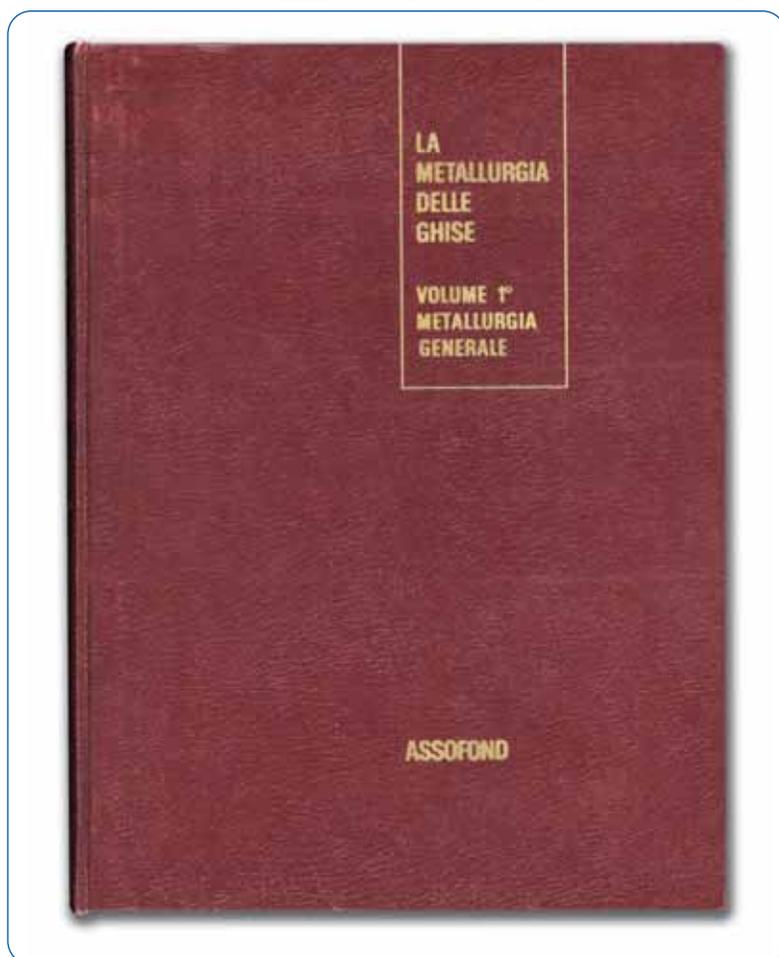


L'importanza della metallurgia



Per varie ragioni la proposta fu accantonata per la scelta di una pubblicazione che ripercorresse la storia di Assofond nei primi sessant'anni di vita.

Tuttavia, Assofond non intende disattendere le aspettative delle Associate ed ha deciso di ripubblicare, in più parti, sulla rivista *Industria Fusoria* il testo originale del Volume "**Metallurgia Generale**" con le relative immagini.

Alcuni capitoli, che fanno riferimento a Norme od a procedure, e pertanto superati, saranno aggiornati e sostituiti con nuove sezioni in fase di predisposizione.

Considerata l'entità del Volume, occorreranno circa due anni per completare la presentazione.

Le Fonderie che desiderassero informare i Committenti (un pò di metallurgia non fa mai male soprattutto a chi impiega manufatti di fonderia) possono sottoscrivere abbonamenti ad *Industria Fusoria* per la durata della pubblicazione.

Esaurita la stampa si cercherà di raggruppare i vari articoli in un'unica edizione.

Per sottolineare l'evento dei primi 60 anni Assofond propose la ristampa integrale del volume "**Metallurgia Generale**", da tempo esaurito, per offrire alle Fonderie l'opportunità di avere uno strumento importante ed utile per la formazione dei propri addetti.

La proposta fu accolta con grande entusiasmo tanto che diverse Aziende si prenotarono per averne un numero di copie sufficiente da offrire anche ai Committenti.

Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana "La Metallurgia delle ghise", edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice – Le ghise e l'azione degli elementi in lega e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

PREMESSA

Se ci lasciassimo prendere dalle nostre inclinazioni naturali di fonditori di ghisa, desidereremmo che una opera a noi dedicata iniziasse con un Capitolo relativo alla fusione. La prima, delle numerose tappe che portano alla realizzazione di un getto di ghisa, è costituita infatti dalla fusione. Se a quest'opera volessimo dare anche una veste scientifica, inizieremmo con un Capitolo dedicato alla chimica-fisica primaria, a quella chimica-fisica cioè che si occupa della ghisa dalla formazione della carica sino a quando, liquida, è pronta a spillare dal becco di colata dei forni. Passeremmo, quindi, alla pratica fusoria e così di seguito, attraverso una serie di Capitoli, sino alle applicazioni pratiche dei getti.

Quest'opera, invece, inizia con un Capitolo dedicato alla chimica-fisica secondaria, quella chimica-fisica, cioè, che si occupa del metallo dal momento in cui spilla dal forno sino a quando il getto è pronto ad iniziare la lavorazione meccanica; impiega addirittura un intero Volume prima di giungere alla fusione. Perché dunque non ci siamo lasciati prendere la mano dal nostro istinto di fonditori?

Le operazioni, che conducono alla produzione dei vini, sono: la scelta delle uve, la raccolta, la spremitura, la fermentazione, il travaso, le filtrazioni, l'invecchiamento e l'imbottigliamento. Esistono molti tipi di vini, dalla barbera allo spumante; ognuno di essi ha una sua particolare metodologia di elaborazione. Prima di operare la scelta delle uve, la raccolta e la spremitura, è bene conoscere quali sono le tecniche che portano alla produzione di ciascun tipo di vino. Solo così potremo operare in maniera oculata le operazioni primarie di cernita, raccolta e spremitura.

Esistono molti tipi di getti di ghisa e, solo dopo essere divenuti padroni delle tecniche che conducono all'ottenimento di ognuno di essi, potremo essere in grado di operare una carica ed una fusione adeguate. Da qui la nostra scelta nella concezione di quest'opera.

Il Volume di *Metallurgia generale*, che precede quelli relativi alle *Ghise grigie* ed alle *Ghise speciali*, vuole fornire, attraverso cognizioni metallurgiche di base, tutti gli elementi necessari per conoscere le metodologie che riguardano la ghisa come metallo.

Nel primo Capitolo sono affrontate le cognizioni più specificatamente di base e quindi, come tali, più antipatiche. È per questa ragione che nel primo Capitolo abbiamo adottato uno stile formalmente leggero, al fine di rendere meno antipatica una materia che, di sua natura, lo è già abbastanza. La leggerezza della forma non dovrà indurre a sottovalutare il contenuto. Possiamo, infatti, assicurare chi stoicamente affronterà il primo Capitolo, che al termine di esso si troverà in possesso di un bagaglio tecnico non comune.

Nel secondo Capitolo sono affrontate, da un punto di vista pratico, 3 operazioni metallurgiche fondamentali: la previsione della composizione strutturale dei getti, l'inoculazione ed i trattamenti termici. Proseguendo nel nostro parallelo enologico, potremmo dire che queste 3 tecniche hanno la stessa importanza ed una spiccata analogia rispettivamente con l'assaggio delle uve, la fermentazione e l'invecchiamento. Ciò detto, ci sembra di aver applicato la giusta etichetta al secondo Capitolo.

Il terzo Capitolo costituisce al tempo stesso un approfondito contributo tecnico, un atto di fede ed un motivo di speranza.

È un approfondito contributo tecnico perché abbraccia tutta la tematica del laboratorio di fonderia, dalla metallografia, all'analisi, alle prove meccaniche. È un atto di fede nello sviluppo delle piccole fonderie perché esso è scritto in maniera tale da guidare ed aiutare il fonditore che, sprovvisto oggi di ausili tecnici di controllo, desidera dotare di essi la sua azienda. È un motivo di speranza perché è un nostro sogno che questo libro serva a catalizzare in alcuni di noi quei sentimenti di miglioramento che tutti avvertiamo.

L'Appendice chiude la parte dell'opera dedicata alla *Metallurgia generale*. In essa sono raccolti, in ordine alfabetico, tutti gli elementi che possono essere presenti nelle ghise, con ogni ragguaglio sulle azioni che ciascuno di essi svolge nella produzione dei getti.



IL DIAGRAMMA DI STATO FE-C

INTRODUZIONE

Non occorre saper leggere le carte nautiche, usare il sestante e la bussola per fare vela in mare, soprattutto se ci si dirige nei consueti luoghi di pesca le cui rotte sono tramandate di padre in figlio. Basta saper sentire la direzione e la temperatura del vento che colpisce il viso, osservare il colore del mare e la forma delle nuvole, il levare ed il calare del sole e della luna, l'alternarsi delle stelle e delle costellazioni.

Così non occorre conoscere il diagramma Ferro-Carbonio, usare il Tectip ed il Quantovac per condurre una fonderia, soprattutto se si fanno i soliti getti la cui pratica è tramandata di padre in figlio. Basta saper riconoscere dal colore la temperatura della ghisa, osservare i movimenti ed i disegni che la scoria crea sulla superficie del metallo ed i fumi dei forni contro il cielo, il fluire della ghisa e della loppa alla spillata, la forma delle gocce che scintillano sulle linee di colata.

Quando però gli orizzonti si allargano, le rotte cambiano, i getti si complicano, può insorgere nel marinaio o nel fonditore *di istinto* la nostalgia di quanto guardiamarina e metallurgisti hanno imparato in Accademie ed Università; spesso, purtroppo, accade che i libri usati in questi templi del Sapere sono capaci di frustrare anche lo slancio dei più volenterosi *non addetti ai lavori*.

È difficile scrivere, per un libro il cui corpo è costituito da quanto di più utile ed immediato vi possa essere per la pratica del fonditore, un Capitolo teorico intro-

ducente: esso è destinato ad essere saltato a piè pari per giungere rapidamente alle *cose che contano*.

Nell'eventualità però che vi sia un lettore, fonditore *di istinto*, che, magari in una notte in cui gli è difficile prendere sonno, vorrà dare un'occhiata al primo Capitolo, noi cercheremo di guidarlo amichevolmente nel mondo delle carte, dei sestanti e delle bussole di fonderia, con un linguaggio semplice e non troppo pesante da digerire.

Ci perdonino per questa impostazione i cultori della scienza e, se possono, si consolino pensando che tanti sono i libri seri ad essi dedicati ed a loro disposizione. Per un Capitolo poco serio, un libro serio non avrà a soffrire.

Se vi sarà poi un fonditore che, soffrendo sistematicamente di insonnia e trovando che il primo Capitolo concilia il sonno, riuscirà in più notti a venirne a capo, il nostro compito sarà soddisfatto se, dalla lettura di queste prime pagine del Volume, egli potrà trarre alcune indicazioni che gli permettano di gustare meglio la successiva parte pratica.

Coloro i quali invitiamo a non saltare il primo Capitolo sono i giovani, siano essi già tecnici di fonderia od ancora studenti universitari. Con uno stile un poco diverso da quello al quale sono stati abituati dai libri di testo, essi potranno avvicinare la metallurgia in una maniera nuova, pratica e, per gli argomenti trattati, in modo più completo.

GUIDA ALLA LETTURA DEL CAPITOLO

Il presente Capitolo è diviso in 3 parti. La prima « *La mappa* » è dedicata alla comprensione del diagramma di stato Ferro-Carbonio, cioè alla conoscenza completa di ciò che accade nella situazione abbastanza ideale in cui sono presenti in lega solo due elementi, ferro e carbonio, e le velocità di raffreddamento sono così basse da consentire di supporre di essere in condizioni di quasi equilibrio.

La prima parte risulta completa sia per le ghise che per gli acciai, anche se qualsiasi argomento relativo a questi ultimi è affrontato in funzione delle ghise.

Il penultimo paragrafo della prima parte è dedicato a coloro che già conoscono tutto del diagramma di stato, per cui, a scopo di consultazione, essi possono trovare riassunto in un unico foglio tutto quello che è detto nei paragrafi precedenti. Questo foglio è di tipo pieghevole, e sulla parte che, se aperta, risulta esterna al

Volume è riportato il diagramma di stato completo. Con questo artificio è possibile leggere tutte le pagine precedenti tenendo accanto, sempre visibile, il diagramma al quale esse sono dedicate.

La seconda e terza parte sono di più stretto interesse per le ghise. La seconda parte « *La nascita* » è dedicata alla parte del diagramma che riguarda la solidificazione delle ghise ed è trattata tenendo conto delle condizioni reali in cui sono presenti tutti gli elementi reperibili nelle ghise e velocità finite di raffreddamento.

Analogamente, la terza parte « *Le crisi* » tratta delle trasformazioni allo stato solido quando si effettuano in condizioni reali (elementi e velocità di raffreddamento).

In Appendice è riportata una breve digressione sul significato pratico di *energia libera* e sugli scopi reali della termodinamica in campo metallurgico.



LA MAPPA (IL DIAGRAMMA)

Introduzione

Le ghise sono essenzialmente la zuppa, o lega, di 2 ingredienti, od elementi: ferro e carbonio. In più vi sono, per dare un po' di gusto al tutto ed a seconda delle esigenze dei clienti, alcuni sapori: silicio, manganese, zolfo, fosforo, cromo, stagno, nichel, rame, molibdeno, ecc.

Come ogni minestra, la ghisa cambia qualità ed aspetto a seconda della quantità degli ingredienti (composizione) con cui è stata cotta, o fusa, ed a seconda della temperatura alla quale è servita (un brodo, per esempio, a freddo è una gelatina).

Il problema che vogliamo risolvere in questo Capitolo del libro è quello di poter conoscere a priori, in funzione della composizione e della temperatura, che caratteristiche avrà il manicaretto, o getto, che desideriamo preparare. Quello che ci serve è insomma una specie di menù dal quale, oltre al nome, si possano arguire anche l'aspetto e le caratteristiche del piatto che ci troveremo davanti. Questo menù del fonditore si chiama *diagramma di stato ferro-carbonio*.

Come sulla superficie terrestre, mediante combinazioni di 2 parametri (la longitudine e la latitudine), è possibile localizzare punti geografici gli uni differenti dagli altri, così nelle leghe ferro-carbonio, mediante le combinazioni di 2 grandezze (la temperatura e la concentrazione), possiamo ottenere strutture le une differenti dalle altre.

Per localizzare i punti della superficie terrestre ci serviamo delle carte geografiche, per l'individuazione della struttura, e quindi delle proprietà di una qualsiasi lega, ci serviamo dei diagrammi di stato.

Per un cittadino lo stato civile è determinato dallo essere o meno coniugato. Per una lega lo stato è determinato dalle condizioni di pressione, temperatura e concentrazione (parametri di stato) in cui essa si trova.

Se quello che cerchiamo di definire, lo stato di una ghisa, dipende da 3 parametri (pressione, temperatura e concentrazione), per descriverlo graficamente occorrono diagrammi a 3 coordinate; e 3 coordinate significano una rappresentazione da farsi nello spazio e non sul foglio di un libro (a meno di complicati giuochi prospettici). Per nostra fortuna, però, in fonderia non ci hanno ancora costretti a lavorare sotto pressione o sotto vuoto, per cui si lavora sempre più o meno ad una pressione costante, quella di una atmosfera. Se la pressione è costante, possiamo eliminarla come variabile per decidere delle caratteristiche di una ghisa.

Rimangono temperatura e composizione come variabili reali, per cui la nostra mappa o menù o diagramma di stato ferro-carbonio potrà essere disegnato su un reticolo piano come quello riportato in fig. 1: in ordinata vi è la temperatura ed in ascisse la percentuale di carbonio (la percentuale di ferro, essendo per ora 2 soli i componenti, è pari al complemento a 100 della percentuale di carbonio).

L'estrema sinistra del diagramma ferro-carbonio

All'estrema sinistra del diagramma di stato c'è il ferro: 0% C 100% Fe. Nelle ghise il ferro è come in un palazzo l'ossatura muraria, mentre il carbonio può essere considerato come l'arredamento che all'interno di essa possiamo sistemare.

Tutte le proprietà delle leghe ferro-carbonio dipendono dalle possibilità di alloggiamento che il ferro consente.

Durante l'elaborazione di una ghisa il ferro si viene a trovare a temperature diverse, che possono andare dalla temperatura ambiente sino a 1.600 °C. La prima cosa che ci dobbiamo chiedere è quindi la seguente: il ferro conserva inalterata, al variare della temperatura, la sua struttura? Se così non fosse, o se addirittura dovesse risultare, come risulterà, che di tipi di ferro al variare della temperatura ve n'è più d'uno, dovremo prevedere per il carbonio possibilità differenti di alloggiamento. Non si può arredare con un egual numero di suppellettili una villa, un grattacielo od un palazzo. Se fossimo proprio costretti a farlo, qualcosa rimarrà fuori dalla villa o qualche stanza rimarrà vuota nel grattacielo.

Il trasformismo del ferro

Di un uomo abile nel trasformarsi rapidamente si dice che è un Fregoli (quando non si dice che è un politico); di un elemento o di un composto chimico che può presentarsi sotto forme diverse, a seconda delle condizioni di pressione o di temperatura (la composizione in questo caso non c'entra perché si tratta di unità individuali e non di leghe o miscele), si dice che è *polimorfo*; il fenomeno si chiama *polimorfismo* e le diverse forme sotto cui l'entità chimica si può trovare non si chiamano forme fregoliane, ma *forme allotropiche*.

Si dirà: gli uomini hanno un aspetto esteriore e, se questo cambia, lo si vede; ma per elementi e composti come si fa a sapere quando cambiano forma?

Un elemento od un composto è contraddistinto da uno stato (gassoso, liquido o solido) e, se solido, da una struttura. La struttura dello stato solido è determinata dalle posizioni assunte dagli atomi. Se queste posizioni non hanno alcun ordine geometrico, si dice che la struttura è *amorfa*; se lo hanno, si dice che è *cristallina*. Una struttura cristallina macroscopica è il risultato della somma di un enorme numero di piccolissimi aggregati geometrici, tutti eguali, di atomi, che si chiamano *celle elementari*. La struttura cristallina di un elemento o di un composto è individuata dalla struttura della sua cella elementare: essa è dunque ciò che corrisponde all'aspetto fisico di un individuo.

La disposizione geometrica degli atomi in una cella elementare può essere individuata facendo passare un fascio di raggi X attraverso l'elemento od il composto. Dalla deviazione, o diffrazione, di questi raggi si risale alla posizione degli atomi nella cella elementare.



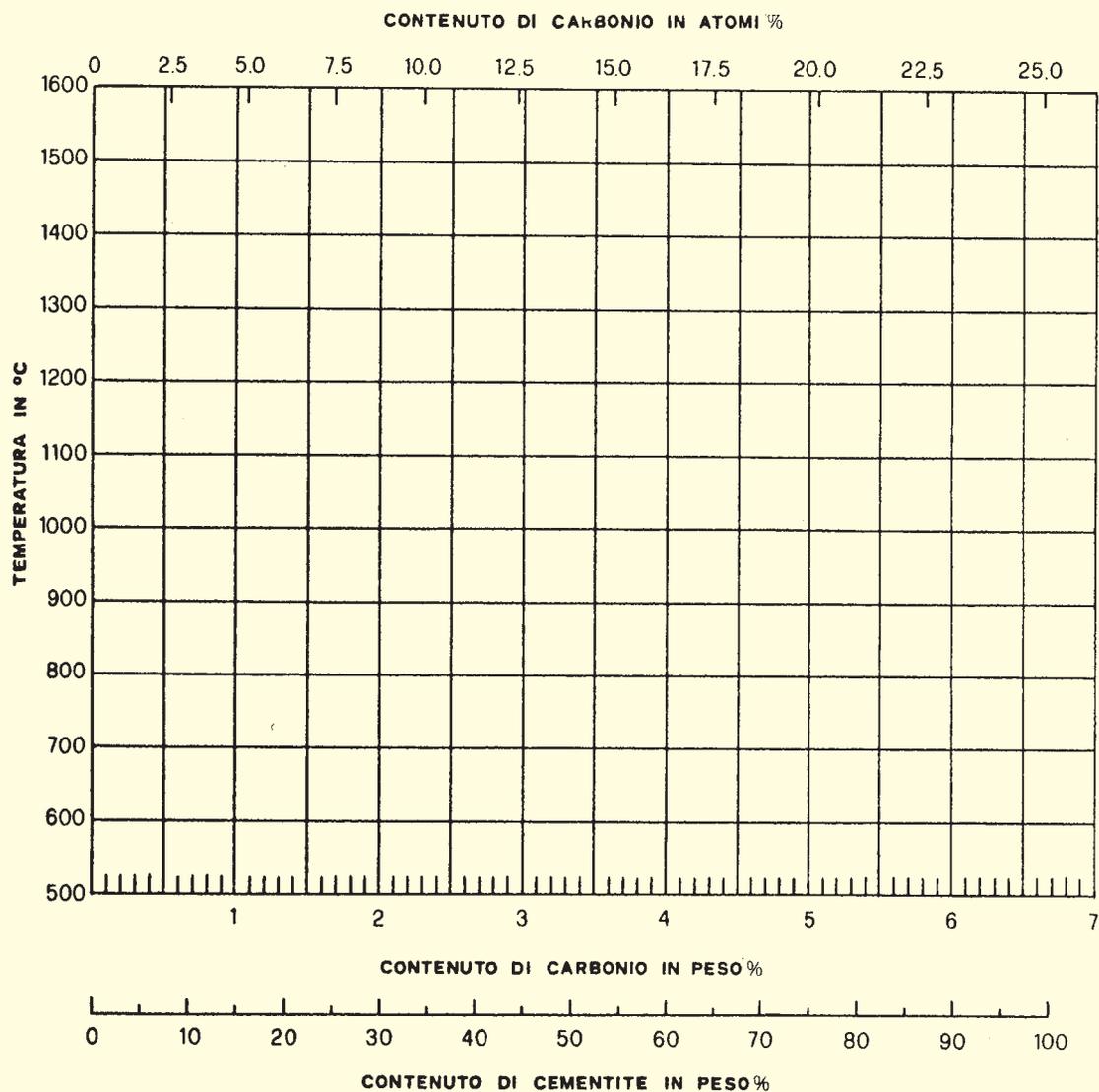


Fig. 1 - Reticolo standard adottato per rappresentare il diagramma ferro-carbonio.

Un caso di polimorfismo ben noto in fonderia è quello della silice, SiO_2 , che è il componente principale delle terre generalmente usate nella formatura e che può assumere, a seconda della temperatura, le seguenti forme allotropiche: quarzo α , quarzo β , tridimite α e cristobalite β . Ad ognuna di queste forme corrisponde una ben determinata struttura della cella elementare, da qui derivano le espansioni e le contrazioni delle forme scaldate dal metallo che è colato dentro.

Per misurare le caratteristiche di una struttura muraria e le differenze che essa ha rispetto ad un'altra, basta armarsi di un metro e di pazienza. Per studiare il passaggio del ferro da una forma allotropica ad una altra occorre prendere un metro metallurgico. Un tale sistema di misura può essere costituito dai raggi X (ma più che di un metro si tratta di un calibro), da un dilatometro o da un misuratore di effetti termici.

Aumentando la temperatura, le dimensioni della cella elementare aumentano a causa dei moti termici che allentano i legami esistenti tra gli atomi. Questo aumento di dimensioni della cella elementare va sotto il nome di *espansione termica lineare*; essa, macroscopicamente, si traduce in una variazione delle dimensioni del getto.

Se ad una certa temperatura un elemento od un composto cambia struttura, passando da un certo tipo di cella elementare ad un altro (per esempio da una cella cubica ad una cella esagonale), si ha un brusco cambiamento delle dimensioni del campione. Questo fenomeno è la *trasformazione allotropica*.

Prendiamo un cubetto di ferro ed applichiamo su di esso un sensore capace, ad esempio, di variare la sua resistenza elettrica al variare della compressione esercitata dal cubetto di ferro nelle sue variazioni volu-

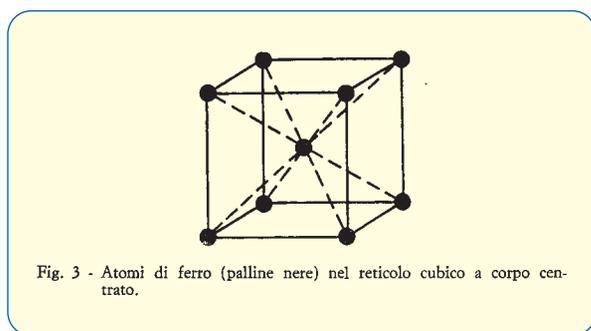
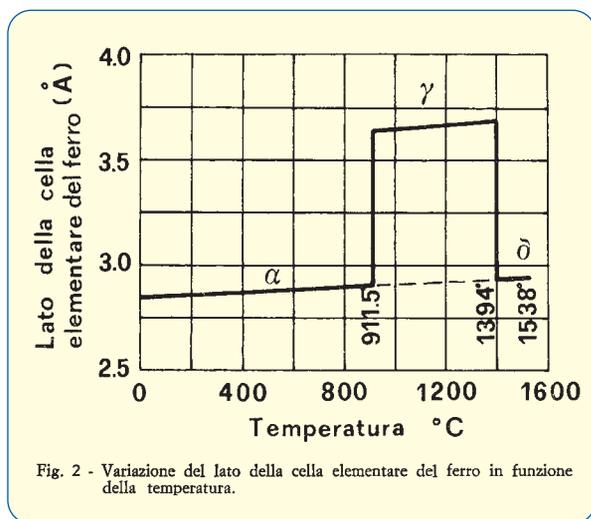
metriche: abbiamo realizzato un dilatometro o metro metallurgico.

Seguiamo con il dilatometro, abbinato ad indagini con i raggi X, ciò che accade quando scaldiamo un cubetto di ferro (fig. 2).

A temperatura ambiente la cella elementare del ferro ha una struttura cubica a corpo centrato (fig. 3). Se scaldiamo il nostro campione sino a 911,5°C (*), si ha un leggero costante aumento della lunghezza del lato della cella elementare dovuto alla dilatazione termica (il coefficiente medio di dilatazione termica lineare del ferro tra 20°C è pari a $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

A 911,5°C si ha un brusco cambiamento nelle dimensioni del lato della cella elementare del ferro (si segua sempre la fig. 2), le quali rimangono poi costanti sino a 1.394°C, sempre a meno della leggera dilatazione termica lineare.

A 1.394°C si ha un nuovo netto cambiamento del lato della cella elementare del ferro. Questa nuova situazione resta inalterata sino a 1.538°C, temperatura alla quale il ferro fonde.



(*) Sono stati fatti numerosi lavori sperimentali sul diagramma Fe-C, i cui dati sono tuttavia ancora lungi dall'essere definitivi. Noi faremo riferimento ai valori più recenti¹, non trascurando di confrontarli criticamente con i classici^{2,3,4,5}. E da tenere inoltre presente che, mano a mano che migliorano le tecniche di misura delle alte temperature, si hanno dei cambiamenti nella Scala Pratica Internazionale delle Temperature. L'ultimo aggiornamento risale al 1968⁶ ed ha portato il punto di fusione del palladio, che è uno standard secondario, da 1.552°C a 1.534°C. Così il punto di fusione del ferro è oggi fissato a 1.538°C.

Una considerazione, che deriva dall'osservazione della fig. 2, è che le dimensioni della cella elementare del ferro tra 1.394°C e 1.538°C si raccordano bene, tenuto conto della dilatazione termica, con le dimensioni che essa aveva sino a 911,5°C. Ciò fa supporre che nei 2 campi di temperatura il ferro abbia la stessa struttura.

Se si va ora a ricavare la distribuzione degli atomi nelle celle elementari, interpretando i diffrattogrammi dei raggi X, vediamo che essa assume, nei diversi campi di temperatura in cui non si hanno cambiamenti bruschi di dimensioni, i seguenti aspetti, o *reticoli cristallini*:

- sino a 911,5°C: cubico a corpo centrato (c.c.c.) fig. 3;
- da 911,5°C a 1.394°C: cubico a facce centrate (c.f.c.) fig. 4;
- da 1.394°C a 1.538°C: cubico a corpo centrato (c.c.c.) fig. 3.

Poiché è uso distinguere le varie forme allotropiche di un elemento o di un composto ricorrendo alle lettere dell'alfabeto greco, per il ferro abbiamo la seguente nomenclatura:

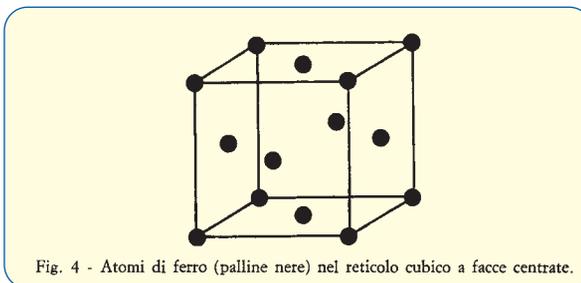
- sino a 911,5°C: ferro α (c.c.c.);
- da 911,5°C a 1.394°C: ferro γ (c.f.c.);
- da 1.394°C a 1.538°C: ferro δ (c.c.c.).

A questo punto abbiamo una composizione, 0% C (100% Fe), che è la variabile *x* del nostro diagramma di stato (ascisse) e 3 temperature (variabile *y*, asse delle ordinate) che per la succitata composizione, indicano ben definite trasformazioni; per cui non ci resta che, con giustificato orgoglio, mettere i primi punti sul diagramma di stato (fig. 5).

Vogliamo anticipare un concetto difficile? (Si fa per dire). A cosa si ridurrà in fondo la costruzione dello intero diagramma di stato Fe-C?

È presto detto: occorrerà vedere come variano le 3 temperature, che già conosciamo (più altre quisquiglie), quando aggiungiamo il carbonio al ferro e segnare i punti corrispondenti. Poi basterà unire con delle linee i punti segnati, né più né meno di come si fa con quei disegni che si trovano negli opuscoli di parole incrociate, ed il gioco è fatto.

Quante cose divertenti però si potranno ricavare dalla interpretazione del disegno, o diagramma, così ottenuto. Ci sembrerà di essere, una volta nella nostra vita, come quei critici d'arte che da un'opera costituita da un sacco di juta bucherellato sono capaci di tirare fuori tutta la tematica dei problemi che agitano i nostri giorni. Noi, più modesti, ci accontenteremo di ottenere indicazioni che ci permettano di non fare getti bucherellati, buoni solo per esposizioni di arte moderna.



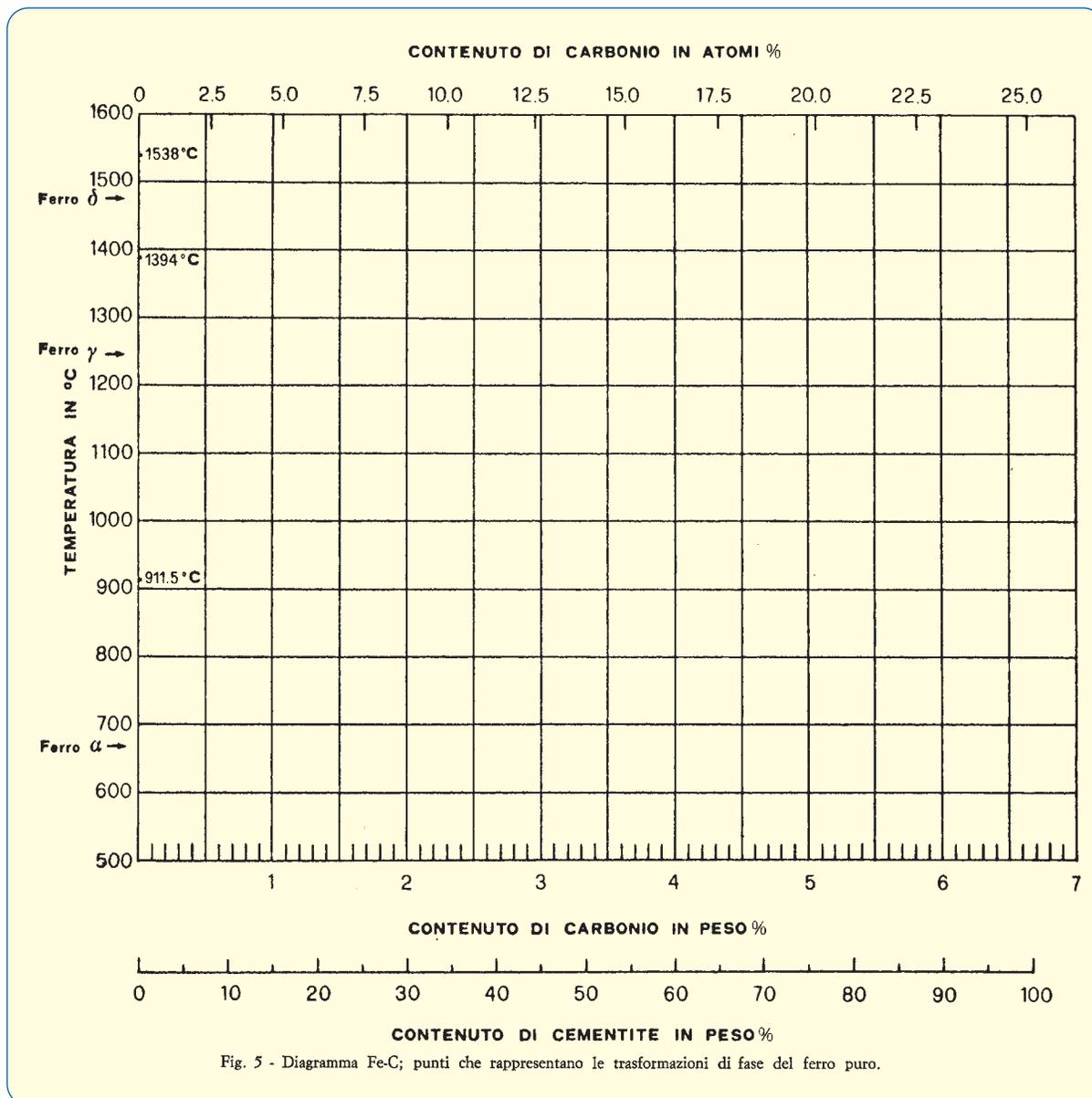


Fig. 5 - Diagramma Fe-C; punti che rappresentano le trasformazioni di fase del ferro puro.

E il ferro β ?

Riassumendo quanto detto nel paragrafo precedente, ricordiamo che il ferro puro, a seconda della temperatura a cui si trova, può assumere 3 forme diverse: α , γ , δ . Queste 3 forme cristalline, come vedremo, si comporteranno in maniera diversa nei confronti dell'altro componente del diagramma di stato: il carbonio.

A questo punto, l'amico fonditore che sta leggendo queste note, rimembrando magari gli studi classici compiuti, avrà già pensato: veramente, nell'alfabeto greco, dopo la alfa e prima della gamma, c'è la lettera beta.

Effettivamente nella storia del ferro β un errore c'è stato.

I primi ricercatori, che si sono occupati dello studio delle diverse forme allotropiche del ferro, non disponevano dei raggi X come mezzo di indagine, per cui si avvalevano della misura di una grandezza fisica più agevole

per giudicare delle trasformazioni subite dal ferro. Questa grandezza fisica era il calore.

Il calore è una forma di energia. Una sostanza può chiedere o cedere 2 tipi di calore:

- Calore per aumentare o diminuire la sua temperatura; questo tipo di calore si chiama *calore sensibile* (perché si rivela appunto attraverso la variazione di temperatura dei corpi). Se ci si riferisce al calore necessario per aumentare o diminuire di 1°C la temperatura di 1 g di sostanza, il calore sensibile prende il nome di *calore specifico*.
- Calore per effettuare un cambiamento di stato o di struttura, per far passare cioè una sostanza in una fase diversa a maggiore (allora occorrerà fornire del calore) od a minore (in questo caso la sostanza cederà calore) contenuto energetico. Questo secondo tipo di calore si chiama *calore latente*. La parola *latente* deriva dal fatto che, essendo quest'energia

impegnata ad operare una trasformazione all'interno della sostanza, essa non si esplica sotto forma di una variazione di temperatura della stessa. Per tutto il tempo in cui del ghiaccio o del ferro fondono, la temperatura rimane costante rispettivamente a 0 °C e 1.538 °C. Lo stesso accade durante i passaggi $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ e $\gamma \rightleftharpoons \delta$.

Ci scusi l'amico fonditore se, dimentichi per un attimo del ferro β , continuiamo nella digressione sul calore; il fatto è che a questo punto, visto che siamo immersi sino al collo nel torrido argomento, sarebbe bene parlare dei principi su cui si basa un sistema di misura degli scambi di calore: *l'analisi termica*. Questo strumento di indagine è diffusissimo in fonderia (un nome commerciale è Tectip), ma generalmente sottopiegato, traendosi da esso solo un decimo delle indicazioni pratiche che è in grado di fornire. Per questo all'analisi termica delle ghise dedicheremo in seguito interi paragrafi.

Si supponga di fornire ogni minuto ad 1 g di sostanza una quantità di calore sensibile pari a 10 volte il suo calore specifico. Il risultato sarà che la sostanza in esame aumenterà la sua temperatura in maniera costante ad una velocità di 10 °C/min.

Se all'interno del campione mettiamo una termocoppia ed inviamo il segnale ad un pennino che si sposta proporzionalmente a questo segnale scrivendo su di un rullo di carta che si svolge a velocità costante, potremo registrare la variazione della temperatura all'interno della sostanza in funzione del tempo. Il grafico che ne risulta si chiama analisi termica.

Nel grafico di fig. 6 è riportato un esempio di curva di analisi termica di un composto puro o di una lega perfettamente eutettica. Il tratto 0-1 della curva rappresenta il riscaldamento a 10 °C/min che stiamo effettuando senza che si realizzi alcuna trasformazione.

Si supponga ora che, giunti alla temperatura T_2 , la sostanza in esame subisca una trasformazione, passando ad uno stato cui compete un contenuto energetico maggiore. In questo caso la quantità di calore pari a 10 volte il calore specifico della sostanza, che stiamo fornendo ogni minuto, verrà impegnata nella trasformazione e, sinché questa non verrà ultimata, la temperatura non potrà salire.

Se, per ipotesi, la differenza di contenuto energetico tra lo stato 2 e lo stato 1 della sostanza in esame è pari a 30 volte il suo calore specifico, la temperatura nel diagramma di analisi termica resterà ferma per 3 min. sul valore T_2 (fig. 6).

La differenza di contenuto energetico tra lo stato 2 e lo stato 1 è pari al calore latente della trasformazione $1 \rightleftharpoons 2$.

Una volta fornito il calore latente di trasformazione, la sostanza in esame sarà tutta sotto la forma che compete allo stato 2 (tutta liquida se era una trasformazione solido-liquido). Se si continuerà a fornire la stessa quantità di calore che davamo per unità di tempo sin dall'inizio, il campione in esame potrà continuare ad aumentare la sua temperatura; probabilmente però lo farà ad una velocità diversa da 10 °C/min perché quasi certamente il calore specifico della fase 2 sarà diverso da quello della fase 1 (cambia la pendenza della curva di analisi termica).

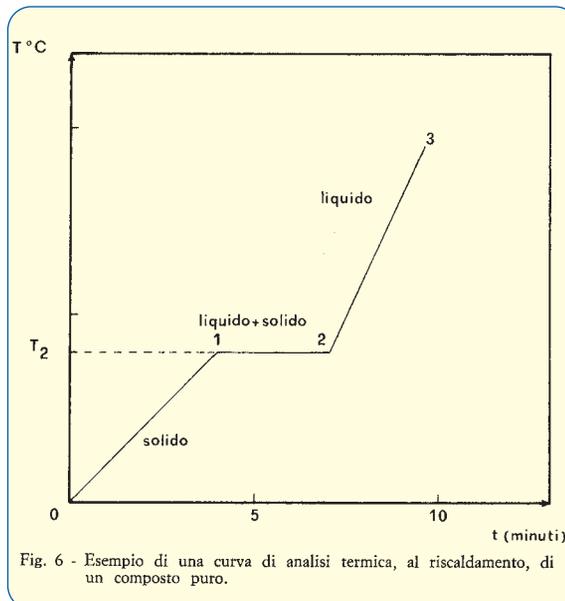


Fig. 6 - Esempio di una curva di analisi termica, al riscaldamento, di un composto puro.

Se si tiene conto che nel Tectip l'asse dei tempi va dall'alto in basso, per fare un confronto con il diagramma di fig. 6 occorre ruotare di 90° il grafico del Tectip. Se quest'ultimo si riferiva ad una ghisa eutettica, i 2 diagrammi si assomiglierebbero molto, anche se uno è stato ricavato al riscaldamento e l'altro al raffreddamento. La più grossa differenza è che il diagramma di fig. 6 è più regolare di quello che si ottiene in fonderia. Ciò è dovuto alle seguenti ragioni:

- 1) Nel Tectip il calore non è sottratto ad una velocità costante.
- 2) In realtà il calore specifico delle sostanze non resta costante, anche senza cambiamenti di fase, ma varia leggermente con il variare della temperatura.
- 3) Se la velocità di sottrazione del calore al raffreddamento è diversa dalla velocità con cui è liberato il calore latente di trasformazione, i gradini di arresto della temperatura non sono regolari e possono presentare anche delle risalite (*recalcescenze*: la sostanza si riscalda per l'emissione rapida del calore latente di trasformazione).
- 4) Nel caso di trasformazioni magnetiche o di trasformazioni ordine-disordine, che non vanno annoverate tra le trasformazioni di fase, si possono avere delle brusche variazioni di calore specifico che possono simulare arresti di temperatura.

Torniamo finalmente al ferro β . È proprio uno dei fenomeni indicati al punto 4 la causa dell'errore di cui parlavamo all'inizio del paragrafo.

Infatti, l'analisi termica usata dai primi ricercatori per indagini sulle trasformazioni del ferro, oltre ad indicare ben definiti scambi di calore latente a 911,5 °C (passaggio $\alpha \rightleftharpoons \gamma$), a 1.394 °C (passaggio $\gamma \rightleftharpoons \delta$) ed a 1.538 °C (fusione del ferro δ), indicava una quantità di calore, apparentemente diversa dal calore sensibile, assorbita a 769 °C. Questo dato sperimentale indusse quei ricercatori, che ancora non disponevano del controllo con i raggi X, ad affermare che a 769 °C si for-

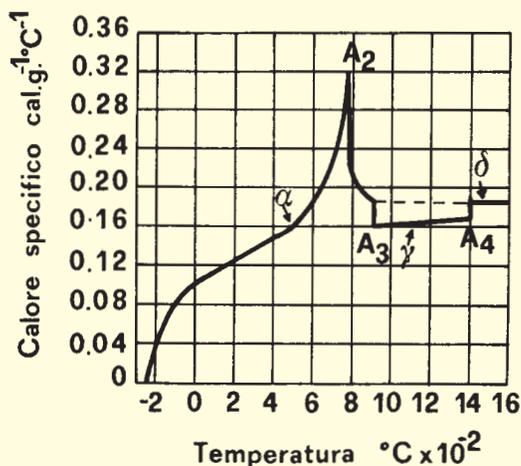


Fig. 7 - Andamento del calore specifico del ferro in funzione della temperatura.

ma un tipo di ferro, che essi chiamarono β , il cui campo di esistenza era compreso tra 769 °C e 911,5 °C.

Un ulteriore fatto sperimentale sembrava convalidare questa conclusione: a 769 °C il ferro cambia le sue caratteristiche magnetiche, da ferromagnetico passa a paramagnetico (*).

In realtà, come dimostrarono poi i raggi X, a 769 °C il ferro non cambia affatto la sua struttura che resta cubica a corpo centrato.

La spiegazione dell'errore, in cui incorsero i ricercatori che si servivano dell'analisi termica, risulta evidente dal diagramma di fig. 7, sul quale è riportato l'andamento del calore specifico del ferro al variare della temperatura. Come si vede, intorno a 769 °C si ha una notevole impennata del calore specifico del ferro, causata dalla trasformazione magnetica: per aumentare di 1 °C la sua temperatura il ferro ha ora bisogno del doppio del calore che necessitava a temperatura di poco più bassa. Questa quantità di calore supplementare comporta un arresto nella curva di analisi termica che fu scambiato per il calore latente di una ipotetica trasformazione endotermica (che assorbe calore) $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Oggi che è stata esclusa l'esistenza di una forma allotropica del ferro che prende origine a 769 °C, la dicitura ferro β sta ad indicare un ferro α paramagnetico.

A questo punto non interesserà a nessuno sapere che la cuspide a 769 °C, nell'andamento del calore specifico del ferro, è dovuta al disorientamento degli spin elettronici degli atomi di ferro, il che è causa della perdita delle proprietà ferromagnetiche delle sostanze.

La temperatura alla quale una sostanza ferromagnetica diventa paramagnetica prende il nome di *temperatura di Curie*. Per il ferro α la temperatura di Curie è pari a 769 °C e non varia al variare del contenuto di carbonio. Nel diagramma Fe-C potremo dunque, nelle

(*) Tutti gli elementi ed i composti hanno proprietà magnetiche classificabili in 3 diversi comportamenti: ferromagnetismo (permeabilità magnetica $\mu > 10^3$), paramagnetismo (μ di poco superiore all'unità) e diamagnetismo ($\mu < 1$).

zone in cui sarà presente il ferro α , segnare una linea tratteggiata parallela all'asse x e che interseca l'asse y a 769 °C. Questa linea indicherà la trasformazione magnetica del ferro.

Da quanto detto in questo paragrafo risulta evidente che, per produrre ghise amagnetiche a temperatura ambiente, occorrerà eliminare il ferro α .

Abbiamo parlato troppo del ferro, interrompiamo la sua storia per un poco ed introduciamo un nuovo personaggio: il carbonio.

L'estremista di destra: il carbonio

Se all'estrema sinistra del diagramma di stato Fe-C c'è il ferro, all'estrema destra ci dovrebbe essere il carbonio, 100% C e 0% Fe. In realtà, però, il diagramma di stato Fe-C ha industrialmente interesse sino a concentrazioni pari a 6 ÷ 7% C, per cui è a queste concentrazioni che ci si arresta nella sua rappresentazione grafica usuale. Tuttavia, soprattutto nelle ghise, il carbonio è una realtà; per cui, anche se si tratta di un *fuori dell'arco diagrammatico*, siamo costretti a parlarne.

Anche il carbonio ha delle forme allotropiche, ma purtroppo non ci è mai capitato di vedere che il passaggio dall'una all'altra forma si verifichi all'interno di una ghisa. Diciamo purtroppo perché farebbe piacere, controllando la produzione al microscopio, accorgersi che al posto di uno sferoide o di una lamella di grafite c'è un bel diamante. Ci metteremmo tutti a produrre ghise ipereutettiche con tanto di diamanti di *schiuma*.

Le forme allotropiche del carbonio, come si sarà già capito, sono la grafite ed il diamante.

Il carbonio, sotto forma di diamante, ha un reticolo cubico (fig. 8a); la distanza tra i centri di 2 atomi contigui è di 1,54 Å (1 Angström = 10^{-8} cm).

Il carbonio, sotto forma di grafite, appartiene al sistema esagonale (fig. 8b); gli atomi di carbonio sono disposti su laminette piatte distanti tra loro 3,41 Å. Questa distanza è troppo grande per corrispondere ad un legame chimico, cosicché ogni atomo di carbonio nella grafite è legato ad altri 3 atomi, invece che a 4 come nel diamante; da qui le differenti proprietà delle 2 forme allotropiche.

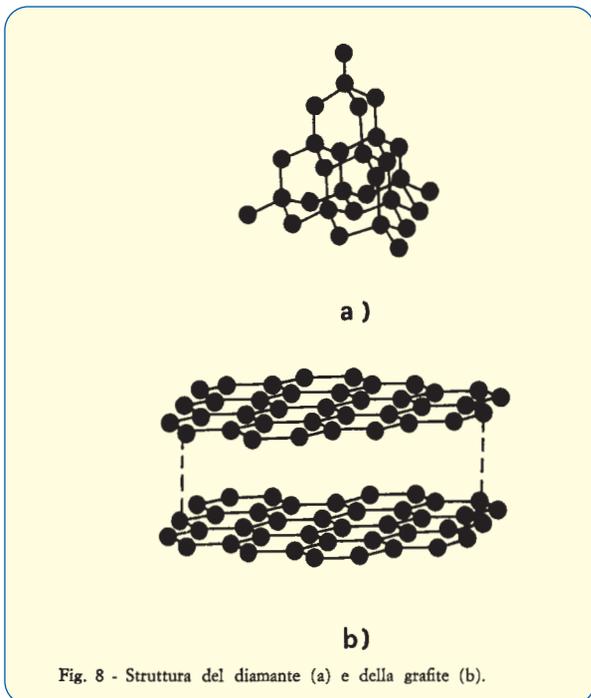
I solidi formati da laminette di atomi, estendenti da un capo all'altro dell'intero cristallo e separate tra loro da una distanza troppo grande perché vi sia un legame chimico, si dicono formati da *reticoli a strati*. In generale essi hanno la proprietà di sfaldarsi facilmente.

Le proprietà autolubrificanti della grafite, e quindi quelle antigrippaggio delle ghise grigie, derivano proprio dalla facilità con cui gli strati di atomi di carbonio possono scorrere gli uni sugli altri.

Chi abbia sentito parlare di carbonio *amorfo* non creda che si tratti di una terza forma allotropica, perché esso è costituito da piccolissimi cristalli di grafite.

Nella determinazione dei campi di stabilità delle 2 forme assumibili dal carbonio, oltre alla temperatura, gioca un ruolo fondamentale anche la pressione.

Concludendo, non si rompano i getti per cercarvi dentro i diamanti.



I punti fissi del diagramma di stato ferro-carbonio

In precedenza ed in fig. 5 abbiamo cominciato a familiarizzare con i valori di temperatura 769 °C, 911,5 °C, 1.394 °C, 1.538 °C che, essendo legati a ben determinati fenomeni, potremmo considerare come punti fissi del diagramma di stato. In realtà questi punti, come vedremo, più che fissi sono fessi (nell'accezione di vuoti di significato pratico, essendo valori ideali di un equilibrio irraggiungibile per noi poveri, squilibrati, mortali).

Nelle cose di questo mondo, tra l'ideale ed il reale, vi è sempre una certa differenza. Anche i principi scientifici non sfuggono a questa realtà.

Come nelle questioni di tutti i giorni possiamo rilevare che tra l'applicazione di validi principi economici e la buona amministrazione c'è di mezzo... la ragione politica; così nel campo della fisica dobbiamo riconoscere che tra le leggi fondamentali della meccanica e la loro applicazione pratica ci sono di mezzo i fenomeni di attrito; ed ancora, nel campo della chimica, tra i valori suggeriti dagli equilibri termodinamici ed i rendimenti reali in tempi finiti delle reazioni c'è di mezzo la cinetica.

La metallurgia, come tutte le cose di questo mondo, non sfugge alla legge generale che tra il dire ed il fare c'è di mezzo... qualcosa.

Abbiamo detto che i valori di temperatura suaccennati sono valori di equilibrio. Le *trasformazioni reversibili o di equilibrio* sono quelle trasformazioni effettuate facendo variare in maniera infinitamente lenta i parametri che caratterizzano lo stato del sistema (pressione, temperatura e concentrazione). Nel nostro caso pressione e concentrazione (abbiamo solo ferro) sono delle costanti. L'unico parametro che varia è la temperatura. Quindi i valori 769 °C, 911,5 °C, ecc., se abbiamo detto che sono valori di equilibrio, vuol dire che

sono stati ottenuti facendo avvenire le trasformazioni mediante riscaldamenti o raffreddamenti infinitamente lenti, in modo da dare al sistema il tempo di adeguarsi, ovvero di essere sempre in equilibrio, con la variazione di temperatura impostagli.

Come si vede, la trasformazione di equilibrio è una entità praticamente irrealizzabile: di infinitamente lento in natura non c'è nulla. Così i valori delle temperature di equilibrio sono approssimativamente ottenuti estrapolando a velocità zero i dati ottenuti a velocità di variazione della temperatura sempre più lente. Questo è un modo pratico per realizzare un'entità teorica, la trasformazione di equilibrio o reversibile; ma non è detto che la realizzazione pratica di un'entità teorica sia sempre fattibile.

Si prenda, ad esempio, la trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Il valore di temperatura 911,5 °C è stato ricavato riscaldando sempre più lentamente ed estrapolando a velocità di riscaldamento nulla i risultati ottenuti.

I ricercatori che hanno tentato di determinare la temperatura di trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ seguendo la via opposta, raffreddando cioè sempre più lentamente, hanno ottenuto una temperatura di equilibrio pari a 903,5 °C.

È evidente che in uno dei due casi, od in entrambi, qualcosa non ha funzionato nella realizzazione della trasformazione di equilibrio.

Per questa ragione, data anche l'aleatorietà delle misure di temperatura, si preferisce contraddistinguere le trasformazioni del ferro con nomi ben precisi o con simboli, piuttosto che con valori di temperatura. Più esattamente si suole indicare queste trasformazioni con la lettera A (arresto) accompagnata da una lettera che indichi se la determinazione è stata fatta al riscaldamento od al raffreddamento, avremo quindi A_c (c = chauffage) e A_r (r = refroidissement). Alle lettere è infine aggiunto un numeretto (lo zero compreso) per distinguere la trasformazione cui ci si riferisce.

Per le trasformazioni sin qui incontrate abbiamo:

- A_{c2} e A_{r2} = trasformazione magnetica del ferro α ;
- A_{c3} e A_{r3} = passaggio $\alpha \rightleftharpoons \gamma$;
- A_{c4} e A_{r4} = passaggio $\gamma \rightleftharpoons \delta$.

Altre trasformazioni che incontreremo più avanti sono:

- A_{c0} e A_{r0} = trasformazione magnetica della cementite;
- A_{c1} e A_{r1} = trasformazione eutettoidica.

A questo punto desideriamo porre l'accento su un punto fondamentale. È chiaro che tutti i valori A_c ed A_r elencati sono valori il più possibile di equilibrio. Per ogni velocità finita di riscaldamento o di raffreddamento avremo dei valori diversi da quelli di equilibrio. Indicheremo con un asterisco i valori di non equilibrio, i quali per ovvie ragioni saranno nei seguenti rapporti con quelli di equilibrio:

$$A_c^* > A_c$$

$$A_r^* < A_r$$

Per ovvie ragioni perché, riscaldando sempre più rapidamente, una volta giunti al valore di temperatura di equilibrio A_c , il sistema si troverà in ritardo rispetto alla sollecitazione impostagli e quindi farà avvenire la trasformazione ad una temperatura A_c^* più alta di A_c .

Così al raffreddamento rapido, giunti ad A_r , il sistema non ne vorrà sapere di fare avvenire la trasformazione e la realizzerà solo ad una temperatura A_r^* più bassa di A_r .

Mettiamo una pallina su un piano, incliniamo di un infinitesimo questo piano: la pallina dovrebbe rotolare. In realtà non rotola ancora e dovremo inclinare il piano tanto di più quanto più esso è ruvido, prima che la pallina si muova. Una volta mossasi, la pallina correrà tanto di più quanto più marcata era la pendenza di abbrivio che le abbiamo dovuto dare.

Le differenze tra la temperatura ideale di una trasformazione e la temperatura alla quale essa avviene realmente in determinate condizioni pratiche (il grado di ruvidità del piano), hanno in metallurgia dei nomi ben precisi ed una importanza fondamentale:

- $A_c^* - A_c$: è il *surriscaldamento* (*);
- $A_r - A_r^*$: è il *sottoraffreddamento*.

Il diagramma di stato Fe-C è un diagramma di equilibrio per cui su di esso sono riportati i valori di equilibrio, quelli senza asterisco (ad esempio, per il ferro α , $A_{c3} = 911,5^\circ\text{C}$). L'importanza del diagramma di stato sta nel fatto che esso costituisce il punto di partenza ideale dal quale poi si possono ottenere tutte le deviazioni pratiche che si desiderano. Se uno volesse non osservare le Leggi, come farebbe se non esistessero le Leggi?

Se con un particolare giochetto riuscissimo a portare $A_{c3} = 903,5^\circ\text{C}$ ad un valore $A_{c3}^* = -100^\circ\text{C}$, cosa avremmo ottenuto?

Ma è evidente, avremmo portato il ferro γ ad esistere a temperatura ambiente, che è poi la temperatura alla quale di norma sono impiegati i nostri manufatti.

Si dirà: cosa può importarci del ferro γ ? D'accordo, mettiamo il caso però che il ferro γ abbia delle caratteristiche molto superiori a quelle del ferro α . Ci conviene quindi rallegrarci che, in metallurgia, tra il dire ed il fare ci sia di mezzo la... tempra.

Chiudiamo il discorso con il dire che, una fase che si trova al di fuori del suo campo di stabilità, fissato dalle condizioni di equilibrio, è in *equilibrio metastabile*. Il ferro α , se dovesse esistere ancora a 1.000°C , sarebbe in condizioni di equilibrio metastabile, mentre a 500°C è in condizioni di *equilibrio stabile*.

In metallurgia vi sono equilibri metastabili che non si buttano giù nemmeno con le cannonate. Si provi per esempio a prendere a cannonate un getto di ghisa bianca per vedere se diventa grigia.

Dirà qualcuno: e io la ricuocio. Va bene, ma qui stiamo parlando di cannonate, mica di ricottura.

Quando un metallo si mette a tavola: le soluzioni

Abbiamo parlato dei due protagonisti della nostra amichevole chiacchierata: il ferro ed il carbonio. Vediamo cosa succede quando i 2 si incontrano.

In metallurgia vige la legge della giungla. Il più forte mangia il più debole; e per quello che ci riguarda il più forte è senz'altro il ferro. Partiamo dunque dallo

(*) Per evitare confusioni, chiameremo *surriscaldamento* l'operazione di portare a temperatura elevata un bagno di ghisa.

studiare quali sono in genere le abitudini del ferro quando si mette a tavola. E, se c'è qualcuno che fa il tifo per il carbonio, si consoli pensando che non è poi così facilmente digeribile per il ferro.

Quando gli esseri umani si mettono a tavola, i dietologi dicono che si *abbuffano*; quando a mangiare sono i metalli, i metallurgisti molto delicatamente dicono che *solubilizzano*.

Gli uomini mangiano seduti od in piedi, i metalli solubilizzano allo stato solido od allo stato liquido.

Cosa mangiano i metalli? Ovviamente degli elementi chimici.

Allo stato liquido, generalmente, anche i metalli si *abbuffano*. Qualsiasi cosa si dia loro quando sono liquidi, la inghiottono più o meno rapidamente, sino a che non ne diventano *saturi*. Di ciò che avviene allo stato liquido parleremo più diffusamente quando avremo fuso questo benedetto ferro. Restiamo per ora sul solido.

Allo stato solido i metalli sono generalmente di gusti più difficili ed esistono dei meccanismi molto raffinati con cui un soluto può essere trangugiato da un solvente metallico solido:

- soluzione per sostituzione
- soluzione interstiziale.

Nelle *soluzioni solide per sostituzione* un atomo di soluto sostituisce un atomo di solvente nel suo reticolo cristallino. Le condizioni, perché si realizzi questo tipo di solubilità, non sono state dettate nel '500 da Monsignor Della Casa, ma nel 1930 da un professore della Università di Oxford il cui nome è Hume-Rothery (1899-1963). Esse dicono:

- I diametri atomici del soluto e del solvente devono essere molto simili. Differenze che superino il 15% riducono di molto questo tipo di solubilità.
- La differenza di elettronegatività (tendenza degli atomi ad attrarre elettroni per saturare le loro orbite) deve essere ridotta al minimo. Un elemento elettropositivo ed uno elettronegativo, piuttosto che dare una soluzione, preferiscono formare un composto ionico. L'elettronegatività cresce nel sistema periodico da sinistra verso destra (in fig. 9 sono riportati i raggi ionici di alcuni elementi).
- Un soluto di più alta valenza è più facilmente solubile in un solvente di bassa valenza che non viceversa.

Il ferro, data la differenza esistente tra i due raggi atomici, non dà soluzioni solide per sostituzione con il carbonio.

Le *soluzioni solide interstiziali* si hanno quando gli atomi del soluto sono abbastanza piccoli da penetrare tra i varchi lasciati liberi nel reticolo cristallino degli atomi del solvente.

La struttura compatta dei reticoli metallici lascia veramente poco spazio ad atomi estranei e tra questi solo quelli di alcuni elementi non metallici come idrogeno, boro, carbonio ed azoto hanno diametri così piccoli da entrare in soluzione interstiziale nei metalli.

Anche per le soluzioni interstiziali un fattore vincolante è la non elevata differenza di elettronegatività tra atomi del soluto ed atomi del solvente.



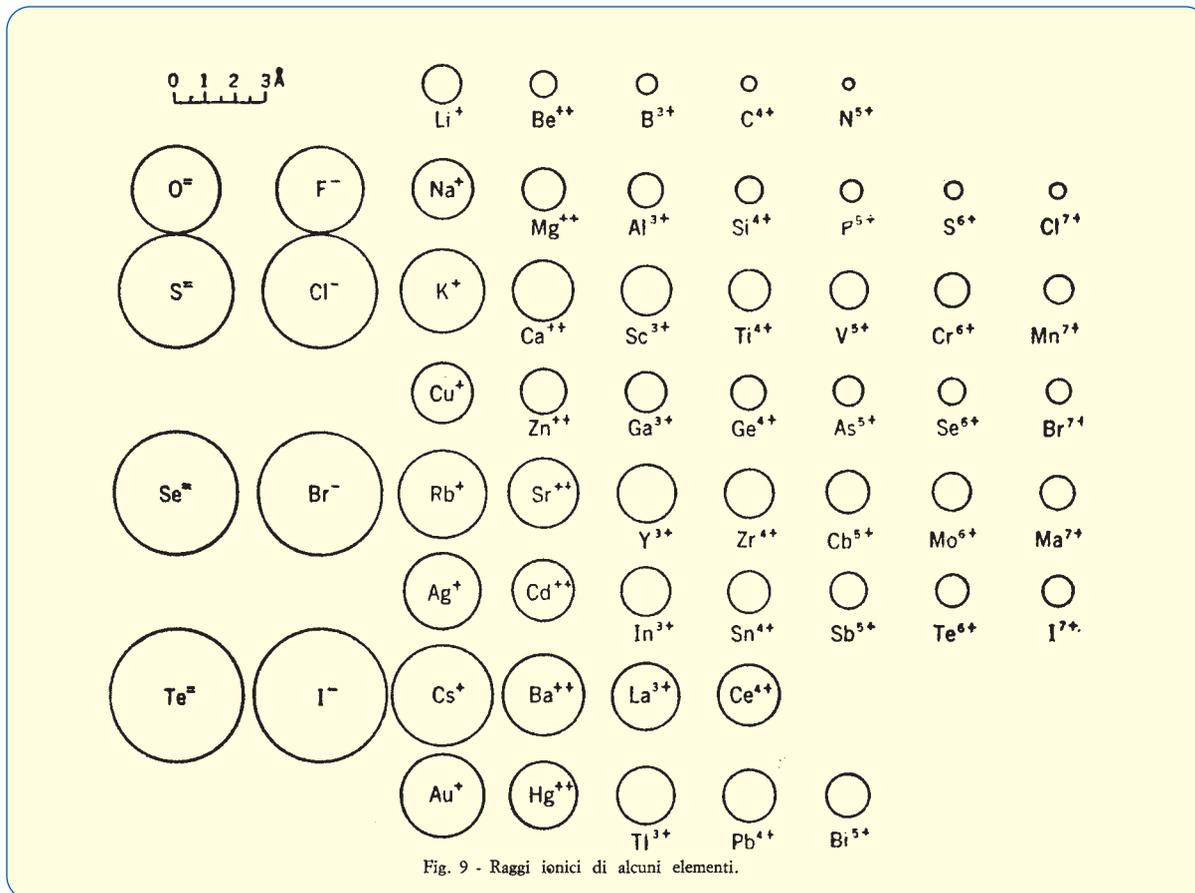


Fig. 9 - Raggi ionici di alcuni elementi.

Lo stomaco delicato del ferro α : la ferrite

Abbiamo detto che ci sono 3 tipi di ferro, vediamo dunque come si comportano quando aggiungiamo ad essi il carbonio; in poche parole vediamo cosa succede quando è servito loro un piatto di carbonio.

Ognuno di noi conosce più o meno la quantità di spaghetti che lo rende sazio. La stessa cosa accade per il ferro nei confronti del carbonio (in questo caso si dice *saturo*, non sazio). Per noi la fame varia in funzione del tempo da cui non mangiamo, per il ferro dipende dalla temperatura a cui si trova.

Cominciamo a studiare la fame di carbonio del ferro α , ovvero vediamo come varia con la temperatura la quantità di carbonio che lo rende saturo. A cosa ci servirà questo? A conoscere qual'è il limite oltre il quale il ferro α non accetterà più carbonio, ad una data temperatura. Conoscere questo limite ci permetterà di prevedere oltre quale concentrazione di carbonio passeremo da un'unica fase (soluzione di ferro α e carbonio) a 2 fasi (soluzione di ferro α e carbonio più carbonio indisciolti). Della forma che assumerà il carbonio indisciolti ci occuperemo in un altro momento.

Come si fa a determinare per ogni temperatura il limite di fame di carbonio che ha il ferro α ? È semplice, soprattutto perché altri ⁷, ⁸ e ⁹ lo hanno già fatto per noi.

Si mettono in equilibrio dei campioni di ferro con diverse atmosfere carburanti (CO/CO_2 , CH_4/H_2) e per ognuna di esse si ripete l'esperimento per tutta una serie di temperature sino a 911,5 °C. Dopo aver effettuato

una tempra da ognuna delle temperature di trattamento, si determina la concentrazione del carbonio disciolto nel ferro.

Una misura molto precisa della percentuale di carbonio disciolto si ottiene dai picchi di Snoek, rilevati dagli spettri di attrito interno. L'altezza dei picchi, Q , è inversamente proporzionale alla concentrazione di carbonio disciolto nel ferro:

$$Q = \frac{K}{\% C}$$

Supponiamo di avere già fatto questa laboriosa determinazione ed andiamo a vedere i risultati della nostra fatica riportati in tab. I.

Tabella I - Solubilità del carbonio nel ferro α .

Temperatura °C	% C grafite in α Fe	Temperatura °C	% C grafite in α Fe
20	6×10^{-11}	600	$2,8 \times 10^{-3}$
227	6×10^{-8}	700	0,0127
300	$1,3 \times 10^{-6}$	738	0,0206
400	$3,7 \times 10^{-5}$	800	0,0140
500	$4,3 \times 10^{-4}$		

Che delusione! Siamo riusciti a far mangiare, alla temperatura di massima solubilità (738 °C), solo 1 atomo di carbonio ogni 1.000 atomi di ferro. A 300 °C, per esempio, la concentrazione del carbonio disciolto nel ferro è addirittura pari ad un milionesimo per cento. Questo ferro α ha un appetito da microbo.

A noi uomini accade spesso, dopo aver mangiato e meglio bevuto, di chiamare confidenzialmente Ninetto e Cecchino gli stessi commensali che magari all'inizio del pranzo chiamavamo rispettosamente signor Antonio o mastro Francesco. Lo stesso accade per il ferro α , quando ha ingollato un poco di carbonio non si chiama più ferro, ma *ferrite*.

Tò, dopo tante pagine finalmente un nome che si sente mormorare anche in fonderia. Ripetiamolo dunque: la soluzione del ferro α con il carbonio si chiama ferrite.

Ci vogliamo far prendere la mano? Va bene. Come si chiamerà la soluzione del carbonio nel ferro γ ? Per Bacco è l'*austenite*. Anche questo nome gira in fonderia. Piano però, non confondiamo sull'onda dell'entusiasmo i Santi con i fanti. Il nome di austenite va sussurrato con il rispetto dovuto ai monarchi, essa fa parte del regno degli acciai speciali e delle superleghe; e se la povera ghisa vuole divenirne partecipe, quanto nichel deve inghiottire!

Torniamo al ferro α ed al suo scarso appetito. Cerchiamo di spiegarci le cause di questa cronica inappetenza.

La differenza tra il raggio atomico del ferro ($r = 1,2 \text{ \AA}$) e quello del carbonio ($r = 0,8 \text{ \AA}$) è superiore al 15% e quindi, in base ai discorsi fatti sulle regole di Hume-Rothery, non sono possibili tra i 2 delle soluzioni solide per sostituzione. Resta da considerare la possibilità di soluzioni solide interstiziali.

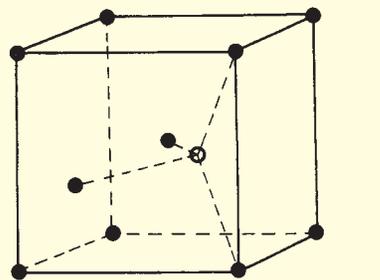
Nel reticolo c.c.c. del ferro α vi sono 2 possibili alloggiamenti interstiziali (fig. 10). Uno più grande, tetraedrico (fig. 10a), avente raggio pari a $0,36 \text{ \AA}$; l'altro più piccolo, ottaedrico distorto (fig. 10b), di raggio pari a $0,19 \text{ \AA}$.

Il carbonio, come si è detto, ha un raggio atomico pari a $0,8 \text{ \AA}$ e, come se ciò non bastasse, per ragioni energetiche è più propenso a sistemarsi nell'alloggiamento più piccolo (come quelli che preferiscono vivere in roulotte). Questa scelta è dovuta al fatto che, a causa dell'elevata anisotropia elastica del reticolo c.c.c., alla posizione ottaedrica distorta corrisponde una minore energia necessaria per farsi largo tra gli atomi di ferro che, in quelle posizioni, possono spostarsi più facilmente dai loro punti di equilibrio per far posto agli intrusi.

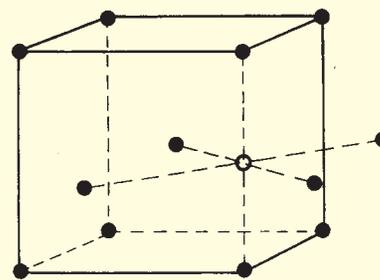
L'inserimento di un atomo con $r = 0,8 \text{ \AA}$ in un alloggiamento di $r = 0,19 \text{ \AA}$ comporta ovviamente una distorsione del reticolo cristallino con perdita di duttilità, ma incremento di durezza e di resistenza a trazione. È questa la benefica azione che il carbonio esplica, facendo divenire il ferro dolce acciaio.

È proprio a causa dello sfavorevole rapporto tra locatario (il carbonio) e locatore (l'alloggiamento ottaedrico distorto), che la solubilità nel ferro α è così limitata. E poi hanno il coraggio di dire *stomaco di ferro!*

Se vogliamo toglierci il gusto di mettere sul diagramma di stato i punti riportati in tab. I, dobbiamo, a causa dei valori bassissimi di concentrazione del carbonio che si discioglie nel ferro α , abbandonare per un attimo il reticolo standard di fig. 1 ed adottarne uno con la scala delle concentrazioni più allargata. Con un simile reticolo, espanso di 100 volte, possiamo (fig. 11) tracciare



a)



b)

Fig. 10 - Posizioni interstiziali della cella cubica a corpo centrato.

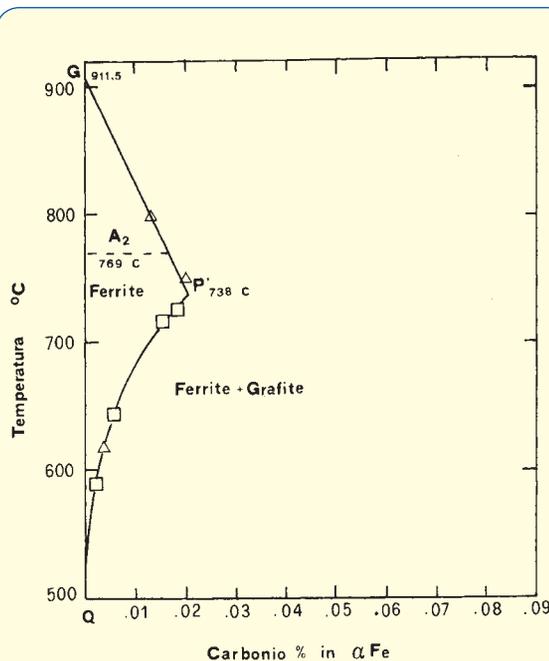


Fig. 11 - Diagramma Fe-C: curva QP'G, limite di solubilità della grafite nella ferrite.

la prima curva del diagramma di stato: la curva QP'G, che rappresenta la variazione, con la temperatura, del limite di solubilità del carbonio grafittico nel ferro α .

Ovviamente la curva QP'G si arresta a 911,5 °C, temperatura alla quale il ferro α comincia a scomparire per dare luogo al ferro γ che, ci sarà da aspettarselo, si comporterà in maniera differente nei confronti del carbonio.

La ferrite, che faccia ha?

Una piccola premessa di carattere pratico. Abbiamo detto che a rigore il termine ferrite dovrebbe essere usato per definire le soluzioni del ferro α , così come il termine austenite per quelle del ferro γ . Nella pratica, però, non si fa troppa distinzione tra i termini ferrite e fase α oppure tra austenite e fase γ . Così accade che si usa il termine ferrite per descrivere sia la forma allotropica del ferro α che le sue soluzioni. Analogamente è usata la dicitura fase α o ferro α sia per la forma pura che per le sue soluzioni. Così anche fase γ o ferro γ e austenite diventano usualmente sinonimi.

Detto questo, andiamo a vedere che aspetto ha la ferrite al microscopio metallografico. Se si attacca con Nital (soluzione di acido nitrico, 1 ÷ 5%, in alcool etilico) un campione di ferro puro o di acciaio extradolce (sino allo 0,02% C), si ha la comparsa (ingrandimento x 400) di una struttura a grani poliedrici di forma e dimensioni abbastanza regolari (fig. 12). La soluzione acida, infatti, attacca maggiormente il bordo dei grani e ne corrode più o meno il cuore in funzione dell'orientamento cristallografico (i grani più oscuri presentano ovviamente sulla superficie del provino metallografico delle facce più facilmente attaccabili).

Un problema importante è quello di essere certi, quando si vede una struttura poliedrica a grani, che questa sia veramente costituita da ferrite. In questo caso è bene fare ricorso ad una misura di durezza, direttamente al microscopio se siamo così fortunati da possederne uno dotato di microdurometro, od altrimenti con una normale macrodeterminazione di officina. Se riscontriamo una durezza inferiore a 140 Brinell, possiamo

essere certi che la matrice ferrosa ha una struttura prevalentemente ferritica (è da notare che la durezza della ferrite varia nelle ghise con il tenore di silicio, aumentando con esso).

Altro fattore che fa variare la durezza della ferrite è il suo grado di *incrudimento*. Se si sottomette un metallo policristallino ad una deformazione plastica a temperatura ambiente (ad esempio, lo si martella), questa deformazione si esplica con uno slittamento dei piani reticolari all'interno di ogni cristallo: sui grani, per attacco metallografico compaiono delle *linee o bande di scorrimento*.

L'anomala differenza tra le energie necessarie allo scorrimento che derivano dal calcolo (molto alte) e quelle misurate in pratica (relativamente basse), è spiegata con l'esistenza all'interno dei cristalli di particolari imperfezioni di impilamento degli atomi chiamate *dislocazioni*. Queste dislocazioni comportano all'interno dei cristalli delle tensioni notevoli che hanno la proprietà, sotto una sollecitazione, di spostarsi rapidamente od in senso lineare od in senso elicoidale (a vite).

Una deformazione progressiva del metallo comporta, dunque, un rapido movimento delle dislocazioni esistenti, oltre alla creazione di nuove dislocazioni. Lo spostamento delle dislocazioni è causa della facilità con cui scorrono i piani dei cristalli, la moltiplicazione delle dislocazioni può creare delle interazioni e delle barriere tra di esse, diminuendone il movimento. Questo fa capire la validità del detto *più un metallo è deformato e più è difficile deformato ulteriormente*. In fig. 13 è riportato l'esempio di una ferrite incrudita che presenta delle bande di scorrimento.

Con un trattamento termico di *ricristallizzazione* è possibile eliminare le tensioni interne provocate dallo incrudimento, addolcendo il metallo e creando un nuovo assetto caratterizzato da un aspetto cristallino a grani più piccoli. L'affinamento del grano ferritico è direttamente proporzionale al grado di incrudimento ed inversamente alla temperatura di ricristallizzazione.

Altro fenomeno che interessa i grani di ferrite è la realizzazione di una struttura aciculare, invece che a grani, per raffreddamenti dell'ordine di alcune decine

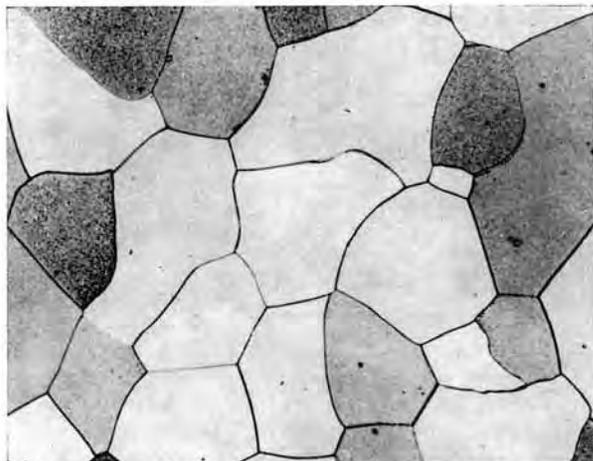


Fig. 12 - Aspetto dei grani di ferrite in un acciaio extra-dolce.

x 400



Fig. 13 - Aspetto dei grani di ferrite in un acciaio extra-dolce incrudito.

x 200

di °C/sec. Gli aghi di ferrite (fig. 14) crescono a partire dai bordi dei grani di austenite verso il centro e presentano un grado di orientamento molto marcato. Le strutture, in cui i cristalli della fase precipitata hanno un orientamento definito rispetto a quello della fase madre, sono conosciute con il nome generico di strutture di Widmannstätten.

L'ultimo fenomeno, che riguarda i grani di ferrite, è la *coalescenza* che consiste in un processo di fagocitazione dei grani piccoli da parte dei grani più grossi, quando si mantiene la ferrite per qualche tempo a temperature dell'ordine di quelle di ricristallizzazione senza che essa sia stata precedentemente incrudita (650÷720 °C). Anche la coalescenza porta ad un addolcimento del metallo e ad una perdita in caratteristiche meccaniche a trazione.

Per noi ghisaio è importante ricordare i valori di durezza che competono alla ferrite, il suo aspetto a grani e la possibilità di comparsa di striature all'interno di essi, soprattutto quando, per preparare il provino metallografico, usiamo una sega troppo veloce che lo incrudisce.

Facciamo uno strappo alla regola ed anticipiamo i tempi, mostrando l'aspetto di una ghisa a matrice ferritica (fig. 15). Com'era da prevedersi, rispetto all'acciaio, ci sono in più solo le lamelle di grafite.

Le tentazioni del carbonio ripudiato dalla ferrite

La domanda è ovvia: il ferro α scioglie pochissimo carbonio, che fine farà il carbonio che gli daremo in più rispetto ai suoi limiti di solubilità?

È questa una triste storia che fa rimpiangere la mancanza di una *Società per la protezione del carbonio* sul tipo di quella esistente per la protezione della giovane. Questo, naturalmente, accade nel crudele mondo dello acciaio o delle ghise perlitiche, paragonabile a quello delle grandi metropoli; mentre nel sano mondo campagnolo delle ghise ferritiche tutto va sempre per il meglio per il nostro amico carbonio, sedotto (dall'austenite) ed abbandonato (dalla ferrite). La storia vale la pena di essere raccontata.

Noi tutti abbiamo una coscienza che ci dice quello che è giusto fare, però non sempre abbiamo la forza d'animo di fare ciò che è giusto, anche se non è detto che facciamo ciò che è ingiusto. Se le condizioni ambientali ci aiutano (se per esempio il capoturno od il capoufficio ci osservano), operiamo secondo coscienza, altrimenti non operiamo.

Come gli uomini, anche gli atomi hanno una coscienza, essa si chiama *energia libera* e si indica di solito con la lettera G (gli americani usano la lettera F). Anche per gli atomi esistono delle condizioni ambientali che facilitano o meno l'agire secondo coscienza (o meglio, secondo energia libera): i vincoli ambientali degli atomi si chiamano *cinetici*. Le regole morali per gli uomini sono riassunte nei Dieci Comandamenti, quelle degli atomi nei *tre principi della termodinamica*.

Per agire correttamente un buon cristiano deve comportarsi in maniera tale da aumentare le sue indulgenze; gli atomi invece devono *diminuire la loro energia libera*. Come gli uomini, anche gli atomi non sempre obbediscono alle loro leggi morali.

Accade così che, stabilita per un atomo la strada da seguire per diminuire al massimo la sua energia libera, questo se ne rimanga indifferente e non segua affatto quella strada. Per gli atomi però, contrariamente che per gli uomini, vi è la certezza che essi mai seguiranno spontaneamente la strada opposta, quella dell'aumento dell'energia libera.

Vediamo di scendere dal livello filosofico a quello pratico. Riportiamo come esempio su un grafico (fig. 16) il valore della variazione di energia libera, in funzione della temperatura, per una trasformazione che già conosciamo: il passaggio del ferro α a ferro γ .

Il percorso che stiamo compiendo è il seguente:

Ferro α → Ferro γ
 Punto di partenza → Punto di arrivo
 (o stato iniziale) (o stato finale)

Apriamo una piccola parentesi per spiegare un concetto di alta matematica (alta perché andremo in montagna).

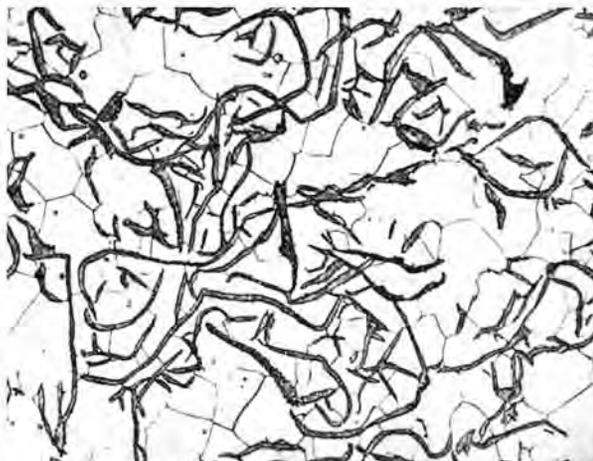
Prendiamo 2 paesini, della Valle d'Aosta per esempio: Verrés e Brusson in Val Challant.

Continua



x 100

Fig. 14 - Ferrite aciculare in un acciaio raffreddato rapidamente.

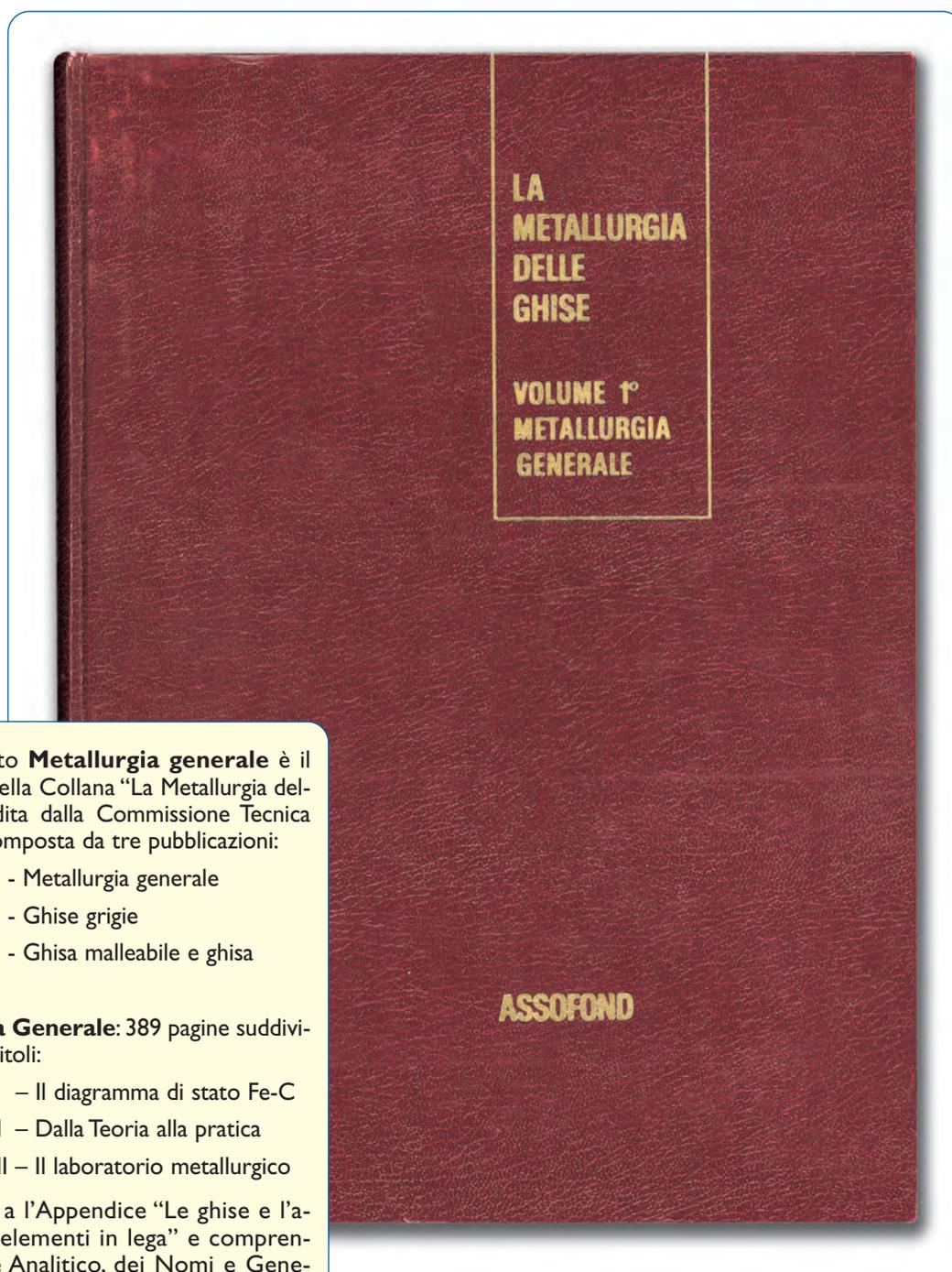


x 100

Fig. 15 - Ghisa grigia ferritica.

L'importanza della metallurgia

Seconda parte



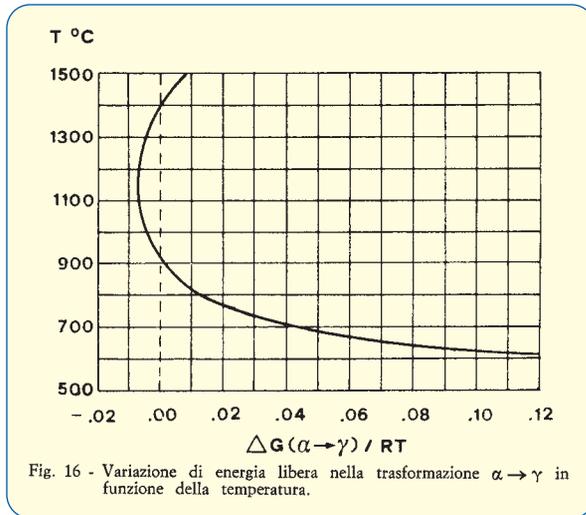
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.



Vogliamo misurare 2 grandezze relative a questi 2 paesi: il dislivello che li separa e la loro distanza reciproca in chilometri.

Nota che Verrés è a 381 m sul livello del mare (stato iniziale) e che Brusson è a 1.338 m (stato finale), il dislivello tra i 2 è stabilito in 947 m. Questa grandezza è indipendente dal percorso che faremo per andare da Verrés a Brusson. In matematica le grandezze, la cui misura dipende unicamente dai valori assunti nello stato iniziale ed in quello finale ed è indipendente dal percorso compiuto, si chiamano *funzioni di stato*, e le loro variazioni *differenziali esatti*.

Se vogliamo invece stabilire i chilometri di strada che separano Brusson da Verrés, dobbiamo prima stabilire se faremo la Val Challant o se passeremo dalla strada che tocca St. Vincent e scavalca il Col di Joux. La distanza in chilometri non è dunque un differenziale esatto, dipende dal percorso fatto.

L'energia libera è una funzione di stato e le sue variazioni sono dei differenziali esatti.

Oramai sarà chiaro che:

$$\begin{aligned} \text{dislivello} &= 1.338 \text{ m} - 381 \text{ m} \\ \text{(differenziale esatto)} & \quad \text{Brusson} \quad \text{Verrés} \\ & \quad \text{(stato finale)} \quad \text{(stato iniziale)} \\ \Delta G_{(\alpha \rightarrow \gamma)} &= G_{(\gamma\text{-Fe})} - G_{(\alpha\text{-Fe})} \\ \text{Variazione di energia libera} & \quad \text{(stato finale)} \quad \text{(stato iniziale)} \\ \text{(differenziale esatto)} & \end{aligned}$$

Chiusa la parentesi di matematica alpina, torniamo a considerare il grafico di fig. 16, dove appunto è riportata la variazione di energia libera $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \gamma)}$ (divisa per il termine RT costante ad una data temperatura) in funzione della temperatura. La coscienza, variazione negativa di energia libera, indica agli atomi di ferro α che essi possono passare a ferro γ solo nello intervallo di temperatura che va da 911,5 °C a 1.394 °C. Possono passare, ma non è detto che passino, per cui potremo avere atomi di ferro α che restano tali anche nell'intervallo di temperatura in cui la variazione di energia libera per il loro passaggio nella fase γ è negativa. Quello che sicuramente non accadrà mai in questo intervallo di temperatura è che degli atomi γ passino alla fase α .

Se quanto detto sin qui per spiegare la differenza tra termodinamica e cinetica non è stato sufficientemente chiaro, cerchiamo di adottare uno schema ancora più semplice.

Prendiamo la solita pallina sul piano ruvido. Incliniamo leggermente il piano, la pallina potrà spontaneamente rotolare nel senso della diminuzione di livello (discesa); ma potrà accadere anche che resti ferma, a causa delle irregolarità della superficie, necessitando di un'ulteriore inclinazione per iniziare a rotolare. Quello che sicuramente non accadrà mai sarà che la pallina spontaneamente si metta a risalire la pendenza.

Quindi le trasformazioni degli atomi potranno o non potranno evolversi nel senso della diminuzione dell'energia libera (dipenderà da questioni cinetiche); ma mai, questo è certo, si muoveranno spontaneamente nel senso di un aumento dell'energia libera.

Quando ci passa davanti la siviera, potremo o no metterci dentro l'inoculante (molto dipenderà dalla presenza o meno del caposquadra), quello che di certo non faremo mai sarà toglierlo ad una siviera già trattata.

Una piccola variazione sul tema si può avere quando una pallina deve scegliere tra 2 piani diversamente inclinati. A rigor di logica dovrebbe propendere per quello più inclinato. In pratica però può accadere che il piano a maggior pendenza sia più ruvido di quello a pendenza minore, cosicché la logica può essere anche sovvertita.

Il nostro povero carbonio, ripudiato dalla ferrite, si trova appunto di fronte ad un dilemma simile a quello dei 2 differenti dislivelli. Mettiamoci un poco nei suoi panni.

Riandiamo a vedere la tab. I e prendiamo i valori di saturazione in carbonio del ferro α , a 2 diverse temperature:

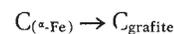
- 700 °C - % C grafite in $\alpha\text{-Fe}$ = 0,0127
- 20 °C - % C grafite in $\alpha\text{-Fe}$ = 6.10^{-11}

A 700 °C noi, atomi di carbonio, eravamo tranquillamente (anche se un poco scomodamente) alloggiati nel vano ottaedrico distorto che si trova all'interno del reticolo cubico a corpo centrato del ferro α . La temperatura ora va abbassandosi ed il vano dove eravamo alloggiati va riducendosi drammaticamente di dimensioni, dobbiamo sloggiare. Ci affacciamo fuori del reticolo. Tutto intorno ci sono migliaia di atomi di ferro, solo qualche sparuto atomo di carbonio, lontanissimo, impaurito come noi. È un incubo, una moltitudine di atomi di ferro che ci balla intorno e solo qualche nostro simile, sperduto in lontananza.

È un poco quello che ci succede quando seguiamo in trasferta la squadra del cuore. Nello stadio ci sono solo tifosi e bandiere avversarie. Qualche sparuto collega a distanze incredibili.

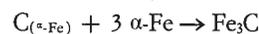
Abbiamo di fronte due possibilità:

- 1 - Unirci agli altri sperduti atomi di carbonio per dare vita al reticolo esagonale della grafite. In simboli chimici questo si scrive:



la lineetta sotto il simbolo sta per la parola *disciolto*.

- 2 - Unirci agli atomi di ferro, ovvero:



Facciamo, da bravi atomi di carbonio, l'esame di coscienza: andiamo a calcolare la variazione di energia libera, alle 2 temperature, per entrambe le possibilità.

- 1 - $\Delta G_1 = -25.000 + 11,40 \cdot (t^\circ\text{C} + 273)$
 per $t = 700^\circ\text{C}$ $\Delta G_1 = -14.308$ cal.
 per $t = 20^\circ\text{C}$ $\Delta G_1 = -22.060$ cal.
- 2 - $\Delta G_2 = -5.450 + 5,15 \cdot (t^\circ\text{C} + 273)$
 per $t = 700^\circ\text{C}$ $\Delta G_2 = -338$ cal.
 per $t = 20^\circ\text{C}$ $\Delta G_2 = -3.942$ cal.

L'esame di coscienza ha dato, dunque, i seguenti risultati:

- Entrambe le strade sono permesse (variazione negativa di energia libera).
- Il contenuto *morale* (variazione di energia libera più negativa) della strada 1 è maggiore.

Secondo coscienza, dunque, gli atomi di carbonio dovrebbero unirsi tra loro per dare grafite. Però, come per il tifoso in trasferta, la strada più giusta è anche quella più irta di ostacoli, per cui il carbonio in pratica ragiona così: se trovo vicino degli amici faccio il tifo per la mia squadra, se no urlo *forza ferro*.

Il carbonio tifa ferro negli acciai in genere e nelle ghise perlitiche (in quelle bianche fa addirittura il presidente della squadra avversaria), fa il tifo per la grafite nelle ghise ferritiche.

Certo che, uno che per paura fa comunella con gli avversari, viene a trovarsi in una situazione un poco antipatica, instabile diremmo: per questo, quando il carbonio si unisce al ferro per dare Fe_3C , si usa dire che si trova in condizioni di metastabilità. Questo fenomeno è così esteso, per quel fiffone del carbonio, che saremo di qui in avanti costretti a considerare un doppio diagramma ferro-carbonio: *il diagramma stabile*, Fe-C (quando il carbonio indisciolti nel ferro si presenta come grafite), ed *il diagramma metastabile*, Fe- Fe_3C (quando il carbonio indisciolti si unisce al ferro per dare luogo ad un composto chimico, un carburo).

Questo carburo *effe-e-tre-ccì* risponde al delicato nome di *cementite*.

Zitta, zitta, subdola, subdola, metastabile, metastabile, nella nostra trama si è inserita anche una rappresentante del gentil sesso. Il triangolo, comune a tutte le commedie che si rispettano, è perfetto: lui (il ferro), lei (la cementite) e l'altro (il carbonio).

Il terzo incomodo: la cementite

Avevamo cominciato con il dire che le ghise sono costituite da ferro e carbonio, poi ci siamo accorti che di ferro ce ne sono 3 tipi (α , γ e δ) ed ora, come se non bastasse, ci troviamo di fronte a 2 forme assumibili dal carbonio: la grafite e la cementite. Passi per le 3 forme del ferro che hanno dei campi di stabilità ben delimitati gli uni rispetto agli altri; ma le 2 forme di carbonio sono una vera buggeratura, perché l'occorrenza dell'una o dell'altra non ha confini ben precisi: tutto dipende dal grado di fifa del carbonio, ovvero da quei benedetti problemi cinetici. Per questo dobbiamo

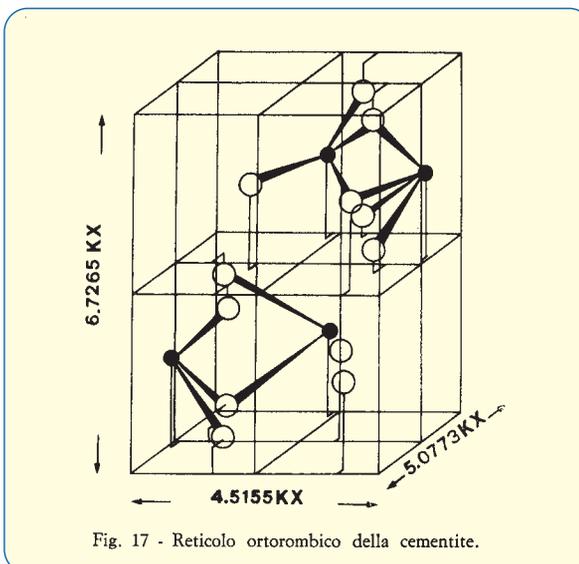
rassegnarci a sovrapporre i 2 diagrammi di stato: potremo così fronteggiare qualsiasi scherzo da parte del carbonio e non farci cogliere di sorpresa (questo subdolo individuo sarà anche capace di seguire, nello stesso getto, per un tratto il primo diagramma e per un altro il secondo).

Per gli acciaieri la forma più probabile assunta dal carbonio è la cementite, per cui essi usano disegnare con linee tratteggiate il diagramma stabile (Fe-C) e con linee continue il diagramma metastabile (Fe- Fe_3C). Per noi fonditori di ghisa accade il contrario: la forma più probabile è la grafite, per cui possiamo rivoluzionare i sacri testi (scritti in genere da acciaieri) e tracciare con linee continue il diagramma Fe-C e con linee tratteggiate il diagramma Fe- Fe_3C . Del resto i termodinamici⁵, che non sono né fonditori né acciaieri, seguendo il giusto criterio che una linea tratteggiata è metastabile rispetto ad una continua, concordano con noi fonditori.

Lasciamoci alle spalle le polemiche di campanile e presentiamo la nuova venuta: la cementite.

La cementite, carburo di ferro, non è un vero composto chimico, ma una fase intermedia o composto intermetallico. Le fasi intermedie non hanno una composizione stechiometrica (rapporti tra gli atomi) ben precisa, ma possono esistere abbracciando un più o meno vasto campo di composizione. Così la formula Fe_3C ha un valore puramente indicativo.

Poiché si conoscono diversi carburi di ferro, la cementite, per essere distinta dagli altri, è anche chiamata « carburo θ » (anche i carburi ϵ e ζ potrebbero interessare il diagramma di stato ferro-carbonio, ma non complichiamo le cose). La cementite contiene circa il 6,69% C (è appunto a questo livello di carbonio che comincia, nel nostro reticolo standard, la seconda scala delle composizioni, quella che riporta la percentuale di cementite presente) ed ha un reticolo cristallino ortorombico (fig. 17). È un componente molto duro e fragile e si presenta in ghise ed acciai sotto forma di aghi, lamelle e globuli. La mostreremo spesso più avanti. È ferromagnetica ed ha una temperatura di Curie pari a 215°C . La trasformazione magnetica della cementite è indicata sul diagramma ferro-carbonio con il simbolo



A₀. Nel nostro reticolo standard, purtroppo, partiamo da temperature più alte e quindi non possiamo segnalarla. Si tenga presente, a questo proposito, che nella rappresentazione grafica del diagramma ferro-carbonio ci fermiamo a 500 °C perché a temperature più basse non si ha più alcuna notevole trasformazione, tranne appunto quella magnetica della cementite che ha un interesse limitato nell'economia generale delle leghe ferro-carbonio.

La cementite, ad ogni temperatura, è metastabile rispetto alla grafite; ciò non toglie, come abbiamo visto, che in determinate occasioni il carbonio insolubile nel ferro si presenti sotto forma di cementite; la quale, una volta formata, è estremamente restia a scindersi in ferro + grafite, a meno che non ci si trovi a temperature abbastanza elevate (malleabilizzazione). Tutto sommato però, femministi od antifemministi, alla fine concluderemo che la cementite è una bella invenzione, grazie a lei si può ampliare di molto la gamma delle ghise. D'accordo, alle volte combina guai, ma che noia se non ci fosse!

Il ferro α ha buoni denti

Benché la cementite sia enormemente più dura della grafite, il ferro α riesce a mangiarne leggermente di più. In tab. II è riportata la solubilità della cementite nel ferro α; in fig. 18 sono messe a confronto le 2 curve di solubilità (carbonio grafítico e carbonio cementítico) sul diagramma ad ascisse espanse.

Come si vede, la curva tratteggiata (metastabile = cementite) è più spostata a destra (maggiore percentuale di carbonio disciolto) di quella continua (stabile = grafite).

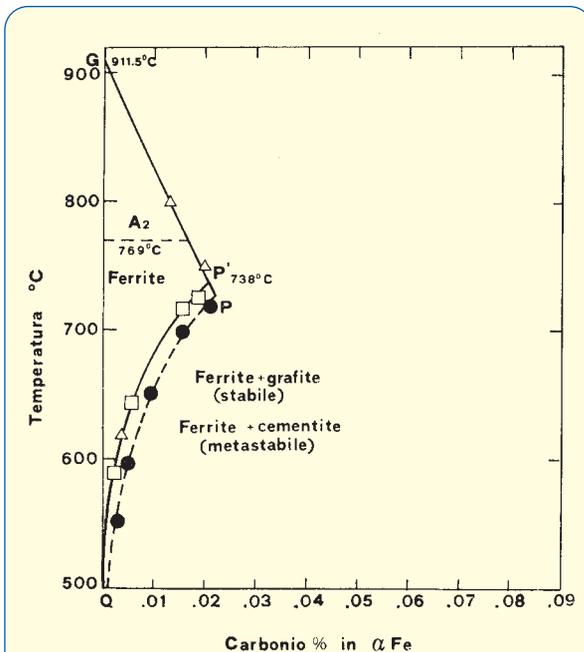


Fig. 18 - Diagramma Fe-C: aggiunta della curva A₃, trasformazione ferrite ⇌ austenite.

Tabella II - Solubilità del carbonio come cementite nel ferro α.

Temperatura °C	% C Fe ₃ C in α-Fe	Temperatura °C	% C Fe ₃ C in α-Fe
25	3,92 · 10 ⁻¹²	500	1,21 · 10 ⁻³
50	4,95 · 10 ⁻¹¹	550	2,67 · 10 ⁻³
100	2,84 · 10 ⁻⁹	600	5,18 · 10 ⁻³
200	6,11 · 10 ⁻⁷	650	9,44 · 10 ⁻³
300	1,97 · 10 ⁻⁵	700	0,0169
400	2,15 · 10 ⁻⁴	727	0,0218

Quello che è importante notare nel diagramma di fig. 18 è:

- A sinistra della linea continua QP'G esiste la ferrite come soluzione di grafite in α-Fe; a destra si hanno 2 fasi, ferrite saturo e grafite.
- A sinistra della linea tratteggiata QPG si ha la ferrite come soluzione di cementite e α-Fe; a destra si hanno 2 fasi, ferrite saturo e cementite.

La maggiore solubilità della cementite deriva dal fatto che, nello stesso solvente, le fasi metastabili sono più solubili di quelle stabili.

Sia la curva QP'G che la curva QPG terminano a 911,5 °C, temperatura alla quale il ferro α si trasforma in ferro γ. La prossima tappa obbligatoria nella costruzione del diagramma di stato sarà, dunque, quella di studiare come varia al crescere della percentuale di carbonio la temperatura di trasformazione α ⇌ γ. Siamo dunque giunti a prendere in considerazione la prima trasformazione di fase delle leghe ferro-carbonio.

Ovviamente, in una trasformazione di fase si vengono a trovare in equilibrio più fasi: quando capita ciò, è opportuno applicare una regola che si chiama *regola delle fasi*.

La regola delle fasi: non addormenta, fulmina!

Cerchiamo di sorridere anche con la regola delle fasi; sperando che non ne venga fuori un racconto dell'orrore, tale da togliere il sonno. È agghiacciante scherzare con simili argomenti.

Anche per gli individui di sesso maschile esiste la regola delle fasi (fase play-boy, fase sposino, fase padre di famiglia, ecc.).

Prendiamo un tizio, ed indichiamolo con la lettera « c », indichiamo con « v » le possibilità di scelta (o grado di libertà) che egli ha nel programmare una serata distensiva (supponiamo che queste possibilità siano 3: divertirsi con una piacevole ragazza, andare a vedere uno spettacolo, restarsene tranquillamente a casa), indichiamo infine con « f » gli eventuali legami che il nostro eroe ha (moglie, figli, suocera, ecc.).

Esiste una regola matematica che lega l'individuo « c », al suo grado di libertà « v », in funzione dei legami « f »:

$$v = c + 2 - f$$

Controlliamo:

Caso A: il nostro uomo è scapolo (f = 0)

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 0 = 3$$

egli può scegliere liberamente tra i 3 tipi di svago.

Caso B: ha moglie ($f = 1$)

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$$

gli restano 2 possibilità, lo spettacolo e la serata in casa.

Caso C: ha moglie e figli ($f = 2$)

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$$

può solo restare a casa.

Caso D: ha moglie, figli e suocera ($f = 3$)

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 3 = 0$$

grado di libertà zero, non può neppure starsene tranquillo a casa.

Il caso D rappresenta la fase in cui si preferisce restare al lavoro a scrivere un libro sul diagramma di stato ferro-carbonio.

In metallurgia la regola delle fasi è qualcosa di analogo.

Ogni lega, sia essa liquida o solida, è costituita da un insieme di entità omogenee chiamate fasi. La parola *fase* deriva dal greco $\varphi\alpha\sigma\iota\varsigma$ che significa *apparenza*.

Per fase si intende una porzione di materia la cui composizione chimica e le cui caratteristiche fisiche sono le stesse in ogni punto. Ad esempio, in una ghisa grigia l'insieme di lamelle di grafite costituisce una fase; la matrice ferrosa, se ferritica, è costituita da una fase; se perlitica, da 2 (cementite e ferrite).

Le caratteristiche di una lega derivano dalla combinazione delle caratteristiche delle fasi che la costituiscono (*). L'importanza del diagramma di stato è quella di fornire una mappa delle regioni in cui sono stabili determinate fasi. Queste regioni sono delimitate da linee o punti di confine, sui quali sono in equilibrio le fasi delle regioni adiacenti.

I campi di stabilità, o di esistenza, delle fasi sono determinati dai parametri di stato (pressione, temperatura e concentrazione). La regola delle fasi ci indica il grado di libertà che abbiamo nel manovrare i parametri di stato perché sia garantita la coesistenza di un certo numero di fasi. Essa dice¹¹: il numero di gradi di libertà, o varianza, di un sistema eterogeneo (costituito da più fasi) è eguale alla differenza tra il numero dei costituenti chimici indipendenti (c) che compongono il sistema, aumentato di 2, ed il numero delle fasi (f) (**).

$$v = c + 2 - f$$

Esempio. Vogliamo avere in equilibrio (in coesistenza) l'acqua liquida ed il ghiaccio.

$c =$ componenti chimici $= 1$ (H_2O)

$f =$ fasi (*) $= 2$ (solido e liquido)

$$v = 1 + 2 - 2 = 1$$

Il sistema è monovariante, ha cioè un solo grado di libertà. Possiamo fissare a piacere solo uno dei parametri di stato perché, una volta fissato, l'altro sarà automaticamente determinato. Nel caso dell'acqua, se

(*) Più componenti chimici (ad esempio A e B) costituiscono una fase unica solo se sono in fase gassosa od allo stato di soluzione reciproca (liquida o solida), A(B) o B(A). Liquidi immiscibili o solidi immiscibili costituiscono ciascuno una fase. Ad esempio carbonio e ferro costituiscono una sola fase nella ferrite se siamo al di sotto del valore di solubilità limite; se siamo al di sopra si hanno due fasi (ferrite satura e grafite, oppure ferrite satura e cementite).

(**) Queste sono le parole usate da Gibbs esattamente 100 anni fa, vogliamo però precisare che il 2 indica il numero di variabili fisiche in esame (pressione, temperatura in questo caso). Quando avremo solo la temperatura come variabile fisica, al posto di 2 dovremo mettere 1.

fissiamo ad esempio a piacere la pressione, poniamo ad 1 atm., automaticamente per avere solido e liquido in equilibrio resta fissata la temperatura ($0^\circ C$). È inutile quindi che si tenti di avere, ad 1 atm. di pressione, acqua e ghiaccio in equilibrio (presenti insieme) ad una temperatura diversa da $0^\circ C$. La regola delle fasi ci ha detto che questo è impossibile.

In metallurgia abbiamo detto che lavoriamo generalmente a pressione costante, per cui il parametro fisico è solo uno, la temperatura. La regola delle fasi in questo caso va così modificata:

$$v = c + 1 - f$$

Applichiamo la regola delle fasi a trasformazioni che già conosciamo:

— *Trasformazione $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$*

$c = 1$ (Fe)

$f = 2$ (α e γ)

$$v = 1 + 1 - 2 = 0$$

sistema zerovariante: esiste una sola temperatura ($911,5^\circ C$) alla quale il ferro α puro coesiste con il ferro γ puro. Non abbiamo alcuna possibilità di scelta.

— *Trasformazione $\text{ferrite} \rightleftharpoons \text{ferrite} + \text{grafite}$ (limite di solubilità della grafite nella ferrite).*

$c = 2$ (Fe e C)

$f = 2$ (ferrite e grafite)

$$v = 2 + 1 - 2 = 1$$

sistema monovariante, solo se fissiamo a piacere una temperatura (naturalmente entro il campo di stabilità del ferro α), resta automaticamente determinata una concentrazione di saturazione del carbonio e viceversa. È ciò che accade lungo le curve QP'G e QPG di fig. 18.

A questo punto possiamo affrontare con maggior sicurezza la nostra prima trasformazione di fase in presenza di più componenti.

Variatione della temperatura A_3 in funzione del contenuto di carbonio

La trasformazione in oggetto è la $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ quando è presente il carbonio (ferrite \rightleftharpoons austenite).

Applichiamo la regola delle fasi:

$c = 2$ (Fe e C)

$f = 2$ (ferrite ed austenite)

$$v = 2 + 1 - 2 = 1$$

Sistema monovariante, si potrà fissare a piacere una temperatura e resterà automaticamente determinata la concentrazione del carbonio nella ferrite e quella nella austenite, e viceversa.

Sono state fatte numerose determinazioni sperimentali della linea A_3 , anche di recente, ma i valori che ancora si fanno preferire sono quelli che risalgono ad un lavoro del 1937 ad opera di Mehl e Wells¹⁰. Questi valori vanno solo corretti per l'innalzamento di $2^\circ C$ in base alla nuova scala assoluta delle temperature.



È utile riportare la maniera di procedere seguita da questi due Autori perché essa è indicativa per comprendere il significato di una curva del diagramma di stato e dei suoi spostamenti quando, come accade in pratica, non si opera in condizioni di equilibrio.

Mehl e Wells scelsero tra gli altri, come mezzo di indagine, anche la dilatomètria differenziale (la dilatomètria normale misura le variazioni assolute di dimensioni del campione in esame, la dilatomètria differenziale rapporta le variazioni dimensionali del campione in esame a quelle di un campione di una sostanza che nello intervallo di temperature considerato subisce solo dilatazioni termiche lineari e non trasformazioni di fase, si tratta di un metodo più sensibile per rilevare deviazioni dalla linearità).

