

NUMERO: 2305A

ANNO: 2018

A P P U N T I

STUDENTE: Vinella Gianluca

**MATERIA: Scienze e Tecnologie dei Materiali Metallici + Temi di
Esame - Prof. Rosalbino**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Metalli

ELEMENTI DEL GRUPPO PRINCIPALE

Tavola periodica degli elementi

ELEMENTI DEL GRUPPO PRINCIPALE

ELEMENTI DEL GRUPPO PRINCIPALE		ELEMENTI DI TRANSIZIONE											ELEMENTI DEL GRUPPO PRINCIPALE							
IA (1)		IIA (2)		IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VII B (7)	VIII B (8) (9) (10)			IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	VIIIA (18)	
1	1 H 1.008																		2 He 4.003	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012												5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 P 30.97	10 Ne 20.18	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31												13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39		31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 101.07	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4		49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	58 Ce 140.9	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.9	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Uu (272)	112 Uub (273)		113 Uut (284)	114 Uuq (285)	115 Uuq (289)	116 Uuh (289)	117 Uuh (289)	118 Uuo (289)	

- Metalli (gruppo principale)
- Metalli (transizione)
- Metalli (transizione interna)
- Metalloidi
- Non metalli

↑ ALCALINI
↑ ALCALIN TERRE
↑ TRANSIZIONE

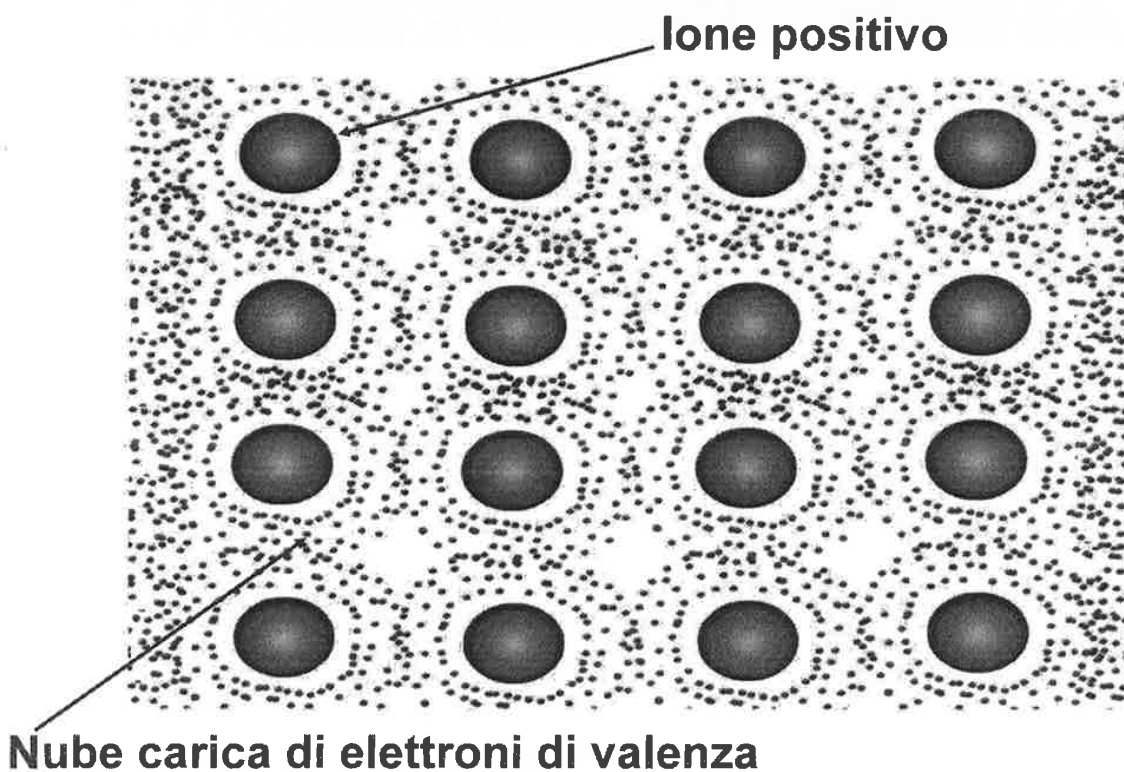
ELEMENTI INTERNI DI TRANSIZIONE

6	Lantanidi	58 Ce (140.9)	59 Pr (140.9)	60 Nd (144.2)	61 Pm (145)	62 Sm (150.4)	63 Eu (151.9)	64 Gd (157.3)	65 Tb (158.9)	66 Dy (162.5)	67 Ho (164.9)	68 Er (167.3)	69 Tm (168.9)	70 Yb (173.0)	71 Lu (175.0)
7	Attinidi	90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

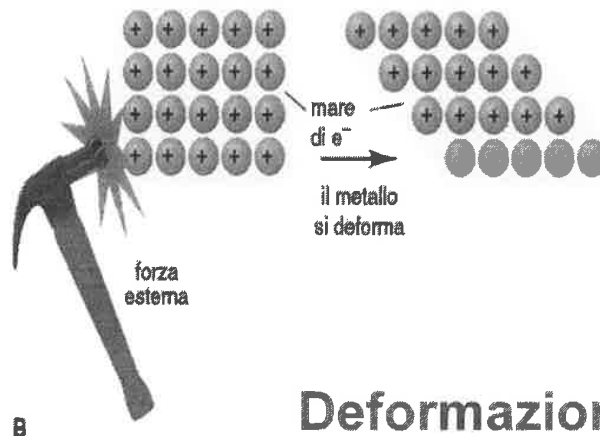
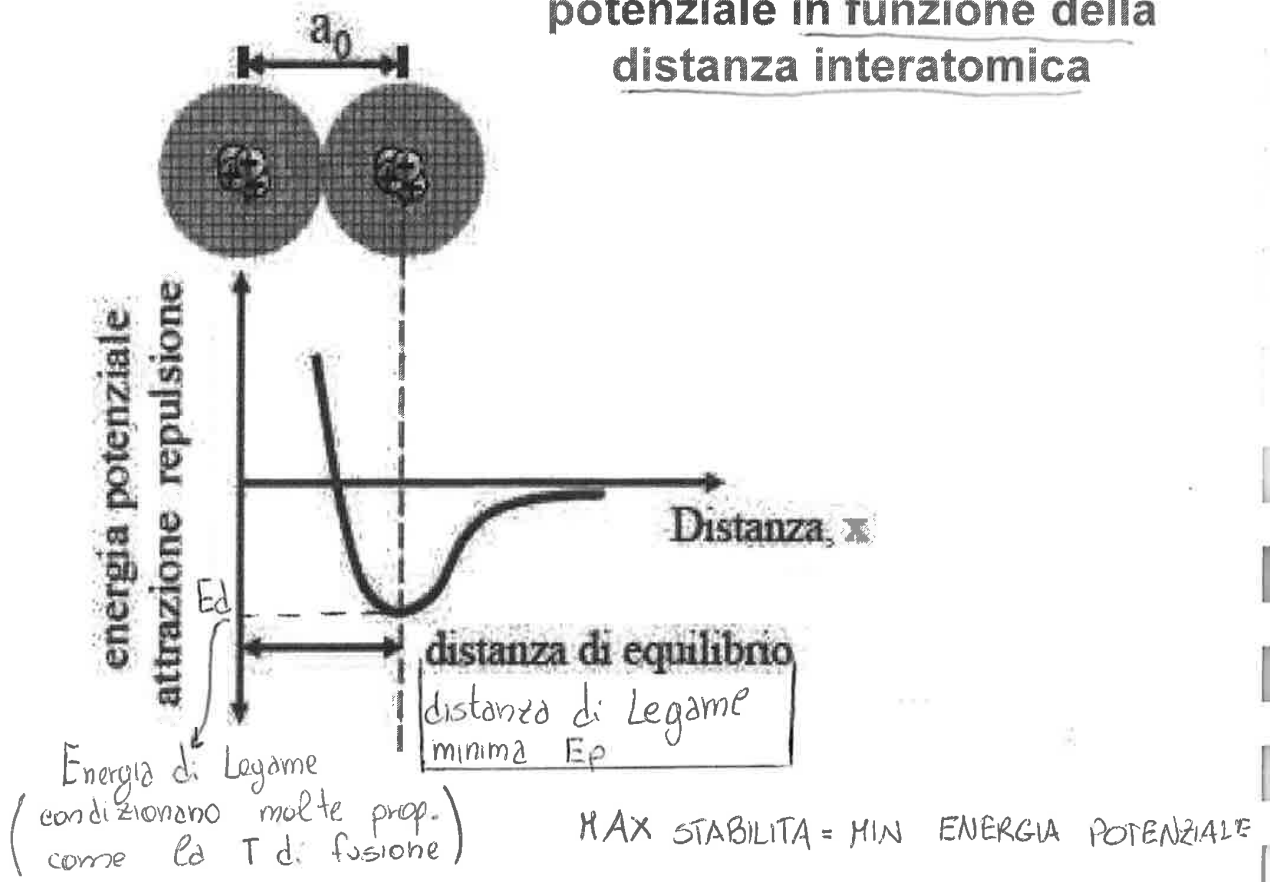
Proprietà dei metalli

- Elevata conducibilità termica ed elettrica
- Buona duttilità e malleabilità
- Struttura compatta
- Opacità
- Lucentezza caratteristica

Legame metallico secondo il modello a "elettroni liberi" (Drude-Lorentz-Sommerfeld)



Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza interatomica



Deformazione dei metalli

Metallo	Punto di fusione (°C)
Hg	-38.8
Ga	29.8
Sn	232
Cu	1083
Ti	1812
Mo	2617
W	3410

Energie di legame, temperature di fusione e configurazioni elettroniche dei metalli del quarto periodo della tavola periodica degli elementi.

