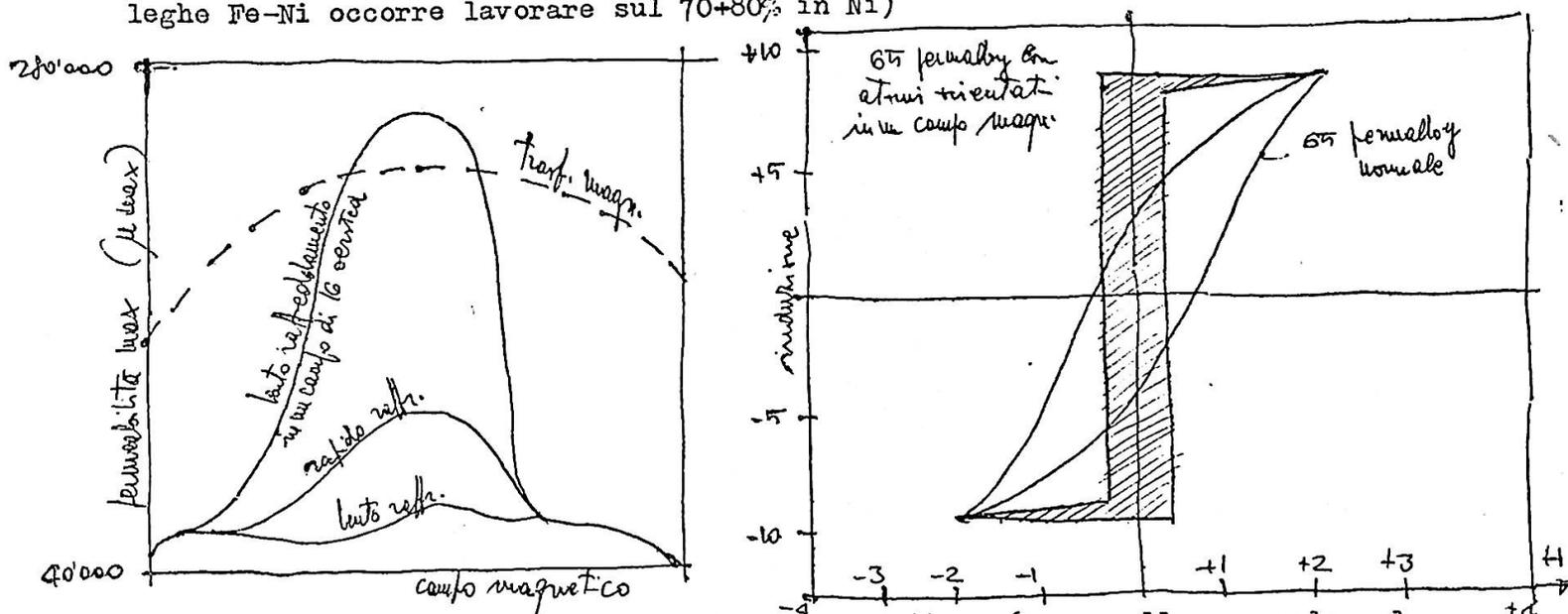
Permalloy 45	45% Ni	54% Fe		
Hipernick	50% Ni	50% Fe		
Permalloy 78	78% Ni	21% Fe		
4-79 Permalloy	79% Ni	16% Fe	4% Mo	
Mumetal	75% Ni	18% Fe	5% Cu	2% Cr
Supermalloy	79% Ni	15% Fe	5% Mo	

Come si è detto si possono ottenere miglioramenti di  $\mu$  mediante opportuni trattamenti termici, e in base a questi conveniamo di dividere i materiali in tre categorie:

- a) - a permeabilità molto elevata anche per intensità basse del campo che si ottengono con raffreddamento molto lento.
- b) - a permeabilità molto elevata per campi sensibilmente elevati che si ottengono per rapido raffreddamento.
- c) - a forte permeabilità e a resistenza elevata che si ottengono per raffreddamento rapido in campo magnetico/

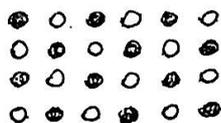
Nella tecnica ha notevole importanza la forma del ciclo di isteresi, ad es. nel caso di una memoria magnetica di una macchina elettronica è importante che il segnale impresso non venga alterato in seguito a variazioni successive del campo magnetico (non eccessive). Per ottenere ciò la forma del ciclo deve essere il più possibile simile ad un rettangolo (che otteniamo particolarmente con leghe al nichel). Le modifiche della curva di isteresi fino ad un certo limite, sono funzioni delle proprietà limite del materiale, successivamente

occorre adottare determinati trattamenti termici, specie in campo magnetico (comunque bisogna sempre tener conto che la composizione chimica della lega predispone i miglioramenti ottenibili con trattamenti termici ad es. per le leghe Fe-Ni occorre lavorare sul 70+80% in Ni)

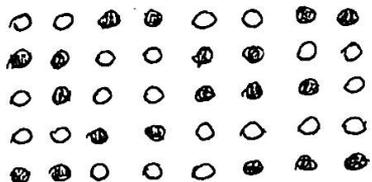


Notare la differenza tra il ciclo di isteresi di un 65 permalloy normale e lo stesso 65 trattato in campo magnetico.

Le sostanziali differenze magnetiche che i materiali lavorati normalmente e quelli lavorati in campo magnetico si basano su fenomeni di ordine e disordine del campo reticolare. Consideriamo ora due strutture una disordinata ed una ordinata. Nella generica sezione della struttura disordinata il numero delle coppie continue (atomi orizzontali) è all'incirca eguale a quello delle coppie continue (atomi verticali). Nel caso di una struttura ordinata gli atomi sono disposti nel modo seguente

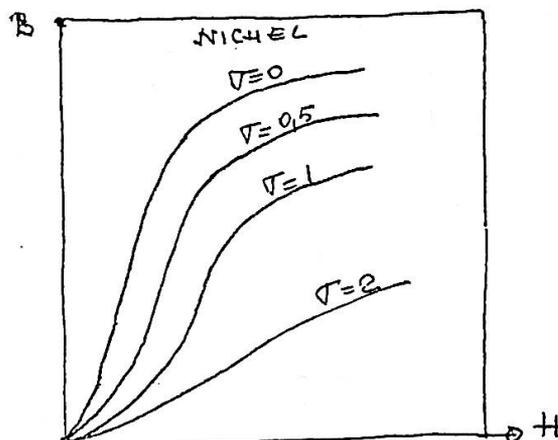


Nel caso in cui il numero delle coppie di atomi contigui prevalga in uno dei due sensi (orizzontale, verticale) si ha per quel materiale un certo orientamento degli atomi in quella determinata direzione, cosa questa che si verifica particolarmente con trattamenti termici in campo magnetico.