In fig. 19 è riportato un esempio di curva dilatomètrica differenziale. Le frecce indicano il senso di variazione della temperatura (verso destra riscaldamento, verso sinistra raffreddamento); i simboli A, B e C indicano le velocità di variazione della temperatura durante le esperienze (A = 2 °C/min, B = 0,5 °C/min e C = 0,12 °C/min).

Si può notare come per ogni velocità di variazione della temperatura esista una differenza tra il valore della temperatura di trasformazione al riscaldamento (A_{c3}) ed il valore al raffreddamento (A_{r3}) e come questa differenza vada riducendosi al diminuire della velocità con cui cambia la temperatura; cioè quanto più ci si avvicina alla trasformazione ideale infinitamente lenta.

Osservando il diagramma dilatomètrico di fig. 19, si può notare che nel passaggio $\alpha \rightarrow \gamma$ si ha una contrazione di volume e quindi di dimensioni lineari di un eventuale getto. Questo potrebbe stupire se si ricordano i reticoli c.c.c. e c.f.c. delle figg. 3 e 4. Da esse si aveva infatti l'impressione che, a causa dell'alloggiamento di atomi di ferro sulle facce del cubo, il reticolo c.f.c. occupasse un maggior volume.

Questo in realtà è vero:

lato cella $\alpha = 2,90 \text{ \AA}$ volume $\alpha = 24,39 \text{ \AA}^3$
 lato cella $\gamma = 3,64 \text{ \AA}$ volume $\gamma = 48,39 \text{ \AA}^3$

Come accade allora che il ferro γ occupa un minor

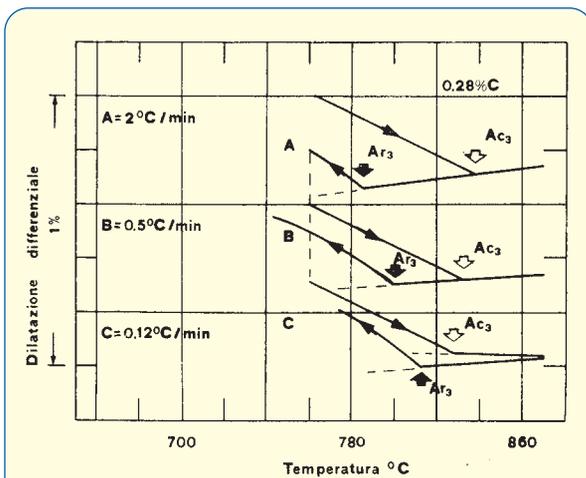


Fig. 19 - Analisi dilatomètrica di un acciaio ipocutettoide a diverse velocità di riscaldamento e di raffreddamento.

volume? Questo fenomeno si spiega se si tiene conto del numero di atomi presenti in ciascuna delle 2 celle elementari, considerando che su ogni spigolo si ha 1/8 di atomo, su ogni faccia 1/2 e al centro un atomo intero. Per cui:

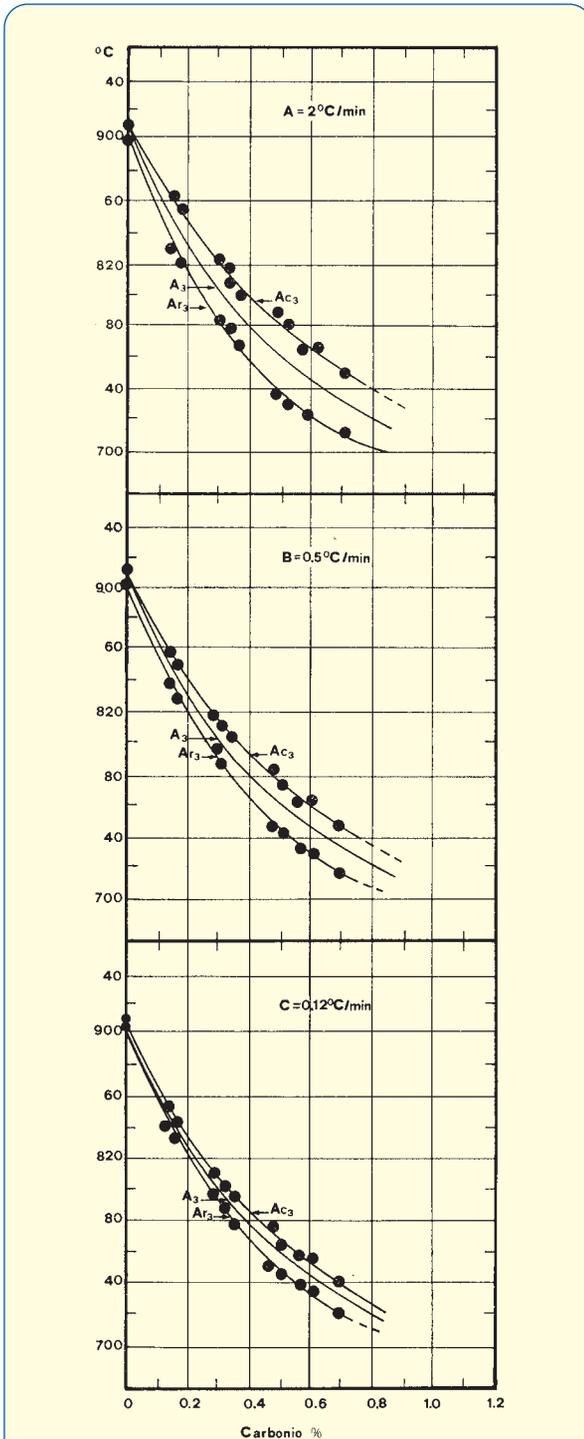


Fig. 20 - Risultati della determinazione della curva A_3 a diverse velocità di riscaldamento e di raffreddamento, con estrapolazione dei dati a velocità nulla.

Tabella III - Dati dilatometrici sulla temperatura di trasformazione ferrite \rightleftharpoons austenite (A_3).

% C	A_{c3}			A_{r3}			A_3
	A 2 °C/min	B 0,5 °C/min	C 0,12 °C/min	A 2 °C/min	B 0,5 °C/min	C 0,12 °C/min	O 0 °C/min
0,135	865	859	855	834	840	845	849
0,160	860	853	846	825	832	838	842
0,280	825	818	815	788	800	803	809
0,302	823	814	805	784	793	799	802
0,310	816	810	806	784	—	796	801
0,458	794	787	781	743	752	758	770
0,487	787	778	772	739	749	754	765
0,544	772	768	764	732	738	745	755
0,579	772	767	762	—	735	741	753
0,663	—	749	747	719	724	729	741
0,665	—	752	749	714	722	728	742

$$\text{n}^\circ \text{ atomi reticolo c.c.c. } \alpha\text{-Fe} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomi}$$

$$\text{n}^\circ \text{ atomi reticolo c.f.c. } \gamma\text{-Fe} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atomi}$$

e quindi:

$$\text{volume atomico } \alpha\text{-Fe} = 12,95 \text{ \AA}^3$$

$$\text{volume atomico } \gamma\text{-Fe} = 12,05 \text{ \AA}^3$$

Perciò nel passaggio $\alpha \rightarrow \gamma$, a parità di numero di atomi (come in realtà avviene), si ha una contrazione pari all'1,15%. Al raffreddamento i getti subiscono la trasformazione in senso opposto, $\gamma \rightarrow \alpha$, per cui si ha un'espansione. Questa espansione va bilanciata con altri fenomeni quali la contrazione termica lineare e la separazione di grafite di soprassaturazione della matrice. Il calcolo esatto lo vedremo quando parleremo del ritiro.

Nella tab. III e nella fig. 20 sono riportati i valori delle temperature A_{r3} e A_{c3} alle diverse velocità di trasformazione (sezioni A, B e C), unitamente ai valori estrapolati a velocità nulla (A_3), in funzione della percentuale di carbonio presente.

Il concetto di estrapolazione a velocità di trasformazione nulla era stato già introdotto al paragrafo *I punti fissi del diagramma di stato ferro-carbonio*. Esso può essere più chiaro se si osserva il grafico di fig. 21, nel quale è appunto applicato alla determinazione del valore A_3 per una concentrazione di 0,458% C.

La curva A_3 così ricavata è degna di essere immortalata sul nostro reticolo standard insieme alla QPG ed alla QP'G (fig. 22). Peccato che tornando alla scala normale, non espansa, queste ultime 2 curve scompaiano quasi del tutto, a causa delle basse concentrazioni di carbonio da esse rappresentate. Non demoralizziamoci, almeno la A_3 (GS'S) si vede molto bene, ed ormai abbiamo messo delle buone fondamenta che ci permetteranno di procedere, d'ora innanzi, più speditamente.

Che significato pratico ha la curva GS'S? Essa rappresenta, al raffreddamento, la temperatura di inizio della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$, ed al riscaldamento la temperatura di fine trasformazione $\alpha \rightarrow \gamma$, in funzione della percentuale di carbonio presente nella lega. All'interno

delle curve GP'P e GS'S sono in equilibrio l'austenite e la ferrite. Ad ogni temperatura, inoltre, la curva GP'P fornisce il contenuto in carbonio della ferrite e la curva GS'S il contenuto del carbonio presente nella austenite. Chiariamo con un esempio questi concetti.

In fig. 23 è riportata ingrandita la zona del diagramma di stato che stiamo esaminando. In ascisse abbiamo 2 tipi di scale, la più espansa si riferisce alle curve QPG e QP'G, quella 10 volte più ristretta si riferisce alla curva GS'S. Con questo artificio riusciamo a leggere anche le concentrazioni di carbonio disciolto nella ferrite.

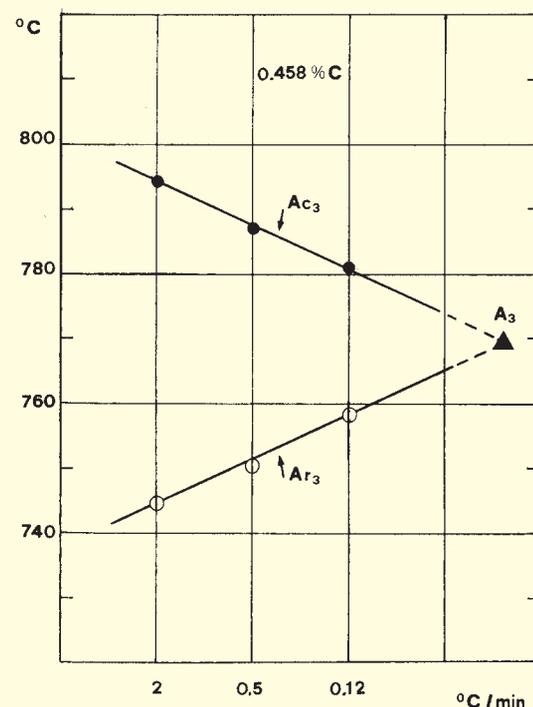


Fig. 21 - Esempio di estrapolazione a velocità nulla.

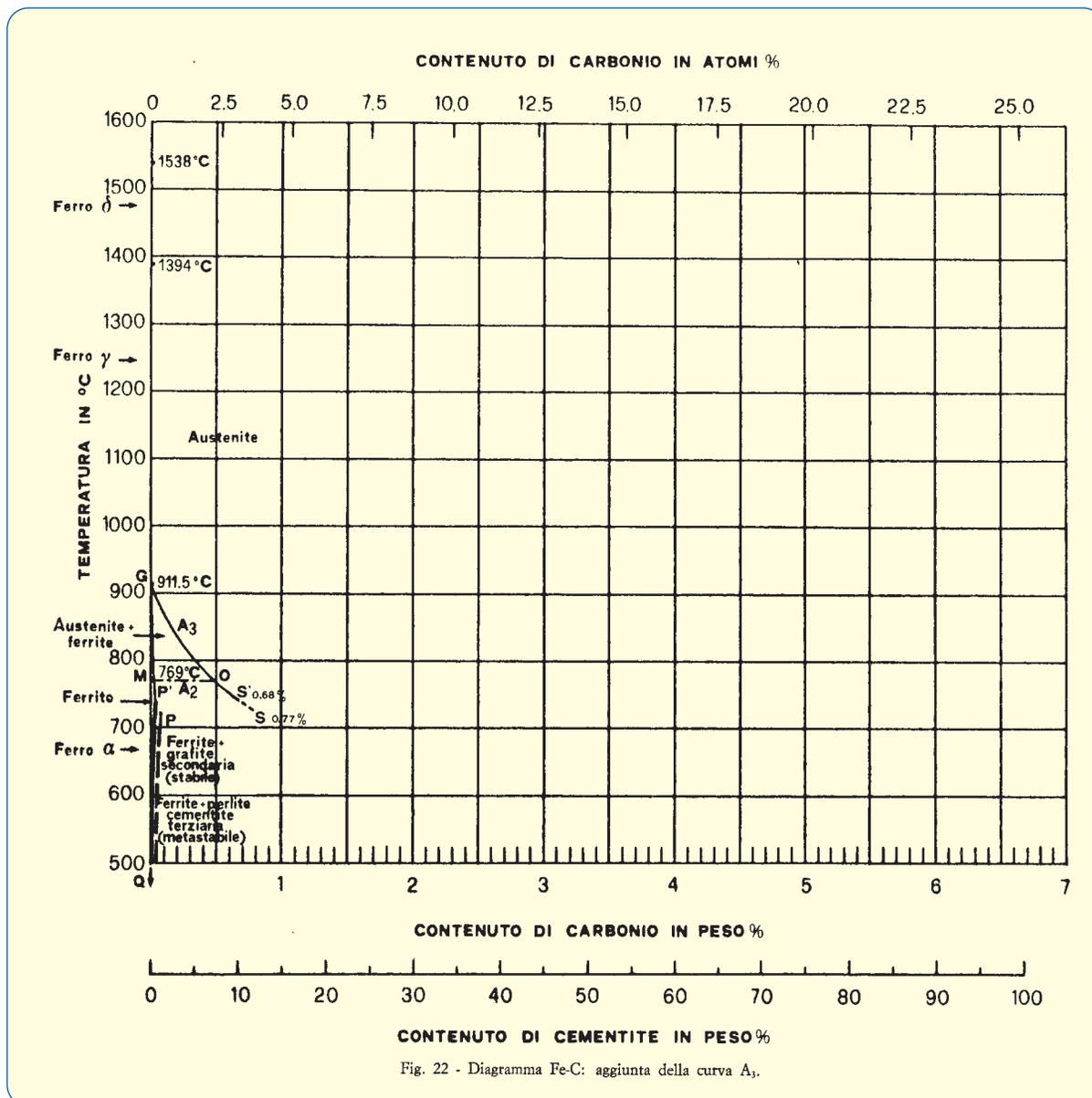


Fig. 22 - Diagramma Fe-C: aggiunta della curva A₃.

Prendiamo una lega Fe-C con 0,3% C, supponiamo che essa si trovi a 900 °C e che vada raffreddandosi. Essa segue cioè la linea tratteggiata perpendicolare che abbiamo marcato di più in corrispondenza di 0,3% C. Da 900 °C a circa 800 °C questo acciaio è completamente austenitico. A 800 °C incontra la curva A₃, ciò significa che inizia la trasformazione austenite → ferrite. Che composizione avrà la ferrite che inizia a separarsi? Ce lo dice appunto il diagramma di stato con la curva GP'P, che fornisce il contenuto di carbonio della ferrite in equilibrio ad ogni temperatura con l'austenite. Leggiamo, dunque, sulla scala espansa il valore di carbonio contenuto nella ferrite che inizia a separarsi a 800 °C, questo valore è circa 0,0140% C. L'austenite per ora si trova a 0,3% C come ci dice la curva GS'S. La temperatura si abbassa, arriviamo per esempio a 769 °C (che tra l'altro è la temperatura di Curie del ferro α). La ferrite avrà ora una concentrazione in carbonio pari a 0,0175% C (letta sempre sulla scala espansa in cor-

rispondenza dell'intersezione della temperatura 769 °C con la curva GP'P); l'austenite ancora non trasformata avrà una composizione di 0,47% C, letta sulla curva GS'S alla stessa intersezione di 769 °C. Capito il giochetto?

Nel triangolo PGS coesistono ferrite ed austenite in equilibrio. La lettura dei contenuti in carbonio delle 2 fasi, ad una data temperatura, va fatta sulla linea GP'P, per la ferrite; e sulla linea GS'S, per l'austenite. Chiaro? Se non è chiaro, rileggere da capo.

Altra domanda: a 769 °C, questo acciaio allo 0,3% C ha già percorso un buon tratto della trasformazione γ → α, ma esattamente quanta ferrite si è formata e quanta austenite rimane ancora da trasformare? Anche questo lo indica il diagramma di stato.

Riuscite a vedere in fig. 23 i 2 segmenti X ed Y che la perpendicolare a 0,3% C taglia sulla linea a 769 °C compresa tra la curva GP'P e la curva GS'S? Bene,

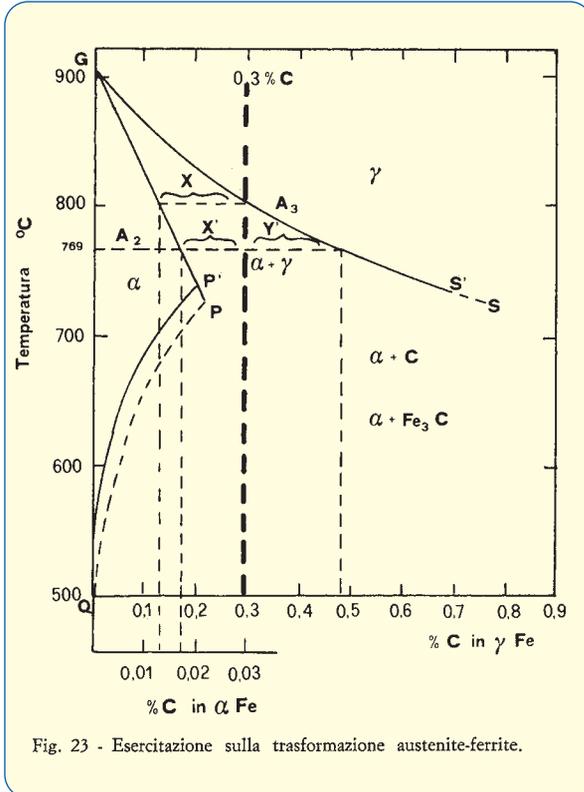


Fig. 23 - Esercitazione sulla trasformazione austenite-ferrite.

questi 2 segmenti sono proporzionali alle quantità di austenite e di ferrite presenti in equilibrio a quella temperatura. Il segmento X, che sta dalla parte della curva della ferrite, è proporzionale alla quantità di austenite ancora non trasformata a 769 °C (notare l'inversione), il segmento Y, che sta dalla parte della curva dell'austenite, è proporzionale alla quantità di ferrite presente.

$$\frac{\text{quantità di austenite}}{\text{quantità di ferrite}} = \frac{\text{lunghezza segmento X}}{\text{lunghezza segmento Y}}$$

Questo giochetto si chiama *regola della leva* e sarà valido in ogni punto del diagramma di stato compreso tra 2 curve che descrivono la composizione di 2 fasi in equilibrio.

Per una convalida si può controllare come a 800 °C per l'acciaio testé considerato ci sia solo il segmento X, quindi solo l'austenite. Infatti a questa temperatura si è separata solo una parte infinitesima di ferrite.

Con la curva A₃ siamo dunque entrati nel dominio del ferro γ, studiamone più da vicino i rapporti con il carbonio.

L'austenite è una buona forchetta

Come abbiamo fatto per il ferro α, andiamo a saggiare la massima capacità di alloggiamento che l'austenite consente al carbonio grafítico ed a quello cementitico.

Nel reticolo cubico a facce centrate (tale è quello del ferro γ, come si ricorderà) il più ampio vano, per collocare atomi estranei in posizione interstiziale, è di forma ottaedrica ed è situato al centro del reticolo cristal-

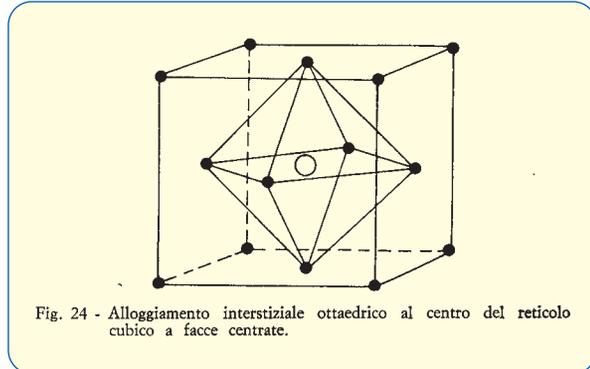


Fig. 24 - Alloggiamento interstiziale ottaedrico al centro del reticolo cubico a facce centrate.

lino (fig. 24). Questo alloggiamento ha un raggio, nel ferro γ, pari a 0,52 Å.

Come si ricorderà, nel ferro α avevamo uno spazio interstiziale, a disposizione del carbonio, con raggio pari a 0,19 Å. Il ferro γ è quindi molto più accogliente, anche se a causa della presenza del carbonio ($r = 0,8 \text{ \AA}$) sarà costretto a deformare un poco il suo reticolo.

Nella tab. IV sono riportati i valori della solubilità massima della grafite e della cementite nel ferro γ. Se si confrontano questi valori con quelli riportati nelle tabb. I e II, salta subito agli occhi la differenza di fame di carbonio tra ferro α e ferro γ.

In fig. 25 possiamo ora tracciare sul reticolo standard anche le linee S'E' e SE, relative alla massima solubilità della grafite e della cementite nell'austenite, in funzione della temperatura. Queste linee sono indicate rispettivamente con i simboli A_{gr} (gr = grafite) e A_{cm} (cm = cementite). A sinistra di A_{gr} si ha l'austenite non satura in carbonio, oltre si ha l'austenite satura e la grafite indisciolta; analogamente per A_{cm} nei confronti della cementite.

La solubilità massima del carbonio nell'austenite si raggiunge nel punto E' per la grafite (2,11% C a 1.153 °C), e nel punto E per la cementite (2,14% C a 1.147 °C). Si tratta di circa 1 atomo di carbonio ogni 12 di ferro.

I punti E ed E' costituiscono un punto di confine importantissimo, una specie di cortina di ferro, del diagramma di stato: essi sono il punto di divisione tra l'evoluto emisfero degli acciai ed il terzo mondo delle ghise.

Tabella IV - Solubilità massima della grafite e della cementite nel ferro γ^{13, 14}.

Temperatura °C	% C grafite in γ-Fe	% C cementite in γ-Fe
727 (*)	—	0,77
738 (**)	0,68	—
800	0,87	0,94
900	1,19	1,22
1.000	1,53	1,55
1.100	1,89	1,92
1.147 (***)	—	2,14
1.153 (****)	2,11	—

(*) S, (**) S', (***) E, (****) E', tutti questi punti hanno un importante significato pratico, che tra breve impareremo a conoscere.

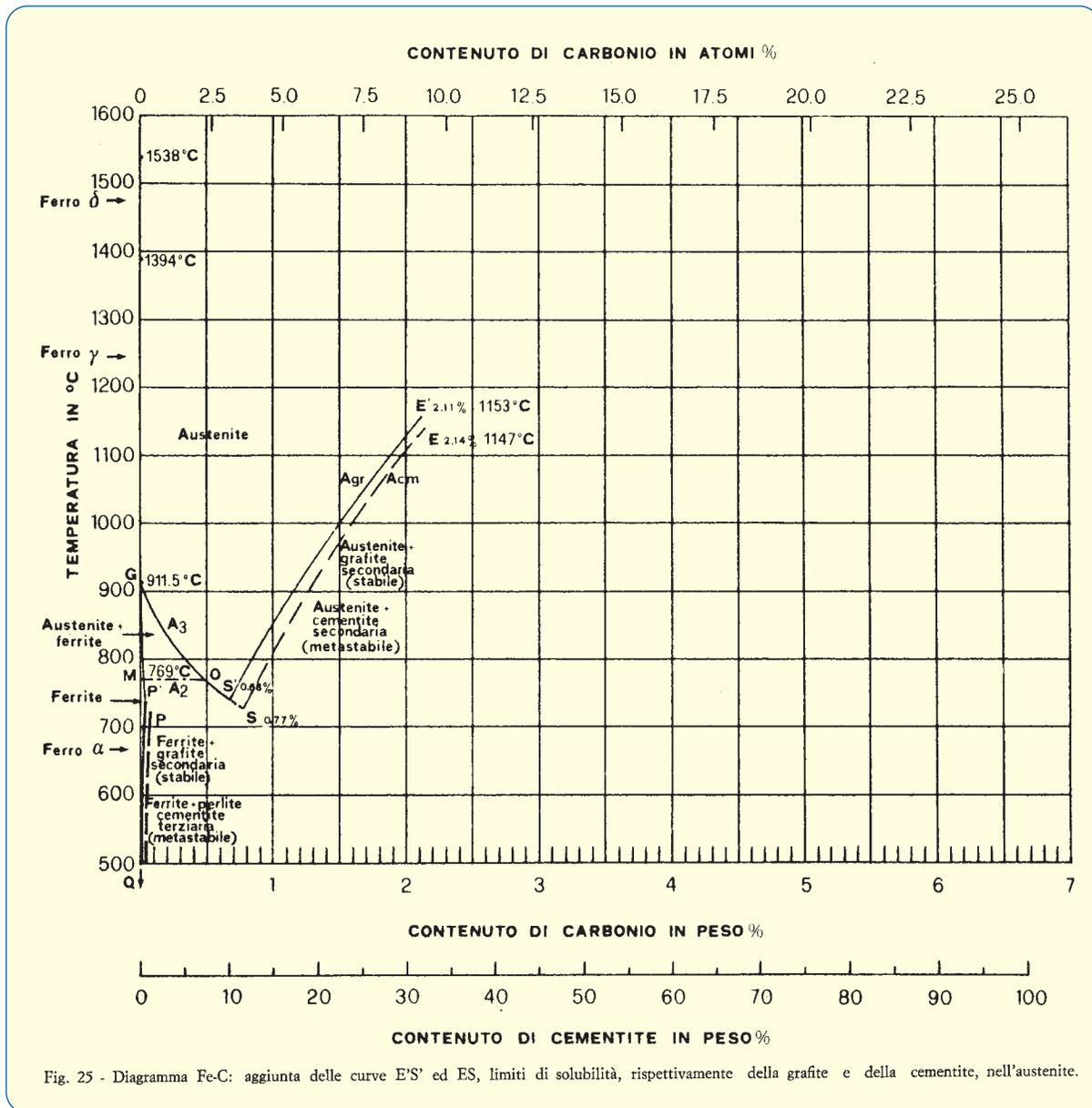


Fig. 25 - Diagramma Fe-C: aggiunta delle curve E'S' ed ES, limiti di solubilità, rispettivamente della grafite e della cementite, nell'austenite.

Il campo di esistenza della soluzione solida austenite è il cuore del diagramma di stato ferro-carbonio, soprattutto per quello che interessa gli acciai. Cerchiamo, quindi, nelle prossime tappe di completarne i confini di esistenza; per ora abbiamo stabilito i confini a sud ed a sud-est, il confine ovest è stabilito dalla scala delle ordinate (temperature). Non ci resta che fissare i confini a nord ed a nord-est. Daremo, inoltre, qualche accenno al ferro δ ed ai suoi problemi; faremo, quindi, una breve pausa parlando genericamente degli acciai, questi nostri parenti ricchi. Poi ci lanceremo oltre il 2,11% C, nel nostro mondo meraviglioso: le ghise.

Una breve nota: non si creda che, se parliamo degli acciai, lo facciamo per dare soverchia importanza a questi snob della siderurgia. Affatto! Tutto quello che abbiamo detto e che diremo su essi, ci servirà per capire meglio le ghise; in fin dei conti, per vili che siano, hanno anche loro una matrice ferrosa.

La regione δ , Polo Nord del diagramma di stato

Chi spera di trovare un po' di fresco nelle zone Nord del diagramma di stato rimarrà deluso, la temperatura continua sempre a salire.

Secondo la logica con cui abbiamo impostato la costruzione del diagramma, la prossima tappa da percorrere è quella in cui prenderemo in considerazione l'effetto del carbonio sulla temperatura di inizio trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$. Per il ferro puro sappiamo già che questa temperatura è fissata a 1.394 °C. La curva, che descrive la variazione di questa temperatura in funzione della percentuale di carbonio presente in lega, prende il nome di A₄.

Gli Amundsen, i Nobile, gli Scott di questa zona del diagramma di stato sono stati F. Adcock¹⁵, R. A. Buckley e Hume-Rothery¹⁶, M. G. Benz e J. F. Elliot¹⁷.

Nella tab. V sono riportati i valori della temperatura di inizio trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$, in funzione della percentuale di carbonio.

Tabella V - Temperatura di inizio trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$ in funzione del tenore di carbonio (curva A₄).

% C in γ -Fe	Temperatura di inizio $\gamma \rightarrow \delta$ (risc.) °C
0	1.394
0,01	1.400
0,06	1.450
0,10	1.475
0,16	1.495

In fig. 26 possiamo tracciare, per comodità ancora su un diagramma provvisorio ad ascisse ed ordinate espanse, la curva NI che si ottiene con i dati di tab. V. Questa curva, A₄, rappresenta ovviamente, oltre all'inizio di trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$, anche i punti di completamento della trasformazione della fase δ in γ e la concentrazione del carbonio nell'austenite in equilibrio con la ferrite δ .

Andiamo avanti con la delimitazione dei confini della regione Nord. Come già fatto per il ferro α e per il ferro γ , dobbiamo ora determinare la massima quantità di carbonio che si può disciogliere nel ferro δ .

Come si ricorderà, il ferro δ (come il ferro α) ha un reticolo cubico a corpo centrato; può quindi ospitare il carbonio solo nel piccolo vano ottaedrico distorto, il

raggio del quale, per il ferro δ , sarà solo di poco più grande di quello del ferro α , grazie alla maggior dilatazione termica lineare esistente oltre i 1.394 °C rispetto a quella che vi era sino a 911,5 °C (si veda la fig. 2). Ci sarà da attendersi, quindi, solo una solubilità leggermente superiore a quella del carbonio nel ferro α . In tab. VI è riportata la solubilità del carbonio nel ferro δ .

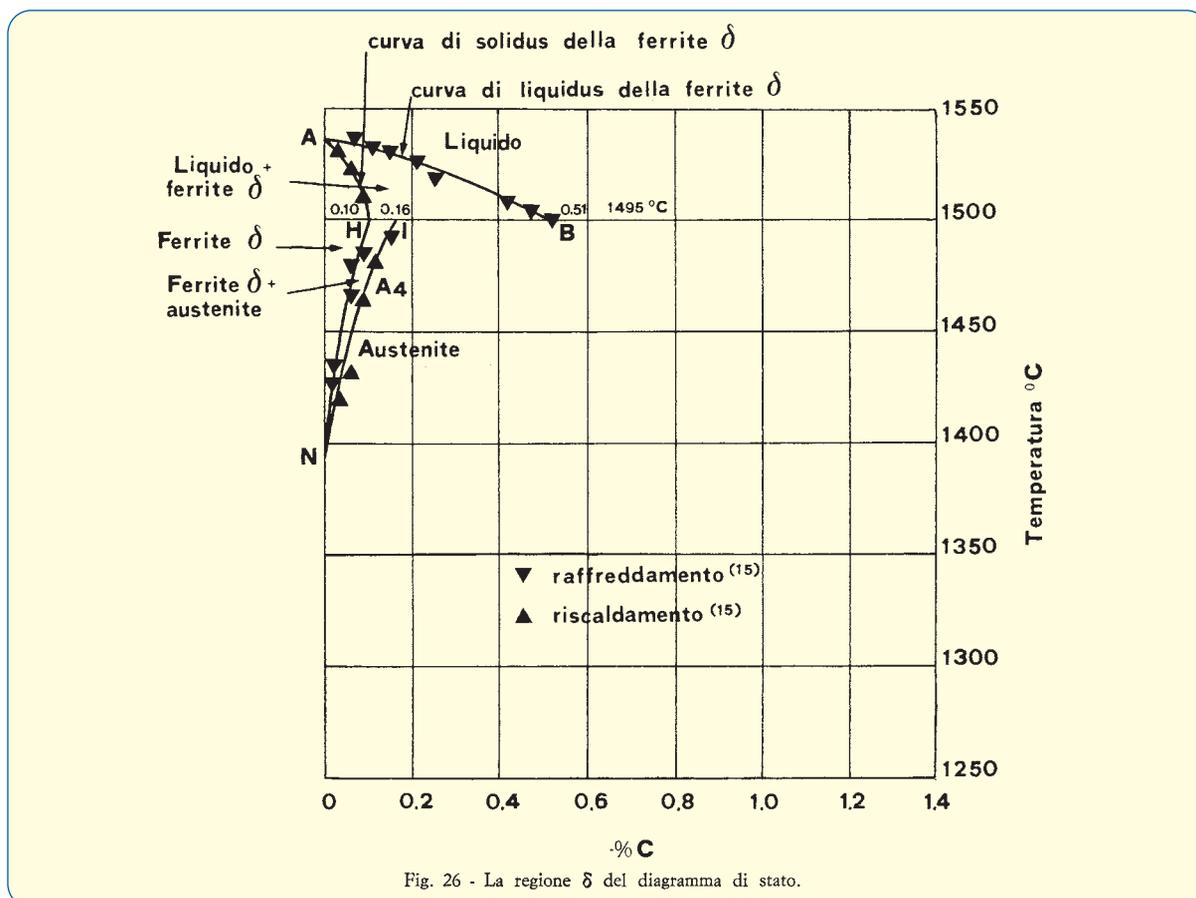
Tabella VI - Solubilità limite del carbonio nel ferro δ .

Temperatura °C	% C in δ -Fe	Temperatura °C	% C in δ -Fe
1.394	0	1.500	0,10
1.400	0,005	1.515	0,08
1.450	0,04	1.530	0,03
1.475	0,07	1.538	0

Questa curva rappresenta anche la temperatura di fine trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$. Inoltre, come si può notare, non occorre più distinguere tra carbonio grafítico e cementitico, perché il carbonio rifiutato dal ferro δ trova facile alloggio nell'austenite o, come vedremo, nel ferro liquido.

Riportati sul grafico di fig. 26, i punti della tab. VI danno luogo alla curva NHA, limite di solubilità del carbonio nel ferro δ .

Come per il ferro α , anche la soluzione del carbonio nel ferro δ si chiama ferrite, più esattamente ferrite δ .



Quindi a sinistra della curva NHA avremo l'esistenza della ferrite δ non satura, sulla curva la ferrite δ satura.

Nel triangolo NHI vigono le stesse regole che abbiamo dato per il triangolo PGS. All'interno di esso esistono in equilibrio le fasi δ e γ . La curva NH dà la composizione in carbonio della fase δ , la curva NI dà quella della fase γ con essa in equilibrio ad una data temperatura. Vale naturalmente anche la regola della leva.

Procediamo rapidamente, oramai messe delle buone fondamenta, i muri si tirano su agevolmente.

Non ci resta a questo punto che studiare l'ultima trasformazione. Quale? Perbacco, la fusione del ferro δ .

Prima di riportare in tab. VII i risultati di questa ultima fatica, facciamo una piccola puntualizzazione sulla nomenclatura. Le trasformazioni $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ e $\gamma \rightleftharpoons \delta$, allo interno del ferro solido, si chiamavano *trasformazioni di fase* perché la sostanza in esame cambiava appunto di fase. Quando si passa da gas a liquido o da liquido a solido, ecc. si ha, oltre al cambiamento di fase, anche un cambiamento di stato di aggregazione (gassoso, liquido, solido) per cui questi passaggi si chiamano *trasformazioni di stato*.

Tabella VII - Variazione del punto di fusione del ferro δ in funzione della percentuale di carbonio

% C	Temperatura di fusione del ferro δ °C
0	1.538
0,15	1.532
0,35	1.517
0,50	1.500
0,51	1.495

Il carbonio, dunque, diminuisce la temperatura di fusione del ferro δ .

Come si sarà notato, per abituarci, nella tab. VII abbiamo fatto uso come sinonimi dei termini ferro δ e ferrite δ .

Riportati sul grafico di fig. 26, questi punti danno luogo alla curva AB, che fornisce la temperatura di inizio solidificazione, o di fine fusione, del ferro δ in funzione del tenore di carbonio.

All'interno del triangolo HAB coesistono in equilibrio ferrite δ e liquido. La curva AB fornisce la concentrazione in carbonio del liquido in equilibrio ad una certa temperatura (ovviamente compresa tra 1.538 °C e 1.495 °C) con la ferrite δ , la cui composizione è data dalla curva AH.

Oltre alle concentrazioni delle 2 fasi in equilibrio, le due curve AH ed AB, rappresentano anche:

— AH: curva di inizio fusione della ferrite δ (al riscaldamento), ovvero curva di fine solidificazione della ferrite δ (al raffreddamento).

Questa curva prende il nome di *curva di solidus della ferrite δ* perché rappresenta la concentrazione di carbonio nel solido in equilibrio con il liquido nel triangolo HAB.

— AB: curva di inizio solidificazione della ferrite δ (al raffreddamento); ovvero curva di fine fusione della ferrite δ (al riscaldamento).

Questa curva prende il nome di *curva di liquidus della ferrite δ* perché rappresenta la concentrazione in carbonio del liquido in equilibrio con il solido nel triangolo HAB.

Bene, anche la zona Nord del diagramma di stato è oramai matura per essere trasferita dal reticolo espanso a quello standard, è quanto appunto facciamo in fig. 27.

Una puntualizzazione. Sino ad ora, anche se non ci si è fatto caso, abbiamo costruito le nostre curve con l'uso di un dilatometro. Scaldavamo dei campioni di leghe Fe-C a diversi contenuti di carbonio e registravamo le temperature alle quali si avevano brusche variazioni nelle dimensioni lineari, o per un passaggio di fase, o per lo smiscelamento di una fase soluzione in 2 fasi (la soluzione satura ed il soluto in eccesso).

Arrivati alla curva AH, ed ancor più alla curva AB, in corrispondenza delle quali si ha la formazione di liquido, il nostro povero dilatometro comincia a dare i numeri: il sensore, che è a contatto con i provini di acciaio, sprofonda nel liquido. Come abbiamo dunque fatto a determinare queste trasformazioni in cui comincia ad entrare in giuoco il liquido? Ma è semplice, con quello strumento che noi fonditori usiamo di continuo, l'analizzatore termico o Tectip.

Ricordate il calore latente che entra in giuoco durante i cambiamenti di stato? Ebbene, al passaggio liquido \rightleftharpoons solido entra in giuoco una grossa porzione di calore latente che fa appunto arrestare la temperatura al valore che compete al passaggio di stato (nel ferro puro e nelle leghe eutettiche e peritettiche) o che le fa cambiare pendenza (negli altri casi). Tutto questo, comunque, lo vedremo meglio quando parleremo della solidificazione delle ghise, in un apposito paragrafo dedicato all'analisi termica.

L'austenite comincia ad avere le gambe molli

Una cosa abbastanza curiosa è che la zona di diagramma che compete al ferro δ è limitata a concentrazioni molto basse di carbonio (0,5%). Questo induce a pensare che a contenuti superiori di carbonio il ferro δ non dovrebbe esistere più e si dovrebbe avere la fusione della fase γ prima che questa possa passare al reticolo cubico a corpo centrato del ferro δ . Sembrerebbe cioè che il carbonio, oltre certe concentrazioni, abbassi il punto di fusione del ferro in maniera tale da eliminare tutto il campo di esistenza del ferro δ .

Insomma, per studiare cosa accade al ferro γ quando la sua composizione è compresa tra 0,16% C (punto I) e 2,14% C (punto E), per temperature superiori a 1.147 °C, conviene abbandonare il dilatometro e prendere l'analizzatore termico. Potrebbe infatti accadere che, invece dell'attesa trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$, si verifichi la fusione dell'austenite, causata da un infiacchimento della sua struttura operato dal carbonio in essa penetrato. In questo caso scasseremmo il dilatometro.

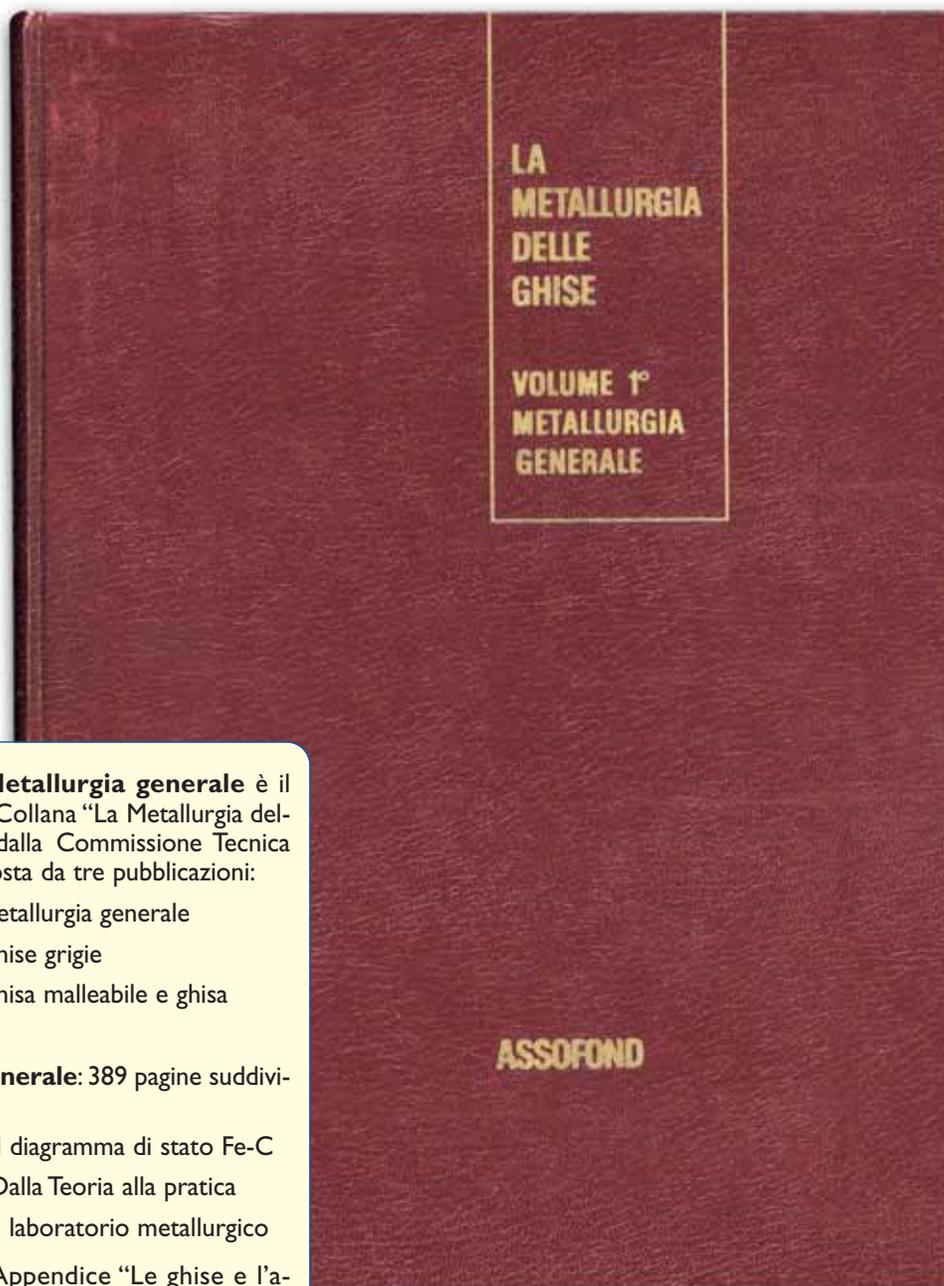
Possiamo dire che abbiamo fatto bene a prendere questa precauzione, infatti con campioni compresi tra 0,16% C e 2,14% C, per temperature comprese tra 1.147 °C e 1.495 °C, l'austenite inizia a fondere senza passare a ferro δ .

CONTINUA



L'importanza della metallurgia

Terza parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

L'analisi termica ci dà per queste leghe Fe-C delle deviazioni a 2 differenti temperature. Al riscaldamento, per esempio, la prima serie di deviazioni è relativa alle temperature (una per ogni percentuale di carbonio) di inizio di fusione dell'austenite; la seconda serie è relativa alle temperature di fine fusione. Al raffreddamento, ovviamente, le parti sono invertite (inizio solidificazione e fine solidificazione).

In tab. VIII sono riportati i valori di concentrazioni e di temperature che permettono di ricostruire le 2 serie di arresti termici, nel campo di concentrazioni di interesse degli acciai (limite superiore 2,14% C).

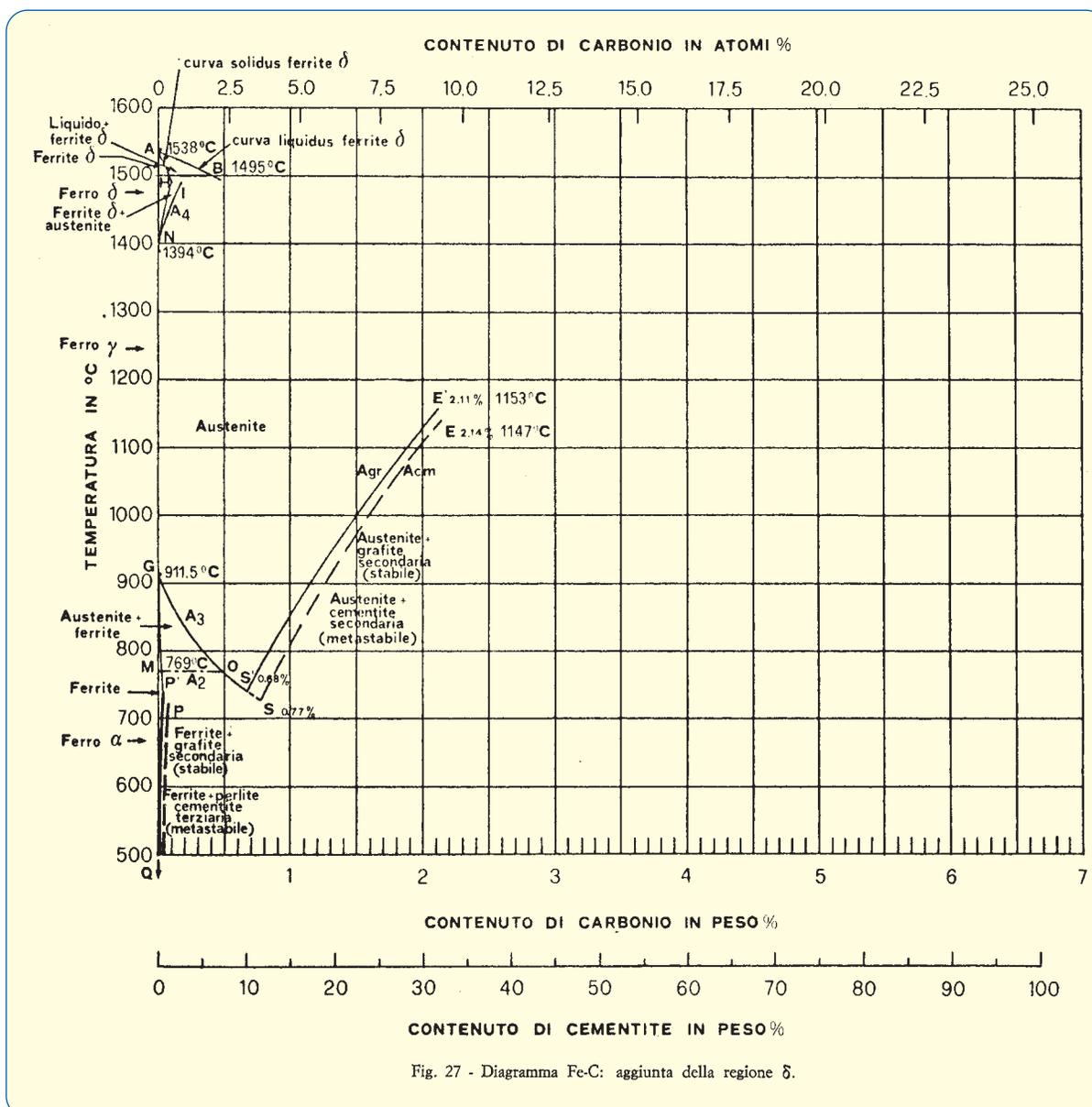
In fig. 28 sono riportate anche queste ultime 2 curve.

Con i punti di solidus si costruisce la curva IE'E che rappresenta, al riscaldamento, la temperatura di inizio fusione dell'austenite e, al raffreddamento, la curva di fine solidificazione. Questa curva, per come è stata costruita, rappresenta inoltre la percentuale di carbonio

disciolta nell'austenite solida (da qui il nome di *curva di solidus dell'austenite*) in equilibrio con il liquido.

Tabella VIII - Curve di liquidus e di solidus dell'austenite (0÷2,14% C)

Temperatura °C	% C solidus	% C liquidus
1.147	2,14	oltre 2,14
1.153	2,11	oltre 2,14
1.200	1,85	oltre 2,14
1.300	1,28	oltre 2,14
1.394	0,77	1,98
1.400	0,72	1,88
1.450	0,44	1,22
1.475	0,30	0,86
1.495	0,16	0,51



La curva di liquidus inizia nel punto B e finisce in 2 punti (C'C) che sono nell'emisfero delle ghise e che quindi per ora metteremo tra parentesi. La curva B (C'C) rappresenta, al riscaldamento, la curva di fine fusione dell'austenite e, al raffreddamento, la sua curva di inizio solidificazione. Essa rappresenta inoltre, ad ogni temperatura, la composizione in carbonio del liquido (da qui il nome *curva di liquidus dell'austenite*) in equilibrio con l'austenite solida all'interno del quadrilatero EIBC.

A temperature più elevate di quelle della curva ABC esiste, alla corrispondente concentrazione di carbonio, la lega liquida.

Per chiarirci un poco le idee, facciamo alcuni esempi di applicazione delle curve di solidus e di liquidus della austenite. Prendiamo sul diagramma espanso di fig. 29 un acciaio con 0,6% C. Dobbiamo risolvere i seguenti problemi:

— A quale temperatura il nostro acciaio sarà completamente fuso?

La temperatura di fusione completa si legge sulla curva di liquidus in corrispondenza di 0,6% C. La temperatura di completa fusione è pari a circa 1.490 °C. Questo stesso valore rappresenta anche la temperatura di inizio solidificazione.

— Dobbiamo impiegare a caldo il nostro acciaio 0,6% C. Sino a quale temperatura potremo arrivare senza che esso cominci a fondere?

Il valore della temperatura di inizio fusione si legge sulla curva di solidus. Esso, in corrispondenza di 0,6% C, è pari a circa 1.420 °C.

— Quale composizione avrà l'austenite solidificatasi e quale il liquido restante alla temperatura di 1.450 °C? L'austenite solida ha composizione 0,46% C (si legge sulla curva di solidus), il liquido restante ha composizione 1,24% C (si legge sulla curva di liquidus), sempre in corrispondenza di 1.450 °C.

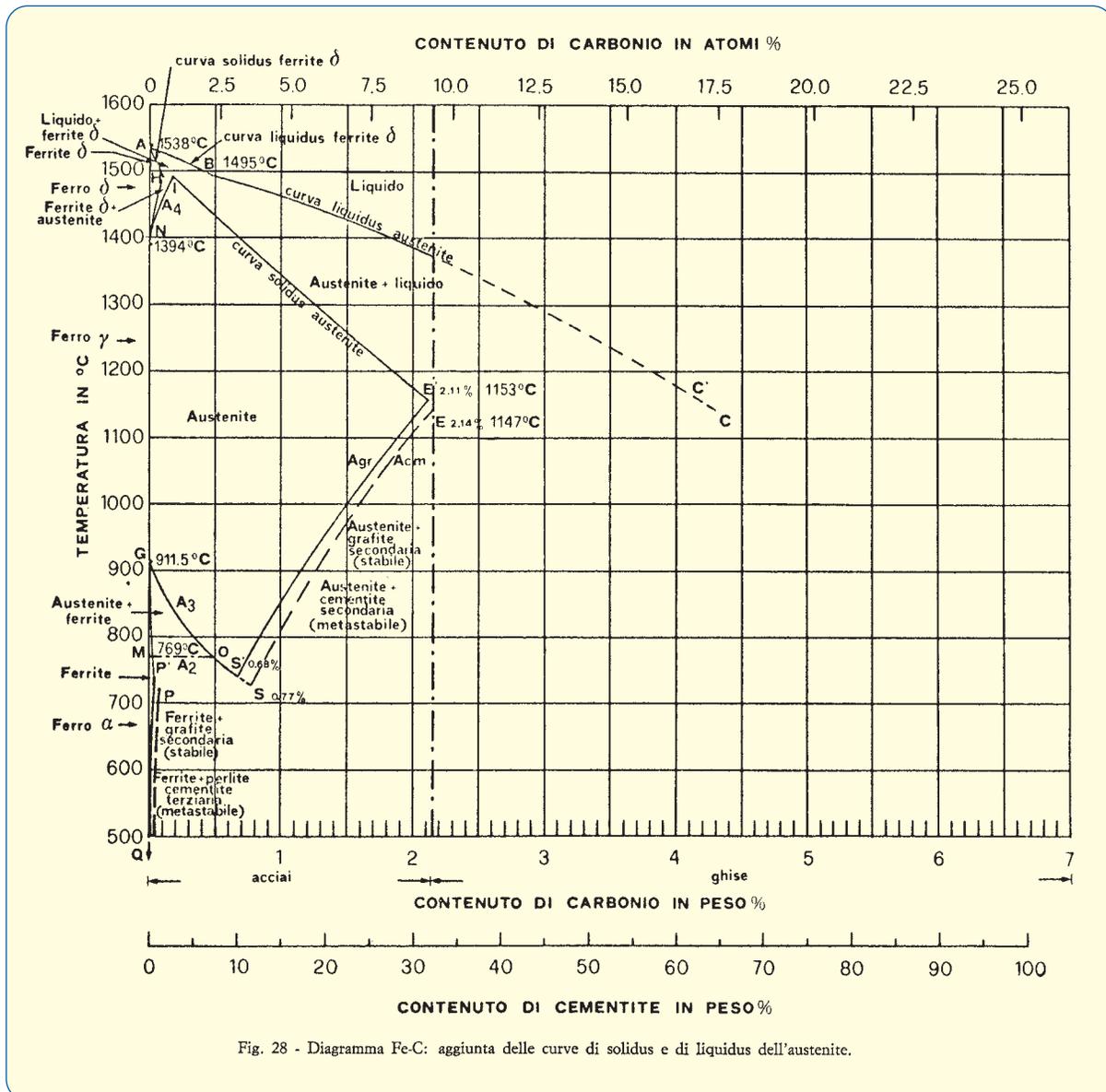


Fig. 28 - Diagramma Fe-C: aggiunta delle curve di solidus e di liquidus dell'austenite.

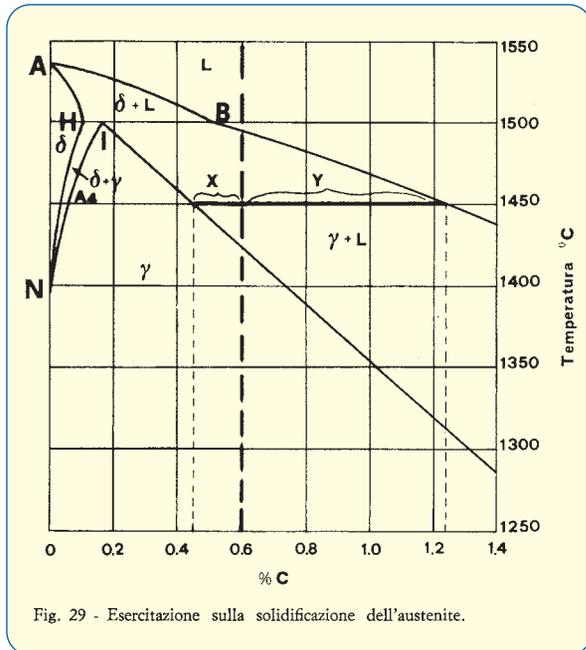


Fig. 29 - Esercitazione sulla solidificazione dell'austenite.

— Quale percentuale di liquido rimarrà ancora da solidificare a 1.450 °C?

Questo dato si ricava con la regola della leva, facendo il rapporto tra la lunghezza del segmento X (si ricordi l'inversione per cui la percentuale del liquido si legge sul segmento dalla parte della curva del solido) e la somma delle lunghezze dei segmenti X ed Y. Resta quindi da solidificare il 25% del liquido.

... e molti altri giochetti di questo genere. Ancora un poco e ci muoveremo tra le curve del diagramma ferro-carbonio come al volante della nostra vettura lanciata su un'autostrada. Quando si fila al centro di una corsia, come si fa a leggere i chilometri percorsi e quelli ancora da percorrere? Ci si volta verso il bordo destro della strada e si leggono i chilometri percorsi, ci si volta verso il bordo sinistro e si leggono i chilometri da percorrere. Lo stesso accade quando ci si muove in mezzo a 2 curve del diagramma ferro-carbonio, in una regione dove sono in equilibrio 2 fasi. Ci si gira a destra e si legge la composizione di una fase sulla curva di destra, ci si gira a sinistra e sull'altra curva si legge la composizione della seconda fase. Semplice, mi sembra.

Attenzione ad un dettaglio: nel diagramma, quando non ci si trova in mezzo a 2 curve, ma si è tra un asse delle ordinate ed una curva, comandano (forniscono la composizione) solo le curve che stanno alla sinistra del punto di concentrazione considerato.

Ad esempio, si prenda il diagramma di fig. 28: nel campo di esistenza dell'austenite, a 1.000 °C ed 1% C, alla nostra sinistra non si ha nessuna curva, ci sono solo le ordinate. Non c'è nessuno che imponga vincoli, avremo quindi una soluzione non satura di austenite allo 1% C (esattamente la concentrazione che stiamo considerando). Sempre a 1.000 °C ma con 2% C, a sinistra si ha una curva (diagramma stabile, limite di solubilità della grafite nell'austenite, curva S'E'). L'austenite avrà dunque la concentrazione comandatagli da questa curva,

1,5% C. Il restante 0,5% C sarà presente come grafite precipitata ed indisciolta.

Chiaro, dunque, nel diagramma ferro-carbonio la guida è a sinistra. Vorrà dire che ci si troveranno male gli inglesi.

Le sembianze di Miss Austenite

In fig. 28, come si è visto, abbiamo operato una drastica divisione a 2,14% C tra ghise ed acciai. Probabilmente a questo punto ci sarà qualcuno che tirerà un sospiro di sollievo: almeno la parte acciai è finita!

Ci dispiace, ma mancano ancora 2 linee orizzontali, semplici, semplici, ma di importanza fondamentale anche per le ghise (almeno una). Sono tanto importanti che hanno un nome di battesimo ben preciso: eutettoide e peritettico. Per ora, però, lasciamole da parte, le vedremo fra poco.

Quello che ci interessa in questo momento è l'aver isolato, con linee di confine ben precise, i campi di esistenza di altre 2 fasi fondamentali delle leghe ferro-carbonio: l'austenite e la ferrite δ.

Nello spazio delimitato dai punti GS'E'IN esiste, regina e sovrana, la fase γ o austenite (diagramma stabile, nel diagramma metastabile i confini sono GSEIN).

Nello spazio delimitato dai punti NHA esiste, più modesta, la ferrite δ. La ferrite α (spazio QPP'G) e la ferrite δ sembrano un po' la Città del Vaticano e la Repubblica di San Marino del diagramma di stato.

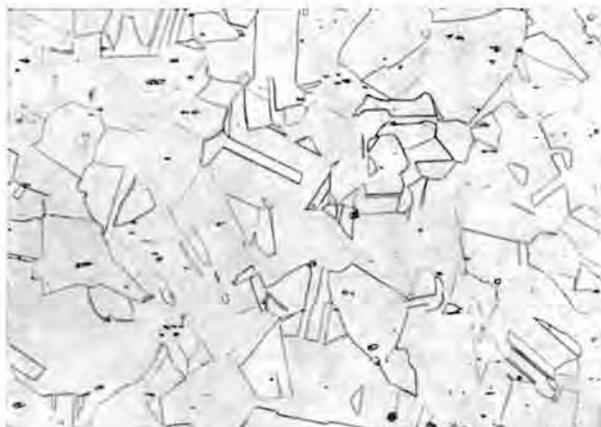
Approfittiamo, dunque, del fatto che abbiamo chiuso in ben precisi confini altre 2 fasi, per presentarne le sembianze che assumono in condizioni normali. Questo vale soprattutto per l'austenite che, essendo la grande soubrette delle leghe ferro-carbonio, saprà dare 1.000 interpretazioni diverse al suo ruolo, tanto da costringerci in seguito a dedicarle un intero servizio esclusivo (naturalmente anche fotografico).

Per raffreddamenti rapidi a partire da temperature al di sopra di A_3 , A_{gr} e A_{cm} è possibile, con il trucco dell'aggiunta di qualche elemento particolare (manganese e nichel, per esempio), stabilizzare a temperatura ambiente l'austenite e quindi fotografarla.

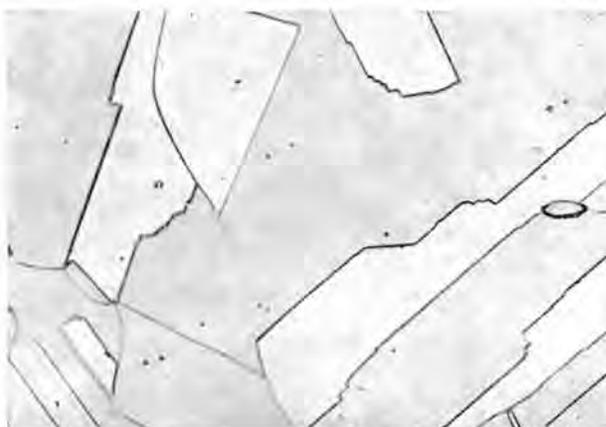
L'austenite si presenta, fig. 30 (a) e (b), sotto forma di grani aventi un contorno poligonale regolare. Un attacco con Picral (4 g di acido pigrico in 100 ml di alcool etilico o metilico), rivela egualmente la struttura poligonale dei grani di austenite, ed in più (rispetto al Nital) mette in evidenza (fig. 31) l'eterogeneità (grigi e chiari nello stesso grano) dovuta alla segregazione che accompagna la solidificazione. È questo un fenomeno che vedremo al momento opportuno e che consiste nel fatto che le ultime porzioni solidificate sono più ricche di carbonio e meno attaccate (più chiare) dal reattivo. Nelle ghise questo fenomeno di segregazione è ancora più marcato (fig. 32) quando l'attacco con acido pigrico è protratto per lungo tempo.

Per tempi di attacco brevi, l'austenite delle ghise compare come matrice bianca tra le lamelle di grafite, priva di contorni dei grani, a meno della segregazione di carburi al bordo di essi (fig. 33).





(a) x 200



(b) x 1000

Fig. 30 - Aspetto dell'austenite a due diversi ingrandimenti.

La durezza dell'austenite è compresa tra 150 e 200 gradi Brinell (varia anche a seconda del tenore di carbonio in essa disciolto), siamo quindi, come vedremo, nel campo di durezza della perlite, ma la differenza tra le 2 strutture non potrà indurre in errore.



x 300

Fig. 31 - Aspetto dell'austenite per attacco prolungato con Picral.

Dal punto di vista ottico i dubbi potrebbero esserci solo tra austenite e ferrite poco attaccata (senza rilevamento del bordo dei grani, quindi), ma in questo caso la differenza di durezza ci viene in aiuto. Oltretutto nelle ghise non è così facile sbagliare una carica in modo tale da avere dubbi sulla presenza di austenite o di ferrite.

Chi l'ha vista? La ferrite δ

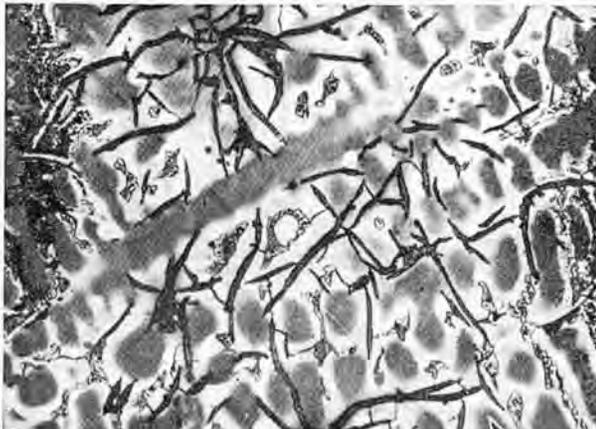
Oramai abbiamo ben presente il diagramma ferro-carbonio e ci rendiamo conto a che razza di temperature si trovi la regione AHN, in cui è stabile la ferrite δ .

Con una tempra tipo sauna finlandese e l'aiuto di qualche elemento (molibdeno), in fig. 34 è riportato un tentativo di placcaggio rugbistico della ferrite δ . In questa micro la fase δ è rappresentata dai grani bianchi aventi la caratteristica forma concava dei bordi (la parte grigia della micro è costituita da una delle forme che vedremo assumere dalla soubrette austenite, per tempra: la martensite).

Peritettico ed eutettoide

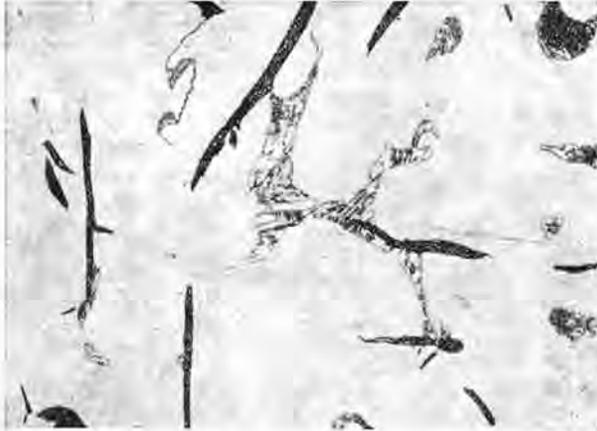
Nella parte del diagramma sin qui costruita vi sono 2 punti, S' (S nel diagramma metastabile) ed I, che meritano un supplemento di attenzione.

Prendiamo prima in considerazione il punto S': in fig. 35 è schematizzata la situazione delle fasi confinanti con esso. Si è detto che, sulle linee e sui punti di confine che separano regioni di esistenza di fasi o di gruppi di fasi diverse, sono in equilibrio tutte le fasi delle regioni che la linea od il punto separano. È un po' quello che avviene sulle linee di confine tra 2 Nazioni, su di esse esiste la sovranità di entrambe. Per esempio, la linea GS' divide una regione in cui è stabile l'austenite da una regione in cui è stabile l'austenite + la ferrite. Sulla linea GS' saranno presenti quindi tutte le fasi delle regioni confinanti, che in fin dei conti sono 2: l'austenite e la ferrite.



x 300

Fig. 32 - Ghisa grigia austenitica attaccata a fondo con Picral.



x 500

Fig. 33 - Ghisa grigia austenitica con precipitazione di carburi al bordo dei grani di austenite.

Esaminiamo le fasi presenti nel punto S' (fig. 35):

- in alto : austenite
- in basso : ferrite + grafite
- a destra : austenite + grafite
- a sinistra: austenite + ferrite
- Totale = austenite + ferrite + grafite

Nel punto S' (diagramma stabile) sono, dunque, presenti in equilibrio 3 fasi: austenite, ferrite e grafite.

Applichiamo la regola delle fasi nel punto S':

$c = 2$ (Fe e C)

$f = 3$ (ferrite, austenite e grafite)

$$v = c + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$$

Il sistema in S' è zerovariante. Ciò vuol dire che al punto S' compete una sola temperatura ed una sola concentrazione, ben precise, senza alcuna possibilità di scelta; e che, inoltre, quando durante i riscaldamenti od i raffreddamenti si raggiunge il punto S', la temperatura rimarrà ferma sino a che non sarà scomparsa almeno una delle 3 fasi in equilibrio, così da far ritornare monovariante il tutto. I punti zerovarianti del diagramma di stato sono un poco come la prigione al gioco dell'oca.



x 500

Fig. 34 - Aspetto dei grani a pareti concave della ferrite δ . I grani più grigi sono costituiti da martensite.

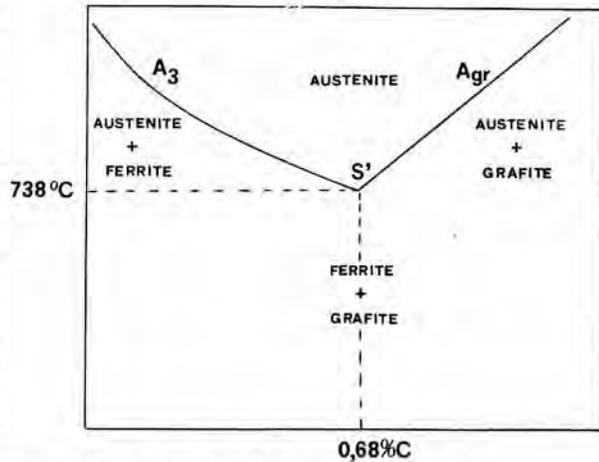


Fig. 35 - Fasi confinanti con il punto eutettoico stabile.

Il punto S' si chiama *eutettoide stabile* ed è fissato a 738°C ed a 0,68% C. Il punto S si chiama *eutettoide metastabile* ed è in corrispondenza di 727°C e di 0,77% C. Nell'eutettoide metastabile compare la cementite al posto della grafite.

Sappiamo perfettamente che il discorso fatto sin qui è risultato un poco complicato. Cercheremo subito di renderlo più semplice con un esempio pratico.

In fig. 36 riportiamo ancora una volta il diagramma con doppio sistema di ascisse (simile a quello di fig. 23) in cui è rappresentata la zona del diagramma stabile intorno al punto eutettoide S'. Prendiamo un acciaio

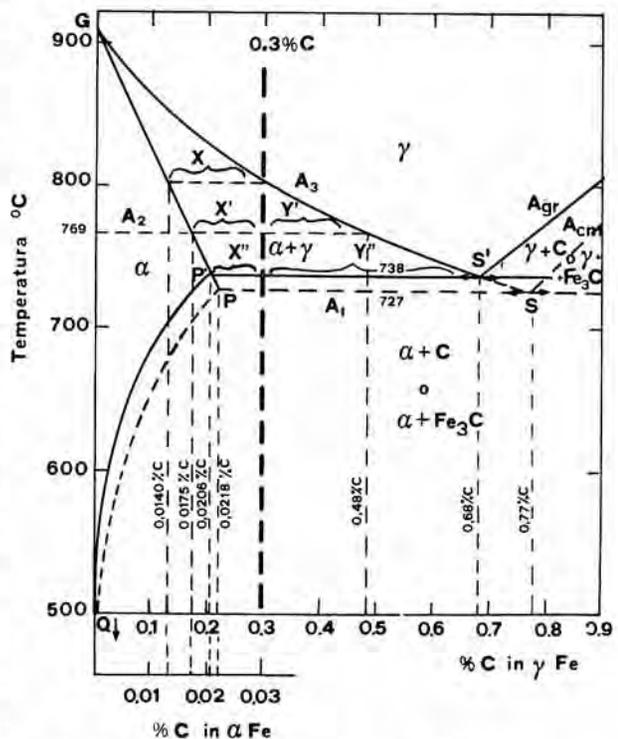


Fig. 36 - Esercitazione sulla trasformazione eutettoica.

con 0,3% C che da 900 °C va lentamente raffreddandosi. Sino a 800 °C il diagramma ci dice che esso è completamente austenitico. Arrivato ad 800 °C il nostro acciaio incontra la curva GS' (A₃) ed inizia la trasformazione $\gamma \rightleftharpoons \alpha$. La prima ferrite che si separa ha composizione (letta ad 800 °C sulla curva GP', limite di solubilità della ferrite) pari a 0,0140% C. A 769 °C la ferrite ha una composizione media pari a 0,0175% C, mentre l'austenite restante è passata alla composizione 0,48% C (letta sulla curva GS' in corrispondenza di 769 °C). La quantità di ferrite trasformata a 769 °C è proporzionale al segmento Y' (60%), la quantità di austenite non ancora trasformata è proporzionale al segmento Y' (40%). Le proporzioni si fanno ovviamente nella seguente maniera:

— Y': (Y' + X') = % ferrite: 100

— X': (Y' + X') = % austenite: 100

le lettere stanno per la lunghezza dei segmenti.

Arriviamo ora a 738 °C. La composizione della ferrite sarà data esattamente dal punto P' (0,0206% C), quella dell'austenite è pari a quella che compete al punto S' (0,68% C). In base alla lunghezza dei segmenti X'' ed Y'', abbiamo ancora (per il nostro acciaio 0,3% C) il 20% di austenite non trasformata in ferrite. Capire cosa succede a questa austenite non trasformata a 738 °C significa capire cosa è la trasformazione eutettoidica stabile; significa inoltre capire, per lo stesso meccanismo che si ripeterà nella trasformazione eutettoidica metastabile, come si forma un componente fondamentale della matrice ferrosa di acciai e ghise: la *perlite*.

La concentrazione che compete al punto S' (come anche quella del punto S) ha un doppio significato per l'austenite a 738 °C (od a 727 °C nel metastabile): essa rappresenta sia la composizione dell'austenite in equilibrio con la ferrite (fine della curva GS' o, per il metastabile, fine della curva GS), sia la concentrazione di saturazione della grafite (o della cementite) disciolta nell'austenite (inizio della curva S'E' o, per il metastabile, inizio della curva SE). Questo doppio significato va tenuto ben presente, perché è la chiave del tutto.

Riprendiamo il nostro 20% di austenite non trasformata a 738 °C nel diagramma stabile di fig. 36. Essa tende a continuare a trasformarsi in ferrite. Supponiamo che ne formi una piccola quantità, ovviamente questa ferrite conterrà 0,0206% C. Ne segue che l'austenite deve incamerare la differenza di carbonio resa libera dalla porzione di ferrite ultima formata (0,0206% C) a spese della piccola quantità equivalente di austenite scomparsa (0,68% C). Questo è impossibile perché, come abbiamo visto, il punto S' rappresenta anche la concentrazione di saturazione dell'austenite in carbonio grafítico. Il carbonio in eccesso rispetto alle possibilità di alloggiamento dell'austenite precipiterà da questa come grafite.

Questa precipitazione di grafite di sovrassaturazione, una volta lanciata, tende a non arrestarsi esattamente nel punto in cui si ripristina la concentrazione di carbonio compatibile con l'austenite (0,68% C); per cui si avrà un leggero impoverimento in carbonio di quest'ultima. L'austenite così impoverita reagisce separando altra ferrite. Questo la porterà a superare nuovamente il limite di 0,68% C. Il ciclo riprenderà così con la precipitazione di grafite, e via di seguito con continue oscillazioni intorno al punto S', sino alla totale scomparsa di

quel famoso 20% di austenite che così darà luogo a ferrite + grafite. Le fasi sono tornate ad essere 2, il sistema è monovariante, ed il nostro acciaio (non più austenitico) potrà continuare a far scendere la sua temperatura, che per tutto questo tempo era rimasta ferma a 738 °C.

Tutte le trasformazioni allo stato solido in cui, da una fase, se ne formino 2 (o viceversa) si chiamano *trasformazioni eutettoidiche*. La miscela di 2 fasi così formata si chiama *eutettoide*.

Nel diagramma di stato ferro-carbonio la *trasformazione (o reazione) eutettoidica stabile* è:

— T = 738 °C

$\gamma\text{-Fe (0,68\% C)} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe (0,0206\% C)} + \text{C grafite}$

La *trasformazione eutettoidica metastabile* è:

— T = 727 °C

$\gamma\text{-Fe (0,77\% C)} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe (0,0218\% C)} + \text{Fe}_3\text{C (cementite)}$

Tutte le leghe ferro-carbonio con composizione superiore a 0,0206% C (diagramma stabile) od a 0,0218% C (diagramma metastabile) si troveranno a giungere al punto S' o S con una certa percentuale di austenite non trasformata che sarà costretta a scomparire, a temperatura costante, per dare luogo a ferrite + grafite od a ferrite + cementite, con il meccanismo eutettoidico testé illustrato. È quindi lecito tracciare a partire da P', o da P, una linea parallela alle ascisse al livello di 738 °C, o di 727 °C, che rappresenta la trasformazione eutettoidica a temperatura costante. Questa retta (continua per l'eutettoide stabile e tratteggiata per quello metastabile) è indicata con il simbolo A₁ (fig. 37).

Generalmente gli acciai seguono la trasformazione eutettoidica metastabile. Con riferimento alla composizione dell'eutettoide metastabile, si fa la seguente suddivisione pratica degli acciai:

— Acciai ipoeutettoidici: % C inferiore a 0,77

— Acciai eutettoidici: % C eguale a 0,77

— Acciai ipereutettoidici: % C compresa tra 0,77 e 2,14

Nel caso delle leghe ipoeutettoidiche si giunge al punto eutettoide da sinistra, lungo la curva GS'S; nel caso delle leghe ipereutettoidiche si giunge da destra, lungo le curve E'S' o ES.

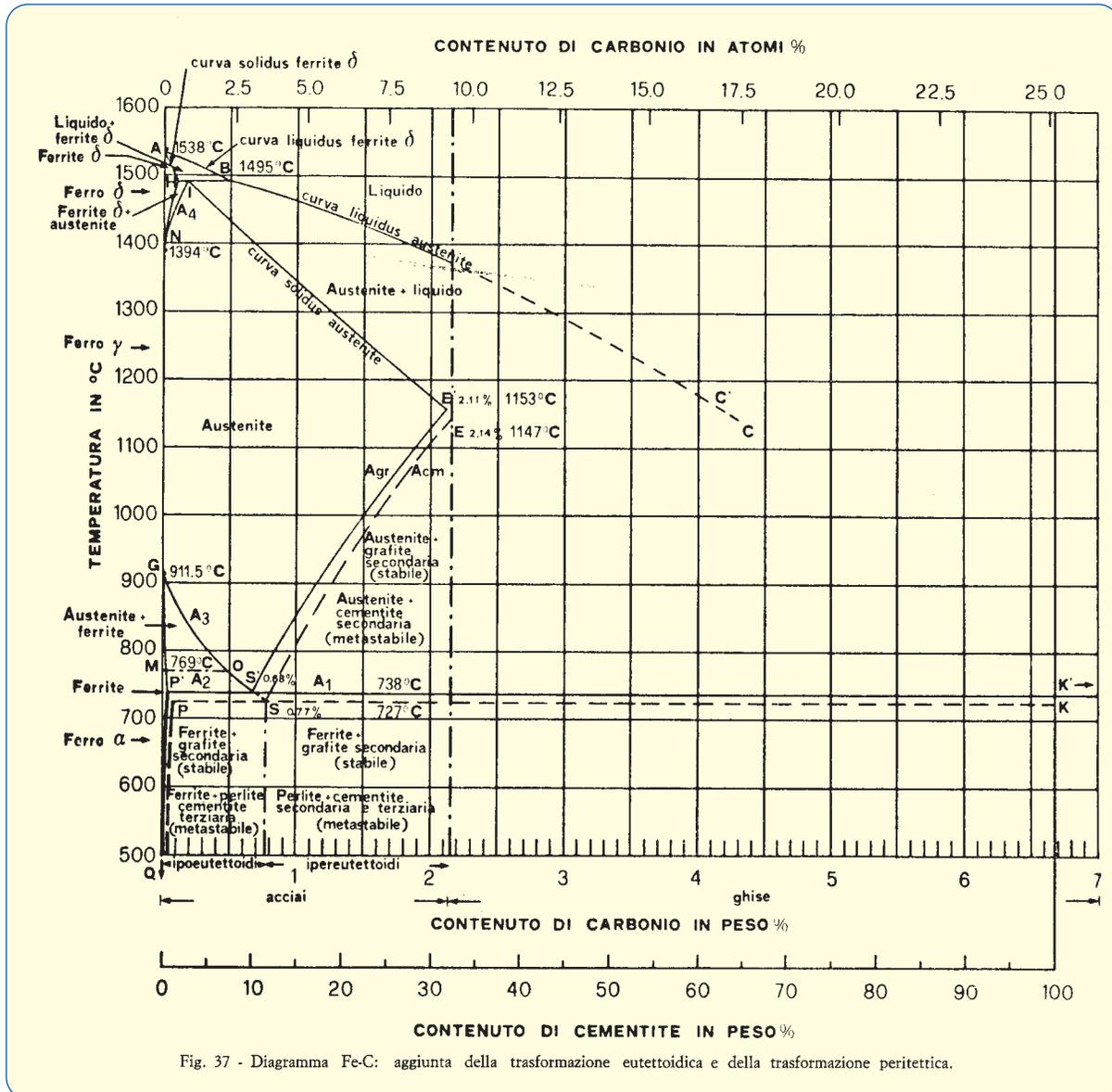
A questo punto dovremmo parlare del punto I dove, analogamente ai punti S' ed S, coesistono 3 fasi (austenite, ferrite δ e liquido). Lo facciamo per onore di firma, ma invitiamo il lettore fonditore di ghisa a saltare direttamente al prossimo paragrafo, perché la zona del ferro δ non interessa assolutamente le ghise e, solo marginalmente, gli acciai.

Il punto I è dunque anch'esso zerovariante, con valori fissati a 1.495 °C e 0,16% C. Esso è chiamato *peritettico*. Le reazioni peritettiche sono quelle in cui da una fase liquida in equilibrio con una fase solida si forma una nuova fase solida, e viceversa. Per le leghe ferro-carbonio si ha:

$\delta\text{-Fe} + \text{liquido} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$

Al riscaldamento, al punto peritettico I, la fase che scompare è l'austenite ed il sistema, ora a 2 fasi, diventa monovariante. Al raffreddamento scompaiono invece la ferrite δ ed il liquido, per cui il sistema diventa bivariente, senza cioè alcun vincolo per i 2 parametri





di stato. All'interno del suo campo di stabilità infatti, l'austenite, può esistere entro un vasto campo di concentrazioni; e, viceversa, per una data concentrazione può esistere entro un vasto campo di temperature.

Anche la reazione, o trasformazione, peritettica è individuata da una linea orizzontale, tracciata tra i punti H e B a 1.495 °C (fig. 37).

La nuova nomenclatura, che compare in certe zone del diagramma di stato di fig. 37, sarà spiegata al termine del prossimo paragrafo.

La perlite tifa Juventus

Nella parte del Capitolo riguardante *Le crisi* studieremo attentamente i meccanismi che presiedono alle trasformazioni allo stato solido e quindi parleremo in dettaglio delle modalità della trasformazione eutettoidica. Nel presente paragrafo, invece, ci occuperemo solo de-

gli aspetti strutturali che queste trasformazioni comportano, ci limiteremo cioè a conoscere *di vista* l'eutettoide.

Dal punto di vista strutturale la trasformazione eutettoidica stabile ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe} + \text{C}$ grafite) non comporta nulla di particolarmente caratteristico. A ciò va inoltre aggiunto che l'eutettoide stabile non si realizza praticamente mai negli acciai, in essi infatti il poco carbonio presente *tifa ferro* e precipita come cementite. Nelle ghise invece, il carbonio, che è in sovrappiù nell'austenite al punto eutettoide, può trovarsi di fronte ad isole di grafite preesistenti e quindi può agevolmente, se fa in tempo, precipitare su di esse; segue così il diagramma stabile (ghise grigie ferritiche). Generalmente però, anche le ghise preferiscono, all'eutettoide, seguire la trasformazione metastabile (ghise grigie perlitiche).

La trasformazione eutettoidica stabile ha, dunque, interesse unicamente per alcuni tipi di ghise e l'unica caratteristica strutturale che essa comporta è quella di dare luogo ad un tipo di grafite che, con un poco di



x 500

Fig. 38 - Grafite secondaria al bordo di aghi di grafite primaria.



x 1000

Fig. 39 - Grafite separatasi in un acciaio alla trasformazione eutettoidica stabile.

buona volontà, si può distinguere (grazie alla sua ubicazione) da quella che si forma, come vedremo, all'atto della solidificazione. Quest'ultimo tipo di grafite può essere eutettica o primaria (lo vedremo), per cui quella che si separa allo stato solido dall'austenite satura (tra cui quindi anche quella della trasformazione eutettoidica), per poterla distinguere, la chiameremo *grafite secondaria*. Essa si può rilevare, nelle micrografie, come alone più scuro intorno agli aggregati (lamelle, sferoidi, aghi) della grafite primaria o di quella eutettica (fig. 38).

In fig. 39 riportiamo l'acrobazia metallurgica costituita dall'aver colto un poco di grafite eutettoidica precipitata dall'austenite, in un acciaio 0,65% C.

Concludendo, otticamente e strutturalmente la trasformazione eutettoidica stabile non ha nulla di particolarmente caratteristico: si tratta essenzialmente di un poco di grafite secondaria che va a finire su altra grafite preesistente (primaria od eutettica), il tutto in matrice ferritica.

Ben diverso è il discorso per la trasformazione eutettoidica metastabile. Essa produce, infatti, una delle strutture siderurgiche più caratteristiche: la perlite.

Nel caso della trasformazione eutettoidica metastabile ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$) si evidenziano perfettamente, dal punto di vista strutturale, le oscillazioni che durante la trasformazione si compiono intorno al punto S (fig. 36), in tutto simili a quelle già descritte, per l'eutettoide stabile, nel paragrafo precedente.

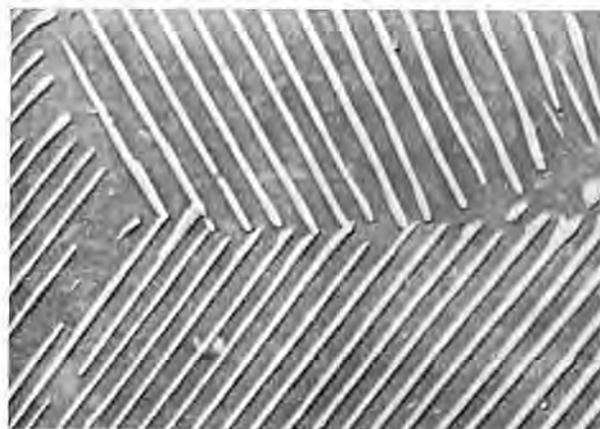
Arrivata al punto S, l'austenite a 727 °C e con 0,77% C, separa un poco di ferrite (0,0218% C) e, con il carbonio rifiutato da quest'ultima, si sovrassatura dando luogo ad una precipitazione di cementite. La cementite, che contiene 6,69% C, impoverisce rapidamente in carbonio l'austenite residua che, quindi, ritorna a contenuti inferiori a 0,77% C, per cui è di nuovo pronta a trasformarsi in ferrite; ciò sino al punto in cui non sarà nuovamente sovrassatura in carbonio e dovrà far precipitare della cementite. E così via, con alternanze a temperatura costante intorno al punto S, sino a che tutta l'austenite giunta intrasformata all'eutettoide non si sarà completamente trasformata in ferrite e cementite. A questo punto il sistema tornerà ad essere monovariante e la temperatura potrà continuare a scendere.

Questa è la trasformazione eutettoidica metastabile che, come si sarà capito, darà luogo ad una struttura caratterizzata da un'alternarsi di ferrite e cementite. Questa struttura, mostrata in fig. 40, prende il nome di *perlite*.

La bella micrografia elettronica di fig. 40 (ingrandimento di 5000 volte) ha uno scopo puramente didattico-folcloristico, perché in realtà essa non dà un'idea esatta di come apparirà la perlite al microscopio ottico del quale disponiamo, se siamo fortunati, in stabilimento. Quest'ultimo, infatti, ha un potere di ingrandimento molto inferiore e, come si vedrà, ribalterà addirittura i colori della cementite e della ferrite rispetto a quelli di fig. 40 (nella micrografia elettronica la cementite è chiara e la ferrite è scura).

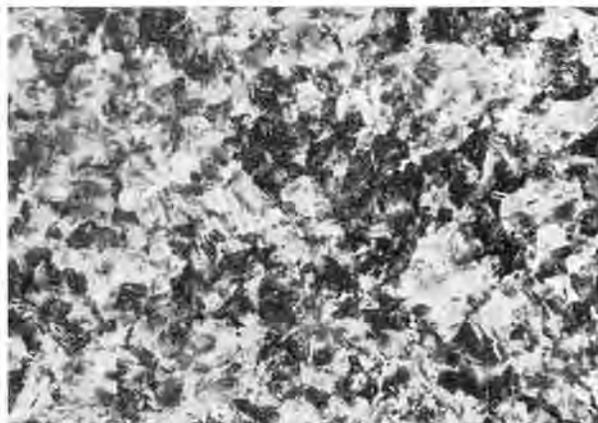
Nelle figg. 41, 42 e 43 sono riportati gli aspetti strutturali dell'eutettoide metastabile, perlite, a diversi ingrandimenti, ottenuti con il microscopio ottico.

I normali attacchi metallografici (nital, picral) non sarebbero di per sé capaci di mostrare la differenza tra cementite e ferrite nella perlite, giacché riescono a mettere in risalto solo i bordi delle lamelle delle 2 fasi, facendo restare chiaro l'interno di esse. Le lamelle di cementite sono però molto più sottili di quelle di fer-



x 5000

Fig. 40 - Immagine della perlite al microscopio elettronico.



x 20

Fig. 41 - Aspetto della perlite a basso ingrandimento (acciaio).

rite, per cui i loro bordi sono così ravvicinati da fare apparire nera tutta la lamella. Se noi disegniamo 2 righe su un foglio, così vicine da lasciare pochissimo bianco tra loro, e le osserviamo da una certa distanza, non riusciamo a risolverle (separarle tra loro) e ci risultano quindi come un'unica striscia scura. Lo stesso accade per le lamelle di cementite della perlite; per cui quest'ultima ha, di norma, una maglia a strisce bianco (ferrite) - nere (cementite).

Nel caso di bassi ingrandimenti o di strutture molto fini, si arriva facilmente a non risolvere neppure le strisce di ferrite, per cui la perlite assume un aspetto uniforme grigio-perlaceo (da qui il nome di perlite) (figg. 41 e 42). Le durezze della perlite oscillano intorno a 200 HB.

Nel caso di una perlite grossolana, a forti ingrandimenti, si possono rilevare anche le 2 striscette, che formano il bordo delle lamelle di cementite, laddove esse sono più larghe (testa e coda delle lamelle); mentre si nota un'unica tonalità laddove esse sono più strette (fig. 44).

Facciamo la solita anticipazione strutturale anche per le ghise grigie perlitiche (fig. 45a e 45b), con la notazione che solo ad alti ingrandimenti si riesce a risolvere (fig. 45b) la struttura lamellare della perlite, che



x 100

Fig. 42 - Aspetto della perlite a medio ingrandimento (acciaio).



x 1000

Fig. 43 - Aspetto della perlite ad alto ingrandimento (acciaio).

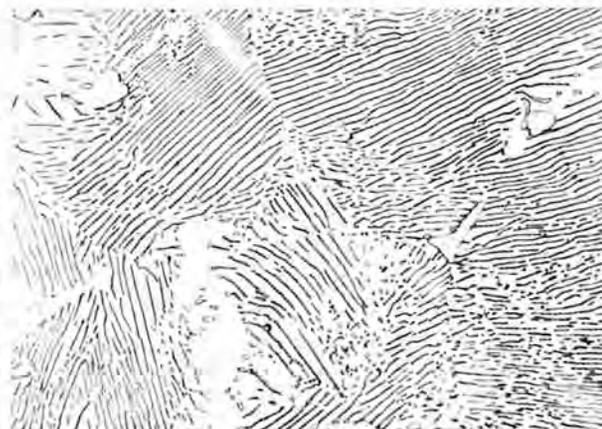
altrimenti rimane di un colore grigio uniforme (fig. 45a).

Queste saltuarie fughe in avanti verso le ghise servono a far comprendere come esse partecipino di tutti i problemi degli acciai e, quindi, a far sopportare meglio questa lunghissima digressione su di essi.

Le strisce della maglia della Juventus hanno sempre lo stesso spessore, quelle della perlite no. La loro grossezza dipende dalla velocità con cui essa si è formata (è funzione della velocità di raffreddamento e degli elementi aggiunti). Avremo, quindi, perlitici grossolani (bassa velocità di raffreddamento ed elementi alfa-genici) e perlitici fini (alta velocità di raffreddamento ed elementi gamma-genici).

Inoltre, non sempre la perlite indossa la maglia della Juve. Se, come vedremo al momento opportuno, si sottopone l'acciaio o la ghisa ad un trattamento termico di ricottura con oscillazioni al di sotto del punto A_1 , la tensione interfacciale esistente tra ferrite e cementite e la libertà di movimento caratteristica delle alte temperature, fanno sì che la cementite assuma una forma globulare. In fig. 46 è riportato appunto un esempio di perlite globulare.

Le altre forme assumibili dall'eutettoide metastabile (troostite, bainite) saranno discusse nella parte riguardante *Le crisi*.



x 1000

Fig. 44 - Rilevamento dei bordi della cementite nella perlite.

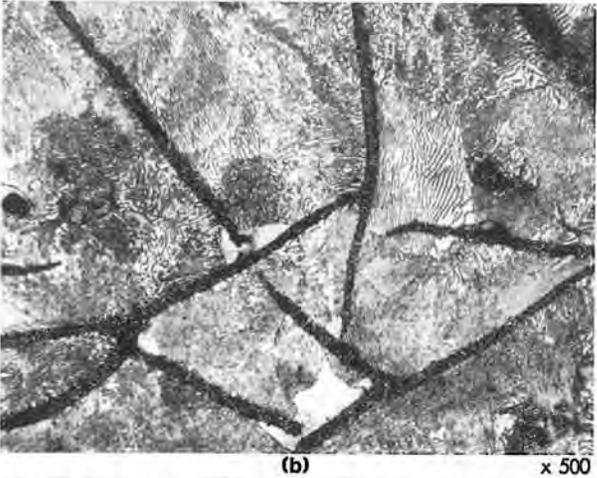
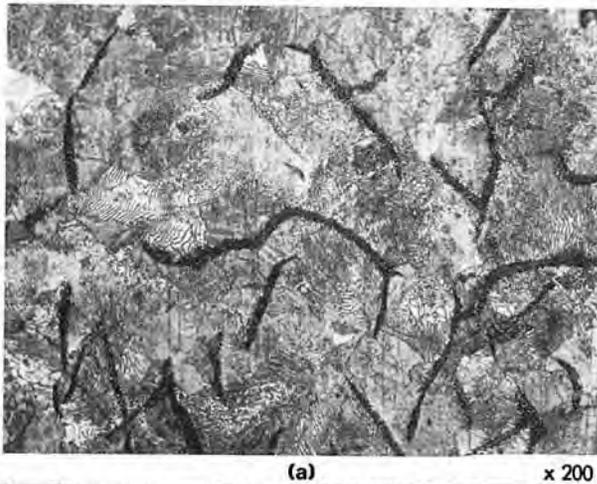


Fig. 45 - Ghisa grigia perlitica a due diversi ingrandimenti.

EutettoidScope

Per compiere un ultimo sforzo nel senso della comprensione totale della trasformazione eutettoidica metastabile, sediamoci in poltrona e facciamo conto di se-

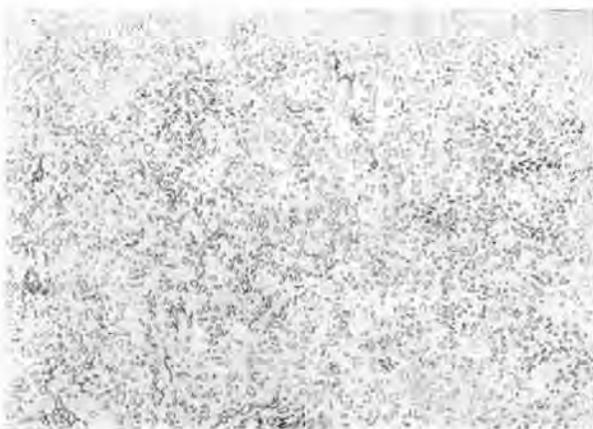


Fig. 46 - Acciaio eutettoide con perlite globulare.

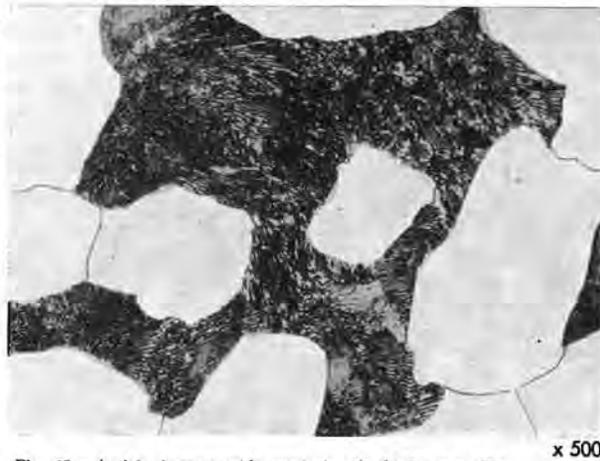


Fig. 48 - Acciaio ipoeutettoide costituito da ferrite e perlite.

guire la proiezione di una sequenza di immagini in PerliteRama. Seguiamo cioè attraverso una serie di micrografie la rappresentazione cinematografica di quanto avviene quando l'austenite a 0,77% C subisce la trasformazione eutettoidica metastabile.

La sequenza delle immagini (Laboratori di Ricerca Philips - Eindhoven) è riportata in fig. 47. Dalla micrografia 1 alla 6 si vede come i grani di austenite (neri, bianchi, grigi a seconda della profondità di attacco) vadano lentamente scomparendo a vantaggio della perlite. In questo caso, acciaio eutettoide, tutta l'austenite si trasforma in perlite.

Nel caso di acciai ipoeutettoidi, una parte dell'austenite totale si trasforma in grani di ferrite lungo la curva GS'S (fig. 48). Negli acciai ipereutettoidi, una parte dell'austenite totale si trasforma in cementite lungo la curva ES (fig. 49). In entrambi i casi, da 2 direzioni opposte (arricchimento di carbonio ed impoverimento di carbonio) si giunge alla composizione di 0,77% C nell'austenite residua che si trasformerà in perlite.

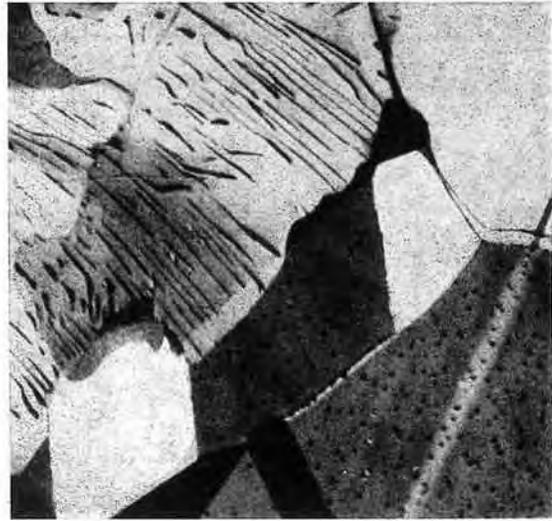
Le proporzioni tra i differenti tipi di strutture sono sempre comandate dalla regola della leva, sul segmento PS per gli acciai ipoeutettoidi, sul segmento PK per gli acciai ipereutettoidi.



Fig. 49 - Acciaio ipereutettoide costituito da aghi di cementite secondaria e da perlite.



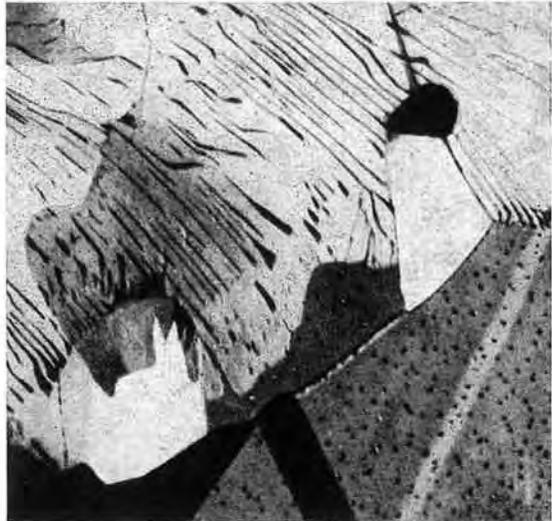
1



4



2

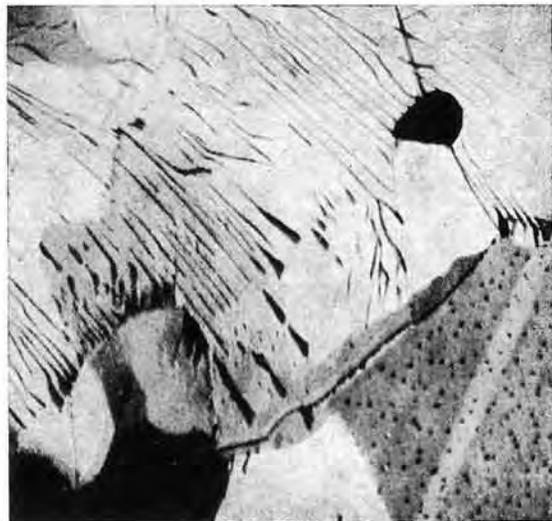


5



3

x 2000



6

Fig. 47 - Sequenza della trasformazione di austenite in perlite in un acciaio eutettoide (Philips Research Laboratory).



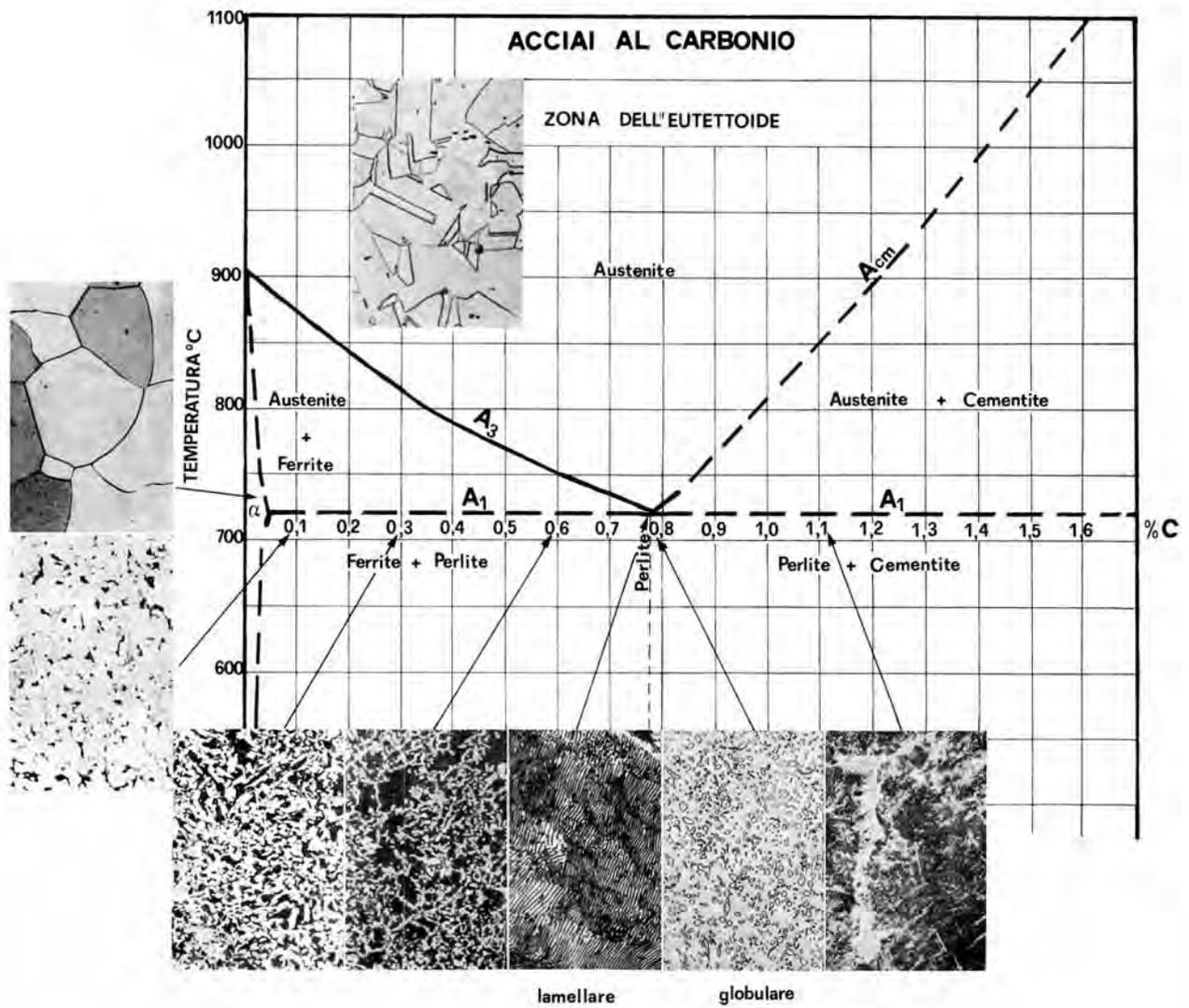
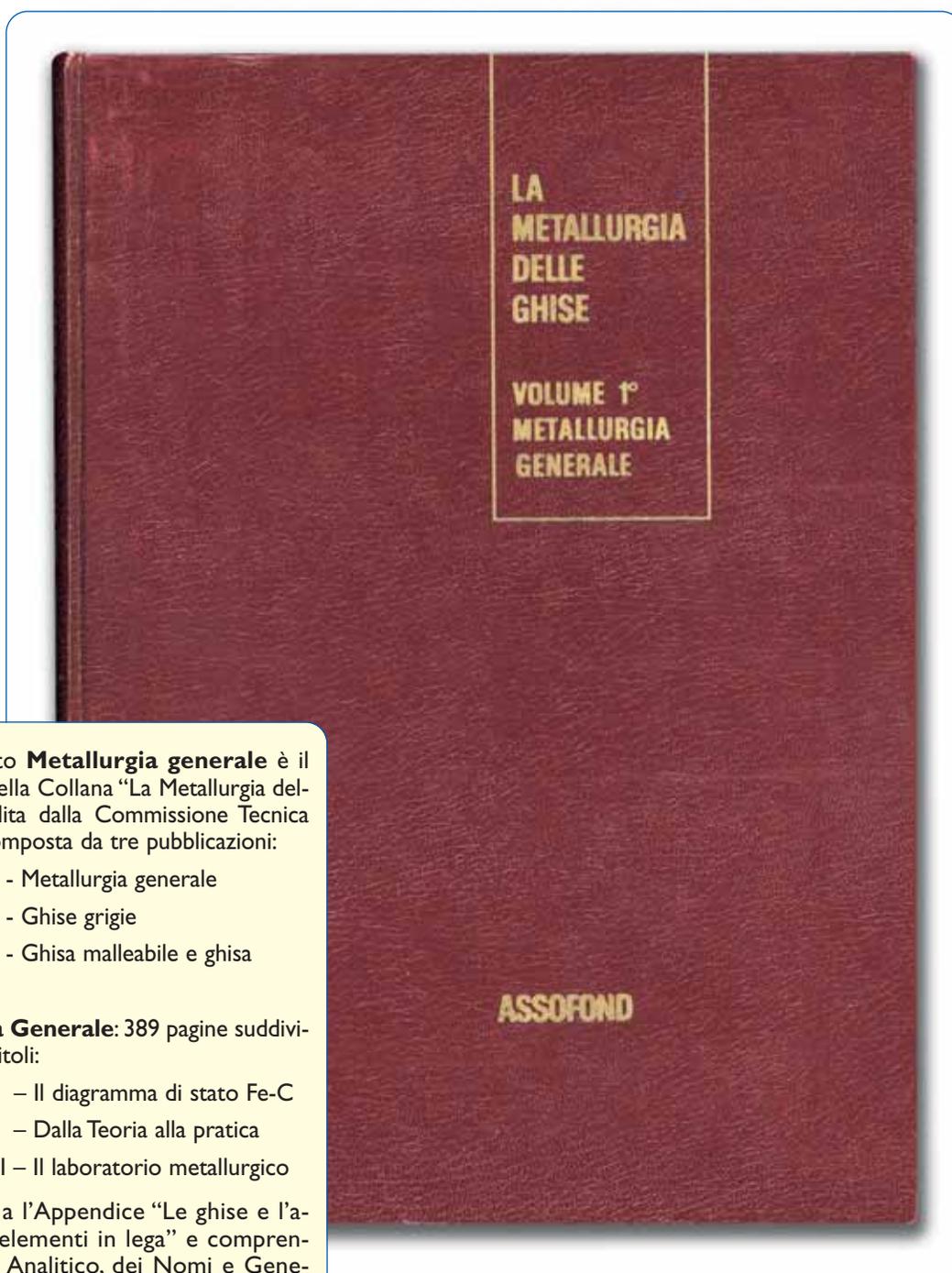


Fig. 50 - Diagramma strutturale degli acciai.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Quarta parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

In fig. 50 sono riportati, in un diagramma misto struttura-stato, gli aspetti micrografici della regola della leva in acciai ipoeutettoidi e ipereutettoidi.

Se andiamo a vedere il diagramma di fig. 37 o quello di fig. 51, possiamo notare che in essi sono stati introdotti 4 nuovi termini, che ormai siamo in grado di spiegare:

- *Grafite secondaria*: è la grafite che si separa in fase solida quando si raffredda l'austenite lungo la curva E'S', a causa del suo diminuito limite di solubilità in questa fase; ed alla trasformazione eutettoidica quando il contenuto di carbonio disciolto nel ferro passa da 0,68% (S') a 0,0206% (P').
- *Cementite secondaria*: è la cementite che si separa, al raffreddamento lungo la curva ES, dall'austenite che va diminuendo la sua solubilità in carbonio.
- *Perlite*: è la somma della ferrite e della cementite secondaria che si separano lungo la trasformazione eutettoidica.

— *Cementite terziaria*: è la cementite che si separa per diminuita solubilità del carbonio nel ferro α lungo la curva PQ.