Elemento	Configurazione elettronica	Energia di legame		Temperatura di fusione (°C)
		kJ/mol	kcal/mol	
K	4s ¹	89.6	21.4	63.5
Ca	4s ²	177	42.2	851
Sc	3d ¹ 4s ²	342	82	1397
Ti	3d ² 4s ²	473	113	1812
V	3d ³ 4s ²	515	123	1730
Cr	3d ⁵ 4s ¹	398	95	1903
Mn	3d ⁵ 4s ²	279	66.7	1244
Fe	3d ⁶ 4s ²	418	99.8	1539
Co	3d ⁷ 4s ²	383	91.4	1490
Ni	3d ⁸ 4s ²	423	101	1455
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	339	81.1	1083
Zn	4s ²	131	31.2	419
Ga	4s ² 4p ¹	272	65	29.8
Ge	4s ² 4p ²	377	90	960

*orbitali d
aumenta %
legame covalente
infatti le
T di fusione
sono etc.*

I METALLI solidificano in una struttura cristallina che può essere di tutti e 7 i tipi di strutture ma le più comuni sono:

sono:

CC (Cubica a corpo centrato): $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ atomi} \\ 8 \text{ numero di coordinazione} \\ 68\% \text{ del volume della cella occupato} \end{array} \right.$
BCC

CF (Cubica a facce centrate): $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ atomi} \\ 12 \text{ numero di coordinazione} \\ 74\% \text{ del volume della cella occupato} \end{array} \right.$
FCC

EC (Corpo esagonale compatto): $\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 12 \text{ numero coordinazione (primi vicini)} \\ 74\% \text{ del volume della cella occupato} \end{array} \right.$

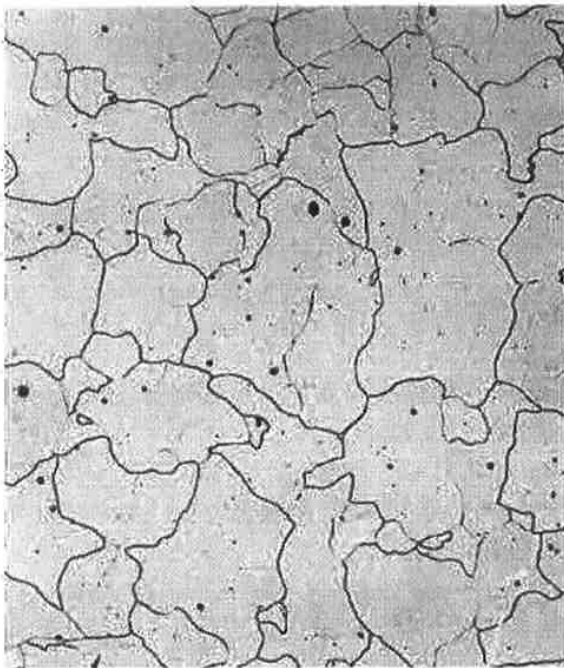
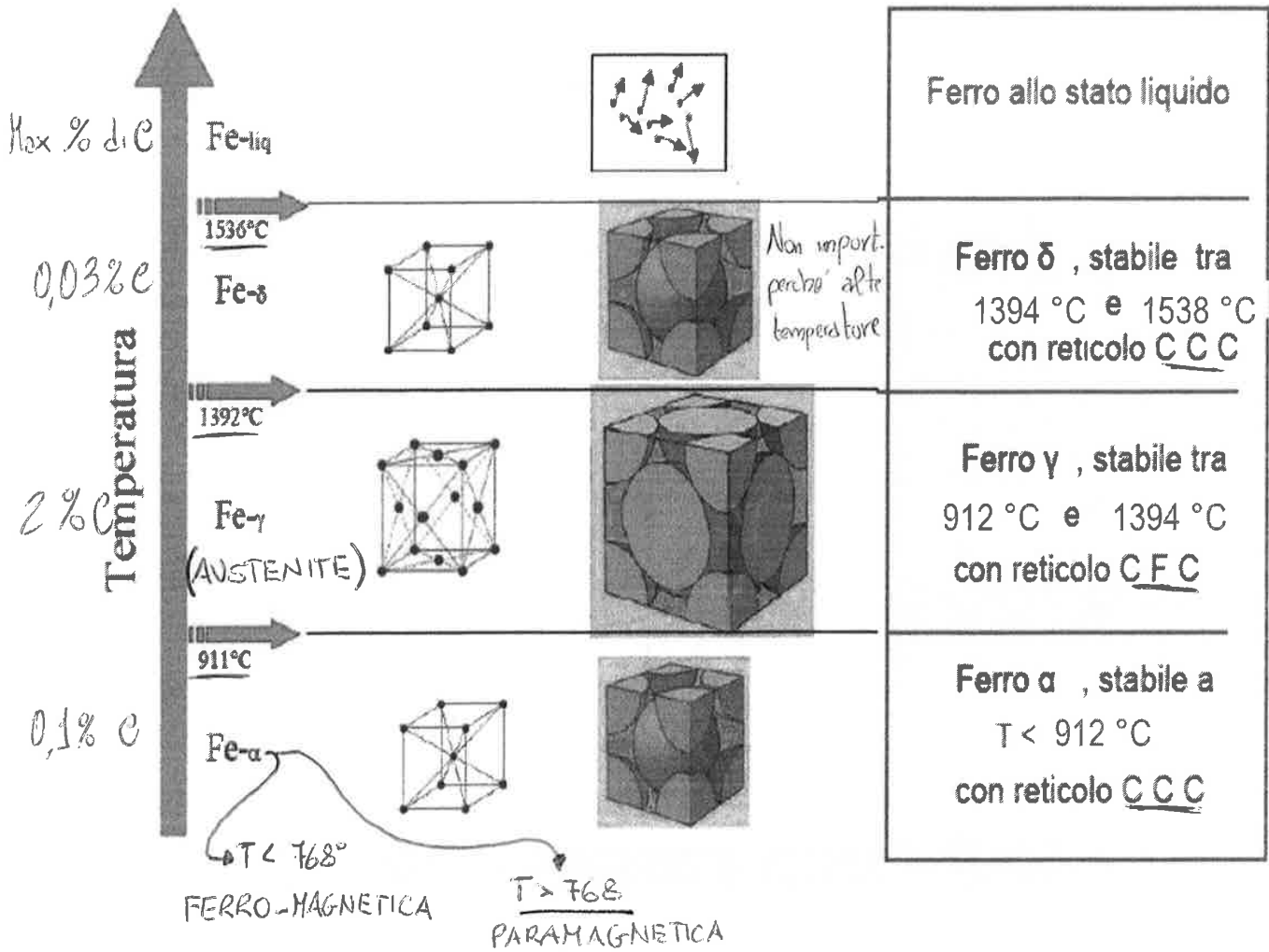
La densità di impacchettamento va a influenzare la deformazione plastica e quindi la duttilità e malleabilità.

Maggiore è il numero di atomi su un piano e più facile sarà lo scorrimento e quindi deformazione plastica maggiore.

Le impurezze in idrogeno sulla conduttività termica ed elettrica, possono anche essere usate per dare vita a LEGHE:

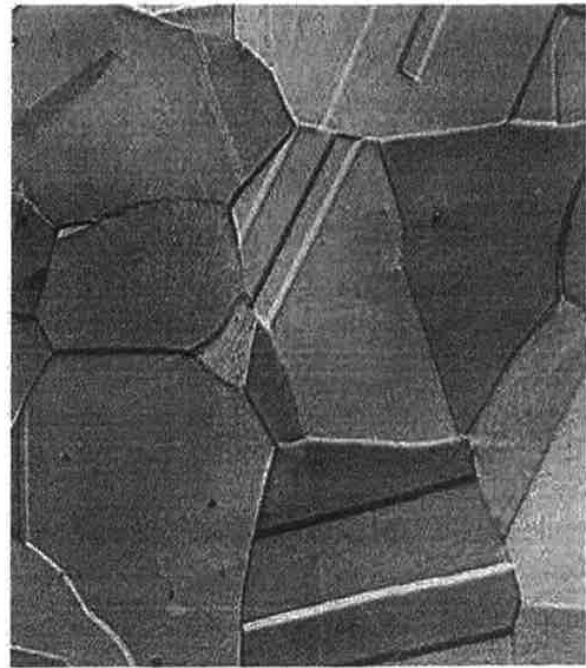
- INTERSTIZIALI: piccoli interstizi esempio Fe e C /
AecAI: se C < 2%
GHSE: se C > 5%

- SOSTITUZIONALI



(a)

Ferrite



(b)

Austenite

Ferrite α : CCC $T_A \rightarrow 910^\circ\text{C}$ 0,03% C (a 723°C)

Ferrite γ o AUSTENITE: CFC $910 \rightarrow 1394^\circ\text{C}$ 2% C (a 1130°C)
a 723 diventa Ferrite α + Cementite

Ferrite δ : CCC $1394 \rightarrow 1538^\circ\text{C}$ 0,1% C (a 1530°C)
→ fusione

Fe_3C o CEMENTITE: È un composto molto duro e fragile. 6,67% C

Quando la soluzione Fe-C viene fatta raffreddare ogni C in eccesso si lega a tre atomi di Fe.

