

Lezioni di Chimica Applicata 3

UniGe -1966

leghe soggette ad alta temperatura, estensimetro di Martens, malleabilità, leghe quaternarie, ossidabilità delle leghe ad alta temperatura, leghe tradizionali, leghe a base di Cu, Ottoni Cu-Zn, ottoni speciali, corrosione degli ottoni, leghe Cu-Be, bronzo leghe Cu-Sn, leghe Al-Cu, bronzi di Al, leghe Fe-C, dilatometro differenziale, acciai, diagramma di stato Fe-C, caratteristiche meccaniche degli acciai, incrudimento, tempra, troostite, sorbite, curve di Bain, acciai autotemprenti, ricottura, normalizzazione, rinvenimento, bonifica

PROBLEMA GENERALE DELLE LEGHE SOGGETTE AD ALTA TEMPERATURA

Una lega (per esempio in una caldaia), può essere soggetta a due sollecitazioni: una meccanica, una termica.

Quando abbiamo tracciato le curve di deformazione dei metalli o delle leghe, abbiamo supposto che ad ogni carico sia assegnata una deformazione, cioè si è pensata la deformazione indipendente dal tempo. In realtà a temperature elevate l'allungamento non dipende solo dal carico applicato, ma anche dal tempo.

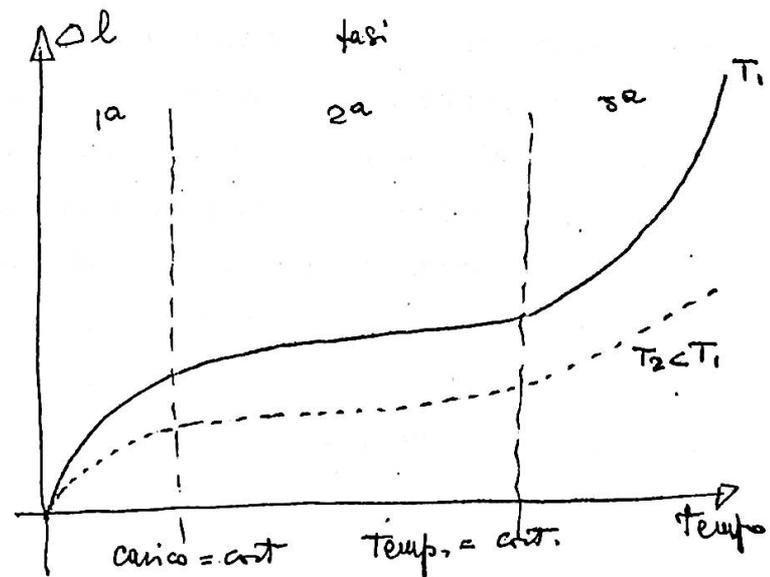
Negli acciai normali e per temperature non molto elevate, questa dipendenza dal tempo interviene solo nelle vicinanze del carico di rottura; per questo motivo tale fatto non aveva grande importanza, dato che nella progettazione ci si tiene alquanto lontani dal carico di rottura.

Vediamo come si presenta questo fenomeno di scorrimento. Per un determinato carico e temperatura l'andamento del diagramma è quello indicato in figura. Il diagramma si può dividere in tre parti:

1) inizialmente è rapida, poi la velocità di deformazione diminuisce. Si ha la tendenza del materiale a disporsi opportunamente per la deformazione.

2) La deformazione procede pressapoco con velocità costante (limite di scorrimento). In genere per temperature elevate e carichi elevati, questo limite non si raggiunge mai. La deformazione procede quasi linearmente; la pendenza della curva è una caratteristica del materiale.

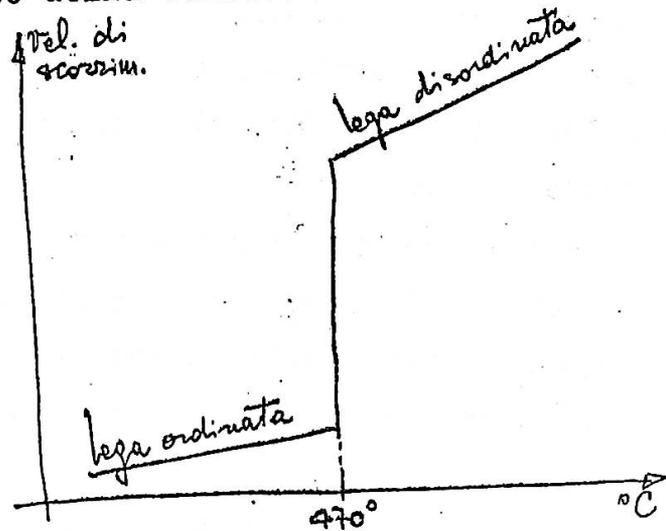
3) La deformazione cresce molto nel tempo, il diagramma si conclude con la rottura.



Si deve perciò controllare che almeno il limite di deformazione del secondo periodo sia al di sotto di quanto previsto considerando la deformazione dipendente unicamente dal carico. (si noti che in questo caso il diagramma si riduce ad un punto).

Notiamo che eventuali fenomeni di disordine della lega, portano ad un notevole innalzamento della velocità di scorrimento.

Quaranta o cinquanta anni fa le necessità della tecnica erano tali che all'ingegnere per la progettazione, bastava conoscere il carico di rottura di un materiale; ai nostri giorni, invece, date le possibili alte temperature di esercizio, occorre tener conto anche del fenomeno dello scorrimento viscoso.



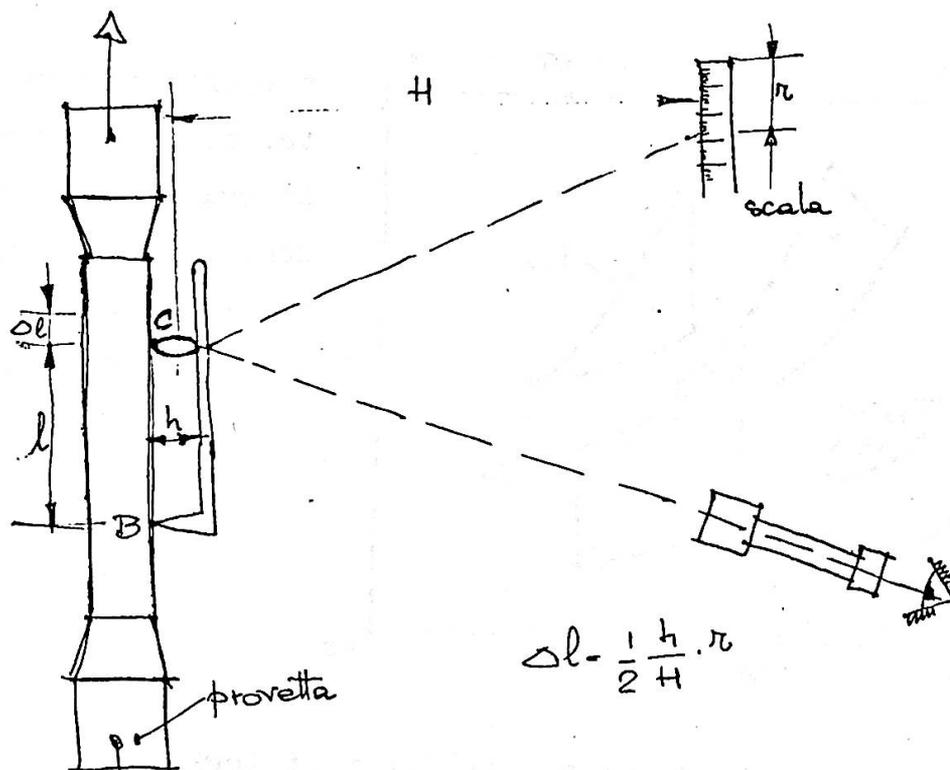
Per questo si usano vari metodi atti a individuare uno dei parametri che intervengono in questo fenomeno.

Con apparecchi idonei si misura:

- 1) la velocità di scorrimento che, a determinata temperatura e per un determinato carico, si viene a stabilire dopo un determinato tempo (1000 ore).
- 2) Il carico necessario affinché dopo 30-35 ore si possa raggiungere una velocità di scorrimento dell' 1‰ (metodo tedesco).-
- 3) Stabilire il tempo di durata del pezzo, cioè dopo quanto tempo ad una determinata temperatura, con un determinato carico il materiale si rompe (metodo americano).-

A tale scopo si usa l' ESTENSIMETRO DI MARTENS

La provetta del materiale da esaminare viene messa in un forno e portata alla temperatura voluta. Il braccio dell'estensimetro è fissato in B ad una intaccatura della provetta,



mentre l'altro estremo è fissato ad una seconda intaccatura mediante un prisma rombico che può ruotare intorno a C .

Quando si inizia la prova, si effettua una lettura al cannocchiale, la provetta è naturalmente applicata ad un apparecchio di trazione. Si può quindi provocare un allungamento Δl facendo o variare la temperatura del forno o aumentando il carico.

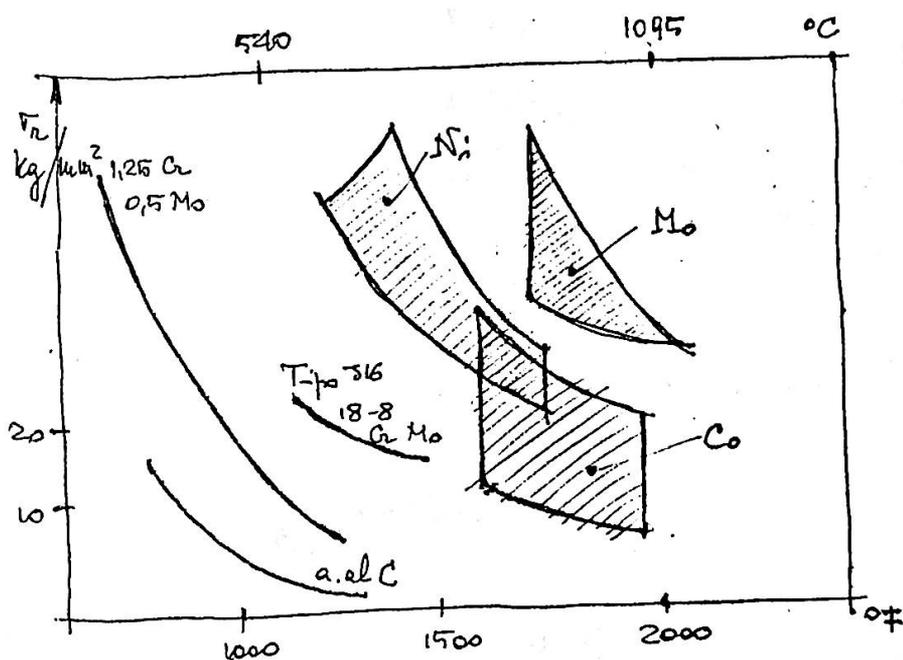
L'allungamento della provetta provoca una rotazione dello specchietto e quindi la lettura fatta alla scala varia. Se si indica con r la differenza delle letture alla scala, si ha:

$$\Delta l = \frac{1}{2} \frac{h}{r} r$$

Attualmente si usano estensimetri elettronici che registrano automaticamente l'allungamento in funzione della variazione di temperatura e del carico, applicando il principio dell'estensimetro di Martens.

Consideriamo ora i diagrammi di alcune leghe e metalli che mostrano l'influenza notevole della temperatura sul carico di rottura in 1000 ore.-

Si può notare come gli acciai normali al carbonio siano già inservibili ad una temperatura di circa 1000 °F, mentre l'aggiunta di piccole quantità di altri metalli, specificatamente Cr, Mo, aumentano notevolmente il carico di rottura. Ciò nonostante, per



temperature più elevate, occorre usare leghe in cui il materiale predominante non sia più il ferro, ma siano altri (Ni, Co, Mo).-

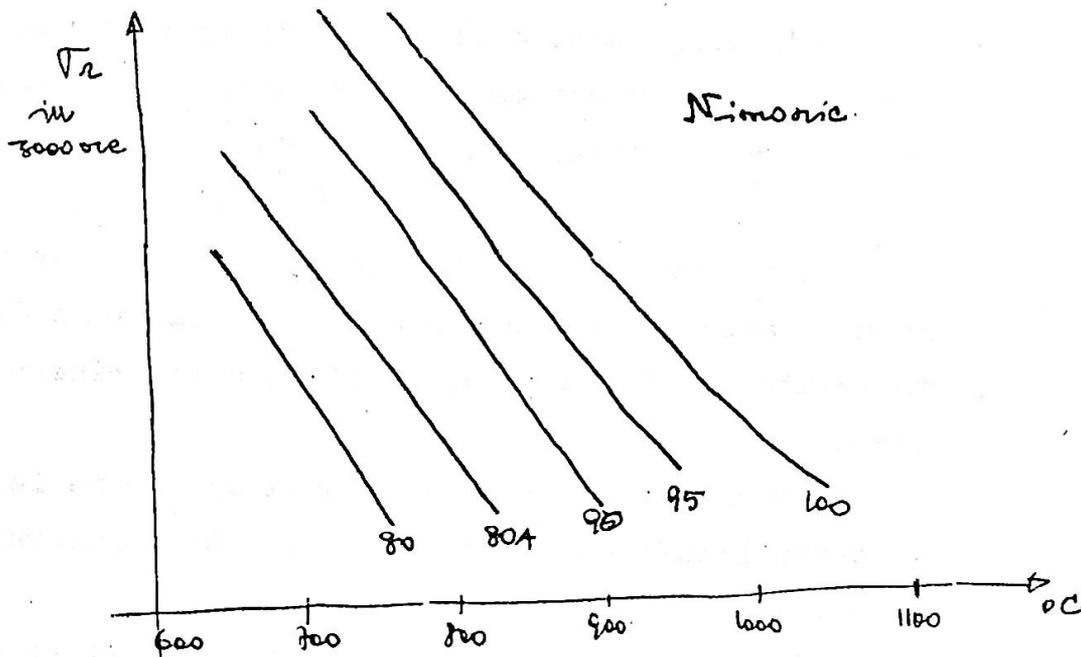
Diamo ora la composizione di alcune fra tali leghe:

	C ₂	Ni	Co	Mn	Si	Mo	Cr	W	Fe
STELLITE 21	27,4	2,8	62,2	0,6	953	5,8	—	—	a 100
S 816	18,5 ÷ 20,5	19 ÷ 21	42 ÷ 44	1	1	3,5 ÷ 4	3,5 ÷ 4	3,5 ÷ 4	a 100

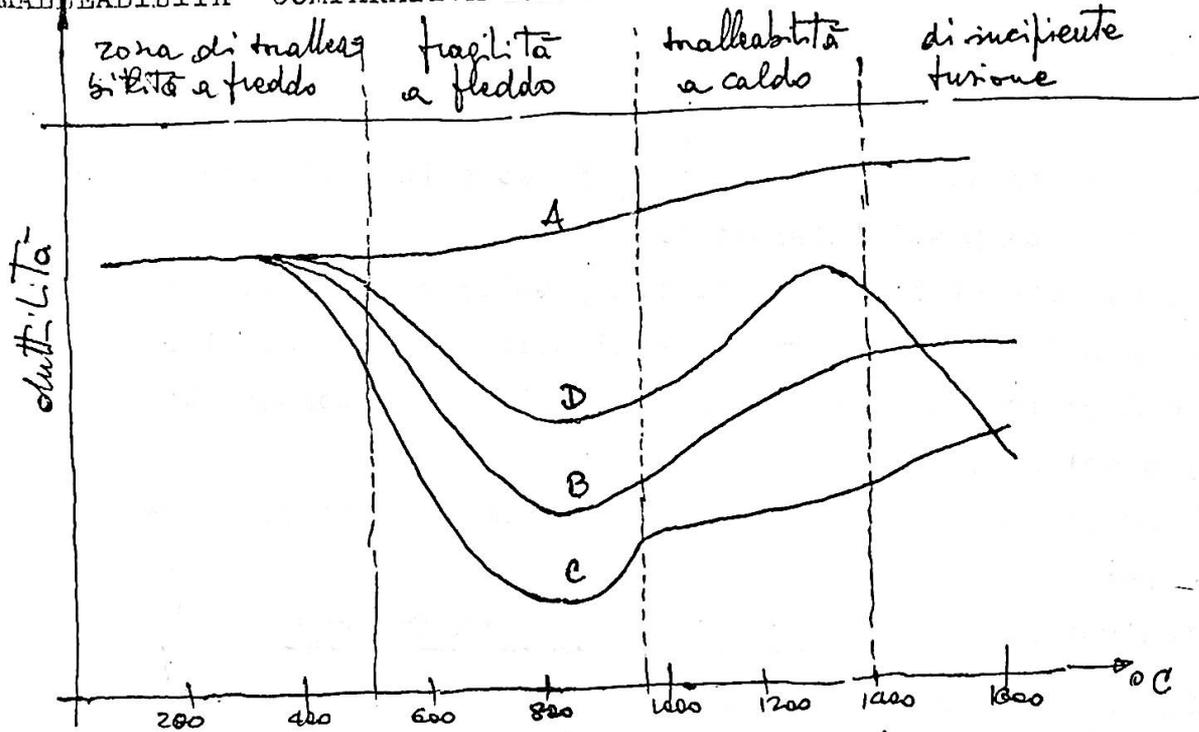
Consideriamo le leghe al nichel della serie Nimonic

NIMONIC 95

C	0,15
Ti	2,3 ÷ 3,5
Cr	18 ÷ 21
Al	1,4 ÷ 2,5
Si	1
Mn	1
Fe	5
Ce	15 ÷ 21
Cu	0,5
Ni	a 100



MALLEABILITA' COMPARATIVA DEL NICHEL E DELLE LEGHE AL NICHEL



- A) Ni di elevata purezza (si noti la buona duttilità sia a freddo che a caldo) purtroppo è tecnicamente difficile la sua preparazione.
- B) Ni commercialmente puro (non vi sono aggiunte di altri metalli) presenta già notevoli difetti di fragilità.
- C) Ni con l'aggiunta di un elemento nocivo (notiamo i gravissimi difetti di fragilità).
- D) Ni del tipo B o C con l'aggiunta di un malleabilizzante (si nota un netto miglioramento, particolarmente sensibile nella zona di malleabilità a caldo).

Si può quindi concludere che nella tecnica vanno usati o metalli estremamente puri o con l'aggiunta di un malleabilizzante. (per il Ni si usano: piccolissime quantità di boro).

Per leghe ad alto punto di fusione si usano a volta composti intermetallici che presentano punto di fusione più alto dei componenti puri; questi composti intermetallici presentano però l'inconveniente di essere fragili.

CRITERI DI BASE PER L'ORIENTAMENTO DEL TECNICO NELLA SCELTA
DELLE LEGHE PER ALTE TEMPERATURE

Occorrono metalli ad elevato punto di fusione (si noti che a volte si usano composti intermetallici).

Occorrono dei diametri atomici il più possibile dissimili entro i limiti di possibilità di formazione di soluzione solida (i raggi atomici dei componenti della soluzione solida non possono differire per più del 14%).

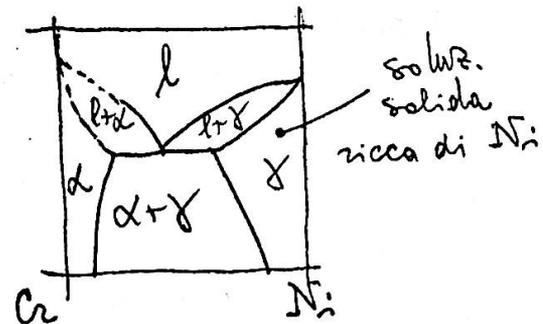
Possiamo quindi dare la definizione di lega per alte temperature:

soluzione solida di metalli con punto di fusione elevato e con diametri atomici il più possibile dissimili, ovviamente nei limiti già visti.-

Notiamo che il fenomeno dello scorrimento viscoso è contrastato dalla non omogeneità dimensionale degli atomi del reticolo cristallino e dalla precipitazione della soluzione solida in un'altra fase.-

Consideriamo un esempio:

Lega nichel-cromo.- La zona che si sfrutta è la zona della fase γ la quale è una soluzione solida ricca di Ni, con possibilità di precipitazione in un'altra fase γ'

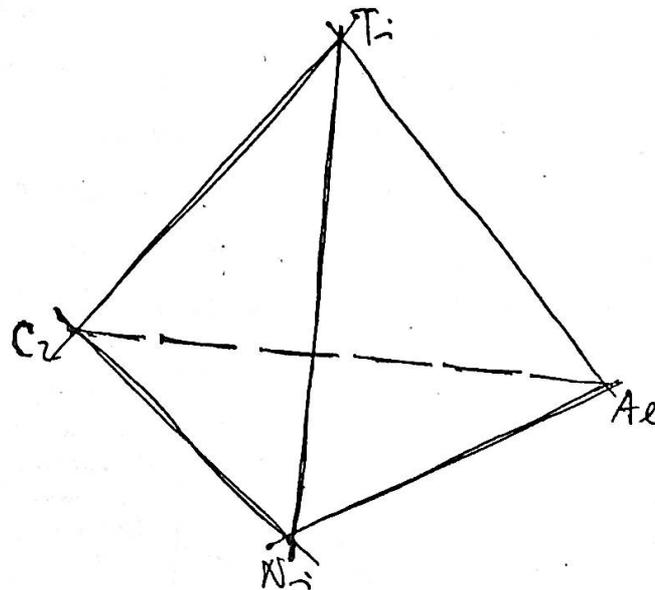


CENNI SULLA RAPPRESENTAZIONE DI LEGHE QUATERNARIE

Una rappresentazione delle leghe quaternarie si può ottenere con un tetraedro regolare ove ai quattro vertici si pensano le quantità pure dei componenti (il diagramma è a tre dimensioni, inoltre occorre portare T in una quarta dimensione).

Quindi si proietta su un tetraedro base e questo è il diagramma riportato in figura nel caso di una lega quaternaria di Ti, Ni, Cr, Al.

I vertici rappresentano i 4 componenti puri; i sei spigoli rappresentano i sei sistemi binari possibili; le 4 facce i 4 sistemi ternari. Un punto interno indicherà la composizione di una lega quaternaria.-



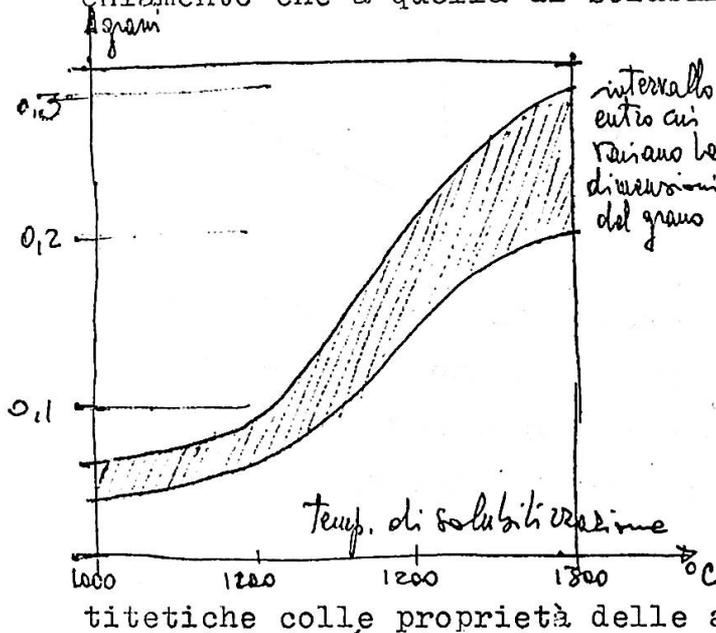
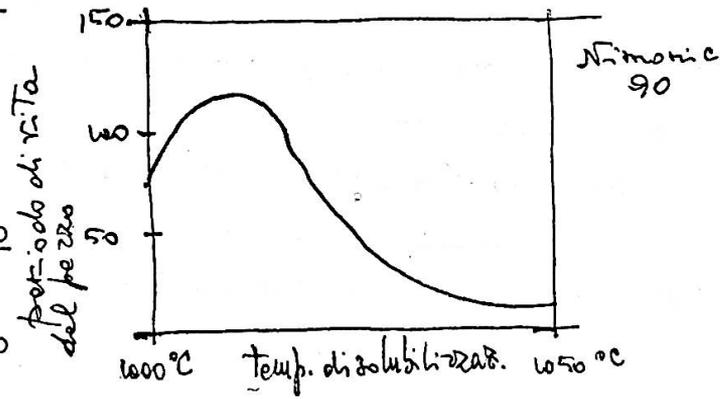
Un problema importante nelle leghe per alte temperature è quello di frenare gli scorrimenti, cioè le dislocazioni che li facilitano. Infatti frenando le dislocazioni è possibile raggiungere maggiori temperature di esercizio e consentire al pezzo (a parità di condizioni) una maggiore vita.

Abbiamo già visto l'importanza che ha la precipitazione allo stato solido di una lega per alte temperature.

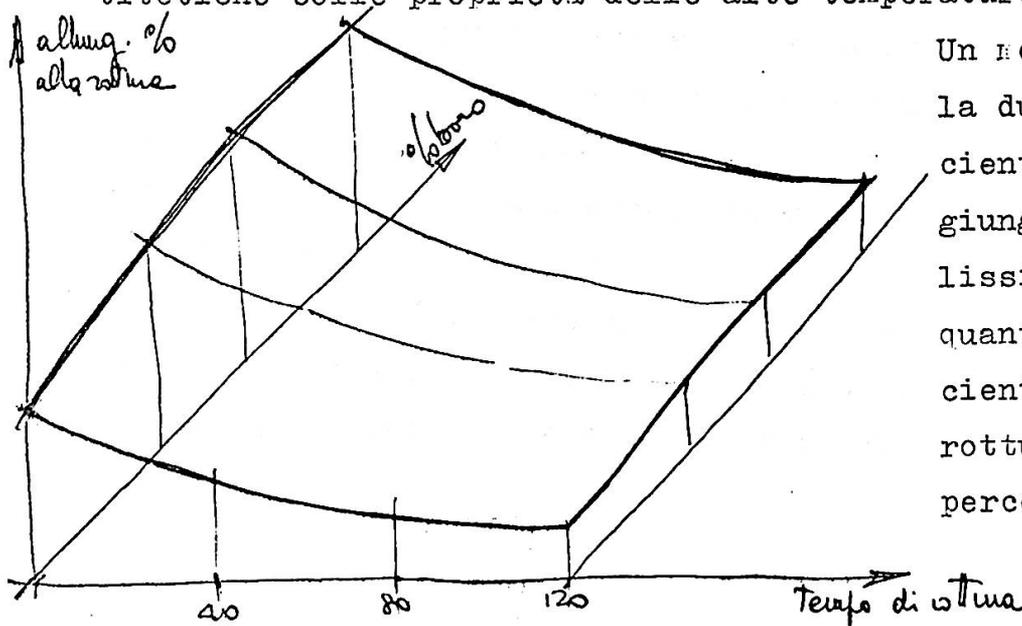
Hanno notevole importanza in questo fenomeno la temperatura di invecchiamento (o di precipitazione) e la temp. di solubilizzazione (per esempio, per eliminare i carburi eventualmente formati, si porta il materiale alla temperatura di solubilizzazione). Si noti che la formazione di carburi è utile fino a un certo punto perchè impedisce le dislocazioni, però è dannoso in quanto i carburi si vanno a depositare ai bordi dei grani

provocandone la fragilità della matrice. Inoltre il tempo di vita del pezzo varia con la temperatura di solubilizzazione e questo dipende dal fatto che ad un aumento della temperatura si ha una variazione delle dimensioni del grano.

Si può vedere dal grafico che per temperature elevate la vita decresce notevolmente. - Anche il tenore di carbonio ha una notevole importanza ed è legato sia alla temperatura di invecchiamento che a quella di solubilizzazione.