Arrivano i Nostri... (contenuti di carbonio)

Se si è seguito tutto quello che abbiamo detto sin qui, si può dire di avere una panoramica abbastanza completa del diagramma di stato, sezione acciai, in condizioni di quasi equilibrio. Si conoscono le fasi ed alcune strutture, con i relativi campi di esistenza. Si sa cosa sono l'austenite, la ferrite α e δ , la perlite, la cementite, la grafite. Non sappiamo ancora cosa succede quando le velocità di raffreddamento cominciano ad essere elevate e quando, oltre al carbonio, sono presenti altri elementi. Intuiamo che, come il carbonio, qualsiasi altro elemento modificherà a suo modo (creando diversi andamenti nelle curve del diagramma) i punti fissi delle

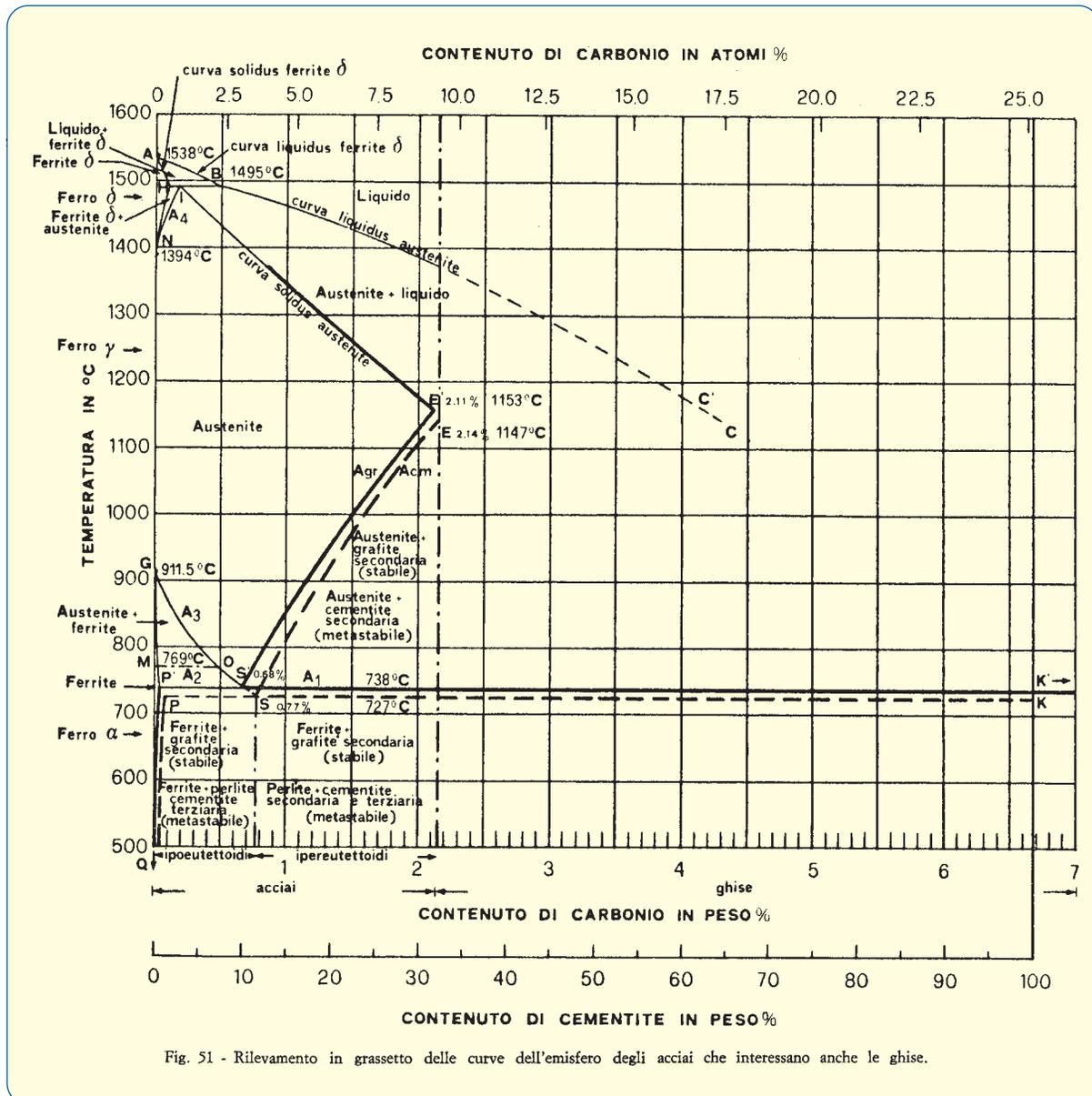


Fig. 51 - Rilevamento in grassetto delle curve dell'emisfero degli acciai che interessano anche le ghise.

Tabella IX - Evoluzione nel tempo dei punti del diagramma ferro-carbonio.

Punto	Definizione	1936 (a)	1958 (b)	1963 (c)	1965 (d)	1969 (e)	Noi (f)
A	Temperatura di fusione del ferro puro	1.537	1.534	1.536	1.534	1.534	1.538
N	Trasformazione $\gamma \rightleftharpoons \delta$ del ferro puro	1.403	1.390	1.392	1.390	1.390	1.394
G	Trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ del ferro puro	906	910	911	910	910	911,5
M	Trasformazione magnetica del ferro α (A_2)	768	768	768	768	768	769
S'	Temperatura dell'eutettoide stabile (A_1)	—	738	738	738	738	738
S'	Concentrazione dell'eutettoide stabile	—	0,69	0,69	0,66	0,66	0,68
S	Temperatura dell'eutettoide metastabile (A_1)	725	723	727	727	727	727
S	Concentrazione dell'eutettoide metastabile	0,87	0,80	0,77	0,77	0,77	0,77
E'	Temperatura dell'eutettico stabile	—	1.153	1.153	1.153	1.153	1.153
E'	Limite di solubilità della grafite nell'austenite	—	2,03	2,11	2,03	2,03	2,11
E	Temperatura dell'eutettico metastabile	1.130	1.147	1.147	1.147	1.147	1.147
E	Limite di solubilità della cementite nell'austenite	1,7	2,06	2,15	2,14	2,14	2,14
C'	Concentrazione dell'eutettico stabile	—	4,25	4,26	4,25	4,25	4,27
C	Concentrazione dell'eutettico metastabile	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30
I	Temperatura peritettica	1.492	1.493	1.496	1.494	1.493	1.495

(a) Metals Handbook ¹⁸ (b) M. Hansen, K. Anderko ² (c) J. F. Elliot, M Gleiser ⁵ (d) R. P. Elliot ³ (e) F. A. Shunk ⁴ (f) Questo lavoro.

trasformazioni del ferro puro, allargando o restringendo le zone di competenza delle fasi α , γ e δ .

La domanda che ci sorge spontanea a questo punto è la seguente: per noi fonditori di ghisa non è stata forse una fatica inutile studiare tutte queste storie riguardanti una parte del diagramma di stato che in fin dei conti non ci dovrebbe riguardare?

La risposta a questa domanda è: no, non è stata una fatica inutile.

A suo tempo abbiamo detto che nel diagramma di stato a comandare sono le linee che si trovano alla sinistra dei valori di concentrazione di volta in volta presi in esame. Le ghise si trovano a concentrazioni superiori a 2,11% C, per cui, come vedremo, alcune loro situazioni sono comandate da curve che si trovano immediatamente a sinistra della verticale ideale tracciata a 2,11% C.

In fig. 51 riportiamo, marcate con tratti più grossi ed anticipando forse un poco i tempi, le linee del settore acciai che interessano anche le ghise.

Tranne che per il tratto di curva IE'E (che rappresenta uno stato in cui un solido è in equilibrio con un liquido), si tratta di linee che riguardano essenzialmente trasformazioni allo stato solido. Poiché in genere la grafite non modifica più sensibilmente la struttura che ha assunto all'atto della solidificazione, la parte acciaio del diagramma di stato interesserà essenzialmente le trasformazioni che la matrice ferrosa della ghisa subirà dopo che sarà completamente solidificata. Non tratteremo, quindi, ora dello spostamento di queste curve dai valori di equilibrio, validi per le leghe ferro-carbonio, quando intervengono altri elementi od elevate velocità di raffreddamento; rimandando l'argomento alla parte riguardante *Le crisi*, quella relativa alle crisi interne, o trasformazioni allo stato solido, delle ghise. Per ora scavalchiamo la barriera di 2,11% C ed entriamo nel regno delle ghise, trattando sempre l'argomento dal punto di vista della sola presenza di carbonio e della condizione di quasi equilibrio.

A proposito di 2,11% C (quando stavamo dalla parte degli acciai dovevamo dire 2,14% C), qualche maturo fonditore dirà: ai miei tempi il baluardo era fissato a 1,7% C. È vero, ma come si è detto all'inizio, il diagramma di stato ferro-carbonio è in continua evoluzione. La versione che noi forniamo è aggiornata alle ricerche compiute sino al 1973.

A titolo di curiosità, in tab. IX riportiamo un esempio di evoluzione nel tempo del diagramma di stato Fe-C.

Il diagramma di stato « Sezione ghise » e la moda del « Fatelo-da-Voi »

Un poco per esigenze contingenti (costo della manodopera, estinzione della categoria dei bravi artigiani) ed un poco per hobby, sta sempre più prendendo piede la moda del *Fatelo-da-Voi*. Ci improvvisiamo così falegnami, pittori edili, idraulici, elettrotecnici, meccanici, radiatoriparatori e perfino, in alcuni casi, costruttori di yacht in scatola di montaggio. Non vediamo perché non dovremmo fare anche i costruttori di diagrammi di stato. Prendiamo dunque pinze, martello, cacciavite e... un poco di ghisa liquida e costruiamoci da soli la porzione del diagramma di stato che ci interessa più da vicino.

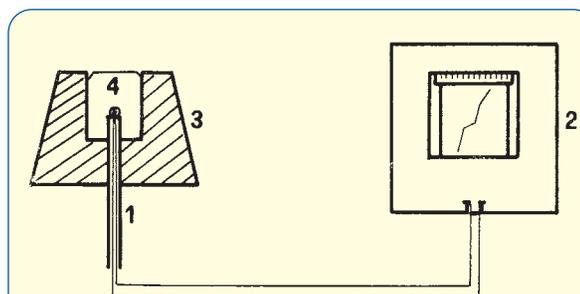


Fig. 52 - Schema pratico di un'apparecchiatura per il rilevamento delle curve di analisi termica.

Occorre poter disporre di un Tectip, se non lo si ha, poco male: non è difficile costruirsi uno, almeno sulla carta. In fig. 52 è mostrato lo schema a blocchi di un apparecchio di analisi termica. Vediamo in dettaglio le parti che lo compongono.

— **Termocoppia:** quando 2 fili di metalli o leghe differenti sono saldati tra loro ad una estremità, al punto di giunzione si origina una differenza di potenziale elettrico (effetto Seebeck). La differenza di potenziale così originatasi è direttamente proporzionale alla temperatura alla quale la giunzione si trova e può essere misurata con un potenziometro ai capi freddi dei 2 fili. Ad una data temperatura, l'entità della differenza di potenziale dipende dalla natura chimica dei 2 fili che costituiscono la termocoppia.

In tab. X sono riportati alcuni dati caratteristici delle termocoppie più in uso in fonderia. Con i valori forniti dalla colonna mV/°C è possibile calcolare, dal dato elettrico, la temperatura di grado centigrado in grado centigrado, negli intervalli considerati. Per chi volesse sapere tutto sulla misura della temperatura in fonderia, si rimanda al riferimento bibliografico ¹⁹.

— **Potenziometro:** si ricorderà che l'analisi termica consiste in un grafico in cui in ascisse si riporta il tempo e sulle ordinate le corrispondenti temperature misurate all'interno di un metallo che va raffreddandosi o riscaldandosi. Il nostro misuratore di differenza di potenziale dovrà quindi, oltre alla misura elettrica, indicarci in qualche modo a che tempo essa è stata effettuata.

Abbiamo, per la scelta del potenziometro, 2 possibilità (dipende dalle nostre disponibilità finanziarie):

— **Potenziometro registratore:** si tratta di uno strumento dotato di un rullo di carta che scorre a velocità costante (fornisce, quindi, anche la variabile tempo) sul quale scrive un pennino che si sposta proporzionalmente al segnale elettrico misurato. Lo spostamento del pennino avviene su un piano perpendicolare al senso di svolgimento del rullo. La curva che esso descrive risulta dalla composizione della

variabile tempo con la temperatura, è cioè l'analisi termica.

La carta del rullo può essere già graduata in °C, ci risparmiando così la scoccatura dell'uso delle tabelle di conversione dei millivolt in °C. È sottinteso che per ogni tipo di termocoppia la scala graduata deve cambiare.

— **Voltmetro:** è una soluzione da poveretti perché non abbiamo il rullo di carta che scorre e dobbiamo essere noi, a tempi costanti (ad esempio ogni 5 sec) a fare la lettura sulla scala dello strumento (scelta in funzione dell'entità del segnale caratteristico della termocoppia, nel campo di temperatura da misurare; e del fatto che si tratta di segnali in corrente continua). Poi, con tutta tranquillità, su un foglio di carta millimetrata possiamo riportare i potenziali letti ai rispettivi tempi. Unendo i punti così riportati, otteniamo la curva di analisi termica espressa in millivolt invece che in temperature. Trasformiamo in °C a mezzo delle tabelle, solo quei 2 o 3 punti della curva che ci interessano (come vedremo, saranno solo quelli in cui si riscontra l'inizio di anomalie di andamento come cambiamenti di pendenza ed arresti).

— **Forma:** si tratta di una forma in sabbia, cilindrica, tale da contenere un paio di chili di ghisa ed avere un foro sul fondo in maniera da consentire il passaggio della guaina che protegge la termocoppia. Questa guaina può essere realizzata con un tubicino di quarzo; i fili della termocoppia vanno separati con isolatori refrattari.

— **Ghisa:** occorrono più campioni di ghisa fusa aventi tenori di carbonio perfettamente noti (come vedremo, sarebbe più giusto parlare di carbonio equivalente, ma questo concetto lo preciseremo nella parte del Capitolo riguardante «La nascita», quando parleremo seriamente dell'analisi termica delle ghise e non la useremo solo per scopi didattici, ma come vero ausilio alla produzione industriale, al di là dell'unico impiego per il quale oggi è adottata; per ora stiamo considerando le ghise come formate da solo ferro e carbonio). Le analisi dei campioni devono essere comprese tra 2,11% C e 7% C.

Tabella X - Dati caratteristici di alcune delle termocoppie più in uso in fonderia.

Temperatura °C	Ferro (+) - costantina (—) rosso bleu			Nichelcromo (+) - Nichel (—) rosso verde			Platinorodio 10 (+) - Platino (—) rosso bianco		
	E ₀ (mv)	mV/°C	errore ±	E ₀ (mv)	mV/°C	errore ±	E ₀ (mv)	mV/°C	errore ±
0	0	0,054	3 °C	0	0,041	3 °C	0	0,006	3 °C
100	5,37	0,056	3 °C	4,10	0,040	3 °C	0,643	0,008	3 °C
200	10,95	0,056	3 °C	8,13	0,041	3 °C	1,436	0,009	3 °C
300	16,56	0,056	3 °C	12,21	0,042	3 °C	2,316	0,009	3 °C
400	22,16	0,057	3 °C	16,40	0,042	3 °C	3,251	0,010	3 °C
500	27,85	0,058	0,75%	20,65	0,043	0,75%	4,221	0,010	0,5%
600	33,67	0,061	0,75%	24,91	0,042	0,75%	5,224	0,010	0,5%
700	39,72	0,065	0,75%	29,14	0,042	0,75%	6,260	0,011	0,5%
800	46,22	0,069	0,75%	33,30	0,041	0,75%	7,329	0,011	0,5%
900	53,14	—	0,75%	37,36	0,040	0,75%	8,432	0,011	0,5%
1.000				41,31	0,039	0,75%	9,570	0,012	0,5%
1.100				45,16	0,037	0,75%	10,741	0,012	0,5%
1.200				48,89	0,036	0,75%	11,935	0,012	0,5%
1.300				52,46	—	0,75%	13,138	0,012	0,5%
1.400							14,337	0,012	0,5%
1.500							15,530	0,012	0,5%
1.600							16,716	0,012	0,5%

Abbiamo, dunque, l'analizzatore termico autocostruito e possiamo procedere nella realizzazione delle ultime curve del diagramma di stato.

Coliamo, uno alla volta, nella forma con termocoppia i seguenti campioni di ghisa liquida e lasciamoli solidificare rilevando per ciascuno la curva di analisi termica: A = 2,11% C; B = 3% C; C = 4,27% C; D = 5% C; E = 6% C.

Riportiamo sul lato sinistro di fig. 53 l'insieme, schematizzato, delle 5 curve di analisi termica che abbiamo ottenuto. Ognuna di queste curve ha dei punti in cui l'andamento della temperatura nel tempo subisce delle variazioni di pendenza o degli arresti. Cosa significano questi punti singolari nelle curve di analisi termica? Lo abbiamo già detto precedentemente, essi rappresentano valori di temperatura ai quali si verificano trasformazioni nell'interno della sostanza in esame. Tutte le trasformazioni, infatti, comportano assorbimenti od emissioni di calore da parte della sostanza che le subisce. Nel nostro caso possiamo già affermare che si tratta di emissioni di calore da parte della ghisa perché la temperatura o rallenta nella sua velocità di discesa, o si ferma addirittura; e ciò, nonostante che la forma, a temperatura ben più bassa della ghisa, le stia pompando via del calore. Non sappiamo, però, quale tipo di trasformazione stia compiendo la ghisa. Ad occhio e croce ci accorgiamo che sta solidificando, ma come San Tommaso vogliamo andare a... toccare con mano.

Una partita di pesca subghisa

Fare i San Tommaso, con la ghisa, costa qualche sacrificio. Indossiamo una tuta da sub, magari di amianto, una maschera dotata di un vetro ad elevato potere ingrandente, diciamo al carrellista di abbassare un poco

la siviera e, dopo qualche minuto di iperventilazione, tuffiamoci nel metallo fuso.

Come? Non ci state? Preferite il batiscafo? Va bene, entriamo nel batiscafo ed immergiamoci nella siviera. Se permettete, vi faccio da guida. Avvicinatevi all'oblò (cioè andate a vedere la sequenza di micrografie riportata in fig. 54).

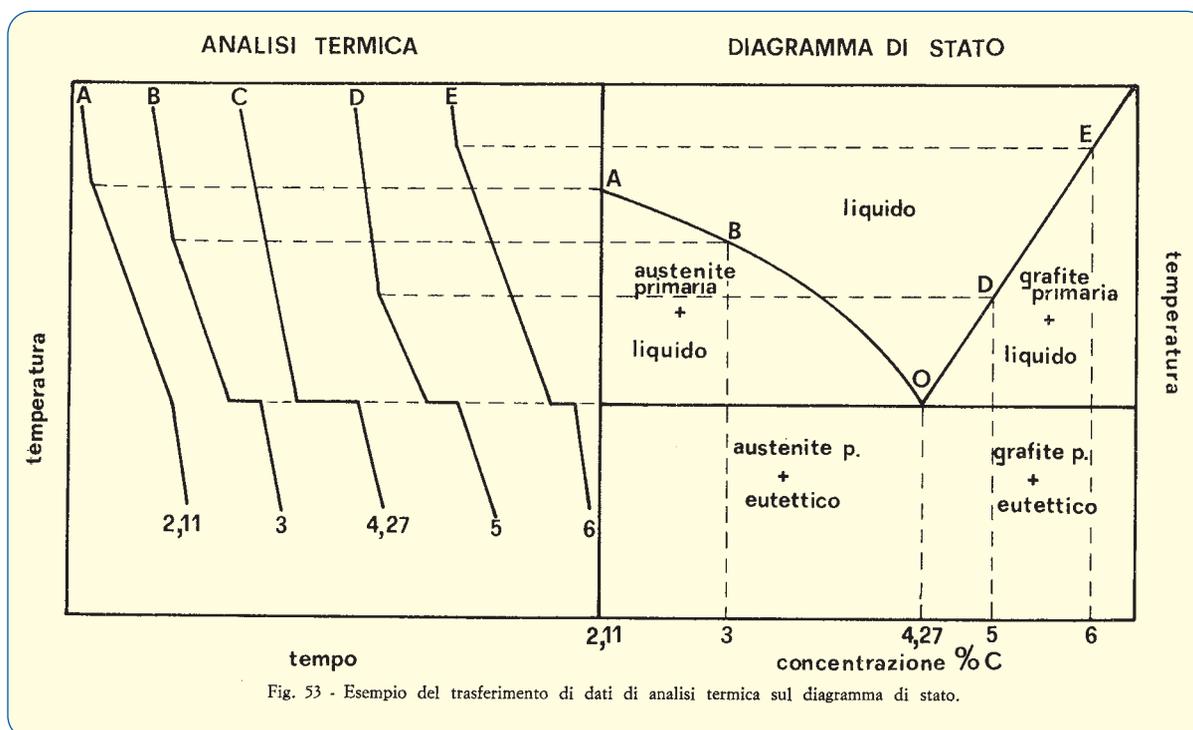
In siviera si può ammirare la ghisa B (3% C) perfettamente fusa. Essa, fig. 54a, risulta formata da puntini bianchi (atomi di ferro) e da puntini neri (atomi di carbonio), piccolissimi ed uniformemente distribuiti.

Ora, attraverso la radio di bordo, il colatore ci dice che incomincia a vedere la ghisa che in superficie dà i primi segni di solidificazione; il dottore di laboratorio urla che l'analisi termica, curva B di fig. 53, ha iniziato il rallentamento nella discesa della temperatura. Niente panico, potete ammirare in fig. 54b alcuni atomi bianchi (ferro) che si stanno unendo per dare luogo a graziosi aggregati solidi, tutti ramificati. Se, con un colpo di bacchetta magica riuscissimo a far sparire tutti i puntini neri ed aumentassimo il potere ingrandente dell'oblò centrando uno dei rametti di ferro solidificatosi, ci apparirebbe una immagine simile a quella che possiamo vedere facendo un breve salto alla fig. 55a.

Siccome, in greco, albero si dice δένδρον (dendron) questi rametti in metallurgia si chiamano *dendriti*.

Se a questo punto il colatore volesse farci lo scherzo di svuotare la siviera (con il batiscafo e noi dentro), l'immagine, che la ghisa parzialmente solidificata assumerebbe, sarebbe simile a quella riportata a 2 diversi ingrandimenti nella fig. 55b e c; tutto un intersecarsi di dendriti di austenite (ormai chiamiamolo con il nome giusto questo ferro).

Ritorniamo alla fig. 54c, altri atomi (bianchi) di ferro sono andati a precipitare sulle dendriti primarie (si chiamano così tutte le fasi che sono le prime a solidi-





(a)

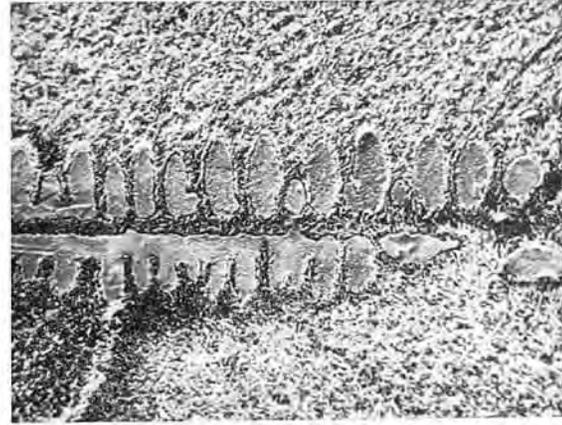


(b)



(c)

Fig. 54 - Sequenza di formazione dal liquido delle dendriti di austenite primaria.



(a)



(b)



(c)

Fig. 55 - Aspetti delle dendriti di austenite primaria.

ficare, da cui il nome di austenite primaria) che stanno aumentando in numero e dimensione a vista d'occhio, sino ad assumere l'aspetto riportato in fig. 56.

Come vedete, rimangono ancora da solidificare un certo numero di puntini neri e di puntini bianchi. Dobbiamo vedere cosa succede a questi signori.

Ordiniamo al colatore di versarci in un'altra siviera la lega C (4,27% C), e ci immergiamo nuovamente.

Solito spettacolo, simile a quello di fig. 54a: puntini bianchi e neri di atomi di ferro e carbonio allo stato liquido.

Attenzione però (fig. 57), è partita la solidificazione dendritica di atomi bianchi, ed immediatamente anche gli atomi neri, carbonio, hanno cominciato a riunirsi. Hurrà! Nasce la nostra regina: la *grafite*.

Aumentiamo subito l'ingrandimento dell'oblò e ve-



Fig. 56 - Scheletro delle dendriti di austenite primaria in una ghisa a basso carbonio.

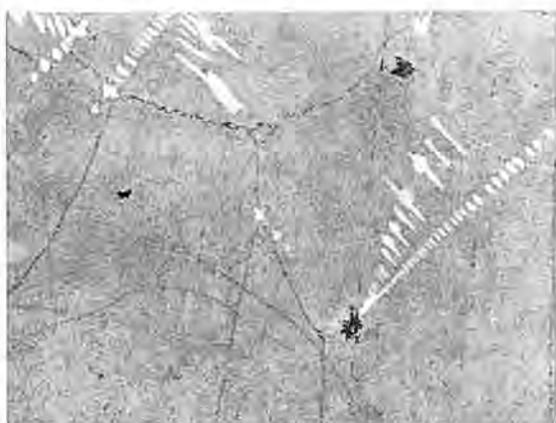
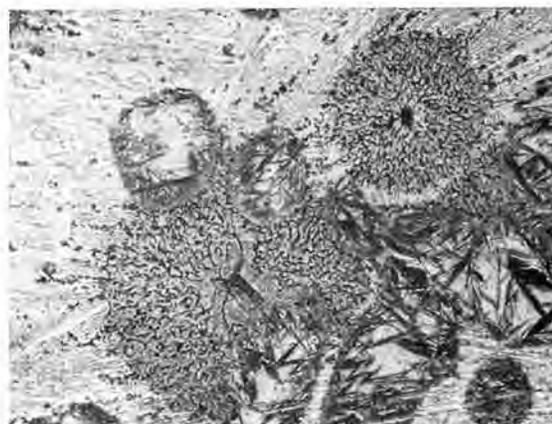


Fig. 57 - Innesco della reazione eutettica in una ghisa a 4,27% C.



(a)



(b)

Fig. 58 - Sviluppo delle celle eutettiche.

diamo da vicino che aspetto ha questo nostro sogno di gioventù.

Eccola che cresce con simmetria sferica (fig. 58a). Tò, l'austenite, per rabbia, dentro è diventata tutta a zig-zag; come quei personaggi dei fumetti ai quali, quando sono arrabbiati, disegnano un fulmine sulla testa. Ingrandiamo ancora di più, vogliamo vederla in faccia la nostra grafite che cresce.

Che delusione (fig. 58b), nei globi neri non c'è solo la grafite, ma anche l'austenite; cercavamo una Regina ed abbiamo trovato un Re: l'eutettico.

Il Re delle ghise: l'eutettico

La delusione è così grande che non facciamo neppure caso a quell'inopportuno del dottore di laboratorio che urla: la temperatura dell'analisi termica si è arrestata alla temperatura di 1.153 °C, è la fine del mondo!

Uno del gruppo distrattamente mormora: è ovvio, è come quando si finisce in prigione al gioco dell'oca: ci sono 3 fasi in equilibrio, austenite, grafite e liquido: il sistema è zerovariante, la temperatura si arresta.

La frase così mormorata ci fa tornare alla realtà. Allora cominciate a capirci qualcosa in questo benedetto diagramma. Benissimo, diamo un'occhiata più da vicino al nuovo personaggio: l'eutettico.

In fig. 59a si vedono il liquido (bianco), le dendriti di austenite (grigie) e, più scuri, dei germi di eutettico che cominciano a separarsi. In fig. 59b le celle eutettiche (sono quegli aggregati sferici di grafite ed austenite eutettiche) cominciano a svilupparsi, soprattutto al bordo superiore, dove maggiore è la sottrazione di calore a causa del contatto con la forma. La solidificazione procede, sempre con simmetria sferica, a spese del liquido (ecco la fine dei puntini bianchi), nella fig. 59c, d ed e per completarsi in fig. 59f.

È quanto sta accadendo anche nel provino di tempra (fig. 60a e b). Le celle eutettiche si vedono sia nella sezione verticale che in quella orizzontale. Nella sezione verticale sono più sviluppate le celle che si trovano in alto, direzione in cui è sottratto il calore.

Un poco di serietà!

Basta con gli scherzi e riprendiamo il plurale majestatis (stiamo parlando o no di re e regine) e spieghiamo con ordine tutto quello che abbiamo visto negli ultimi 2 paragrafi.

Vediamo cosa accade nelle ghise D ed E (oltre 4,27% C).

In fig. 61a si vede la solita immagine di puntini bianchi e neri del liquido. Ora (fig. 61b) la prima a sepa-

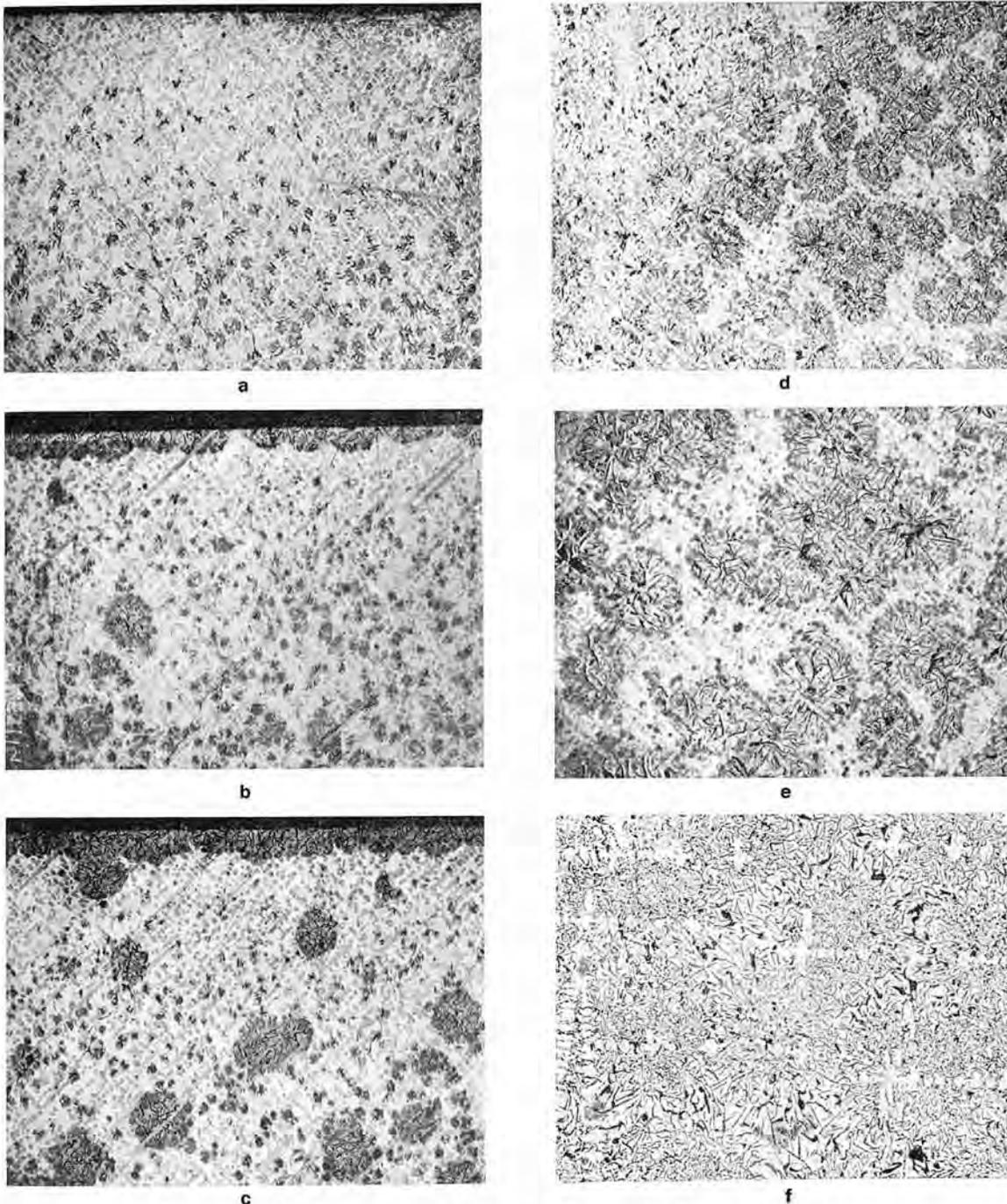


Fig. 59 - Sequenza della solidificazione di una ghisa grigia ipoeutettica.

rarsi è la grafite (aggregati neri) che, essendo molto più leggera del liquido, tende a galleggiare. Così il suo sviluppo secondo aghi rettilinei avviene essenzialmente nella parte superiore dei getti, soprattutto se raffreddati lentamente (fig. 61c e d). Questa grafite si chiama *grafite primaria o di schiuma*.

Visto che siamo in tema di serietà, ammettiamo che nei casi in cui mostravamo i puntini bianchi e neri come atomi di carbonio, stavamo leggermente barando. In realtà si trattava di particelle di grafite e di ferrite, così come si presentano nelle ghise fibrose.

Ci si faccia, tuttavia, passare il piccolo trucco; considerando soprattutto che lo abbiamo fatto a scopo didattico.

Avevamo detto di tornare alle cose serie, torniamo quindi al lavoro ed alla fig. 53. Sul lato destro di questa figura possiamo costruire il diagramma di stato, nella parte che interessa la solidificazione stabile della ghisa, a partire dai dati di analisi termica riportati sul lato sinistro della stessa figura. Si tratta semplicemente di riportare sul diagramma concentrazione-temperatura i valori dei punti singolari delle curve di analisi termica,

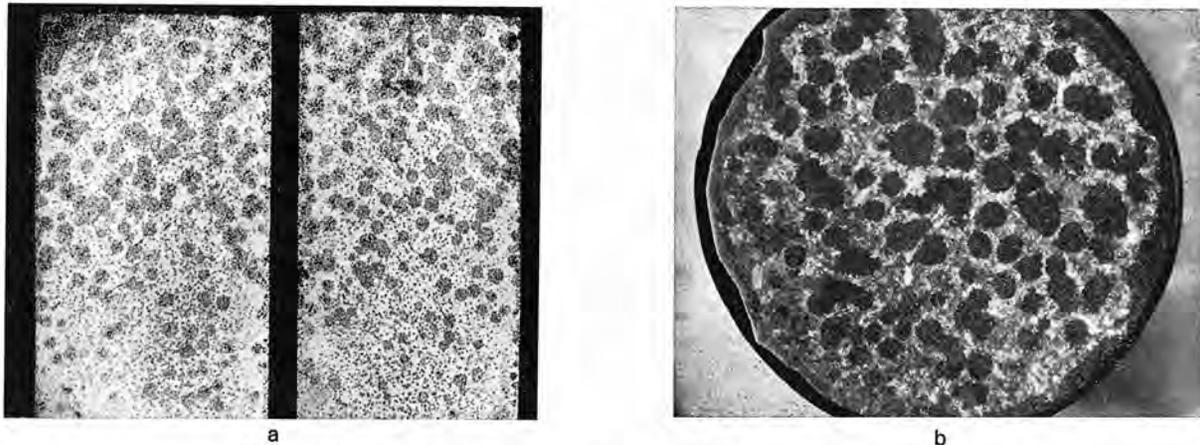


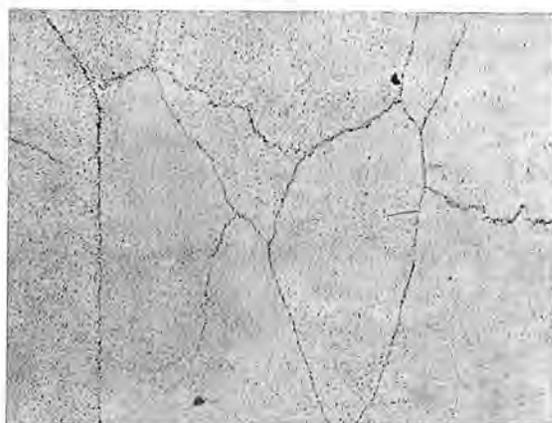
Fig. 60 - Macrografia di provini temprati durante lo sviluppo delle celle eutettiche.

ciascuno riferito alla concentrazione del relativo tipo di ghisa.

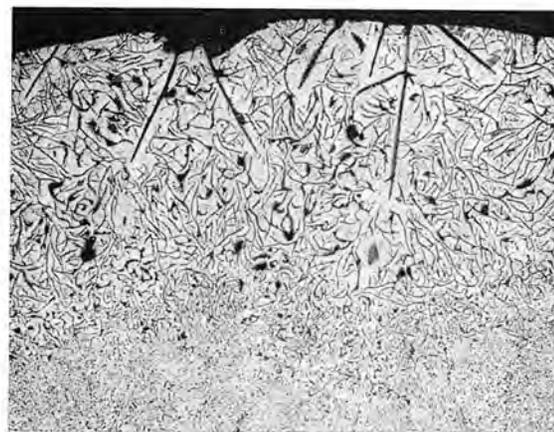
In base a quanto abbiamo visto nella nostra gita in batiscafo, siamo anche in grado di attribuire, ad ognuna delle regioni che si sono venute a delimitare, le giuste fasi in esse presenti.

Il diagramma di fig. 53, visto che l'abbiamo realizza-

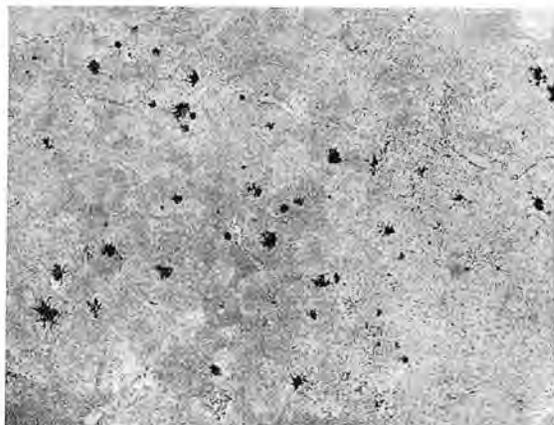
to con un apparecchio autocostruito, è abbastanza artigianale; per cui in tab. XI riportiamo i risultati ottenuti da veri professionisti^{1, 20}; relativi per ora al solo ramo sinistro della curva, che, essendo stato ottenuto con contenuti di carbonio inferiori al valore 4,27% C (come vedremo è il punto eutettico), rappresenta le ghise ipoeutettiche (al di sotto dell'eutettico).



a



c



b



d

Fig. 61 - Sequenza della formazione dal liquido della grafite primaria.

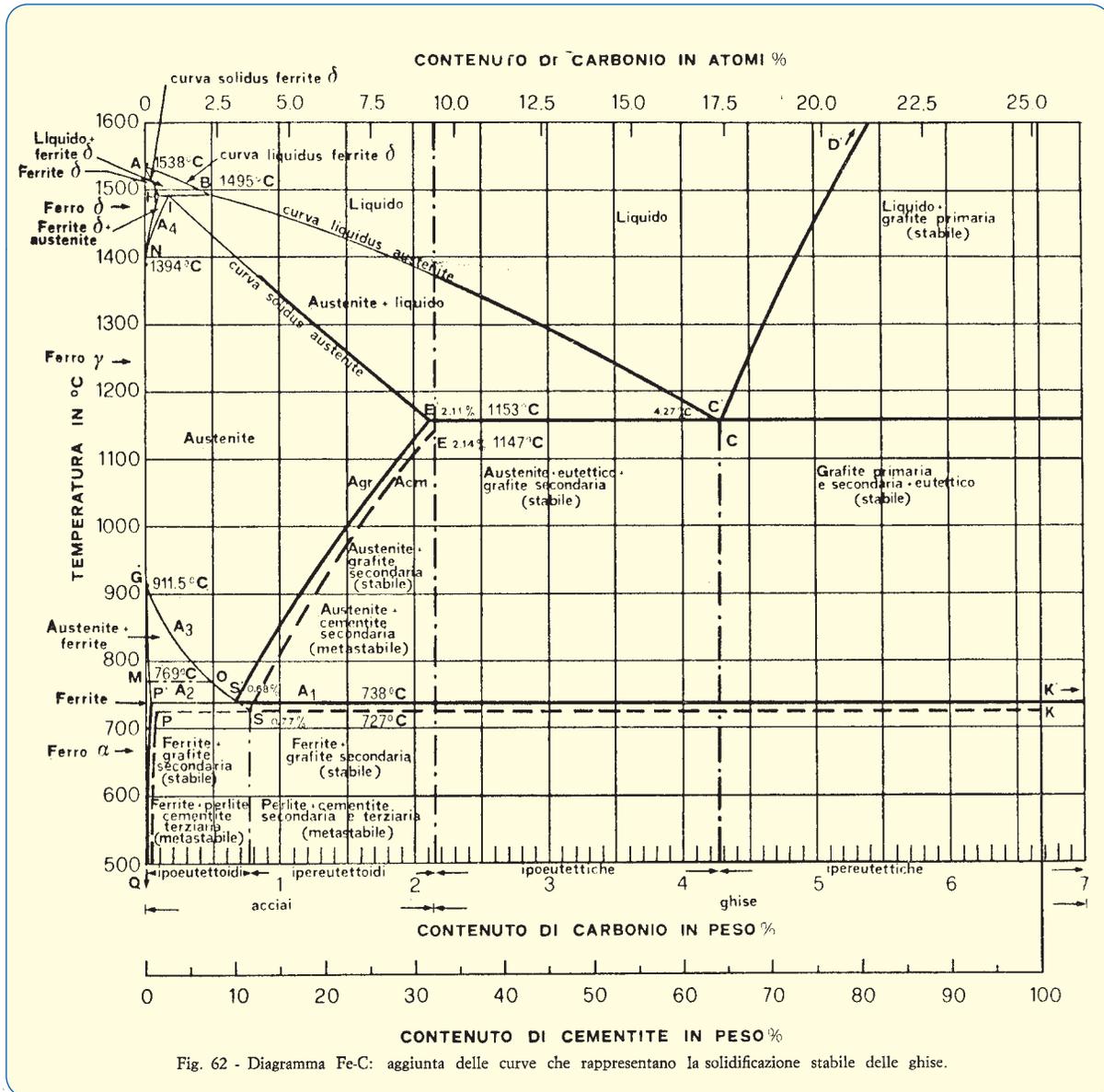


Fig. 62 - Diagramma Fe-C: aggiunta delle curve che rappresentano la solidificazione stabile delle ghise.

Tabella XI - Curva di liquidus dell'austenite nel campo di interesse delle ghise (% C > 2,11).

% C liquidus	Temperatura °C	% C liquidus	Temperatura °C
2,11	1.385	3,50	1.250
2,47	1.350	3,93	1.200
3,02	1.300	4,27	1.153

I punti della tab. XI, riportati sul reticolo standard di fig. 62, danno luogo al proseguimento, nel campo delle ghise, della curva di liquidus dell'austenite (BC'C). Questa curva rappresenta dunque, in funzione della concentrazione di carbonio presente in lega, la temperatura di inizio solidificazione della ghisa e, come tutte le curve di liquidus, la composizione della fase liquida che è in equilibrio con il solido formatosi. La composizione di quest'ultimo è data dalla curva di solidus (IE'E).

Ecco il primo caso di curva dell'emisfero degli acciai che fornisce dati per le ghise. È per questa ragione che abbiamo marcato il tratto delle curve, dei 2 emisferi, che interessano le ghise. Sarà brutto deturpare così il disegno del diagramma di stato ma, soprattutto allo stato solido, tornerà utile per seguire i cambiamenti che subisce la matrice ferrosa delle ghise.

Anche se è superfluo, giacché ormai dovremmo essere in grado di conoscere come si usano le curve del diagramma di stato, facciamo un esempio relativo alla solidificazione delle ghise ipoeutettiche.

Prendiamo una ghisa liquida con 3% C. Essa inizia a solidificare non appena incontra, a 1.300 °C in questo caso, la curva di liquidus. Il liquido, data l'eseguità del solido che si è separato a questo punto, ha ancora una composizione vicinissima al 3%. Il pochissimo solido formatosi, l'austenite, ha un contenuto di carbonio pari a 1,30%, letto sulla curva di solidus in corrispondenza di 1.300 °C. Questa stessa ghisa, giunta a 1.200 °C, avrà una composizione del liquido rimanente pari

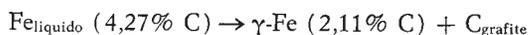
a 3,93% C (letta sulla curva di liquidus a 1.200 °C) mentre l'austenite solidificatasi avrà 1,85% C (sulla curva di solidus). Le percentuali del liquido, che rimane da solidificare, e del solido, già separatosi a questa temperatura, si calcolano con la ormai ben nota regola della leva, sui segmenti che la retta perpendicolare al 3% (la composizione della nostra lega) taglia sull'orizzontale a 1.200 °C nel tratto compreso tra la curva di liquidus e quella di solidus.

Giunti a 1.153 °C, il liquido rimanente (la cui quantità è sempre calcolata con la regola della leva con il taglio della retta 3% sul segmento E'C') ha una composizione pari a 4,27% C (C') ed il solido ha la composizione 2,11% C (E'). Vi sarete accorti che siamo nella stessa situazione già incontrata ed esaurientemente spiegata al punto eutettoide. Nel punto C' esistono in equilibrio 3 fasi: l'austenite, la grafite ed il liquido, il sistema è zero variante.

Il punto C', infatti, oltre a rappresentare l'inizio della trasformazione liquido-austenite quando è presente il 4,27% C, rappresenta anche il punto di inizio della trasformazione liquido-grafite (il punto cioè in cui il liquido diventa saturo in carbonio e non lo può più tenere disciolto in sé).

Le oscillazioni a temperatura costante intorno al punto C' avvengono nella seguente maniera: il liquido a 4,27% C e 1.153 °C separa un poco di austenite contenente 2,11% C, per cui il carbonio (rispetto al 4,27%) rifiutato da quest'ultima va a sovrassaturare il liquido che reagisce facendo precipitare della grafite (100% C). La precipitazione di grafite rende rapidamente povero in carbonio il liquido, che lo recupera facendo precipitare dell'altra austenite. E così via sino al completo esaurimento del liquido. Il risultato globale sarà che da una fase liquida vengono a formarsi contemporaneamente, a temperatura e concentrazione costanti, 2 fasi solide: l'austenite e la grafite. Tutte le trasformazioni, durante le quali si hanno 2 fasi solide diverse che si formano da un unico liquido, si chiamano *trasformazioni, o reazioni, eutettiche*. Lo stesso titolo va ovviamente alle trasformazioni in cui 2 fasi solide diverse fondono contemporaneamente per dare luogo ad un unico liquido. Il significato greco della parola eutettico è *che fonde bene*; il punto eutettico rappresenta, infatti, la composizione della lega a più basso punto di fusione. Il punto, determinato da una concentrazione e da una temperatura, a cui avviene la trasformazione eutettica, si chiama *punto eutettico*. La struttura, che si determina per solidificazione contemporanea di 2 fasi, si chiama *eutettico*.

La trasformazione o reazione eutettica stabile, nelle leghe ferro-carbonio, è così rappresentata:



Applichiamo la regola della leva ad una concentrazione in carbonio abbastanza comune nelle ghise (considerato carbonio equivalente, visto che abbiamo solo carbonio in lega), per esempio 3,8% C, a 1.153 °C. Il risultato è che in una simile lega si ha oltre l'80% di eutettico (percentuale di eutettico e di liquido sulla retta E'C' sono la stessa cosa). Quindi nella sua struttura finale il getto a 3,8% C avrà oltre l'80% di eutettico. Da qui risulta evidente l'importanza di questo tipo di struttura e gli sforzi che bisogna compiere per ottimizzarla.

Infatti, uno dei problemi fondamentali delle ghise (a cui qui diamo solo un breve accenno, dato che ad esso dedicheremo una grossa fetta della parte del Capitolo riguardante *La nascita*), è che la struttura dell'eutettico (accoppiamento di particelle di grafite e di austenite) non è assolutamente di tipo unico; per cui, tra i diversi tipi, ve ne saranno di migliori e di peggiori.

Se alla grossa fetta percentuale di eutettico presente nei getti si aggiunge che indubbiamente la grafite, con le sue interruzioni, ha una funzione di infiacchimento della matrice ferrosa, ci si renderà perfettamente conto dell'enorme importanza della forma assunta dalla grafite nell'eutettico per conseguire delle caratteristiche valide del getto.

Dulcis in fundo, lo possiamo anticipare, mentre la matrice ferrosa può sperare in miglioramenti di struttura per trasformazioni allo stato solido tra la temperatura eutettica e quella ambiente, la grafite si terrà la struttura assunta all'atto della solidificazione eutettica.

La grafite, allo stato solido, cambia solo per l'aggiunta esterna di un velo di grafite secondaria, la cui poca importanza è misurata dal fatto che non si spreca una parola per distinguerla in secondaria e terziaria come si fa per la cementite che si separa per sovrassaturazione dell'austenite e per quella di sovrassaturazione della ferrite.

In questo paragrafo abbiamo voluto solo inquadrare quello che è uno dei problemi fondamentali delle ghise, la solidificazione dell'eutettico, ma esso non fa parte della costruzione del diagramma di stato per cui ce ne occuperemo in seguito, nella parte dedicata ai problemi relativi alla solidificazione delle ghise.

Fedeli all'usanza che oramai abbiamo instaurato, anche per questa nuova struttura, l'eutettico, presentiamo in fig. 63 una selezione dei diversi aspetti che esso può assumere nelle ghise grigie. Essi sono: lamellare di tipo A (fig. 63a), di tipo B (fig. 63b), (la tipo C non è una forma di grafite eutettica), di tipo D (fig. 63c) o interdendritica disordinata (a proposito la tipo B si chiama anche grafite a rosette, ma ci è rimasto nella macchina da scrivere mentre batteavamo il rigo superiore), di tipo E (fig. 63d) o interdendritica ordinata, sferoidale (fig. 63e), vermicolare (fig. 63f), fibrosa (fig. 63g) e a maglie (fig. 63h). La grafite flocculare non è una forma eutettica di grafite, si ottiene per ricottura della cementite, come vedremo.

Per il momento, dunque, limitiamoci a registrare la esistenza di questi tipi di grafite eutettica, così come abbiamo accettato senza discutere la forma della ferrite, della perlite, dell'austenite, ecc.

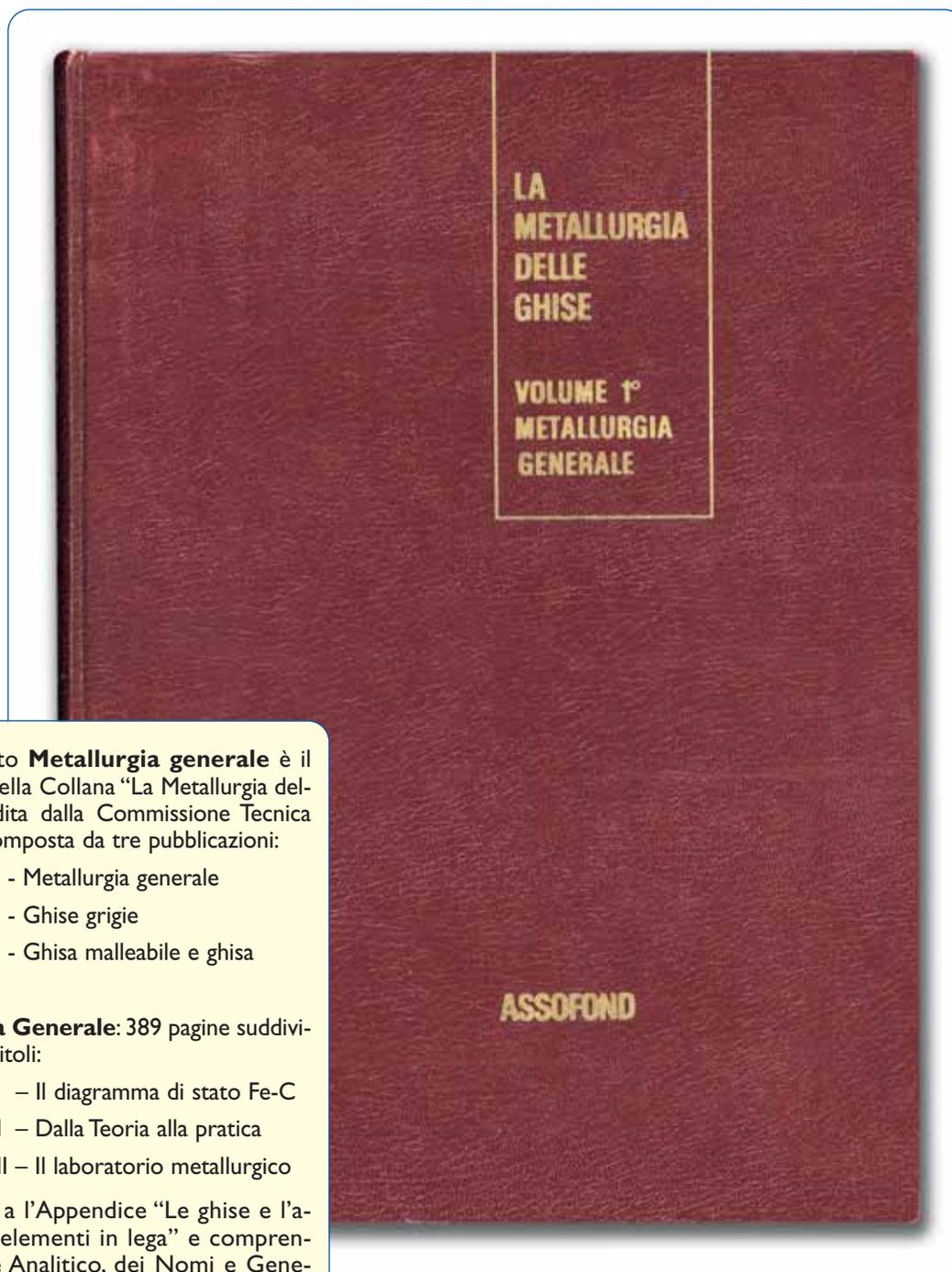
In questa sede dobbiamo solo fare un'ultima annotazione importante. Si sarà notato che, nel campo di interesse delle ghise, la curva BC'C è abbastanza rettilinea. Questo vuol dire che vi è una proporzionalità diretta, descrivibile con un'equazione matematica molto semplice, tra temperatura di liquidus e percentuale di carbonio (o, come vedremo, di carbonio equivalente). L'equazione, in cui T_{AL} è la temperatura di liquidus dell'austenite, è la seguente:

$$T_{AL} = 1.584,6 - 101,2 \cdot \% C \quad [1]$$

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Quinta parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

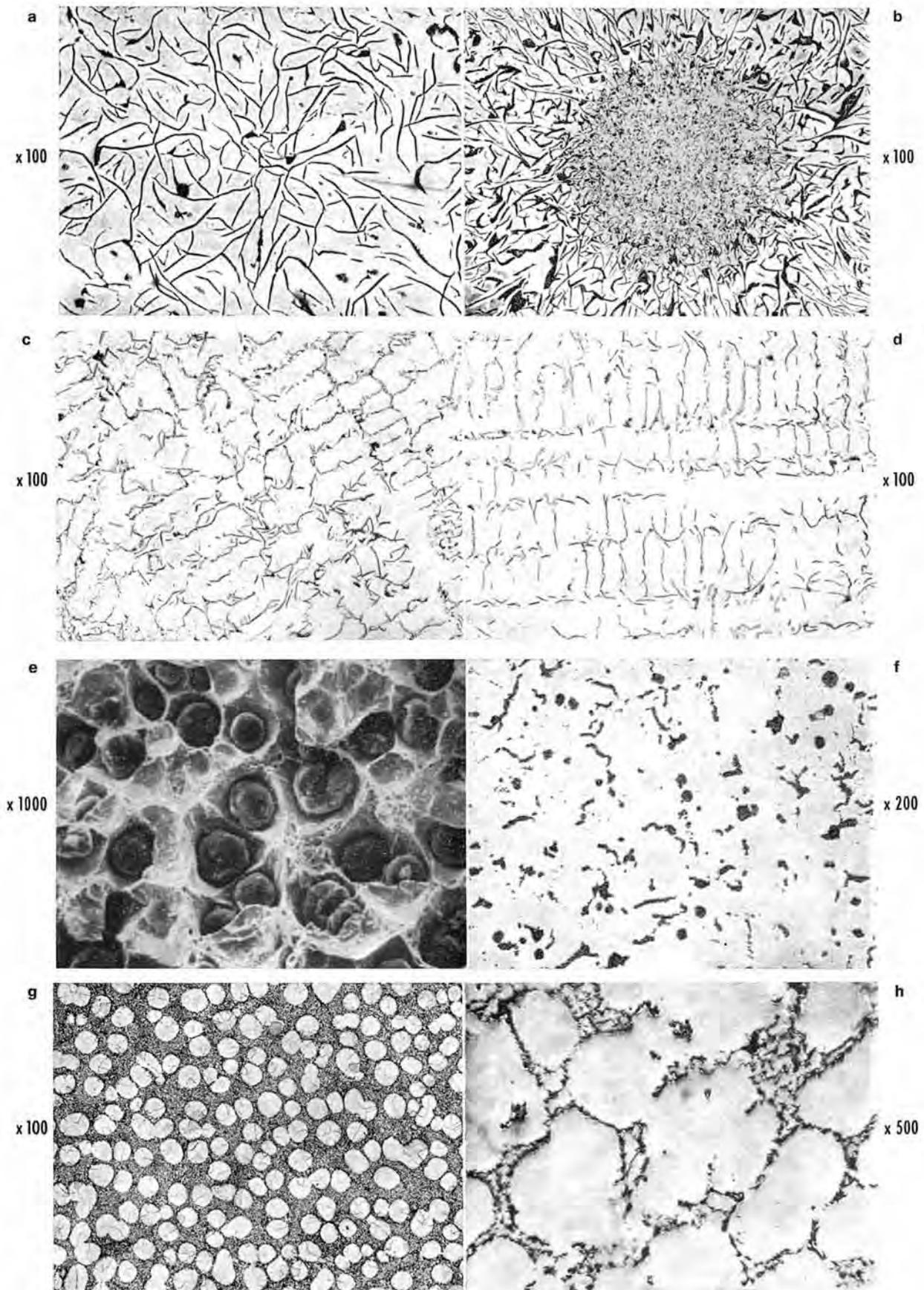


Fig. 63 - Diversi aspetti della grafite eutettica.

Questa equazione ad una incognita permette di calcolare la temperatura di liquidus, nota la concentrazione in carbonio della ghisa. Ma, ovviamente, anche viceversa: nota la temperatura di inizio solidificazione, permette di calcolare univocamente la percentuale di carbonio presente in lega.

Cosa è dunque il Tectip? È evidente oramai: uno strumento che misura la temperatura di inizio solidificazione della ghisa (con il trucco dell'analisi termica) e, attraverso l'equazione [1], calcola la concentrazione del carbonio presente nella ghisa (in realtà, come vedremo nella parte relativa a *La nascita*, si tratta del carbonio equivalente che, in una lega di solo ferro e carbonio come la nostra attuale, coincide con il carbonio presente). Come fa il Tectip a calcolare l'equazione [1]? Ma è semplice, con la carta diagrammata che esegue la seguente operazione:

$$\% C = \frac{1.584,6 - T_{AL}}{101,2}$$

L'unica variabile è T_{AL} e la calcola il potenziometro registratore che fa parte dell'apparecchiatura. Attenti quindi che sia ben tarato, altrimenti dà i numeri. Al momento opportuno vedremo come, conoscendo il diagramma ferro-carbonio, non sarà facile farsi ingannare dal Tectip ed averlo sempre ben tarato senza ricorrere all'assistenza della casa produttrice (ci baseremo su quel dato fisso che è la temperatura eutettica, come elemento noto di taratura).

Se non avete il Tectip e vi siete costruiti il termocolorimetro, applicate la [1] alla temperatura di prima deviazione della curva di ghise ipoeutettiche. Per le ipereutettiche vedremo in seguito il trucco che sarà necessario.

Anche la linea di solidus dell'austenite è abbastanza rettilinea per il tratto che interessa le ghise e può essere egualmente calcolata con una semplice equazione:

$$T_{AS} = 1.528,4 - 177,9 \cdot \% C$$

La grafite che sa nuotare

Durante la nostra gita in batiscafo, abbiamo notato che oltre il 4,27% C non solidifica più per prima l'austenite: la prima a separarsi dal liquido è la grafite che, giacché tende a venire a galla nel liquido, abbiamo chiamato grafite primaria o di schiuma. Adesso, visto che sa nuotare, possiamo chiamarla anche grafite di galleggiamento.

Perché, oltre al 4,27% C, ad una certa temperatura inizia, nel liquido, a precipitare la grafite? È evidente, ci sembra: perché il ferro liquido raffreddandosi non sopporta più dentro di sé contenuti di carbonio superiori a quello che è il suo limite di solubilità, ne diventa saturo e lo elimina facendolo solidificare per conto suo sotto forma di grafite (100% C).

A questo punto, per correttezza, dobbiamo fare una precisazione. La reazione di formazione della grafite dal ferro liquido non provoca un effetto termico tale da essere rilevato dall'apparecchiatura di analisi termica; per cui abbiamo fatto una grossa approssimazione didattica, in fig. 53, quando abbiamo disegnato (nelle cur-

Tabella XII - Solubilità della grafite nel ferro liquido.

Temperatura °C	% C limite di solubilità	Temperatura °C	% C limite di solubilità
1.153	4,27	2.100	7,05
1.200	4,37	2.200	7,56
1.300	4,63	2.300	8,10
1.400	4,88	2.400	8,68
1.500	5,14	2.500	9,28
1.600	5,40	2.600	9,87
1.700	5,66	2.700	10,50
1.800	5,94	2.800	11,12
1.900	6,26	2.900	11,75
2.000	6,63		

ve D ed E) un rallentamento nell'analisi termica in corrispondenza dell'inizio della separazione di grafite primaria.

Come abbiamo fatto quindi a determinare le temperature di inizio solidificazione della grafite? Ma è semplice, alla stessa maniera con cui si può vedere la massima quantità di zucchero che si può sciogliere in una tazzina di caffè: si prende un cucchiaino di zucchero, si versa, si agita e si annota quando non si scioglie più zucchero. Così hanno fatto con la ghisa i signori¹ che hanno ottenuto i risultati riassunti in tab. XII. Hanno preso la ghisa liquida ad una certa temperatura ed hanno aggiunto grafite sino a che essa non l'ha sopportata più e l'ha fatta venire a galla indisciolta. Poi hanno cambiato temperatura della ghisa e ci hanno riprovato. Con la ghisa è addirittura più facile che con il caffè: la grafite galleggia, lo zucchero no.

Attenzione, quindi, non si tenti di sciogliere il 5% C, ad esempio, in una ghisa tenuta a 1.200 °C. Si potrebbe aspettare tutta la vita, ma una simile lega non si preparerebbe mai a quella temperatura.

Con i dati di tab. XII si costruisce la curva C'D' del diagramma di fig. 62. Essa rappresenta il limite di solubilità della grafite nella ghisa; e, inoltre, la temperatura di inizio solidificazione di ghise contenenti più di 4,27% C (concentrazione eutettica), per la quale ragione si chiamano *ghise ipereutettiche*.

La grafite primaria ha la struttura ad aghi rettilinei che già conosciamo dalla fig. 61d; che si chiama, anche, grafite di tipo C.

Nel diagramma di stato di fig. 62 sono riportate anche le fasi presenti nelle nuove regioni che si sono venute a delimitare. Nelle ghise ipereutettiche, invece che l'austenite (come nelle ghise ipoeutettiche), la fase primaria è la grafite.

Anche la curva di liquidus della grafite può essere descritta da una semplice equazione:

$$T_{GL} = -505,8 + 389,1 \cdot \% C$$

La ledeburite anche nel 2000 indosserà la pelle di leopardo

Durante il passaggio delle leghe ferro-carbonio attraverso le curve che descrivono la solidificazione della ghisa, si creano nuovamente 2 occasioni in cui il car-

bonio, rifiutato da una fase sovrassatura, deve risolvere il dubbio amletico già ampiamente trattato precedentemente: unirsi ad altri atomi di carbonio per dare luogo a grafite, od abbracciare atomi di ferro per formare la cementite; ovvero, seguire il diagramma stabile o quello metastabile?

Le 2 nuove occasioni sono le seguenti:

- Precipitazione dell'eutettico (è uno stadio che interessa tutti i tipi di ghise).
- Precipitazione primaria dal liquido sovrassaturato in carbonio (interessa solo le ghise ipereutettiche).

Bisogna subito precisare che, contrariamente al caso degli acciai, nelle ghise ormai il carbonio comincia a raggiungere concentrazioni abbastanza elevate e, quindi, non si trova più nella condizione del tifoso che segue una qualsiasi squadra in trasferta, ma piuttosto nelle precise condizioni dei tifosi del Napoli o della Juventus, 2 squadre che, su qualsiasi campo vadano, trovano in loco o sono seguite da numerosi sostenitori, per cui ad essi è più facile riunirsi in gruppi omogenei all'interno dello stadio.

Così, nelle ghise, il carbonio trova nel proverbio *il numero fa la forza* il coraggio di resistere un poco meglio alla tentazione di fare comunella con gli atomi di ferro per dare luogo a cementite. Questo coraggio derivante dal numero può nuovamente venire a mancare in condizioni di raffreddamento rapido od in presenza di elementi che ostacolano il carbonio nella sua facilità di movimenti all'interno del liquido. Per tale ragione dobbiamo prendere in considerazione, e rappresentarla sul diagramma di stato, anche l'eventualità di un comportamento metastabile del carbonio rifiutato dal liquido.

Se nel diagramma stabile l'eutettico era costituito dalla solidificazione praticamente contemporanea di austenite e grafite, nel diagramma metastabile sarà costituito da austenite e cementite.

L'eutettico metastabile assume un aspetto metallografico, sempre per attacco con nital o picral, così particolare da aver meritato un nome tutto suo (cosa che non ha ottenuto l'eutettico stabile): *ledeburite*.

In fig. 64a e b è riportato, a 2 ingrandimenti diversi, l'aspetto micrografico della ledeburite in una ghisa ipoeutettica. Si notano nelle micrografie le dendriti di austenite primaria (scure perché si sono trasformate in perlite molto fine) e l'eutettico costituito da austenite eutettica (scura) e da cementite (bianca). Soprattutto in fig. 64b sono visibili i 2 aspetti micrografici assumibili dalla ledeburite; uno, più caratteristico, è molto simile alla maculazione della pelle del leopardo (è questo il paragone più in voga, usato da sempre, per descrivere l'aspetto della ledeburite che, forse con più esattezza, si sarebbe potuta chiamare leopardite); e lo altro, in basso nelle micrografie di fig. 64 che è di tipo più lamellare.

L'eutettico metastabile si realizza, quando se ne verificano le condizioni, per una concentrazione in carbonio pari a 4,30% ed una temperatura di 1.147 °C (punto C). A rigore di logica, dunque, al raffreddamento dovrebbe formarsi prima l'eutettico stabile (1.153 °C); in realtà esso potrà raggiungere sottoraffreddamenti tali, nella sua formazione, da rendere possibile la nucleazione della trasformazione eutettica metastabile.

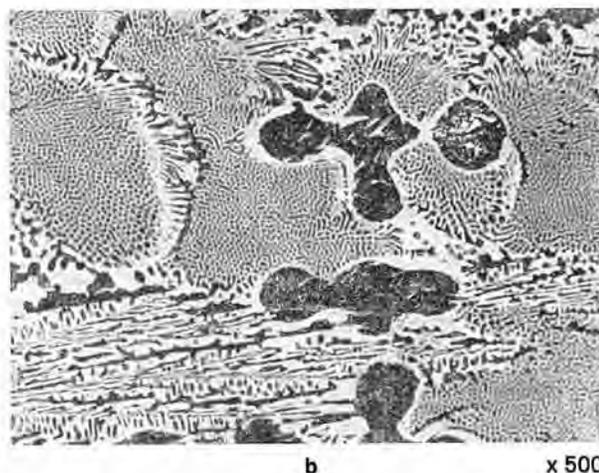
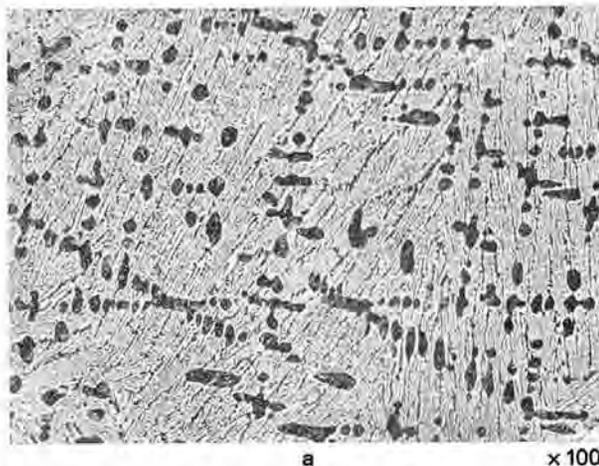


Fig. 64 - Aspetto, a diversi ingrandimenti, della ledeburite in una ghisa bianca ipoeutettica.

La seconda trasformazione, che interessa la solidificazione ed in cui si può realizzare la formazione di cementite, è quella in cui, nelle ghise ipereutettiche, il carbonio viene a trovarsi in sovrassaturazione nel liquido e deve quindi separarsi da esso. Nel caso delle condizioni di metastabilità abbiamo la formazione di cementite primaria al posto della grafite primaria.

Anche la cementite primaria, come del resto la grafite di schiuma, si presenta (fig. 65a e b) come aghi rettilinei, in questo caso bianchi e non neri. Naturalmente, anche nelle ghise ipereutettiche, come in quelle eutettiche, finita la separazione della fase primaria, il liquido si trova alla concentrazione di carbonio eutettico (per arricchimento lungo la curva BC'C nelle ghise ipoeutettiche, per impoverimenti lungo la curva DC'C nelle ipereutettiche). Per questa ragione anche nelle micrografie di fig. 65 si ha la presenza di ledeburite.

La presenza di elevate concentrazioni di carbonio, nelle ghise ipereutettiche, rende abbastanza difficile la separazione metastabile di cementite (cosa che è molto meno improbabile nella trasformazione eutettica); per cui per ottenerla bisogna aiutarsi, come vedremo in seguito, o con elementi che blocchino i movimenti del carbonio, o con elevate velocità di raffreddamento tali

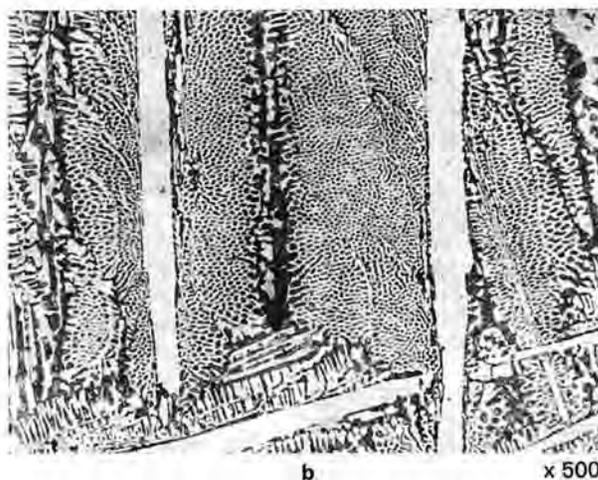
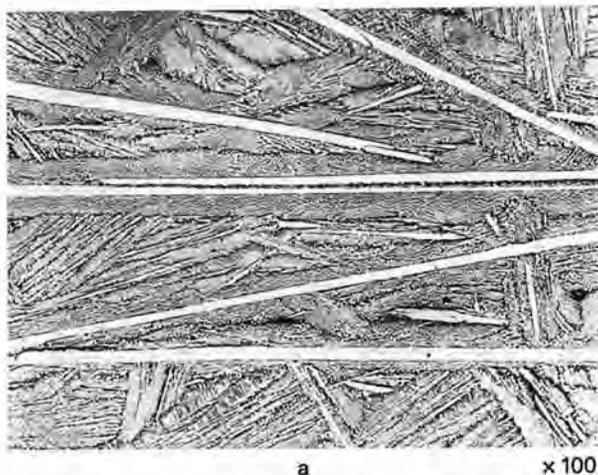


Fig. 65 - Aspetto, a diversi ingrandimenti, della cementite primaria e della ledeburite in una ghisa ipereutettica.

da far avvenire la solidificazione in condizioni così rapide da non dare il tempo agli atomi di carbonio di unirsi tra di loro.

La cementite, al contrario della grafite, quando inizia a solidificare dal liquido ha un discreto effetto termico; per cui, se ci si mette nelle sue condizioni di formazione si può, con l'analisi termica, rilevare la temperatura di inizio solidificazione di una fase primaria anche nelle ghise ipereutettiche. Per ottenere ciò (senza ricorrere a velocità di raffreddamento così rapide che non ci consentirebbero di rilevare le curve di analisi termica) si ricorre ad elementi nemici, vedremo in seguito il perché, del carbonio grafite. Uno dei più potenti di essi è il tellurio, per cui è bene metterne un poco nella forma (vernice rosa dei crogiolini Tectip per ipereutettiche) nella quale coleremo la ghisa ipereutettica per l'analisi termica. È questo il trucco che si usa per calcolare, da dati di temperatura inizio solidificazione, la concentrazione in carbonio (o carbonio equivalente) delle ghise ipereutettiche.

I dati di inizio separazione della cementite primaria, riportati sul diagramma di stato di fig. 66, danno luogo alla curva CD. Come si noterà, la curva CD ha un tratto differente rispetto alle altre curve metastabili.

Il fatto è che la cementite, al crescere della temperatura, si decompone prima ancora di fondere; per cui il punto D (fusione della cementite pura, 1.227 °C, secondo lo studio più recente ²¹) è un valore teorico estrapolato da dati sperimentali che si fermano alla porzione iniziale della curva.

Nella fig. 66 sono riportate, nelle singole regioni, le fasi che possono essere presenti anche in caso di solidificazione secondo il diagramma metastabile. Si tenga presente che ormai in queste regioni non esiste più una divisione netta tra stabile e metastabile. Una ghisa, che ha cominciato a solidificare secondo il diagramma stabile, può continuare a farlo secondo quello metastabile (ghisa *trotata*). Le ghise che, alla solidificazione, seguono completamente il diagramma stabile si chiamano *ghise grigie*; quelle che seguono il metastabile, *ghise bianche*.

Allo stato solido la ghisa si camuffa da acciaio

Una buona notizia. Abbiamo finalmente completato tutte le curve del diagramma ferro-carbonio.

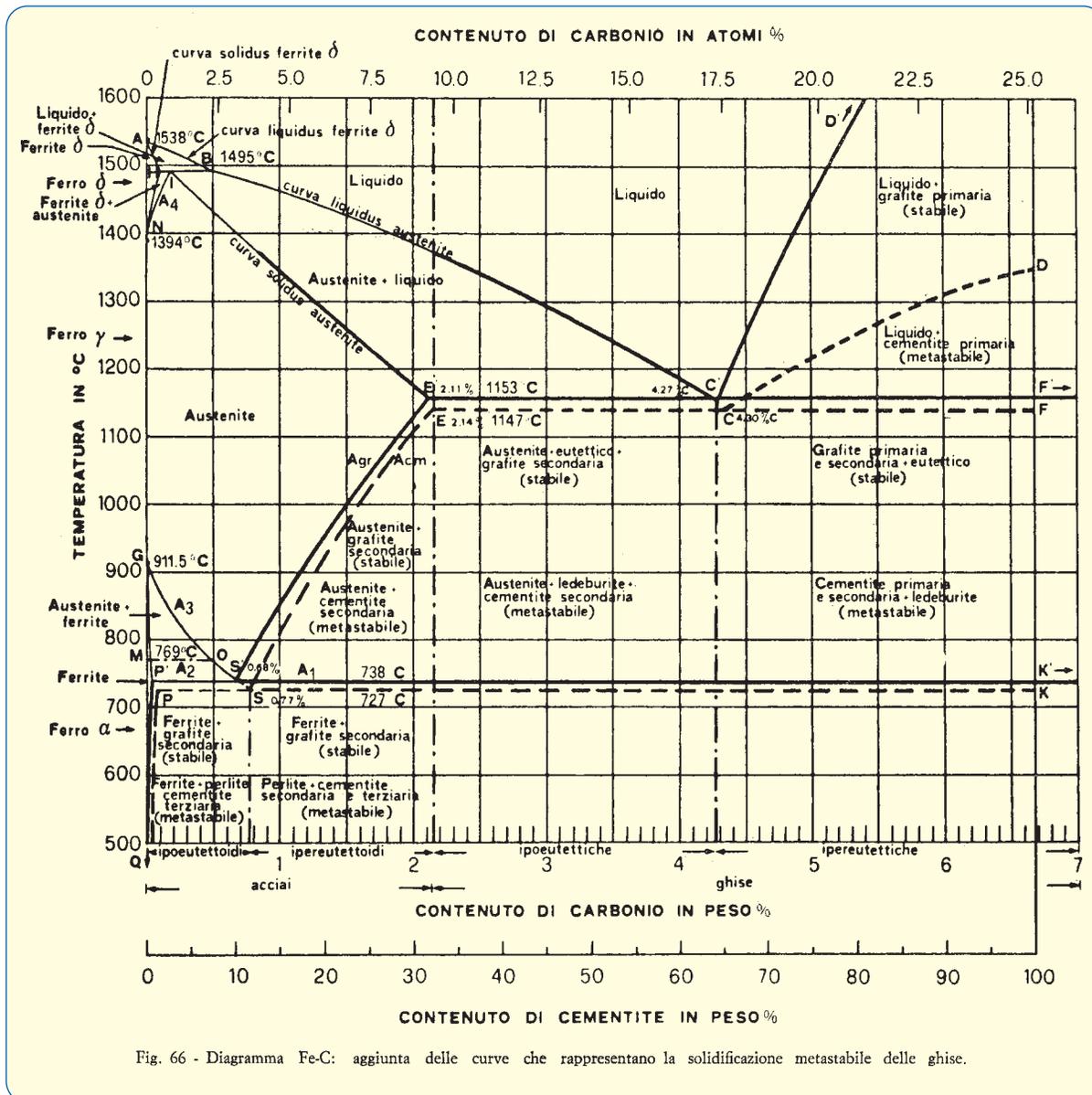
La ghisa, dalla temperatura di 1.153 °C (o di 1.147 °C) sino alla temperatura ambiente, seguirà curve che già conosciamo e che in questo paragrafo ripasseremo semplicemente. Questo ripasso ci permetterà di completare le descrizioni delle fasi presenti nelle ultime regioni da definire. È quanto viene riportato nel diagramma di fig. 67, del quale ci serviremo per la descrizione delle trasformazioni che la ghisa subisce allo stato solido.

Nella fig. 67 risulta evidente l'utilità delle curve segnate in grassetto, all'immediata sinistra (quindi comandano) di una qualsiasi concentrazione di ghisa.

Ripetiamo quanto abbiamo detto al paragrafo relativo all'eutettico; allo stato solido, le trasformazioni che una ghisa subisce riguardano esclusivamente la sua matrice ferrosa.

Per ghise eutettiche, ipoeutettiche ed ipereutettiche, a 1.153 °C (od a 1.147 °C) la matrice ferrosa è costituita da una fase unica: l'austenite (primaria ed eutettica, o solamente eutettica). Tra 1.153 °C (o 1.147 °C) e 738 °C (o 727 °C) la matrice ferrosa, l'austenite, segue la curva E'S' (o la ES). Lungo questa curva si ha al raffreddamento la diminuzione di solubilità della grafite (o della cementite) nell'austenite. Vorrà dire che, raffreddandosi il getto, si avrà la precipitazione, dall'austenite, della *grafite secondaria* (o della *cementite secondaria*), chiamata così per distinguerla da quella primaria e da quella eutettica. La grafite secondaria precipita come un velo più scuro sulla grafite primaria e su quella eutettica (fig. 38).

Giunti a 738 °C (o 727 °C) si ha l'inizio della trasformazione eutettoidica: l'austenite non è più stabile e deve trasformarsi in ferrite liberando la differenza tra il carbonio che essa può disciogliere rispetto alla piccolissima quantità che la ferrite può tenere disciolta in sé, o come grafite (punto S') o come cementite (punto S). Nel primo caso si avrà che la matrice della ghisa si trasformerà in ferrite + ulteriore grafite secondaria che precipiterà su quella preesistente con il risultato glo-



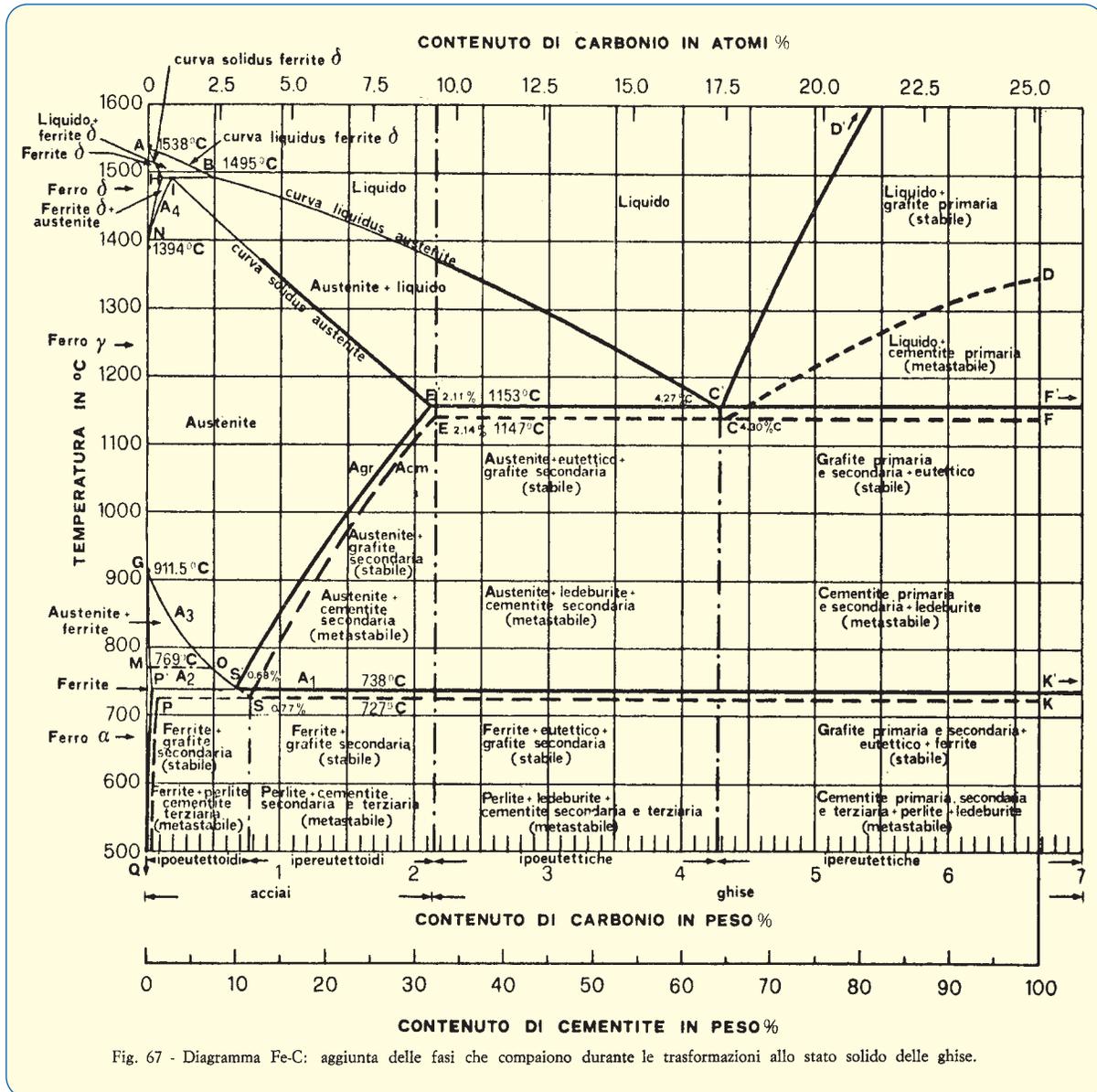
bale di far apparire il getto come costituito da ferrite e grafite (fig. 15). Nel secondo caso la matrice si trasformerà in perlite (ferrite + cementite), con il risultato già mostrato in fig. 45a e b.

Una cosa fondamentale che bisogna comprendere è che una ghisa, che sino all'eutettoide ha seguito le trasformazioni stabili (sempre cioè nel senso della separazione di grafite), a questo punto può benissimo scegliere tra trasformazione stabile e trasformazione metastabile. La sua storia precedente la vincola solo molto marginalmente nelle vicinanze degli aggregati di grafite preesistenti (dove più forte è il richiamo alla formazione di grafite + ferrite). Potremo così avere sia ghise grigie ferritiche, sia ghise grigie perlitiche (o ghise che partecipano di entrambe le strutture).

Nella parte del Capitolo riguardante *Le crisi* vedremo come in presenza di altri elementi, oltre a ferro e car-

bonio, e nel caso di velocità reali di raffreddamento, la possibilità di scelta della matrice finale della ghisa risulti più ampia di quella che possiamo fare sino a questo punto (ferrite o perlite). Si vedranno comparire altre strutture come la troostite, la bainite, la martensite. Potrà accadere anche che venga completamente soppressa la trasformazione eutettoidica, così da avere a temperatura ambiente dei getti austenitici.

Sotto 738 °C (o 727 °C) nelle ghise non succede più nulla di particolarmente importante; come si nota dalle linee marcate, si seguono P'Q o PQ, lungo queste curve si ha la precipitazione delle piccole quantità di grafite secondaria o di cementite terziaria (quest'ultima distinguibile ai bordi dei grani di ferrite, dove provoca un indebolimento delle forze di coesione che li tengono uniti, soprattutto negli acciai) che risultano in sovrappiù nella ferrite mano a mano che essa si raffredda.



Sistemiamo dunque in fig. 67 i nomi delle fasi presenti nelle regioni ultime definite, facendo notare che la ghisa probabilmente a questo punto non farà una netta distinzione tra fasi stabili e metastabili, ma potrà benissimo realizzare la sua struttura partecipando un poco delle une ed un poco delle altre. Un classico esempio sono le ghise grigie perlitiche, le quali alla solidificazione seguono il diagramma stabile ed all'eutettoide quello metastabile.

Per i più pignoli: la costruzione teorica dei diagrammi di stato

All'amico fonditore *di istinto*, al quale come si ricorderà è essenzialmente dedicata questa chiacchierata, consigliamo di saltare a piè pari il paragrafo.

Un diagramma di stato descrive le fasi che sono stabili in corrispondenza di certi valori assunti dai parametri di stato.

Si è già detto che la stabilità delle fasi è dettata dalla termodinamica attraverso l'indicazione del valore (il più negativo possibile) assunto dall'energia libera. Aggiungiamo a ciò le seguenti considerazioni:

- Più fasi sono in equilibrio quando hanno lo stesso valore di energia libera.
- Come per i componenti puri si hanno le energie libere, così per i componenti disciolti in una fase si deve fare riferimento alle energie libere parziali molari, o potenziali chimici:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

μ_0 = potenziale chimico nello stato standard
 a = attività, o concentrazione termodinamicamente attiva, del componente disciolto.

— Il potenziale chimico dello stesso componente in 2 fasi in equilibrio tra di loro, è lo stesso.

È possibile calcolare il potenziale chimico di un componente in una miscela binaria, graficamente, a partire dalle curve di energia libera (fig. 68). Il valore del potenziale chimico del componente A alla concentrazione $x = x_A$ è dato dall'intersezione, in corrispondenza delle asse delle ordinate al 100% A, della tangente alla curva di energia libera nel punto $x = x_A$. Quello del componente B è dato dall'intersezione della stessa tangente al 100% B.

Così la pendenza delle curve di energia libera $\left(\frac{\delta G}{\delta x}\right)$

$x = x_A$ è in relazione con il valore del potenziale chimico μ_A nel punto $x = x_A$, per cui si può scrivere:

$$\mu_A = f \left(\frac{\delta G}{\delta x} \right)_{x = x_A}$$

Se vi sono 2 fasi α e β in equilibrio, il potenziale chimico del componente A deve essere lo stesso nelle 2 fasi; come si può vedere graficamente in fig. 69, questa condizione è soddisfatta solo da una tangente che sia comune a 2 punti delle curve di energia libera delle 2 fasi. In questo caso, infatti, si ha:

$$\mu_A = f \left(\frac{\delta G}{\delta x} \right)_{x = x^{\alpha}} = f \left(\frac{\delta G}{\delta x} \right)_{x = x^{\beta}}$$

$$\mu_B = g \left(\frac{\delta G}{\delta x} \right)_{x = x^{\alpha}} = g \left(\frac{\delta G}{\delta x} \right)_{x = x^{\beta}}$$

$x(\alpha)$ e $x(\beta)$ sono le composizioni delle 2 fasi in equilibrio, ed il tratto comune di tangenti è il tratto in cui esistono in equilibrio le 2 fasi (linea continua).

Costruire i diagrammi di stato con i valori di energia libera, significherà disegnare le curve di energia libera ad una temperatura, stabilire l'involuppo di tratti di curve e di tangenti che hanno i valori più bassi di energia libera e stabilire di conseguenza le fasi presenti. Quindi si ripete lo stesso lavoro per un certo numero di temperature e si costruisce il diagramma di stato come riportato nelle figg. 70 e 71. In queste figure, le parti, che sono risultate più stabili sulle curve di energia libera e sulle tangenti, sono disegnate con tratti continui, mentre quelle meno stabili sono tratteggiate.

Dai diagrammi di stato ricavati alle figg. 70 e 71 è possibile far discendere tutti i tipi di diagrammi di stato che si possono presentare nelle leghe.

I metalli, nelle loro combinazioni o leghe, hanno generalmente una miscibilità completa allo stato liquido come quella riportata nei diagrammi di stato finali delle figg. 70 e 71 (in questi casi si ha anche una miscibilità completa allo stato solido). Allo stato solido, invece, i metalli molto probabilmente avranno delle lacune di miscibilità. Per cui abbinando le curve di miscibilità completa (figg. 70 e 71) con situazioni in cui la immiscibilità allo stato solido cresce progressivamente (figg. 72 e 73) si ottengono gli esempi di tutti i tipi di diagrammi di stato delle leghe.

I diagrammi più complessi, come quello ferro-carbonio, derivano dall'abbinamento della presenza di più strutture cristalline presentabili dai singoli componenti e dotate di andamenti differenti della solubilità (un esempio è riportato nella sequenza di fig. 74). Nelle figg. 72 e 73 sono tratteggiate gli esempi di alcune esercitazioni possibili sui diagrammi rappresentati.

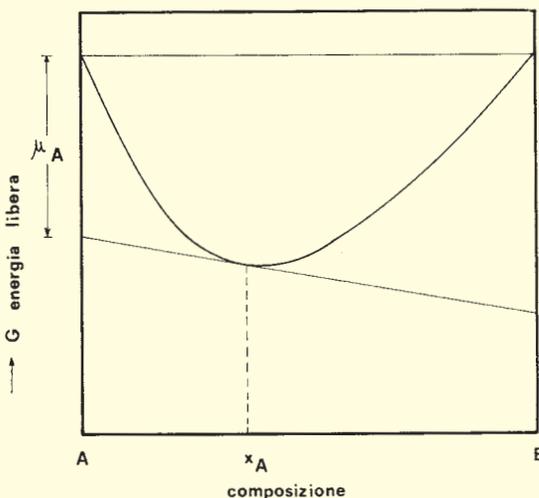


Fig. 68 - Curva di energia libera di una soluzione di componenti A e B e calcolo delle energie libere parziali molari.

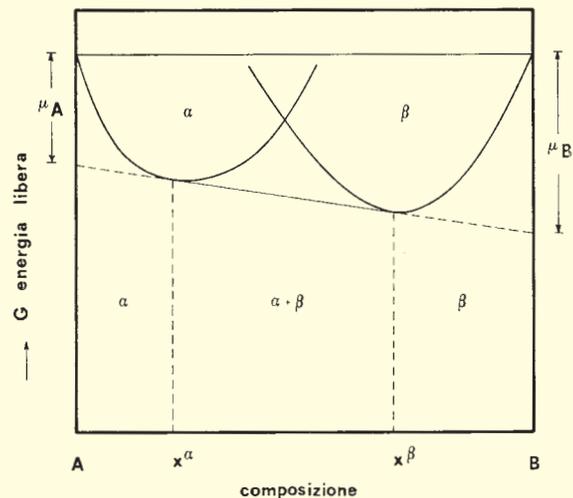


Fig. 69 - Curve di energia libera di due fasi in equilibrio e calcolo delle energie libere parziali molari dei loro componenti.

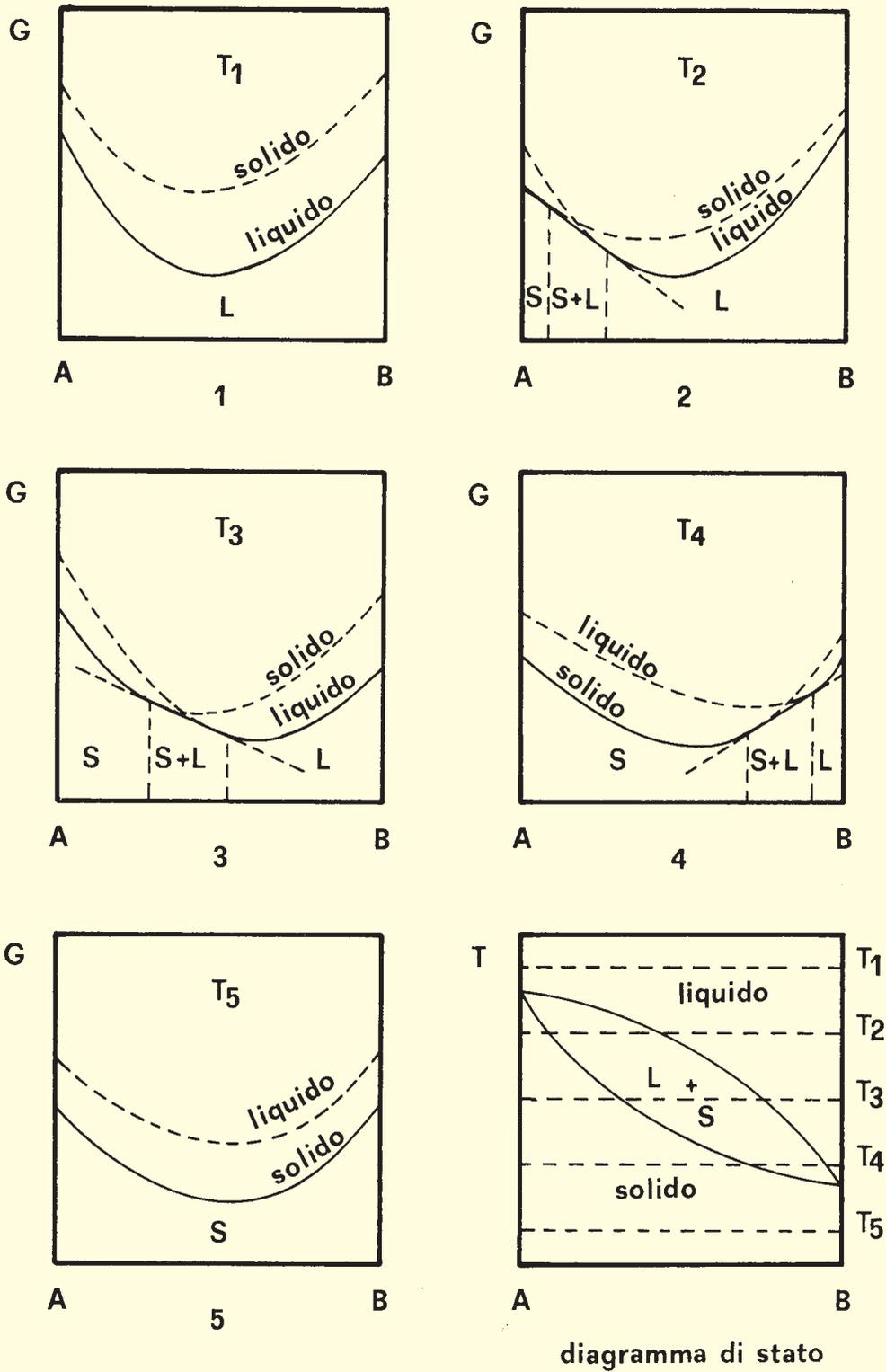


Fig. 70 - Costruzione del diagramma di stato di una lega a completa miscibilità allo stato liquido e solido, a partire dalle curve di energia libera.

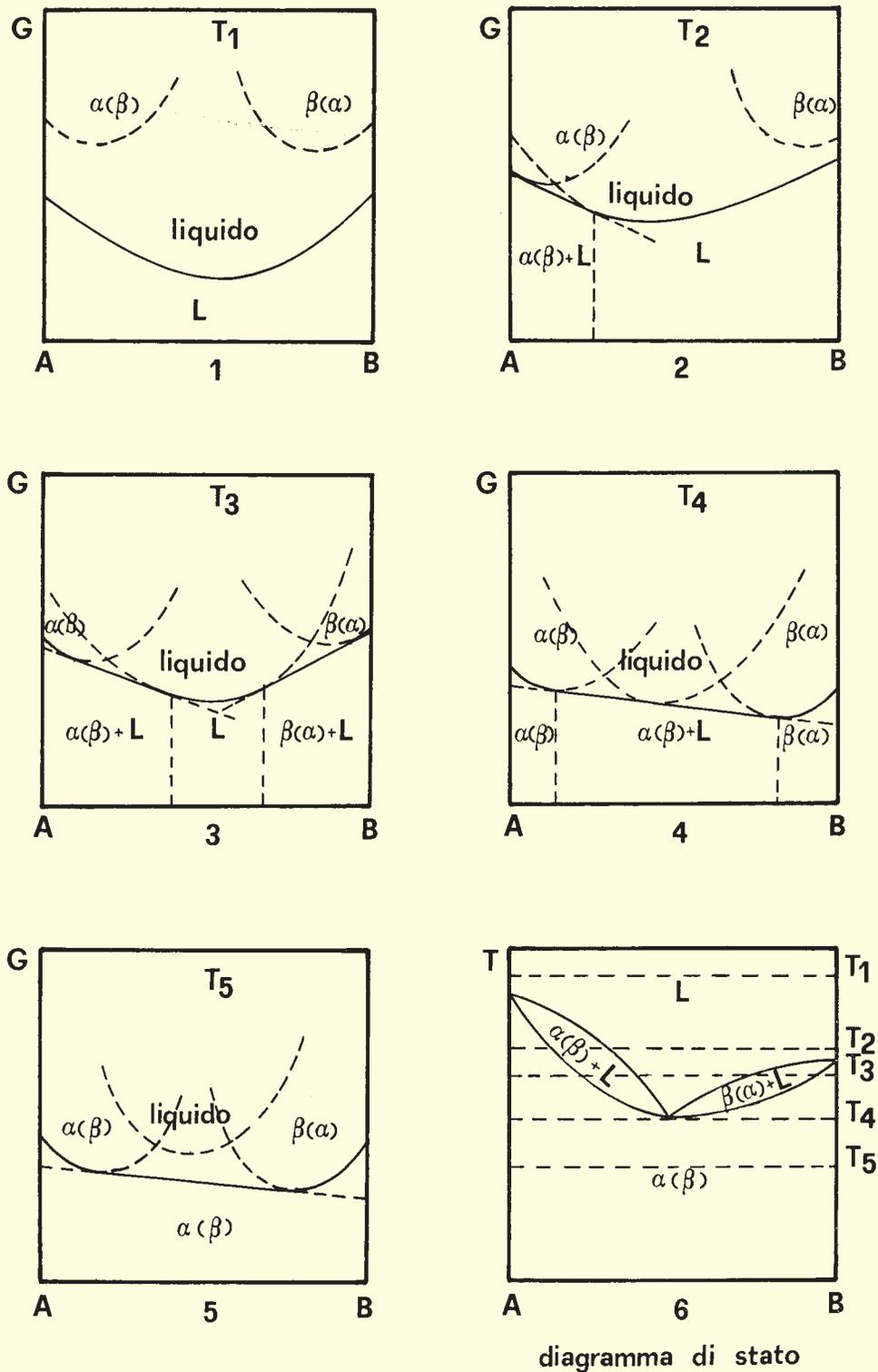
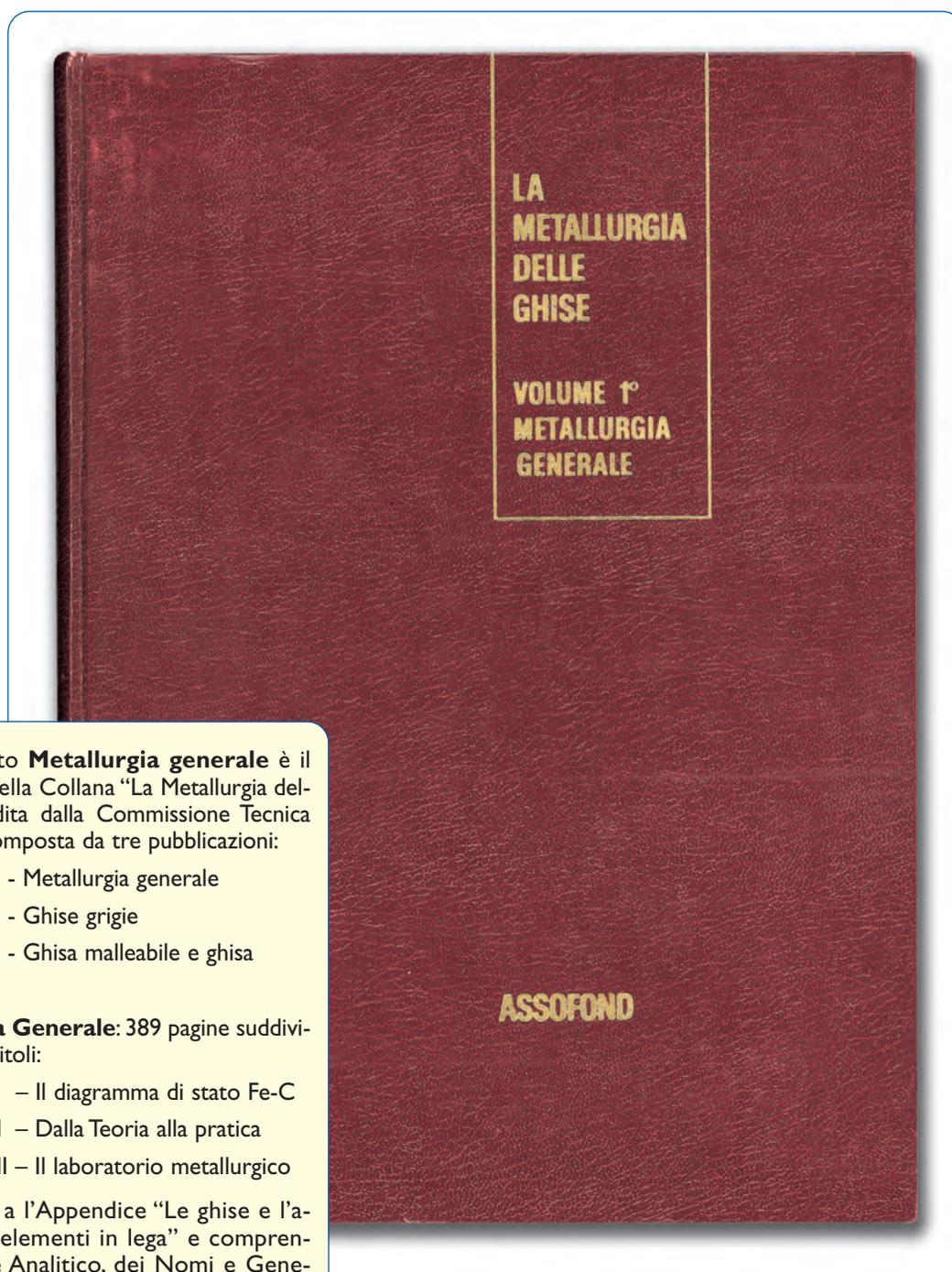


Fig. 71 - Costruzione del diagramma di stato di una lega con minimo nella temperatura di completa miscibilità.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Sesta parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

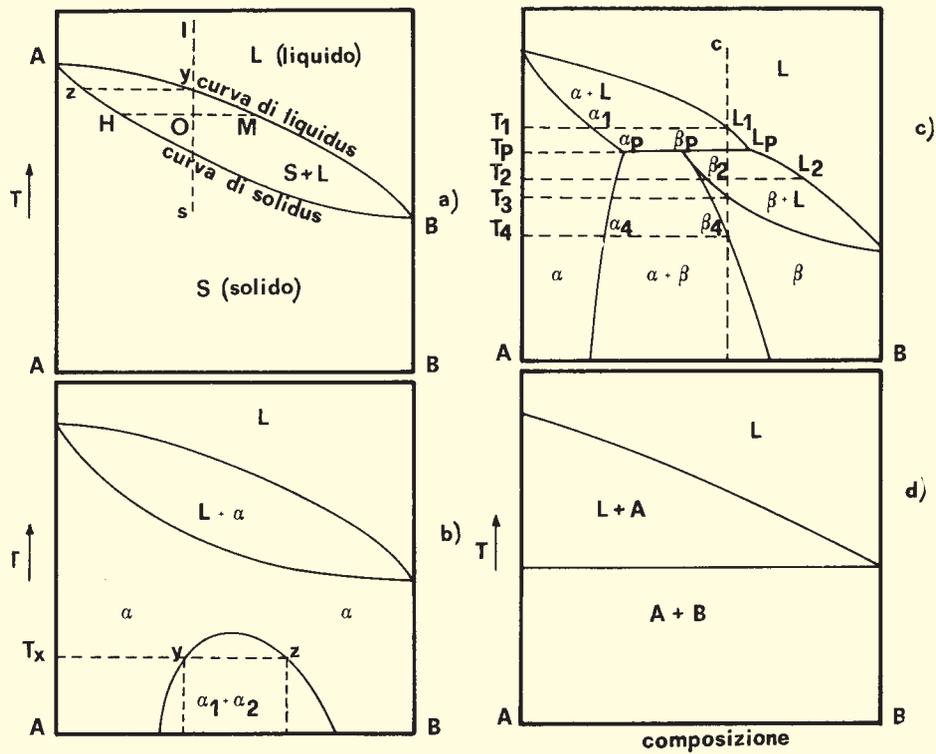


Fig. 72 - Ottenimento di diversi tipi di diagrammi di stato per crescente insolubilità allo stato solido di una lega con completa miscibilità allo stato liquido.

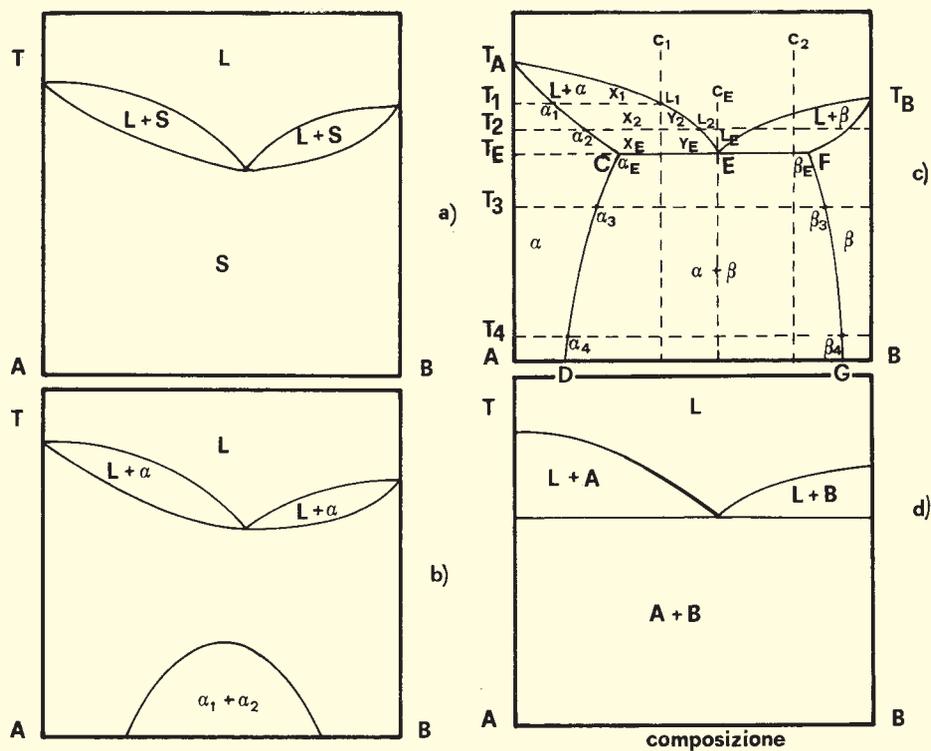


Fig. 73 - Ottenimento di diversi tipi di diagrammi di stato, per crescente insolubilità allo stato solido di una lega con minimo nella temperatura di completa solubilità allo stato liquido.

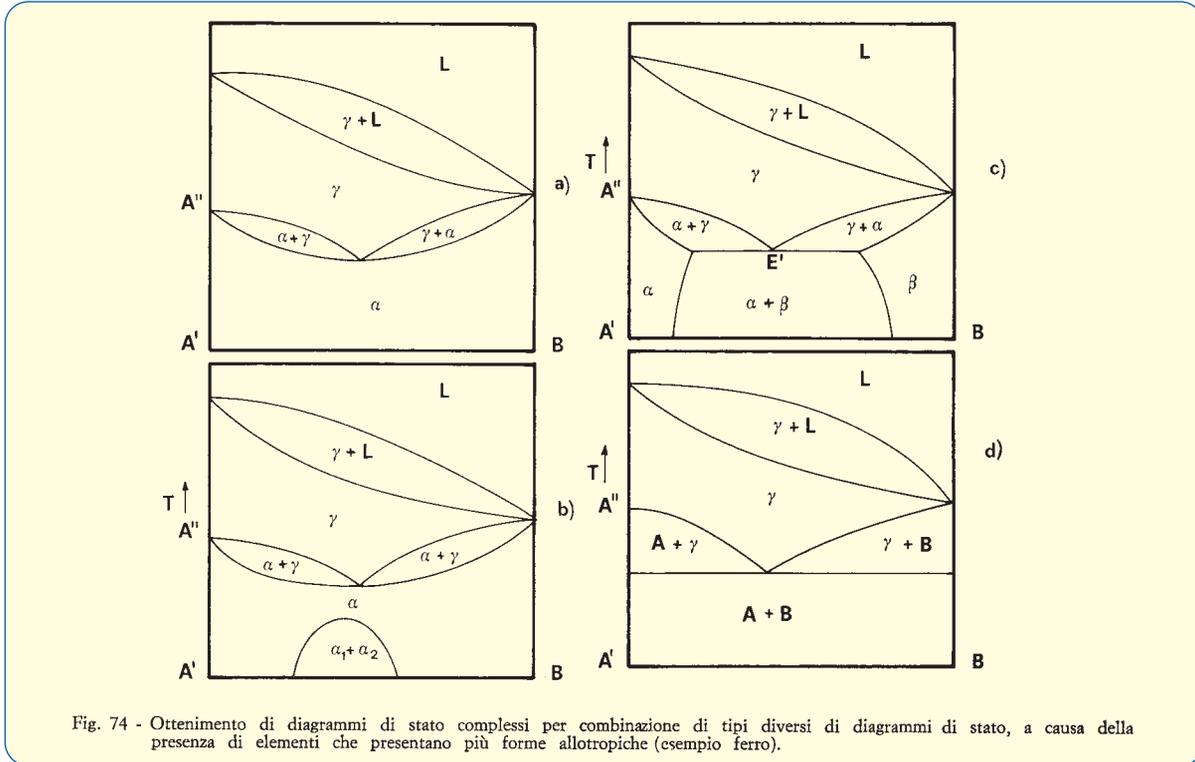


Fig. 74 - Ottenimento di diagrammi di stato complessi per combinazione di tipi diversi di diagrammi di stato, a causa della presenza di elementi che presentano più forme allotropiche (esempio ferro).

Per i più bravi il diagramma di stato riassunto in un'unica figura

Per i più bravi, per coloro che credono cioè di sapere tutto sul diagramma ferro-carbonio, bastano poche parole. Nella Fig. 75 è riassunto tutto quello che abbiamo detto in questa parte del Capitolo.

Emisfero degli acciai

Punto G - Trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ nel ferro puro, è situata a 911,5°C.
Punto N - Trasformazione $\gamma \rightleftharpoons \delta$ nel ferro puro, è situata a 1.394°C.
Punto A - Fusione del ferro δ puro, è situata a 1.538°C.

