

Appunti universitari
Tesi di laurea
Cartoleria e cancelleria
Stampa file e fotocopie
Print on demand
Rilegature

NUMERO: **2525A** ANNO: 2022

# APPUNTI

STUDENTE: Liaci Giulia

MATERIA: Materiali Metallici - Appunti + Esercitazioni - Prof.

Actis Grande, Prof. Gobber

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.

# **LEZIONI METALLICI**

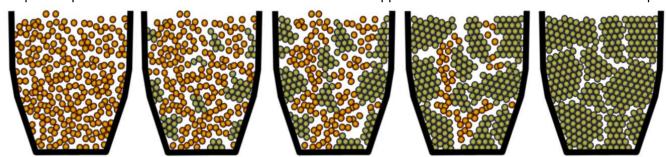
- 2. Solidificazione
- 3. Metallurgia
- 4. Lavorazioni tecnologiche
- 5. Sistema Fe-C
- 6. Trattamenti termici acciai
- 7. Trattamenti termici superficiali acciai
- 8. Categorie acciai
- 9. Acciai inox
- 10. Corrosione
- 11. Acciai da utensile
- 12. Ghise
- 13. Leghe di rame
- 14. Leghe di alluminio

Esercitazione: categorizzazione materiali metallici

#### **NUCLEAZIONE PER METALLO PURO**

Nucleazione: formazione dei primi germi cristallini.

Il caso più semplice di nucleazione e successivo accrescimento è rappresentato dalla solidificazione del metallo puro.



Immaginando di avere un crogiolo che contiene il metallo fuso  $\rightarrow$  al raffreddamento si osserva la formaizone di alcuni nuclei solidi, che si generano nella zona in corrispondenza delle pareti. Le pareti son più fredde  $\rightarrow$  gli atomi in queste zone hanno mobilità ridotta rispetto a quelli in altre zone  $\rightarrow$  quando si sottrae calore si ha accrescimento di questi agglomerati mediante l'apporto di altri atomi sull'interfaccia solido-liquido.

Si ha nucleazione seguita da accrescimento, il quale termina quando i fronti di crescita di svariate zone si incontrano determinando la scomparsa totale della fase liquida.

È possibile sviluppare un modello che descriva al meglio l'evoluzione del comportamento partendo da una fase liquida? Quando la T > T<sub>solidificazione</sub> lo stato liquido è stabile, ma per questo stato non c'è alcuna possibilità di descriverlo con un modello matematico precido. Per i gas c'è il modello dei gas perfetti, per lo stato solido c'è il modello della struttura cristallina. Per lo stato liquido si può dire che è in uno stato intermedio tra le due fasi descrivibili → non si può definire un modello vero e proprio.

Il fatto che lo stato liquido sia meno ordinato del solido (salvo alcuni metalli particolari) determina una contrazione di volume quando si ha un passaggio da L a S. La variazione volumica è del 2-6 % circa.

La modesta variazione di densità che accompagna la solidificazione suggerisce che gli atomi anche allo stato liquido siano ancora sufficientemente vicini da scambiarsi forze di apprezzabile entità: possedendo una forma propria godono anche di una notevole libertà di movimento. Questo determina che per il liquido si può definire un ordine a corto raggio, idoneo a configurare localmente piccoli raggruppamenti atomici regolari con predisposizione alla forma ordinata tipica dello stato solido.

Questi raggruppamenti sono effimeri → si possono formare e dissolvere in modo abbastanza semplice. È sufficiente una variazione di pochi gradi o un'agitazione termica affinché questi raggruppamenti si dissolvano o si formano meglio.

La nucleazione è influenzata dal numero di zone in cui si può avere solidificazione. È riconducibile a tre meccanismi differenti tra loro:

- Nucleazione omogenea
- Nucleazione eterogenea
- Moltiplicazione di cristalli.

## **NUCLEAZIONE OMOGENEA**

Esiste una teoria in cui si afferma che è necessaria una sovrasaturazione elevata per avere formaizone di cristalli. È improbabile che nei metalli puri si verifichi questo tipo di nucleazione.

Nel caso di metalli non puri, quando si hanno delle fasi intermedie → il grado di sovrasaturazione è più facile da raggiungere.

## **NUCLEAZIONE ETEROGENEA**

La teoria si sviluppa a partire da quella omogenea.

I cristalli si formano su zone eterogenee o su altri cristalli nella fase liquida.

Le eterogeneità possono essere delle particelle che vengono inserite nel materiale metallico allo stato fuso → si può avere inoculazione del fuso. Si inserisce nel liquido un inoculante che provoca la nucleazione in zone ben precise.

# MOLTIPLICAZIONE DEI CRISTALLI

Si ha la scissione di cristalli preesistenti.

Dal punto di vista matematico non importa se gli embrioni crescono o scompaiono.

Si può sviluppare una distribuzione stabile di equilibrio  $\Rightarrow$  distribuzione di Boltzmann:  $n_r = ne^{-\frac{\Delta G_r}{k_b T}}$ .

Dove

n<sub>r</sub>: numero embrioni di raggio r per unità di volume del fuso

n : numero di siti in cui l'embrione può formarsi

K<sub>b</sub>: costante di Boltzmann

T: temperatura

 $\Delta G_r$ : energia libera di Gibbs di formazione di un embrione con raggio r.

Definita da: 
$$\Delta G_r = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_m}(-\Delta G_{L\to S}) + 4\pi r^2\sigma^{L/S}.$$

Nella formula:

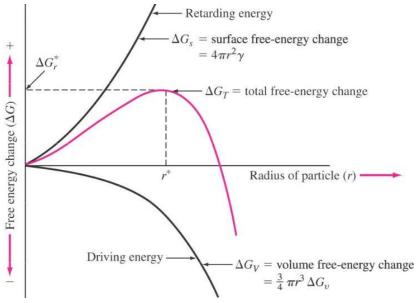
-  $\Delta G^{L \to S}$  = -(  $G^{S}$  -  $G^{L}$  ) è la forma motrice della solidificazione

 $V_m$ : volume molare del materiale  $\sigma^{\text{L/S}}$ : energia all'interfaccia L-S

Si osserva che  $\Delta G_r$  è somma di due componenti:

una volumica, che corrisponde all'energia libera di Gibbs dell'embrione volumico.

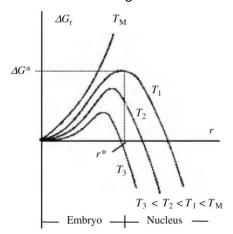
e una di superficie, che corrisponde all'energia di interfaccia tra il fuso e l'embrione → si oppone alla formazione di nuclei.



Dal grafico si osserva che:

- Quando  $r < r^*$  è dominante il termine ritardante  $\rightarrow$  non si ha la formazione di nuclei.
- Per  $r > r^*$  è dominante il termine volumetrico  $\rightarrow$  l'embrione si trasforma in un nucleo a crescita stabile.

La curva ΔG<sub>r</sub> e conseguentemente il valore di r\* è influenzata dalla T:



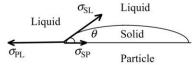
Per T < T<sub>M</sub>: Al diminuire della T, diminuisce il valore di r\*.

#### **NUCLEAZIONE ETEROGENEA**

Il sottoraffreddamento necessario per ottenere nucleazione omogenea è sempre > 100K, solitamente prossimo ai 200K. Questa condizione è impossibile da realizzare → la nucleazione omogenea è altamente improbabile, quasi impossibile.

Il grado di sottoraffreddamento massimo richiesto per una nucleazione eterogenea è di pochi gradi → è più facilmente realizzabile nella pratica. Nella pratica industriale la nucleazione eterogenea è promossa dal processo di inoculazione. L'inoculazione di materiali metallici è molto utilizzata nell'industria per determinare la produzione di un getto con le stesse proprietà che si vogliono ottenere nel manufatto finale. Lo scopo dell'inoculazione è quello di ottimizzare il più possibile la struttura finale nei getti e nei lingotti.

Quando si parla di inoculazione è necessario studiare l'angolo di contatto \u03c3.



Osservando lo schema tipico dell'angolo di contatto si può scrivere una relazione di tipo geometrico:

$$\sigma_{\rm PL} = \sigma_{\rm SP} + \sigma_{\rm SL} \cos \theta$$

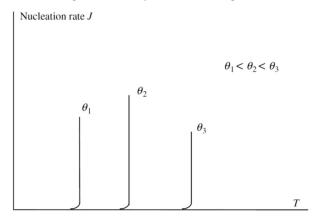
Se si ipotizza che la fase solida S (embrione o cristallo) sia una calotta sferica → si può derivare la variazione dell'energia libera di Gibbs. Si ottiene un'espressione che dipende dalla geometria tridimensionale e dalle coordinate sferiche.

Si effettua la stessa trattazione fatta per la nucleazione omogenea, da cui si ottiene  $n^*(A_i) = n(A) e^{-\frac{\Delta G^*}{k_b T}}$ .

n(A) è il numero totale di atomi del fuso sottoraffreddato, che sono in contatto con l'eterogeneità.

n\*(A<sub>i</sub>) è il numero totale di nuclei critici che sono presenti sulla superficie di A<sub>i</sub>.

Si può quindi derivare un grafico che mostra la velocità di nucleazione J in funzione del sottoraffreddamento per una serie di eterogeneità che presentano angoli di contatto differenti tra loro:



Se una particella estranea con una superficie planare deve agire come un efficace agente inoculante → risulta essere tanto più efficace tanto più l'angolo di contatto è piccolo. Un angolo di contatto sufficientemente piccolo è di una decina di gradi.

L'angolo di contatto non è l'unica condizione che dev'essere soddisfatta per avere un buon inoculante. È necessario valutare le caratteristiche della particella che viene utilizzata come inoculante.

L'energia che si ha all'interfaccia tra particella e fuso dev'essere sufficientemente alta, così da superare l'energia che si ha all'interfaccia tra la particella e la fase solida. Quindi la nucleazione eterogenea è influenzata dalla tensione superficiale o dall'energia all'interfaccia embrione-particella estranea. Il valore dell'energia di interfaccia dipende dalle strutture cristalline. Si possono avere tre tipologie di strutture cristalline:

# - Interfacce coerenti

Se i piani dei due cristalli che formano l'interfaccia hanno la stessa configurazione atomica e la stessa spaziatura. Ci possono essere delle leggere deviazioni, soprattutto nella spaziatura, che causano una lieve deformazione del reticolo. Vedi figura 1.

Caso che non rappresenta la totalità dei casi.

## **MECCANISMO DI SOLIDIFICAZIONE: CRESCITA DEI DENDRITI**

Il meccanismo di solidificazione dendritico è quello che avviene nella maggior parte dei casi. La crescita dendritica avviene allo stesso modo in una lega metallica oppure in un metallo puro.



Figura a sx rappresenta struttura dendritica costituita da un metallo puro.

A dx la figura rappresenta la struttura dendritica di un sistema Fe-C con basso tenore di C (acciaio). In entrambi i casi si ha un modello ad albero. Si ha un ramo principale e dei rami secondari più piccoli.

Per eseguire una trattazione del fenomeno di crescita dendritica si devono distinguere i due casi:

# - Metallo puro

La forza motrice della crescita dendritica è rappresentata dal sottoraffreddamento. La forza motrice è risultato di tre contributi:

- 1. Forza motrice dovuta alla curvatura della punto del braccio dendritico e alla tensione superficiale. In questo caso si considera la differenza tra il punto di fusione alla punto del braccio dendritico principale e il punto di fusione di un'interfaccia planare.
- Forza motrice cinetica dovuta alla reazione cinetica all'interfaccia.
   Si considera la differenza di T tra la T della zona vicino all'interfaccia misurata in presenza e quella misurata in assenza di reazione cinetica.

# 3. Forza motrice termica.

Si considera la differenza di T tra la T della zona fusa vicino all'interfaccia e la T del fuso lontano dall'interfaccia.

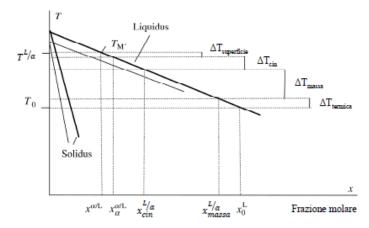
Quindi  $\Delta T_{totale} = \Delta T_{superficie} + \Delta T_{cinetica} + \Delta T_{termica}$ .

## - Per una lega

Si hanno quattro contributi. Si aggiunge un quarto contributo: forza motrice dovuta alla massa. È contributo relativo alla concentrazione dell'elemento in lega.

Quindi si ha 
$$\Delta T_{totale} = \Delta T_{superficie} + \Delta T_{cinetica} + \Delta T_{massa} + \Delta T_{termica}$$

Si può tracciare un grafico che permette di visualizzare i contributi della forza motrice:



 $T_{M'}$  è la T di fusione della zona all'apice della dendrite che si sta formando.

 $T^{L/\alpha}$  è la T del fuso nella zona di interfaccia.

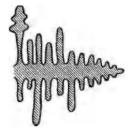
T<sub>0</sub> è la T di una zona lontana dall'interfaccia.

Nella crescita dendritica delle leghe, il grado di sottoraffreddamento dipende da:

## Crescita dendritica:

La crescita isotermica di una dendrite è stabilizzata dall'anisotropia delle energie di superficie e anche dalla reazione di interfaccia liquido-solido. A causa dell'anisotropia nelle zone dietro la punta non si può ottenere una forma parabolica nella crescita dendritica → si ha una punta dalla forma sfaccettata e si formano dei rami laterali.

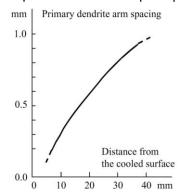
La zona di diffusione attorno ad un braccio laterale può influenzare la formazione della dendrite stessa. Quindi si deve considerare la segregazione degli atomi soluti nel liquido nella zona prossima al ramo laterale. I rami laterali sono così vicini tra loro che ci sono delle zone di segregazione (intorno alle punte dei rami) che si sovrappongono → si determina un gradiente di concentrazione vicino ai rami laterali più bassi rispetto a quello in punta al dendrite → la zona laterale non è favorita in termini di crescita → i rami laterali crescono molto più lentamente della punta principale → si ha formazione di una regione convessa nella zona in prossimità della punta. Si genera una ramo laterale che accresce:



Se accresce il ramo laterale → quelli subito vicini accrescono meno. Le velocità di crescita di questo ramo laterale è prossima a quella della punta della dendrite.

La possibilità che un ramo laterale cresca prima di altri è funzione di una serie di parametri, che possono variare durante il processo. Ad esempio è funzione della variazione della lunghezza dei rami laterali.

Il processo di crescita dei rami secondari è sempre più simile al processo di crescita del ramo primario. La spaziatura tra i rami principali delle dendriti aumenta all'aumentare della distanza da una superficie raffreddata:

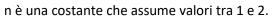


Si può osservare che al crescere della distanza della superficie raffreddata si ha un continua aumenti della distanza tra i bracci dendritici secondari.

Se la distanza è inferiore a quella più stabile  $\rightarrow$  può essere regolata attraverso una terminazione della crescita della dendrite in oggetto. Tutte le altre dendriti vicine si allontanano.

Se si considera una solidificazione unidirezionale  $\rightarrow$  gli spazi dendritici aumentano in funzione della distanza dalla superficie raffreddata e i rami dendritici primari crescono in una direzione parallela al gradiente di T.

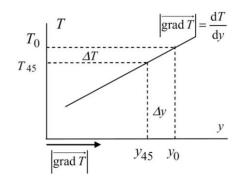
Se si esamina la condizione in cui si hanno due dendriti che crescono in un fuso avente un gradiente di T costante nella direzione y. Se uno cresce in direzione parallela e quella del gradiente e l'altra in una direzione inclinata di  $45^{\circ} \rightarrow$  si può scrivere la velocità di crescita delle dendriti in funzione del sottoraffreddamento:  $V_{crescita} = \mu (T_L - T)^n$ .