Un altro problema di grande importanza è quello di avere leghe con una sufficiente duttilità. Notiamo il contrasto tra il fatto che noi progettiamo materiali in modo tale da ridurre lo scorrimento e quindi anche la duttilità e la necessità di avere materiali duttili per essere lavorati (infatti le deformazioni plastiche sono antitetiche alle proprietà delle alte temperature). -



Un mezzo per correggere la duttilità insufficiente consiste nell'aggiungere Boro in piccolissime quantità in quanto si eleva sufficientemente il carico di rottura e l'allungamento percentuale. -

Buone leghe sono quelle al titanio, tuttavia il titanio presenta l'inconveniente che ad alte temperature si combina con l'azoto dell'aria, dando l'azoturo di titanio che è dannoso alla lega. Si ovvia a questo inconveniente lavorando al di fuori del contatto dell'aria. VEDIAMO la differenza tra le leghe di Ti lavorate all'aria e le leghe lavorate sotto vuoto:

tempo di vita a 750 °C con un carico di 17 t/inch²

all'aria ~~████████████████████~~ 250 ore
 nel vuoto ~~████████████████████~~ 350 ore

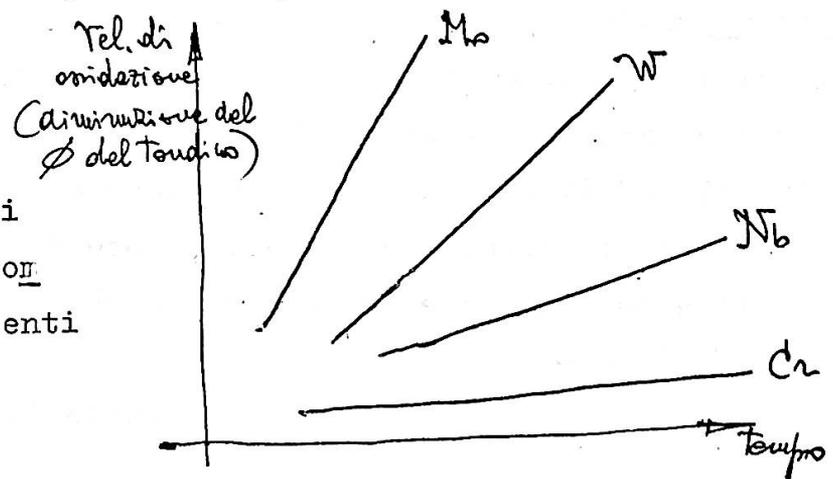
i vantaggi che si ottengono lavorando sotto vuoto sono notevoli anche riguardo l'allungamento. SI NOTI che normalmente se un fattore fa aumentare il carico di rottura, fa diminuire l'allungamento e viceversa:-

OSSIDABILITA' DELLE LEGHE A ALTE TEMPERATURE

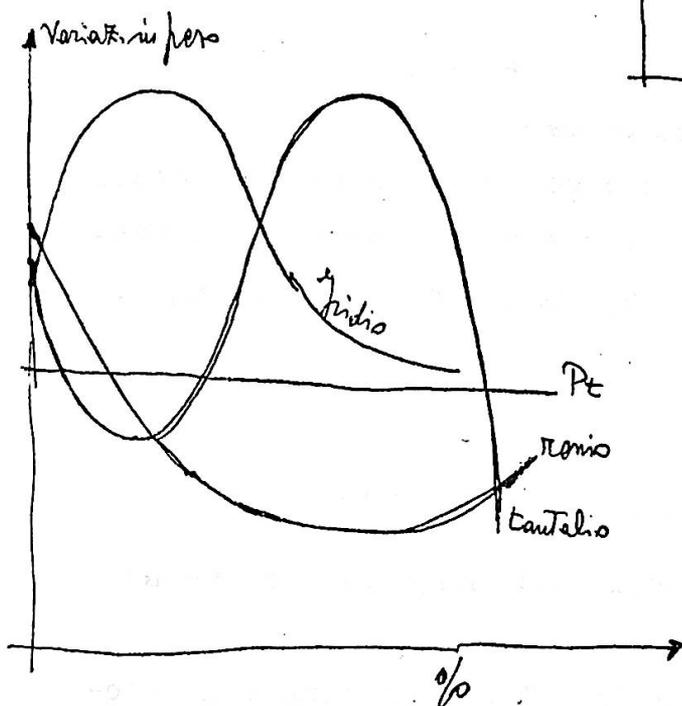
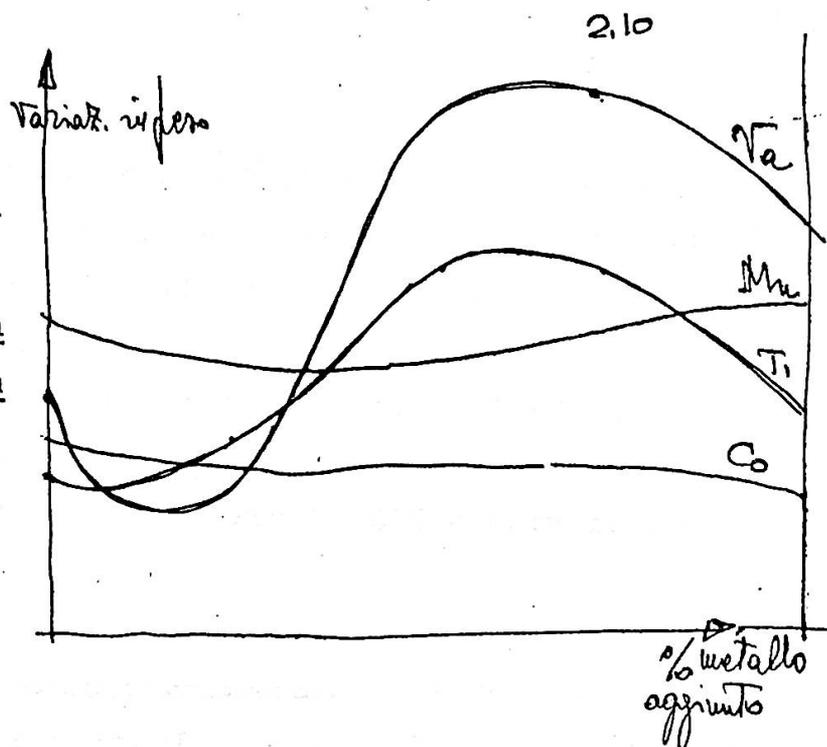
Per la misura di questo fenomeno, ovviamente negativo, si usano due metodi:

- 1) si pesa il materiale prima e dopo l'ossidazione (un materiale ossidato pesa ovviamente di più che il materiale puro: $Cu + O = CuO$)
- 2) Si misura lo strato di penetrazione dell'ossigeno con opportuni strumenti (anche con pesate diluite nel tempo)

Diamo ora alcuni diagrammi per mostrare il diverso comportamento di alcuni elementi all'ossidazione.



Nella lega invece l'ossidabilità può anche diminuire per piccole aggiunte di un elemento e poi ricrescere; per esempio il vanadio



Consideriamo ora l'influenza di altri elementi sull'ossidazione delle leghe. Dal diagramma si nota l'azione benefica del renio nelle leghe soggette ad alte temperature, dato che si riduce notevolmente la possibilità di ossidazione della lega stessa.

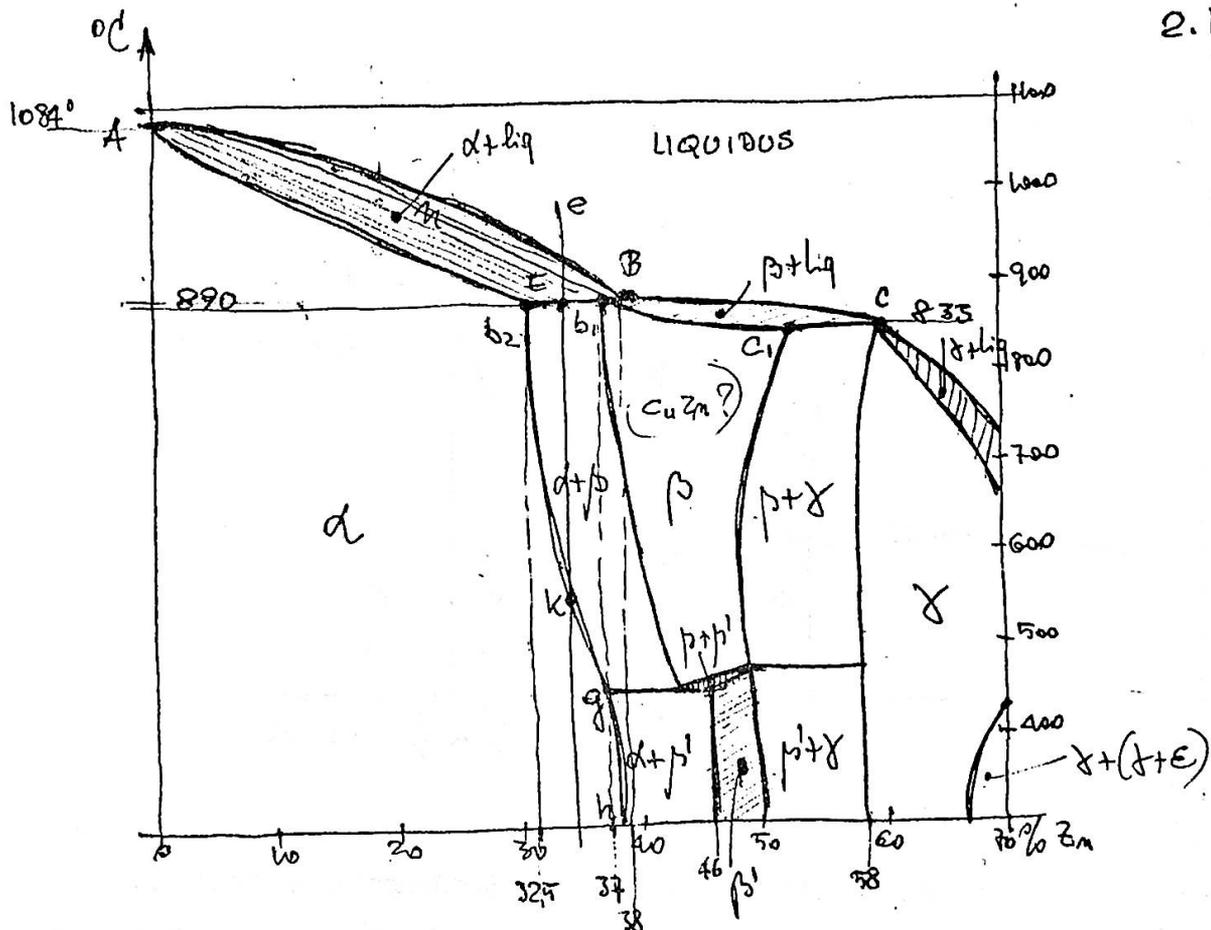
LEGHE TRADIZIONALI

LEGHE A BASE DI Cu

Ottoni Cu-Zn

Il diagramma di stato delle leghe Cu-Zn comprende varie fasi, ma siccome, industrialmente, interessa solo la porzione del diagramma fino al 50% di Zn, in quanto le leghe oltre tale limite non trovano impiego pratico, a causa della loro fragilità, limitiamo lo studio a quella parte del diagramma che comprende le leghe fino al 60% di Zn.-

Il liquidus dal punto A (punto di fusione del Cu-1084°)



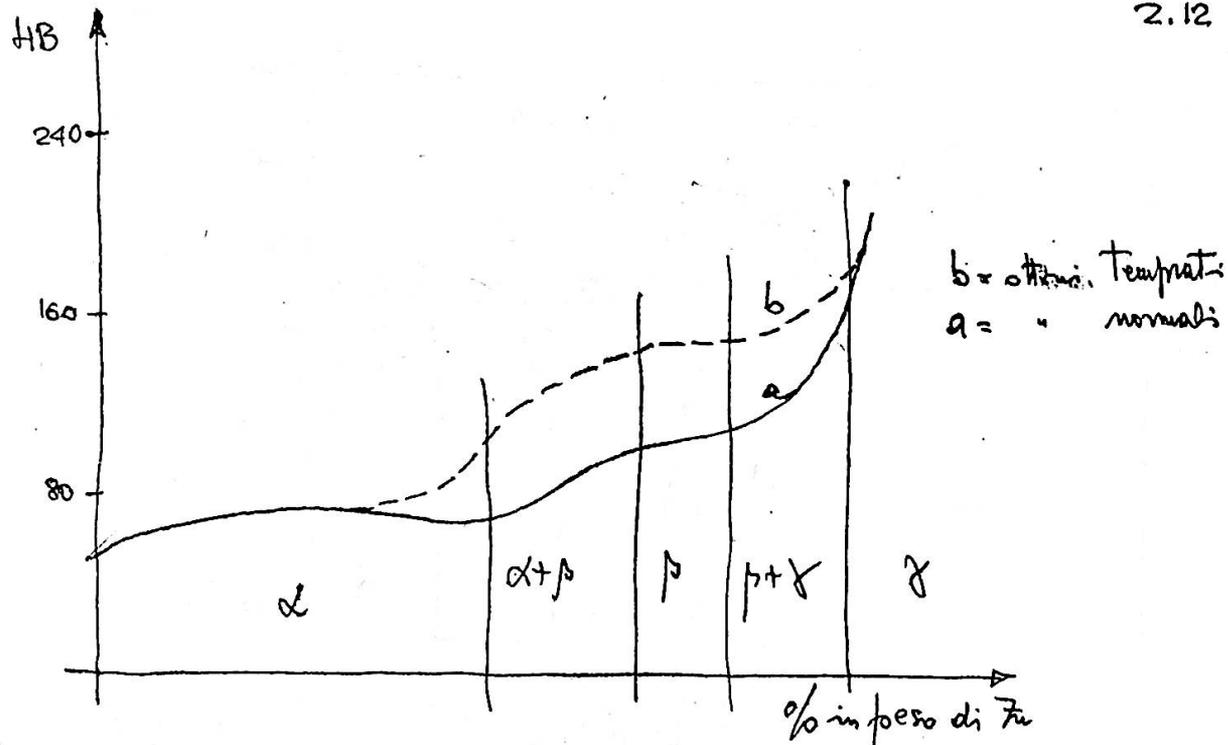
scende rapidamente fino al punto di transizione B (890° e 38% Zn) poi scende lentamente al punto di transizione C (833° e 60% Zn).- Il solidus scende da A con una curva fino al punto b_2 (890° $32,5\%$) continua in orizzontale fino a b_1 (37% Zn), quindi scende in curva fino al punto C_1 (833° 52%), continua in orizzontale fino a C.

Lungo la linea A-E deposita la fase α' ; attraverso b_1, b_2 la fase α si trasforma in β reagendo con il liquido, ma dato che α è sovrabbondante si forma una lega bifasica $\alpha+\beta$.-

Da b_1 a B è sovrabbondante il liquido, per cui tutto α è trasformato in β (la fase β secondo le più recenti ricerche sarebbe un composto Cu-Zn); b_1 è ovviamente un punto peritettico (scompare la fase solida α).- Dopo il punto C_1 si ha la formazione di una nuova fase, la γ , la quale non interessa la tecnologia degli ottoni. Notiamo che la fase γ è una vera fase γ , cioè con struttura cubica complessa contenente 52 atomi e rapporto Hume-Rot. $21/13$.-

La fase più importante è la α pura o mista alla β .

La curva b_2gh dà l'andamento della solubilità dello Zn



nel Cu al diminuire della temperatura. Notiamo che essa aumenta, sia pure leggermente, al diminuire della temperatura (ciò costituisce un'eccezione. A 453° β si trasforma in β' ; questa trasformazione dal punto di vista tecnologico non interessa. β' a temperatura più bassa è la fase più ordinata.-

Consideriamo ora una retta e, con una concentrazione di Zn compresa tra 32,5 e 37, cioè nei limiti della esistenza della fase α . Raffreddando la miscela si vede che, dopo essersi formati dei cristalli α , giunti a E, parte di questi cristalli si trasformano in β , per cui da E a K si ha una soluzione solida $\alpha+\beta$.

Raffreddando ulteriormente si ha che i cristalli β si trasformano nuovamente in α ed al di sotto della temperatura T_k si ha solo la fase α ; se si raffredda però bruscamente (praticamente se si tempera il materiale) non si ridà il tempo alla fase β di trasformarsi in α , ed anche a temperature minori di T_k si ha una lega bifasica $\alpha+\beta$, cioè con raffreddamenti bruschi abbiamo ottenuto leghe bifasiche in condizioni in cui non avrebbero potuto essere in equilibrio.- Si torna alle condizioni di equilibrio ricuocendo il materiale fino ad una temperatura opportuna. Dal punto di vista pratico (meccanico) la fase β ha sue caratteristiche

particolari, per cui questi fenomeni hanno notevole importanza tecnologica. Bastano piccole quantità di impurezza per cambiare, anche notevolmente, le proprietà ora viste. Questo fenomeno è utilizzato dalla tecnica per avere delle fasi stabili in condizioni in cui le fasi stesse non sarebbero stabili.

Queste leghe di Cu danno di frequente dei fenomeni di liquazione (solidificazione avvenuta in stati di non equilibrio).-

I cristalli non risultano quindi omogenei, ma rimangono zonati, perchè non si dà il tempo alla soluzione solida depositata di porsi nelle condizioni di equilibrio.

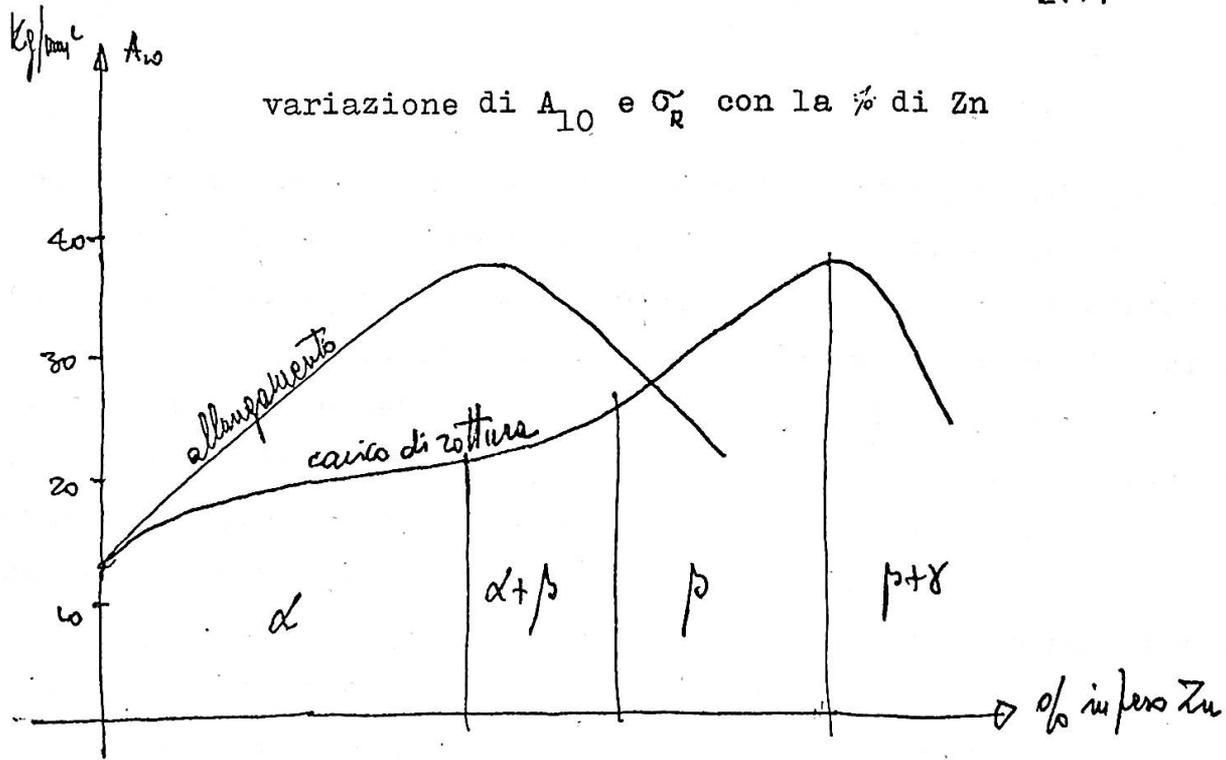
Gli ottoni sono lavorabili praticamente a caldo e a freddo; presentano un alto grado di tenacità e resistenza alla corrosione (fase α specialmente). La tensione di soluzione dell'ottone è molto prossima a quella del Cu nella fase α (quasi stessa tensione elettrolitica).- Nelle leghe bifasiche $\alpha+\beta$ per la diversità di tensione tra la α e la β si forma una pila e si ha corrosione dell'ottone (vedi dopo). Per questo motivo per le saldature bisogna usare ottone monofasico α .

La fase β è più dura della fase α per cui al passaggio dalla 2^a alla 1^a fase si ha un aumento della durezza. (Vedi grafico alla pag. prec.)-

La curva a è relativa ad ottoni normati, quella b ad ottoni temprati. Dal diagramma si nota che l'indurimento inizia prima per campioni temprati che per campioni non soggetti a trattamenti termici; nonostante questo la curva conserva un andamento analogo in entrambi i casi. Anche il carico di rottura nella zona bifasica aumenta, però nella fase $\beta+\gamma$ diminuisce rapidamente essendo la fase γ la più dura e fragile; viceversa l'allungamento diminuisce già nel passaggio $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$ (la fase β è già dura)

(vedi figura pag. seguente).-

Notiamo che la lavorazione di una barra porta ad un incrudimento del materiale oltretutto non uniforme che ha come



conseguenza una diversa durezza tra l'interno e l'esterno (la parte centrale risulta meno dura)

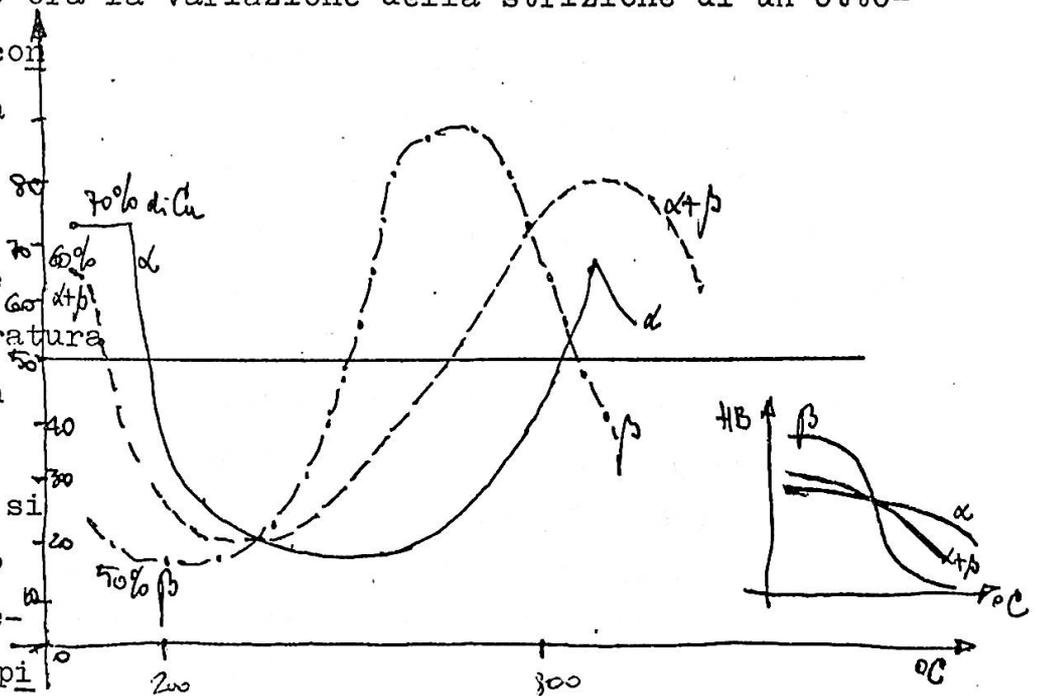
DIAMETRO DELLA BARRA	durezza brinell	
	partecentr.	p. Esterna
20	119	142
40	107	146

Negli ottoni α c'è una spiccata tendenza all'ingrossamento del grano per incrudimento, tendenza meno notevole che in β .

Consideriamo ora la variazione della strizione di un ottone in funzione del contenuto di Cu e della temperatura.

La strizione è molto sensibile alle variazioni di temperatura

Consideriamo un ottone al 70% di Cu, quindi un ottone α : si ha che ad un aumento graduale della temperatura si ha una rapi



da diminuzione della strizione.- Notiamo che se contemporaneamente riportassimo in grafico i carichi, si avrebbe una diminuzione del carico di rottura. Nella zona bassa del diagramma si ha quindi una lega con carattere di fragilità (facile rottura e piccola deformazione: piccola strizione). Ci troviamo quindi di fronte ad una zona da evitare. La pratica ci dice che è bene lavorare per valori di strizione al di sopra del 50%.-

Quindi per la lega α per lavorazione a freddo, occorre mantenersi al di sotto della temp. di 200 °C, mentre per la lavorazione a caldo occorre superare gli 800 °C.-

Aumentando il tenore di Zn (formazione della lega $\alpha + \beta$ 60% Cu) si rende più agevole la lavorazione a caldo (> 600°)

Per leghe β si può lavorare a caldo già al di sopra dei 450 °C. Si ha quindi che la possibilità della lavorazione a caldo o a freddo dipende dalla struttura interna degli ottoni.-

Notiamo che bastano tracce di elementi per ridurre le possibilità di lavorazione (nel ns. caso piccole tracce di Pb).

Il fenomeno della diminuzione del carico di rottura è dovuto al fatto che nella zona di fragilità, si ha una rottura intercristallina, cioè una rottura che segue i bordi dei cristalli, mentre nella zona di lavorazione plastica, si ha una rottura intracristallina, cioè occorre rompere i cristalli ed ovviamente ciò è più difficile in quanto i cristalli stessi sono saldamente legati fra di loro.-

OTTONI SPECIALI

Sono ottoni con ulteriori elementi che ne migliorano le caratteristiche, prendano erroneamente il nome di bronzi. Il Mn fino al 4% ha azione disossidante (o anti corrosiva?) inoltre migliora le caratteristiche meccaniche. Il Fe (ferro) ha la proprietà di affinare la grana dell'ottone. Si scioglie fino allo 0,5%. Si usa in azione preventiva per frenare l'eccessivo aumento delle dimensioni del grano.

È sfavorevole dal punto di vista chimico perché favori-

sce la corrosione della lega.

Il Pb non si scioglie allo stato solido nell'ottone, ma si mescola solo nella fase liquida, formando una specie di emulsione che, quando solidifica, si separa allo stato puro sotto forma di globuletti. Ha azione sfavorevole per quanto riguarda la lavorazione a caldo, mentre facilita la lavorazione dell'ottone all'utensile (fa sì che l'ottone non si impasti). Si usa Pb fino all'1%

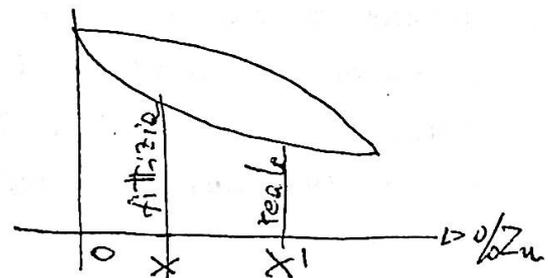
L'Alluminio fino al 3-4% migliora le caratteristiche meccaniche, inoltre protegge notevolmente gli ottoni dalla corrosione (si usa negli ottoni che devono operare in acqua di mare).-

Il silicio ha azione disossidante.

Il nicel migliora le caratteristiche meccaniche e protegge dalla corrosione. Viceversa piccolissime quantità di bismuto (0,005%) rovinano gli ottoni, per questo il Bi è chiamato max peste degli ottoni (rovinoso all'incrudimento). Anche l'antimonio è nocivo, mentre l'arsenico quantunque renda più fragili i getti può portare vantaggi per le corrosioni.

