

Appunti di Metallurgia e Materiali non Metallici

Mattia Ruffini

Febbraio 2022

Indice

1	Introduzione	4
1.1	Classificazione dei materiali	4
1.2	Alcuni cenni storici	5
2	Metallurgia	6
2.1	Fisica dei Metalli	7
3	Reticoli di Bravais	9
3.1	Reticoli compatti	10
3.2	Lacune	11
3.3	Materiali allotropici	12
3.4	I reticoli Ideali	12
3.4.1	Difetti di punto	13
3.5	Diffusione	15
3.6	Difetti di superficie	15
4	Proprietà meccaniche	17
4.1	Deformazione elastica	17
4.2	Deformazione plastica	19
4.3	Dislocazioni	20
4.4	Deformazione	22
4.5	Ricottura e Incrudimento	25
4.5.1	Ricottura	25
4.5.2	Incrudimento	26
4.6	Duttilità	27
4.7	Meccanismi di rafforzamento	27
4.7.1	Rafforzamento da particelle incoerenti	28
4.7.2	Rafforzamento da particelle coerenti	29
4.7.3	Rafforzamento da particelle semi-coerenti	29
4.7.4	Affinamento dei grani	29

5 Prove Meccaniche	31
5.1 Prova di Trazione Uniassiale	31
5.2 Durezza	34
5.2.1 HB (Brinell)	34
5.2.2 (HV) Prova Vickers	35
5.3 (HR) Prova Rockwell	36
6 Diagrammi di stato	38
6.1 Orizzontale eutettica	41
6.2 Orizzontale peritettica	42
7 Elementi solubili nel ferro	44
7.1 Diagrammi ternari	46
7.2 Composizione per alcuni acciai	47
7.3 Trattamenti termici	48
8 Solidificazione	49
8.1 Microsegregazione, macrosegregazione, omogeneizzazione . . .	51
9 Trasformazioni di fase	52
9.1 Se il solido è lamellare	54
9.2 Martensite	55
10 Curve di Bain	57
10.1 Curve T.T.T. (Trasformazione Temperatura Tempo)	57
10.1.1 Altri tipi di acciai	58
10.1.2 Altri elementi nella lega	58
10.2 Curve anisoterme	59
11 Altre prove meccaniche	62
11.1 Prova di Charpy o di resilienza	62
11.2 Fatica	64
12 Trattamenti termici	67
12.1 Trattamenti supercritici	67
12.2 Tempra	68
12.3 Trattamenti sub-critici	71
12.4 Temprabilità	72
13 Acciai da costruzione	75
13.1 Laminati a caldo e acciai per saldature	76
13.2 Acciai da Bonifica	77

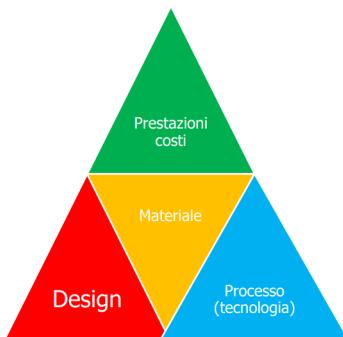
13.3 Acciai per molle	77
13.4 Acciai autotempranti	77
13.5 Nitridazione e cementazione	78
14 Acciai inossidabili	81
14.1 Altri elementi di lega	81
15 Alluminio e le sue leghe	87
15.1 Incrudimento per precipitazione	88
16 Materiali ceramici	89
16.1 Sinterizzazione	91
16.2 Frattura	94
16.3 Proprietà elettriche	95
16.4 Classificazione e produzione	95
17 Vetri	97
17.1 Silicati	98
17.2 Prodotti argillosi	102
17.3 Materiali ceramici avanzati	110
18 I polimeri	115
18.1 Classificazione	115
18.2 Microstruttura	117
18.2.1 Macromolecola	117
18.2.2 Cristallinità	118
18.3 Proprietà meccaniche	121

Capitolo 1

Introduzione

Un oggetto viene disegnato, lavorato e progettato a partire da alcune **funktionalità necessarie al nostro obiettivo**. Di conseguenza il materiale di un oggetto dice bene poco, perchè la scelta del materiale **deve essere accompagnata dalla funzione finale dell'oggetto**.

Nota che nasce da questi tempi è che **la scelta del materiale influenza l'impatto ambientale**.



1.1 Classificazione dei materiali

Esistono diversi tipi di materiali esistenti:

1. Metalli e leghe
2. Materiali polimerici
3. Materiali ceramici

4. Materiali compositi
5. Semiconduttori
6. Biomateriali
7. Trattamenti e rivestimenti superficiali

Tra tutte le caratteristiche che un materiale può avere quella principale è sicuramente la **densità**. Queste perchè da un punto di vista energetico costa di meno lavorare e trasportare un materiale con densità minore rispetto a quello con densità maggiore, si pensi al ferro con densità di 8 g/cc o l'alluminio (con un costo nettamente inferiore) con densità 2.7 g/cc .

1.2 Alcuni cenni storici

1903 Viene inventato il primo Aereo dai fratelli Wright costruito con un telaio in abete ed acciaio, le ali erano in tessuto/pelle. Innovazione molto importante dell'epoca era nella scelta del materiale del blocco motore, anziché essere costruito in ghisa era costruito in alluminio, dunque con un peso molto ridotto.

1915 Primo aereo completamente in metallo, con lamiera e tubi cavi.

1936 Introduzione delle materie plastiche, bassa densità, resistenza meccanica minore ma comunque rafforzabile, e trasparenza.

1950-1953 Utilizzo di leghe in Titanio, hanno una bassa densità ed elevate caratteristiche meccaniche.

1969 Nascono i primi compositi in carbonio.

1981 Utilizzo dei materiali ceramici in alcune applicazioni tecnologiche a causa delle loro proprietà meccaniche e dalla capacità di resistere ad alte temperature.

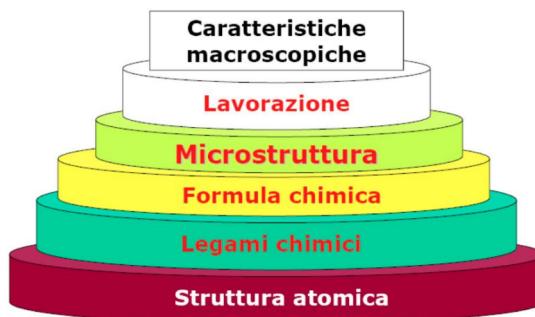
Capitolo 2

Metallurgia

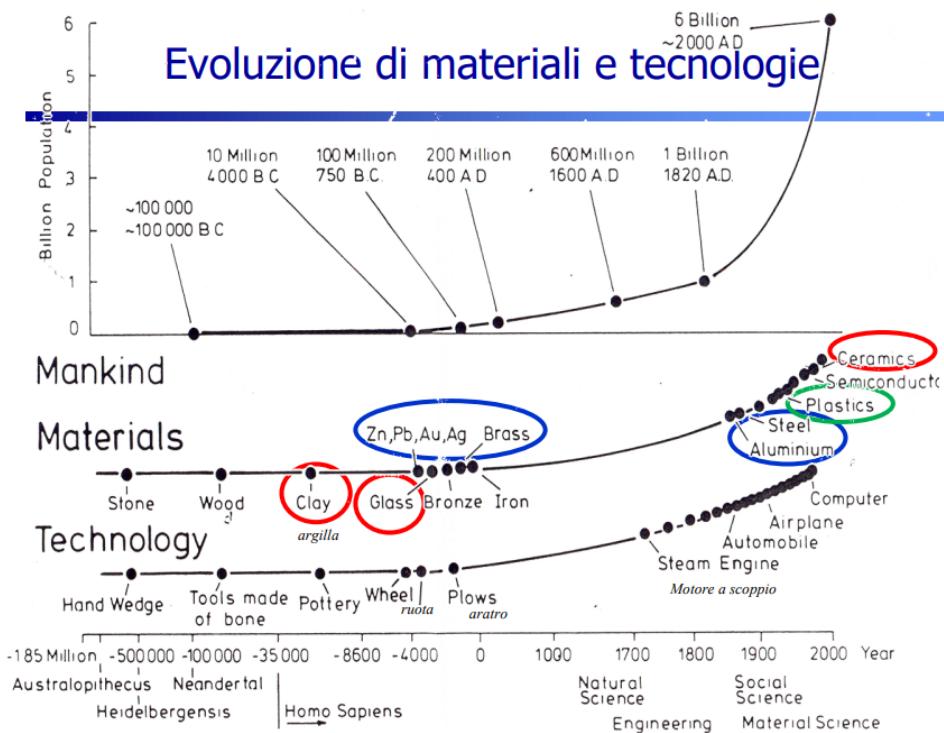
La metallurgia **studia i metalli e le loro caratteristiche/applicazioni.** Esistono tre tipi di metallurgia:

- Metallurgia chimica: studio e produzione dei metalli dalle materie prime;
- Metallurgia fisica: studia la struttura dei materiali metallici;
- Metallurgia meccanica: studia il comportamento dei materiali metallici se sottoposti a sforzo;

Le proprietà dei metalli sono date dalla loro struttura atomica, che ne influenza i legami chimici, la microstruttura, e lavorazione e produzione del metallo.



Evoluzione dei materiali e delle tecnologie Nell'antichità i primi materiali ad essere scoperti ed utilizzati nella lavorazione sono state le ceramiche come l'argilla. Dal grafico si può osservare come negli ultimi anni i materiali più innovativi sono state le ceramiche.



2.1 Fisica dei Metalli

La fisica dei metalli studia a livello atomico e microscopico le strutture di questi metalli, da cui derivano le proprietà macroscopiche. In particolare è **fondamentale il modo in cui gli atomi si legano tra di loro, e la loro disposizione nello spazio**. In chimica esistono tre tipi di legami:

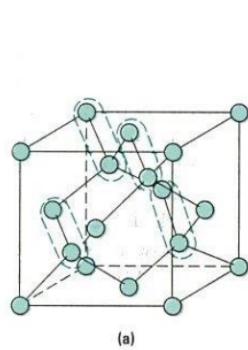
- legame ionico;
- legame covalente;
- legame metallico;

I primi due sono presenti nei **materiali ceramici**. Il legame covalente mette in condivisione gli elettroni tra gli atomi affinché i due atomi raggiungano lo stato più stabile, ovvero con energia interna minore. Il legame covalente è **direzionale**, ovvero fissa gli atomi che non sono mobili. Quindi il materiale costituito da legami covalenti **non avrà conducibilità termica ed elettrica**. Il legame covalente è un legame molto forte da rompere, quindi la temperatura per raggiungere il fuso è alta.

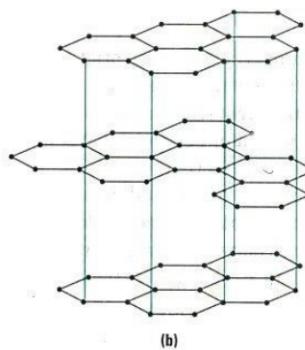
Nel legame ionico invece gli atomi sono cariche elettricamente, e si dispongono in modo da minimizzare l'energia del reticolo ionico: ogni ione è circondato da ioni di carica opposta. Per questo motivo il solido ionico non conduce la corrente elettrica e nemmeno il colore. Tuttavia ha una grande resistenza meccanica, perchè è difficile spostare gli ioni, perchè avendo la stessa carica si respingono. Per rompere il legame serve molta energia.

Il legame metallico invece è definito come cationi in un mare di elettroni. Gli **elettroni sono delocalizzati**, e questo produce conducibilità termica e elettrica. Il legame metallico non è direzionale, quindi il metallo può essere deformato e lavorato.

Oltre alle proprietà conferite dai legami è molto importante come un atomo si lega all'altro. Per esempio consideriamo il diamante e la grafite, che entrambi sono formati da atomi di carbonio ma legati in maniera differente.



Diamante



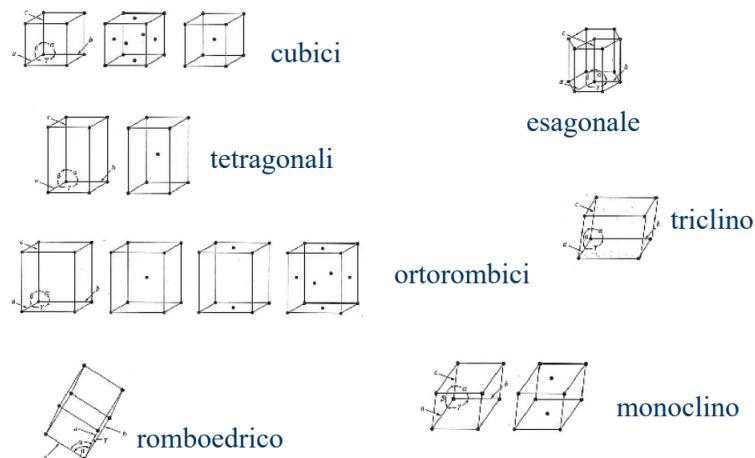
Grafite

Per quanto riguarda i materiali metallici o ceramici questi acquisiscono la loro struttura durante il passaggio da liquido a solido. Questo perchè i materiali ceramici e i polimeri sono **monocristallini** o sono formati da più cristalli, in questo caso sono detti **policristallini**. Nei policristallini i germi in fase solida sono distribuiti casualmente nel fuso, e i cristalli che si formano hanno dimensione e direzione casuali. Solitamente un cristallo nasce nell'ordine del micron (10^{-6}) mentre gli atomi sono nell'ordine dell'Angstrom ($A = 10^{-10}$).

Capitolo 3

Reticoli di Bravais

I alcuni solidi gli atomi si organizzano nello spazio attraverso strutture ben definite dal punto di vista geometrico. Questi pattern ripetitivi sono detti **Reticoli di Bravais**. In natura esistono solamente 14 tipi di reticoli:



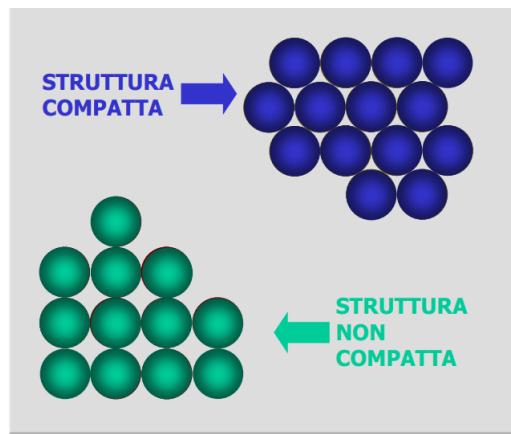
Le geometrie sono solamente 14 perchè gli atomi tendono alla struttura che minimizza l'energia interna del sistema, e l'energia ha un ordine a corto raggio. Ecco la definizione di reticolo ideale: **"in un reticolo l'intorno di ogni punto deve essere identico"**. La struttura di un reticolo quindi è limitata da condizioni molto stringenti dal punto di vista geometrico ma anche energetico, per questo se ne trovano solo 14. Ai fini di questo corso studieremo i reticoli:

- **Cubico corpo centrato** (CCC);
- **Cubico a facce centrate** (CFC);

- Esagonale compatto (HCP);

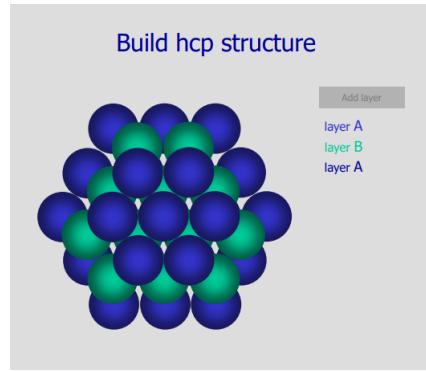
3.1 Reticoli compatti

Per minimizzare l'energia interna del sistema gli atomi tendono ad occupare uno spazio molto ridotto. Esistono due tipi di struttura: **compatta** o **non compatta**.

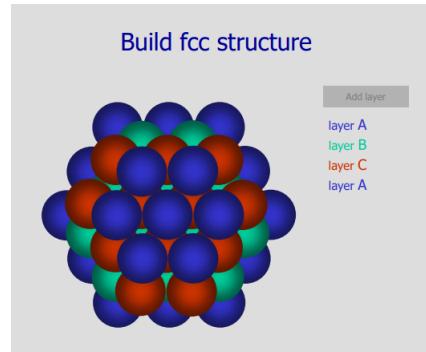


La struttura compatta è la struttura **con il massimo grado di occupazione nello spazio**. Banalmente per decidere quale solido è più compatto basta osservare quante sfere sono a contatto con le altre.

Struttura dell'esagonale compatto Per formare un solido con reticolo esagonale compatto possiamo immaginare di sovrapporre diversi layer, ognuno composto da atomi.



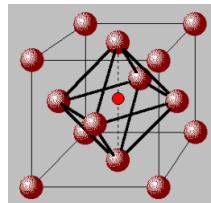
struttura del cubico a facce centrate Procediamo nel medesimo modo per quello esagonale compatto.



3.2 Lacune

All'interno dei reticolati, tra un atomo e l'altro ci sono degli spazi vuoti. Questi spazi sono detti **lacune**. Sono molto utili questi spazi perchè permettono l'avvelenamento nel caso di impurezze del solido oppure droggaggio se l'impurezza è inserita volontariamente. Ogni reticolo ha un diverso grado di occupazione, cioè il rapporto tra spazio occupato e volume della geometria: CCC 0.68 , CFC 0.74 , HCP 0.74 .

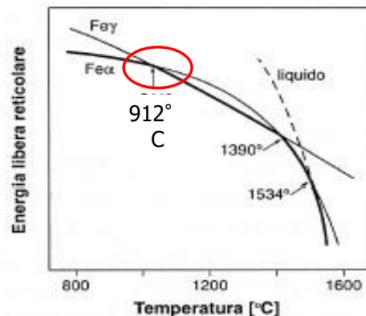
La lacuna più grande si trova nel reticolo con il grado di occupazione più alto, ovvero nel CFC, e in particolare è nel centro del cubo. La lacuna maggiore non è nel CCC perché le lacune sono equi-disposte tra di loro.



Le lacune, come detto precedentemente, **possono essere riempite**, per esempio, da materiali che non hanno una struttura cristallina.

3.3 Materiali allotropici

Un materiale Allotropico è definito come un materiale che hanno forme equivalenti al variare della temperatura, ovvero la loro struttura cristallina non è fissa, ma può cambiare. Uno di questi materiali è il ferro.



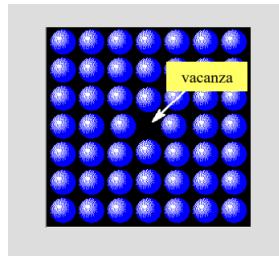
Il ferro dai 912 gradi ha un reticolo CFC, ed è detto Ferro γ , mentre al di spora dei 1290 gradi ha un reticolo CCC ed è chiamato Ferro α . Cambiando il suo reticolo, il ferro **cambia la sua predisposizione ad accettare altri elementi esterni**. Le lacune possono essere misurate a T costante, perché più la temperatura aumenta più il solido si dilata e le molecole vibrano maggiormente.

3.4 I reticoli Ideali

I reticoli non sono perfetti, ma hanno diverse imperfezioni. questi difetti si classificano in **difetti di punto, difetti di linea e difetti di superficie**.

3.4.1 Difetti di punto

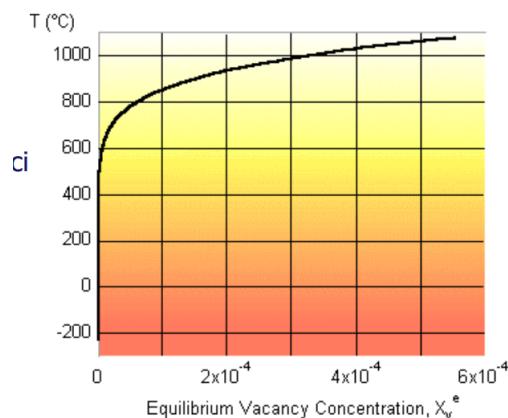
Vacanze Per vacanze si intende un posizione reticolare che dovrebbe essere ricoperta da un atomo per rispettare la definizione non è rispettata. Manca un atomo, che genera uno spazio vuoto **più grande delle lacune**. Le vacanze sono i difetti di punto più presenti. All'aumentare della T le vacanze aumentano, perché aumentano i gradi di libertà degli atomi.



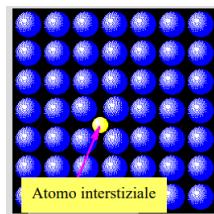
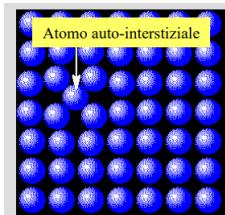
La legge che indica il numero di vacanze in funzione della temperatura è la seguente:

$$N_v = N e^{\frac{-Q_v}{kT}} \quad (3.1)$$

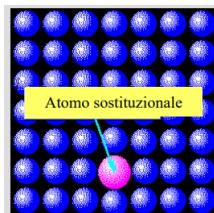
dove k è la costante di Boltzmann, N è il numero totale dei siti atomici e Q_v è l'energia di formazione.



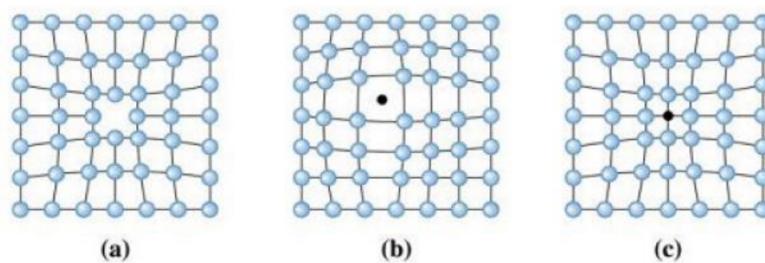
Atomi auto-interstiziali Sono atomi che si inseriscono nelle lacune di un reticolo. E' più probabile che le lacune possano essere riempite da atomi di specie diverse da quelle del reticolo (**atomi interstiziali**).



Atomi sostituzionali La posizione di un reticolo è occupata da un atomo di specie diversa. Rompe il reticolo ideale perché rompe il legame chimico.



Questi difetti causano la distorsione del reticolo fino ad un certo punto, oltre il quale il reticolo potrebbe rompersi.



3.5 Diffusione

La **diffusione** è un meccanismo che permette ad atomi di una specie ad entrare nei reticolati di specie diverse. E' uno dei fenomeni che permette di formare le leghe metalliche. Gli atomi in particolare **si insediano in reticolati che presentano dei difetti**, in particolare vacanze e lacune interstiziali. Il sistema tende ad un minimo di energia, quindi cerca di riempire tutti gli spazi vuoti. La diffusione dipende da molti fattori: per quanto tempo i materiali stanno a contatto, quanti atomi possono entrare nel reticolo, dipende dalla temperatura...

Uno degli ostacoli della diffusione è **l'energia che deve essere immessa al sistema in modo che inizi la diffusione**. In particolare per materiali con molte vacanze l'energia di attivazione è maggiore, in quanto hanno dimensione maggiore (per esempio rispetto i siti interstiziali) e dunque sono più difficili da spostare.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

è l'equazione che indica il coefficiente di un materiale. **Più è alta la T più è alto il coefficiente di diffusione**. Lo si vede nel ferro che fino a 912 deg ha un reticolo CCC, quando cambia a CFC il coefficiente di diffusione scende rapidamente. Questo perchè nei CFC ha un fattore di compattazione atomica di 0.74 contro lo 0.68 del CCC e **meno denso è il reticolo più è presente diffusione**. Per questo motivo un reticolo CFC (meno denso del CCC) ha una diffusione minore. Anche **il meccanismo di diffusione** è fondamentale nella velocità della diffusione: più veloce con siti interstiziali mentre più lento con vacanze.

La diffusione dipende anche da fattori come i legami, il tipo di solido ecc. In generale si ha **diffusione rapida quando** si ha: solido amorfo, reticolati con FCA basso, legami deboli, atomi diffondenti di piccole dimensioni e molti siti interstiziali. Invece si ha **diffusione lenta quando**: legami forti, alto FCA.

3.6 Difetti di superficie

La superficie di un solido formato da reticolati ha dei difetti. Il germe di reticolato che si espande e forma il solido può avere diverse inclinazioni e direzioni all'interno del solido: quando i solidi formati da due germi cristallini con

diversa direzione si incontrano si ha un **bordo di grano**: la zona tra i grani di un solido reticolare. Pocichè il sistema tende alla minima energia, per minimizzare l'energia i due grani cercano di unirsi tra di loro.

Per esempio se mettiamo un solido a circa $0.75T_{fus}$ i bordi di grano cercano di sparire, e tende a prevalere il grano con una maggiore importanza, mentre gli altri spariscono. Esistono diversi tipi di grani, come i **grani grossolani**, che sono grani molto grossi ma che hanno proprietà meccaniche peggiori. La formazione di un grano dipende da come vengono orientati i flussi termici.

Capitolo 4

Proprietà meccaniche

In metallurgia si studiano le proprietà dei solidi sottoposte ad una sollecitazione meccanica. Le **caratteristiche meccaniche** dei metalli sono: **resistenza, durezza, rigidità, duttilità**. Poichè l'effetto finale del pezzo è dato dal materiale assieme alla sua forma e lavorazione, spesso la forma è a stretto contatto con le proprietà meccaniche, però in questo momento ci concentriamo sul materiale.

Le **condizioni di carico** sono: **trazione, compressione, taglio, torsione, flessione**. Queste sono forze semplici, ma che se composte assieme formano forze complesse a cui i pezzi possono essere sottoposti. In particolare si misurano le forze che agiscono su aree:

$$S_{forzo} = \frac{Forza}{Area} = \frac{[N]}{[mm^2]} = [MPa] \quad (4.1)$$

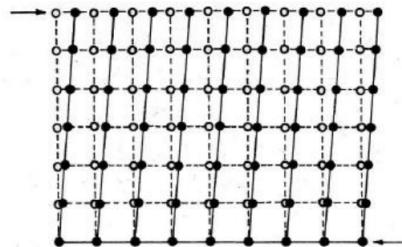
Inoltre la trazione e la compressione sono chiamate con σ_T, σ_P , mentre le sollecitazioni non assiali sono denominate con la lettera greca τ . Si può calcolare nelle forze di trazione e compressione la deformazione di un solido:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.2)$$

Se la deformazione è temporanea è detta **elastica**, altrimenti se è permanente è detta **plastica**.

4.1 Deformazione elastica

La deformazione elastica avviene spostando "leggermente" i piani dei reticoli uno rispetto all'altro senza che i legami degli atomi si rompano, anzi sono



questi che permettono che fino ad una certa sollecitazione limite la deformazione sia elastica. Finita la sollecitazione gli atomi tornano nella posizione iniziale.

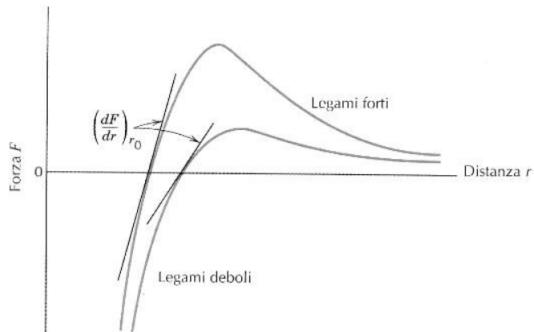
La deformazione ϵ di un materiale è legata allo sforzo σ dalla **Legge di Hooke**:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (4.3)$$

dove E è il modulo elastico, o **modulo di Young** ed è una caratteristica del metallo che si misura in Giga Pascal. Il modulo di Young è una caratteristica del fondamentale, **maggior è il suo valore, maggiore è la rigidezza del materiale**. Il modulo di Young è proporzionale a $\frac{\Delta F}{\Delta r}$. Infatti sono vere le seguenti uguaglianze ricordando l'equazione 4.2 :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sigma}{\epsilon} \\ E &= \frac{F/A}{\Delta l/l_0} \\ E &= \frac{l_0}{A} \frac{dF}{dt} = k \frac{dF}{dt} \end{aligned}$$

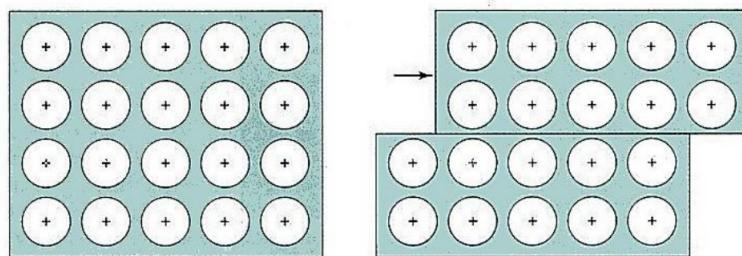
quindi il modulo di Young è il coefficiente angolare della retta tangente alla curva della forza di legame in funzione della distanza:



La deformazione che avviene prima delle rottura dei legami avviene in un **campo elastico limitato**.