T<sub>L</sub> è la T di liquidus.

Tè la T del fuso nella zona di apice.

 $\mu$  è una costante di crescita che include l'influenza della tensione superficiale, la cinetica all'interfaccia e il trasporto di massa.



SDAS applicando la regola sperimentale di Chvorinov, che prevede la stima del tempo di solidificazione (t<sub>s</sub>) mediante la relazione:  $t_S = B\left(\frac{V}{A}\right)^2$ .

Dove B è una costante determinata sperimentalmente che dipende dal materiale del contenitore e dalla temperatura di colata.

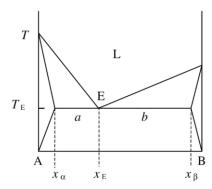
V è il volume del contenitore del metallo in solidificazione.

A è la superficie esterna del medesimo contenitore (superficie utile per lo scambio).

Maggiore il rapporto V/A, più lento sarà il processo di solidificazione.

# **SOLIDIFICAZIONE SISTEMI EUTETTICI**

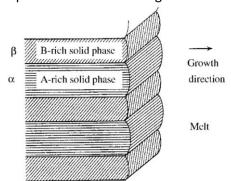
Nella maggior parte dei casi si ha crescita dendritica. Nel caso di sistemi eutettici non si ha crescita dendritica ma il meccanismo di solidificazione avviene in maniera differente.



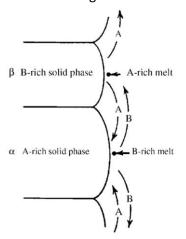
In un sistema eutettico la solubilità di A in B è limitata e viceversa.

Quando si è alla composizione eutettica  $x_E$  durante la solidificazione si ha formazione diretta di un sistema  $\alpha + \beta$ . Durante il processo di solidificazione la T è costante. Quando tutta la solidificazione è avvenuta riinizia a diminuire la T.

Da questa solidificazione si genera una struttura lamellare, composta da un sistema alternato come in figura:

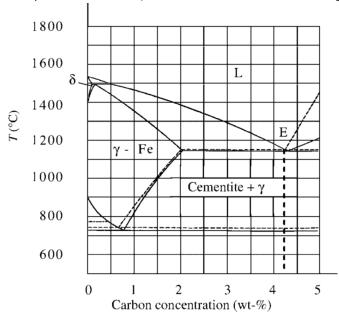


Durante la crescita di una lamella  $\alpha$  (cristallizzazione della struttura con più elevato tenore di elementi A) si ha una concentrazione degli atomi di B nella zona id fuso davanti alla zona di crescita della lamella ricca in A:



Questo avviene allo stesso modo durante la solidificazione della lamella B.

Esempio: sistema Fe-C (si valuta eutettico → zona delle ghise)



Le ghise contengono tenori di Si e Mn variabili. In questo caso si considera il semplice sistema binario e si rispetta il DDS.

La ghisa si presenta con molte microstrutture differenti. Si hanno strutture differenti a seconda della composizione e del processo di solidificazione/raffreddamento.

Solitamente le varie fasi presenti sono austenite γ, cementite Fe₃C e grafite libera.

Il carbonio nelle ghise si può presentare legato sotto forma di carburo (cementite) oppure libero, sotto forma di grafite.

In funzione dei processi di raffreddamento che determinano la solidificazione del sistema e in funzione degli elementi leganti si può avere produzione di ghisa grigia (carbonio libero) o ghisa bianca (carbonio sotto forma di cementite). Le forme son diverse a seconda delle velocità di raffreddamento, da intendersi come gradi di sottoraffreddamento che caratterizzano il processo.

# Ghisa grigia:

Si può avere una varietà di morfologie, differenti in funzione di una serie di fattori.

Si può avere grafite A, che è una grafite grossolana o lamellare. Questo tipo di ghisa può avere un aspetto simile a quello di un disco ed è costituita da un aggregato sferico cristallino di grafite oppure di austenite. Microstruttura:



Bianca è austenite. Grigia è grafite.

Si osserva che la crescita avviene a partire da un nucleo e avviene in direzione radiale. Si può osservare che il fronte di solidificazione è abbastanza irregolare. La grafite è quella che controlla la crescita e l'austenite si forma nelle zone anteriori alle punte delle lamelle di grafite.

il processo non è caratterizzabile come la tipica reazione eutettica. Piuttosto si può dire che la grafite è precipitata come forma primaria e l'austenite si forma come fase secondaria.

Le lamelle di grafite non raggiungono subito il loro spessore finale. Si ottiene quello spessore grazie alla diffusione degli atomi di C, che ha luogo a partire dalla fase austenitica verso la zona centrale di carbonio.

Si può avere grafite di tipo B, che è grafite sferoidale. È stata ottenuta aggiungendo del cerio alla fusione della ghisa. Successivamente il cerio è stato sostituito dal magnesio.

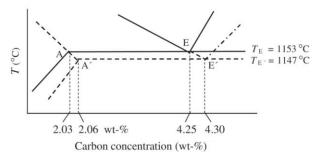
#### **CONTROLLO DELLA SOLIDIFICAZIONE**

Per controllare la struttura del materiale si può lavorare facendo cambiare:

- Composizione chimica
- Velocità di raffreddamento
- Inoculazione

#### Composizione chimica:

In funzione dell'elemento o della quantità di elemento chimica che si inserisce si può avere uno spostamento della Trasformazione eutettica verso il basso oppure spostamento della composizione eutettica verso dx o verso sx.



L'intensità dello spostamento è funzione del fatto che si possa inserire degli elementi di lega in piccole quantità (si parla di inserimento di elementi <u>in tracce</u>) o in quantità più elevate (si parla di inserimento di elementi <u>in lega</u>).

Valutando dal pt di vista energetico si può dire che inserire degli elementi in quantitativi elevati può generare dei livelli/sistemi metastabili, i quali hanno energia superiore a quella dei livelli stabili  $\rightarrow$  il sistema tenderà ad evolvere verso livelli energetici minori e quindi più stabili  $\rightarrow$  il sistema sarà destinato a cambiare.

Il problema delle fasi metastabili è che quando si va a raffreddare il sistema  $\rightarrow$  la microstruttura varia e con essa può variare anche il volume del pezzo  $\rightarrow$  si possono generare delle tensioni interne che possono portare alla frattura del pezzo.

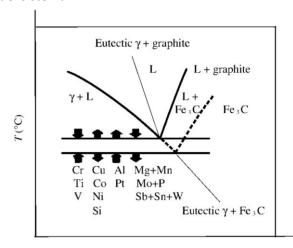
Quindi le fasi metastabili hanno dei pro e dei contro.

I sistemi metastabili determinano delle condizioni per cui la temperatura di trasformazione eutettica e la composizione sono diverse da quelle del diagramma di stato (vedi grafico prima).

Elementi diversi hanno un ruolo diverso in funzione di molte variabili.

Ad esempio, prendendo in esame in sistema Fe-C. Ci sono degli elementi, come il Manganese, che non determinano nessun effetto significativo finché questi non sono inseriti nell'ordine del 2%. Perciò si può tollerare la presenza del manganese fino al 2%, perché il suo effetto non è così impattante.

Ci sono altri elementi, come lo zolfo, il fosforo, che inseriti in quantitativi bassi determinano delle criticità all'interno del sistema.



Cr, V, Ti sono elementi formatori di carburi  $\rightarrow$  hanno un'interazione con il carbonio, che risulta essere più forte di quella del Ferro  $\rightarrow$  si ha generazione della ghisa bianca.

Il Si, Co, Cu, Ni non hanno interazione con il carbonio, ma fanno in modo che venga favorita la precipitazione del carbonio → C fa strutture lamellari o vermicolari.

#### **FORMAZIONE LINGOTTI**

Nell'ambito del processo metallurgico ci sono due macrofamiglie:

- Si ha la formazione dell'oggetto nella sua forma definitiva, il quale potrà essere soggetto a lavorazioni superficiali poco invasive → si parla della creazione di un GETTO.

## - SEMILAVORATO

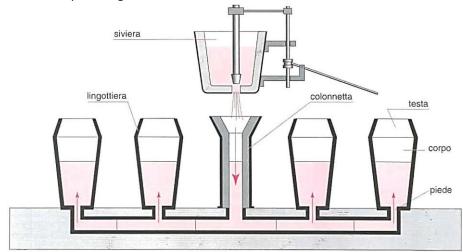
Ha bisogno di lavorazioni molto considerevoli (di asportazione di materiale o di deformazione plastica) per ottenere l'oggetto finale.

I lingotti sono un tipo di semilavorati. A volte anche nel caso dei getti si utilizzano dei lingotti fusi.

Per ottenere dei lingotti si possono avere due METODI DI COLATA:

# - Colata in lingottiera

si ottengono prodotti di forma semplice, colando il metallo fuso in una forma anch'essa metallica (lingottiera) ed estraendo poi il lingotto una volta ultimata la solidificazione.



La siviera viene svuotata in un recipiente. Le lingottiere sono alimentate a sorgente, dal basso verso l'alto. Sono alimentate in questo modo per minimizzare le turbolenze durante il riempimento. Se si ha una turbolenza allora:

- si rischia di avere un fluido caratterizzato da energia elevata → ha pressione elevata → può danneggiare le pareti della lingottiera o erodere la lingottiera, il quale porta ad avere delle impurezze nel manufatto solidificato.
- all'aumentare delle turbolenze cresce la quantità di gas presente nel fuso → si avrà un prodotto finale con gas intrappolato. Si potrebbe risolvere questo problema facendo solidificare lentamente così che l'aria diffonda all'esterno, ma questo non è mai attuabile.

#### Colata continua

il prodotto colato (billetta, blumo o slebo, bramma, tutti di sezioni trasversale inferiore a quella dei lingotti) viene estratto con continuità dall'estremità aperta di una lingottiera speciale, alimentata dall'alto con il metallo fuso. Vantaggi:

Si ottengono dei lingotti con dimensioni superiori rispetto a quelli che si ottengono per colata in lingottiera. Le barre che si ottengono con questo metodo sono più omogenee, ovvero è meno soggetto ad inglobare impurità durante il processo. È un processo più facilmente controllabile → l'oggetto che si ottiene è più omogeneo e "puro".

Il processo ha velocità di raffreddamento più elevata dell'altra.

Svantaggi:

Richiede spazi più grandi e tecnologie più avanzate.

Ha un costo più elevato.

Si forma un fronte di solidificazione piano, che si muove verso il centro della lingottiera.

La sua velocità dipende da quanto calore viene dissipato all'esterno nell'unità di tempo, poiché questo calore deve uguagliare il calore di solidificazione che viene gradualmente emesso nel corso della solidificazione e l'entità del sottoraffreddamento si aggiusta automaticamente in modo da mantenere tale situazione di equilibrio.

Per i metalli puri colati in lingottiere metalliche, la solidificazione procede di solito in questo modo fino al suo completamento.

Nel caso in cui la dissipazione di calore fosse molto modesta (ad esempio: solidificazione in crogiolo refrattario) viene a mancare la terza zona equiassiale. Potrebbe divenire importante la nucleazione al centro della lingottiera, con formazione della zona equiassiale.

Le leghe, per quanto riguarda la formazione della zona di pelle e l'inizio della crescita dendritica, solidificano allo stesso modo dei metalli puri.

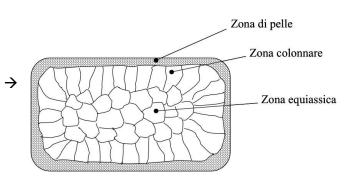
Per le leghe la crescita dendritica può proseguire anche in regioni con gradiente di temperatura positivo.

## **MICROSTRUTTURA** LINGOTTO

Per quanto concerne la microstruttura di un lingotto, sono evidenti 3 zone:

# Zona periferica esterna, detta zona di pelle

Si ha un raffreddamento molto rapido nelle zone più esterne  $\rightarrow$  si ottengono moltissimi cristalli (solitamente denominati cristalli freddi) non distinguibili ad occhio nudo. Come si dimostra con l'esame ai Raggi X l'orientamento dei piani cristallografici è del tutto casuale, non hanno il tempo di organizzarsi secondo delle strutture particolari.



# Zona intermedia, detta zona colonnare

Ha una struttura colonnare. È formata da grani fortemente orientati ed allungati nella direzione perpendicolare alla parete della lingottiera, con una sezione trasversale piuttosto grande.

La crescita dei grani continua verso la zona a T maggiore.

## Zona centrale, denominata zona equiassica

I cristalli sono di dimensioni elevate (solitamente maggiori rispetto a quelle delle altre due zone) e sono orientati in misura uguale in tutte le direzioni ed esenti da orientazioni preferenziali.

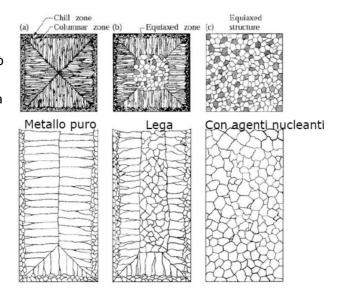
# POSSIBILI MICROSTRUTTURE:

In base alla composizione chimica
 Considerando lingottiere dalla sezione cubica.

Se lingotto di metallo puro → la struttura colonnare si può estendere fino al centro.

Se lega  $\rightarrow$  oltre alla struttura colonnare si ha una struttura equiassiale.

Se lega con agenti inoculanti → l'inoculazione favorirà la formazione di cristalli equiassiali praticamente da superficie a cuore, eliminando la zona colonnare.



#### **SEGREGAZIONI**

La segregazione è il difetto che spesso si può rilevare nelle leghe dopo solidificazione. In pratica, si tratta di una mancanza di omogeneità (rispetto al diagramma di stato) nella distribuzione dei componenti di una lega metallica. La presenza di segregazioni riduce (talvolta anche drasticamente) le proprietà dei materiali metallici, pertanto devono essere eliminate e/o ridotte mediante appositi trattamenti termici o termomeccanici.

Quindi i metalli puri non hanno questo tipo di problema. Si può avere segregazione solo per le leghe metalliche  $\rightarrow$  nel caso di solubilità limitata dei componenti di lega compariranno dei punti di invarianza (come eutettici, peritettici) in corrispondenza dei quali la solidificazione avverrà ancora a temperatura costante.

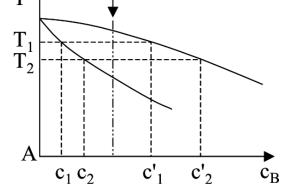
Le velocità di raffreddamento impiegate nei processi industriali impediscono, nel caso della solidificazione delle leghe metalliche il rispetto ed il raggiungimento delle condizioni di equilibrio previste dai diagrammi di stato per le fasi liquide e solide, quindi si avrà generazione di fenomeni di segregazione e/o coring.

La composizione del liquido varia progressivamente nell'intervallo di fusione. Si creano, nel solido che si va accrescendo, differenze di composizione chimica da punto a punto, che non vengono annullate dai fenomeni di diffusione estremamente lenti nel solido anche ad alta temperatura.

In generale, nelle porzioni di lega che solidificano per ultime si ritrovano tenori relativamente elevati di elementi di lega (o di impurezze) che abbassano la temperatura di fusione dell'elemento principale di lega e tenori più bassi degli elementi che la innalzano.

Si può avere segregazione su scala microscopica (dette segregazioni minori) o su scala macroscopica (dette segregazioni maggiori), ovvero tra il centro e la periferia di un getto.

- All'avanzare del raffreddamento si creano via via cristalli di solido di concentrazione sempre più ricca in A, metallo più altofondente, seguendo la curva del solidus.
- 2. Il liquido, da parte sua, si arricchisce in B spostando il proprio punto rappresentativo lungo la curva del liquidus e depositando le fasi solide corrispondenti.
- Nel frattempo il solido già formatosi riesce solo in parte, grazie alla diffusione allo stato solido, ad avvicinare la sua composizione a quella del liquido di partenza.