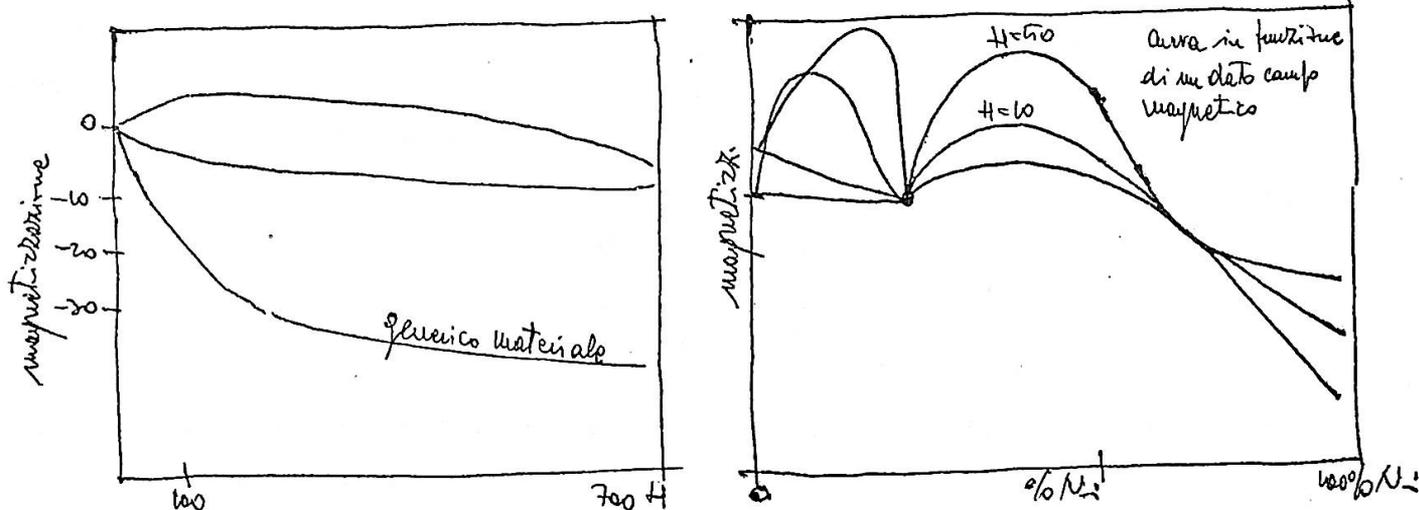


*Campo l'ordine si ha l'orientamento*

L'induzione magnetica per un dato materiale dipende dalla sollecitazione meccanica a cui è sottoposto e precisamente aumentando la sollecitazione, a parità di campo  $H$  il valore di  $B$  diminuisce, si ha cioè un abbassamento della curva di magnetizzazione al crescere della sollecitazione.



La magnetostrizione è il fenomeno per cui ponendo una barretta in un campo magnetico è soggetta a delle variazioni di lunghezza che saranno positive se corrispondenti ad un allungamento, negative nel caso di un accorciamento; quindi ponendo una barretta di un materiale che presenti il fenomeno della magnetostrizione in un campo alternato possiamo avere la trasformazione di impulsi elettrici in impulsi meccanici. Nelle leghe al Fe-Ni al 70-80% di Ni la magnetostrizione è piccola al variare del campo agente.



Tra i materiali magnetici si dicono magneti permanenti quei materiali che risultano caratterizzati da un ~~xx~~ alto valore della forza coercitiva e da un grande flusso di induzione magnetica. Tali materiali si chiamano anche materiali magnetici duri perchè i magneti permanenti erano caratterizzati da una elevata durezza meccanica (infatti erano a struttura martensitica). In questo campo si sono ottenuti grandi progressi per cui oggi è possibile avere magneti permanenti di elevate caratteristiche magnetiche, infatti a parità di flusso di induzione magnetica occorrono masse notevolmente minori. Questo progresso si è

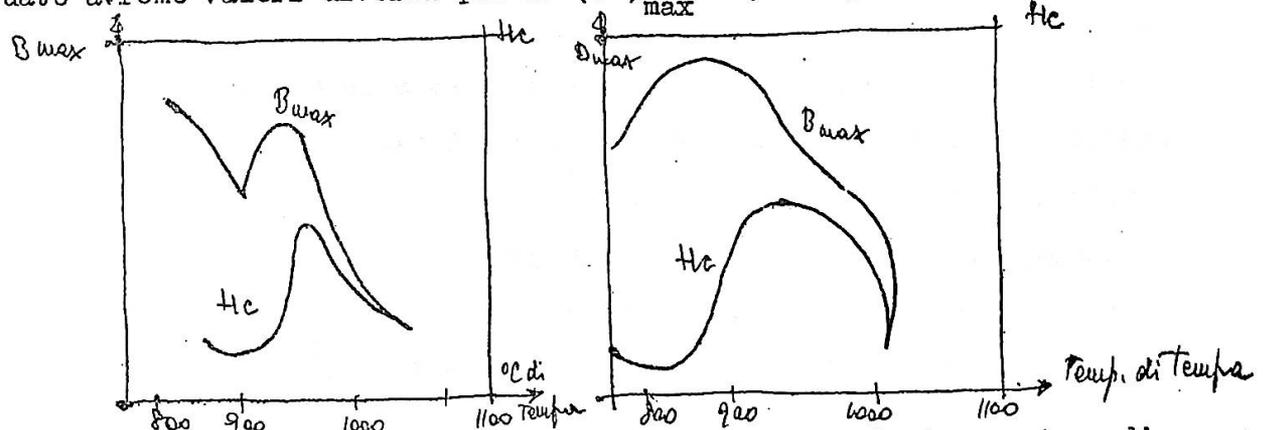
ottenuto con l'adozione di materiali per i quali risulta assai difficile avere l'orientamento dei domini di Weiss (prima si usavano materiali martensitici ed in effetti in tali materiale si crea un campo di tensioni che si oppongono all'orientamento dei domini).