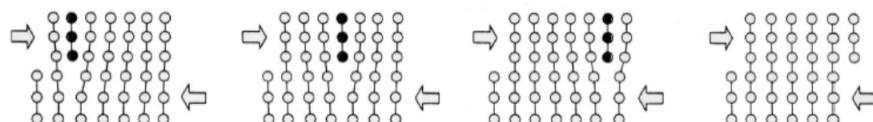
4.2 Deformazione plastica

Anche nelle deformazioni plastiche accade circa lo stesso: un piano del reticolo scorre rispetto all'altro, ma finita la sollecitazione gli atomi non ritornano nella posizione iniziale.



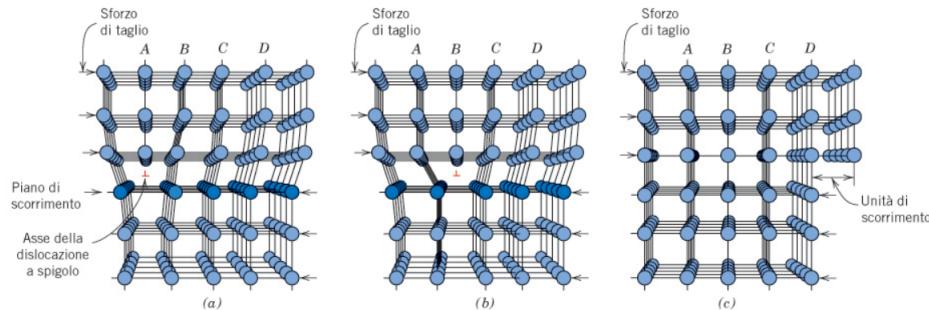
Un materiale metallico **si deforma senza rottura** (cosa che avviene nei materiali ceramici) **perchè l'intorno di ogni punto è identico**. Affinchè si verifichi una deformazione plastica ogni legame ei piani di un reticolo si rompono e successivamente si riformano. Tuttavia sperimentalmente si osserva che l'energia necessaria per deformare un materiale è in realtà di tre ordini di grandezza minore.

A causa dei difetti presenti nel reticolo cristallino, non si rompono tutti legami di un reticolo per poi riformarsi, ma il reticolo progressivamente alla deformazione riempie i difetti.



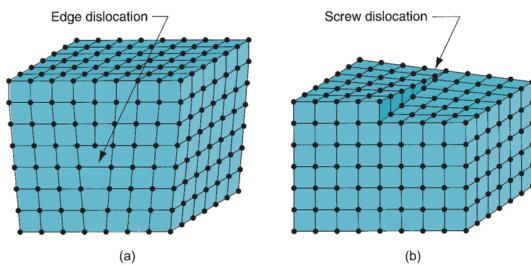
Questi difetti del reticolo che vengono "aggiustati" sono chiamati **difetti lineari**, dove la linea è la proiezione del semipiano "in più". Sono delle **dislocazioni**. Quando il semipiano arriva a bordo cristallo si ha la deformazione del solido, e la rottura dei legami del cristallo avviene in corrispondenza delle dislocazioni.

4.3 Dislocazioni

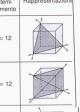


Le dislocazioni sono responsabili della deformazione meccanica. Sono linee di imperfezioni nel cristallo introdotte durante la solidificazione o quando il materiale è deformato permanentemente. Macroscopicamente la deformazione è **omogenea** ma microscopicamente **disomogenea**: banalmente ad occhio nudo non vediamo i "gradini" causati dalla deformazione di un reticolo. Le dislocazioni si muovono per piani di **massima compattazione**. Esistono poi diversi tipi di dislocazioni:

1. Dislocazioni a spigolo ;
2. Dislocazioni a vite ;
3. Dislocazioni miste ;
4. Dislocazioni ad anello ;



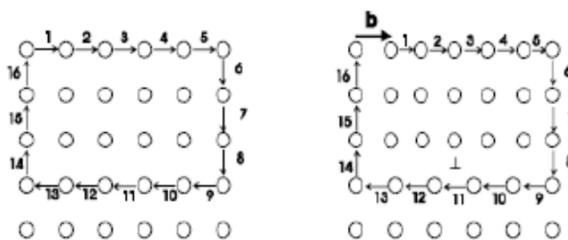
Le dislocazioni possono essere utili durante la lavorazione del materiale, ma anche da evitare quando il pezzo è finito, in quanto possono causare la deformazione del materiale.

Reticolo	Metalli	Piani d'occorrenza	Dirzioni di ocorrerenza	Numero dei sistemi di ocorrerenza	Rappresentazione
C.F.C.	Cu, Al, Ni, Pb, Ag, Au, Ti, ecc.	(111) 4	<110> 3	4 x 3 = 12	
	Fe, Ni, W, Mo, Zirconio, ecc.	(110) 6	<111> 2	6 x 2 = 12	
C.C.C.	Fe-n, Fe-W, Fe-Ni, Na	(112) 12	<111> 1	12 x 1 = 12	
	Fe-n, W	(122) 24	<111> 1	24 x 1 = 24	
E.C.	Ca, Zn, Mn, Ti, Ba, ecc.	(0001) 1	<1120> 3	1 x 3 = 3	
Ti		(0110) 3	<0112> 1	3 x 1 = 3	
Ti, Mg		(0111) 6	<2110> 1	6 x 1 = 6	

Sistema esagonale compatto

Piani di massima compattazione

Vettori di Burgers Nel modello fisico le dislocazioni sono associate ad un vettore detto **vettore di Burgers**. Questo vettore si trova paragonando il reticolo perfetto con uno con una dislocazione, e disegnando il **circuito di Burgers**.



Due dislocazioni con verso opposto che si incontrano annullano il difetto (formano in quel punto un reticolo perfetto), se invece hanno lo stesso segno **si respingono**.

Le dislocazioni a spigolo si muovono per moto di vacanze, quelle a vite invece per moto di interstiziali. Le dislocazioni inoltre **non possono terminare in mezzo al cristallo** ma terminano sulla superficie, su altre dislocazioni e **su se stesse**. Quando le dislocazioni a spigolo trovano una vacanza, queste **saltano di piano**, generando una deformazione obliqua. Le dislocazioni a vite formano una deformazione ortogonale a quella di spigolo: quando una dislocazione a vite e una a spigolo si incontrano queste si annullano vicendevolmente. Come si vede dall'immagine ?? con un microscopio elettronico osservano un solido con reticolli CCC, si vedono distintamente le linee dei piani di dislocazione (che sono i piani con massima compattazione).

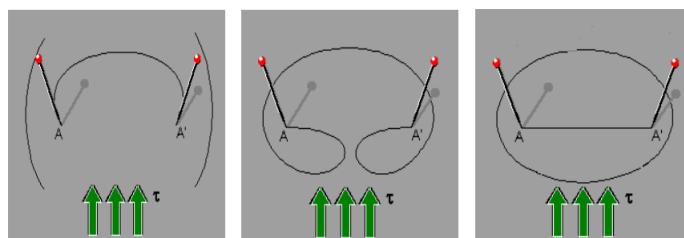
Sorgenti di Frank e Reed Quanto misuro il numero di dislocazioni per centimetro quadrato queste sono tra 10^4 e 10^6 . Per spiegare la facilità della deformazione si ha bisogno di un numero tra 10^{10} e 10^{11} di dislocazioni.



Questo si spiega perchè mentre si deforma un solido metallico **aumenta il numero di dislocazioni**. Sono chiamate **sorgenti di Frank e Reed** i punti in cui da una dislocazione sottoposta ad una sollecitazione ne vengono generate altre.

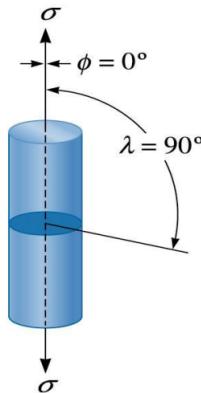
1. La dislocazione inizialmente è rettilinea;
2. La dislocazione è sottoposta ad una sollecitazione ortogonale ad essa, inizia ad incurvarsi in quanto non esiste una posizione di equilibrio stabile per essa;
3. Quando la dislocazione raggiunge il punto critico ha una forma circolare che si espande. Una parte della dislocazione originaria invece riforma la dislocazione iniziale, quindi questo processo può essere ripetuto;

E' lo stesso principio per cui piegando più volte un filo di ferro questo si rompe, senza utilizzare una pinza.



4.4 Deformazione

La priva di trazione è uno dei parametri fondamentali che influenza la scelta dei materiali. Se consideriamo un cilindro di prova, applico una sollecitazione diretta sull'asse.



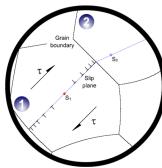
Materiale monocristallino Un materiale cristallino si forma quando nel fuso di un metallo è presente un germe solido, e durante il raffreddamento devo controllare che sia solo uno il cristallo che si vada a formare. Il cilindretto è formato in modo che i **piani di massima compattazione siano ortogonali alla sollecitazione applicata**. Una volta superato il campo elastico, nel cilindretto si attiva il meccanismo di deformazione plastica prima di rompersi.

Un concetto fondamentale è il seguente: **il solido si deforma attraverso il movimento delle dislocazioni sul piano di massima compattazione sottoposta ad una sollecitazione di taglio**. Di conseguenza nel cilindretto in figura essendo i piani di massima compattazione ortogonali alla sollecitazione, non può essere applicata una sollecitazione di taglio, dunque le dislocazioni non si muovono e il solido non si deforma: **si ha la rottura del campione**.

Se i piani di massima compattazione **non sono ortogonali** allora c'è una componente di taglio che muove le dislocazioni e il solido si deforma.



Metalli policristallini In questi metalli sono presenti più cristalli, ma ciò che succede è analogo. Saranno le dislocazioni dei cristalli **con un'orientazione simile a quella della sollecitazione a muoversi per prime**.



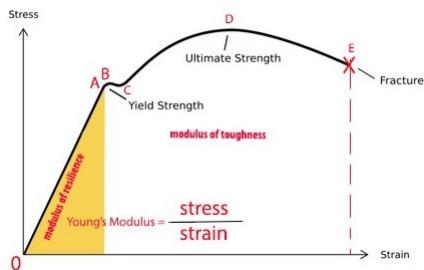
In questo movimento le dislocazioni **si spostano fino ai bordi di grano**. Poichè le dislocazioni dello stesso segno tendono a respingersi, si crea un **campo di sforzo** causato dalle dislocazioni nel bordo di grano. Contemporaneamente potrebbe accadere che quando le dislocazioni di un cristallo si spostano lo sforzo percepito dal cristallo diminuisce e diventa conveniente per un altro cristallo deformarsi.

Alla fine si avrà un solido deformato perchè le dislocazioni si sono spostate tutte ai bordi di grano. Nel campo elastico le dislocazioni rimangono, mentre nella deformazione plastica queste si spostano lungo i piani di massima compattazione se sottoposte ad una sollecitazione di taglio.



E' importante ricordarsi che nel campo elastico poichè le dislocazioni non si muovono, la deformazione è reversibile. Ad un certo punto, superato il campo elastico inizia la deformazione del pezzo, e poichè le dislocazioni si spostano la deformazione è irreversibile. Nell'osservare lo sforzo applicato e la deformazione si ha una massimo, dove **gli sforzi si localizzano ed inizia la strizione** (in qualche punto del provino la sua sezione diminuisce a causa dell'elevata deformazione). Infine si ha la rottura del pezzo: si è formata **una foresta di dislocazioni che non riescono più a muoversi** a causa dell'elevato numero di esse, dunque il provino si rompe.

E' interessante notare come nel grafico il modulo di Young E rimane costante nel campo elastico (coefficiente angolare della retta) in quanto è una proprietà costante del materiale.



4.5 Ricotture e Incrudimento

4.5.1 Ricottura

Esistono dei modi per recuperare il materiale e diminuire il numero di dislocazioni. Uno di questi è eseguire una **ricottura**, cioè scaldare il metallo, perchè scaldandolo:

- Aumentano i gradi di libertà;
- I bordi di grano aumentano;
- Saltano le dislocazioni da un piano all'altro e si annullano vicendevolmente;

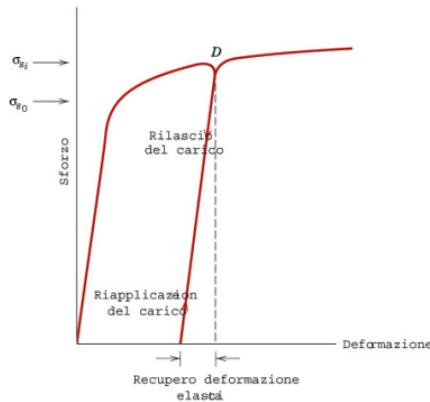
L'operazione di ricottura è abbastanza complessa, ed è suddivisa in tre stadi.

Recovery E' la fase iniziale del processo. In questo stadio lo stato policristallino del metallo non cambia, ma le dislocazioni si riorganizzano distribuendosi lungo particolari direzioni, con una riduzione dell'energia interna causata dalle molte dislocazioni presenti ai bordi di grano. Le dislocazioni, quando si riallineano vanno a delimitare regioni del grano prive di difetti, dette **celle o sotto-grani**.

Ricristallizzazione In questo processo i sotto-grani diventano dei grani, dunque si ha la crescita di questi a discapito dei grani difettosi, e alla fine si ha la scomparsa di tutti i grani e le dislocazioni in essi. La temperatura alla quale si esegue questo processo è inversamente proporzionale alla deformazione imposta al metallo. Non si ha ancora un monocristallo ma ci sono grani che possono essere più o meno grandi (in base all'esposizione di tale processo)

Crescita del grano Con il tempo e ad una certa temperatura le dimensioni dei grani aumentano. Più è lunga l'esposizione a tale processo più si tende ad un monocristallo perfetto.

4.5.2 Incrudimento



Una volta che un materiale è sottoposto a trazione e lo metto a riposo, questo recupera le proprietà elastiche. Quando da riposo lo metto in trazione, il **carico necessario per deformarlo è aumentato**. Questo fenomeno è detto **incrudimento**, ed è causato dal numero di dislocazioni che si sono moltiplicate dalle sorgenti di Frank e Reed. A causa delle molteplici dislocazioni e dal campo di sforzo che generano le une sulle altre (cercano di respingersi) avvicinare le deformazioni al bordo di grano sarà più difficile.

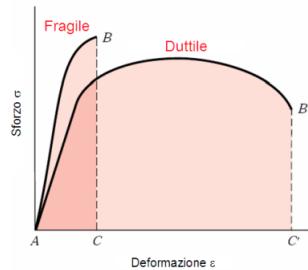
E' un tipo di applicazione utile nei metalli puri o in alcune leghe monofasiche come gli acciai inossidabili austentici.

$$\sigma = k \varepsilon^n$$

Materiale	Trattamento	n	k [MPa]
Acc. 0.5% C	Ricotto	0.26	530
Acc. 0.6% C	Bonif. 540 °C	0.10	1570
Acc. 0.6% C	Bonif. 705 °C	0.19	1230
Rame	Ricotto	0.54	320
Ottone	Ricotto	0.49	900

4.6 Duttilità

La duttilità è la capacità del materiale di deformarsi plasticamente. Graficamente equivale all'area sottesa del grafico sforzo/deformazione.



La rottura duttile si forma tramite quando dei micro-vuoti detti **dimple** si accumulano all'interno del reticolo e tendono ad unirsi, ed è possibile vederli sulla superficie. Se il tipo di rottura è fragile, si vedono sulla superficie di rottura i bordi di grano della superficie.

4.7 Meccanismi di rafforzamento

I meccanismi di rafforzamento sono necessari perché **riducono la deformabilità** di un metallo, riducendo la mobilità delle dislocazioni attraverso degli ostacoli nella struttura del reticolo e nei grani. Esistono diversi tipi di ostacoli:

- bordi di grano;
- altre dislocazioni;
- atomi sostituzioni;
- particelle deformabili;
- particelle indeformabili;

Durante i processi di produzione dei metalli, capita sovente che rimangano **delle impurezze**, che rimangano all'interno del metallo,. Con l'abbassare delle temperature queste impurezze "precipitano" e formano degli "ostacoli" alle dislocazioni. Questi ostacoli fanno sì che le dislocazioni: o hanno abbastanza energia per fare un salto di piano, o vengono bloccate. Le dislocazioni inoltre creano dei **campi di sforzo**, che comprimono (dove è presente il piano in più) o mettono in trazione (dove manca il piano in più) il reticolo.

Con il processo di deformazione plastica da 10^6 si passa a 10^{11} dislocazioni, dunque il campo di sforzo all'interno dei reticolli aumenta. Questo fa sì che sia più difficile "spostare" le dislocazioni, dunque aumenta la resistenza al carico di un metallo, tuttavia diminuiscono le caratteristiche di duttilità, il che rende il metallo "più fragile".

Aggiunta di un secondo metallo Quando si aggiunge un altro metallo, si ha **una distorsione del reticolo cristallino**. Affinchè questo sia possibile ci sono dei vincoli geometrici e elettrici. Geometrico perché la **la differenza di dei raggi atomici deve differire di al più 15%**. Elettrici perché gli atomi devono avere la stessa carica. Queste regole prendono il nome di Regole di **Hume-Rothery**.

Rafforzamento per atomi interstiziali o sostituzionali Nel caso di soluzioni con soluzioni solide interstiziali gli atomi esterni devono avere un raggio atomico molto più piccolo. La distorsione del reticolo dipende dal raggio dell'atomo. Essendo la sostituzione interstiziale un ostacolo alle dislocazioni, questa conferisce al metallo un carico di snervamento maggiore, ma rende il materiale fragile.

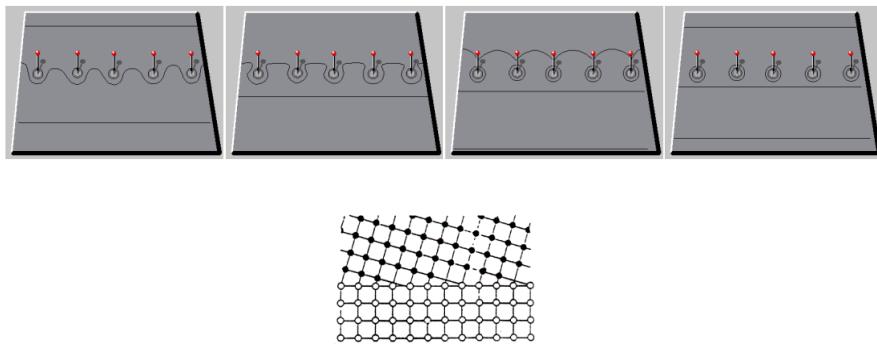
Tra atomo in posizione interstiziale e l'atomo sostituzionale, **sono i primi a rafforzare maggiormente il metallo, in quanto deformato maggiormente il reticolo**.

Inoltre ci sono differenze per quanto riguarda **i reticolli di tali atomi esterni**, in quanto l'interazione con reticolli diverse conferisce diverse proprietà.

Soluzioni solide Si parla di soluzioni solide quando un elemento esterno è "solubile" all'interno del reticolo di un metallo. Nei composti **intermetallici** gli atomi si dispongono in modo ordinato e in rapporto stechiometrico.

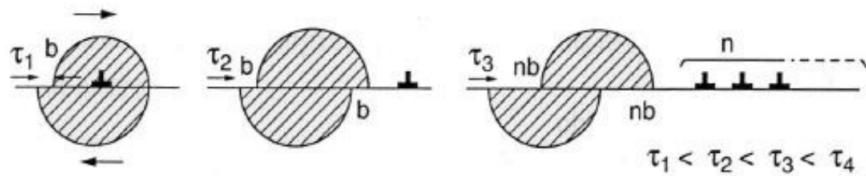
4.7.1 Rafforzamento da particelle incoerenti

Le particelle degli atomi esterni sono dette **incoerenti** quando il loro reticolo è completamente differente da quello del metallo. Quando le dislocazioni del metallo cercano di attraversare le particelle incoerenti, queste non riescono ad attraversarli e sono costrette a formare delle **dislocazioni ad anello** attorno a tali particelle. Il problema sorge quando le dislocazioni ad anello sulle particelle incoerenti diventano troppe, e dunque si ha la rottura del reticolo: il metallo diventa fragile.



4.7.2 Rafforzamento da particelle coerenti

Si chiamano particelle coerenti le particelle il cui reticolo è identico a quello del metallo. Le particelle coerenti **si oppongono al moto** delle dislocazioni, pur lasciandosi attraversare, dunque il metallo nel complesso aumenta il suo carico di snervamento, ma non come per le particelle incoerenti.



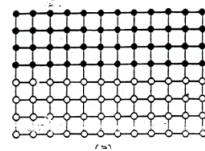
4.7.3 Rafforzamento da particelle semi-coerenti

Le particelle semi-coerenti hanno un solo parametro del reticolo identico a quello della matrice. Quindi queste particelle **rallentano notevolmente** il moto delle dislocazioni pur non fermandolo. Carico di snervamento maggiore per particelle incoerenti, seguono le semi-coerenti e infine si hanno le coerenti.

Un esempio di lega è l'alluminio con il rame, che appena formato ha un carico di rottura molto basso. Tuttavia, essendo il reticolo in movimento il rame si posiziona all'interno dei microvuoti *dimple* che si formano con il movimento delle dislocazioni. Dunque si forma il **duralluminio**, un materiale con un carico di snervamento maggiore ma fragile.

4.7.4 Affinamento dei grani

Tanto più i grani sono piccoli tanto è maggiore l'effetto di ostacolo al movimento delle dislocazioni. La legge di **Hall-Petch** indica quale sforzo neces-



sario per deformare un grano in base al diametro dei grani:

$$\sigma = \sigma_{int} + kd^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

dove σ_{int} è la resistenza interna tra i bordi di grano. Un vantaggio dell'affinamento dei bordi di grano è che **aumenta il carico di snervamento senza infragilire**. I bordi di grano possono essere controllati o nel momento di fusione, oppure se il materiale è **allotropico** (come il ferro) i grani possono essere modificati senza portare a fusione il solido.

Capitolo 5

Prove Meccaniche

Le prove meccaniche sono prove standardizzate che sono compiute per definire il campo di impiego di un certo materiale. Esistono diversi tipi di prove meccaniche: statiche, impulsive, cicliche e a carico costante. Come primo caso studiamo la prova di trazione. Le prove meccaniche **studiano le proprietà intrinseche del materiale**, cioè indipendenti dalla geometria del pezzo.

5.1 Prova di Trazione Uniassiale

E' una delle più importanti prove meccaniche ed è anche una prova **distruttiva**, ovvero alla fine della prova si ha la rottura del pezzo. La prova di trazione uniassiale consiste nell'applicare al provino una forza che tende ad aumentare progressivamente. Sul provino quindi si misura una deformazione $\Delta L = L - L_0$.

Un provino è costituito da zone dette **a ferraggi**, che sono le parti che si attaccano al macchinario, e una **sezione utile**, ovvero la sezione su cui si attacca l'**estensimetro** e si misura la deformazione. Le dimensioni del provino seguono delle norme **ISO 6892-1** e **ASMT A370**. I provini con sezioni circolari si dividono in:

- **Provini corti**: tratto utile uguale a 5 volte il diametro della sezione;
- **Provini lunghi**: tratto utile pari a 10 volte il diametro della sezione;

La macchina per le prove di trazione è composta da una **cella di carico che applica la forza, estensimetro**. Una volta arrivati al tratto utile di deformazione l'estensimetro deve essere tolto, perchè il pezzo si rompe e di

conseguenza si romperebbe anche l'estensimetro.

Per eliminare i vincoli geometrici anzichè osservare il grafico forza/spostamento relativo si osserva il grafico **sforzo/deformazione percentuale** (σ/ϵ). Esistono diversi tipi di deformazione:

1. **Piccole deformazioni**: reversibili, appartengono al campo elastico;
2. **Grandi deformazioni**: irreversibili, ormai le dislocazioni si sono spostate, sono plastiche;
3. **Strizione**: il fenomeno per cui la sezione del campione inizia a diminuire, e il pezzo sta per rompersi.

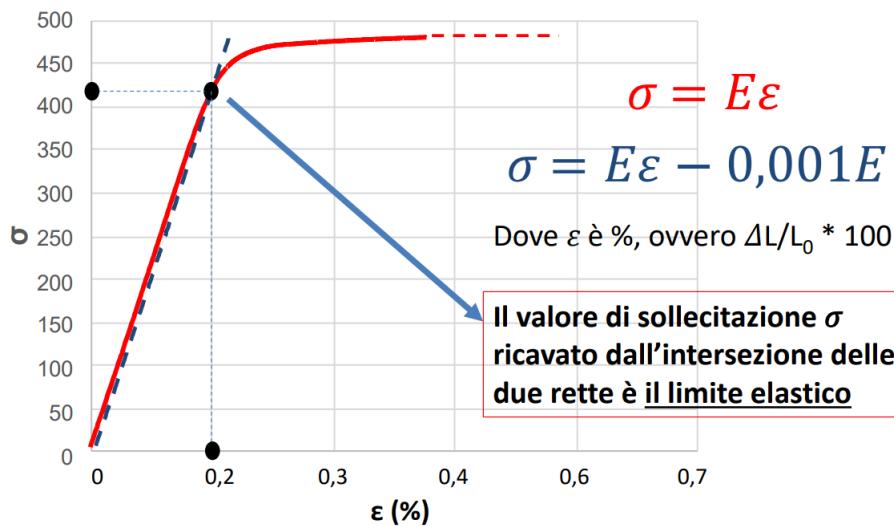
Dal punto di vista pratico bisogna rimanere nelle grandi deformazioni, perchè alla strizione il materiale è come se fosse già rotto.

Grafico sforzo/deformazione Nel primo tratto del grafico le deformazioni sono nel campo elastico, quindi vale la legge di Hooke:

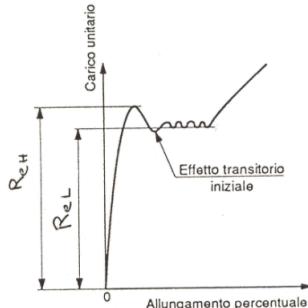
$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (5.1)$$

dove E è il modulo di Young ed è il coefficiente angolare della retta. Il modulo di Young è legato al reticolo cristallino, decresce con la temperatura, ed è indipendente dall'incrudimento e dai trattamenti termici. Il materiale con E maggiore è l'acciaio: $E = 10^{11} Pa$

Limite Elastico Definito come il carico massimo per il quale il comportamento del materiale è elastico. Da $\epsilon = 0.001$ si traccia una retta con pendenza pari a quella del tratto elastico. La sollecitazione all'intersezione della retta con la curva è il limite elastico.



Snervamento Marcato e Graduale Scostamento dal comportamento lineare quando il carico viene aumentato oltre un certo limite. È causato dall'inizio del movimento delle dislocazioni nel reticolo cristallino. La causa è la rottura di legami chimici tra atomi adiacenti, con la formazione di nuovi legami.



Si entra nelle grandi deformazioni quando la deformazione residua dopo la rimozione del plastico è dello 0.2%.

Carico di Rottura Si ha carico di rottura quando lo sforzo raggiunge il limite massimo. Questo limite non viene più separato perché la sezione subisce la strizione ed è instabile. Quindi dal punto di vista ingegneristico è come se fosse già rotto.

Il fenomeno di **necking** è il sintomo della strizione, cioè da quel punto si ha un'instabilità nel campione. Quando il grafico finisce il campione si è rotto. La curva del grafico è **nominale** ovvero si considera la sezione

iniziale uguale a quella finale. E' un aspetto molto importante perché in realtà non accade così per la strizione, infatti prima del carico di rottura l'approssimazione è accettabile.

Alcuni parametri importanti sono l'**allungamento percentuale** e il **coefficiente di strizione**.

$$A\% = \frac{l_u - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (5.2)$$

$$z\% = \frac{s_0 - s_f}{s_0} \cdot 100 \quad (5.3)$$

5.2 Durezza

La durezza è una caratteristica fondamentale del materiale. E' interpretabile dall'utilizzatore. La durezza è definita come **la resistenza di un materiale alla penetrazione**. La durezza influenza la resistenza a **incisioni, tagli, corrosione e all'usura**. La durezza maggiore è quella del diamante, la minore quella del talco.

Per trovare la durezza di un materiale esistono diversi tipi di prove come *rimbalzo, taglio, abrasione, erosione, smorzamento ecc*, tuttavia le più importanti sono quelle **statiche**, a causa della loro velocità di impiego e affidabilità. Esistono tre tipi diversi di prove statiche: **Brinell, Vickers, Rockwell**. Sono diverse per il loro tipo di **penetratore**, le **condizioni** e il **tipo di misura**.

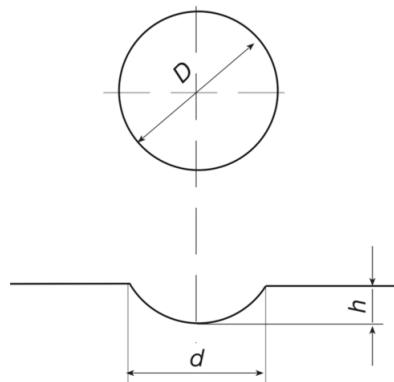
5.2.1 HB (Brinell)

Nella prova Brinell si utilizza un penetratore di tipo **sferico in acciaio indurito o carburo di tungsteno**. La prova HB non è fatta per materiali molto duri, anche a causa della forma del penetratore. Nella prova HB si misura sulla superficie testata il diametro dell'impronta lasciata dal penetratore.