Si forma nella reazione EUTETICA e EUTETTOIDE:

PERLITE: Dalla reazione EUTETTOIDE si ottiene una struttura a lamelle alternate di CEMENTITE e Ferrite α chiamata PERLITE.
 La spaziatura tra le lamelle dipende dalla velocità di raffreddamento.
Fe δ → Fe α + Fe₃C

GRAFITE: Carbonio PURO con struttura esagonale

LEDEBURITE: ^{globulare} Dalla reazione EUTETICA si ottiene una struttura a lamelle alternate di ^{globuli} CEMENTITE e ^{inattive} FERRITE γ o AUSTENITE
 $L \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe} \gamma$

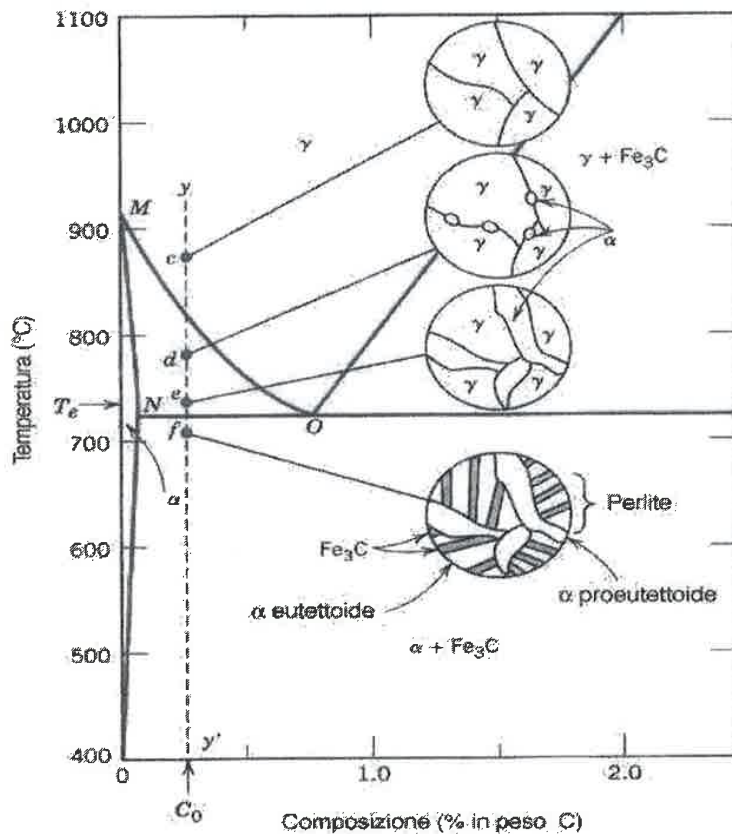
ACCIAIO EUTETTOIDE: C = 0,76%

ACCIAIO IPOEUTETTOIDICO C < 0,76%

ACCIAIO IPEREUTETTOIDICO C > 0,76%

Costituente	Resistenza a trazione (N/mm ²)	Allungamento %	Durezza Brinell
Ferrite	280	50	80
Perlite = $F_3C + F_2$	800	10	200
Cementite	35	0	700

ACCIAIO IPOEUTETTOIDE (%C < 0,76)



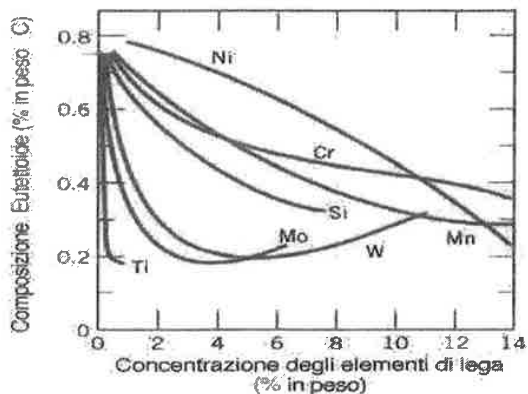
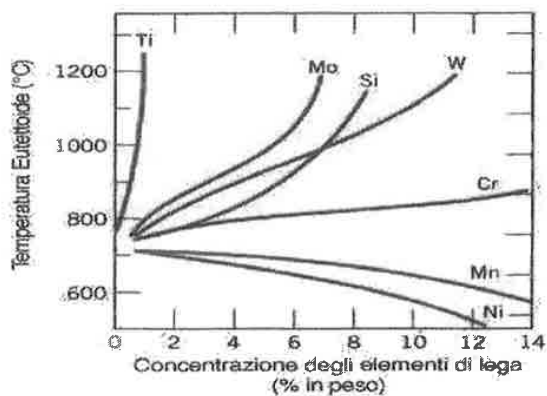
Evoluzione della microstruttura di una lega Fe - C di composizione ipoeutettoide (C₀ < 0.76% C)



**Fe₃C
proeutettoide**

**Microstruttura di un
acciaio ipereutettoide
(1.40% C)**

Perlite



**Dipendenza della
temperatura eutettoide
e della composizione
dell'eutettoide dalla
concentrazione di
alcuni elementi in lega
in un acciaio**

Le leghe e le ghise sono tutti prodotti artificiali e fatte dal ferro, che in natura si trova legato ad altri elementi, quindi bisogna ESTRARLO, però una volta estratto tende a tornare alla fase OSSIDO (si ossidizza)

La produzione degli ACCIAI e delle GHISE si chiama **SIDERURGIA** e avviene in **ALTIFORNI** (Isla di Taranto)

Il forno viene caricato dall'alto di minerali di ferro unito con combustibile per fondere il minerale (COKE) e anche un po di CALCIARE.

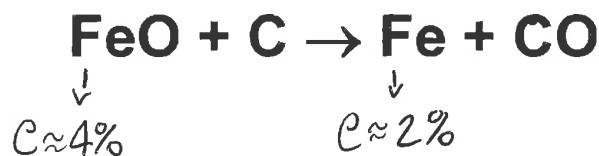
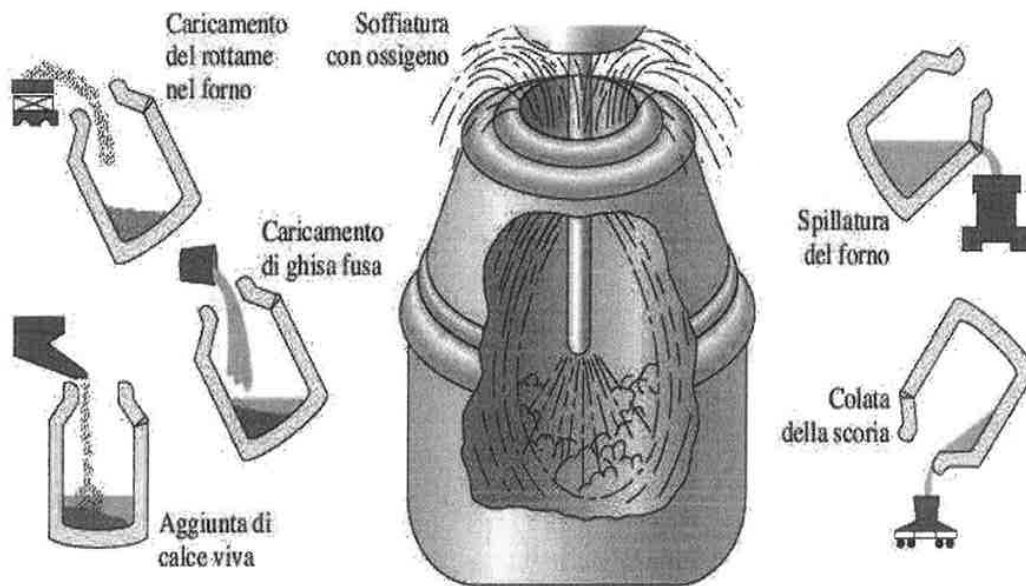
La T. nel forno aumenta dall'alto verso il basso (MAX = 1650°).

In basso il minerale di ferro fonde e ricaviamo GHISA di 1^a FUSIONE e altre sostanze.