Curva QP' - Rappresenta la solubilità limite della grafite nella ferrite, ha un massimo situato nel punto P' a 738°C e 0,0206% C. Per concentrazioni di carbonio superiori a quelle indicate da questa curva si ha, alle corrispondenti temperature del diagramma stabile, la precipitazione di *grafite secondaria* dalla ferrite.

Curva QP - Rappresenta la solubilità limite della cementite nella ferrite, ha un massimo nel punto P a 727°C e 0,0218% C. Per concentrazioni di carbonio superiori a quelle indicate da questa curva si ha, alle corrispondenti temperature del diagramma metastabile, la precipitazione di *cementite terziaria* dalla ferrite.

Curva $P'G$ - Rappresenta la solubilità limite del carbonio nella ferrite per temperature superiori a 738°C e la sua concentrazione nella ferrite che si trova in equilibrio con l'austenite durante la trasformazione austenite-ferrite.

Triangolo QPG - Regione di stabilità della soluzione del carbonio nel ferro α : la *ferrite*.

Triangolo PGS - Regione in cui sono in equilibrio la ferrite e l'austenite. La composizione in carbonio della ferrite si legge sulla curva $GP'P$, quella dell'austenite sulla curva $GS'S$.

Curva $S'E'$ - Rappresenta la solubilità limite della grafite nell'austenite. Per concentrazioni di carbonio superiori a quelle indicate da questa curva si ha, alla corrispondente temperatura sul diagramma stabile, la precipitazione di *grafite secondaria* dall'austenite.

Curva SE - Rappresenta la solubilità limite della cementite nell'austenite. Per concentrazioni di carbonio superiori a quelle indicate da questa curva si ha, alla corrispondente temperatura sul diagramma metastabile, la precipitazione di *cementite secondaria* dalla austenite.

Curva $EE'I$ - *Curva di solidus dell'austenite*. Rappresenta la temperatura alla quale inizia a fondere l'austenite, ovvero finisce di solidificare il liquido. Fornisce inoltre la concentrazione dell'austenite solida in equilibrio con il liquido.

Curva NI - Rappresenta la temperatura di inizio trasformazione austenite \rightarrow ferrite δ , ovvero quella di fine trasformazione ferrite $\delta \rightarrow$ austenite. Fornisce inoltre la concentrazione in carbonio della austenite in equilibrio con la ferrite δ , durante la trasformazione austenite \rightleftharpoons ferrite δ .

Punto S' - *Eutettoide stabile*. Rappresenta il punto zerovariante a 738°C e 0,68% C, in cui si ha la trasformazione eutettoica stabile: austenite \rightleftharpoons ferrite + grafite. Anche questa *grafite* è *secondaria*.

Punto S - *Eutettoide metastabile*. Rappresenta il punto zerovariante a 727°C e 0,77% C, in cui si ha la trasformazione eutettoica metastabile: austenite \rightleftharpoons ferrite + cementite. La ferrite e la cementite che si separano quasi contemporaneamente durante questa trasformazione danno luogo ad una struttura metallografica particolare che prende il nome di *perlite*.

Punto I - *Peritettico*. Rappresenta il punto zerovariante a 1.495°C e 0,16% C, in cui si ha la trasformazione peritettica: liquido + ferrite \rightleftharpoons austenite.

Linea $P'K'$ - Campo di concentrazioni interessato dalla trasformazione eutettoica stabile a 738°C.

Linea PK - Campo di concentrazioni interessato dalla trasformazione eutettoica metastabile a 727°C.

Quadrilatero $GSEIN$ - Regione di stabilità della soluzione del carbonio nel ferro γ , l'*austenite*.

Curva NH - Rappresenta la solubilità limite del carbonio nella ferrite δ , ha un massimo nel punto H a 1.495°C e 0,16% C. Fornisce inoltre la composizione della ferrite δ durante la trasformazione ferrite $\delta \rightleftharpoons$ austenite.

Triangolo NHI - Regione in cui sono in equilibrio la ferrite δ e la austenite. La composizione della ferrite δ è data dalla curva NH , quella dell'austenite dalla curva NI .

Curva HA - *Curva di solidus della ferrite δ* . Rappresenta la solubilità limite del carbonio nella ferrite δ oltre i 1.495°C, la temperatura di inizio fusione della ferrite δ , la temperatura di fine solidificazione della stessa e la sua composizione quando è in equilibrio con il liquido.

Triangolo NHA - Regione di stabilità della soluzione del carbonio nel ferro δ , la *ferrite δ* .

Curva AB - *Curva di liquidus della ferrite δ* . Rappresenta la curva di inizio solidificazione, o di fine fusione della ferrite δ . Inoltre fornisce la composizione del liquido in equilibrio con la ferrite δ .

Linea HB - Campo di concentrazioni interessato dalla trasformazione peritettica a 1.495°C.

Triangolo AHB - Regione in cui sono in equilibrio ferrite δ e liquido.

Emisfero delle ghise

Curva BC'C - Curva di liquidus dell'austenite. Rappresenta la curva di inizio solidificazione, o di fine fusione dell'austenite primaria. Fornisce inoltre la concentrazione in carbonio del liquido in equilibrio con il solido.

Quadrilatero HBCE - Regione in cui sono in equilibrio austenite e liquido durante la solidificazione. La composizione dell'austenite in equilibrio è data dalla curva di solidus, quella del liquido dalla curva di liquidus.

Curva C'D' - Curva di liquidus della grafite. Rappresenta l'inizio della solidificazione della grafite primaria; ovvero la curva di solubilità limite della grafite nel liquido.

Curva CD - Rappresenta la temperatura alla quale, nel diagramma metastabile, inizia la solidificazione della cementite primaria. Molti dei dati di questa curva sono costituiti da estrapolazioni teoriche, a causa della decomposizione di Fe₃C.

Triangolo C'F'D' - Regione in cui sono in equilibrio, nel diagramma stabile, liquido e grafite primaria.

Triangolo CFD - Regione in cui sono in equilibrio, nel diagramma metastabile, liquido e cementite primaria.

Punto C' - Eutettico stabile. Rappresenta il punto zerovariante a 1.153 °C e 4,27% C, in cui si ha la trasformazione eutettica stabile: liquido \rightleftharpoons austenite eutettica + grafite eutettica.

Punto C - Eutettico metastabile. Rappresenta il punto zerovariante a 1.147 °C e 4,30% C in cui si ha la trasformazione eutettica metastabile: liquido \rightleftharpoons austenite eutettica + cementite eutettica. La struttura che deriva dalla solidificazione dell'eutettico metastabile prende il nome di ledeburite.

Retta E'CF' - Rappresenta il campo di concentrazioni interessate dalla trasformazione eutettica stabile a 1.153 °C.

Retta ECF - Rappresenta il campo di concentrazioni interessate dalla trasformazione eutettica metastabile a 1.147 °C.

Nota - La differenza tra acciai e ghise consiste nel fatto che negli uni è completamente assente la struttura eutettica, nelle altre è sempre presente. Nel diagramma stabile il confine è al punto E' (2,11% C), nel metastabile è in E (2,14% C). Gli acciai, in funzione del contenuto di carbonio si dividono in: ipoeutetoidici, eutetoidici (0,77% C) ed ipereutetoidici; le ghise si dividono in: ipoeutettiche, eutettiche (4,27% C), ipereutettiche.

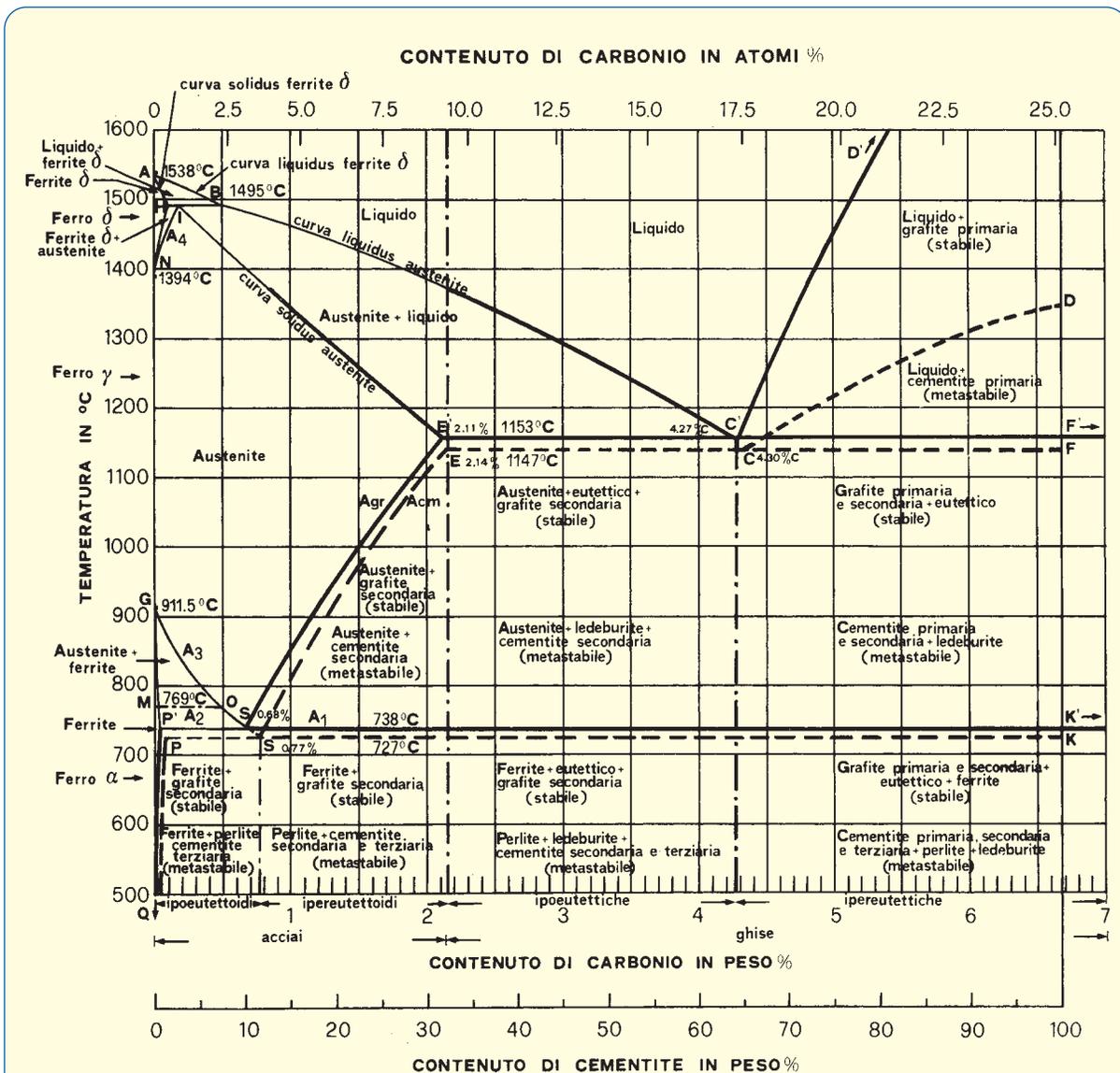


Fig. 75 - Tutto il diagramma di stato Fe-C riassunto in una pagina sola.

LA NASCITA (LA SOLIDIFICAZIONE)

Introduzione

Perché questa parte ha per titolo *La Nascita*? Noi elaboriamo un metallo liquido e con esso riempiamo le forme dalle quali, alla distaffatura, tiriamo fuori un getto solido. All'interno della forma, quando il metallo da liquido passa a solido, avviene la nascita del nostro manufatto: il getto. In questa parte del Capitolo ci occuperemo della solidificazione delle ghise, studieremo quindi la nascita dei getti. Da qui il titolo.

Se la nostra ghisa fosse composta di soli ferro e carbonio, potremmo usare, per descrivere la solidificazione dei getti, le curve del diagramma di stato così come le abbiamo costruite nella parte riguardante *La mappa*. Potremmo, cioè, usare per le ghise grigie le curve BC'D' (solidificazione delle fasi primarie) e E' C' F' (solidificazione dell'eutettico); e per le ghise bianche le curve BCD e ECF.

In realtà le ghise, che noi elaboriamo, hanno, oltre a ferro e carbonio, svariati altri elementi; per cui dovremo per prima cosa studiare la maniera di costruire le curve BC'D' e E'C'F', oppure le curve BCD e ECF, per qualsivoglia composizione della nostra ghisa. È quanto appunto faremo nei primi paragrafi di questa parte, sempre riferendoci alle condizioni ideali di lentissimi raffreddamenti e riscaldamenti.

Ottenuto ciò, il passo successivo (e definitivo per la solidificazione) sarà quello di indagare sulle condizioni in cui avviene in condizioni reali, nelle nostre forme (velocità finite di raffreddamento) e nelle nostre ghise (presenza di tutti i possibili elementi, oltre a ferro e carbonio), la nascita dei getti solidi. Tra l'altro vedremo allora che, come per far nascere un albero od una pianticella di grano o un uomo occorre un seme, così anche per far nascere un getto di ghisa occorreranno dei semi o nuclei. Questi semi potranno essere autogenerati o potranno essere aggiunti dall'esterno (inoculazione).

Poiché questo primo volume della collana *La metallurgia delle ghise* è dedicato alle ghise grigie lamellari, ed essendo i getti di questo tipo costituiti per lo più (tranne le lingottiere) da ghise ipoeutettiche, ad esse andrà gran parte della nostra attenzione.

Un getto di ghisa ipoeutettica, come ormai si sarebbe dovuto capire, è costituito da strutture che derivano dalla solidificazione di 2 capostipiti: l'austenite e l'eutettico. Centreremo, quindi, il nostro tiro soprattutto sui meccanismi che stanno alla base della solidificazione della austenite primaria e su quelli che stanno alla base della solidificazione dell'eutettico, sia esso stabile che metastabile. Faremo un breve cenno alla solidificazione della grafite e della cementite primarie. Non parleremo, ovviamente, della sferoidizzazione della grafite perché di questo si tratterà in un successivo Volume.

Dobbiamo a questo punto, per onestà, fare una precisazione che va considerata attentamente.

Mentre per la materia trattata nei primi paragrafi, azione dei vari elementi sulle curve del diagramma di stato, i chimico-fisici sono riusciti a giungere ad indicazioni abbastanza concrete (soprattutto per ciò che riguarda la curva BC'D') anche se dotate (per la complessità del problema) di alcune necessarie approssimazioni; per

quello che riguarda l'argomento centrale di questa parte, la solidificazione dell'austenite primaria e dell'eutettico, pochissime sono le verità che ad un esame non superficiale possono considerarsi definitivamente come tali.

Ci si potrà stupire di questa affermazione e, soprattutto pensando ad una serie di meccanismi acriticamente accettati, la si potrà attribuire ad una non perfetta conoscenza dell'argomento da parte di chi scrive. Purtroppo, e nessuno più di noi è dispiaciuto nel doverlo dire, non è così.

Per la descrizione della solidificazione delle ghise si accettano alcuni schemi che hanno portato (ma più spesso ne sono conseguenza) a pratiche operative ben definite che permettono di produrre i getti nella migliore maniera. In realtà le cose stanno all'incirca così: i fonditori sanno produrre, attraverso l'affinamento di una pratica operativa, ottimi getti; gli scienziati non sanno ancora esattamente quali sono i meccanismi implicati nella loro nascita. Rimane, quindi, il dubbio che, se questi meccanismi fossero esattamente noti, si potrebbero produrre getti ancora migliori o, almeno, gli stessi getti in condizioni più economiche.

Un esempio? La ghisa sferoidale si produce da 25 anni, ma ancora oggi non si conosce quale sia il meccanismo che porta alla sferoidizzazione della grafite (non si dica che di meccanismi ne circolano almeno 20, perché proprio questo sta a dimostrare che quello giusto è ancora di là da venire). Il non conoscere il meccanismo della sferoidizzazione comporta l'incertezza nella spiegazione di alcuni fenomeni caratteristici delle ghise sferoidali e l'impossibilità di affermare che non esista un metodo più semplice per la loro produzione.

Lo stesso, più o meno, accade nel caso della seminazione (o inoculazione) della ghisa grigia lamellare; e, ancora, nel caso dell'affermare che sia proprio la forma lamellare, e non per esempio a fili, l'aspetto migliore assumibile dalla grafite eutettica interconnessa.

Queste, naturalmente, sono opinioni personali e quindi confutabili se non, addirittura, ribaltabili.

La nostra convinzione è che, nel campo della solidificazione della ghisa, è più facile credere che vi sia una serie di schemi validi quando la conoscenza dell'argomento non ha raggiunto certi livelli di approfondimento; oltre questi livelli ci si accorge, abbastanza drammaticamente, come le nostre conoscenze si stiano muovendo appena appena dal punto zero.

Se ci si pensa, il problema dell'esistenza di Dio deve probabilmente travagliare molto di più canuti teologi dopo decenni e decenni di studi e meditazioni, che non l'uomo semplice che crede perché al mattino vede sorgere il sole e palpitare la vita nel mondo che lo circonda.

Non è nostra intenzione, con questa parte del Capitolo, far diventare tutti travagliati teologi della ghisa. Non ce la sentiamo neppure, però, di fornire un catechismo valido per aborigeni. Per cui, cercheremo di mettere le basi per consentire una visione moderna della solidificazione della ghisa. Basi dalle quali, chi poi lo vorrà, approfondendo gli studi, potrà diventare un vero esperto della ghisa.



L'impegno che, comunque, cercheremo di mettere sarà quello di non confondere le idee a nessuno. Sarebbe troppo triste se alla fine di questa parte qualcuno dovesse ammettere: prima avevo poche idee ma chiare, adesso ne ho tante ma confuse. Sarebbe triste soprattutto per noi che siamo coscienti che sia le *poche* che le *tante* non sono delle *verità assolute*. Si prenda quindi il nostro sforzo come un onesto tentativo di ricerca della verità.

Questa parte troverà il suo giusto completamento nell'Appendice che verrà inserita al termine del I Volume. In questa Appendice saranno riportati, in ordine alfabetico, tutti gli elementi che si possono trovare nelle ghise. Per ogni elemento è spiegata l'azione che esso svolge alla solidificazione e durante le trasformazioni allo stato solido.

Questo elenco degli elementi e delle loro azioni sulle ghise è affrontato da un punto di vista generale, di base, e non specifico, perché sotto quest'ultimo punto di vista, come altri argomenti del primo Capitolo, sarà affrontato nel successivo Volume a carattere pratico. In sintesi: nel I Capitolo si fanno le parole, negli altri Capitoli e nei successivi Volumi si fanno i fatti, cioè i getti.

Quando si aggiunge il sale alle leghe ferro-carbonio

All'inizio abbiamo detto che le ghise sono un manicaretto costituito essenzialmente da ferro e carbonio. Questo manicaretto, come qualsiasi altro, senza un po' di *sapori* risulterebbe estremamente insipido, quasi immangiabile.

Come nella buona cucina qualsiasi ingrediente ha una sua funzione ben precisa, così nelle ghise, qualsiasi elemento aggiunto ha un suo scopo specifico.

Come nella confezione dei cibi, anche nelle ghise, oltre agli elementi volutamente aggiunti ve ne sono alcuni che derivano, spesso come indesiderata eredità, dalle materie prime usate in partenza. La carne, che usiamo per fare il brodo, ha del grasso e, per quanto cercheremo di eliminarlo in partenza, alla fine ne troveremo sempre un poco che galleggia nel consommé. Se i nostri commensali hanno, per loro necessità, desiderio di sorbirsi un brodo molto magro, cercheremo di togliere il grasso venuto in superficie.

Così i pani ed il coke impiegati per fondere la nostra ghisa avranno degli elementi che potremmo non desiderare, almeno in certi tenori (zolfo e fosforo per esempio). Potremo sempre, a fusione avvenuta, ridurre il tenore degli elementi indesiderati; questo dopo aver già fatto una cernita nella scelta delle carni, pardon, dei materiali di partenza.

Diciamo quindi che nelle ghise, oltre a ferro e carbonio, vi sono altri elementi che possiamo dividere in 2 classi: *ereditari* ed aggiunti volutamente. Comunque, ai fini dell'azione di questi elementi sulle curve del diagramma di stato, entrambe le classi si comportano alla stessa maniera e per ciò vanno entrambe tenute in considerazione.

Abbiamo visto, nella parte riguardante *La mappa*, che il ferro puro, in funzione della temperatura, aveva alcune particolari trasformazioni. L'aggiunta del carbonio al ferro ha provocato tutta una serie di spostamenti nelle temperature di trasformazione del ferro puro, portando alle curve del diagramma di stato ferro-carbonio nella forma che ci è nota. Per esempio il ferro puro fonde a 1.538 °C, se gli aggiungiamo il 4,27% C, il punto di fusione si abbassa addirittura a 1.153 °C.

Da tutto questo si arguisce che, come il carbonio, ogni altro elemento del sistema periodico provocherà, a modo suo, dei cambiamenti nelle *abitudini* del ferro puro. Per descrivere, attraverso un diagramma, il comportamento delle ghise, dovremmo cominciare a conoscere svariati diagrammi Fe-elemento X. E non avremmo ottenuto ancora un bel niente, perché dovremmo conoscere l'azione di tutta una serie di elementi X_i sul diagramma Fe-C, per sapere esattamente cosa accade nelle ghise.

Ci sarà qualcuno che dirà: e che ci vuole! Va bene, proviamo con un solo elemento: il cromo, per esempio.

Quando si hanno 2 soli elementi, la concentrazione della lega può essere univocamente rappresentata come una sola variabile sul diagramma di stato ed occupa quindi, durante le sue variazioni, un solo asse: le ascisse. Se diciamo, in una lega binaria Fe-X, che la concentrazione del ferro è pari a 95%, siamo automaticamente certi di avere in lega il 5% dell'altro elemento. Se gli elementi sono 3, con la conoscenza della concentrazione di uno solo di essi, non sappiamo assolutamente nulla circa la concentrazione degli altri 2. Non basta più una linea per descrivere univocamente la variabile concentrazione; occorre un piano, le cui dimensioni (lunghezza e larghezza) sono relative alle concentrazioni di 2 dei 3 elementi (la concentrazione del terzo è così automaticamente nota, facendo il complemento a 100 della somma delle altre 2).

Dal piano che descrive le concentrazioni, per ottenere il diagramma di stato, dovremo far salire una perpendicolare che ci fornisca la variazione della temperatura. Ne risulta così un diagramma non più piano (2 dimensioni), ma spaziale (3 dimensioni). Questo diagramma spaziale può essere ancora rappresentato, con opportuni giochi prospettici, sul piano di un foglio. È quanto facciamo in fig. 76, per il sistema Fe-C-Cr.

Come si vede, è abbastanza difficile capirci qualcosa. E questo è niente. Nelle ghise ci son ben più di 3 elementi. Mettiamoci però l'animo in pace, già con 4 elementi avremmo bisogno di uno spazio a 4 dimensioni per rappresentare l'eventuale diagramma. Lo spazio a 4 dimensioni è un qualcosa che sulla nostra terra ancora non esiste.

Si chiederà qualcuno: chi ce l'ha fatto fare allora a studiare il diagramma ferro-carbonio se, per descrivere le ghise, è praticamente inservibile?

Calma, è giunto il momento di fare ricorso a quegli *acchiappanuvole* che sono i chimico-fisici esperti di termodinamica.

Se riusciremo a vedere le nostre ghise come loro vedono le soluzioni diluite, potremo forse dire di aver trovato la chiave per descrivere su un piano lo spazio a 100 dimensioni.



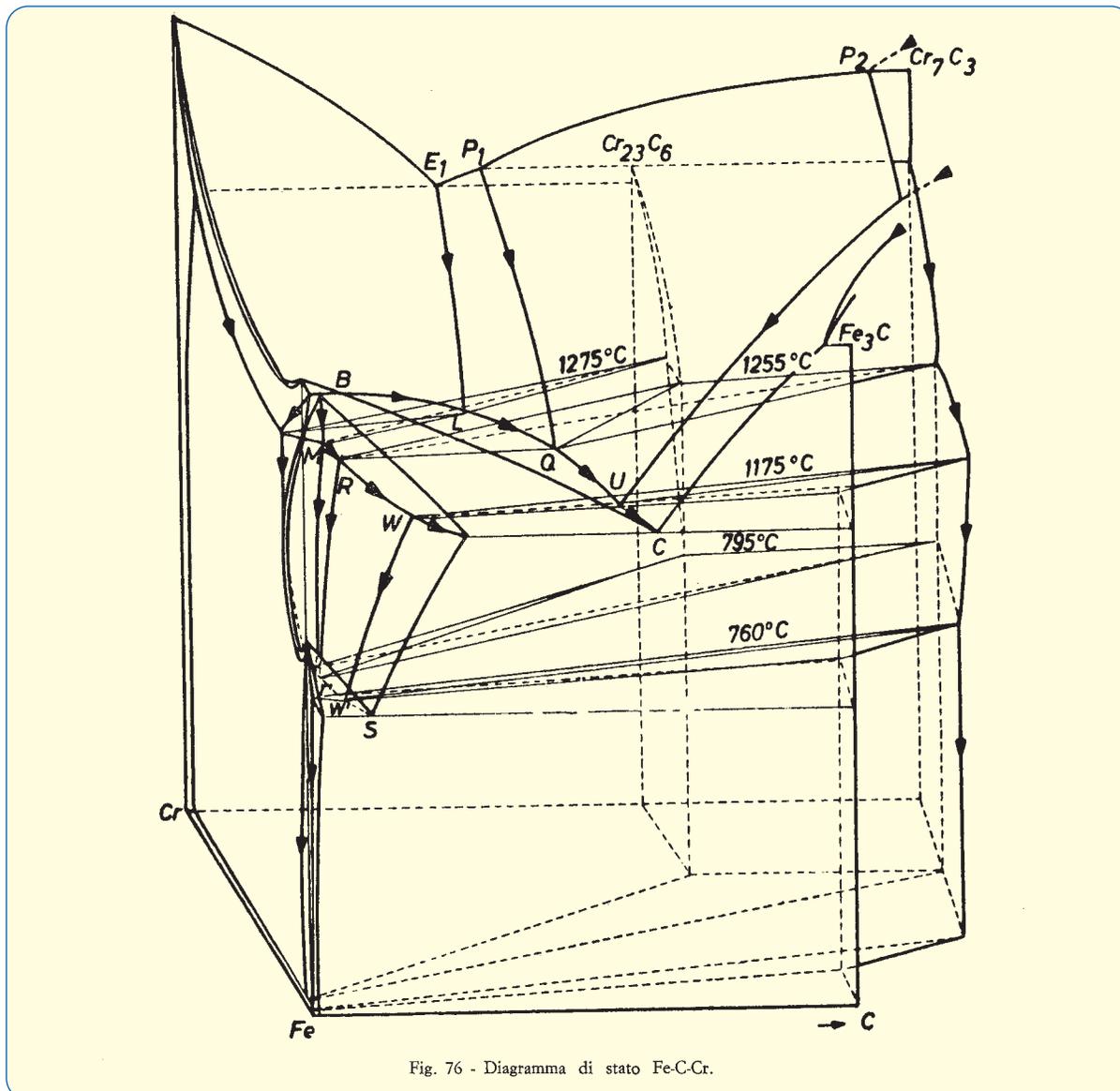


Fig. 76 - Diagramma di stato Fe-C-Cr.

La ghisa vista con gli occhiali del chimico-fisico

In genere i chimico-fisici hanno gli occhiali (i maligni dicono per dormire meglio durante le ore di lavoro). Sottraiamo gli occhiali ad uno di essi e vediamo un poco come lui vede la materia o, tanto per iniziare, la nostra ghisa liquida.

Approfittando della luminosità della siviera piena di ghisa liquida, cominciamo a vedere qualcosa. Dunque, ci sono tanti atomi con la scritta Fe ricamata sulla maglietta, i quali vanno a braccetto con atomi che hanno la scritta Si, P, Al, Ni, Cu; ci sono quindi atomi con la scritta C che vanno a braccetto con atomi aventi le sigle Cr, Ti, Mn, Mo... tanto per dire solo i simboli dei più numerosi. Non vediamo nient'altro. Non ci abbiamo capito niente.

Approfittiamo, però, del fatto che sta passando la donna delle pulizie per farle mettere gli occhiali e per chiederle se quello spettacolo a lei dice qualcosa; e ciò anche in vista del fatto che lei è un'esperta di soluzioni di quiz e rebus durante le ore di lavoro ed è una pro-

fonda conoscitrice della psicologia dei tipi più strani che popolano i laboratori.

Ecco il discorso che ci ha fatto la donna delle pulizie, dopo aver visto la ghisa liquida con gli occhiali sottratti al chimico-fisico. Riferiamo tal quale, ambasciatore, ecc.

Ma è tutto evidente, dice la donna delle pulizie, lapalissiano addirittura. Basta tener presente come ragionate voi e come ragiona il chimico-fisico. Per esempio, se viaggiate su un tram affollato, voi dite: mamma mia che calca!! Il chimico-fisico non farà mai un ragionamento simile, lui dirà piuttosto: che basso coefficiente di attività in questo tramvai!!

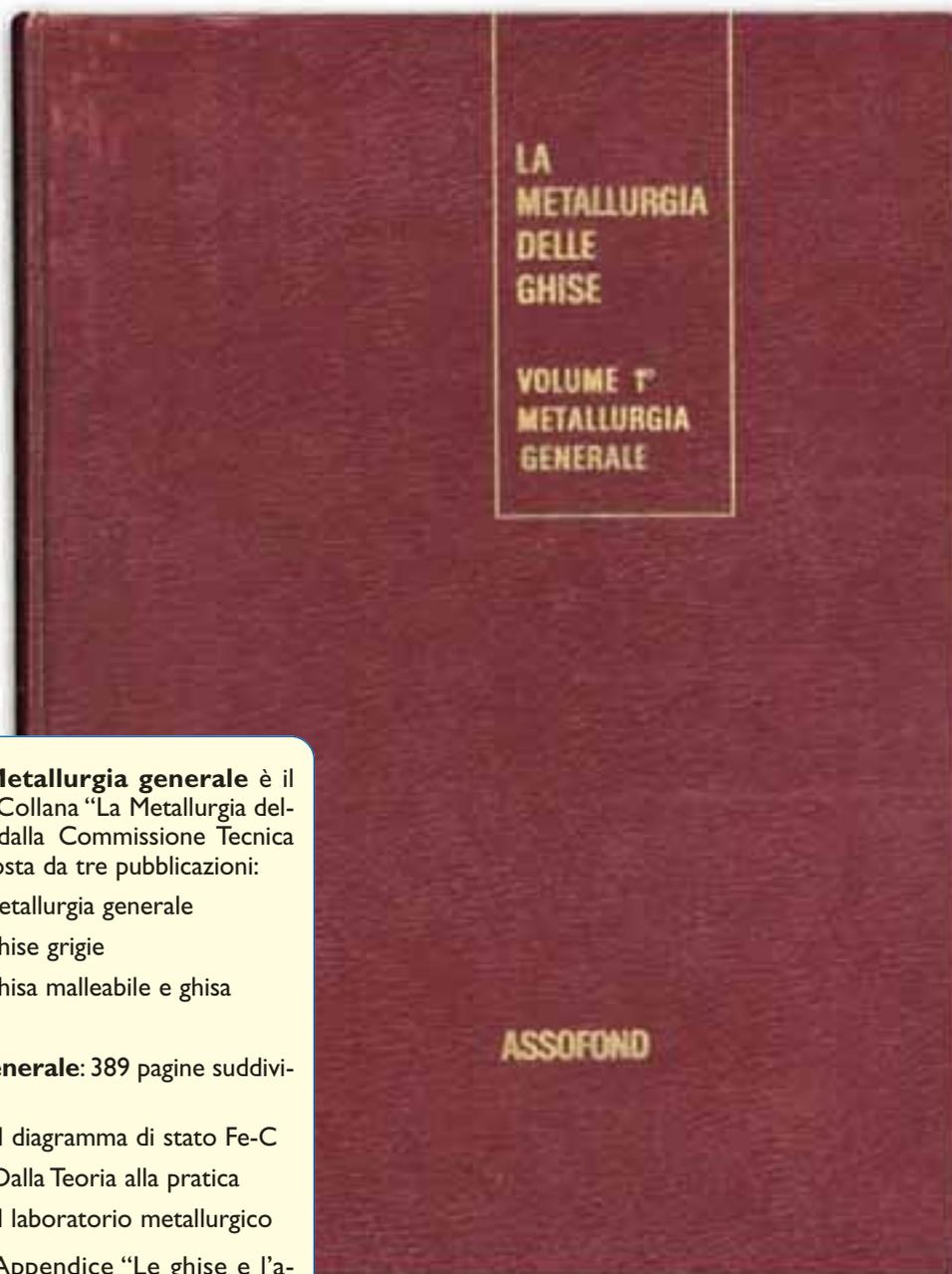
Se mettete il 4% di carbonio in una ghisa, voi cosa dite? È ovvio: la mia ghisa ha una concentrazione in carbonio pari al 4%. Il chimico-fisico questo non lo dirà mai. Per lui la parola concentrazione non esiste, lui parlerà sempre e solo di *attività*.

Cosa è l'attività? È una concentrazione termodinamicamente attiva. Come? Ne sapete quanto prima? Bene, chiariamo il concetto.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Settima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

Prendiamo un attimo il diagramma Fe-C di fig. 75. Si abbia una ghisa al 5% C. Questa ghisa, a 1.440 °C circa, dovrebbe cominciare a far precipitare della grafite primaria. Cioè quegli atomi di carbonio, che costituiscono il 5% C, dovrebbero cominciare ad unirsi per dare luogo a grafite. In realtà non tutti gli atomi di carbonio presenti hanno la stessa voglia di lavorare, ci sono tra loro degli sfaticati che abbassano la capacità media a svolgere le eventuali *attività* che si richiedono in corrispondenza di determinati valori assunti dai parametri di stato. Il risultato è che la concentrazione attiva degli atomi di carbonio è inferiore al 5%. Questa concentrazione attiva, che è un dato irrealistico che serve a misurare la capacità a lavorare di un gruppo di individui, in termodinamica si chiama *attività*.

Facciamo un esempio molto semplice: prendiamo 10 uomini normali, diciamo che in 1 h riescono a scaricare 100 q di sabbia e scegliamo questo dato come valore di riferimento per rappresentare il caso in cui non esiste alcun vincolo al potenziale lavorativo della squadra di 10 uomini. Supponiamo adesso di legare ad ognuno dei 10 uomini il braccio sinistro. In queste condizioni la nostra squadra, in 1 h, scarica solo 40 q di sabbia. La loro attività, rapportata a quella standard, è in questo caso pari a $40/100 = 0,4$. Leghiamo un braccio ed una gamba a ciascuno, la quantità scaricata è ora pari a 20 q, l'attività è cioè divenuta 0,2.

Si è capito il giochetto dell'attività? Non se ne vede il collegamento con la ghisa? Va bene, ora specificiamo.

Abbiamo detto che i componenti base di una ghisa sono ferro e carbonio. Quando i 2 elementi sono soli, il carbonio ha una data attività (dipende dalla libertà di movimenti che gli lascia il ferro) che, alle varie temperature e concentrazioni, lo ha portato a realizzare le curve del diagramma ferro-carbonio così come le conosciamo. Per esempio con 5% C, in una lega Fe-C, la grafite primaria inizia a solidificare a 1.440 °C. Aggiungiamo ora un altro elemento, per esempio il silicio; con gli occhiali del chimico-fisico abbiamo visto che il silicio va a braccetto con il ferro. Cosa vuol dire? È evidente: il ferro risulterà un poco bloccato nei suoi movimenti; il che comporta che il carbonio, in presenza del silicio che tiene per un braccio il ferro, viene a trovarsi più libero nei suoi movimenti, ovvero, nello svolgere le sue *attività* che erano parzialmente da lui ostacolate.

Supponiamo di aver aggiunto 1% Si alla nostra lega con 5% C che si trova allo stato liquido. Il carbonio è ora più attivo e quindi, al raffreddamento, invece che iniziare la sua solidificazione a 1.440 °C, è in grado di iniziarla molto prima: esattamente a 1.560 °C.

Se andiamo a quantizzare ancora meglio questo fenomeno, vediamo che, in presenza di 1% Si, tutto procede sulla curva C'D' del diagramma di stato Fe-C come se, invece della concentrazione reale del 5% C, avessimo una equivalente concentrazione attiva pari a 5,33% C.

È cambiata la concentrazione del carbonio? No, è cambiata la sua attività termodinamica che in realtà è la grandezza che agisce nel determinare il valore della energia libera relativa alla trasformazione in esame. In presenza di silicio che va parzialmente a bloccare i movimenti del ferro, il carbonio è più attivo e fa diventare negativa l'energia libera di precipitazione della grafite molto prima di 1.440 °C, esattamente a 1.560 °C.

Allora, se per ogni elemento presente nelle ghise calcoliamo l'influenza che esso ha sulla concentrazione attiva del carbonio, potremo sempre mantenere il nostro diagramma Fe-C così come lo conosciamo; entreremo però in esso, per usarlo, non più con i valori di concentrazione reale del carbonio, ma con i suoi valori di concentrazione attiva. Questa concentrazione attiva del carbonio, che equivale alla sua concentrazione reale addizionata (con il proprio segno) dell'azione su di esso svolta da ciascun elemento presente nella ghisa, in fonderia si chiama *carbonio equivalente*.

La donna delle pulizie continuerebbe ancora a parlare, ma noi ormai stiamo correndo dal chimico-fisico per chiedergli se, volesse il cielo, lui o qualche suo collega ha già calcolato, per tutti gli elementi e per ognuna delle curve del diagramma di stato, i fattori moltiplicativi delle percentuali di elementi presenti che ci permettano di calcolare il carbonio equivalente.

La rivincita del chimico-fisico

D'accordo, riprende il chimico-fisico, qualcosa per voi, pigri utenti di diagrammi di stato, l'abbiamo fatta. Ovviamente, però, il trucchetto del carbonio equivalente, di cui oramai siete partecipi, non risolve il problema per tutte le linee del diagramma di stato. Per esempio, le linee orizzontali (come quelle della trasformazione eutettica e di quella eutettoidica), pur cambiando di temperatura con l'aggiunta di altri elementi, non ricaveranno alcun contributo grafico dal concetto di carbonio equivalente. Entrare, infatti, su una linea orizzontale con una concentrazione piuttosto che con un'altra, non fa cambiare temperatura alla trasformazione che essa rappresenta. Per queste linee orizzontali vi darò, quindi, delle equazioni a parte [6] [7].

Per le linee non orizzontali, invece, il concetto di carbonio equivalente può essere veramente utile al fine di far valere il diagramma Fe-C anche nel caso della presenza di un qualsivoglia numero di altri elementi. Vediamo innanzitutto quali sono le linee non orizzontali che interessano le ghise:

- a - Linea BC': solidificazione dell'austenite primaria.
- b - Linea C'D': solidificazione della grafite primaria.
- c - Linea CD: solidificazione della cementite primaria.
- e - Linea IE': fine solidificazione dell'austenite primaria.
- f - Linea E'S': saturazione dell'austenite in grafite.
- g - Linea ES: saturazione dell'austenite in cementite.
- h - Linea P'Q: saturazione della ferrite in grafite.
- i - Linea PQ: saturazione della ferrite in cementite.

Nei casi a), b) e c) abbiamo come stato iniziale una lega completamente liquida che inizia a solidificare. In tutti gli altri casi abbiamo delle trasformazioni allo stato solido. Ebbene, bisogna tener presente che i nostri occhiali sino ad oggi sono riusciti a vedere meglio attraverso i liquidi che non attraverso i solidi. Comunque l'argomento stato solido lo affronteremo meglio nella parte del Capitolo riguardante *Le crisi*.

Restiamo per ora nel campo della solidificazione dove, come dicevo, le nostre esplorazioni sono andate più a fondo. Possiamo dire che della trasformazione BC' e della trasformazione C'D' sappiamo ormai tutto. Della trasformazione CD sappiamo poco, perché la cementite ci si decompone sotto gli occhi, prima di fondere.

Nel caso del complesso delle curve di solidificazione primaria stabile, BC'D', noi chimico-fisici, sperimentando o calcolando, abbiamo determinato l'azione che ogni elemento del sistema periodico svolge sul carbonio presente nel ferro liquido. I risultati di questo lavoro sono riassunti in tab. XIII. Per punizione, però, non ve la spiego, dovrete quindi individuarne da soli il significato e l'utilità. Per punizione, perché in questi anni mi avete fatto soffrire troppo chiamandomi *acchiappanuvole*. E così dicendo si ripiega triste sulle sue carte e riprende a manovrare la sua energia libera.

Dunque dobbiamo capire la tab. XIII. Coraggio e mettiamoci all'opera.

La prima colonna, periodo, si riferisce alla suddivisione secondo la quale sono riportati gli elementi nel sistema periodico. Ha importanza marginale, così come il numero atomico della seconda colonna che rappresenta il numero di cariche di egual segno presenti in ogni atomo. Nella terza colonna, d'accordo, abbiamo i simboli chimici dei diversi elementi. Nella quarta e quinta colonna sono riportati dei numeretti, preceduti dal segno + o dal segno -, che corrispondono al simbolo m' . La quarta colonna, più esattamente, riporta i valori sperimentali di m' , valori cioè che il chimico-fisico avrà determinato rimescolando nelle siviere di ghisa liquida. La quinta colonna riporta, invece, i valori teorici di m' , valori cioè che il chimico-fisico si è calcolato dormendo a tavolino. Nella sesta colonna abbiamo i campi di validità dei valori sperimentali di m' . Ci consola il fatto che questi campi di validità sono estesi ad intervalli di concentrazione abbastanza ampi, tali da comprendere le normali composizioni delle ghise.

Il problema, che dobbiamo risolvere, è quello di sapere cosa significa la grandezza m' e che valore hanno i segni + e -. A tale proposito ci viene in aiuto la formuletta riportata all'inizio della tab. XIII:

$$CE = \% C + \Sigma m' \cdot \% X \quad [2]$$

CE - vorrà di certo dire carbonio equivalente, cioè la concentrazione di carbonio termodinamicamente attiva.

$\% C$ - è, ovviamente, il carbonio presente in lega realmente; il quale potrà essere più o meno attivo rispetto al suo reale valore di concentrazione ($\% C$) in funzione degli elementi presenti.

Σ - questo scarabocchio vuol dire *sommatoria*; cioè, invece di scrivere per tutti gli elementi X_i presenti in lega:

$$m'_{x_1} \cdot \% X_1 + m'_{x_2} \cdot \% X_2 \dots \dots m'_{x_n} \cdot \% X_n$$

si fa prima a scrivere $\Sigma m'_{x_i} \cdot \% X_i$.

X - rappresenta la concentrazione del generico elemento « i » presente in lega.

È chiaro dunque che m' sono i coefficienti per i quali occorre moltiplicare la concentrazione degli elementi presenti in lega (al di fuori del carbonio) per calcolare di quanto essi rendono più o meno attiva la concentrazione del carbonio, rispetto al valore da essa assunto quando è presente il solo ferro.

Benissimo, verifichiamo il tutto facendo una prova d'uso della tab. XIII. Supponiamo di avere la seguente ghisa liquida: C = 3,20%; Si = 2,10%; Mn = 0,56%; S = 0,035%; P = 0,035%; Ni = 0,020%; Cr = 0,18%.

Andiamo ora a prendere in tab. XIII i valori di m' relativi a tutti questi elementi, scegliendo, dove ci sono, possibilmente i valori sperimentali: $m'_{Si} = + 0,31$; $m'_{Mn} = - 0,027$; $m'_S = + 0,40$; $m'_P = 0,33$; $m'_{Ni} = + 0,053$; $m'_{Cr} = - 0,063$.

Calcoliamo il carbonio equivalente facendo uso della formuletta [2]:

$$CE = \% C + m'_{Si} \cdot \% Si + m'_{Mn} \cdot \% Mn + m'_S \cdot \% S + m'_P \cdot \% P + m'_{Ni} \cdot \% Ni + m'_{Cr} \cdot \% Cr = 3,20 + 0,31 \cdot 2,10 - 0,027 \cdot 0,56 + 0,40 \cdot 0,035 + 0,33 \cdot 0,035 + 0,053 \cdot 0,020 - 0,063 \cdot 0,18 = 3,83$$

Corriamo a far vedere il risultato al chimico-fisico il quale, con aria stanca, ci dice che va bene; tuttavia a lui gli stakanovisti del lavoro stanno sullo stomaco. Ci spiega, infatti, che ci potevamo fermare a calcolare solo l'effetto del silicio giacché gli altri elementi, o per il basso valore di concentrazione o per il basso coefficiente m' , hanno un effetto del tutto trascurabile sul carbonio equivalente. Facciamo allora il calcolo del CE tenendo presente solo il silicio e... managgia, quello sfaticato del chimico-fisico aveva ragione, otteniamo CE = 3,85. C'è una quisquilia di differenza che effettivamente non giustifica tutti i calcoli che abbiamo fatto. Ci servirà di lezione per la prossima volta, ci scoccerebbe se le parti si dovessero invertire e fosse il chimico-fisico a prendere in giro noi dicendo che lui fa in 5 min, con i suoi trucchetti, il lavoro che noi facciamo in 1 h.

L'esercizio comunque è servito a farci capire il significato dei segni + o - che precedono i valori di m' . I valori positivi di m' aumentano la concentrazione attiva del carbonio (CE) rispetto a quella reale ($\% C$); i valori negativi la diminuiscono. Cosa succede dunque? È abbastanza evidente, soprattutto se andiamo a rileggere quanto avevamo osservato attraverso gli occhiali del chimico-fisico nella siviera di ghisa liquida. Gli elementi come Si, P, Al, Ni, Cu, andando a braccetto con il ferro, ne limitano i movimenti rendendolo meno attivo nella sua azione di bloccaggio del carbonio, il quale aumenterà così la sua libertà di movimento, ovvero la sua attività. Da qui il valore positivo di m' assunto dagli elementi che vanno a braccetto con il ferro.

Tutto il contrario accade per gli elementi che vanno a braccetto con il carbonio, come Cr, Ti, Mn, Mo, limitandone così l'attività. Questi elementi, dunque, avranno valori negativi di m' .

Concludendo, se vogliamo rendere applicabili alle ghise reali le curve del diagramma di stato ferro-carbonio, dobbiamo entrare in esso, non più con i valori di $\% C$, bensì con quelli di CE.

Un caso pratico ce lo offre la ghisa di cui all'esempio precedente. A che valore di temperatura inizierà a solidificare questa ghisa? È evidente, essa solidifica a 1.200 °C valore corrispondente a $\% C = CE = 3,83$. Non solidificherà di certo a 1.275 °C come una ghisa con 3,20% C (suo reale contenuto di carbonio).

Allora, il Tectip, che calcola la percentuale di carbonio presente nella ghisa misurando la temperatura di inizio solidificazione, non ci dà il carbonio totale, bensì ci fornisce il valore del carbonio equivalente? Bravi, è proprio così, ci dice la donna delle pulizie.

Tabella XIII - Valori dei coefficienti per il calcolo del carbonio equivalente in ghise liquide saturate in carbonio ²⁸.

CE = % C + Σ m' · % X						
Periodo	N° atomico	Elemento X	m' sperimentale	m' teorico	Campo di validità %	
I	1	H	—	-0,23	—	
II	2	He	—	-0,62	—	
	3	Li	—	+0,007	—	
	4	Be	—	+0,26	—	
	5	B	—	+0,465	—	
	6	C	—	+0,62	—	
	7	N	—	+0,71	—	
	8	O	—	+0,78	—	
III	9	F	—	+0,79	—	
	10	Ne	—	-0,08	—	
	11	Na	—	+0,035	—	
	12	Mg	—	+0,13	—	
	13	Al	—	+0,215	—	Al < 2,0
	14	Si	+0,22	+0,29	—	Si < 5,5
	15	P	+0,33	+0,33	—	P < 3,0
	16	S	+0,40	+0,41	—	S < 0,4
	17	Cl	—	+0,445	—	—
	IV	18	Ar	—	-0,02	—
19		K	—	-0,30	—	
20		Ca	—	-0,25	—	
21		Sc	—	-0,18	—	
22		Ti	—	-0,14	—	
23		V	-0,135	-0,095	—	V < 3,4
24		Cr	-0,061	-0,06	—	Cr < 9,0
25		Mn	0,0	0,0	—	Mn < 25
26		Fe	+0,026	0,0	—	Co < 40
27		Co	+0,053	+0,03	—	Ni < 8,0
28		Ni	+0,074	+0,075	—	Cu < 3,8
29		Cu	—	+0,10	—	—
30		Zn	—	+0,12	—	—
31		Ga	—	+0,14	—	—
32		Ge	—	+0,16	—	—
33		As	—	+0,17	—	—
34		Se	—	+0,19	—	—
35		Br	—	—	—	—

Periodo	N° atomico	Elemento X	m' sperimentale	m' teorico	Campo di validità %
V	36	Kr	—	+0,015	—
	37	Rb	—	-0,110	—
	38	Sr	—	-0,085	—
	39	Y	—	-0,065	—
	40	Zr	—	-0,045	—
	41	Nb	—	-0,03	—
	42	Mo	-0,015	-0,012	Mo < 2,0
	43	Tc	—	+0,005	—
	44	Ru	—	+0,02	—
	45	Rh	—	+0,04	—
	46	Pd	—	+0,05	—
	47	Ag	—	+0,065	—
	48	Cd	—	+0,08	—
	49	In	—	+0,09	—
	50	Sn	+0,11	+0,10	Sn < 4,5
51	Sb	+0,117	+0,115	Sb < 15,0	
52	Te	—	+0,12	—	
53	J	—	+0,13	—	
VI	54	Xe	—	+0,025	—
	55	Cs	—	-0,05	—
	56	Ba	—	-0,035	—
	57-71	Terre Rare	—	-0,02	—
	72	Hf	—	-0,001	—
	73	Ta	—	+0,005	—
	74	W	—	+0,0015	—
	75	Re	—	+0,02	—
	76	Os	—	+0,03	—
	77	Ir	—	+0,04	—
	78	Pt	—	+0,05	—
	79	Au	—	+0,06	—
	80	Hg	—	+0,065	—
	81	Tl	—	+0,07	—
	82	Pb	—	+0,08	—
	83	Bi	—	+0,085	—
	84	Po	—	+0,09	—
	85	At	—	+0,10	—
VII	86	Rn	—	+0,035	—
	87	Fr	—	-0,01	—
	88	Ra	—	-0,005	—
	89	Ac	—	+0,002	—

Qualche discussione sui coefficienti del silicio e del fosforo

Nel precedente paragrafo abbiamo visto che i coefficienti più importanti ai fini del calcolo del carbonio equivalente sono sia quelli più elevati in valore assoluto, sia quelli relativi ad elementi presenti in elevate concentrazioni nelle ghise.

Un elemento che ha sia un elevato coefficiente, sia una elevata concentrazione usuale nelle ghise, è il silicio. Al suo coefficiente ed a quello del fosforo (per le ghise fosforose) è necessario che dedichiamo una certa attenzione.

Se dopo il primo moto di simpatia che ci ha ispirato con il suo fondamentale contributo a renderci più semplici le cose, il chimico-fisico diventasse meno scorbutico con qualcuno di noi, probabilmente a quattrocchi gli farebbe un discorso di questo genere.

Vedi, amico mio, nella chimica-fisica non è tutto oro quel che luce. Per esempio, i coefficienti della tab. XIII sono validi entro certe condizioni e con alcune approssimazioni. La prima di tutte è che essi sono stati calcolati per soluzioni sature in carbonio e quindi sono validi solo per ghise eutettiche ed ipereutettiche; per le ghise ipoeutettiche vi sarà da attendersi qualche cambiamento, come per qualsiasi altra condizione in cui non sia presente la ghisa liquida. Non vi ho voluto demoralizzare quando, entusiasti, mi avete mostrato il vostro primo calcolo di carbonio equivalente; ma a quella ghisa ipoeutettica avete sbagliato ad applicare i coefficienti validi per le ghise eutettiche e per le ipereutettiche. Avete comunque imparato ad usare quelle tabelle e, quando avrete in mano i coefficienti esatti per ogni tipo di ghisa, li userete con il sorriso sulle labbra.

Inoltre, con il calcolo di CE attraverso l'equazione [2] voi avete fatto automaticamente l'approssimazione che siano trascurabili le influenze incrociate secondarie, terziarie, ecc., tra i vari elementi. Considerate cioè che l'effetto del silicio sul carbonio sia lo stesso quando questi 2 elementi sono i soli ad essere disciolti nel ferro e quando vi sono altri elementi. Se per esempio è presente anche il manganese, questo, oltre che sul carbonio, avrà un'azione anche sul silicio; il quale, a sua volta, si comporterà nei confronti del carbonio in maniera diversa dal caso in cui il manganese era assente. Lo stesso discorso vale per il manganese. Comunque, in prima approssimazione, queste azioni incrociate possono effettivamente ritenersi trascurabili. Quello che non bisogna assolutamente trascurare è la variazione dei coefficienti a seconda dei punti o delle curve del diagramma cui essi si riferiscono.

Allarmati dal discorso del chimico-fisico (qui siamo da capo a dodici), corriamo a raccogliere indiscrezioni dalla donna delle pulizie, la quale ci conferma che, rimescolando nelle carte gettate nel cestino dal chimico-fisico, non le è mai capitato di leggere sigle come CE, ma sigle leggermente più complicate la cui chiave il chimico-fisico tiene in un cifrario attaccato sulla parete dietro la sua scrivania.

— CEE: carbonio equivalente all'eutettico stabile (valido per la retta E'C'F'). La seconda E sta per eutettico.

$$\text{coefficienti: CEE} = \% C + \frac{1}{3,2} \cdot \% Si + \frac{1}{3} \cdot \% P = \% C + 0,31 \cdot \% Si + 0,33 \cdot \% P$$

— CEW: carbonio equivalente all'eutettico metastabile (valido per la retta ECF). La lettera W sta per white = bianco.

$$\text{coefficienti: CEW} = \% C + \frac{1}{9} \cdot \% Si + \frac{1}{3,5} \cdot \% P = \% C + 0,11 \cdot \% Si + 0,27 \cdot \% P$$

— CEL: carbonio equivalente sulla curva di liquidus dell'austenite (valido per la curva BC'). L = liquidus.

$$\text{coefficienti: CEL} = \% C + \frac{1}{4,5} \cdot \% Si + \frac{1}{2} \cdot \% P = \% C + 0,22 \cdot \% Si + 0,50 \cdot \% P$$

— CEG: carbonio equivalente sulla curva di saturazione del liquido in grafite (valido per la curva C'D'). G = grafite.

$$\text{coefficienti: CEG} = \% C + \frac{1}{3} \cdot \% Si + \frac{1}{3} \cdot \% P = \% C + 0,33 \cdot \% Si + 0,33 \cdot \% P$$

— CES: carbonio equivalente sulle curve di solidus e di saturazione dell'austenite (valido per la curva IE'S'). S = solidus e saturazione.

$$\text{coefficienti: CES} = \% C + \frac{1}{8,4} \cdot \% Si + \frac{1}{3,3} \cdot \% P = \% C + 0,12 \cdot \% Si + 0,30 \cdot \% P$$

Siamo a cavallo, abbiamo i coefficienti per tutte le curve che interessano la solidificazione della ghisa. Attenzione, quindi, a non commettere l'errore (diffusissimo perché non è facile capire bene il significato di attività e quindi di carbonio equivalente) di usare coefficienti non specifici per una data trasformazione. Nulla vi è di più errato dell'usare sempre gli stessi coefficienti (per esempio $CE = \% C + 0,33 \cdot \% Si + 0,33 \cdot \% P$, che si ritengono validi per tutte le stagioni); significherebbe considerare che l'attività del carbonio sia in grado di seguire sempre la stessa legge, in ghisa liquida ed in ghisa solida, con poco o tanto carbonio. Ovvero considerare che la capacità lavorativa della squadra di 10 uomini sia la stessa quando essi si trovino a lavorare all'aria, sott'acqua o bloccati all'interno di un iceberg.

La saturazione in grafite dell'austenite eutettica

Ci pare già di sentire i commenti di quelli che si ritengono più introdotti nel campo, dopo aver letto le 5 diverse formule per il calcolo del carbonio equivalente: bah, tutte sciocchezze, finenze inutili di quegli acchiappanuvole dei chimico-fisici.

Ci dispiace, ma dobbiamo difendere il nostro amico chimico-fisico in questo caso. Primo, perché abbiamo promesso di non chiamarlo più acchiappanuvole; secondo, perché ha ragione. Lo dimostreremo con un esem-

pio al termine del quale ci si accorgerà che, se non si usano i giusti coefficienti del carbonio equivalente, si può credere di essere dei fonditori di ghisa ed invece si è dei fonditori di acciaio.

Il valore della saturazione in grafite dell'austenite eutettica (punto E'), ha un'importanza fondamentale. Diciamo fondamentale e ci si deve credere perché in esso sta tutto il nostro mestiere di fonditori di ghisa. Lo abbiamo già detto, la differenza tra ghise ed acciai sta nel fatto che le une, arrivate al punto E' hanno ancora un poco di carbonio disponibile per dare luogo alla reazione eutettica, gli altri questo carbonio in più non l'hanno mai.

Nelle leghe Fe-C al punto E' compete una concentrazione di 2,11% C. Ciò vuol dire che, se nella nostra lega liquida avevamo più di 2,11% C, a questo punto della solidificazione ci avanza un poco di carbonio per dare luogo alla formazione di eutettico: siamo cioè dei fonditori di ghise. Se nel liquido avevamo un carbonio inferiore a 2,11, siamo fonditori di acciaio. Quale è la grande differenza tra la fonderia di ghisa e la fonderia di acciaio? È che l'acciaio ha un forte ritiro, la ghisa no; perché la grafite che si separa all'eutettico compensa con il suo passaggio da soluzione (condizione in cui occupa uno scarsissimo volume) a solido ben formato, il ritiro della matrice ferrosa. Quindi l'esatta determinazione del valore di saturazione in grafite dell'austenite è fondamentale per stabilire quanta grafite parteciperà alla solidificazione eutettica e quindi all'eliminazione della contrazione della matrice ferrosa che è quella che provoca il ritiro. In una lega Fe-C con 3% C abbiamo che la quantità di grafite eutettica è pari a 3 - 2,11 = 0,89%.

E in una ghisa, dove tanti sono gli elementi presenti oltre a carbonio e silicio, come si fa a calcolare il grado di saturazione in grafite dell'austenite eutettica? Non vale più il concetto del % C, ma quello del CE; attenzione però, non quello di un generico CE, ma quello del CES. Non ne siete convinti? Facciamo un esempio banale.

Arturo fonde una lega con 1,5% C e 2% Si. Vuole sapere se è un fonditore di ghisa od un fonditore di acciaio. Uno pratico di fonderia gli applica l'equazione generica di calcolo del CE:

$$CE = 1,5\% C + \frac{1}{3} \cdot 2\% Si = 2,16$$

e gli dice che è un fonditore di ghisa perché 2,16 è superiore a 2,11.

In realtà, fidatevi, Arturo è un fonditore di acciaio, perché la sua lega ha un carbonio equivalente da calcolarsi così:

$$CES = 1,5\% C + \frac{1}{8,4} \cdot 2\% Si = 1,74$$

e 1,74 è inferiore a 2,11.

Visto? Se non si usano bene i coefficienti del carbonio equivalente, si può anche finire in galera per sostituzione di persona: ci si fa passare per fonditori di ghisa, mentre si è solo dei fonditori di acciaio.

A parte gli scherzi, ad usare male il CES si corre il rischio di non calcolare bene il ritiro e sovradimensionare

Tabella XIV - Coefficienti per il calcolo del carbonio di saturazione dell'austenite.

Elementi	m'	Campo di validità (espresso in percentuale)	m' (*)	Validità %
Si	+ 0,12 + 0,11 + 0,08 + 0,17 + 0,35 + 0,1	Si < 3 0,25 < Si < 2,0 2,0 < Si < 4,0 4,0 < Si < 6,5 6,5 < Si < 8,0 2,4 < Si < 6,0	+ 0,11	Si < 6
P	+ 0,3 + 0,4	P < 1,1 P < 0,5	+ 0,35	P < 0,4
S	+ 0,08	Si < 5		
Ni	+ 0,03	Ni < 5		
Cr	+ 0,06 + 0,07	Cr < 20 Cr < 20	+ 0,07	Cr 2,0
Ti	+ 0,4 + 2,5	Ti < 0,2 0,2 < Ti 0,8	+ 2,08	Ti 0,8
Mn	- 0,008 - 0,003 - 0,007	Mn < 2,0 Mn < 4,0 Mn < 6,0	- 0,006	Mn 6,0
Al	- 0,1 - 0,6 - 0,01	Al < 7 Al < 1 3 < Al < 8	- 0,08	Al 1,0
Mo	+ 0,3	Mo < 4		
Cu	- 0,014	Cu < 5		
V	- 0,18	V < 1		
W	+ 0,1 + 0,2 + 0,07	W < 1,2 W < 4 4 < W < 1,2	+ 0,12	W 1,2
Co	+ 0,017	Co < 2,0		

(*) valore medio m',

nare le materozze. Per questa ragione, diamo in tab. XIV una rarità: i coefficienti degli elementi più diffusi in fonderia per il calcolo esatto del CES.

Chissà che questa tabella non faccia risparmiare un poco di ghisa delle materozze? Se così fosse, dobbiamo proprio ammettere che era ingiusto chiamare *acchiappanuvole* il chimico-fisico.

Un primo uso pratico dell'analisi termica

Questi chimico-fisici ci sono diventati proprio simpatici. Poveretti, anche loro in fondo in fondo danno una mano a noi fonditori. Chi l'avrebbe mai detto, dietro a quegli occhiali batte... un pistone quasi simile al nostro.

Ormai ci è tutto chiaro, basterà entrare nel diagramma Fe-C con il giusto valore del carbonio equivalente ed ottenere i dati validi per una ghisa di qualsivoglia complessità. Siamo riusciti a rappresentare, su un piano, lo spazio a « n » dimensioni; noi, che non siamo altro che dei poveri fonditori. Ci si allargano quasi le staffe del petto.

Se non abbiamo davanti il diagramma di stato, o se vogliamo dati molto più precisi di quelli ricavabili graficamente, possiamo far uso delle seguenti equazioni per

calcolare temperatura o carbonio equivalente sulle curve che interessano la solidificazione della ghisa (tutti i valori di temperatura ricavabili dalle equazioni sono espressi in °C).

a - Curva BC': liquidus dell'austenite ²²

$$T_{AL} = 1.625 - 113 \cdot CEL \quad [3] (*)$$

$$CEL = \% C + \frac{1}{4,5} \cdot \% Si + \frac{1}{2} \cdot \% P$$

b - Curva IE': solidus dell'austenite ²⁴

$$T_{AS} = 1.528,4 - 177,9 \cdot CES \quad [4]$$

$$CES = \% C + \frac{1}{8,4} \cdot \% Si + \frac{1}{3,3} \cdot \% P$$

c - Curva C'D': saturazione del liquido in grafite ²⁴

$$T_{GL} = -505,8 + 389,1 \cdot CEG \quad [5]$$

$$CEG = \% C + \frac{1}{3} \cdot \% Si + \frac{1}{3} \cdot \% P$$

d - Punto C': eutettico stabile

$$T_E = 1.154 + 5 \cdot \% Si + 1,4 \cdot \% Ni - 5 \cdot \% Mn + 8,1 \cdot \% Al \quad [6]$$

e - Punto C: eutettico metastabile ²³

$$T_E = 1.104 + 9,8 \cdot (\% C - 1,23 \% Si - 3 \cdot \% P) \quad [7]$$

Con le nostre nuove conoscenze il diagramma di stato di fig. 75 può ormai, per le curve BC', IE', C'D' e per i punti C e C', considerarsi un diagramma ferro-carbonio equivalente. Perché il diagramma di fig. 75 sia applicabile alle ghise, basta solo cambiare nelle ascisse la dicitura % C con la dicitura CE ed entrare in esso con i valori di carbonio equivalente calcolati con i coefficienti specifici di ognuna delle curve dalle quali si vogliono ottenere indicazioni. Come si vede, tutto ciò che si è detto sino ad ora in questa parte del Capitolo è riassunto in queste poche parole in corsivo.

A completamento del tutto accenniamo brevemente ad un parametro che, in concorrenza con il carbonio equivalente, va per la maggiore nella letteratura tedesca: il grado di saturazione eutettica, S_c. In realtà, si tratta di uno stretto parente del carbonio equivalente; l'uno (CE) è un valore assoluto, l'altro (S_c) è un valore relativo.

Il grado di saturazione eutettica di una generica ghisa è dato dal rapporto tra la concentrazione reale in carbonio della generica ghisa (% C) e la concentrazione in carbonio che quella stessa ghisa avrebbe se ipoteticamente fosse eutettica (% C_{eut}).

$$S_c = \frac{\% C}{\% C_{eut}} \quad [8]$$

(*) Non ci si deve preoccupare se per queste equazioni sperimentali si trovano in altri testi, o addirittura in questo stesso libro, valori diversi dei coefficienti. Si tratta, ripetiamo, di equazioni sperimentali, soggette a continui perfezionamenti. I valori da noi riportati sono quelli cui oggi diamo maggior affidamento. A titolo di esempio riportiamo 5 diverse equazioni di T_{AL}.

- T _{AL} = 1.664 - 124 · CEL	CEL = % C + % Si/4 + % P/2	22
- T _{AL} = 1.660 - 120 · CEL	CEL = % C + % Si/4 + % P/2	23
- T _{AL} = 1.638 - 103 · CEL	CEL = % C + % Si/4 + % P/2	24
- T _{AL} = 1.669 - 124 · CEL	CEL = % C + % Si/4 + % P/2	25
- T _{AL} = 1.569 - 97 · CEL	CEL = % C + % Si/4	26

% C si ricava dall'analisi della generica ghisa, % C_{eut} si ricava dalle formulette del calcolo del carbonio equivalente al punto eutettico.

Per le ghise grigie: CEE = 4,27 = % C_{eut} + 0,31 · % Si + 0,33 % P... (tutti gli altri coefficienti sono in tab. XIII) da cui % C_{eut} = 4,27 - 0,31 · % Si - 0,33 · % P...

Per le ghise bianche: CEW = 4,30 = % C_{eut} + 0,11 · % Si + 0,27 · % P da cui % C_{eut} = 4,30 - 0,11 · % Si - 0,27 · % P.

Basterà sostituire nella [8] i valori di % C_{eut} per ottenere l'esatta formula di S_c per le ghise bianche e per le ghise grigie.

Il valore del carbonio equivalente è molto meno astratto di quello che potrebbe sembrare ad un analista chimico (il quale è abituato ad avere a che fare con concentrazioni reali di carbonio). Infatti, qualsiasi strumento di misura (come l'analizzatore termico o Tectip) che lavori in funzione delle curve del diagramma di stato, nel caso di una ghisa non ci fornirà più dati di temperatura relativi ad una concentrazione di carbonio reale, ma dati che sono funzione dei valori assunti dal carbonio equivalente.

Questo dato di fatto è allo stesso tempo un vantaggio ed uno svantaggio. È uno svantaggio perché lo analizzatore termico non potrà fornirci il valore del carbonio realmente presente. È un vantaggio perché oramai nelle ghise, entro certi limiti di concentrazioni reciproche di carbonio e di silicio, molte delle caratteristiche metallurgiche e meccaniche dei getti non sono più in funzione del carbonio totale presente, bensì del carbonio equivalente.

A titolo di esempio, in fig. 77 è riportato l'andamento di alcune caratteristiche di getti, inoculati e non, in funzione del valore del carbonio equivalente. Questi diagrammi sono riportati qui a puro titolo di esempio, perché i veri diagrammi strutturali e meccanici saranno forniti nei Capitoli relativi alla pratica di fonderia. Essi, esibiti qui, servono solo a fornire una certa idea della importanza che è insita nel concetto di carbonio equivalente.

Da qui l'importanza di considerare bene come l'analizzatore termico ci fornisce il valore del carbonio equivalente, per evitare errori molto facili quando non si conoscono a fondo i principi secondo i quali certi strumenti forniscono i dati.

La determinazione del carbonio equivalente

In fig. 78 è riportato un esempio di curva di analisi termica di una ghisa ipoeutettica. Si tratta di una curva non più schematizzata, come in fig. 53, ma di una curva simile a quelle che possiamo rilevare nella pratica di fonderia.

Sulla curva di analisi termica si possono rilevare 4 punti singolari: A, B, C e D. Ognuno di questi punti rappresenta un cambiamento della legge di raffreddamento della ghisa, dovuto all'emissione di quantità di calore messe in gioco da 4 diverse trasformazioni:

— **Trasformazione A:** solidificazione dell'austenite primaria: ghisa liquida ipoeutettica → austenite primaria + liquido.

CONTINUA

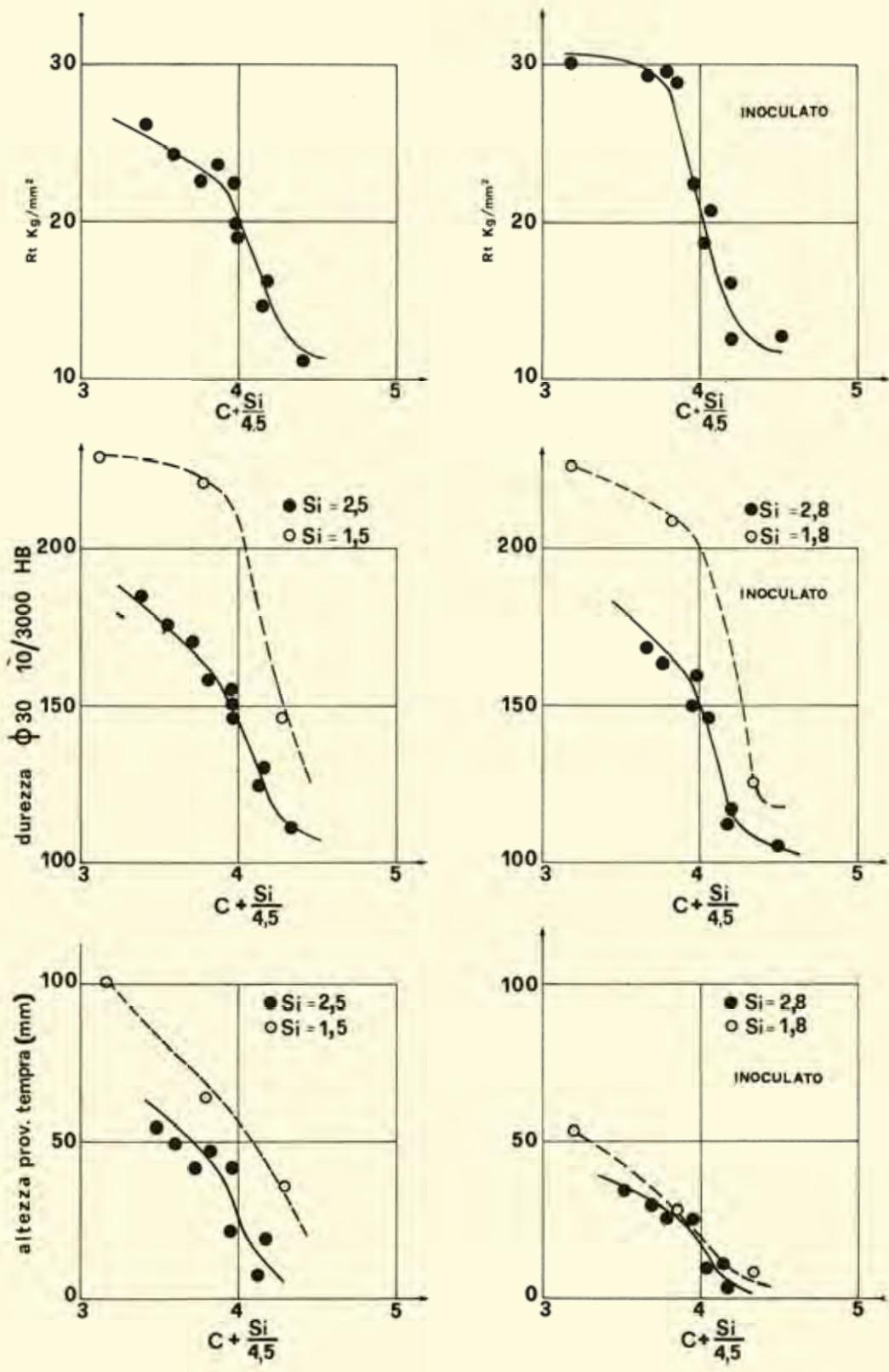


Fig. 77 - Resistenza a trazione, durezza, profondità di tempra in funzione del carbonio equivalente di ghise inoculate e non.

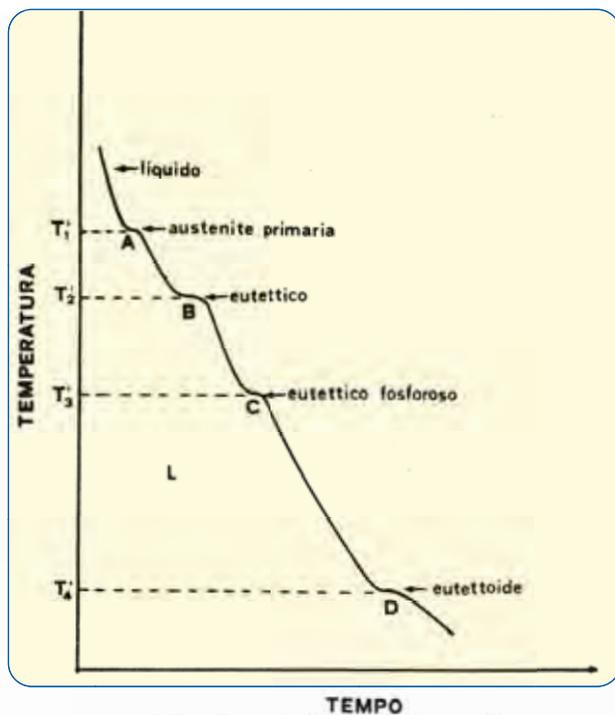


Fig. 78 - Curva di analisi termica di una ghisa ipoeutettica.

Si tratta della deviazione termica dovuta alla trasformazione monovariante che inizia in corrispondenza della curva BC' del diagramma di stato e finisce alla temperatura eutettica. In funzione del carbonio equivalente, la temperatura ideale di questa trasformazione ($T_1 = T_{AL}$) varia secondo l'equazione [3].

- *Trasformazione B*: solidificazione dell'eutettico stabile: ghisa liquida eutettica \rightarrow austenite eutettica + grafite eutettica.

Si tratta dell'arresto termico in corrispondenza della trasformazione zero variante descritta dalla retta orizzontale E'C'. In funzione della composizione, la temperatura ideale T_2 alla quale avviene questa trasformazione varia secondo l'equazione [6].

- *Trasformazione C*: solidificazione dell'eutettico fosforoso: ghisa liquida ricca di impurezze \rightarrow austenite + $Fe_3C + Fe_3P$.

Benché il fosforo sia completamente solubile nel ferro sino al 2,5% (diagramma binario Fe-P sulla sinistra della fig. 79), durante la solidificazione di ghise industriali con tenori di fosforo superiori a 0,07%, si possono verificare delle segregazioni e, quindi, degli arricchimenti in fosforo delle ultime porzioni di liquido da solidificare, tali da far precipitare l'eutettico ternario (austenite + cementite + fosfuro di

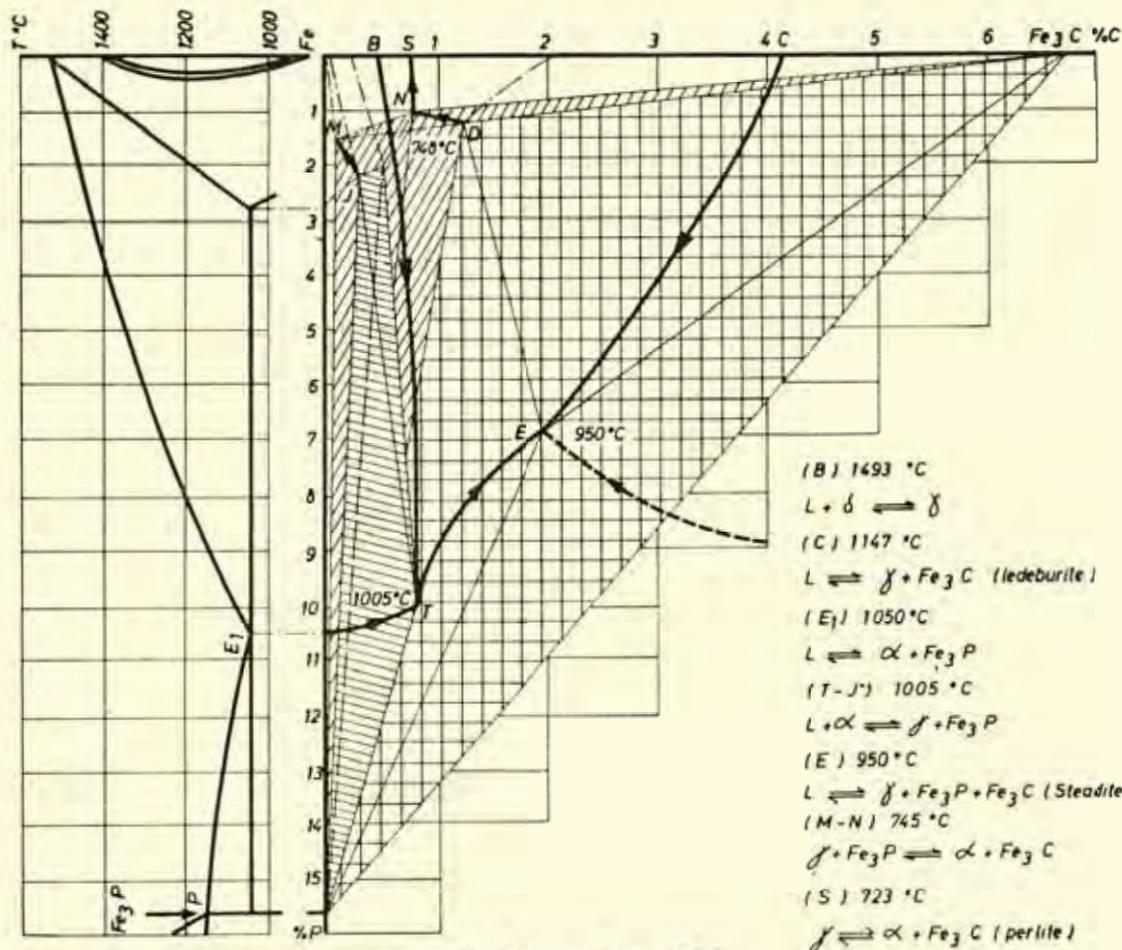


Fig. 79 - Diagramma di stato Fe-P-C.

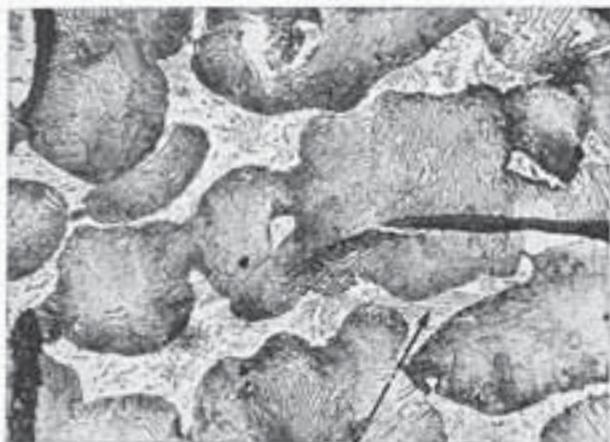
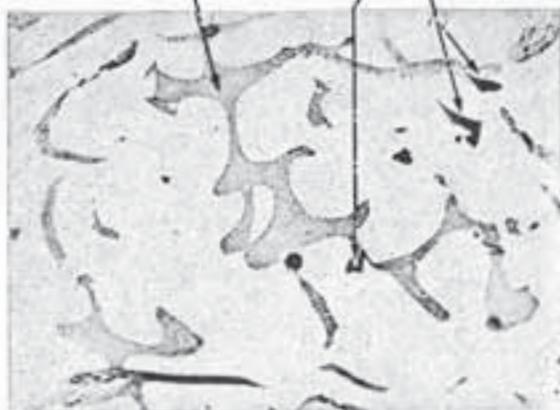


Fig. 80 - Steadite.



eutettico fosforoso binario

solfuro di manganese



b)

Fig. 81 - Confronto tra l'aspetto di una ghisa fosforosa con attacco Nital (a) ed attacco all'ipobromito (b).

ferro) alla temperatura ideale $T_3 = 950^\circ\text{C}$ (diagramma ternario di fig. 79). Questo eutettico ternario prende il nome di *steadite* e si può notare (fig. 80) come isole nelle zone ultime solidificate (punti di giunzione di dendriti o di celle eutettiche).

L'aspetto dell'eutettico fosforoso ternario è molto simile a quello a pelle di leopardo della ledeburite; ma, con alcuni accorgimenti, è possibile distinguere le 2 fasi. Uno di questi accorgimenti, per le ghise perlitiche, è molto semplice. Le lamelle di cementite (bianche) della perlite formano un tutt'uno con la cementite eutettica (bianca) della ledeburite, per cui l'eutettico metastabile non viene a trovarsi delimitato da una linea netta di confine nei confronti della perlite. In fig. 80, invece, si può notare come la parte bianca della *steadite* (miscela di carburo e di fosforo) sia separata da una linea nera continua dalla matrice perlitica, anche laddove questa è costituita da lamelle bianche di cementite.

In alcuni casi l'arresto C può rappresentare una reazione eutettica fosforosa binaria: ghisa liquida con impurezze \rightarrow austenite + Fe_3P ; in questo caso la temperatura T_4 è pari circa a 1.005°C .

Nella fig. 81a è riportato l'aspetto dell'eutettico fosforoso binario; mentre nella fig. 81b è riportato, per lo stesso eutettico, un altro trucco per differenziarlo dalla ledeburite. In fig. 81b è riportata la stessa zona di fig. 81a, attaccata però con ipobromito di sodio invece che con Nital. L'attacco con ipobromito di sodio è in grado di colorare il fosforo di ferro e non la cementite di una eventuale ledeburite.

Nelle zone dove compare l'eutettico fosforoso è generalmente presente un altro componente strutturale delle ghise, il quale deriva anch'esso dall'arricchimento in impurezze del liquido: il solfuro di manganese. Questo componente appare di solito come inclusione di forma romboedrica di colore grigio azzurro (sono indicate anche in fig. 81). In fig. 82 è riportato l'aspetto di una inclusione di MnS come essa appare ad elevato ingrandimento. Il puntino scuro al centro del romboedro è il nucleo attorno al quale il solfuro si è andato sviluppando. Questo nucleo, come anche il solfuro di manganese, ha una importanza fondamentale, come vedremo al momento opportuno, nella nucleazione dell'eutettico stabile. Esso è costituito da un silicoalluminato di calcio.

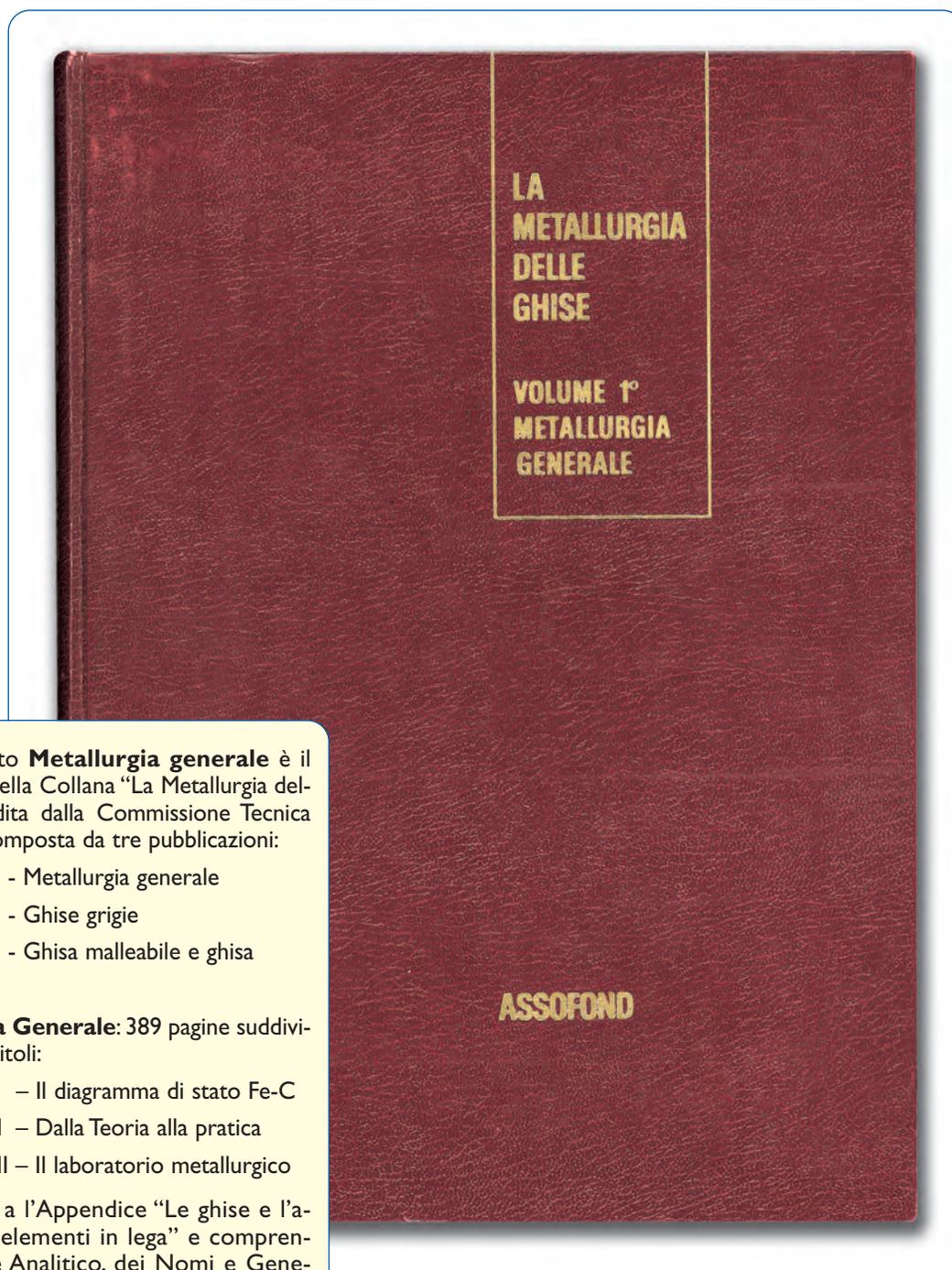


Fig. 82 - Inclusioni di solfuro di manganese.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ottava parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

5,5 (lavoravano con lo zero dello strumento evidentemente spostato), e che la loro ghisa con $CE = 3,9$ presentava dei ritiri pazzeschi (in realtà era a $CE = 2,7$ a causa dello spostamento dello zero).

Il terzo tipo di ragioni (usi ulteriori) avremo modo di controllarlo lungo tutto il Capitolo.

Stavamo parlando delle cause di errore dovute al sottoraffreddamento della temperatura T_1 . Le curve del diagramma di stato, come i valori ottenibili dall'equazione [3], rappresentano le condizioni ideali di un raffreddamento estremamente lento; condizioni di raffreddamento che non si realizzano certo all'interno delle formette di analisi termica. Per questa ragione, molto probabilmente, l'inizio della solidificazione dell'austenite primaria avverrà, in condizioni reali, alla temperatura T'_1 , inferiore alla temperatura T_1 . La differenza $T_1 - T'_1$ si chiama sottoraffreddamento dell'austenite primaria. In fig. 83 è schematizzato l'errore che noi commetteremmo qualora invece della temperatura T_1 misurassimo la T'_1 . Quanto più è grande il sottoraffreddamento, tanto maggiore sarà l'errore commesso (si noti che è un errore in eccesso, misuriamo cioè un carbonio equivalente superiore a quello reale).

Pur non conoscendo il Tectip, non crediamo che il costruttore abbia tabulato delle conversioni $T'_1 \rightarrow CE$ già corrette per il sottoraffreddamento legato alla velocità di raffreddamento imposta dalla geometria della formetta in sabbia per anime che costituisce il bicchiere con termocoppia in cui si versa la ghisa. Comunque, anche se lo avesse fatto, avrebbe eliminato solo una componente del sottoraffreddamento (quella legata alla velocità di raffreddamento) e non le altre che dipendono dalle condizioni operative diverse da fonderia a fonderia (surriscaldamento, presenza o meno di un trattamento di inoculazione, elementi in lega, storia della ghisa, tempo di attesa, temperatura di colata), le quali ovviamente non sono prevedibili a priori in sede di progettazione di un apparecchio.

L'errore sul sottoraffreddamento, inoltre, non può essere neppure eliminato ricorrendo alla differenza tra le temperature T'_1 (austenite) - T'_2 (eutettico) perché,

come vedremo al momento opportuno, il sottoraffreddamento dell'austenite e quello dell'eutettico sono 2 cose completamente diverse.

Comunque, scartabellando tra le nostre conoscenze di base, possiamo escogitare 2 trucchi per limitare l'errore dovuto al sottoraffreddamento di T_1 . Essi sono:

- a - interpolazione grafica per avvicinarsi il più possibile al valore ideale di T_1 ;
- b - criterio di giudizio per dire se il sottoraffreddamento, e quindi l'errore sul CE, è piccolo o grande.

Il primo sistema è schematizzato in fig. 84 e consiste nel rilevare nella maniera più esatta possibile il valore della temperatura alla quale l'analisi termica inizia a deviare dalla legge di raffreddamento del liquido. Questa temperatura si rileva meglio, tracciando il proseguimento della retta del liquido oltre l'inizio della singolarità dovuta all'inizio della solidificazione dell'austenite primaria.

Il criterio di giudizio di cui al punto b) consiste in questo. Sappiamo perfettamente che la solidificazione dell'austenite primaria è una trasformazione monovariante, il che vuol dire che essa non comporta un arresto, ma solo una deviazione nell'andamento della temperatura nel tempo. Se nonostante ciò, al punto A si ha un breve arresto, cosa vuol dire? Vuol dire esattamente che ci è stato un certo sottoraffreddamento e, quanto più è esteso l'arresto, tanto più è grande il sottoraffreddamento di T_1 . Questo avviene perché, quando in un sistema (la ghisa liquida nel nostro caso) in cui dovrebbe verificarsi una trasformazione (la solidificazione dell'austenite) si supera la temperatura alla quale questa trasformazione, termodinamicamente, si dovrebbe realizzare e ci si trova quindi in condizioni di sottoraffreddamento, la trasformazione, una volta innescatasi, si sviluppa in maniera rapidissima sino al grado di avanzamento che compete alla temperatura alla quale si è giunti. Dopo, prosegue più regolarmente.

Questo iniziale rapidissimo sviluppo della trasformazione comporta lo svolgimento di una certa quantità di calore concentrata in un brevissimo lasso di tempo, tale da far arrestare la discesa della temperatura anche lad-

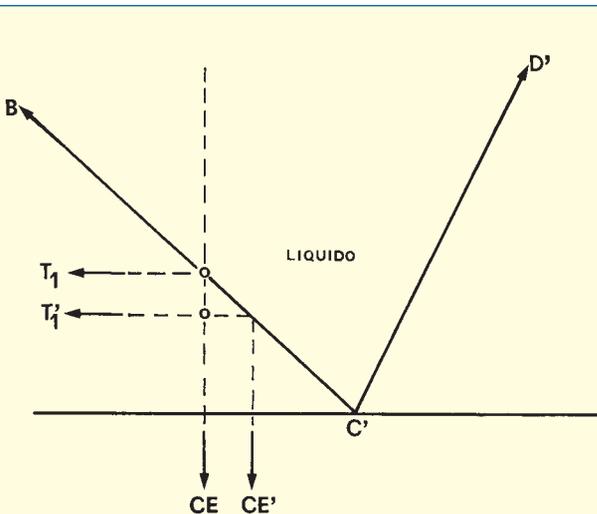


Fig. 83 - Errore dovuto al sottoraffreddamento dell'austenite primaria nella misura del carbonio equivalente a mezzo dell'analisi termica.

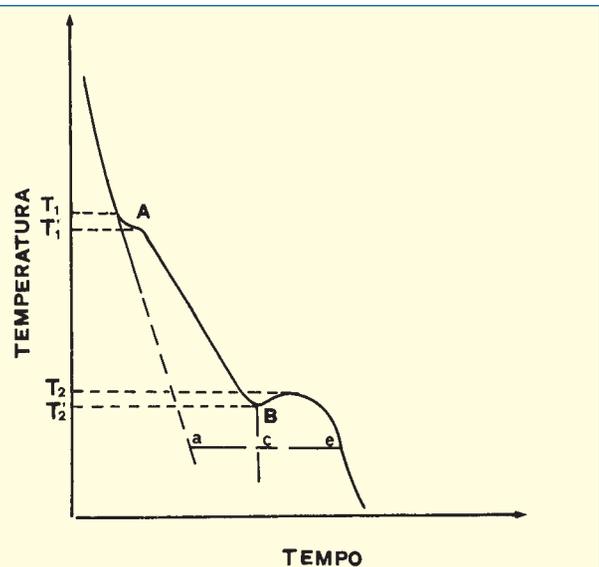


Fig. 84 - Schema di interpolazione di curve di analisi termica.

dove la regola delle fasi non lo prevede. Laddove, invece, l'arresto della temperatura è previsto dalla regola delle fasi, si può giungere ad una risalita della temperatura durante lo svolgimento della trasformazione (*recalescenza*). Questo si può già notare osservando l'arresto dello eutettico in fig. 84.

Nel caso di una trasformazione monovariante come quella dell'austenite primaria, il tratto di arresto sarà maggiore quanto maggiore è il sottoraffreddamento. Da qui il criterio qualitativo per giudicare l'attendibilità della nostra determinazione del carbonio equivalente.

È inutile aggiungere che la valutazione dell'entità del gradino A può costituire un criterio di giudizio anche della pratica fusoria e dei trattamenti fuori forno nei confronti della solidificazione dell'austenite primaria, un tipo di solidificazione che, benché porti alla realizzazione dell'ossatura del getto, è ancor oggi troppo sottovalutata rispetto a quella dell'eutettico.

Nella fig. 84, sotto il gradino eutettico, è riportato anche un piccolo accorgimento che consente di valutare approssimativamente la percentuale di austenite primaria (proporzionale al segmento a-c) e di eutettico (proporzionale al segmento c-e) che saranno presenti nel nostro getto.

Ormai sappiamo abbastanza sulla determinazione del carbonio equivalente nelle ghise ipoeutettiche (sia grigie che bianche perché la curva BC' è comune ad entrambe), non ci resta che vedere se con l'analisi termica riusciamo a veder qualcosa anche nel caso delle ghise ipereutettiche.

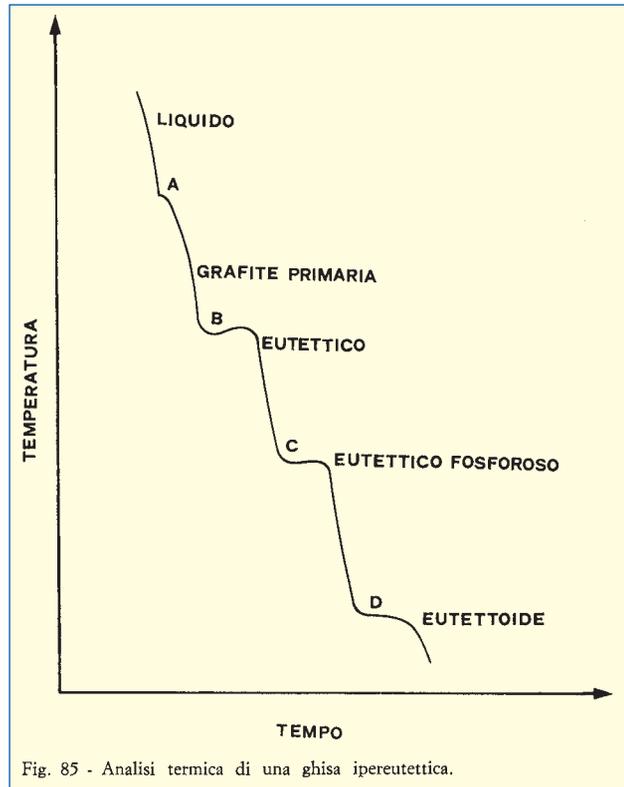
Abbiamo detto in precedenza che la solidificazione della grafite primaria non provoca un effetto termico così marcato da determinare un netto cambiamento di pendenza nelle curve di analisi termica rilevate con una normale apparecchiatura.

Ciononostante, esperti di analisi termica²⁸ affermano che vi sia una rientranza particolare in corrispondenza della separazione di grafite primaria (fig. 85). Il rilevamento di questa temperatura (T_{GL}) può permettere di determinare il carbonio equivalente attraverso le equazioni già note:

$$T_{GL} = -505,8 + 389,1 \cdot CEG$$

$$CEG = \% C + \frac{1}{3} \% Si + \frac{1}{3} \% P$$

Un trucco più diffuso, che consente la determinazione del carbonio equivalente in ghise grigie non eccessivamente ipereutettiche, è quello di ottenere la solidificazione bianca all'interno del crogiolino con termocoppia usato per l'analisi termica. La solidificazione bianca si ottiene mediante una vernice a base di tellurio (è un fortissimo carburigene) spruzzata sulle pareti del crogiolo. Cosa otteniamo con la solidificazione metastabile? Lo capiremo meglio con un esempio. Abbiamo una ghisa ipereutettica di analisi 4% C e 2% Si, $CE = 4 + 0,33 \cdot 2 = 4,66$. Se facciamo solidificare bianca questa ghisa, mentre determiniamo la curva di analisi termica, avremo che lo strumento non lavorerà più con la formula del CEG, ma con quella del CEW e cioè $CE = 4 + 0,11 \cdot 2 = 4,22$. La ghisa grigia ipereutettica, se costretta a solidificare bianca, diventa ipoeutettica e quindi darà un segnale in corrispondenza della separazione dell'austenite primaria. Potremo così tornare alle moda-



lità di calcolo del CE già note per le ghise ipoeutettiche. Attenzione, però, ad usare la formula del CEW se, noto il silicio, si vuole calcolare il carbonio totale. Questo esempio può essere stato indicativo soprattutto per coloro che ancora non erano convinti che l'analisi termica lavora sui valori del carbonio equivalente e che per ogni trasformazione occorre usare i coefficienti opportuni. Se non avessimo fatto così, in questo caso, avremmo avuto una ghisa ipereutettica che avrebbe cominciato la sua solidificazione con la separazione di austenite primaria.

A questo punto conosciamo quasi tutto sulla determinazione del carbonio equivalente a mezzo dell'analisi termica. Questo valore, come abbiamo visto dagli esempi di fig. 77, è abbastanza importante per controllare la corrispondenza tra la ghisa elaborata e le caratteristiche meccaniche e metallurgiche che desideriamo abbiano i nostri getti. Non ci dispiacerebbe comunque se, accanto al valore del carbonio equivalente, l'analisi termica ci fornisse anche i valori assoluti della concentrazione di carbonio e silicio, presenti in lega.

Il fatto che il Tectip sia venduto come misuratore di solo carbonio equivalente, e non di valori assoluti di carbonio e silicio, fa subito capire come non sia semplice ottenere questi ultimi 2 parametri dalla curva di analisi termica. E infatti non lo è. Però, con un poco di buona volontà e con una produzione abbastanza standardizzata in analisi della ghisa, tutto è possibile.

Come vedremo meglio nella parte riguardante *Le crisi*, il silicio è un elemento *alifeno*, un elemento cioè che allarga il campo di esistenza del ferro α . Nelle ghise questa azione si traduce in un innalzamento della temperatura di trasformazione eutettoidica (austenite $\gamma \rightarrow$

ferrite α + grafite o cementite). Anche altri elementi, soprattutto nichel e manganese, esplicano una marcata azione sulla temperatura eutetoidica. Oltretutto l'azione di manganese e nichel è opposta a quella del silicio, essendo questi due elementi dei forti *gammageni* (cioè stabilizzatori del ferro γ). Così Ni e Mn abbassano la temperatura dell'eutettoide: all'incirca ogni 1% Ni abbassa la T_4 di 19 °C, mentre ogni 1% Mn l'abbassa di ben 51 °C.

Se noi, però, produciamo ghise abbastanza standardizzate nei valori di nichel e manganese, possiamo supporre che le oscillazioni intorno a T_4 siano dovute unicamente a variazioni nel contenuto di silicio.

Si tratta, quindi, di stabilire la T_4 della nostra ghisa in corrispondenza di una ben precisa concentrazione di silicio (occorre fare l'analisi per via chimica di qualche campione di Tectip); e poi, dalle sue oscillazioni intorno al valore così individuato, risalire alle variazioni di concentrazione del silicio eventualmente verificatesi, tenendo presente che per ogni 1% Si la T_4 si innalza di 35 ÷ 40 °C. Per ottenere comunque una maggior sicurezza sul collegamento $T_4 \leftrightarrow \% \text{ Si}$ sarebbe bene fare una curva di taratura della T_4 in funzione di variazioni progressive del tenore di silicio della ghisa base (*).

Una volta effettuata la taratura, ricavando il valore del silicio dal valore di T_4 , si calcola il tenore del carbonio totale, servendosi dell'opportuno valore di CE calcolato con la T_1 .

Una annotazione aggiuntiva a riguardo è la seguente. Può darsi che con una normale formetta per mantenere la ghisa durante le determinazioni della curva di analisi termica, il tempo necessario ad ottenere la temperatura T_4 sia troppo lungo, o l'andamento della discesa di temperatura sia così appiattito allo stato solido da rendere difficile il rilevamento dell'arresto eutetoidico. In questo caso è bene mettere intorno alla formetta una conchiglia di rame, magari raffreddata ad acqua.

Se, infine, la T_4 esce fuori dal campo di misura del potenziometro, basterà inviare in parallelo al segnale di entrata della termocoppia un certo numero costante di millivolt in maniera tale da far rientrare il segnale in scala (si faccia la taratura in corrispondenza dei millivolt della trasformazione eutettica).

Per concludere questo chilometrico, barbosissimo paragrafo, riportiamo in tab. XV alcune indicazioni utili circa i limiti di impiego dei tipi di termocoppie di cui sono dotate in genere le formette di analisi termica.

Abbiamo terminato la prima metà di questa parte del Capitolo riguardante *La nascita*. Sono stati affrontati in essa i problemi dell'azione dei vari elementi, che possono essere presenti in una ghisa, sulle curve del diagramma di stato che interessano la solidificazione.

Prima di chiudere questa *Carbon Equivalent Story*, vogliamo fare una puntualizzazione. Il concetto di carbonio equivalente è unico e per rappresentarlo è giusto usare un solo simbolo: CE. Quando usiamo dei simboli diversi (CEE, CEW, CEL, CEG, CES) non sottinten-

(*) Non occorre fare l'analisi del silicio per via chimica, basta fare quella del carbonio per combustione e da questo valore ricavare la percentuale di silicio servendosi della formula giusta del CE.

Tabella XV - Limiti di impiego delle termocoppie.

Termocoppia	Temperatura massima (°C)	
	Servizio continuo	Brevi esposizioni
Pt - Pt-10% Rh	1.350	1.600
Ni Cr - Ni legato	1.100	1.400

diamo affatto che essi rappresentino carboni equivalenti diversi: essi rappresentano sempre un concetto unico. La terza lettera è aggiunta unicamente per indicare quale tipo di coefficiente si è usato per calcolare il CE.

Riassumendo, il carbonio equivalente rappresenta un concetto unico (è un'attività termodinamica); quelli che cambiano sono i coefficienti usati per calcolarlo, in base alle particolari condizioni in cui si trova la nostra ghisa.

Il piano di attacco della solidificazione

Iniziamo con questo paragrafo lo studio della solidificazione, in condizioni reali, delle ghise.

Il getto di ghisa è un manufatto che acquisisce gran parte delle sue caratteristiche all'atto della solidificazione. Anche per un lingotto di acciaio la solidificazione è abbastanza importante, però non vi è dubbio che esso, prima di diventare prodotto finito, subisce una laminazione che rivoluziona completamente l'assetto impartito dalla solidificazione. Da qui la superiore importanza che la solidificazione riveste per le ghise.

Inoltre bisogna tener presente che, come si può controllare dal diagramma di stato, la solidificazione dell'acciaio si riduce alla formazione di una fase primaria. Nelle ghise, invece, abbiamo sempre (tranne che per una lega perfettamente eutettica) la solidificazione di una fase primaria (l'austenite o la grafite) e la solidificazione dell'eutettico. Quindi nelle ghise sono 2 i meccanismi (e sono molto diversi) che vanno affrontati nello studio della solidificazione.

Come se ciò non bastasse, l'eutettico stabile delle ghise è estremamente complicato perché i suoi 2 componenti non sono entrambi metallici (l'austenite è un metallo, la grafite è un metalloide). Le difficoltà che ciò comporta possono essere evidenziate dal fatto che lo studio della solidificazione di eutettici metallo-metallo ha raggiunto traguardi abbastanza interessanti e, oggi, si riesce in essi a comandare abbastanza agevolmente la forma assumibile dai 2 componenti. Negli eutettici metallo-metalloide, invece, il progresso fatto è scarsissimo e si stanno solo muovendo i primi passi verso un approssimativo condizionamento della forma assumibile dai 2 componenti (naturalmente non dimentichiamo il fatto che i fonditori, senza sapere come, hanno saputo ottenere per caso la forma sferoidale della grafite eutettica).

Se a tutto ciò si aggiunge che le caratteristiche di un getto di ghisa sono soprattutto influenzate dalla forma delle interruzioni della matrice ferrosa costituita dalla grafite, si ha un quadro esauriente dell'importanza della solidificazione. Esauriente ma non completo,

perché bisogna ancora aggiungere che l'eutettico può seguire sia il diagramma stabile che quello metastabile, il che alla solidificazione può dare luogo a 2 famiglie di ghise completamente diverse: le ghise grigie e le ghise bianche.

Dulcis in fundo: il 70% dei difetti che un getto di ghisa può presentare derivano dal processo di solidificazione.

Ecco perché noi consideriamo di avere sino ad ora scherzato con le ghise; la parte fondamentale del Capitolo è questa seconda metà de *La Nascita*, dedicata alla solidificazione.

Data la difficoltà dell'argomento, sarà bene preparare un piano di battaglia, in modo da affrontare gli avvenimenti con ordine ed uno alla volta, altrimenti correremo il rischio di risalire in rotta le valli che abbiamo disceso con tracotante baldanza.

Affronteremo prima, sotto il titolo *macrosolidificazione*, l'argomento da un punto di vista generale, il quale può essere valido per un qualsiasi getto di una qualsiasi lega. Quindi attaccheremo la solidificazione dell'austenite primaria, badando a non rimanere infilzati nelle aguzze punte delle sue dendriti. Affronteremo, poi, la più grossa battaglia campale dell'intera guerra: l'attacco alla solidificazione dell'eutettico. Se supereremo, svelandone tutti i segreti, questo agguerritissimo argomento, chiuderemo da trionfatori le ostilità, operando una sommaria azione di rastrellamento sulla solidificazione della grafite primaria. Siamo pronti? Coraggio dunque, la battaglia comincia.

La solidificazione in generale

La solidificazione è quella trasformazione che interessa il passaggio dallo stato liquido allo stato solido. Ad essa sono interessati 2 stati di aggregazione della materia: stato liquido e stato solido.

— *Stato liquido*: fra i 3 stati di aggregazione della materia (gassoso, liquido e solido) lo stato liquido è di gran lunga il meno conosciuto.

Nello stato gassoso si può assumere che gli atomi siano costituiti da sfere elastiche e che, almeno alle basse pressioni, la distanza tra queste sfere sia così grande (rispetto al loro diametro) da far ritenere che non esistano interazioni tra esse. Tale esemplificazione dello stato gassoso ha permesso di ottenere per esso, primo tra tutti, una serie di equazioni matematiche che ne descrivono il comportamento fisico (leggi di stato dei gas di: Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Charles, Avogadro, Van der Waals).

Nello stato solido, l'elevato grado di ordine nella distribuzione degli atomi e la ripetitività costante di questa distribuzione permettono di valutare in maniera abbastanza precisa le interazioni cui è soggetto ciascun atomo nel reticolo.

Nello stato liquido, invece, non si ha né una mancanza di interazioni tra gli atomi (come nello stato gassoso), né una loro distribuzione ordinata (come nello stato solido), per cui esistono delle interazioni tra gli atomi senza che queste possano essere facilmente definite. Allo stato liquido, l'ambiente che circonda ciascun atomo è pressoché diverso da quello

che circonda un altro atomo, anche se suo simile. Così, per affrontare lo studio dello stato liquido, ci si serve, a seconda delle circostanze, di una rappresentazione che in alcuni casi lo paragona ad un gas addensato ed in altri ad un solido avente un ordine limitato solo a brevissime distanze attorno a ciascun atomo.

Anche per lo studio della solidificazione delle ghise ci serviremo di entrambi gli schemi di rappresentazione dei liquidi, a seconda del nostro tornaconto. Potrà accadere così che, per spiegare il fenomeno dell'ereditarietà, ci serviremo della struttura del liquido simile a quella di un solido con ordine a breve distanza; mentre in passato ci è accaduto, nel caso dell'*attività*, di considerarlo un gas denso (*).

La fusione, secondo la teoria con la quale si considerano i liquidi come solidi a basso grado di ordine, è rappresentata come una parziale distruzione dei legami che tengono uniti gli atomi nel reticolo cristallino. Questa distruzione procede sempre di più quanto più aumenta la temperatura di surriscaldamento del liquido. Per temperature di surriscaldamento non troppo elevate il liquido conserva ancora un certo *ricordo*, come ordine a breve distanza, della struttura del solido da cui proviene. È questa appunto la rappresentazione del liquido che permette di spiegare, se esiste, il fenomeno dell'ereditarietà.

— *Stato solido*: molto si è conosciuto dello stato solido della materia da quando, con la diffrazione dei raggi X, si è riusciti a *vedere* la distribuzione degli atomi all'interno di esso. Si è potuto così notare che i solidi possono essere cristallini (distribuzione ordinata e ripetitiva degli atomi secondo uno schema o reticolo) ed amorfi (distribuzione disordinata degli atomi). I solidi amorfi possono essere considerati anche come liquidi ad elevatissimo coefficiente di viscosità (vetri). I metalli e le leghe sono interessati solo allo stato solido cristallino.

Il passaggio liquido-solido avviene in 2 tappe: nucleazione e crescita:

— *Nucleazione*: una pianta, per crescere, ha bisogno di un seme. Anche una nuova fase (il solido per esempio) per iniziare a svilupparsi ha bisogno che all'interno della fase madre (il liquido) si formino dei suoi embrioni o germi sui quali potersi andare ad accrescere.

Non tutti i semi danno luogo ad una pianta, non tutti i germi danno luogo ad una porzione di nuova fase. Come vedremo, solo i germi, aventi un raggio superiore ad un dato valore critico, potranno germogliare; o meglio, poiché i germi con raggio critico si chiameranno nuclei, potranno nucleare. Gli altri germi si ridiscioglieranno.