Vediamo ora l'azione che un terzo elemento ha nel diagramma Cu-Zn. Esso ha la proprietà di spostare o verso destra o verso sinistra la zona di stabilità e di lavorabilità delle varie fasi. Ad esempio: sposta verso sinistra la zona di passaggio tra la fase α e la lega bifasica $\alpha + \beta$. In questo caso un ottone di % in Zn (*) è caratteristica di un ottone α , cioè si comporta come un ottone che ha tenore di Zn. maggiore di quello che in realtà ha. Si può calcolare questo comportamento di un terzo elemento attribuendo ad ogni elemento un coefficiente (coeff. di equivalente in Zn.) cioè la quantità di Zn che occorrerebbe avere in un ottone puro per avere la stessa composizione metallografica.

$$\text{GUILLET} \quad Z_n' = \frac{Z_n + \sum_i k_i m_i}{Cu + Zn + \sum_i k_i m_i} \cdot 100$$



(*) compresa tra x e x' si comporta come un ottone $\alpha + \beta$, mentre la sua % in Zn,

ove Cu e Zn sono i titoli vari, m_i sono i contenuti speciali; k_i sono i coefficienti di equivalenza che valgono:

$$\begin{array}{llll} M_m = 0,5 & Si = 10 & Sn = 2 & Al = 6 \\ Pb = 1 & Fe = 0,9 & Mg = 2 & Ni = 1,1 \div 1,7 \end{array}$$

Per esempio riportiamo la composizione % di un ottone speciale : il così detto metallo Δ usato per le fabbricazioni di eliche di navi:

$$\begin{array}{ll} Cu = 55 + 56 \% & Pb = 0,5 - 2 \% \\ Mn = 0,5 - 2 \% & Fe = 1 \% \text{ (si noti che non si scioglie di +} \\ & \text{dello 0,50\%)} \end{array}$$

Corrosione degli ottoni.

Può essere di diversi tipi:

Uno) Superficiale uniforme : avviene quando l'ottone si trova immerso in una soluzione acida e provoca una corrosione regolare. In pratica non è temibile.-

2) Molto dannosa è invece la desincificazione. Ha origini certamente elettrolitiche, avviene negli ottoni immersi in acqua di mare. Consiste nel fatto che lo Zn. si scioglie insieme al Cu, e mentre il Cu riprecipita secondo forme metalliche pulverulenti, lo Zn resta in soluzione, il grano del nostro ottone si sbriciola.

3) Corrosione per cavitazione (avviene negli organi in movimento). In alcuni punti si determina un potenziale elettrochimico ed il metallo si comporta come una pila (formazione di pile locali). Ovviamente il catodo (Zn) si consuma formando delle cavità che possono notevolmente alterare la proprietà del nostro metallo. E' ovvio che alla cavitazione resistano di più le leghe monofasiche α che le leghe bifasiche $\alpha + \beta$ (si ha difficoltà di formazione delle pile locali).

4) Corrosione intercrystallina : segue i bordi dei grani, cioè sono danneggiate solo le superfici di contatto dei vari cristalli. Notiamo che per le resistenze agli agenti atmosferici non vi è differenza fra la fase α e quella β e che la corrosione intercrystallina è notevole nei materiali incruditi.-

PER I CORRETTIVI SI USANO :

L'arsenico diminuisce la desincificazione ma aumenta la cavitazione e quella uniforme (in questo ultimo caso basta non essere in presenza di un ambiente acido dato che la corrosione risulterebbe trascurabile).

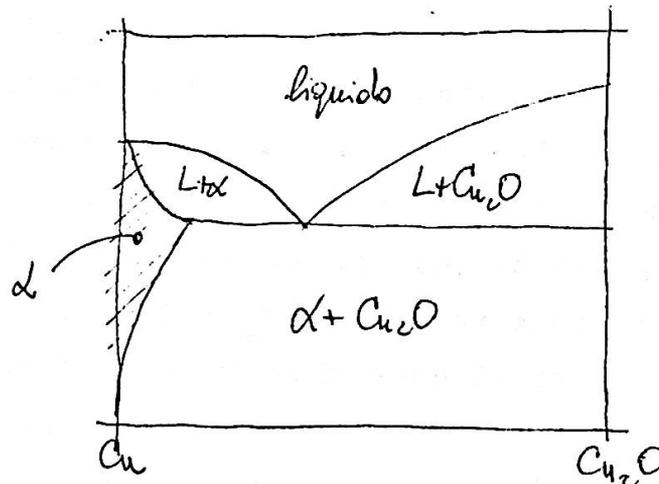
Un aumento di Zn aumenta la resistenza alla corrosione per cavitazione l'alluminio difende da tutti i tipi di corrosione (2%) mentre il nichel riduce la desincificazione. Notiamo inoltre che l'incrudimento favorisce in genere i fenomeni di corrosione. Vediamo ora il comportamento della lega rispetto all'ossidazione.

Il Cu è facilmente ossidabile e dà due ossidi:

Cu_2O ossidulo di rame - CuO ossido di rame

Particolarmente temibile è la presenza del Cu_2O che si scioglie nel rame infatti, seppure in piccole quantità, il Cu_2O dà soluzione solida con il rame (zona α del diagramma Cu - Cu_2O).

La presenza del Cu_2O in un ottone è dannosa dato che il Cu_2O si deposita ai bordi dei grani compromettendo le caratteristiche del metallo.



LEGHE Cu- Be

Sono leghe moderne, molto care (si usano nella fabbricazione degli orologi). In esse il tenore di Be è piccolo (max 2%) notiamo che il 2% è riferito al peso e che rappresenta un numero di atomi di Zn contenuti in un ottone α al 2% di Zn in peso.

Vediamo ora gli elementi che possono dare soluzioni solide con il Be, cioè che hanno diametri atomici di dimensioni comprese nel 14% di quelle dell'atomo di Be. Il Fe, Co, Ni, possono dare soluzioni solide solo al limite, mentre per il Cu si ha una possibilità più ampia.

Queste soluzioni solide Be- Cu sono però complicate dal fatto che il Be è un elemento molto più elettro-positivo del Cu, per cui si ha

tendenza degli atomi di Be e Cu a dare dei composti del tipo eteropolare che viene a determinare le caratteristiche delle leghe.

Diagramma Cu-Be per tenori bassi di Be.

Osservando il diagramma si vede che 864° è una temperatura peritettica, inoltre il punto A (2,1 % Be) rappresenta il massimo di solubilità del berillio nel Cu. Al diminuire della temperatura diminuisce la solubilità che a 0° si riduce allo 0,02%.

Consideriamo singolarmente le fasi:

(a) Abbiamo già visto che è una soluzione solida (cubica a facce centrate). Costanti reticolari della soluzione solida α :

(notiamo che le dimensioni del reticolo del Cu a $18-20^{\circ}$ sono $3,607 \text{ \AA}$)

Be % in peso	0,89	1,65	2,1	
a	3,549	3,577	3,566	\AA

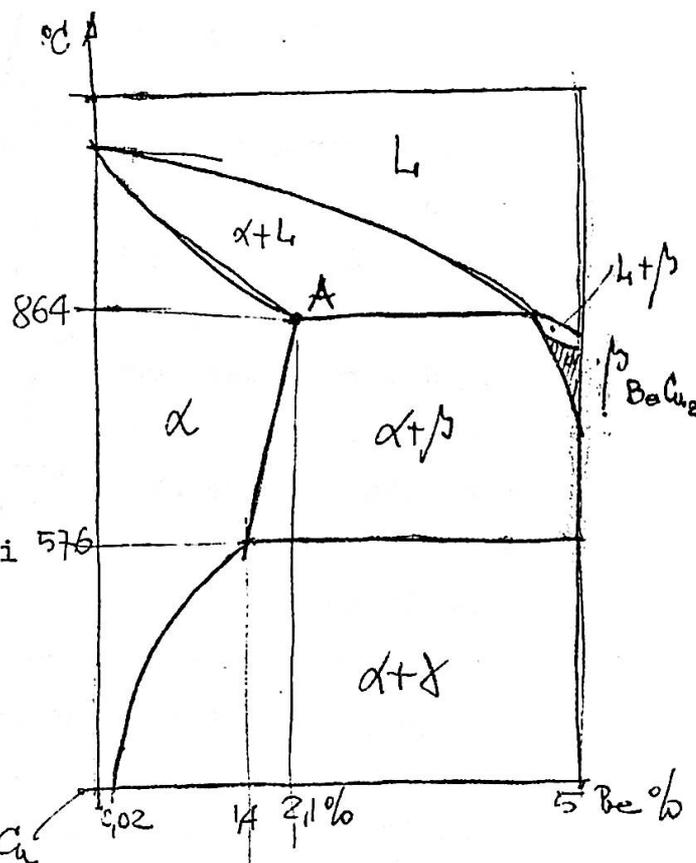
Si ha cioè una diminuzione delle dimensioni del reticolo all'aumento del % di Be. Ciò è dovuto al fatto che l'aumento del Be porta a stabilire delle forze elettrostatiche che porteranno alla formazione di composti.

(b) Corrisponde alla formula stechiometrica BeCu_2 quindi questa lega ha concentrazione elettronica di $4/3 = 1,33$ che è inferiore all'1,4 (limite superiore di esistenza della fase α). Dato che il BeCu_2 contiene il 6,6% di Be mentre la max% di Be presente nella lega α è del 2,1%, si nota che il campo di esistenza della fase α sarebbe notevolmente più esteso se non vi fossero delle interferenze dovute alle già citate forze elettrostatiche. La costante reticolare della fase β è a 750°

$$a = 2,79. \text{ \AA}$$

Si ha quindi una grande diminuzione della costante reticolare nel passaggio dalla fase α alla fase β .-

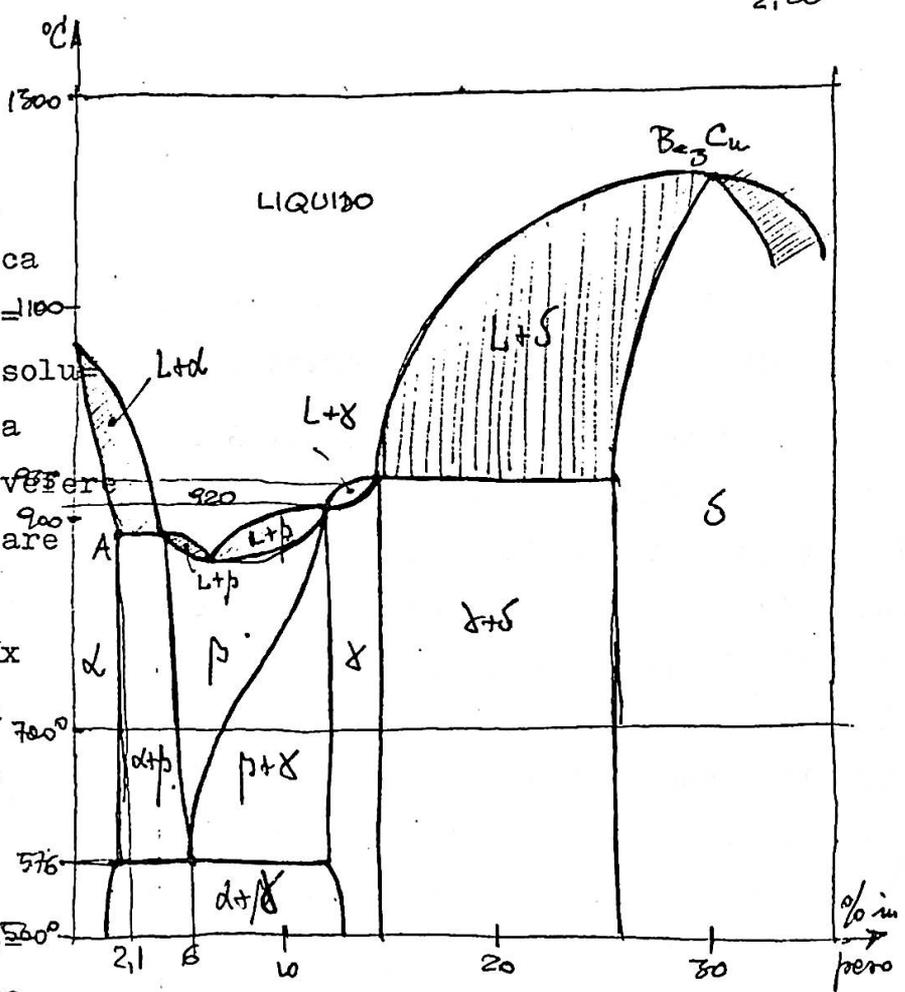
(c) È una fase cubica a corpo centrato (tipo CsCl) di composizione stechiometrica



metrica Be Cu, quindi di concentrazione elettronica uguale $3/2 = 1,5$. Si potrebbe considerare una soluzione solida limite della fase beta. Se andiamo a vedere però la costante reticolare troviamo

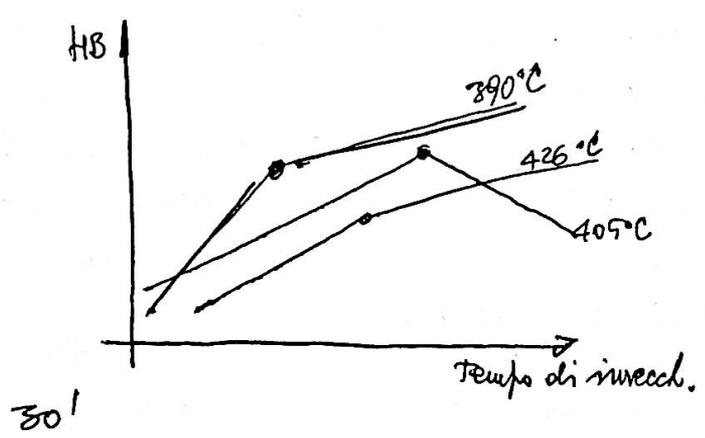
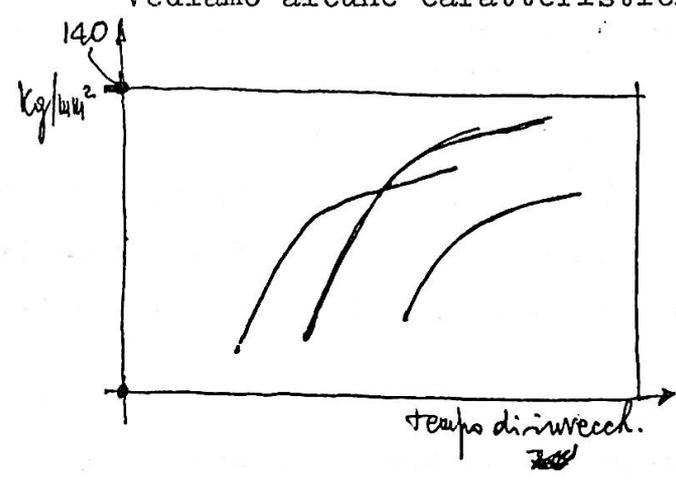
$$a = 2,69 \div 2,72 \text{ Kx}$$

Molto piccola rispetto a quella del rame per cui è un reale composto. Da ricerche moderne si è trovato che non è proprio Be Cu ma leggermente



diversa? Per le nostre leghe si usano la fase alfa stabile anche a bassa temperatura e la fase beta che però non esiste a bassa temperatura. Possiamo, temprando la lega, portare beta al di sotto dei 576° inalterata. Questa si indurisce per invecchiamento. Notiamo che nelle leghe invecchiate non si trova traccia di β ma solo di α+δ (che conferisce la durezza) occorre quindi al tecnologo determinare le temperature di solubilità e di invecchiamento.

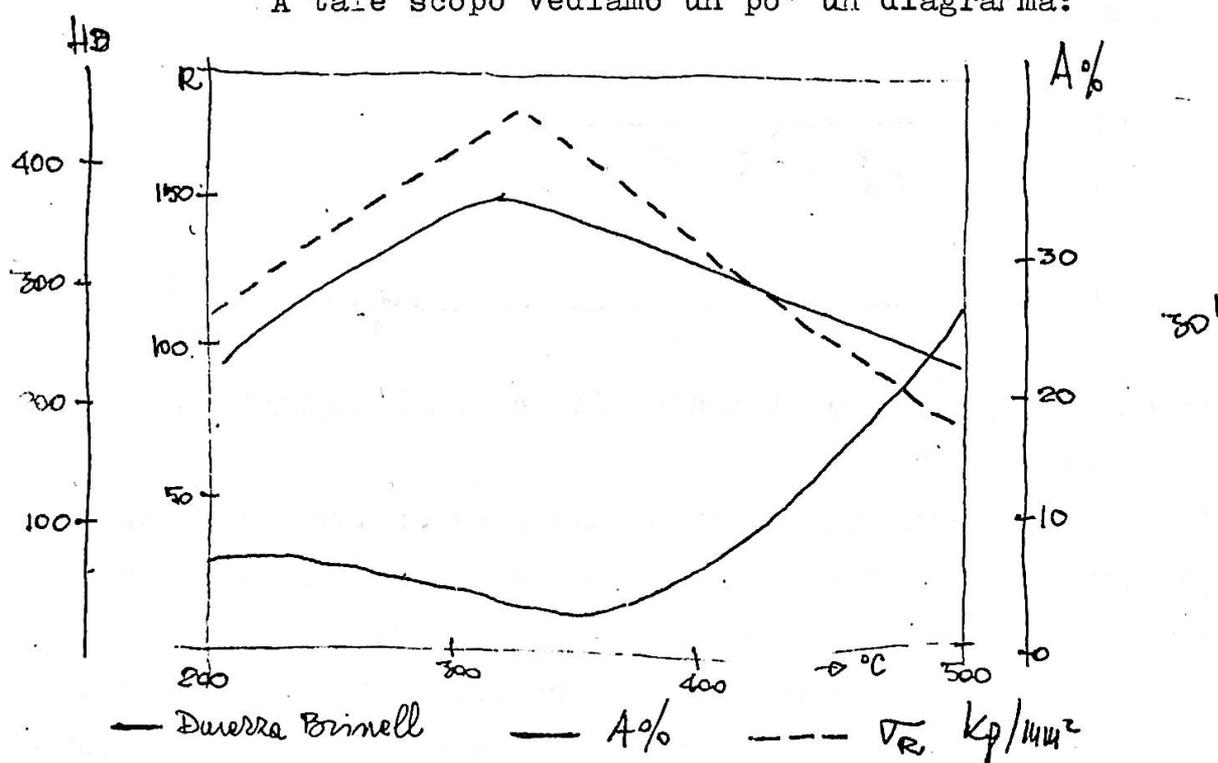
Vediamo alcune caratteristiche di leghe invecchiate:



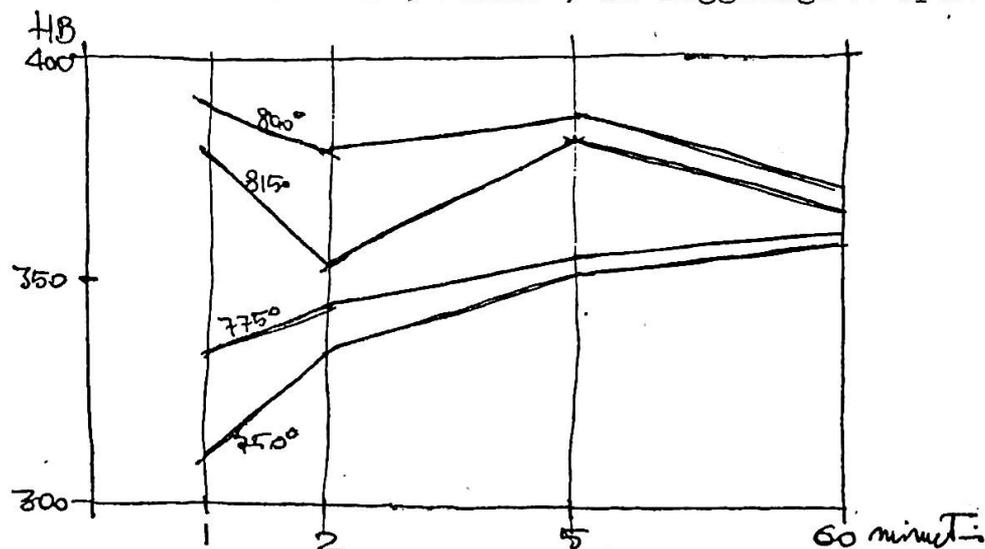
Con leghe invecchiate (basta mezza ora) possiamo raggiungere carichi di rottura di 140- 150 kg/mm^2 (notiamo per un confronto che negli ottoni si raggiungevano al max i 50 kg/mm^2 e per ottoni al 50% Zn)

Anche la durezza aumenta notevolmente con l'invecchiamento (notiamo la sua dipendenza sia dal tempo di invecchiamento, sia dalla temperatura di invecchiamento).- A temperature troppo elevate però la durezza diminuisce. Notiamo inoltre che anche le caratteristiche plastiche aumentano notevolmente.

A tale scopo vediamo un po' un diagramma:



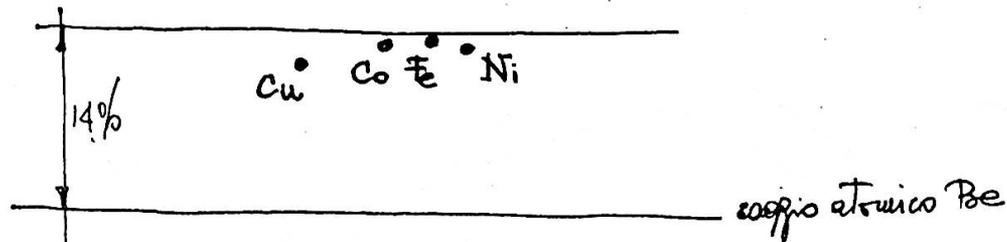
Il diagramma dell'influenza della temperatura di solubilizzazione, dopo un invecchiamento di tre ore a 320 °C, è mostra che con tempi di solubilizzazione di 5 minuti, si raggiunge l'optimum.-



(Cu-Be)

Queste ottime leghe presentano l'inconveniente notevole del forte costo, per questo si è cercato di produrre leghe al Be più complesse (bronzi di Be) per diminuirne il costo.-

Abbiamo già visto che nel Be sono solubili, oltre al Cu, pochi elementi (Ni, Co, Fe) ed in piccole quantità. Infatti questi elementi della triade hanno raggi atomici che sono al limite della zona di solubilità del berillio (14% del raggio atomico del Be), a tale scopo schema significativo:



Nella pratica si può ridurre il tenore di Be con l'aggiunta di piccole quantità di Co e Ni.

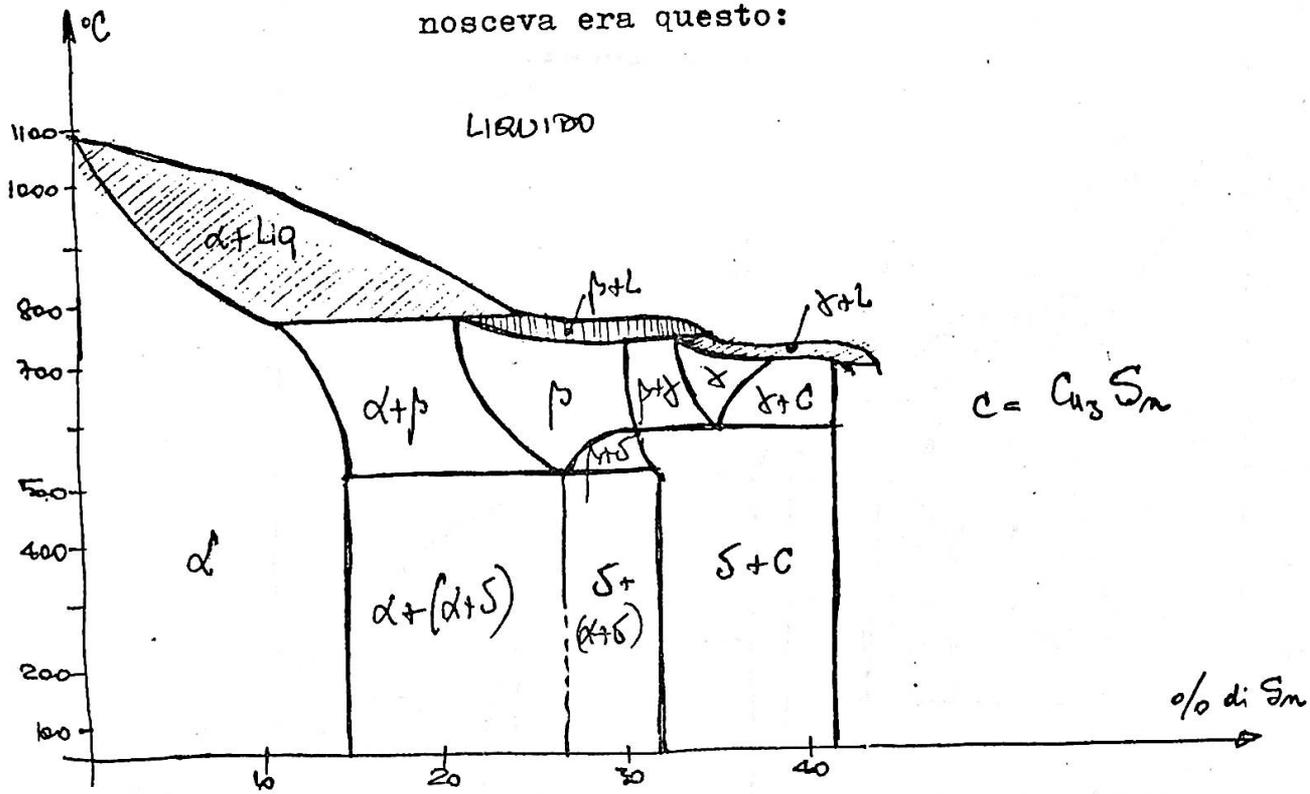
Questi elementi provocano una precipitazione ed un invecchiamento della lega contemporaneamente al Be e quindi danno buone proprietà alla lega stessa, riducendo sensibilmente il costo.

Tuttavia presentano l'inconveniente di dare con il Cu dei composti che si ritrovano nella lega sotto forma di cristalli durissimi (si depositano fra gli interstizi dei granuli) che, oltre a ridurre l'omogeneità della lega, rovinano gli utensili e la lavorazione della lega.-

BRONZO leghe Cu-Sn

Il bronzo è una lega Cu-Sn a prevalenza del Cu (6-12% di Sn).
Non molti anni fa il diagramma di stato del bronzo che si co-

nosceva era questo:



Caratteristica del diagramma è il fatto che al di sotto dei 500° il campo di esistenza della soluzione solida α è costante, inoltre la sua solubilità limite coincide con le regole H.R.