Il diametro del puntatore è solitamente da 1, 2, 5, 10mm. Il carico va dai 300 – 500kg, con un tempo dai dieci/trenta secondi.

In generale si considera una prova ben considerata se

$$0.25D < d0.50D$$



Inoltre il valore della durezza è dato da:

$$HB = \frac{2F}{\pi D^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)} \quad (5.4)$$

$$HB = 0.102 \cdot \frac{2F}{\pi D^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)} \quad (5.5)$$

dove la prima se F è in kg, la seconda se F è in Newton.

In generale si ha che

$$0.102 \cdot \frac{F}{D^2} = \text{cost} \quad (5.6)$$

questa costante dipende dal materiale. Per esempio 30 per il ferro, 10 per il rame.

Secondo la norma **UNI EN ISO 6506-1** lo spessore del materiale deve essere almeno 8 volte l'altezza dell'impronta lasciata dalla sfera, altrimenti entrano in gioco fenomeni come le dislocazioni che modificano la durezza. Per la durezza HB (**gli acciai**) inoltre vale che:

$$R_m = 3.3 H_b \quad (5.7)$$

La prova di Brinell è semplice e affidabile, ma è distruttiva e non c'è una proporzionalità tra penetratori con un diametro diverso. E' necessario un lettore 20x per leggere il diametro dell'impronta.

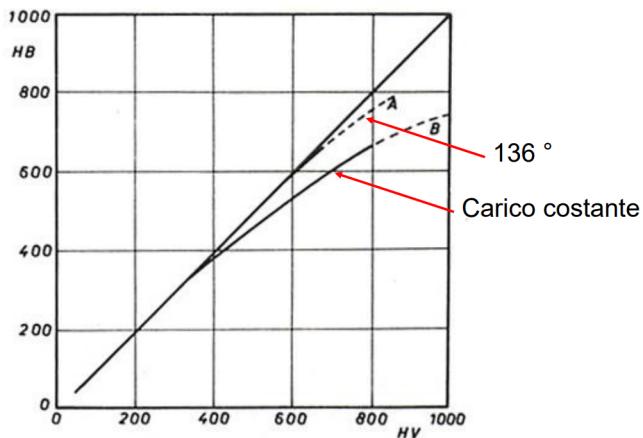
5.2.2 (HV) Prova Vickers

E' utilizzata per materiali più duri rispetto quelli testati dalla prova Brinell. Il penetratore è a **piramide con base quadrata**. L'angolo interno della

piramide deve essere di 136 gradi. Si misura sulla superficie del materiale la distanza:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (5.8)$$

cioè la media delle due diagonali. La prova Vickers può essere utilizzata per misurare la **microdurezza**, ovvero la durezza di materiali che hanno due fasi differenti. E' normata dalla norma **UNI EN ISO 6507-1** che indica in base a quale materiale deve essere lo spessore del campione. Fino a una durezza di 500 HB e 500 HV le due prove si equiparano. Oltre la precisione della HV è maggiore.



E' definita come:

$$HB = 1.854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5.9)$$

$$HB = 0.102 \cdot 1.854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5.10)$$

La prova Vickers è non distruttiva e molto precisa, ma risente delle eterogeneità nel materiale, ed è necessario un lettore fino a 100x per leggere le diagonali dell'impronta.

5.3 (HR) Prova Rockwell

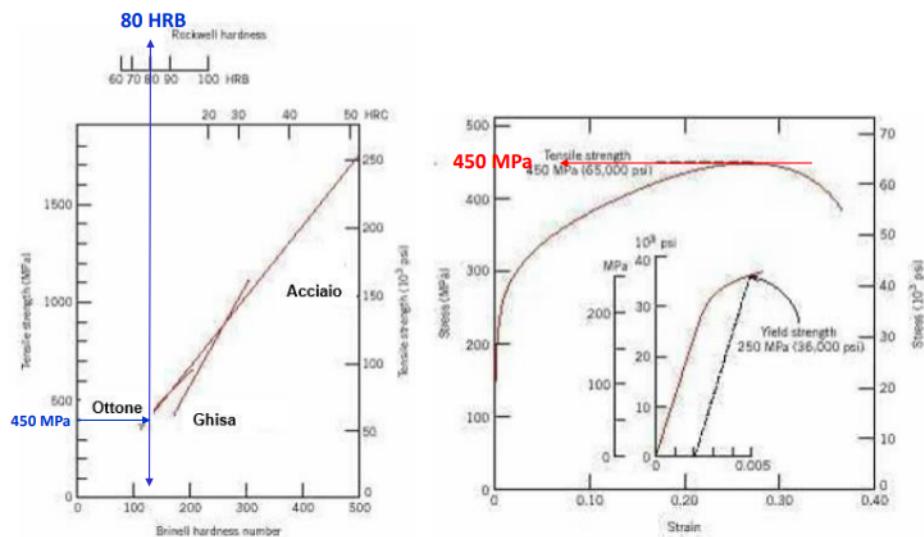
La prova Rockwell misura la penetrazione di una punta, dato un carico. La Rockwell si divide in sotto categorie per quanto riguarda il materiale del penetratore e la sua geometria. Inoltre, per materiali ruvidi, bisogna applicare un **pre-carico**, in modo che il puntatore lavori correttamente, e non scivoli/storti. La *h* che misuriamo è importante perché **tiene conto del**

ritorno elastico del materiale, dunque misura solamente deformazioni plastiche. La Rockwell sebbene sia molto veloce è poco precisa. E' calcolata come:

$$HR = N - \frac{h}{S} \quad (5.11)$$

dove N è una costante definita dalla norma, h è la profondità dell'impronta, S è il ritorno elastico.

E' normata dalla norma **UNI EN ISO 6508-1**, per prove Rockwell ti scala A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T. La Rockwell è una prova non distruttiva.



Esempio di lettura sforzo/deformazione e durezza

Capitolo 6

Diagrammi di stato

Si definisce una **soluzione solida** un metallo con all'interno del reticolo cristallino atomi di un'altra specie. Gli atomi possono essere sostituzionali o interstiziali. I diagrammi di stato lavorano per approssimazioni abbastanza pesanti, che tuttavia funzionano e non discostano troppo dal modello reale.

Un diagramma di stato **rappresenta un sistema chimico come se fosse isolato, e sono la rappresentazione grafica delle fasi di un sistema in equilibrio**. In particolare noi studiamo i diagrammi di metalli con due fasi, cioè **diagrammi di fase binari**. I diagrammi binari permettono una rappresentazione grafica bidimensionale di quello che accade.

Attraverso i diagrammi di stato è possibile:

- Osservare la temperatura di massima solubilità allo stato solido;
- Temperatura di solidificazione;
- Fasi presenti al variare della composizione chimica e della temperatura;

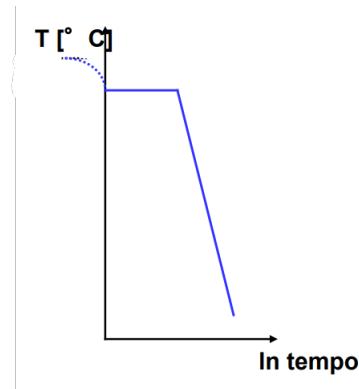
Fase Una fase è una porzione di sistema chimico con **le stesse proprietà meccaniche, composizione e stato di aggregazione**. Inoltre si definisce **varianza del sistema** come i gradi di libertà del sistema disponibili.

Regola della varianza La varianza di un sistema equivale al numero di elementi presenti nel sistema più il numero di fattori fisici efficienti (pressione e temperatura) e stato di aggregazione.

$$V = C_i + m - f \tag{6.1}$$

In questo corso la pressione non è considerata come fattore fisico efficiente, dunque il numero equivale a 1 (solo la temperatura). La varianza indica quanto il sistema si può muovere **rimanendo nella stessa fase**.

per determinare cosa accade se alcuni atomi di B (un ipotetico metallo) sono in A, si vede come cambiano le fasi al variare della temperatura al variare della concentrazione di B in A. Prendiamo in considerazione il seguente grafico della temperatura inf funzione del $\log T$ di un metallo puro.



Essendo il metallo puro prima che il solido si solidifichi la temperatura rimane costante per un certo periodo in modo tale che nel metallo ci siano solo cristalli solidi. Dividiamo le tre "spezzate del grafico" da sinistra a destra in *a*, *b*, *c*. Allora si avrà:

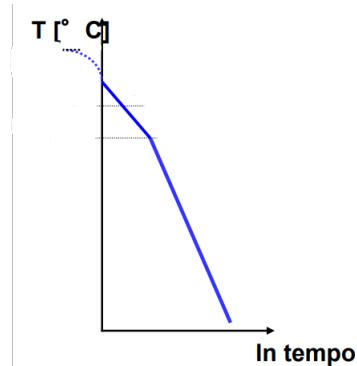
$$v_a = 1 + 1 - 1 = 0$$

$$V_b = 1 + 1 - 2 = 0$$

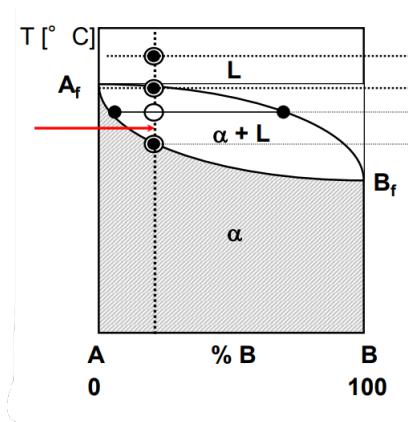
$$v_c = 1 + 1 - 1 = 0$$

Si osserva che nel tratto *b* la varianza è nulla, quindi non posso cambiare la temperatura in quel tratto, il sistema deve essere completamente solido o completamente liquido. Nei tratti *a* e *c* la varianza è 1, cioè il sistema ha un grado di libertà del sistema, cioè cambiando la temperatura il sistema rimane o liquido o solido.

Se cambiamo la concentrazione di B in A, allora



nel tratto *b* si avrebbe una varianza $V_b = 2 + 1 - 1 = 1$ ovvero il sistema ha un grado di libertà. Sperimentalmente si osserva che **più è alta la percentuale di B in A minore sarà la temperatura di fusione e raffreddamento**. Per costruire un diagramma di fase si prendono i punti di inizio e fine fusione o solidificazione e si crea un diagramma della temperatura in funzione della concentrazione.



In questo diagramma la linea superiore è chiamata **liquidus** e quella inferiore **solidus**. In questo caso poiché al di sotto del solidus la soluzione solida esiste per ogni concentrazione o temperatura si ha un diagramma di **completa miscibilità di B in A**.

Si noti che all'interno della regione tra solidus e liquidus si hanno contemporaneamente due fasi: una parte liquida e una parte solida. Per calcolare la quantità si lega in fase liquida e in fase solida si usa la **regola della leva**.

Regola della leva

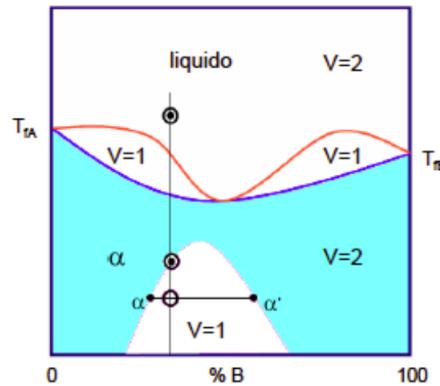
$$\begin{cases} q_s + q_l = 100\% \\ q_l \cdot c_l + q_s \cdot c_s = 100\% \cdot c_m \end{cases} \quad (6.2)$$

con c_m concentrazione media. Infine si avrà:

$$q_s = \frac{c_l - c_m}{c_l - c_s} \quad (6.3)$$

$$q_l = \frac{c_m - c_s}{c_l - c_s} \quad (6.4)$$

Esistono poi casi specifici di **parziale miscibilità**.

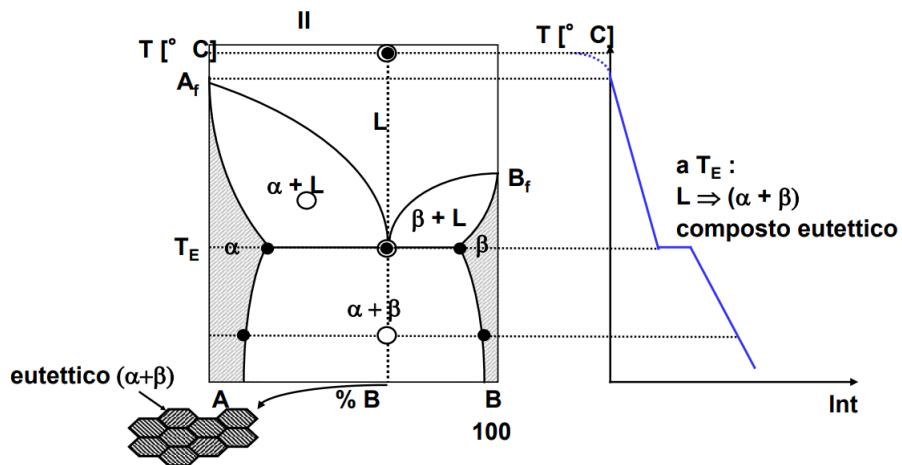


6.1 Orizzontale eutettica

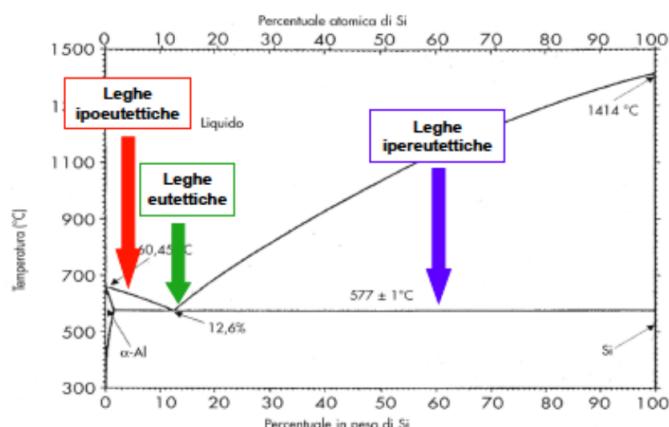
Sull'orizzontale eutettica la varianza è nulla, cioè è un punto di invarianza del sistema. Se scelgo una traiettoria di raffreddamento lungo la linea del punto eutettico si ha la nucleazione di cristalli sia di A che di B, cioè si formano cristalli della fase α che di β . I solidi hanno due fasi diverse che tendono a respingersi, a separarsi. Ma non possono dividersi per lunghe distanze. Dunque si formano delle lamelle di α e di β che compongono il solido.

Si definisce **costituente strutturale** un solido con simile stato di aggregazione, stesse proprietà meccaniche ma non necessariamente omogeneo. Se il solido è omogeneo è una fase.

- Se siamo a sinistra del punto eutettico si avrà la nucleazione di cristalli α ed eutettico;

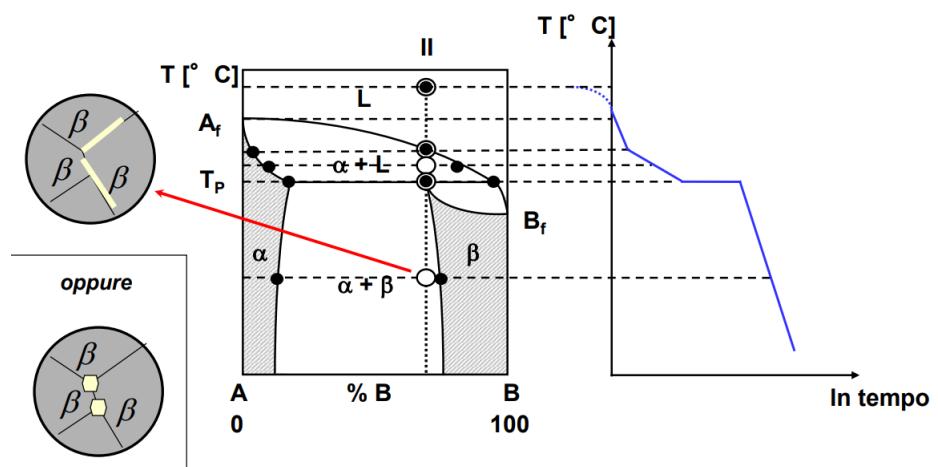


- Se siamo a destra del punto eutettico si avrà la nucleazione di cristalli β ed eutettico;
- Se siamo nel punto eutettico invece si ha un soildo eutettico;



6.2 Orizzontale peritettica

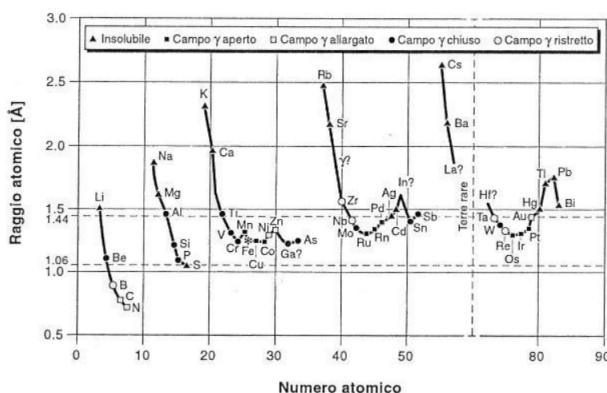
Nei diagrammi peritettici si ha all'inizio la formazione di un solo cristallo, poi l'altro inizia a precipitare. I cristalli della seconda fase non possono nucleare, ma si posizionano come precipitato attorno ai grani. Queste regioni si chiamano di smiscelamento.



Capitolo 7

Elementi solubili nel ferro

Non tutti gli elementi sono solubili nel ferro allo stesso modo, in particolare per ogni elemento cambiano le quantità di soluzioni solide che sono possibili, dando campi più o meno estesi di soluzioni solide per sostituzione con il ferro. In particolare il ferro ha di media un raggio atomico medio di 1.25 \AA , e il range di accettabilità è entro il $\pm 15\%$.



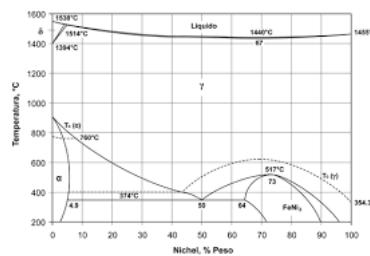
come si vede dal grafico tutti gli atomi che rientrano nella fascia danno luogo a campi estesi per sostituzione, mentre gli altri o sono insolubili, o come carbonio e azoto formano soluzioni solide interstiziali. In genere vale la regola per cui atomi con un reticolo CCC (Ferro α) o con un reticolo CFC (Ferro γ) con il ferro permettono la formazioni di estesi campi di soluzioni solide.

Punti critici dei diagrammi di stato

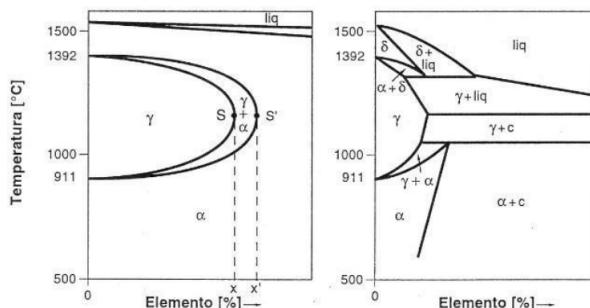
- A_3 , corrisponde al punto critico con $T = 912^\circ\text{C}$. Fino al punto A_3 è stabile il ferro α ;

- A_4 , corrisponde al punto critico con $T = 1394^\circ C$. Tra il punto A_3 e A_4 è presente il ferro γ ;

Elementi che allargano il campo γ In questo caso, quando questo tipo di elementi è nella soluzione si ha un innalzamento di A_4 e un abbassamento di A_3 . Aumenta la distanza tra i punti critici e dunque la percentuale di ferro γ nella soluzione. Si dice che il campo γ è **aperto** se il campo si allarga in **modo illimitato**. Altrimenti se aumenta ma in modo limitato si dice solamente **allargato**.

Campo γ aperto

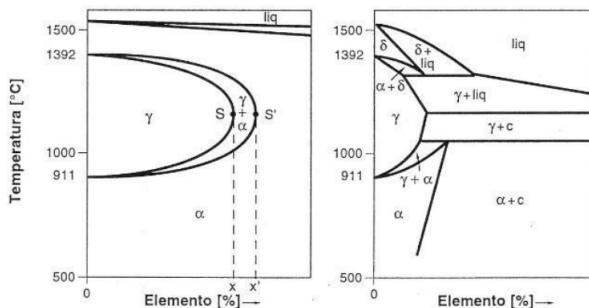
Questo avviene quando gli elementi sono Ni, Mn, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Sono tutti elementi **con un fattore geometrico favorevole**. Invece il campo γ è allargato per elementi tra questi: C, N, Cu, Zn, Au.

A sinistra un campo γ aperto, a destra allargato

Elementi che restringono il campo γ Sono elementi che abbassano il punto A_4 e innalzano il punto critico A_3 . Questi elementi fanno sì che il campo γ si riduca fino a chiudersi. Esistono elementi che rendono il campo γ un campo **ristretto quando questo è racchiuso da campi a equilibrio eterogeneo**. Gli elementi che in soluzione causano questa modifica sono

pochi: B, S, Zr, Nb, Ce, O, Ta.

Quando il campo γ è **chiuso** da una linea di equilibrio con un campo di cristalli omogenei. Gli elementi di questo tipo di soluzioni sono: Be, Al, Si, P, Ti, V, Cr, As, Mo, Sn, Sb, W.



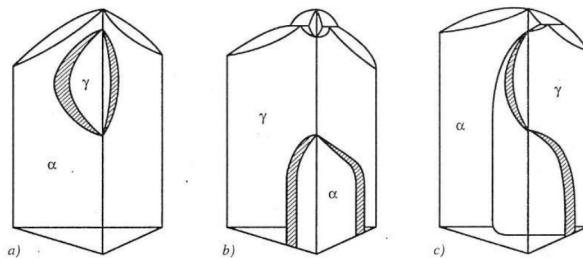
A sinistra un campo γ chiuso, a destra ristretto

7.1 Diagrammi ternari

In modo analogo ai casi precedenti con un elemento aggiunto, quando se ne aggiungono tre allora si possono avere i seguenti casi:

1. Entrambi gli elementi allargano il campo di γ , quindi il campo di α è limitato allo spigolo del ferro, per basse temperature;
2. Entrambi gli elementi restringono γ , che è limitato nella parte alta dello spigolo del ferro;
3. Uno degli elementi produce un effetto e l'altro l'opposto. Si ha un andamento complesso formato dalla combinazione dei due diagrammi binari;

I diagrammi di stato ternari sono utili in alcuni casi per comprendere alcuni trattamenti termici degli acciai, ovvero quando al ferro sono aggiunti cromo e nichel.



7.2 Composizione per alcuni acciai

C	0,2 %
Si	0,3 %
Mn	0,6 %
S	0,025 %
P	0,030 %
Cr	-
Ni	-
Mo	-
Cu	0,3 %
Al	0,003 %
N	80 ppm
O	30 ppm
H	3 ppm

In questa tabella sono presenti le percentuali di alcuni elementi in un possibile acciaio. Si noti che gli elementi evidenziati sono in percentuale molto bassa, perché durante i processi di solidificazione possono causare dei problemi.

Gli elementi N, O, H devono avere una percentuale così bassa (parti per milioni) perchè sono dei gas, che causano una "bolla" nella soluzione.

Invece zolfo e fosforo hanno una percentuale bassa perchè per alte percentuali di questi elementi hanno una trasformazione eutettica a temperature relativamente basse, per esempio nel diagramma Fe-S questa trasformazione è a $T = 988^{\circ}\text{C}$. Questo è importante perchè significa che ad elevate temperature la soluzione fonde, cosa da evitare. Questo avviene quando lo zolfo è al 31%. Questo fenomeno comporta della formazione di solfuri (non metalli) negli acciai, causa di fragilità (si dice anche "*fragilità al rosso*").

Una cosa simile accade anche con il fosforo, la temperatura di trasformazione eutettica è a $1050^{\circ}C$ al 10.2% di P.

7.3 Trattamenti termici

I trattamenti termici sono processi che vengono sottoposti alle leghe metalliche al fine di variare la microstruttura di tali metalli. I processi più comuni sono riscaldamento, raffreddamento o mantenimento ad una certa temperatura, e possono variare la velocità. Tramite i trattamenti termici è possibile variare la durezza, o il carico di snervamento di un materiale. Uno dei trattamenti termici più diffusi è la cristallizzazione, ovvero il fuso di una lega viene raffreddato fino a quando si formano i cristalli nuovi: si formano tramite nucleazione dei germi solidi e successivo accrescimento. Nel processo di cristallizzazione la temperatura alla quale questo avviene è fondamentale, come si vedrà per la formazione della banite e martensite.

Capitolo 8

Solidificazione

Esistono diversi modi in cui avviene la solidificazione. I **getti** sono ottenuti mettendo il fuso in appositi stampi, in questo modo il fuso ottiene la forma desiderata. Con i getti si forma una *microstruttura di solidificazione* che determina le caratteristiche finali del solido.

Un altro processo di solidificazione è quello dei lingotti o bilette, semplicemente lavorati per deformazione plastica.

La solidificazione è un fenomeno **esotermico** che mette in gioco il calore latente di un corpo e lo trasferisce all'ambiente esterno. È influenzata da fenomeni di trasporto di massa ed energia. Durante la solidificazione si ha una riduzione di volume, e inoltre **non si verifica mai alla condizione di equilibrio**, ma a una temperatura inferiore detta di **sottoraffreddamento**. Questo accade a causa della tensione superficiale del fuso.

Affinchè la solidificazione avvenga, cioè da un disordine generale la struttura diventi ordinata, devono formarsi delle interfacce con la soluzione liquida. Queste interfacce si formano per:

1. **Nucleazione**, cioè alcune molecole si dispongono in modo ordinato casualmente. Se il raggio di questi germi è abbastanza grande allora si può procedere con il passo successivo;
2. **Accrescimento**, ovvero il germe nucleato inizialmente accresce fino a che tutta la soluzione diventi solida.

Ad ogni nucleo è associata un'energia libera superficiale e un'energia libera

di volume.

$$G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (8.1)$$

$$G_{vol} = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v \quad (8.2)$$

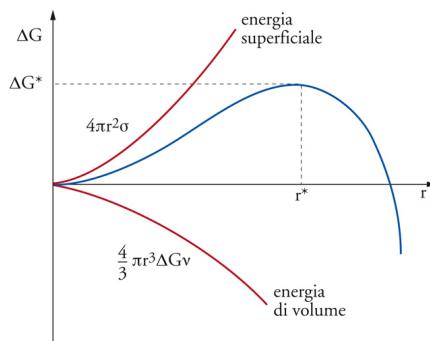
$$\rightarrow \Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 G_v < 0 \quad (8.3)$$

affinchè la solidificazione avvenga la variazione di energia libera deve essere negativa (processo esotermico). Dunque il cambio di segno dipende solamente dal termine G_v , che è così definito:

$$G_v = \frac{L\Delta T_n}{T_f} \quad (8.4)$$

dove ΔT_n è la differenza tra la temperatura a cui ci troviamo e quella di fusione, mentre $T - F$ è la temperatura di fusione. L invece è il calore latente di fusione. Inoltre γ è un termine associato alla tensione superficiale. Si hanno dunque tre casi:

1. $T > T_f$ in cui l'energia di volume e superficie aumentano all'aumentare del raggio;
2. $T = T_f$ in cui G_s cresce e $G_{vol} = 0$;
3. $T < T_f$ in cui G_v diventa negativa mentre il comportamento di G_s è il medesimo. Ad un certo punto l'energia libera complessiva sarà minore di zero, dunque l'accrescimento può avvenire;



Andamento di G_s e G_{vol} per tutte le $T < T_f$

Ad un certo punto si arriva a un valore in cui $\Delta G < 0$ che corrisponde al raggio minimo per cui inizia l'accrescimento.

una volta che il nucleo è formato, il processo è termicamente attivato. Si possono dunque avere grani **grossi** formati da una temperatura di sottoraffreddamento bassa, oppure grani fini e in numero maggiore per una ΔT maggiore.

8.1 Microsegregazione, macrosegregazione, omogeneizzazione

Microsegregazione Nei diagrammi di equilibrio si suppone che ci sia la possibilità per gli atomi di diffondere in modo da rendere omogenea la composizione. Ipotesi più difficile da riscontrare nel solido, quindi l'accrescimento avviene per strati continui senza ridistribuzione del soluto, dunque si avranno delle differenze di concentrazione in percentuale tra bordo grano e il centro. I grani saranno eterogenei.