I pregi di un materiale magnetico si riassumono in un elevato valore di  $H_c$  e di  $B_{max}$  (alto potere di attrazione); conveniamo quindi di indicare la bontà di un materiale magnetico col valore assunto dal prodotto:  $B_{max} \cdot H_c = (BH)_{max}$ .

Nel secolo scorso si usavano, come già detto, materiali martensitici per ottenere magnetizz permanenti. A differenza dei materiali magnetici dolci ora un aumento di C risulta utile, in quanto si creano delle tensioni interne che tengono saldamente uniti i domini di Weiss. L'1% di C fa sì che  $(BH)_{max} = 0,15 \cdot 10^6$ .

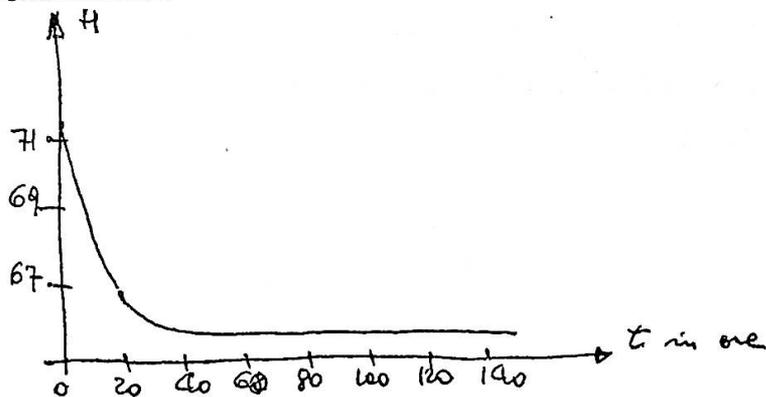
Se usiamo invece materiali martensitici legati con quantità di tungsteno e cromo (1,5% di W e 2% di Cr) avremo che  $(BH)_{max} = 0,36 \cdot 10^6$  (W è più favorevole del Cr).

Naturalmente bisogna tener conto del processo di tempra in quanto ~~ma~~ trattiamo materiali martensitici e a seconda delle modalità con le quali tale processo sarà attuato avremo valori diversi per il  $(BH)_{max}$ . (vedi grafici).



Dai grafici si vede che si hanno dei valori di optimum per la temperatura di tempra  $[(BH)_{max}]$ .

La martensite è fuori equilibrio termodinamico quindi si deve prevedere una sua trasformazione nel tempo: questa trasformazione effettivamente avviene e porta ad un deterioramento delle proprietà magnetiche che tecnologicamente prende il nome improprio di invecchiamento.



Dal grafico si vede chiaramente che subito dopo la tempera si ha una diminuzione rapida delle proprietà magnetiche che poi si attenuano nel tempo.

Nel 1920 si sono introdotte le leghe ferro-cobalto con alto tenore di Co (35-36%) che presentano ottimo comportamento dal punto di vista magnetico; infatti si ha  $(BH)_{\max} \approx 1.10^6$ . (ricordiamo che il Co è l'unico metallo che aumenta notevolmente la saturazione max del Fe).

Vediamo ora un processo che ci permette di bloccare i domini di Weiss e di renderli insensibili alle variazioni del campo magnetico. Si opera con una precipitazione allo stato solido che ci porta ad un aumento della durezza (si ha la formazione di tensioni interne che bloccano le dislocazioni), nascono così i materiali detti "materiali ad indurimento per precipitazione allo stato solido". Anche in questo caso il tungsteno dà ottimi valori di  $(BH)_{\max}$  solo che il tenore è notevolmente aumentato si è passati dal 3% di prima a circa il 27%. La tecnica per ottenere questi materiali a indurimento per precipitazioni allo stato solido è la seguente:

I) - solubilizzazione del materiale

II° - tempera

III) - Invecchiamento (con precipitazione di Fe allo stato solido).

In questa tecnica i risultati sono influenzati da:

I) - natura e quantità dell'elemento aggiunto

II) - temperatura di tempera (circa 1400°C)

III) - temperatura di invecchiamento (circa 760°C).

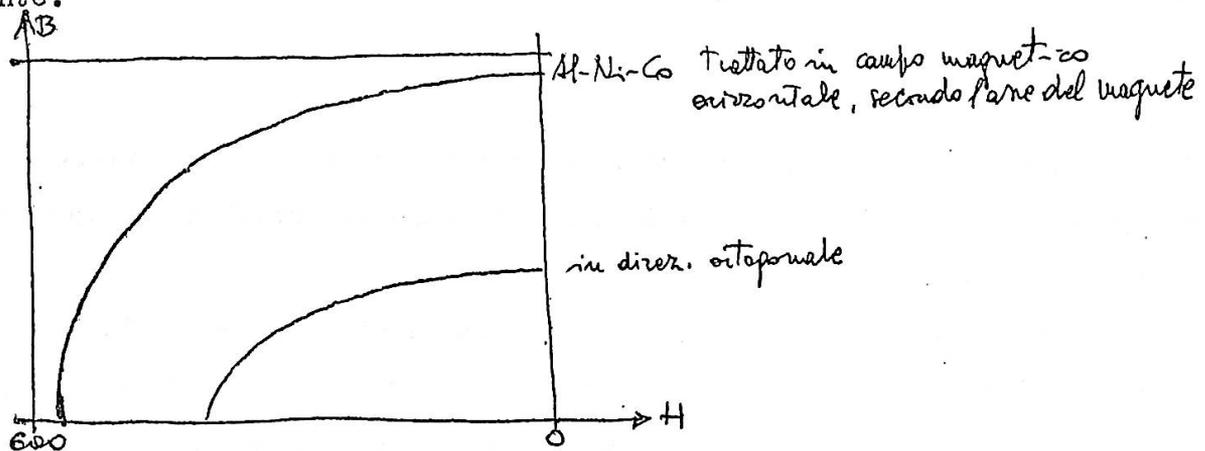
In questo caso (27% di W) si ha che  $(BH)_{\max} = 1,5.10^6$

Si ottengono i medesimi risultati con il Mo al 23,4% solubilizzato a 1270°C, temprato in acqua ed invecchiato a 650°C. Il Be e il Ti danno materiali magnetici più stabili nel tempo infatti per le leghe Fe-Be, Fe-Ti non accade il fenomeno dell'invecchiamento magnetico e del deterioramento del materiale stesso in modo così notevole come nei casi precedenti.