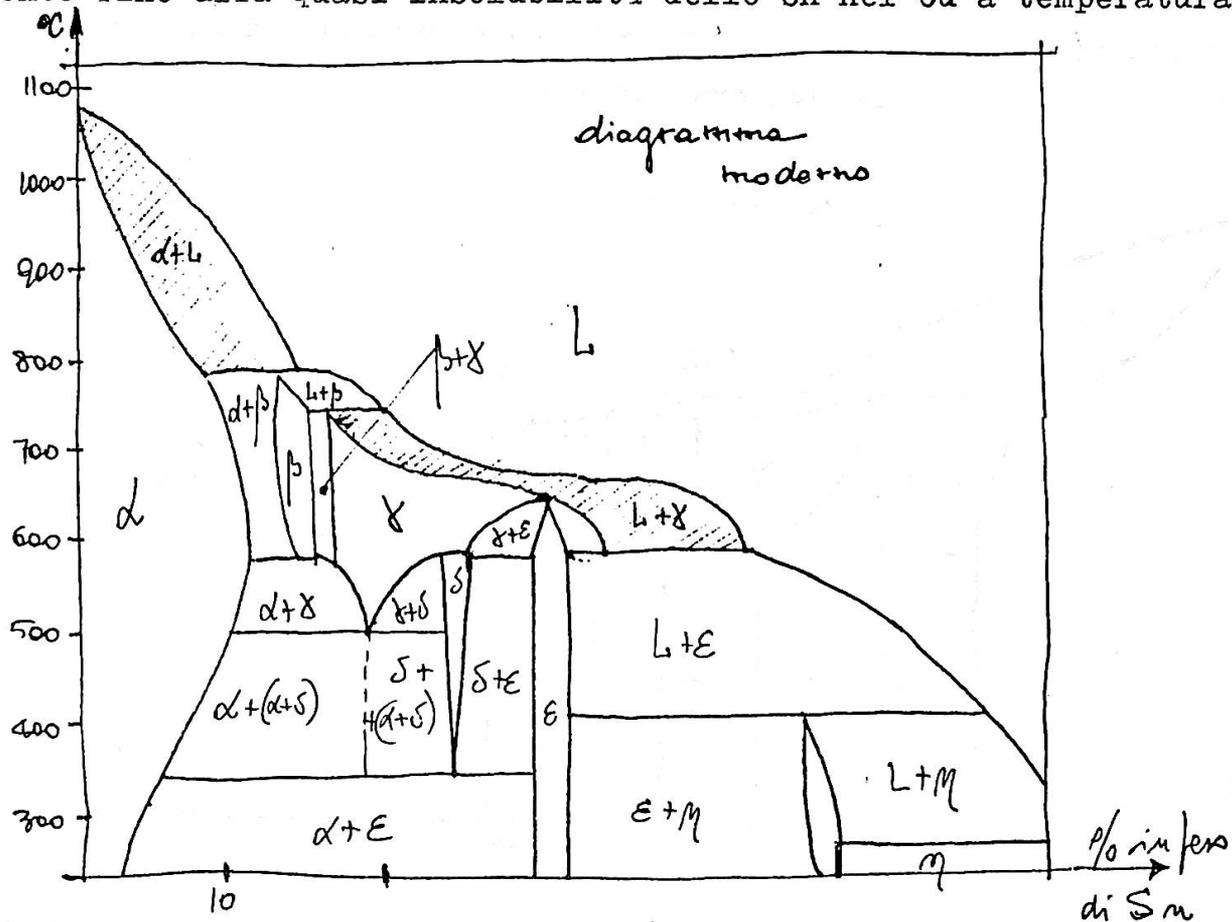
In realtà il diagramma è errato (vedi diagr. moderno).

La causa delle difficoltà nel tracciamento del diagramma, è dovuta al tipico caso di liquazione che presenta il bronzo (ci troviamo di fronte quindi a soluzioni solide che presentano difficoltà a raggiungere lo stato di equilibrio).-

Questo fatto ci porta ad un altro inconveniente: per la fase α si hanno interferenze ed esistono leghe bifasiche $\beta + \alpha$ $\alpha + \gamma$... che non potrebbero esistere a quella composizione della lega, con conseguenze pratiche dovute alla durezza e alla fragilità delle fasi β , γ .-

Consideriamo ora il diagramma moderno.- Notiamo che mentre il vecchio diagramma diceva che la solubilità della fase α era co-

stante al di sotto dei 500 °C in realtà essa diminuisce rapidamente fino alla quasi insolubilità dello Sn nel Cu a temperatura



di 0 °C.- dato però che l'invecchiamento della fase α è lento si può avere lega α anche per % di Sn per cui non dovrebbe esistere.

La fase β è stabile solo a temperature elevate (>di 586°).-

Notiamo che la zona di esistenza della lega bifasica $\beta + \gamma$ è più ristretta che nel vecchio diagramma e che sotto la temp. di 586 °C abbiamo una zona bifasica $\alpha + \gamma$ che nel vecchio diagramma non esisteva.- A temperature + basse esiste una nuova fase, la δ , che non è + stabile al di sotto di 350 °C. Si forma una fase ϵ esagonale con rapporto H.R. di 7/4.- Notiamo che la velocità di trasformazione $\delta \rightarrow \epsilon$ è estremamente piccola, quindi, in pratica, è trascurabile.-

Dal punto di vista tecnologico la fase α è lavorabile plasticamente (per tenori di Sn < 6%).- La fase β si distrugge troppo rapidamente, inoltre non è stabile a basse temperature.

La fase γ è dura e fragile, quindi non ha caratteristiche

di lavorabilità. La sua presenza danneggia le caratteristiche di lavorazione plastica della lega.- Le fasi δ ed ϵ , anch'esse molto dure e fragili, non sono lavorabili (si possono usare solo per fare dei getti). La loro presenza in leghe bifasiche è molto dannosa.-

Consideriamo ora le singole fasi:

α) - Essa è una vera soluzione solida cubica a facce centrate. infatti un aumento del tenore di stagno provoca un aumento delle dimensioni del reticolo. Costante reticolare del Cu a temp. ordinaria: $a = 3,6074 \text{ Kx}$

Costanti reticolari della fase α a temp. ordinaria:

% Sn	4,9	6,8	10,3	12	
a	3,63	3,64	3,66	3,67	Kx

quindi aumenta

costante reticolare della soluzione solida α a 672°C

$$a = 3,742 \text{ Kx}$$

β) - I vecchi chimici dicevano che la fase β ha la composizione stechiometrica Cu_5Sn , con concentrazione elettronica di $9/6 = 1,5$ quindi essa è una vera fase β . Questo risultato è confermato dall'esame ai raggi X in cui si vede che la fase β ha proprio un reticolo cubico a corpo centrato.

Costante reticolare a 678° $a = 3,013$

Si nota quindi che le fasi β hanno già una caratteristica un po' più da composto; infatti il reticolo è un po' più compresso di quello di una vera fase β .-

δ) - I chimici dicevano che era un composto di composizione $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Se consideriamo la sua concentrazione elettronica si ha che essa ha un rapporto H.R. = $63/39 = 21/13 = 1,615$ e cioè è una vera fase γ (tipo ottone γ) con 52 atomi a reticolo cubico complesso.

Per la fase δ si hanno le costanti reticolari tipiche delle fasi γ

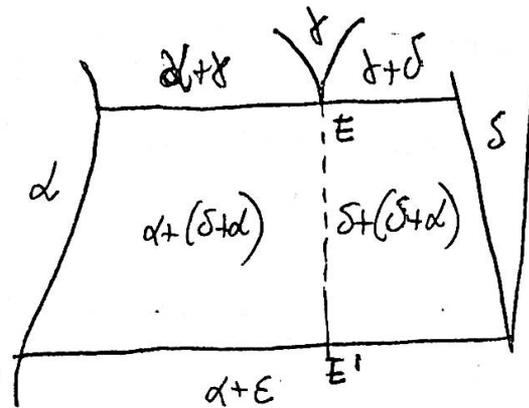
(alto valore di a) a temp. ordinaria $a = 17,915$

a 480°C $a = 18,093$

γ) - ha composizione presumibilmente del tipo Cu_4Sn con concentrazione elettronica di $8/5 = 1,6$. Si potrebbe quindi pensare ad una fase γ imperfetta, come avviene nei bronzi di Al (vedili). - Questo non è vero, perchè con l'esame ai raggi X si ricava che la costante reticolare della fase in esame a 700° è $a = 6,116 \text{ Kx}$ e quindi molto più piccola delle dimensioni reticolari delle vere fasi γ . Si può pensare come una interazione tra un composto e una soluzione solida. - E' cubica a facce centrate. -

ϵ) - Abbiamo già visto che è esagonale con coeff. di H.R. = $7/4$ è pertanto una vera fase ϵ .

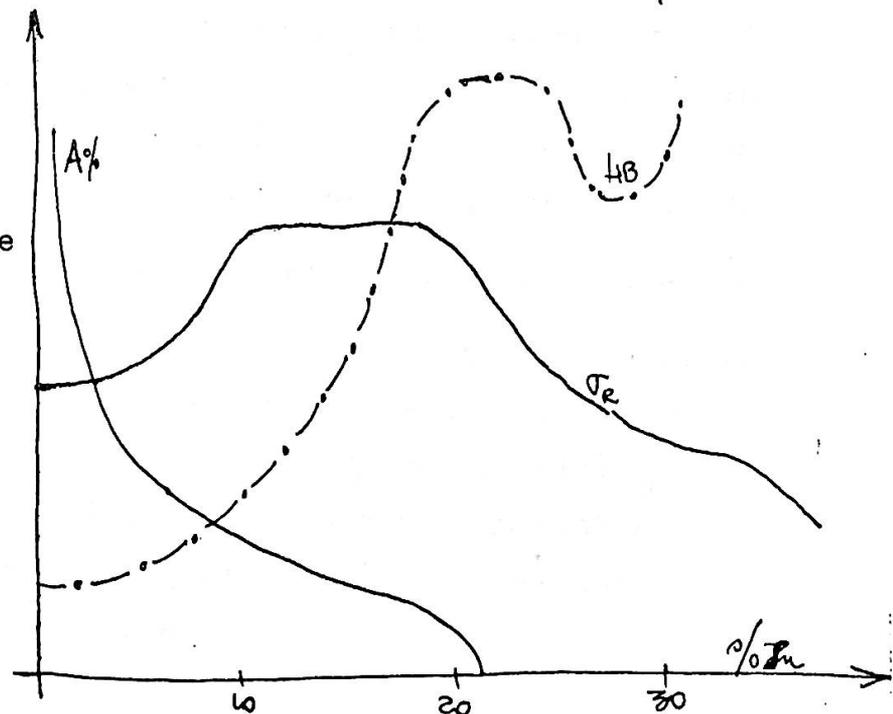
Ritornando al diagramma notiamo che nella zona bifasica $\alpha+\delta$ il punto E rappresenta un eutectoide ($\alpha+\delta$) stabile anche a basse temperature. Ovviamente avremo due tipi di bronzi se ci troviamo a destra o a sinistra della EE' . A destra avremo lega bifasica δ + eutectoide ($\alpha+\delta$). -



Caratteristiche meccaniche dei bronzi in funzione del % di Sn

Dal diagramma si nota che al 13% di Sn, quando si comincia a formare la fase δ , si ha una forte diminuzione dell'allungamento, mentre il carico di rottura non è influenzato dalla presenza della fase δ . -

- allungamento
- · - · - HB
- carico rottura



% Sn	A %	Resilienza	HB
5	20	9	63
9,5	19,5	7	76
11	16	5	88
13	3	3	95
16	1,4	0	117
21	0	0	140

I bronzi comuni allo Sn si possono dividere a seconda del tenore di Sn

1) Bronzi per getti al

20% Sn per parti sollecitate con attrito sotto forte pressione (cuscinetti per perni di base, saracinesche, campane).-

saracinesche, campane).-

2) Bronzi per getti al 14% Sn per parti sollecitate con forte usura (resiste bene l'eutectoide $\alpha + \delta$): cuscinetti fortemente sollecitati, ruote a ingranaggi, apparecchi idraulici per alte pressioni.

3) Bronzi per getti al 10% Sn per macchine a limatura, ingranaggi in generale e costruzione di apparecchi.-

4) Bronzo allo Sn, deformabile e lavorabile a freddo (laminatoio, trafilatura) contiene circa il 6% di Sn ed è usato per fili duri, per molle e fili sottili ricotti per tele, per cartiere.-

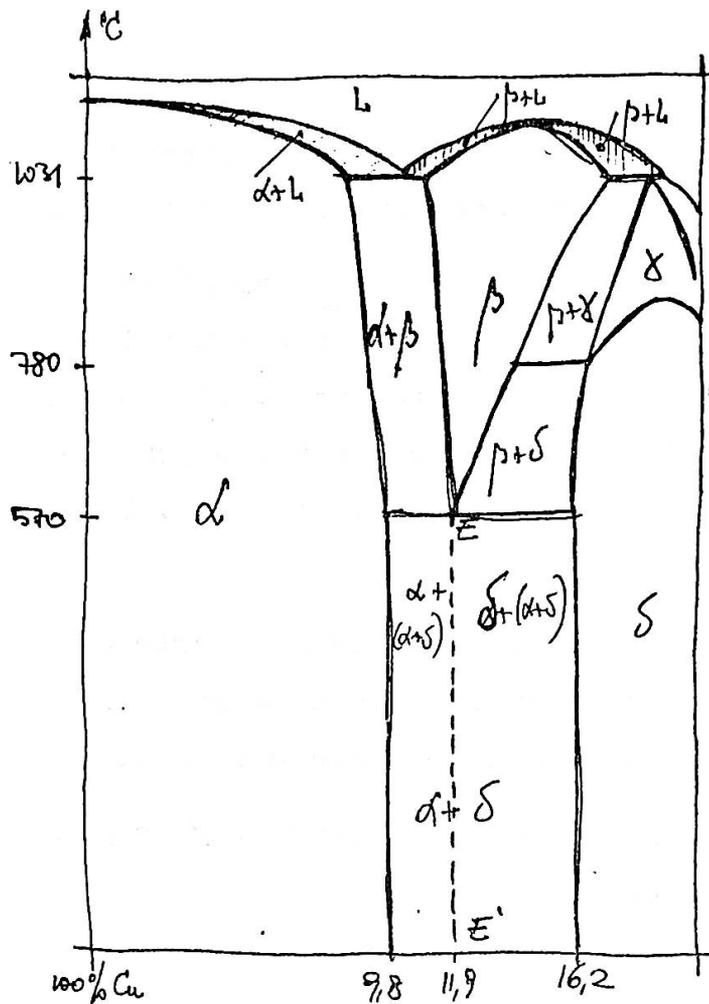
LEGHE DI Al-Cu - BRONZI DI Al

Si possono avere due tipi di leghe:

a) quelle a basso tenore di Al (10%) e prendono il nome di bronzi di alluminio.

b) quelle a basso tenore di Cu (5%) e costituiscono le cosiddette leghe leggere.-

Per ora consideriamo solo le prime. Il diagramma Al-Cu relativo a bassi tenori di Al (bronzi di Al) presenta analogia con i diagrammi delle altre leghe a base di Cu: grande estensione della fase soluzione solida α . Nei riguardi delle altre leghe osserviamo che la curva del liquido è vicina a quella del solido (la soluzione liquida solidifica in un intervallo molto minore che nelle altre leghe).



Consideriamo le singole fasi:

(a) la linea di stabilità tra le fasi α e $\alpha+\beta$ è inclinata verso destra, quindi diminuendo la temperatura aumenta la solubilità dell'Al nel Cu. - A 537 °C si ha un tenore di Al del 9,8%. - A 1031 °C c'è il 7,4% in Al. La fase α si lavora bene avendo caratteristiche plastiche:-

(b) in certi libri, non modernissimi, è indicata come un composto di formula Cu_3Al . In realtà si tratta di una vera fase β di H.R. in cui tra Al e Cu si hanno delle interazioni più forti del normale.

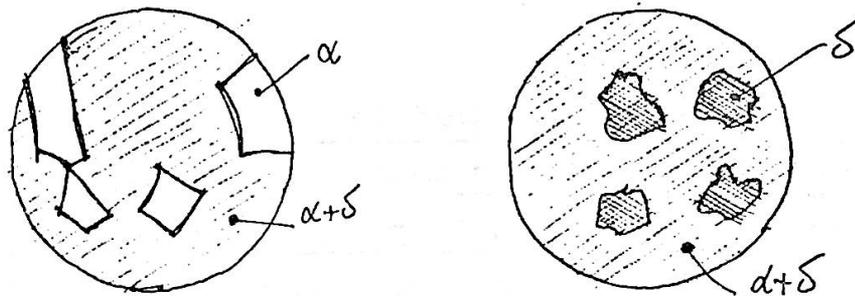
Conc. elettronica = $6/4 = 1,5$ ti-

pica delle fasi β cubiche a corpo centrato. E' stabile solo ad alta temperatura ($> 570^\circ$). Diminuendo la temp. la fase β scompare: si può vedere al microscopio temprando fuori equilibrio. Ha struttura cristallina tipo Martensite (vedi) cioè cristalli aciculati con tessiture angolari.-

Ritornando al diagramma, notiamo che il punto E è un eutectoide $\alpha+\delta$ (scompare la fase β). Ovviamente a destra della EE' avremo eutectoide $\delta+\delta$ (scompare la fase beta), con cristalli di delta, a sinistra eutectoide $\alpha+\delta$ con cristalli di alfa.

Le leghe che contengono le fasi delta e gamma sono dure e fragili, quindi non hanno un uso pratico.

(c) I vecchi libri consideravano questa fase come Cu_2Al (con molti dubbi però). In realtà le fasi gamma sono fasi δ di H.R. non perfette. Infatti temprando si sono ottenute leghe del tipo:



$\text{Cu}_{34}\text{Al}_{18}$ con coefficiente di H.R. = $22/13$, con un reticolo cubico contenente ancora 52 atomi ma 88 elettroni contro gli 84 di una vera fase γ . Ci troviamo di fronte ad uno squilibrio dovuto a cause ben precise ed interessanti il reticolo. Notiamo che una composizione stechiometrica di $\text{Cu}_{34}\text{Al}_{18}$ si avvicina alla vecchia formula Cu_2Al che corrisponde a $\text{Cu}_{36}\text{Al}_{18}$. Atra formula supposta é quella del tipo $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{18,5}$, con coeff. H.R. = $22,1/12,8$, reticolo contenente 51 atomi e 88 elettroni (notiamo che in questo caso il reticolo non é più cubico ma monoclinico). E ancora $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{19}$ ed altre.- La fase γ é quindi un miscuglio di fasi delta (vere fasi γ di H.R.) che non hanno raggiunto ancora il loro stadio di equilibrio termodinamico ed elettronico.

(S) Era tabellata come Cu_9Al_4 . Se noi calcoliamo il coeff. H.R. vediamo che esso é $21/13$ quindi la fase delta é una vera fase γ (tipo ottoni γ) contenente 52 atomi, cubica complessa.

Quando arriviamo al limite di esistenza della fase alfa con la fase $\alpha + \delta$ la durezza della lega aumenta rapidamente (questo fatto é dovuto all'a comparsa della fase δ molto dura). Per leghe temprate (leghe bifasi che $\delta + \beta$) aumentando il tenore di Al, la durezza diminuisce fino al 12%, quando scompaiono i cristalli puri di alfa e compaiono quelli di δ con conseguente aumento della durezza.

Riguardo al caso di rottura, un aumento del tenore di Al favorisce l'aumento del carico di rottura sia per laminati a caldo, per getti in conchiglia o in sabbia. Il punto di max si trova per valore di Al del 10-11% (compare la fase delta).

! (vedi grafici pag. Seg.)

LEGHE FE - C .

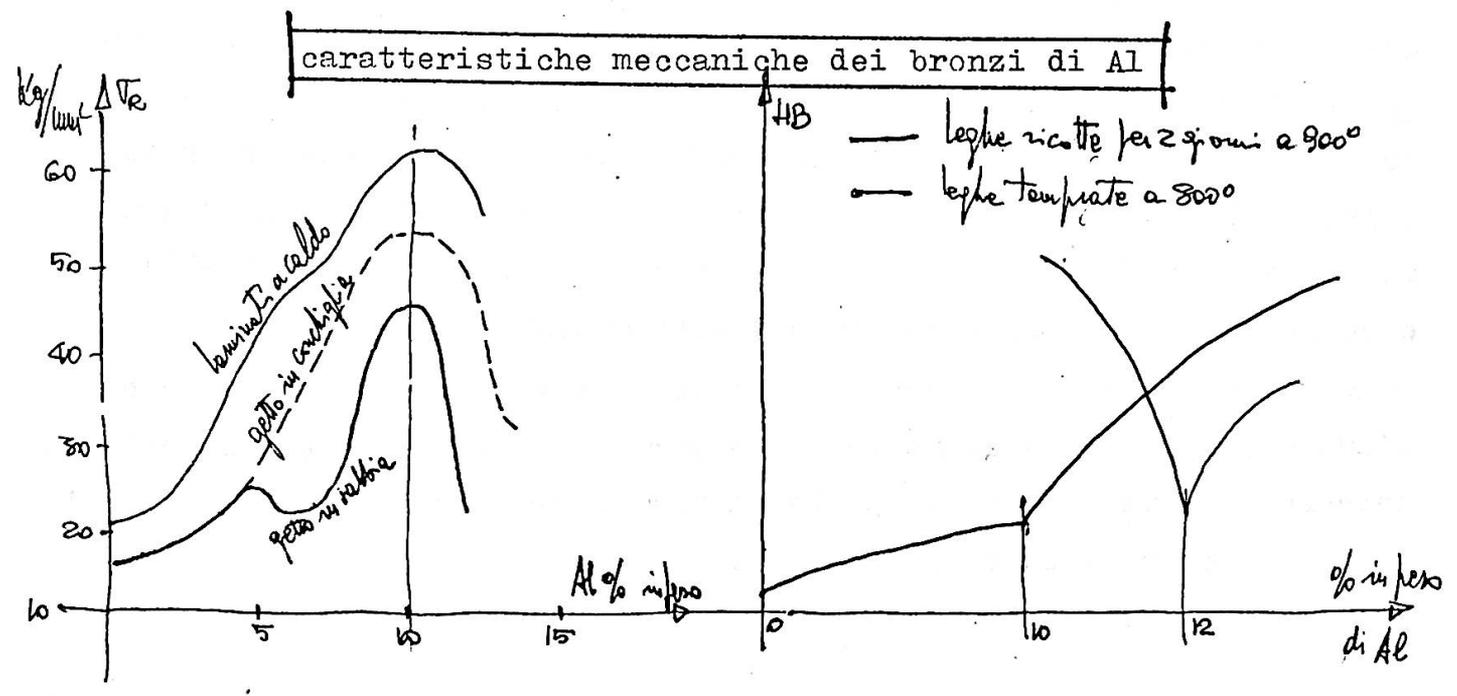
Sono leghe a due costituenti fondamentali Fe, C . Notiamo che fino ad ora abbiamo studiato leghe tra metalli mentre ora abbiamo leghe tra un metallo (il Fe) e un metalloide, il C . Le prime erano leghe di sostituzione: i diametri atomici erano quasi eguali. Nelle leghe Fe-C il diametro dell'atomo di Fe è molto maggiore del diametro dell'atomo di C. Non si possono quindi ottenere soluzioni solide per sostituzione, ma soltanto soluzioni solide interstiziali. L'atomo di carbonio entra nel reticolo del Fe. Leghe Fe-C: si possono dividere a seconda della % di C in:

ferro dolce	fino allo 0,04 %C
acciai ordinari	= = 1,7 %C
ghise	oltre 1,7 %C

gli acciai a loro volta si dividono in:

dolci	0,04 + 0,20
semiduri	0,20 + 0,50
duri	oltre lo 0,50 % di C

Notiamo che il valore limite 1,7% è un valore fisso.-



Strutture del Fe puro.

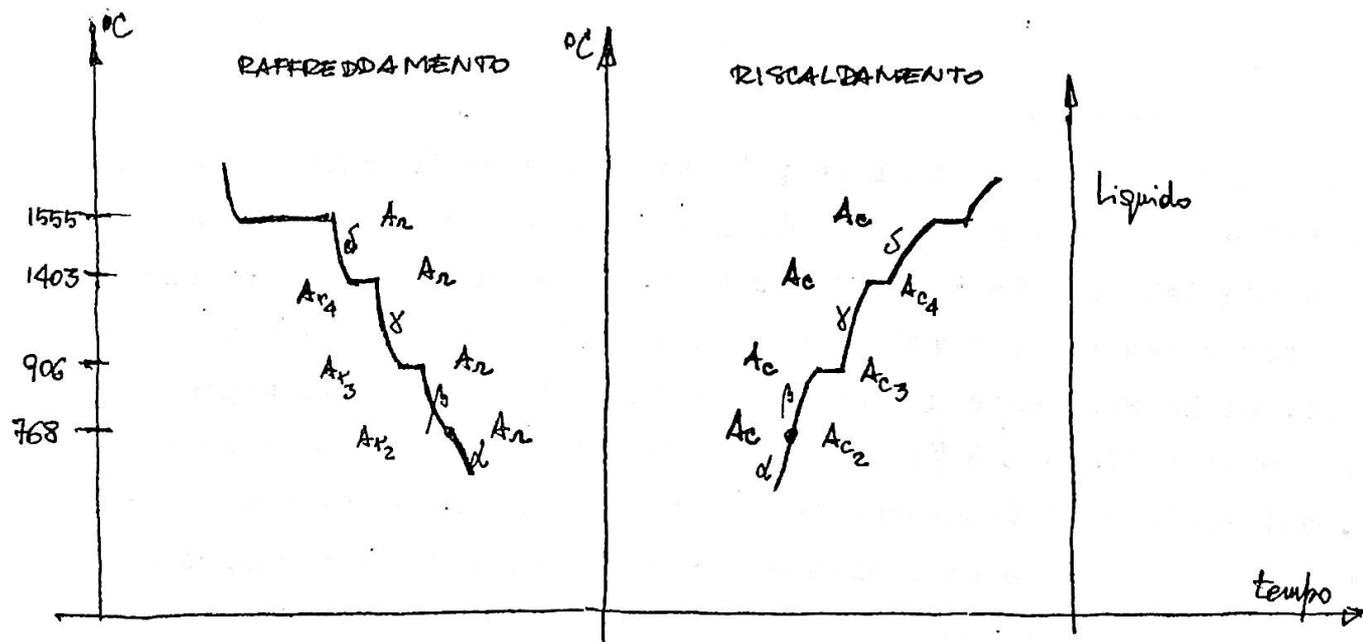
Alla temperatura ordinaria il Fe puro ha struttura β (cubica a corpo centrato) e prende il nome di Fe α . A 768° si ha il punto di trasformazione del Fe α in Fe β . Anche il ferro beta ha struttura cubica a corpo centrato, quindi non si tratta di una trasformazione di fase, si ha solamente una modificazione delle proprietà magnetiche. Infatti il Fe α è magnetico, mentre il Fe β è paramagnetico. Sui 900° - 910° (esattamente 906°) il Fe subisce una vera trasformazione di fase, e da cubico a corpo centrato diviene cubico a facce centrate (Fe γ). - Sui 1400° la fase cubica a facce centrate torna cubica a corpo centrato (Fe δ). Questi punti di trasformazione si possono facilmente rilevare con le curve di raffreddamento e di riscaldamento. (v. pag. seg.) Andiamo ora a considerare le dimensioni reticolari delle varie forme di Fe. (vedi grafico).