Macrosegregazione Quando una lega solidifica in condizioni di non equilibrio, dato che gli elementi alliganti sono più solubili nel liquido che nel solido, si ha un arricchimento degli elementi di lega nella parte che solidifica per ultima. Si ha una differenza di concentrazione percentuale di soluto rispetto il centro del lingotto e la parte esterna.

Omogeneizzazione Questo processo richiede molto tempo e molta energia, affinchè tutto il solido abbia le stesse caratteristiche di concentrazione degli elementi che compongono la lega, in modo che i cristalli si spostino.

Capitolo 9

Trasformazioni di fase

Come già visto con la ricristallizzazione le trasformazioni di fase possono alterare la struttura del solido. Anche con la micro o macro segregazione: se non lascio sufficiente tempo al solido di raffreddarsi cambia la densità locale all'interno del mio solido. Esistono diversi tipi di trasformazione di fase:

1. Trasformazione da fenomeni diffusivi, senza variazione del numero e della composizione delle fasi, ma solo della struttura;
2. Trasformazioni per fenomeni diffusivi, con variazione del numero e composizione di fasi;
3. Trasformazioni **adiffusive**, con fasi metastabili;

Come già visto la solidificazione e la cristallizzazione hanno curve sigmoidi. In particolare queste curve sono descritte dalla **Legge di Avrami**:

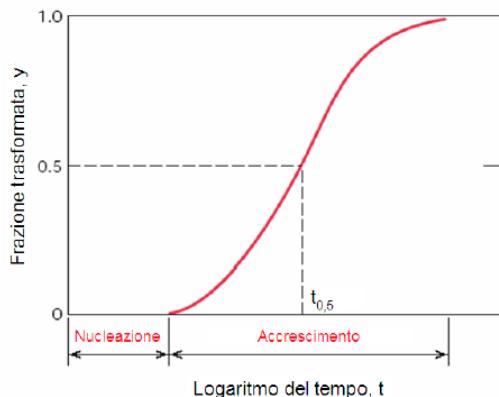
$$y = 1 - e^{-kt^n} \quad (9.1)$$

dove y è la frazione di materiale trasformata in funzione del tempo (considerando la temperatura di trasformazione costante).

Poichè i fenomeni diffusivi dipendono da meccanismi come nucleazione ed accrescimento, dal grafico si vede in che periodo agisce la nucleazione e in quale l'accrescimento. Il tempo di nucleazione in particolare dipende dalla temperatura si sotto raffreddamento, maggiore è il ΔT , minore sarà il tempo di nucleazione.

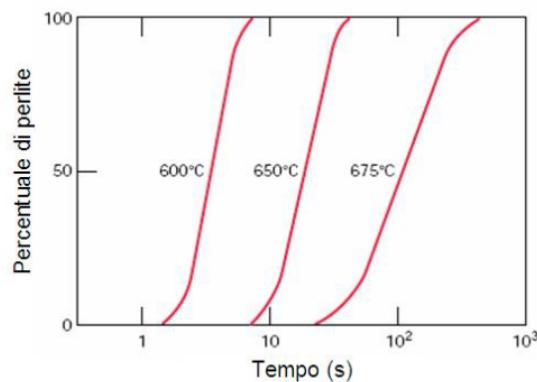
La temperatura ha un'importanza non trascurabile sulla velocità delle trasformazioni.

$$r = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9.2)$$



è la legge che indica la percentuale di ricristallizzazione, dove R ed A sono costanti, T è la temperatura in K e Q è l'energia di attivazione per la reazione di trasformazione.

Esempio per gli acciai Consideriamo un acciaio (ipo, iper o eutettoidico). Allora ad un attemperatura di $727^{\circ}C$, la trasformazione non avverrà mai, in quanto la temperatura di sotto raffreddamento è nulla. All'aumentare di ΔT la trasformazione del ferro diventa sempre più veloce.



Facendo una micrografia dell'acciaio ad una temperatura al di sotto di quella di equilibrio osserverò **un accrescimento favorito**, ovvero la trasformazione sarà più lunga ma i grani saranno più grossi. Invece, quando la temperatura di sotto raffreddamento è distante dalla temperatura di equilibrio è **favorita la nucleazione**, ovvero ci saranno grani più piccoli ma in maggiore quantità.

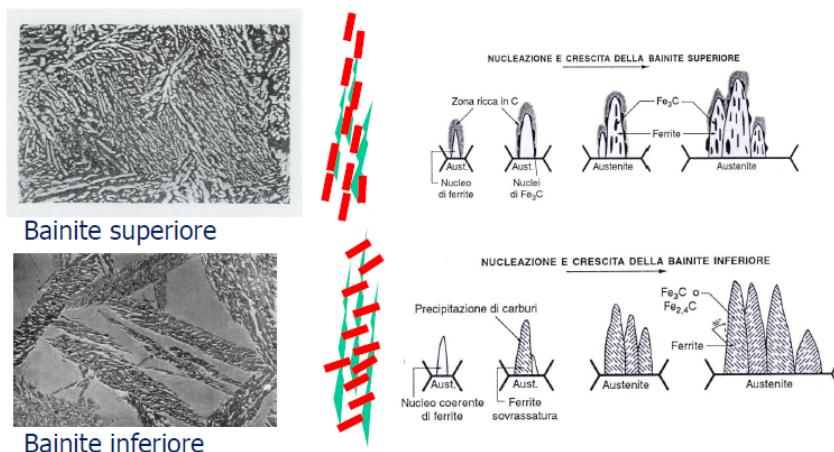
9.1 Se il solido è lamellare

Per un acciaio ipo-eutettoidico, per esempio dal ferro γ si passa a ferro α più perlite. Per il ferro *alpha* valgono la nucleazione e accrescimento osservato adesso, con le caratteristiche dei nuovi grani, e velocità di trasformazione, che dipendono dalla temperatura di sotto raffreddamento. Tuttavia bisogna considerare anche la perlite che viene a formarsi nel solido.

Nel caso in cui la trasformazione avviene appena al di sotto del punto di equilibrio, le lamelle che si formano sono ben definite e spaziate, perchè ci vuole molto tempo e molta energia affinchè si formino. D'altro canto, se la trasformazione avviene lontana dall'equilibrio, non c'è abbastanza tempo per formare lamelle spaziate, dunque diventano più fini. Più la temperatura di sotto raffreddamento è bassa più le lamelle saranno fini. Si forma la **perlite fine**. Una caratteristica di acciai con lamelle fini è che aumentano i meccanismi di rafforzamento, dunque aumenta il carico di snervamento. Se le temperature sono molto basse si formano nuovi costituenti strutturali:

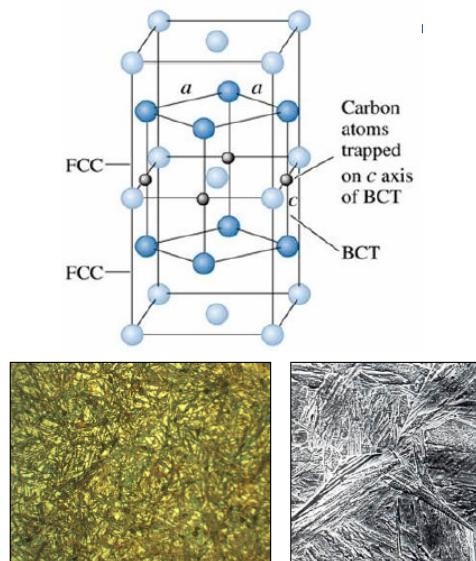
- **Banite superiore:** non c'è tempo sufficiente per formare lamelle di carburo di ferro e ferrite. Si forma un'unica placchetta di ferrite con all'interno micro-placchette di cementite.
- **Banite inferiore:** si forma per temperature ancora più basse. Le micro placchette di cementite si posizionano a 45° .

Sono dei costituenti strutturali di **non-equilibrio**, e sono anche classificati come **costituenti strutturali bifasici $\alpha + Fe_3C$** (è compresa la perlite fine). Tra questi composti la banite inferiore ha il carico di snervamento più alto, ed è il materiale più fragile.



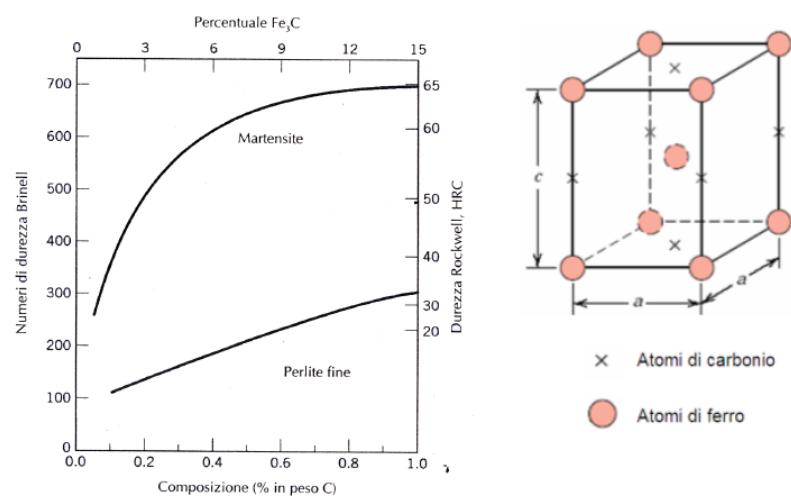
9.2 Martensite

Se il raffreddamento dell'acciaio è ancora più veloce, esiste un nuovo costituente strutturale che si chiama **martensite**. La sua formazione non dipende dal tempo, ma dalla bassa temperatura di sotto raffreddamento. La martensite si forma per una trasformazione **adifussiva**. Nella martensite il carburo di ferro non ha il tempo di nucleare ed accrescere nella perlite, dunque non compare e rimane "intrappolato" nel reticolo di ferrite. Di conseguenza il reticolo della martensite è distorto. Il reticolo della martensite è detto tetragonale distorto, in quanto la martensite cerca di diventare CFC ma è CCC.



Struttura ad "aghi"

Per quanto riguarda la durezza, si osserva che la martensite ha una durezza superiore rispetto a quella della perlite fine, che aumenta con l'aumentare del carburo di ferro in percentuale. Maggiore è la quantità di carburo di ferro, più il reticolo sarà distorto e di conseguenza più ostacoli per le dislocazioni.



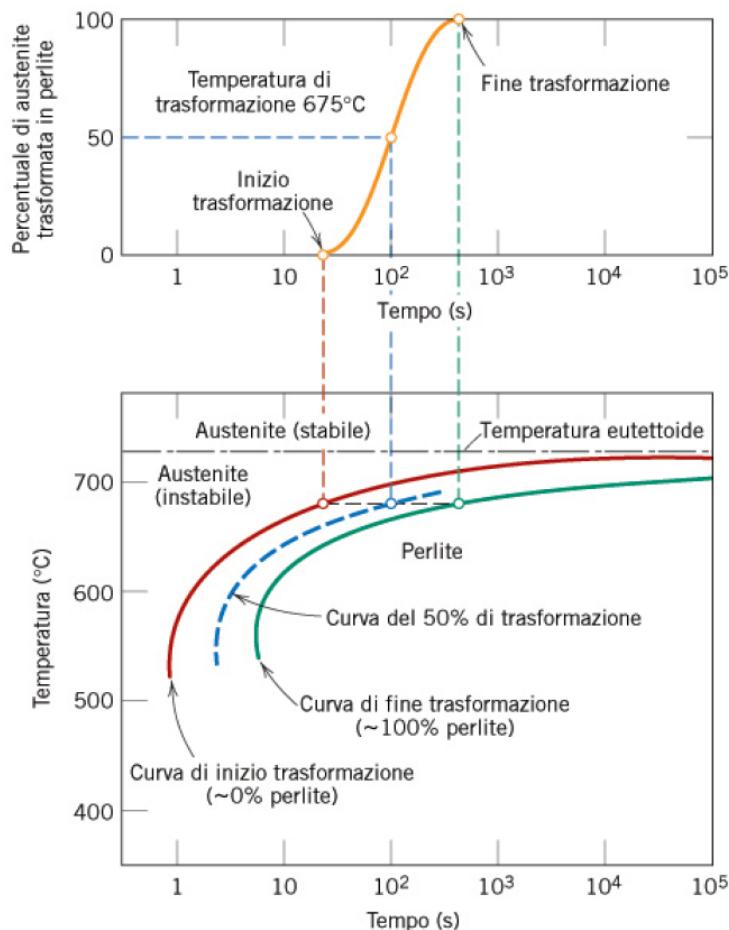
Capitolo 10

Curve di Bain

10.1 Curve T.T.T. (Trasformazione Temperatura Tempo)

Bain ha portato avanti degli studi in cui preso un campione di un qualsiasi metallo, lo ha portato ad una temperatura costante e ha osservato come la struttura cristallina del metallo si modifica nel tempo. Bain ha osservato la natura dei metalli attraverso esperienza **isoterme**.

Ha identificato due curve: una che corrisponde all'inizio della trasformazione e una alla fine. Nella regione più a sinistra per acciai eutettoidi si ha il campo dell'austenite instabile, segue il campo delle trasformazioni, composto da austenite e da perlite. A sinistra si ha il campo delle trasformazioni avvenute, e il solido è diventato perlite. Se la temperatura è molto bassa l'austenite diventa bainite (inferiore o superiore). Se la temperatura è ancora più bassa la linea di trasformazione attraversa il campo della martensite, delineato dalla sigla lettera M_s (martensite start) e M_f (martensite finish). Se la trasformazione non supera la linea M_f , significa che una parte di cristallo del solido sarà composta da cristalli di austenite instabili nel reticolo.



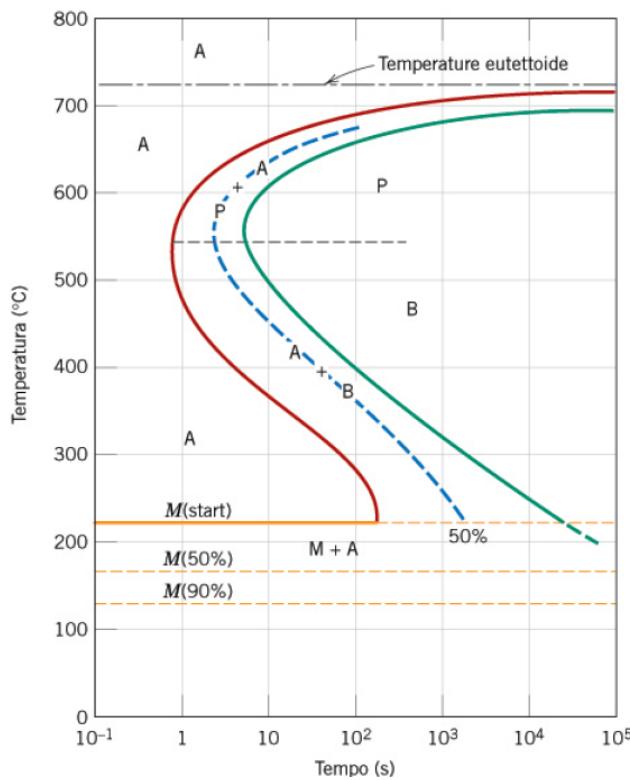
10.1.1 Altri tipi di acciai

Nell'esempio precedente è rappresentata la curva isoterma per un acciaio eutettoide, si riconosce perché $A_3 = A_1$.

- Acciaio ipo-eutettoide
- ACCiaio iper-eutettoide

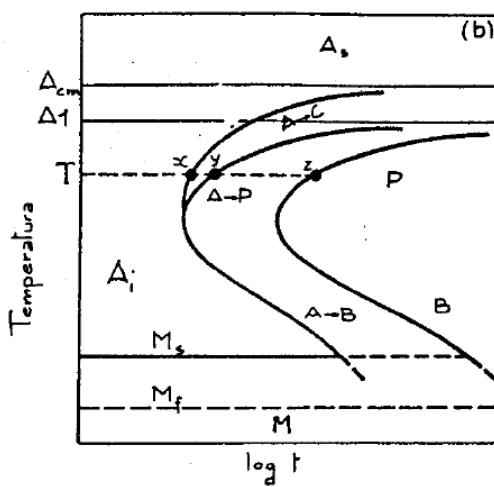
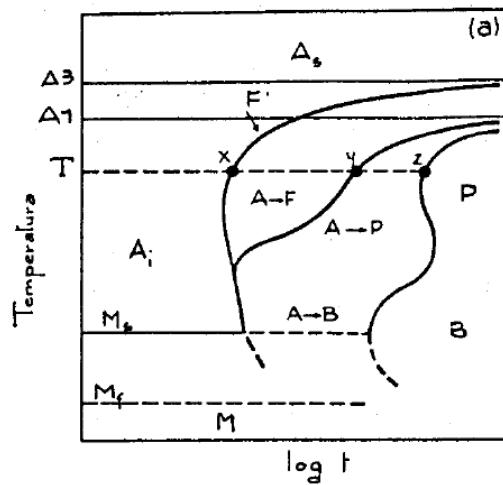
10.1.2 Altri elementi nella lega

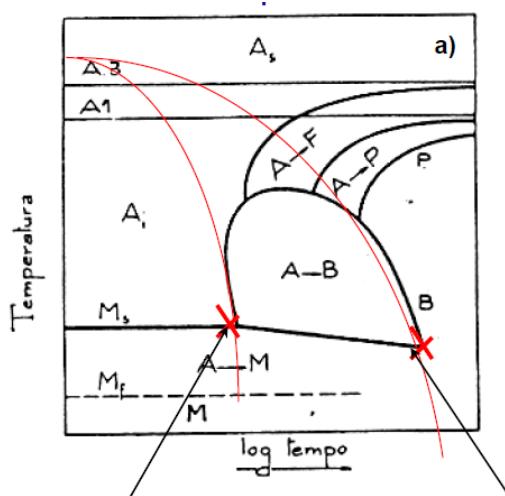
L'unione di elementi al di fuori del carbonio nella lega modificano lo spostamento verso destra (in generale) della curva e la modifica della forma.



10.2 Curve anisoterme

Le curve sono chiamate anisoterme quando il raffreddamento è continuo, e non si segue un intervallo di temperatura costante. Il raffreddamento è discontinuo. Nel diagramma C.C.T. i campi di esistenza rimangono gli stessi per i diagrammi T.T.T. ma cambia la loro geometria nel diagramma. Nei sistemi anisoterme, poiché il solido perde energia più velocemente (arriva prima ad una temperatura inferiore) i tempi di trasformazione si allungano, spostando le linee dei campi di trasformazione e gli altri verso il basso e verso destra. In alcuni può capitare che l'energia interna sia talmente bassa che la trasformazione non avviene: è un caso limite. La velocità critica è la velocità minima al di sopra della quale si trova solamente martensite. La velocità critica inferiore è la velocità minima al di sotto della quale non ha martensite.





Capitolo 11

Altre prove meccaniche

Oltre alla prova di trazione e durezza per gli acciai esistono altre prove che indicano caratteristiche del metallo alternative. Una di queste è la resistenza agli urti.

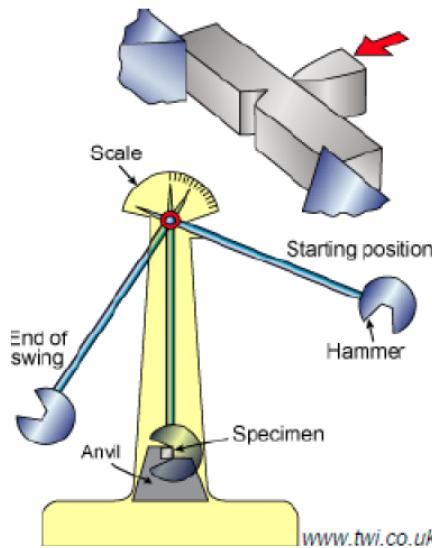
11.1 Prova di Charpy o di resilienza

La prova di resilienza è una prova che misura la resistenza di un metallo all'urto. E' standardizzata: il provino è un parallelepipedo, e la "mazza" che dà l'urto deve essere calibrata in modo che nel momento di contatto abbia $300J$ di energia cinetica. La prova è valida quando il provino si rompe in due, affinchè questo si verifichi con "facilità" dalla parte opposta colpita dalla mazza è presente un intaglio. Per calcolare l'energia che il provino assorbe, la mazza dopo aver rotto il provino compie una parte di circonferenza (come se fosse un pendolo). Si misura l'altezza finale e si calcola l'energia assorbita dal metallo.

La prova di resilienza è differente da quella di trazione perchè varia il tempo in cui il carico viene applicato:

- Prova di trazione: il carico viene distribuito in un intervallo di tempo relativamente lungo, le dislocazioni nel reticolo hanno tempo di muoversi;
- Prova di resilienza: il carico, sebbene minore, è applicato in un intervallo molto breve di tempo; le dislocazioni non hanno il tempo di muoversi a sufficienza e il pezzo si rompe;

In genere il carico di snervamento è maggiore del carico di resilienza per lo stesso metallo. Un parametro che può variare inoltre è la temperatura:



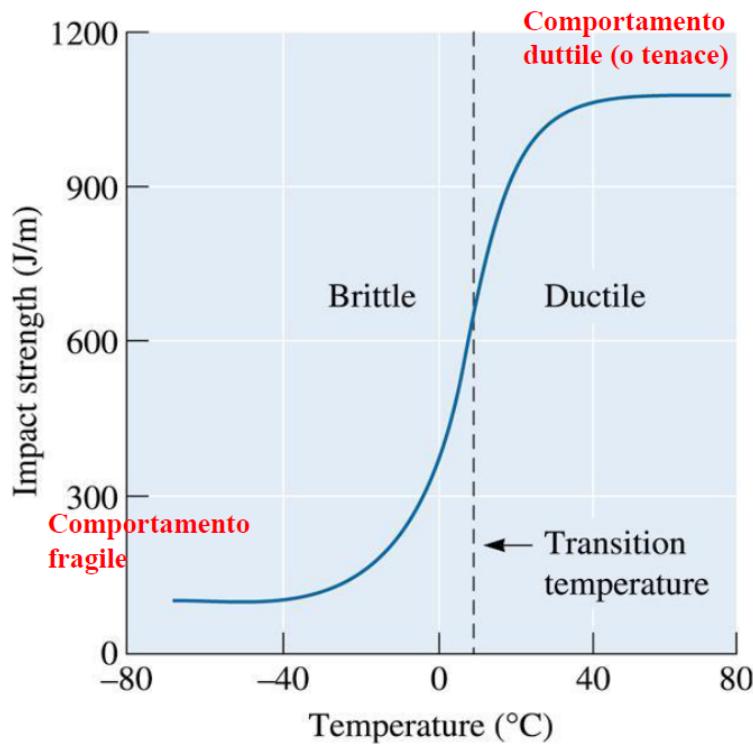
maggior è la temperatura maggiore meglio le dislocazioni riescono a muoversi: si può misurare come varia la resistenza in funzione della temperatura e osservare a quali temperature un metallo è fragile o duttile.

nel punto di flesso è presente una **temperatura di transizione**. In realtà non esiste un punto di transizione, ma un range in cui non si sa se il solido è duttile o fragile, a causa delle impurità presenti nel reticolo.

però è sicuro che oltre una certa T il materiale è sempre duttile.

In generale i metalli con reticolo CCC hanno la temperatura di transizione, i metalli CFC invece no, ma hanno un progressivo diminuire/aumentare della resilienza.

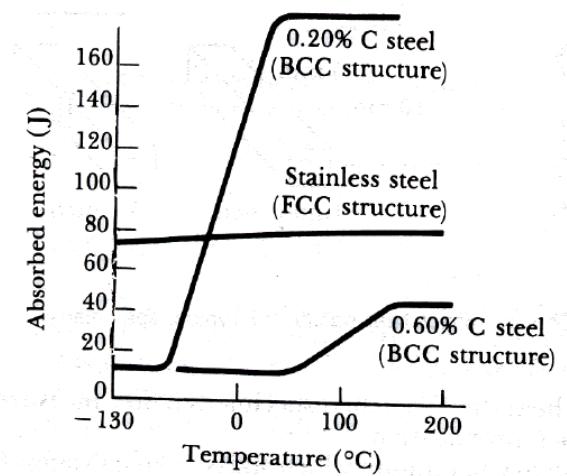
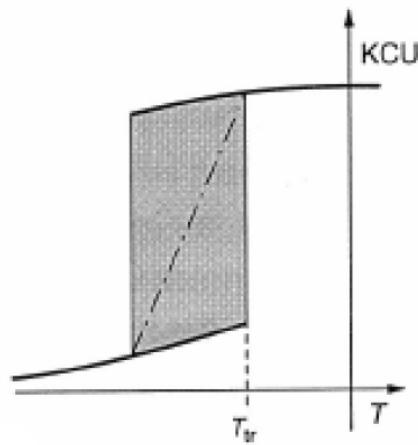
per esempio a basse temperature sarà prediletto un acciaio austentitico, perchè sebbene abbia una resilienza minore è meno probabile che dia una rottura fragile a basse temperature come la ferrite. Le rotture fragili sono evidenti per i piani di clivaggio nella micrografia del provino. Invece sono presenti i dimple nelle fratture duttili.



11.2 Fatica

La maggior parte delle rotture sono dovute dalla fatica, ovvero rotture che avvengono ad un carico più basso di quello di snervamento ma ripetuto nel tempo. Le vibrazioni ne sono un esempio. La parte del pezzo più fragile è quando la sezione diminuisce, o dove si concentrano le vibrazioni.

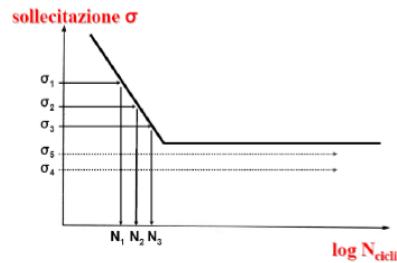
La rottura per fatica inizia da un **innesto** seguono propagazione e rottura. Il pezzo si rompe quando la sezione del solido cristallino e non con le linee di spiaggia non è in grado di sostenere il carico della vibrazione.



Prove di Fatica Le prove di Fatica possono variare in base al carico di lavoro del pezzo, il numero di cicli, la frequenza e il tipo di sollecitazione. Per queste prove si deve tenere a mente la **Curva di Wohler**

ovvero maggiore è l'intensità di sollecitazione minore sarà il numero di cicli necessario per rompere il pezzo. Esiste inoltre un **limite di fatica**: il valore massimo di intensità per cui il pezzo non si rompe anche dopo infiniti cicli. Durante le prove di fatica è fondamentale evidenziare i punti di **nucleazione** e **propagazione** che precedono la rottura. Dalle prove di fatica si ottengono inoltre:

1. **Vita a fatica**: il numero di cicli per il quale si ha cedimento;
2. **Resistenza a fatica**: il valore dell'ampiezza dello sforzo per cui si ha rottura dopo un numero determinato di cicli;



3. **Limite a fatica:** il valore dello sforzo per il quale non si ha rottura per un numero di cicli elevato;

Per quanto riguarda il limite di fatica ottenuto in laboratorio sarà minore del limite a fatica pratico, perchè questo dipende dall'ambiente in cui il pezzo si trova, da riduzioni di sezione, dimensioni e rugosità.

Capitolo 12

Trattamenti termici

I trattamenti termici sono trattamenti in cui il materiale viene portato ad una certa temperatura, mantenuto e poi raffreddato in modo da ottenere un materiale con le caratteristiche che vogliamo. I trattamenti termici sono classificati in due categorie:**supercritici** e **sub-critici**.

Durante la fase di riscaldamento è bene tenere a mente che la superficie del materiale si riscalderà più velocemente rispetto al cuore del pezzo, dunque bisogna stare attenti ad uniformare il pezzo in modo da avere in ogni punto le stesse fasi, altrimenti si potrebbero avere delle fasi indesiderate con il proseguire del trattamento termico, andando a modificare le caratteristiche.

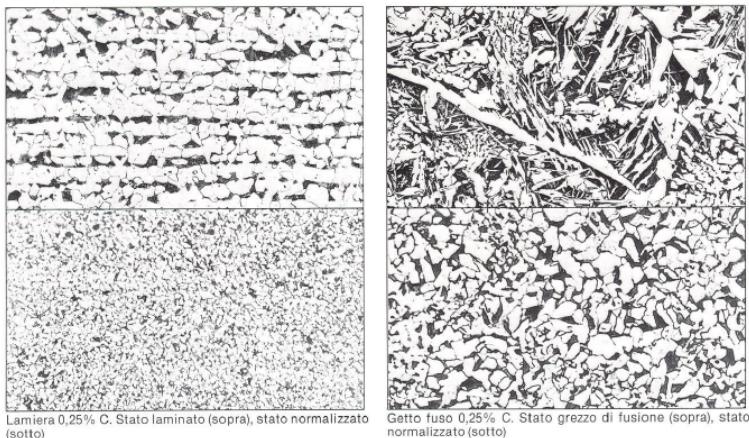
12.1 Trattamenti supercritici

Austenitizzazione I trattamenti supercritici hanno una fase iniziale di austenitizzazione, ovvero un riscaldamento in modo tale da avere al 100 % austenite. Per avere austenite dunque superare i punti critici A_1 e gli altri in modo da avere esclusivamente austenite. Questo processo viene fatto a circa $50 - 70^\circ C$ al di sopra del punto critico.