 $c_{o}$ 

4. A temperatura ambiente si avrà una composizione che in media è quella del metallo fuso iniziale, ma che localmente varia in un certo intervallo attorno ad essa, procedendo dall'interno delle dendriti e/o dei cristalli verso i bordi, con concentrazioni del metallo più altofondente più elevate a cuore.

La solidificazione in condizioni di non equilibrio comporta anche la comparsa di un sottoraffreddamento di composizione, che favorisce la formazioni delle dendriti anche nel caso delle leghe.

La formazione di solido con composizione  $c_1$ , che rispetto al liquido  $c_0$  è alquanto meno ricco nel componente B, richiede l'espulsione di un certo numero di atomi di B, atomi che dovrebbero disperdersi all'istante in tutto il liquido, in modo da omogeneizzarne la composizione al calore  $c'_1$ . Nonostante l'intervento della diffusione e la presenza di moti convettivi, ciò può non accadere, quindi il liquido che si trova a contatto con il solido è più ricco in B. Tale situazione di non equilibrio influenza anche la distribuzione effettiva della temperatura, con formazione di un

Tale situazione di non equilibrio influenza anche la distribuzione effettiva della temperatura, con formazione di ur leggero sottoraffreddamento (di composizione) all'interfaccia solido-liquido.

Tale sottoraffreddamento consente la crescita dendritica.

Le segregazioni aumentano all'aumentare della differenza di concentrazione tra solidus/liquidus e della dimensione dei cristalli, e al diminuire della T<sub>solidificazione</sub> (a causa della sempre più difficile diffusione).

Non è possibile invece valutare univocamente l'influenza della velocità di raffreddamento.

Tra le differenti leghe di impiego industriale, gli acciai (leghe Fe-C) presentano alcuni casi particolarmente interessanti.

Infatti, negli acciai, il fenomeno della fragilità al rosso è un tipico esempio di problema causato dalle segregazioni minori: lo zolfo e il fosforo (presenti come impurezze) si concentrano ai giunti dei grani in quanto poco solubili allo

# LEZ 3 - METALLURGIA ESTRATTIVA, PRIMARIA E SECONDARIA

La produzione industriale comprende la metallurgia estrattiva, la metallurgia primaria e quella secondaria, da queste si ottengono i semilavorati dai quali, mediante le tecnologie produttive/formatura si arriva ai prodotti finiti. Il processo caratterizza la microstruttura del materiale e quindi le sue proprietà finali.

Si suddivide la metallurgia in due macrofamiglie:

- Metallurgia primaria
   con il ciclo produttivo che parte dai minerali e segue un ciclo di trasformazione con regole ben definite.
- Metallurgia secondaria Il ciclo parte dal riciclaggio dei rottami, più o meno puliti. È più ecocompatibile.

Leghe di alluminio si ottengono quasi tutte da metallurgia secondaria, anche se è difficile ottenere delle leghe caratterizzate dall'avere elevata purezza. È sempre presente del ferro, il quale costituisce un elemento fortemente infragilente. Per avere leghe in alluminio con caratteristiche migliori si deve partire da minerali. Per acciaio non è un problema la purezza.

#### **METALLURGIA PRIMARIA**

Indipendentemente dall'elemento che si considera, il primo passaggio è quello di frantumazione della roccia. I minerali solitamente si trovano come elementi che contengono solfuri, solfati e ossidi → si esegue l'arricchimento. È necessario aumentare la superficie di contatto:

- per via magnetica
- per flottazione
- per separazione elettrostatica, quando ci sono delle differenti caratteristiche elettriche tra il minerale che si vuole sfruttare e quella parte che si vuole scartare (detta ganga)
- per via gravimetrica, se dopo comminuzione si sfrutta una diversa velocità di sedimentazione delle varie parti del materiale.

Dopo l'arricchimento, i minerali vengono in genere sottoposti a trattamenti di calcinazione o di arrostimento. In tal modo il minerale verrà trasformato in ossidi, più facilmente riducibili per ricavare il metallo di interesse. La riduzione può avvenire attraverso tre processi: pirometallurgici, idrometallurgici, elettrometallurgici.

I **processi** più utilizzati solitamente sono i **pirometallurgici**, soprattutto quando si ha a che fare con metalli che hanno un'elevata facilità di solforazione e ossidazione.

$$\begin{array}{l} \text{2MeO} \leftrightarrow \text{2Me} + \text{O}_2 \text{ -}\Delta\text{H}_{\text{oss}} \\ \text{2MeS} \leftrightarrow \text{2Me} + \text{S}_2 \text{ -}\Delta\text{H}_{\text{sol}} \end{array}$$

Nel caso in cui ci sono ossidi e solfuri le reazioni sono del tipo:

Per l'ossido si può calcolare qual è la temperatura che determina la riduzione (in funzione dell'atmosfera).

Solitamente le dissociazioni sono spontanee a T elevate → si vuole facilitare la reazione con aggiunta di monossido di carbonio (detta riduzione indiretta) o di carbonio (detta riduzione diretta):

```
MeO + CO \leftrightarrow Me + CO_2

MeO + C \rightarrow Me + CO
```

Si fa lo stesso con i solfuri, i quali però possono legarsi con i metalli per soluzione solida → la trattazione del sistema è più complesso.

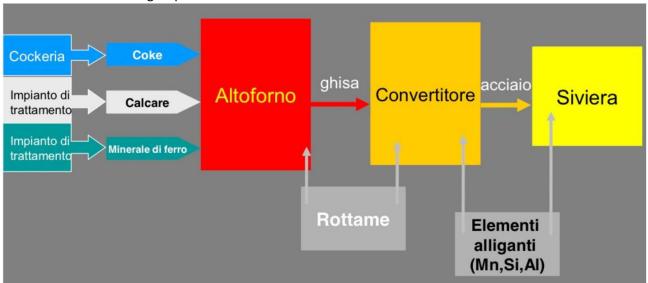
Nel **processi idrometallurgici** si inserisce il minerale e la ganga in una soluzione, che può essere acquosa. Si ha reazione chimica che porta alla formazione di sali, i quali precipitano.

La ganga insolubile è separata per filtrazione o decantazione, quindi il metallo è estratto introducendo un sale o un altro metallo (meno importante e recuperabile), che fanno precipitare il metallo principale e non le impurità.

Per ottenere un acciaio alla fine del processo sono necessari dei passaggi, ciascuno dei quali incide sulla chimica del materiale:

- affinazione della ghisa
- diossidazione
- ricarburazione
- aggiunta di correttici e ferroleghe.

Schema del ciclo siderurgico per l'ottenimento dell'acciaio:



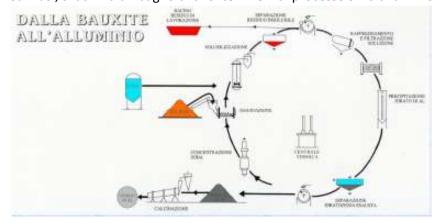
Gli elementi alliganti si possono inserire in convertitore o in siviera. Non si definiscono le percentuali di elementi alliganti aggiunti, non ha senso farlo. Si ha un intervallo di composizione per cui le proprietà dell'acciaio sono simili. Nel caso dell'acciaio non "ferraccio", quindi non da costruzione, si deve lavorare in modo più preciso.

Se si utilizza metallurgia secondaria  $\rightarrow$  tutta la fase dell'altoforno non è presente. Si parte dai rottami. Questa parte impatta poco dal punto di vista del costo, ma è molto inquinante.

# **ALLUMINIO PRIMARIO**

Si può produrre a partire dal minerale, la Bauxite, dalla quale si ottiene l'allumina.

Dall'allumina per ottenere l'alluminio metallico occorre procedere per via elettrochimica impiegando un bagno di Sali fusi, si utilizza un bagno di criolite. Alle T di processo si ha alluminio fuso.

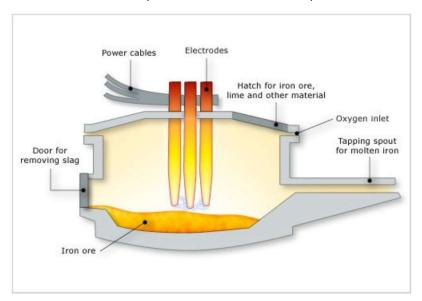


Per avere delle leghe di alluminio performanti si deve procedere attraverso metallurgia primaria. Ad oggi la secondaria non è in grado di dare un prodotto con una percentuale di prodotti secondari sufficientemente basse, così da non causare infragilimento

#### **METALLURGIA SECONDARIA**

La materia prima è essenzialmente il rottame, quale può essere:

- rottame nuovo, che derivano dalla lavorazione finale del prodotto (son prodotti finiti);
- recuperi siderurgici, son recuperati dal processo di produzione;
- rottame vecchio è quel materiale che viene acquistato sul mercato.



I rottami sono inseriti in una camera, che rappresenta il forno tondo basculante, rivestito in materiale refrattario e talvolta con pareti raffreddate ad acqua. Nel caso dell'acciaio solitamente è un forno elettrico. Si hanno degli elettrodi, che fanno aumentare la T e fondere il materiale. Essendo un forno basculante → si può colare il fuso in siviera o in altri contenitori. Durante la fase fusoria si possono fare delle analisi composizionali dal materiale → così si possono eventualmente inserire elementi di correzione della composizione chimica.

L'acciaio fuso passa in siviera per le operazioni successive:

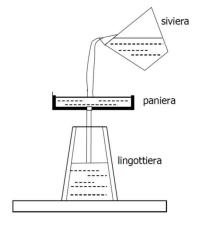
- degasaggio con gas inerte,
- omogeneizzazione dell'analisi di colata
- eventuale aggiunta di ulteriori ferroleghe,
- eventuale decarburazione ulteriore dell'acciaio, desolforazione e defosforazione.

Terminate tali operazioni, dopo un ulteriore controllo di composizione della lega e della temperatura. L'acciaio è pronto per la colata, quindi la siviera verrà trasferita.

## COLAGGIO IN LINGOTTIERA:

La siviera può presentare un'apertura sul fondo per la fuoriuscita del materiale liquido detta scaricatore a cassetto. L'acciaio fuso viene colato in una lingottiera rovesciata, avente sezione verticale trapezoidale, mentre la sezione orizzontale sarà di preferenza poligonale. La lingottiera è costituita da ghisa (per il basso costo, la bassa saldabilità con l'acciaio e l'elevata conducibilità termica). Il materiale solidificherà lentamente.

La lingottiera ha una conicità di 1-3% per facilitare lo slingottamento o strippaggio o scassettamento e sulla parte superiore può avere la materozza che ha il compito di mantenere liquida la parte alta del lingotto (testa), affinché possano raccogliersi in quella zona la maggior parte delle impurità, nonché le scorie e possa formarsi in essa il cono di ritiro primario.



Eventualmente può essere presente una paniera, la quale permette una migliore omogenizzazione del lingotto.

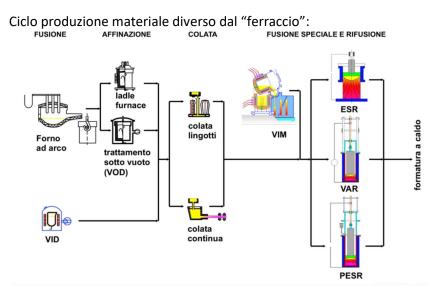
Per evitare molti dei difetti che si riscontrano nella colata diretta in lingottiera, si usa anche la tecnica della <u>colata in lingottiera sotto vuoto.</u> A causa del vuoto esistente nella camera i gas contenuti nelle goccioline di acciaio si liberano e sono aspirati dalla pompa ed espulsi dalla camera sotto vuoto.

Il principale problema determinato dalla colata diretta è costituito dal fatto che gli eventuali schizzi sulle pareti

La parte più difficile è quella di controllo della fase di solidificazione. Una volta che il materiale esce dalla lingottiera in rame si ha una pelle solidificata di spessore variabile e all'interno vi è fuso.

Durante la colata continua la pelle si raffredda velocemente: nella zona superficiale si ha un forte depauperamento degli elementi di lega. Per questo motivo si preferisce colare in continuo acciai a basso tenore di elementi di lega.

La tecnica di colata continua può avvenire <u>con macchina curva</u> →Per limitare lo sviluppo in altezza dell'impianto si utilizzano rulli trascinatori e deformatori che permettono che la billetta si estragga in senso orizzontale. Rischio: la pelle, già solidificata, può rompersi se il cuore è ancora parzialmente liquido. Occorre scegliere in modo opportuno la velocità di estrazione perché sia compatibile con il raggio di curvatura imposto dalla macchina al prodotto.



Dopo la colata si ha un processo in cui si rifonde il materiale, si eliminano elementi e se ne aggiungano altri. Spesso questi processi avvengono sotto vuoto. Si ha un controllo del materiale che si ottiene. Così da ottenere il materiale con delle proprietà più elevate. In questo caso sono importanti le percentuale di elemento aggiunto.

## **LAMINAZIONE**

Consiste nel prendere un semilavorato e farlo passare tra due rulli controrotanti. Tra i due rulli c'è uno spazio libero, detto luce. Si ha una riduzione dello spessore del semilavorato. Si possono ottenere prodotti con geometria semplice.

Se avviene a bassa T (T < 0,2  $T_m$ ), si ha incrudimento  $\rightarrow$  il meccanismo a freddo è limitato da questo processo, non si può andare oltre una certa deformazione.

Solitamente avviene a caldo, a  $T > 0.5 T_{fusione}$  [K]. All'aumentare della T aumenta la deformabilità del materiale e si può avere una notevole diminuzione dello spessore (luce più piccola). Nella laminazione a caldo la deformazione induce una ricristallizzazione dinamica del materiale.

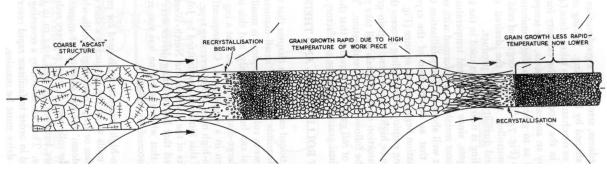
Nel caso degli acciai, l'operazione si conduce a temperature superiori ai 1200 °C per incrementare la duttilità del materiale. In questo caso se è lavorato in ambiente inerte  $\rightarrow$  non ci si preoccupa delle reazioni con l'ambiente. è una condizione impossibile da realizzare.

Quindi contemporaneamente al fenomeno, in conseguenza del contatto con l'aria, si hanno processi di ossidazione che comportano la parziale decarburazione della superficie dell'acciaio ( $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ ) ed un parziale attacco ossidativo ( $3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$ ).

Per rimediare al decadimento delle caratteristiche superficiali del manufatto si esegue successivamente una operazione di pelatura, ovvero di rimozione della pelle ossidata.

#### Osservando la variazione della microstruttura:

Inizialmente si ha un allungamento dei grani, seguito da una ricristallizzazione. Si immagina di studiare la distanza tra rulli di laminazione successivi per far sì che la ricristallizzazione avvenga/non avvenga/ avvenga in parte. Si immagina di progettare e realizzare la linea di laminazione per ottenere un dato livello di cristallizzazione.



Per questo motivo un impianto di laminazione ha scarsa flessibilità di processo, infatti una volta che viene progettato e realizzato si può utilizzare solo per produrre leghe con determinate forme e caratteristiche. Per produrre un prodotto diverso si deve cambiare tutta la linea.

## **FORGIATURA**

#### STAMPAGGIO A FREDDO

Non essendo a caldo non si generano delle variazioni chimiche superficiali. Si ottengono dei prodotti con grado di finitura superficiale elevato. Unica limitazione è quella posta dalla resistenza intrinseca dei materiali che deve essere superata in quelle zone dove la velocità di deformazione è maggiore.

Si applica a materiali con elevata duttilità, ad esempio acciai inossidabili austenitici (basso tenore di C, struttura CFC adatta a deformazioni plastiche).