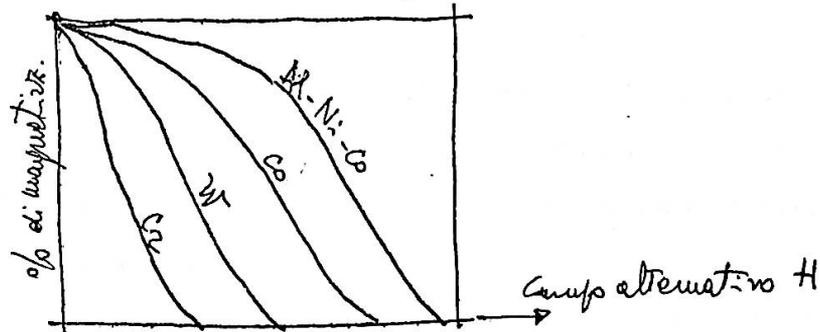
Per bloccare i domini di Weiss si può provare ad indurire il materiale per incrudimento con lavorazione a freddo; in tale processo si arriva ad un valore di  $(BH)_{\max} = 2,8.10^6$ . I materiali che risentono di tale lavorazione sono a base di : Fe, Co, Ni.

Coi materiali  $\alpha$  Al-Ni-Co si può arrivare a valori di  $(BH)_{\max}$  di circa  $4,5 \cdot 10^6$ . Tali materiali non si possono lavorare perchè molto duri e di conseguenza estremamente fragili, per cui si usano in getti. Nei riguardi delle proprietà magnetiche, questi materiali non agiscono nè come i martensitici, nè come quelli ottenuti per precipitazione alla stato solido, ma sono materiali da indurimento per diffusione. All'inizio del processo abbiamo un reticolo di Fe contenente degli elementi estranei in modo disordinato, aumentando la temperatura inizia la diffusione degli atomi di Fe verso l'interno del reticolo che porta alla formazione di una struttura ordinata non omogenea, (Fe + atomi estranei) che prende il nome di superreticolo.

Se facciamo però avvenire la diffusione del Fe in un campo magnetico si ha un notevole progresso nelle caratteristiche magnetiche infatti  $(BH)_{\max} = 7,8 \cdot 10^6$ , in tale processo però la direzione del campo magnetico rispetto al materiale è importante.



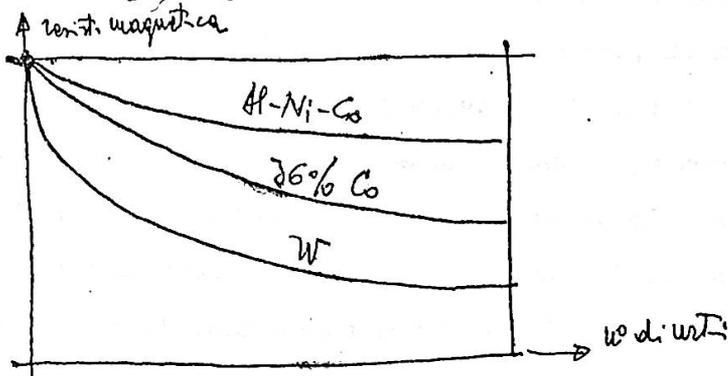
Se pongo ora un magnete in un campo alternato (se la forza coercitiva del materiale non è elevata) si ha la magnetizzazione, anzi un orientamento sui pregi del materiale ferromagnetico è dato dalle perdite di magnetizzazione



Come si può vedere dal grafico il materiale Al-Ni-Co denota una alta resistenza alle variazioni di H alternativo.

Inoltre gli urti sono deleteri per la magnetizzazione come in genere tutte le azioni meccaniche.

Il materiale Al-Ni-Co si comporta però molto bene.



Materiali magnetici si possono ottenere anche mediante polverizzazioni e successive sinterizzazione con un legante (polveri legate con speciali resine mediante pressione).

Ci sarebbero infine da trattare le ferriti ( $Fe_2O_3-FeO$ ) che sono ossidi speciali ad alta resistività elettrica, essi danno tutta una serie di materiali interessanti nel campo della elettronica ad altissima frequenza.

MATERIALI DIELETTRICI

Un tempo, circa 50 anni fa, si usavano principalmente ebanite, vetro e zolfo ma col progredire della tecnica si è dovuto trovare materiali più rispondenti alle varie esigenze.

E' bene dunque vedere la questione dell lato elettrico-sperimentale.

La differenza di potenziale fra le armature di un condensatore fra le quali vi sia il vuoto e collegate ad un generatore di corrente alternata è ~~XXXXXXXX~~

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad \text{dove } i = \sqrt{-1}$$

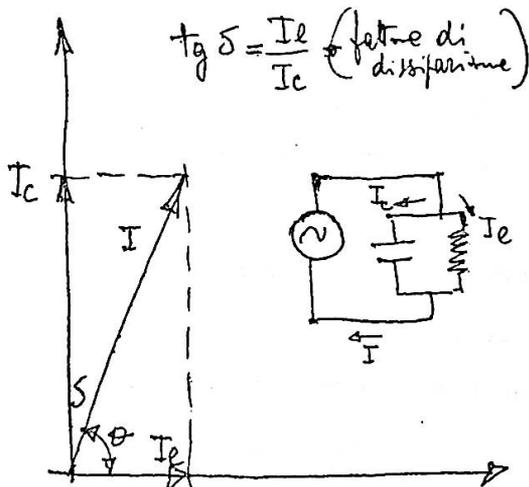
per cui, detta  $C_0$  la capacità del condensatore, la carica immagazzinata dal condensatore sarà:  $Q = C_0 \cdot V = C_0 V_0 \cdot e^{i\omega t}$  e la corrente di carica del condensatore risulterà:  $I_c = dQ/dt = i\omega C_0 V_0 \cdot e^{i\omega t} = i\omega C_0 V$ .

Se fra le armature c'è un corpo di costante dielettrica  $\epsilon'$  la capacità del condensatore varierà diventando:  $C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0$  ove con  $\epsilon_0$  ho indicato la costante dielettrica rispetto al vuoto che posso anche scrivere  $C = K' C_0$  da cui la carica immagazzinata assumerà la forma  $Q = K' C_0 V$  e quindi la corrente di carica  $I_c = \frac{dQ}{dt} = i\omega C V = i\omega K' C_0 V$ .