Ricottura E' la fase di mantenimento ad una certa temperatura (mezz'ora per pollice di spessore). In questa fase tutte le disomogeneità dovute a segregazioni, incrudimento per deformazioni o stati tensionali sono rimosse in gran parte a causa dall'energia elevata (alta temperatura) e dunque il materiale tende allo stato di meno energia possibile.

Normalizzazione E' un processo per affinare la microstruttura di un acciaio. La normalizzazione avviene a temperatura ambiente, cioè permette al

grano di ricristallizzare me non di accrescere. La normalizzazione è un modo per controllare le dimensioni del grano che vogliamo per il nostro materiale.

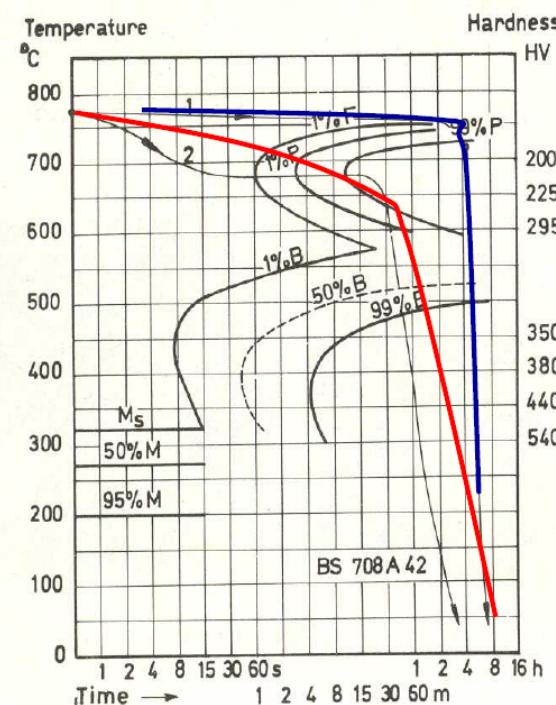


La differenza tra ricottura e normalizzazione la si vede anche nella differenza tra le due perliti: la prima avrà delle lamelle più grosse perché il carbonio ha tempo di spostarsi, la seconda avendo un raffreddamento più veloce non ha tempo e si ottiene una perlite più fine.

12.2 Tempra

E' la fase in cui il pezzo austenitizzato viene raffreddato velocemente in modo da avere martensite. Affinchè si formi martensite la velocità di raffreddamento deve essere maggiore della velocità critica superiore, e devo scegliere la curva meno drastica possibile, in modo da non danneggiare il materiale. La velocità di raffreddamento non deve essere troppo elevata anche per non generare delle **cricche** nel pezzo, causate dal fatto che la superficie si raffredda più velocemente del cuore, dunque quando il cuore si raffredda la sua dimensione aumenta e spacca la martensite fragile formata in superficie che tende a non deformarsi.

La riuscita della tempra dipende dalla percentuale di elementi nel ferro, geometria del pezzo e posizione delle curve CCT. Inoltre va scelto il mezzo di tempra in modo che il raffreddamento non sia troppo drastico. In generale acqua per acciai con $C < 0.4\%$, olio per acciai con $C > 0.4\%$ e aria per acciai autotempranti con $C + Cr + Ni > 5\%$. Inoltre per materiali con il diagramma CCT spostato verso destra la velocità della superficie è circa la velocità del cuore. Esiste il trattamento di **martempering** che si applica quando raffreddiamo velocemente e prima di attraversare il M_s si mantiene



In blu la ricottura, in rosso la normalizzazione

la temperatura per un po' di tempo in modo da uniformare il temperatura tra cuore e superficie.

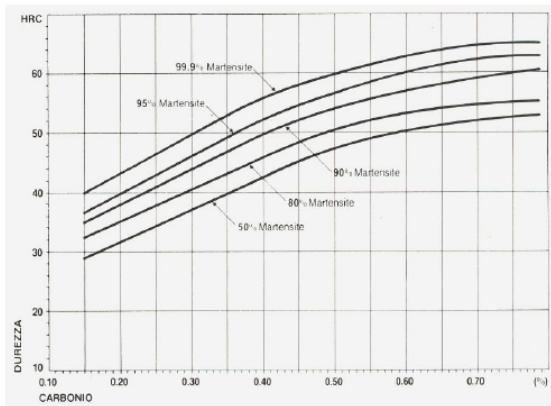
Per ridurre le tensioni all'interno del materiale (generate dal reticolo deformato perchè il carbonio non ha avuto il tempo di uscire) esistono diversi modi.

Austenite residua All'aumentare del carbonio nel ferro il diagramma CCT si sposta verso il basso e a destra, e diminuiscono anche le temperature di M_s e M_f , quindi potenzialmente potrei avere dell'**austenite residua** perchè non riesco ad attraversare la linea M_f . L'austenite residua:

- Diminuisce la durezza del materiale;
- Con il tempo, l'austenite potrebbe diventare ferrite o cementite, perchè accumula abbastanza energia in un lungo periodo di tempo;

Quindi cambiano le proprietà meccaniche del materiale in modo indesiderato.

La prova di durezza è **espliсativa** per quanto riguarda la percentuale di martensite presente nel materiale dopo la tempra



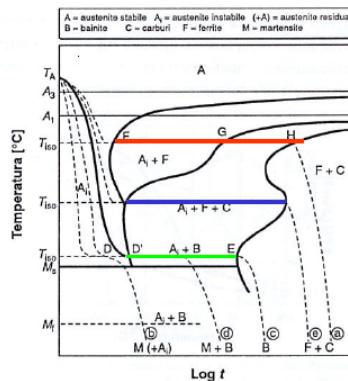
All'aumentare del carbonio nel pezzo l'incremento delle curve diminuisce perchè sebbene aumenti la durezza aumenta anche l'austenite residua. Si chiama **tempra efficace** la tempra in modo che oltre il 50% del materiale sia martensite.

In azienda i punti critici non sono sempre reperibili, ma esistono delle formule empiriche per calcolarli, come questa:

$$A_3 = 900 - 200 \cdot C - 10(Cr + 2 \cdot Ni + 4 \cdot Mn) + 10(25 \cdot Si + 3 \cdot Mo + 10 \cdot Al) \quad (12.1)$$

Trattamenti isotermici Sono trattamenti in cui è presente un mantenimento di temperatura.

- **Ricottura isotermica:** Da austenite si passa a ferrite e perlite. E' diversa dalla ricottura completa perchè posso scegliere la dimensione dei grani;
- **Tempra bainitica:** Raffreddo fino a prima di M_s , mantengo la temperatura fino a quando ho solo bainite;
- **Patentamento:** l'austenite diventa ferrite e perlite, in particolare la perlite è la più fine. E' un processo utilizzato per le funi, in quanto i diametri sono molto piccoli e dunque anche i grani devono esserlo, in modo che il materiale sia lavorabile plasticamente;



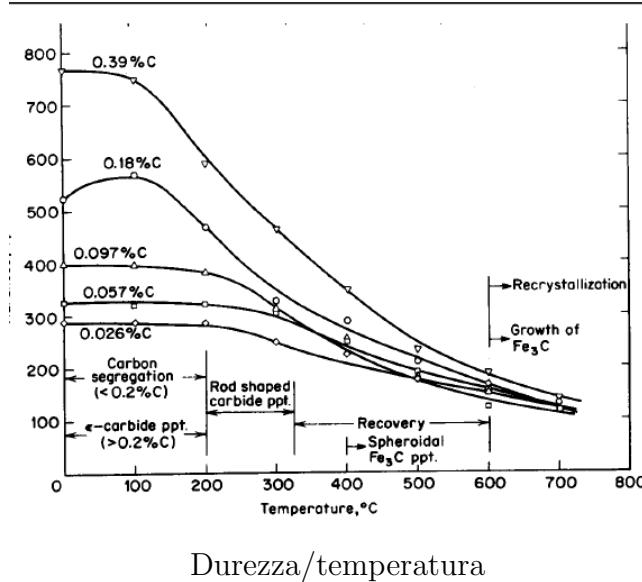
Rosso:ricottura isoterma; Blu: patentamento; Verde: tempra bainitica;

12.3 Trattamenti sub-critici

Sono trattamenti al di sotto dei punti critici. La martensite è un materiale con molte tensioni interne dovute dalla deformazione del reticolo. Per allenare queste tensioni si applica il **rinvenimento**, ovvero un procedimento in cui si fornisce calore alla martensite per diminuire le tensioni interne: diminuisce la durezza ma perde fragilità. Durante il rinvenimento la distorsione del reticolo diminuisce, il carbonio esce dal reticolo e forma dei micro precipitati. Il processo di tempra efficace e rinvenimento è chiamato **bonifica dell'acciaio**. La martensite è un costituente monofasico, quella rinvenuta bifasico.

Per far avvenire il rinvenimento devo dare la minima quantità di energia possibile. Si lavora tra un range tra i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. All'aumentare del tempo di rinvenimento più i precipitati di C saranno grossi e la martensite plastica ma con meno tensioni, con meno tempo di rinvenimento i precipitati di C rimarranno fini.

1. Rinvenimento sotto i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$: non cambia quasi niente;
2. Rinvenimento tra i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e i $450\text{ }^{\circ}\text{C}$: la martensite diventa bifasica e rinvenuta;
3. Rinvenimento sopra i $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: tutto il carbonio esce dal reticolo (completa distensione) e si forma un costituente strutturale formato da una matrice ferritica e carburi fini;
4. Rinvenimento sopra i $900\text{ }^{\circ}\text{C}$: i precipitati di carbonio si ingrossano e le proprietà peggiorano;



Durezza/temperatura

12.4 Temprabilità

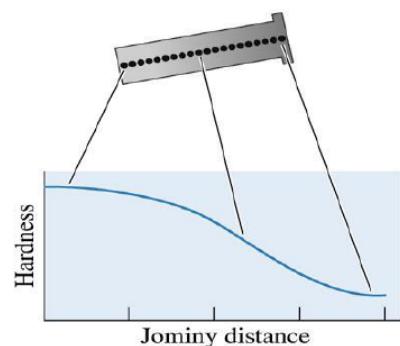
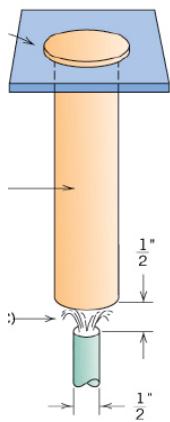
Le dimensioni e la geometria del pezzo influiscono notevolmente la velocità di raffreddamento tra il cuore e la superficie. In particolare nei trattamenti termici è molto importante **il diametro massimo** del pezzo, e inoltre deve essere scelto l'acciaio giusto (se la curva CCT è spostata a destra è più facile, se spostata a sinistra più difficile). Si definisce la **temprabilità** del materiale come la capacità di avere una struttura martensitica.

Prova di Temprabilità (Prova Jominy) La prova di temprabilità determina la capacità di un acciaio ad avere natura martensitica. La prova consiste nel prendere un provino cilindrico, austenitizzarlo, e raffreddarlo a partire da un'estremità. Questo per vedere come cambia la microstruttura del materiale più ci si allontana dalla superficie.

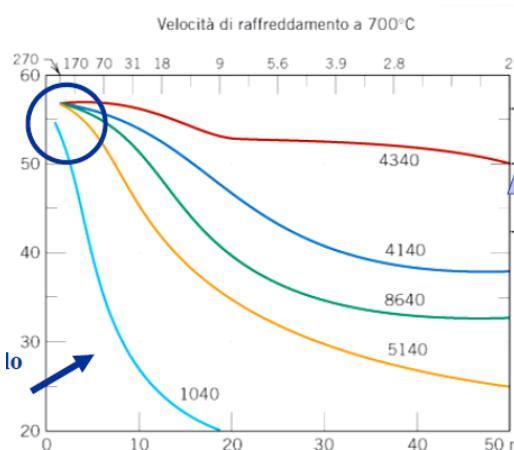
A volte senza preparare il provino per l'analisi in microscopio si leviga la superficie del provino e si misura la durezza con la prova Rockwell o Vickers, in questo modo si determina la percentuale di martensite presente localmente nel punto.

Molto importante è il fatto che la temprabilità **dipende molto dagli elementi di lega presenti**.

In azienda in realtà le curve di temprabilità sono delle "fasce" perché la variazione percentuale di elementi di lega, anche se piccola, cambia molto la durezza del materiale. Queste curve vengono convertite in curve che indicano la velocità di raffreddamento e distanza dalla superficie, che è quello che



effettivamente ci interessa per scegliere un materiale che abbia una tempra efficace anche nel cuore del pezzo. Per esempio esistono acciai auto-tempranti in NiCrC che si temprano in aria. Si ricordi che si ha martensite dal 50% quando la durezza Rockwell HR è pari 53.



Le cifre indicano le percentuali di elementi presenti (40 indica lo 0.4 % di C)

Capitolo 13

Acciai da costruzione

Gli acciai da costruzione di uso generale non vengono trattati termicamente, quindi la struttura è composta da ferrite e perlite. Sono gli acciai da costruzione **speciali** che subiscono trattamenti termici e ne esistono diverse tipologie in base all'utilizzo, ma in generale sono necessari per applicazioni che richiedono **elevata resistenza meccanica, elasticità, resistenza alle sollecitazioni dinamiche e impulsive, e resistenza alla fatica.**

Le operazioni fondamentali per migliorare le caratteristiche meccaniche di un acciaio (aumentare il carico di snervamento senza perdere tenacità) si possono utilizzare diverse tecniche molto importanti:

1. Composizione chimica;
2. Dimensione del grano;
3. Presenza di precipitati;

Per ogni tipo di acciaio è inoltre importante conoscere il **ciclo tecnologico**. In generale si ha: rigenerazione (normalizzazione e ricottura), sgrossatura alle macchine utensili, bonifica, finitura alle macchine utensili

Calcolo della resistenza Equazione per calcolare la resistenza:

$$R = 300 + n \cdot 1000 \cdot C + 100(Si - 0.30) + 150(Mn - C) + 40Ni + 150Cr + 300Mo + 700V + 50Al \quad (13.1)$$

con n che varia in base alla temperatura di rinvenimento.

CLASSE ACCIAI	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Altro
Da bonifica	0.2-0.6	0.4 max.	0.4-1.65	.035 max.	.035 max	2 max.	4 max	0.5 max.	V 0.25 max.
Autotempranti	0.3-0.4	0.4 max.	0.3-0.6	.035 max.	.035 max	1.5-2	4 max	0.45 max.	-
Per molle	0.4-1	0.25-2	0.5-1.1	.035 max.	.035 max	1.2 max.	0.7 max	0.25 max.	V 0.20 max.
Da cementazione	0.23 max.	0.15-0.4	0.3-1.4	.035 max.	.035 max	1.3 max.	3.2 max	0.4 max.	
Da nitrurazione	0.29-0.43	0.15-0.5	0.4-0.8	.035 max.	.030 max	1.5-3.2	-	0.25-0.4	Al 1.2 max. V 0.20 max.

Classificazione

13.1 Laminati a caldo e acciai per saldature

I laminati a caldo sono formati per deformazione plastica e sono forniti alla fase di laminazione o allo stato grezzo o dopo normalizzazione.

Gli acciai da laminazione hanno una bassa resistenza meccanica, ma sono facili da deformare plasticamente, quindi tenaci, e facilmente saldabili, che li rende ottimi per la fabbricazione di componenti strutturali (travi) o componenti di carrozzeria.

La saldabilità è l'attitudine di un metallo ad essere utilizzato per realizzare un "unione" che garantisca continuità metallica. Per misurare la tendenza di un metallo ad essere misurabile si utilizza la seguente formula:

$$C_{eq} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 \quad (13.2)$$

Per $C_{eq} < 0.4\%$ la saldabilità è buona. Per $C_{eq} > 0.6\%$ la saldabilità è critica. Nella zona di saldatura, che raggiunge alte temperature, durante il raffreddamento in base alla composizione chimica si possono formare zone martensitiche pericolose perché più fragili.

13.2 Acciai da Bonifica

Temperature di austenitizzazione: $A_3 + 50$ gradi per acciai al solo carbonio e spegnimento in acqua, $A_3 + 70$ per acciai legati e spegnimento in olio. Rinvenimento a 550 – 650 gradi per 60 minuti.

Rigenerazione (normalizzazione e ricottura di lavorabilità)	650° C
Sgrossatura di macchina	
Tempra	880-800° C
Rinvenimento	600°
Lavorazione di finitura (rettifica)	

13.3 Acciai per molle

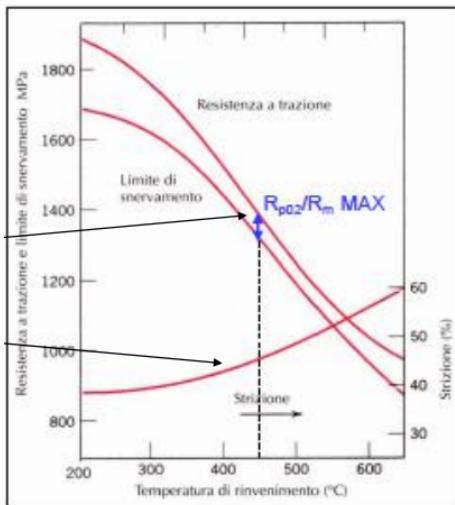
Il campo di deformazione elastica deve essere molto esteso (senza deformazione) e deve esserci un'elevata resistenza a fatica. Per estendere il campo elastico si hanno C e Si come elementi di lega, rinvenimento a 450 gradi. Il rinvenimento si fa a 450 gradi perchè si ha la massima estensione del campo elastico con una certa tenacità.

Per un acciaio per molle il rapporto tra R_s e R è di 0.85, per quelli da bonifica 0.6-0.7.

Pallinatura E' un trattamento che permette all'acciaio da molla di avere un effetto benefico sulla fatica oltre a creare uno strato da incrudimento.

13.4 Acciai autotempranti

Sono acciai da bonifica che raggiungono tempra in aria. Gli acciai autotempranti hanno una composizione $5\% \leq C + Cr + Ni \leq 7\%$. Spesso si ha $C = 0.3/0.5, Cr = 1/2, Ni = 3/6$.



Nonostante la tempra in aria, grazie agli elementi di lega si hanno basse distorsioni e minime tensioni nel materiale. Anzichè un rinvenimento si fa una distensione a 220 gradi. La somma degli elementi non deve superare il 7% per non rischiare di avere martensite subito dopo la ricottura.

13.5 Nitrurazione e cementazione

I processi di nitrurazione e cementazione vengono fatti quando il componente deve avere una elevata resistenza superficiale e tenacità all'interno. Per fare ciò si modifica la composizione chimica attraverso **diffusione allo stato solido**, chiamati rispettivamente **processo termochimico di cementazione e nitrurazione**.

La diffusione termochimica con azoto avviene sotto i 590 gradi, perchè a 600 è presente un orizzontale eutettoidica che comporterebbe durante il raffreddamento la formazione di un costituente lamellare. Quindi il materiale con azoto al suo interno, in atmosfera di ammoniaca, è mantenuta la temperatura e per diffusione le particelle di azoto si spostano verso la superficie, e si forma uno strato di nitruri con una resistenza maggiore. Questo tipo di acciai hanno cromo e molibdeno. Il molibdeno perchè in alcuni acciai a basse temperature fanno precipitare degli elementi, e il molibdeno li cattura.

Il ciclo tecnologico è rigenerazione, sgrossatura, tempra, rinvenimento, nitrurazione, finitura.

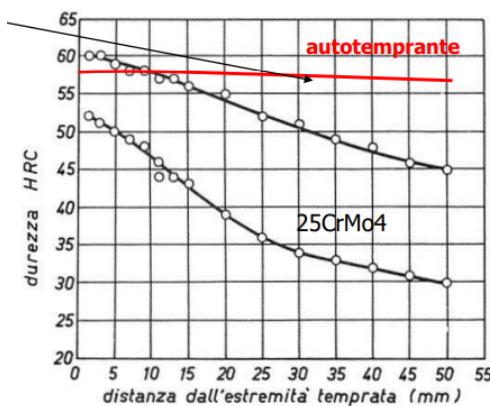
Rigenerazione
(normalizzazione e
ricottura di lavorabilità) 650° C

Sgrossatura di macchina

Tempra 880-800° C

Rinvenimento **450°**

Lavorazione di finitura
(rettifica)



Nella cementazione la diffusione avviene sopra il punto A3, perchè la solubilità è maggiore. Si ha cementazione efficace con una durezza di 550 Hv. L'inervallo ideale per la cementazione è quando il carbonio è compreso tra 0.8 e 0.3. Il ciclo teconologico è rigenerazione, sgrossatura, cementazione, tempra, rrinvenimento e finitura.

Ricottura completa

Sgrossatura di macchina

Tempra 860° -830°

Rinvenimento **200° C**

Lavorazione di finitura

Rettifica

Rigenerazione
(normalizzazione e
ricottura di lavorabilità) 700° C

Sgrossatura di macchina

Tempra 975-850° C

Rinvenimento 600°

Lavorazione di finitura

Nitrurazione **525° C (50h)**
Lucidatura

Capitolo 14

Acciai inossidabili

Si chiamano acciai inossidabili tutti quegli acciai che resistono alla corrosione e ossidazione in atmosfera con acqua dolce in ambienti neutri. Gli acciai inossidabili sono caratterizzati da $Cr \geq 10.5\%$ e $C \leq 1.20\%$. La caratteristica di resistenza alla corrosione è data dalla presenza di Cr in superficie, che crea uno "strato passivo superficiale, che non fa degradare il Fe durante la reazione redox con l'ossigeno.

Lo strato superficiale è compatto, protettivo, spessore dell'ordine dei nanometri ed è formato da Cr_2O_3 e $Cr(OH)_3$. È trasparente e capace di riformarsi se rimosso. Il carbonio deve avere una percentuale relativamente bassa, perché altrimenti porterebbe alla formazione di Cr_23C_6 , che non blocca la corrosione.

14.1 Altri elementi di lega

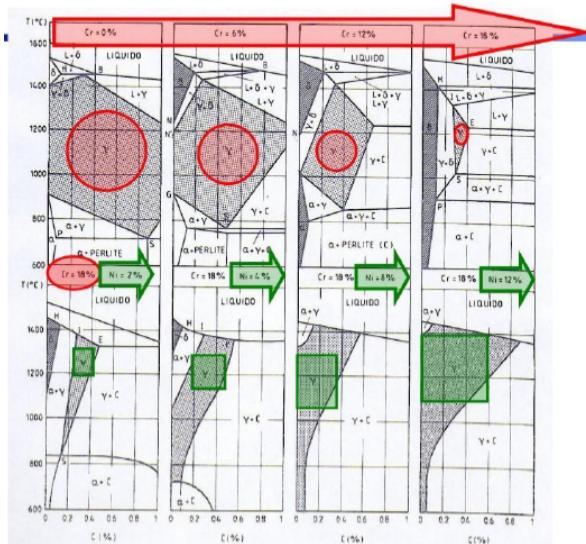
Come sappiamo negli acciai esistono elementi di lega detti ferritizzanti o austenitizzanti, che allargano i rispettivi campi di fase.

- Ferritizzanti: **Cr**, Si, Mo, Al, Ti, Nb, Co, V ;
- Austenitizzanti C, **Ni**, Mn, N, Cu;A

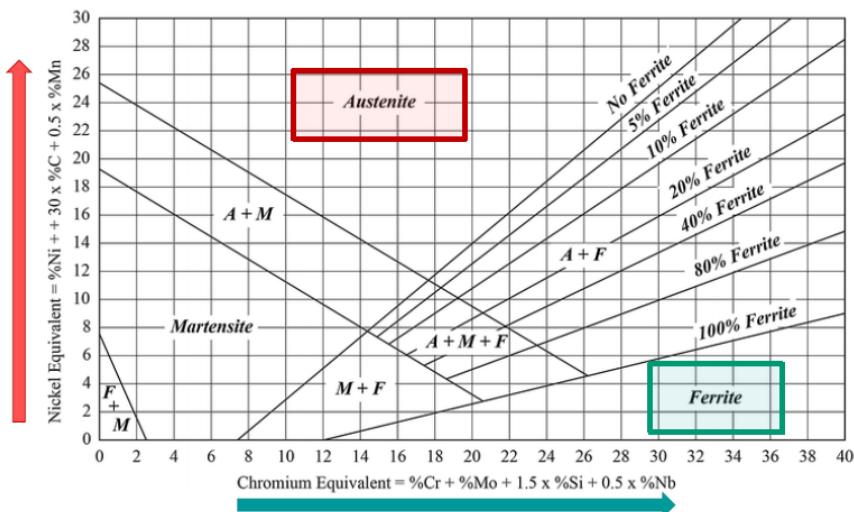
Questi effetti sono molto importanti perché in base alla percentuale in lega di un elemento può modificarsi la concentrazione complessiva degli elementi ferritizzanti o austenitizzanti, ed è importante per esempio per decidere se un acciaio è inossidabile. In particolare valgono le seguenti formule:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \cdot \%Si + 0.5 \cdot \%Nb \quad (14.1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \cdot \%C + 30 \cdot \%N + 0.5 \cdot \%Mn \quad (14.2)$$



attraverso queste percentuali si può valutare la tendenza di formazione di ferrite e austenite. Attraverso il diagramma di **Schaeffler** è possibile sapere in che fase sarà il ferro.



Per quanto riguarda la designazione, per esempio $X5CrNi18 - 10$ indica acciaio inox con "X", percentuale di carbonio per cento (0.05) , elementi di lega, media della percentuale.

Corrosione Sebbene questi acciai siano chiamati inossidabili esistono molti fenomeni di corrosione: pitting corrosion, crevice corrosion, stress corrosion

SCOPO	ELEMENTI DI LEGA	AISI
Alta temperatura	+ Cr, Ni	309 -310 – 314 - 330
Minimizzare sensibilizzazione <small>(Minore rischio di formazione di Cr₂₃C₆)</small>	- C + Ti, Nb	304L – 321- 347
Alta lavorabilità <small>(Veloce formazione di truciolo)</small>	+ S	303
Stampaggio a freddo <small>(Maggiore deformabilità)</small>	+ Ni	304PS – 305
Migliori caratteristiche meccaniche	+ C, N	301 – 301LN – 304N -316 N
Resistenza alla corrosione (“superaustenitici”)	+ Mo, Cr, Ni	904L

Acciai austenitici

cracking, corrosione intergranulare, corrosione galvanica o ossidazione a caldo.

Quindi questi acciai hanno una grande applicazione per elettrodomestici, industria chimica e petrolchimica, ristorazione ecc... Inoltre l'acciaio inox è riciclabile completamente, e ogni materiale ha un contenuto medio riciclato del sessanta per cento.