# **ESTRUSIONE**

Se il materiale va nella direzione del pistone  $\rightarrow$  estrusione diretta. Se l'orientamento è opposto rispetto a quello del pistone  $\rightarrow$  estrusione inversa.

# **TRAFILATURA**

Lo sforzo applicato è di trazione, successivamente sarà la matrice (stampo) a generare sul materiale sforzi compressione. Con questa tecnologia si possono ottenere prodotti lunghi con sezioni più o meno semplici in dipendenza dalle caratteristiche delle leghe che vengono estruse.

Cambiare le caratteristiche chimiche del materiale in lavorazione può portare ad altre problematiche. Ad esempio lo zolfo infragilisce tanto. Il piombo usato nelle leghe di rame per favorirne la lavorabilità dà problemi di compatibilità, sia in lavorazione sia in utilizzo.

Profondità di passata

Si devono bilanciare le caratteristiche del materiale e quelle del processo. Si deve cercare il compromesso giusto tra velocità, proprietà del materiale e dell'utensile.

## **RETTIFICA**

Solitamente è l'ultimo processo prima della messa in opera del pezzo.

La rettifica serve per portare un qualsiasi componente nello stato di forma o superficie ottimale di progetto. A questo fine si utilizza una macchina chiamata rettificatrice, che ha come utensile una mola a grana fine ed estremamente dura, costituita da granuli di abrasivo (corindone, diamante, SiC...) immersi in una matrice legante (ceramica, polimerica, metallica...). L'utensile è molto costoso → il processo è costoso.

#### **TECNICHE DI FONDERIA**

Una caratteristica che accomuna tutte le tecniche di fonderia è l'elevata complessità degli oggetti che sono riproducibili mediante queste tecniche.

Si distinguono in due classi a seconda dello stampo:

- Stampo a perdere, ovvero quello stampo che dopo la produzione del pezzo viene distrutto.
   Tra le forme a perdere sono molto impiegate quelle cosiddette sciolte.
   Una forma 'sciolta' è costituita da sabbia di silice o terra di fonderia, addizionate con leganti, come acqua. Questo stampo favorisce la formatura ed assicura la resistenza meccanica.
- Stampo permanente, che consente di produrre un certo numero di componenti.

Le tecniche di fonderia consistono nel colaggio di un metallo fuso all'interno di una forma o di uno stampo. Il processo di passaggio dalla fase liquida alle fase solida provoca la formazione di difetti (porosità da ritiro e/o gas)  $\Rightarrow$  si deve progettare il processo così da avere i difetti concentrati in una sola zona, la quale sarà successivamente eliminata. Quindi anche queste tecniche non hanno il 100% di utilizzo del materiale.

Con questa tecnica si ottiene la struttura tipica della solidificazione, senza la presenza di tessiture e/o bande di scorrimento. Il pezzo che si ottiene contiene sempre delle porosità  $\rightarrow$  non si ha densità al 100%.

Tipiche leghe da fonderia sono le ghise, ma anche gli acciai e tante altre leghe non ferrose possono essere impiegate in fonderia.

All'interno dello stampo si osservano:

- Spinte del metallo sullo stampo stesso
   All'interno di queste forme la criticità maggiore consiste nella resistenza meccanica che il materiale deve avere. Il metallo fuso esercita delle spinte sullo stampo, dette spinte metallostatiche. Se le spinte possono provocare la rottura dello stampo se non opportunamente dimensionate.
- Reazioni di decarburazioni della lega, a causa della presenza dell'aria e del legante (acqua) nello stampo. Si addizionano alla sabbia della forma degli elementi come la pece.

## PER OTTENIMENTO OGGETTI CAVI

Si possono utilizzare delle anime nello stampo per ottenere oggetti cavi. Le anime sono degli elementi intorno ai quali viene fatto colare il materiale. Successivamente sono eliminate durante la sformatura. Sono costituite dallo stesso materiale degli stampi a perdere.

# **TECNICA CERA PERSA**

È un processo a forma perduta, utile per formare un oggetto o una serie di oggetti in uno stampo che poi viene distrutto.

strutture dendritiche a favore di strutture globulari → a parità di composizione si ottengono dei metalli con proprietà migliori e minore ritiro di solidificazione. Ma la viscosità del semisolido non è ottimale per il processo → si applicano dei valori di pressione superiori a quelli della pressocolata. È una tecnica nuova e si applica bene solo per alluminio o materiali con intervalli di fusione molto inferiori a 1000°C. è una tecnica molto costosa.

## **METALLURGIA DELLE POLVERI**

La Metallurgia delle Polveri comprende l'insieme delle tecniche e dei processi di produzione delle polveri metalliche e dei manufatti ottenuti a partire da dette polveri, con l'impiego di cicli produttivi che comprendono formatura e, nella maggior parte dei casi, sinterizzazione di natura termica.

La formatura può essere eseguita con differenti modalità ed è l'operazione con cui ad una massa di polvere sciolta vengono impartite forma geometrica e dimensioni definite, con o senza applicazione di pressione.

La sinterizzazione rappresenta invece l'insieme dei meccanismi di saldatura delle particelle in una massa di polvere, provocata dal riscaldamento ad una temperatura al di sotto di quella di fusione del costituente principale.

## Tecnica P&S (pressatura e sinterizzazione):

Si prende una polvere, la si compatta in una forma mediante applicazione di una pressione. Si ottiene un oggetto (solitamente ingranaggio), il quale ha resistenza meccanica molto bassa perché costituito da solo polveri. Si inserisce l'ingranaggio in un forno, si arriva a T < della T di fusione → intervallo di temperatura del forno 0,5 - 0,9 T<sub>fusione</sub> [K]. Nel forno si hanno fenomeni di diffusione (legge di Fick) e si ottiene il pezzo sinterizzato (aumento della densità), senza passare dalla fusione.

## Vantaggi:

In questo caso non si hanno scarti  $\rightarrow$  si ha un grado di utilizzo del materiale mal inferiore al 98%.

Non si deve arrivare alla T di fusione → si risparmia.

Non si hanno dei passaggi di stato → si riesce a controllare meglio la microstruttura del materiale.

# Svantaggi:

Si possono ottenere pezzi dalle dimensioni e forme limitate.

# <u>Tecnica MIM (metal injection molding):</u>

Si miscelano delle polveri molto fini con dei leganti polimerici (miscela tra termoplastico e termoindurente) e si ottiene una pasta, la quale viene iniettata nello stampo.

Il materiale polimerico presenta degli intervalli di rammollimento  $\rightarrow$  si utilizzano questi intervalli di T per iniettare una pasta contenente metalli in uno stampo.

Successivamente si apre lo stampo, si elimina il polimero  $\rightarrow$  si sinterizzano le polveri metalliche che rimangono  $\rightarrow$  il materiale si densifica. Il ritiro durante la sinterizzazione è isotropo.

Si ottengono pezzi con alte prestazioni e con forme complesse.

# Tecnica AM (additive manufacturing):

Tecnica molto recente, si distingue in tre gruppi:

# - L-PBF

Tecniche che utilizzano laser (LM) o fascio di elettroni (EBM) su un letto di polveri. Le polveri vengono addizionate strato su strato e processate mediante tecniche che forniscono localmente l'energia necessaria alla fusione localizzata di uno (o più) strati.

- DED (Direct energy deposition)

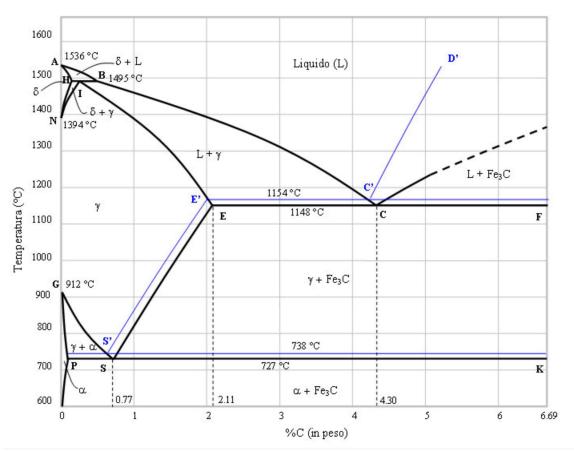
Si utilizza un filo di materiale oppure il materiale viene spruzzato. Sul materiale si fa passare un fascio di elettroni → l'energia necessaria alla fusione è apportata in questo modo.

- 3DP (3D printing)

Si utilizza una polvere miscelata ad un legante polimerico (quantità molto minore di quello che si inserisce nella tecnica MIM). Si ottiene il pezzo mediante degli stampaggi successivi. In questo caso si ha diffusione termica degli atomi  $\rightarrow$  non si ha fusione del materiale ma sinterizzazione delle polveri.

A differenza della MIM: Si ottengono forme più semplici ed è più difficile eliminare il legante in questo caso.

# DDS Fe - C:



Le linee blu si riferiscono alle condizioni di stabilità → ovvero il diagramma ideale Fe-C.

In condizioni di metastabilità, si analizzano le linee nere → ovvero diagramma Fe-Cementite. La cementite è un carburo di Ferro Fe₃C, corrisponde ad una composizione chimica 6,67 % in peso di C.

Il metastabile ha della T minori rispetto all'altro perché esiste un ritardo nelle trasformazioni legato alla velocità di trasformazione (*inerzia*); il massimo dell'effetto si ha sulla T<sub>trasf.eutettica</sub> = da 1153 °C a 1147 °C.

È un diagramma a solubilità parziale del C nel Fe.

Curva grafite – liquido: è tratteggiata poiché la grafite fonde ad una temperatura superiore ai 3000 °C.

La cementite ha una  $T_m$ = 1300 °C, non è sperimentalmente raggiungibile poiché al riscaldamento la cementite tende a decomporsi in Fe +  $C_{grafite}$ .

Gli acciai si distinguono in ipoeutettoidici, eutettoidici o ipereutettoidici in base alla percentuale in peso di C. In funzione del fatto che ci si trovi a dx o a sx della linea perlite (C% 0,8) si hanno degli acciai costituiti da perlite + ferrite oppure perlite + cementite.

- Ghisa

quando il contenuto di carbonio varia dal 2,1% fino al 4,5%. In alcuni casi la percentuale può essere maggiore. Le ghise sono caratterizzate dalla presenza di C sottoforma di grafite visibile.

# Soluzioni Fe – C:

Nel Fe α la solubilità è pari a 0,02 – 0,03% a 727°C, in quanto la distorsione conseguente all'introduzione di C è enorme. La soluzione di carbonio nel ferro α si chiama ferrite α.
 In questo caso il C si posiziona al centro di una delle facce:



- Il carbonio si scioglie in misura considerevole nel ferro γ (max 2,1% a 1148°C, T della eutettica). La soluzione di carbonio nel ferro γ si chiama austenite γ.

L'atomo di C si inserisce preferenzialmente nella lacuna ottaedrica centrale:



Nel DDS il campo di stabilità di questa fase è molto esteso. Essendo un campo monofase → è più facile ottenere una micromogeneità strutturale → è importante, è il punto di partenza per tutti i trattamenti termici.

- Nel ferro  $\delta$ : Il carbonio presenta una solubilità massima pari a 0,07% (a 1495°C, T della peritettica nel DDS). La soluzione di carbonio nel ferro  $\delta$  si chiama ferrite  $\delta$ .

Come per la struttura  $\alpha$  il C si posiziona su una delle facce.

# Nel DDS si hanno varie forme:

- Grafite

Carbonio libero allo stato elementare, compare nel diagramma stabile Fe-C.

Si forma solo a partire da liquido come fase di cristallizzazione primaria (leghe ipereutettiche) e come grafite eutettica quando la percentuale di carbonio è compresa tra 2,1 e 4,3.

Si trova nelle ghise raffreddate lentamente. In fiocchi o lamelle (ghise grigie); in noduli (ghise malleabili o nodulari). È la forma stabile del carbonio nelle leghe ferro carbonio.

Cementite (Fe<sub>3</sub>C)

Si trova nelle leghe a basso tenore di C (acciai) e nelle ghise raffreddate rapidamente (ghise bianche). È la forma instabile del carbonio nelle leghe ferro carbonio.

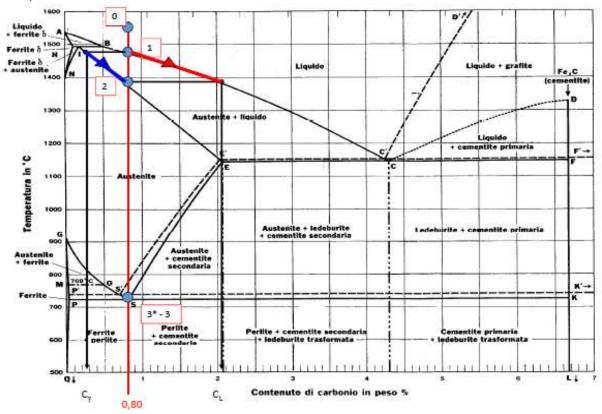
Può essere lamellare, globulare oppure a maglie (cementite secondaria).

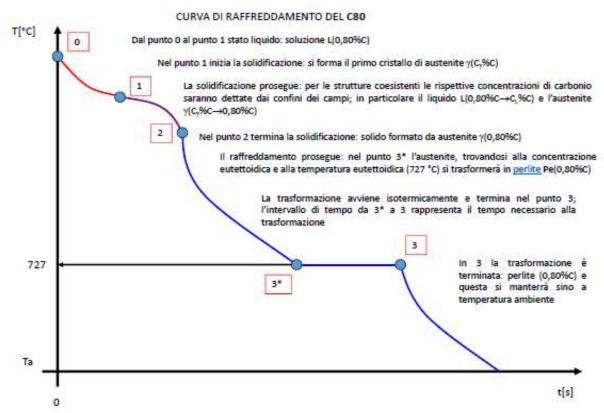
- Perlite

Composizione eutettoidica, deriva da una trasformazione eutettoidica.

Aggregato costituito da lamelle alternate di ferrite e cementite.

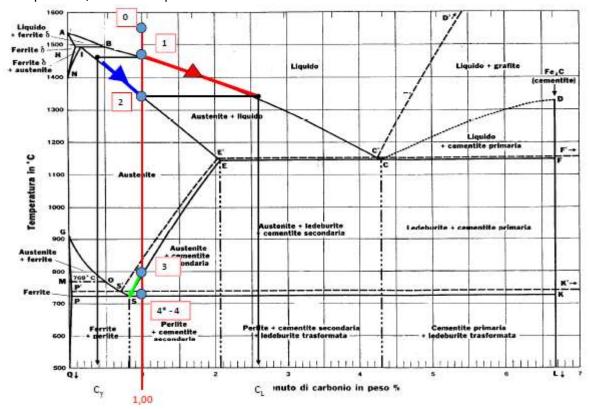




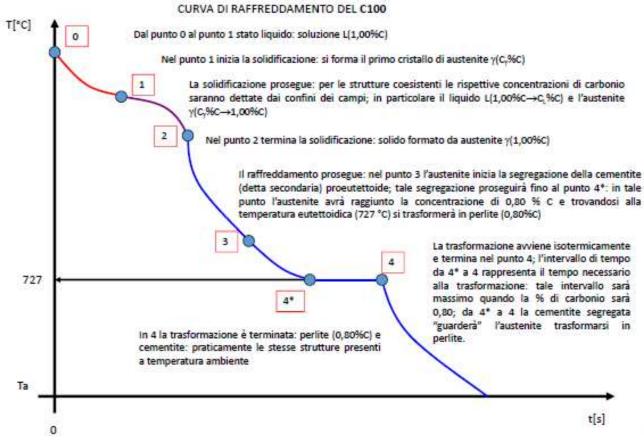


Nei punti 1 e 2 si ha cambio di pendenza della curva di raffreddamento, ma non è un'invarianza. Si ha invarianza nella isoterma, si ha trasformazione da austenite in perlite a T costante.