Può darsi però che il dielettrico non sia perfetto e quindi presenti una leggera conducibilità elettronica, se indichiamo con  $G$  questa conducibilità, sorgerà nel dielettrico una intensità di corrente data da:  $I_1 = G V$

(ricordando che  $V = RI$  e quindi  $I = 1/R \cdot V = GV$ )

L'intensità totale di corrente di carica del condensatore risulterà allora:  
 $I = I_c + I_1$ . La corrente  $I_1$  è una corrente di dissipazione e quindi produce  
 effetto Joule. Se riportiamo in un grafico la corrente totale di carica e



le correnti  $I_c$  ed  $I_1$  vediamo che queste ultime sono sfasate di novanta gradi ed inoltre è possibile vedere che la tangente dello angolo  $\delta$  è direttamente proporzionale alla perdita di corrente per dissipazione dovuta alla  $I_1$  che si origina nel dielettrico e quindi può essere di base per la sua misura.

In tali casi facciamo ora intervenire una costante dielettrica più complessa definita come

$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  (cioè per non dover specificare a quale particolare meccanismo molecolare siano dovute le perdite di corrente) ove  $\epsilon'$  è il valore reale della costante dielettrica del mezzo interposto fra le armature ed  $\epsilon''$  è una costante dielettrica immaginaria che deve tener conto degli effetti di dissipazione dovuti alle correnti originantesi nel dielettrico stesso.

Definiamo ora  $k^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = k' - ik''$  }  $k''=0$  per un dielettr. perfetto [NB]  $\epsilon'$  è la cost. dielettrica assoluta  $k'$  " " " " " relativa

La corrente di carica che va nel condensatore deve allora essere:  $I = i\omega K^* C_0 V = (i\omega k' + \omega k'') C_0 V$  ove  $\omega k''$  rappresenta il fattore di perdita. Ed allora i valori di  $I_c$  ed  $I_1$  saranno:  $I_c = i k' \omega C_0 V$ ;  $I_1 = \omega k'' C_0 V$  cui discende per la conducibilità  $G$ ;  $G = \omega k'' C_0$ . (spiegazione tecnica)

Dai fenomeni dielettrici ha molta importanza la polarizzazione dell'atomo. In generale una sostanza metallica o non metallica che non presenti polarizzazione permanente, cioè che i suoi atomi non posseggano momento elettrico permanente, è tale per cui il baricentro delle cariche negative coincide con il baricentro delle cariche positive relativamente ad ogni singolo atomo di quella sostanza. (Atomi simmetrici) Ma sia nuclei che elettroni sono mobili fino ad un certo punto per cui se detta sostanza viene posta in un campo elettrico, si verifica un piccolo spostamento delle cariche elettriche con conseguente spostamento dei baricentri su nominati e formazioni di un dipolo di momento elettrico  $\mu = \alpha F$  (con  $F$  si indica l'intensità del campo agente e con alfa una costante che prende il nome di polarizzabilità elettronica).

La polarizzabilità alfa è una misura della possibilità di spostare le cariche positive e negative l'una rispetto l'altra in un campo elettrico.

I fenomeni di polarizzazione elettronica ora descritti si possono verificare per frequenze elevatissime, infatti data la piccola viscosità degli elettroni nella nuvola e data la esigua massa degli stessi e quindi la minima inerzia, detti elettroni seguono immediatamente le piccole variazioni del campo. Nel caso della polarizzazione molecolare si può avere polarizzazione solo a frequenze inferiori al caso precedente, dato che una molecola ha massa e quindi inerzia maggiore di quella posseduta da un atomo ed inoltre intervengono fenomeni di viscosità.



L'acqua per la sua struttura atomica possiede un momento che permane all'annullarsi del campo, quindi se pongo dell'acqua in un campo elettrico statico si orientano tutti i momenti elettrici preesistenti e si avrà il fenomeno della polarizzazione. Se però metto l'acqua in un campo alternativo sussisterà un certo sfasamento fra il tempo di inversione del campo e il tempo di orientamento delle molecole, sfasamento dovuto principalmente alla viscosità notevole e alla inerzia delle molecole. In tal modo aumenta la costante dielettrica di dissipazione  $\zeta''$  ed il dielettrico di conseguenza si riscalderà fino anche a valori considerevoli ed oltre tutto dannosi.

Tuttavia a frequenza, della corrente alternata, più basse la molecola fa in tempo ad orientarsi seguendo le variazioni del campo; le frequenze in esame devono essere dell'ordine centimetrico nei riguardi della corrispondente lunghezza d'onda. In un dielettrico non perfettamente omogeneo la polarizzazione sarà possibile solo per frequenze enormemente basse. La capacità di un condensatore, a parità di condizioni geometriche, è legata alla costante dielettrica del mezzo interposto fra le armature; quindi per ottenere un alto valore della capacità in un condensatore di determinate caratteristiche geometriche occorrerà porre fra le armature un materiale con alta costante dielettrica. Ogni molecola è formata almeno da due (per lo più da più di 2) atomi i quali a loro volta sono composti da un nucleo atomico e da elettroni. Abbiamo visto che se un campo elettrico agisce su una tale molecola, il nucleo viene spostato in una direzione del campo, l'involucro elettronico in senso opposto. La molecola richiede un momento indotto  $\mu = \alpha F$  essendo  $\alpha$  ed  $F$  rispettivamente la polarizzabilità e l'intensità del campo. L'espressioni di tale polarizzazione molecolare indotta è: 
$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \frac{M}{\rho} n \alpha_0 = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0$$
 ove  $M$  = peso molecolare,  $N$  = numero di Avogadro,  $n$  = numero di molecole/cm<sup>3</sup>,  $\rho$  = densità.

Se la frequenza del campo è molto elevata si avrà come noto, polarizzazione

elettronica, nel qual caso la costante dielettrica sarà eguale al quadrato dell'indice di rifrazione  $n$ ; cioè  $\epsilon = n^2$

Da queste considerazioni si vede come  $\epsilon$  sia legato direttamente alla polarizzabilità alfa della molecola e possegga quindi un significato molecolare.

La presenza di una costante dielettrica è dunque collegata con la presenza di un momento elettrico indotto che svanisce togliendo il campo elettrico esterno.

Fino ad ora è stato considerato solo il caso che le cariche si spostino sotto l'influenza del campo esterno, cioè che viene indotto un momento elettrico la cui direzione è data essenzialmente dalla direzione del campo, indifferentemente dalla posizione della molecola rispetto al vettore del campo.