(*) A questo proposito sarà bene spiegare, in termini scientifici, cosa significava l'esempio della capacità lavorativa della squadra di 10 uomini che abbiamo adottato per visualizzare il concetto di attività. L'attività termodinamica del carbonio, così come quella di un qualsiasi altro elemento disciolto nel ferro ad una data temperatura, è data dal rapporto tra la pressione parziale che esso ha quando è disciolto nel ferro e la tensione di vapore della grafite pura: $a_c = p_c/P_c^0$. Il numero di atomi di ogni sostanza che da essa si liberano per andare a formare l'atmosfera gassosa con essa in equilibrio è funzione dei legami che ogni atomo di questa sostanza ha nello stato condensato in cui si trova. Proprio come i legami che avevano o meno i 10 uomini. La grafite rappresenta il carbonio senza legami (stato standard); la soluzione nel ferro, il carbonio con legami.



Nella nucleazione si fanno 2 suddivisioni: la prima in base alla provenienza dei nuclei, la seconda in base alla loro natura.

In base alla provenienza dei nuclei avremo: nucleazione endogena e nucleazione esogena.

La nucleazione endogena (che viene da dentro) si ha quando i nuclei si generano all'interno del liquido. La nucleazione esogena (che viene da fuori) si ha quando i nuclei sono immessi dall'esterno nel liquido (*inoculazione*).

Ciascuno di questi 2 tipi di nucleazione, a sua volta, può subire un'ulteriore suddivisione in base alla natura dei nuclei: nucleazione endogena omogenea, nucleazione esogena omogenea, nucleazione endogena eterogenea, nucleazione esogena eterogenea.

Le nucleazioni endogena ed esogena omogenee rappresentano il caso in cui i nuclei, autogeneratisi od immessi nel liquido, sono della stessa natura della fase solida che deve crescere. L'inoculazione della grafite eutettica con granelli di grafite è un tipico caso di nucleazione esogena omogenea.

Le nucleazioni endogena ed esogena eterogenee rappresentano il caso in cui i nuclei sono di natura differente rispetto alla fase solida che deve crescere. In fig. 82 avevamo un classico esempio di nucleazione endogena eterogenea: la nucleazione del solfuro di manganese da parte di un silicoalluminato di calcio. L'inoculazione della grafite eutettica con ferro-silicio contenente calcio ed alluminio è un esempio di nucleazione esogena eterogenea.

- *Crescita*: il passaggio dal nucleo della nuova fase alla struttura, che essa assume a trasformazione avvenuta, si realizza attraverso un processo che si chiama crescita. Poiché è questo processo che impartisce la struttura finale ai componenti il nostro getto (e condiziona quindi le sue caratteristiche meccaniche), sarà fondamentale conoscere i meccanismi che ne regolano l'evoluzione. Solo così potremo intervenire su di esso per ottimizzare la struttura delle fasi solide.

Nel getto, finalmente solidificato, possiamo distinguere 2 tipi di componenti: i grani (o macrocomponenti strutturali) e le substrutture (o microcomponenti strutturali).

- *I grani*: sono porzioni di solido, ciascuna cresciuta intorno ad un nucleo. Dal numero di grani di una determinata fase potremo così risalire al numero di nuclei che hanno partecipato alla solidificazione di quella fase.

Nella ghisa avremo grani di austenite e grafite primarie, e grani di eutettico (o *celle eutettiche*).

- *Le substrutture*: sono costituite dall'insieme di micro e macroelementi strutturali dei grani. Ad esempio la grafite lamellare di un grano o cella eutettica va considerata come una substruttura dell'eutettico.

Sono substrutture anche le inclusioni come il solfuro di manganese, che già conosciamo.

Una breve parentesi. Non si creda che il lavoro che stiamo facendo sia sciocco e pedante. Esso è fondamentale per crearsi una visione chiara della solidificazione. In mancanza di un simile lavoro si potrebbe incorrere

in confusioni come quella di inoculare e di non sapere esattamente cosa si inocula: la grafite, l'austenite o la cella eutettica? E se si ritiene per esempio di inoculare la grafite, è giusto andare a misurare il numero di celle eutettiche come indice della bontà di questa inoculazione? Riprendiamo il cammino.

L'aspetto generale dei grani, a seconda delle leggi di crescita che hanno seguito, può assumere le 2 seguenti forme: forma compatta (o poliedrica) o forma dendritica (od a ramo).

- *Grani compatti*: (detti anche semplicemente grani; da qui una confusione che, a nostro avviso, potrebbe essere eliminata chiamando cristalli i grani, e cristalli a grano i grani compatti). Questa forma presuppone un accrescimento uniforme o planare. Per esempio le celle eutettiche sono un caso di grano compatto. Per questo tipo di crescita macroscopica planare devono mancare le condizioni di possibili sovraccrescite rapide proiettate all'interno del liquido. Le condizioni di crescita planare sono schematizzate in fig. 86: all'interno del liquido la temperatura deve essere più alta di quella di solidificazione esistente sul fronte di separazione liquido-solido (T_s). Questo andamento a gradiente positivo della temperatura all'interno del liquido fa sì che (parte bassa di fig. 86) nessuna porzione di solido possa avventurarsi allo interno del liquido, pena l'immediata rifusione. Ne risulta che la solidificazione avviene, da un punto di vista macroscopico, per spostamenti planari della superficie di separazione (lato destro della fig. 86, schema a). Tutt'al più, in caso di presenza di impurezze segregate (lo vedremo più avanti), si potrà avere una modificazione di tipo cellulare del fronte di solidificazione (fig. 86, schema b). Ciò che risulta, comunque, è una struttura a grani compatti come quella della ferrite di fig. 12.

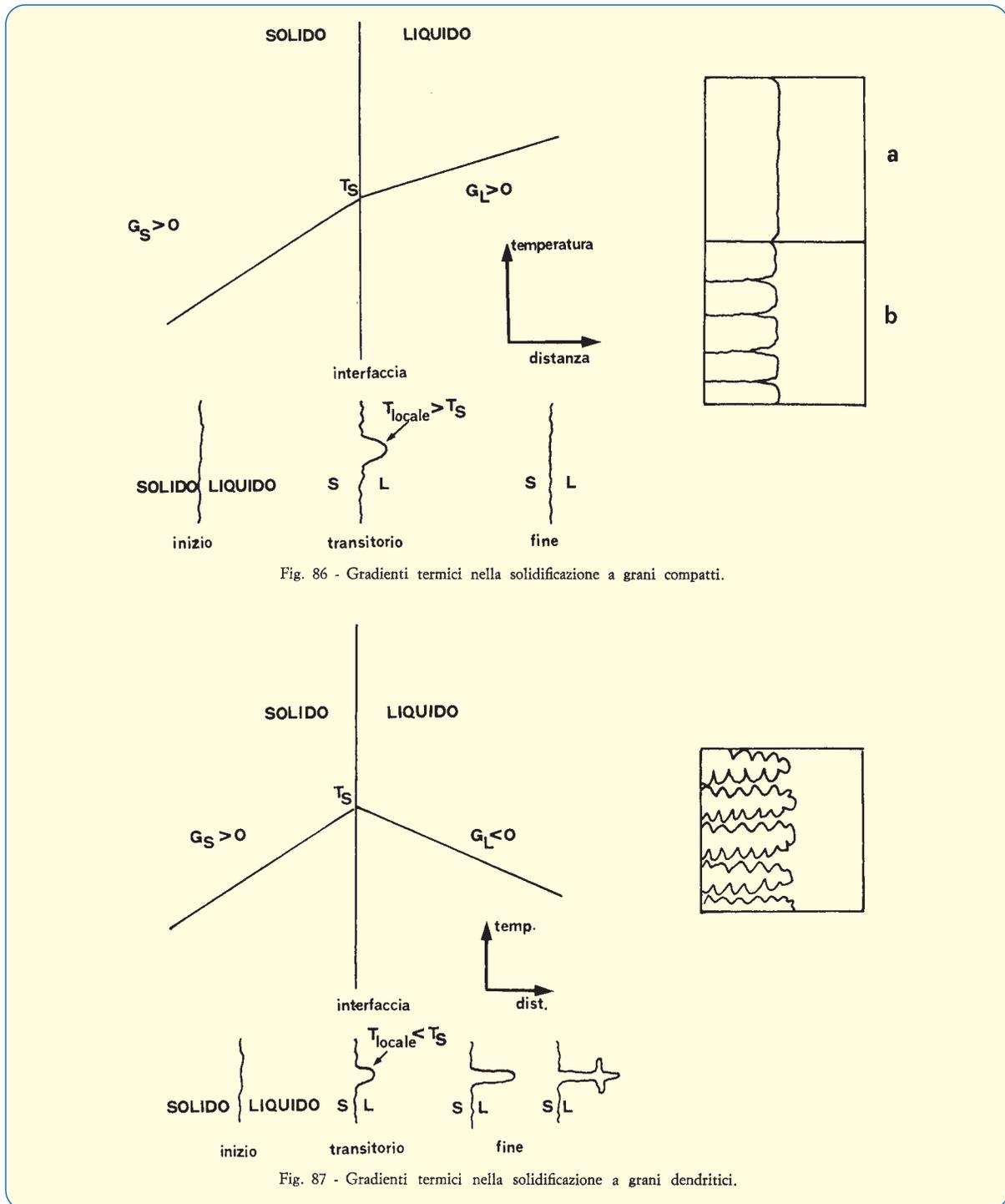
La velocità di solidificazione, in questo caso, è regolata dalla velocità di smaltimento del calore attraverso le porzioni di solido già formatesi.

- *Grani dendritici*: (o, più semplicemente, dendriti). Questo tipo di solidificazione si realizza attraverso proiezioni del solido all'interno del liquido; ne sono un esempio le dendriti di austenite primaria delle ghise ipoeutettiche.

La condizione per la formazione delle dendriti è schematizzata in fig. 87: all'interno del liquido si deve avere una temperatura più bassa di quella esistente sulla superficie di separazione solido-liquido (gradiente termico negativo). Queste condizioni si realizzano quando il liquido va arricchendosi in un soluto che ne abbassa il punto di fusione (come il carbonio lungo la curva di liquidus dell'austenite), o quando la solidificazione inizia dopo un marcato sottoraffreddamento del liquido. In questo caso la temperatura della superficie di separazione solido-liquido aumenta a causa dell'emissione del calore latente di solidificazione, mentre l'interno del liquido rimane sottoraffreddato.

In queste condizioni, il solido che va crescendo può far avanzare, all'interno del liquido, dei suoi avamposti che vanno alla ricerca di zone a temperatura sempre più bassa. Risulterà stabile la forma dendritica riportata in basso alla fig. 87.





Il procedere dello sviluppo della forma compatta o della forma dendritica dei grani (come ci starebbe meglio il termine cristalli, per evitare confusioni), può seguire 2 andamenti diversi a seconda se il grado di nucleazione del liquido è scarso od è abbondante: sviluppo colonnare (od esogeno) (*) e sviluppo equiassico (od endogeno):

(*) In questo caso i termini endogeno ed esogeno sono usati con un significato diverso che non nel caso della nucleazione. Ora, interno ed esterno, sono riferiti a punti dello stesso getto.

— *Sviluppo colonnare*: a contatto con le pareti della forma, in cui si è colato il metallo liquido, si ha un brusco raffreddamento e la prima formazione dei nuclei della fase solida. Nel suo formarsi questa può assumere sia la forma compatta che la forma dendritica. Lo sviluppo di entrambe le forme è però condizionato dal grado di nucleazione del liquido. Lo sviluppo colonnare (colonnare-compatto o colonnare-dendritico) si ha quando, oltre ai nuclei formati a contatto con la parete fredda, non se ne formano altri. Per cui i grani o le dendriti formati pro-

guono a crescere sino al cuore del getto (fig. 88a e b). Questo tipo di sviluppo si dice anche *esogeno* perché parte dalle zone esterne del getto e procede sino al cuore.

— *Sviluppo equiassico*: se dopo l'iniziale nucleazione di grani dendritici o di grani compatti, all'interno del liquido si ha un ulteriore proseguimento della nucleazione mano a mano che la solidificazione procede, altre dendriti od altri grani compatti si formeranno dando così luogo ad una struttura uniformemente disordinata od equiassica (fig. 89a e b). Questo tipo di sviluppo si chiama anche *endogeno* perché al suo interno il liquido trova le condizioni per determinarlo, generando i nuclei necessari a moltiplicare il numero dei grani, siano essi compatti o dendritici.

Ci rendiamo conto di avere introdotto molti concetti nuovi in un solo paragrafo e, poiché vogliamo evitare cali di morale, in fig. 90 riportiamo uno schema che sintetizza quanto sin qui detto.

Dei nuovi concetti introdotti, 2 (nucleazione e crescita) fanno parte di una visione atomistica della solidificazione, gli altri (grano, substruttura, compatto, dendritico, equiassico, colonnare) fanno parte dell'aspetto macroscopico della solidificazione.

Le regole suggerirebbero di passare dal microscopico al macroscopico. Affrontare però, a questo punto, un paragrafo sulla nucleazione ed uno sulla crescita significherebbe perdere tutte le energie durante la marcia di avvicinamento alle fortezze nemiche (solidificazione dell'austenite e solidificazione dell'eutettico) e giungere (o non giungere per getto della spugna) sotto le loro mura in condizioni di logoramento preoccupanti. Sarà quindi meglio aviotrasportarci con qualche facile chiacchiera sulla macrosolidificazione.

Attenzione però: non potremo, una volta giunti di fronte alle trincee nemiche, non parlare di nucleazione e crescita. Esse costituiscono la mappa (o, se si preferisce, i tubi Bengalores) per il mappamento del campo minato che circonda i nostri avversari. E, purtroppo, dovremo parlarne in maniera approfondita. I trofei del bottino di guerra potranno, forse, compensarci di queste sofferenze. Alcuni di questi trofei sono: ottimizzazione (pressoché sconosciuta sino ad oggi) dell'ossatura dendritica primaria di ghise ipoeutettiche, individuazione (è una novità) del meccanismo che presiede alla formazione dei diversi tipi di grafite eutettica e suo

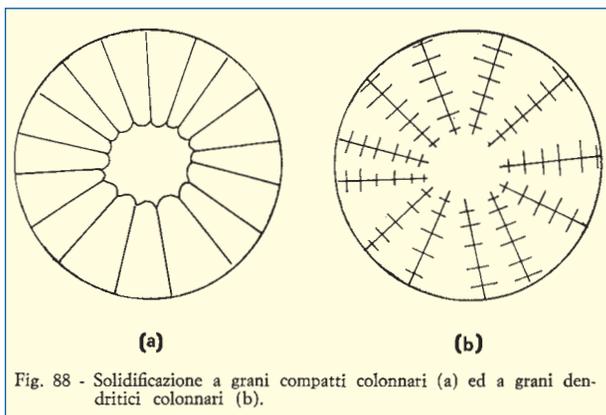


Fig. 88 - Solidificazione a grani compatti colonnari (a) ed a grani dendritici colonnari (b).

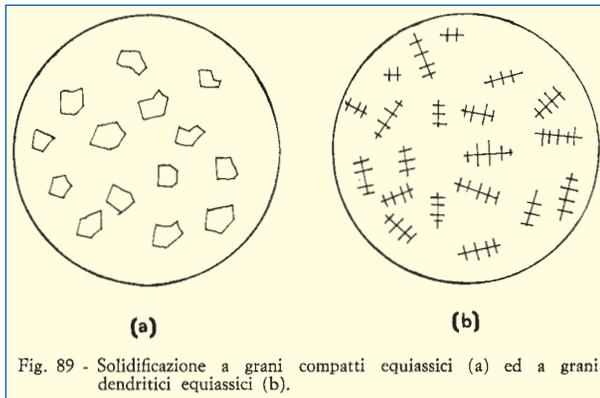


Fig. 89 - Solidificazione a grani compatti equiassici (a) ed a grani dendritici equiassici (b).

conseguente controllo a nostro piacimento sino a produrre nuovi tipi di grafite o vecchi tipi (sferoidale per esempio) senza inoculanti, individuazione (è un'altra novità) dei veri nuclei della grafite lamellare e quindi possibilità di bilanciare veramente gli inoculanti. Questi sono alcuni dei trofei che, è noto, sono in quelle fortezze. Espugnarle non sarà davvero facile.

Macrosolidificazione

Attraverso le cognizioni di macrosolidificazione è possibile intervenire sulla struttura dei grani e non su quella delle substrutture. Per ciò che riguarda le ghise, si potrà quindi regolare alcuni meccanismi relativi alla solidificazione delle dendriti primarie e dei grani o celle eutettiche; non si potrà, invece, agire sulla forma della grafite eutettica che è regolata dai rapporti di nucleazione e crescita esistenti tra le 2 fasi eutettiche ed il cui studio farà parte della macrosolidificazione.

La macrosolidificazione è, quindi, una scienza che descrive esaurientemente la solidificazione di leghe costituite da un unico componente primario monofasico, come gli acciai, e, solo parzialmente, leghe più complesse come le ghise (dove, oltre all'austenite primaria, abbiamo l'eutettico, bifasico, che esplica un ruolo fondamentale con almeno una delle sue 2 substrutture).

Una lega (a meno che non sia perfettamente eutettica) non solidifica, come abbiamo visto dal diagramma di stato, ad una temperatura fissa, ma in un intervallo di temperatura; per cui, durante la solidificazione, si ha la coesistenza (per un discreto intervallo di temperature e di concentrazioni) di parti già solidificate e di parti ancora liquide.

Un acciaio, per esempio, solidifica tra la temperatura di liquidus e quella di solidus dell'austenite; e la concentrazione delle 2 fasi, durante la solidificazione in equilibrio, varia lungo le 2 curve.

In una ghisa l'austenite solidifica tra la sua temperatura di liquidus e la temperatura eutettica. L'eutettico solidifica a temperatura costante.

Consideriamo per ora la ghisa come costituita solo da austenite primaria (la paragoniamo quindi ad un acciaio). Durante la solidificazione progressiva a partire dalle pareti della forma, avremo la successione di fasi sche-

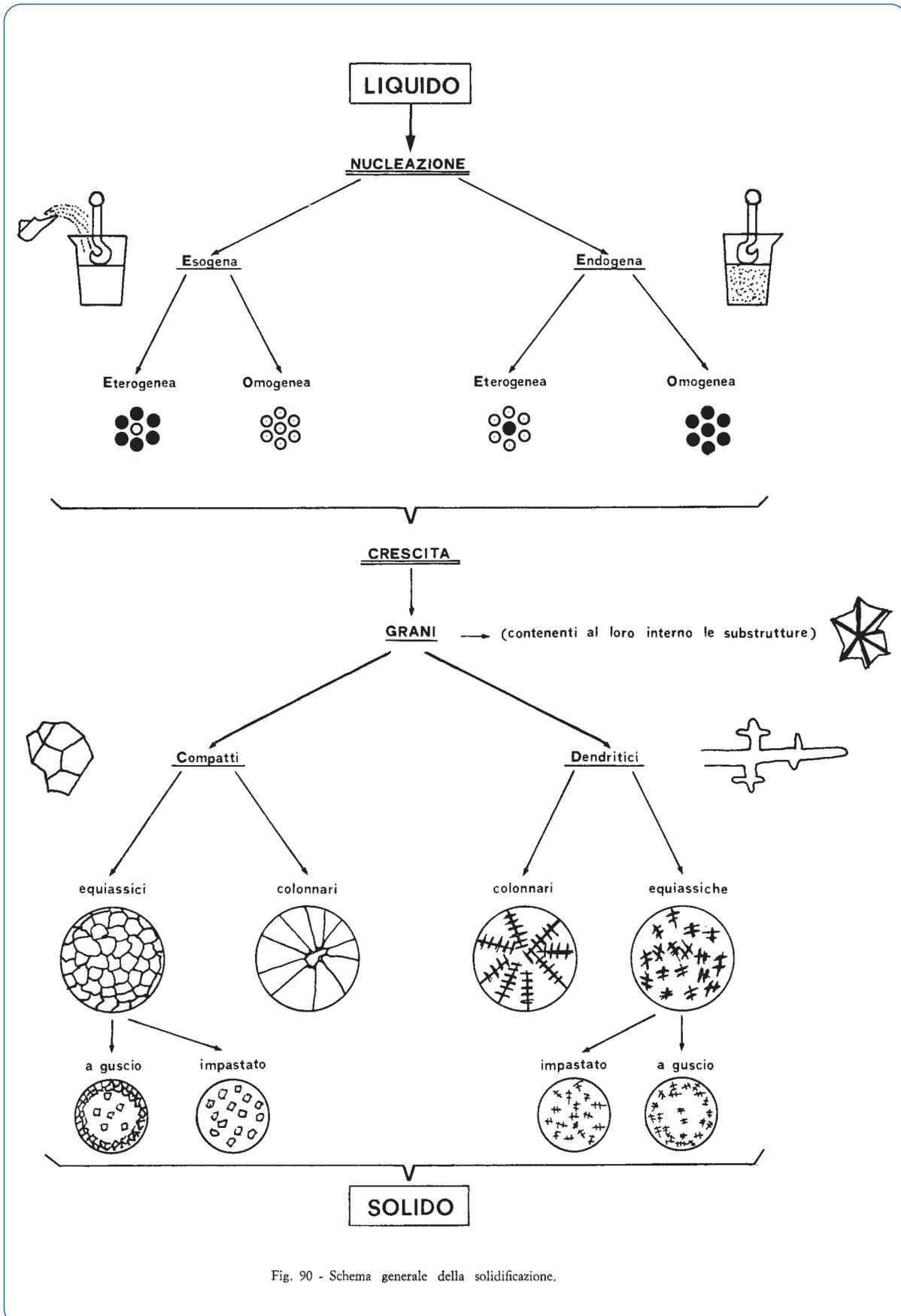
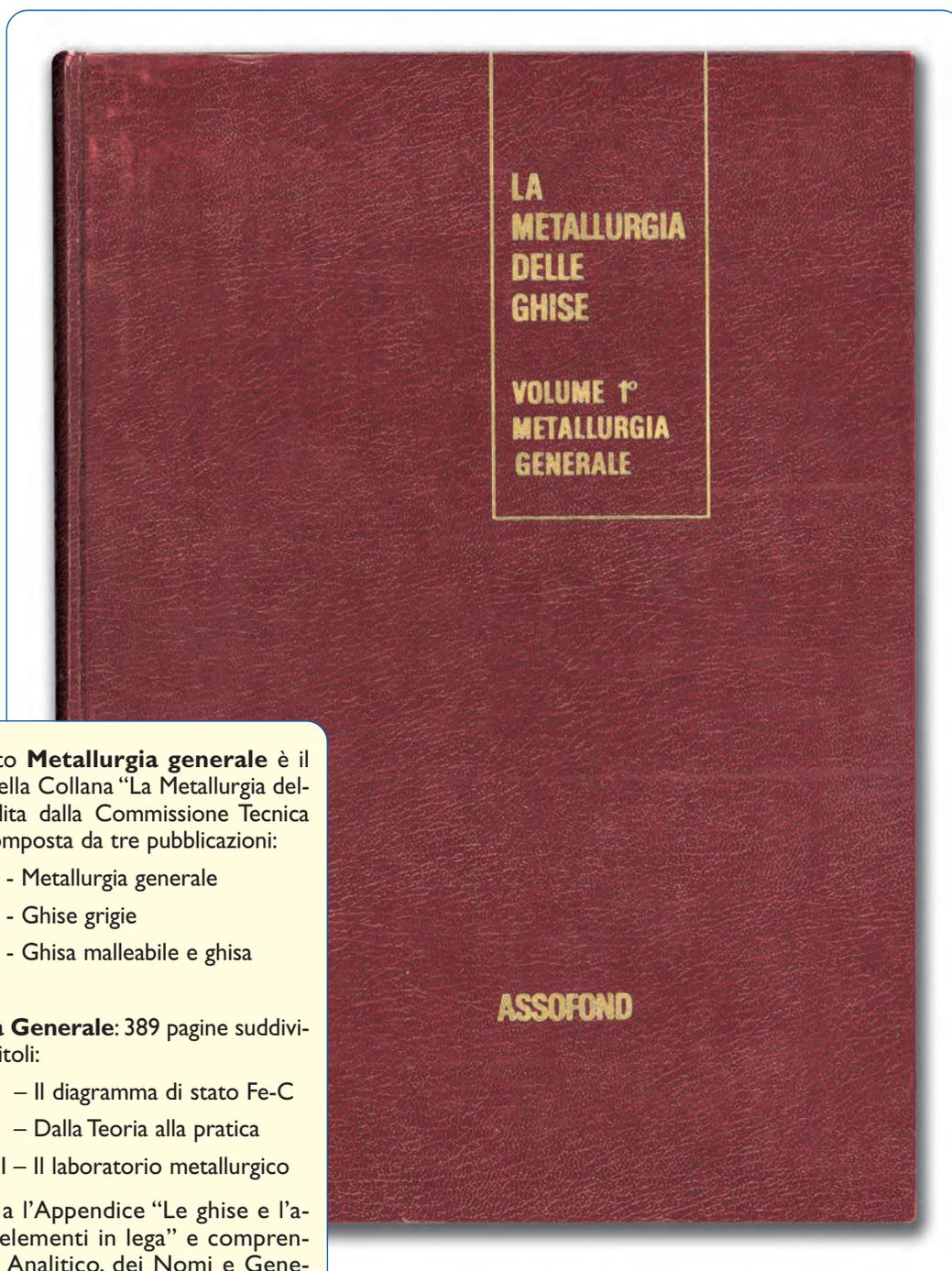


Fig. 90 - Schema generale della solidificazione.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Nona parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

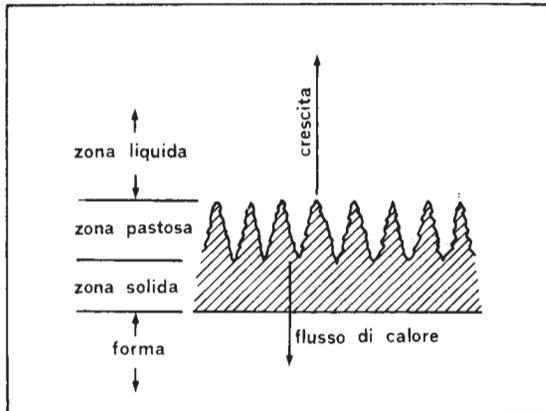


Fig. 91 - Formazione del fronte solido.

matizzata in fig. 91. A contatto con la parete della forma si ha una zona completamente solidificata, quindi una zona pastosa (misto di bracci di dendriti e liquido) ed infine la zona completamente liquida. La forma della zona pastosa è fondamentale per avere getti sani.

Sezioniamo longitudinalmente un getto che va solidificando (fig. 92). Come si vede, la materozza consente una direzionalità longitudinale alla solidificazione, per cui sembra garantire una continua alimentazione longitudinale di liquido alle zone che devono ancora solidificare. In realtà questa alimentazione longitudinale può già venire a mancare se il getto è molto lungo e la profondità della zona pastosa è molto ampia. Inoltre, non basta tener presente l'alimentazione longitudinale dei getti, occorre anche considerare quella orizzontale. In fig. 93 è riportato uno spaccato orizzontale del getto (visto dall'alto) ripreso a vari tempi dall'inizio della solidificazione. Come si vede, se l'estensione della zona pastosa è notevole, alla saldatura delle punte di dendriti provenienti da direzioni opposte si ha l'intrappolamento di una porzione di liquido e la sua non alimentazione durante la solidificazione. Ciò significa un'elevata probabilità di risucchio. Occorre, quindi, mettere sotto controllo la profondità della zona pastosa perché, quanto essa sarà maggiore, tanto più sarà probabile la non alimentazione di parti del liquido ancora da solidificare.

La forma della zona pastosa è condizionata dal tipo di lega (intervallo di solidificazione e conducibilità dello

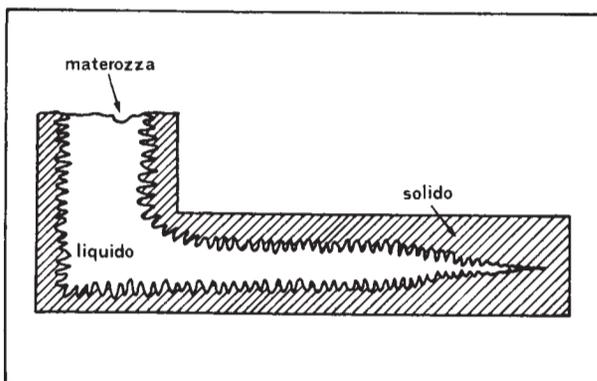


Fig. 92 - Progressione della solidificazione all'interno di un getto.

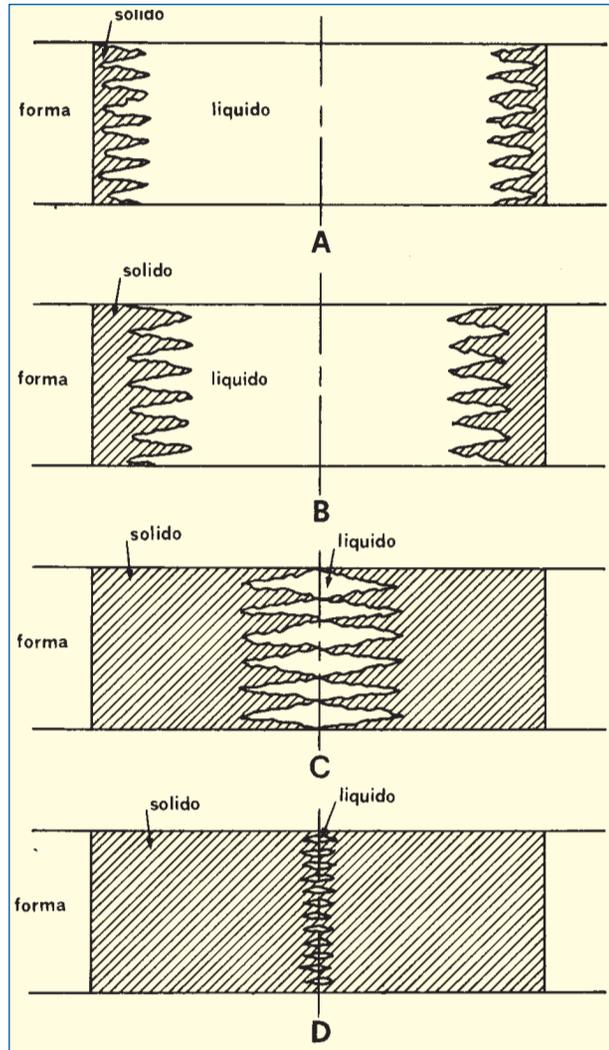


Fig. 93 - Schema della formazione di risucchi.

strato solidificato), dalle caratteristiche della forma (conducibilità termica) e dalle interazioni delle caratteristiche di entrambe (differenza tra temperatura di solidificazione del metallo e temperatura della forma).

Nella fig. 94 A, B, C e D sono rispettivamente riportati gli effetti della conducibilità della forma, dello intervallo di solidificazione del metallo, della conducibilità termica del metallo solido, della differenza di temperatura tra metallo e forma sull'estensione della zona pastosa.

Da questa figura risulta che la zona pastosa è tanto più estesa quanto più è bassa la conducibilità termica della forma, quanto più ampio è l'intervallo di solidificazione, quanto minore è la conducibilità termica del metallo solido, quanto più è bassa la differenza tra la temperatura di solidificazione del metallo e la temperatura della forma.

Rispetto ad un acciaio, la ghisa ha tutte proprietà che vanno nel senso di una zona pastosa più profonda (la silice conduce meno della cromite, l'intervallo di solidificazione è più ampio per la ghisa, la quale inoltre

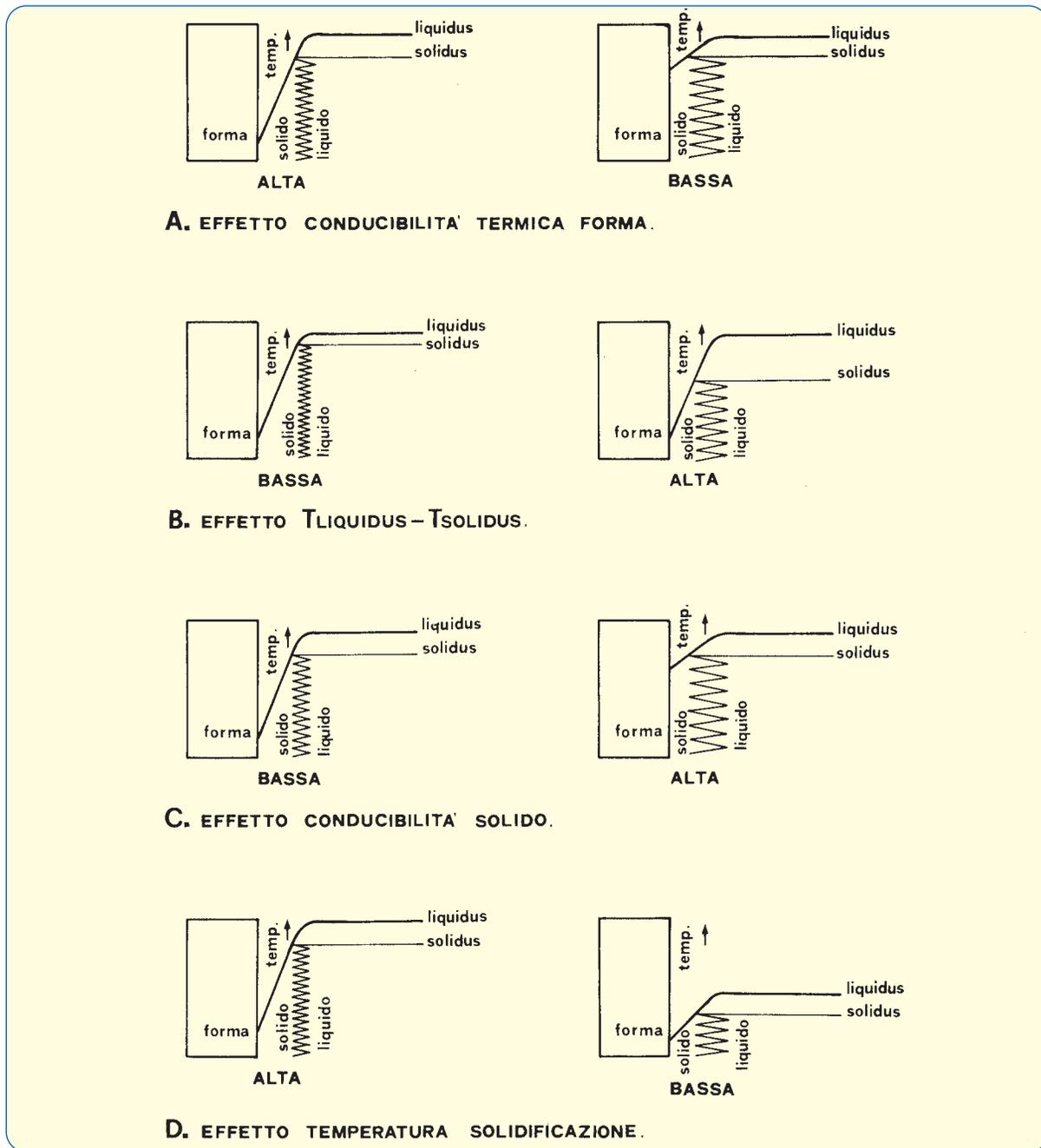


Fig. 94 - Effetto di alcuni parametri sulla profondità della zona pastosa.

conduce peggio e fonde più basso). Tutto ciò dovrebbe far pensare che la ghisa possa essere soggetta ad un ritiro interno più vistoso di quello degli acciai.

Abbiamo trascurato la presenza nelle ghise, come fattore differenziante rispetto agli acciai, di una solidificazione eutettica. Vediamo, quindi, cosa succede in realtà se si considera anche, per le ghise ipoeutettiche, la solidificazione dell'eutettico.

Nella fig. 95 è riportata una sequenza relativa alla solidificazione di una ghisa grigia ipoeutettica³⁰. Nei primi stadi (fig. 95 A, B, C) si ha lo sviluppo della zona pastosa sino al centro del getto, attraverso la cre-

scita e l'ingrossamento delle dendriti primarie. La situazione della fig. 95 C sembrerebbe disperata ai fini della alimentazione ulteriore da parte della materozza. In realtà bisogna tenere presente nelle ghise che, a questo punto (fig. 95 D), ha inizio la solidificazione eutettica con l'espansione dovuta alla formazione di grafite. Grazie a questa espansione, il liquido intrappolato tra le dendriti può parzialmente vedere compensata la contrazione della matrice ferrosa, anche senza ulteriore alimentazione di liquido proveniente dalle materozze. Naturalmente molto dipenderà dalla porzione di eutettico contenuto dalla nostra ghisa. Comunque, gli schemi di fig. 95 possono dare indicazioni sui casi in cui ci sarà da

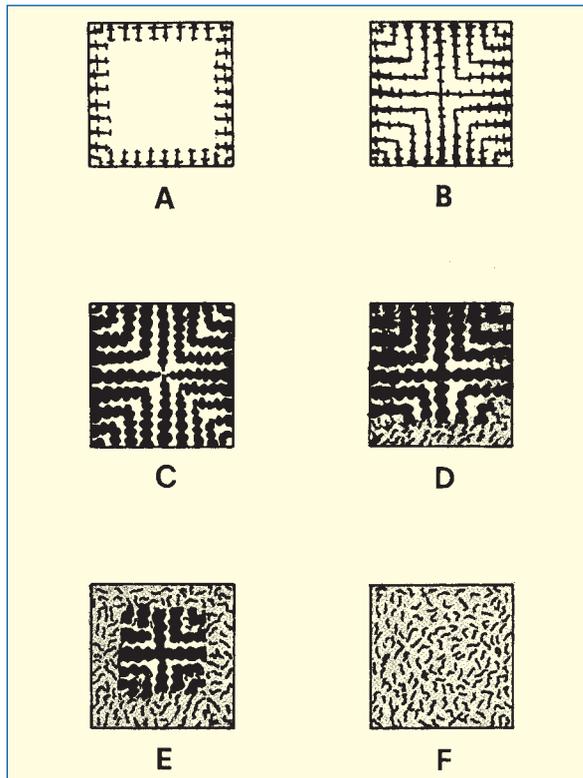


Fig. 95 - Schema della solidificazione di una ghisa grigia ipoeutettica.

attendarsi una profonda zona pastosa. Per gli interventi di carattere pratico dovremo ancora attendere il paragrafo dedicato alla solidificazione, non generalizzata e schematizzata, dell'austenite primaria. Per ora stiamo solo affinando alcune cognizioni.

Lo schema di crescita della fase primaria austenite, sin qui adottato, farebbe supporre che nelle ghise essa si sviluppi essenzialmente in forma colonnare. In realtà non è così ed è necessario a questo punto fare ulteriori considerazioni.

Giacché parliamo di sviluppo della fase primaria, ci è utile prendere in considerazione, per semplicità, la solidificazione di un lingotto di acciaio (*).

In fig. 96 è riportato l'aspetto della sezione orizzontale di un lingotto, a solidificazione avvenuta. In esso si possono distinguere 3 zone (per comodità il disegno è relativo ad una solidificazione a grani compatti e non dendritici, ma l'esempio vale per entrambi i tipi di forme):

- Zona pellicolare (a contatto con le pareti della lingottiera) equiassica. Questa zona è anche chiamata zona temprata.
- Zona colonnare intermedia.
- Zona equiassica centrale.

Vediamo come si spiega la formazione delle 3 differenti zone e come, infine, si possa riuscire ad espandere l'una a spese delle altre, a seconda delle necessità dei nostri getti. Queste considerazioni ci saranno utili per arrivare ai meccanismi secondo i quali potremo riuscire a comandare la distribuzione delle dendriti primarie nei getti di ghisa ipoeutettica.

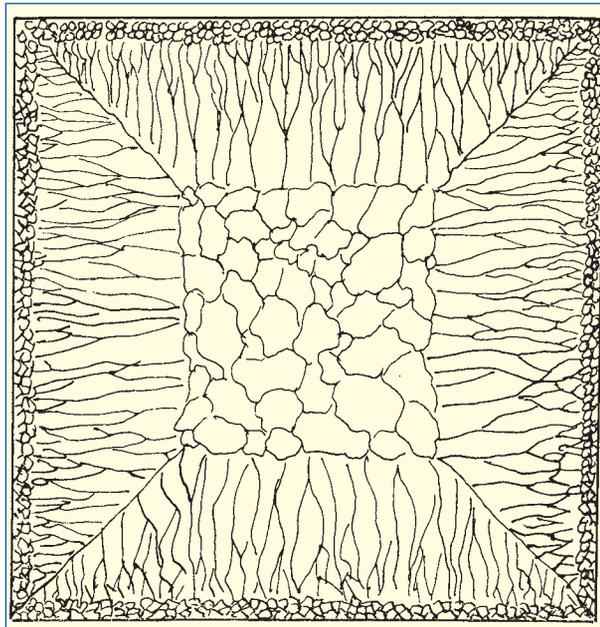


Fig. 96 - Macroaspetto di un lingotto a grani compatti.

— *Zona equiassica di tempra*: quando un metallo liquido è colato dentro una forma fredda, si ha inizialmente un'elevata velocità di estrazione del calore da parte delle pareti della forma stessa. La zona del getto, che ha subito questo rapido raffreddamento, è costituita da piccoli grani compatti (o anche dendriti) equiassici.

La spiegazione classica della formazione della zona pellicolare equiassica è quella basata sulla *nucleazione copiosa*, dovuta al sottoraffreddamento del metallo a contatto con la parete fredda^{31, 32}. Recentemente è stato però dimostrato³³ che la formazione della zona temprata equiassica è dovuta essenzialmente ad una nucleazione per *moltiplicazione di cristalli*, causata dalla rottura dei rami delle dendriti ad opera dei moti convettivi all'interno del liquido. In assenza di convezione (***) si dimostra infatti che, anche in presenza di velocità di tempra superiori, la zona equiassica esterna è assente. È interessante notare che per far sì che un getto solidifichi senza moti convettivi, e quindi con struttura colonnare, occorre colarlo ad una temperatura superiore ad un certo valore critico di surriscaldamento.

I nostri getti dunque, se surriscaldati, presenteranno una struttura in pelle di tipo colonnare; ciò, come vedremo, può essere causa di cricche a caldo. Cercheremo quindi, anche nel caso in cui si debba necessariamente surriscaldare la ghisa, di trovare la maniera di provocare in pelle una *copiosa nucleazione*. Sarà questo uno dei punti che affronteremo nel paragrafo dedicato alla solidificazione dell'austenite primaria.

— *Zona colonnare intermedia*: si ricorderà senz'altro la struttura cubica a facce centrate dell'austenite. Ebbene, ognuna delle facce cristallografiche di quel cubo può essere descritta mediante l'attribuzione di un indice com-

(*) Un getto estremamente semplice dal punto di vista geometrico si chiama lingotto.

(**) Trasporto di calore attraverso il trasporto di materia (fig. 97).

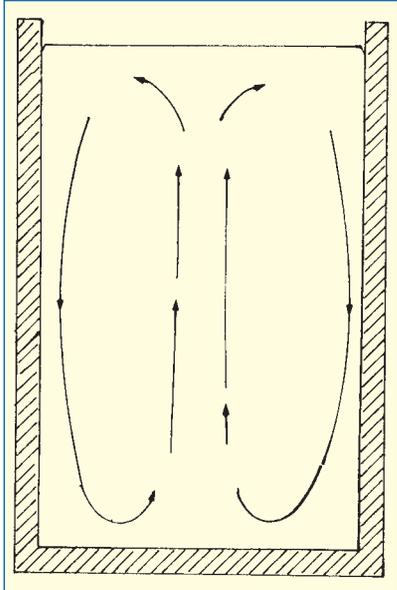


Fig. 97 - Moti convettivi all'interno del liquido.

Questi cristallini dunque, passato lo scompiglio della zona di tempra, iniziano a sovraccrescere nei confronti degli altri sino a soffocarli completamente (fig. 98) ed a divenire loro gli unici *mangiatori di liquido* (fig. 99).

Il risultato globale è il passaggio da un gran numero di dendriti equiassiche orientate disordinatamente ad un numero ridotto di dendriti colonnari. La direzione di crescita è parallela alla direzione di flusso del calore.

Qualitativamente, la zona colonnare aumenta quanto più alta è la temperatura di colata e quanto più puro è il metallo, ovvero quanto più povero è di nuclei di crescita dell'austenite. Per eliminare la crescita colonnare, come vedremo, dovremo garantire una buona nucleazione dell'austenite od avvelenare la crescita della faccia $\langle 100 \rangle$.

— *Zona equiassica centrale*: i cristalli di questa zona sono generalmente di proporzioni superiori a quelle dei cristalli, egualmente equiassici, della zona temprata.

Molte sono le teorie sulla formazione della zona equiassica centrale. Non sarà male considerarne alcune per abituarsi a ragionare in base alla logica della solidificazione.

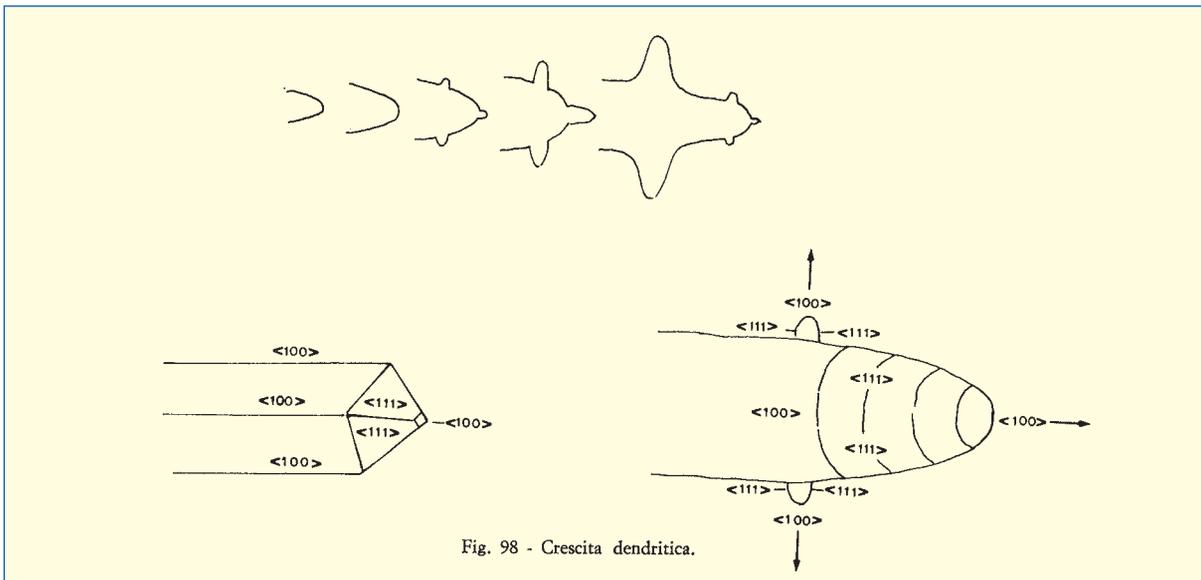


Fig. 98 - Crescita dendritica.

posto di 3 cifre (si chiama indice cristallografico della faccia ed i numeri indicano i valori delle intersezioni da essa operate sui 3 assi cartesiani x, y e z). Una delle facce del cubo dell'austenite ha indice $\langle 100 \rangle$. La crescita di ogni faccia del cubo avviene per apporto di materia in direzione perpendicolare alla faccia stessa. Questa direzione perpendicolare alla faccia è, quindi, anche la sua direzione di crescita. Ebbene, la faccia $\langle 100 \rangle$, nel caso della crescita dendritica, diventa una faccia molto avida e prepotente: cresce molto più delle altre, tanto che la direzione ad essa perpendicolare prende il nome di *direzione dendrite*. Tra tutti i cristallini equiassici, casualmente distribuiti nella zona di tempra, un certo numero (statisticamente) si troverà con la faccia $\langle 100 \rangle$ perpendicolare alla direzione di crescita (verso il centro) del fronte solido del lingotto.

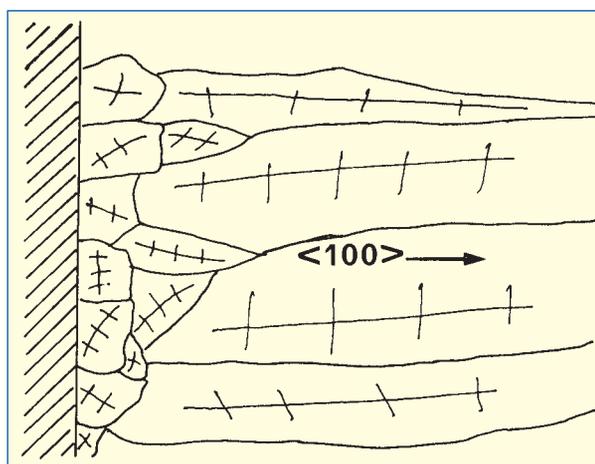


Fig. 99 - Sovraccrescita della « direzione dendrite ».

Alcuni autori ³⁴, tempo addietro, riferendosi al fatto che la struttura equiassica centrale è presente quando nel metallo base è disciolto un soluto, suggeriscono che essa si sviluppa quando il sottoraffreddamento causato da questo soluto con l'arricchimento del liquido restante (questo sottoraffreddamento, come vedremo, si chiama *costituzionale*) diventa sufficiente per provocare la nucleazione eterogenea di nuovi cristalli. La successiva crescita di questi nuovi cristalli blocca la zona colonnare ed il liquido restante solidifica in maniera equiassica.

Con questo meccanismo è però difficile spiegare perché si debba aspettare un'ampia crescita colonnare per avere il sottoraffreddamento costituzionale ³⁵ e perché si formino zone equiassiche anche in liquidi privi di nuclei eterogenei ³⁶.

Gli stessi autori ³⁵ corressero questa teoria, proponendo un meccanismo che fu chiamato *big-bang*. Secondo la nuova ipotesi, sia i nuclei dei cristalli equiassici pellicolari, sia quelli dei cristalli equiassici centrali si formano durante la tempratura iniziale. I nuclei dei secondi sono respinti verso il centro del lingotto dalla crescita dei cristalli colonnari, dove proseguono nel loro sviluppo sino a contrastare l'ulteriore crescita dei cristalli colonnari stessi.

Oggi si propende per un meccanismo di *moltiplicazione dei cristalli* ^{37 38 39}. Questo meccanismo, oltre che attraverso i moti convettivi, può realizzarsi per rifusione dei rami secondari delle dendriti (fig. 100).

Durante la crescita delle dendriti si ha la formazione, ai confini dei bracci primari, di zone di liquido molto ricche in soluto rifiutate dalla fase primaria. I bracci secondari e terziari, che si formano da questo liquido, sono costituiti da un solido bassofondente che può essere rifuso dall'emissione di calore latente di solidificazione durante l'ingrossamento dei bracci primari.

In fig. 101 è schematizzata la formazione di dendriti, nella zona centrale, per moltiplicazione di cristalli.

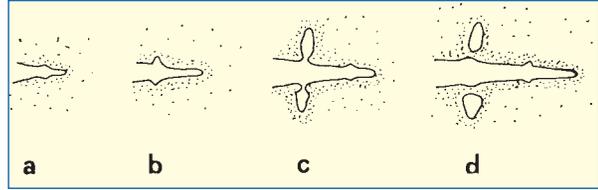


Fig. 100 - Nucleazione secondaria per rifusione dei bracci dendritici.

Abbiamo preso visione di un quadro generico della macrosolidificazione; esso ci tornerà utile come punto di partenza per lo studio della solidificazione dell'austenite primaria.

Abbiamo visto che la struttura equiassica (distribuzione casuale od endogena) si ha in presenza di abbondante nucleazione e che la struttura colonnare (distribuzione altamente direzionale od esogena) si ha in presenza di scarsa nucleazione e di elevato surriscaldamento.

Prima di affrontare la roccaforte austenite, dobbiamo avere ancora un attimo di pazienza ed affinare le nostre conoscenze attraverso lo studio di un fenomeno che è indice che i metalli sono capaci di sentimenti di simpatia e di antipatia: la segregazione.

Le preferenze dei metalli: la segregazione

Prendiamo una lega Fe-3% C, ed andiamo a controllare sul diagramma di stato la sua temperatura di inizio solidificazione: 1.300 °C. Il primo solido formatosi ha una composizione in carbonio, letta sulla curva di solidus, pari a 1,25% C. Il solido dunque non accetta una concentrazione di carbonio pari a quella che il liquido gli mette a disposizione: ne rifiuta una parte. Se quindi, nelle porzioni di solido formatesi a diverse temperature (a 1.200 °C per esempio il solido accetta l'1,8% C),

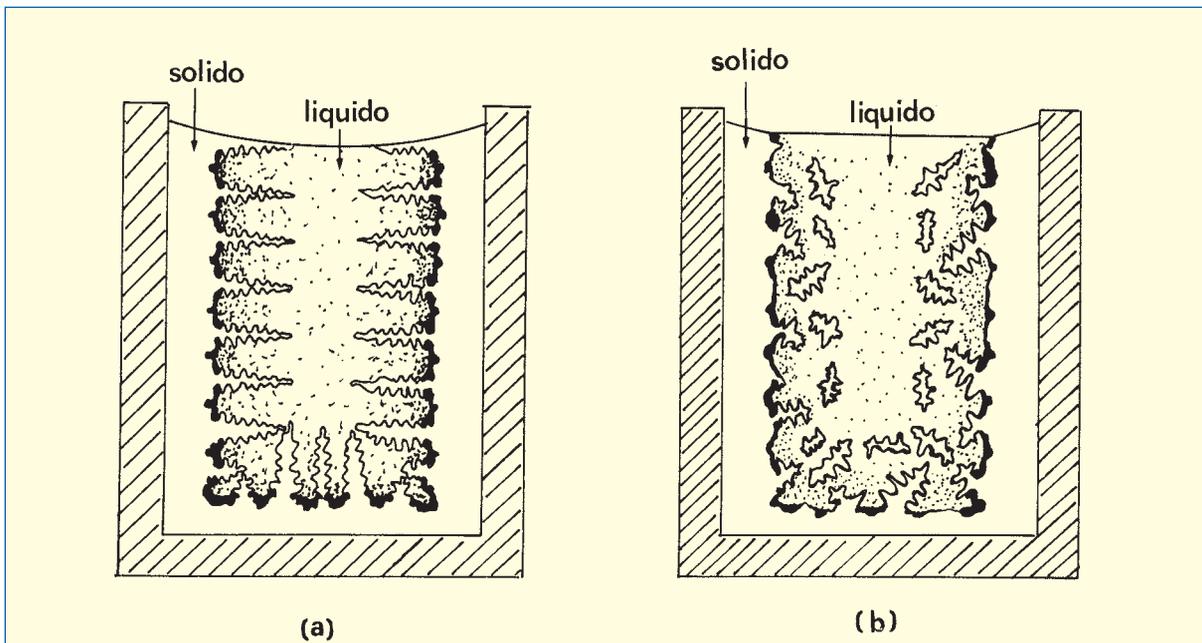


Fig. 101 - Solidificazione colonnare (a) ed equiassica (b) di un lingotto.

non si ha una redistribuzione del soluto, avremo che all'interno dello stesso getto si avranno porzioni appartenenti alla stessa fase (austenite per esempio) con concentrazioni diverse di soluto. L'insieme dei fenomeni che determinano una differente distribuzione dei soluti nella struttura solidificatasi va sotto il nome di *segregazione*.

Per chi non se la senta di sorbirsi tutto l'argomento, diamo un'immagine estremamente approssimata del fenomeno. Se le dendriti di austenite mostrano delle particolari idiosincrasie nei confronti di alcuni elementi disciolti in lega, avremo che esse, solidificando, rifiutano di sciogliere in sé questi elementi presenti nel liquido; o, quantomeno, cercheranno di portarsene dietro la minor quantità possibile, lasciandone la maggior quantità possibile al liquido rimanente. Con questo meccanismo il liquido verrà ad arricchirsi in alcuni elementi sino a raggiungere concentrazioni di molto superiori a quelle presenti nella lega fusa di partenza.

Abbiamo visto come l'eutettico fosforoso binario si formi in corrispondenza di 2,5% P (fig. 79), concentrazione non certo usuale nelle ghise. Eppure a causa del rifiuto del fosforo da parte dell'austenite primaria e di quella eutettica, si riescono a raggiungere nel liquido residuo concentrazioni pari al 2,5% P anche in ghise che in partenza ne avevano solo lo 0,07%. Analogamente accade per zolfo ed ossigeno. Si vengono così a formare delle fasi e dei precipitati (nuclei eterogenei ed inclusioni) che, in base alle concentrazioni assolute degli elementi presenti in lega, non si riuscirebbero a realizzare.

Per chi, giustamente, non si accontenta di questa immagine approssimata della segregazione, cercheremo di riassumere qui di seguito, nella maniera più semplice possibile, i concetti ad essa relativi.

Innanzitutto, per descrivere esattamente il fenomeno, siamo costretti ad introdurre delle nuove grandezze fisiche, dalle quali tuttavia non bisogna farsi impressionare.

- *Velocità di crescita (simbolo R)*: è la velocità con cui il fronte solido avanza all'interno del liquido. È generalmente misurata in cm/sec.
- *Gradiente di temperatura (simbolo G)*: innanzitutto diciamo che la parola gradiente significa *variazione in funzione di una lunghezza*. La pendenza di una salita è un gradiente di altezza (variazione di altezza in funzione di una direzione parallela al livello del mare).

Il gradiente di temperatura nella solidificazione si riferisce alla variazione della temperatura all'interno del liquido a partire dall'interfaccia di separazione con il solido che sta crescendo.

In fig. 86, crescita planare, avevamo un gradiente di temperatura positivo all'interno del liquido (la temperatura aumentava mano a mano, a partire dalla interfaccia solido-liquido, che ci addentravamo allo interno del liquido). In fig. 87 (crescita dendritica) il gradiente era negativo.

Il gradiente termico si misura in °C/min.

- *Diffusività (simbolo D)*: determina la velocità con la quale gli atomi di soluto si muovono all'interno del liquido. Da questa grandezza dipende la velocità

con cui possono essere smaltite le anomalie locali di concentrazione, in maniera tale da riportare tutta la massa liquida ad una distribuzione uniforme dei componenti, anche di quelli rifiutati all'interfaccia dal solido.

La diffusività si misura in cm²/sec.

- *Coefficiente di distribuzione (simbolo K)*: è definito dalle curve di solidus e di liquidus del diagramma di stato:

$$K^{\circ} = \frac{\text{concentrazione del soluto nel solido alla temperatura } T}{\text{concentrazione del soluto nel liquido alla stessa } T} = \frac{C_s}{C_L} \quad [11]$$

Nel caso precedente (lega Fe-3% C) avevamo:

$$\text{a } 1.300^{\circ}\text{C} \quad K_c^{\circ} = \frac{1,3}{3} = 0,43$$

$$\text{a } 1.200^{\circ}\text{C} \quad K_c^{\circ} = \frac{1,8}{3,9} = 0,46$$

Dall'esempio di fig. 102 si vede come, se $K^{\circ} < 1$, il soluto abbassa la temperatura di liquidus; se $K^{\circ} > 1$, l'innalza. Nelle ghise ipoeutettiche il carbonio rifiutato dall'austenite abbassa la temperatura del liquidus ($K_c^{\circ} < 1$).

In base all'equazione [11] si ha che: $C_L = \frac{C_s}{K^{\circ}}$

Quindi l'addensamento del soluto nel liquido sarà tanto maggiore quanto minore è il coefficiente di distribuzione K° , il quale dà una misura della simpatia della austenite per un determinato soluto. Il liquido, dal suo canto, sopporterà il soluto sino a che potrà; oltre il valore di certe concentrazioni lo farà partecipare a reazioni di formazione di determinati composti.

La sovraconcentrazione locale di soluto, che si viene a realizzare nel liquido a causa della segregazione operata dal solido che va sviluppandosi, è schematizzata in fig. 103. Lo smaltimento di questa sovraconcentrazione locale di soluto nel liquido dipende dalla diffusività del soluto stesso, dalla velocità di crescita del fronte solido (R), dal valore di K° .

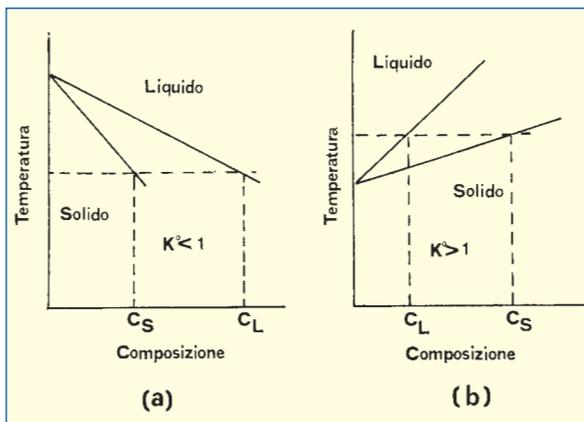
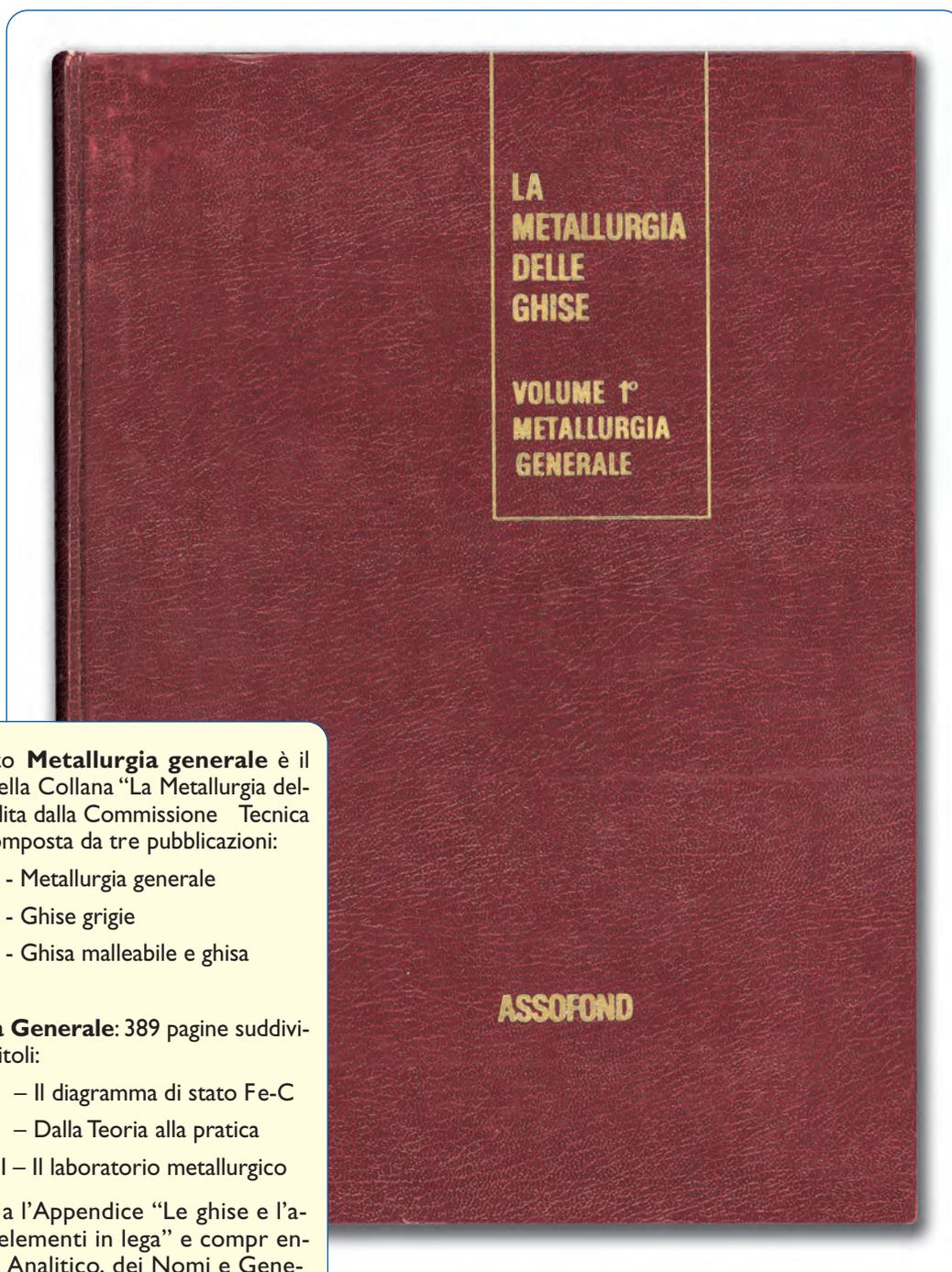


Fig. 102 - Segregazione diretta (a) e segregazione inversa (b).

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Decima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

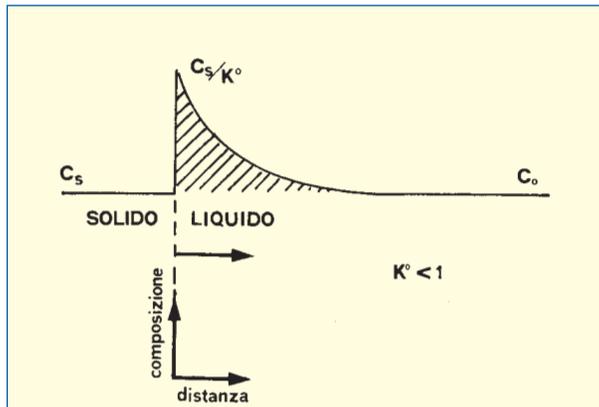


Fig. 103 - Andamento delle concentrazioni di un soluto avente segregazione diretta.

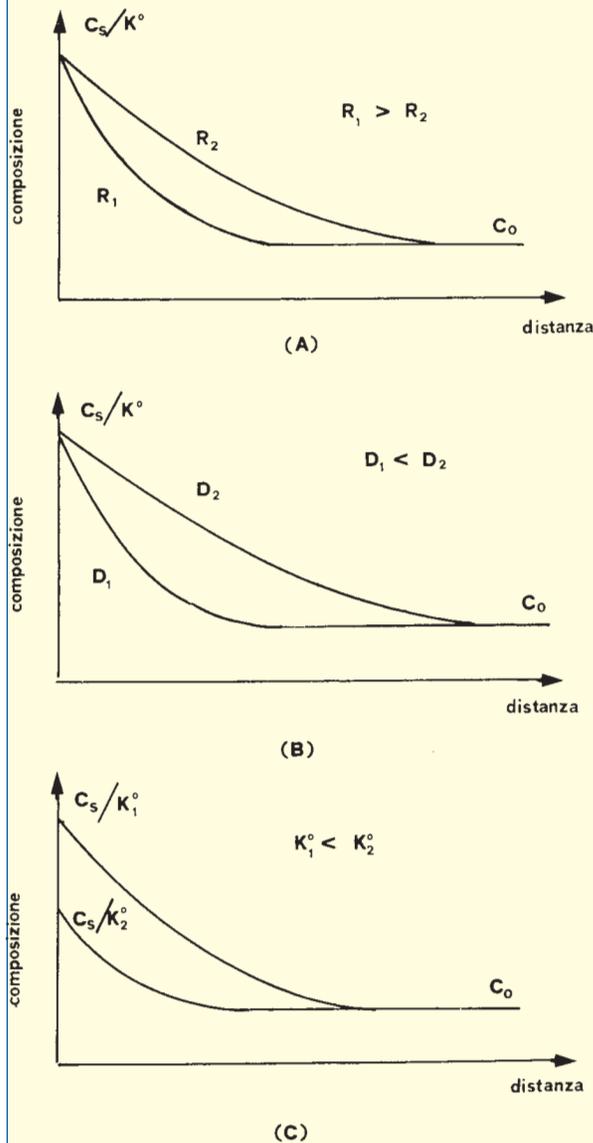


Fig. 104 - Azione della velocità di crescita (A), della diffusività (B) e del coefficiente di distribuzione (C) sulla sovraconcentrazione di soluto nel liquido all'interfaccia con il solido.

Lo smaltimento di questa sovraconcentrazione locale di soluto nel liquido dipende dalla diffusività del soluto stesso, dalla velocità di crescita del fronte solido (R), dal valore di K^o . In fig. 104 è rappresentato l'effetto di ciascuno di questi 3 parametri sull'entità della zona a concentrazione maggiorata nel liquido. Come si vede, la sovraconcentrazione sarà tanto meno estesa quanto più alta sarà la velocità di crescita (fig. 104 A), notevole la diffusività (fig. 104 B) e prossimo ad 1 il coefficiente di ripartizione (fig. 104 C).

Dovremo quindi, molto probabilmente, rassegnarci al fatto che, in testa al solido che cresce, vi saranno delle concentrazioni di alcuni soluti anormalmente elevate. Questo fenomeno andrà tenuto nella dovuta considerazione quando dovremo spiegarci la crescita dell'eutettico sui nuclei eterogenei formati per segregazione dall'austenite. Potremo trovarci per questo di fronte all'apparente paradosso di una ghisa con tanti più nuclei di eutettico quanto minore è la quantità di quest'ultimo rispetto all'austenite primaria. Anche la crescita della austenite primaria risentirà notevolmente della segregazione di veleni.

Prima di concludere il paragrafo dobbiamo, purtroppo, prendere ancora in considerazione 2 fenomeni che hanno origine dalla segregazione: il sottoraffreddamento costituzionale ed i diversi tipi di disomogeneità riscontrabili nei solidi con i difetti cui esse possono dare luogo.

— *Sottoraffreddamento costituzionale*: avevamo chiamato sottoraffreddamento la differenza tra la temperatura ideale alla quale una trasformazione dovrebbe, termodinamicamente, avvenire e la temperatura alla quale realmente questa trasformazione si effettua. Se però, nel liquido confinante con il solido che cresce, si realizzano delle sovraconcentrazioni in soluto (che abbassa il punto di fusione) quali quelle schematizzate in fig. 103, viene ad aggiungersi un sottoraffreddamento che dipende dalla nuova, locale, costituzione del liquido. Questo sottoraffreddamento prende il nome di sottoraffreddamento costituzionale.

Il sottoraffreddamento costituzionale aumenta con:

- a - basso gradiente di temperatura nel liquido;
- b - elevata velocità di crescita;
- c - elevato numero di elementi in lega.

Stiamo veramente mettendo molta carne al fuoco, corriamo il rischio di fare un'indigestione. Sarà quindi meglio rimandare alla parte riguardante *Le crisi* lo studio della segregazione dal punto di vista del solido, tanto più che essa provoca delle anomalie che possono essere eliminate solo mediante trattamenti a temperature di molto inferiori a quelle che interessano la solidificazione.

Riteniamo che le armi, di cui ci siamo sin qui dotati, siano sufficienti per cominciare l'assalto alle 2 fortezze della solidificazione della ghisa. Eventualmente, qualora occorressero, ce ne costruiremo delle altre durante l'assedio; come del resto abbiamo già previsto che faremo per gli argomenti nucleazione e crescita dell'eutettico.

Bene, se le armi sono efficienti, possiamo iniziare a provarle con gli avamposti della solidificazione: le dendriti di austenite primaria. Hanno veramente l'aspetto di tanti cavalli di Frisia con reticolati di filo spinato. Non vi è dubbio che siano fatte di ferro.

La solidificazione dell'austenite primaria

Una domanda è lecita: noi stiamo perdendo molto tempo sulla solidificazione; a cosa ci serve, in fin dei conti, conoscere dei meccanismi che tutt'al più possono darci una mano a capire alcune anomalie che potrebbero verificarsi durante una serie di operazioni pratiche oramai consolidate e standardizzate? Vale la pena, insomma, tutta questa fatica?

Noi in questa parte che, se si vuole, possiamo chiamare con il termine dispregiativo di *teorica*, stiamo cercando, oltre che individuare certi meccanismi, anche di acquisire gli elementi per giudicare se la pratica operativa oggi consolidata è la più idonea a produrre getti ottimali.

Quello che oggi si fa in fonderia non deve essere considerato un inamovibile mammoth. È quindi giusto cercare ottiche nuove per riconsiderare in maniera diversa delle operazioni che oramai accettiamo automaticamente.

La solidificazione dell'austenite primaria ci dà la prima occasione per fare un doveroso esame di coscienza. Cosa facciamo in fonderia per ottenere uno scheletro dendritico ottimale? O meglio, sappiamo quale sia lo scheletro dendritico da preferirsi? E se lo sapessimo, conosciamo la maniera di operare per ottenerlo? Ecco, rispondere onestamente a queste domande significherebbe concludere che, forse, sino ad oggi abbiamo trascurato la solidificazione dell'austenite primaria. In fin dei conti, differenze nella sua struttura non sono così evidenti come quelle esistenti tra una frattura bianca ed una frattura grigia. D'accordo, ma non è detto a priori che non siano altrettanto importanti, al punto da condizionare anche la frattura bianca e la frattura grigia.

Quindi, quanto detto in questo paragrafo vuole essere uno stimolo alla fantasia di ognuno, di modo che tra breve tempo si possa dire che anche la solidificazione primaria delle ghise è stata affrontata nella stessa maniera approfondita con cui si è studiata la solidificazione dell'eutettico (e speriamo senza la stessa molteplicità di conclusioni soggettive).

Descrizione generale del problema

Secondo lo schema di fig. 90 possiamo dire che la austenite primaria della ghisa è costituita da grani monofasici. Quest'unica fase è una soluzione di tutta una serie di elementi, primo il carbonio, nel reticolo del ferro γ . Alcuni di questi elementi, a solidificazione avvenuta, potranno precipitare dalla soluzione mano a mano che la temperatura si abbassa e le possibilità ricettive del ferro γ si vanno riducendo (cosa che del resto il carbonio fa lungo la curva E'S') e dare quindi luogo a substrutture costituite da inclusioni all'interno delle dendriti. Potremo così avere inclusioni di solfuro di manganese, di carbonitruri di titanio, ecc., nel bel centro di una dendrite. Tutto ciò avviene a solidificazione ultimata e quindi ai fini di questa trasformazione possiamo considerare che le dendriti siano veramente costituite da una fase unica, l'austenite, priva di substrutture. Dobbiamo quindi prendere in considerazione la solidificazione di una sola fase (per l'eutettico dovremo considerare la solidificazione di 2 fasi).

Per prima cosa i grani di austenite devono assumere un aspetto (compatto o dendritico). Nelle ghise non ab-

biamo scelte, l'aspetto dell'austenite è sempre dendritico (varierà l'aspetto più o meno bulbare delle dendriti); nelle ghise, cioè, si realizzano le condizioni di gradiente termico nel liquido schematizzate in fig. 87: la temperatura all'interno del liquido è sottoraffreddata rispetto a quella del fronte di solidificazione.

Stabilito l'aspetto che i grani della nostra fase assumono, dobbiamo stabilirne la forma (colonnare od equiassica) che essi presenteranno in funzione delle loro modalità di sviluppo.

Nella scelta della forma delle dendriti, purtroppo, la austenite non si comporta in modo univoco: essa, infatti, può dare luogo sia a dendriti colonnari (od esogene) sia a dendriti equiassiche (od endogene) ed, ovviamente, ad un miscuglio dei 2 tipi.

Il problema fondamentale è, dunque, questo: dobbiamo stabilire quale forma (equiassica o colonnare) sia meglio che l'austenite assuma.

La forma migliore dello scheletro dendritico

Nella distribuzione disordinata od equiassica (fig. 89 b), ogni cristallo ha un suo orientamento casuale, per cui statisticamente la massa dei cristalli produce una distribuzione uniforme, isotropa (non direzionale) delle proprietà meccaniche del getto. L'esistenza di una ampia zona colonnare, invece, produce una direzionalità accentuata nelle caratteristiche del getto (anisotropia).

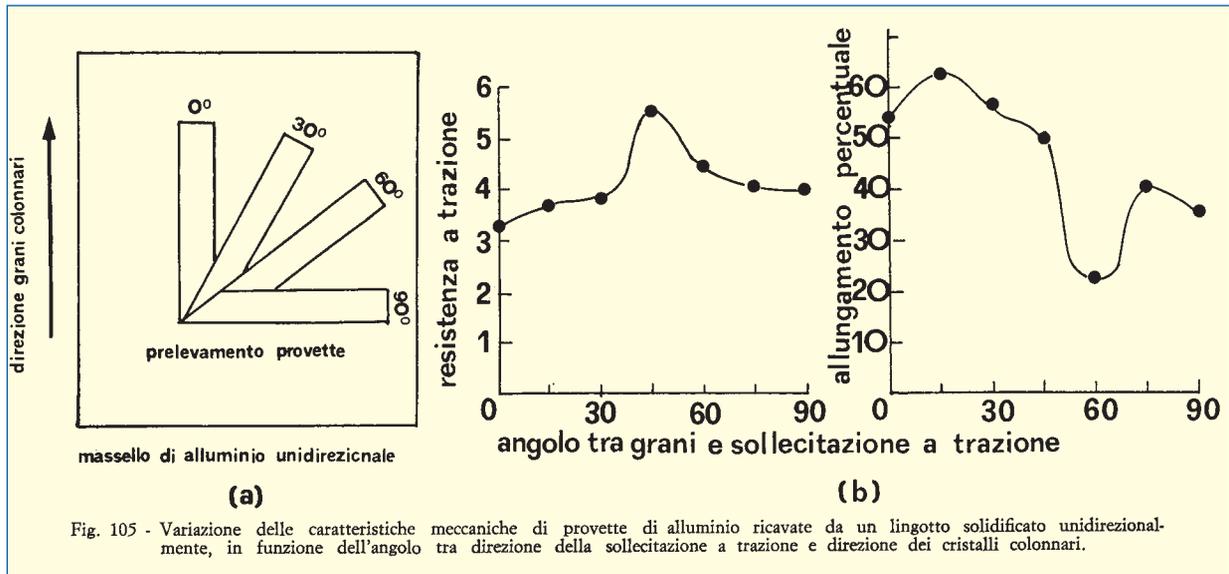
In fig. 105 è riportato l'andamento della resistenza a trazione (fig. 105b) in funzione dell'angolo esistente tra la direzione di trazione e la direzione di crescita di cristalli colonnari ricavati, facendo solidificare unidirezionalmente dell'alluminio puro. I diversi angoli di orientamento dei cristalli all'interno delle provette di trazione sono stati ottenuti con le modalità di prelevamento illustrate in fig. 105a.

L'andamento della resistenza a trazione dimostra la elevata influenza (sino al 100%) dell'angolo esistente tra direzione di trazione e direzione di accrescimento dei cristalli (si noti come il valore più alto si abbia per un angolo pari a 45°).

La situazione è la seguente: la crescita equiassica garantisce caratteristiche medie e costanti in ogni direzione, lo sviluppo colonnare offre picchi di caratteristiche in alcune direzioni. Si potrebbe concludere che, per getti destinati a sollecitazioni unidirezionali, potrebbe essere auspicabile una struttura colonnare mono-orientata (si può ottenere rendendo unidirezionale la solidificazione con blocchi conchiglianti ad un'estremità); negli altri casi dovrebbe essere preferibile una struttura equiassica.

Queste conclusioni non tengono conto di un dato fondamentale: il solido colonnare, prima di giungere alla temperatura ambiente, subirà delle altre trasformazioni e contrazioni che saranno anch'esse orientate e porteranno a tensioni localizzate. Per di più, il liquido eutettico, che dovrà solidificare tra le colonne, troverà sicuramente delle difficoltà a farsi alimentare all'interno di quei *fiordi*. Potrà quindi venire a mancare l'incollaggio tra i diversi pacchi colonnari, il che è causa delle cricche a caldo. Ciò ovviamente non accade nel caso in cui molte dendriti equiassiche sono inglobate dall'eutettico che solidifica.





Ecco dunque che mostra qualche cricca il classico modello della ghisa ipoeutettica considerata alla stregua del cemento armato, modello in base al quale la ghisa sarebbe tanto più resistente quanto più continue sono le dendriti primarie (tondino di ferro) che fanno da supporto all'eutettico (impasto di ghiaia e cemento).

Noi riteniamo che la struttura disordinata, casuale, equiassica (od endogena) delle dendriti di austenite sia quella da preferire; sia ai fini dell'alimentazione, sia ai fini di un'omogenea nucleazione dell'eutettico, sia ai fini dell'eliminazione di alcuni difetti. La struttura colonnare potrà trovare applicazione in getti solidificati unidirezionalmente per impieghi a sollecitazioni altrettanto direzionali, solo nel caso in cui si sarà in grado di controllare gli inconvenienti metallurgici che essa comporta.

— distrugge i preraggruppamenti di atomi che ricordano la struttura del solido (ereditarietà?) e che, si crede, siano i promotori dei nuclei.

Per ottenere una struttura equiassica delle dendriti, dovremo adottare con un criterio di *escalation* (passare al successivo se il primo non è sufficiente) i seguenti provvedimenti:

- non surriscaldare;
- evitare fusioni molto lunghe, con cariche ossidate o con vento molto umido;
- trovare la temperatura optimum di colata (la più bassa possibile) in funzione dello spessore del getto;
- evitare un'elevata direzionalità nella solidificazione del getto;

I due tipi di solidificazione equiassica

Occorre tener presente che sia la solidificazione equiassica dendritica sia quella compatta possono adottare 2 diversi meccanismi di accrescimento. Potremo avere così una solidificazione equiassica *a guscio* (procede per strati dalle pareti verso il centro del getto, fig. 106a), sia una solidificazione equiassica *impastata* (che inizia e procede contemporaneamente in tutta la massa del getto, fig. 106b).

La ghisa grigia lamellare ha generalmente una solidificazione di tipo a guscio, quella sferoidale una solidificazione di tipo impastato. In questo secondo caso si fanno più complicati i problemi di alimentazione.

I parametri a disposizione del fonditore per favorire la struttura equiassica

Possiamo dire che in generale conducono ad una struttura equiassica tutte quelle operazioni metallurgiche che consentono una copiosa nucleazione dell'austenite primaria.

Avevamo detto, per esempio, che il surriscaldamento provoca una solidificazione di tipo colonnare. Ciò è spiegabile in quanto esso diminuisce la nucleazione in 3 modi:

- elimina la convezione che frantuma le dendriti;
- rifonde i germi formati nella zona di tempra;

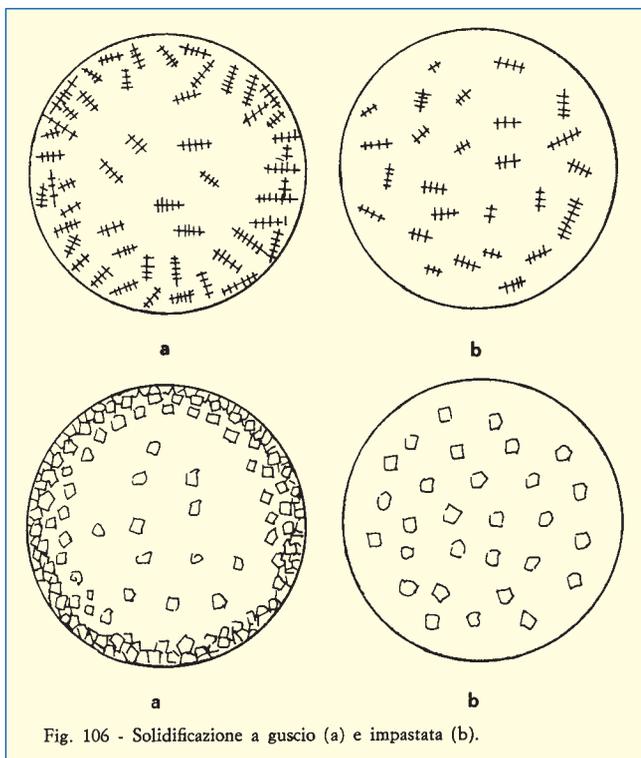


Fig. 106 - Solidificazione a guscio (a) e impastata (b).

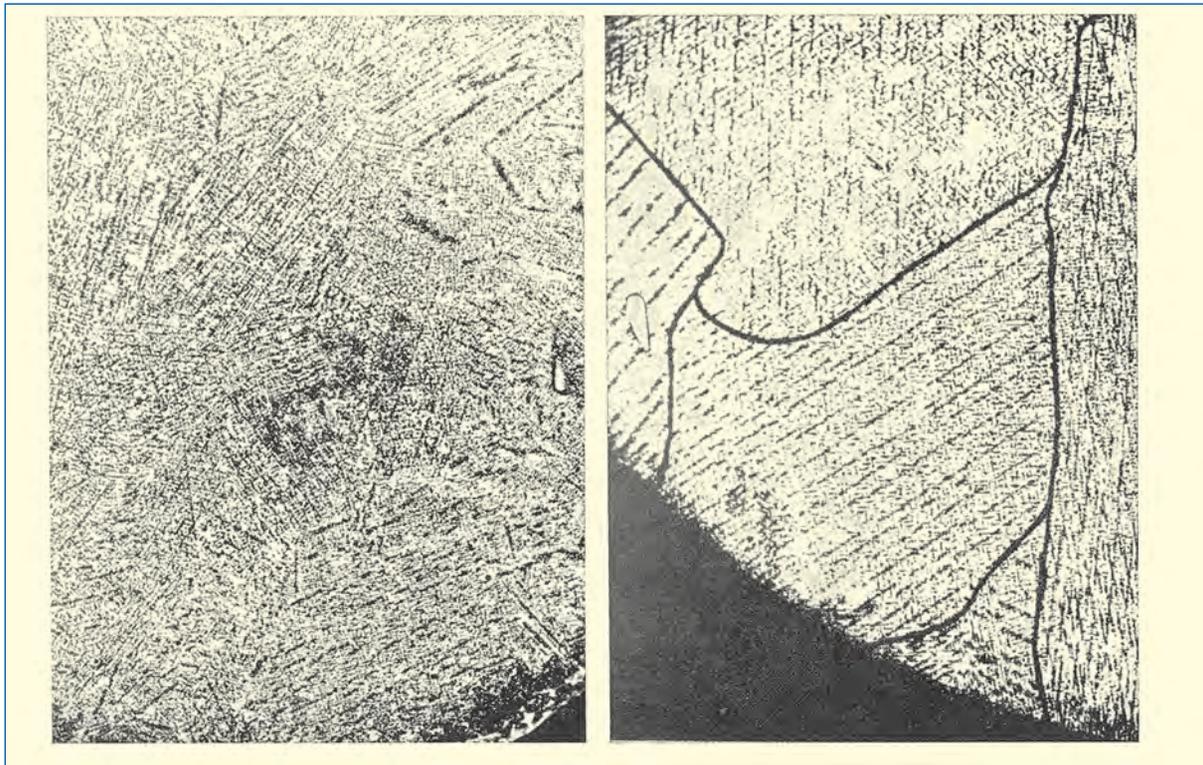


Fig. 107 - Getti di ghisa con solidificazione dell'austenite primaria equiassica (a) e colonnare (b).

- aggiungere microquantità di elementi che avvelenino la crescita della *direzione dendrite*, la costringano ad arrestarsi ed a rinuclearsi più avanti all'interno del liquido;
 - aumentare il tenore di carbonio.
- Se tutto ciò non basta:
- inoculare l'austenite.

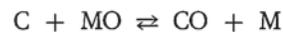
Non surriscaldare

Come dati indicativi possiamo dire che per surriscaldare sino a 1.430 °C si hanno dendriti equiassiche, tra 1.430 °C e 1.540 °C si hanno miscele dei 2 tipi di dendriti, oltre 1.540 °C si hanno dendriti colonnari altamente orientate.

I 2 casi estremi sono rappresentati in fig. 107a (equiassiche) ed in fig. 107b (colonnari). Come si vede, nelle ghise le dendriti colonnari si presentano a pacchetti secondo lo schema riportato in fig. 108. Occorre anche tener presente che la distruzione dei nuclei con il surriscaldamento è un fenomeno irreversibile: una volta distrutti, i nuclei non si ripristinano più con attese a temperature più basse.

Il concetto di *surriscaldamento* è uno dei più ambigui in fonderia. La sua ambiguità deriva essenzialmente dal non prendere in considerazione tutte le implicazioni che esso comporta, oltre all'aumento fisico della temperatura ed all'ipotetica distruzione dei preraggruppamenti.

L'innalzamento della temperatura significa soprattutto l'entrata in gioco di tutta una serie di reazioni che hanno il carbonio come protagonista. Essenzialmente si tratta di reazioni di riduzione di ossidi secondo lo schema:



M = generico metallo.

In fig. 109 è sintetizzata l'azione riduttrice del carbonio. Il grafico è abbastanza complicato e non stiamo qui a spiegarlo in dettaglio, anche se ne varrebbe la pena. Grosso modo, si può considerare la linea dell'ossidazione del carbonio a CO (l'unica che va in discesa ed è marcata in grassetto) come una spada che taglia tutti gli ossidi le cui curve incontra in funzione della temperatura. Il taglio dell'ossido comporta la liberazione del metallo M e la formazione di CO con l'ossigeno catturato. Questo grafico si riferisce a condizioni ideali (grafite pura che combatte con ossidi puri), nella ghisa (carbonio disciolto nel ferro e pressioni variabili di CO) la spada del carbonio può alzarsi

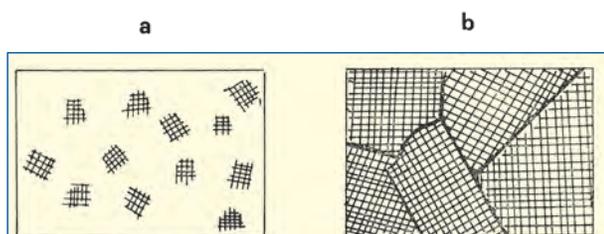
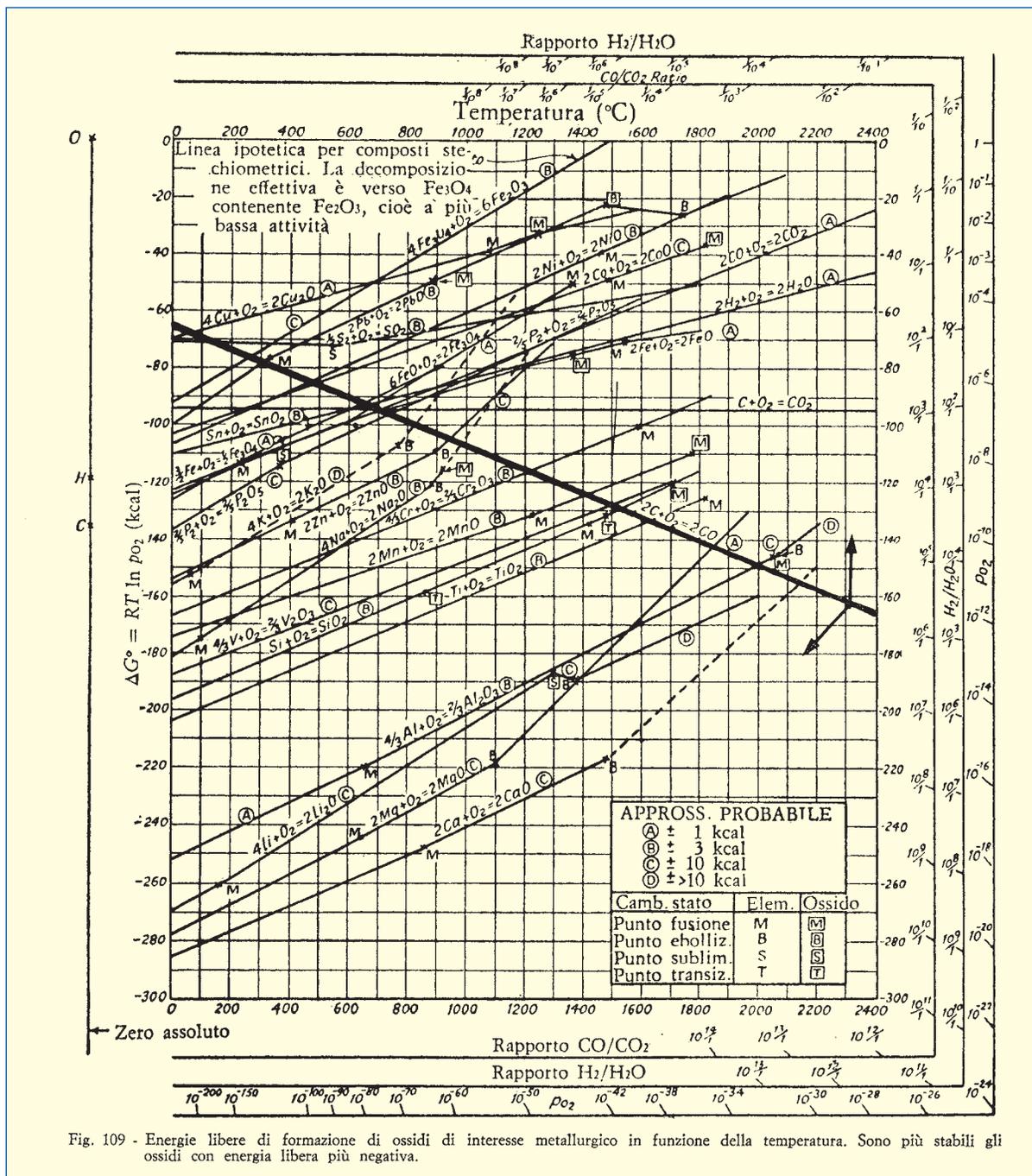


Fig. 108 - Schemi di solidificazione a pacchetti equiassici (a) e colonnari (b).

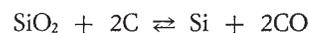


ed abbassarsi facendo perno sul suo punto di origine e quindi arrivare a tagliare, a seconda delle situazioni, più o meno ossidi.

Abbiamo, dunque, 2 importanti risultati in concomitanza con l'innalzamento della temperatura: l'eliminazione di alcuni ossidi e lo sviluppo di CO. Questi 2 effetti hanno importanti conseguenze sia sulla solidificazione dell'austenite primaria sia su quella dell'eutettico. Consideriamo i primi.

L'eliminazione di alcuni ossidi comporta l'eliminazione di alcuni nuclei eterogenei forse più importanti dei preraggruppamenti ereditari.

Lo sviluppo del CO gassoso ha effetti ancora poco noti in fonderia. Quello che è certo è che tra 1.430 °C e 1.540 °C si ha la riduzione del principale ossido presente nella ghisa:



ed è appunto a queste temperature che si ha l'impovertimento di nuclei dell'austenite ed il passaggio alla solidificazione colonnare. In fig. 110 è riportato il numero di grani dendritici (ciascuno un nucleo) in funzione della temperatura di surriscaldamento.

La riduzione dei nuclei di austenite alla temperatura di inversione (riduzione della silice da parte del carbonio) potrebbe indurre nell'errore di sopravvalutare la

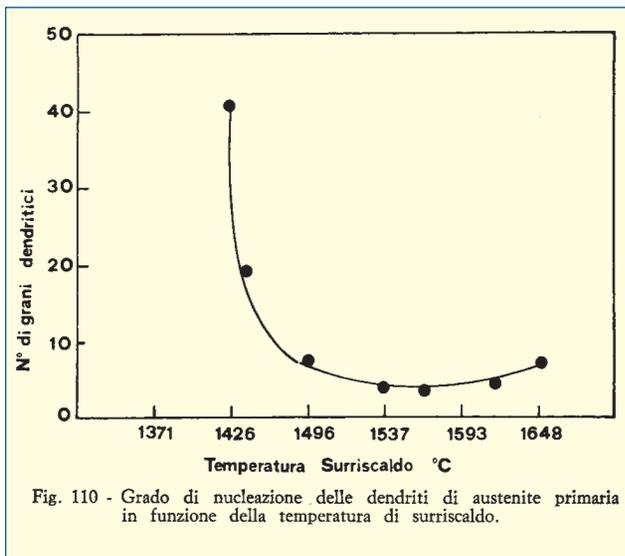


Fig. 110 - Grado di nucleazione delle dendriti di austenite primaria in funzione della temperatura di surriscaldamento.

silice come nucleo dell'austenite ed a sottovalutare il CO come antinucleante. Il fatto che la carica ossidata (ossido di ferro) ed il vento umido (H₂O), portino nella ghisa degli ossidi facilmente riducibili dal carbonio (fig. 109) e che ciò sia causa di suo sviluppo precoce e di riduzione del numero di dendriti fa pensare proprio che sia il CO ad avere un'azione antinucleante molto marcata nei confronti dell'austenite. Noi riteniamo che questa azione sia dovuta all'eliminazione da parte dell'ossido di carbonio di sovrassaturazioni in ossigeno (sempre presenti nella ghisa sino a che non partono le reazioni del CO che è un gas molto difficile da nucleare in bolle); un elemento, l'ossigeno, che è tra i più forti veleni della crescita della *faccia dendrite*. L'eliminazione del veleno fa sì che la crescita dei primi nuclei sia così esaltata da sconsigliare qualsiasi altro ad iniziare il processo.

Non si commetta l'errore di credere di *ossidare* la ghisa immettendole dell'ossido di ferro, con esso si innescano proprio le reazioni di sviluppo del CO che magari sino a quel momento erano bloccate e consentivano di essere in condizioni di sovrassaturazione di ossigeno. Altro grave errore è chiamare *ossidata* una ghisa surriscaldata, al contrario è la più ridotta di tutte se si sono fatte partire le reazioni del CO. Quando si potrà misurare il potenziale ossigeno delle ghise, sarà divertente vedere che rapporto vi è tra inoculazione e sovrassaturazione in ossigeno del bagno.

La presenza di un veleno che ostacola la crescita permette ad altri nuclei, inizialmente svantaggiati, di partecipare a quella gara che è la solidificazione di una nuova fase.

Aggiungiamo, infine, che quantità eccessive di nero minerale e di pece (producono CO) provocano una crescita colonnare esogena (parte dalla pelle del getto) delle dendriti di austenite primaria.

Evitare fusioni molto lunghe, con cariche ossidate o con vento molto umido

Il lungo tempo di fusione permette lo stabilirsi degli equilibri di formazione del CO; così come l'ossidazione della carica e l'umidità del vento (già descritte al punto precedente).

Trovare la temperatura optimum di colata (la più bassa possibile) in funzione dello spessore del getto

Il lento raffreddamento dei getti molto spessi porta ad un'elevata direzionalità della crescita dendritica, con basso sottoraffreddamento e scarsa nucleazione indotta. I getti più spessi, quindi, possono trovare migliori condizioni di nucleazione per temperature di colata molto basse, in corrispondenza delle quali l'effetto temprante della parete della forma è più efficace.

Evitare un'elevata direzionalità nella solidificazione del getto

Per evitare un'elevata direzionalità nella solidificazione del getto bisogna agire sull'alimentazione.

Aggiungere microquantità di elementi che avvelenino la crescita della direzione dendrite e la costringano ad arrestarsi ed a rinuclearsi più avanti all'interno del liquido

Zolfo ed ossigeno sono 2 forti veleni della crescita delle dendriti di austenite. Quindi la struttura equiasica sarà più agevolmente ottenibile in ghise in cui sono presenti zolfo ed ossigeno, che non in quelle iperpure e ben disossidate.

Ulteriori veleni che si possono aggiungere in siveria sono: alluminio (0,2%), zirconio (0,27%), titanio (0,24%), bismuto (0,01%), boro (0,008%). Con tutti questi elementi si ottiene un affinamento della struttura dendritica.

Aumentare il tenore di carbonio

Il grado di eutetticità di una ghisa (grado di saturazione) è ovviamente il parametro fondamentale che determina l'importanza o meno del controllo della solidificazione dendritica. Una ghisa quasi eutettica ha poche dendriti di austenite primaria e, quindi, le loro modalità di solidificazione assumono un'importanza relativa nell'economia del getto. Inoltre, all'aumentare del tenore di carbonio si ha un aumento del sottoraffreddamento costituzionale e, quindi, del grado di nucleazione indotta del bagno (la nucleazione indotta è quella che si realizza dopo l'inizio della solidificazione e può essere aumentata dal sottoraffreddamento (evita la rifusione dei germi formati) e dalla frantumazione, o nucleazione secondaria, della porzione di fase già solidificatasi).

Inoculare l'austenite

Se per ragioni dettate dalla pratica operativa non è possibile applicare alcuna delle norme suesposte, per affinare l'austenite primaria non resta che ricorrere all'inoculazione (aggiunta di germi dall'esterno). Il problema a questo punto è quello di conoscere quali sono i nuclei dell'austenite primaria.

Dobbiamo subito precisare che a questo riguardo scarsissima è l'esperienza di ricerca e di fonderia. Come si è più volte detto, i fonditori di ghisa si sono dedicati anima e corpo alla riduzione della tempratura primaria (solidificazione bianca) e, quindi, allo studio della trasformazione eutettica.

Alcuni inoculanti dell'austenite primaria sperimentati con successo sono: Cs₂CO₃, LiCl, Bi, FeSiBi, Calsiloy,

Fe-Si, Fe-Si-Mg, CaCO₃, C₂Cl₆, S. A questi noi vogliamo aggiungere alcune esperienze effettuate con inoculanti costituiti da sostanze aventi lo stesso reticolo cubico a facce centrate dell'austenite.

Non è mai sbagliato, quando si parla di inoculazione, partire dal presupposto che un certo qual effetto inoculante dovrebbe essere ottenuto mediante l'introduzione di particelle della fase, o simili alla fase, che si vuole inoculare. Per esempio, nel caso dell'inoculazione della ghisa grigia, aggiungere grafite granulare non farà di certo male se si vuole promuovere la grafitizzazione dell'eutettico. Nella peggiore dell'ipotesi non si sortirà alcun effetto.

Se applichiamo lo stesso concetto all'inoculazione dell'austenite, sarà bene andare a cercare qualche elemento che abbia una struttura γ (cubica a facce centrate).

Ovviamente la prima sostanza da prendere in esame sarà il ferro stesso che, scaldandosi nel bagno, passerà dalla fase α alla fase γ . Attraverso l'aggiunta di polvere di ferro bricchettata abbiamo ottenuto l'affinamento delle dendriti riportato in fig. 63g; risultato che da altri è stato ottenuto⁴⁰ attraverso l'aggiunta di un 2% di trucioli provenienti dalla lavorazione di getti di ghisa sferoidale (fig. 111).

Omologhi del ferro, nel sistema periodico, sono il cobalto ed il nichel. Effetti sorprendenti⁴¹ sulla solidificazione dendritica si ottengono verniciando le pareti delle forme con ossido di cobalto (facilmente riducibile a cobalto metallico dal carbonio della ghisa). La fig. 112 è sufficientemente eloquente per mostrare quest'effetto inoculante tra fasi γ .

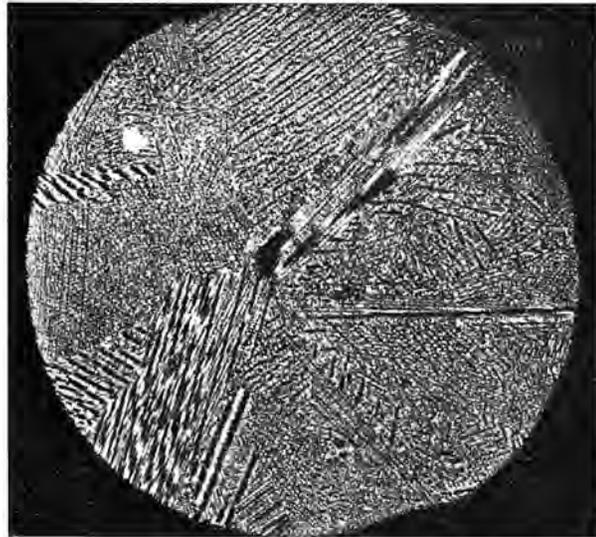
Difetti controllabili attraverso la solidificazione della austenite primaria

I difetti controllabili attraverso la solidificazione dell'austenite primaria sono: il ritiro interno, le cricche a caldo e le macrocavità esterne.

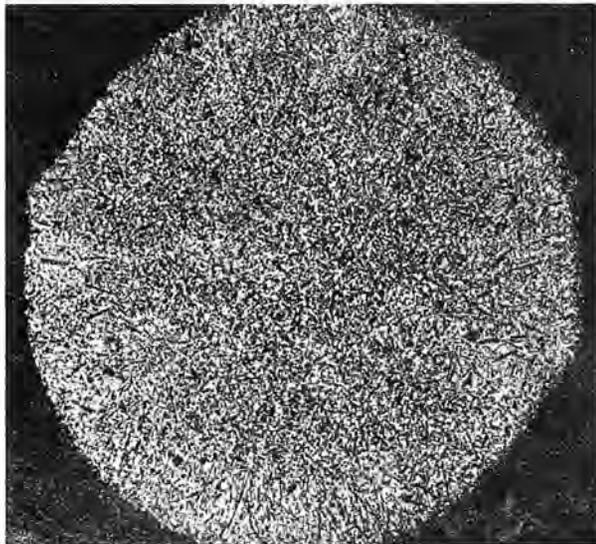
- *Ritiro interno*: grossa cavità interdendritica che deriva da una mancanza di alimentazione soprattutto durante la solidificazione delle parti più spesse dei getti. Le condizioni metallurgiche che portano alla crescita dendritica colonnare, ovvero allo strozzamento dei canali di alimentazione, possono provocare il ritiro interno anche in presenza di un adeguato materozzamento. La solidificazione a guscio equiasica elimina il difetto.
- *Cricche a caldo*: sono causate da difetti di incollaggio tra grossi pacchetti di dendriti colonnari. Si evitano con la solidificazione equiasica.
- *Macroscavità esterne*: sono più facilmente realizzabili nel caso della solidificazione dendritica equiasica, ma è agevole confinarle nelle materozze. Se ne parlerà nei prossimi Capitoli.

Riassumendo, ricordiamo che nel presente paragrafo abbiamo detto che l'importanza della solidificazione dell'austenite primaria è ingiustamente sottostimata rispetto a quella dell'eutettico, abbiamo suggerito quale riteniamo che sia la sua struttura ottimale ed abbiamo fornito le indicazioni metallurgiche per ottenerla.

Non abbiamo accennato a quale è l'effetto dell'austenite primaria sulla solidificazione dell'eutettico, perché ne parleremo al momento opportuno.



a x 5



b x 5

Fig. 112 - Passaggio alla struttura equiasica (b) delle dendriti di austenite inoculate per verniciatura della forma con ossido di cobalto³³.

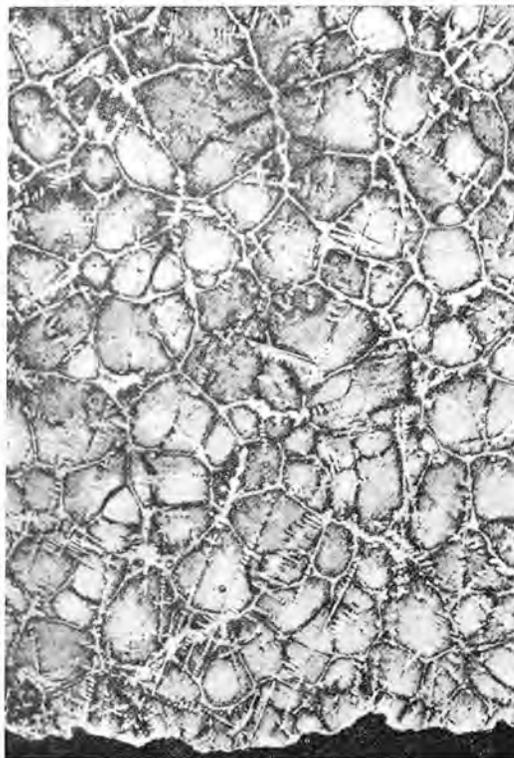
La bibliografia⁴²⁺⁵⁷ riporta lavori relativi alla solidificazione primaria dell'austenite.

Ricordiamo, infine, che le indicazioni fornite sono valide sia per le ghise grigie che per le ghise bianche, ipoeutettiche.

La solidificazione dell'eutettico

Saranno 2 i problemi fondamentali che cercheremo di affrontare per capire la solidificazione eutettica:

- A — Come ottenere il tipo di eutettico (stabile o metastabile, ovvero ghisa grigia o ghisa bianca) desiderato.
- B — Come ottenere, tra i tanti possibili, il tipo di grafite eutettica desiderato.