# Esempio C100, condizione ipereutettoidica:



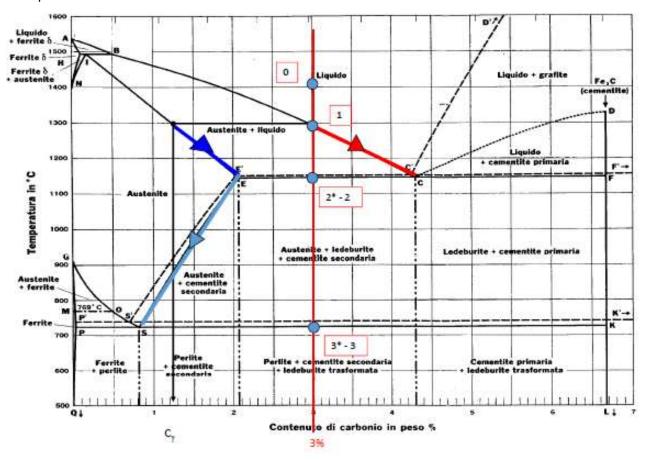
Dal punto 3 si forma prima cementite secondaria. Poi si arriva alle condizioni di invarianza e la restante austenite si trasforma in perlite (miscela tra ferrite e cementite).

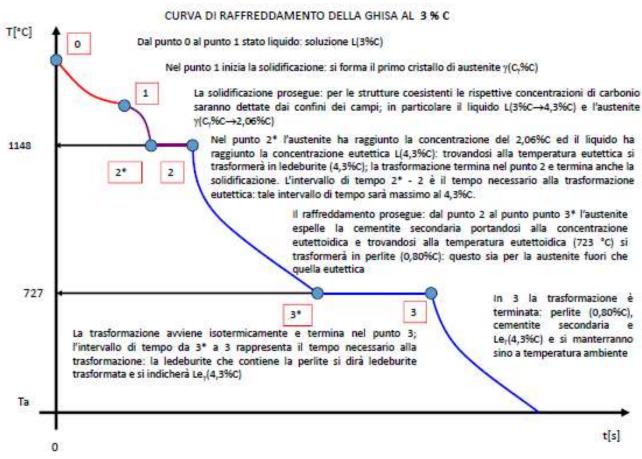


Andamento uguale al precedente, ma si formano cose differenti.

Il tratto isotermo è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione di C. Se si ha più C  $\rightarrow$  si forma più cementite secondaria  $\rightarrow$  la percentuale di perlite che si può formare dalla restante austenite è minore.

# Esempio GHISA al 3% di C:

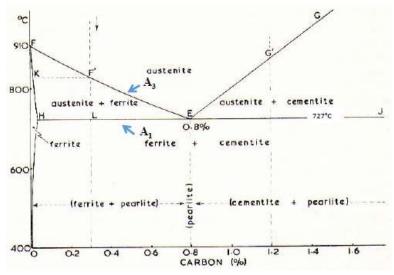




#### TRASFORMAZIONI ALLO STATO SOLIDO

Concentrandosi sulla parte bassa del DDS:

# Condizione acciaio ipoeutettoidico:



Punti critici definiti in condizioni di equilibrio:

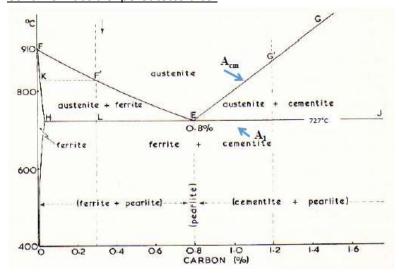
 $A_1$ : punto in cui si ha la trasformazione eutettoidica. Assume un valore indipendente dalla concentrazione chimica. È sempre pari a 727°C.

A<sub>2</sub>: punto di Curie a 768°C

 $A_3$ : temperatura alla quale si ha il passaggio da fase  $\alpha$  alla fase  $\gamma$  (al raffreddamento è al contrario). Al riscaldamento è detta T di austenitizzazione. Non è un valore fisso di T  $\rightarrow$  varia andando a percorrere la curva evidenziata nel grafico. Vale solo per percentuali in peso di C che vanno a 0 a 0,8.

#### A<sub>4</sub>:

# Condizioni acciaio ipereutettoidico:

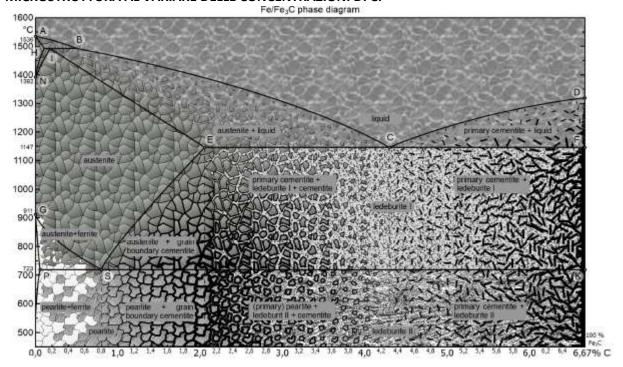


Altro punto definito in condizioni di equilibrio:

 $A_{cm}$ : temperatura alla quale si ha formazione di cementite a partire dall'austenite. È un intervallo di temperature (come per  $A_3$ ) per il quale si ha il passaggio da  $\Upsilon$  a  $Fe_3C$ . Intervallo che può andare da  $727^{\circ}C$  a  $1148^{\circ}C$ . Vale per composizioni di 0.8 a 1.2 % in peso di C.

Al riscaldamento  $A_3$  e  $A_{cm}$  portano alla stessa condizione di omogeneità strutturale (austenite). Importante perché per i trattamenti termici si deve partire da condizioni di omogeneità microstrutturale  $\rightarrow$  ci si porta in queste condizioni.

## MICROSTRUTTURA AL VARIARE DELLE CONCENTRAZIONI DI C:

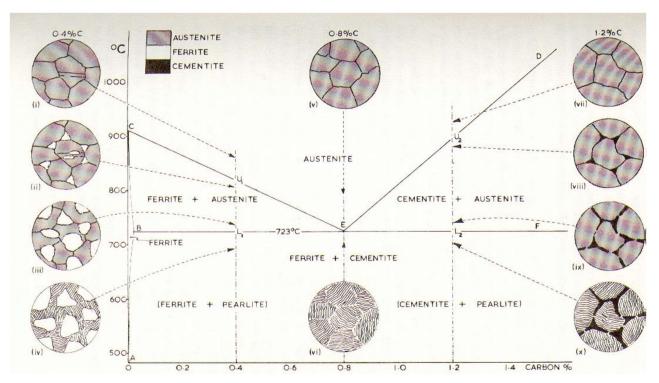


Il tenore di C impatta sull'aspetto e sulle fasi presenti nel sistema.

Dall'immagine si evince che l'unica parte all'interno della zona interesse per gli acciai che presenta omogeneità è quella austenitica. Le altre zone che presentano omogeneità non sono considerate perché sono per percentuali di C molto basse.

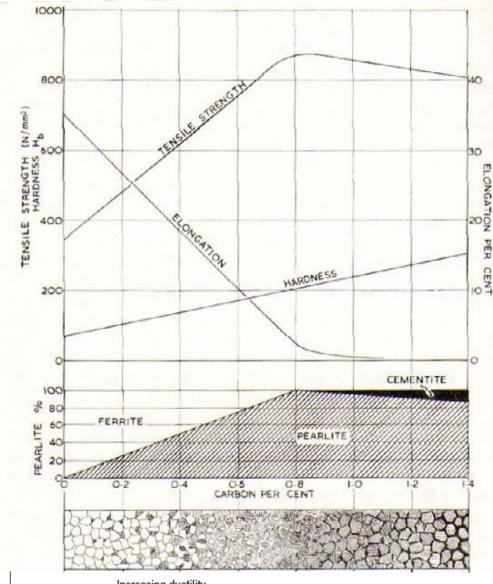
Dall'immagine si capisce il motivo per il quale quando si vuole fare un trattamento termico sul materiale ci si deve portare in questa zona. In funzione della composizione chimica si devono superare le linee di separazione GS e la SE.

Concentrandosi nella zona in basso, per gli acciai:



Negli acciai ipoeutettoidici, il progressivo aumento del tenore di carbonio comporta una maggiore presenza di perlite, con una corrispondente diminuzione del contenuto in ferrite  $\alpha$ , mentre per gli acciai ipereutettoidici si assiste al progressivo aumento della cementite segregata al bordo del preesistente grano austenitico, fino a formare un vero e proprio reticolo.

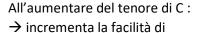
#### INFLUENZA DELLA MICROSTRUTTURA SULLE PROP. MECCANICHE



La differente % C genera la variazione progressiva della microstrutture, con influenza anche sulle proprietà meccaniche.

All'aumentare della resistenza meccanica si avrà una corrispondente riduzione di duttilità.

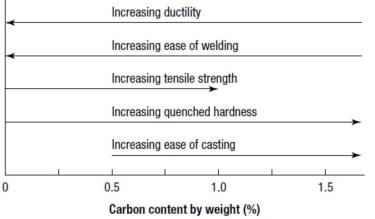
Negli acciai ipereutettoidici, la comparsa della cementite (fase dura e fragile) modifica la durezza delle leghe, avendo la duttilità raggiunto valori decisamente bassi già alla composizione eutettoidica.



colata perché si aumenta la T di fusione. In generale aumenta la processabilità del materiale.

Ghisa più facilmente colabile dell'acciaio.

- → diminuisce la saldabilità del prodotto. Non si esegue in condizioni di equilibrio → il C non ha il tempo per diffondere → si hanno problemi di tensioni interne del materiale.
- → diminuisce la duttilità



- → aumenta la durezza
- → aumenta la resistenza a trazione.

# CLASSIFICAZIONE ACCIAI IN BASE ALLA DUREZZA

Si possono classificare gli acciai in base alla loro durezza. In funzione della %C si hanno microstrutture e proprietà meccaniche differenti.

Tra gli acciai ipoeutettoidici ci sono: acciai extradolci, dolci, semiduri e duri.

Successivamente di hanno acciai eutettoidici per tenore 0,8%.

Gli acciai ipereutettoidici sono classificati come durissimi.

#### **ELEMENTI DI LEGA GAMMOGENI**

#### **NICHEL**

Viene inserito nel bagno metallico nella forma di ferro lega. Si esegue solo nella prima parte del processo di fusione perché la ferro lega contiene dell'idrogeno, il quale porterà a problemi nella formazione del lingotto.

Non reagisce con il carbonio  $\rightarrow$  non forma carburi.

#### Effetti:

- Favorisce il fenomeno di grafitizzazione del carbonio.
- È un elemento austenitizzante → determina una diminuzione della T<sub>c</sub>.
- Si abbassano le T di ricottura e di tempra
  - → diminuiscono le velocità critiche, ovvero si possono avere raffreddamenti più lenti per ottenere martensite.
  - →Si ottiene un materiale più temprabile perché aumenta la penetrazione di tempra.
- Aumenta la tenacità a parità di carico di rottura.
- Non peggiora la deformabilità.

# **MANGANESE**

Ha comportamento simile a Ni.

È completamente solubile in tutte le proporzioni.

È utilizzato in tutti gli acciai come disossidante e desolforante (in concentrazioni del 0,3-0,4%). È sempre presenta negli acciai ma la concentrazione del 0,3% non genera variazioni nel DDS.

# Effetti positivi:

- Diminuisce T ricottura e tempra.
  - → Aumenta penetrazione di tempra.
  - → Diminuisce v<sub>raff crit</sub> e le deformazioni di tempra
- Aumenta la tenacità a parità di carico a rottura.
- Aumenta σ m (100 MPa / 1% Mn).
- Migliora deformabilità a caldo.

## Effetti negativi:

- Diminuisce conducibilità termica.
- Diminuisce deformabilità a freddo.
- Aumenta la sensibilità al surriscaldo.
- Diminuisce la lavorabilità per acciai austenitici.
- Peggiorano le caratteristiche elettriche e magnetiche anche per piccole % di Mn.
- Inconvenienti nella cementazione.

## **COBALTO**

Non si ossida e può essere aggiunto alla colata in qualsiasi momento.

# Effetti:

- Diminuisce la penetrazione di tempra perché aumenta la velocità critica.
- Favorisce la grafitizzazione in maniera più accentuata rispetto al Ni.
- Riduce la lavorabilità a caldo.
- Rende più stabile la martensite.

#### **RAME**

Può essere aggiunto alla colata in qualunque momento.

# Effetti:

- Migliora le caratteristiche per ossidazione rendendo l'acciaio più resistente ad essa → aumenta la resistenza a corrosione atmosferica.
- Migliora le proprietà a caldo.

# **AZOTO**

In concentrazioni maggiori del 0,1 - 0,2% si lega ad altri elementi per formare nitruri.

# Effetti:

- Aumenta leggermente il carico a rottura  $\sigma_m$ .

#### **VANADIO**

Simile al Cr.

Forma carburi

#### Effetti:

- Potente disossidante.
- Legandosi con il C, diminuisce la temprabilità.
- Affina il grano.
- Aumenta la resistenza a caldo.

#### **SILICIO**

È utilizzato per gli acciai per molle e per gli acciai magnetici.

È sempre presente negli acciai.

Se in quantità > 1% → gli acciai son detti al silicio.

# Effetti:

- Conferisce resistenza agli acidi.
- Diminuisce la velocità di diffusione del carbonio.
- Influenza negativamente la deformabilità a caldo.
- Sensibilizza al surriscaldamento.
- Conferisce resistenza all'ossidazione a caldo.
- Aumenta σ ed HV.
- Tenacità, allungamento a rottura e strizione diminuiscono.

#### **ZOLFO**

Forma un eutettico bassofondente (T = 988°C) a bordo grano → si ha fragilità a caldo.

Ni, Co, Mo formano solfuri con punti di fusione ancora più bassi → peggioramento delle caratteristiche a caldo.

Cr, Zr, Mn formano solfuri a distribuzione puntuale non dannosa. Hanno elevate T di fusione → migliorano la lavorabilità a caldo.

Peggiora la resilienza, specialmente con elevato C.

Origina inclusioni non metalliche che diminuiscono il limite di fatica.

Fino al 0,2% non si hanno peggioramenti evidenti ma si richiude comunque una quantità < 0,005% per l'elevata tendenza alla segregazione.

#### **FOSFORO**

Simile allo zolfo.

Per P% > 0,2 la resilienza diviene nulla.

Per acciai particolarmente tenaci si richiede < 0,02%.

## **OSSIGENO**

Data la solubilità nulla con il Fe, l'Ossigeno si trova nelle inclusioni non metalliche.

# Effetti:

- Peggiora le proprietà meccaniche e fisiche.
- Aumenta la sensibilità al surriscaldo.
- Peggiora la lavorabilità a caldo.

## **IDROGENO**

## Effetti:

- Determina la diminuzione di allungamento a rottura, strizione e tenacità.
- Infragilimento dell'acciaio anche per quantità dell'ordine dello 0,001%.
- Può far formare i "fiocchi" durante il raffreddamento del pezzo.

Si può immaginare di trovare delle relazioni di natura empirica, che indicano come varia la T di trasformazione ( $A_1$  o  $A_3$ ):

$$Ae_1 = 723 - 10,7Mn - 16,9Ni + 29,1Si + 16,9Cr + 290As + 6,38W$$

Ni e Mn abbassano la T, mentre gli altri elementi la innalzano.

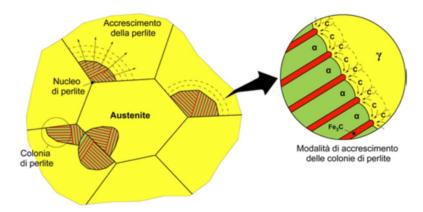
$$Ae_3 = 910 - 203\sqrt{C} - 30Mn - 15,2Ni + 44,7Si - 11Cr - 700P + 31,5Mo + 104V - 20Cu + 460Al + 13,1W + 120As + 100Ac +$$

Queste relazioni permettono di capire come varia l'influenza di un elemento rispetto ad un altro.