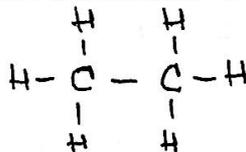
Dobbiamo però considerare che la maggior parte delle molecole (specie organiche ha un momento elettrico permanente. Questo si verifica sempre quando i baricentri delle cariche positive e negative di una molecola non coincidono nello stesso punto dello spazio. Una molecola con momento permanente ha nel campo elettrico l'energia potenziale  $U = -\mu E \cos \theta$  e dove  $\theta$  è il coseno dell'angolo fra il momento proprio della molecola e la direzione del campo.

Siccome  $U$  raggiunge un minimo per  $\theta = 0$ , la molecola ha la tendenza a ruotare il momento permanente nella direzione del campo orientandosi. Il momento elettrico medio ha la grandezza:  $\mu = \frac{\mu^2}{3kT}$   $\mu =$  momento dipolare della molecola ove  $K$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura assoluta. Ma per l'apparizione di un momento nella direzione del campo viene fornito un ulteriore contributo alla costante dielettrica che risulta tanto più grande quanto più elevato è il dipolo momento (prodotto della carica molecolare per la distanza dei baricentri delle cariche positive e negative) e la densità della sostanza.

La polarizzazione di una molecola può essere espressa con una formula  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_d = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}$  ove  $\alpha_0$  rappresenta il contributo alla polarizzazione che riguarda l'insorgere del momento indotto,  $\alpha_d$  rappresenta il contributo alla polarizzazione dovuta alla rotazione dipolare della molecola (che ha momento permanente). Per la polarizzazione molecolare si ha:  $P = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$ . - Vediamo ora con un esempio come siano simili i valori di  $\epsilon$  e di  $n^2$  per sostanze che presentano polarizzazione elettronica ad altissima frequenza

Sostanza	$\epsilon$	$n^2$	sostanza
$N_2$	1,00058	1,00058	gas
CO	1,00068	1,00069	"
esano	1,910	1,908	liquido
solfo di C	2,649	2,640	" "

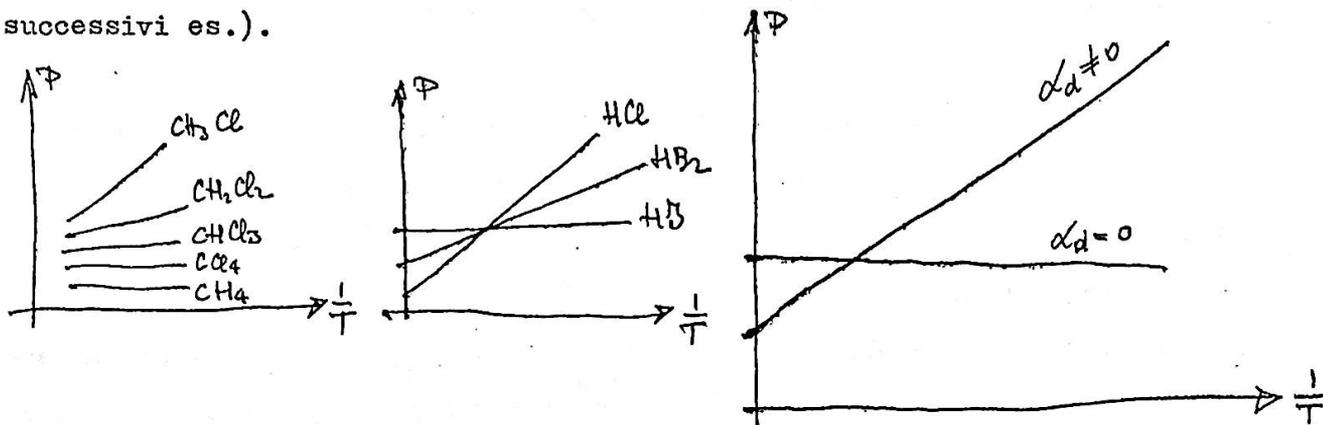
si è visto che in una molecola simmetrica (metano, benzene, difenile) il risultante di tutti i momenti esistenti è identicamente nullo. Nell'etano per es. di formula



la molecola non ha nessuna ragione di ruotare in un senso piuttosto che in un altro e il suo momento è perciò nullo. Ma sostituendo ad uno degli H un radicale monovalente OH, Cl od  $\text{NO}_2$ , la simmetria viene rotta per cui apparirà un momento ben determinato e la costante dielettrica in basse frequenze assume dei valori spesso molto superiori a quelli dati dall'indice ottico per es. :

sostanza	$\epsilon$	$n^2$
$\text{H}_2\text{O}$	80	1,77
alcool metilico	32	1,76
introbenezene	36	2,4

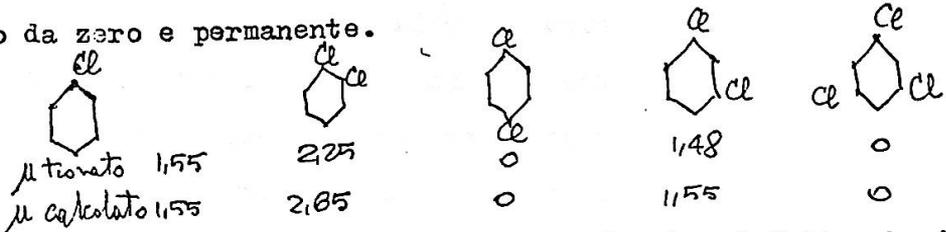
Le due espressioni della polarizzazione elettronica  $P_e$  (con momento indotto) e molecolare con  $P_m$  ~~piccola~~ con momento permanente possono sintetizzarsi in un grafico in che mostri il variare di P con il crescere di  $1/T$ . E' chiaro che al crescere del valore di  $\alpha_d$  aumenterà la velocità di crescita di P (vedi successivi es.).



I composti che rispetto ad altri hanno momento elettrico propria (permanente all'annullarsi del campo) sono caratterizzati da un maggiore aumento della polarizzabilità elettronica all'aumentare del rapporto  $1/T$  ad es. vedi 2 grafici.

I vari composti possono presentare momento elettrico di diverso valore ad es.  
 H-C 0,3; H-N 1,31; H-O 1,53; C-N 0,4 .....

In genere il benzolo ha momento elettrico nullo, se però si sostituisce qualche atomo di H con qualche atomo di Cl può insorgere un momento elettrico diverso da zero e permanente.