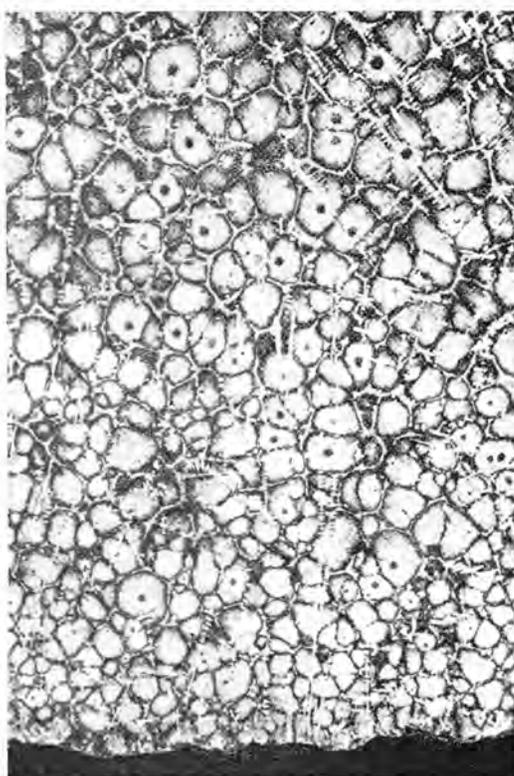
bordo

NON TRATTATO
A



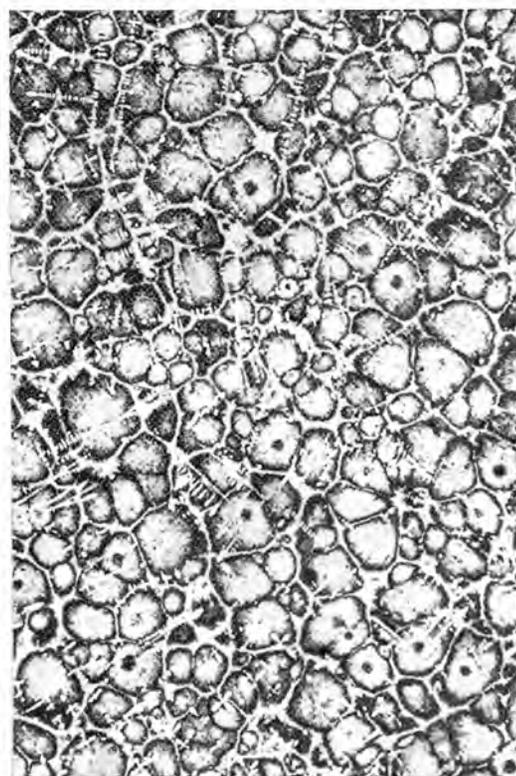
centro

x 35



bordo

TRATTATO
B



centro

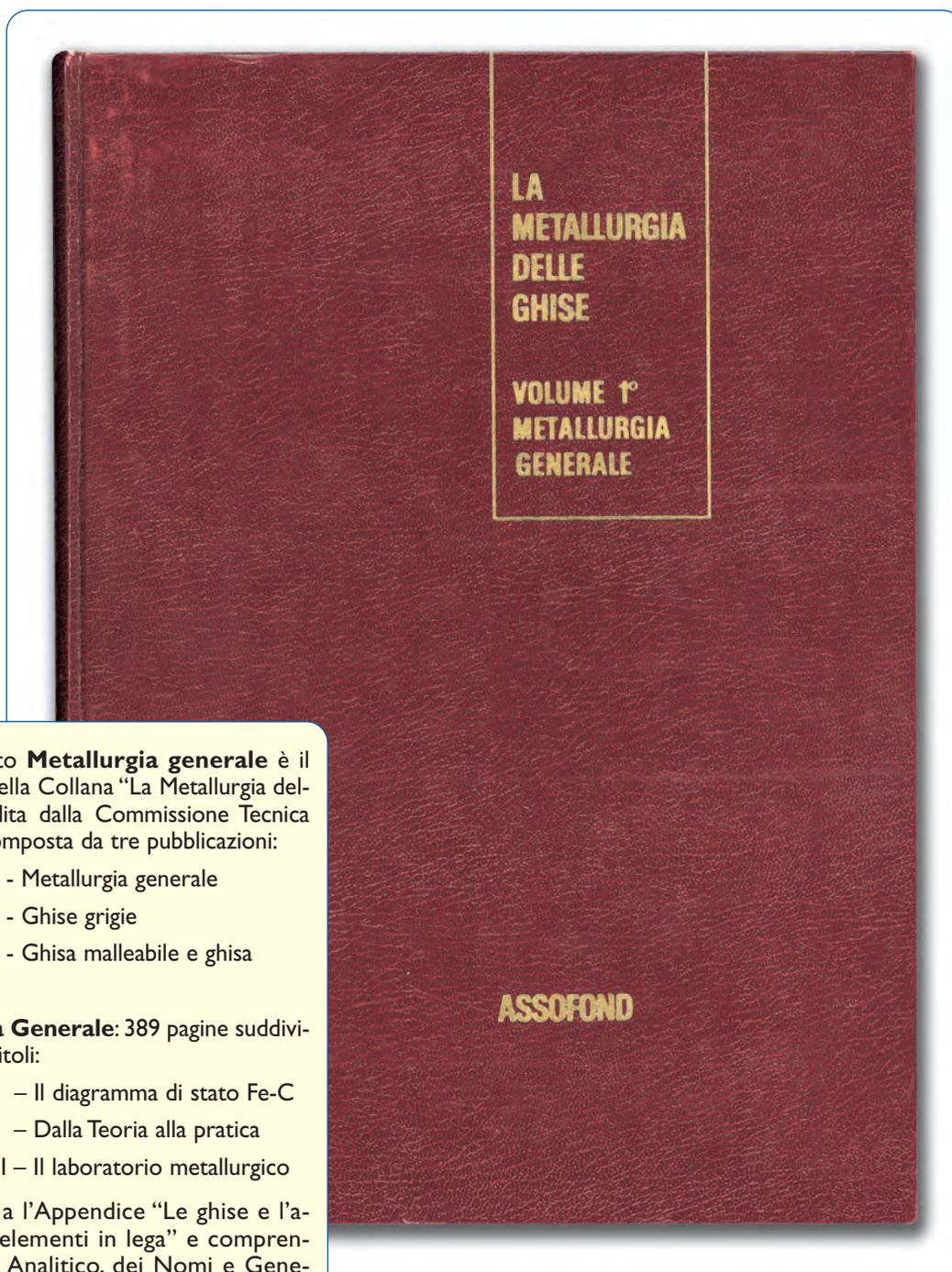
x 35

Fig. 111 - Differenza tra il grado di nucleazione delle dendriti di austenite primaria in ghise inoculate e non con trucioli di ghisa ⁴⁰.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Undicesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

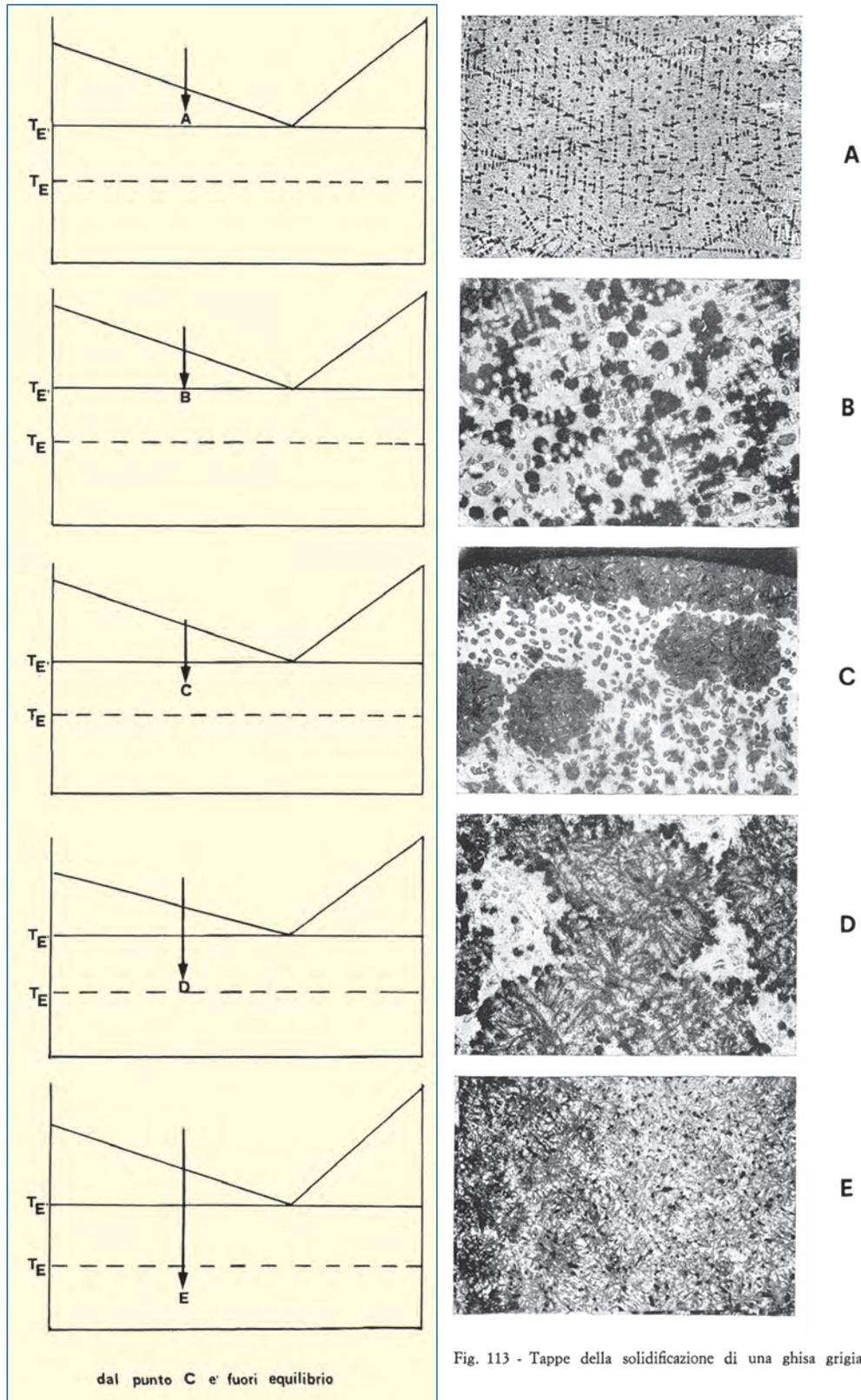


Fig. 113 - Tappe della solidificazione di una ghisa grigia ipoeutettica.

Dovremo, quindi, scoprire (la parola non è usata a caso) quali sono i meccanismi che condizionano la solidificazione grigia o la solidificazione bianca dell'eutettico, ed i meccanismi che regolano lo sviluppo della grafite all'interno dell'eutettico.

Per la soluzione del problema di cui al punto A, svolge un ruolo fondamentale la nucleazione; per il problema di cui al punto B risulta particolarmente importante la crescita. Cominceremo con l'affrontare il punto A.

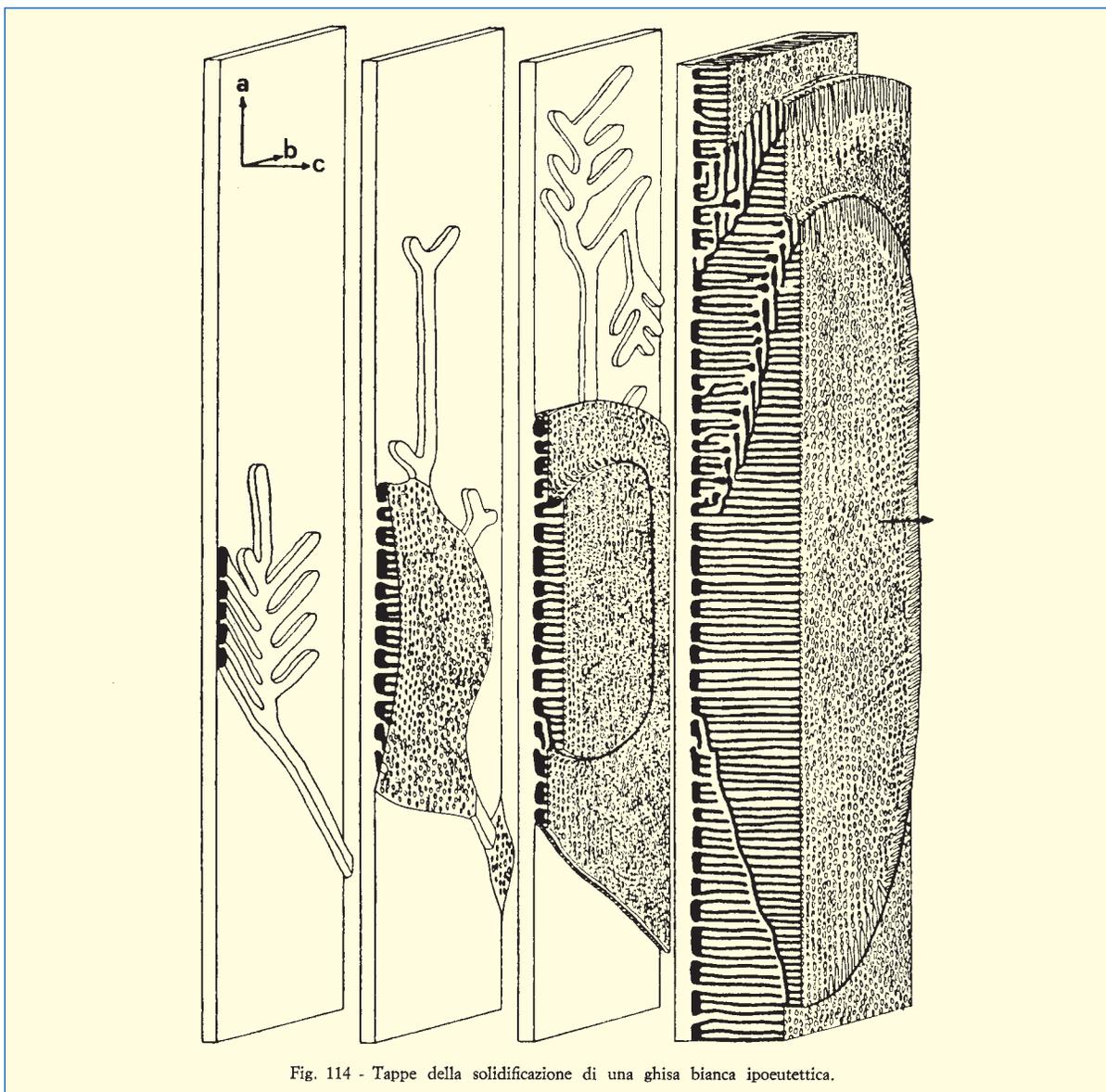


Fig. 114 - Tappe della solidificazione di una ghisa bianca ipoeutettica.

Descrizione generale del problema

Nello schema di fig. 113 ricordiamo quali sono le tappe della solidificazione stabile di una ghisa ipoeutettica. Ciascuna micrografia ha accanto l'indicazione, sul diagramma di stato, della temperatura cui essa si riferisce. Nella fig. 114 sono riportate le fasi progressive della solidificazione metastabile.

I termini del nostro problema sono: desideriamo conoscere i meccanismi che portano all'uno ed all'altro tipo di solidificazione, determinare l'influenza che su di essi esercitano i diversi parametri metallurgici, fissare le condizioni operative che ci garantiscono di ottenere, a nostro piacimento, l'una o l'altra struttura.

Un problema di confini (la termodinamica)

Sappiamo dal diagramma di stato Fe-C che l'eutettico stabile (retta E'C'F') si forma in condizioni ideali a 1.153 °C e che quello metastabile (retta ECF) si forma nelle stesse condizioni a 1.147 °C. Tra i 2 tipi

di solidificazione eutettica esistono solo 6 °C di differenza.

In condizioni reali sappiamo che interviene il sottoraffreddamento, per cui una data trasformazione non avviene alla temperatura ideale (termodinamica), ma ad una temperatura reale più bassa (stiamo solidificando, la temperatura reale sarebbe più alta di quella ideale se stessimo fondendo). Così, in pratica, se la solidificazione dell'eutettico non si realizza a 1.153 °C, correremo il rischio di scendere oltre 1.147 °C e di passare nelle condizioni in cui è più facile la formazione dell'eutettico metastabile (ledeburite) invece che quella dell'eutettico stabile. È superfluo dire che le ghise bianche sono più fragili e dure di quelle grigie, per cui negli impieghi meccanici si usa sempre la ghisa grigia. L'ottenimento di ghisa bianca è desiderato nel caso si produca, con trattamento termico successivo, la ghisa malleabile.

A questo punto si potrà dire: la differenza tra condizioni ideali e condizioni reali è che queste ultime ab-

bisognano di nuclei per realizzarsi (il sottoraffreddamento è proprio un indice di questa ricerca di nuclei); incoluiamo quindi, così saremo noi a fornire i nuclei dall'esterno e saremo garantiti della solidificazione grigia.

Calma. Questa maniera di agire rappresenta un intervento sulla cinetica (movimento) del processo. È una maniera giusta di agire, ma ancora prematura. Prima di agire sulla cinetica, ci conviene tentare di spostare i confini (termodinamica) che delimitano il campo di occorrenza della nostra trasformazione stabile, al fine di allargarli il più possibile. Dobbiamo cioè tentare di ampliare quel confine ideale di 6 °C che è stabilito dalla differenza di temperatura tra i 2 eutettici nelle leghe Fe-C. Ciò si tradurrà in un maggior respiro per i successivi interventi cinetici.

Abbiamo visto come nelle ghise la presenza di altri elementi modifichi l'andamento delle curve del diagramma di stato Fe-C. Il nostro scopo è ora quello di cercare elementi che innalzino la temperatura dell'eutettico stabile ed abbassino quella dell'eutettico metastabile. Ciò sempre in condizioni di equilibrio. Ne risulterà un allargamento dei confini entro i quali contenere il sottoraffreddamento dell'eutettico stabile.

Ogni elemento svolgerà una sua azione sia sulla temperatura $T_{E'}$ che su quella T_E . L'ideale sarebbe trovare elementi che agiscano su entrambe le temperature nel senso da noi voluto: alcuni allargando la differenza $T_{E'} - T_E$ nel caso fossimo produttori di ghisa grigia, altri restringendola se siamo dei produttori di ghise bianche o malleabili.

Prima di tentare con elementi scelti a caso, sarà bene pensare se, tra le cognizioni che ormai abbiamo acquisito, ve ne sia una che ci permetta di operare una scelta ragionata. Stiamo effettuando interventi su un passaggio liquido-solido e quindi, probabilmente, ci converrà tornare a considerare la materia con gli occhiali del chimico-fisico.

Le 2 trasformazioni, che stiamo considerando, si distinguono per il fatto che nell'una il carbonio dà luogo a grafite e nell'altra si combina con il ferro per dare luogo a cementite. Come si ricorderà, il carbonio per sua natura è portato a formare grafite; è costretto ad optare per la cementite tutte le volte che si trova impedito nei suoi movimenti per raggiungere altri suoi simili. Ci sarà da attendersi dunque che tutti quegli elementi che aumentano l'attività del carbonio, bloccando il ferro, favoriscano la trasformazione stabile; mentre tutti quegli elementi che diminuiscono l'attività del carbonio nel liquido favoriscano la trasformazione metastabile. Come si ricorderà, in tab. XIII sono indicati con un segno + gli elementi che bloccano il ferro (e quindi liberano il carbonio) e con un segno — gli elementi che bloccano il carbonio. Abbiamo, dunque, una tabella ed un segno di riconoscimento che ci permettono di fare una scelta ragionata dei modificatori della *condizione termodinamica* 6°C.

Osservando la tab. XIII, notiamo subito che un elemento sempre presente ed abbondante nelle ghise, il silicio, ha il segno + ed un coefficiente di *liberazione* del carbonio abbastanza elevato. Saremmo sciocchi se non sperimentassimo, nel caso volessimo produrre ghisa grigia, l'effetto del silicio. Lo saremmo egualmente nel caso fossimo dei produttori di ghisa bianca o malleabile, perché correremmo il rischio di non conoscere la consistenza di un eventuale avversario.

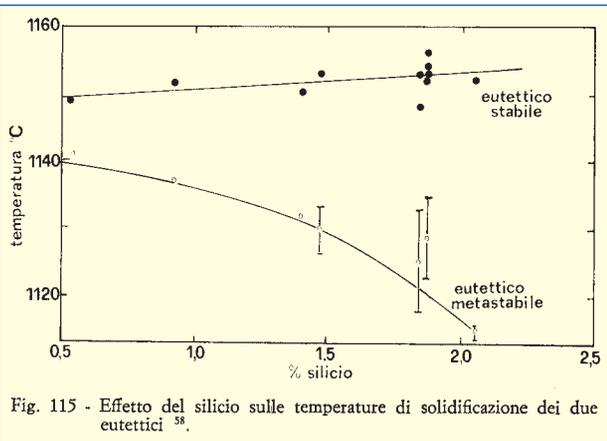


Fig. 115 - Effetto del silicio sulle temperature di solidificazione dei due eutettici ⁵⁸.

In fig. 115 è riportato l'effetto del silicio sia sulla temperatura $T_{E'}$ dell'eutettico stabile, sia su quella dell'eutettico metastabile, T_E . Come risulta evidente dal grafico, il silicio innalza leggermente la $T_{E'}$ ed abbassa drasticamente la T_E . Complessivamente la differenza tra le temperature ideali delle 2 trasformazioni passa dai 6°C delle leghe Fe-C ai circa 40°C delle leghe Fe-C-2% Si.

Questo allargamento dei margini di sicurezza ci è molto utile e, diremmo, sufficiente per affrontare con maggior respiro le questioni cinetiche relative alla solidificazione della ghisa grigia.

Prima di passare oltre, però, sbaglieremmo se non prendessimo in considerazione almeno un elemento che potrebbe essere un grosso nemico della solidificazione grigia, ovvero un buon amico della solidificazione bianca.

In base al segno negativo ed all'entità del coefficiente di tab. XIII, facciamo cadere la nostra scelta, per esempio, sul cromo. In fig. 116 riportiamo appunto l'effetto di aggiunte di cromo in una ghisa base Fe-C-2% Si. Come si vede, l'1% di cromo annulla gran parte del vantaggio ottenuto con il silicio.

Ecco dunque, attraverso questi 2 esempi, l'indicazione di come usare i segni della tab. XIII al fine di ottenere, attraverso opportune aggiunte, le condizioni termodinamiche di partenza favorevoli al tipo di eutettico che vogliamo produrre: segno + per lo stabile, segno — per il metastabile.

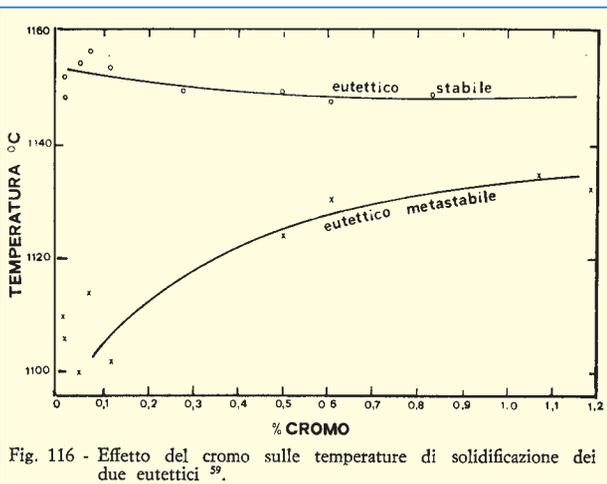


Fig. 116 - Effetto del cromo sulle temperature di solidificazione dei due eutettici ⁵⁹.

I diversi elementi presenti, od inoculabili, nella ghisa hanno una duplice azione: una sulla termodinamica, una sulla cinetica. Sulla termodinamica spostando le temperature $T_{E'}$ e T_E ; sulla cinetica creando nuclei, avvelenando la crescita delle fasi eutettiche, neutralizzando veleni. Di tutte queste azioni, per ogni elemento ed in maniera quantitativa, si darà conto nel *Vocabolario* riportato in appendice al Volume. Per questo non faremo qui un elenco dell'azione dei vari elementi sulla solidificazione eutettica, a meno che non si tratti di azioni che servano ad illustrare i meccanismi che stiamo affrontando. In questo paragrafo, dunque, considereremo il problema da un punto di vista generale, il che ci permetterà poi (come la tab. XIII) di prevedere automaticamente l'azione di ogni singolo parametro sulla solidificazione dell'eutettico.

Un problema di movimento (la cinetica)

Le condizioni ideali di una trasformazione sono quelle in cui si prendono in considerazione determinati fatti senza preoccuparsi delle loro modalità di evoluzione. Se noi dicessimo, trovandoci a Roma: supponiamo di essere a Milano, potremmo fare tutta una serie di ragionamenti senza preoccuparci di prendere un aereo, un treno od un'auto. Se dicessimo invece: andiamo a Milano, per prima cosa dovremmo andare a vedere l'orario dei mezzi di trasporto. La cinetica si occupa appunto di provvedere i mezzi di trasporto alle trasformazioni.

Il parametro fondamentale che compare, non appena in metallurgia passiamo dall'ideale al reale, è il sottoraffreddamento. Esso è una misura della difficoltà a trovare mezzi di trasporto, un poco come i nostri ritardi quando non troviamo l'autobus.

Nella trasformazione eutettica avremo:

— sottoraffreddamento eutettico stabile:

$$T_{E'} = T_{E'} - T_{E'}$$

— sottoraffreddamento eutettico metastabile:

$$T_E = T_E - T_E$$

$T_{E'}$ e T_E sono le temperature ideali (variano secondo le equazioni [6] e [7]).

$T_{E'}$ e T_E sono le temperature reali (variano secondo le modalità operative adottate in fonderia).

Nucleazione e condizioni operative

Il sottoraffreddamento è, dunque, il parametro reale che la cinetica determina per cambiare quello che la termodinamica ha fissato nelle condizioni ideali (cambiare, ma non rivoluzionare, perché se la termodinamica ha detto che una cosa è impossibile, energia libera positiva, non c'è barba di cinetica che tenga). È il sottoraffreddamento in sintesi il parametro che dobbiamo controllare e, per quanto ci è possibile, direzionare per imporre alla ghisa la nostra volontà. Il primo passo è, quindi, quello di divenire profondi conoscitori del come i vari parametri metallurgici che caratterizzano la pratica di fonderia intervengano sul sottoraffreddamento. Solo così potremo, da vittime degli eventi, divenirne padroni.

Lasciando da un canto l'azione della composizione sul sottoraffreddamento (l'abbiamo rinviata all'appendice), vediamo quali sono i fattori metallurgici che su di esso possono operare:

- velocità di raffreddamento;
- grado di nucleazione;
- surriscaldamento;
- tempo di attesa;
- temperatura di colata;
- velocità di crescita;
- mezzo fusorio.

Cominceremo con il considerare come questi parametri agiscano sul sottoraffreddamento dell'eutettico stabile.

Velocità di raffreddamento

Mettere fretta a qualcuno mentre sta eseguendo un'operazione delicata, significa metterlo in condizioni di operare male e magari in un tempo maggiore. È quanto accade anche alla trasformazione eutettica stabile. Metterle fretta, attraverso un'elevata velocità di raffreddamento, significa farle raggiungere elevati valori di sottoraffreddamento. Un'ulteriore aggravante, ai fini dell'ottenimento della ghisa grigia, è che la velocità di raffreddamento agisce in maniera molto meno drastica sul sottoraffreddamento dell'eutettico metastabile. Il risultato che ne deriva è mostrato in fig. 117: oltre certe velocità di raffreddamento (dipendono ovviamente da ghisa a ghisa) si ha un'inversione nel diagramma di stato, avviene prima la solidificazione metastabile dell'eutettico. In fig. 118 questo fenomeno è visualizzato attraverso l'andamento delle curve di analisi termica: alla velocità 3, la più alta di tutte, la solidificazione dell'eutettico portata a ghisa bianca.

Bisogna tener presente che le parti di un getto, a seconda del loro spessore, saranno soggette a velocità di raffreddamento diverse (maggiori per le parti sottili), per cui sarà buona norma garantire una solidificazione grigia estesa a tutti gli spessori del getto (controllo con il provino di tempra).

Grado di nucleazione

Mentre la velocità di raffreddamento è il parametro che più condiziona dall'esterno il sottoraffreddamento, il grado di nucleazione è quello che più lo condiziona dall'interno del metallo (fig. 119). Il grado di nucleazione si misura attraverso il conteggio delle celle eutettiche (rilevate dalla segregazione di impurezze ai loro bordi, attraverso attacco con reattivi di Stead, o di Kalling o con semplice Nital). Le celle eutettiche sono grani e quindi ad ognuna di esse dovrebbe corrispondere un nucleo.

Sappiamo che una nuova fase, per formarsi da una fase madre, ha bisogno che all'interno di essa si formino suoi germi. Questi germi potranno cominciare a crescere, e quindi dare luogo alla trasformazione, solo dopo aver raggiunto un certo raggio che varia da condizione a condizione e che prende il nome di *raggio critico*. Fino a che ciò non si realizza, il liquido (se è la solidificazione la generica trasformazione che stiamo considerando) continua a sottoraffreddarsi.

Tutti gli altri fattori che abbiamo elencato (surriscaldamento, tempo di attesa, temperatura di colata, ecc.), tranne la velocità di crescita, agiscono sul sottoraffreddamento proprio attraverso modifiche del grado di nucleazione della ghisa.



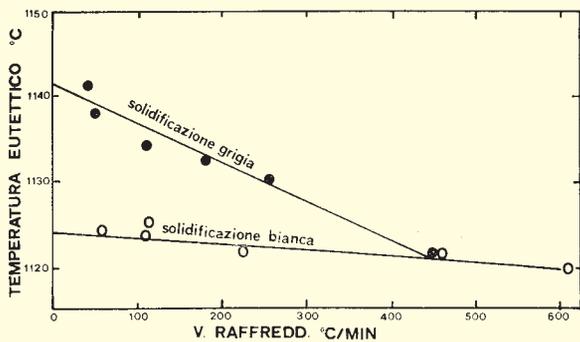


Fig. 117 - Differenza tra le temperature dei due eutettici in funzione della velocità di raffreddamento.

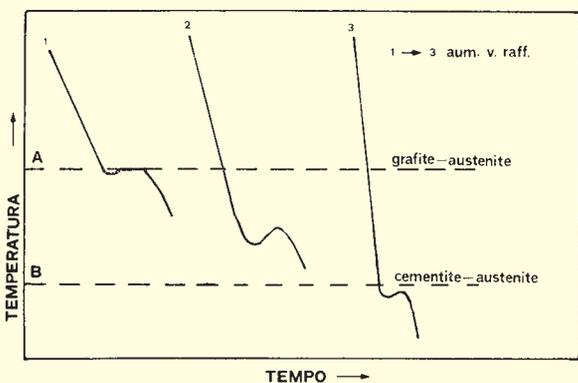


Fig. 118 - Curve di analisi termica in funzione della velocità di raffreddamento.

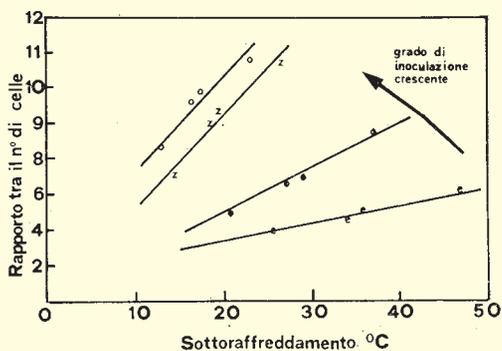


Fig. 119 - Grado di nucleazione e sottoraffreddamento.

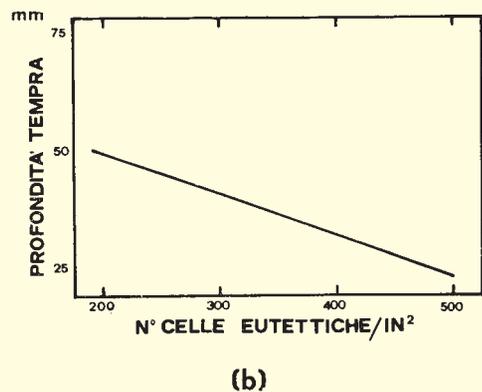
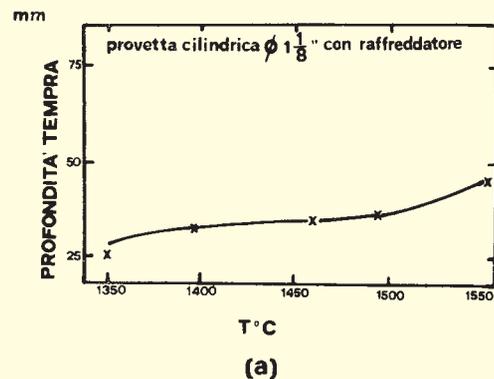


Fig. 120 - Influenza della temperatura di surriscaldamento sulla profondità di tempra e sul numero di celle eutettiche.

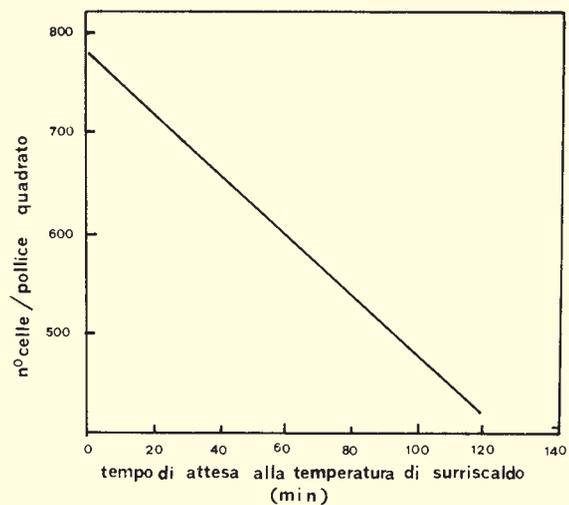
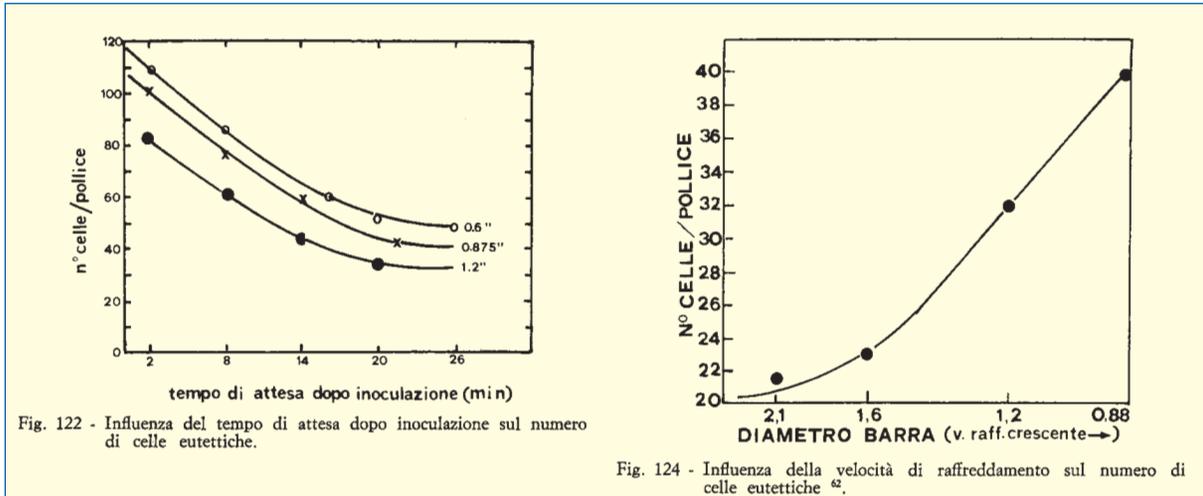


Fig. 121 - Influenza del tempo di attesa alla temperatura di surriscaldamento sul numero di celle eutettiche.

Accenniamo appena di sfuggita, per ora, che il grado di nucleazione della ghisa liquida è anche il fattore condizionante il sottoraffreddamento sul quale è più facile agire dall'esterno (inoculazione). Questo comporterà, più avanti, la necessità di individuare quali sono i nuclei dell'eutettico stabile. Per ora parleremo di nuclei a prescindere dalla loro natura.

Surriscaldamento

Il surriscaldamento abbassa il grado di nucleazione della ghisa e quindi aumenta il sottoraffreddamento. Dalla fig. 120 si rileva come il surriscaldamento aumenti la profondità di tempra e come questa sia direttamente collegata alla diminuzione dei nuclei.



Tempo di attesa

Tanto più lungo è il tempo di attesa alla temperatura di surriscaldamento e tanto minore sarà il grado di nucleazione (fig. 121). Anche il tempo di attesa in siviera, dopo un eventuale trattamento di inoculazione, fa diminuire rapidamente il grado di nucleazione (fig. 122). Questo fenomeno si chiama *fading* (evanescenza).

Temperatura di colata

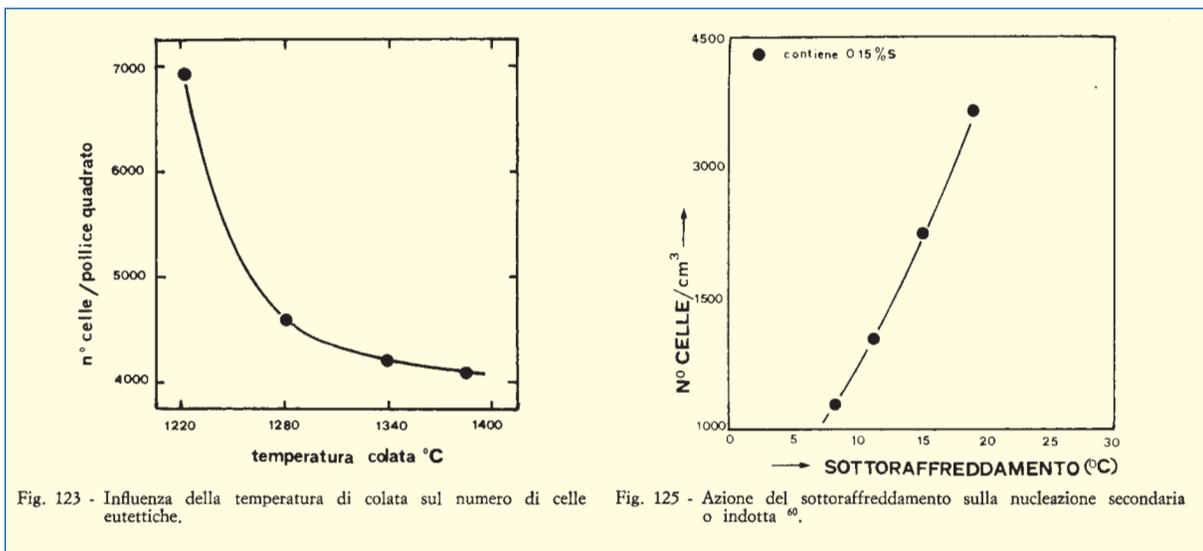
Tanto più è alta e tanto più si abbassa il grado di nucleazione (fig. 123).

Un dato che potrebbe stupire è che anche la velocità di raffreddamento ed il sottoraffreddamento influenzano, positivamente, il grado di nucleazione della ghisa. L'alta velocità di raffreddamento (fig. 124) e l'elevato sottoraffreddamento (fig. 125) consentono una copiosa nucleazione, perché rendono difficile la rifusione dei germi formati, fusione provocata dall'innalzamento di temperatura da loro stessi operato per emissione del calore latente di solidificazione. Potrebbe sembrare un controsenso l'aver affermato che il sottoraffreddamento è conseguenza diretta della scarsità di nucleazione e dire ora che esso provoca un effetto nucleante. Il fatto è che siamo di fronte a 2 tipi di nuclei. Quelli generati dal sottoraffreddamento sono nuclei che potremmo de-

finire *indotti*, perché si formano dopo che è iniziata la solidificazione e servono a garantire una distribuzione dei grani di tipo equiassico. I nuclei che precedono la solidificazione sono quelli che condizionano il sottoraffreddamento e quindi il tipo di eutettico che si formerà. Come vedremo, un buon inoculante dovrà garantire il giusto sottoraffreddamento in maniera da far ottenere una ghisa grigia ed al tempo stesso una copiosa nucleazione indotta o secondaria.

Velocità di crescita

Questo parametro che, come vedremo, agisce fondamentalmente sulla forma assunta dalle substrutture all'interno dell'eutettico, esplica una sua azione anche sul tipo di trasformazione (grigia o bianca). Se infatti, supponiamo, la trasformazione stabile inizia con un buon grado di nucleazione primaria e quindi con un sottoraffreddamento accettabile e poi procede a bassissima velocità, potremo giungere (a solidificazione non ancora ultimata) a livelli di temperatura a cui inizia la trasformazione metastabile. Questa eventualità è mostrata nella metà destra della fig. 126. Il risultato, che ne deriva, è che alla fine della solidificazione avremo una ghisa in parte grigia ed in parte bianca, cioè una *ghisa trotata*.



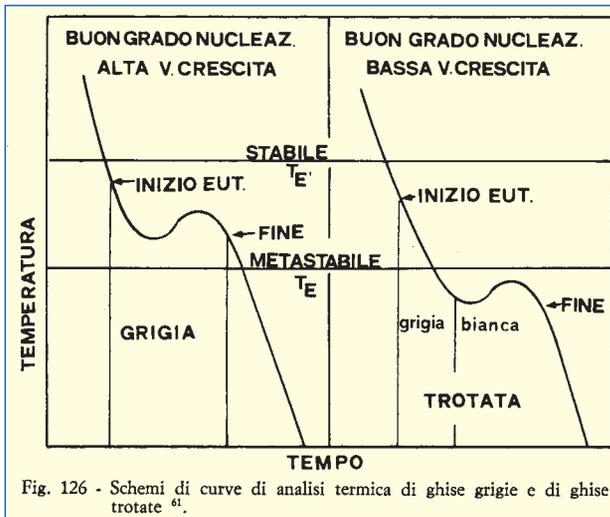


Fig. 126 - Schemi di curve di analisi termica di ghise grigie e di ghise trotate ⁶¹.

Nella fig. 127, sfruttando la diversa conformazione pratica dell'arresto eutettico delle ghise bianche (nucleano tardi ma crescono, e quindi recalescono, forte) rispetto a quello delle ghise grigie, è mostrato un sistema per riconoscere la solidificazione trotata. Sarà questa una delle tante indicazioni sull'andamento della solidificazione che ci fornirà l'analisi termica; le vedremo tutte insieme in un'apposito paragrafo.

Mezzo fusorio

Un'ultima annotazione da farsi sul grado di nucleazione eutettica è quella relativa all'influenza esercitata su di essa dal mezzo fusorio.

La fusione con forno elettrico ad induzione o ad arco provoca un abbassamento del grado di nucleazione dell'eutettico rispetto ad una fusione condotta con il

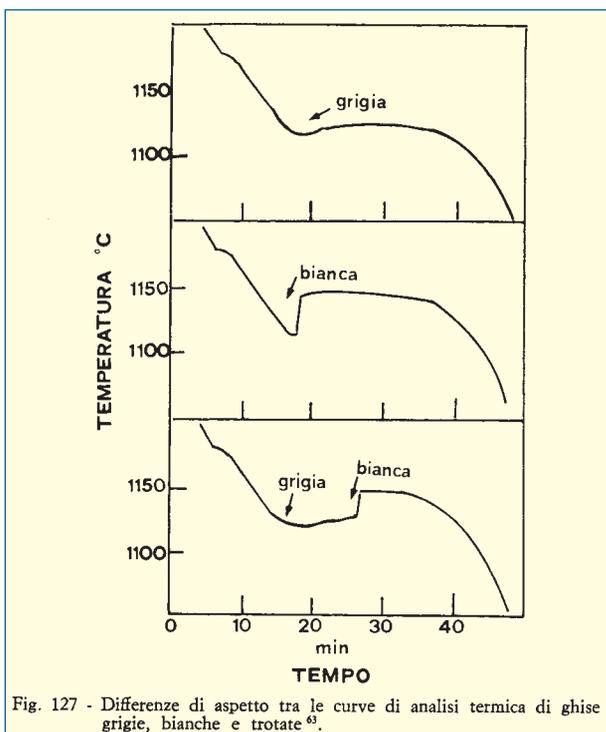


Fig. 127 - Differenze di aspetto tra le curve di analisi termica di ghise grigie, bianche e trotate ⁶¹.

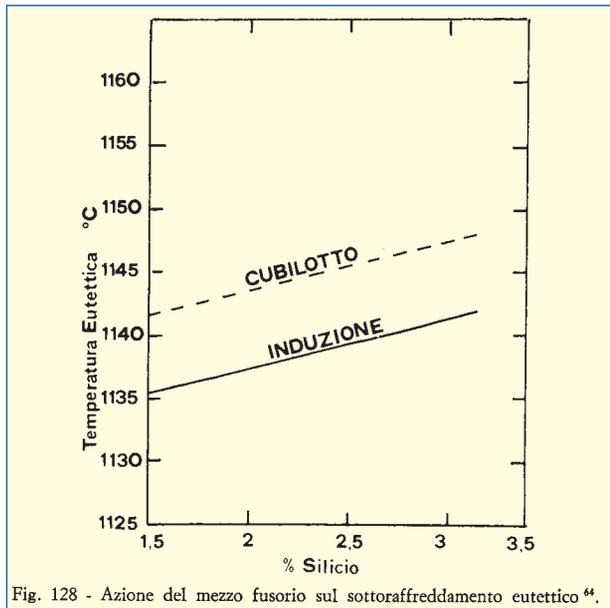


Fig. 128 - Azione del mezzo fusorio sul sottoraffreddamento eutettico ⁶⁴.

cubilotto. La fig. 128 mostra come il sottoraffreddamento dell'eutettico stabile sia maggiore per la ghisa elaborata al forno ad induzione. La fig. 129 riporta, a diversi contenuti di silicio, il confronto tra la sensibilità alla tempratura (solidificazione bianca) di ghise elaborate al forno ad induzione e ghise elaborate al cubilotto. La ghisa al forno elettrico mostra una maggior sensibilità alla solidificazione bianca.

D'altro canto, una volta controllata la tempratura, con i forni elettrici si possono ottenere più elevati valori di resistenza a trazione (fig. 130).

Tutto ciò può essere spiegato con le alte temperature raggiungibili con il forno elettrico e con l'influenza del tempo di attesa a tali temperature sull'analisi della ghisa (fig. 131). L'innesco delle reazioni di formazione del CO riducono il tenore di carbonio e di ossigeno di sovrassaturazione: la pratica dell'inoculazione deve essere presa in maggior considerazione.

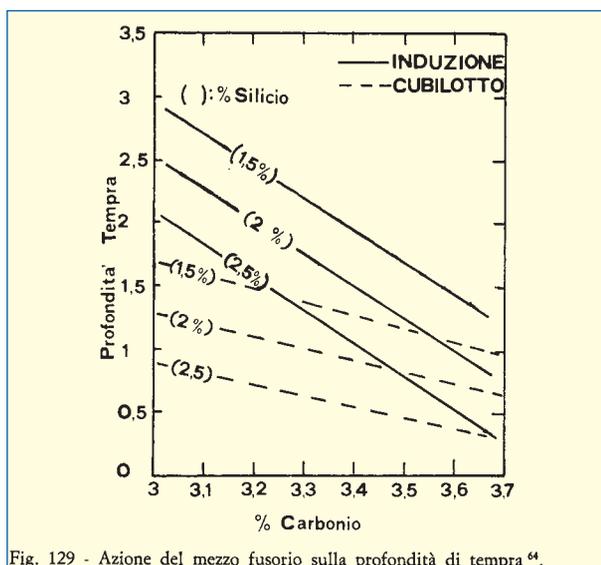
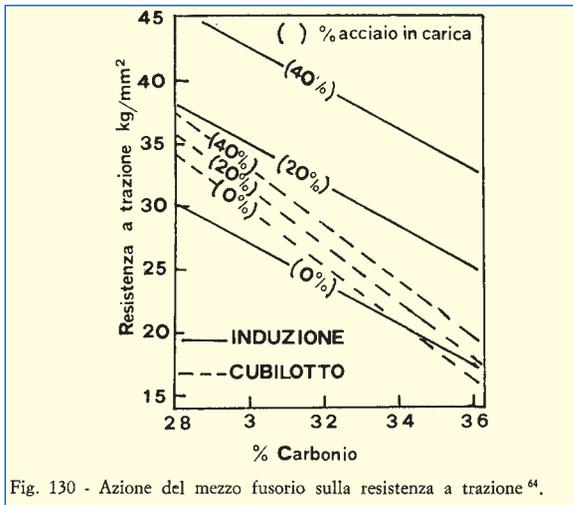


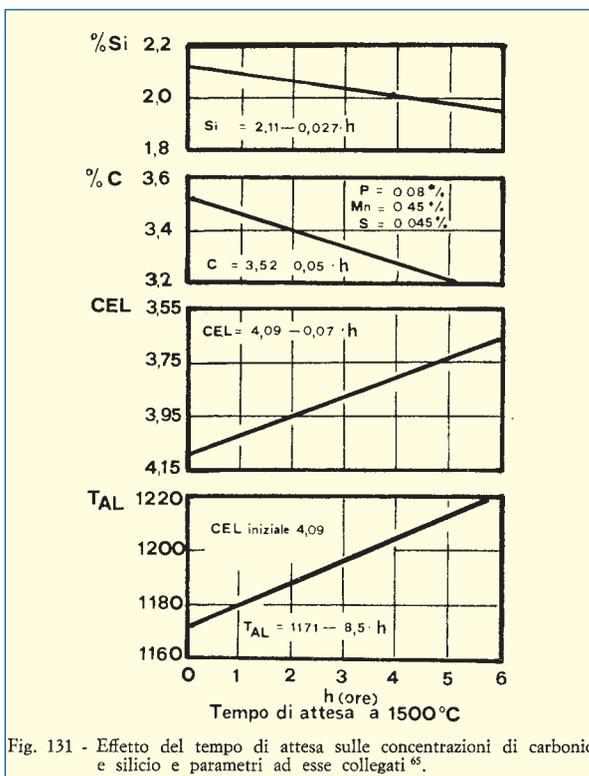
Fig. 129 - Azione del mezzo fusorio sulla profondità di tempratura ⁶⁴.

CONTINUA A PAG. 92



Nucleazione e condizioni chimiche

Le conclusioni, che si possono trarre da quanto sin qui detto sulla solidificazione dell'eutettico, possono essere così riassunte: per la produzione di ghise grigie, dopo essersi assicurati degli ampi confini termodinamici entro i quali aver garantita la solidificazione stabile, occorre agire sul grado di nucleazione. Abbiamo visto che questo parametro può essere valutato attraverso la misura del numero di celle eutettiche ed è condizionato da tutta una serie di variabili operative. Quando, per ragioni di produzione, è impossibile agire nel senso di garantire operativamente delle condizioni di alta nucleazione endogena della ghisa, diventa necessario intervenire con una nucleazione esogena od inoculazione. In



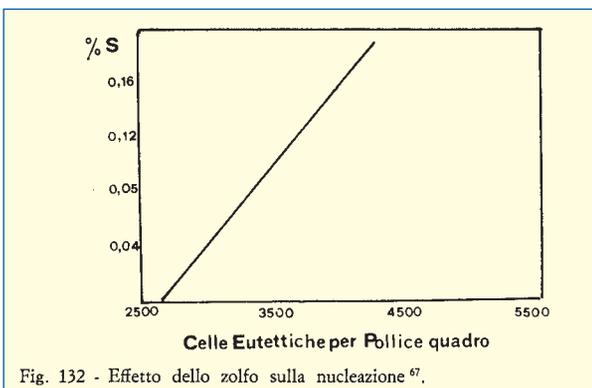
questo caso assume una vitale importanza la conoscenza dei nuclei che favoriscono la formazione dell'eutettico stabile.

È bene riportare a questo punto l'onesto discorso fatto in più occasioni⁶⁶ da uno dei più grandi conoscitori della ghisa, H. Morrogh: è giustificato immaginare che in ogni ghisa vi sia un certo numero di particelle molto piccole e di dimensioni diverse che possono funzionare da nuclei. La natura di questi nuclei non è cosa che possa saltare agli occhi in maniera immediata ed i dati sperimentali che sono disponibili permettono solo le più nebulose spiegazioni intorno alla loro natura. Parte della letteratura ha asserito, senza evidenti riscontri reali, che essi siano costituiti da inclusioni non metalliche quali silicati, ossidi, solfuri. Essi potrebbero analogamente esser residui cristallini di grafite o di metallo, o irregolarità atomiche, per esempio, sull'interfaccia liquido-austenite. Ciononostante nulla è noto di essi, ma questo non vuol dire che non si debbano fare osservazioni sui fattori che determinano il numero di questi nuclei disponibili per la crescita delle celle eutettiche.

Noi queste osservazioni le abbiamo già fatte in precedenza per ciò che riguarda l'influenza delle condizioni operative. Ne possiamo aggiungere ora delle altre relative all'azione di alcuni elementi chimici, in maniera di cercare qualche prova indiretta della natura dei nuclei; ma il problema reale non si modifica: se vorremo andare avanti, dovremo fare una determinazione sperimentale diretta dei nuclei, osservandoli e fotografandoli. È l'unico modo ormai, per fare qualcosa di nuovo in questo campo. Al livello di ipotesi regna l'inflazione.

Elenchiamo qui di seguito alcuni fenomeni legati alla presenza di alcuni elementi, dei quali va tenuto conto, in quanto hanno dimostrato di avere una stretta connessione con il numero di celle eutettiche:

- **Azione dello zolfo:** come risulta dalla fig. 132, lo zolfo ha un'azione molto marcata sulla nucleazione: al crescere del contenuto di zolfo, aumenta il numero di celle eutettiche. Inoltre, a parità di celle eutettiche, il sottoraffreddamento è maggiore a bassi contenuti di zolfo (fig. 133). Si deve tenere inoltre presente che è stato notato⁶⁸ che, in assenza di zolfo (ghise iperpure) ed in caso di fusione sotto vuoto, il ferro-silicio non ha alcun effetto inoculante.
- **Azione del manganese:** dal grafico della fig. 134 si può notare come, globalmente, il manganese riduca il numero di nuclei presenti nella ghisa. Sarebbe però,



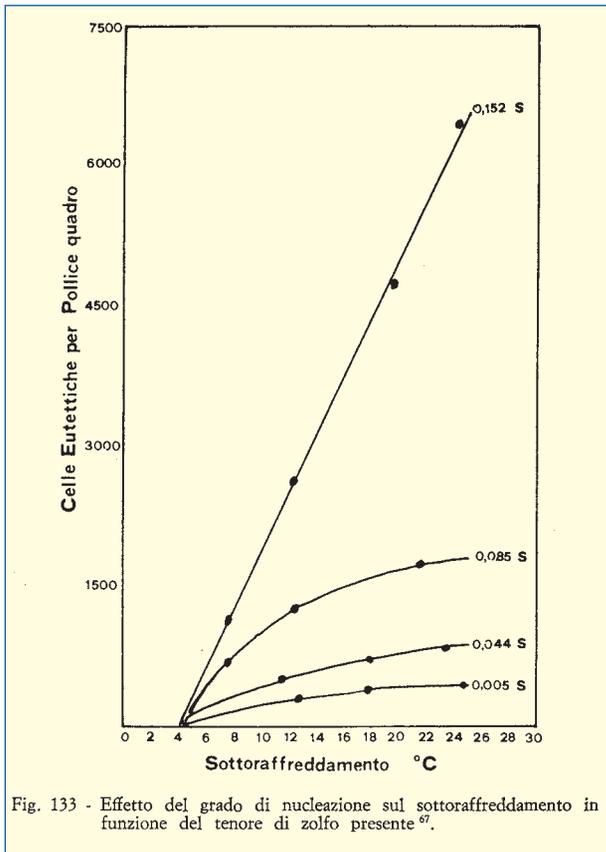


Fig. 133 - Effetto del grado di nucleazione sul sottoraffreddamento in funzione del tenore di zolfo presente ⁶⁷.

a nostro avviso, errato dire che *tutto* il manganese presente nelle ghise concorre alla diminuzione del numero dei nuclei, bloccando l'azione nucleante dello zolfo. Solo parte del manganese (pari a % Mn = 1,7 · % S + 0,3) reagisce con lo zolfo per dare solfuro. Nel caso di una ghisa con 0,1% S avremo che lo 0,47% Mn sarà bloccato; e non le concentrazioni riportate in fig. 134. Anzi si può notare che la massima nucleazione sperimentale (punti fuori dalla estrapolazione della retta) si ha in corrispondenza proprio dello 0,5 ÷ 0,6% Mn. Quello che è giusto dire è che il manganese, individualmente e non attraverso lo zolfo, è un riduttore del grado di nucleazione. Anzi qualcuno ⁶⁹ ha notato che nelle ghise inoculate vi è un incremento delle particelle di sol-

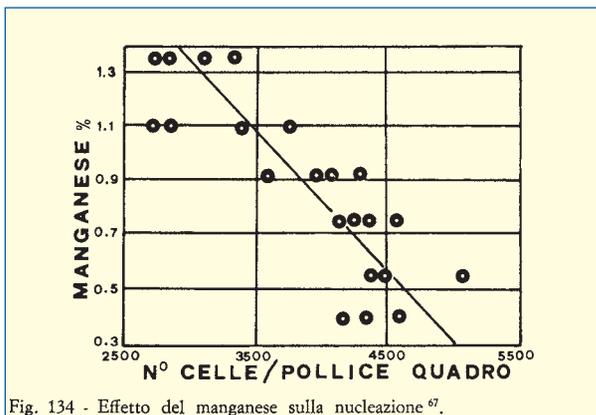


Fig. 134 - Effetto del manganese sulla nucleazione ⁶⁷.

furo di manganese. Altri ⁷³ ha notato che, per contenuti di zolfo compresi tra 0,02% e 0,12%, l'aumento di manganese da 0,1% a 0,5% non ha diminuito affatto il grado di nucleazione.

- **Azione del titanio:** il titanio (fig. 135) riduce notevolmente il numero di nuclei rispetto ad una ghisa ad alto contenuto di zolfo nella quale era assente. Il solfuro di titanio è molto stabile e quindi sottrae lo zolfo al solfuro di manganese. A questo proposito in fig. 136 riportiamo le curve di stabilità dei solfuri. L'insieme di queste curve va interpretato nella seguente maniera: sono più stabili, ad ogni temperatura, i solfuri ad energia libera di formazione più negativa (curve più in basso). Quindi tutti gli elementi, la cui energia libera di formazione del solfuro è più negativa di quella di MnS, daranno luogo ad un loro solfuro catturando lo zolfo al manganese. Analogamente andavano interpretate le curve di stabilità degli ossidi di fig. 109. L'elemento con ossido più stabile sottrae ossigeno, riducendolo, all'elemento con ossido meno stabile. Su queste reazioni sono basate tutte le operazioni per la produzione di metalli a partire dai minerali (sono generalmente degli ossidi). Questo tipo di grafici danno anche indicazioni utili per la pratica di tutti i giorni. Non fondere mai, per esempio, un metallo in un forno il cui rivestimento refrattario è costituito da un ossido meno stabile di quelli che è capace di dare il metallo stesso o gli elementi in esso eventualmente disciolti. Queste curve indicano come oltre certe temperature il carbonio disciolto nel ferro inizia a dare un ossido (CO) più stabile di quello che dà il silicio (SiO₂); per questa ragione oltre certe temperature si vede la superficie del metallo pulirsi dalla scoria (sono silicati) oppure il refrattario del forno (se acido è costituito da silice pura) inizia a mangiarsi. A temperature inferiori di questa che chiamiamo *temperatura di inversione*, è invece il silicio contenuto nel ferro che si ossida a SiO₂, dando luogo a scoria viscosa sul pelo libero del metallo ed a strozzamenti della luce del forno per adesione alle sue pareti. Al di sotto della temperatura di inversione il bagno perde silicio, al di sopra perde carbonio e riacquista parte del silicio.

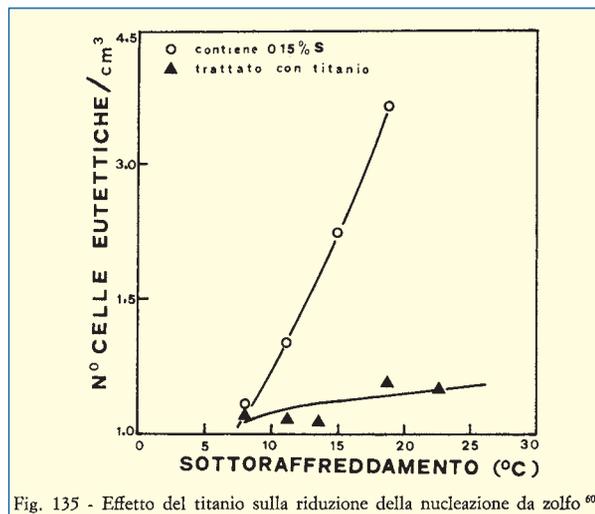


Fig. 135 - Effetto del titanio sulla riduzione della nucleazione da zolfo ⁶⁹.

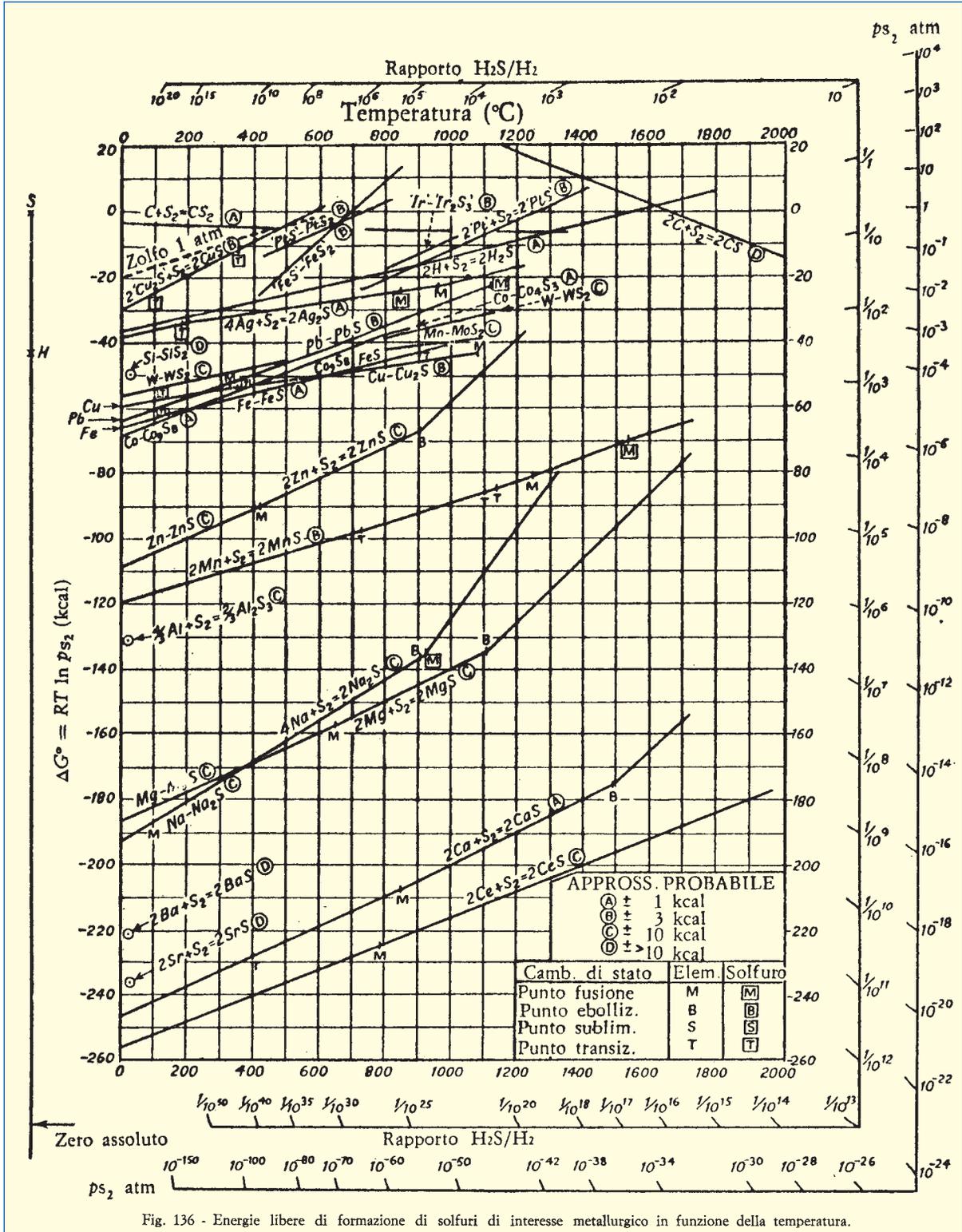


Fig. 136 - Energie libere di formazione di solfuri di interesse metallurgico in funzione della temperatura.

I refrattari basici (MgO) o neutri (Al_2O_3), come si vede dalla fig. 109, sono meno facilmente riducibili da parte del carbonio, ma resistono meno bene agli shock termici e sono più costosi. Sono indispensabili per impieghi a temperature più elevate.

— *Azione del silicio:* variazioni del contenuto di silicio in carica non portano alcun miglioramento al gra-

do di nucleazione della ghisa. Aggiunte di piccole quantità di ferro-silicio prima della colata in forma aumentano notevolmente per un certo periodo (10 min circa) il numero dei nuclei (fig. 137). È da notare che il ferro-silicio purissimo non esplica questo effetto nucleante, mentre quello commerciale (impuro per la presenza di calcio ed alluminio) risulta efficiente.

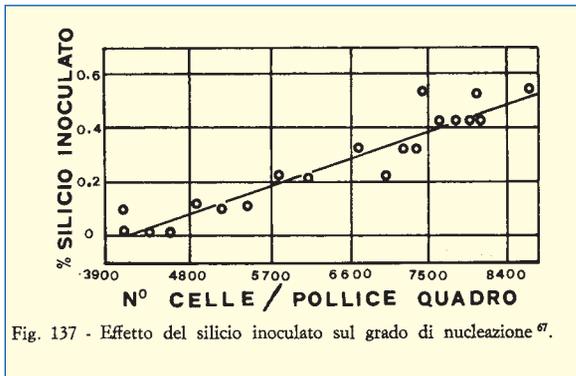


Fig. 137 - Effetto del silicio inoculato sul grado di nucleazione ⁶⁷.

Ultima annotazione da fare è la seguente: elementi tenoattivi (come zolfo, fosforo ed ossigeno), che riducono cioè l'energia necessaria per creare la superficie di nuove fasi all'interno del liquido, riducono il valore del raggio critico che i germi devono raggiungere per divenire nuclei; quindi, statisticamente, aumentano, a parità di altre condizioni, il numero di nuclei che possono partecipare alla solidificazione. È come se dicessero: entrano gratis tutti quelli al di sopra di m 1,90; e dopo un poco rettificassero: entrano gratis tutti quelli al di sopra di m 1,50. È ovvio che nel secondo caso sarebbero di più quelli che entrano gratis.

Abbiamo di fronte a noi un quadro completo, sperimentale, dell'azione chimica (elementi) e fisica (variabili operative) cui è soggetto il grado di nucleazione eutettica stabile di una ghisa. Da questo quadro sono state tratte delle deduzioni circa la natura dei nuclei. Noi le elencheremo, dando così quello che è lo stato attuale dell'arte; poi andremo più avanti e cercheremo di tentare, per la prima volta (sembra di stare al circo equestre), l'isolamento e l'analisi dei nuclei.

Prima però dovremo fare un piccolo sforzo nel senso della chiarificazione di alcuni concetti. Ci rendiamo perfettamente conto che, purtroppo, dettagliare alcune questioni spesso complica le cose; altrettanto sovente, però, i modelli semplicistici portano a conclusioni errate.

Nucleare... d'accordo, ma che cosa?

Il concetto di grano (entità cresciuta intorno ad un unico nucleo) applicato alla cella eutettica è alquanto contraddittorio. La cella eutettica è formata, come sappiamo, da 2 substrutture: la grafite eutettica e l'austenite eutettica. Sarebbe, quindi, esatto parlare ancora di grano se le 2 substrutture crescessero sullo stesso nucleo per un'estensione che coincidesse per entrambe con i confini della cella eutettica. Sono queste le 2 considerazioni che sono, consciamente o inconsciamente, fatte quando si parla di nucleare la *cella eutettica*.

Per quanto concerne l'estensione delle 2 substrutture in maniera continua sino ai confini della cella di appartenenza, possiamo ammetterla in prima approssimazione (in seconda non la ammetteremo più, almeno per ciò che riguarda la grafite). Diciamo, per ora, che non bisogna lasciarsi ingannare dall'apparente discontinuità presentata dalle lamelle di grafite per come esse appaiono sulla superficie di un provino metallografico. In realtà, come mostrato in fig. 138, esse fanno parte di una struttura a foglie di insalata che si estende in maniera continua attraverso tutta la cella eutettica. Nella parte

superiore della fig. 138 si può rilevare come venga a determinarsi, per taglio, la struttura discontinua delle lamelle sulla superficie di un provino metallografico.

Quello che sinceramente non possiamo ammettere a priori è che un nucleo unico dia il via alla crescita sia della grafite che dell'austenite. Cerchiamo, quindi, di operare un'indagine conoscitiva a riguardo.

Se ci affidiamo un attimo agli studiosi specializzati in solidificazione di eutettici ⁷⁰, vediamo che essi, in funzione dell'aspetto strutturale assunto dalle 2 fasi, riescono a dividere gli eutettici in 2 classi:

- *Classe A - Eutettici continui*: le 2 fasi crescono più o meno contemporaneamente sullo stesso fronte di separazione solido-liquido ed esiste una loro continuità all'interno dello stesso grano eutettico (le ghise grigie lamellari appartengono a questa classe, le lamelle sono interconnesse all'interno della cella eutettica).
- *Classe B - Eutettici discontinui*: le 2 fasi eutettiche crescono in periodi differenti e su fronti separati, una delle 2 fasi si presenta come particelle isolate in una matrice costituita dall'altra fase (le ghise a grafite sferoidale appartengono a questa classe).

Come vedremo al momento opportuno, l'appartenenza all'una od all'altra classe dipenderà dai rapporti reciproci esistenti tra le velocità di crescita delle 2 fasi eutettiche. Se si riuscirà a modificare in qualche maniera questi rapporti, si potrà ottenere che un unico tipo di eutettico (per esempio austenite-grafite) possa assumere 2 forme diverse (lamellare e sferoidale).

Le ghise a grafite lamellare, come abbiamo visto, appartengono alla classe A, eutettici continui; quello che ci interesserà molto è sapere che all'interno della classe A sono fatte ulteriori suddivisioni in sottoclassi, sempre in rapporto alle velocità di crescita delle 2 fasi, le cui differenze all'interno della classe sono comandate dai diversi rapporti di nucleazione esistenti tra le 2 fasi. La cosa comincia a diventare interessante ai fini di ciò che andiamo cercando: il nucleo.

Se una delle 2 fasi eutettiche nuclea l'altra, le velocità di accrescimento di entrambe saranno strettamente collegate, il che porta ad una struttura estremamente regolare (simile a quella di fig. 40). Se questo rapporto di nucleazione manca, avremo una struttura disordinata.

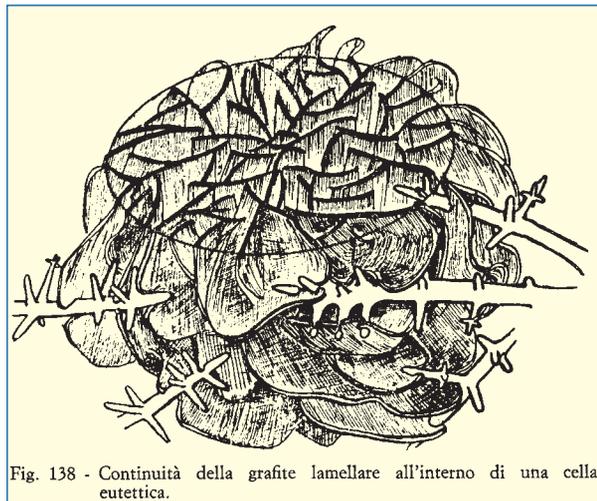


Fig. 138 - Continuità della grafite lamellare all'interno di una cella eutettica.

Vediamo dunque, dalle caratteristiche delle sottoclassi degli eutettici continui, di ricavare indicazioni utili circa i rapporti reciproci di nucleazione esistenti tra austenite e grafite. Le sottoclassi degli eutettici continui sono:

- *Eutettici continui regolari*: esiste una elevata regolarità di arrangiamento tra le 2 fasi eutettiche (lamelle o fili paralleli).
- *Eutettici continui irregolari*: non esistono regolarità di arrangiamento reciproco tra le 2 fasi (lamelle disordinate, interrotte, a caratteri cinesi, fili disordinati o fibre).
- *Eutettici continui quasi regolari*: esiste una regolarità anomala di arrangiamento (piatti o fibre quasi paralleli od a spirale).

L'eutettico della ghisa a grafite lamellare è un eutettico continuo irregolare (lamelle disordinate). *Non esistono quindi rapporti di nucleazione tra austenite e grafite.* Come vedremo, la ledeburite è invece un eutettico continuo quasi regolare: la cementite nuclea l'austenite ⁷¹.

Il primo passo avanti è fatto, abbiamo raccolto elementi per escludere che la grafite nuclei l'austenite o viceversa (le partecipazioni indirette possono essere ancora ammesse).

Dobbiamo ora prendere in considerazione l'eventualità che austenite e grafite nucleino, ciascuna per suo conto, se stesse; ovvero che nelle ghise sussistano le condizioni per la nucleazione omogenea endogena.

Fortunatamente questo problema possiamo eliminarlo abbastanza rapidamente. Esiste infatti una legge ⁷², la quale dice che, perché si verifichi la nucleazione omogenea endogena, si devono realizzare sottoraffreddamenti dell'ordine di $\Delta T = 0,2 \cdot T_F$ (dove T_F è la temperatura di fusione). Per l'eutettico stabile ($T_F = 1.153^\circ\text{C}$) avremo dunque $\Delta T = 0,2 \cdot 1.153 = 230^\circ\text{C}$. Quest'ordine di sottoraffreddamenti non si realizza mai nelle ghise, per cui possiamo escludere la nucleazione endogena omogenea di austenite e grafite. Tutto ciò non esclude ovviamente che si possa realizzare la nucleazione esogena omogenea (inoculazione a base di fasi γ o di grafite) e che essa abbia una sua efficacia. Quello che è certo è che di norma la nucleazione delle substrutture eutettiche non è omogenea. Forse qualcosa di vicino alla nucleazione omogenea si realizza solo nella temprà della austenite primaria sulle pareti delle forme.

Per esclusione siamo giunti alla conclusione che i nuclei endogeni dell'eutettico devono essere eterogenei. A questo punto, per semplificare le cose, possiamo assumere che l'austenite dell'eutettico non dovrebbe trovare difficoltà a nuclearsi maggiori di quelle incontrate dall'austenite primaria, le cui modalità abbiamo illustrato precedentemente. Per questo possiamo focalizzare la nostra attenzione sulla nucleazione della fase grafite. Vogliamo ricordare però che con questo non riteniamo che, per inoculare la cella eutettica, basti inoculare la grafite o che questa fase sia quella che vada tenuta maggiormente d'occhio perché è lei che assume 2 aspetti eutettici diversi; soprattutto perché abbiamo sempre verificato che qualsiasi sottoraffreddamento dell'austenite primaria (erroneamente mai preso in considerazione) si ripercuote in maniera esattamente proporzionale sul sottoraffreddamento dell'eutettico, il che sta a dimostrare come difficoltà di nucleazione dell'austenite primaria si traducano in difficoltà di nucleazione dell'eutettico.

Precisato questo e visto che dell'austenite abbiamo già detto a suo tempo tutto quello che si poteva dire, passiamo a considerare la nucleazione della grafite eutettica.

Quello che hanno detto sui nuclei

W. Patterson ⁷⁴, K. Löhberg ⁷⁵, R. Ziegler ⁷⁶, A. J. Zuithoff ⁷⁷ e, in un suo primo lavoro, M. Decrop ⁷⁸ ritengono che i germi di nucleazione della grafite siano costituiti da ossidi, per lo più silice, o da silicati.

B. Lux ⁷⁹ ⁸⁰ sostiene la teoria della germinazione dovuta a carburi insolubili di elementi del 2° e 3° gruppo del sistema periodico (soprattutto carburo di calcio). La crescita della grafite dal carburo, concordandosi bene le distanze reticolari tra gli atomi di carbonio nel carburo e nella grafite, è di tipo epitassico (crescita su struttura omoordinata).

A germi costituiti da solfuri o nitruri fanno riferimento R. Ziegler ⁸¹ e W. Rauterkurs ⁸². La teoria della germinazione omogenea è sostenuta da E. Scheil ⁸³ e da E. Ivanov ⁸⁴.

V. Cirilli ⁸⁵ ⁸⁶ ⁸⁷ ⁸⁸ ⁹⁰, B. Alfonsi ⁹¹, F. Hurum ⁹² e M. Decrop ⁹³ ⁹⁴ ⁹⁵ hanno ipotizzato e sperimentato una nucleazione omogenea indiretta. La grafite dei germi non si forma cioè direttamente dal liquido, ma dalla scissione di un carburo di silicio che si forma localmente quando si aggiungono in siviera inoculanti a base di silicio e che ne aumenta l'attività e quindi la facilità a formarsi per sovrassaturazione nel liquido.

Non dimentichiamo che ancora oggi vi sono alcuni ⁹⁶ che sostengono la formazione indiretta dalla grafite, cioè attraverso la scissione della cementite. Per certe forme di grafite potrebbero anche non avere tutti i torti.

Quello che abbiamo visto nei nuclei

Ormai nel campo della germinazione della grafite eutettica sono state fatte tutte le ipotesi possibili, ipotizzare oltre sarebbe di cattivo gusto. Una novità potrebbe essere solo costituita dall'osservazione diretta e dall'analisi dei nuclei. Chi dunque meglio di noi, che ci dilettiamo, come si ricorderà, di pesca subghisa, potrebbe riuscire nell'ardua impresa?

È quanto abbiamo fatto ⁹⁷ immergendoci con maschera, pinne e retino in una siviera piena di ghisa liquida.

Con una tecnica particolare che prevedeva la temprà di campioni sigillati in fiale di quarzo saldate, siamo riusciti a cogliere l'iniziale formazione dei nuclei sui quali si accresce la grafite eutettica in una ghisa meccanica inoculata con ferro-silicio contenente calcio ed alluminio.

In fig. 139 è riportato uno di questi nuclei ingrandito di 3.000 volte al microscopio elettronico a scansione. Si possono notare anche le prime particelle di grafite che stanno organizzandosi per dare luogo alle lamelle.

In fig. 140 è riportata l'immagine di un altro nucleo, questa volta a 6.000 ingrandimenti, abbinata ai picchi di analisi effettuate con pennello di elettroni (EDAX) nei punti indicati dalle frecce. La sorpresa più divertente è che il tanto ricercato nucleo della grafitizzazione ha bisogno a sua volta di essere nucleato. Il nucleo, dal



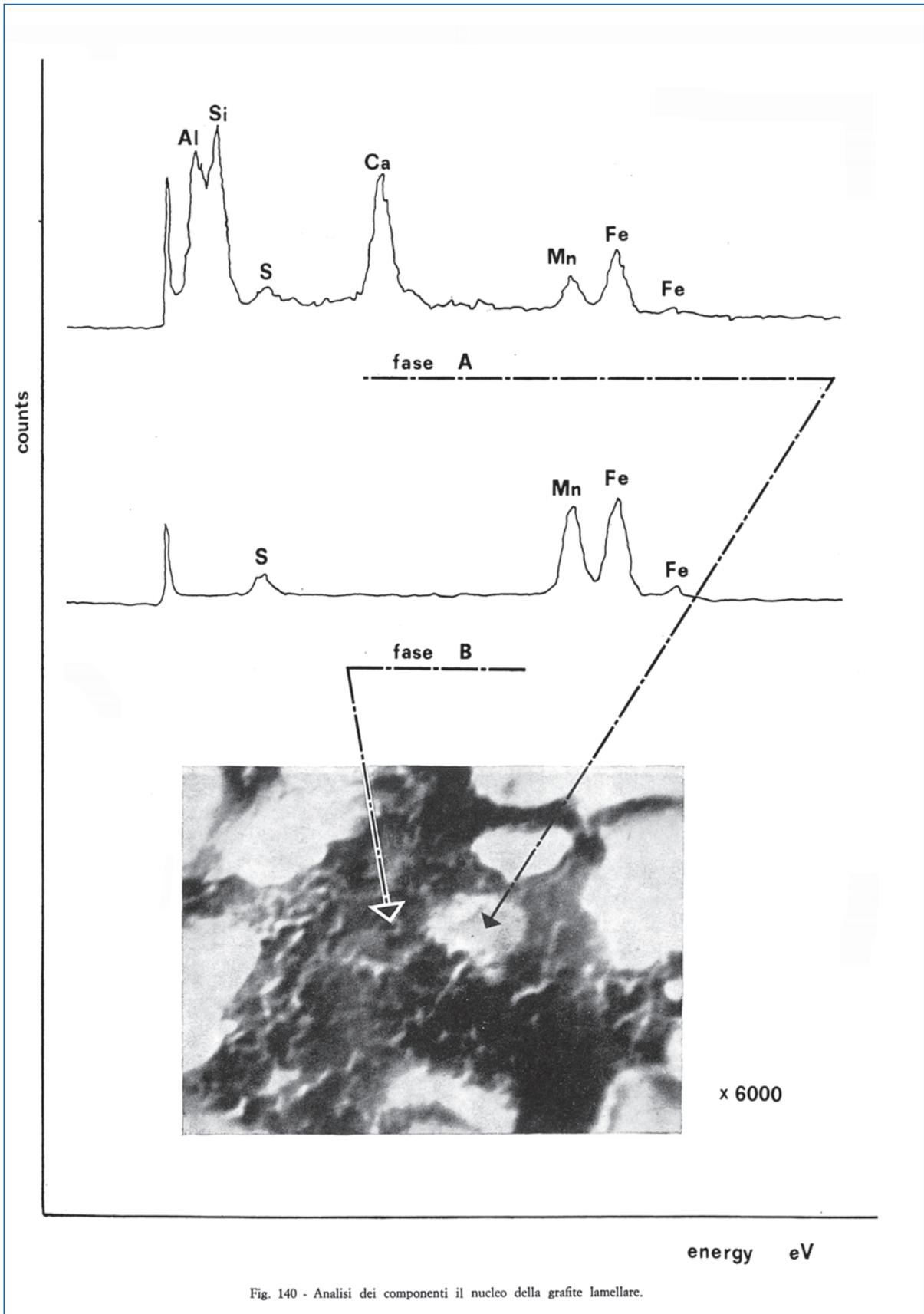


Fig. 140 - Analisi dei componenti il nucleo della grafite lamellare.

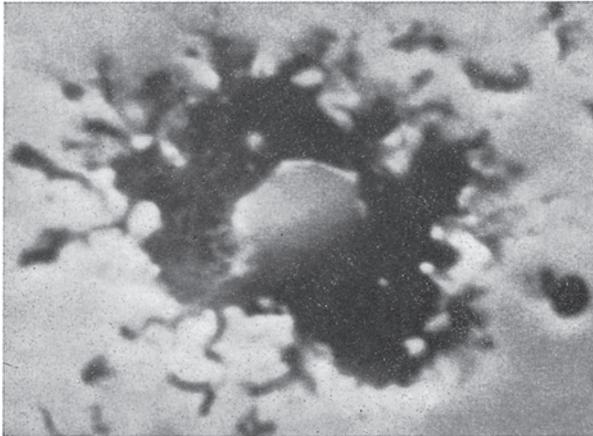


Fig. 139 - Nucleo della grafite eutettica.

x 3000

quale partono le lamelle, è costituito da MnS (solfuro di manganese), il nucleo del nucleo è un silicoalluminato di calcio.

Vediamo, dunque, quali sono le cose che cominciano a diventare chiare dopo la scoperta fatta dallo Stereoscan:

- si capisce perché il ferro-silicio per inoculare ha bisogno della presenza, come impurezze, di calcio ed alluminio;
- si capisce l'azione dello zolfo e quella parziale del manganese sulla nucleazione della grafite;
- si può pensare che l'effetto di *fading* sia collegato alla scomparsa dell'azione termodinamica localizzata del silicio che si omogenizza e dell'azione cinetica degli ossidi che vengono alla superficie;
- si comprende l'azione negativa del surriscaldamento sulla efficienza dell'inoculazione. Con l'elevarsi della temperatura i silico-alluminati presenti sono ridotti dal carbonio e la ghisa è disossidata (e non *ossidata*).



x 3000

Fig. 141 - Formazione di un nucleo (dal quale stanno iniziando a crescere le lamelle di grafite) sul bordo di una dendrite di austenite primaria.

L'inoculante troverà poi difficoltà a formare i suoi ossidi (che davvero potrebbero essere nucleati omogeneamente da particelle non ridotte durante la fusione);

- l'inoculazione deve essere fatta a temperature in cui il carbonio non *pulisca* la superficie del bagno;
- il tipo di solfuro di manganese, che si forma, è funzione della sostanza nucleante. Silicoalluminati di calcio sono stati da noi analizzati al centro di normali solfuri romboedrici (fig. 82). Senza un'efficace nucleazione il solfuro tende a precipitare a temperature più basse di quella eutettica, non partecipando quindi alla nucleazione della grafite;
- con la fig. 141 diventa chiara anche la funzione delle dendriti di austenite primaria nella solidificazione dell'eutettico. Esse provocano la segregazione di ossigeno, calcio, alluminio, zolfo e manganese necessari a nucleare la grafite eutettica. Da ciò deriva che i nuclei sono sistematicamente localizzati accanto alle dendriti di austenite primaria (fig. 142);
- il solfuro di manganese può essere anche evidenziato, per esame in luce polarizzata (non si illumina, essendo cubico ed isotropo, per ruotazione del piano portacampioni). In fig. 143 si vede il solfuro di manganese come un quadratino scuro al centro delle prime 3 lamelle di una cella eutettica (fig. 143b).

Per bassissimi contenuti di zolfo (< 0,005%) la grafite eutettica lamellare può nuclearsi anche sul solo silicoalluminato di calcio, purché sia basso il valore del surriscaldamento.

Nella fig. 144 è riportata una cella eutettica all'interno della quale, nei punti indicati dalle frecce, sono stati trovati 2 nuclei di solfuro di manganese. Quindi, almeno per la substruttura grafite, non è vero che ad ogni cella eutettica corrisponda un nucleo. Riguardo all'austenite non sappiamo nulla di preciso.

Le caratteristiche di un buon inoculante

Non è compito di questo Capitolo parlare degli inoculanti e dell'inoculazione da un punto di vista pratico, per cui rimandiamo al Capitolo II. Possiamo solamente accennare ad un lavoro ⁹⁸ nel quale sono indicati 114 diversi tipi di inoculanti. Ciò di cui dobbiamo invece

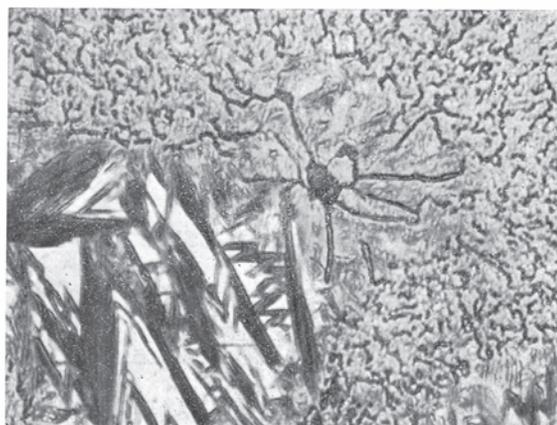
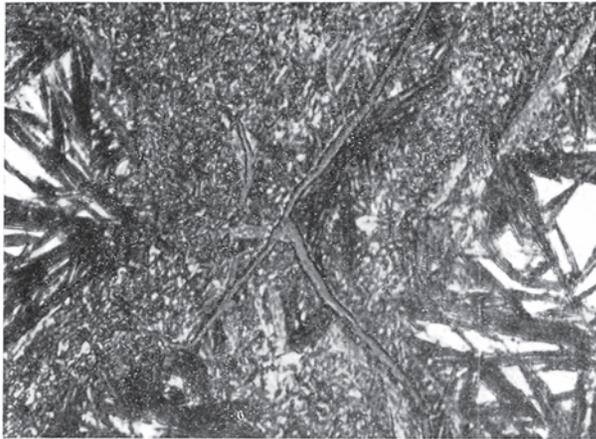
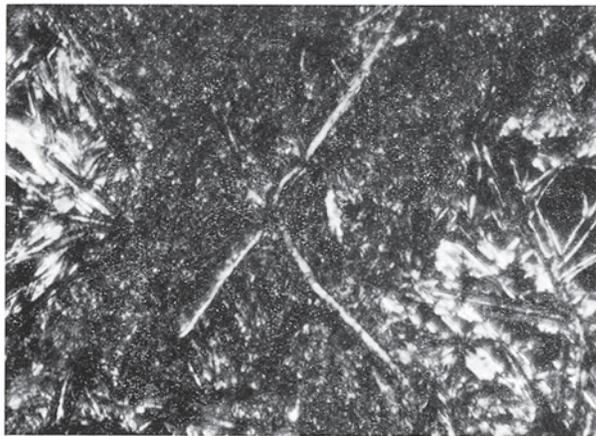


Fig. 142 - Inizio della crescita della grafite lamellare su di un nucleo segregato dalle dendriti primarie.

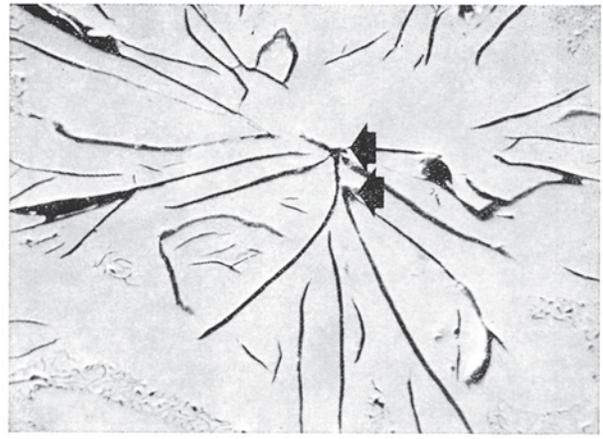


a x 1000

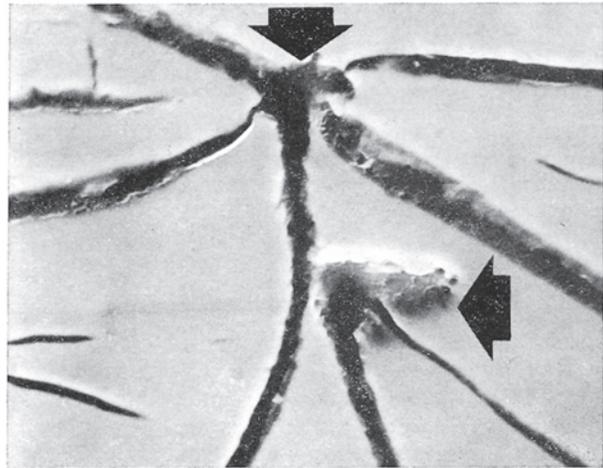


b x 1000

Fig. 143 - Evidenziazione del nucleo di solfuro di manganese, al centro delle prime tre lamelle di una cella eutettica, per osservazione in luce polarizzata (b) e non (a). In luce polarizzata il solfuro isotropo appare come un quadratino scuro al centro delle tre lamelle.



a x 100



b x 1000

Fig. 144 - Evidenziazione di due nuclei al centro della stessa cella eutettica.

riferire sono i requisiti tecnici ottimali di un inoculante, quali si sono venuti a delineare in base a quello che si è sin qui detto.

- Un buon inoculante, a nostro avviso, deve:
- nucleare l'austenite primaria ed eutettica;
- esercitare sull'eutettico 3 diverse azioni:
 - azione termodinamica: deve allargare la differenza di temperatura esistente all'equilibrio tra eutettico stabile e metastabile (è questa la classica azione del silicio, soprattutto se localizzata, come lo è durante la solubilizzazione del granello di inoculante);
 - azione cinetica: deve dare nuclei alla grafite (azione di Ca, Al, Ba, Mn e di nucleanti anche diversi da quelli da noi individuati);
 - azione affinante delle lamelle di grafite: è quella ottenibile con la nucleazione secondaria indotta da sottoraffreddamenti calibrati ottenibili essenzialmente con Ti, Zr, B, Sn. Questo tipo di nucleazione può essere anche ottenuto con vibrazioni imposte al getto durante la solidificazione (provocano la rottura delle dendriti primarie).

Qualche accenno sull'effetto della nucleazione sulle caratteristiche dei getti

Anche quest'argomento non fa parte di questo Capitolo per cui, a titolo di indicazione, accenniamo che il numero di celle eutettiche ha un riflesso, oltre che sul tipo di solidificazione, anche sulle caratteristiche di un getto di ghisa grigia. Ne è un esempio il grafico di fig. 145 che riporta il miglioramento delle caratteristiche a trazione all'aumentare delle celle.

È da tener presente che l'aumento incontrollato delle celle eutettiche ha effetti collaterali negativi, quali l'aumento del ritiro (fig. 146).

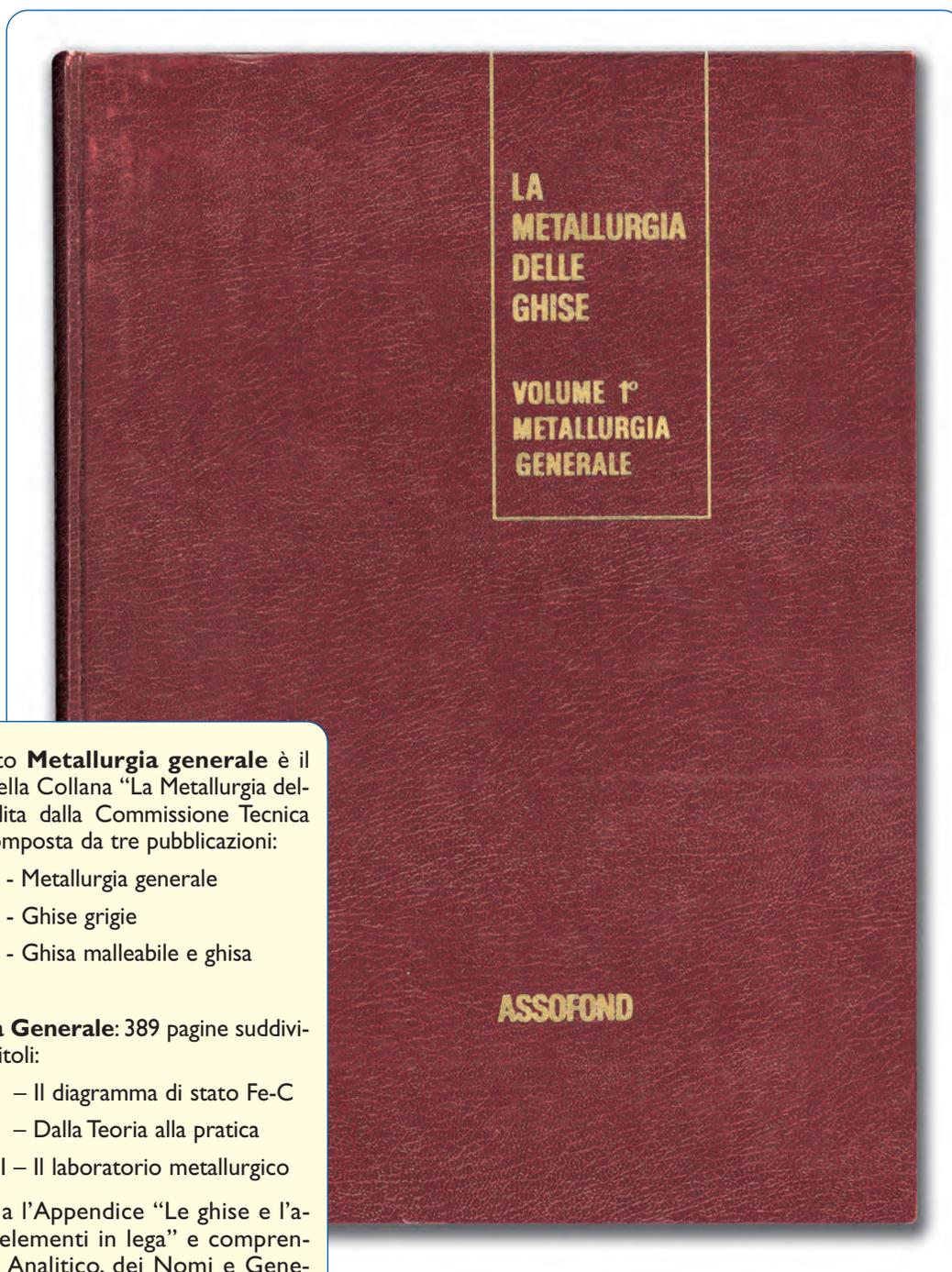
Qualche parola sull'eutettico metastabile

Sino ad ora abbiamo considerato la ledeburite come il fumo negli occhi. Adesso, invece, cominciamo ad immaginare di voler produrre delle ghise bianche e, quindi, di voler creare le condizioni per un elevato sottoraffreddamento dell'eutettico stabile e di uno basso per l'eutettico metastabile.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Dodicesima parte



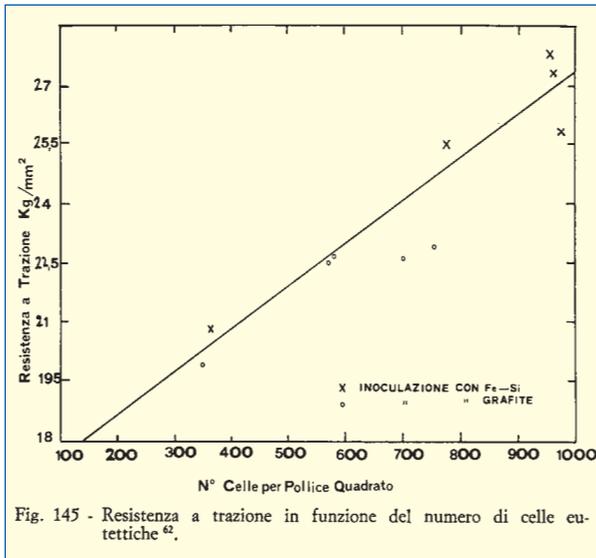
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.



Tanto per cominciare, potremo fare tutto il contrario di quello che abbiamo ritenuto giusto sino ad ora (potremo, quindi, togliere silicio e mettere cromo, aumentare la velocità di raffreddamento, ecc.); il tutto tenendo però presente che, per quanto riguarda l'austenite primaria, vale ancora e sempre quanto abbiamo detto precedentemente (anzi per le ghise bianche deve valere ancora di più, perché in generale sono a più basso carbonio equivalente e quindi a più alto contenuto di dendriti primarie).

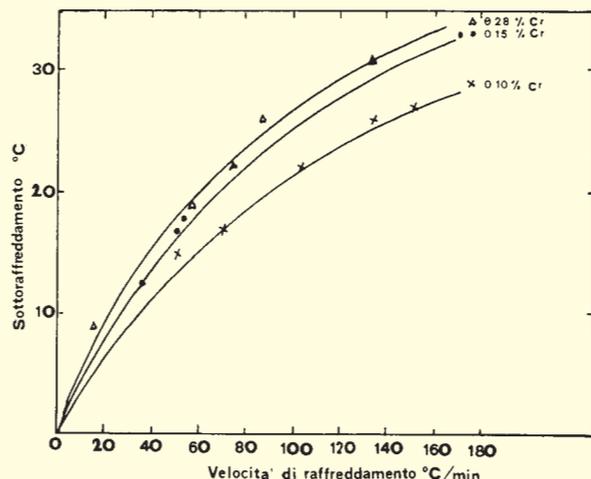
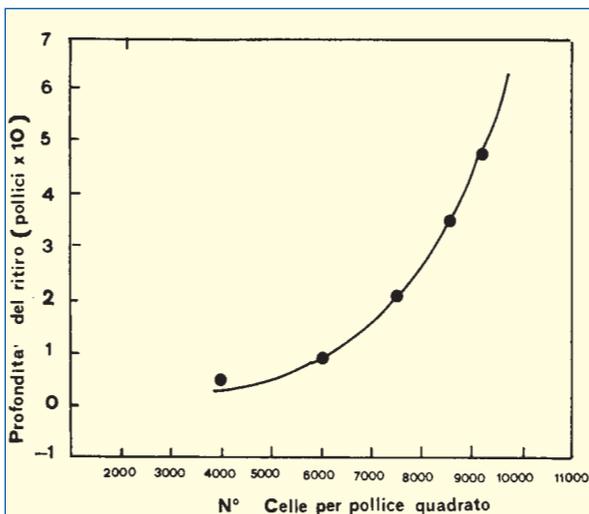
La ledeburite (detta anche eutettico metastabile o delle ghise bianche) è costituita da una miscela di austenite e cementite. Delle forme assumibili dai 2 componenti parleremo più avanti, ora come per l'eutettico stabile, tratteremo delle condizioni che in una ghisa liquida permettono di dare il via alla solidificazione bianca.

Come dato di partenza abbiamo che l'eutettico metastabile è più difficilmente nucleabile di quello stabile, per cui dovremo puntare su elevati sottoraffreddamenti. Come ormai sappiamo, il sottoraffreddamento ha una componente termica (dovuta alla velocità di raffreddamento,

surriscaldamento, tempo di attesa, temperatura di colata, ecc.) ed una componente costituzionale (legata alla segregazione di alcuni elementi, rifiutati dal solido, che vanno ad arricchire il liquido). A monte del sottoraffreddamento (parametro cinetico) ci metteremo in condizioni favorevoli alla solidificazione bianca con un ravvicinamento delle 2 temperature eutettiche (termodinamica); avremo cioè caricato elementi con il segno — in tab. XIII e ridotto al minimo indispensabile quelli con il segno + (non dimentichiamoci del ritiro che avremo adesso che non potremo usufruire della dilatazione della grafite).

La maniera più diretta per aumentare il sottoraffreddamento per via termica è quella di raffreddare più rapidamente. Non possiamo riportare un grafico che dia, in maniera generale, la relazione esistente tra velocità di raffreddamento imposta e sottoraffreddamento ottenuto, perché il rapporto tra queste 2 grandezze è funzione del tipo di ghisa con la quale si ha a che fare (tipo di ghisa, nel senso della composizione e della storia termica). A titolo di esempio possiamo però riportare l'effetto della velocità di raffreddamento sul sottoraffreddamento in 3 ghise a diverso contenuto di cromo (fig. 147). Come si vede, a parità di velocità di raffreddamento, il sottoraffreddamento corrispondente è tanto più elevato quanto più alto è il contenuto di cromo in lega. Dai grafici di fig. 148 si nota l'influenza del tenore di cromo sulla velocità di raffreddamento minima per ottenere la solidificazione bianca (la diminuzione del sottoraffreddamento necessario deriva dall'azione termodinamica del cromo).

I grani di eutettico metastabile possono assumere 2 forme, una colonnare compatta (fig. 149a) e l'altra equiassica compatta (fig. 149b). Come vedremo più avanti, alle celle colonnari corrisponde la forma ledeburitica (a fili o puntini di austenite a seconda del piano di taglio) dell'eutettico metastabile; alle celle equiassiche corrisponde la struttura a piatti (lamine alternate delle 2 fasi). La forma colonnare si ha per bassi sottoraffreddamenti e quindi scarsa nucleazione secondaria ed indotta, la forma equiassica si ha per elevati sottoraffreddamenti e quindi alto grado di nucleazione secondaria ed indotta.



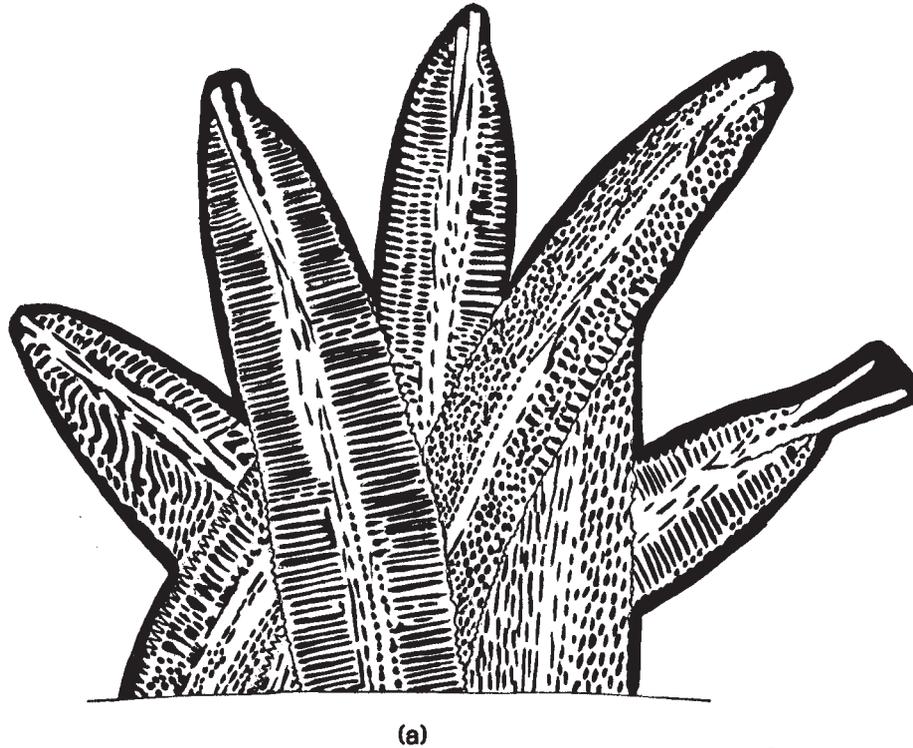


Fig. 149 - Crescita dell'eutettico stabile colonnare (a) ed equiassico (b) ¹⁰⁰

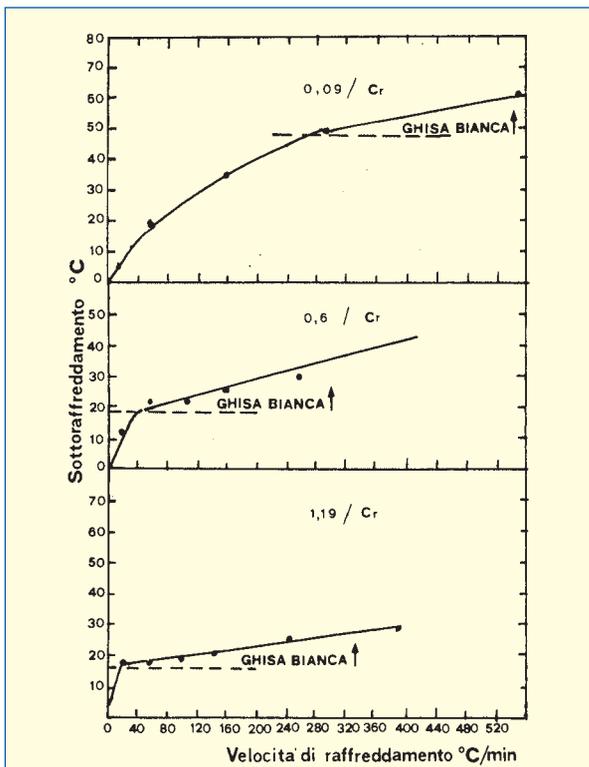
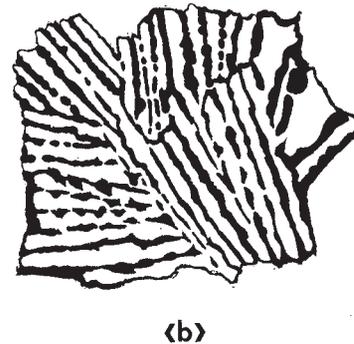


Fig. 148 - Velocità critica di raffreddamento oltre la quale si ottiene ghisa bianca in funzione del tenore di cromo.

Bisogna sempre tener presente che esistono 2 tipi di nuclei. Quelli che precedono l'inizio della separazione della nuova fase e che per l'appunto determinano il sottoraffreddamento, e quelli che si formano durante la trasformazione e che sono tanto maggiori quanto più elevato è il sottoraffreddamento (i germi non si rifondono nel liquido sottoraffreddato, fig. 125). Questo secondo tipo di germi, quelli indotti dalla solidificazione, permettono di ottenere la distribuzione equiassica dei grani o celle. Infatti la nucleazione preesistente, per quanto numerosa poteva essere, era sufficiente a nucleare solo la zona intorno alle pareti del getto provocando la struttura colonnare, a dita avanzanti, classica dell'eutettico metastabile a bassi sottoraffreddamenti (fig. 150). Nel caso di elevato sottoraffreddamento, all'interno del liquido sarà facile il generarsi di altri nuclei con solidificazione complessiva di tipo equiassico (fig. 151). Si notino i fili nel caso delle celle colonnari ed i piatti nel caso di quelle equiassiche (si tenga presente che un filo, a seconda della sezione, dà luogo ad un puntino o ad una striscia; un piatto dà sempre luogo ad una striscia).

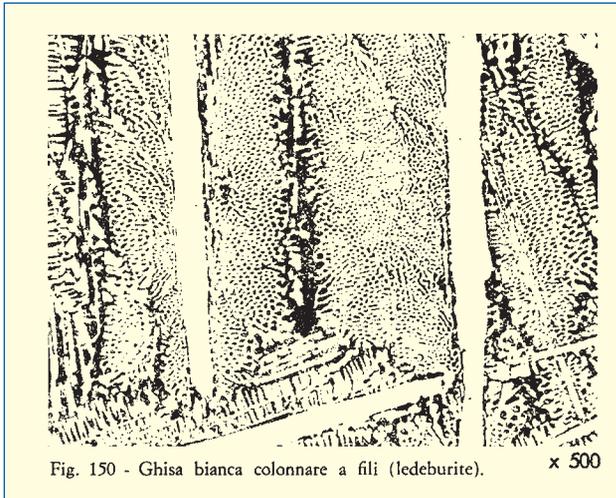


Fig. 150 - Ghisa bianca colonnare a fili (ledeburite). x 500

Dobbiamo ora stabilire quali sono i rapporti di nucleazione esistenti all'interno della cella eutettica metastabile. Occorre tener presente una differenza enorme esistente tra l'eutettico stabile e quello metastabile: il rapporto esistente tra i volumi occupati dalle 2 substrutture è estremamente differente nei 2 casi. Nell'eutettico stabile, la grafite (100% C) occupa il 7% del volume totale dell'eutettico (abbiamo quindi il 93% in volume di austenite); in quello metastabile la cementite (6,69% C) occupa il 50,6% del volume occupato dallo eutettico (49,4% occupato dall'austenite). Non ci deve sembrare quindi strano se appare accertato^{71 100} che la cementite è la fase guida di questo eutettico e che, una volta formatasi, nuclea l'austenite. Da qui deriva la quasi regolarità di questo eutettico. Anche il rapporto volumetrico tra le 2 fasi ha, come vedremo, la sua importanza sulla quasi regolarità di un eutettico che, per come nasce (caratteristiche di austenite, metallo, e di cementite, metalloide), sembrerebbe destinato ad essere continuo ed irregolare (come quello di austenite e grafite).

Il problema della ricerca del nucleo, che favorisce la crescita dell'eutettico metastabile, si riduce quindi ad una ricerca del nucleo della cementite. A questo riguardo, purtroppo, non abbiamo una grande esperienza personale, per cui non ce la sentiamo di avanzare ipotesi. Per produrre ghise bianche comunque non si usa fare un'inoculazione dell'eutettico, per cui la conoscenza del

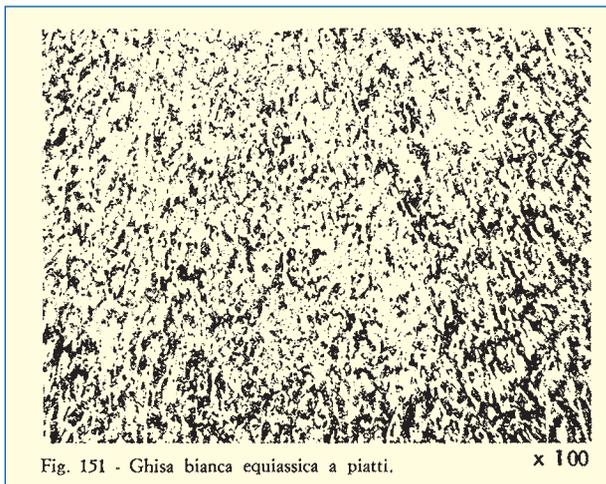


Fig. 151 - Ghisa bianca equiassica a piatti. x 100

tipo di nucleo ha scarsa importanza pratica. Possiamo solo ritenere che si tratti di una nucleazione eterogenea su impurezze, giacché ogni volta che abbiamo preparato ghise bianche a partire da elementi molto puri, ci siamo trovati di fronte alla struttura a piatti (la meno nucleata in partenza e quindi la più sottoraffreddata).

Chiudiamo l'argomento *nucleazione dell'eutettico metastabile*, accennando ad un fenomeno abbastanza curioso: la *tempra inversa*.

Abbiamo visto che uno dei parametri fondamentali per ottenere il sottoraffreddamento dell'eutettico stabile e quindi l'aumento di probabilità di solidificazione bianca dell'eutettico è la velocità elevata di raffreddamento. È facilmente intuibile che, in un getto, le parti soggette ad un raffreddamento più rapido sono quelle più esterne, a contatto con la pareti della forma, o quelle a spessore più sottile. Sono quindi questi i punti dove è più facile avere la struttura bianca. Vi sono, tuttavia, casi in cui si ha un rovesciamento della logica (fig. 152): le zone bianche sono situate all'interno dei getti (zone raffreddate più lentamente), mentre quelle esterne sono grigie. Dobbiamo cercare di spiegare questo fenomeno.

Abbiamo visto che a condizionare il sottoraffreddamento sono sia le condizioni termiche operative, sia gli elementi presenti in lega. Questi ultimi agiscono, soprattutto se segregati dal solido nel liquido, sia sul sottoraffreddamento costituzionale sia sulla crescita (anche avvelenandola). Zolfo ed ossigeno, pur partecipando alla nucleazione in maniera positiva, sono forti veleni della crescita eutettica (soprattutto dell'austenite). In una nostra incursione¹⁰¹ nella ghisa liquida riuscimmo a mettere un contachilometri alle celle eutettiche che crescevano e potemmo accertare che al di là di certe concentrazioni l'azione positiva sulla nucleazione è soverchiata dall'azione negativa sulla crescita. Ne risulta, globalmente, un incremento del sottoraffreddamento.