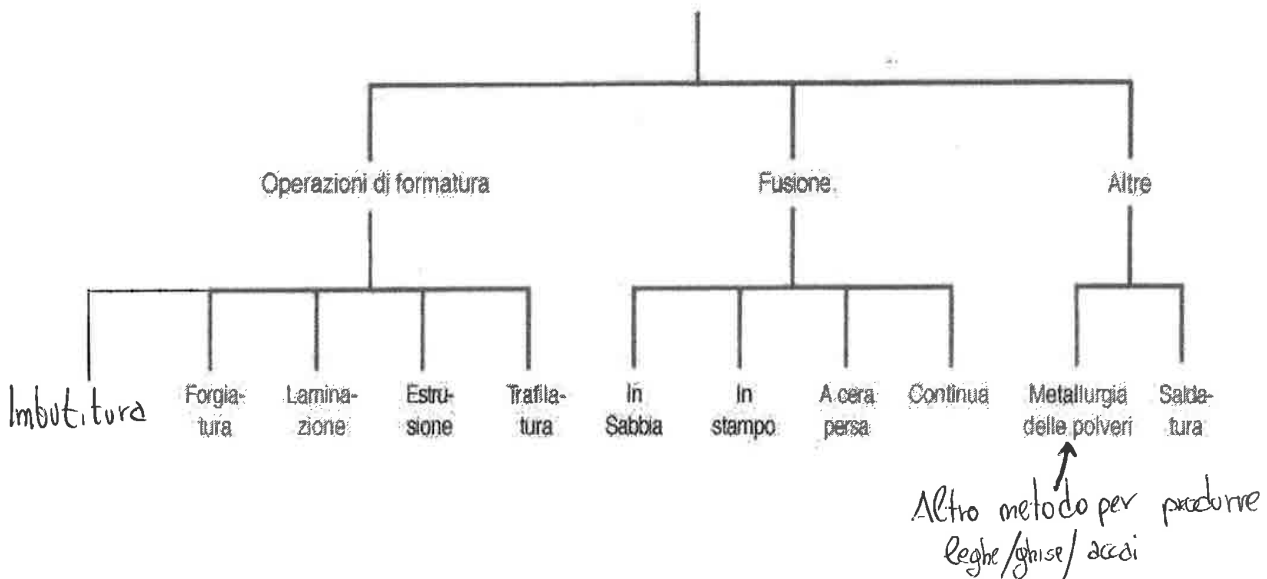
Nella camera di combustione viene anche iniettato il monossido di carbonio CO

Il prodotto utile ^(Fe) viene caricato e preparato per diventare acciaio. Nella maggior parte dei casi perché ha più applicazioni dato che può essere lavorato per deformazione plastica.

Convertitore a ossigeno



Tecniche di fabbricazione dei metalli



Classificazione delle tecniche di fabbricazione

Metodi di formatura

Forgiatura

Estrusione

Trafilatura

Imbutitura

Laminazione

La **FORGIATURA** si usa per impartire al metallo la forma desiderata. Si riscalda il metallo a 1200 °C perché così è più facile lavorarlo e poi possiamo avere 2 diversi tipi di operazioni:

- **FORGIATURA AL MAGLIO**: il maglio (peso di grosse dimensioni) viene fatto urtare in caduta libera sulla superficie più volte, fino ad avere la forma desiderata

- **FORGIATURA ALLA PRESSA**: il materiale viene messo in uno stampo (tra 2 piatti) e immesso in una pressa, e viene pressato fino a quando non prende la forma dello stampo che può essere **APERTO** (immagine) o **CHIUSO**.

L'**ESTRUSIONE** è sempre una lavorazione a caldo e consiste in un pistone che esercita una pressione sul materiale che è costretto a passare da una fessura circolare (**MATRICE**) e dunque prende quella forma. (tubi, cilindri, cavi ...)

La **TRAFILATURA** avviene a freddo (a T ambiente) e viene utilizzata se voglio diminuire il diametro del mio materiale.
Ci sono degli inserti fatti da carburo di Tungsteno (molto resistenti) che asportano materiale dall'acciaio (asportazione di truciolo) per ottenere fili di dimensione minore rispetto a quello di partenza.

L'**IMBOTITURA** avviene a T ambiente ed è la lavorazione con maggior deformazione plastica, è eseguita per la maggior parte su lamiere sottili che vengono piegate.

Il PUNZONE applica una forza sulla lamiera che si deformerà.

La lamiera viene ottenuta da una o più laminazioni a freddo.

La **LAMINAZIONE**, di solito a freddo, serve per ridurre lo spessore di un lingotto.

I cilindri (arrotatori) applicano una forza sulla lamiera (pressioni decrescenti) così da avere una lamiera di spessore minore

La laminazione degrada le proprietà tensili del materiale perché si ha l'**INCRODIMENTO** e quindi un irrigidimento del materiale che comporta una duttilità minore cioè che sarà più difficile lavorarlo per deformazione plastica

Con l'incrudimento peggiora anche la resilienza (assorbirà meno energia e quindi si romperà prima)

Una lega incrudita (10^{12} dislocazioni \times cm^2) ha proprietà meccaniche più dure di una non incrudita (10^6 dislocazioni \times cm^2)

1° Fenomeno: le dislocazioni generate dall'incrudimento e quelle già esistenti si ostacolano a vicenda ed è più difficile deformarlo

2° Fenomeno: Riduzione delle dimensioni del grano cristallino e quindi più bordi di grano che ostacolano la deformazione plastica

L'affinamento del grano avviene perché se sottopongo un metallo policristallino a lavorazione plastica come la laminazione si riduce lo spessore della lamina e i grani tendono ad assumere la forma allungata nella direzione di laminazione. Se si continua a deformarlo plasticamente ad un certo punto i grani si rompono e si hanno nuovi grani cristallini più piccoli e dunque aumenta anche il numero di essi fino ad arrivare a grani dell'ordine dei nanometri.

Quando una dislocazione incontra un bordo di grano ha bisogno di più forza per attraversarlo dato che deve cambiare inclinazione, e se la differenza di inclinazione è elevata la dislocazione potrebbe non propagarsi.

Aumentando il numero dei bordi di grano e quindi impedendo il movimento delle dislocazioni si hanno i seguenti vantaggi:

- aumento del limite di rottura
- aumento del carico di snervamento
- aumento della rigidità.

$$\sigma_s = \sigma_0 + K d^{-1/2}$$

σ_s → limite di snervamento
 σ_0 e K → costanti e dipendono dal materiale
 d → dimensione media del grano cristallino

Si aumenta la resistenza meccanica quindi ma a scapito di proprietà tensili (si allunga di meno), diminuisce anche la tenacità.
prima della rottura

Ci sono applicazioni in cui si vuole un materiale con buona duttilità e tenacità, quindi bisogna trovare un compromesso tra essi.

Dopo la laminazione se si vuole tornare a proprietà meccaniche simili a quelle della latta prima della laminazione si usa la RICOTTURA, che consiste nello scaldare la lamina e renderlo così più tenero.

RICOTTURA DI ADDEOLIMENTO

- viene liberata l'energia accumulata dalla laminazione (tensioni interne) [dopo pochi decimi]
- ricristallizzazione: si formano dei nuovi grani cristallini che sostituiscono quelli vecchi
- ingrossamento grano [10-15 min] [5-8s] (sono di meno)

I **TRATTAMENTI TERMICI** sono operazioni a cui vengono sottoposti gli acciai ma anche ghise o leghe.

Sono importanti perché permettono di migliorare le proprietà del materiale, come: • per esempio tornare alle proprietà prima dell'incrudimento (RICOTTURA);

• permettono di migliorare le prop. meccaniche e la resistenza a corrosione

I trattamenti termici molto spesso modificano la struttura del materiale come per esempio: creazione di nuovi grani, comparsa di fasi secondaria, precipitazioni intermetalliche che producono un aumento di durezza (LEGHE INDURENTI)

I trattamenti termici possono interessare:

- tutto il materiale
- il cuore
- superficie esterna e regioni sub-superficiali.

Per effettuare questi trattamenti bisogna riconsiderare il diagramma Fe-Fe₃C e capire i PUNTI CRITICI, infatti affinché questi trattamenti funzionino bisogna avere una struttura **AUSTENITICA**.

A_{c1} = Temperatura EUTETTOIDICA (727 °C)

A_{c3} = Temperatura dell'EQUILIBRIO Fe₂ - AUSTENITE (912 °C)

I trattamenti termici vengono effettuati circa 40-50 °C sopra i punti critici.

L'AUSTENITE è stabile soltanto a temperature alte quindi quando la raffredderò si avranno delle trasformazioni.

Per studiare le trasformazioni si usa questa metodologia:

- Si prende l'acciaio eutetoidico (ipo/iper) e lo si mette in un forno a una temperatura superiore a 727 così da avere la struttura austenitica quindi il trattamento viene detto di AUSTENITIZZAZIONE
- Si sposta il tutto in un bagno di sale fuso a una temperatura inferiore di 727°C così da avere la trasformazione dell'austenite
- Dopo un certo tempo, prendiamo il nostro acciaio e lo mettiamo in acqua fredda (TEMPRA) in modo da bloccare la struttura che l'acciaio possederà all'interno del sale fuso.

L'austenite avrà iniziato la trasformazione e la sua struttura osservata al microscopio dipenderà dal tempo di permanenza nei sali fusi.

Il processo viene eseguito su più campioni che però restano nel bagno di sale fuso (1105) per un tempo diverso.

Si osserva che la microstruttura dell'acciaio:

- dopo 5-6 minuti è in parte costituita da una nuova fase (PERLITE) e il resto è austenite

- dopo 20 minuti è aumentata la percentuale della nuova fase e quindi diminuita l'austenite

⋮

- dopo più di un ora (66,7 minuti) mi accorgo che ho la trasformazione completa dell'austenite in perlite.

Però se cambio la temperatura del sale fuso avevo bisogno di un tempo diverso per far avvenire la trasformazione.

Alla fine però ottengo dei punti sperimentali che vanno a formare delle curve (forma ad S) dette **CURVE DI BAIN** o **TTT** (Temperatura Tempo Trasformazione) perché si riferiscono alla trasformazione ISOTERMA dell'austenite.

In base alla temperatura a cui viene mantenuto l'acciaio nel sale fuso ($T < 727^\circ\text{C}$) abbiamo trasformazioni differenti dell'austenite, ma dipende anche dal tempo.

Quindi l'austenite, come sappiamo, sotto 727°C si trasforma in perlite, però possiamo vedere che ci sono diverse strutture o anche altri componenti (Bainite, Martensite) non presenti nel diagramma di stato.