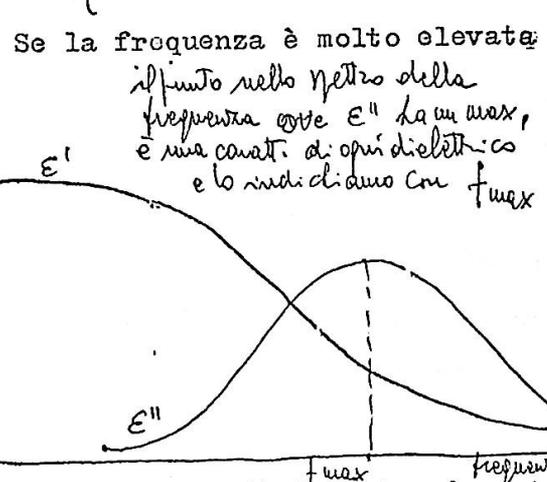
Le differenze fra i due valori di  $\mu$  sono dovute al fatto che i Cl si respingono. I valori del momento elettrico qui riportati sono in unità di De Bay per cui quelle reali si ottengono moltiplicando i valori <sup>di De Bay</sup> per  $10^{-8}$ . Vi è anche una certa influenza da parte della temperatura in questi fenomeni, per cui la polarizzazione più generale in un campo alternativo sarà data da:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right)$$

ove  $\tau$  indica il tempo di rilassamento che dipende dalla viscosità e dall'inerzia ed è dato da:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

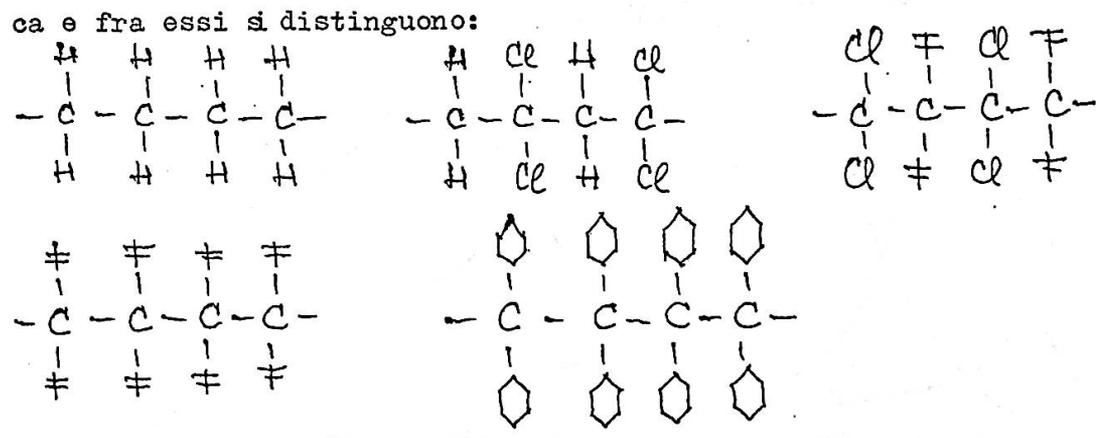
ove  $\eta$  è la viscosità e  $a^3$  il volume molecolare.

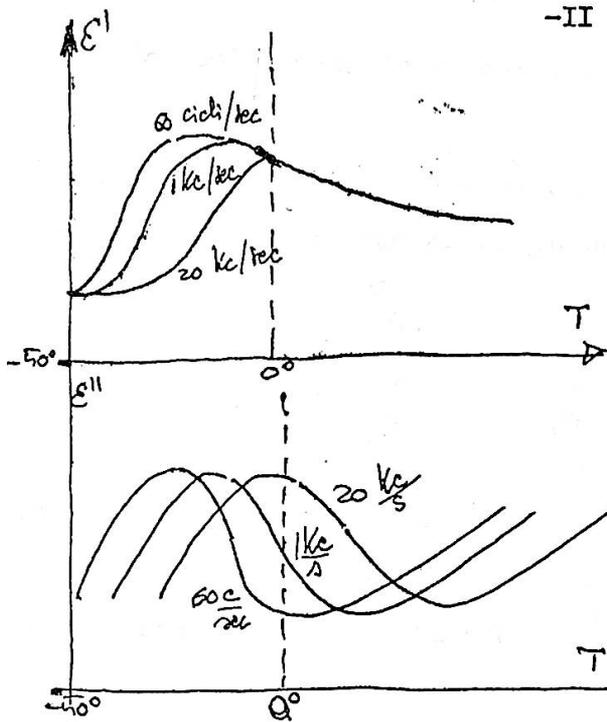


il punto nello spettro della frequenza ove  $\epsilon''$  ha un max, e una const. di ogni dielettrico e lo indica con  $f_{max}$

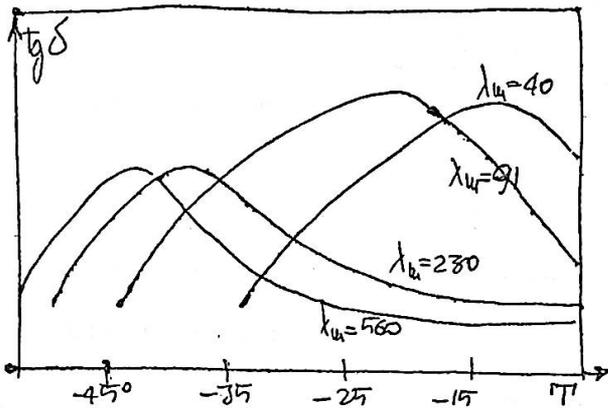
Se la frequenza è molto elevata il termine  $\frac{1}{1 + i\omega\tau}$  non fa più risentire la sua influenza. Riportiamo ora in grafico il variare della costante dielettrica reale e di quella immaginaria ( $\epsilon''$ ) al variare della frequenza. Notiamo che c'è un punto in cui la tangente di  $\delta$  (di quell'angolo proporzionale all'intensità di dissipazione risulta massima per cui il tecnico che vuol

costruire un dielettrico deve tenerne conto perché ciò può rovinare il dielettrico stesso. I materiali dielettrici moderni sono dati dalla chimica organica e fra essi si distinguono:



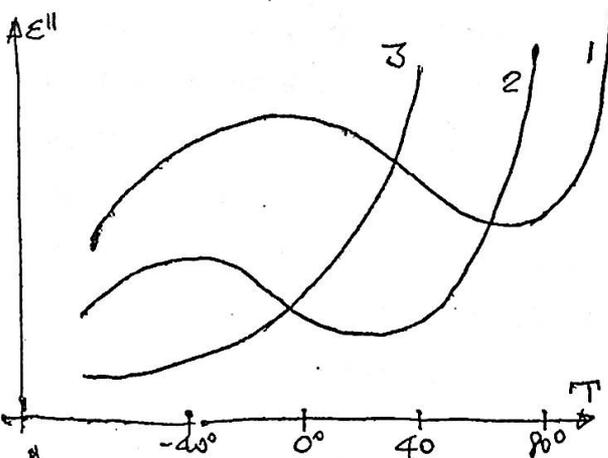


L'andamento della costante dielettrica in funzione della temperatura per i liquidi polari (glicerina, clorofenile....) è del tipo indicato qui a fianco. Al diminuire della temperatura la costante cresce fino ad un max, ciò perchè l'agitazione termica diminuisce aumentando il grado di allungamento e quindi il contributo dell'orientazione dipolare alla costante dielettrica (se il composto non ha dipoli permanenti allora la costante dielettrica è indipendente dalla temperatura).