Le misure sono state ottenute con raggi X su campioni di Fe puro esente da C. Si noti che la costante reticolare del Fe δ è uguale, a meno delle variazioni dovute all'aumento della temp., a quella del Fe α . La costante reticolare del Fe γ è notevolmente più alta di quella del Fe α . Ciò porta ad un aumento del volume della cella elementare ed a una contrazione del volume specifico dell'1,15% nel passaggio ferro $\alpha \rightarrow$ ferro γ . Infatti il Fe α ha una costante reticolare a 906° :

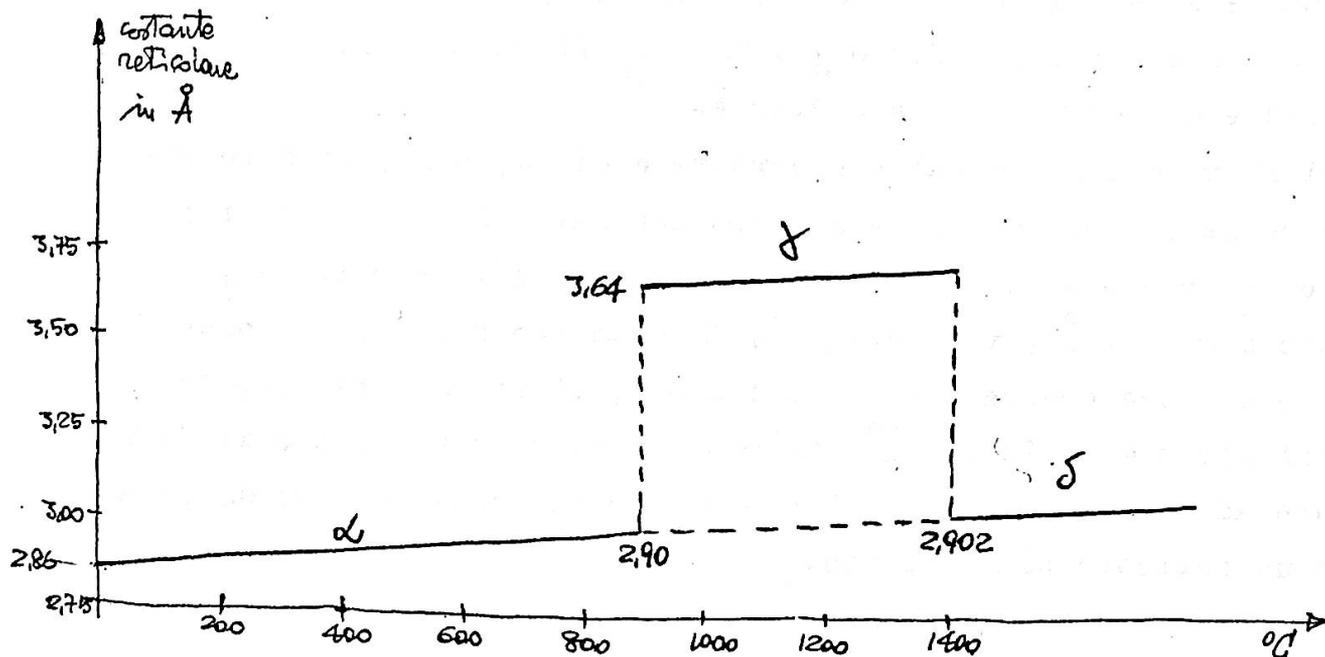
$$a = 2,90 \text{ \AA}.$$

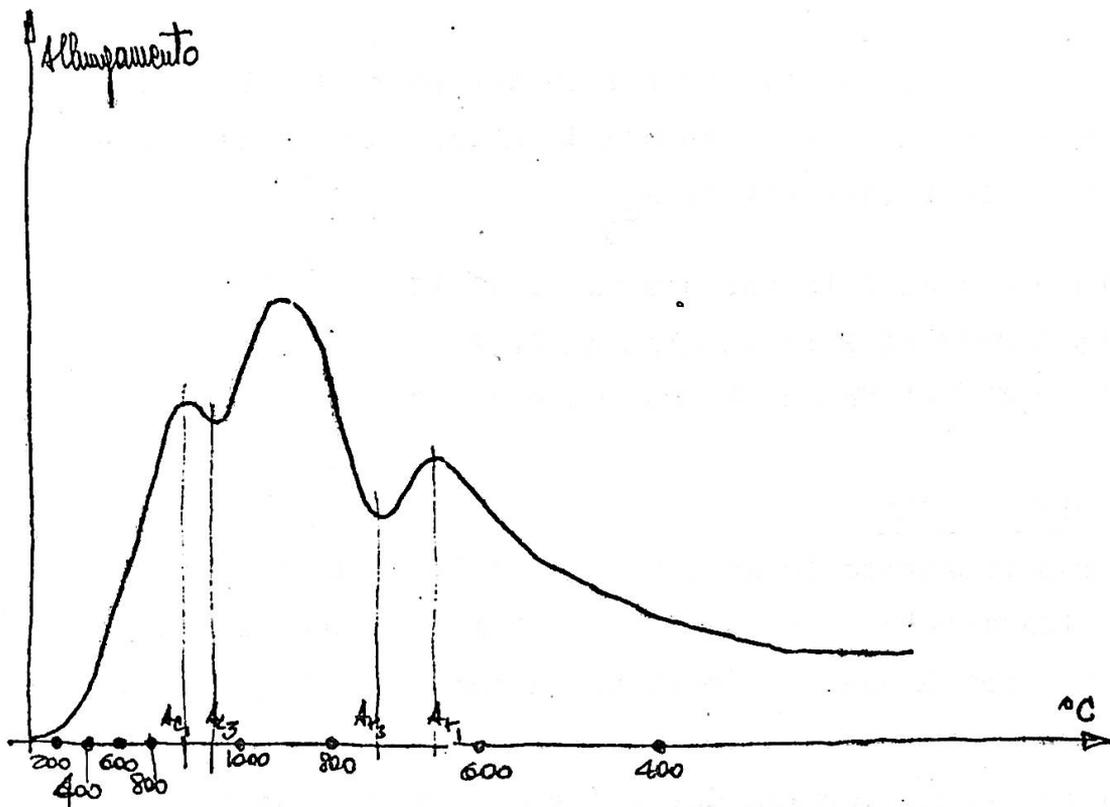
Quindi il volume della cella elementare è di $24,39 \text{ \AA}^3$, ma dato che nella cella elementare cubica a corpo centrato vi sono 2 atomi il volume che compete ad ogni atomo è di $12,195 \text{ \AA}^3$. Per il Fe γ abbiamo $a = 3,64 \text{ \AA}$, $v = 48,23 \text{ \AA}^3$. E, dato che nella cella elementare a facce centrate vi sono 4 atomi, il volume che compete ad ogni atomo è di $12,055 \text{ \AA}^3$. Si può quindi concludere che il Fe γ , seppure ad un volume della cella maggiore di quello del Fe α , presenta un reticolo più compatto.

Questa contrazione si può rilevare anche con metodi dilatometrici.



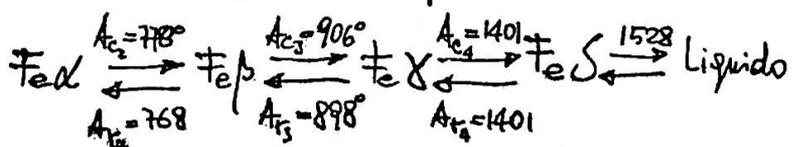
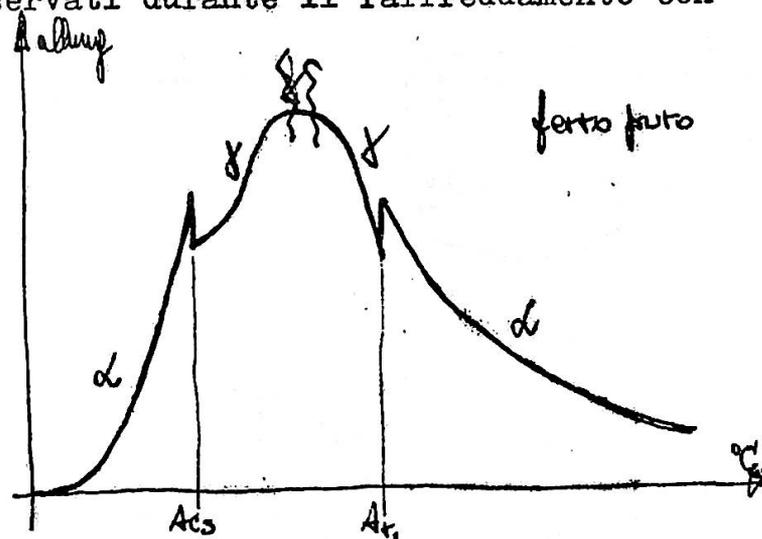
A tale scopo esaminiamo il grafico della pagina seg. La curva dipende dall'acciaio e dalla velocità di raffreddamento. Il diagramma rappresentato è quello dilatometrico di un acciaio al carbonio. Si nota che riscaldando si ha una dilatazione regolare fino ad un punto (825°) in cui l'acciaio non si dilata più, anzi si contrae (questo punto critico prende il nome di A_{c1}). Il fenomeno continua fino alla





temperatura di ~~906°~~ ^{906°} (punto A_{c3}), oltre la quale l'acciaio si dilata con l'aumentare della temperatura. Raffreddando, l'acciaio si contrae fino al punto A_{r3} (760°) ^{dopo di che} in cui l'acciaio si dilata fino al punto A_{r1} (710°). ~~Ma~~ ^{Questi} punti critici costituiscono in sostanza delle anomalie, cioè andamenti diversi dalla normalità: si indicano tutti con la iniziale A della parola anomalia: se si tratta poi di punti critici osservati durante il riscaldamento si indicano con una A_c , mentre quelli osservati durante il raffreddamento con A_r .

Nel caso di ferro puro, A_{c1} e A_{r3} non compaiono e la contrazione e dilatazione avvengono a temp. cost. Le temperature di trasformazione che si osservano al raffreddamento sono leggermente più basse di quelle che si hanno al riscaldamento.



Notiamo che il rilevamento dilatometrico del punto A_{c_3} ha molta importanza negli acciai. La presenza di altri componenti oltre il Fe provoca delle variazioni di A_{c_3}

10 0,01% di C lo abbassa di 2,237 °C

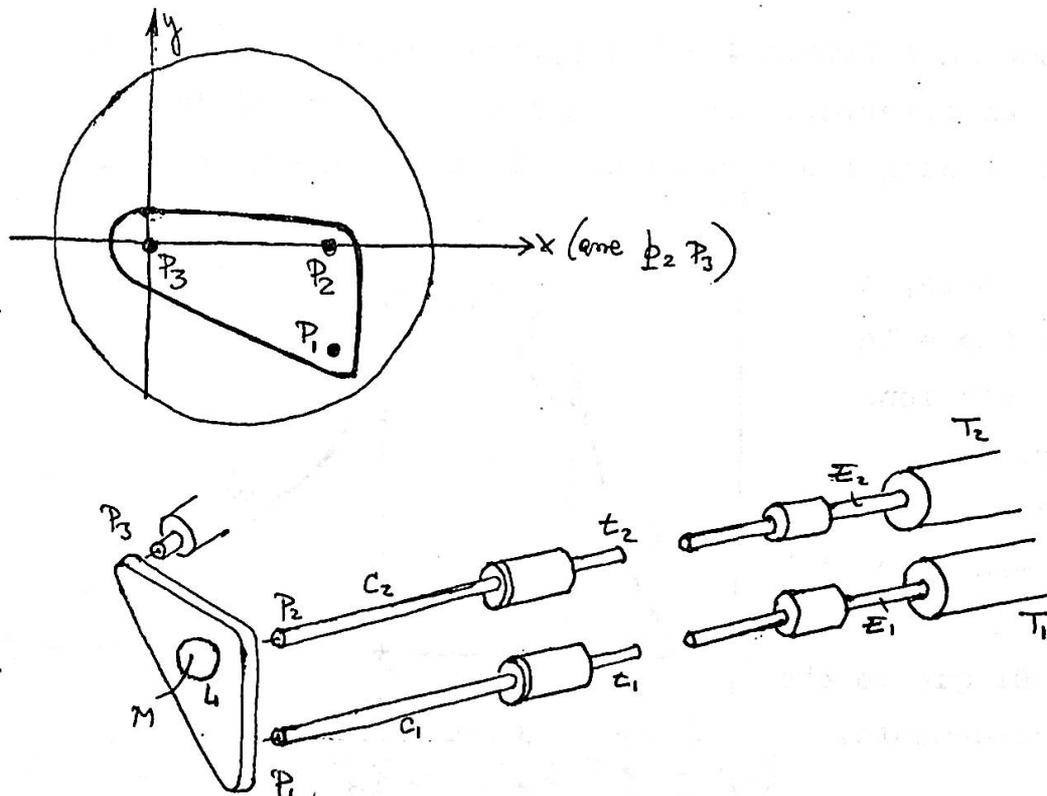
10 0,001% di P lo innalza di 0,4°

10 0,01% di Mn lo abbassa di 0,3445°.

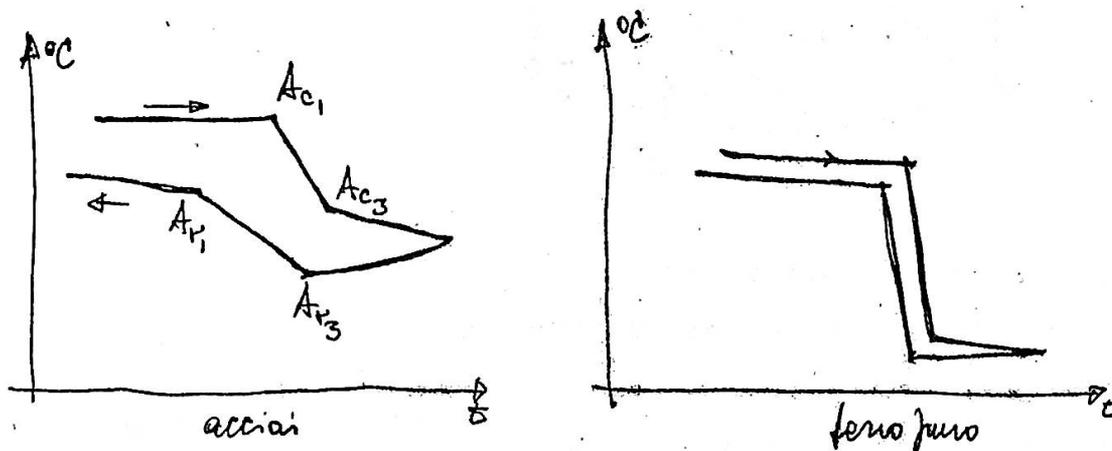
DILATOMETRO DIFFERENZIALE.

In figura é rappresentato lo schema costruttivo del dispositivo amplificatore della dilatazione per dilatometri tipo Chevenard.

Le due barrette metalliche E_1 (provino in esame) ed E_2 (modello campione) sono poste nei due tubi di quarzo T_1 e T_2 , chiusi ad un estremo. La dilatazione termica delle due barrette viene trasmessa, per mezzo delle due asticcioline di quarzo t_1 t_2 e dei due perni C_1 e C_2 , ai vertici p_1 e p_2 di una piastrina triangolare metallica che porta al centro uno specchietto M . I due punti p_1 e p_2 sono spostabili avanti e indietro mentre il punto p_3 é fisso. I movimenti della piastrina possono essere considerati come la risultante dei



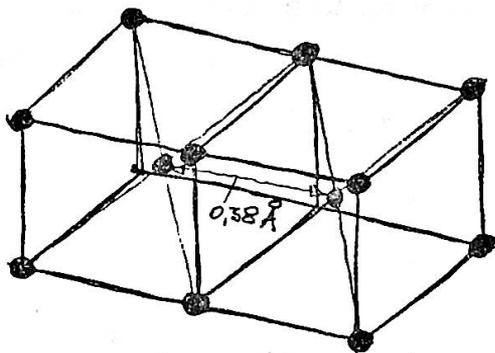
due movimenti più semplici: il primo, una rotazione attorno all'asse p_2p_3 che permette ad un raggio riflesso dallo specchio M di tracciare una linea verticale corrispondente all'asse delle ordinate; il secondo, una rotazione attorno ad un'asse verticale passante per il punto fisso p_3 ; questa rotazione permette di tracciare al raggio riflesso una linea orizzontale corrispondente all'asse delle ascisse. E' evidente che se il provino in esame e quello ~~che~~ campione avessero lo stesso coeff. di dilatazione, in tutto il campo di temperature considerato, il diagramma tracciato dall'apparecchio risulterebbe costituito da una retta orizzontale: poichè però, anche quando non si manifestano trasformazioni nel provino in esame, questa condizione non si verifica mai, la retta avrà una certa inclinazione sull'asse delle ascisse: non appena si manifesta una anomalia di dilatazione o di contrazione nel provino in esame, prevarrà fortemente la rotazione della piastrina triangolare attorno all'asse p_2p_3 , l'anomalia sarà



perciò indicata da un tratto di curva notevolmente più inclinato rispetto all'asse delle ascisse e non appena cessato l'effetto di trasformazione, la curva riprenderà il suo andamento meno inclinato sull'asse delle ascisse.

ACCIAI.

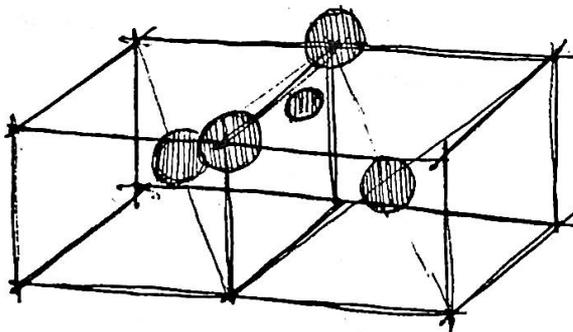
Gli acciai sono leghe Fe-C con la presenza di varie impurezze. Il C può dar luogo, sciogliendosi nel Fe, a due soluzioni solide interstiziali, a seconda che si sciogla nel ferro α o nel ferro γ oppure, legandosi al ferro, ~~forma~~^{dar luogo a} un composto chimico (carbure di Fe): la cementite. Consideriamo le soluzioni solide di interposizione. - Il Fe α ha reticolo cubico a corpo centrato con costante reticolare di 2,86 Å. Si potrebbe pensare che lo spazio massimale disponibile si ~~trova~~^{alza} fra i due atomi centrali di due celle contigue. Dato che il diametro dell'atomo di Fe è 2,48 Å si ha che lo spazio libero in questa posizione è di 0,38 Å non sufficiente perciò a contenere l'atomo di C che ha un diametro di 1,5 Å.



In realtà il punto in cui vi è più spazio si trova non al centro del quadrato di contatto delle celle, ma in una posizione decentrata come in figura. In questo caso lo ~~spazio~~ spazio disponibile è dell'ordine di 0,72-0,73 Å.

anche in questo caso lo spazio non è sufficiente, quindi per introdurre un atomo di C nel reticolo del ferro alfa occorre deformare notevolmente il reticolo (si ha la ferrite).

l'atomo in rosso è quello di C



In generale se in un grosso cristallo si deforma una cella, quelle vicine possono compensare elasticamente la deformazione. Questa possibilità nel nostro caso non è troppo grande, anzi il numero di atomi che posso introdurre è molto piccolo (a 723° , punto di max solubilità, si può avere un atomo di C per 600 di Fe). Da questo segue che il limite di saturazione della soluzione solida Fe(α)- C è molto piccolo (ovviamente questo limite di saturazione dipende dalla differenza tra le dimensioni degli atomi di C e quelle dello spazio libero nel reticolo.)

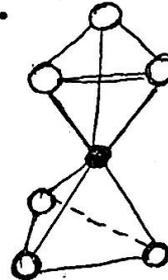
Consideriamo ora la solubilità del C nel ferro γ

la costante reticolare del Fe gamma (cubico a facce centrate) è $a=3,64 \text{ \AA}$ il diametro dell'atomo di C è, come abbiamo già visto, $1,52 \text{ \AA}$ quindi lo spazio libero è di $1,12 \text{ \AA}$ e corrisponde al centro del reticolo. La deformazione del reticolo in questo caso è molto minore, quindi si ha più facilità di solubilità del C nel Fe gamma (nella soluzione satura a $1,7\%$ di C si hanno 8 atomi di C ogni 100 di Fe). La soluzione solida Fe (γ) - C prende il nome di Austenite. Notiamo che diminuendo la temperatura diminuisce la solubilità del C nel Fe, infatti diminuendo la temperatura si smorzano le oscillazioni degli atomi per cui diminuisce il gioco di dilatazione che permette l'introduzione del C nel reticolo. Per il ferro α il limite di solubilità è, a temperatura ordinaria, dello $0,008\%$ (praticamente insolubile).

Riguardo alla solubilità nel Fe degli altri elementi si può notare che i primi gruppi della tavola di Mendelejeff (metalli alcalini e alcalini terrosi, lantanidi) sono poco solubili, mentre sono molto quelli dell' VIII gruppo (elementi delle triadi), mentre quelli, dei gruppi centrali. Il C, abbiamo visto, può dare luogo con il Fe anche ad un composto la cementite (Fe_3C). È un composto un po' strano infatti non obbedisce alla regola della valenza, è cioè un composto intermetallico anzi una combinazione cristallina, cioè uno speciale assetto reticolare di atomi di natura diversa (vedi

figure pag. 64 del Matteoli). La cementite presenta caratteristiche metalliche come l'altissima durezza (la più alta dopo la martensite che possiamo ottenerla con una lega Fe-C).

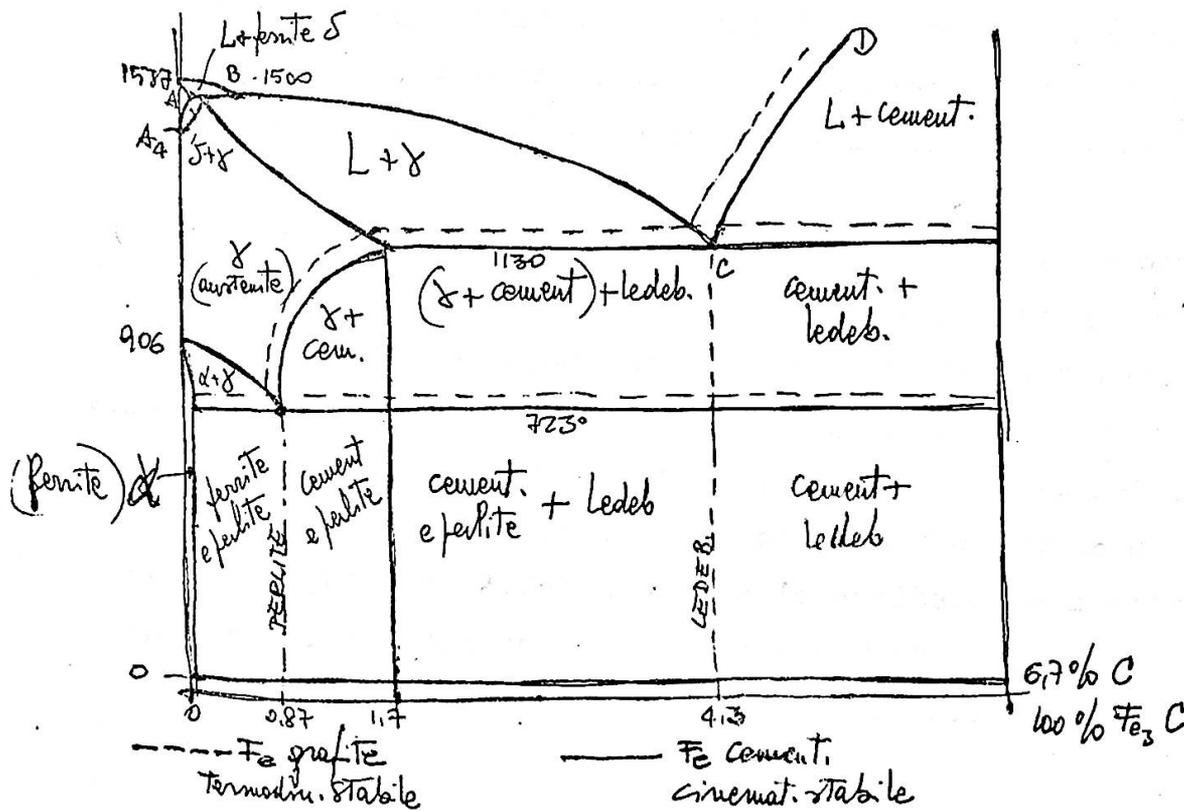
Ferrite	90
Austenite	155
Cementite	650
Martensite	720
	HD



La composizione della cementite è: 6,67% di C che corrisponde alla formula Fe_3C . Notiamo che il C forma 6 legami e quindi, dato che il C è tetralegato, occorre disturbare gli elettroni dell'Fe. Non tutti gli elettroni dell'Fe restano localizzati per cui si ha conducibilità elettrica. Notiamo che il reticolo della cementite non è più cubico, ma ortorombico.-

DIAGRAMMA DI STATO FERRO-CARBONIO

Osserviamo innanzi tutto che la figura rappresenta due diagrammi di stato sovrapposti, quello a linea continua ferro-cementite, e quello a tratti ferro-grafite.

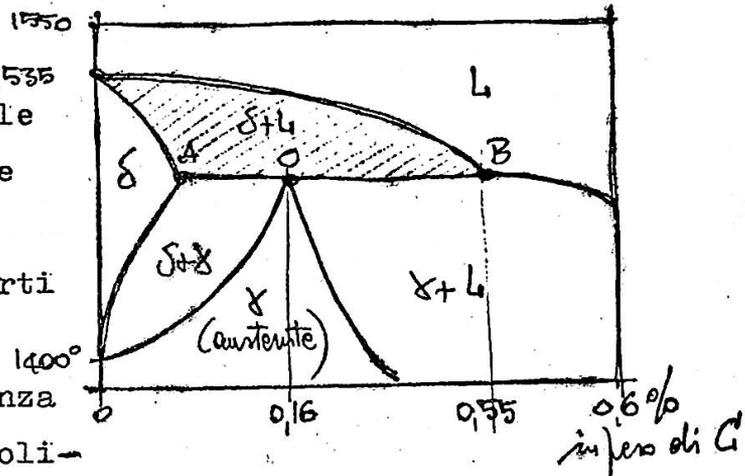


Quello termodinamicamente stabile è il sistema ferro-grafite, mentre l'altro si trova in equilibrio termodinamicamente metastabile. Siccome questo stato metastabile dura per secoli, si può parlare di stabilità cinetica.

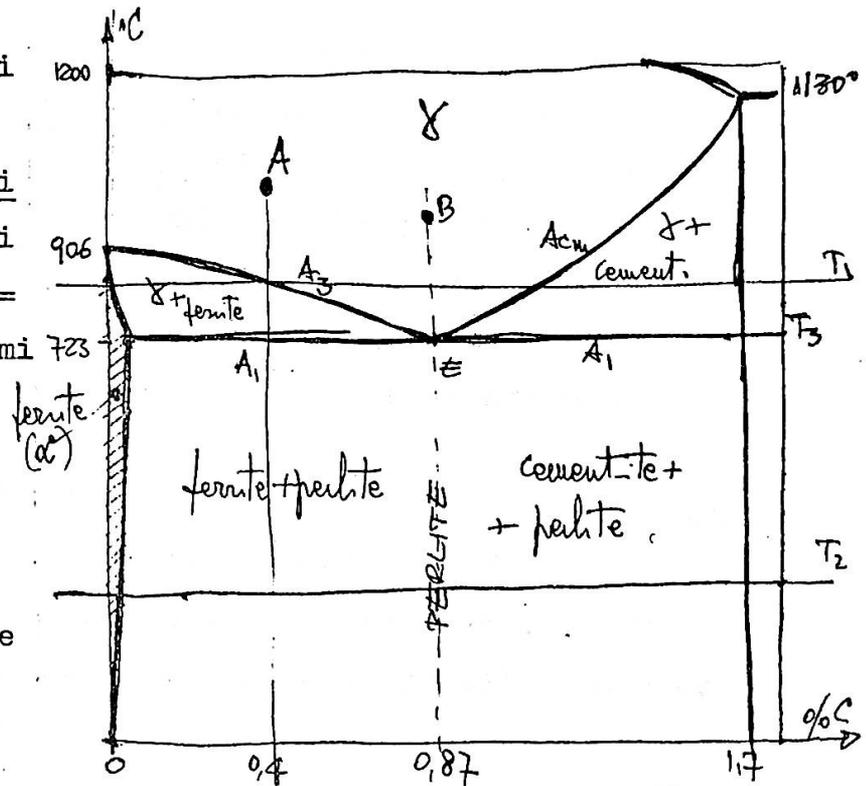
Consideriamo ora le singole parti del diagramma:

notiamo che il campo di esistenza della ferrite δ (soluzione solida del C nel ferro δ) è maggiore di quello della ferrite alfa, questo

è dovuto al fatto che aumentando la temperatura aumenta la solubilità del C nel Fe. - La linea A B è la linea peritettica tra ferro delta e ferro gamma. Consideriamo ora il diagramma generale. Lungo la D C si depositano ~~depositi~~ cristalli di cementite, mentre lungo la B C si depositano cristalli di austenite. C è un eutectico vero (infatti si hanno in equilibrio tre fasi: liquido cementite austenite, con la scomparsa della fase liquida) formato da cristalli minuti di cementite ed austenite: prende il nome di ledeburite. Consideriamo la parte del diagramma corrispondente agli acciai cioè alle leghe con tenore di C minore di 1,7%. Notiamo che il campo di solubilità del C nel ferro gamma (austenite) è abbastanza esteso. Il passaggio tra soluzione solida gamma e soluzione solida alfa (linea A_3) non avviene sempre a temperatura costante, ma aumentando il tenore di C si ha una diminuzione di temperatura di trasformazione. Consideriamo ora un acciaio allo 0,4% di C ad una temp. superiore alla A_3 e raffreddiamo. Originariamente l'acciaio è austenitico, giunti alla A_3 (in questo caso 815°) l'austenite incomincia a trasformarsi in ferrite, che non contiene quasi più carbonio quindi il C esuberante viene assorbito dalla austenite che si arricchisce di C lungo la linea A_3 fino al punto E. Se consideriamo invece un acciaio all'1,5% di C alla temperatura maggiore di A_{cm} e lo raffreddiamo lentamente si ha che, giunti alla linea A_{cm} (ES) l'austenite si impoverisce di carbonio che viene fissato sotto forma di



cementite. Giunti al punto E si ha la presenza di tre fasi solide in equilibrio: austenite, ferrite, cementite quindi si forma un eutectoide costituito da cristalli minutissimi di ferrite e di cementite (perlite). Particolari accorgimenti (trasformazione diretta dell'austenite in un intervallo di tempo nel quale la diffusibilità del C è sufficiente a permettere la formazione simultanea di cementite e ferrite non sovrassatura di C)



fanno sì che si possa ottenere sotto forma lamellare. Notiamo che la perlite si può presentare anche sotto forma globulare.