BAINITE: costituita sempre da Ferrite e Cementite ($\text{Fe}_\alpha - \text{Fe}_3\text{C}$) ma con morfologia diversa

Dopo l'austenitizzazione (Punto A) decido di mettere il composto in un bagno di sale fuso a una T di poco superiore a 600°C (Punto B)

Dal punto A al punto B è un raffreddamento abbastanza veloce, e nel punto B c'è ancora solo austenite (meno di 1 secondo)

Mantenendo l'acciaio a quella temperatura inizia la trasformazione dell'austenite (Punto C) dopo circa 1 secondo, e quindi iniziano a formarsi i grani di perlite.

Dopo circa 3,5 secondi a 620°C il 50% dell'austenite si è trasformata in perlite.

Aumentando il tempo di permanenza aumenta la percentuale di perlite fino ad arrivare a circa 15 secondi (Punto D) dove la trasformazione si è completata e tutta l'austenite è diventata perlite.

Guardando la forma della curva se aumento la Temperatura aumenta anche il tempo necessario per la trasformazione.

All'aumentare della T → diminuisce la velocità di trasformazione → Aumenta il tempo

• Da 720°C a 620°C : l'austenite si trasforma in **PERLITE GROSSOLANA**

• Da 540° a 620°C : l'austenite si trasforma in **PERLITE FINE**

La differenza tra perlite grossolana e fine è la dimensione dei cristalli di CEMENTITE, dovuta alle velocità di diffusione del carbonio

Quando l'austenite ad alto tenore di C si trasforma in $\text{Fe}_d + \text{Fe}_3\text{C}$, la Ferrite non può contenere tutto il carbonio dell'austenite e quindi il carbonio finisce nella cementite. E siccome la velocità di diffusione varia come la temperatura, allora a T alte avv' più diffusione e quindi perlite grossolana.

Per un acciaio IPER EUTETTOIDICO ($c > 0,76\%$) e' una curva aggiuntiva perche' sopra 1727°C abbiamo formazione di cementite e non completamente austenite.

La curva sopra 1727°C e' quella riferita all'acciaio PROEUTETTOIDICO.

Le curve ITT sotto i 540°C cambiano, infatti non avremo più la perlite ma ci sarà la comparsa di una nuova fase (BAINITE).
Anche questa viene divisa, in BAINITE SUPERIORE ($300^{\circ}\text{C} < T < 540^{\circ}$) e BAINITE INFERIORE ($200^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}$)

Variano anche i tempi di trasformazione.

Nella bainite, come nella perlite ci sono Fe_3C e Fe_3C , ma cambia completamente la MORFOLOGIA della cementite.

Non c'è più una morfologia LAMELLARE ma abbiamo una

MORFOLOGIA AGHIFORME o ACICULARE

Avremo aghi più grandi nella bainite superiore rispetto a quelli in quella inferiore, e questo è dovuto sempre a causa della velocità di diffusione del carbonio.

La bainite superiore si forma a T più alta e quindi anche la velocità di diffusione del carbonio e la velocità di accrescimento dei cristalli di cementite sarà maggiore nella bainite superiore, quindi aghi più grandi.

Le prop. meccaniche di bainite e perlite sono diverse, ad esempio la bainite inferiore avrà una grana fine rispetto agli altri e quindi più dura. (GRAFICO PAG. SEGUENTE)

trasformazione
austenite \rightarrow perlite : maggiore è la $T \Rightarrow$ maggiore i tempi di trasformazione (bassa velocità)

↑
↓
CINETICHE
DIFFERENTI

austenite \rightarrow bainite : maggiore è la $T \Rightarrow$ minore i tempi di trasformazione (alta velocità)

La BAINITE ha proprietà meccaniche superiore rispetto alla PERLITE, quindi in base all'applicazione scoglio la composizione ottimale.

Se prendo un acciaio completamente austenitico e al posto di immergerlo nei sali fusi lo immergo direttamente nell'acqua (miglior mezzo temprante) si produce una nuova fase che è la **MARTENSITE** che non è una fase di equilibrio (austenite in martensite istantaneamente $T < 0,1$)

Si come è una trasformazione istantanea non avviene diffusione quindi è indipendente dal tempo ma solo in funzione della temperatura.

La trasformazione inizia a una temperatura M_{start} , e alla temperatura $M(50\%)$ e $M(90\%)$ avvengono rispettivamente 50% e 90% di trasformazione di austenite in martensite.

La MARTENSITE è la fase PIÙ DURA a livello metallurgico (molto dura ma fragile) 45 - 65 Rockwell C

Essendo dei trattamenti termici, le trasformazioni si dovrebbero attivare con le elevate temperature (cinetiche veloci), ma per la trasformazione austenite \rightarrow perlite è il contrario, cioè la velocità di trasformazione è maggiore a basse temperature, quindi ha una cinetica diversa rispetto alla trasformazione austenite \rightarrow bainite dove la velocità aumenta con la T.

La diffusione del carbonio (da $Fe-d$ a Fe_3C) invece è sempre funzione della temperatura, infatti a T elevate il carbonio diffonde più velocemente e quindi le lamelle di cementite sono più grosse.

Nella trasformazione austenite \rightarrow perlite l'energia di attivazione aumenta con la temperatura e quindi si giustifica la bassa cinetica a temperature alte.

Se al posto di considerare un acciaio al carbonio, considero un acciaio **LEGATO** le curve di Bain variano significativamente

C'è la formazione del così detto "NASO BAINITICO", ma la cosa fondamentale è che la presenza di leganti ostacola i fenomeni diffusivi e quindi le trasformazioni avvengono più lentamente (curve traslate verso destra)

Per un acciaio basso legato come questo oltre ad avere tempi più lunghi di trasformazione si ha uno spostamento verso l'alto dell'inizio e fine trasformazione martensitica, quindi la formazione di martensite inizia a Temperature più alte.

Questo perché gli alloyanti vanno a influenzare l'energia di attivazione, incrementandola e così fanno diminuire la velocità di trasformazione.

È possibile determinare teoricamente la temperatura di inizio della trasformazione martensitica di un acciaio legato sapendo le composizioni attraverso la formula di STEVEN-HAYNES

Si prendono i dati sperimentali di un acciaio e si hanno dei coefficienti percentuali per ogni alloyante che corrispondono a quanto influenzano la temperatura di inizio trasformazione (M_s)

La trasformazione dura di solito 120 gradi, quindi si tolgono alla T iniziale e ricavo la T finale.

$M(50)$ di solito si trova dopo 47° dall'inizio e $M(40)$ dopo 103° .

La **TEMPRA** è un raffreddamento più o meno rapido che deve operare su acciai austenitici ($T > 727^\circ$) diversa a seconda dell'acciaio, di solito si parte da $A_{c3} + 50$ per gli acciai ipoeutetoidici e da $A_{c1} + 50$ per acciai eutetoidici e ipereutetoidici.

Dopo si effettua un raffreddamento rapido (TEMPRA) in acqua di solito e così si ottiene la martensite (trasformazione istantanea)

La MARTENSITE in base al tenore di carbonio contenuto può avere diverse morfologie:

- > fino a 0,6% di C abbiamo una **MARTENSITE ACICULARE** (aghiforme)
- > da 0,6 a 1% di C la morfologia è mista
- > superiore a 1% di C abbiamo la **MARTENSITE A PLACCHETTE**

In linea con l'equazione di Steven-Haynes e che all'aumentare della percentuale di carbonio la temperatura di inizio trasformazione decresce.

La **MARTENSITE** essendo un prodotto di una trasformazione non diffusiva, deve avere la stessa quantità di carbonio dell'acciaio di partenza (austenite), il carbonio non forma la cementite (non ha tempo) ma forma la martensite che è una soluzione solida di C in Fe detta **SOLUZIONE SOLIDA SOVRASSATURA** di C in Fe.

Se per esempio prendiamo un acciaio eutettoidico (0,76% di C), l'austenite avrà la stessa percentuale di carbonio posizionato al centro degli spigoli della cella elementare.

Quando l'austenite si trasforma in martensite gli atomi di C rimangono nelle stesse posizioni interstiziali che occupavano prima della trasformazione e sempre in 0,76%.

Però la martensite è a struttura cubica a corpo centrato e la massima quantità di carbonio che può contenere è 0,22%, quindi ne ha molto di più e perciò si dice SOVRASSATURA.

Questo eccesso di carbonio, che è più grande degli interstizi del ccc, provoca una grande deformazione della cella elementare che tende ad allungarsi verso l'alto per far entrare il carbonio.

Donque ora si chiama cella elementare TETRAGONALE a corpo centrato.

Ecco perché se aumento la % di carbonio nell'austenite, la martensite poi aumenta di durezza.

Come si può notare la MARTENSITE ha una durezza nettamente maggiore rispetto alle altre strutture e che aumenta all'aumentare della percentuale di carbonio.

Può accadere che la temperatura finale di trasformazione martensitica sia al di sotto della T ambiente e quindi quando si sarà raffreddato l'acciaio per tempera in acqua non tutta l'austenite si sarà trasformata (austenite residua). Dunque avremo una struttura bifasica che presenta una durezza inferiore rispetto a una struttura martensitica completa (curva in basso).

La maggior parte delle volte si austenitizza l'acciaio e poi si tempera con raffreddamento continuo (non isoterma) a temperatura progressivamente decrescenti.