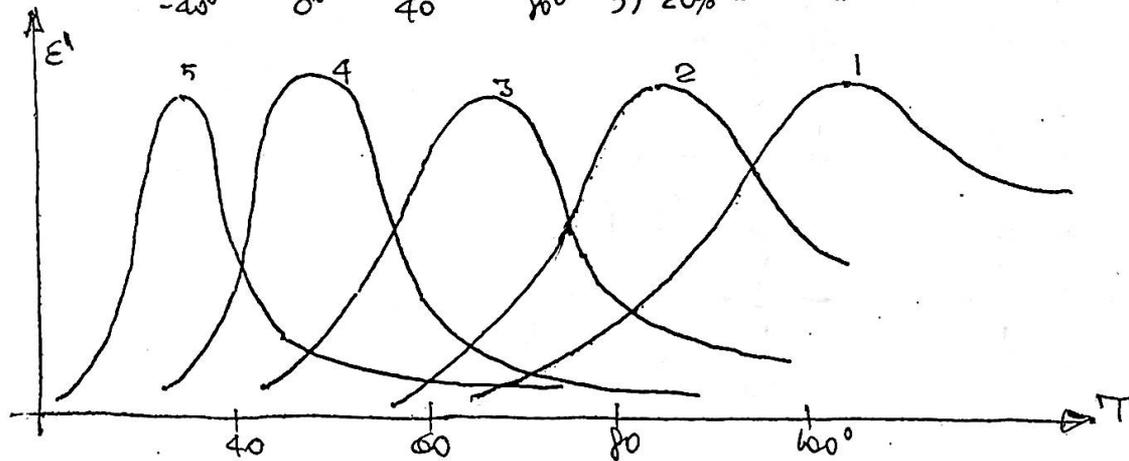
Il Clophen è utilizzabile per basse frequenze mentre per le frequenze industriali (le più basse) si possono usare le policloloronaftaline. Consideriamo la variazione di  $\xi''$  alla frequenza di 60 cicli per il cloruro di polivinile:

- 1) cloruro di polivinile puro
- 2) col 60% di difenile che funge da plastificante



- 3) con il 20% di difenile.
- Per temperature più elevate si ha

- 1) cloruro di polivinile puro
- 2) 1% di difenilè
- 3) 6% di difenilè
- 4) 12% " "
- 5) 20% " "



## DIAGRAMMA LAVORAZIONE DEI CEMENTI

### 1) Cementi Naturali

si ottengono per cottura di calcari marinosi naturali in forni a timo (pg. 311)

### 2) Cementi artificiali

si ottengono dalla cottura di una miscela di calcare + argilla  
le operazioni sono:

a) preparazione della miscela omogenea delle materie prime (farina cruda). -

la preparazione si può fare in 2 modi:

1) a secco: frantumazione - enricazione - polverizzazione

2) a umido: si parte da calcare e da argilla poi si polverizza in acqua senza però aver fatto l'enricazione.

### VANTAGGI

Via secca: minor consumo combustibile; circa 15% risparmio

Via umida: le miscele sono + omogenee e le eventuali conversioni sono + facili

b) cottura della miscela che si può fare in forni statici o rotativi. Qui avvengono tutti i diagrammi sotto

Il clinker esce dal forno sotto forma di ghiaietto e di qui passa velocemente in tubi raffreddatori per i quali si fa circolare l'aria che entra nel forno per la combustione.

Il clinker col raffreddamento si spezza, sia per la estinzione della calce in eventuale eccesso, sia per l'aumento di volume che subisce il  $C_2S$  raffreddandosi.

Il clinker viene poi polverizzato (in macchine a pelle) molto finemente - residuo del 10% su setaccio da 4900 maglie per  $cm^2$  -

Dopo è necessaria una stagionatura in silos affinché la calce libera eventualmente presente possa idratarsi. -

## METODO DI GAUFFICAZIONE DEL CARBONE

GAS D'ACQUA

LA reazione fondamentale è:  $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ 

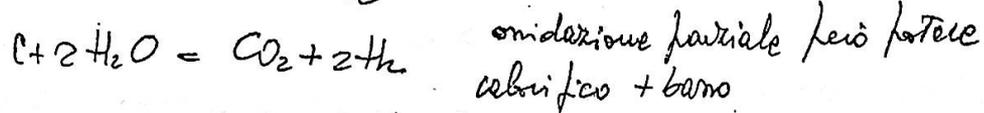
si ha un prodotto gassoso formato da due combustibili.

reazione endotermica  $\Delta H = 28'000 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$  il potere calorifico di 1 mole di  
 carbonio è  $\frac{97'000 + 28'000}{125'000}$

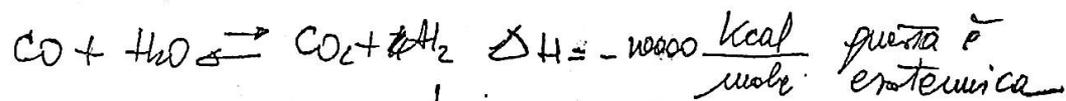
Allora 125'000 Kcal sono a disposizione di 44,8 m<sup>3</sup>

$$125'000 \left| \begin{array}{l} 44,8 \\ 2,700 \end{array} \right. \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^3} \text{ è più ricco del gas d'aria}$$

Si hanno però due reazioni secondarie

in questo caso  $+ 18'000 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$ Faccendo il conto come prima: potere calorifico circa  $\frac{2}{3}$  del precedente.

Equilibrio di conversione del CO



questa reazione è fondamentale