Gli acciai ferritici - perlitici prendono il nome di acc. ipoeutectoidi; quelli perlitici eutectoidi; quelli perlite-cementite il nome di acciai ipereutectoidi. Ricordiamo che nel diagramma degli equilibri termodinamici, al posto della cementite in cristallizzazione primaria, si depositano cristalli di grafite esagonali. Notiamo che non si può ottenere a temperatura ordinaria austenite pura, neanche con processi di tempra, si può solo stabilizzarla aggiungendo Ni che aumenta il grado di stabilità dell'austenite.

Tracciamo ora le curve dell'energia libera a temperatura costante per gli acciai:

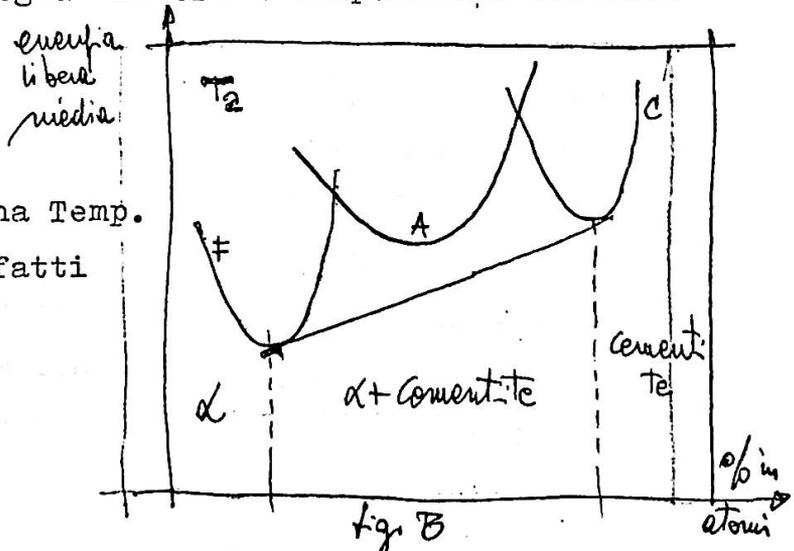
Il diagram. è alla temp. T_I

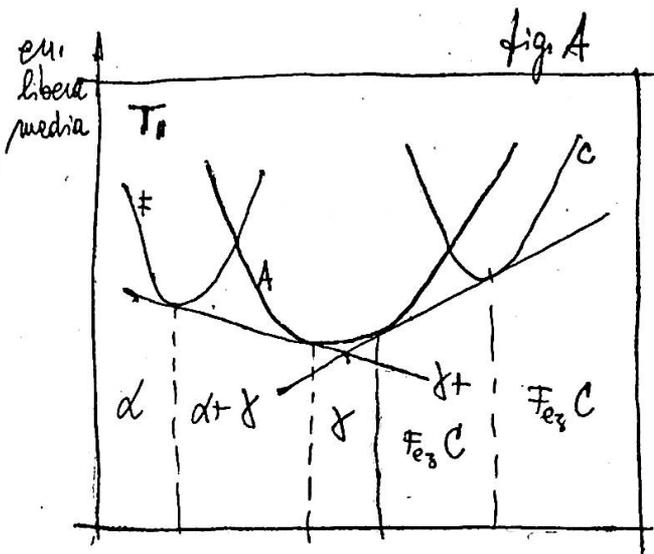
F = ferrite A = austenite

C = Cementite Ci troviamo ad una Temp.

ovviamente superiore a 723°, infatti

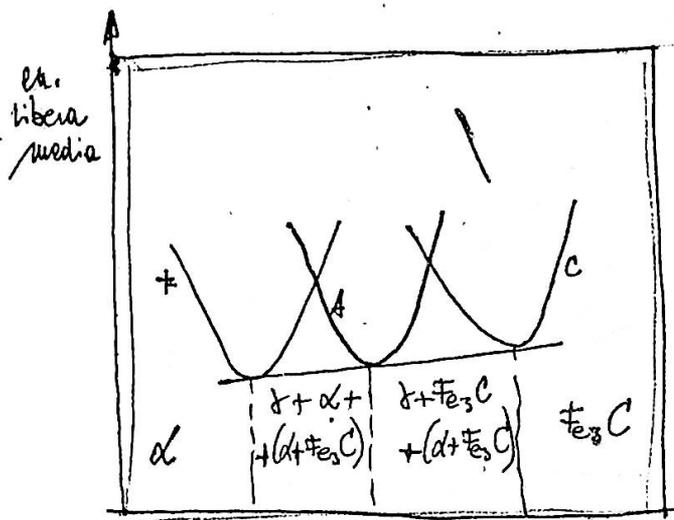
esiste un intervallo di stabilità della austenite. - Vedi fig. A





Ci troviamo ad una temp. T_2 minore di 723° ; la curva dell'austenite è molto alta per cui si ha equilibrio ferrite-cementite. L'austenite non può essere stabile a questa temp.

Vedi fig. B



Ci troviamo alla temperatura $T_e = 723^\circ$. Dato che si ha una unica tangente, comune alle tre fasi, sono in equilibrio ferrite, austenite e cementite, quindi ci troviamo al punto eutectoide.-

CARATTERISTICHE MECCANICHE DEGLI ACCIAI

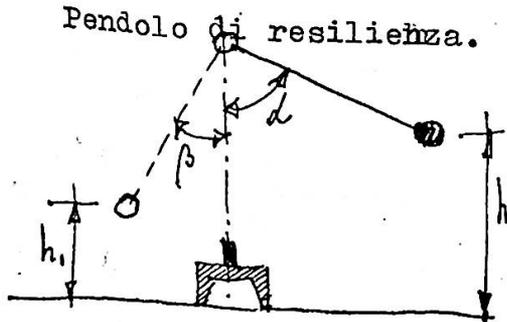
Le prove a cui sono soggetti gli acciai per la determinazione delle caratteristiche meccaniche sono:

1) prove statiche: si effettuano con la macchina di trazione e ci possono far determinare; il carico di rottura, l'allungamento, la strizione e il carico di snervamento.

2) Prove di urto: ci permettono di determinare la resilienza (quantità di lavoro necessaria per soezzare con urto il provino metallico)

Per un confronto sulla resilienza notiamo che bisogna unificare le prove (date che la misura effettuata dipende da molte variabili)

Pendolo di resilienza. Si lascia cadere il pendolo da una determinata altezza. Il peso A rompe per urto il provino e risale ad una certa altezza. Noto l'angolo alfa e quello beta posso ricavare l'energia ceduta nell'urto dal pendolo al provino.

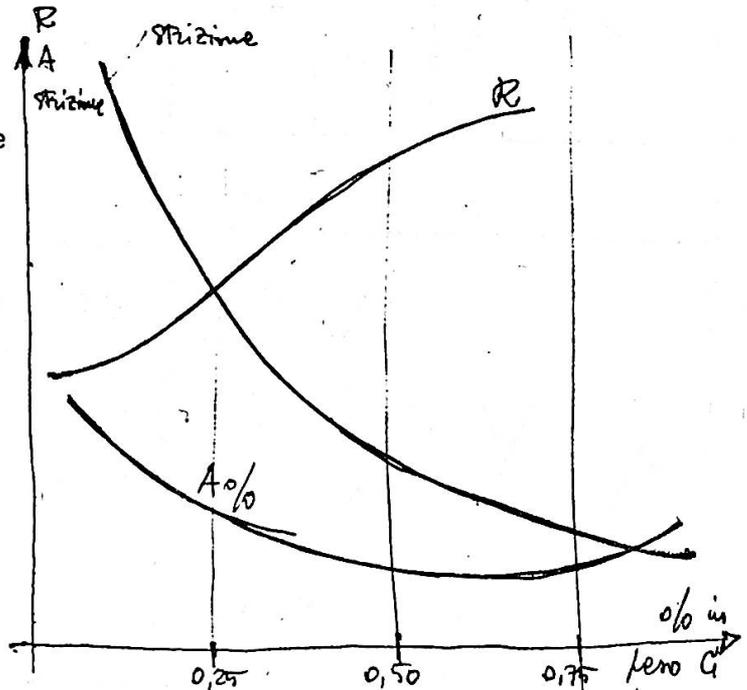


3) Prove di carico insistente: si usano per leghe di alte temperature e consistono nell'applicare per un lungo periodo di tempo un carico al provino fino alla rottura. Ci permettono di calcolare la vite media del provino.

4) Prove a fatica : che noi non trattiamo.

ACCIAI ORDINARI IN EQUILIBRIO

Dal diagramma notiamo che il carico di rottura R aumenta con l'aumentare del tenore di C Viceversa le caratteristiche plastiche (allungamento e strizione) diminuiscono.



Notiamo che bassa resilienza equivale a fragilità del materiale.

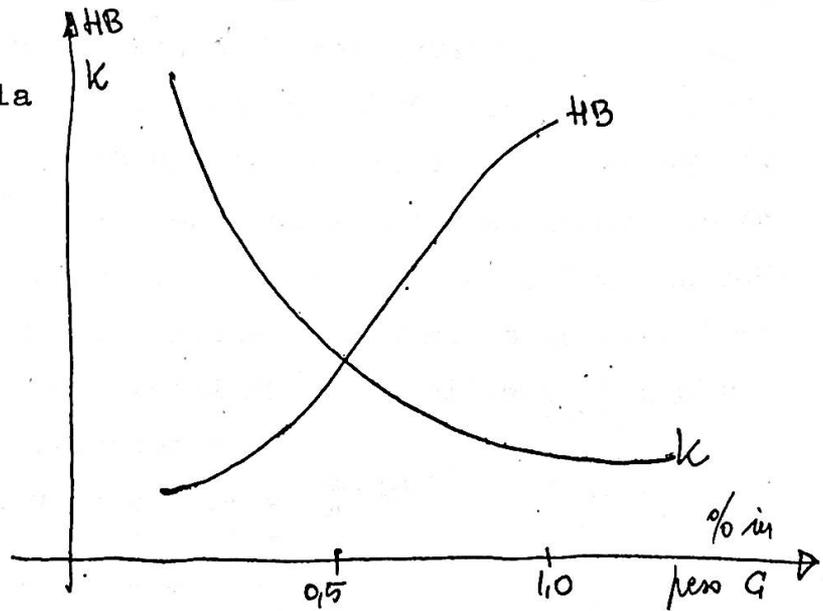
Dal diagramma notiamo che, aumentando il tenore di carbonio si ha una diminuzione della resilienza (quindi un aumento della fragilità) mentre aumenta la durezza.

Si definisce coeff di qualità di un acciaio il prodotto

$$R \times A_{10}$$

Ove con R si indica il carico di rottura in kg/cm² e con A l'allungamento percentuale.

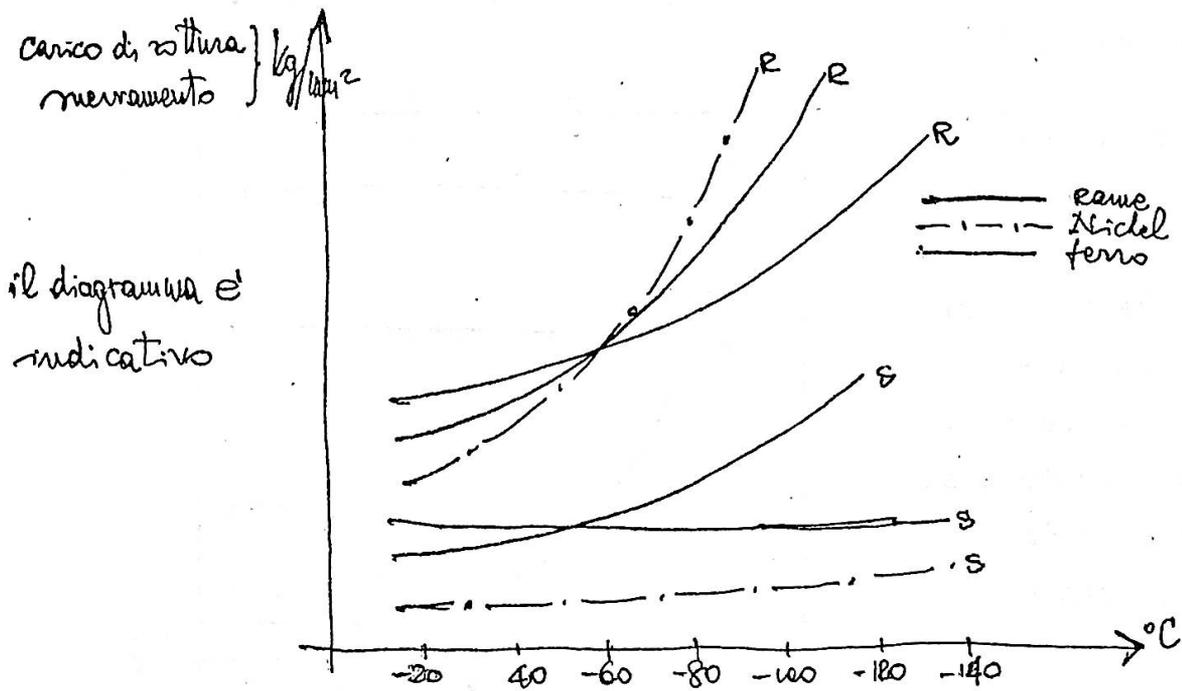
Il coeff di qualità rappresenta la capacità che ha il materiale di assorbire lavoro.-



K = resilienza

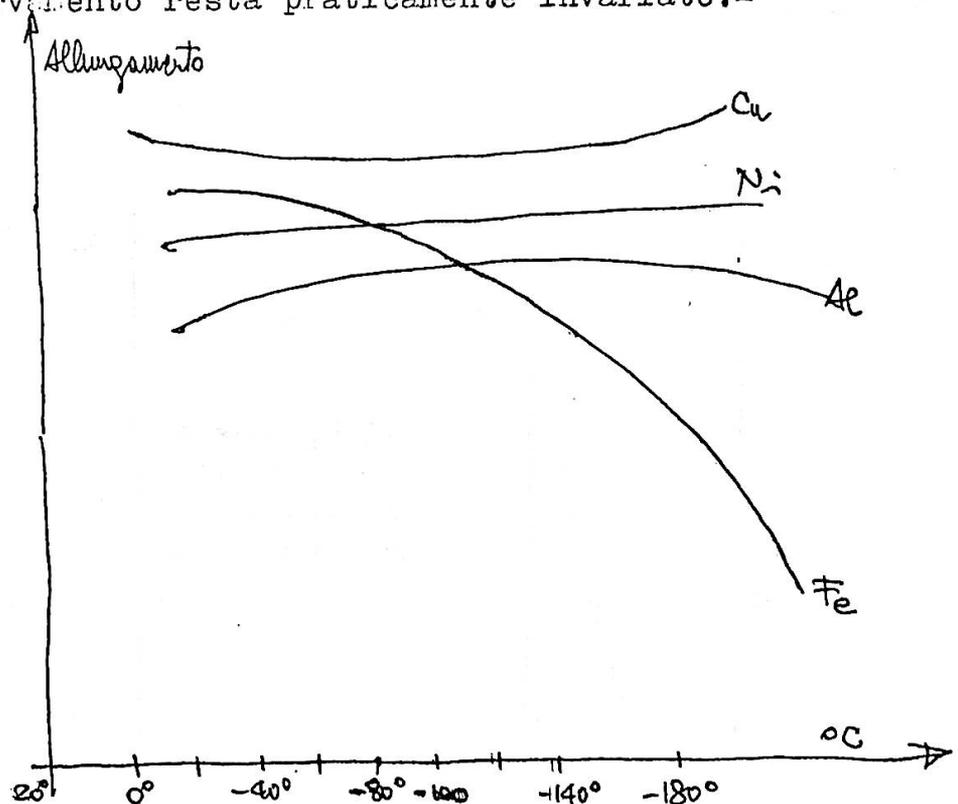
Consideriamo ora le variazioni delle proprietà meccaniche di alcuni metalli e degli acciai in funzione della temperatura.

Notiamo che quando parliamo di metalli intendiamo metalli tecnicamente puri (coè metalli ad un buon grado di purezza, ma che contengono altri elementi seppure in piccole quantità).



Per il Cu il carico di rottura aumenta con il diminuire della temp. mentre il limite di snervamento resta praticamente invariato. -

Per il ferro invece sia R che S aumentano notevolmente al diminuire della temp.

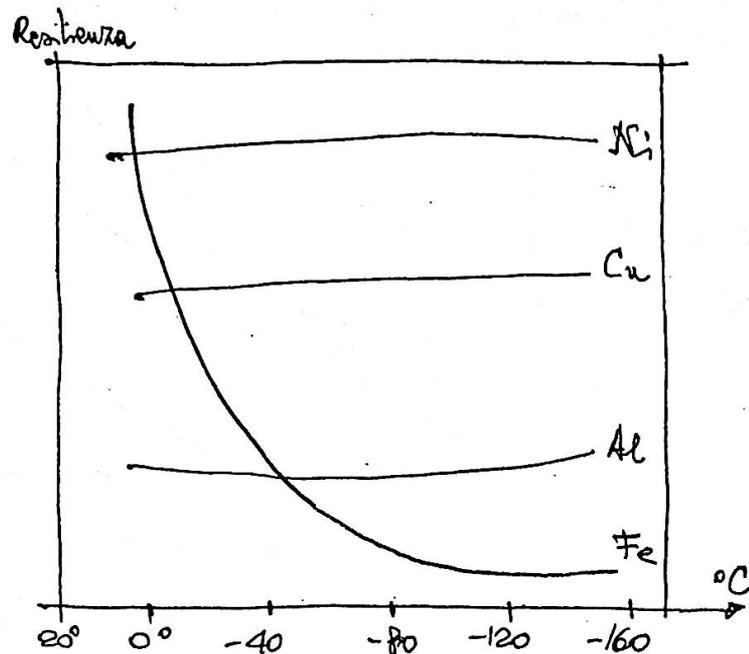


Riguardo all'allungamento, mentre Al, Ni, Cu, rimangono praticamente invariati, il Fe a cominciare da -20° -30° subisce una forte diminuzione delle proprietà plastiche.

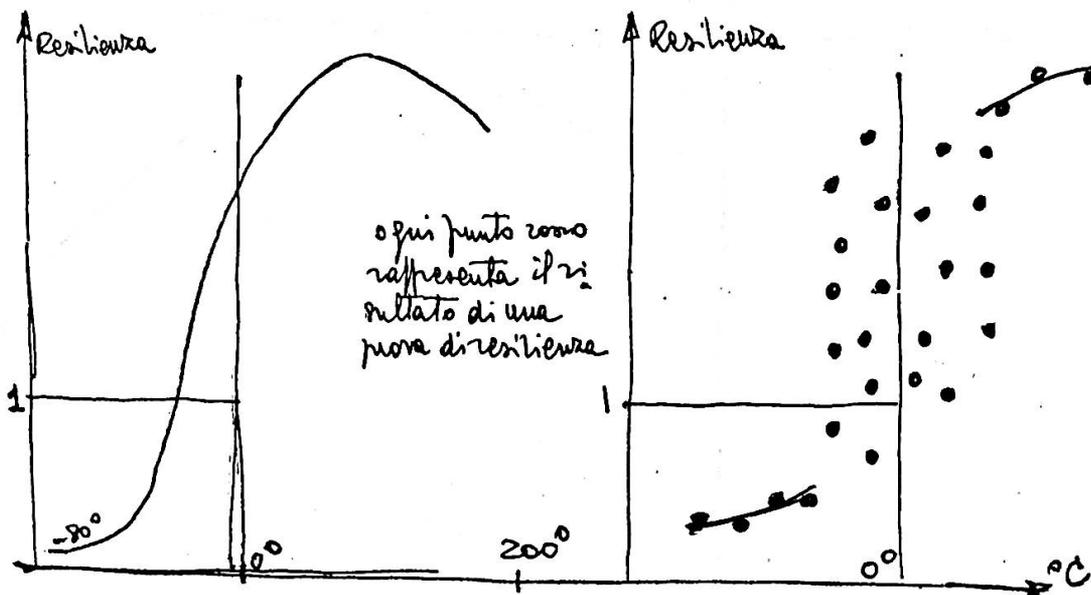
Lo stesso si verifica per la resilienza ove il Fe ha un rapido calo a partire dai -30° . Questo fenomeno della fragilizzazione del Fe per l'abbassarsi della temp. è molto importante e bisogna tenerlo presente nella progettazione di impianti che possono essere soggetti a temp. inferiori ai -30° .

Lo stesso avviene per acciai dolci, ove per temperature inferiori ai -30° la resilienza scende a valori inferiori dell'unità.

Notiamo inoltre che, mentre nelle temperature al di fuori della zona di fragilizzazione (caduta della K), si ha una corrisponden-



za tra la temperatura e la resilienza, nella zona di fragilità si hanno valori molto diversi.



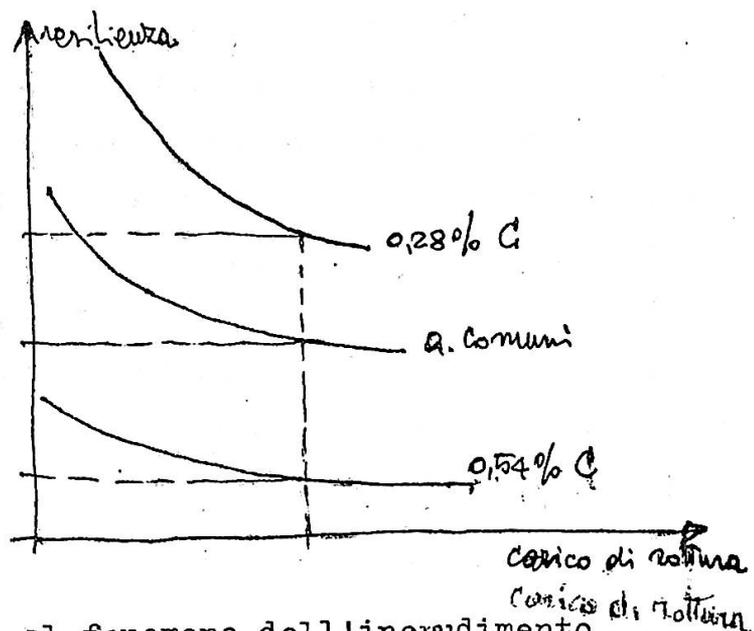
L'aggiunta di un terzo elemento può spostare verso l'alto la curva della K, diminuendo l'effetto sfavorevole della fragilizzazione. Basta il 3% di Ni per spostare la curva della K a valori più accettabili. La caduta della K avviene verso i $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ma anche in questo caso dopo il salto, K scende a valori inferiori all'unità.

Vicaversa con il 9% di Ni si hanno acciai con salto di fragilità a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e valori della K a -200° di circa 4.+

Per concludere l'argomento notiamo che le caratteristiche di questi materiali migliorano se noi fabbrichiamo dei materiali estremamente puri.-

Dal grafico:

a parità di carico di rottura si hanno valori della resilienza notevolmente superiori per acciai puri che per acciai normali.-

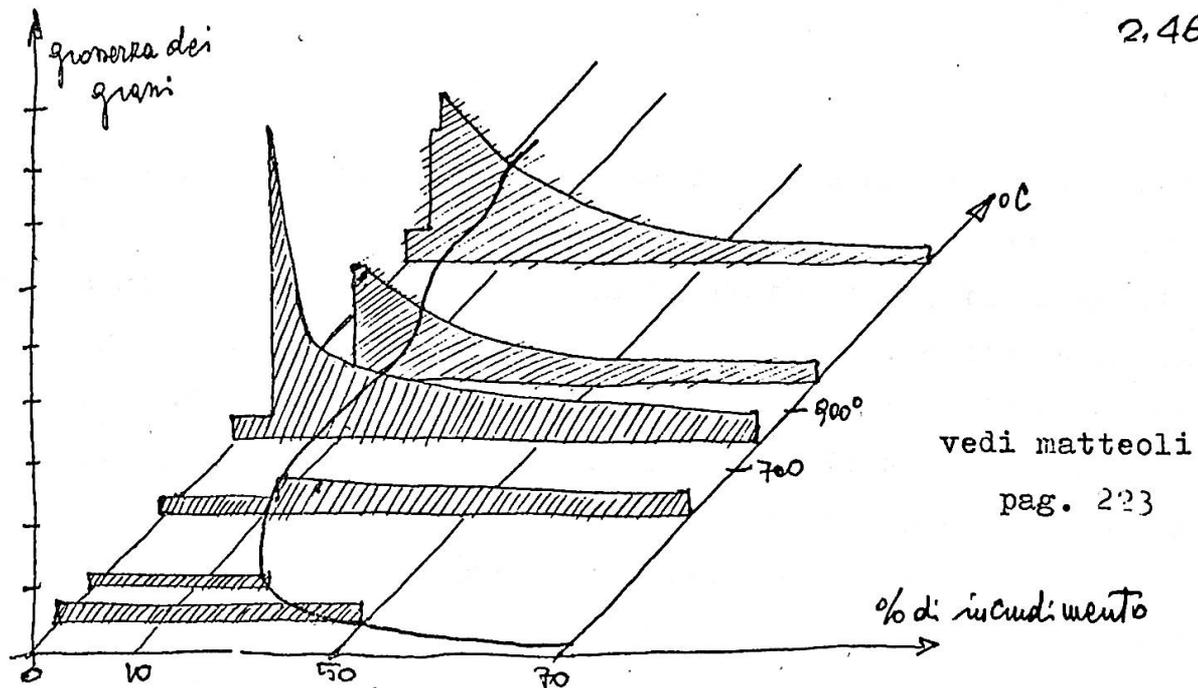


FENOMENO DELL'INCRUDIMENTO

Anche gli acciai sono soggetti al fenomeno dell'incrudimento (deformazione plastica del reticolo cristallino per resistere alla deformazione), presentano anzi una caratteristica di cui bisogna tenere conto.

Per valori piccoli dell'incrudimento e per determinati valori di temperatura (700° - 800°) si ha una crescita anormale delle dimensioni del grano.