I fattori di correzione sono di derivazione empirica, non si devono ricordare perché non valgono sempre in modo assoluto. Le equazioni scritte prima valgono per gli acciai basso legati con C < 0,6%.

## FORMAZIONE PERLITE

Struttura eutettoidica che si forma attraverso nucleazione e accrescimento:



In funzione della velocità di raffreddamento e della T da cui parto → l'atomo di carbonio riesce a diffondere di più o di meno. Se diffonde di più → struttura più grossolana.

# Fattori che influenzano la velocità di formazione della perlite:

#### - Temperatura

Affinché si abbia la trasformazione perlitica è necessaria la migrazione degli atomi di carbonio (diffusione) in modo tale da ottenere un addensamento di carbonio in alcune zone (con formazione di fase  $Fe_3C$ ) ed un conseguente impoverimento di carbonio in altre zone (con formazione di fase  $\alpha$ ).

$$D_C^{\gamma} = 0.12e^{-\frac{32000}{RT}}$$

Segue la legge di Fick:

Il coefficiente di diffusione diminuisce in maniera esponenziale al diminuire della T. Anche bassissime variazioni di T determinano una sostanziale riduzione del coefficiente di diffusione.

A T alte la diffusione di C è agevolata → diffusione a lungo raggio → si formerà una struttura perlitica con lamelle ampie. Al contrario se a T basse (diffusione a corto raggio) si formerà una struttura perlitica a lamelle fini.

# - Energia libera

Dal punto di vista energetico:

Si valuta cosa succede nelle zone critiche al variare della T.

Immaginando di avere una composizione eutettoidica (A<sub>3</sub> e A<sub>1</sub> coincidono).

L'energia libera che caratterizza l'austenite è uguale a quella libera che caratterizza la cementite e la ferrite. In condizioni di eguaglianza non si ha un fattore che spinge affinché la trasformazione avvenga. Si devono formare delle interfacce e questo richiede energia.

Quindi se si è nel punto  $A_1 \rightarrow$  il sistema non evolve.

Se si è a T inferiore a quella del punto  $A_1 \rightarrow$  l'energia libera di un volume unitario di una miscela di ferrite e cementite diventa molto inferiore a quella dell'austenite. Ci si trova in una condizione in cui l'energia è favorevole  $\rightarrow$  si ha una forza motrice di trasformazione.

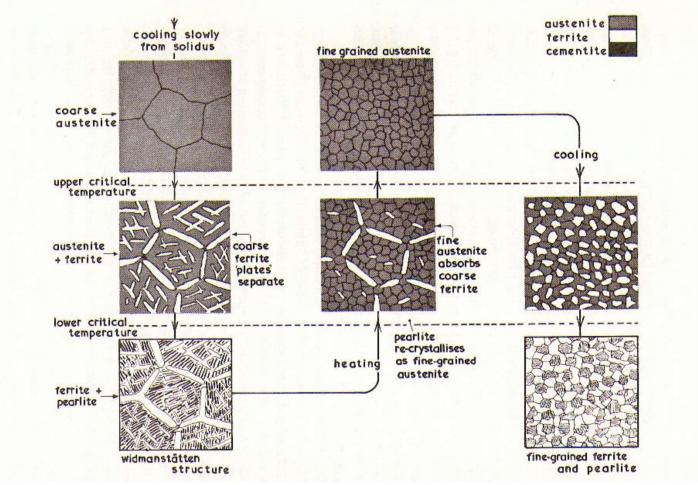
Al crescere della forza motrice aumenta la creazione di nuovi grani → si avrà una struttura più fine. Si ha una riduzione degli spazi interlamellari. Esiste un'equazione che lega S (distanze tra dendriti) e la Temperatura di trasformazione:

$$S = \frac{4\sigma_{\alpha/Fe_3C}T_e}{\Delta H_v \Delta T}$$

In strutture in cui la diffusione è più spinta della nucleazione, in base alla spaziatura delle lamelle si hanno valori di durezza differenti:

#### MICROSTRUTTURA WIDMANSTATTEN

Sistema con struttura ferritica alternata a struttura perlitica entrambe con microstruttura grossolana. Processo di formazione prima e ricottura di questa struttura:



Formazione della struttura di W, immagini sulla sx:

Si effettua un raffreddamento lento  $\rightarrow$  l'austenite ha tanto tempo per accrescersi  $\rightarrow$  Si ottiene austenite con dimensioni di grano considerevoli. si continua ad abbassare la T  $\rightarrow$  si passa al di sotto di  $A_3 \rightarrow$  inizia a formarsi la ferrite ai bordi di grano. Si formano delle placchette di ferrite che si accrescono perché il raffreddamento è lento. Si continua ad abbassare la T e si arriva al di sotto della  $A_1 \rightarrow$  l'austenite si trasforma in perlite  $\rightarrow$  si ottiene la struttura di Widmanstatten.

Questa struttura ha grani grossi  $\rightarrow$  si vuole risolvere il problema  $\rightarrow$  si può riprocessare la struttura (immagini al centro). Si riscalda nuovamente a T > A<sub>1</sub>  $\rightarrow$  si ha l'inizio della generazione di austenite con microstruttura fine. Si continua a scaldare, si passa sopra alla A<sub>3</sub>  $\rightarrow$  si riforma tutta austenite. Se non si lascia tanto tempo al sistema  $\rightarrow$  non si ha molta diffusione  $\rightarrow$  struttura austenitica con grani più fini.

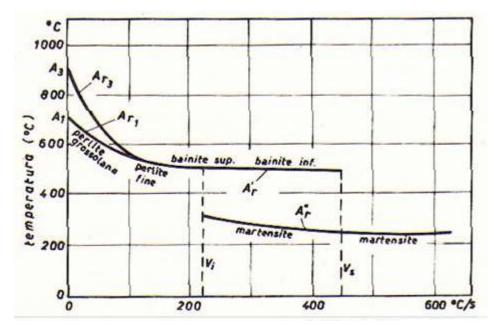
Si raffredda nuovamente (immagini a dx). Si passa sotto ad  $A_3 \rightarrow$  inizia la formazione di perlite, la quale avrà microstruttura più fine perché si genera a partire da bordi di grano piccoli.

Sotto alla  $A_1$  si passa da austenite e perlite  $\rightarrow$  si ottiene una struttura più omogenea e con grani minori.

Questa discussione vale se si rispettano le condizioni del DDS.

# EVOLUZIONE DEI PUNTI CRITICI PER UN ACCIAIO IPOEUTETTOIDICO

Nel grafico si osserva come variano i punti critici per un acciaio ipoeutettoidico, al variare della velocità di raffreddamento:



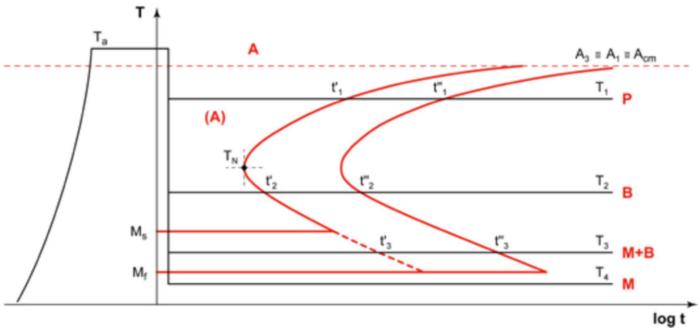
Al crescere della velocità di raffreddamento si ha un abbassamento della A3. Diminuisce in modo più rapido rispetto a quanto avviene per la A1. In questo intervallo di raffreddamento si ha struttura ferrite + perlite grossolana.

Da una velocità caratteristica in poi (in questo caso circa 100 °C/s) non si ha più A3 ma una trasformazione ferrite + perlite ma si ha un sistema formato da sola perlite fine. È tanto più fine quanto più si innalza la velocità di raffreddamento.

Al di sopra di una determinata velocità (Vi : velocità critica inferiore di tempra) si vedono due curve di trasformazione: una per la formazione della martensite e l'altra per la formazione di bainite.

Al di sopra di una velocità Vs (velocità critica superiore di tempra) si ha esclusivamente trasformazione in martensite. Si perde il passaggio da y ad Fe3C.

## Curva di raffreddamento:



Si parte dalla T<sub>a</sub> (temperatura superiore alla A3, A1 e Acm che per un acciaio eutettoidico coincidono), si abbassa velocemente la T fino ad una temperatura caratteristica. Si mantiene il materiale a questa T per un intervallo di tempo.

L'austenite A al di sopra della linea rossa è stabile, dopo il raffreddamento diventa instabile (A), ovvero si trova in una condizione termodinamica tale per cui si può trasformare.

## Caso in cui si abbassa fino alla T<sub>1</sub>:

Quando ci si trova alla  $T_1$  la modificazione dell'austenite non avviene in modo istantaneo:

la trasformazione inizia quando si è nel punto t'1 e ha durata da t'1 a t"1.

Le curve rosse rappresentano l'inizio della trasformazione austenitica (in corrispondenza di  $t'_1$ ) e la fine della stessa trasformazione (passando nel punto  $t''_1$ ).

# Caso per la T<sub>2</sub>:

Analogamente a quanto succede per la  $T_1$ , l'austenite impiega del tempo per iniziare a trasformarsi e un intervallo di tempo affinché si trasformi tutta.

Osservando le curve rosse si può evidenziare una T in corrispondenza del quale si ha un minimo di tempo di inizio della trasformazione dell'austenite. Questa  $T_N$  rappresenta un valore importante per definire qual è la tipologia di trasformazione dell'austenite e di conseguenza quale sarà la struttura che si otterrà nel sistema.

Per T >  $T_N$ : tutta l'austenite si trasforma in perlite A  $\rightarrow$  P.

Per T < T<sub>N</sub>: tutta l'austenite si trasforma in bainite A  $\rightarrow$  B.

La bainite non appartiene al DDS → la bainite non è una struttura di equilibrio.

## Caso per T<sub>4</sub>:

Il sistema intercetta in campo identificato dalle linee Ms (martensite start) e Mf (martensite finish). Queste linee descrivono la zona in cui si ha la trasformazione di austenite in martensite. La martensite è una struttura che si può generare e come la bainite non è presente nel DDS.

Raffreddando alla T4 si origina istantaneamente della martensite, ovvero quando la curva di raffreddamento si interseca con la linea Mf.

#### Caso per la T<sub>3</sub>:

La curva di raffreddamento interseca Ms, ma non si arriva fino alla Mf  $\rightarrow$  si ha una trasformazione parziale in martensite. Quindi si ha una parte di austenite instabile che si trasformerà in bainite nell'intervallo di tempo t'<sub>3</sub> – t''<sub>3</sub>.

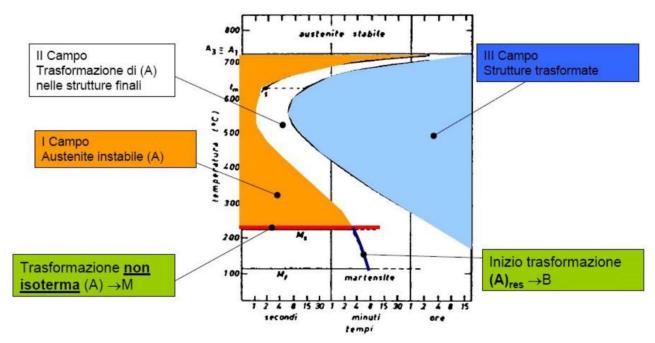
Riportando le velocità sul diagramma b si determinano della curve di trasformazione differenti da quelle già analizzate. In questo caso non si è in condizioni isoterme. Si ha un abbassamento della T durante i trattamenti. Caso con velocità  $V_1$ : si ha la trasformazione dell'austenite nell'intervallo A-A'.

Alla curva Vi corrisponde quella condizione nella quale termina la sola trasformazione dell'austenite in perlite o bainite.

Da Vi in poi inizia ad avvenire anche la trasformazione dell'austenite in martensite. La quantità di martensite che si ottiene dipende dalla quantità di austenite che non si è trasformata in precedenza.

La curva Vi è tangente alla curva di trasformazione (A  $\rightarrow$  P/B) del 100%  $\rightarrow$  non si ha trasformazione in martensite. La curva Vc è tangente alla curva di trasformazione dello 0%  $\rightarrow$  tutta l'austenite si trasforma in martensite.

Si possono evidenziare delle zone nel grafico T-t per un acciaio di composizione eutettoidica:



### VELOCITÀ DI NUCLEAZIONE

È il parametro che controlla il processo.

Abbassando la T la velocità aumenta inizialmente.

Successivamente si ha un rallentamento del fenomeni diffusivi  $\rightarrow$  i tempi di trasformazione aumentano  $\rightarrow$  andamento a "naso" della curva.

## TRASFORMAZIONE MARTENSITICA

Se non si rispettano le condizioni di equilibrio → non si segue il diagramma di stato → non si formano le fasi presenti sul diagramma. Una di queste è la martensite.

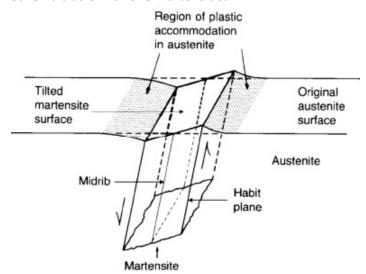
La trasformazione martensitica è influenzata dalla T. Durante questa trasformazione non si ha diffusione degli atomi di C ma si hanno fenomeni displasivi. Per questo motivo la martensite ha la stessa composizione (o quasi) dell'austenite originaria.

Nella fase austenitica il carbonio è posizionato nelle posizioni interstiziali, nelle lacune ottaedriche tipiche della cella CFC.

L'atomo di C al centro della cella CFC passa in posizione interstiziale nel reticolo TCC. Il C non riesce a uscire per formare la ferrite e quindi passa in posizione interstiziale sugli spigoli. La cella CCC subisce una deformazione (deformazione di Bain) che crea un allungamento della cella e relativa diminuzione del lato di base.

Il C interstiziale crea numerosi vincoli e ostacola il movimento delle dislocazioni: per questo motivo la martensite è una fase molto dura e poco deformabile plasticamente.

## Schema trasformazione martensitica:



La martensite si genera attraverso meccanismi di taglio. Non si ha diffusione di ogni singolo atomo attraverso le interfacce ma la trasfomrazione avviene attraverso un micromoto/microscillazione di tutti gli atomi di C quasi simultaneamente.

Il cristallo di martensite che si forma è descritto da una parte superiore e inferiore rispetto a quella che era l'interfaccia austenitica originale.

L'interfaccia austenitica originaria (in figura in orizzontale) è ruotata o inclinata in seguito al meccanismo taglio.

L'inclinazione di questa superficie è un parametro caratteristico della trasformazione.

Al contrario, quando si ha un trasferimento di atomi attraverso le interfacce (diffusione) non viene prodotta una rotazione delle superfici ma le superfici stesse si generano in una direzione parallela alla superfice della fase da cui si origina la seconda fase.

Quando si effettua la trasformazione martensitica i cristalli che si originano presentano delle interfacce planari a quelle dell'austenite originaria. I piani preferenziali su cui si generano i cristalli di martensite sono definiti habit plane, ovvero piano di habit o piani invarianti. Questi piano sono funzione della composizione chimica della lega che si sta considerando.

La zona centrale, detta midrib, è considerata il piano di partenza di origine del cristallo di martensite. Questa zona può avere struttura più fine rispetto alle altre parti.