Durante il raffreddamento continuo l'austenite si trasforma e le curve che rappresentano la trasformazione sono diverse dalle TTT e si chiamano CCT (Trasformazione Raffreddamento Continuo).

Le curve CCT sono traslate verso il basso (T di trasformazione più basse) ma i tempi di trasformazione si allungano.

A seconda del mezzo temperante e dunque della velocità di raffreddamento potremo avere la trasformazione dell'austenite in altre fasi.

Considerato un acciaio EUTETIOIDICO non legato, una volta che è austenitizzato lo raffreddiamo (tempiamo) in modo diverso

Mezzi tempranti:

> ACQUA: mezzo temprante più drastico, velocità di raffreddamento alta.

> AZOTO LIQUIDO: drastico ma ci sono altri problemi

> OLIO: oli minerali

> SALE FUSO: termostattizzato a T ambiente

> ARIA

> FORNO DI AUSTENITIZZAZIONE: una volta spento e lasciato raffreddare per i trattamenti di ricottura

Le curve di raffreddamento vanno ad intersecare le curve CCT (austenite \rightarrow perlite)

Durante il raffreddamento si interseca la curva A che è l'inizio della trasformazione dell'austenite in perlite e successivamente anche la curva B che indica la fine della trasformazione.

I tempi di trasformazione sono limitati (se usiamo come mezzo temprante l'aria) e a T_{amb} ricaveremo una perlite a struttura fine.

Se usiamo il forno come mezzo temprante la trasformazione sarà più lenta e ci impiegherà più tempo ottenendo perlite grossolana.

Per ottenere una struttura MARTENSITICA da questo acciaio al carbonio, devo avere un mezzo temprante molto più drastico dell'aria. ($510 \text{ }^\circ\text{C/s}$)

Nelle curve CCT. non avremo la struttura bainitica (nell'acciaio al carbonio) perché la trasformazione avviene a temperature alte e quindi l'austenite si trasforma in perlite (bainite a t. più basse) $\left\{ \begin{array}{l} \text{si può ottenere solo con alcuni mezzi} \\ \text{tempranti dell'appunto bainitici} \end{array} \right.$

Guardando i grafici delle diverse tempre si può notare che la tempra in olio interseca solo la curva di inizio trasformazione e non quella finale, quindi otteniamo una costanza bifasica (martensite - perlite)

VELOCITÀ DI RAFFRADDAMENTO CRITICA: le velocità uguali o superiori a questa soglia (o velocità critica di tempo) (dipende dal tipo di acciaio) producono una struttura completamente martensitica (sfiora la curva di inizio trasformazione C_{cr})
La supero solo con la tempra in acqua, oppure se l'acciaio contiene più dell'1% di C allora la velocità critica si abbassa e la posso ottenere anche con la tempra in olio.

Per un **ACCIAIO LEGATO** le cose cambiano perché gli elementi tendono ad abbassare vertiginosamente la velocità di raffreddamento critica, infatti in questo acciaio la velocità critica è 8,3 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ottenibile con mezzi di tempra molto meno drastici.

Quindi l'acciaio legato ha il vantaggio di ottenere una struttura martensitica più facilmente.

Si può notare anche che a causa del "naso bainitico" si potrà ottenere anche la trasformazione austenite \rightarrow bainite

Con velocità di tempra tra 8,3 e 0,3 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ si ottiene una struttura bifasica (martensite + bainite) e abbassando ancora la velocità si ottengono STRUTTURE PIÙ COMPLESSE (trifasiche...)

Per determinare la PROFONDITA' DI TEMPRA si valuta la **TEMPRABILITA' DI UN ACCIAIO** (attitudine ad assumere la stessa struttura non solo in superficie ma anche a cuore).

Quando temperiamo un acciaio austenitico la trasformazione inizia sulla superficie ma nel cuore non è sempre detto.

PROVA JOHNSON: si riesce a determinare in un modo attendibile la profondità di tempra (fino a che profondità abbiamo la struttura martensitica)

1) Si prende un acciaio di forma cilindrica (provetta) lunga 100 mm e diametro 25 mm austenitizzato

2) Si estrae velocemente dal forno e fissa da un'estremità, nell'altra estremità viene temperata con un getto d'acqua fino a T ambiente;

3) Dopo si dà una rifinitura superficiale e si effettuano prove di durezza a partire dalla superficie che è stata irrorata fino all'altra estremità, procedendo con piccole variazioni

4) Da queste misure si ottiene la **CURVA DI TEMPRABILITA' DELL'ACCIAIO** che riporta l'andamento della durezza in funzione della distanza dall'estremità irrorata.

Sicuramente in superficie e appena al di sotto avremo martensite perché qui la velocità è alta (durezze alte)

Man mano che ci allontaniamo, la velocità di raffreddamento diminuisce e quindi non è detto che rimanga superiore a quella critica e che quindi si ottiene una struttura completamente martensitica (la durezza diminuisce)

La temprabilità la si può spiegare attraverso le curve CCT.

sono rappresentate le diverse velocità di raffreddamento in corrispondenza della distanza dal punto temprato direttamente.

PUNTO A: siamo al di sotto della superficie irradiata e si ha una durezza elevata e quindi una struttura martensitica e dunque una velocità di raffreddamento maggiore di quella critica

PUNTO B: circa 10 mm dalla superficie temprata, la durezza è diminuita e quindi la velocità di raffreddamento non è più maggiore di quella critica e dunque non avremo una struttura completamente martensitica, ma ci sarà anche la perlite che fa diminuire la durezza

PUNTO C: a circa 20 mm, c'è un'ulteriore diminuzione della durezza e quindi la velocità è così bassa da non avere più martensite nella struttura ma solo perlite fine

PUNTO D: a 50 mm la durezza è quella del materiale di partenza, quindi non ha subito modifiche.

La profondità di tempra dunque è meno di 20 mm (fin dove abbiamo martensite), quindi gli acciai al carbonio hanno una bassa profondità di tempra e quindi il loro cuore sarà in struttura perlitica (perché velocità critica è molto alta)

Se prendiamo gli acciai LEGATI le cose cambiano perché hanno una velocità critica bassa e quindi potrà essere raggiunta anche a cuore.

Infatti dal grafico vediamo che gli acciai legati hanno una struttura martensitica a profondità più elevate rispetto all'acciaio non legato.

Se però prendiamo un determinato acciaio con contenuti di alliganti costante e vediamo come varia la temp. di tempra critica in funzione del contenuto di carbonio,

Al crescere del tenore di carbonio la profondità di tempra aumenta, quindi anche il carbonio abbassa la velocità di raffreddamento critica.

Però il carbonio oltre a questo va influenzare anche le T di inizio e fine trasformazione martensitica (diminuiscono all'aumentare del carbonio)

Come vediamo dal grafico in basso la M_s e M_f continuano a diminuire all'aumentare del tenore di carbonio, e può succedere che per un elevato tenore ^($>1\%$) la Temperatura di fine trasformazione sia al di sotto di quella ambiente e quindi non avviene completamente la trasformazione da austenite a martensite (rimane austenite residua) e quindi avrà una durezza più bassa.

Ogni mezzo temprante ha un indice di drasticità.

Essendo liquidi si possono AGITARE e quindi favorire l'asportazione di calore e dunque si avrà una drasticità maggiore del mezzo temprante (velocità maggiore)

La salamoia non si usa per gli acciai perché è corrosiva (si dovrebbe polire bene dopo che viene temprato in salamoia)

Ci sono intervalli di valori e non valori specifici perché la rimozione del calore dall'acciaio dipende da molti fattori, che dipendono sia dall'acciaio che dal mezzo temprante.

La TRASMISSIONE DEL CALORE tra mezzo temprante e l'acciaio da raffreddare avviene nella prima fase per IRRAGGIAMENTO, poi per CONVEZIONE e infine per CONDUZIONE

- > **IRRAGGIAMENTO**: quando il mezzo temprante va a contatto con l'acciaio si forma una guaina di vapore intorno che funge da isolante (velocità di raff. bassa)
- > **CONVEZIONE**: con il raffreddamento si rompe questa guaina di vapore e si ha una drastica diminuzione della temp. (velocità di raff. alta) fino a circa 100°C
- > **CONDUZIONE**: sotto i 100°C gradi la trasmissione avviene per conduzione

Quando vogliamo temprare un acciaio al carbonio per ottenere una struttura martensitica si presenta un problema che è la formazione di **CRICCHE DI TEMPRA**, soprattutto se lo spessore è rilevante, perché la trasformazione avviene solo sulla superficie istantaneamente e poi all'interno del materiale avviene con ritardo e siccome la trasformazione martensitica produce un aumento di volume (per far entrare l'atomo di C negli interstizi ecc) e quindi l'aumento di volume durante la trasformazione che avviene all'interno del materiale è ostacolato dallo stato superficiale che ormai è già indurito (martensite).

Donque la martensite interna non riesce ad espandersi facilmente e si originano delle tensioni interne che sulla superficie sono di TRAZIONE e all'interno sono di COMPRESSIONE e queste provocano le CRICCHE che potrebbero anche portare a rottura del materiale (soprattutto ACCIAI AL CARBONIO che hanno bisogno di tempre drastiche).

Se uso un mezzo meno drastico diminuisco la probabilità di formare cricche.