SCOPO	ELEMENTI DI LEGA	AISI
Alta temperatura	+ Cr	442 - 446
Migliore saldabilità e formabilità	+ Ti, Nb	439 - 441 - 430Ti
Alta lavorabilità	+ S	430F
Basso Cr per impieghi specifici	- Cr	409
Resistenza alla corrosione	+ Mo, Cr - C, N	434 - 436 - 444

Acciai ferritici

SCOPO	ELEMENTI DI LEGA	AISI
Lean Duplex	- Cr, Mo Ni in funzione del Mn	2101 - 2304
Super Duplex	+ Cr, Ni - Mn	2507
Hyper Duplex <small>(Più alta resistenza a pitting)</small>	+ Cr, Mo, N	2707

Acciai duplex (austeno-ferritici)

SCOPO	ELEMENTI DI LEGA	AISI
Martensitico (temprabile)	+ Cr + C (caratt. meccaniche) + S (lavorabilità) + Mo, Ni (resistenza a corrosione)	410 - 420
PH martensitici, austenitici (induriti per precipitazione)	Cr, C, Ni + Mo, Al, Ti, Nb, N	630 (17-4 PH)

Acciai martensitici e PH (precipitation hardening)

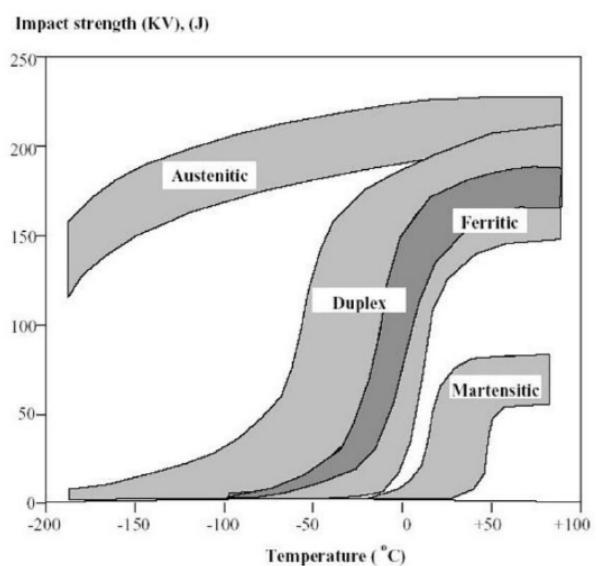
	Austenitica	Austenitica	Ferritica	Martensitica	Martensitica	Austeno-Ferritica
	1.4301 (304)	1.4401 (316)	1.4016 (430)	1.4006 (410)	1.4542 (630)	1.4462 (2205)
R _{p0,2} min. [N/mm ²]	210	220	240	450 ⁽²⁾	1000 ⁽³⁾	460
R _m [N/mm ²]	520÷720	530÷680	450÷600	650÷850 ⁽²⁾	1070÷1270 ⁽³⁾	700÷950
Modulo di elasticità ⁽¹⁾ [kN/mm ²]	200	200	220	215	200	200
Allungamento a rott. min.	45 %	40 %	20 %	15 %	10 % ⁽³⁾	25 %
Coeff. di dilatazione termica medio (20÷100° C) [10 ⁻⁶ x K ⁻¹]	16,0	16,0	10,0	10,5	10,9	13,0
Conduttività termica ⁽¹⁾ [W/(m x K)]	15	15	25	30	16	15

(1) Riferito a 20° C

(2) Allo stato bonificato

(3) Dopo trattamento termico P1070 secondo EN 10088-3

Proprietà meccaniche



Capitolo 15

Alluminio e le sue leghe

L'alluminio tra i materiali metallici è uno dei più utilizzati per le sue caratteristiche meccaniche: *più leggero del ferro, più facile da deformare plasticamente e altro.*

Tuttavia le caratteristiche meccaniche sono notevolmenet inferiori rispetto quelle dell'acciaio, per questo motivo si studiano dei modi per migliorarle, tra i quali:

- Leghe per aumentare le caratteristiche meccaniche ;
- Possibili trattamenti termici ;
- Affinamento del grano;
- Incrudimento per deformazione plastica ;

L'alluminio è stato introdotto nell'industria a partire dal 1800, a causa dal processo difficile per ricavarlo dall'ossido di alluminio in natura, un processo che richiede molta energia. Per questo motivo l'alluminio prodotto dal suo ossido è molto costoso, mentre quello riciclato lo è di meno. Quello ricavato dalla bauxite è chiamato **alluminio primario**, quello per riciclaggio **alluminio secondario**. l'alluminio puro ha una bassa applicazione nell'industria, sono più frequenti le leghe, che hanno le seguenti caratteristiche:

- Bassa temperatura fi fusione (circa 600 gradi) ;
- Basso peso specifico ;
- Elevata conducibilità termica ;
- Lavorabile facilmente per deformazione plastica ;

Gli elementi di lega più utilizzati sono : Cu, Si, Mg, Zn, Mn. Con questi elementi si formano le **leghe binarie principali**. Esistono anche leghe ternarie con elenti "correttivi", inseriti per avere dei precipitati o per avere delle dimensioni di grano particolarmente piccolo.

Le leghe di alluminio sono classificate sia in base al processo produttivo (deformazione plastica, fonderia) sia in trattabili termicamente che meno. Per quanto riguarda la classificazione si utilizza la dicitura $nxxx$ con $1 \leq n \leq 8$ per indicare gli elementi di lega secondo la designazione IADS. Può essere presente anche una sigla che indica alcune caratteristiche della lega.

Sigla lega	M – come fabbricato O- completamente ricotto H – incrudito T – trattato term.	M – come fabbricato O- completamente ricotto H – incrudito T – trattato term.	1 – solo incrudito 2 – incr. e parzialmente ricotto 3 – ricotto e parz. stabilizzato 4 – solub. e invecchiato naturalmente 5 – raffredd. dopo lavorazione e inv. artificialmente 6 – solub. e invecchiato artificialmente 8 – solub., incrudito, inv. artificialmente	2 (1/4 crudo) 4 (1/2 crudo) 6 (3/4 crudo) 8 (crudo) 9 (extra)
------------	--	--	---	---

Nelle leghe di alluminio è possibile misurare il rapporto tra R_s e R_m . In particolare per le leghe di alluminio si cerca una lega che abbia un elevato R_s ma anche un elevato R_m , in modo che anche dopo la deformazione il materiale non si spacchi in modo definitivo, ma si deformi. Per aumentare questa caratteristica esistono diversi metodi.

15.1 Incrudimento per precipitazione

Questo tipo di trattamento si fa con elementi che hanno un aumento della solubilità nell'alluminio al crescere della temperatura. La tempra viene fatta da acqua a temperatura ambiente. Il processo di tempra di queste leghe è seguito da un processo di **invecchiamento**, dove i precipitati escono dal reticolo finemente dispersi. Si dice **invecchiamento naturale** se questo avviene a temperatura ambiente, mentre invecchiamento **artificiale** se avviene ad una T maggiore di quella ambiente.

Capitolo 16

Materiali ceramici

I materiali ceramici sono ottenuti **da materie prime inorganiche mediante formatura e successiva cottura**. Sono materiali ceramici gli ossidi, i nitruri, carburi, fluoruri e argille. I materiali metallici **hanno una struttura cristallina ordinata**, sono conduttori termici ed elettrici, hanno resistenza alle sollecitazioni meccaniche, e sono **duttili**. I materiali ceramici sono costituiti da elementi metallici e non legati chimicamente fra loro, possono essere cristallini e non, hanno **una bassa conducibilità termica, elevata durezza, resistenza ad usura e alte temperature, ma è fragile**.

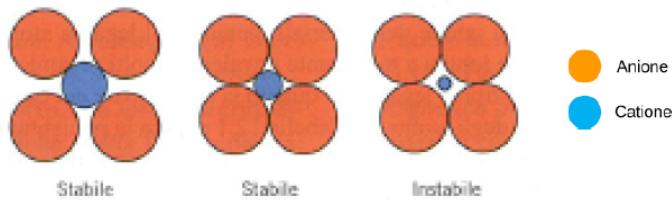
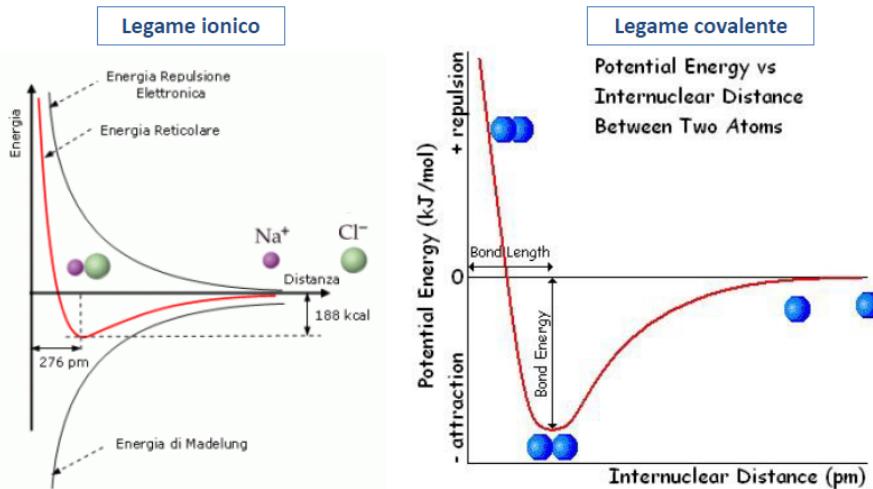
Quello che caratterizza le proprietà dei materiali ceramici è il legame. Nel legame metallico dei metalli gli elettroni sono liberi di muoversi. Per i legami ionici (per elementi con alta elettronegatività) la distribuzione di carica ha una simmetria sferica, il legame non è direzionale. Per i ceramici esistono anche i **legami covalenti** che si forma per elementi con elettronegatività relativamente bassa, e gli elettroni sono messi in comune.

Per materiali con legami ionici la disposizione spaziale dipende dal rapporto tra *il raggio del catione e quello dell'anione*.

Affinchè la struttura sia stabile:

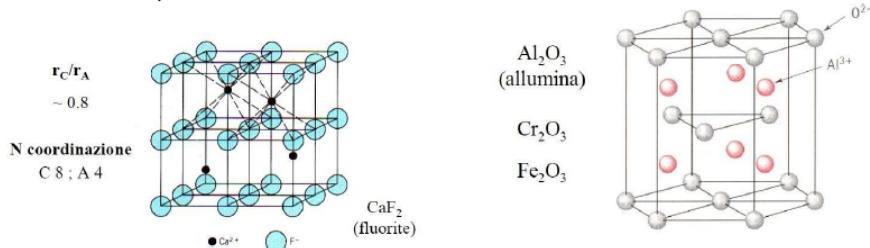
- Gli anioni circondano il catione e si posizionano all'opportuna distanza di legame;
- Il numero di anioni attorno ai cationi deve essere massimizzato ;
- Il numero massimo è funzione del raggiungimento della neutralità;

E' chiamato **numero di coordinazione** il numero di anioni che circonda un catione. Per ogni numero esiste una geometria di disposizione che individua il reticolo del materiale ceramico.



Strutture cristalline AX Le strutture AX hanno lo stesso numero di cationi e anioni. Assumono una struttura cubica. Non è una struttura cubico corpo centrate perché gli atomi del reticolo sono diversi.

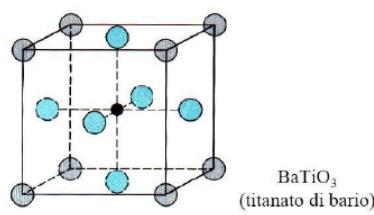
Strutture A_mX_p Strutture con m e o $p \neq 1$.



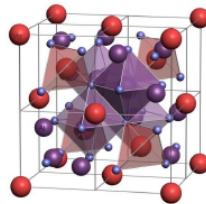
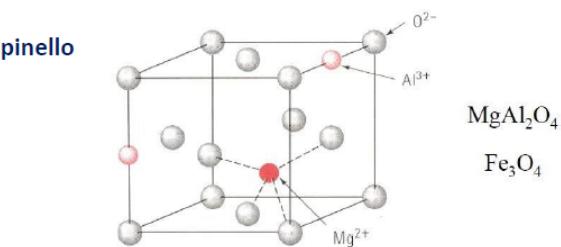
Strutture $A_mB_nX_p$ Fanno parte di questa categoria i materiali **piezoelettrici**, materiali ceramici con proprietà elettromeccaniche particolari.

Strutture $A_mB_2O_4$ Sono materiali magnetici con applicazioni elettroniche.

Struttura perovskitica



spinello



Materiali magnetici per applicazioni elettroniche

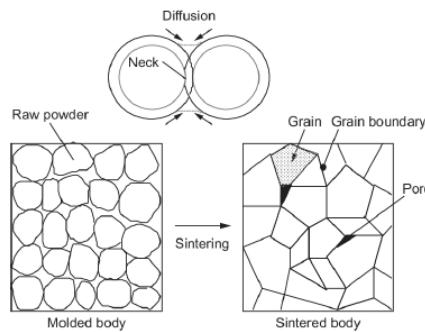
Diagrammi di stato e proprietà meccaniche Anche i materiali ceramici hanno i loro diagrammi di stato per formare dei materiali che al loro interno hanno più materiali ceramici.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche la rottura dei solidi ceramici è fragile, hanno un loro modulo elastico ma non c'è deformazione plastica, a causa del tipo di legami del solido.

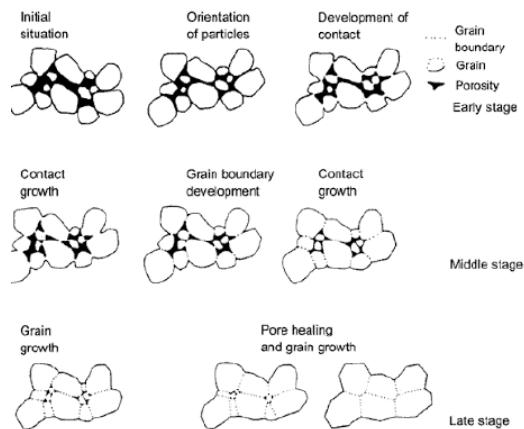
16.1 Sinterizzazione

La **sinterizzazione** è un processo di consolidamento solido di un compatto di polveri ad alta temperatura. Le polveri vengono compattate nella forma che si vuole ottenere, e il corpo è chiamato "verde". Successivamente il verde viene cotto in un forno. Si ha un primo addensamento quando il corpo raggiunge tra il 50% e il 95% della temperatura di solidificazione. Le temperature di fusione dei materiali ceramici sono troppo alte tecnologica-

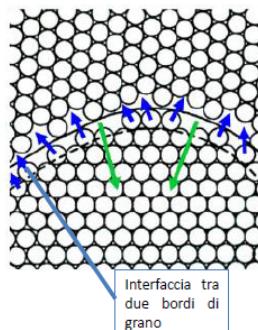
mente per essere raggiunte, dunque i solidi ceramici sono comunemente fatti per sinterizzazione.



Il processo della sinterizzazione è irreversibile, il processo si basa sulla **riduzione del contenuto di energia libera superficiale delle particelle messe a contatto**. Più le particelle sono piccole più è alta l'area di superficie totale. Si ha una **densificazione e crescita dei grani** che avviene in tre stadi: *necking* (formazione dei colli di contatto) , *densificazione* ovvero diminuzione dei pori tra le particelle , *crescita dei grani*.

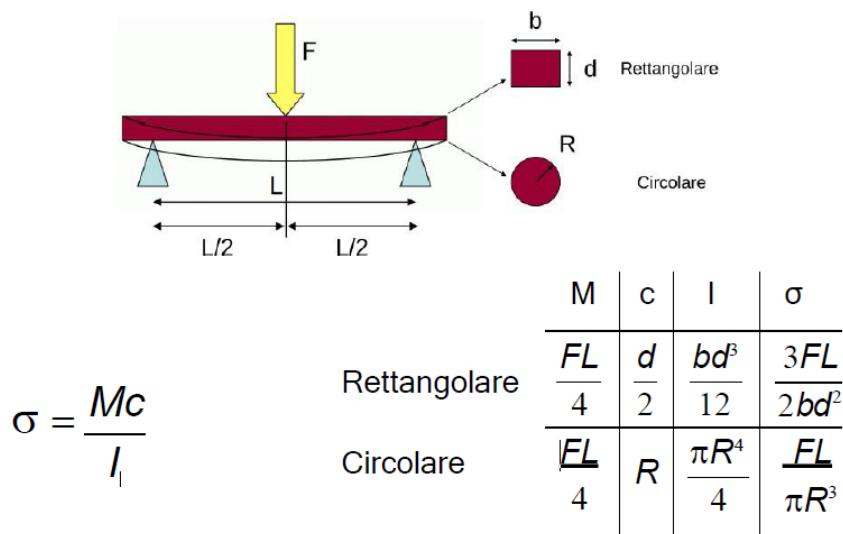


Densificazione e crescita dei grani coinvolgono il trasporto di materia in tutta la microstruttura, inteso come diffusione degli atomi e molecole ai bordi di grano, che avviene attraverso i seguenti fenomeni: diffusione attraverso il reticolo, diffusione attraverso i bordi di grano, diffusione superficiale, evaporazione/condensazione, flusso viscoso, movimento delle dislocazioni (nei metalli).**La dimensione dei grani dipende dallo spostamento del loro bordo, non è una coalescenza** (come le gocce d'acqua che se si toccano diventano una sola).



Tra i materiali ceramici esistono quelli amorfì (con uno scorrimento viscoso se deformati) e quelli cristallini.

Sforzo-deformazione L'andamento sforzo deformazione si determina mediante una prova di flessione su diversi punti. Si ha una difficoltà di lavorazione del materiale a causa della geometria, essendo il materiale fragile si potrebbe rompere negli afferraggi, oppure si potrebbe rompere in seguito a disallineamenti.



Al crescere delle dimensioni del campione diminuisce la resistenza a frattura. La resistenza a trazione è inferiore di quella a flessione.

Per misurare la durezza si utilizza la prova **Knoop** che si misura in HK. La durezza Knoop HK si ricava dal quoziente tra la forza di prova F (in Newton N) e la superficie di proiezione (superficie) dell'impronta, che si calcola

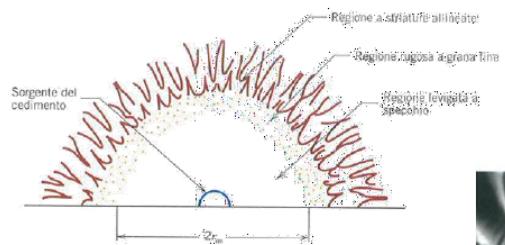
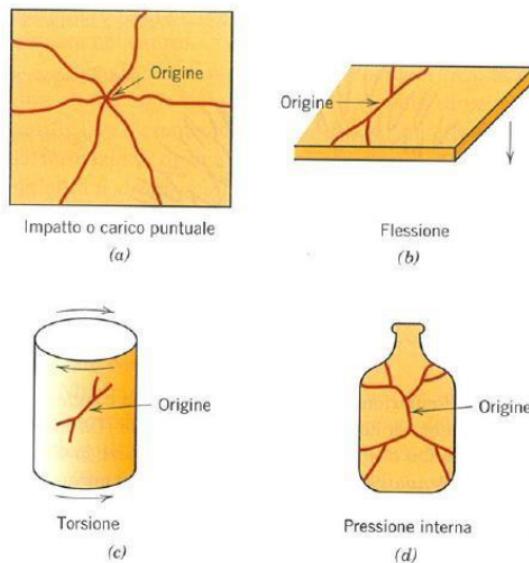
utilizzando la diagonale più lunga d (in millimetri) dell'impronta romboidale della piramide.

16.2 Frattura

La tenacità a frattura si misura con:

$$K = \beta \sigma_{cr} \sqrt{\pi a_{cr}} \quad (16.1)$$

La frattura nei materiali cristallini può essere **fragile intergranulare o transgranulare**. La cricca di frattura si propaga accelerando. Qualora la velocità di propagazione raggiunga un valore critico (metà della velocità del suono) la cricca si ramifica. Il tasso di ramificazione cresce al crescere del livello di sollecitazione.



Frattura negli amorfì Nei ceramici amorfì la frattura segue lo schema sopra.

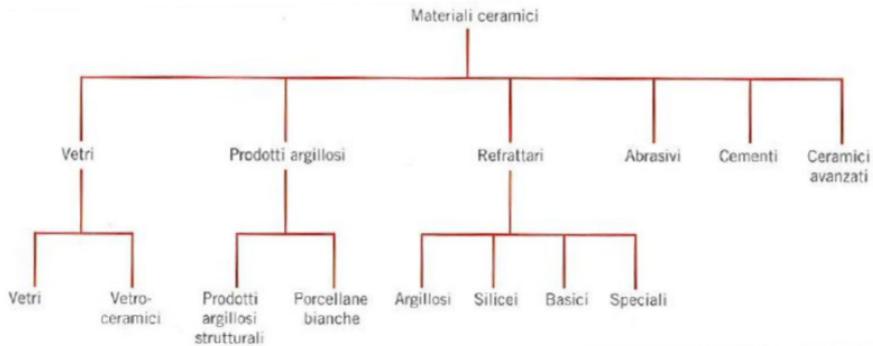
1. **Regione a specchio:** vicina alla nucleazione della cricca, e si crea durante l'accelerazione di essa. Maggiore è la sollecitazione tanto più questa regione sarà piccola;
2. **Regione rugosa :** dovuta dalla biforcazione della cricca originaria;
3. **Regione a striature:** rugosità microscopica allineata con la sorgente della cricca;

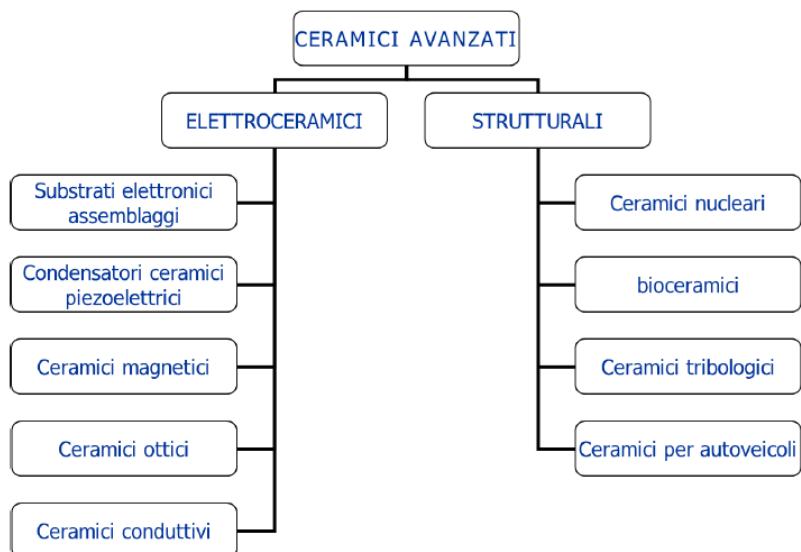
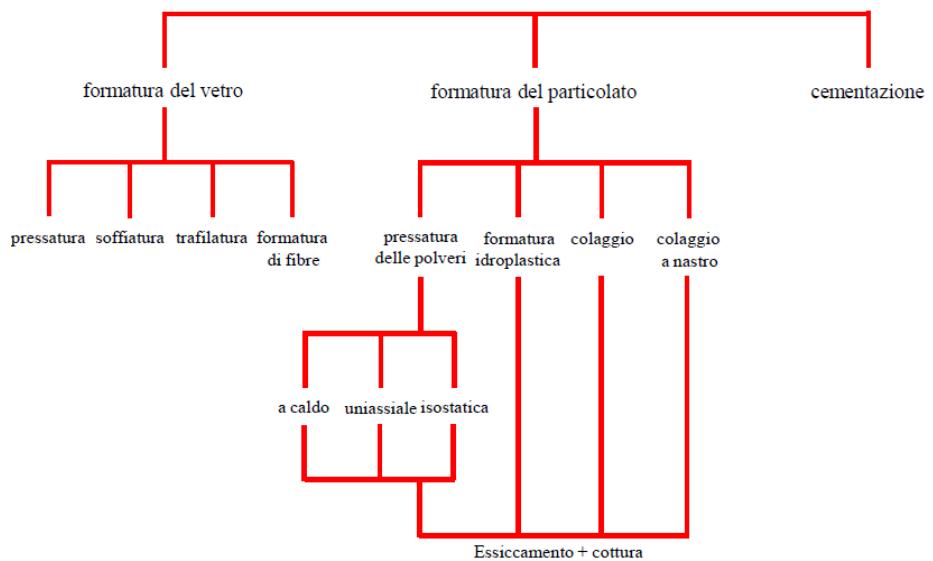
I materiali ceramici hanno una coefficiente di espansione termica, e l'espansione a volte causa la rottura del materiale.

16.3 Proprietà elettriche

I materiali ceramici trovano ampia applicazione nella componentistica elettronica. Possono essere utilizzati come condensatori, piezoelettrici, isolanti. La costante dielettrica equivale a $C = k\epsilon_0 \frac{A}{d}$, è importante valutare la resistenza dielettrica e il fattore di perdita dielettrica.

16.4 Classificazione e produzione





Capitolo 17

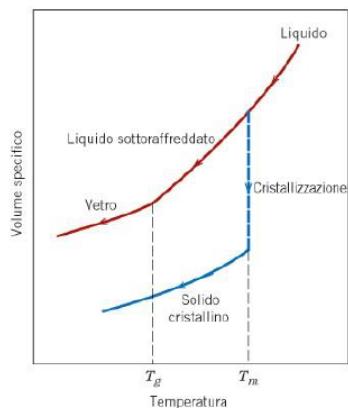
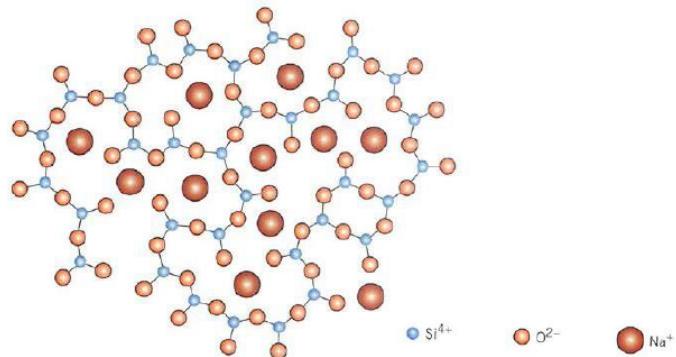
Vetri

I vetri sono materiali solidi non cristallini che manifestano il fenomeno della transazione vetrosa. Hanno la caratteristica di essere trasparenti ma sono molto fragili, in fatti sono sensibili ai difetti, hanno una bassa resistenza a trazione, e modesta resistenza agli urti.

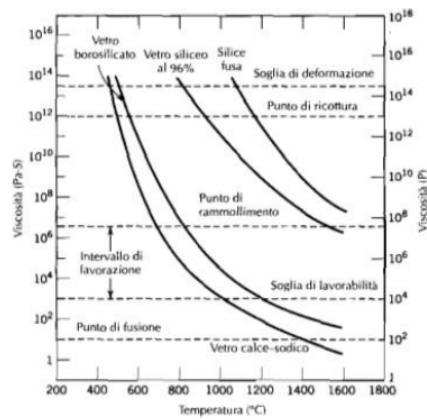
Struttura Il vetro è un solido che non possiede un ordine atomico a lungo raggio e che, al riscaldamento, rammollisce progressivamente fino a raggiungere lo stato fuso. Gli elementi che caratterizzano il vetro si dividono in **formatori e modificatori**.

1. I formatori o vetrificanti per semplice raffreddamento possono raggiungere una struttura vetrosa. Sono Si, CO₂, anidride fosforica, allumina. Per esempio ogni atomo di silicio si lega a quattro atomi di ossigeno formando una struttura tetraedrica, e ogni ossigeno è in comune a due tetraedri;
2. I modificatori o fondenti vengono inseriti per abbassare il punto di rammollimento. Sono ossidi di metalli alcalini (Na₂O o K₂O) e ossidi alcalino terrosi (CaO);

Il valore della T_g aumenta all'aumentare della velocità di raffreddamento. La capacità termica è definita come **derivata dell'entalpia rispetto la temperatura**. Nelle transazioni di fase ordinarie la derivata è discontinua, mentre nei vetri non ci sono discontinuità.



Punto di fusione: 10 Pa.s
Punto di lavorazione: 1000 Pa.s
Punto di rammollimento: 4-10⁶Pa.s
Punto di ricottura: 10¹² Pa.s
Punto di deformazione: 3-10¹³ Pa.s



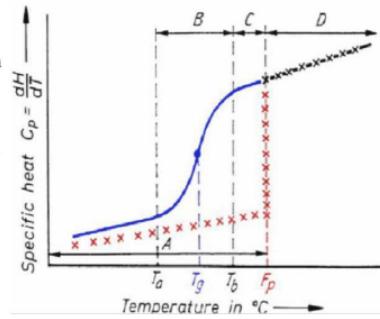
Liquido
elevata deformabilità
massima T deformabilità
eliminazione tensioni residue
deformabilità/frattura

17.1 Silicati

Costituiscono il 90% della crosta terrestre e presentano genesi magmatica, metamorfica e sedimentaria.

Classificazione

1. Neosilicati (0D), ortosilicati. Contengono tetraedri silicio - ossigeno ;
2. Sorosilicati (0D), contengono unità dimeriche Si₂O₇ ;
3. Ciclosilicati (0D), con strutture ad anelli (SiO₃)_n2n ;
4. Inosilicati (1D), silicati a catene infinite (SiO₃)_n2n , pirosseni e anfibi;
5. Fillosilicati (2D), silicati a strati, argille e miche;



6. Tectosilicati (3D), silicati a network, feldsoati e zeoliti vetri;

0D è il gruppo dei **discreti**, 1D è il gruppo con sviluppo indefinito in una dimensione; 2D gruppo con sviluppo bidimensionale indefinito, 3D con sviluppo tridimensionale.

Random Network Il vetro è costituito da un network continuo casuale rigido in cui gli atomi si dispongono come allo stato liquido. Zachariesen individua atomi con un'inclinazione a formare strutture di ossidi vetrosi con quattro regole:

1. L'ossigeno può legarsi al massimo due atomi formatori di reticolo ;
2. Il numero di coordinazione dell'atomo formatore di reticolo deve essere piccolo (minore o uguale a 4);
3. I poliedri di coordinazione formati dagli atomi devono condividere gli angoli ma non lati o facce;
4. I poliedri devono formare un astruttura tridimensionale;

Il processo di produzione del vetro segue **macinazione, dosaggio e miscelazione, fusione, affinaggio e omogeneizzazione, formatura, ricottura, controllo e imballaggio**. Per arrivare alla fusione si devono seguire alcuni passaggi standard:

1. **Preparazione del batch:** granulazione delle materie prime, macinazione, omogeneizzazione a secco e in umido;
2. **Fusione:** la dissoluzione degli elementi più refrattari (SiO_2) da parte dei fondenti.