#### **CRISTALLOGRAFIA**

Il meccanismo di trasformazione martensitica richiede che ci sia un buon accoppiamento cristallografico tra austenite originaria e martensite. Esistono due parametri cristallografici che sottolineano l'interazione tra le due fasi:

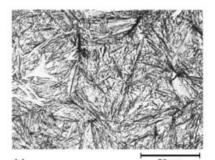
Relazione di orientamento tra austenite e martensite:

Piani: {111}<sub>A</sub> || {101}<sub>M</sub> Direzione: [110]<sub>A</sub> || [111]<sub>M</sub>

Piano invariante o habit plane, ovvero quel piano dell'austenite originaria su cui cresce la martensite.
 Idealmente questo piano è l'interfaccia planare tra martensite e austenite residua per alti tenori di C. Ma nella realtà l'interfaccia tra martensite ed austenite negli acciai sono abbastanza irregolari. Perciò questo piano è planare solo nelle zone centrali (Midrib) o nelle zone di origine della martensite.

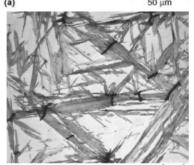
Questo piano influisce sulle disposizioni microstrutturali dell'austenite residua alle placchette di martensite.

# MICROSTRUTTURE MARTENSITE A PLACCHETTE

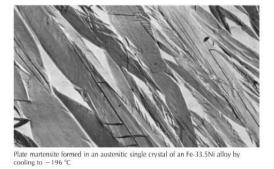


Le placchette di martensite sono orientate secondo direzioni differenti. Questo aspetto caratteristico della struttura martensitica è direttamente correlato ai piani di habit e alla tendenza delle piastre adiacenti ad assumere differenti varianti del piano di habit, ovvero esiste un piano di habit orientato in modo differente 

si ha quindi un'orientazione casuale delle placchette.
I piani di habit non sono identificati da indici a bassi numeri.



Se si hanno alti tenori di C e placchette orientate in maniera statistica  $\rightarrow$  si forma un'elevata quantità di microcricche perpendicolari alle placchette (nell'immagine le zone nere), le quali contribuiscono fortemente all'incremento della fragilità del sistema.

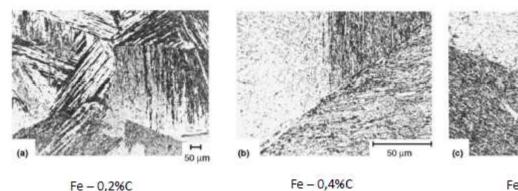


Si può formare della martensite a placchette anche per un sistema non costituito esclusivamente da Fe e C. Basta effettuare il raffreddamento adeguato.

In figura sono evidenti delle linee nere che sono dei geminati, i quali si formano in risposta ai vincoli presenti sulla matrice austenitica. Sono di dimensioni ridotte e sono distribuiti in modo irregolare nella struttura. Seguono delle direzioni abbastanza definite.

### MARTENSITE AD AGHI

In base al tenore di carbonio si ha una differente distribuzione degli aghetti:





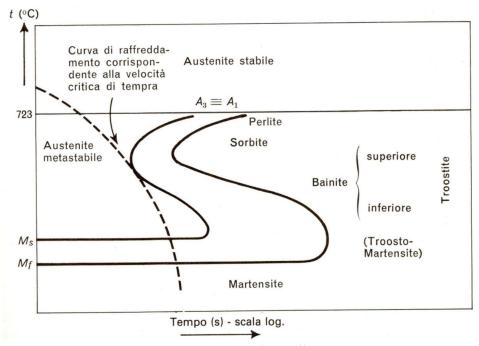
Per bassi tenori di C (caso a) gli aghetti si dispongono parallelamente tra loro. Le zone sono descritte come pacchetti di martensite ed evidenziano bene il piano martensitico.

Al crescere della % di C le zone sono sempre meno evidenti.

#### MARTENSITE MISTA

Al crescere del tenore di C si ha una transizione degli aghetti in placchette, le quali diventano sempre più grandi e influenzano sempre più sulla fragilità del sistema martensitico.

Immaginando di avere il sistema con composizione eutettoidica si possono identificare differenti aree nel grafico T-t:

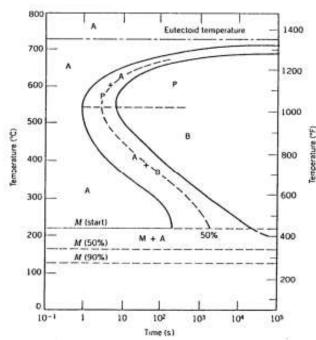


In alto si ha la struttura perlitica con velocità di raffreddamento basso.

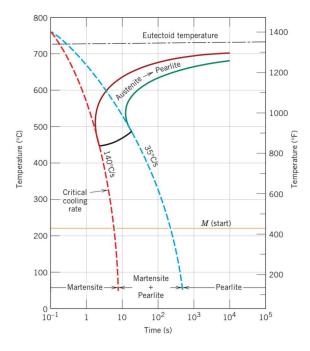
In basso si ha la struttura martensitica.

Nel mezzo si ha formazione di bainite, che può essere superiore o inferiore. Si può anche avere un sistema misto di bainite e martensite, detto troosto-martensite.

### **ESEMPIO:**



- A. Raffreddamento rapido fino ad una temperatura di 350 °C, mantenimento per 10<sup>4</sup> s, e raffreddamento rapido fino a temperatura ambiente.
- B. Raffreddamento rapido fino ad una temperatura di 250 °C, mantenimento per 100 s, e raffreddamento fino a temperatura ambiente.
- C. Raffreddamento rapido fino ad una temperatura di 650 °C, mantenimento per 20 s, e raffreddamento rapido fino ad una temperatura di 400 °C, mantenimento per 10<sup>3</sup> s e raffreddamento a temperatura ambiente.
- A. Alla T = 350°C e per un tempo di 10<sup>4</sup> secondi si osserva che il 100% del campione si trasforma in bainite. Portando a T ambiente non si hanno trasformazioni ulteriori perché tutta la struttura originaria ha già subito trasformazione.
- B. Per il primo raffreddamento l'austenite rimane invariata. Eseguendo il secondo raffreddamento si forma martensite. La quantità di martensite che si ottiene cresce al decrescere della T → alla fine si ottiene 100% martensite.
- C. L'austenite inizia a trasformarsi in perlite, lasciando il campione alla T per circa 20 sec si ha formazione di circa il 50%. Eseguendo il secondo raffreddamento si ha che la parte di austenite non trasformata si trasforma in bainite. Raffreddando fino a T ambiente non si hanno ulteriori trasformazioni → alla fine si ha il 50% di perlite e 50% di bainite (inferiore).



Normalmente negli acciai al carbonio, non si osserva la formazione di bainite, perché il naso della trasformazione bainitica va a coincidere con il naso della trasformazione perlitica → tutta l'austenite si trasforma in perlite prima che possa avere inizio la trasformazione bainitica. Perciò per velocità maggiori di quelle in figura si può avere direttamente formazione di martensite.

Se si ha una curva di raffreddamento che passa nel punto B → si ha l'ultima velocità utile per ottenere perlite, al di sopra di questa avviene la trasformazione martensitica.

L'austenite non trasformata si trasforma in martensite quando si attraversa la linea Ms (rimane invariata rispetto alle TTT).

### INFLUENZA ELEMENTI LEGANTI

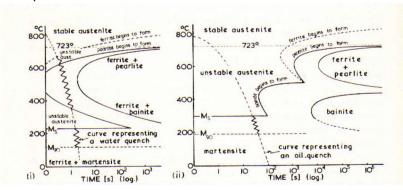
Gli elementi leganti presenti negli acciai modificano le curve CCT e TTT.

Negli acciai legati le trasformazioni perlitica e bainitica sono ben differenziate e le curve TTT e CCT hanno due nasi distinti:

- trasformazione austenite → perlite
- trasformazione austenite → bainite.

Negli acciai legati si ottengono strutture complesse con la contemporanea presenza di perlite, bainite e martensite.

## Esempio:



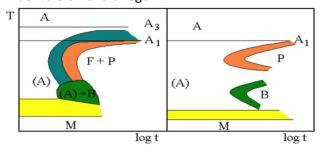
a dx: curva TTT per un acciaio con una data percentuale di C;

a sx: curva TTT per un acciaio con lo stesso tenore di C ma debolmente legato.

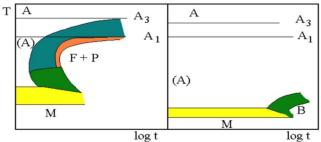
La composizione chimica dell'austenite è un fattore essenziale nel comportamento di un acciaio dopo austenitizzazione.

Gli elementi in soluzione solida nell'austenite, (con l'eccezione del Co) aumentano i tempi di incubazione e spostano i domini perlitici e bainitici verso destra: tale proprietà giustifica l'impiego di acciai legati nei trattamenti termici.

## Influenza elementi alfogeni:



# Influenza elementi gammogeni:



#### **LEZIONE 6 – TRATTAMENTI TERMICI ACCIAI**

In funzione del tipo di TT che viene applicato si possono ottenere diverse microstrutture.

È importante fare il trattamento termico nel momento opportuno del processo.

## Ad esempio:

- La bonifica di un acciaio alto resistenziale comporta difficoltà in successive lavorazioni alle macchine utensili.
- Le distorsioni conseguenti la tempra possono essere notevoli.
- Lavorazioni plastiche a freddo determinano incrudimento.

## CLASSIFICAZIONE TRATTAMENTO TERMICO ACCIAI:

In base ai punti critici:



Se TT comporta il superamento del punti critici  $\rightarrow$  la microstruttura finale dell'acciaio è differente. Di conseguenza anche le caratteristiche morfologiche e meccaniche variano rispetto all'inizio.

Tra questi trattamenti si hanno ricottura, normalizzazione e tempra.

Se TT non supera i punti critici  $\rightarrow$  la microstruttura rimane invariata, ma possono variare alcune caratteristiche (ad esempio, morfologia o meccanica).

Trattamenti di questo tipo sono ricottura sub-critica e rinvenimento.

- In base al pezzo trattato.

Se si esegue il TT sul pezzo grezzo (solitamente è massivo)  $\rightarrow$  il pezzo dev'essere rilavorato dopo il TT  $\rightarrow$  non si deve fare attenzione al danneggiamento della zona superficiale. Quindi il trattamento non interezza evitare ossidazione superficiale e decarburazione.

Solitamente si esegue in atmosfera non protettiva, solitamente eseguito in aria.

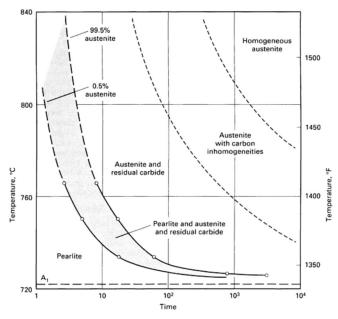
Se il TT è eseguito sul pezzo finito (massivo o superficiale) → si deve preservare la zona superficiale, perché questa zona potrà solo essere rettificata o lucidata.

Il trattamento si esegue nella maggior parte dei casi in atmosfere inerti e protettive rispetto alla composizione del pezzo da trattare. Si eseguono nel vuoto o in atmosfere sintetiche.

Se il TT non impatta su tutto il pezzo, ma solo sulla superficie  $\rightarrow$  si parla di trattamenti termici particolari, come la tempra superficiale e trattamenti termochimici (il trattamento chimico è abbinato a una variazione della composizione chimica).

### **FASI TRATTAMENTO TERMICO:**

 Riscaldamento o fase di salita
 Esempi di curve al riscaldamento. Correlazione tra temperature e tempo di riscaldamento per una determinata piastra in acciaio:



L'obiettivo è quello di ottenere austenite partendo da fasi di non equilibrio o non omogenee. In base alla T e al tempo di trattamento si ha trasformazione più o meno spinta. Ad esempio: rimanendo a 800°C per 5 min si ha la trasformazione della perlite in austenite; per 10 minuti si formano carburi. Per eliminare le disomogeneità ci si deve spingere a T elevate e per un tempo almeno maggiore di 10³.

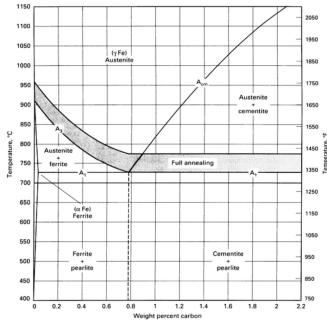
- Un raffreddamento lento in forno secondo una legge programmata.

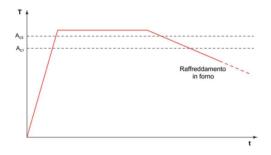
# **RICOTTURA COMPLETA (full annealing)**

È il trattamento d ricottura più drastico. È applicato a pezzi di grandi dimensioni, come lingotti che presentano discontinuità composizionali oppure a pezzi che dovranno subire lavorazioni meccaniche. La temperatura a cui è eseguita varia in funzione del contenuto di C nell'acciaio:

- Acciaio ipoeutettoidico  $\rightarrow$  T = A<sub>3</sub> + 20 50 °C. Si ha completa austenitizzazione.
- Acciaio ipereutettoidico → T = A<sub>1</sub> + 20 50 °C.
   La struttura da cui si parte è austenite + carburi (se ci sono elementi leganti).

Per questi acciai si effettua così da evitare un eccessivo ingrossamento del grano e per evitare il rischio di bruciature all'interno della struttura.





Si esegue il riscaldamento e si mantiene la T caratteristica per un tempo lungo. Successivamente si raffredda lentamente il materiale in forno. Quando si arriva a T sufficientemente basse (circa 200°C) il materiale viene estratto dal forno e fatto raffreddare in aria.

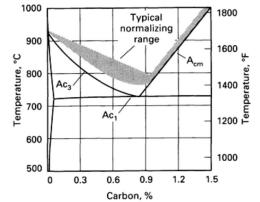
Non si vogliono superare determinate dimensioni di grano, perché un eccessivo ingrossamento del grano porta ad un acciaio con resistenza minore.

#### **NORMALIZZAZIONE**

Trattamento che comporta la diffusione degli atomi di C. Le temperature sono simili a quelle della ricottura. Variano i risultati che si ottengono al raffreddamento.

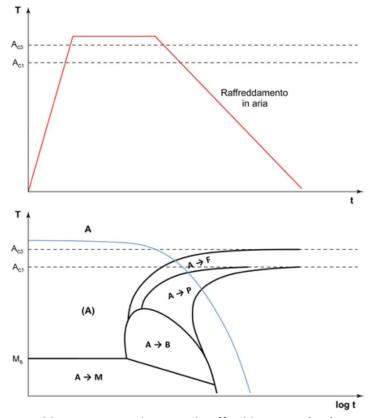
Prevede un riscaldamento progressivo, di tipo continuo o discontinuo, fino ad una T di  $40^{\circ}$ C  $-80^{\circ}$ C sopra al punto critico  $A_{c3}$  se l'acciaio è ipoeutettoidico. È variabile se l'acciaio è ipereutettoidico.

Il raffreddamento in questo caso non è all'interno del forno, ma si effettua nell'aria (nella maggior parte del casi aria calma, ovvero non c'è ventilazione forzata). Il raffreddamento quindi è più veloce rispetto a quello della ricottura. Questo raffreddamento determina il fatto che nelle curve di raffreddamento si è più spostati a sinistra  $\rightarrow$  si origina una microstruttura più fine rispetto a quella che si otterrebbe con ricottura



Tuttavia il raffreddamento in aria può generare gradienti di raffreddamento in funzione delle dimensioni del componente:

- Se il pezzo ha sezioni sottili → si possono generare delle strutture martensitiche o bainitiche. Può succedere anche per pezzi con sezioni spesse, se il materiale contiene elementi leganti → caso degli acciai autotempranti. Ogni volta che si fanno trasformazioni martensitiche → si hanno variazioni di volume → si presentano delle criticità.
- Se il pezzo ha sezioni spesse → si possono generare tensioni residue interne, perché raffreddamento parte esterna è diverso da quello della parte interna.