Per ridurre la formazione delle cricche di tempra posso utilizzare un altro tipo di tempra: **HARTEMPERING** (tempra martensitica differita)

L'acciaio austenitizzato viene raffreddato in un bagno di sale fuso mantenuto ad una T leggermente superiore a M_s per un tempo sufficiente per assicurare una distribuzione uniforme della temperatura tra la superficie e l'interno del materiale, però questo tempo deve essere inferiore a quello a cui inizia la trasformazione bainitica. In un certo senso sarebbe un raff. isoterma. Passato questo tempo raffreddo rapidamente in acqua così la trasformazione martensitica avverrà uniformemente per tutte le parti del materiale evitando la creazione di tensioni interne e quindi non si formeranno le cricche.

Un'alternativa al martempering che però produce un costituente finale di 100% Bainite è l'**AUSTEMPERING** (tempra Bainitica Completa)

L'acciaio austenitizzato si raffredda a temperatura costante in olio o sale fuso a una T maggiore di M_s ma nell'intervallo di temperatura della trasformazione bainitica e lo si tiene per un tempo sufficiente a far avvenire la trasformazione bainitica completa, dopo si raffredda velocemente in acqua.

La trasformazione avviene in modo uniforme tra superficie e cuore e di conseguenza quando tempero in acqua le tensioni si riducono e quindi anche la probabilità di innescio delle cricche.

La MARTENSITE è troppo dura e la sua duttilità è trascurabile quindi non ho molte applicazioni dove serve tanta durezza ma pochissima duttilità (troppo fragile)

Quindi per sfruttare le sue proprietà devo aumentare la sua duttilità e la tenacità a frattura tramite riscaldamento ottenendo la **MARTENSITE RINVENUTA** (**RINVENIMENTO**: riscaldamento della martensite dopo la tempera) (allungamento %)

Un acciaio TEMPRATO e dopo RINVENUTO si dice **BONIFICATO**

il **RINVENIMENTO** si fa per aumentare la duttilità, tenacità e ridurre la durezza e fragilità della martensite.

si effettua a T inferiore alla Teuteroïdica (727°C).

Una volta ottenuta la martensite tramite tempra si riscalda a una temperatura inferiore a 727°C per un certo tempo e dopo si raffredda in aria.

Nella martensite ad alte temp. si iniziano ad innescare processi diffusivi del carbonio, quindi la martensite tende a perdere carbonio e in base alla

T di rinvenimento avviene una martensite rinvenuta con prop. diverse:

• **$100^\circ < T < 250^\circ$** : iniziano i fenomeni diffusivi e la martensite si trasforma perdendo carbonio e quindi la cella elementare tende a diventare più bassa perché non c'è più il carbonio che la fa allungare.

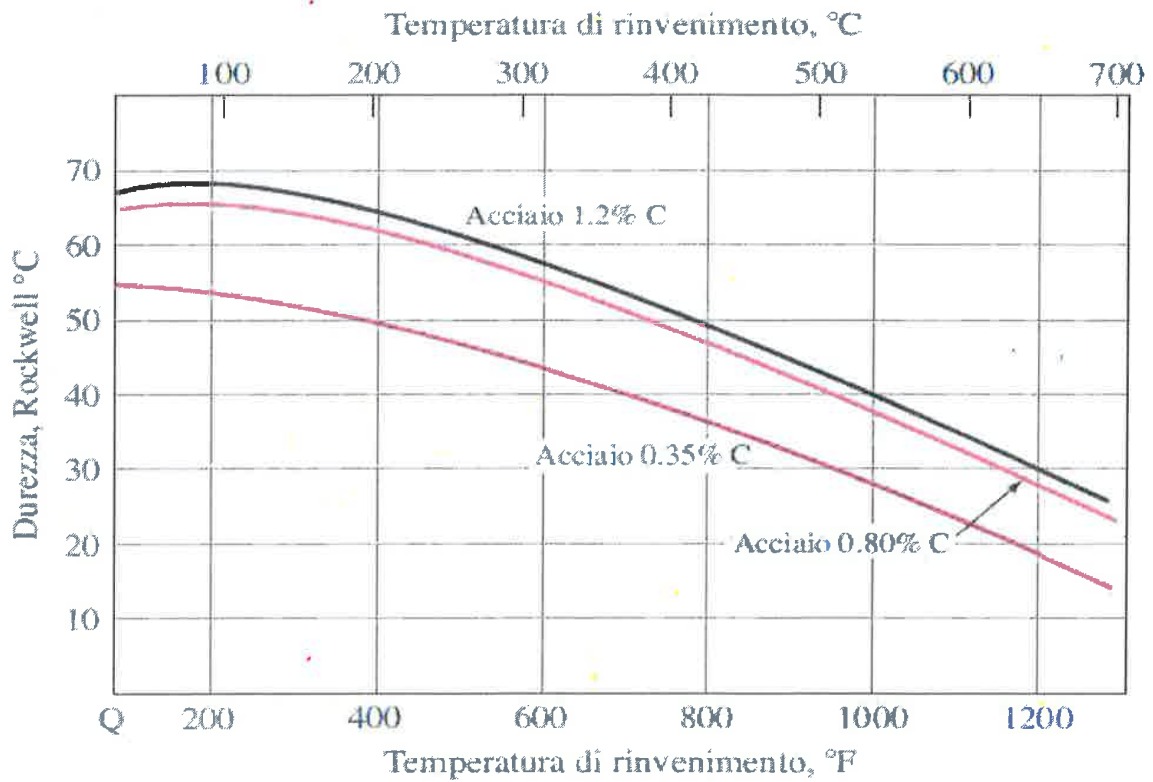
Il carbonio va a formare il carburo $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ con 8,2% di C

• **$250^\circ < T < 400^\circ$** : la martensite si trasforma in ferrite, quindi perde tutto il carbonio e il carbonio va a formare la cementite Fe_3C che avrà la morfologia LAMELLARE.

Dunque avremo Fe_d e Fe_3C lamellare che è chiamata TROOSTITE

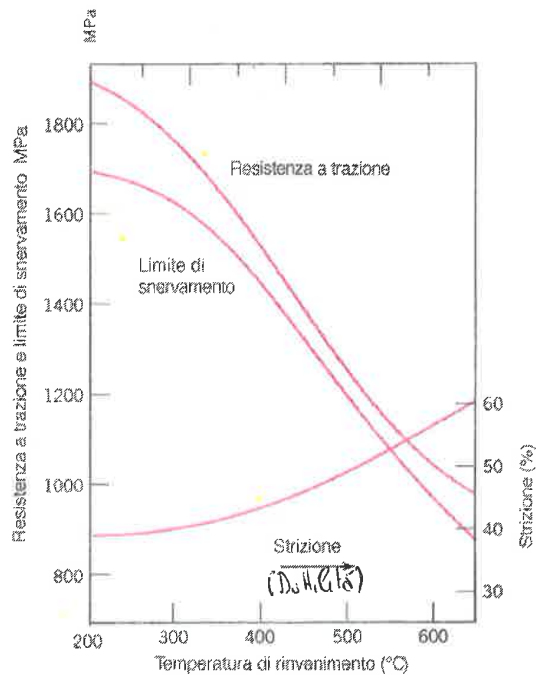
• **$400^\circ < T < 600^\circ$** : i fenomeni diffusivi diventano più rilevanti, la martensite si trasforma sempre in Ferrite e il carbonio va a formare la cementite che risulta formata da particelle globulari chiamata CEMENTITE GLOBULARE O SFEROIDALE che sono particelle di grosse dimensioni.

L'insieme di Fe_d e Fe_3C globulare è chiamato SORDITE.



Acciai al C rinvenuti 1 ora

Influenza della temperatura di rinvenimento sulla resistenza a trazione, sul limite di snervamento e sulla duttilità (C %) per un acciaio legato (tipo 4340), temprato in olio. (Figura gentilmente fornita da Republic Steel Corporation.)



Acciaio legato

Ricottura (annealing)

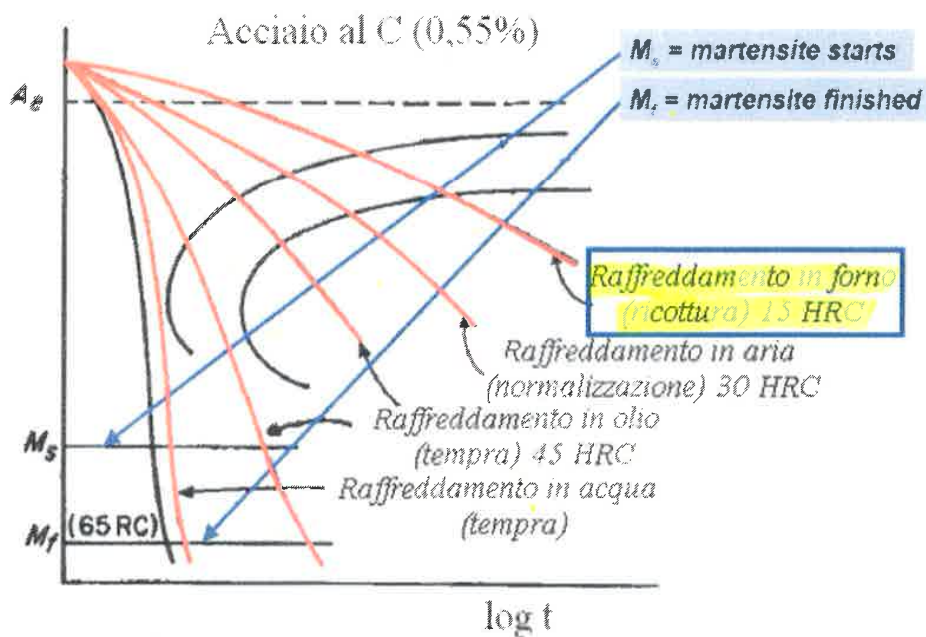
Riscaldamento a:

$$T = A_{c3} + 50 \text{ (acciai ipoeutettoidici)}$$

$$T = A_{c1} + 50 \text{ (acciai eutettoidici e ipereutettoidici)}$$

Raffreddamento lento (in forno)