Nelle ultimi porzioni di liquido, a causa della segregazione, la concentrazione limite tra effetto globale positivo ed effetto globale negativo può essere superata a favore di quest'ultimo, da qui la solidificazione bianca nelle zone centrali dei getti.



Fig. 152 - Esempio di tempra inversa.

L'azione negativa dello zolfo diventa, ancora prima, esorbitante nel caso in cui la sua azione positiva (formazione di nuclei di MnS) sia ridotta per mancanza di manganese. La quantità di manganese necessaria a bloccare lo zolfo presente abbiamo già visto che è pari a $\%Mn = 1,7.\%S + 0,3$. Se il manganese è inferiore a questo valore, ci sarà forte tendenza a dare tempra inversa.

La prima metà dedicata alla solidificazione eutettica è terminata. Abbiamo preso in considerazione la fase nucleazione dell'eutettico, che è la principale responsabile dell'occorrenza bianca o grigia dello stesso. Iniziamo ora la seconda metà, dedicata alla crescita. Questo parametro è responsabile soprattutto della forma assunta dalle substrutture all'interno dell'eutettico. A sua volta la forma delle substrutture è quella che maggiormente condiziona le caratteristiche meccaniche che il getto eredita dal processo di solidificazione. Questa forma non è più modificabile, a meno di non rifondere il getto.

La seconda componente meccanica del getto è data dalla struttura della matrice ferrosa che però è fissata essenzialmente dalla trasformazione eutettoidica allo stato solido e può essere modificata entro ampi limiti senza ricorrere alla fusione del getto (trattamenti termici).

L'esempio più evidente dell'importanza della forma, assunta dalle substrutture all'atto della solidificazione, è dato dalla differenza di caratteristiche tra una ghisa grigia lamellare ed una sferoidale.

Descrizione generale del problema

In un getto di ghisa abbiamo, da un punto di vista generale, 2 tipi di componenti: la matrice ferrosa avente elevate qualità meccaniche e la grafite, o la cementite, di scarse qualità meccaniche. Abbiamo già visto che proprio la grafite dà alle ghise quelle caratteristiche metalurgiche che la fanno regina tra le leghe da fonderia, per cui, invece di pensare di eliminarla, ci conviene operare in maniera tale da far sì che le interruzioni della matrice nobile da essa provocate siano le meno severe possibili.

Tralasciando le ghise ipereutettiche, per le quali del resto non si richiedono elevate proprietà meccaniche, prendiamo in considerazione le ghise ipoeutettiche e le eutettiche. In queste ghise la grafite presente deriva (tranne la porzione di grafite secondaria liberata allo stato solido dall'austenite, la quale tuttavia modifica solo lo spessore e non la forma delle interruzioni da grafite) essenzialmente dalla solidificazione eutettica. Le interruzioni della matrice ferrosa saranno dunque condizionate dalla forma assunta dalla substruttura grafite nella cella eutettica.

Questo volume non è dedicato alle ghise sferoidali (eutettico discontinuo), per cui di esse non parleremo. Dedicheremo tutta la nostra attenzione alle ghise a grafite interconnessa all'interno della cella eutettica (eutettico continuo). Abbiamo visto precedentemente che la grafite eutettica può assumere una gran varietà di strutture, il nostro problema sarà dunque quello di individuare:

- la forma di grafite interconnessa che garantisca le minori interruzioni della matrice ferrosa;
- i meccanismi che portano alle diverse forme di grafite e le condizioni operative sulle quali possiamo agire per ottenerle a nostro piacimento.

Come per alcuni degli argomenti trattati in precedenza, non esistono a riguardo teorie già consolidate; quindi, purtroppo, ci dovremo ancora muovere per arrivare a scoprire qualcosa. Certo, anche per questo argomento esistono semplici modelli che sono tacitamente accettati. Essi però costituiscono uno di quei casi in cui la semplicità del modello porta a conclusioni sbagliate. Per esempio, potremmo eliminare tutta questa parte dicendo che le diverse strutture di grafite si distinguono per il loro grado di finezza, il quale a sua volta dipende dalla velocità di crescita. La velocità di crescita condiziona infatti la frequenza di brandeggiamento delle foglie di insalata (fig. 138) che costituiscono l'assetto continuo della grafite nella cella eutettica. A velocità di crescita maggiori foglioline più piccole e quindi aspetto dei piani metallografici con lamelle più piccole. La velocità di crescita è condizionata dal sottoraffreddamento e quindi la grafite fine si chiamerà grafite di sottoraffreddamento. Tireremo delle provette e vedremo che la grafite di tipo D ha delle resistenze a trazione inferiori a quelle della grafite di tipo A. Conclusioni: la miglior forma di grafite interconnessa è quella di tipo A (il che non è vero).

Noi non desideriamo chiudere il discorso a questo punto. Vogliamo mettere le basi per arrivare a comandare la struttura della grafite, non ad esserne comandati. Per mettere queste basi, il cui traguardo è costituito dal realizzare una nuova forma di grafite interconnessa ed il comprendere il meccanismo di sferoidizzazione della ghisa per produrla senza inoculare, occorrerà fare una certa fatica, sorbirsi qualche pagina in più. Si tratterebbe di fare discorsi molto difficili, ma noi cercheremo di semplificarli quasi al livello di favola. Per cercare di convincere qualche riottoso, mostriamo in fig. 153 un

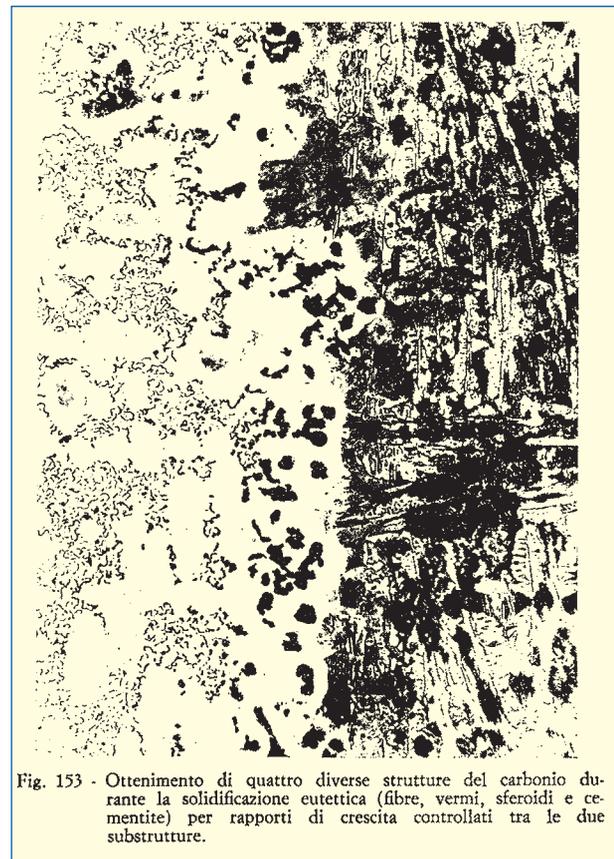


Fig. 153 - Ottenimento di quattro diverse strutture del carbonio durante la solidificazione eutettica (fibre, vermi, sferoidi e cementite) per rapporti di crescita controllati tra le due substrutture.

esempio di comando della struttura della grafite, senza l'aggiunta di alcun inoculante. Si ha la successione logica e programmata di 4 diverse forme assunte dal carbonio, facendo variare la velocità relativa di crescita delle 2 substrutture eutettiche: grafite interconnessa non più a lamelle ma a fili, grafite vermicolare, grafite sferoidale, cementite.

Non dobbiamo comunque illuderci, con quanto diremo riusciremo solo a mettere le basi per guardare con occhi diversi quella realtà che è la crescita dell'eutettico. Da qui a rivoluzionare una pratica industriale la strada è lunghissima, ed è una fortuna che sia così, altrimenti dovremmo stare a cambiare continuamente gli impianti. Per fare piccoli passi è pur vero, però, che bisogna saper camminare. Noi dobbiamo cercare di imparare a camminare nella maniera più razionale possibile. Poi le pas-

seggiate verranno. Vogliamo ancora ricordare, a questo proposito, alcune parole del solito Morrogh: le ghise da fonderia sono delle leghe molto complesse e sembrano suscettibili di considerevoli ulteriori sviluppi, sia in termini metallurgici che in termini meccanici. Noi vorremmo aggiungere: i getti siamo bravissimi a farli, sono belli ed economici; però... se conoscessimo ancora meglio la ghisa, chissà quanto più belli ed economici sarebbero i nostri getti.

Le diverse forme di grafite eutettica interconnessa

Le ricordiamo solo brevemente perché ad esse abbiamo già accennato precedentemente e verranno riprese in seguito. La seguente classifica si riferisce alle norme UNI 3775-67:



Fig. 154 - Quattro tipi di grafite lamellare eutettica (Norme UNI 3775-67).

- *Grafite di tipo A*: lamelle sottili distribuite uniformemente e senza orientamenti preferenziali.
- *Grafite di tipo B*: lamelle raggruppate in rosette (lamelle più piccole al centro della cella e più grandi alla periferia) senza orientamento preferenziale.
- *Grafite di tipo D*: lamelle molto piccole senza orientamento preferenziale, raggruppate nelle zone interdendritiche (è chiamata anche grafite di sottoraffreddamento).
- *Grafite di tipo E*: lamelle piccole con orientamento preferenziale raggruppate nelle zone interdendritiche.

In base alle dimensioni delle lamelle, all'interno di ciascuna classe, viene fatta un'ulteriore suddivisione con numeri da 1 a 8 (1 = lamelle da oltre 1 mm; 8 = lamelle fino a 0,015 mm). In fig. 154 è riportato un esempio dei 4 tipi di grafite eutettica testé elencati. La grafite di tipo C non è una forma di grafite eutettica, bensì una forma ipereutettica primaria (aghi rettilinei di fig. 61d). Anche la grafite a granchio è una forma ipereutettica.

In fonderia si ritiene che la forma optimum della grafite sia quella di tipo A. Ciò è esatto fino ad un certo punto. È esatto se ci si riferisce alla sola resistenza a trazione (non al modulo elastico) e se si considera la somma dell'effetto della matrice metallica e della forma della grafite. Non è esatto se ci si riferisce alle stesse condizioni della matrice; od anche nel caso di matrici differenti (perlitica quella della grafite di tipo A e prevalentemente ferritica quella della grafite di tipo D), se ci si riferisce al modulo elastico.

Il problema delle caratteristiche meccaniche

Ognuno di noi, almeno una volta nella vita, si sarà trovato con una gomma da masticare in bocca così come un'altra volta gli sarà capitato di avere un elastico tra le mani. Con l'elastico avremo notato che dopo qualsiasi tiraggio esso riassume il suo aspetto iniziale. Con la gomma da masticare, se avremo tentato il giochetto di tirarla da un'estremità tenendo l'altra stretta tra i denti, avremo notato che ogni deformazione permane anche quando cessa la forza applicata. Nel caso dell'

elastico avevamo dunque una deformazione elastica o temporanea, nel caso della gomma da masticare avevamo una deformazione plastica o permanente. Un getto di ghisa sollecitato a trazione presenta sia il comportamento dell'elastico sia quello della gomma da masticare. Abbiamo infatti (fig. 155 lato destro) per i carichi iniziali un comportamento elastico; per i carichi successivi accade che alla deformazione elastica si somma una deformazione plastica o permanente.

Il punto focale del problema è quello di individuare i punti dove si localizzano le deformazioni permanenti. Prendiamo per semplicità di disegno il caso di un'alloggiamento di grafite sferoidale (fig. 156). Lo schema mostra che le deformazioni permanenti si localizzano nelle interruzioni della matrice ferrosa costituite dagli alloggiamenti della grafite. La linea di frattura interesserà poi direttamente questi alloggiamenti e quindi le caratteristiche meccaniche saranno particolarmente influenzate dalla forma delle interruzioni dovute alla grafite. Dalla frattografia di fig. 157, si può rilevare sperimentalmente come le deformazioni permanenti siano localizzate proprio nei vani occupati dagli sferoidi.

Da queste indicazioni dobbiamo concludere che il nostro scopo dovrà essere quello di realizzare una forma di grafite interconnessa tale da far iniziare la deformazione plastica a carichi più elevati possibile e che, inoltre, a parità di carico, dia la minor deformazione elastica possibile (le caratteristiche di impiego sono tanto migliori quanto più il materiale è rigido). La pendenza della retta, che fornisce la deformazione elastica in funzione del carico unitario applicato, si chiama modulo elastico e si indica con la lettera E.

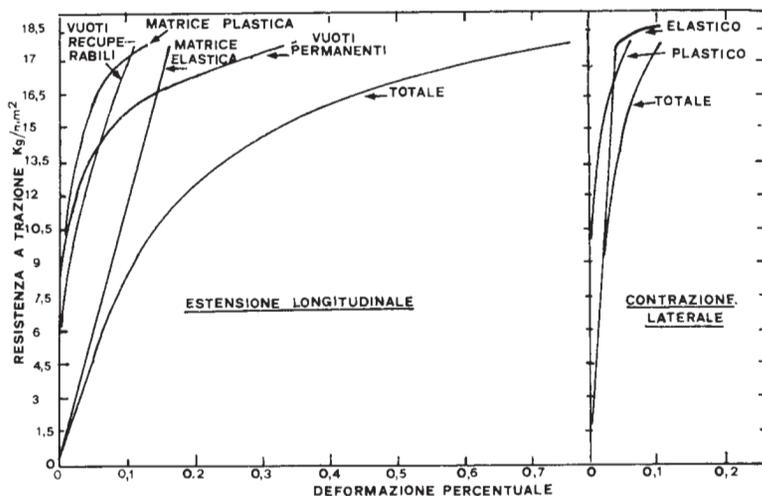


Fig. 155 - Deformazioni totali elastiche e plastiche in una ghisa sollecitata a trazione e compressione⁶⁶.

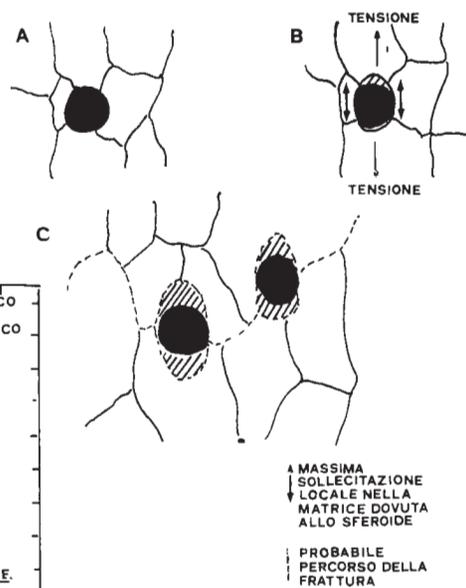


Fig. 156 - Schema della frattura di una ghisa sferoidale⁶⁶.

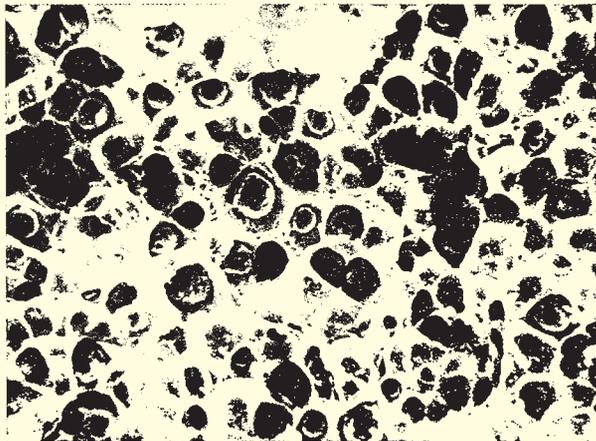


Fig. 157 - Frattografia di una ghisa sferoidale con l'evidenziazione dei vuoti permanenti localizzati nelle sedi degli sferoidi.

Riassumendo, le ghise migliori da un punto di vista meccanico hanno un elevato campo elastico ed un elevato modulo elastico. In fig. 158 sono portate a confronto le caratteristiche meccaniche di 3 diverse ghise, una lamellare e 2 sferoidali. Risulta evidente da questo grafico come le cavità create dalla grafite sferoidale siano preferibili a quelle create dalla grafite lamellare e come, inoltre, tra 2 tipi di cavità eguali (sferoidali) una differenza di comportamento a trazione (essenzialmente come solo carico massimo) sia determinata dal tipo di matrice metallica.

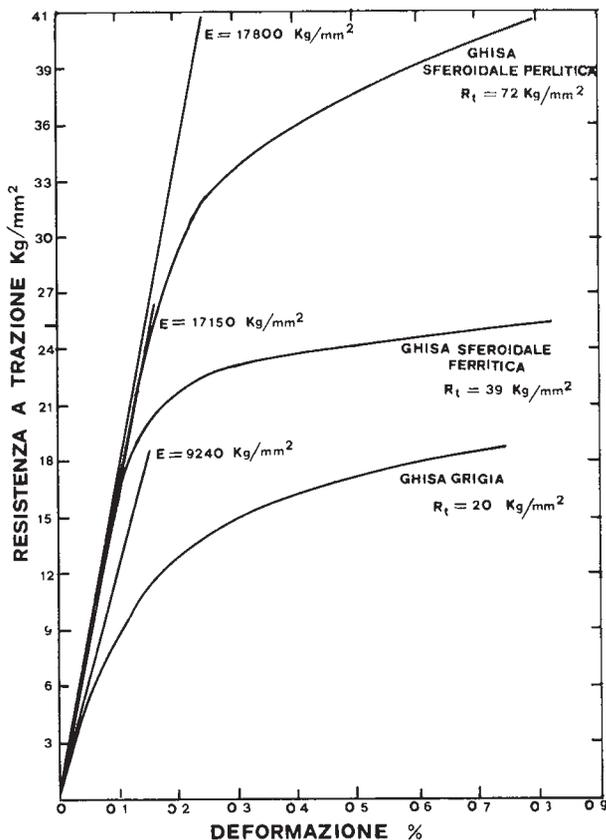


Fig. 158 - Confronto nel comportamento meccanico tra ghisa lamellare e sferoidale ferritica e perlitica.

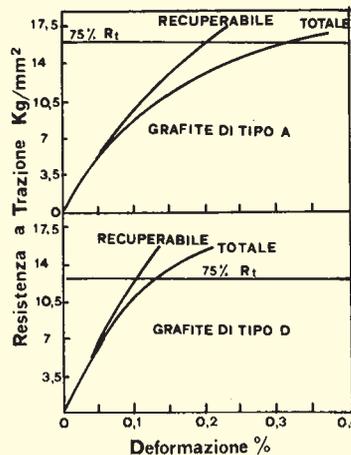


Fig. 159 - Confronto tra le caratteristiche meccaniche di una ghisa perlitica a grafite di tipo A ed una ghisa prevalentemente ferritica a grafite di tipo D.

Facciamo a questo punto il confronto tra una ghisa perlitica con grafite di tipo A ed una ghisa con grafite di tipo D e matrice essenzialmente ferritica (fig. 159). Risulta che la grafite di tipo D, a parità di carico, comporta deformazioni plastiche inferiori ed ha inoltre un più elevato modulo elastico (quindi anche le deformazioni elastiche a parità di carico sono inferiori). In fig. 160 è riportato l'andamento del modulo elastico al variare del carico per i 2 tipi di ghise (le ghise a grafite interconnessa non hanno moduli elastici costanti a causa della mancanza di un vero e proprio campo elastico). L'andamento migliore è quello della grafite di tipo D anche se (per effetto della matrice) appartiene alla ghisa a più basso carico di rottura (in fig. 159 sono mostrati i valori al 75% del carico massimo).

Il discorso che abbiamo fatto sulle caratteristiche meccaniche è estremamente limitato, perché un intero Capitolo del successivo Volume sarà ad esse dedicato. Queste brevi note ci sono solo servite per dare delle convalide quantitative a quello che abbiamo detto sull'importanza della forma della grafite eutettica. Questa convalida, per puro caso, ha coinciso con il ridimensionamento della grafite di tipo A;

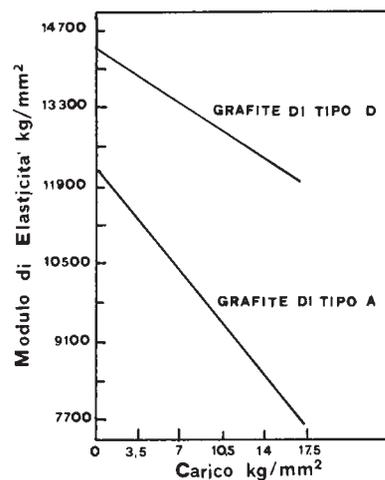
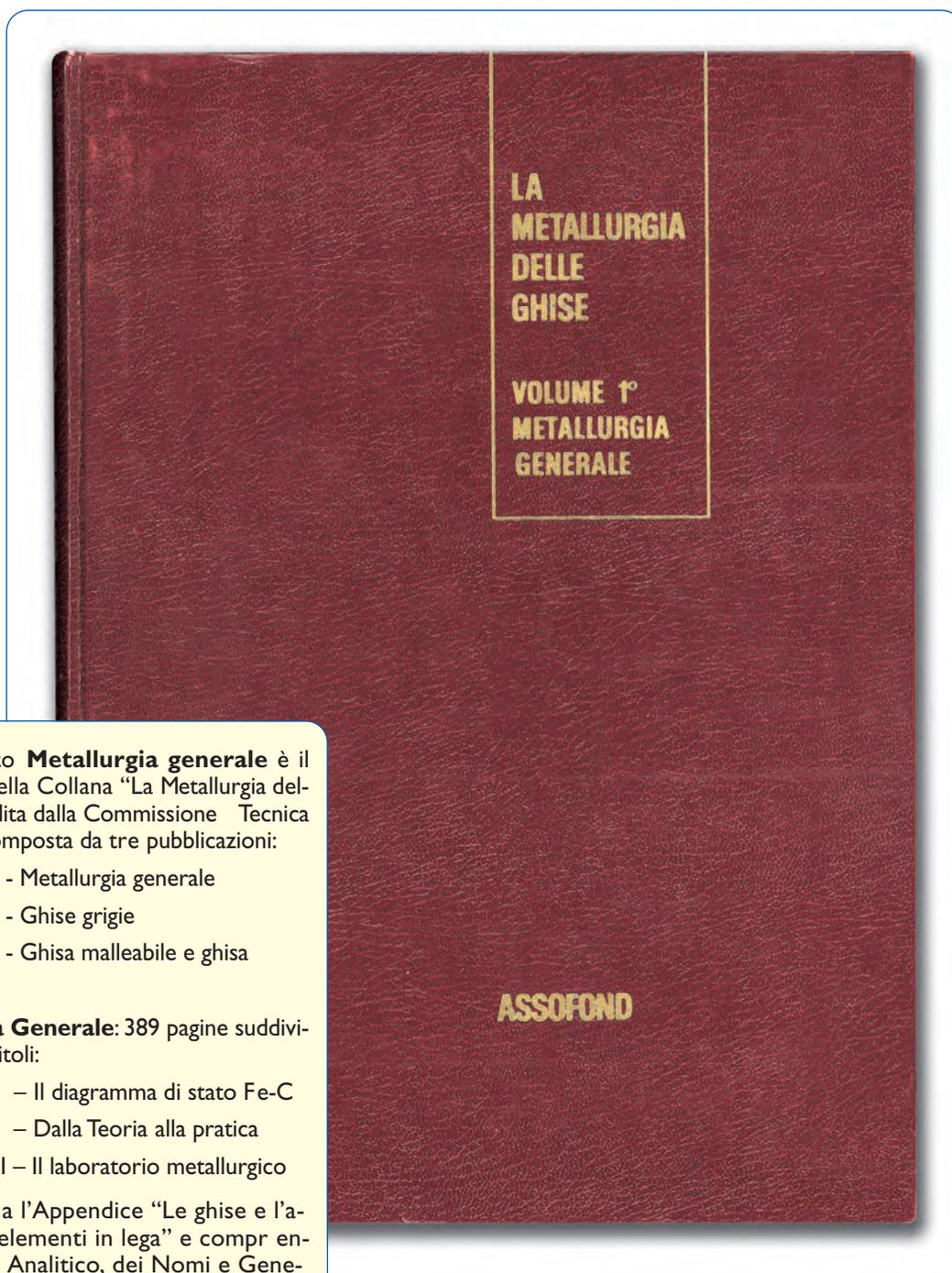


Fig. 160 - Confronto tra il modulo elastico di una ghisa a grafite di tipo A ed una ghisa a grafite di tipo D.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Tredicesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

della grafite di tipo A; a difesa della quale dobbiamo dire che consente più facilmente la perlitizzazione della matrice ed è garanzia di un elevato potenziale di grafitizzazione. Le ghise di tipo D sono molto più sensibili alla tempratura e sono spesso costituite da una elevata porzione ferritica della matrice. Noi non siamo dei difensori della grafite lamellare di tipo D, per cui da quanto detto traiamo la sola indicazione che una diminuzione delle dimensioni delle lamelle non può che avere, a parità delle altre condizioni, effetti vantaggiosi ai fini delle caratteristiche meccaniche.

Il problema fondamentale è però un altro: siamo convinti che la forma lamellare non sia quella che garantisce delle interruzioni minime alla matrice ferrosa. Se prendiamo 3 lamelle di carta, possiamo realizzare un potere avvolgente tale da farvi contenere dentro un liquido. Se riduciamo queste lamelle di carta in fili sottili, per quanti tentativi faremo non riusciremo a contenere il liquido, esso filtrerebbe comunque perché con i fili abbiamo realizzato un inferiore suo isolamento. Per realizzare queste idee, dobbiamo divenire padroni del meccanismo di crescita dell'eutettico.

La favola della crescita

Torniamo ai titoli buffoneschi, dirà qualcuno. No, niente paura, ormai siamo dei metallurgisti adulti. Solo per questa parte ci sia consentito di tornare ad usare un linguaggio semplice.

Il problema è questo. Solo da un anno si è raggiunto un qualche successo nel capire certi meccanismi di crescita (in altri metalli, non nella ghisa); questa *giovinanza* della teoria si paga con una trattazione matematica ancora estremamente complessa e con modelli a livello atomico abbastanza antipatici. La teoria fisica di base è di Hunt e Jackson¹⁰²⁺¹¹¹, il suo decisivo ampliamento a condizioni di non equilibrio è di Crocker, Fiedler e Smith¹¹²⁺¹¹⁴, l'ultima delle quali risale al 1973 ed è stata pubblicata su una rivista, *Proceedings of Royal Society - London*, non usuale per i metallurgisti.

Ci dispiace tediare il lettore di queste pagine con teorie che possono sembrare astruse; eppure esse, applicate all'eutettico Fe-C, porteranno a conclusioni veramente interessanti. Potremo infatti dimostrare che la forma lamellare non è la forma *naturale* di occorrenza dell'eutettico stabile. È più naturale la forma a fili irregolari (o fibre) e, forse (ma non siamo ancora in grado di dimostrarlo), è ancora più naturale la forma sferoidale.

Cosa comporta dal punto di vista pratico il fatto che la grafite, per sua natura, nell'eutettico Fe-C tende a presentarsi sotto forma di fibre e non di lamelle? Non molto in verità, se si pensa che sono ancora costosi i sistemi con i quali riusciamo a non far degenerare i fili in lamelle. Se si considera però che la forma a fili o fibre garantisce, a parità di matrice perlitica, un incremento del 100% delle proprietà meccaniche nei confronti di un'equivalente ghisa con grafite di tipo A ed un incremento del 200% se il confronto è fatto a parità di matrice ferritica, si può arguire come possa valere la pena di continuare ad indagare a fondo su questa nuova famiglia di ghise.

L'applicazione di queste teorie alle ghise ci permetterà inoltre di spiegare il meccanismo unico che sta alla base dell'occorrenza dei diversi tipi di grafite eutettica.

Possiamo aggiungere, se ciò può costituire un motivo di soddisfazione tale da compensare in parte la fatica del lettore che ci ha sin qui seguiti, che alla base della messa a punto di questa nuova famiglia di ghise e di queste nuove interpretazioni della crescita eutettica, stanno proprio i ragionamenti che in maniera leggera, ma diligente, andiamo facendo insieme in questo Capitolo.

Cerchiamo dunque di spiegare nella maniera più semplice possibile, a livello di favola, i concetti che stanno alla base della crescita eutettica della grafite ed alla assunzione delle diverse forme da parte della grafite.

L'eutettico è formato da 2 fasi, ciascuna delle quali porta ad una substruttura. Cominciamo a considerare separatamente, una alla volta, le 2 fasi X ed Y di un ipotetico eutettico. Il problema che dobbiamo risolvere è questo: cosa è che determina la forma assunta dalla fase solida X?

Se ragioniamo un attimo, ci dovrebbe venire abbastanza naturale pensare che la forma assunta dalla fase X deve essere condizionata dalle sue modalità di crescita, le quali a loro volta sono condizionate dalla forma assunta dalla superficie di separazione solido-liquido durante la crescita. Ecco il punto centrale della questione: che forma assume la superficie di separazione solido-liquido in funzione della natura delle sostanze X ed Y?

Come tutte le cose che abbiamo incontrato sin qui, anche la forma più probabile dell'interfaccia solido-liquido è quella alla quale corrisponde la minima energia libera superficiale. Che posizione finale assumerà una pallina che corre lungo un piano inclinato? Ovviamente quella cui compete la minima altezza del piano.

Dobbiamo ora trovare un parametro in base al quale si possa ragionevolmente pensare che cambino le caratteristiche della superficie, ed in funzione di questo parametro calcolare l'energia libera superficiale e controllare dove essa è minima. L'aspetto di un pavimento in base a che cosa cambierà? Ci sembra giusto dire che l'aspetto di un pavimento, mano a mano che lo costruiamo, cambierà in funzione del numero di mattonelle messe in opera in rapporto al numero totale di mattonelle necessarie. Così anche l'energia libera superficiale varia in funzione del numero di siti superficiali occupati da atomi di solido, rapportato al numero totale dei siti disponibili (moltiplicando questo valore per cento si ha la percentuale dei siti superficiali occupati). In fig. 161 è riportato appunto l'andamento dell'energia libera superficiale in funzione di questo rapporto. Otteniamo diversi andamenti delle curve in funzione del valore assunto da un parametro α che tiene conto delle caratteristiche specifiche delle varie sostanze X, Y, ecc. Il ferro, come tutti i metalli, ha $\alpha < 2$, la grafite come tutti i metalloidi ha $\alpha > 2$. Andiamo a vedere sulle curve dove sono i minimi di energia libera, perché in corrispondenza di essi avremo la forma più probabile dell'interfaccia solido-liquido.

Per $\alpha < 2$ (metalli) il minimo è in corrispondenza del centro (50% di siti occupati); per $\alpha > 2$ (metalloidi) si hanno 2 minimi situati alle estremità (o pochissimi siti occupati, o tantissimi). Nel caso del 50% dei posti occupati in maniera casuale avremo un'interfaccia solido-liquido *atomicamente ruvida* (fig. 162a); nel caso di quasi tutti i siti vuoti od occupati (il che strutturalmente è la stessa cosa) avremo una superficie *atomicamente liscia*. La superficie atomicamente ruvida può essere impinguata da atomi provenienti da qual-



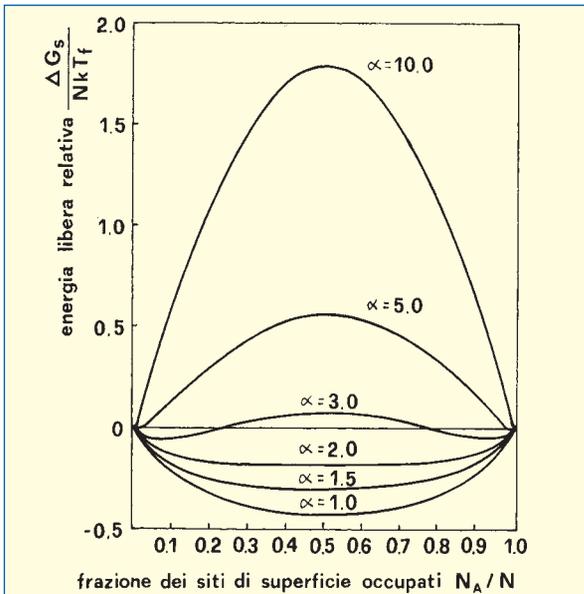


Fig. 161 - Variazione dell'energia libera superficiale in funzione dei siti occupati all'interfaccia solido-liquido e delle caratteristiche della substruttura eutettica.

siasi direzione e può quindi crescere liberamente ad una velocità condizionata unicamente dal gradiente termico e dalla presenza o meno di veleni, otteniamo quindi un'interfaccia *macroscopicamente non sfaccettata* (fig. 163a). La superficie atomicamente liscia può crescere solo per apporti laterali di altri atomi che seguano i piani preferenziali dei cristalli e che vadano brandeggiando continuamente alla ricerca, all'interno del liquido, di condizioni più favorevoli alla crescita. La velocità di crescita è molto lenta, vincolata alla nucleazione di ogni faccia e porta ad una superficie *macroscopicamente sfaccettata* (fig. 163b).

Il riassunto di quanto abbiamo detto è riportato nello schema di fig. 164. Il risultato finale è che i metalli (austenite) hanno facilità a crescere abbastanza velocemente, mentre invece i metalloidi (grafite) hanno difficoltà a crescere.

Sino ad ora abbiamo parlato di fasi prese singolarmente, quando le uniamo come nella crescita degli eutettici continui abbiamo che la forma assunta dalle 2 substrutture all'interno dell'eutettico dipende dai rapporti di nucleazione esistenti tra esse e dal rapporto tra le rispettive velocità di crescita. Il rapporto tra le velocità

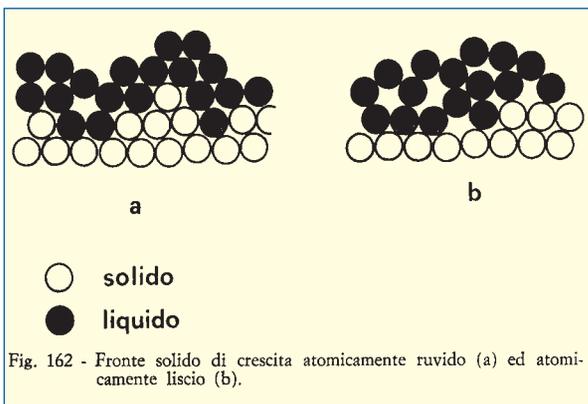


Fig. 162 - Fronte solido di crescita atomicamente ruvido (a) ed atomicamente liscio (b).

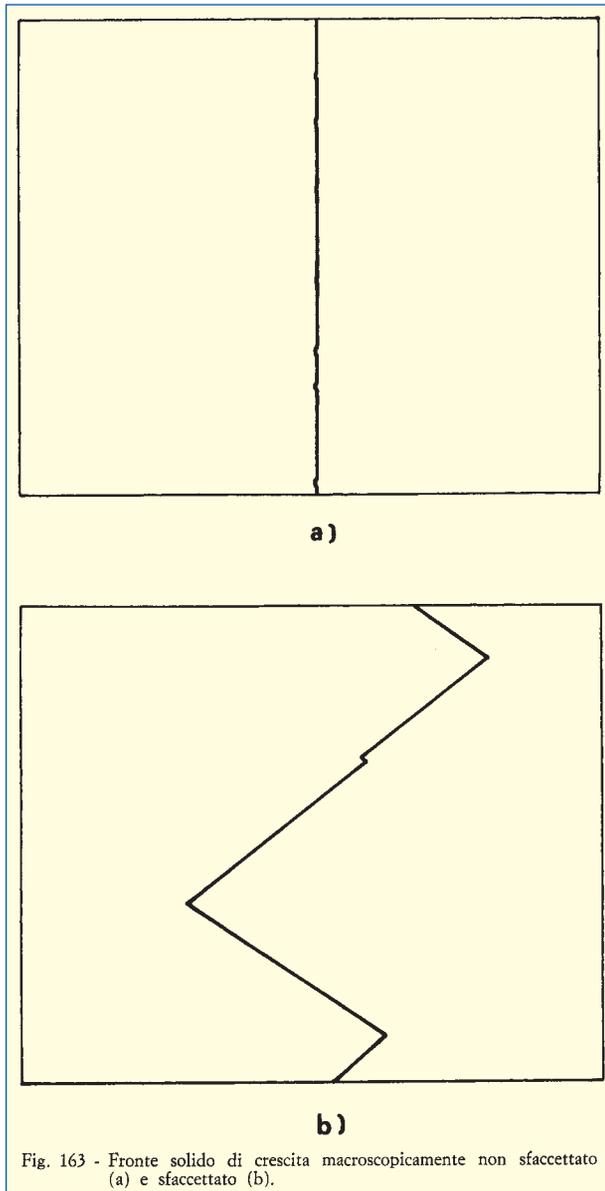
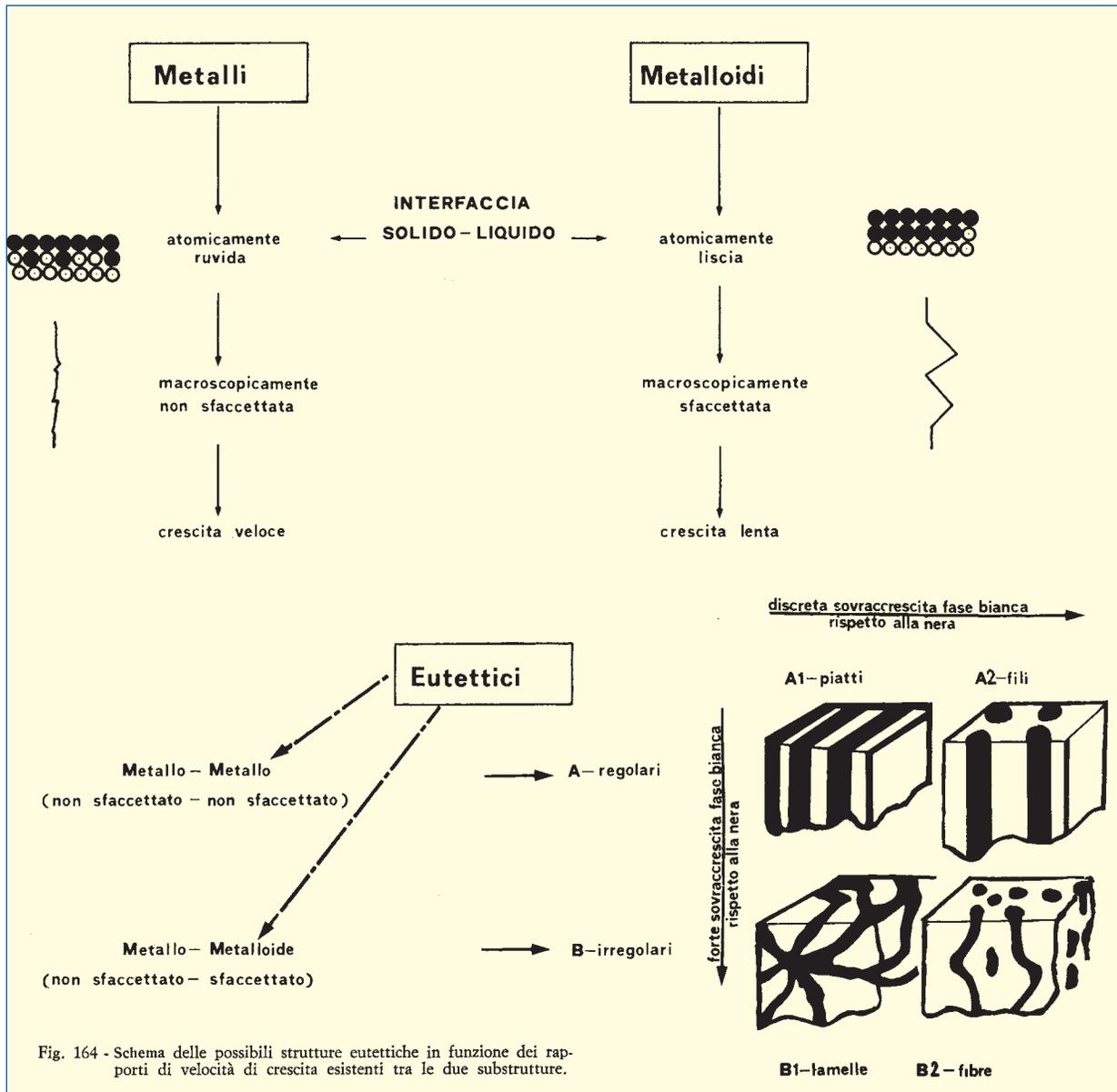


Fig. 163 - Fronte solido di crescita macroscopicamente non sfaccettato (a) e sfaccettato (b).

di crescita può essere modificato sia dal variare del rapporto volumetrico tra le 2 fasi nell'eutettico, sia dalla velocità di raffreddamento imposta, (la substruttura che sovraccresce rispetto all'altra può sovraccrescere ancora di più se si aumenta la velocità di raffreddamento).

Questa è in linea generale una parte della teoria, applichamola alla pratica di fonderia. In base ai rapporti tra le velocità di crescita delle 2 fasi potremo avere (fig. 164):

- A - Velocità di crescita quasi eguali (metallo-metallo) e rapporti di nucleazione tra le 2 substrutture):
 - 1 - eutettici continui irregolari a lamelle: quando le velocità sono veramente molto simili;
 - 2 - eutettici continui regolari a fili: quando una delle 2 fasi sovraccresce rispetto all'altra in maniera discreta (per esempio una fase è avvelenata e l'altra no) o quando la sovrachia da un punto di vista volumetrico (fig. 165).

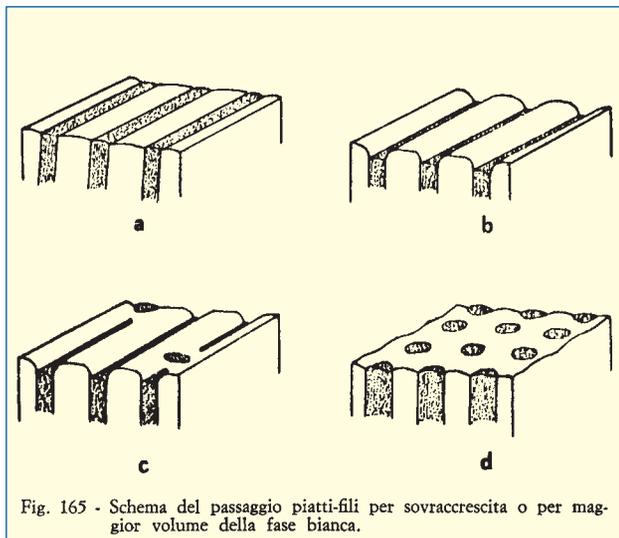


B - Velocità di crescita molto diverse tra le 2 sub-strutture (metallo-metalloide) ed assenza di rapporti di nucleazione tra di esse:

- 1 - eutettici continui irregolari a lamelle: quando le velocità di crescita sono molto diverse tra le 2 fasi;
- 2 - eutettici continui irregolari a fibre: quando la sovraccrescita di una delle due fasi è ancora più esasperata ed i rapporti volumetrici sono ad essa favorevoli.

C - Velocità di crescita molto diverse tra le 2 sub-strutture (metallo-metalloide), ma mitigata dalla presenza di un volume molto notevole della fase più lenta e di rapporti di nucleazione tra le 2 fasi:

- 1 - eutettici continui quasi regolari a piatti;
- 2 - eutettici continui quasi regolari a fili: quando vi è un incremento nella differenza di velocità rispetto al caso precedente.



L'eutettico Fe-Fe₃C rientra nel caso C e può assumere le forme C1 e C2 (ledeburite). L'eutettico Fe-C rientra nel caso B e dobbiamo vedere che forme può assumere (della B1, lamellare, siamo tutti certi).

Sino ad oggi, tranne lodevoli eccezioni ⁹⁷ e ¹¹⁵⁺¹²⁵, si è sempre parlato di struttura a lamelle per la grafite interconnessa.

Come si ricorderà, i veleni (zolfo, ossigeno, fosforo) presenti nelle ghise industriali, rallentano essenzialmente la crescita dell'austenite. Quindi una ghisa industriale presenterà una sovraccrescita frenata dell'austenite (metallo) rispetto alla grafite (metalloide), almeno rispetto alla situazione esistente in una ghisa sintetica iperpura priva di veleni.

Facciamo un'esperimento: prepariamo una ghisa eutettica costituita solo da ferro, carbonio e silicio purissimi ed elaboriamola sotto argon o sotto vuoto. Siamo in condizioni il più possibile prive di veleni, ovvero nelle condizioni più naturali o ideali di una ghisa; vediamo dunque cosa succede in queste condizioni. In fig. 166 è riportato l'aspetto di questa ghisa *naturale*: soprattutto dall'ingrandimento di 2.000 volte ottenuto allo Stereoscan (la matrice ferrosa era stata eliminata con un attacco acido) si può rilevare l'aspetto a fili irregolari, o fibroso, che presenta la grafite nelle ghise iperpure. Quindi, per sua natura, l'eutettico stabile delle ghise, in assenza di veleni, ha una forma di grafite fibrosa e non lamellare.

Un parametro ancora non misurabile, al quale però stiamo dando la caccia ed ormai ne sentiamo da vicino l'ansitare, è la quantità di ossigeno disciolta nelle ghise (disciolta, non presente come ossidi). Dall'ossigeno pensiamo che dipendano molte delle cose ancora poco chiare delle ghise e tra le altre anche l'avvelenamento reale dell'austenite. Non possiamo quindi conoscere il grado di avvelenamento residuo da ossigeno che le nostre ghise iperpure possono ancora presentare quando si presentano in forma fibrosa. Potrebbe esservi ancora dell'ossigeno residuo che impedisca l'ottenimento di quella che potrebbe essere la vera forma naturale (ad austenite con grado di avvelenamento zero) della grafite eutettica: la sferoidale. Il magnesio dovrebbe quindi aver la funzione di eliminare zolfo ed ossigeno che sono, attraverso la nucleazione e l'avvelenamento della crescita dell'austenite, i maggiori riduttori del divario di velocità di crescita tra le 2 substrutture dell'eutettico delle ghise grigie.

Le velocità di crescita reciproche delle 2 fasi possono essere condizionate, oltre che dall'aggiunta di veleni, anche dalla velocità globale di crescita della ghisa che è comandata dalla velocità di raffreddamento imposta dall'esterno. Quanto più aumenta la velocità di raffreddamento, tanto più aumenta la velocità di crescita globale e la sovraccrescita della fase più favorita dalla natura (l'austenite nel nostro caso). Ecco spiegarsi dunque il succedersi delle strutture di fig. 153, ottenuto con sovraccrescite crescenti grazie al contatto con una parete temprante, senza alcuna inoculazione, con ghisa iperpura. Abbiamo nell'ordine: grafite fibrosa, grafite vermicolare, grafite sferoidale, ed infine per sovraccrescita eccessiva, cementite. Da qui la liceità dell'ipotesi: la sferoidizzazione della grafite avviene per sovraccrescite dell'austenite rispetto alla grafite ancora superiori di quelle che consentono la formazione delle fibre.

Facciamo una prova divertente adesso: avveleniamo progressivamente l'austenite mediante aggiunte crescenti di zolfo ad una ghisa iperpura perfettamente eutettica. Ricordiamo che lo zolfo è segregato alla periferia delle celle. Le 6 micrografie di fig. 167 rappresentano ghise Fe-C-2% Si a contenuti sempre più crescenti di veleno; si noti come si realizzi la lamellarizzazione della grafite proprio laddove lo zolfo è andato a segregare (nella parte riguardante *Le crisi* spiegheremo la perlitizzazione provocata da zolfo e lamelle). Nell'ultimo stadio abbiamo una ghisa perfettamente di tipo A, inoculata e lamellarizzata dallo zolfo. La sequenza testè illustrata è particolarmente indicativa per chiarire il meccanismo di formazione della grafite a rosette: alta velocità di sovraccrescita iniziale (centro della cella) dell'auste-

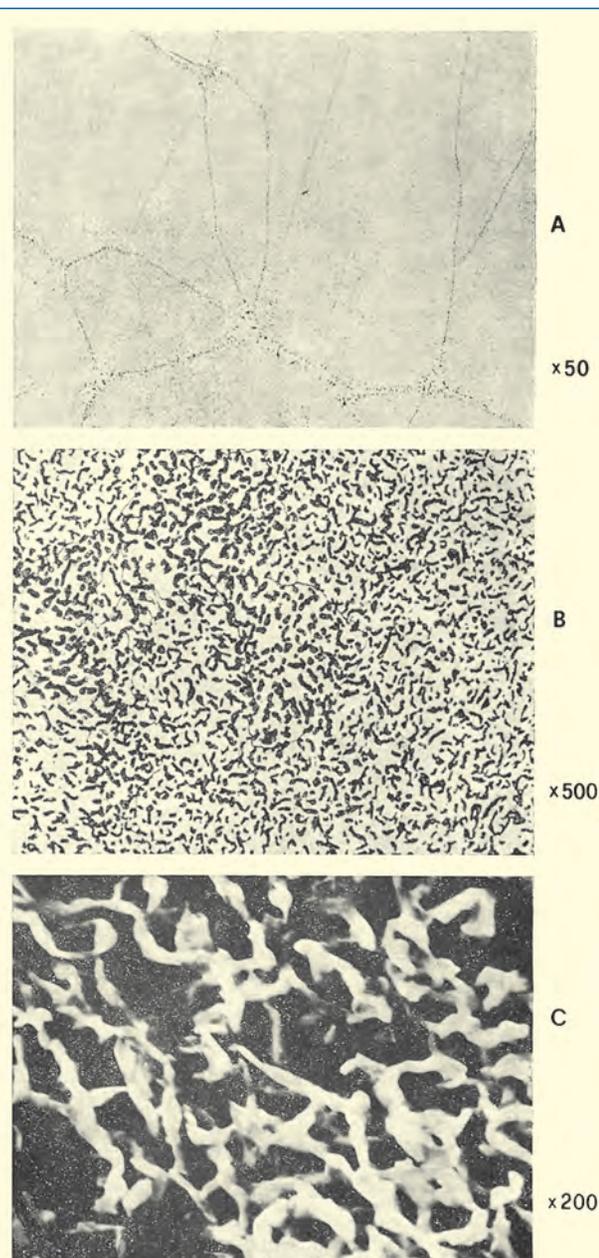
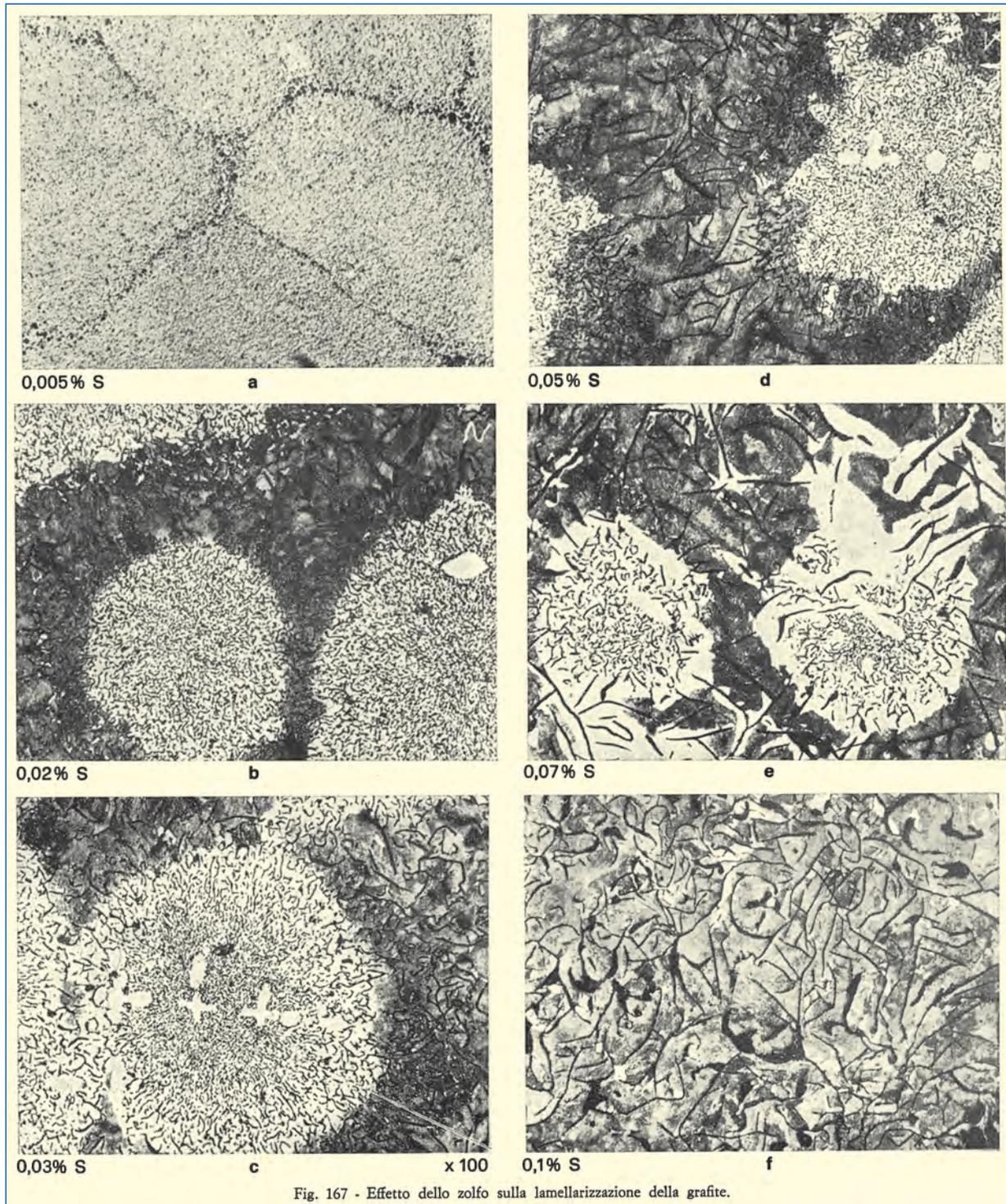


Fig. 166 - Ghise a grafite fibrosa a diversi ingrandimenti.



nite rispetto alla grafite (fibre), rallentata poi dalla segregazione ed avvelenamento da zolfo (lamelle).

E la grafite lamellare di sottoraffreddamento? È il classico esempio di ghisa o ben disossidata (non ossidata) dall'innesco delle reazioni del CO con il surriscaldamento, o con poco zolfo e manganese, o raffreddate rapidamente: tutti fattori che aumentano la sovraccrescita dell'austenite, ma non sino al punto di dare la grafite fibrosa.

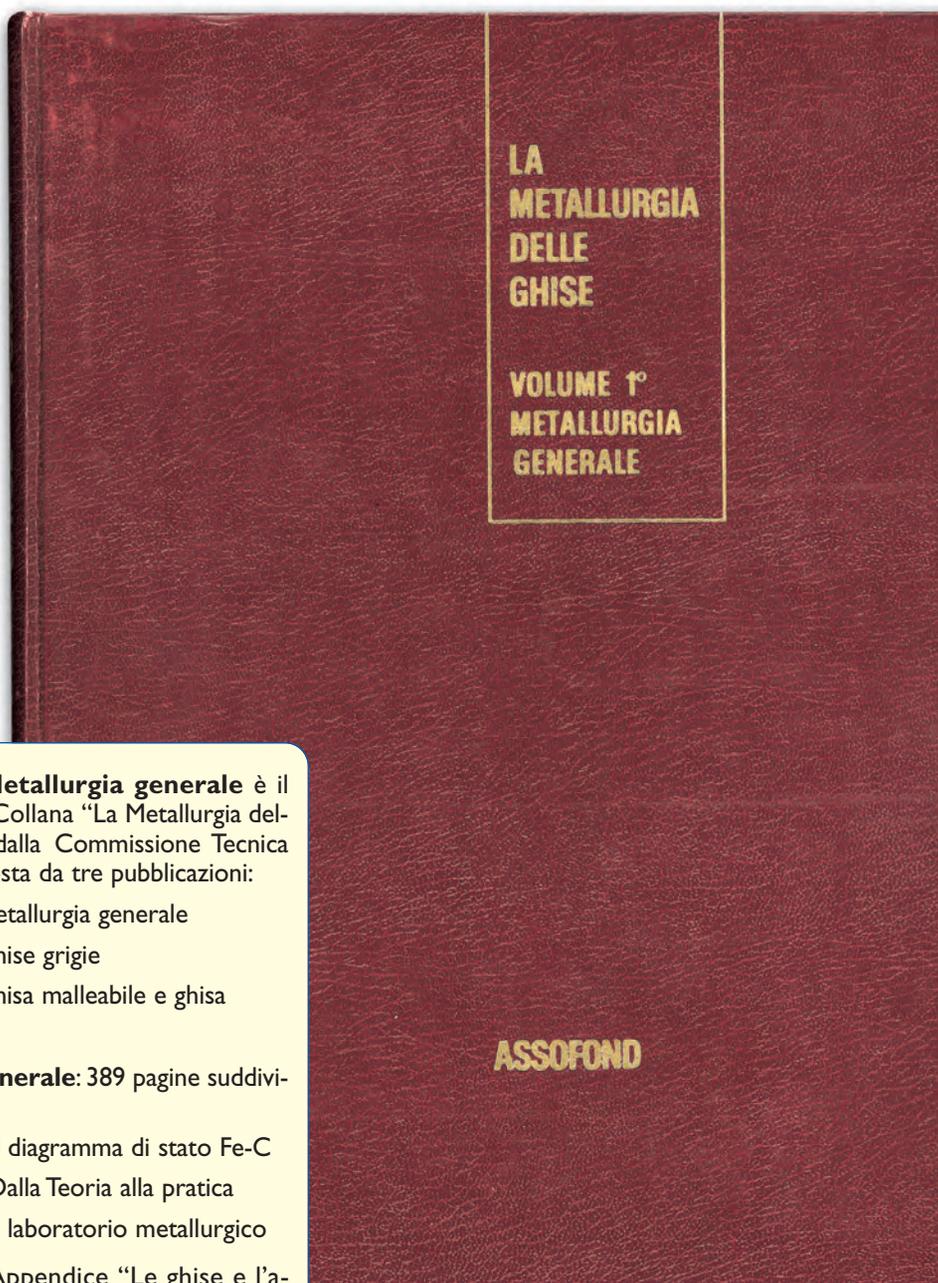
La migliore forma di grafite interconnessa è in pratica ancora quella di tipo A

Su scala pilota la forma migliore di grafite interconnessa (escludiamo quindi la sferoidale) non è quella lamellare (di tipo A o di tipo D che dir si voglia), bensì quella fibrosa. Noi l'abbiamo prodotta con tutte le matrici metalliche possibili, brute di colata fig. 168: ferritica, perlitica, bainitica, martensitica, austenitica.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Quattordicesima parte



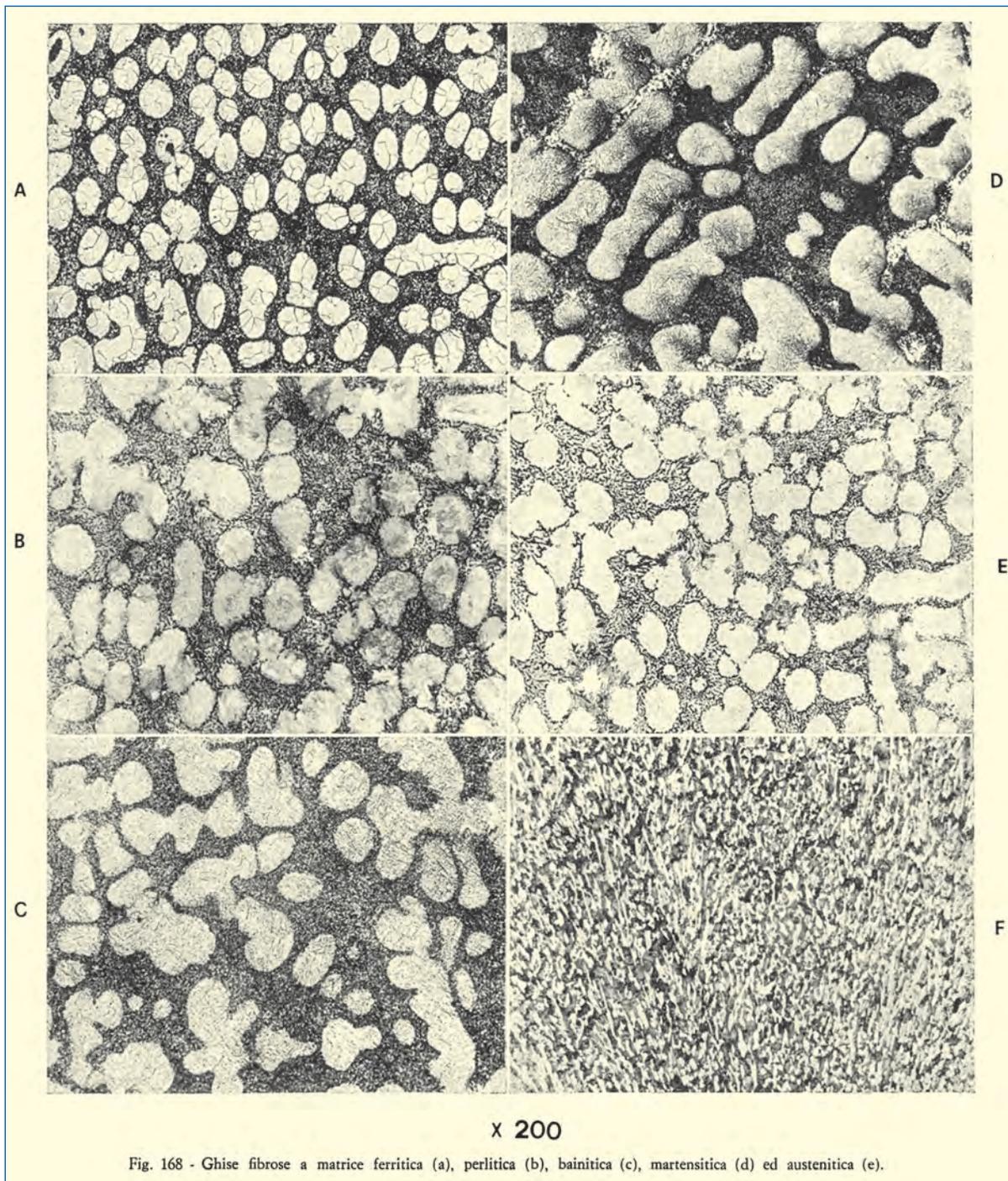
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.



Le caratteristiche meccaniche sono intermedie tra quelle delle ghise sferoidali e quelle delle ghise lamellari, avvantaggiandosi rispetto alle prime per il ritiro inferiore e per la maggior capacità di smorzamento dei suoni. Ciononostante ancora molto abbiamo da studiare perché queste ghise possano fare il loro ingresso in fonderia. Per questa ragione, anche se non se lo merita, la miglior grafite interconnessa è ancora quella di tipo A.

Abbiamo parlato delle ghise fibrose per far comprendere meglio i meccanismi che stanno alla base della crescita dell'eutettico e per dimostrare che non è vero che i miglioramenti in fonderia sono da attendersi solo

dalla meccanizzazione. Anche la metallurgia di base ha da dire la sua. A questo proposito vogliamo ancora citare alcune parole dette da H. Morrogh nel 1969 ⁶⁶ a proposito di alcuni dubbi che si cominciavano ad avere sulla natura lamellare di certi tipi di grafite fine: alcuni uomini, sparsi per il mondo, stanno lavorando su questi materiali e sembra probabile che in un prossimo futuro essi apporteranno una nuova aggiunta alla famiglia delle ghise. Negli impianti pilota l'abbiamo fatta nascere, ora dovremo cercare di renderla economica per portarla in fonderia. Non sarà facile.

Le due forme dell'eutettico metastabile

Nel caso dell'eutettico stabile la forma della substruttura, che seguivamo con maggiore attenzione, era quella della grafite (7% in volume dell'intero eutettico). Nel caso dell'eutettico metastabile invece le parti si invertono: il 49,4% in volume dell'eutettico è occupato dall'austenite ed il 50,6% in volume è occupato dalla cementite. Se nel caso dell'eutettico stabile, per avere buone caratteristiche meccaniche dovevamo realizzare interruzioni minime dell'austenite (fase prevalente e meccanicamente migliore) da parte della grafite (fase minoritaria e meccanicamente peggiore), nel caso dell'eutettico metastabile dobbiamo realizzare interruzioni massime della cementite (fase prevalente e meccanicamente peggiore) da parte dell'austenite (fase minoritaria e meccanicamente migliore).

Se si osservano le figg. 64 e 65, si può notare che la fase scura nel caso dell'eutettico metastabile è costituita dall'austenite (prima era la grafite), divenuta perlite molto fine, e la fase bianca è la cementite.

Abbiamo visto che l'eutettico metastabile appartiene agli eutettici continui quasi regolari, può assumere quindi sia la forma a piatti che quella a fili. Entrambe le strutture sono presenti nella fig. 64. Nel caso dell'eutettico stabile avevamo visto che la forma a fili dà garanzia di interruzioni meno drastiche della matrice della fase prevalente; dovremo quindi evitarla nel caso dell'eutettico metastabile giacchè, come abbiamo detto, dobbiamo realizzare delle massime interruzioni della cementite da parte dell'austenite. Una conferma pratica di questa nostra teoria deriva dalle misure sperimentali delle caratteristiche meccaniche delle ghise bianche: sono migliori quelle dell'eutettico a piatti rispetto a quelle dell'eutettico a fili (ledeburite) ¹²⁶.

In fig. 149 avevamo visto come la struttura ledeburitica dell'eutettico metastabile fosse di tipo colonnare e fosse facilitata da un basso valore di sottoraffreddamento (e quindi da un basso grado di nucleazione secondaria ed indotta); la struttura a piatti invece è di tipo equiassico e si realizza in corrispondenza di alti valori del sottoraffreddamento (presenza di alte concentrazioni di cromo) e quindi di elevato grado di nucleazione secondaria.

La velocità di crescita della cementite (che come si ricorderà è la fase nucleante) è condizionata dalla direzione in cui avviene la sua crescita rispetto all'asse cristallografico c (la cementite è un metalloide a crescita sfaccettata, favorita su alcune facce cristallografiche). In fig. 169 è riportato uno schema in cui è mostrata l'occorrenza dei 2 tipi di strutture dell'eutettico metastabile a seconda della facilità a crescere (parallela all'asse c) della cementite.

Conclusioni sulla solidificazione eutettica

Siamo riusciti a penetrare nella roccaforte della solidificazione della ghisa: l'eutettico. Ci troviamo tra le mani, simbolo della conquista, alcuni germi di solfuro di manganese con nocciolo di silicoalluminato di calcio e dei fili di grafite. Valeva la pena tanta fatica?

Ogni incremento di conoscenza (si ricordino le parole che Dante fa dire ad Ulisse, « Fatti non foste... ») vale la pena di qualsiasi sacrificio. In queste conclusioni cercheremo di far sì che queste conoscenze non re-

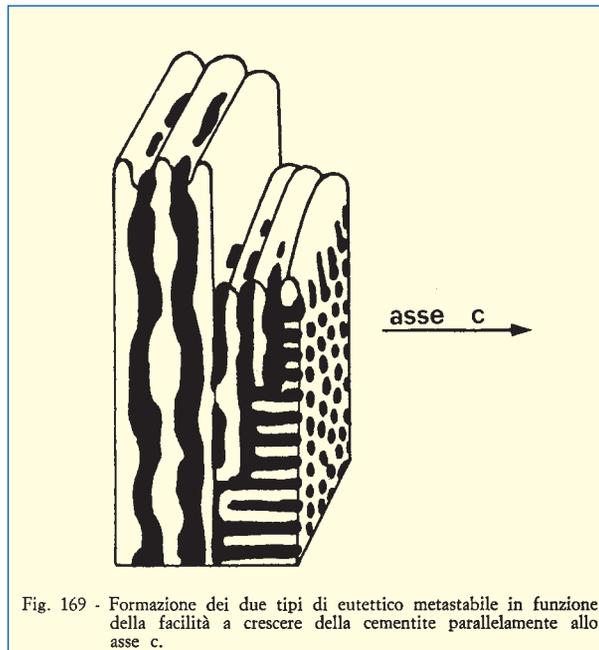


Fig. 169 - Formazione dei due tipi di eutettico metastabile in funzione della facilità a crescere della cementite parallelamente all'asse c.

stino aride nozioni, ma ci forniscano qualche utile indicazione pratica.

Il fatto che i nuclei della grafite lamellare siano costituiti da solfuro di manganese, nucleato a sua volta da un silicoalluminato, e che quest'ultimo anche da solo possa nucleare la grafite ci ha già permesso di giungere ad alcune conclusioni circa le caratteristiche ottimali di un buon inoculante; un'altra conclusione ancora vorremmo trarre.

Non è un mistero che alcuni fonditori, pur producendo ghise meccaniche, non praticino alcun tipo di inoculazione. Questo modo di operare non ha dato alcun fastidio sino a che si sono adoperate ghise di provenienza estera aventi elevati contenuti di zolfo (0,1%). Quando, per ragioni di approvvigionamento, questi fonditori sono dovuti passare a ghise in pani di qualità così buona da avere bassi contenuti di zolfo (0,02 ÷ 0,03%), si sono trovati di fronte a valori di tempra anomali (soprattutto per fusione al forno ad induzione), la cui colpa è stata data ingiustamente al cambiamento di ghisa in pani. In realtà con la riduzione del tenore di zolfo bisogna prendere in seria considerazione l'eventualità di operare un'inoculazione. D'altro canto, la riduzione del tenore di zolfo, anche se diminuisce il grado di nucleazione primaria, abbassa la sua segregazione al bordo delle celle eutettiche con notevole miglioramento delle caratteristiche meccaniche dei getti.

La grafite a fibre ci è essenzialmente servita per comprendere meglio come le diverse forme di grafite eutettica siano condizionate dalle velocità di crescita relative delle 2 substrutture eutettiche. Per ora le ghise a grafite fibrosa non hanno un diretto interesse industriale, essendo ancora in corso gli studi sulla economicizzazione della loro produzione; comunque, il loro elevato potenziale di grafitizzazione, le superiori qualità meccaniche, l'elevato coefficiente di insonorizzazione ed i ridotti valori di ritiro, fanno pensare di ottenere senza inoculazione un tipo di grafite interconnessa nettamente superiore a quella lamellare.

La solidificazione della grafite primaria

Nelle ghise ipereutettiche la separazione della grafite primaria è molto più difficilmente ostacolabile di quella della grafite eutettica nelle ghise ipo- ed eutettiche. Normalmente (a meno della presenza di quantità elevate di elementi carburigeni) la formazione di cementite primaria al posto della grafite è estremamente svantaggiata. Bisogna tenere inoltre presente che la grafite primaria svolge un'azione nucleante omogenea anche nei confronti della grafite eutettica.

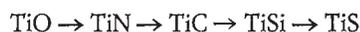
L'inizio della solidificazione con la separazione nel liquido di grafite, invece che di austenite, crea alcuni problemi per i getti colati con ghise ipereutettiche (lingottiere e pani). La grafite formatasi tende a raggrupparsi nel liquido ed a flottare o schiumeggiare sulla superficie, dando luogo a grossi grumi che danneggiano notevolmente la continuità della matrice metallica. Per le ghise ipereutettiche dunque, più che problemi di grafizzazione, esistono problemi di forma assunta dalle lamelle eutettiche e dagli aghi o grumi di grafite primaria. È ovvio che lo scopo da raggiungere è quello di ottenere una maggiore finezza ed omogeneità nelle interruzioni da grafite. A tal fine si può usare una delle seguenti tecniche:

- gorgogliamento di azoto nelle siviere prima di colare;
- inoculazione con spugna di titanio (0,2 ÷ 0,5%).

Il gorgogliamento con azoto facilita la flottazione della grafite primaria già formatasi e la sua eliminazione all'aria con le turbolenze imposte dal gas al bagno. Il tutto è accompagnato da una frammentazione meccanica delle particelle di grafite, da una eliminazione di nuclei primari eterogenei e da un aumento del sottoraffreddamento che comporta una maggior velocità di crescita globale ed una produzione superiore di nuclei secondari. Le celle eutettiche risultano più numerose e più piccole.

Analoga all'azione sottoraffreddante dell'azoto è quella svolta dal titanio spugnoso, il quale inoltre, liberando l'idrogeno di cui è ricco, favorisce il lavaggio della ghisa liquida. È buona norma attendere qualche minuto dopo il trattamento con titanio, onde far sì che il contenuto di idrogeno della ghisa ritorni su livelli normali.

La stabilità dei composti di titanio è decrescente da sinistra verso destra, nel seguente ordine:



per cui questo elemento è un discreto concorrente nei confronti di elementi che danno luogo a nuclei di grafizzazione eterogenea. Anche il vanadio esplica la stessa azione affinante del titanio.

Un altro prodotto, costituito generalmente da una ghisa ipereutettica, è il pane di prima fusione. Anche se esso è destinato alla rifusione, è bene non trascurare la forma di grafite che presenta, giacché essa è determinata dagli elementi e, soprattutto, dagli oligoelementi che potranno svolgere un'analoga azione nei prodotti di seconda fusione. Se all'analisi degli elementi principali (C, Si, Mn, P, S) si aggiungesse quella di Cu, Ni, Mo, Ti, Sn, N, Pb, Sb, As, Al, B e Bi molti casi, apparentemente misteriosi, di *ereditarietà* sarebbero probabilmente spiegati.

I fattori, dei quali bisogna tenere conto ai fini dell'azione dei pani di ghisa messi in carica (solo se la loro percentuale supera il 35 ÷ 40%) sulle caratteristiche finali dei getti, sono:

- superficie relativa della grafite;
- zone di grafite di sottoraffreddamento;
- rapporto tra ferrite e perlite nella matrice.

La superficie relativa della grafite aumenta al crescere del suo grado di finezza e quindi con la bontà del pane. Titanio, vanadio e trattamenti con azoto affinano le lamelle di grafite. Lo zolfo aumenta le dimensioni delle lamelle.

Il fosforo diminuisce la grafite di tipo D, mentre manganese e cromo aumentano la quantità di perlite rispetto a quella di ferrite.

Solidificazione ed inclusioni

Se prendiamo una soluzione di nitrato di argento (AgNO_3) e ad essa aggiungiamo alcune gocce di acido cloridrico molto diluito (HCl), vediamo che nell'attimo in cui la goccia di acido entra nella soluzione di nitrato, si forma una sostanza bianca che dopo un poco si ridiscioglie. Questo accade sino a che, dopo un certo numero di gocce di acido, la sostanza bianca non si discioglie più dopo essersi formata. I chimici dicono che si è raggiunto il prodotto di solubilità del cloruro d'argento alla temperatura in cui si trovano le 2 soluzioni. Nella soluzione di nitrato abbiamo infatti un certo numero di ioni argento che indichiamo (Ag^+). Quando aggiungiamo acido cloridrico, immettiamo nella soluzione un certo numero (Cl^-) di ioni cloro. Esiste un prodotto, tra i valori delle concentrazioni delle 2 specie ioniche (prodotto di solubilità), raggiunto il quale, precipita un composto solido (AgCl).

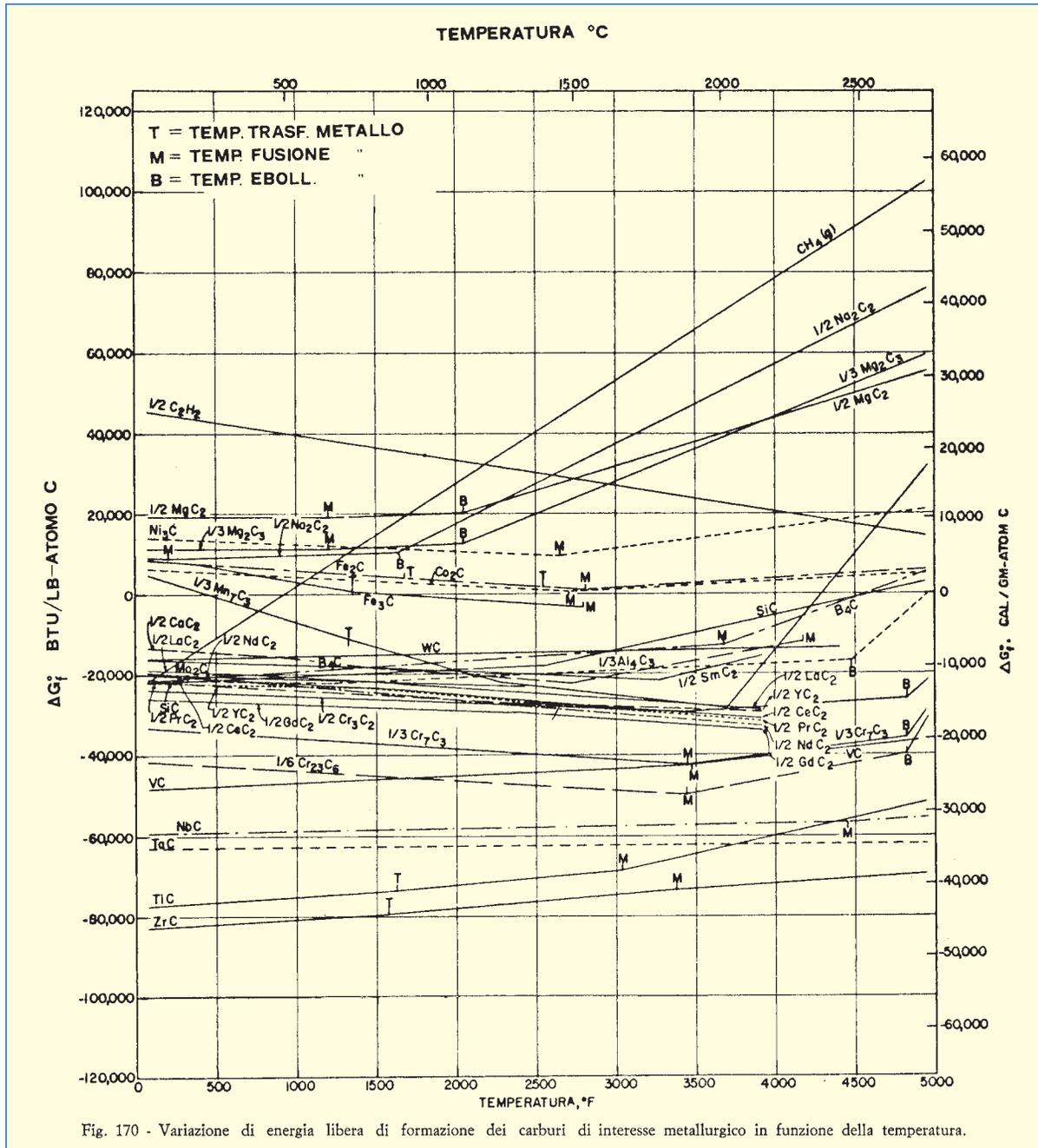
$$K_p \cdot s = (\text{Ag}^+) \cdot (\text{Cl}^-) = \text{AgCl solido}$$

Supponiamo che in questo caso $K_p \cdot s$ sia pari a 10. Vi sarà la precipitazione del solido se avremo (Ag^+) = 2 e (Cl^-) = 5, oppure (Ag^+) = 10 e (Cl^-) = 1, ecc. Non avremo precipitazione di solido se, per esempio, sarà (Ag^+) = 7 e (Cl^-) = 1.

Se le ghise fossero costituite di soli ferro e carbonio, avremmo la solidificazione soltanto di austenite, grafite o cementite. In realtà nelle ghise vi sono diversi altri elementi che possono raggiungere tra loro concentrazioni tali da ottenere il valore del prodotto di solubilità che permette la precipitazione o formazione di determinati composti. Queste fasi solide, apparentemente estranee ai componenti base delle ghise, si chiamano *inclusioni*. Esse vanno prese in considerazione perché possono svolgere azioni positive (abbiamo già visto la nucleazione eterogenea) o negative sulle caratteristiche finali dei getti.

Per raggiungere il prodotto di solubilità del cloruro d'argento, dovevamo aggiungere delle gocce di acido cloridrico alla soluzione di nitrato d'argento. Chi opera queste aggiunte nelle ghise per far raggiungere all'interno del liquido i valori che competono al prodotto di solubilità delle inclusioni? Se si ricorda quanto detto sulla segregazione, si arguisce che le fasi principali (austenite, grafite o cementite) durante la loro solidificazione arricchiscono il liquido di elementi il cui coef-





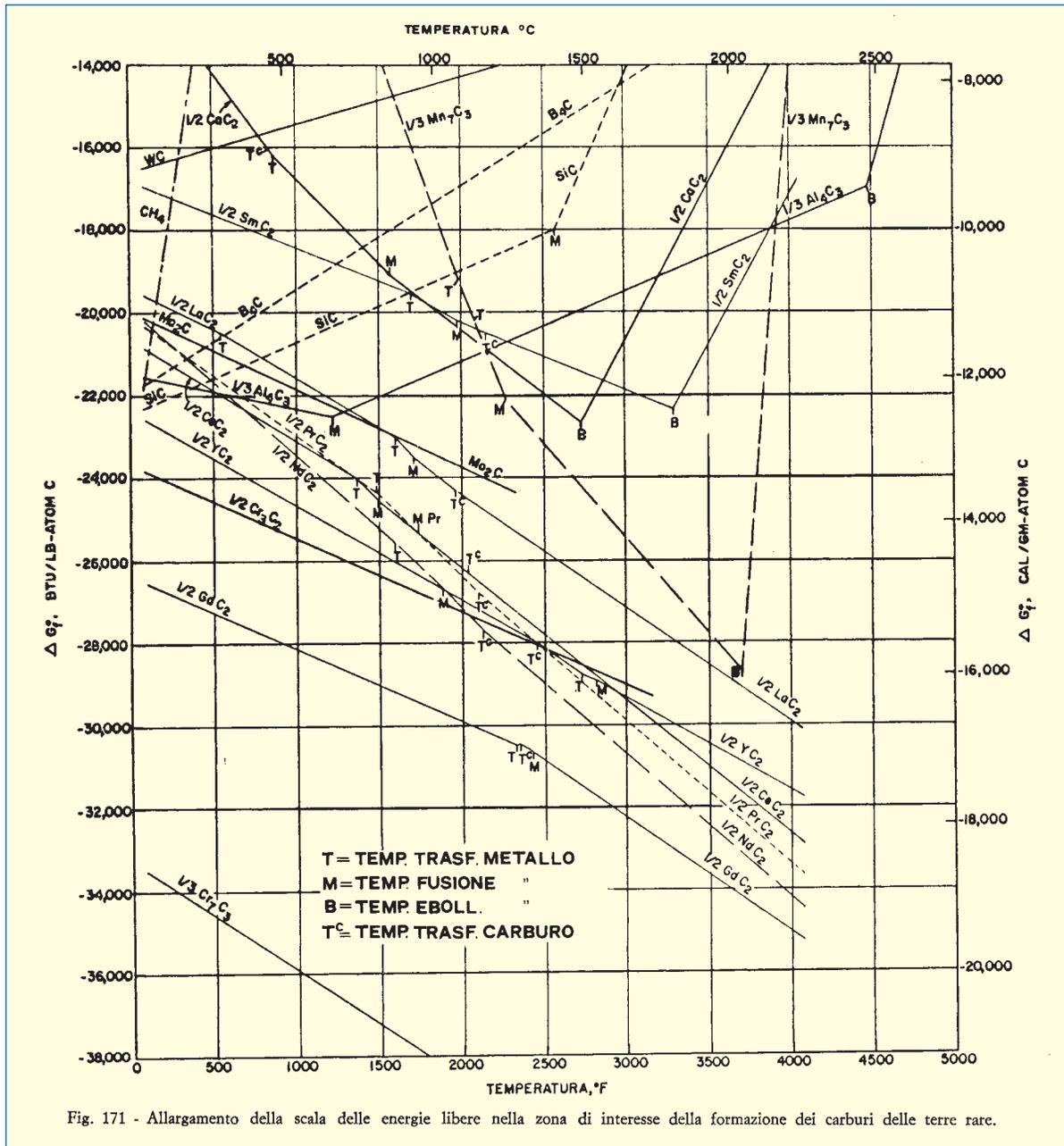
ficiente di distribuzione tra solido e liquido è minore di uno (segregazione diretta). Quanto più K^o_x è minore di 1, tanto più il liquido si arricchisce nell'elemento X, sino a raggiungere con elementi Y in esso disciolti il valore del prodotto di solubilità del composto XY. I solidi stabili alle elevate temperature sono generalmente costituiti da nitruri, carburi, ossidi, silicati, alluminati e solfuri. Sono queste appunto le inclusioni che di solito si trovano nei materiali ferrosi.

Per decidere quale tipo di sostanze avranno più probabilità di formarsi, bisognerà conoscere le curve di energia libera dei vari composti, simili a quelle che sono riportate in fig. 109 per gli ossidi ed in fig. 136 per i solfuri. Ovviamente i composti, che più facilmente si formeranno, sono quelli ad energia libera più negativa.

Per esempio, l'ossigeno rifiutato dalle dendriti di austenite se troverà nel liquido del manganese e dell'alluminio, reagirà prima con l'alluminio perché il suo ossido è più stabile di quello di manganese.

Nelle figg. 170, 171 e 172 ¹⁷⁷ riportiamo l'andamento delle energie libere di formazione anche per i carburi ed i nitruri. Con questi grafici è completo il quadro dei composti che si possono più probabilmente formare in base alla composizione di una determinata ghisa.

Le inclusioni, che si osservano normalmente al microscopio ottico nelle ghise, sono: solfuro di manganese, carburo di titanio, carbonitruro di titanio e solfuro di ferro. Dal punto di vista del microscopio ottico sembrerebbe dunque che nelle ghise non siano presenti le inclusioni di ossidi e silicati così comuni negli acciai.



Questo stupisce ancor più perché tali ossidi sono individuati a mezzo dell'analisi chimica delle ghise. Il fatto che noi siamo riusciti ad evidenziare degli ossidi al microscopio elettronico a scansione (fig. 140), mostra chiaramente che nelle ghise questi composti raggiungono dimensioni così ridotte da renderli invisibili al microscopio ottico.

Quando parliamo di inclusioni, intendiamo riferirci a sostanze formatesi all'interno del metallo durante la solidificazione e quindi non consideriamo le scorie eventualmente non intrappolate dai filtri e dalle centrifughe poste prima del getto.

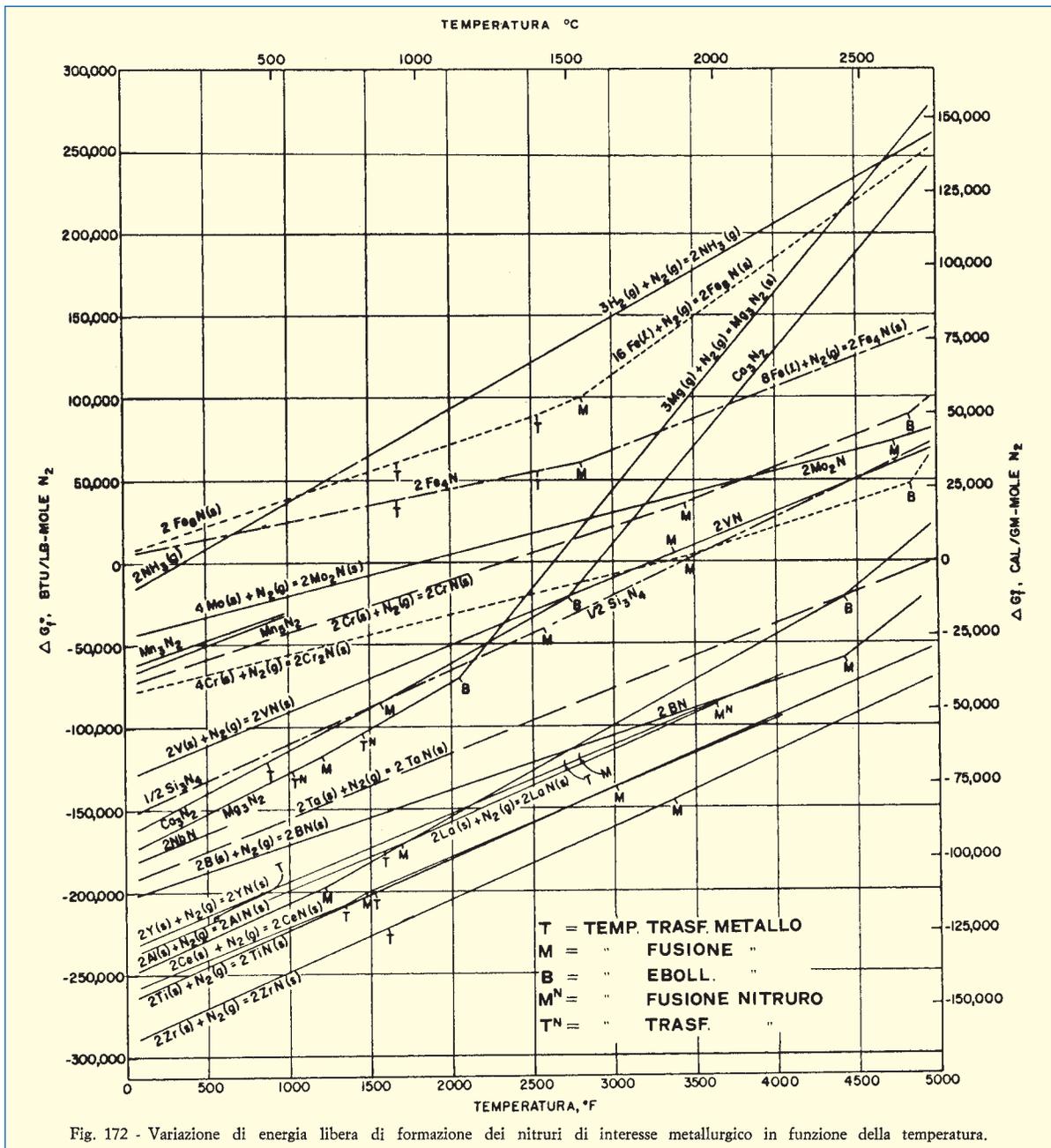
Alcuni dati sulla segregazione solido-liquido

La segregazione di un elemento in una ghisa ipoeutettica è determinata dalla sua differente solubilità nella

austenite solida e nel liquido. Se un elemento è più solubile nel liquido che nel solido ($K^0 < 1$), si dice che ha *segregazione diretta*; se è più solubile nel solido che nel liquido ($K^0 > 1$), si dice che ha *segregazione inversa*. In tab. XVI sono riassunti alcuni dati che interessano la segregazione di alcuni elementi nelle ghise. È da tener presente che la segregazione diretta (segno + in tabella) diminuisce la temperatura del liquido, mentre la segregazione inversa (segno - in tabella) aumenta la temperatura del liquido. Al, Si, Co, Ni, Cu aumentano quindi la temperatura del liquido ed anche quella dell'eutettico rispetto al valore di 1.153 °C.

Localizzazione delle inclusioni e velocità di crescita

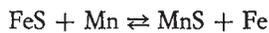
Esiste una velocità critica di crescita del solido al di sotto della quale le inclusioni sono respinte sempre più



all'interno del liquido e si vanno quindi a localizzare alla periferia delle celle eutettiche o delle dendriti primarie e al di sopra della quale le inclusioni rimangono intrappolate all'interno del solido. Alcune delle inclusioni precipitano allo stato solido dall'austenite. Nel caso di un esteso scheletro dendritico, alcune inclusioni rimangono incagliate nei bracci durante la loro risalita.

Inclusioni di solfuro di manganese e di solfuro di ferro

Dai grafici di fig. 136 possiamo rilevare che il solfuro di manganese è più stabile del solfuro di ferro, per cui la reazione:



procede da sinistra verso destra.

Metallograficamente (per maggiori dettagli rimandiamo all'apposito Capitolo sugli esami di laboratorio) il solfuro di manganese ha un aspetto grigio azzurro, mentre il solfuro di ferro ha un colore giallognolo. Il punto di fusione del solfuro di manganese è pari a 1.610 °C (è ovvio che se si trova nella ghisa liquida si scioglie molto prima) quello del solfuro di ferro è pari a 1.173 °C.

La formazione del solfuro di manganese nella ghisa liquida è legata al raggiungimento del prodotto di solubilità (% Mn x % S) il cui andamento con la temperatura è riportato in fig. 173. Come si vede da questo grafico, se non vi fosse la segregazione da parte delle dendriti (si conferma così la loro azione sulla nucleazione dell'eutettico), sarebbe difficile far avvenire la precipitazione del solfuro nelle ghise comuni (0,1% S e 0,5% Mn) prima della solidificazione eutettica.

Tabella XVI - Alcune caratteristiche che determinano la segregazione di elementi presenti nelle ghise.

Elemento	Tipo di segregazione	$K^{\circ} = \frac{C_s}{C_L}$	D (cm ² /sec)		
Al	—	0,18	$1,4 \cdot 10^{-4}$		
Si	—				
P	+				
Ti	+				
V	+				
Cr	+	0,84	$1,2 \cdot 10^{-4}$		
Mn	+				
Co	—				
Ni	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$		
H	+				
N	+	0,05	$1 \cdot 10^{-4}$		
Cu	—				
Mo	+				
Sn	+				
Sb	+				
W	+				
S	+				
O	+			0,184	$3 \cdot 10^{-4}$

+ segregazione diretta
— segregazione inversa

Il solfuro di manganese ha una cella elementare cubica, è quindi isotropo e rimane completamente scuro per osservazione in luce polarizzata a nicol incrociati. Per surriscaldamenti oltre i 1.400 °C il solfuro di manganese passa da una forma poliedrica compatta ad una forma dendritica ad *ancora* (fig. 174).

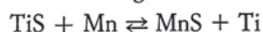
Il solfuro di ferro ha una struttura cristallina esagonale e quindi si illumina 4 volte ruotando il piatto portacampioni durante l'osservazione in luce polarizzata ed a nicol incrociati.

Inclusioni di carbonitruri di titanio

Sono costituite da piccoli cubi dal caratteristico colore rosa, quando sono osservate in luce bianca; sono una soluzione solida di carburo di titanio in nitrato di titanio (composti molto stabili, si vedano le curve di energia libera). Sia il carburo che il nitrato sono cubici e quindi hanno un comportamento isotropo in luce polarizzata (restano sempre oscuri).

Inclusioni di solfuro di titanio

Compaiono sotto forma di lamelle il cui colore varia dal bleu al rosa a seconda del piano di incidenza della luce. Hanno comportamento anisotropo in luce polarizzata (si illuminano e si estinguono 4 volte). La reazione:



è abbastanza equilibrata (le energie libere dei 2 solfuri sono molto vicine), per cui solo un eccesso di titanio stabilizza il suo solfuro, così come un eccesso di manganese sposta la reazione verso destra.

Inclusioni di carburo di titanio o di vanadio

Il colore di queste inclusioni è bianco grigio, sono cubiche e precipitano ai bordi dei grani di austenite. Nella fig. 175 è divertente vedere come, anche laddove, la matrice è ormai ferritica, l'andamento delle frecce di carburo di titanio segue i vecchi confini dei grani di austenite.

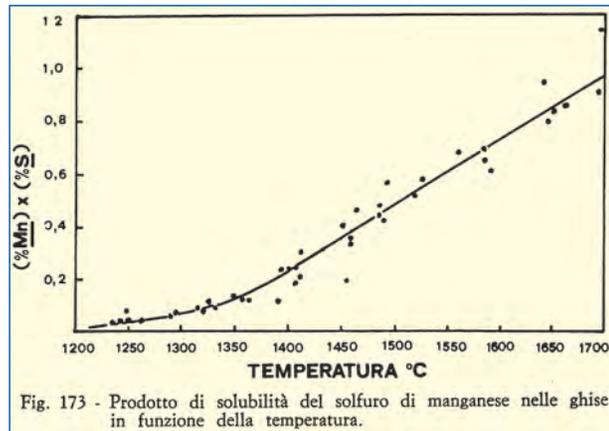


Fig. 173 - Prodotto di solubilità del solfuro di manganese nelle ghise in funzione della temperatura.

In ghise con tenori di alluminio superiori al 4% compaiono delle caratteristiche inclusioni sferiche, isotrope e molto poco dure che hanno una luminosità simile a quella del solfuro di manganese (fig. 176).

Inclusioni e proprietà meccaniche

Come le particelle di grafite, anche le inclusioni costituiscono delle interruzioni della matrice ferrosa e quindi sono causa di innesco di fratture.

Solidificazione e gas

Se escludiamo i gas provenienti dalle forme, la formazione di bolle, all'interno di un getto che va solidificandosi, può avvenire secondo 2 meccanismi:

- raggiungimento delle concentrazioni che danno luogo a reazioni i cui prodotti finali sono gassosi (per esempio le reazioni che portano alla formazione di CO);
- diminuzione della solubilità dei gas disciolti nel liquido, a causa della diminuzione della temperatura e del passaggio liquido-solido (nelle ghise i gas sono più solubili quanto più è alta la temperatura del liquido e subiscono una drastica diminuzione di solubilità nel passaggio liquido-solido). A questo secondo tipo di meccanismo di formazione di soffiature ubbidiscono azoto ed idrogeno.



Fig. 174 - Inclusionione dendritica di solfuro di manganese.

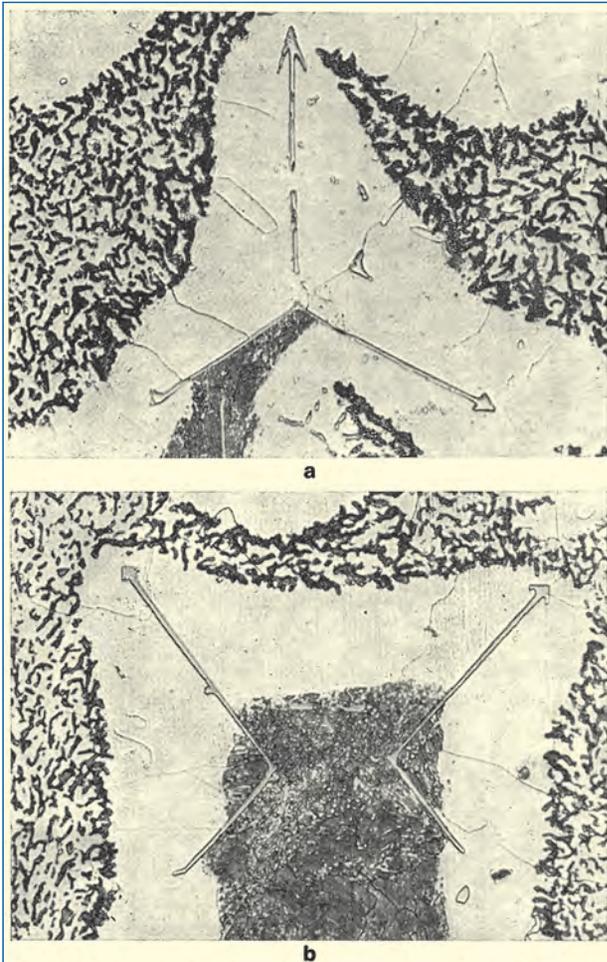


Fig. 175 - Inclusioni di carburo di titanio precipitate al bordo dei grani di austenite.

Nucleazione di bolle di gas

Prendiamo un bicchiere di aranciata, una cannuccia ed un tubicino capillare. Immergiamo la cannuccia nel liquido, soffiarcoci dentro e potremo vedere la formazione di una gran quantità di bolle. Se ripetiamo l'operazione con un tubicino capillare, per quanto soffiando,

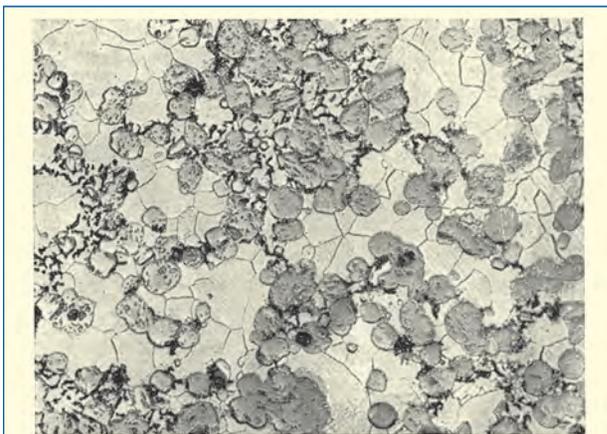


Fig. 176 - Inclusioni in ghise con più di 4% Al.

non riusciremo a far uscire delle bolle. Potremmo concludere che, attraverso quel tubicino così fine, l'aria non passa, ma ci sbagliremmo.

In realtà le bolle che si formano hanno il diametro pari a quello del tubicino con il quale soffiando dentro l'aranciata, dell'ordine di alcuni millimetri per la cannuccia e di alcuni micron per il capillare. Ebbene, per formare una bolla all'interno di un liquido dobbiamo soffiare con una pressione P_b tale da vincere la pressione atmosferica P_a , la pressione liquido-statica P_1 esercitata dal liquido al di sopra dell'estremità immersa del tubicino ed una pressione dovuta alla resistenza che il liquido oppone affinché all'interno di esso si formi una nuova superficie (quella della bolla). Quest'ultima pressione, P_γ , è direttamente proporzionale alla tensione superficiale del liquido (forza esistente sulle superfici del liquido; nelle ghise varia da 500 a 1.500 dyne/cm a seconda del tenore di zolfo, ossigeno e fosforo) ed inversamente proporzionale al raggio della bolla che vogliamo formare:

$$P_b = P_a + P_1 + \frac{2\gamma_{liq.}}{r_b} \quad [12]$$

Se r_b (raggio della bolla) è molto piccolo, la P_b necessaria a formare una bolla all'interno del liquido è dell'ordine delle migliaia di atmosfere. Davvero troppe per le nostre possibilità orali di compressione, nel caso del tubicino capillare.

Quando si forma un gas nelle ghise attraverso uno dei seguenti meccanismi:



le dimensioni iniziali della bolla sono dell'ordine di quelle di una molecola ($r = 6 \cdot 10^{-8}$ cm), per cui occorrerebbero delle pressioni di gas pari a 50.000 atm per far iniziare la formazione delle bolle. Simili pressioni di gas all'interno delle ghise richiederebbero sovrassaturazioni veramente superiori a quelle consentite da una pur marcata segregazione o diminuzione di solubilità. Per ottenere la formazione di una bolla all'interno di una ghisa, non resta che giocare sui parametri della equazione [12].

I termini P_a (pressione atmosferica) e P_1 (pressione metallostatica dovuta al materozzamento) non possono essere sensibilmente modificati. Al gas che si vuole sviluppare non resta che giocare su $\gamma_{liq.}$ e soprattutto su r_b (raggio iniziale della bolla). La tensione superficiale del liquido è ridotta dagli elementi tensioattivi (S, P, O). Una sua ulteriore diminuzione il gas la può ottenere per nucleazione eterogenea a contatto con un solido (inclusione, dendrite), facendo così entrare in gioco il termine $\gamma_{sol-liq.}$ (tensione superficiale all'interfaccia solido-liquido, che è tanto minore rispetto a quella del liquido quanto meno questo bagna il solido). L'aiuto decisivo alla sua nucleazione, comunque, il gas lo ottiene formandosi a partire da una porosità di un certo raggio r_p superiore a quello delle molecole, per cui si sostituisce r_p a r_b nell'equazione [12]. Il gas riesce a trovare queste cannucce sia tra le dendriti di austenite sia sulle porosità della forma.

Questo brevissimo appunto sulla cinetica di formazione di bolle all'interno della ghisa deve far comprendere come sia abbastanza difficile lo sviluppo di gas e come si possano raggiungere elevati valori di sovrassaturazione delle reazioni gassose, a meno che non si faciliti la loro

cinetica, facendo gorgogliare nella ghisa un gas inerte. Si ottiene così il risultato apparentemente paradossale di degassare una ghisa... gassificandola. Le bolle del gas immesso innescano lo sviluppo di quello che si trova in condizioni di sovrassaturazione.

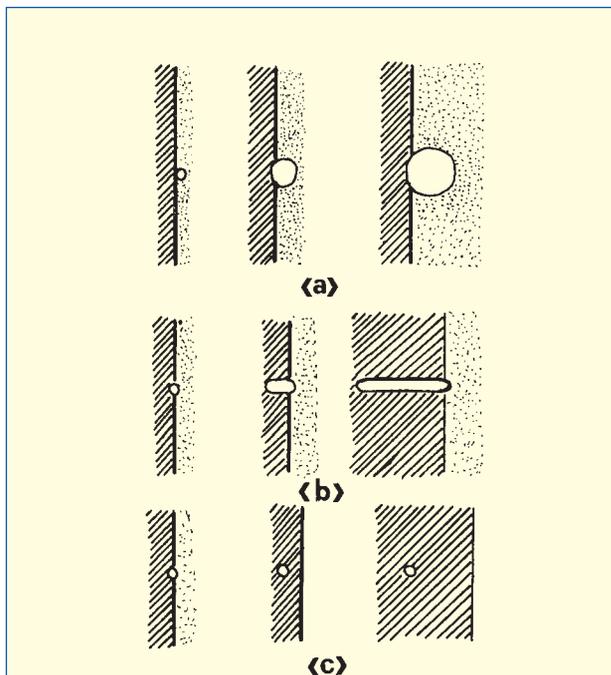


Fig. 177 - Schema di formazione delle soffiature in funzione della velocità di crescita del solido.

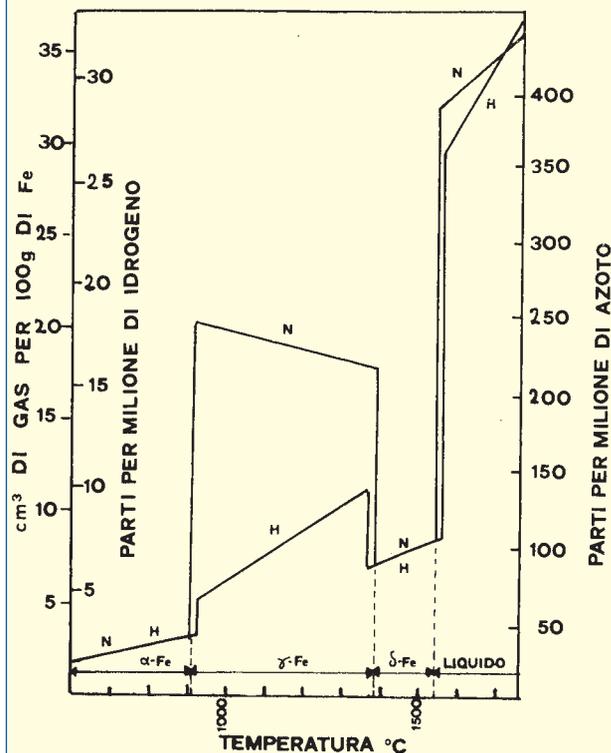


Fig. 178 - Variazione della solubilità di idrogeno ed azoto nel ferro in funzione della temperatura.

Forma delle soffiature e velocità di crescita del solido

Nello schema di fig. 177 sono mostrate le diverse forme assunte da una bolla che si sviluppi per diminuita solubilità nel passaggio liquido-solido.

Per basse velocità di crescita la bolla riesce a sfuggire al fronte di solidificazione avanzante e, nel caso di alimentazione ben calcolata, può andarsi a localizzare nelle parti ultime solidificate, cioè nelle materozze (fig. 177a).

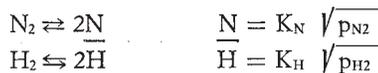
Per velocità del solido intermedie si ha la formazione di soffiature allungate (fig. 177b).

La soffiatura è intrappolata dal liquido, che cresce rapidamente, ed assume una forma sferica (fig. 177c).

Delle soffiature sotto pelle, pinholes, non parleremo in questo Volume giacché sono un difetto tipico delle ghise speciali (malleabili e sferoidali).

Azoto ed idrogeno

Questi 2 gas si disciolgono nel ferro come atomi e si sviluppano come molecole gassose biatomiche. Essi vanno ad occupare, dato il loro piccolo diametro atomico, le posizioni interstiziali nel reticolo del ferro solido. La solubilità di entrambi nel liquido è proporzionale alla pressione parziale in cui si trovano nell'atmosfera in equilibrio con la ghisa:



in cui:

$$\log K_N = -188/(t \text{ °C} + 273) - 1,25$$

$$\log K_H = -1.908/(t \text{ °C} + 273) - 1,59$$

In fig. 178 è riportato l'andamento della solubilità di idrogeno ed azoto nel ferro in funzione della temperatura. Occorre notare l'enorme diminuzione di solubilità che si ha all'atto della solidificazione. È soprattutto questa diminuzione la responsabile delle soffiature.

Nelle figg. 179 e 180 è riportata l'influenza di alcuni elementi presenti nelle ghise sulla solubilità di idrogeno ed azoto nel ferro liquido. Come si vede (fig. 179) C, B, Si, Al, Ge, Sn, diminuiscono la solubilità dell'idrogeno, mentre Mn, Nb, V, Cr la aumentano (i dati di Ti e Ta sono dubbi, perché questi elementi sono difficilmente esenti da idrogeno quando sono aggiunti al ferro liquido). Dalla fig. 180 si nota che C, Si, Co, Ni, Cu diminuiscono la solubilità dell'azoto, mentre Mn, Ta, Cr, Nb, V l'aumentano. Questi grafici forniscono i dati di partenza del tenore di idrogeno o di azoto nelle ghise a 1.600 °C, il dato che conta però è sempre il salto di solubilità all'atto della solidificazione (certo che è meglio saltare da un primo piano, elementi che diminuiscono la solubilità, piuttosto che da un quarto piano, elementi che aumentano la solubilità).

Per quanto riguarda l'azoto, qualora si temano soffiature da lui provocate (anime con leganti organici azotati), sarà bene introdurre uno 0,05% Ti, elemento avidissimo di azoto (fig. 172), che lo blocca come nitruro, impedendogli di svilupparsi come gas.

Per quanto riguarda l'idrogeno, siamo propensi a ridimensionarlo come causa di soffiature, infatti la sua elevata diffusività (tab. XVI) dovrebbe permettergli di sfuggire al fronte solido avanzante. Chi comunque

crede all'idrogeno come causa di bolle, cerchi di evitare le siviere umide e la colata di getti delicati con la prima ghisa che proviene dalla fusione in forni ai quali è stato appena rifatto il rivestimento refrattario.

In generale la formazione di soffiature per intrappolamento di gas causato da una rapida solidificazione può essere combattuta mediante la modificazione delle modalità di raffreddamento della pelle. A tal fine svolgono un'utile azione nero minerale e pece, i quali riducono lo scambio termico con la forma, attraverso un velo di gas, rallentando quindi la velocità di solidificazione.

Ossido di carbonio

Al contrario dei 2 gas precedenti, l'ossido di carbonio si forma attraverso una reazione chimica:



Nel primo caso abbiamo che l'ossigeno disciolto nella ghisa reagisce con la grafite eutettica od ipereutettica separata dal liquido, mentre nel secondo caso sia ossigeno che carbonio si trovano allo stato di soluzione.