La curva blu rappresenta la curva di raffreddamento, è più spostata verso sx rispetto a quella che si avrebbe per ricottura.

Si effettua la normalizzazione anziché la ricottura perché:

- Andare a T maggiori garantisce una migliore omogenizzazione del sistema.
- Avere un raffreddamento più veloce permette di ottenere una microstruttura più fine, che è la migliore per effettuare trattamenti termici successivi.

Sali fusi, gas inerti sotto pressione.

## Sono generalmente usati per:

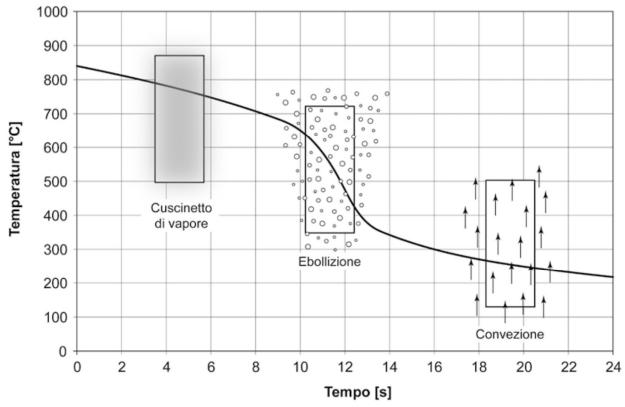
- 1. Acciai al Carbonio: tempra in H<sub>2</sub>O oppure in olio;
- 2. Acciai basso/medio legati: tempra in olio;
- 3. Acciai alto legati, autotempranti: bagni di Sali fusi, gas sotto pressione, aria.

Si deve valutare la <u>T di ebollizione del fluido</u> rispetto a quella del pezzo.

Nel caso di acqua o olio la T di ebollizione è inferiore rispetto a quella del materiale → durante il raffreddamento si hanno tre fasi:

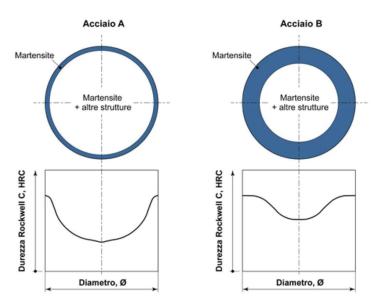
- 1. Il liquido evapora in modo istantaneo e forma uno strato stabile di vapore attorno al componente (fenomeno di Leidenfrost o calefazione). Si crea un cuscinetto di valore che ha come conseguenza quella di ridurre la velocità di raffreddamento, lo scambio termico tra fluido e pezzo è ostacolato dal cuscinetto. La T scende poco velocemente.
- 2. La T del pezzo scende al di sotto di una data soglia limite (temperatura di Leidenfrost) → lo strato di vapore diviene instabile. Sulla superficie del pezzo si generano le bolle del liquido → si ha un ricambio molto rapido del mezzo che estrae calore → si generanno moti di natura convettiva molto elevati. La T diminuisce più rapidamente (vedi grafico).
- 3. La T del pezzo eguaglia quella di ebollizione del liquido → si estrae poco calore. Si ha convezione tra liquido e solido → si ha una riduzione della velocità di raffreddamento.

Queste tre fasi si possono evidenziare nel grafico:



Per massimizzare la velocità di raffreddamento si deve aumentare il Tempo di durata della seconda fase, quella con velocità massima. Questo si può fare facendo ridurre il tempo in cui il vapore forma un film stabile e facendo alzare la T di Leidenfrost.

Analizzando la microstruttura si osserva che per il materiale A si ha uno strato di martensite molto minore rispetto al B. Inoltre l'acciaio A dopo la tempra origina una struttura con maggiore variazione di durezza tra zona esterna e zona interna:



L'andamento di durezza è inferiore per B rispetto ad A. Nella zona esterna entrambi presentano al stessa durezza.

A parità di condizioni superficiali si hanno durezze differenti perché in un caso la tempra penetra più all'interno, nell'altro è quasi superficiale.

Al crescere delle dimensioni del pezzo aumenta il gradiente di durezza.

# FATTORI CHE INFLUENZANO LA TEMPRA:

- DIMENSIONE GRANO
- Velocità DI RAFFREDDAMENTO
- MEZZO TEMPRANTE
- TIPO DI ACCIAIO

Si deve valutare la DRASTICITÀ DI TEMPRA:

 $H = \frac{h}{2k}$ 

h: coefficiente di scambio termico all'interfaccia tra pezzo e fluido

k: conduttività termica della massa metallica.

Si può considerare un fluido come ideale quando questo non ha alcuna resistenza allo scambio termico:

 $h \to \infty \to H \to \infty$ .

Nei fluidi reali: H è sempre inferiore a quello ideale e risente della natura del fluido, della T e del grado di agitazione. Agitando il liquido aumenta l'omogeneità nel liquido stesso.

Caso dell'acqua:

- Aumentando l'agitazione, a parità di T : aumenta H.
- Aumentando la T, a parità di agitazione : diminuisce H.

## **TEMPRABILITÀ**

La temprabilità di un acciaio è la sua attitudine a non formare aggregati ferrite-carburi, in corrispondenza a raffreddamenti sempre più lenti da Ta fino a Ms.

Tutti i fattori che agiscono sul tempo di incubazione della reazione: A  $\rightarrow$ F + C cioè sulla velocità di nucleazione di ferrite o cementite, hanno un'azione diretta sulla temprabilità.

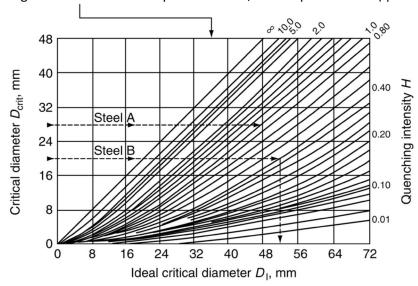
La solubilizzazione di elementi di lega gammogeni nell'austenite (ad eccezione del Co) ritarda la nucleazione dei carburi, permettendo di aumentare la temprabilità.

Gli elementi austenitizzanti che stabilizzano la reazione austenite  $\rightarrow$  ferrite + cementite, hanno come conseguenza quella di far aumentare la temprabilità del materiale.

Tutte le volte che si hanno elementi non austenitizzanti, come precipitati o inclusioni  $\rightarrow$  si hanno dei siti di nucleazione eterogenea  $\rightarrow$  diminuisce la temprabilità del materiale.

Le condizioni di austenitizzazione influiscono sulla temprabilità. Eseguendo una buona austenitizzazione si ha un'

Dal grafico si osserva che si può trovare D<sub>i</sub>, noti il tipo di acciaio (quindi il suo D<sub>cr</sub>) e l'indice H:

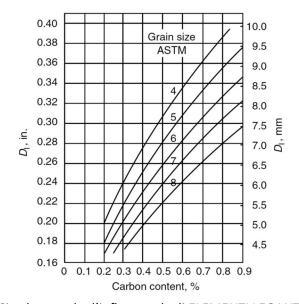


Il diametro critico cresce al crescere della drasticità di raffreddamento.

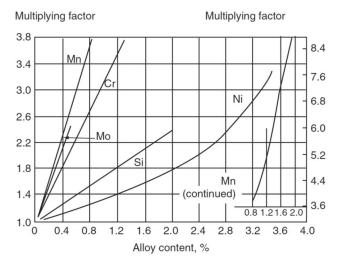
Il diametro ideale rappresenta il diametro critico che si otterrebbe attraverso raffreddamento con mezzo di drasticità infinita.

La temprabilità dev'essere calcolata anche in funzione della DIMENSIONE DEL GRANO AUSTENITICO di partenza. Per acciai basso e medio legati, la temprabilità si può calcolare anche considerando la dimensione del grano austenitico.

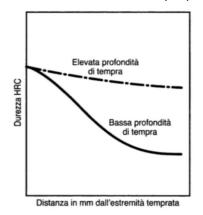
Dal grafico si ottiene D<sub>i</sub> in funzione della dimensione del grano e del TENORE DI C:



Si valuta anche l'influenza degli ELEMENTI LEGANTI, si utilizzano fattori correttivi per il calcolo di Di.



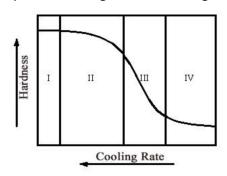
Osservando La curva Jominy si può anche determinare la temprabilità del materiale:



Si hanno profondità di tempra differenti e sono ben visibili in base alla forma della curva Jominy.

Le curve Jominy possono variare in base alle % di elementi leganti e tenore di C. Il Molibdeno è molto più efficace degli altri elementi per aumentare la temprabilità del materiale.

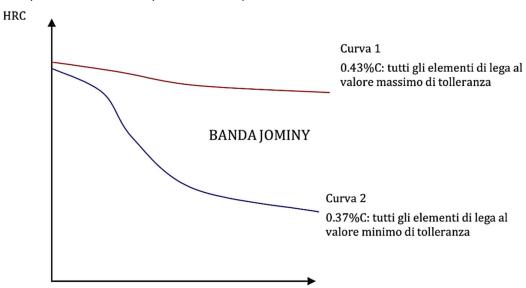
Si possono distinguere 4 zone nel grafico di Jominy:



- I. zona di tempra totale, si ha solo martensite. La durezza è costante.
- II. la durezza inizia a decrescere poco. Non si ha solo martensite  $\rightarrow$  tempra parziale.
- III. Si ha una considerevole diminuzione della durezza  $\rightarrow$  zona di transizione, il tenore di martensite diminuisce velocemente.
- IV. la tempra è assente, è presente solo perlite.

Non si può parlare di curva Jominy, ma di BANDA JOMINY. Perché gli acciai hanno un intervallo di composizioni e non una composizione puntuale.

Esempio: C40 ha una composizione del tipo 0.37 < C < 0.43; 0.5 < Mn < 0.7 e 0.3 < Si < 0.5.



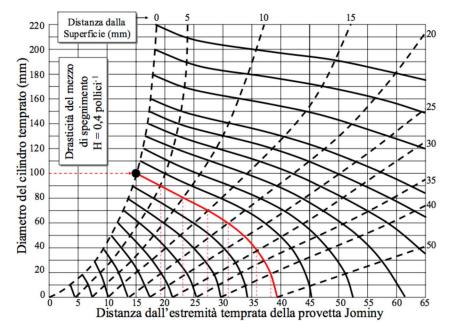
La curva 2 parte da una durezza inferiore a quella corrispondente alla curva 1 a causa di un minore tenore di C; inoltre la curva 2 decresce più rapidamente in virtù del minore tenore di elementi di lega.

È interesse del produttore avere bande Jominy più ampie possibili, in modo da non essere vincolato a rispettare limiti di composizione troppo ristretti e mettere meno elementi leganti (più costosi). Mentre l'interesse dell'utilizzatore e del progettista è esattamente l'opposto, cioè di avere un materiale con caratteristiche sempre riproducibili.

Si può immaginare di ricavare delle curve di temprabilità del materiale. Si forniscono dei valori di impatto di ogni elemento. È un procedimento empirico.

#### **CURVE DI GERBER E WISS**

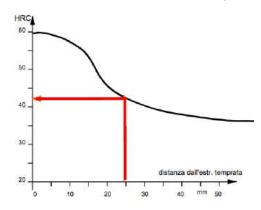
Mettono in relazione la distanza Jominy con la posizione in cui si verifica la stessa velocità di raffreddamento in una barra avente un diametro dato.



Il diagramma indica i punti con ugual durezza di provette Jominy e di tondi dello stesso acciaio con diametro fino a 220mm, riferiti a barre cilindriche, temprate in olio (H=0,4). L'olio è meno drastico dell'acqua → non determina tensioni residue moto elevate. Inoltre rispetto ai sali fusi non è così dannoso per il pezzo.

Noto il diametro della barra, si riporta questo valore sull'asse delle ordinate. Si interseca la curva corrispondente alla distanza dalla superficie esterna D = 0, sull'asse delle ascisse è possibile rilevare la distanza Jominy che realizza la stessa velocità di raffreddamento. Proseguendo sulla curva relativa al

diametro prescelto, è possibile rilevare le distanze Jominy corrispondenti a distanze di 5 mm dal bordo esterno, a 10 mm ecc., fino a quella relativa al centro della barra. Riportando le letture sulla curva Jominy del materiale, si può determinare la durezza relativa alle parti interessate.



In figura è riportata la determinazione della durezza di una barra avente diametro 80 mm, in una zona posta a metà raggio (distanza 20 mm dalla superficie esterna), raffreddata in olio (drasticità H=0,4).

## **TENSIONI DI TEMPRA**

Il passaggio da CFC a TCC è accompagnato da una variazione nel volume. In funzione della dimensione del pezzo si hanno delle zone in cui si hanno delle tensioni maggiori e altre con tensioni minori. La prima zona che subisce la trasformazione martensitica è la superficie, che quindi va in trazione mentre la zona centrale è in compressione. La dilatazione è fortemente contrastata dal materiale verso l'interno.

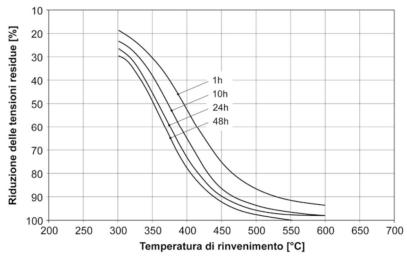
Trazione massima sulla superficie: possono innescarsi cricche se si ha un effetto di intaglio dovuto a lavorazioni meccaniche. Via via che ci si sposta nella zona centrale si ha una sollecitazione a compressione.

Il processo di perdita di C non è istantaneo ma avviene per la nucleazione dei carburi e la diffusione del C fuori dalla martensite.

#### 3. Eliminare austenite residua

Eseguendo rinvenimenti a T via via crescenti si ha aumento della resilienza e l'allungamento a rottura del materiale. Diminuisce la durezza e aumenta la resilienza.

A parità di tempo di trattamento, al crescere della T di rinvenimento si ha una riduzione delle tensioni residue. Considerando T e t:



La temperatura solitamente incide di più rispetto alla durata del trattamento.

Si può calcolare la durezza dopo il rinvenimento utilizzando l'equazione di Hollomon e Jaffe:

$$P = 1.8 * T * (C + \log_{10} t) * 10^{-3}$$

# 1,8 è detto parametro di H-J.

Questo metodo prevede come sarà la durezza in funzione della T di rinvenimento in K, del tempo di rinvenimento T espresso in h e della costante C con valore compreso tra 15 e 20.

Esistono dei fattori correttivi per l'equazione. In funzione dell'elemento legante si hanno dei parametri/valori più impattanti rispetto ad altri.

## Stadi di processo

- Primo stadio (80 160°C):
   La martensite con C < 0,2% non ha trasformazioni di fase, ma solo un addensamento di C presso le dislocazioni.</li>
   Se C > 0,2%, la martensite si porta a una concentrazione di C dello 0,2% per precipitazione del carburo ε (Fe2,4C).
- Secondo stadio (100 300°C):
   l'austenite residua si trasforma in bainite inferiore.
- Terzo stadio (250 400°C):
   la martensite con C = 0,2% e il carburo ε cominciano a trasformarsi in ferrite e cementite, formando la troostite di rinvenimento
- Quarto stadio (400 700°C):
   gli sferoidi minori di cementite accrescono quelli maggiori, dando origine alla sorbite di rinvenimento.
   Continuando oltre i 600°C, la ferrite ricristallizza in cristalli equiassici: la sorbite è una struttura caratterizzata da carburi con morfologia globulare e con ottime caratteristiche di tenacità.

Per un acciaio legato si può avere un quinto stadio: per  $T_{rinv} > 500$ °C e tenori elevati di elementi leganti si ha la precipitazione di carburi dei soli elementi metallici M (ad esempio, carburi con rapporti stechiometrici MC o M2C), con conseguente nuovo aumento della durezza: <u>DUREZZA SECONDARIA.</u>