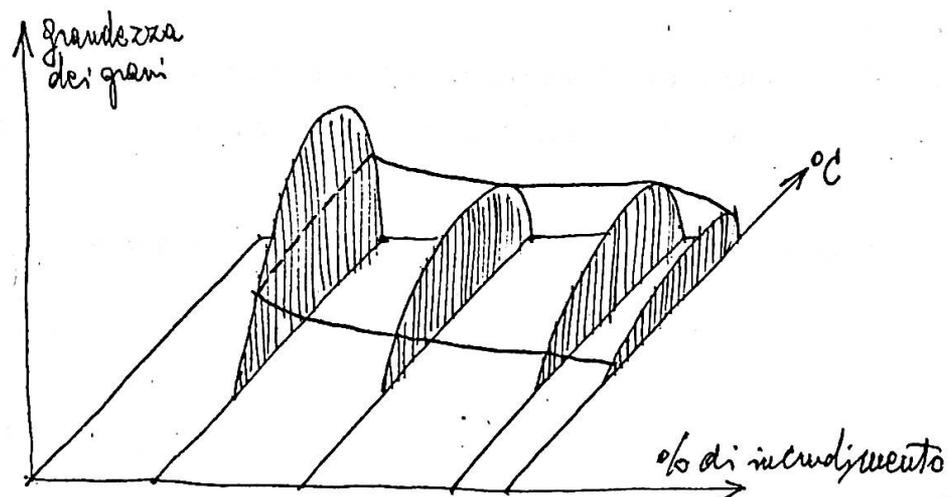
Vediamo quindi il diagramma di ricristallizzazione dell'acciaio:



Un acciaio incrudito del 10% portato a 700-800°C presenta un grande ingrossamento delle dimensioni del grano, con conseguente scadimento di tutte le proprietà meccaniche.-

Questo fatto è molto importante e da tenere presente in ogni trattamento termico dell'acciaio.

Notiamo che, se è necessario, si può arrivare ad una temperatura maggiore di quella critica, infatti dal diagramma si nota che le dimensioni del grano diminuiscono seppure di poco, quando la temperatura supera quella critica.-



TRATTAMENTO DI TEMPRA

Prendiamo un acciaio ferrito-perlitico, ~~più~~ è un acciaio ipo-eutectoide, lo riscaldiamo a una determinata temp. superiore al punto A_{c3} e lo raffreddiamo rapidamente immergendolo in H_2O o olio. Osserviamo che le proprietà meccaniche variano (carico di rottura, snervamento, allungamento), notiamo però soprattutto un aumento di durezza.

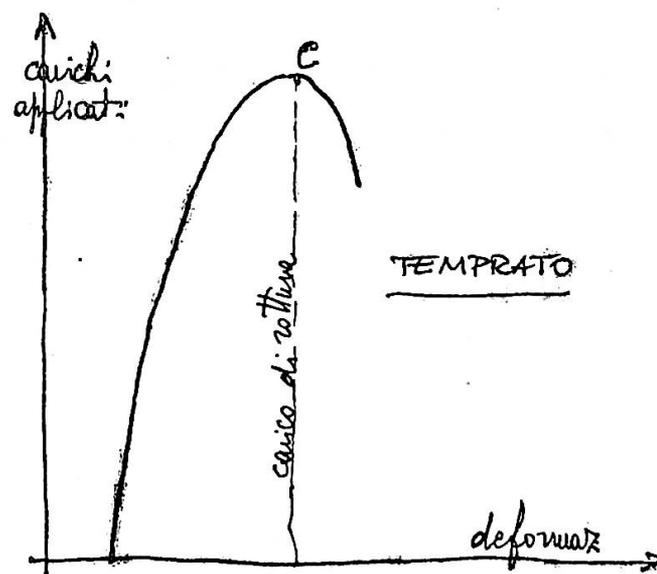
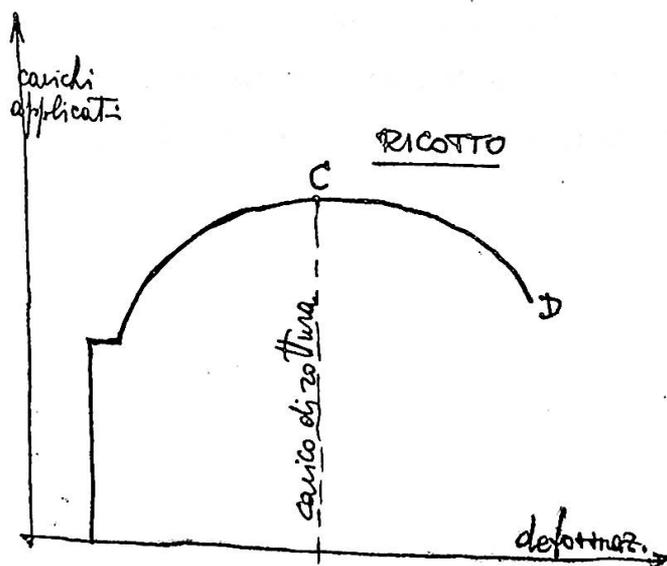
N.B. La durezza aumenta all'aumentare di C; -

TIPO DI ACCIAIO	S Kg/mm ²	R Kg/mm ²	A %	K _c Kg/mm ²
NORMALIZZATO	23	40÷50	27	~12
TEMPRATO A 900°C in H ₂ O	40	65÷85	9	48

Prima della tempra l'acciaio aveva una struttura ferrito-perlitica, ora ha una nuova struttura (martensitica) -

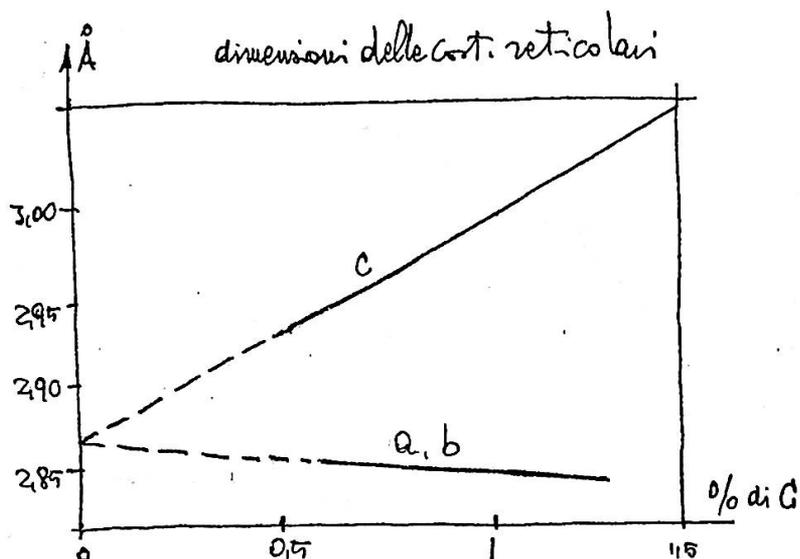
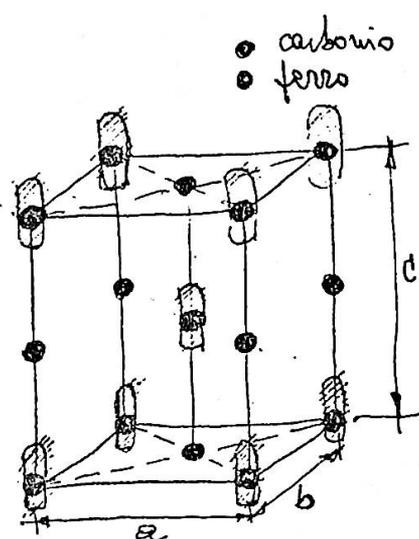
Ovviamente non bisognerebbe raggiungere i 750-800° per la ragione prima vista, oppure superarla abbondantemente.

Solitamente si supera A_3 di qualche decina di gradi.



Vediamo che cosa è accaduto al nostro acciaio ferritico - perlitico. Avendo riscaldato il materiale ad una temperatura superiore al punto A_{c_3} , siamo giunti nella zona di esistenza dell'austenite, per cui al termine del riscaldamento il nostro acciaio è austenitico. Se raffreddiamo bruscamente, il diagramma di stato non ci dà più la spiegazione dei fenomeni che avvengono nel materiale, dato che si tratta di un diagramma di stato di equilibrio. Si ha quindi che la tempra dipende dalla velocità di raffreddamento.

Giunti alla A_3 si ha, nel nostro materiale, una trasformazione di fase: l'austenite si trasforma in ferrite (molto rapida). La fase γ contiene molto più C della fase α per cui occorre spiegare dove va l'eccesso di C. Se noi raffreddiamo lentamente si svolgono due fenomeni di diffusione (notiamo che il C si diffonde lentamente, mentre la trasformazione del Fe cubico a facce centrate in cubico a corpo centrato è rapida): migrazione degli atomi di Fe per assumere la nuova disposizione reticolare ($\gamma \rightarrow \alpha$) e migrazione degli atomi di C in eccesso, che vanno ad arricchire l'austenite, fino a che si forma perlite al punto eutectoide. (notiamo che nel caso di acciai ipereutectoidi il C in eccesso formerà cementite). Se il raffreddamento è brusco il fenomeno della diffusione del C viene reso difficile per cui una parte del carbonio resta nel reticolo cubico a corpo centrato a grande disagio, provocando una forte deformazione della cella, con tendenza della cella cubica a diventare tetragonale, dal momento che gli atomi di C hanno tendenza a fermarsi nelle posizioni indicate in fig. Questa struttura tetragonale presenta una certa stabilità, questa fase in pseudo-equilibrio prende il nome di martensite non è a dimensioni costanti, infatti la costante reticolare c aumenta all'aumentare del % di C. Viceversa le costanti a e b restano quasi uguali anzi tendono a diminuire, seppure di poco all'aumentare del % di C.



Le notevoli distorsioni del reticolo del ferro alfa provocano delle forti tensioni interne che portano ad un grandissimo valore della durezza Brinell.-

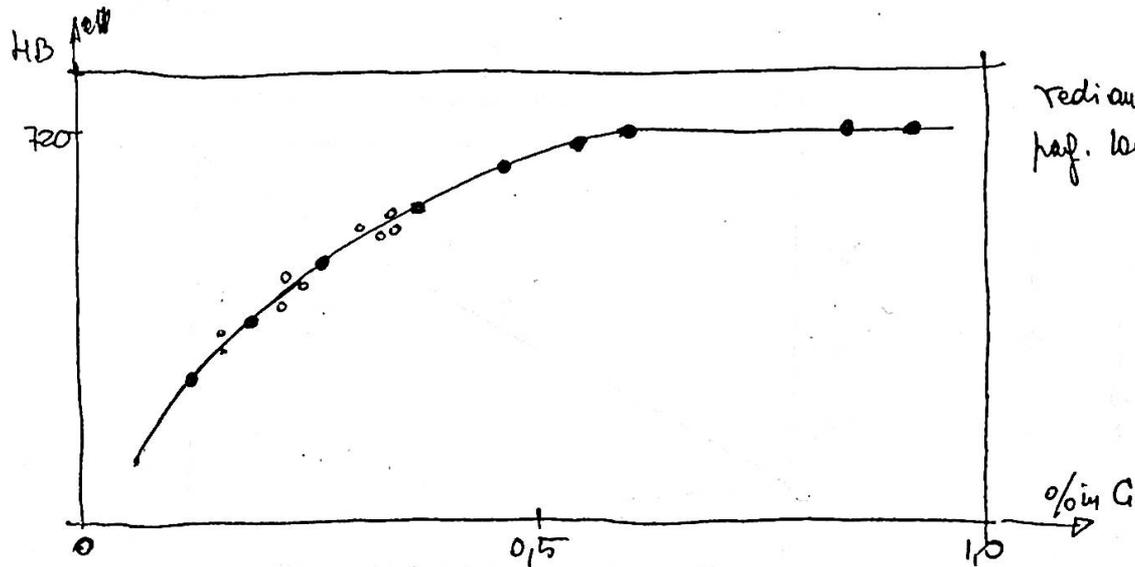
Al microscopio la martensite presenta una struttura particolare (cristalli aciculari con tendenza a formare tra loro angoli acuti) che prende il nome di struttura di Wiedemannstetten.
vedi Matteoli fig. 42.

TIPI	H B
FERRITE	90
PERLITE	200 ÷ 300
AUTENITE	175
CEMENTITE	650
MARTENSITE	720

La durezza della martensite va progressivamente crescendo col crescere del tenore di C dell'acciaio: infatti quanto maggiore è la quantità di C presente nel reticolo; tanto maggiore è la distorsione del reticolo che è la causa della grande durezza di questo costituente.

questo avviene però per tenore di C minori dello 0,5%; per contenuti superiori non si osservano notevoli aumenti di durezza anche quando, per esempio, sono presenti elementi speciali come il Cr, il W; è come se ad un certo punto il reticolo alfa avesse esaurito le sue possibilità di indurimento.-

2.50



Vedi anche pratico pag. 100 Matteoli

Per la tempra di un acciaio si presⁿetano due problemi: occorre conoscere:

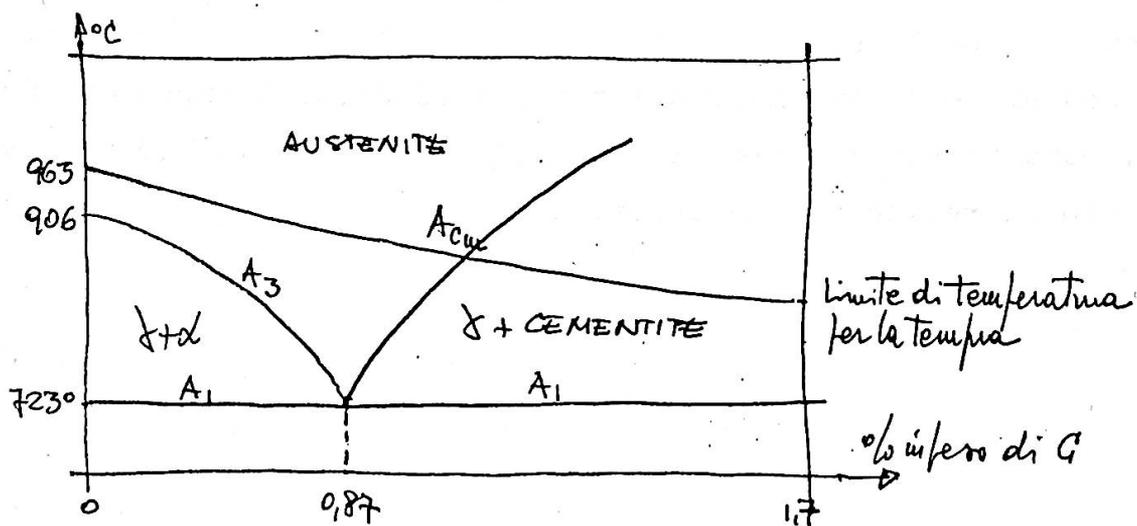
- 1) La temperatura di tempra (da tenere presente quanto detto all'in=crudimento.-
- 2) La velocità di tempra.

Vediamo adesso la

TEMPERATURA DI TEMPRA

Di ordinario per un acciaio ipoeutectoide deve essere di qualche decina di gradi al di sopra del punto di trasformazione A_3 (20/30°)

$$A_3 = 900 - 200 C - 10(2Ni + 4Mn + Cr) + 10(2Mo + 3Si + 4W + 10Al)$$



Per acciai ip^{er}eutectoidi non occorre riscaldare il materiale al di sopra della curva A_{cm} (austenite - cementite) dato che la cementite è già un componente duro.

nel materiale temprato si avranno cristalli di cementite e martensite. Se noi volessimo infatti superare la A_{cm} raggiungeremo quelle temperature (800°-850°) per cui si ha un forte ingrossamento del grano.

La A_{cm} si supera quando si vuole modificare l'eventuale struttura reticolare della cementite.

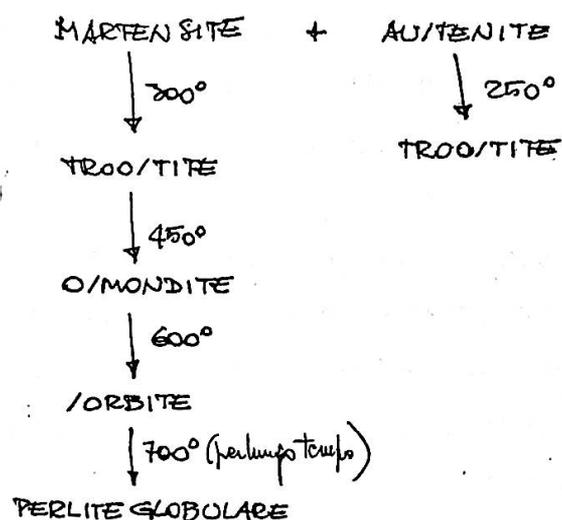
Immaginiamo ora di avere un acciaio ipoeutectoide.

Se lo tempriamo otteniamo un acciaio martensitico.

Se porto la martensite a ~~temperatura~~ temperatura elevata (processo inverso della tempra: prende il nome di rinvenimento), aumenta la possibilità del carbonio di diffondere.

Si hanno allora sensibili trasformazioni nella martensite (ricordiamo che la martensite non è una fase stabile) che si ritrasforma in ferrite e perlite.

Queste però non sono uguali a quelle di partenza, ma dipendono dalla temperatura di rinvenimento.-



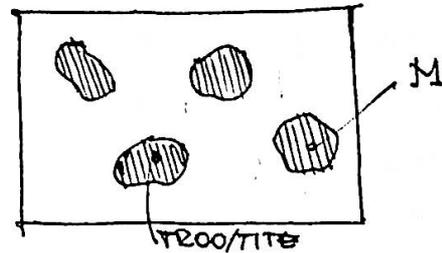
TROOSTITE

(Si forma a 300° dalla martensite e a 250 dalla austenite)

Si pensava, quando fu scoperta, che fosse una fase nuova come la martensite dato che al microscopio ordinario appare in ammassi rotondeggianti a forma di rosette.

Vedi figura 37 Matteoli.

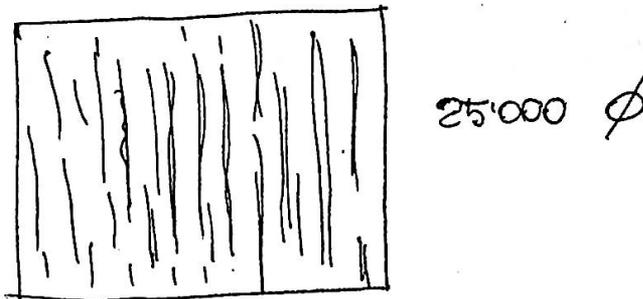
Col microscopio elettronico si è invece visto che una volgare perlite che non si risolve al microscopio ordinario.



A $25.000 \times$ infatti si osserva che è una perlite lamellare molto fine. Vedi Matteoli fig. 38.

SORBITE (Si forma a $650-700^{\circ}$)

Anche la sorbite è una perlite fine, in natura minore però della



troostite, infatti si risolve di già al microscopio ordinario.

La sorbite ha una estrema importanza in siderurgia, perchè dà, a causa della sua struttura perlitica granulare, una alta tenacità ai materiali.

Si noti che la sorbite si può ottenere solo per rinvenimento della martensite. Per ottenere buone caratteristiche in un acciaio, a volte occorre temprare e poi rinvenire. Nel rinvenimento della martensite gli atomi di C che tendono ad uscire dal reticolo della martensite possono dare grafite, oppure combinarsi col Fe dando cementite.

Abbiamo già visto che, raffreddando velocemente l'austenite, essa si trasforma in martensite.

Una parte però dell'austenite rimane nel metallo temprato (prende il nome di austenite residua). Se rinveniamo anche l'austenite residua (al pari della martensite) si trasforma in troostite. Consideriamo ora il secondo fattore che interviene nella tempra.

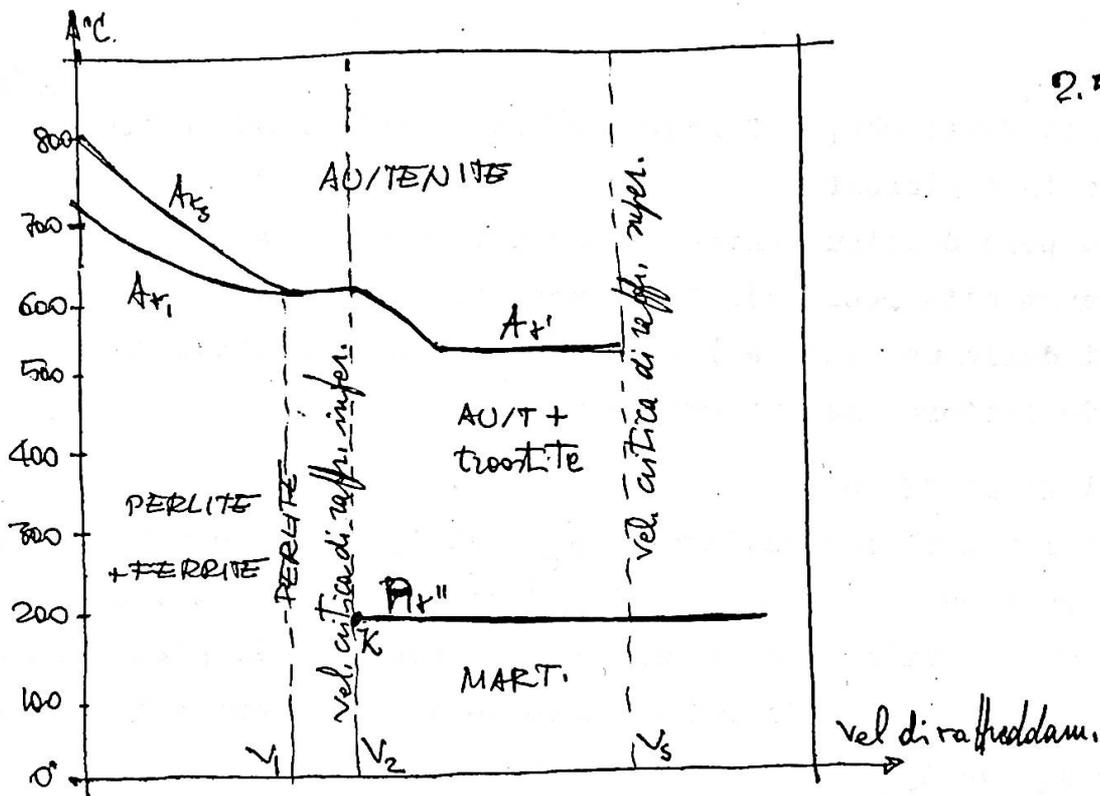
LA VELOCITA' DI TEMpra.

I punti critici al raffreddamento A_{r3} ed A_{rI} vengono notevolmente abbassati con l'aumentare della velocità di raffreddamento.

Il diagramma si riferisce ad un acciaio ipoeutettoide: osserviamo che aumentando la velocità di raffreddamento diminuiscono ambedue le temperature A_{r3} ed A_{rI} : ma la temperatura A_{r3} diminuisce un po' più che la A_{rI} per cui si arriva ad una certa velocità di raffreddamento V_I alla quale A_{r3} coincide con A_{rI} .

Questo significa che il nostro acciaio, per quella certa velocità di raffreddamento, arriverà alla trasformazione A_{rI} (che è la trasformazione perlitica) non avendo ancora iniziato l'austenite la trasformazione in ferrite, sarà cioè austenitico. Le due trasformazioni avverranno nello stesso tempo, senza la separazione della ferrite preeutettoide. Al microscopio questo acciaio ipoeutettoide non si presenterà costituito da cristalli di ferrite e da ammassi di perlite, ma completamente perlitico. La perlite presenterà però la differenza di avere lo 0,4% di C (per un acciaio C 40) invece che il solito 0,87%. Ciò significa che le lamelle di ferrite costituenti la perlite saranno relativamente più spesse del solito. Quindi si nota che la velocità di raffreddamento, non solo abbassa gli A_{rI} e A_{r3} ma sposta anche la posizione dell'eutettoide.

Aumentando la velocità di raffreddamento si giunge ad un certo valore (V_2) per cui compaiono due punti $A_{r'}$ a temperatura relativamente alta (500-600°) e $A_{r''}$ a temp. relativamente bassa (100 - 300°).



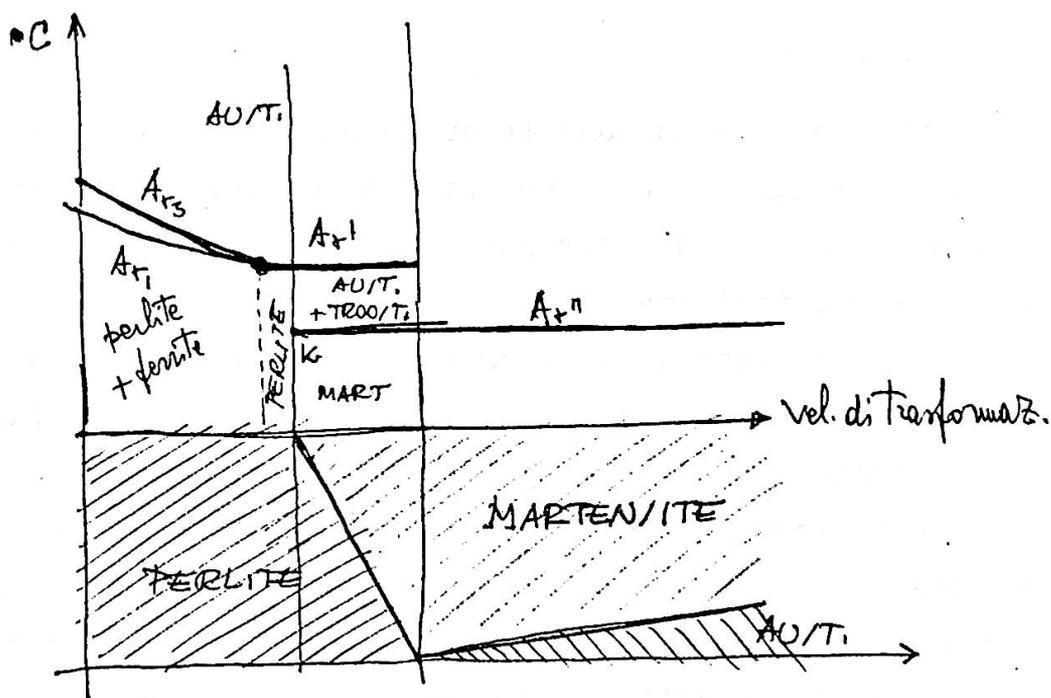
Al punto A_{r1} l'austenite si trasforma in troostite, mentre al punto A_{r2} l'austenite residua si trasforma in martensite. Aumentando ancora la velocità di raffreddamento si giunge ad una velocità V_s per cui scompare il punto critico A_{r2} e quindi l'austenite si trasforma direttamente in martensite.

La velocità V_s prende il nome di velocità critica di raffreddamento o di tempra.

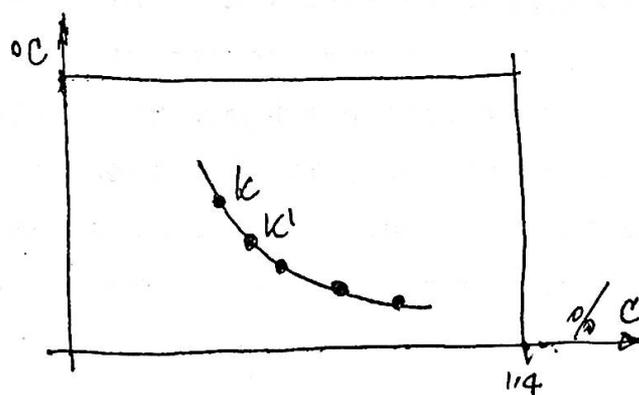
Questa velocità ha in pratica la massima importanza, poichè, se il raffreddamento viene eseguito con velocità inferiore a questa, l'acciaio non prende tempra (non si forma cioè martensite), oppure prende tempra in modo non completo (cioè alla martensite si accompagna anche un costituente meno duro: la troostite).-

Alle velocità di raffreddamento elevate si può avere, nel campione temperato insieme alla martensite, anche dell'austenite residua, cioè austenite non trasformata (acciaio ipertemperato).