Vetro	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Altri	Commenti
Vetro silicico	99.5 +							Difficile da fondere e fabbricare, utilizzabile fino a 1000°C. Bassissima espansione e alta resistenza agli shock termici
Vetro 96% silice (Vycor)	96.2	< 0.2	< 0.2		3	0.4		Prodotto da vetri al borosilicato; riscaldato per separare le fasi SiO ₂ e B ₂ O ₃ ; quest'ultima è rimossa per attacco acido.
Vetro sodico-calcico	71-73	12-14		10-12		0.5-1.8	MgO 1-4	Fabbricato facilmente. Molto usato per finestre, contenitori e lampadine.
Silicato di piombo: elettrico	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO 21 MgO 0.2	Facile da fondere e fabbricare, con buone proprietà elettriche. L'alto piombo assorbe i raggi X; altamente riflettivo è usato per lenti aromatiche. Usato per cristalli decorativi (Boemia).
Alto piombo	35		7.2				PbO 58	
Vetro per specchi	70-73	10-15		13-15		0,5		
Vetro al borosilicato (Pyrex)	80.5	4	0.4		13	2		Dotato di bassa espansione, buona resistenza agli shock termici e stabilità chimica. Molto usato nell'industria chimica.
Alluminosilicato	57	1		5.5	4	20.5	MgO 12	Alte temperature, basse espansioni.
Vetro-ceramica	40-70					10-35	MgO 10-30 TiO ₂ 7-15	Ceramica cristallina realizzata devitrificando il vetro. Facile fabbricazione (come il vetro) e buone proprietà.

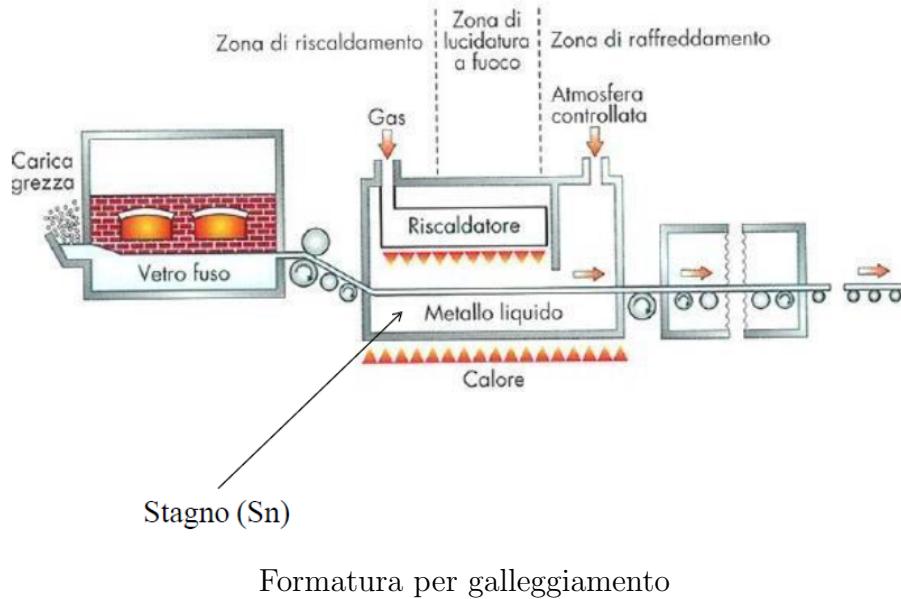
Tipi di vetri



3. **Fining:** operazione fisico chimica di rimozione delle bolle, l'evoluzione dei gas risulta dalla decomposizione di carbonati solfati, aria e acqua intrappolate, variazione negli stati di ossidazione. Fining agents sono quegli elementi che evolvono bolle con facilità (solfati, nitrati) queste durante la risalita intrappolano le bolle più piccole.

Durante la **ricottura** si ha un riscaldamento a 600 gradi e si ha raffreddamento lento fino a 450 gradi, si eliminano le tensioni create durante la produzione. La **tempra del vetro** genera una tensione residua di compressione che migliora il comportamento del vetro. Si ha tempra **liscia** quando si scalda il vetro a 600 gradi e si raffreddano velocemente entrambe le facce della lastra. La tempra **chimica** si ha a temperatura basse (350 gradi) e si effettua in bagni di potassio, in questo modo si ha uno scambio tra ioni potassio e sodio.

tempra chimica La tempra chimica è uno scambio ionico che aumenta la resistenza del vetro. La tempra chimica avviene in bagni di nitrato di



potassio fuso inferiore a 50 gradi rispetto lo strain point. Il processo dura circa 6/10 ore. Lo ione sodio si scambia con il più ingombrante ione potassio introducendo un fattore di stress all'interno del materiale.

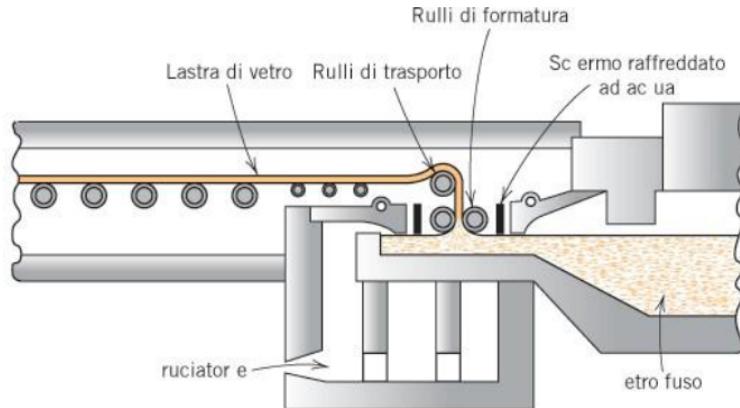
La tempra chimica è più efficace ad aumentare la resistenza in lastre sottili rispetto alla tempra termica. Lo spessore sottile determina un notevole infragilimento per abrasione. La tempra chimica si applica alle lenti di vista ai finestrini degli aerei.

proprietà chimiche La resistenza del vetro alla corrosione chimica è una delle ragioni del suo utilizzo. Tuttavia a seconda della composizione del vetro e dalla natura dell'ambiente chimico si ottengono vetri ad alta e bassa durabilità.

L'esposizione all'acqua e agli agenti atmosferici origina fenomeni di scambio con gli ioni alcalini e la formazioni di sali sulla superficie. I vetroceramici presentano stabilità chimiche dipendenti dalle frasi cristalline. L'esposizione ad alogenuri LiCl, NaCl, KI, MgCl₂ ad alta temperatura determina fenomeni di devetrificazione.

1. Processo di dissoluzione:

HF attacca il vetro dissolvendo la matrice



Laminazione continua

silicea e formando fluoruri del silicio a causa della maggiore elettronegatività del fluoro rispetto all'ossigeno;

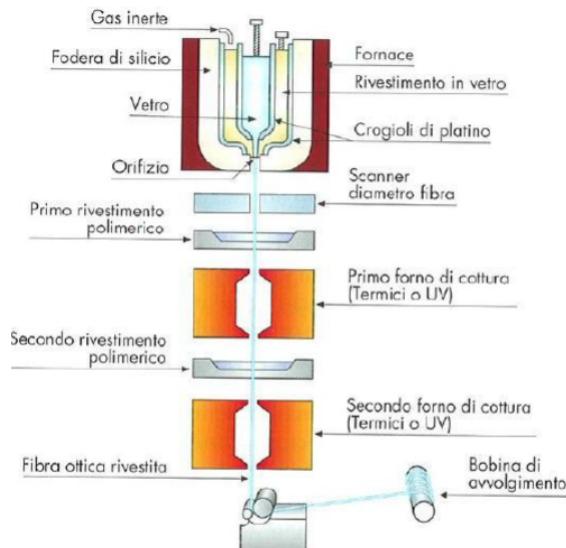
2. **Processo di perdita:** altri acidi non attaccano il network di silice ma effettuano una estrazione selettiva degli ioni alcalini per sostituzione protonica;

17.2 Prodotti argillosi

L'argilla è storicamente il materiale più utilizzato. È un silicato lamellare, esiste in natura di varia composizione chimica. Il più semplice è il caolino $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Gli alluminio silicati idratati appartengono alla classe dei **fillosilicati**, definiti collettivamente minerali argillosi. La struttura chimica è a tetraedro che tende a legarsi con altri tre tetraedri tramite ponti a ossigeno.

Un esempio di materiali argillosi è il **caolino** formato da alluminio, silicio, ossigeno e idrogeno nella struttura seguente: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Una struttura simile al caolino è la **montmorillonite** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Le caratteristiche delle argille dipendono dalla temperatura a cui questa si trova. $T < 120$ gradi si ha un **riassorbimento dell'acqua**. e l'argilla è **plastica**. Ad una temperatura tra i 600 e 700 gradi si ha una perdita dell'acqua e cristallizzazione. Durante l'essiccamento dell'argilla si ha un ritiro di volume.



Formatura per filatura

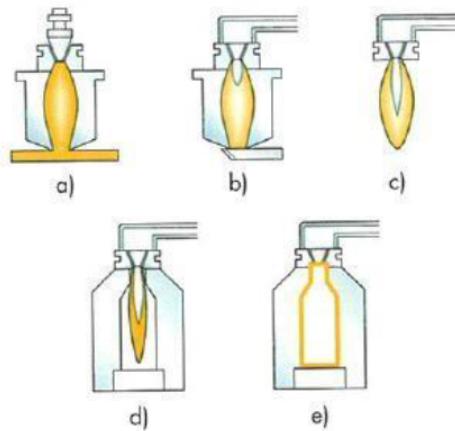
In base all'utilizzo finale del materiale questo può essere modificato in modo da avere delle caratteristiche specifiche. Per esempio si può formare un materiale che abbia una struttura porosa per assorbire l'acqua (piastrelle), oppure si vuole un materiale colorato o compatto.

Esiste anche la seguente divisione:

- **Porcellana:** impasto incolore, struttura compatta;
- **GRES :** impasto colorato e struttura compatta;
- **Terraglia:** impasto incolore e struttura porosa;
- **Terracotta maiolica:** impasto colorato e struttura porosa;

Classificazione delle piastrelle le piastrelle sono classificate in base all'assorbimento percentuale dell'acqua e al metodo di formatura.

Produzione Prima di tutto si parte dal prodotto che si vuole ottenere, in particolare dalle caratteristiche geometriche: forma, geometria, simmetria e spessore. Queste caratteristiche influenzano sia i trattamenti termici che la preparazione dell'impasto.



Formatura per soffiatura

Classe	Struttura	Pasta	Rivestim	Prodotti ed utilizzi
Laterizi	Porosa	Colorata	NO	Elementi strutturali e di copertura
Piastrelle	Porosa	Colorata	NO	Cotto per pavimenti interni
	Porosa	Colorata	SI	Maiolica e faenze per pavimenti e esterni
	Bianca	SI - NO		Terraglia dolce e forte per interni
	Compatta	Colorata	NO	Grès rosso, grès fine porcellanato (interni)
	Compatta	Colorata	SI	Grès e greificati vari smaltati in mono e bicottura (per esterni o interni)
Apparecchi igienico-sanitari	Porosa	Bianca	SI	Fire clay
	Compatta	Bianca	SI	Vitreous china
Vasellame e Stoviglieria	Porosa	Colorata	NO	Terrecotte
Oggetti artistici	Porosa	Colorata	SI	Maioliche, faenze
	Porosa	Bianca	SI	Terraglie dolci e forti

Le tecniche di formatura utilizzate sono **pressatura**, **estrusione**, **collaggio**, **stampatura**. Gli impasti sono preparati per **macinazione** o **granulazione** mentre i trattamenti termici sono **essicamento** e **cottura**.

Le materie prime scelte per gli impasti sono prese per le loro proprietà reologiche (viscosità e plasticità). Importante è la macinabilità (si misura la durezza e la friabilità) e il comportamento termico (fusibilità e sinterizzazione).

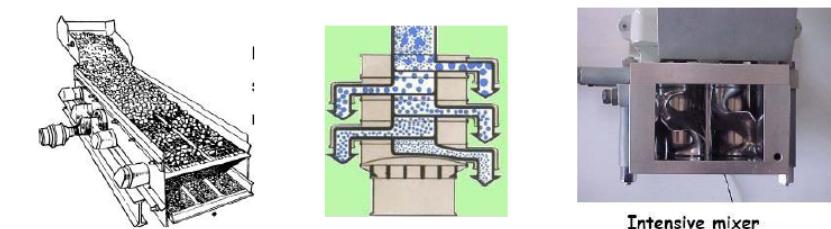
- **Estruzione:** per forme simmetriche rispetto all'asse di estrusione, spessori da 3 a 200 mm;
- **Pressatura:** per forme quadrate e rettangolari, spessori dai 5 ai 15 millimetri;

Metodo di formatura	Assorbimento d'Acqua - A.A. (%)			
	I A.A. £ 3	IIa 3 < A.A. £ 6	IIb 6 < A.A. £ 10	III A.A. > 10
A - Piastrelle estruse	AI	Alla	Allb	Alli
B - Piastrelle pressate	Bl*	Blla	Blib	Blli

Denominazione tecnico-commerciale	Struttura		Stato della superficie		Classe sec. UNI EN 87
	Porosa	Greificata	Non smaltata	Smaltata	
Maiolica	*			*	Blili
Cotteforte	*			*	Blll - Bllli
Monocottura chiara	*	*		*	Bl - Blli - Bllli
Monocottura rossa	*	*		*	Bl - Blli - Bllli
Clinker		*	*	*	Al - Alla
Cotto	*		*	*	All - Alli
Grès rosso		*	*		Bi
Grès porcellanato		*	*	*	Bl (Blla)

- **Stampatura:** forme simmetriche e asimmetriche, spessori dai 10 ai 200 mm;
- **Colaggio:** per forme asimmetriche e molto complesse. Spessori dai 1 ai 20 mm;

Preparazione del materiale L'impasto più utilizzato è una miscela di caolino, silice e feldspati. Il caolino aggiunge plasticità e lavorabilità con acqua, la silice aggiunge refrattarietà e rende la temperatura di fusione elevata. I feldspati sono dei materiali fondenti, cioè abbassano la temperatura di fusione e aggiungono alla miscela una fase di transizione vetrosa. Inoltre vengono aggiunte anche impurezze per particolari caratteristiche aggiuntive.



Gli impianti di macinazione possono essere o a umido o a secco.

Tra le varie tecniche di preparazione esiste anche la granulazione. La granulazione è un processo tecnologico nel quale le particelle di una polvere (intesa come materia granulare) vengono fatte aderire le une alle altre per la formazione di particelle con diametro maggiore definite granuli.

tecnica	finezza della granulometria	omogeneità di miscelazione	flessibilità (numero di materie prime)	costi
disaggregazione	NON MODIFICATA (<1000μm)	SCARSA	1-2	BASSI
macinazione a secco	FINE (<300μm)	BUONA	1-5	MEDI
macinazione ad umido	MOLTO FINE (<60μm)	OTTIMA	5-10	ALTI

Pressatura La pressatura consiste nel comprimere il materiale di partenza in uno stampo. Può essere effettuata a secco o a umido. A secco si utilizza la miscela con un legante e il 15% di acqua. Si parte da una miscela per granulazione, e si utilizza un lubrificante durante il processo,

A umido si utilizza la miscela assieme a un legante e acqua per formare delle goccioline di materiale in sospensione. Per far evaporare l'acqua si utilizza lo *spray drying*, ovvero si fa passare un getto di aria calda che fa evaporare l'acqua.

Uso di:

additivi

leganti

plasticizzanti

lubrificanti

- Simile ai lubrificanti

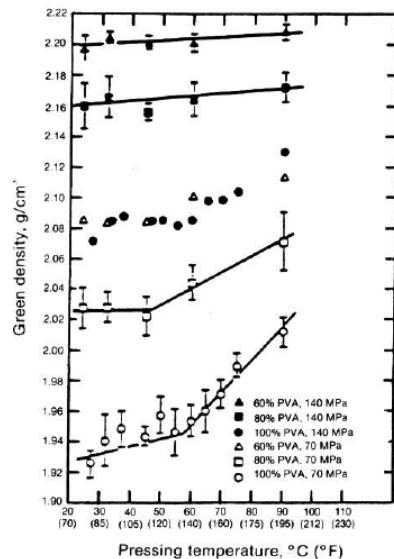
- Conferire compattezza al verde
- Leggera azione lubrificante

- Aumentare deformabilità del legante

- Ridurre attrito tra particelle e stampo

i lubrificanti e gli additivi sono aggiunti per aiutare il materiale a staccarsi dallo stampo.

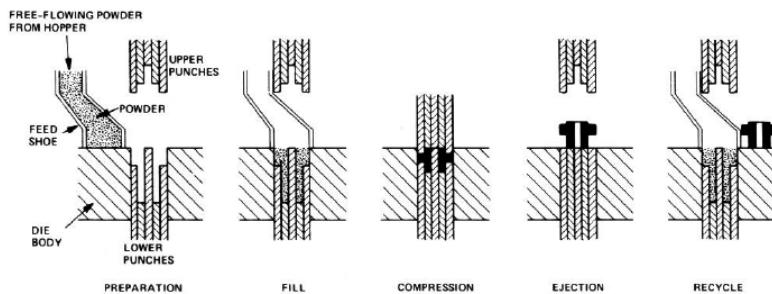
Pressatura uniassiale a secco e a umido E' il tipo di pressatura più diffusa, impiega polvere granulata come materia prima, ottenuta per spray drying, contenente fino al 4% di acqua, permette di ottenere elevate velocità di produzione e buone tolleranze dimensionale (+/- 1%). E' la tecnica per



cui vengono prodotti materiale per l'elettronica (capacitori, substrati elettrici, ecc...).

la pressatura uniassiale ad umido è utilizzata per i ceramici tradizionali, in quanto i materiali argillosi usati come materie prime contengono dal 10 al 15% di acqua. Sotto pressione questi materiali si deformano plasticamente assumendo la forma dello stampo.

I problemi principali della pressatura uniassiale sono la densità e le dimensioni non esatte, l'usura degli stampi, fessurazioni e distribuzione non uniforme della densità.



Pressatura isostatica Supera i problemi della pressatura uniassiale, ovvero la pressione diversa localmente da punto a punto del materiale dovuta all'attrito delle pareti, e l'impossibilità di produrre forme semplici. Permette

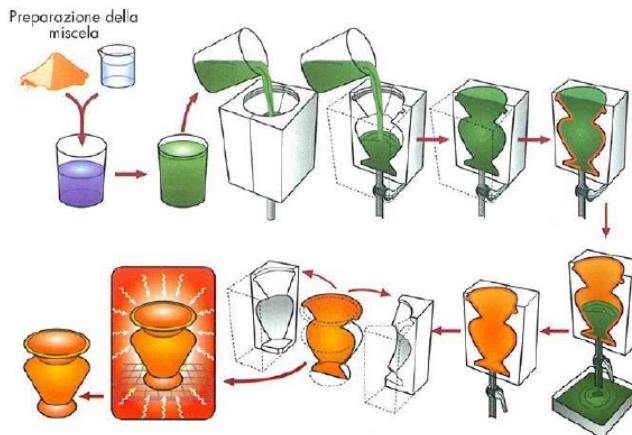
di applicare la pressione in tutte le direzioni. Il risultato è un verde con densità più elevata ed uniforme. A sua volta la pressatura isostatica si divide a caldo o a freddo.

- **a caldo:** la polvere del granulato è portata a temperature elevate ($1500 - 1800^{\circ}\text{C}$) e pressioni elevate (250 MPa) sia uniassiali che isostatiche. Si ottengono pezzi con elevata densità e migliori proprietà meccaniche;
- **a freddo:** la polvere è introdotta in uno stampo di gomma con una parete spessa. Una volta riempito, lo stampo è immerso in un liquido (olio) in modo da trasmettere la stessa pressione in tutte le direzioni;

Estrusione La formatura per estrusione è impiegata mettendo l'impasto in un meccanismo che lo comprime in modo uniforme e successivamente questo viene spinto fuori da una forma che abbiamo scelto noi.

Le criticità della formatura per estrusione sono molte. Per esempio il pezzo può essere rovinato se l'acqua è troppo bassa nell'impasto, si trova dell'aria nell'impasto, segregazione dell'acqua, acqua in eccesso ecc...

Colaggio Il colaggio inizia con la formazione dell'impasto con acqua e le materie prime. Il verde è inserito nello stampo, e viene fatto seccare per il tempo necessario affinché lo strato più esterno sia solidificato abbastanza. Lo stampo viene svuotato dallo stampo in eccesso. Lo strato di impasto viene rassodato lasciandolo nello stampo, dopodiché lo stampo viene aperto e si estrae il pezzo.



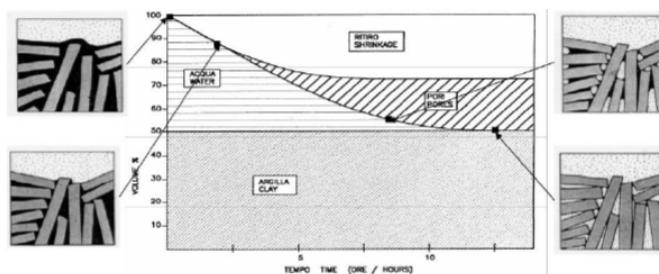
Esiste inoltre il colaggio a nastro, impiegato per fabbricazioni di lamine sottili (substrati per componenti elettronici) a basso costo e in grande quantità. La barbottina è messa su una superficie piana anziché uno stampo. La superficie piana è ricoperta di uno strato di cellulosa o un polimero opportuno, tenuto in movimento con un sistema di rulli. Una lamina si occupa di rendere uniforme lo spessore dell'impasto. Processo chiamato *Doctor blade*.



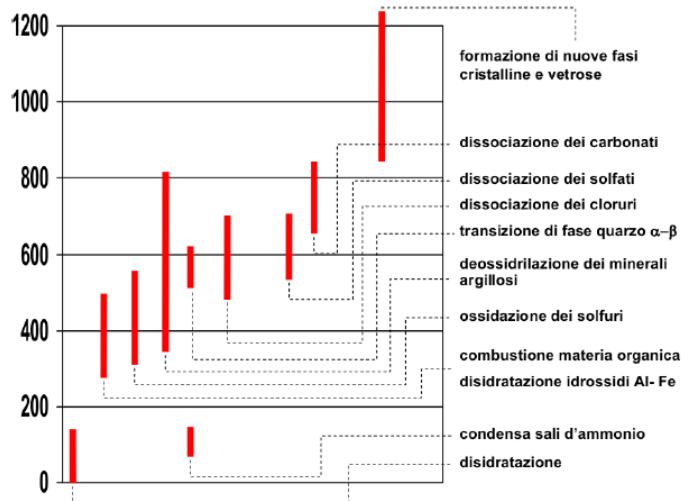
Umidità dell'impasto in relazione al metodo di formatura

Metodo	Umidità dell'impasto	Esempi di applicazione
Pressatura	5-7%	Piastrelle, stoviglie
Estrusione	15-20%	Piastrelle, laterizi
Colaggio	35-40%	Sanitari

Essiccamento Si basa sull'evaporazione in superficie dell'acqua, che si sposta verso la superficie ed evapora. L'acqua può evaporare anche all'interno del corpo.



Cottura Ciò che si ottiene dalla cottura dipende dalla temperatura in cui avviene essa.



Cottura	Temperatura	Trasformazione
Vetrificazione	$T < 200^\circ\text{C}$	rimozione dell'acqua libera residua e di quella adsorbita
	$T \approx 500-600^\circ\text{C}$	espulsione dell'acqua di cristallizzazione rottura del reticolo cristallino
Finitura	$T \approx 700^\circ\text{C}$	formazione di miscele $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (2:1)
Rivestimento e decorazione	$T \approx 800-900^\circ\text{C}$	ossidazione di sostanze organiche decarbonatazione del calcare $\text{CO}_2 \uparrow$
	$T \approx 900-1100^\circ\text{C}$	formazione di mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) graduale formazione di fase liquida

17.3 Materiali ceramici avanzati

I materiali ceramici avanzati sono materiali inorganici, non metallici, principalmente cristallini di composizione rigorosamente controllata, prodotto secondo dettagliate regole da materie prime purificate e/o caratterizzate in modo estremamente accurato, che presentano specifiche caratteristiche.

Si utilizzano materie prime sintetiche controllate sul piano chimico, cristallografico e fisico. La cottura avviene mediante sinterizzazione, devono dunque essere controllate pressione, temperatura e tempo.

Eletroceramici Nei materiali ceramici avanzati appartengono i materiali eletroceramici: piezoelettrici, materiali con effetto ottico, ferriti utilizzate

per immagazzinamento dei dati, ceramici drogati nei sensori di ossigeno nei motori, ceramici superconduttori o per proprietà ottiche.

Composto ceramico	Sigla	Punto di fusione [°C]
Carburo d'afnio	HfC	4150
Carburo di titanio	TiC	3120
Carburo di tungsteno	WC	2850
Ossido di magnesio	MgO	2798
Carburo di silicio	SiC	2500
Carburo di boro	B ₄ C	2450
Ossido d'alluminio	Al ₂ O ₃	2050
Nitruro di silicio	Si ₃ N ₄	1900
Diossido di silicio	SiO ₂	1715
Diossido di titanio	TiO ₂	1605

Gli svantaggi di questi materiali sono la fragilità anche ad alta temperatura, e la sensibilità alle imperfezioni, quindi è difficile la produzione in serie.

I vantaggi sono il risparmio energetico (migliora il rendimento dei cicli termici), impiego di combustibili meno pregiati per motori a combustione interna, elevata resistenza meccanica, resistenza all'usura, refratterietà, grande inerzia chimica e possono sostituire materiali strategici come Mo, Ta, Nb, Co...

Ceramici speciali

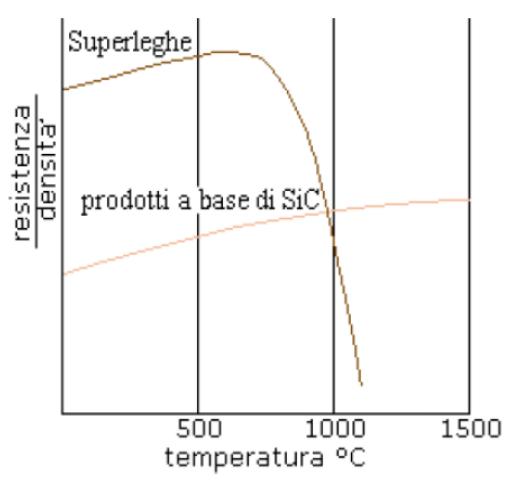
1. **Monolita:** per sollecitazioni critiche ad alta temperatura;
2. **Rivestimento:** per proteggere parti metalliche dalla corrosione, usura e come barriere termiche;
3. **Composite:** fibre o *whiskers* ceramici che migliorano le caratteristiche meccaniche perché inserite in matrici ceramiche o metalliche;

Carburi Sono SiC, TiC, B₄C, WC. Sono molto impiegati in reattori nucleari, industria aeronautica e industriale, industria meccanica (materiali ultraduri e resistenti all'usura). Sono anche utilizzati negli utensili da taglio (anche di matrice metallica), cuscinetti per alte temperature, stampi per pressatura e palette per turbine.

I carburi sinterizzati vengono utilizzati anche per protezioni anti-usura: hanno un'elevata durezza e resistenza, quindi ottimo per utensili di asportazione di truciolo e componenti strutturali.

Carburo di silicio E' un carburo duro e refrattario, utilizzato a temperature dai 1650 ai 2200 gradi. Viene sinterizzato allo stato solido, se vengono aggiunti additivi le temperature di utilizzo calano. Se è presente silicio metallico la temperatura di applicazione deve essere minore di 1300 gradi.

Il carburo di silicio forma uno strato di ossido che lo protegge, ma solo se il contenuto di ossigeno è abbastanza alto. E' spesso utilizzato come rinforzo nei componenti a matrice metallica. Ha una buona resistenza agli sbalzi termici.

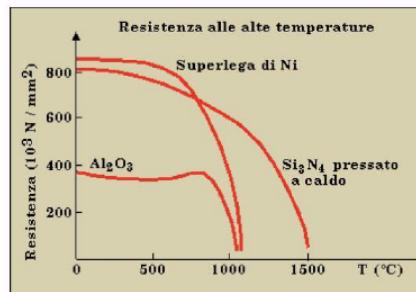


Esistono anche materiali refrattari a base di carburo di silicio, utilizzati per fare fibre da aggiungere a matrici metalliche, barre di sospensioni per forni, rulli per forni a cottura continua.

Nitruro di silicio E' studiato per componenti di motori avanzati. E' un isolante con una conducibilità termica 15 volte inferiore al carburo di silicio. bassa densità, elevata durezza, resistente agli sbalzi termici, usato negli utensili da taglio, e basso coefficiente di espansione termica.