Ricottura (annealing)



Normalizzazione (normalizing)

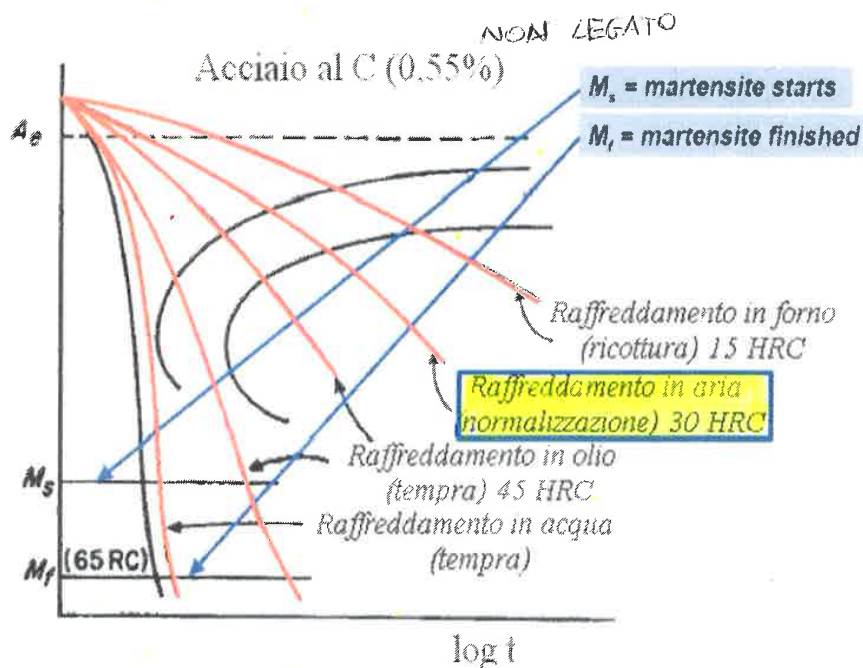
Riscaldamento a:

$$T = A_{c3} + 50 \div 80^{\circ}\text{C}$$

Raffreddamento in aria calma

Struttura perlitica fine

Normalizzazione (normalizing)



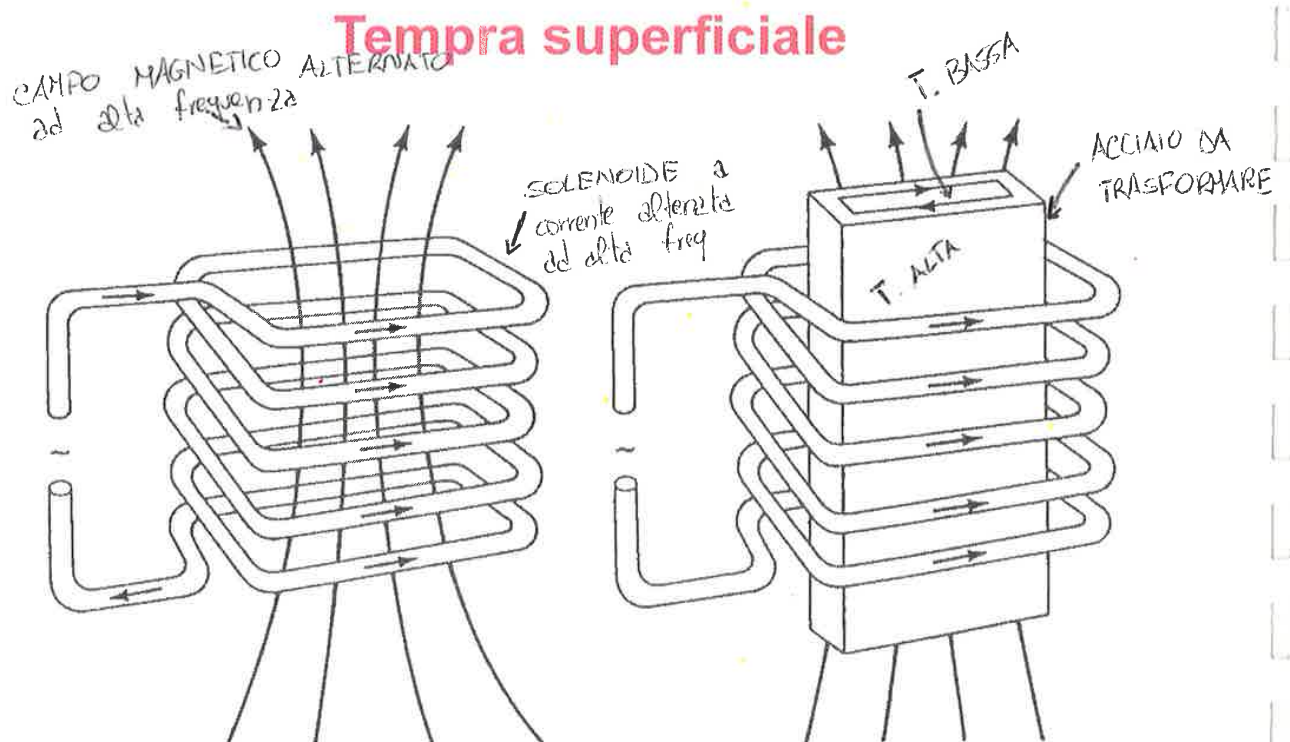
ESITO LA T. EUTETTOIDICA

Distensione (stress relieving)

Riscaldamento prolungato a 500 – 600°C

Raffreddamento lento

Riduzione delle tensioni interne



Tempra ad induzione: Una delle più utilizzate
corrente alternata → campo magnetico → correnti indotte

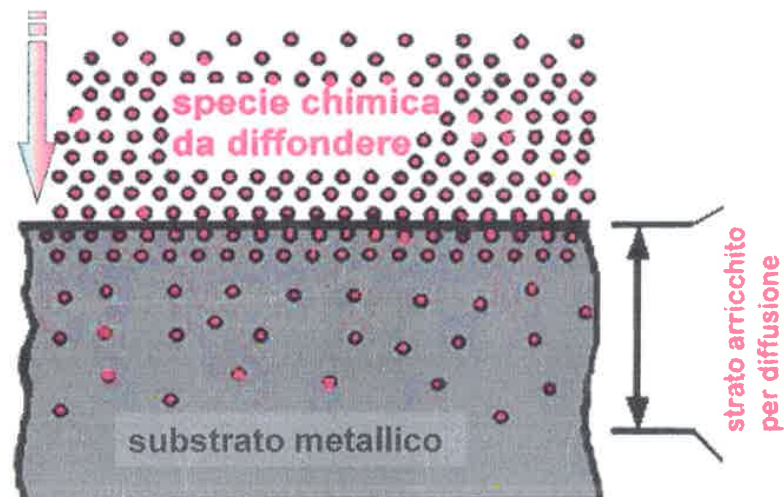
Tipo di macchina	Frequenza (kHz)	Profondità dello strato indurito (mm)	Tempo di riscaldamento (s)
Generatore	10	0.1 – 3.8	2 – 4
Oscillatore a scintillio	20 – 60	0.4 – 2.5	2 – 10
Tubo a vuoto	200 – 2000	0.25 – 2.5	2 – 10

RUOTA DENTATA: le modifiche avvengono solo sui denti



Trattamenti termochimici di diffusione

Diffusione allo stato solido di una o più sostanze con conseguente modifica della composizione chimica della superficie dell'acciaio



Principali trattamenti termochimici

Denominazione del trattamento	Specie chimica diffondente
Carburazione, Carbo cementazione <i>Carburazione</i>	C
Nitrurazione	N
Carbonitrurazione	precedente → C, N
Nitro carburazione	precedente → N, C
Borurazione	B
Cromizzazione	Cr
Aluminizzazione	Al
Sherardizzazione	Zn
Silicizzazione	Si
Solfonitrurazione	N, S

PIÙ IMPORTANTI

T. ALTE → DISSOCIAZIONE C. → AOSTENITIZZAZIONE → DIFFUSIONE DI C NEL ACCIAIO → (tempra in olio) ⇒ INDOURIMENTO SUPERFICIALE

Cementazione

Arricchimento superficiale in C (non superiore a $\approx 0.8\%$)

Temperatura di trattamento: $850 \div 950^\circ\text{C}$

Successiva tempra seguita da rinvenimento

Durezza: $700 \div 900 \text{ HV}$

Spessore dello strato indurito: $\approx 1 \text{ mm}$

Cementazione solida

Carbonato di sodio

Mezzo cementante: carbone di legna, BaCO_3 o Na_2CO_3

Temperatura di trattamento: $900 \div 950^\circ\text{C}$

Durata trattamento: $2 \div 10 \text{ h}$



si decompone



Carbonio atomico che diffonde

Carbonato di Bario