Questo fatto capita talvolta (acciai speciali al Cr, ...) ma non di regola.



Notiamo che bastano piccole variazioni del tenore in C per avere sensibili variazioni del punto K della comparsa della martensite.



Si tenga presente che negli acciai eutectoidi la linea A_{r3} scompare coincidendo con la linea A_{r1} (prende anche il nome di $A_{3,I}$).

CURVE TTT

Le curve TTT o ad S o di Bain sono le curve che indicano i tempi necessari alla trasformazione dell'austenite alle varie temperature. (TTT = tempo, temperatura, trasformazione).- Notiamo che si tratta di una trasformazione isoterma.

Per la costruzione del diagramma occorre riscaldare l'acciaio al di sopra del punto A_3 onde renderlo completamente austenitico, indi raffreddare istantaneamente ad una det. temp. e misurare.

- a) Il tempo che impiega l'austenite prima di iniziare a trasformarsi
- b) Il tempo che occorre perchè la trasformazione sia completa.
- c) Il prodotto della trasformazione (osservando al microscopio quale è la struttura finale dell'acciaio).-

un metodo (quello classico) per ottenere queste misure è quello del Bain che consiste nel raffreddare, alla temperatura studiata (per es. 400 °C) un certo numero di campioni (es. 20) periodicamente ne viene estratto uno e temprato in acqua, se la struttura risultante è completamente martensitica, ciò significa che l'austenite, al momento del prelevamento del campione, non ha ancora cominciato a trasformarsi.

Attendiamo ancora qualche minuto e temperiamo un altro campione, e così di seguito, finchè vediamo comparire, insieme alla martensite, della bainite, ciò significa che l'austenite ha iniziato la sua trasformazione in bainite, mentre quella parte di austenite non ancora trasformata a 400 °C si è trasformata in martensite con la tempra in acqua.

Abbiamo così la misura del tempo necessario perchè si inizi la trasformazione. Proseguendo sulle nostre operazioni successive sui vari campioni, arriveremo, dopo un certo tempo, ad un campione il quale non presenta più traccia di martensite.

Ne presenterà solo di bainite, ciò significa che tutta l'austenite si è trasformata a 400 °C.+

Notiamo che il periodo di stasi dell'austenite dipende dalla velocità di formazione di germi cristallini attorno ai quali avverrà l'ordinamento degli atomi, secondo la nuova formula di cristallizzazione voluta dalla trasformazione.

Consideriamo ora in dettaglio il diagramma di un acciaio ~~xxxxxtxx~~ eutettoide. Le due curve ad S rappresentano le curve di inizio e di fine della trasformazione della austenite.

La curva orizzontale a 200° (M_s) significa martensite start, mentre quella a 60° (M_f) significa martensite finish.

Notiamo che i valori della temperatura (M_s ; M_f) variano notevolmente con la composizione dell'acciaio. La particolarità di questo intervallo di temperatura da 60° a 200° è che la trasformazione è istantanea, ma non completa; anzi la % di austenite che si trasforma istantaneamente è tanto maggiore quanto più la temperatura si avvicina a 60° .

Praticamente l'austenite residua, ha una velocità di trasformazione molto piccola per cui, per trasformarla istantaneamente in martensite, occorre raffreddare al di sotto dei 60° C.

Immediatamente al di sotto della temperatura A_1 la velocità di trasformazione dell'austenite è molto piccola e la trasformazione può richiedere tempi assai lunghi.

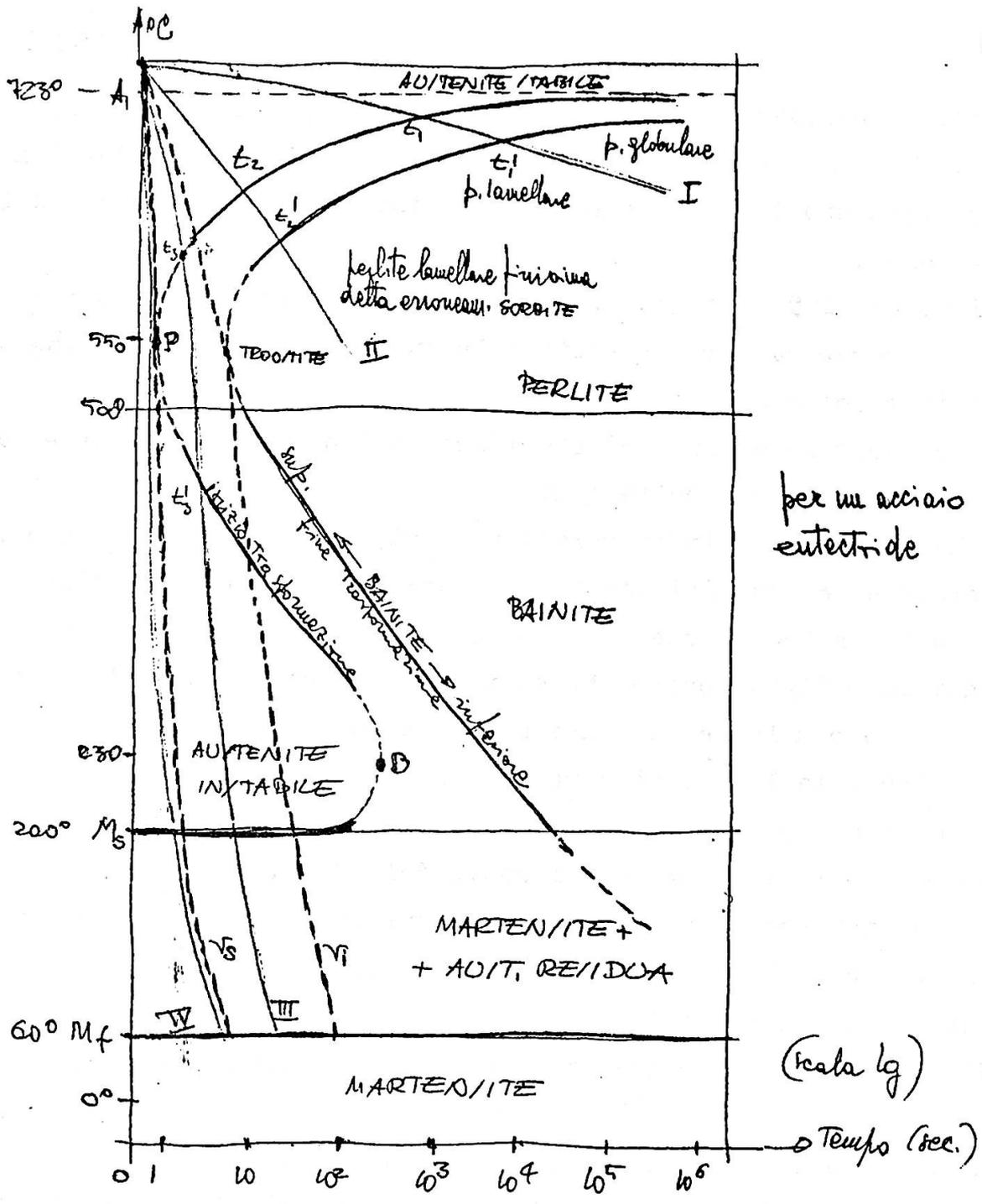
Il prodotto di trasformazione è perlitico con grana sempre più fine.

A 715° C è lamellare, a 580° C è finissima.

Verso i 550° C si ha un punto di massima velocità di trasformazione (punto P) la trasformazione avviene in una frazione di secondo ed il prodotto di trasformazione è sempre perlitico (troostite).

Al di sotto dei 550° si ha un campo di relativa stabilità dell'austenite, la cui trasformazione diventa sempre più lenta col diminuire della temperatura.

A circa 230° si ha un punto di minima velocità di trasformazione, infatti l'austenite inizia la sua trasformazione dopo circa 5' (punto B)



In questo campo di temperatura il prodotto di trasformazione è bainite, che viene detta superiore quando si forma alle temp. + alte, inferiore quando si forma alle temp. + basse. La bainite è ferro α a corpo centrato, formatosi senza diffusione dal Fe δ , contenente particelle di cementite, più o meno finemente suddivise e + o meno orientate. Nella bainite sup. le particelle hanno una orientazione cristallografica ben definita (struttura di Widmostätten) La bainite inf. ha invece un aspetto aciculare, tanto più marcato quanto + bassa è stata la temp. di trasformazione (simile alla martensite).-

La differenza essenziale fra la martensite e la bainite inferiore è che la trasformazione martensitica si manifesta in una frazione di secondo ed avviene senza diffusione, in modo tale che gli atomi di C restano distribuiti in scala atomica nel reticolo tetragonale del Fe a corpo centrato; le trasformazioni bainitiche avvengono lentamente e sono caratterizzate dalla diffusione praticamente completa del C a formare carburi.

Al di sotto dei 200° (M_s) e fino a 60° , si ha la trasformazione istantanea di una parte dell'austenite in martensite. L'austenite raffreddata al di sotto di M_f si trasforma al 100% in martensite.

Consideriamo ora le quattro curve di raffreddamento sovrapposte al diagramma TTT ricordando che le curve sono inclinate, rispetto alla linea dei tempi, e elevate è la velocità di raffreddamento.

Con i raffreddamenti lenti I - II si ha che l'austenite si trasforma in perlite lamellare. I punti di inizio di trasformazione e fine t_1 e t_1' , aumentando la velocità di raffreddamento scendono a t_{ep}^m e basse.

Per il raffreddamento III, l'austenite comincia a trasformarsi a t_3 cioè ad una temperatura ancora bassa in *troostite*, ma alla temperatura t_3' si entra di nuovo in un campo di stabilità della austenite, per cui l'austenite residua si raffredda senza trasformarsi fino alla temp. M_s ove inizia nuovamente a trasformarsi *in martensite fino a M_f* .

Questa volta il prodotto di trasformazione è la martensite (abbiamo 2 punti critici). Per il rapido raffreddamento IV si ha che l'austenite resta meta-stabile fino alla M_s ove inizia la trasformazione fino alla M_f in martensite (abbiamo nuovamente una sola trasformazione, non può però perlite ma martensite).

Tutto questo è in perfetto accordo con quanto abbiamo visto nel diagramma delle velocità di raffreddamento.

Analogamente alla curva tangente alla curva di fine trasformazione è la curva di raffreddamento V_1 infatti per vel. superiori a questa non si ha formazione di perlite mentre quella tangente alla curva

di inizio di trasformazione è la V_s (velocità critica di raffreddamento).

Si ha quindi che tutte le curve + ripide di V_s , vale a dire con tutte le velocità di raffreddamento superiori a quella critica V_s , si ha una sola trasformazione in martensite il cui punto critico è evidentemente M_s (200°).-

Per velocità inferiori a V_s e superiori a V_i si possono avere due trasformazioni: una in un campo di temperatura + elevato, con formazione di composti perlitici, una al di sotto di M_s con formazione di martensite.

Con velocità minori di V_i si ha di nuovo una sola trasformazione: quella perlitica.-

In conclusione se si vuole temprare un acciaio, bisogna riscaldarlo, a temp. superiori ad $A_{1,3}$ (austenitizzarlo) e raffreddarlo con una velocità superiore a quella indicata da V_s , cioè dalla curva di raffreddamento tangente al "naso" perlitico della curva TTT, fino ad una temp. inferiore alla M_f .

Consideriamo ora le curve TTT per un acciaio ipoeutectoide.

Si avranno ovviamente 3 curve, quella di inizio della trasformazione, dell'austenite in ferrite; quella per la perlite; quella di fine trasformazione.

Osserviamo che con raffreddamento lento (I) abbiamo il punto A_{r3} (inizio ferrite) che risulta a circa 760° (per in ns. tipo di acciaio) e quello A_{r1} che risulta a circa 700° : quindi fra queste due temperature si separa ferrite.

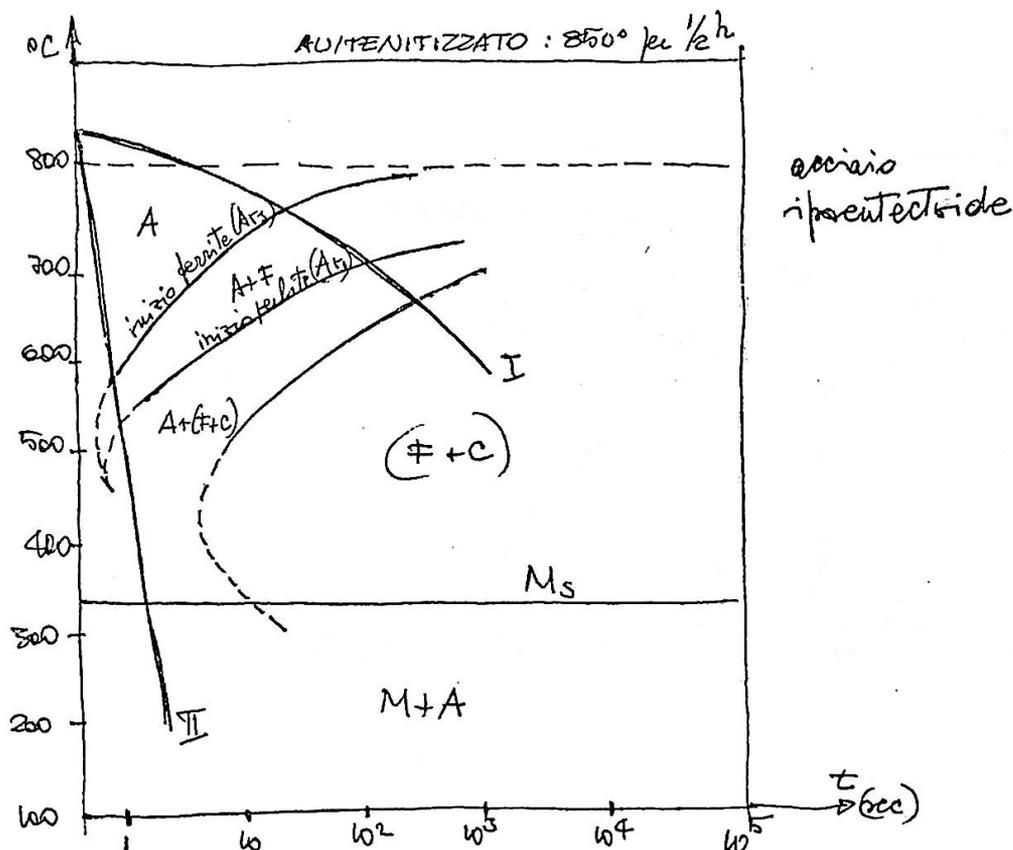
Se raffreddiamo;+ rapidamente (curva II) si trova che $A_{r3} = 590^\circ$ e $A_{r1} = 550^\circ$, teoricamente sussiste quindi ancora la possibilità della separazione della ferrite.-

In pratica però le cose si svolgono diversamente.

Infatti dobbiamo notare che la velocità di raffreddamento é talmente elevata che si passa da 590° a 540° in una frazione di secondo ($\frac{1}{3}$ di secondo) per cui non solo i due punti critici risultano praticamente sovrapposti e confusi, ma la ferrite non ha tempo di separarsi e la struttura risulterà perciò completamente perlitica. Per quanto riguarda la trasformazione martensitica questi acciai ipoeutectoidi si comportano: come gli acciai eutectoidi: occorre solo tener presente che, man mano che diminuisce il C % dell'acciaio, il punto P_1 del naso perlitico si sposta verso sinistra, cioè verso tempi sempre più brevi. Ne viene di conseguenza che la velocità critica di raffreddamento per gli acciai a basso C% risulta più elevata che negli acciai eutectoidi: perciò se si vuole ottenere struttura martensitica negli acciai a basso o medio C% bisogna ricorrere a raffreddamenti molto drastici (acqua gelata, soluzioni saline sotto 0°C).

In pratica però le velocità critiche che si ricavano dai diagrammi di Bain sono notevolmente + elevate di quelle reali.

Infatti nella tempra noi effettuiamo non le operazioni come nei diagrammi (raffreddamento istantaneo fino alla temperatura di trasforma=

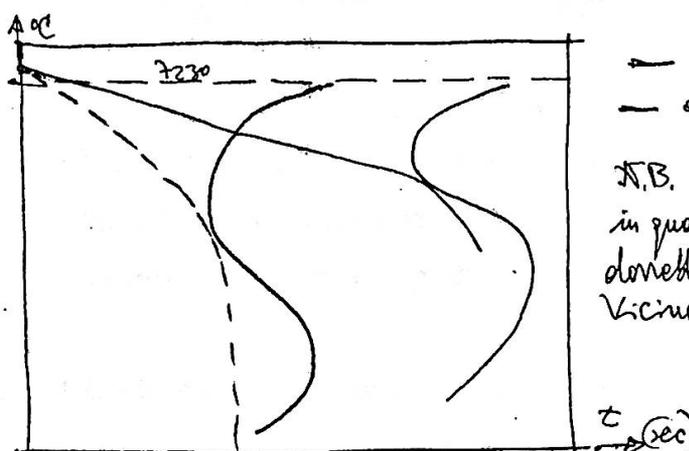


ACCIAI AUTOTEMPRANTI

Autotemprante é quell'acciaio che per la sua composizione riceve tempera martensitica, con un raffreddamento relativamente lento, dalla temperatura di austenitizzazione.

Dato che l'aggiunta di elementi nuòvi sposta drasticamente le curve ad S verso destra (cioè verso tempi di trasformazione più lunghi) con una velocità di raffreddamento relativamente bassa, si hanno buone probabilità di raggiungere la orizzontale della temperatura M_s , cioè la temperatura di inizio della martensite, senza avere incontrato le curve di trasfor.

mazione a perlite o a bainite (per es. aggiungendo del Ni e del Mb) .Difficile lavorazione.--



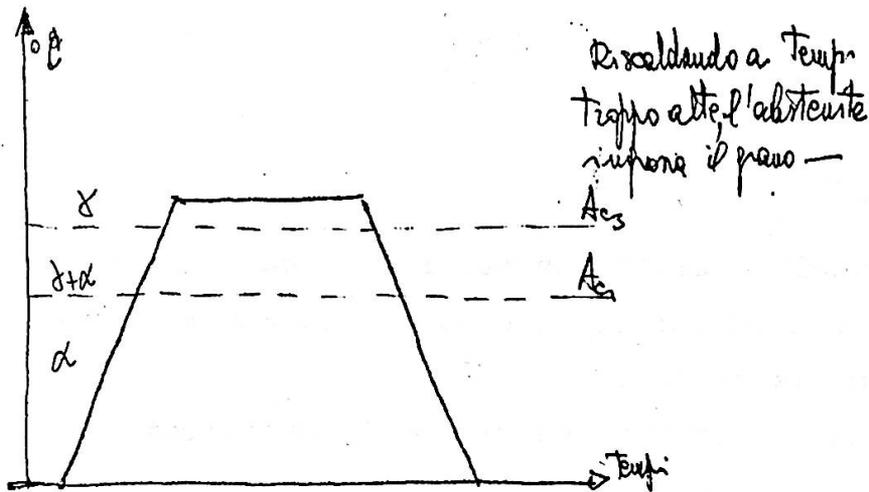
Principali prattamenti termici.

RICOTTURA

Riscaldamento a temperatura al di sopra del punto critico A_3 (1023°) permanenza a tale temperatura per un tempo conveniente. Raffreddamento molto lento (a forno spento) Si spenge il forno e lo si lascia raffreddare

Scopi: eliminare le tensioni interne; impartisce al materiale una migliore lavorabilità alle macchine utensili, compatibilmente ad una buona tenacità.

In taluni casi conferisce al materiale stesso una migliore deformabilità plastica a freddo.--



NORMA-LIZZAZIONE

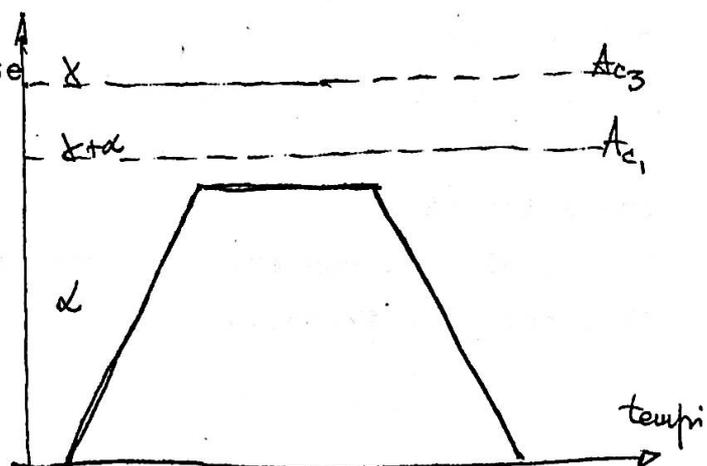
Riscaldiamo ad una temperatura superiore ad A_{c3} (per gli acciai ipoeutectoidi) e ad A_{c1} , e talora ad A_{cm} , per gli acciai ipereutectoidi permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente a realizzare la trasformazione completa ($\alpha' \rightarrow \gamma$). Raffreddamento con velocità che non deve superare, in ogni caso, quella critica di trasformazione (onde non ottenere una struttura martensibica). Si effettua il raffreddamento "ad aria tranquilla" si toglie cioè il pezzo e lo si fa raffreddare all'aria.

Scopo: affinare e omogeneizzare il grano dell'acciaio il cui grano sia un po' ingrossato. Notiamo che il grano di un acciaio normalizzato è minore di quello di un acciaio ricotto. Elimina le tensioni interne.

RINVENIMENTO

Riscaldamento a temperature inferiore all'intervallo critico di un prodotto siderurgico (effettuato dopo la tempra)

Scopo: nella maggioranza dei casi sono quelli di diminuire notevolmente la durezza e aumentare la tenacità. Anche eliminare le tensioni interne generate nella tempra.-



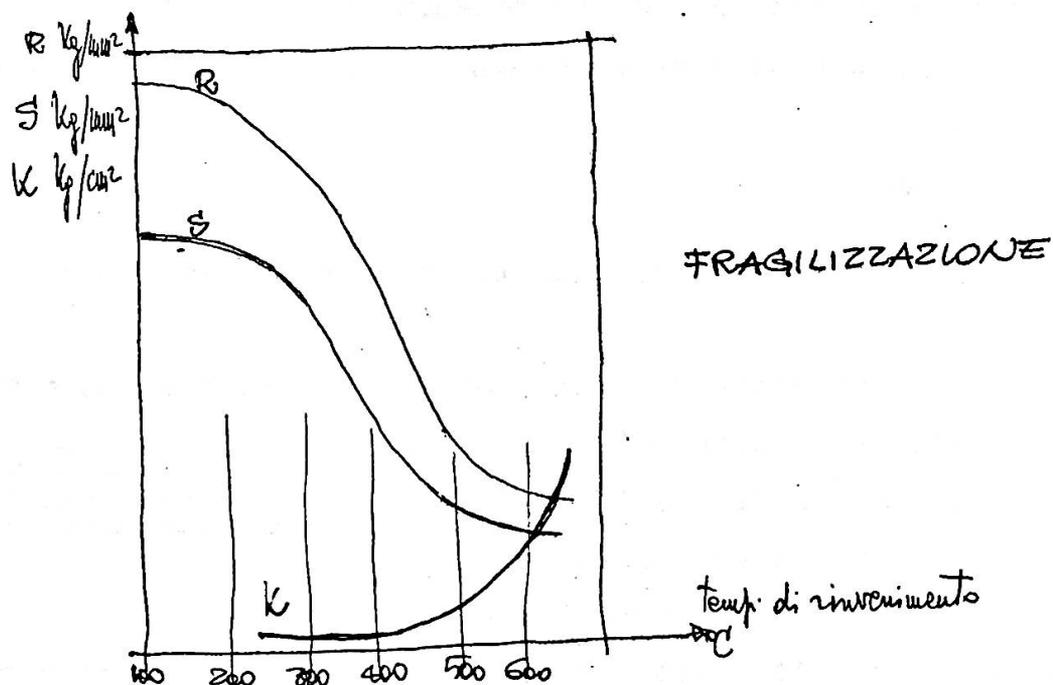
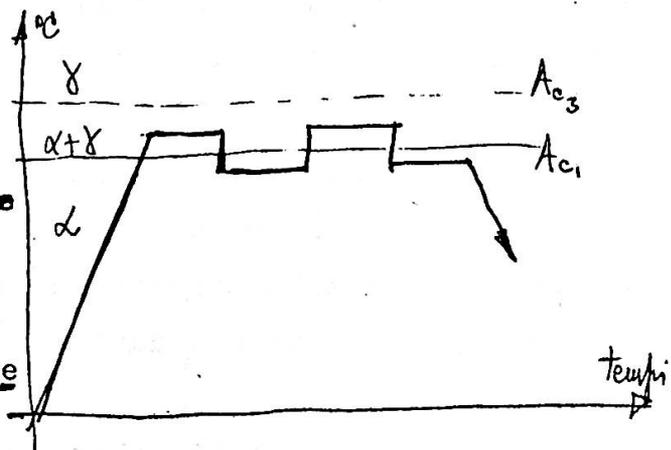
Un rinvenimento particolare é la ricottura pendolare.

Riscaldamento pendolare a temperatura oscillante intorno al limite inferiore dell'intervallo critico (A_{cI}) successivamente raffreddamento lento.

Il rinvenimento, a seconda della temperatura a cui é stato effettuato, può

portare a materiali metallograficamente diversi (vedi prima) con caratteristiche meccaniche diverse.

Notiamo che il diagramma vale per un solo tipo di acciaio, nel ns. caso UNI 40 C4.- Occorrerà quindi, a seconda delle necessità di impiego del materiale, scegliere la temperatura di rinvenimento più opportuna.-



Durante i processi di rinvenimento si può presentare un inconveniente piuttosto grave: la fragilità di rinvenimento.-

Infatti se noi manteniamo per molto tempo un pezzo a 400 - 600°, questo si fragilizza.-

Nel diagramma si nota una forte perdita di ^{c. di rinvamento} ~~tenacità~~ e di carico di rottura. Le cause di questo fenomeno (fragilizzazione) non sono state ancora completamente chiarite: i vari fatti osservati permettono tuttavia di ritenere che, si tratti di un costituente che si scioglie a temp. superiori a 600 °C e precipita in forma dannosa (forse in un aggregato submicroscopico ai bordi dei grani) sia durante il lento raffreddamento sia durante il rinvenimento a temp. comprese fra 450 ÷ 600°;-

Gli acciai + suscettibili alla fragilità di rinvenimento sono quelli che contengono forti quantità di Mn, Cr e P (in particolare).-

Il Ni ha poca influenza, mentre il Mo esercita un effetto decisamente ritardante e l'aggiunta di questo elemento si dimostra vantaggiosa agli effetti di ridurre il pericolo di fragilità di rinvenimento, basta infatti lo 0,3% di Mo perchè gli acciai possano essere rinvenuti a temp. comprese fra i 450 ÷ 600° (senza che si manifesti una apprezzabile diminuzione della tenacità).

Notiamo che gli acciai al C senza impurezze o elementi speciali ne sono esenti.

BONIFICA

Consiste in una tempra martensitica seguita da un opportuno rinvenimento.

Scopo: quello di conseguire un compromesso fra durezza e tenacità, adeguato alle condizioni di impiego.

Notiamo che la bonifica è limitata agli acciai da ^{costruzione} (costruzione), cioè a quegli acciai che sono adatti alla costruzione di parti di macchine e la struttura dell'acciaio bonificato è sorbitica.-