Il materiale più compatto e resistente si ottiene per pressatura caldo (1900 gradi e 230 atmosfere) di polveri fini di nitruro di silicio con ossidi. Gli ossidi sono necessari perché danno una fase liquida e favoriscono la densificazione

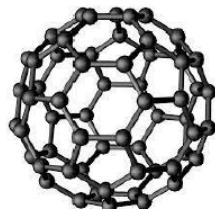
tramite sinterizzazione. E' un processo utile per la formazione di rotori per turbine a gas o altro. Costo decisamente elevato.



Carbonio E' un materiale allotropico, ovvero permette legami covalenti a diversa ibridizzazione. In base alla geometria si ottiene un materiale diverso (diamante, grafite, fullerene). Il diamante ha una struttura tetragonale (ogni C si lega ad altri 4). Ha un'elevata durezza, è isolante elettrico, coduttore termico insolubile. Fonde a 3500 gradi,

La grafite ha atomi ibridizzati sp2. Ogni carbonio si lega ad altri tre, con struttura ytangolare planare. L'elettrone che avanza dai legami permette alla grafite di essere un conduttore elettrico e termico. Lungo i piani si sfalda, mentre è resistente perpendicolarmente ad essi. La struttura della grafite è in piani legati dalle forze di London costituiti da anelli esagonali. E' un lubrificante allo stato solido. Fonde a 3500 gradi.

Fullerene Ha una struttura incurvata dovuta all'alternarsi di strutture esagonali e pentagonali. Più pentagoni ci sono più è curva la struttura. Il C₆₀ è il primo fullerene scoperto con forma completamente sferica.



Il carbonio serve per realizzare strutture complesse (nanotubi), veicolare molecole ad attività biologica (drug delivery), e a causa della natura allotropica può essere isolante o conduttore.

I **nanotubi** a parete singola (SWCNT - Single Walled Carbon NanoTube) consistono in un unico foglio di grafite avvolto su se stesso. Quelli a parete multipla (MWCNT) sono più fogli avvolti coassialmente l'uno sull'altro. le tecniche di produzione dei CNT sono: ionizzazione dei gas, ablazione laser, torcia al plasma, disproporzionamento ad alta pressione di monossido di carbonio, deposizione chimica da vapore (CVD) e CO (HiPco).

Il carbonio è anche utilizzato per la costruzione di refrattari, come dissipatori di calore. Il carbonio è utilizzato per sostituzione delle superlegghe ad alte temperature (sopra i 1100 gradi), componenti per motori ad elevate prestazioni, aerospazio e aeronautica militare, componenti per la produzione di energia e scambiatori di calore, barriere termiche, materiali resistenti all'usura e alla corrosione, componenti per l'industria metallurgica.

Capitolo 18

I polimeri

Sono materiali leggeri, facili da deformare e quindi possono realizzare geometri complesse. Sono isolanti elettrici e termici. I polimeri sono formati da macromolecole a loro volta costituite da una catena di monomeri (molecole fondamentali per la formazione del polimero). I legami sono covalenti. Gli **omopolimeri** sono formati dalle stesse unità monomeriche, i **copolimeri** hanno più unità di monomeri differenti.

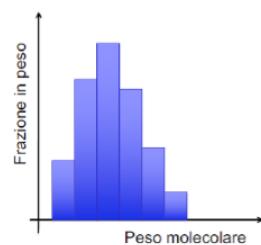
18.1 Classificazione



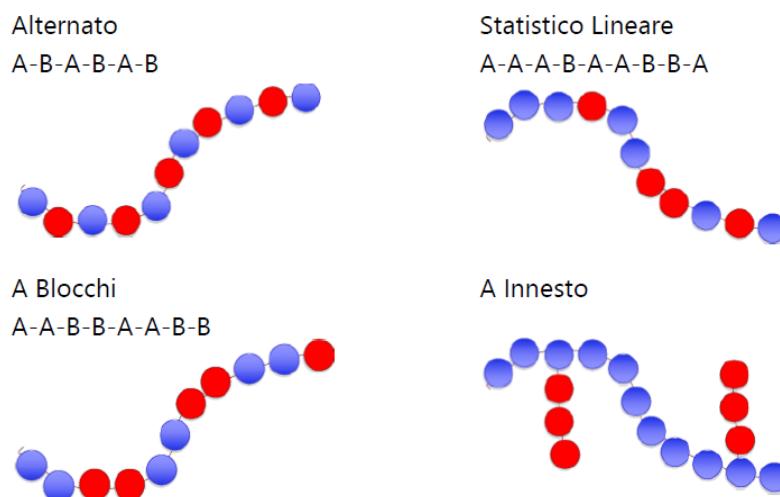
Meccanismo di polimerizzazione

- **Poliaddizione:** si basa su una reazione a catena molto rapida, che avviene senza la formazione di sottoprodoti. La reazione è relativamente semplice ed economica;
- **Policondensazione:** reazione chimica di tipo classico con formazione di sottoprodoti. Tempi e costi elevati;

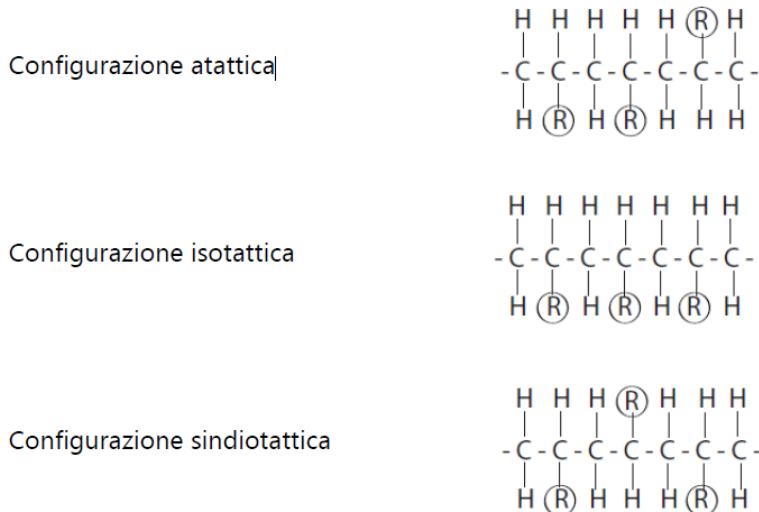
Non tutte le catene polimeriche raggiungono la stessa lunghezza, che determina il peso molecolare della catena: si parla quindi di peso molecolare medio.



I polimeri a loro volta possono formare legami tra le catene. Si hanno i lineari (ad alta densità) e non formano legami con altre catene, i ramificati (bassa densità), e i reticolati (formano un reticolo di catene polimeriche, sono vulcanizzati).



Classificazione in base all'architettura



I materiali **termoplastici** sono materiali polimerici con catene lineari che all'aumentare della temperatura rammolliscono e infine diventano fluidi ad una temperatura che indica il punto di massima libertà di movimento per le molecole. E' un procedimento reversibile, dunque i materiali termoplastici possono essere modellati a caldo e riciclati.

Analogamente esistono i polimeri termoindurenti con una struttura reticolare. Un eccessivo riscaldamento romperebbe i legami reticolari provocando un'alterazione irreversibile. Sono più robusti dei termoplastici. I legami reticolari sono ottenuti tramite reazioni chimiche contemporanee o successive alla formazione del polimero e sono legami forti. L'energia di questi legami è di almeno un'ordine di grandezza superiore rispetto alle interazioni tra diverse catene.

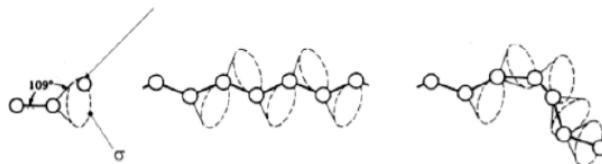
18.2 Microstruttura

Studia la disposizione spaziale delle catene polimeriche nel loro insieme. Le catene non sono isolate ma all'interno di una catena sono presenti catene differenti.

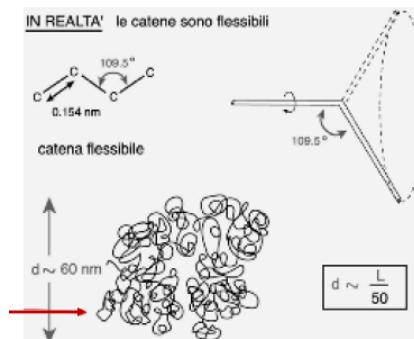
18.2.1 Macromolecola

L'angolo del legame C-C-C è di 109.5 gradi- Durante la formazione del polimero la catena ruota su se stessa assumendo direzioni compatibili con il

legame covalente. Ogni atomo si dispone sulla circonferenza individuata dall'angolo di legame.



A causa di questa rotazione una catena di 10 000 unità assume una conformazione detta **gomitolo statistico** avente come geometria approssimativamente sferica con un diametro 50 volte inferiore alla lunghezza della catena.



18.2.2 Cristallinità

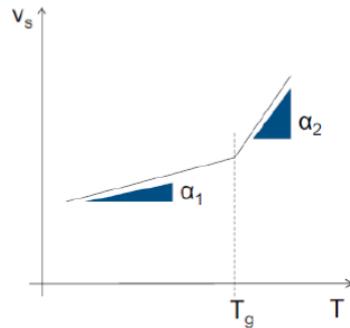
La struttura dei polimeri può essere o amorfa o semicristallina.

- **Amorfa:** la disposizione delle catene nello spazio è casuale, priva di un ordinamento tridimensionale a lungo raggio;
- **Semicristallina:** vi sono strutture lamellari in cui è presente un ordine nella disposizione delle catene. Una stessa catena per ripiegamento può rientrare in una lamella che ne contiene un segmento, o far parte di una lamella distinta. I segmenti di catena interlamellare sono caratterizzati da una disposizione casuale e costituiscono la fase amorfa;

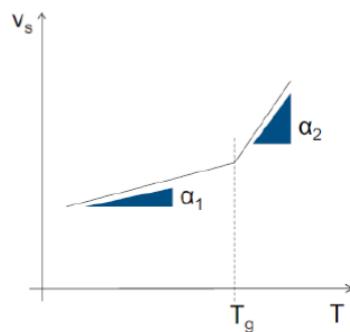
Polimeri amorfì Sono costituiti da una temperatura di transizione vetrosa. Per $T < T_G$ il polimero ha un comportamento vetroso a causa della limitata mobilità molecolare. Per $T > T_G$ il materiale ha un comportamento

gommoso causato del movimento di alcune catene. Per $T \gg T_G$ il materiale diventa fluido con libertà di scorrimento tra le catene.

La temperatura di transizione aumenta la mobilità delle catene ma non cambia la disposizione degli atomi o molecole.



La velocità di scorrimento aumenta con la temperatura. Per $T > T_G$ l'incremento è più rapido.



Per $T > T_m$ (temperatura di fusione) lo scorrimento è elevato perché il materiale è un fluido amorfo.

La temperatura di transizione determina il comportamento del polimero:

Cristallinità Il grado di cristallinità è calcolato tramite la seguente formula:

$$\% \text{cristallinita'} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \quad (18.1)$$

dove ρ_c è la densità della fase cristallina, ρ_a è la densità della fase amorfa e ρ_s la densità del polimero cristallino. La cristallinità dipende

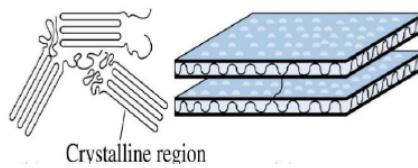
$T_g > T_{amb}$ VETROSO es. PS, PMMA, PVC, PC...

$T_g < T_{amb}$ GOMMOSO es. copolimero butadiene-stirene

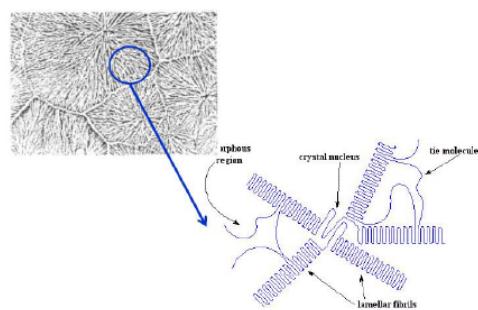
	T_g (°C)
polistirene (PS)	100
polimetilmelacrilato (PMMA)	105
polivinilcloruro (PVC)	80
policarbonato (PC)	150
polibutadiene-co-stirene (SBR)	-50

dalla configurazione delle catene e dalla velocità di raffreddamento durante la solidificazione.

CATENA RIPIEGATA



A|SFERULA



Affinchè il polimero sia cristallino deve soddisfare dei requisiti:

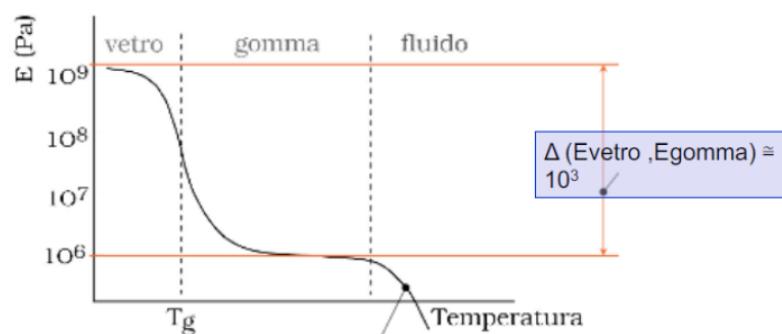
1. **Regolarità di costituzione:** presenza di un ordine con cui atomi, o gruppi di atomi si ripetono lungo la catena (questa condizione è soddisfatta in tutti gli omopolimeri);
2. **Regolarità di configurazione:** disposizione di atomi/gruppi atomici nello spazio con una certa regolarità lungo la catena (polimeri isotattici / sindiotattici);

3. **Regolarità di ramificazione:** l'assenza di ramificazione della catena principale consente l'impaccamento regolare delle macromolecole;

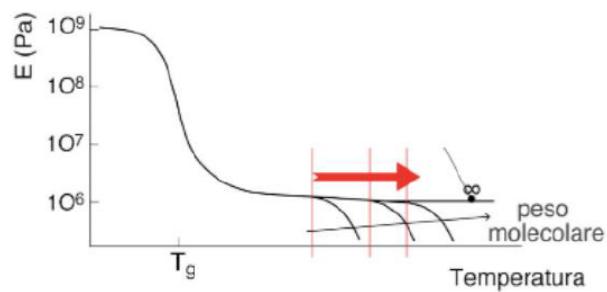
18.3 Proprietà meccaniche



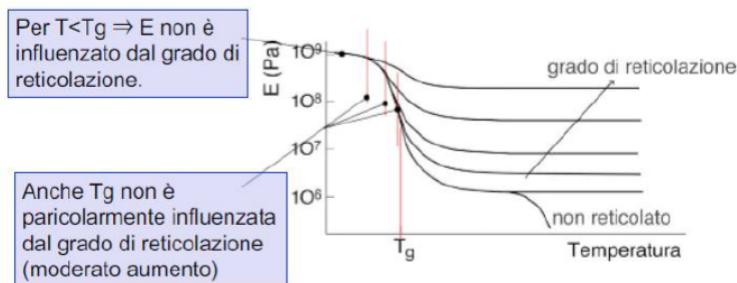
temperatura La dipendenza della mobilità molecolare, ovvero dei gradi di libertà delle molecole, varia in base alla temperatura, e fa variare il modulo elastico del polimero nel modo seguente:



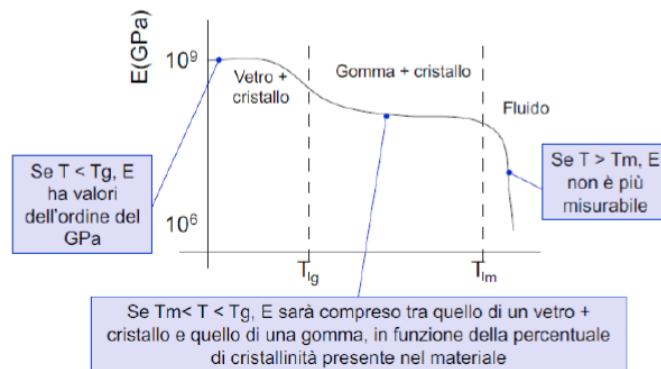
Peso molecolare La temperatura alla quale il materiale diventa fluido aumenta con il peso molecolare, ovvero dalla lunghezza della catena. Ciò accade perché più le catene sono lunghe più aumenta la possibilità di avere una reticolazione fisica (non chimica) ossia agganciamenti o incastri detti *entanglements*. Questi ancoraggi tra le catene limitano lo scorrimento tra di esse e quindi limitano il raggiungimento dello stato fluido.



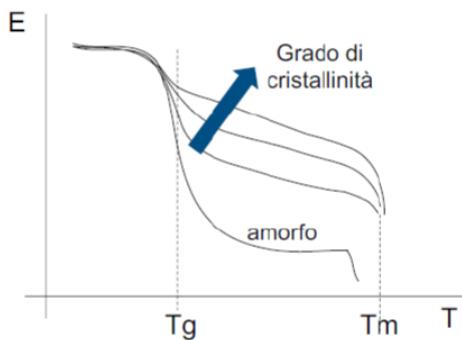
Reticolazione Esprime la densità di legami intermolecolari. All'aumentare dei punti di reticolazione la mobilità è più limitata per temperature superiori a quella di transizione, quindi il modulo elastico aumenta perché diminuisce la libertà di movimento a lungo raggio.



Cristallinità Per i polimeri cristallini si ha una variazione del modulo elastico in base alla temperatura operativa rispetto a T_G e T_m (temperatura di fusione).



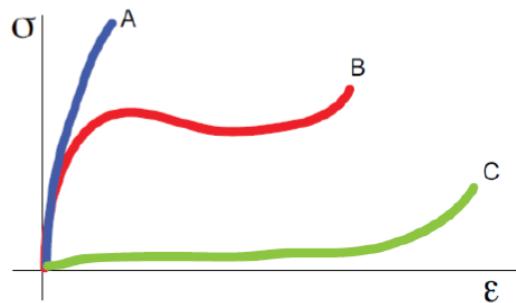
Il grado di cristallinità esprime la diffusione di fasi ordinate a lungo raggio con mobilità ridotta rispetto la fase amorfica. Maggiore è l'ordine strutturale, minore è la libertà di movimento delle catene e quindi il modulo elastico è più alto.



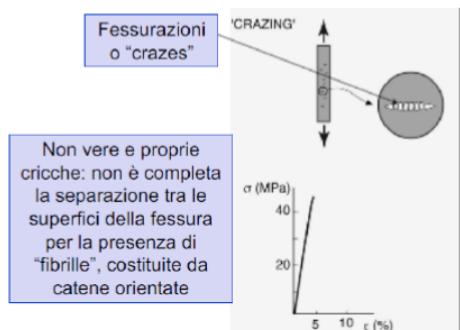
Comportamento meccanico I polimeri si possono distinguere in (A) **fragili** con alto campo elastico e bassa deformazione, (B) **plastici** con un comportamento variabile e (C) **elastomeri** con basso campo elastico e alta deformazione.

Lo **snervamento** è l'innesto di un meccanismo di deformazione plastica permanente dovuto ad un cedimento del materiale, prima di giungere a frattura. Nei materiali polimerici lo snervamento può essere di **microcavitàzione (crazing)** o **scorrimento**.

- **Microcavitàzione:** quando lo scorrimento tra due catene è limitato, lo scorrimento porta alla formazione di fessurazioni (microcavitàzioni)



collegate da fibrille formate da catene orientate nella direzione di applicazione dello sforzo. I microvuoti crescono e si uniscono formando delle cricche.

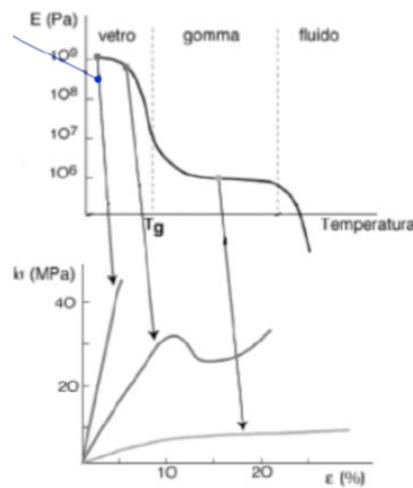


- **Scorrimento:** le catene scorrono per effetto dello sforzo applicato, si ha quindi una progressiva strizione del provino. Poichè il volume del provino è costante all'aumentare della sua lunghezza la sezione diminuisce.

polimero amorfо Nei polimeri amorfi a temperature **decisamente inferiori** a quella di transizione si osserva un comportamento fragile dovuto al crazing. Il modulo elastico e lo sforzo di rottura sono elevati. Inoltre si ha deformazione a rottura modesta. E' possibile osservarlo nelle curve di carico.

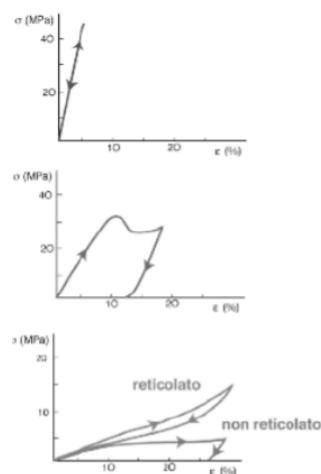
Per temperature al di sotto della T_G ma non troppo ho sempre una deformazione a rottura ma la rottura non è fragile. Il materiale in questa temperatura non può essere impiegato per applicazioni strutturali, in quanto la sua risposta meccanica è variabile.

Per temperature maggiori di quella di transizione le deformazioni a rottura sono ancora più elevate.

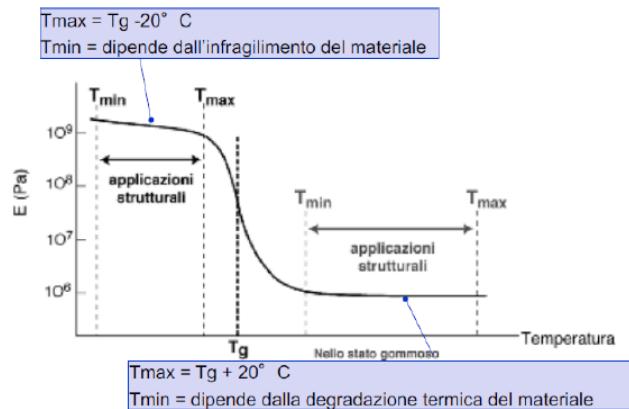


Recupero di deformazione nei polimeri amorfi

- Per $T \ll T_g$: se prima di arrivare a rottura, si rimuove il carico applicato, per materiali amorfi vetrosi il **recupero della deformazione è totale**;
- Per $T \approx T_g$: il materiale mostrerà **un recupero parziale**;
- Per $T > T_g$: per un polimero amorfo gommoso il recupero della deformazione sarà completo solo se il polimero è reticolato;

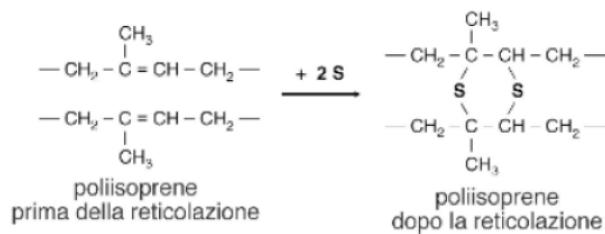


I polimeri termoplastici non possono essere utilizzati per applicazioni strutturali, in quanto si deformano in modo permanente a temperature maggiori di quella di transizione se sotto sforzo. I polimeri amorfì termoindurenti invece perché la reticolazione presente permette di recuperare la deformazione.



I polimeri termoindurenti reticolati e i copolimeri a blocchi non reticolati sono definiti elastomeri o gomme. Hanno un basso modulo elastico, ma sono soggetti a deformazione, e la loro struttura chimica **consente il recupero totale e istantaneo della deformazione alla rimozione del carico applicato**.

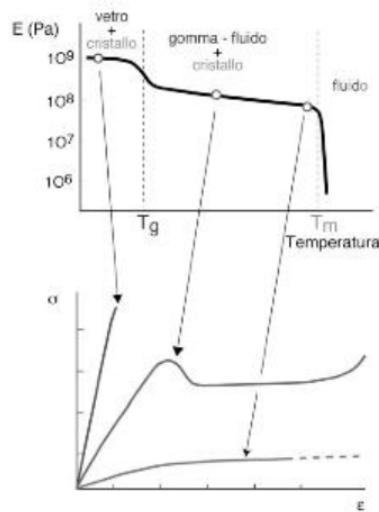
Vulcanizzazione E' uno dei processi più diffusi per il processo di reticolazione dei polimeri. E' utilizzato per i polimeri insaturi con doppi legami nella catena molecolare, per esempio nello poli-isoprene (gomma naturale). La vulcanizzazione comporta il riscaldamento del polimero in presenza di zolfo: i doppi legami si rompono e si formano ponti zolfo tra due catene distinte.



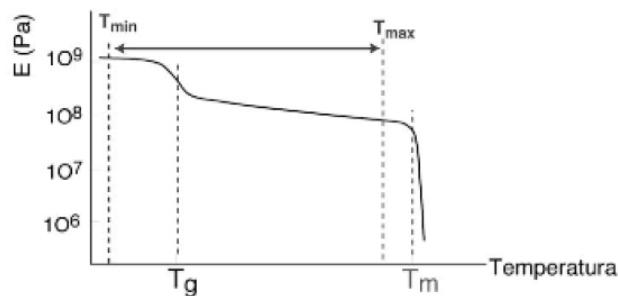
Il battistrada degli pneumatici è in polibutadiene (SBR) vulcanizzato. La carcassa e la fiancata in gomma naturale o SBR.

Polimero semicristallino

- Per $T < T_g$: comportamento fragile, materiale rigido, campo elastico elevato e snervamento per crazing;
- Per $T_g < T < T_m$: comportamento tenace, deformazioni elevate prima della rottura, la rigidità diminuisce all'aumentare della temperatura;
- Per $T > T_m$: materiale fluido, perdita della rigidità



Per applicazioni strutturali la temperatura massima è $t_{max} = T_m - 20^\circ\text{C}$, per evitare l'eccessiva perdita di rigidità. mentre la $T_{min} \ll T_g$ ma comunque cercando di evitare un infragilimento eccessivo.



polietilene (PE) Esistono diversi tipi di polietilene in commercio classificati in base a linearità (quindi grado di cristallinità e densità) o in base al peso molecolare (quindi viscosità e lavorabilità).

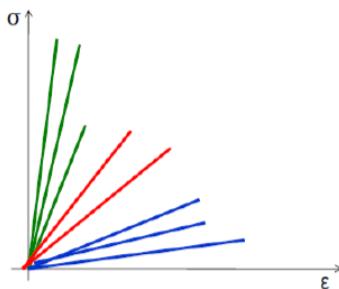
La viscosità è inversamente proporzionale all'indice di fluidità MFI, definito come la quantità di polimero fuso che fuoriesce da un capillare in un tempo di 10 minuti ad una certa temperatura e per una certa pressione applicata.

TIPO	DENSITÀ	CATENA	%CRIST.	Tm
HDPE	Alta	Lineare	< 80%	135°C
LDPE	Bassa	Ramificata	< 40%	110°C
MDPE	Media	Bassa Ramificazione		
LLDPE	Bassa	Ramificazioni corte e numerose		

Composito E' formato da fibre (sostengono i carichi, limitano le deformazioni e orientate nella direzione del carico applicato= e da una matrice che collega le fibre, le protegge dall'ambiente e conferisce tenacità e resistenza a fatica.

Per fibre corte si utilizza una matrice termoplastica, mentre per fibre lunghe si utilizza una matrice termoindurente, come poliesteri e resine epoxidiche.

TIPO	E [Gpa]	ρ [g cm ⁻³]	ϵ [%]
Vetro	50 – 70	2.4	3 – 4
Carbonio	230 – 750	1.5	0.3 – 2
Aramidiche	62 – 180	1.5	2 – 3



Fibre di vetro Sono filate a caldo a partire da ossidi di silicio con presenza di ossidi di boro e alluminio. Le fibre sono amorfe, trasparenti ma hanno indice di rifrazione diverso da quello della matrice, quindi il composto risulta opaco (può essere colorato). Resistono a temperature elevate (la temperatura di transizione è a 1000 gradi).

1. Vetro E: usi elettrici, non a contatto con acqua;
2. Vetro C: usi chimici, buona resistenza agli agenti chimici;
3. Vetro S: strutturale, buone proprietà meccaniche;

Fibre di Carbonio Sono sottili filamenti composti di carbonio elementare con strutture che variano da quelle del carbonio amorfico a quelle della grafite cristallina. Proprietà fisiche e chimiche molto variabili in base al trattamento termico. Sono nere e conducono l'elettricità. I composti con questo tipo di fibre può arrivare a $200\text{-}300 \text{ GPa}$.

Fibre aramidiche Sono costituite da poliammidi aromatiche (con contenuti superiore all 85%). Sono ottenute dal processo di polimerizzazione e degradano prima di poter fondere. Un esempio è il kevlar, con $E = 135 \text{ GPa}$ e resistenza a rottura di 3.6 GPa . Resiste ad alte temperature e alle fiamme, ha una struttura anisotropa, deboli nella direzione parallela all'asse delle fibre ma resistenza a trazione.