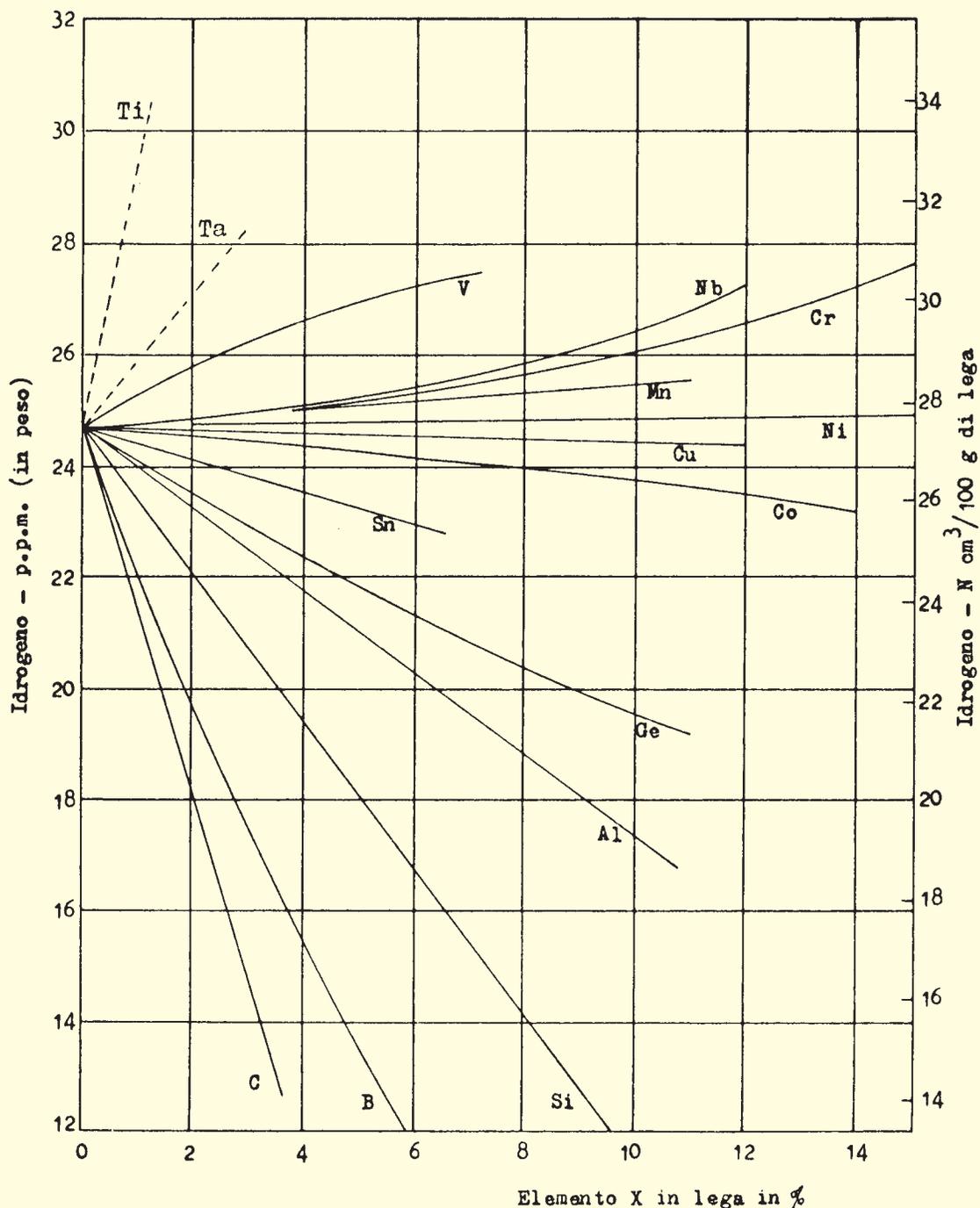


Fig. 179 - Variazione della solubilità dell'idrogeno nel ferro liquido a 1.600 °C in funzione degli elementi presenti.

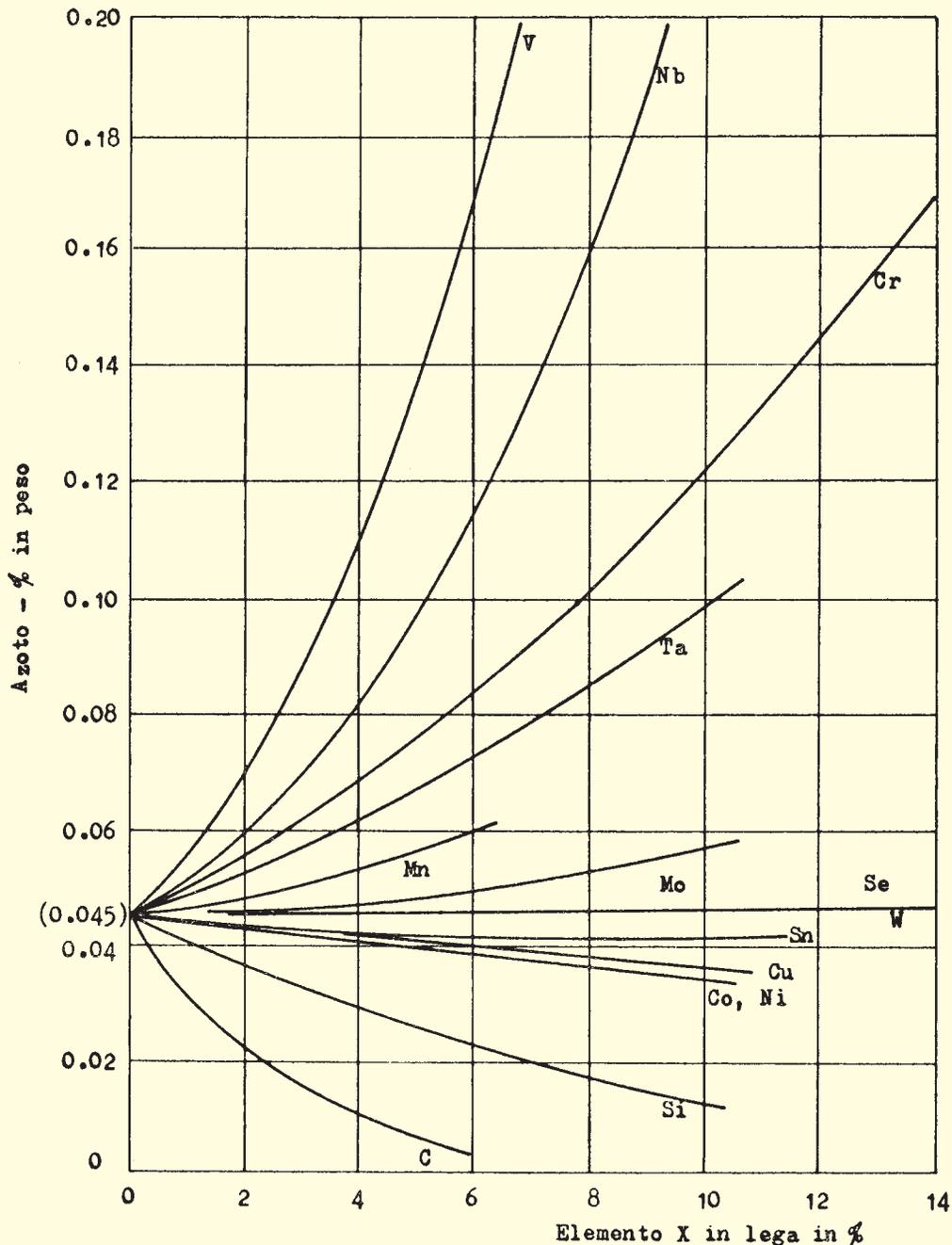


Fig. 180 - Variazione della solubilità dell'azoto nel ferro liquido a 1.600 °C in funzione degli elementi presenti.

Quest'ultima reazione è la più probabile nelle ghise ipoeutettiche.

Con la grafite saturo (attività eguale ad 1) abbiamo:

$$\log p_{CO} = \left(\frac{1.556}{t^{\circ}C + 273} + 1,658 \right) \cdot \% \underline{O}$$

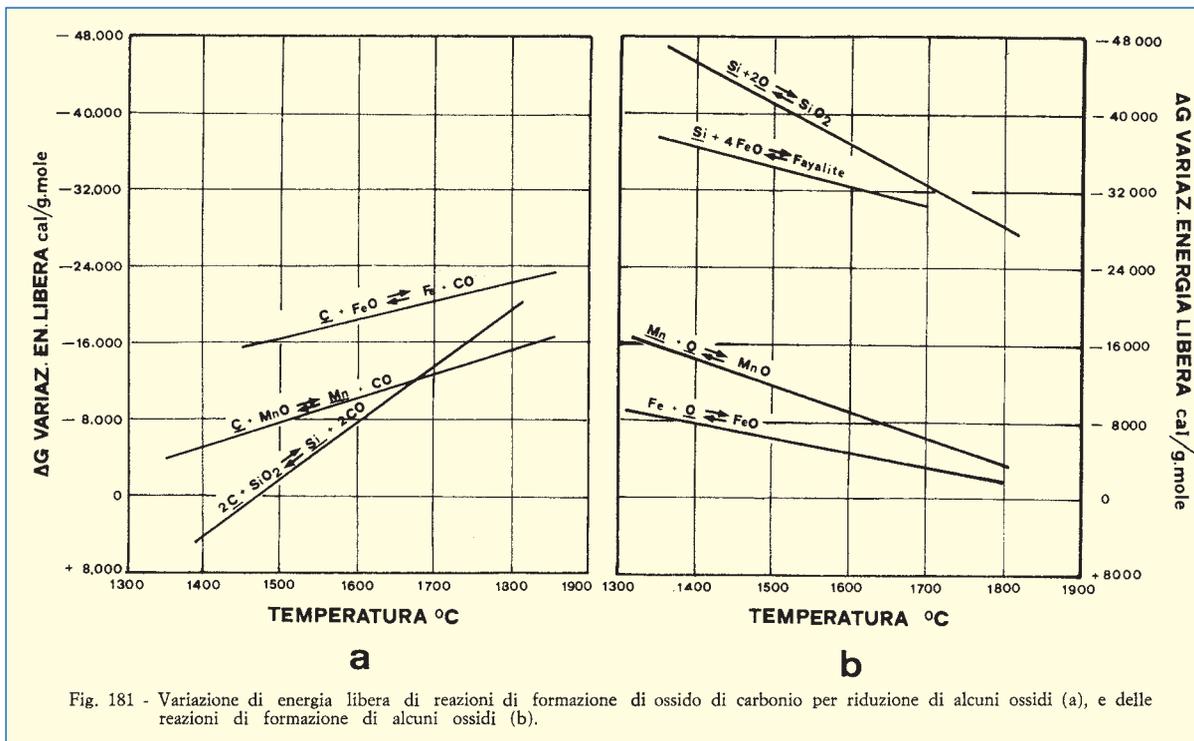
con la grafite disciolta:

$$\log p_{CO} = \left(\frac{2.239}{t^{\circ}C + 273} + 0,5513 \right) \cdot \% \underline{O} \cdot \% \underline{C}$$

Quando la p_{CO} ha raggiunto la P_b dell'equazione [12], si ha l'inizio dello sviluppo di bolle.

Lo sviluppo di CO è ostacolato, oltre che dalla difficoltà di nucleare bolle, anche dalla presenza di elementi più avidi di ossigeno di quanto non sia il carbonio.

Nella fig. 181 sono nuovamente riportati i valori di energia libera in funzione della temperatura per alcune reazioni di riduzione di ossidi da parte del carbonio disciolto nel ferro. Come si vede (fig. 181a), l'energia libera è sempre negativa (quindi la reazione si evolve nel senso scritto) per le riduzioni di FeO e di MnO.



La riduzione della silice invece si può effettuare solo oltre i 1.460 °C circa. Prima di questa temperatura l'energia libera è positiva e la reazione si svolge nel senso opposto a quello scritto (riduzione dell'ossido di carbonio da parte del silicio). Il silicio a sua volta (fig. 181b), con la sua avidità di ossigeno, impedisce la formazione di ossido di ferro o di manganese, garantendo dunque la ghisa dalla formazione di ossido di carbonio al di sotto della temperatura di inversione (1.460 °C). Attenzione che se si supera questa temperatura, innescando quindi la formazione del CO, non è detto che, reversibilmente, lo sviluppo di gas si arresti quando in discesa si scende sotto i 1.460 °C e si ripristini la formazione di silice; anch'essa può presentare delle inerzie cinetiche e far continuare così lo sviluppo di CO.

In linea di massima, più silicio vi sarà e meno probabilità vi sarà per la formazione di soffiature da CO. Avremo così che le ghise grigie avranno meno soffiature da CO delle malleabili, e le ghise in generale meno che gli acciai; i quali, non protetti dal silicio, svilupperanno notevoli quantità di ossido di carbonio (effervescenti) a meno di non essere stati *calmati* con un elemento più avido di ossigeno di quanto non lo sia il carbonio (alluminio).

Può anche accadere che la ghisa liquida, invece che a contatto con la silice pura, sia in equilibrio con scorie (silicati di ferro e manganese) più facilmente riducibili dal carbonio, in questo caso lo sviluppo di CO è da temersi maggiormente durante la solidificazione.

Riassumendo, attraverso un giusto tenore di silicio, il non surriscaldamento ed una solidificazione che per la sua rapidità non crei delle sovraconcentrazioni eccessive di ossigeno e carbonio (il silicio ha segregazione inversa) nel liquido, le ghise dovrebbero essere esenti da soffiature per ossido di carbonio.

Per inciso ricordiamo che alla temperatura di solidificazione della ghisa vi sono alcuni elementi che, solidi o liquidi a temperature più basse, diventano gassosi (uno di essi è il magnesio).

Solidificazione e variazioni volumetriche

Come già avvenuto in precedenti occasioni, tratteremo quest'argomento da un punto di vista teorico generale, rimandando al Capitolo sui difetti le cognizioni specifiche a carattere pratico.

In fig. 182 sono riportate le variazioni volumetriche che il ferro subisce quando dalla temperatura di 1.650 °C passa alla temperatura ambiente, attraverso tutte le sue trasformazioni di fase. In ordinate si ha il volume in cm³ occupato da 1 g di ferro, in ascisse la temperatura. Come si vede, il ferro liquido, abbassandosi la temperatura, si contrae; la massima contrazione si ha al passaggio liquido-solido. Allo stato solido il ferro continua a contrarsi, tranne che al passaggio $\gamma \rightarrow \alpha$.

Nelle ghise, rispetto al ferro puro, abbiamo la presenza del carbonio che, passando a grafite, ha un considerevole aumento di volume, tale da compensare e, alle volte, anche eccedere la contrazione della matrice ferrosa.

In fig. 183 è riportato l'andamento del volume specifico in una ghisa ipoeutettica. Come si vede, sino all'inizio della solidificazione eutettica si ha una contrazione dovuta alla diminuzione di volume del liquido e delle dendriti di austenite primarie. Quando comincia la solidificazione dell'eutettico con la formazione della grafite, si ha un aumento di volume, tale da compensare e superare la precedente contrazione. Successivamente il getto, con il rallentamento della precipitazione di gra-

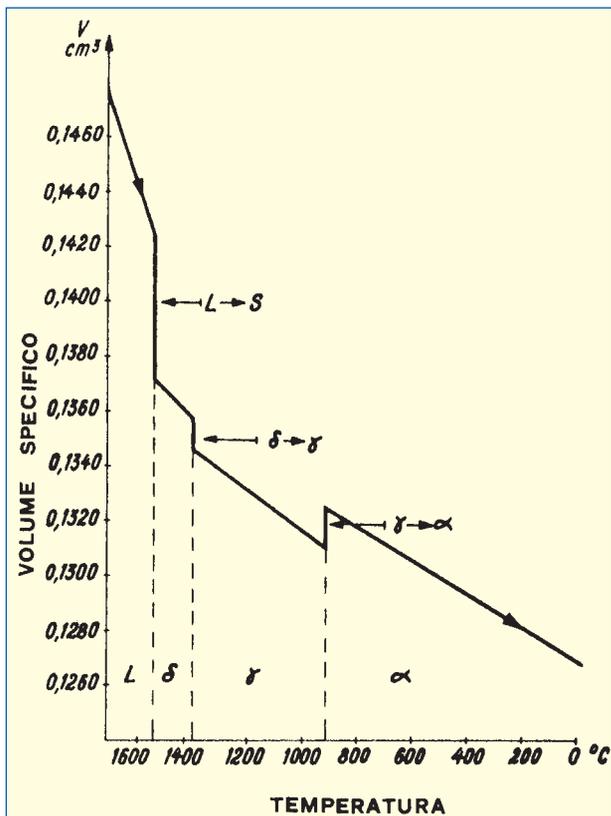


Fig. 182 - Variazione di volume specifico del ferro in funzione della temperatura.

fite, riprende a contrarsi. Per temperature di colata sino a 1.450 °C si ha un aumento di volume del getto (la temperatura esatta dipenderà ovviamente dal grado di eutetticità della ghisa, dal quale deriva la quantità di grafite che si separa all'eutettico), a 1.450 °C la compensazione del ritiro è perfetta, oltre si avrebbe un ritiro.

Tutto questo sarebbe vero se alla produzione di un getto contribuissi solo il metallo. In realtà, tutti sappiamo che esiste anche il contributo della forma. Individuate dunque le variazioni volumetriche del metallo, dobbiamo passare a considerare quelle della forma.

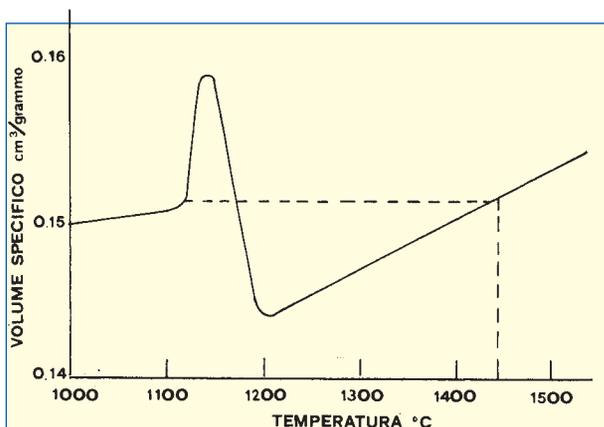


Fig. 183 - Variazione di volume specifico di una ghisa ipoeutettica in funzione della temperatura.

I grani di silice della forma, riscaldati dal contatto con il metallo liquido, si dilatano. Se la forma è costituita da sabbia legata a verde con bentonite e scarsamente compattata, l'aumento di volume dei grani di silice a contatto con il metallo è assorbito attraverso una compressione ed un cedimento delle parti più interne della forma. Ne risulta globalmente (fig. 184a) un aumento del volume a disposizione del metallo. Questo potrà comportare che l'aumento di volume causato nel metallo dalla grafite non sia sufficiente ad evitare il ritiro.

Se la forma a verde è fortemente compattata od è costituita da sabbia legata con resine, cemento o silicato, od è ricca di anime, l'aumento di volume dei grani a contatto con il metallo non può scaricarsi verso l'interno della forma, per cui (fig. 184b) va a ridurre il volume a disposizione del metallo, causando sovente una sua penetrazione (o inghisamento) nella forma. Ciò accade soprattutto nel caso in cui non sia garantita la possibilità di riflusso (retroalimentazione) di metallo liquido verso le materozze.

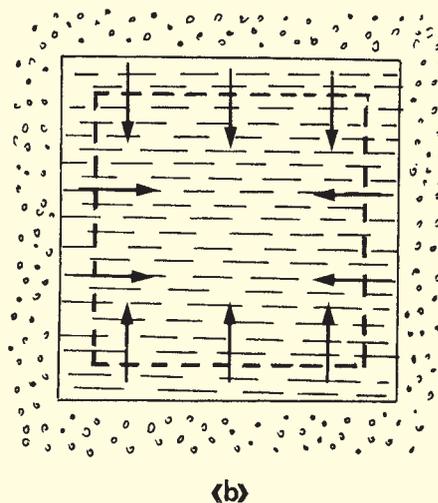
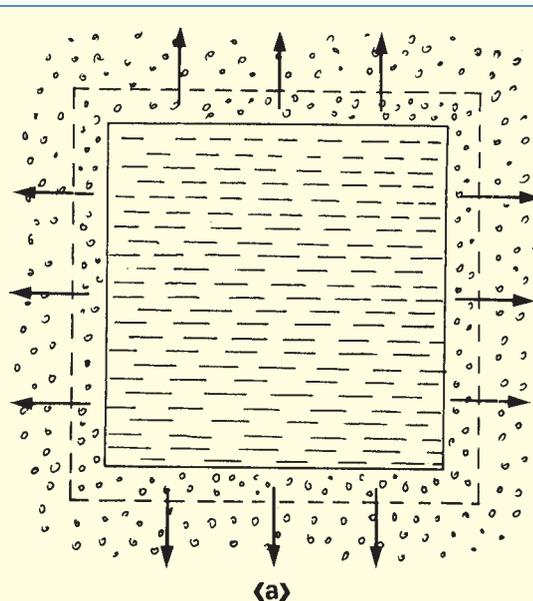


Fig. 184 - Schema delle variazioni volumetriche delle forme: forme poco rigide (a), forme molto rigide (b).

All'atto della solidificazione dell'eutettico, la forma ha assunto già una sua stabilità termica ed ha oramai presocché terminato le sue variazioni volumetriche, si trova però sollecitata sulle sue pareti da un'espansione del getto causata dalla separazione di grafite. È a questo punto che diventano fondamentali i rapporti tra modalità di solidificazione dell'eutettico e rigidità della forma. Se si osserva la fig. 183, si può notare che un cedimento della forma durante il picco di espansione eutettica del metallo provocherebbe una dilatazione non recuperabile del vano a disposizione del metallo stesso e quindi una sua condizione di svantaggio nel momento in cui, superato il picco, esso subisce una contrazione. Dal tipo di solidificazione dell'eutettico dipende la forma del picco di fig. 183 ed è su di esso che dobbiamo garantirci da una sovraespansione del metallo con conseguente dilatazione della forma, soprattutto nel caso in cui questa non sia sufficientemente rigida.

Dobbiamo esaminare dunque i fattori metallurgici, e non, che condizionano l'espansione eutettica del metallo, al fine di contenerla entro limiti che non provochino né inghisamento né ritiro.

Nello schema di tab. XVII sono riportate le azioni di alcuni parametri sulla dilatazione della forma e quindi sul ritiro. Ci riferiamo naturalmente alla dilatazione della forma indotta dal metallo e non a quella sua, termica.

Tabella XVII - Fattori che influenzano il ritiro attraverso la sovraespansione dell'eutettico.

Sottoespansione (getto sano)	Sovraespansione (ritiro)
Grafite lamellare eutettica	Fosforo
Grafite fibrosa	Molibdeno
Rigidità della forma	Inoculazione
Nero minerale	Grafite sferoidale eutettica
	Umidità della terra

Conclusioni

Abbiamo terminato il nostro *raid* nel regno della solidificazione. Abbiamo vinto o perso la nostra battaglia personale? Non abbiamo né vinto né perso, perché le battaglie non si combattono né sulla carta né a tavolino. Possiamo però dire che, forse, abbiamo qualche elemento in più per affrontare con possibilità di successo la nostra quotidiana battaglia in fonderia.

Starà ad ognuno di noi usare con profitto quanto abbiamo, insieme e con pazienza, conosciuto sulla solidificazione delle ghise.

LE CRISI (LE TRASFORMAZIONI ALLO STATO SOLIDO)

Introduzione

Il getto è nato. Ora si trova, bianco o grigio che sia, di poco al di sotto di 1.153 °C, solido e con la matrice ferrosa completamente austenitica.

Un bambino, prima di diventare uomo, dovrà affrontare prove e subire crisi; ma, se sarà saggiamente guidato attraverso queste difficoltà della vita, da esse potrà trarne motivi di rafforzamento del suo carattere.

Un getto appena solidificatosi, prima di diventare manufatto atto ad affrontare le lavorazioni meccaniche ed a svolgere quindi una funzione vitale all'interno di una qualsivoglia macchina, dovrà subire delle crisi durante la lunga marcia che lo porterà sino alla temperatura ambiente. Se il getto verrà saggiamente guidato durante il cammino e se, laddove sbaglia gli viene fatta ripetere la strada sino a che non trova quella giusta, le sue caratteristiche nel passaggio attraverso i punti critici non si infiacchiranno, ma si... temperanno.

Le crisi, che il getto subisce tra la temperatura di completamento della solidificazione e la temperatura ambiente, si chiamano *trasformazioni allo stato solido*.

Quello che vogliamo far notare in questa introduzione è il diverso spirito con cui acciaieri e fonditori di ghisa affrontano le trasformazioni di stato delle loro leghe.

Osservando il diagramma di stato Fe-C, si nota che l'acciaio appena solidificato (eliminata anche l'eventuale fase δ) è totalmente costituito da austenite.

Il getto di ghisa invece, purtroppo, ha sempre pre-

senti delle interruzioni (grafite o cementite) della matrice austenitica.

Accade come se gli acciaieri si trovassero in mano una spada perfetta e, noi fonditori, avessimo una spada un po' troppo intarsiata per competere con la loro. Negli intarsi ovviamente c'è grafite o cementite.

Da questa situazione deriva il fatto che noi fonditori abbiamo messo tutto il nostro impegno durante la solidificazione, inventando tecniche (come l'inoculazione e la sferoidizzazione), in maniera tale da rendere gli intarsi sempre meno dannosi.

Gli acciaieri, invece, durante la solidificazione si sono scarsamente preoccupati della struttura, mentre mettono tutto il loro impegno nel controllare le crisi che l'acciaio subirà allo stato solido. È a loro in sostanza che si deve l'invenzione di quell'opera educativa allo stato solido che sono i *trattamenti termici*.

Noi fonditori di ghisa, pur avendo la spada già un po' indebolita, non saremo così sciocchi da aggravare la situazione, trascurando di far sì che la matrice ferrosa usufruisca di tutte le tecniche dello stato solido che siano in grado di ottimizzarla in funzione degli impieghi.

Inoltre non bisogna credere, anche se il diagramma di stato apparentemente non lo mostra, che per l'acciaio siano rose e fiori.

Proprio la povertà di carbonio causa agli acciai delle gravi soffiature (e qui non si tratta di intarsi, ma di buchi veri e propri) o, se si vuole eliminare i gas, delle antipatiche inclusioni che interrompono la continuità della matrice ferrosa.

Almeno noi possiamo consolarci pensando che il carbonio, oltre agli intarsi, ha dato al getto di ghisa delle qualità metallurgiche (colabilità, temperatura di fusione, ritiro limitato) e di impiego (autolubrificazione, insonorizzazione) che gli acciai neppure si sognano.

Questa è la situazione del nostro getto appena nato, sarà ora nostro impegno imparare quanto necessario per dominare a nostro vantaggio le trasformazioni allo stato solido.

Possiamo anticipare sin da ora che il grosso della posta si giocherà durante la trasformazione eutettoidica, sarà ad essa quindi che dedicheremo il massimo della attenzione.

L'austenite dà il benserivito al carbonio

Le trasformazioni, che interessano lo stato solido, riguardano essenzialmente la matrice ferrosa. La grafite (ghise grigie) o la cementite (ghise bianche), che si sono formate durante la solidificazione, hanno assunto una forma che ormai non è più sensibilmente modificabile.

Ricordiamo che in questa sede non prenderemo in considerazione il fatto che la cementite, per ricottura (malleabilizzazione), può essere trasformata allo stato solido in un particolare tipo di grafite (floculare). Quest'argomento verrà affrontato, nella giusta dimensione che gli compete, nel Volume delle ghise speciali, al Capitolo delle ghise malleabili.

Abbiamo accennato che la matrice ferrosa del getto, non appena ultimata la solidificazione, è completamente costituita da austenite. Dal diagramma Fe-C abbiamo appreso che, in assenza di altri elementi, questa austenite contiene disciolto il 2,11% C nelle ghise grigie (diagramma stabile) ed il 2,14% C nelle ghise bianche (diagramma metastabile). Siamo cioè ai punti E' od E.

Quando abbiamo determinato l'azione che i vari elementi svolgono nei confronti delle curve del diagramma di stato, abbiamo tra l'altro fornito tutti i dati (tab. XIV) per calcolare il loro effetto anche sulle curve di saturazione in carbonio dell'austenite, E'S' o ES.

Dall'andamento di queste curve (in fig. 185 è riportata per comodità di consultazione questa parte del diagramma di stato) si nota che, all'abbassarsi della temperatura, diminuisce la quantità di carbonio che l'austenite può ospitare, disciolto, nel suo reticolo cubico a facce centrate.

L'austenite, dunque, quando la temperatura del getto scende, dà lo sfratto ad una parte del carbonio.

È questo il primo fenomeno al quale ci troviamo davanti, quando il getto solido incomincia a diminuire la sua temperatura.

All'inizio del Capitolo avevamo visto che il ferro, scaldandosi, subiva delle dilatazioni termiche (oltre alle trasformazioni di stato, ovviamente). Ebbene, raffreddando si avrà il processo contrario e quindi delle contrazioni termiche. I vani ottaedrici entro i quali il ferro γ ospita il carbonio, vanno riducendosi di dimensioni.

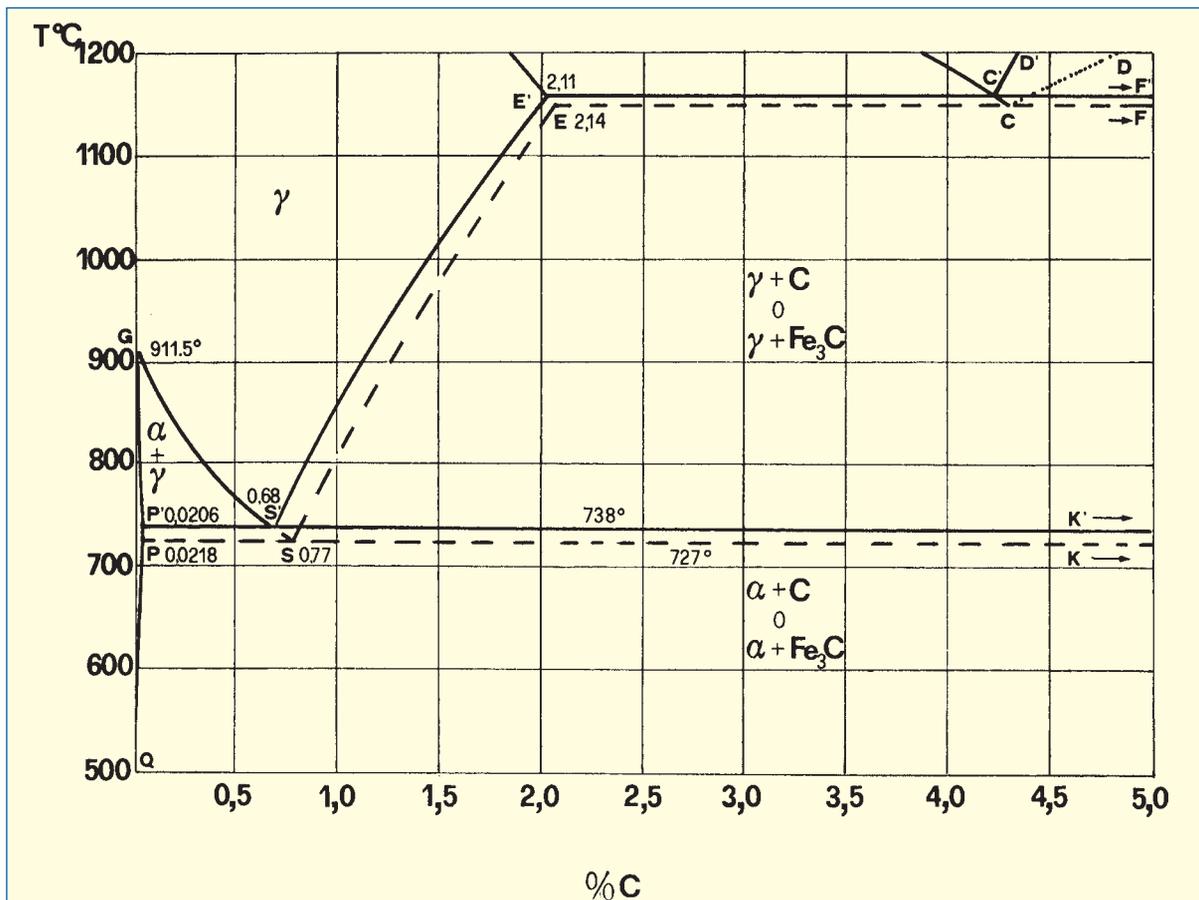


Fig. 185 - Zona del diagramma di stato Fe-C che interessa le trasformazioni allo stato solido.

Il risultato globale è che essi, mano a mano che la temperatura si abbassa, possono ospitare sempre meno atomi di carbonio.

Il carbonio rifiutato dall'austenite deve trovare una sistemazione. Se la solidificazione ha prodotto una ghisa grigia, si avrà che insieme all'austenite sono presenti nel getto delle lamelle di grafite, per cui il carbonio riesce a precipitare su di esse come grafite secondaria (fig. 38).

Se la solidificazione ha prodotto una ghisa bianca, il carbonio rifiutato dall'austenite va a precipitare come cementite secondaria sulle particelle di cementite primaria od eutettica.

Per calcolare la quantità di carbonio che è interessata a questo sfratto, basta fare la differenza tra il contenuto di carbonio in E' ed in S' (se si forma grafite secondaria), o la differenza E — S:

- grafite secondaria =
 $E' - S' = 2,11 - 0,68 = 1,43\%$;
- cementite secondaria =
 $E - S = 2,14 - 0,77 = 1,37\%$.

Come si vede, non si tratta affatto di quantità trascurabili di carbonio. È da notare che esse, se si suppone che i dati di tab. XIV siano validi, dai punti E' ed E sino ai punti S' ed S (per la cementite sicuramente non son validi), non sono modificate dalla presenza di altri elementi.

In tutto questo intervallo di temperatura, cosa accade all'austenite? Niente di particolare, le diminuisce solo il carbonio tenuto in soluzione interstiziale.

Come si ricorderà, le curve del diagramma di stato rappresentano condizioni ideali di equilibrio, nelle quali le variazioni di temperatura si effettuano in maniera estremamente lenta. Nella realtà, quindi, velocità finite di raffreddamento, potrà accadere che l'austenite non faccia in tempo ad espellere tutto il carbonio che le curve del diagramma di stato le imporrebbero.

Dalla temperatura di 1.153 °C siamo giunti a circa 738 °C: l'austenite è giunta al termine del suo campo di esistenza, deve trasformarsi in ferrite ed eliminare contemporaneamente il surplus di carbonio che, solubile in essa, non lo è nella ferrite.

È questa la trasformazione fondamentale che si realizza allo stato solido nelle ghise e negli acciai. Prima di giungere a parlarne, dovremo imparare a conoscere le leggi che regolano le trasformazioni allo stato solido che si realizzano nei metalli.

Le trasformazioni di fase allo stato solido

Nei paragrafi, che riguardavano la solidificazione, abbiamo avuto modo di verificare quanto sia complessa la tematica che riguarda la nascita di una nuova fase (solida) da una fase madre (liquida). I cardini fondamentali di questa trasformazione erano la nucleazione e la crescita.

Anche la formazione di una nuova fase (solida) da una fase madre (anch'essa solida) investe, con qualche complicazione, tutta la tematica che già conosciamo.

Per approfittare al massimo dei meccanismi che già fanno parte del nostro bagaglio tecnico (vedi « La Na-

scita »), inizieremo con il prendere in considerazione le analogie tra le trasformazioni liquido-solido e le trasformazioni solido-solido.

Confronto con le trasformazioni liquido-solido ed impostazione generale del problema

Nucleazione e crescita sono 2 tappe fondamentali anche per le trasformazioni solido-solido. La nucleazione può essere omogenea (nuclei della stessa natura della nuova fase solida che si deve formare) od eterogenea (nuclei di natura diversa).

Per le trasformazioni allo stato solido manca la suddivisione ulteriore in nucleazione di tipo endogeno ed esogeno (inoculazione). Non è pensabile, infatti, intervenire dall'esterno, con l'aggiunta di germi, in una trasformazione allo stato solido. Avremo così solo 2 tipi di nucleazione: endogena omogenea ed endogena eterogenea.

Come vedremo, allo stato solido i nuclei eterogenei sono leggermente differenti da quelli che siamo stati abituati a prendere in considerazione durante la solidificazione. Essi, infatti, non saranno più costituiti da piccole particelle di materia, ma da difetti dei cristalli (vacanze, dislocazioni, bordi dei grani, superfici solide libere) dove sono accumulate porzioni di energia in grado di facilitare l'innescio della trasformazione.

Per ciò che riguarda la crescita, anche allo stato solido un ruolo fondamentale è svolto dalla forma della interfaccia di separazione tra le 2 fasi (madre e figlia). Avremo così, anche in questo caso, delle interfacce sfaccettate e delle interfacce non sfaccettate; senza però che l'attribuzione dell'uno o dell'altro tipo sia comandata dall'appartenenza dei costituenti alla famiglia dei metalli od a quella dei metalloidi (era questo il fattore discriminante nel caso della solidificazione).

Nelle trasformazioni allo stato solido il fattore, che determina il tipo di interfaccia durante la crescita, è l'esistenza o meno di *epitassia* tra le 2 fasi. L'*epitassia* è il fenomeno per cui la fase figlia cresce da quella madre, ricopiandone la struttura cristallina. Nel caso in cui non si ha epitassia tra le 2 fasi, la crescita è libera e l'interfaccia di tipo non sfaccettato (fig. 163a). Se invece esistono alcune similitudini cristallografiche tra le 2 fasi, la crescita è difficoltosa e l'interfaccia sfaccettata (fig. 163b).

Il meccanismo che porta alla crescita delle interfacce è generalmente la diffusione o migrazione di atomi. Allo stato solido esistono, tuttavia, anche trasformazioni che avvengono senza movimento o diffusione di atomi; esse si realizzano attraverso un quasi istantaneo riassetto degli atomi provocato da uno *scatto* improvviso dei piani reticolari. Queste trasformazioni a scatto si chiamano *militari*. Per contrapposizione, le trasformazioni che si realizzano per diffusione degli atomi si chiamano *civili*. Esistono anche trasformazioni miste, in parte civili ed in parte militari.

Vorremmo tranquillizzare, a questo punto della panoramica introduttiva sulle trasformazioni allo stato solido, il lettore preoccupato ed indeciso tra il pensare se qui stiamo scherzando (militari e civili tra i metalli) o se stiamo facendo troppa teoria.



Dobbiamo parlare di queste cose, forse un poco antipatiche, per 2 ordini di ragioni:

- Dietro questi discorsi un poco strani vi sono delle importantissime famiglie di ghise; avremo infatti i seguenti collegamenti:
 - trasformazioni civili o per diffusione = perlite, ferrite;
 - trasformazioni miste o intermedie = bainite;
 - trasformazioni militari od a scatto = martensite.
- Oramai stiamo diventando dei metallurgisti adulti e possiamo sopportare, senza grossi danni, anche discorsi un po' più complicati. Del resto le trasformazioni bainitiche e martensitiche non avvengono poi tanto facilmente nelle ghise e, se vogliamo realizzarle, non sarà male comprenderne i meccanismi.

Abbiamo esaminato le più evidenti analogie tra solidificazione e trasformazioni allo stato solido. Vediamo ora quale è la più grossa differenza che esiste tra di esse.

Le alte temperature e lo stato liquido, componenti essenziali della solidificazione, permettevano agli atomi di muoversi (diffondere) abbastanza agevolmente. In queste condizioni la cinetica (movimento) delle trasformazioni poteva seguire abbastanza da vicino i dettami imposti dalla termodinamica (confini e strade da percorrere). Risultava così che la differenza tra reale ed ideale era ridotta a pochi °C di sottoraffreddamento.

Allo stato solido la diffusione degli atomi è molto più difficoltosa, invischiata dall'esistenza di reticoli tenuti in piedi da forti legami esistenti tra gli atomi. La cinetica delle trasformazioni si trova quindi fortemente impedita nel seguire i dettami suggeriti dalla termodinamica. Ne risulta che i sottoraffreddamenti, soprattutto se la temperatura scende abbastanza rapidamente, possono raggiungere l'ordine delle centinaia di °C.

Può accadere, ad esempio, di arrivare a 250 °C senza che la trasformazione eutettoïdica (temperatura termodinamica = 738 °C) si sia ancora realizzata.

Tutto ciò comporta, da parte del sistema, un accumulo di energia libera negativa tale da rendere sempre più impellente la necessità di scaricarla in una qualsiasi trasformazione. Il sistema viene a trovarsi cioè nella situazione di una molla che è sempre più caricata e per la quale, mano a mano che la compressione aumenta, si fa più forte il bisogno di scaricare l'energia immagazzinata e la resistenza ad essere ulteriormente compressa.

Può accadere così che il sistema, visto che la trasformazione che prevede la massima diminuzione di energia libera è cineticamente invischiata, preferisca seguire una strada qualsiasi lungo la quale sia possibile, se non la massima, almeno la più rapida diminuzione di energia libera. Tutto ciò anche se questa strada porta alla realizzazione di fasi metastabili e non di fasi stabili (quelle previste dalla termodinamica).

Ecco quindi che l'austenite, superata la temperatura eutettoïdica, invece di dare luogo alla sua trasformazione stabile in ferrite + grafite cineticamente ostacolata, preferisce liberarsi dell'accumulo di energia libera negativa attraverso la realizzazione di tutta una serie di trasformazioni metastabili, per diffusione sino a che la temperatura lo consente (perlite e perlite fine o troostite) o, quando la temperatura è così bassa da non consentire più movimenti degli atomi, miste (bainite superiore ed inferiore) ed a scatto (martensite).

Di questa differenza tra termodinamica e cinetica nelle trasformazioni allo stato solido hanno saputo approfittare i metallurgisti, dando vita così a tutta una serie di famiglie di ghise: *ghise perlitiche*, *ghise bainitiche*, *ghise martensitiche*; in aggiunta all'unica famiglia termodinamicamente stabile: *ghise ferritiche*.

Questa divergenza tra termodinamica e cinetica ci costringerà ad abbandonare il diagramma di stato Fe-C per descrivere le trasformazioni allo stato solido.

Il diagramma di stato Fe-C è un diagramma che indica le trasformazioni (T) che si realizzano in funzione della temperatura (T) e della composizione (C). Si può quindi attribuire a questo diagramma la sigla TTC.

Con l'importanza assunta dalla cinetica nelle trasformazioni allo stato solido un diagramma TTC ci dice ben poco, se in esso non facciamo entrare il fattore tempo (T).

L'introduzione di una nuova variabile ci costringerebbe a rappresentare le trasformazioni in funzione di 3 variabili (temperatura, concentrazione e tempo), il che è possibile solo con diagrammi spaziali. Ci conviene quindi rinunciare ad una delle 3 variabili, che manterremo costante per ognuno dei diagrammi. Passeremo così, allo stato solido, dal diagramma TTC ai diagrammi (uno per ogni composizione): T (trasformazione), T (temperatura), T (tempo) o diagrammi TTT. È quanto vedremo in un apposito paragrafo.

Abbiamo dunque riportato, in questa panoramica generale sulle trasformazioni allo stato solido, una visione complessiva di quanto, in dettaglio, tratteremo nei prossimi paragrafi.

Nucleazione

Quando abbiamo parlato della nucleazione nella trasformazione liquido-solido, non abbiamo fatto discorsi particolarmente complicati; un po' perché molta era la carne che stavamo mettendo al fuoco, un po' perché ancora non avevamo un allenamento sufficiente per digerire digressioni troppo teoriche. Avevamo solo detto che i germi, per divenire nuclei di solidificazione, dovevano raggiungere un certo raggio critico.

Adesso, sia per la nostra aumentata capacità di recepire discorsi un po' più difficili, sia per l'utilità al fine di comprendere gli analoghi fenomeni che si riscontrano allo stato solido, ci conviene fare un piccolo passo indietro e dire alcune cose sulla nucleazione liquido-solido. Avremo così la possibilità di colmare una lacuna ed al tempo stesso potremo capire meglio cosa succede di diverso allo stato solido.

Nucleazione liquido-solido omogenea

La trasformazione che stiamo considerando è la seguente: liquido → solido.

Vogliamo sapere quali sono le condizioni necessarie perché si verifichi la nucleazione del solido all'interno del liquido.

Rimandiamo all'Appendice di questo Capitolo per una brevissima trattazione sul significato pratico delle funzioni termodinamiche. Qui richiamiamo solo alcuni concetti sul senso di evoluzione delle trasformazioni, unicamente allo scopo di individuare qualitativamente le grandezze che lo determinano.



Da ragazzi, per far camminare i carretti che ci costruivamo con i cuscinetti a sfere, dovevamo studiare la pendenza delle strade. Per pendenze negative (discese) sapevamo di poter procedere liberamente nel senso desiderato, per pendenze positive (salite) sapevamo che saremmo andati in senso opposto a quello desiderato, per pendenze nulle (pianura) sapevamo che saremmo rimasti fermi.

Da grandi, per calcolare il senso di evoluzione spontanea delle trasformazioni, desidereremmo avere una grandezza di facile comprensione come la pendenza delle strade. Questa grandezza ce la fornisce la termodinamica e si chiama energia libera (vedi Appendice di questo Capitolo).

La pendenza di una strada è la variazione di altezza in funzione di una distanza. La pendenza di energia libera è la variazione di energia libera in funzione dei parametri che caratterizzano la trasformazione.

Nella nucleazione il parametro fondamentale che dobbiamo seguire è il raggio dei germi, quindi la grandezza decisiva per dirci il senso di evoluzione della solidificazione è la variazione, o pendenza, di energia libera in funzione del raggio. Sino a che la pendenza (derivata) di questa funzione $\Delta G = f(r)$ è positiva, la nucleazione non si realizza, quando è nulla, siamo all'equilibrio, quando diventa minore di zero, inizia la discesa e la trasformazione può procedere liberamente.

Per far nascere il germe solido all'interno del liquido, dobbiamo vincere 2 tipi di energie libere:

- Energia libera di volume (ΔG_V) intrinseca del sistema, che misura la sua voglia o meno a solidificare. Sarà positiva per temperature superiori alla temperatura di solidificazione, T_s , nulla per temperatura eguale a T_s (equilibrio) e negativa per temperature inferiori.
- Energia libera superficiale (γ), che il liquido esercita contro qualsiasi agente estraneo che all'interno di esso voglia creare una nuova superficie. Abbiamo già incontrato questa energia quando essa si oppone alla formazione di bolle di gas, ora si oppone alla formazione di germi del solido. L'energia libera superficiale aumenta all'aumentare della superficie della nuova fase, è sempre positiva ed è quindi un fattore che si oppone, a qualsiasi temperatura, alla nucleazione.

L'energia libera totale di nucleazione sarà data dunque: ΔG (solido-liquido)_{omogenea} = $A \cdot \Delta G_V + B \cdot \gamma$

A (volume) e B (superficie) sono i fattori di forma dei germi; nel caso di un germe sferico si ha:

$$A = \frac{4}{3} \pi r^3, B = 4 \pi r^2$$

In fig. 186 è riportato l'andamento di ΔG_V e γ (curve tratteggiate). L'energia libera totale ΔG (curva continua) è data dalla somma delle altre 2 curve.

Come si può notare, l'energia libera totale raggiunge un massimo (pendenza nulla) in corrispondenza di un valore r^* (raggio critico). Solo oltre questo raggio la trasformazione procede in discesa (pendenza negativa): i nuclei si accrescono spontaneamente e si realizza la solidificazione. L'energia libera totale in corrispondenza del raggio critico, ΔG^* , rappresenta il gradino (lavoro di nucleazione) che bisogna superare per far avvenire la trasformazione. Questo lavoro è svolto dall'energia di volume, che diventa sempre più negativa all'aumentare del sottoraffreddamento.

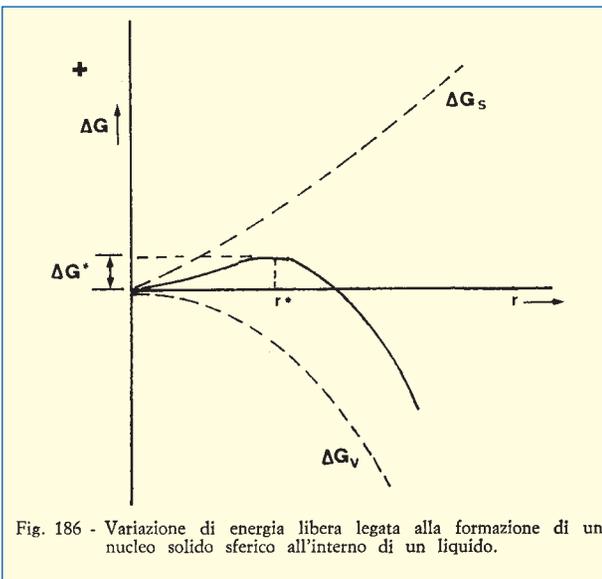


Fig. 186 - Variazione di energia libera legata alla formazione di un nucleo solido sferico all'interno di un liquido.

Per quantizzare queste indicazioni qualitative, facciamo dei semplici calcoli (sono gli unici di tutto il Capitolo e ce li si perdoni). L'importante, comunque, per chi non ne ha voglia, non sarà seguire i calcoli, ma leggere le frasi in corsivo, esse contengono le indicazioni utili per gli scopi pratici.

L'energia libera di volume è data dalla differenza tra calore totale e calore legato a pressione e temperatura costante (Appendice Capitolo I):

$$\Delta G_V = \Delta H - T \Delta S$$

calore libero calore totale calore legato

ΔH = variazione di entalpia = calore latente di solidificazione L_s

ΔS = variazione di entropia = L_s/T_s

$$\Delta G_V = L_s - T \frac{L_s}{T_s} = L_s \left(\frac{T_s - T}{T_s} \right)$$

$T_s - T = \Delta T$ = sottoraffreddamento

$$\Delta G_V = \frac{L_s \cdot \Delta T}{T_s}$$

L_s per convenzione antiegoistica è negativo perché è un calore ceduto dal sistema, per cui:

$$\begin{array}{ll} \Delta G_V > 0 & \text{per } T > T_s \\ \Delta G_V = 0 & \text{per } T = T_s \\ \Delta G_V < 0 & \text{per } T < T_s \end{array}$$

Nel caso della nucleazione omogenea, l'energia libera di superficie è pari a γ_{LC} (energia interfacciale cristallo solido-liquido della stessa natura) moltiplicato per la superficie del nucleo. Nel caso di un nucleo sferico avremo quindi:

$$\begin{aligned} \Delta G \text{ (liquido-solido)}_{\text{omogenea}} &= \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{L_s \Delta T}{T_s} + 4 \pi r^2 \gamma_{LC} \end{aligned} \quad [15]$$

Il raggio critico r^* si calcola annullando la derivata prima della [15] (pendenza nulla):

$$r^* = \frac{2 \gamma_{CL} \cdot T_s}{L_s \Delta T} \quad [16]$$

È interessante notare come il raggio critico dei germi è tanto minore (sarà quindi maggiore il numero di germi che potrà raggiungerlo e quindi la nucleazione) quanto più elevato è il sottoraffreddamento ΔT e quanto più è bassa la tensione superficiale (effetto dei tensioattivi come lo zolfo). Ecco perché consigliamo di mettere negli inoculanti dei sottoraffreddanti calibrati.

Sostituendo r^* al raggio generico r della [15], si ottiene il lavoro di nucleazione ΔG^* , barriera di energia che dobbiamo superare per far avvenire la solidificazione:

$$\Delta G^* = \frac{16 \gamma_{CL}^3 T_s^2}{3 (L_s \Delta T)^2} \quad [17]$$

Le conclusioni sulle azioni su questa grandezza sono le stesse tratte per il raggio critico.

Nucleazione liquido-solido eterogenea

Nel caso della nucleazione eterogenea (nucleo che si forma su un substrato solido estraneo) cambia l'energia interfaciale γ_{CL} e la forma dei germi a seconda dell'angolo di contatto ϑ (fig. 187) esistente tra fase nucleante e fase nucleata.

Le equazioni [15], [16], [17] vengono quindi a modificarsi nella maniera seguente:

$$\Delta G \text{ (liquido-solido)}_{eterogenea} = \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta) \Delta G_V + 2 \pi r^2 (1 - \cos \vartheta) \gamma_{LC} + (\gamma_{CS} - \gamma_{SL}) \pi r^2 (1 - \cos^2 \vartheta)$$

$$r^* = \frac{2 \gamma_{LC} T_s}{L_s \cdot \Delta T}$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \gamma_{LC}^3 T_s^2}{3 (L_s \Delta T)^2} \cdot \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta)$$

Quello che è importante notare è che, nel caso della nucleazione eterogenea, il lavoro di nucleazione ΔG^* è moltiplicato per un fattore:

$$\frac{1}{4} (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta)$$

rispetto al lavoro di nucleazione omogenea. Questo termine è minore di 1, e quindi riduce il lavoro di nucleazione, se $0^\circ \leq \vartheta \leq 180^\circ$. Ne risulta che (fig. 188) la nucleazione eterogenea può permettere la solidificazione

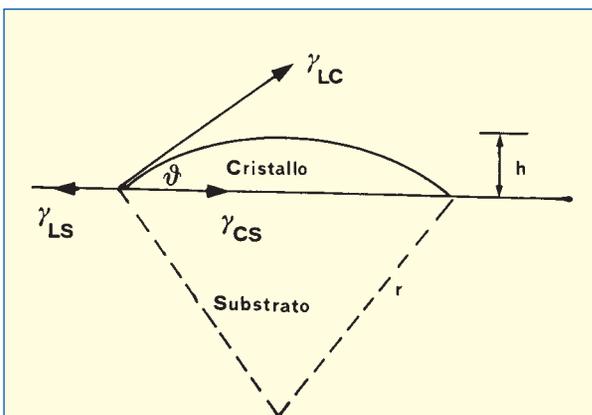


Fig. 187 - Nucleo a calotta sferica formatosi su di un substrato solido eterogeneo.

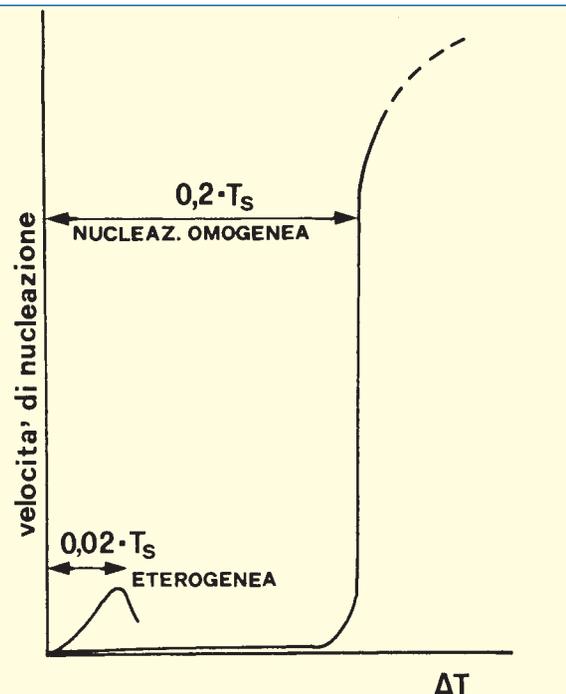


Fig. 188 - Velocità relativa di nucleazione in funzione del sottoraffreddamento, nel caso di nucleazione eterogenea ed in quello di nucleazione omogenea.

a sottoraffreddamenti dell'ordine di 10 volte inferiori a quelli della nucleazione omogenea.

Esempio: ghisa, eutettico $T_s = 1.153^\circ\text{C}$

nucleazione omogenea $\Delta T = 0,2 \cdot 1.153 \cong 230^\circ\text{C}$
 nucleazione eterogenea $\Delta T = 0,02 \cdot 1.153 \cong 23^\circ\text{C}$

Per i produttori di inoculanti diciamo che tanto migliore sarà l'effetto nucleante di un substrato eterogeneo quanto minore sarà l'angolo di contatto tra di esso e la specie che si vuole inoculare.

L'angolo di contatto ϑ cresce all'aumentare delle differenze reticolari tra nucleo eterogeneo e fase da far solidificare. La misura di questo disaccoppiamento reticolare δ è data dal rapporto:

$$\delta = \frac{\Delta a}{a} \quad [18]$$

dove a è la costante reticolare del cristallo da nucleare e Δa è la differenza tra le costanti reticolari del cristallo e del substrato.

In tab. XVIII sono riportati i coefficienti di accoppiamento di alcuni possibili nuclei dell'alluminio. Laddove il disaccoppiamento δ è minore, maggiore è il potere nucleante.

Nucleazione solido-solido omogenea

Nelle trasformazioni solido-solido, oltre alle energie di volume e di superficie, occorre tenere conto di un terzo fattore: l'energia di deformazione (ϵ). I cambiamenti di volume, collegati con le trasformazioni allo stato solido, non sono infatti assorbibili dalla struttura rigida, che caratterizza questo stato della materia, senza provocare delle deformazioni. Avremo così:

$$\Delta G \text{ (solido-solido)}_{omogenea} = A' \Delta G_V + B' \gamma + C' \epsilon \quad [19]$$

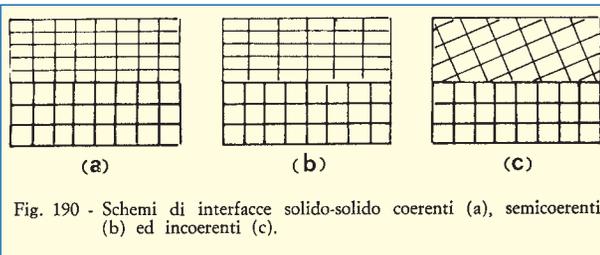
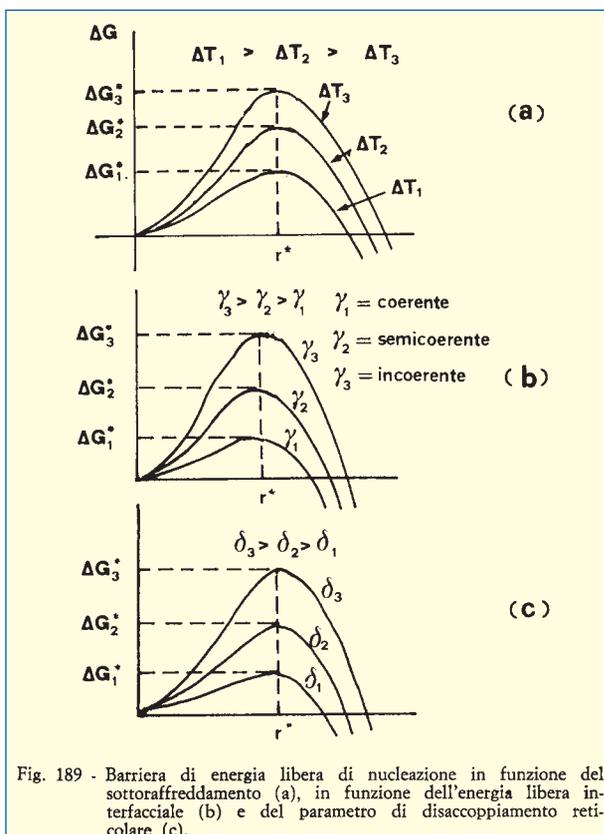
Tabella XVIII - Composti per la nucleazione eterogenea dello alluminio.

Composto	Struttura	δ	Effetto nucleante
VC	cubica	0,014	forte
TiC	cubica	0,060	forte
TiB ₂	esagonale	0,048	forte
AlB ₂	esagonale	0,038	forte
ZrC	cubica	0,145	forte
NbC	cubica	0,086	forte
W ₂ C	esagonale	0,035	forte
Cr ₃ C ₂	complessa	—	debole o nullo
Mn ₃ C	complessa	—	debole o nullo
Fe ₃ C	complessa	—	debole o nullo

Come l'energia superficiale, anche quella di deformazione è sempre positiva, per cui essa comporta un'ulteriore barriera al verificarsi della nucleazione.

La nucleazione omogenea ha luogo all'interno di un cristallo perfetto, senza difetti, per cui è estremamente improbabile. La prenderemo tuttavia in considerazione, perché in essa compaiono 3 dei 4 termini di energia che ritroveremo anche nella nucleazione solido-solido eterogenea. Cercheremo di individuare i parametri che condizionano l'energia libera di volume, di superficie e di deformazione e di descriverne l'andamento.

L'energia libera di volume, ΔG_V , diventa sempre più negativa mano a mano che aumenta il sottoraffreddamento. Avremo quindi che (fig. 189), a parità di raggio



critico da raggiungere, la barriera di energia ΔG^* da superare sarà tanto minore quanto maggiore è il sottoraffreddamento.

L'energia libera di superficie, γ , condiziona la forma dell'interfaccia di separazione tra le 2 fasi solide. Le interfacce, che hanno un buon accordo tra i reticoli delle 2 fasi, hanno una bassa barriera di energia superficiale. Laddove il disaccordo è notevole, la barriera di energia superficiale è elevata.

In fig. 190 sono riportati i 3 tipi di accoppiamento possibili tra i piani reticolari delle 2 fasi: interfacce coerenti (fig. 190a, buon accoppiamento), semicoerenti (fig. 190b, discreto accoppiamento) ed incoerenti (fig. 190c, accoppiamento assente). Alle interfacce semicoerenti corrisponde (fig. 189b) la minor barriera di energia per la nucleazione.

L'energia libera di deformazione, ϵ , è determinata nella sua entità dal parametro di disaccoppiamento reticolare δ , equazione [18], il quale tiene conto della differenza tra le dimensioni della fase madre e della fase figlia. La fig. 189c mostra come la barriera di energia ΔG^* vada aumentando al crescere del disaccoppiamento tra le costanti reticolari delle 2 fasi.

Nucleazione solido-solido eterogenea

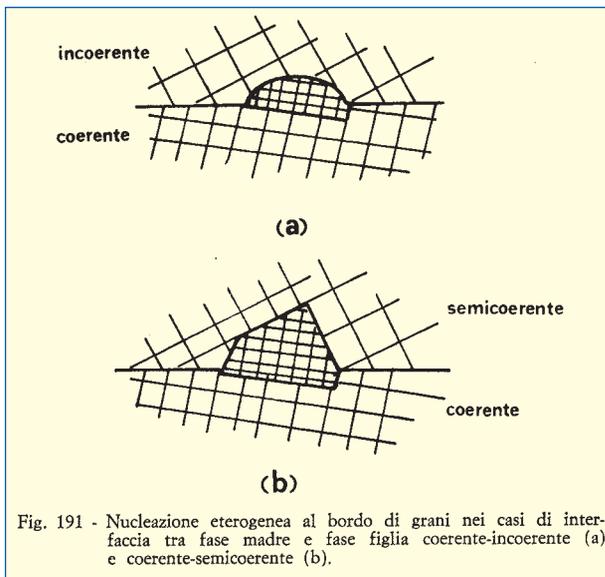
La nucleazione eterogenea avviene sulle imperfezioni dei cristalli (dislocazioni, bordi dei grani, vacanze, ecc.) dove è localizzata una quantità di energia ΔG_D (energia libera del difetto) pronta a facilitare la nucleazione. In questo caso abbiamo dunque un bilancio energetico a 4 termini:

$$\Delta G (\text{solido-solido})_{\text{eterogenea}} = A' \Delta G_V + B' \gamma + C' \epsilon + \Delta G_D$$

L'energia libera collegata al difetto, ΔG_D , è negativa per cui la nucleazione eterogenea è facilitata rispetto a quella omogenea. L'entità di ΔG_D cresce nel seguente elenco dal difetto 1 al difetto 4:

- 1 - Gruppi di vacanze.
- 2 - Linee di dislocazione.
- 3 - Bordo dei grani.
- 4 - Superfici solide libere.

I gruppi di vacanze (buchi nelle posizioni reticolari causati dalla mancanza dell'atomo corrispondente) agiscono da centro di nucleazione di precipitati soprattutto nell'incrudimento per invecchiamento (age-hardening). Le leghe temprate da una temperatura elevata contengono un elevato numero di vacanze. Quando queste leghe sono invecchiate artificialmente con un riscaldamento moderato, le vacanze agiscono da centri di precipitazione di componenti che la tempra aveva impedito alla matrice di liberare. Questo tipo di precipitazione è chiamato *precipitazione continua*, giacché la matrice libera il soluto in maniera uniforme in tutta la sua massa.



La nucleazione eterogenea, che sfrutta l'eccesso di energia immagazzinata al *bordo dei grani*, rappresenta il caso più generale nei sistemi metallurgici.

Lo sviluppo dei nuclei al bordo dei grani, e quindi la forma assunta durante la crescita, è condizionata dai rapporti di coerenza o meno esistenti tra i piani reticolari del nucleo e quelli dei grani.

A meno di casi eccezionali, il nucleo non potrà avere gli stessi rapporti di coerenza con i 2 grani al bordo dei quali si va sviluppando. Come mostrato in fig. 191, se il nucleo è coerente con un grano, probabilmente sarà incoerente (fig. 191a) o semicoerente (fig. 191b) con l'altro.

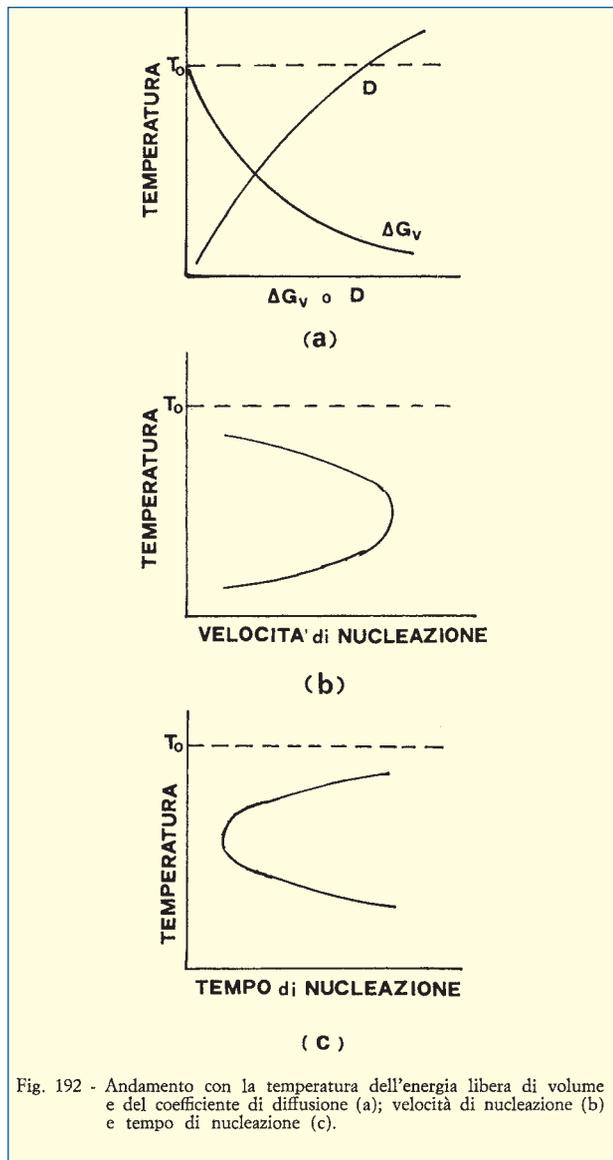
Dalla parte del grano coerente il nucleo mantiene una superficie di separazione piana, con quello semicoerente ha una superficie poliedrica e con quello incoerente ha una superficie sferica. Il nucleo tende sempre a minimizzare, con la forma assunta, l'energia di deformazione.

Velocità di nucleazione

La velocità di nucleazione dipende dall'energia guida determinata dall'entità di ΔG^* (come sulle montagne russe, quanto più in alto sale il vagoncino, tanto più rapidamente piomba nella successiva discesa) e dalla velocità di migrazione degli atomi (diffusione, D) che vanno a formare il nucleo di raggio critico r^* .

Sia ΔG^* che D dipendono dalla temperatura, ma con andamenti opposti: ΔG^* aumenta (sempre in senso negativo) con il sottoraffreddamento, D diminuisce (più è bassa la temperatura e più si rinsaldano i legami reticolari che bloccano gli atomi).

In fig. 192a sono mostrati gli andamenti di ΔG^* e D con la temperatura; in fig. 192b è riportata la curva somma dei 2 effetti. Questa curva rappresenta anche l'andamento della velocità di nucleazione. In fig. 192c, infine, è riportato l'andamento con la temperatura del tempo impiegato ad iniziare la nucleazione (ha ovviamente andamento opposto a quello della velocità, più elevata è la velocità di nucleazione, minore è il tempo impiegato a realizzarla).



La curva di fig. 192c mostra, dunque, l'andamento del tempo necessario ad iniziare la trasformazione. Come vedremo, sarà una curva fondamentale dei diagrammi TTT.

Quello che vogliamo far notare è che il tempo di nucleazione è infinito per temperature vicino a quelle di equilibrio, passa per un minimo quando l'energia guida è buona e la diffusione agevole, torna ad aumentare quando l'incremento di energia guida abbinato agli elevati sottoraffreddamenti non è in grado di sopperire alla diminuzione che si ha nella diffusione degli atomi alle basse temperature.

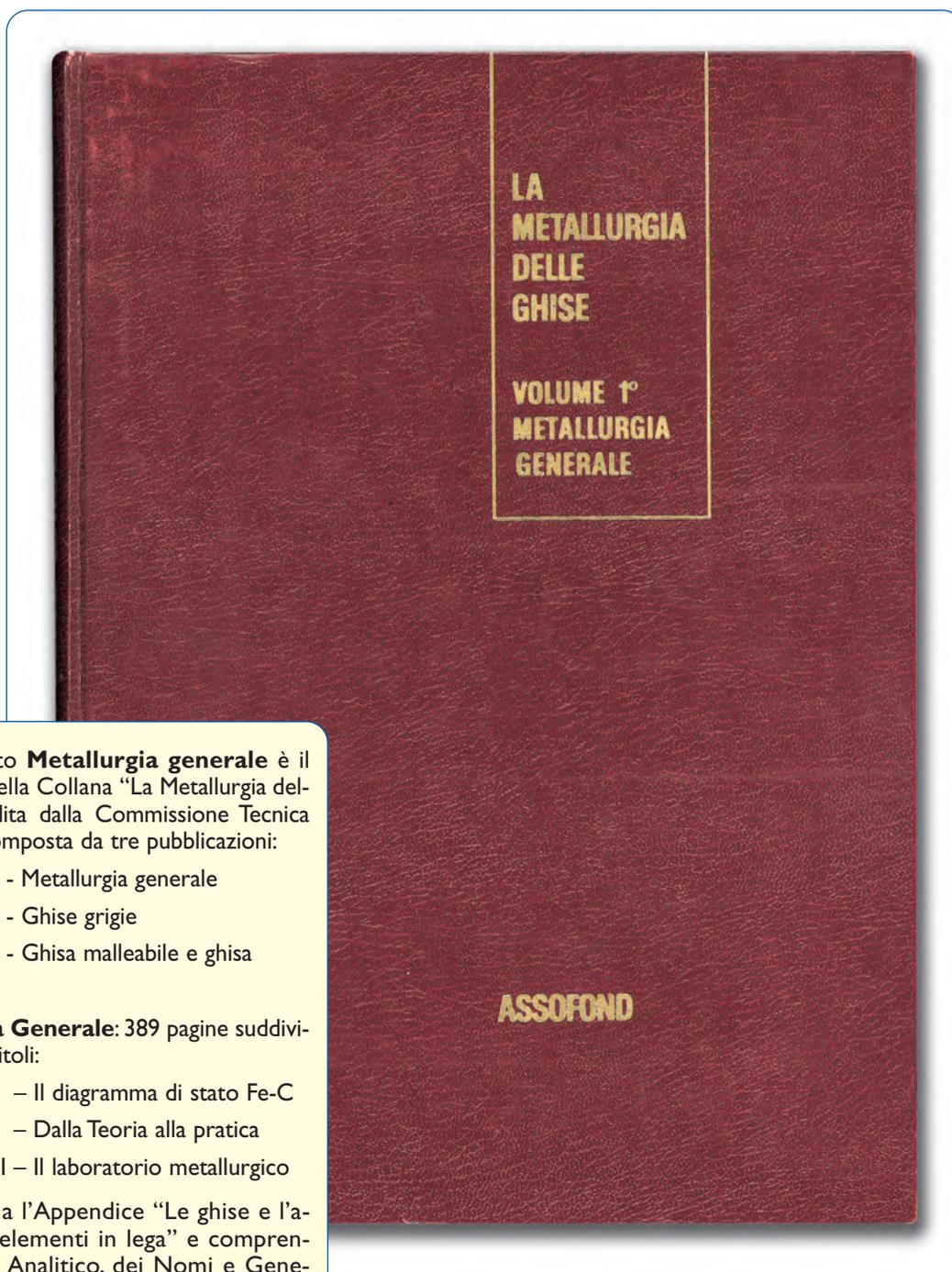
Crescita

Il meccanismo di crescita della nuova fase solida nucleata è condizionato anch'esso dal tipo di interfaccia che si è prodotta durante la nucleazione: coerente, semicoerente, incoerente.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Quindicesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

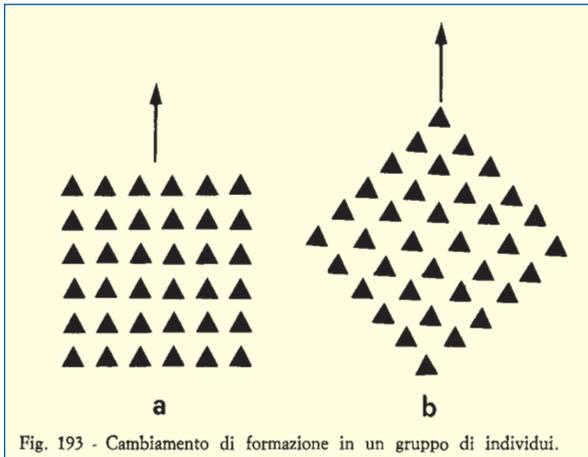


Fig. 193 - Cambiamento di formazione in un gruppo di individui.

Come abbiamo detto nell'introduzione, la facilità a crescere di nuove fasi nelle trasformazioni allo stato solido è condizionata dall'epitassia. Interfacce coerenti o semicoerenti sono evidentemente epitassiche, hanno rapporti cristallografici abbastanza stretti con la fase madre e crescono in maniera lenta, dando luogo ad una struttura macroscopicamente sfaccettata.

Interfacce coerenti crescono liberamente, rimanendo planari durante la crescita, e danno luogo a strutture macroscopicamente non sfaccettate. Si comportano, quindi, alla stregua dei metalli nella solidificazione eutettica.

Abbiamo detto precedentemente che esistono 3 meccanismi secondo i quali possono procedere le trasformazioni allo stato solido: uno per diffusione (civile), uno a scatto (militare) ed uno misto (in parte civile ed in parte militare).

Prima di passare all'esame di questi 3 meccanismi, vogliamo fare un esempio. Anche se esso potrà sembrare banale ad alcuni, speriamo che ad altri sia utile per visualizzare i 3 meccanismi.

Abbiamo 3 formazioni di uomini:

- corteo di dimostranti;
- esercito di Franceschiello (*);
- esercito prussiano.

Supponiamo ora di voler far passare questi 3 insieme di individui dalla formazione di marcia riportata in fig. 193a a quella riportata in fig. 193b.

Il corteo di dimostranti, essendo formato da civili, passerà dall'una all'altra formazione attraverso una disordinata migrazione dei suoi componenti. Il tempo impiegato per assumere il nuovo assetto di marcia dipenderà dalla velocità di spostamento dei dimostranti.

L'esercito prussiano assumerà la nuova formazione con un secco scatto, girando sui tacchi di 45° a destra, in un tempo infinitamente breve.

Nell'esercito di Franceschiello metà plotone ruoterà i tacchi, l'altra metà si muoverà correndo più o meno rapidamente per assumere la nuova posizione di marcia.

(*) L'esercito di Francesco II di Borbone (Franceschiello) era noto per le sue scarse attitudini militari. Si dice che gli ufficiali, poiché i soldati di truppa non sapevano distinguere tra destra e sinistra, avessero deciso di far tagliare loro i peli della gamba destra. Potevano farli così marciare al passo, invece che con il classico «dest-sinist», con il meno marziale ma più efficace «Co 'u pilo e senza 'u pilo».

Si è venuto così a realizzare un cambiamento di formazione di un gruppo di individui attraverso 3 diversi meccanismi: uno civile (dimostranti), uno militare (esercito prussiano) ed uno misto (esercito di Franceschiello).

Anche gli atomi dei metalli, per assumere una nuova conformazione durante le trasformazioni allo stato solido, possono seguire uno di questi 3 meccanismi.

Trasformazioni civili

Questo tipo di trasformazioni avviene a temperature abbastanza elevate, per le quali è ancora possibile la diffusione degli atomi. Generalmente vi è una differenza di concentrazione tra fase madre e fase figlia. L'austenite, che si trasforma civilmente in ferrite, ha un contenuto in carbonio molto più elevato della ferrite che ha generato.

Trasformazioni militari

Se la nucleazione e la seguente crescita avvengono a temperature così basse da non permettere la diffusione degli atomi, si può ottenere una nuova struttura attraverso uno scatto repentino dei piani reticolari. Queste trasformazioni sono senza diffusione ed avvengono a velocità paragonabili con quella del suono. Spesso si sente un classico *click* quando si realizzano le trasformazioni militari. Un poco come accade con il battere di tacchi dei militari.

L'assenza di diffusione impedisce che vi siano differenze di concentrazione tra fase madre e fase figlia. La martensite, che si forma per trasformazione militare dell'austenite, ha il suo stesso contenuto di carbonio.

Trasformazioni miste

Un esempio di trasformazione in parte militare ed in parte civile è quella che l'austenite subisce, per sottoraffreddamenti intermedi, in bainite. Le vedremo in dettaglio come tutte quelle che si realizzano nelle ghise.

Velocità di trasformazione

L'energia libera di volume ΔG_v e la velocità di diffusione influenzano anche la velocità e quindi il tempo di trasformazione. Valgono dunque le stesse considerazioni e gli stessi andamenti riportati in fig. 192 per la velocità ed il tempo di nucleazione. La posizione delle curve di fine trasformazione in funzione della temperatura e del tempo sarà ovviamente spostata a destra rispetto alla curva di nucleazione. Le curve di trasformazione (fig. 194) possono essere riferite a percentuali crescenti di nuova fase formata (1%, 25%, 50%, 75%, e 99%).

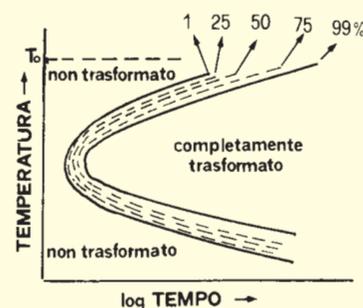


Fig. 194 - Curve tempo-temperatura-trasformazione di un processo controllato dalla diffusione.

Le curve a C od a naso

L'unione della curva che fornisce il tempo di nucleazione in funzione della temperatura con quelle che danno il tempo di completamento di percentuali crescenti di trasformazione, porta ad un grafico (fig. 194) che per la sua importanza ha meritato un nome specifico: diagramma Tempo-Temperatura-Trasformazione (TTT). Le curve che lo compongono si chiamano curve a C od a naso.

Questi diagrammi ci permetteranno di descrivere, in maniera utile da un punto di vista pratico, l'andamento delle trasformazioni allo stato solido e ci consentiranno, una volta stabilita la struttura che vogliamo dare alla matrice della nostra ghisa, di calcolare la velocità di raffreddamento o la temperatura di tempra necessarie ad ottenerla.

In fig. 195, a titolo di assaggio, riportiamo un esempio schematico di curve a C di una ghisa, con le strutture che si ottengono a seconda della velocità di raffreddamento imposta al getto durante la trasformazione allo stato solido. La spiegazione di quanto rappresentato da questo grafico è l'oggetto del prossimo paragrafo, fondamentale per comprendere i meccanismi implicati nella realizzazione della matrice ferrosa delle ghise.

Le trasformazioni allo stato solido nelle leghe ferrose

Tralasciando la trasformazione del ferro δ nel ferro γ , poco interessante per noi fonditori, la trasformazione fondamentale che nelle leghe ferro-carbonio avviene allo stato solido è il passaggio dell'austenite (ferro γ) a ferrite (ferro α). Poiché l'austenite contiene disciolta una percentuale di carbonio molto superiore a quella sopportabile dal ferro α , contemporaneamente alla trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ si ha nelle ghise una precipitazione di carbonio sotto forme diverse.

Come abbiamo visto ne *La Mappa*, la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ è monofasica lungo la curva GS'S (acciai ipoeutetoidi) e bifasica (eutetoidica) lungo la retta orizzontale P'K' (diagramma stabile) o PK (diagramma metastabile).

Lungo la curva GS'S il carbonio rifiutato dalla ferrite (ne contiene solo quello indicato dalla curva GP') si discioglie nell'austenite intrasformata sino a sua saturazione. Quando l'austenite residua è satura (punto S' o S), inizia la trasformazione eutetoidica: da una fase (γ) se ne formano contemporaneamente 2 (α Fe + grafite o cementite). Nelle ghise l'austenite è sempre satura in carbonio, per cui la trasformazione di fase allo stato solido è sempre e solo di tipo eutetoidico.

Impostazione generale del problema

Riassumiamo in 2 parole i risultati pratici più importanti di quanto abbiamo detto sulle caratteristiche generali delle trasformazioni allo stato solido.

All'abbassarsi della temperatura, le curve che descrivono il tempo di inizio, progressione e completamento delle trasformazioni allo stato solido hanno una forma a *naso* (fig. 194), causata dal bilanciarsi dell'aumento di energia libera guida e del diminuire della diffusione.

Cosa è il raffreddamento di un getto? È la sua diminuzione di temperatura nel tempo, descrivibile a mezzo di una curva di analisi termica: in ordinate la temperatura ed in ascisse il tempo. Le curve di raffreddamento hanno dunque le stesse coordinate delle curve a C.

Nel grafico di fig. 196a sono riportate 5 curve che rappresentano 5 diverse leggi di raffreddamento di un getto. Supponiamo che durante la solidificazione sia andato tutto secondo il diagramma stabile: avremo ottenuto 5 getti di ghisa grigia. All'atto della trasformazione eutetoidica facciamo seguire ad ognuno dei getti una diversa curva di raffreddamento. Otteniamo, lato destro di fig. 195a, i seguenti dati di durezza: 120, 202, 285, 405, 555 gradi Brinell.

I 5 getti dunque, pur avendo la stessa composizione e lo stesso tipo di grafite, hanno caratteristiche nettamente diverse. Cosa è cambiato tra di essi? Se la grafite è la stessa, è evidente che deve essere diversa la matrice ferrosa. Perché?

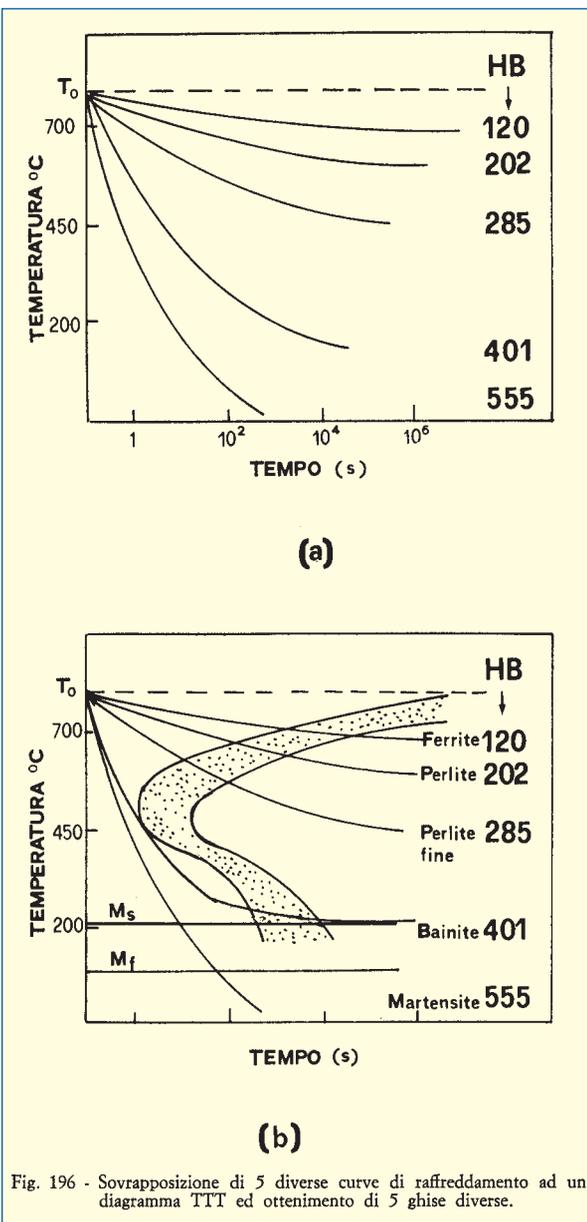


Fig. 196 - Sovrapposizione di 5 diverse curve di raffreddamento ad un diagramma TTT ed ottenimento di 5 ghise diverse.

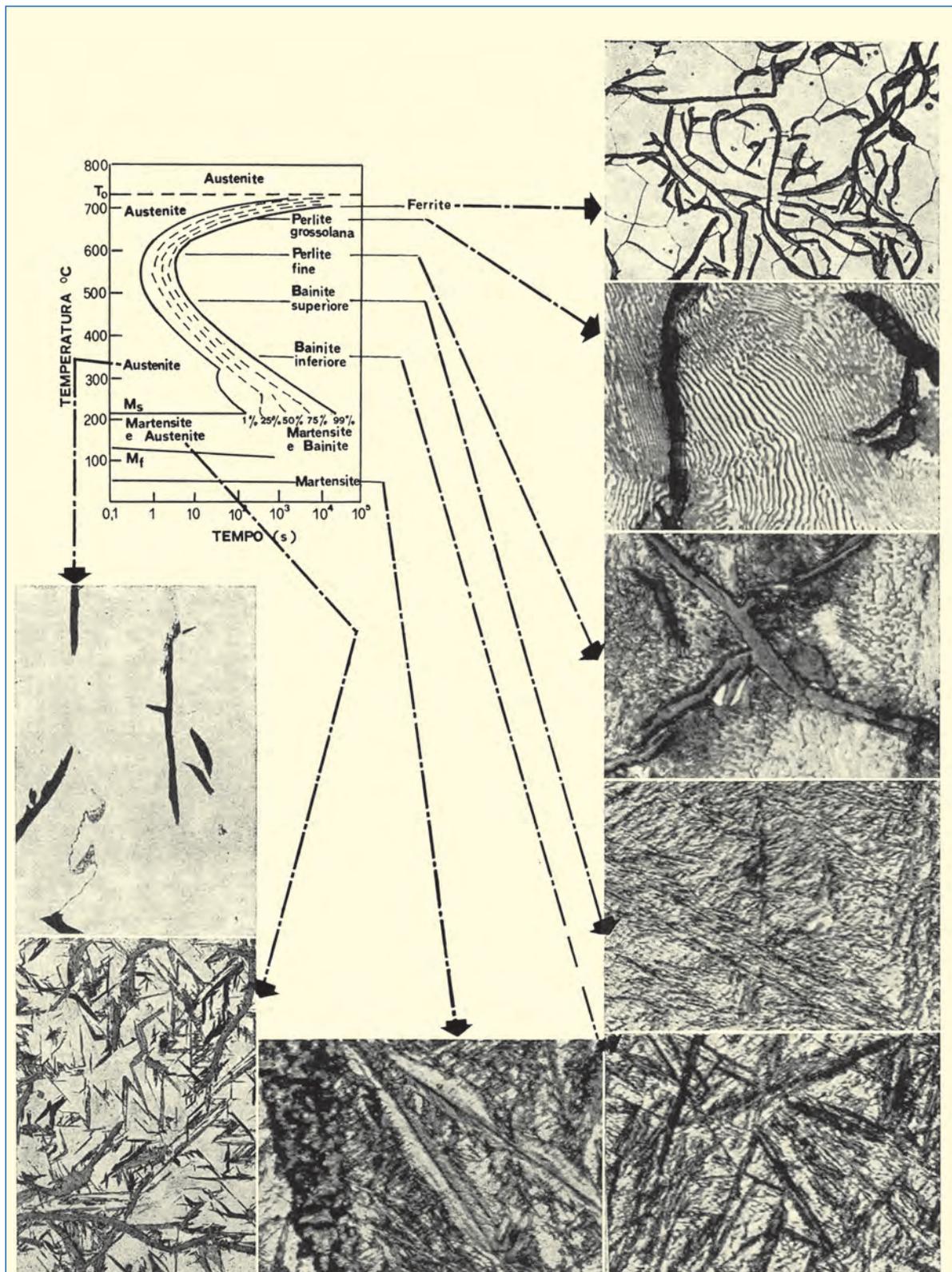


Fig. 195 - Esempio di diagramma TTT di una lega di ferro e carbonio con le strutture della matrice ferrosa che derivano in funzione della temperatura di sottoraffreddamento.

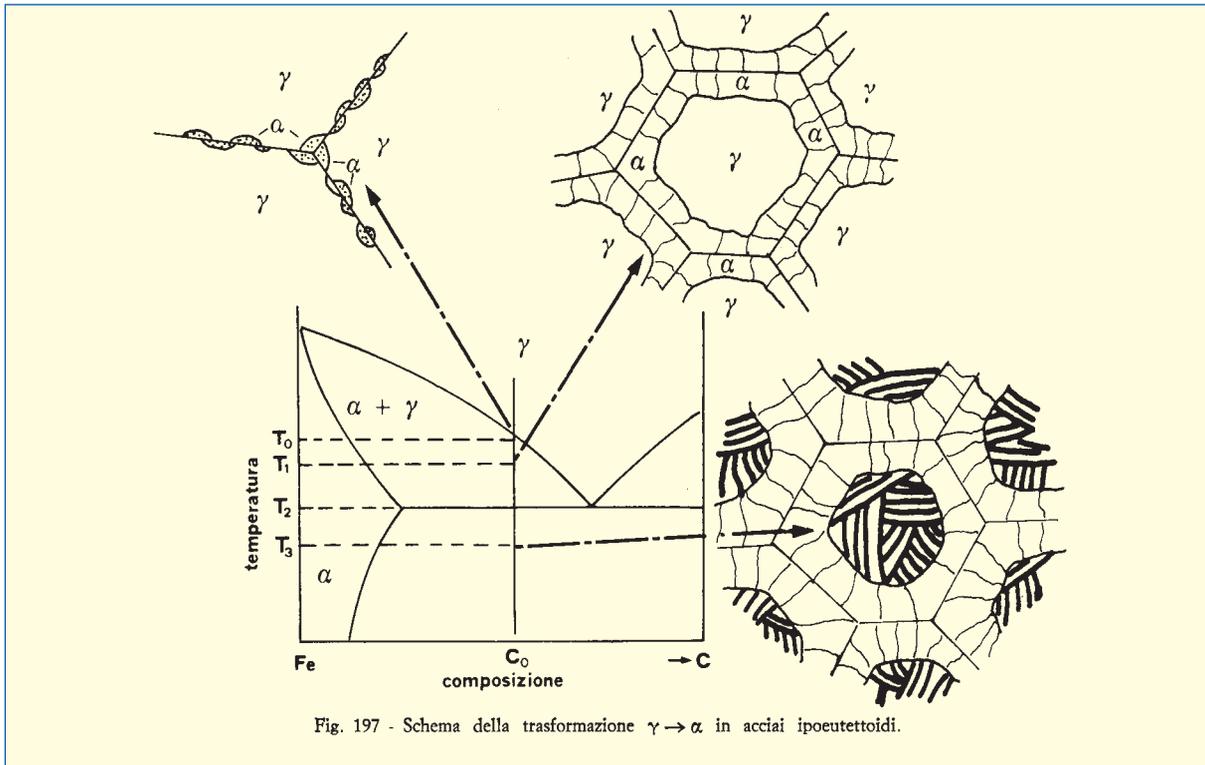


Fig. 197 - Schema della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ in acciai ipoeutettoiidi.

Sovrapponiamo, fig. 196b, alle curve di raffreddamento le curve a naso di inizio e fine trasformazione eutettoidica. Vediamo che le differenti durezza si hanno per passaggi delle curve di raffreddamento in 5 punti diversi delle curve di trasformazione. La trasformazione eutettoidica avviene cioè, a seconda della velocità di raffreddamento, a 5 diverse temperature di sottoraffreddamento.

Ciò che tratteremo nell'intero paragrafo sarà rivolto appunto a comprendere quello che accade nelle leghe ferrose, quando le trasformazioni allo stato solido avvengono a sottoraffreddamenti crescenti.

La ferrite proeutettoide (prima dell'eutettoide)

Negli acciai ipoeutettoiidi la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ è, per intero ($0 < \% C < 0,00218$) o parzialmente ($0,00218 < \% C < 0,77$), monofasica (fig. 36): non si ha precipitazione di carbonio, o perché esso è presente in quantità inferiore al valore limite sopportabile dalla ferrite (0,00218) o perché quello in eccesso è ospitato lungo la curva GS'S dall'austenite che se ne libererà in un secondo momento.

La temperatura termodinamica di questa trasformazione monofasica $\gamma \rightarrow \alpha$ varia lungo la curva A₃ (GS) che descrive anche la composizione in carbonio dell'austenite durante la trasformazione. La composizione della ferrite è data dalla curva GP (come si vede, per gli acciai ci riferiamo solo al diagramma metastabile).

La ferrite, che si forma durante questa trasformazione monofasica, si chiama ferrite proeutettoide o ipo-eutettoide, per distinguerla da quella che si separerà in seguito all'eutettoide (se $\% C > 0,00218$).

Nelle ghise, i cui contenuti in carbonio sono sempre superiori a quelli dell'eutettoide (0,68% C o 0,77% C), la ferrite proeutettoide non esiste. Quanto diremo vale quindi solo per gli acciai.

In fig. 197 è riportato lo schema della zona di diagramma di stato che stiamo considerando, unitamente alla rappresentazione del procedere della formazione della ferrite proeutettoide.

Alla temperatura T₀ sulla curva A₃ inizia la nucleazione della ferrite (α) al bordo dei grani di austenite (γ); alla temperatura T₁ la trasformazione monofasica è giunta già a buon punto. Alla temperatura eutettoidica T₂, sulla curva A₁, è finita la formazione monofasica di ferrite e l'austenite restante (di composizione S) inizia la trasformazione eutettoidica dando luogo alla formazione di perlite (aspetto alla T₃). In fig. 48 è riportato l'aspetto micrografico di un simile acciaio.

In questo sottoparagrafo, dedicato alla ferrite proeutettoide, ci fermeremo alla temperatura T₂, prima cioè che si realizzi la reazione eutettoidica.

Dai disegni di fig. 197 sembrerebbe che la ferrite proeutettoide assuma solo l'aspetto a grani compatti. In realtà ricordiamo che la ferrite può assumere, oltre all'aspetto a grani (fig. 12), anche l'aspetto aciculare o di Widmanstätten (fig. 14). In questo caso la nucleazione dovrebbe essere del tipo di quella riportata in fig. 198.

Per la ferrite proeutettoide dobbiamo dunque determinare i fattori che portano alla struttura a grani od a quella aciculare. Altri grossi problemi non ve ne sono; in compenso ne avremo moltissimi più avanti con l'eutettoide.

Nel paragrafo, dedicato alla nucleazione eterogenea allo stato solido, abbiamo visto (fig. 191) come la forma assunta dal germe dipendeva dai rapporti di coerenza, semicoerenza od incoerenza cristallografica che esso aveva con i 2 grani al bordo dei quali si sviluppava. Anche la crescita, e quindi la forma della nuova fase, è condizionata da questi rapporti. In più essa risente delle condizioni di sovrassaturazione della fase madre. Vediamo cosa significa la sovrassaturazione.



Fig. 198 - Nucleazione della ferrite aciculare o di Widmanstätten.

Se a causa di inerzie cinetiche inerenti al passaggio $\gamma \rightarrow \alpha$, accade che l'austenite giunge alla temperatura T_1 del grafico di fig. 197 senza che sia iniziata la trasformazione, essa viene a trovarsi in condizioni di metastabilità o di sovrassaturazione rispetto alla fase α . La sovrassaturazione è tanto più forte quanto più elevato è il sottoraffreddamento.

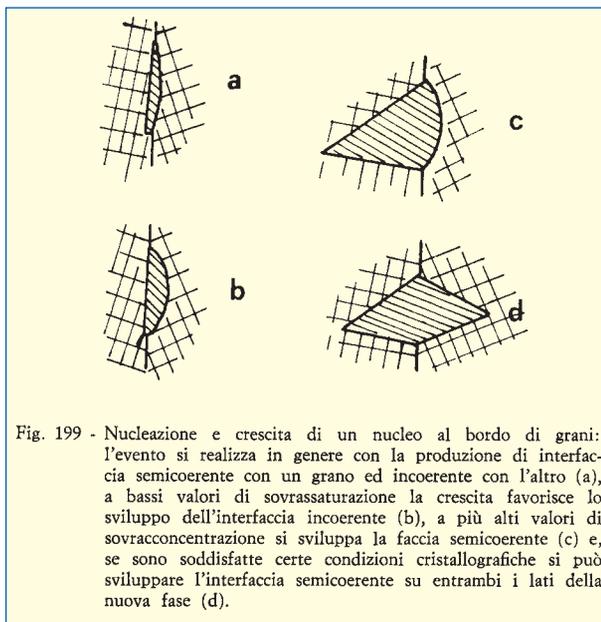
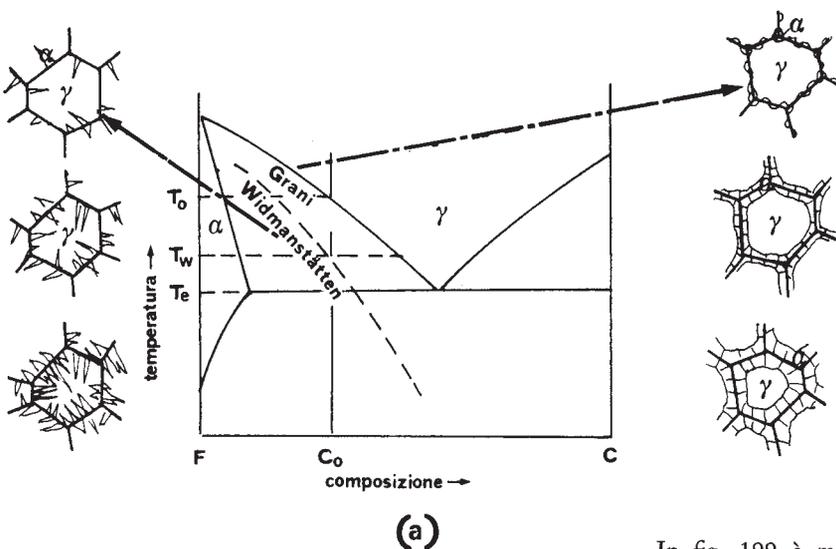
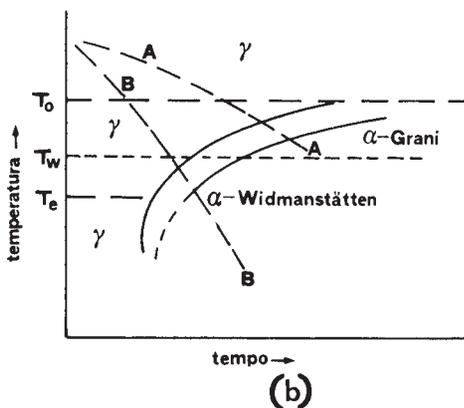


Fig. 199 - Nucleazione e crescita di un nucleo al bordo di grani: l'evento si realizza in genere con la produzione di interfaccia semicoerente con un grano ed incoerente con l'altro (a), a bassi valori di sovrassaturazione la crescita favorisce lo sviluppo dell'interfaccia incoerente (b), a più alti valori di sovracconcentrazione si sviluppa la faccia semicoerente (c) e, se sono soddisfatte certe condizioni cristallografiche si può sviluppare l'interfaccia semicoerente su entrambi i lati della nuova fase (d).



(a)



(b)

Fig. 200 - Sovrapposizione delle curve di fasi metastabili (aciculari) a quelle delle fasi di equilibrio (a). Schema di sviluppo della ferrite a grani e di quella ad aghi. Curve TTT della ferrite proeutettoide (b).

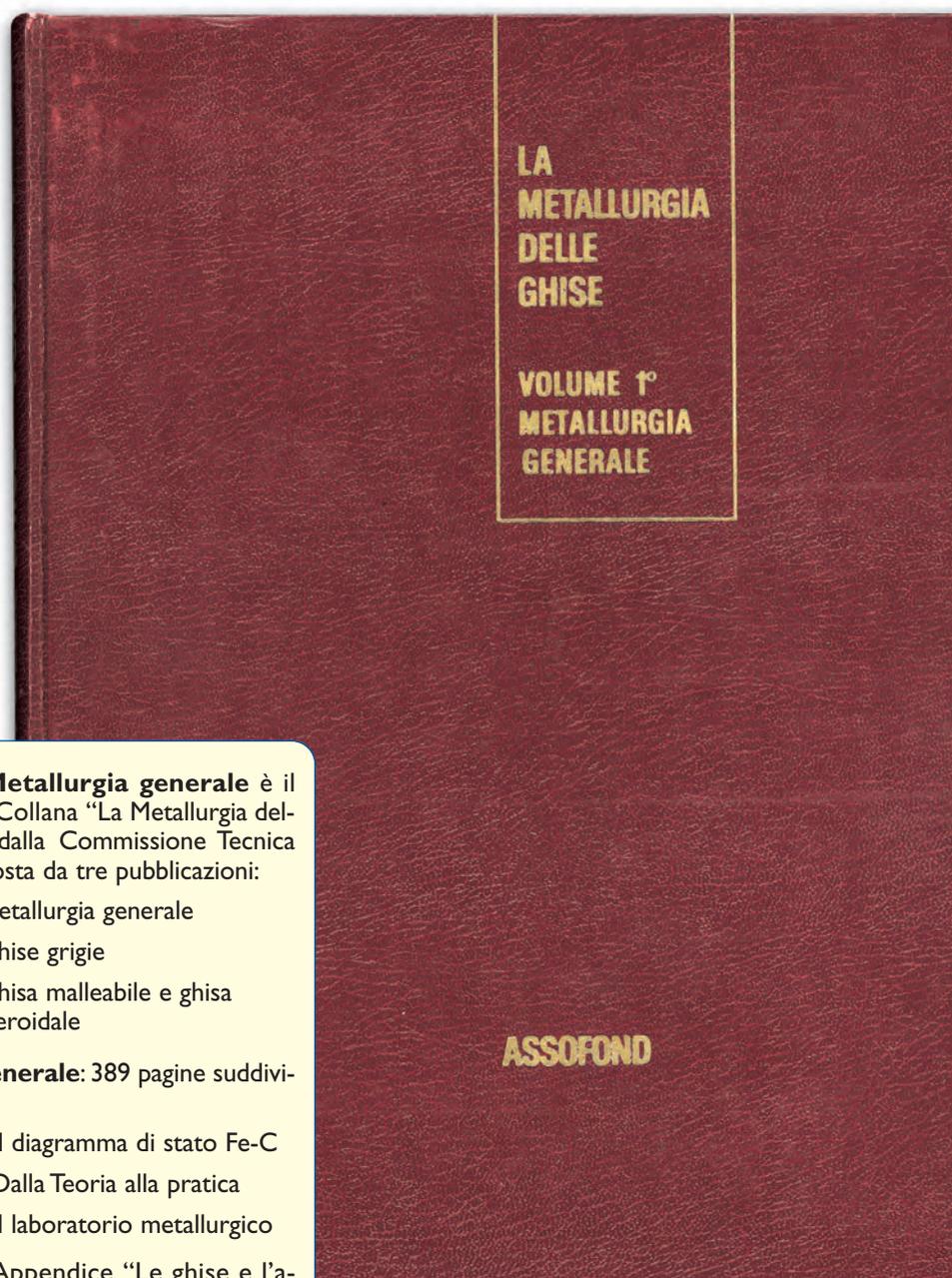
In fig. 199 è mostrato l'aspetto assunto durante la crescita di un nucleo semicoerente con un grano ed incoerente con l'altro (fig. 199a) quando aumenta la sovrassaturazione. Per bassi valori di sovrassaturazione (fig. 199b) il nucleo si sviluppa sotto forma di un grano compatto; per sottoraffreddamenti, e quindi sovrassaturazioni crescenti, si sviluppa a forma sempre più aciculare dalla parte del grano con il quale ha più coerenza (fig. 199c). Se la coerenza esiste nei confronti di entrambi i grani, si ha il caso di fig. 199d. Come si ricorderà, avevamo appunto che le forme di Widmanstätten erano caratterizzate da un'elevata similitudine cristallografica tra fase madre e fase figlia.

Questo da un punto di vista teorico. Da un punto di vista pratico abbiamo ciò che è schematizzato in fig. 200a. Se la trasformazione avviene con un sottoraffreddamento basso rispetto alla curva A_3 , abbiamo una scarsa sovrassaturazione ed una forma a grani della ferrite proeutettoide. Se la trasformazione avviene con un certo sottoraffreddamento (oltre T_w), abbiamo la struttura aciculare o di Widmanstätten.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Sedicesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

Se andiamo a trasportare queste cognizioni su un diagramma TTT (chiameremo così d'ora in poi le curve a C od a naso) (fig. 200b), vediamo che, se entriamo ed usciamo dalle curve di inizio e fine trasformazione al di sopra della temperatura T_w ($W =$ Widmanstätten), abbiamo la ferrite a grani compatti (curva A); se raffreddiamo più rapidamente (curva B), la trasformazione avviene al di sotto di T_w , in condizioni di maggior sovrassaturazione, e la ferrite assume l'aspetto aciculare.

Oltre alla velocità di raffreddamento anche la grossezza del grano favorisce l'occorrenza della struttura aciculare.

Come vedremo meglio più avanti, quando la struttura della matrice di un getto grezzo di fusione non ci soddisfa, possiamo fargli ripercorrere, con un successivo riscaldamento e raffreddamento, la trasformazione allo stato solido. Questa operazione prende il nome di trattamento termico.

Nel caso della ferrite proeutettoide abbiamo visto che si possono realizzare 2 tipi di strutture: quella a grani e quella aciculare. Potremo ottenere l'una o l'altra attraverso un trattamento termico, a seconda della velocità e del conseguente sottoraffreddamento con cui passeremo attraverso la trasformazione allo stato solido.

Innanzitutto scaldaremo il getto sino ad una temperatura che lo faccia tornare completamente austenitico (zona tratteggiata superiore ad A_3 in fig. 201) e quindi opereremo il raffreddamento che ci permetta di far avvenire la trasformazione al di sopra od al di sotto di T_w .

La conoscenza a priori delle curve TTT, per la composizione della lega in esame, permette appunto di determinare la velocità critica di raffreddamento al di sotto o al di sopra della quale far avvenire la trasformazione.

Ricordiamo che per gli acciai la ferrite aciculare è generalmente indesiderata, come brutta di colata, per i suoi effetti deleteri sulle proprietà meccaniche.

La trasformazione eutettoidica

Quando l'austenite, in parte (acciai ipoeutettoi) o completamente (acciai ipereutettoi e ghise), giunge

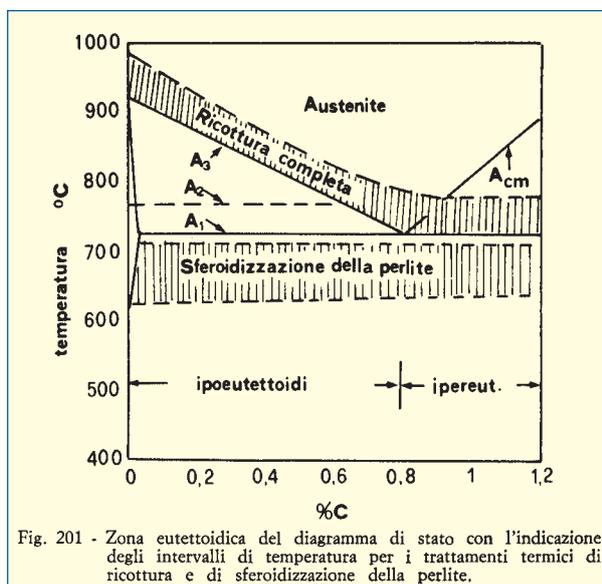


Fig. 201 - Zona eutettoidica del diagramma di stato con l'indicazione degli intervalli di temperatura per i trattamenti termici di ricottura e di sferoidizzazione della perlite.

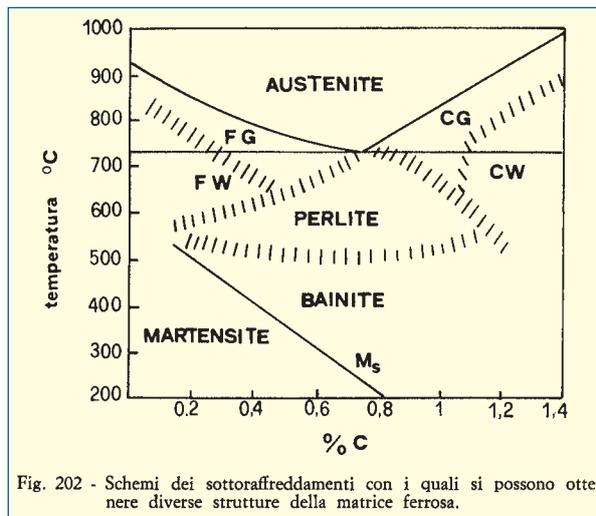


Fig. 202 - Schemi dei sottoraffreddamenti con i quali si possono ottenere diverse strutture della matrice ferrosa.

non trasformata e saturata in carbonio (punti S' e S) alla temperatura per la quale si deve realizzare il passaggio $\gamma \rightarrow \alpha$, accanto alla trasformazione allotropica del ferro si deve realizzare anche la precipitazione del carbonio che né austenite né ferrite possono tenere in soluzione. Da un'unica fase (γ) se ne formano 2: la trasformazione si chiama eutettoidica.

In fig. 196b abbiamo visto che, a seconda della temperatura di sottoraffreddamento, si hanno 5 diversi tipi di ghise. Analogamente succede per gli acciai. Dobbiamo arrivare a capire cosa accade, in maniera tale da poter riprodurre a nostro piacimento le condizioni per realizzare le durezze e le conseguenti caratteristiche meccaniche che più si addicono all'impiego dei nostri getti.

Nel caso dell'eutettico, se si ricorda, avevamo visto che a seconda del sottoraffreddamento potevamo ottenere 2 tipi di ghise: ghise bianche, ghise grigie.

Nel caso dell'eutettoide vedremo che al crescere del sottoraffreddamento potremo ottenere i seguenti 6 tipi di matrice ferrosa: ferritica, perlitica, perlitica fine (o troostitica), bainitica superiore, bainitica inferiore, martensitica.

Con l'aggiunta di qualche elemento potremo ottenere addirittura che l'austenite non subisca la trasformazione di fase, otterremo così una settima struttura: austenitica.

In fig. 202 è riportato lo schema dei sottoraffreddamenti in base ai quali si ottengono le diverse strutture della matrice ferrosa. Vediamo dunque in dettaglio come agisce il sottoraffreddamento sulla trasformazione eutettoidica.

Curve TTT isotermitiche

Per studiare l'effetto del sottoraffreddamento sulla trasformazione di fase allo stato solido, la maniera ideale è la seguente:

- Riscaldare tutta una serie di provette di ghisa sino alla temperatura di completa austenitizzazione.
- Preparare una quindicina di bagni di sali fusi, ciascuno stabilizzato ad una diversa temperatura compresa tra quella eutettoidica ideale, per quella composizione di ghisa, e la temperatura ambiente.
- Immergere rapidamente gruppi di 10 provette in ciascuno dei bagni di sali fusi, in maniera tale da

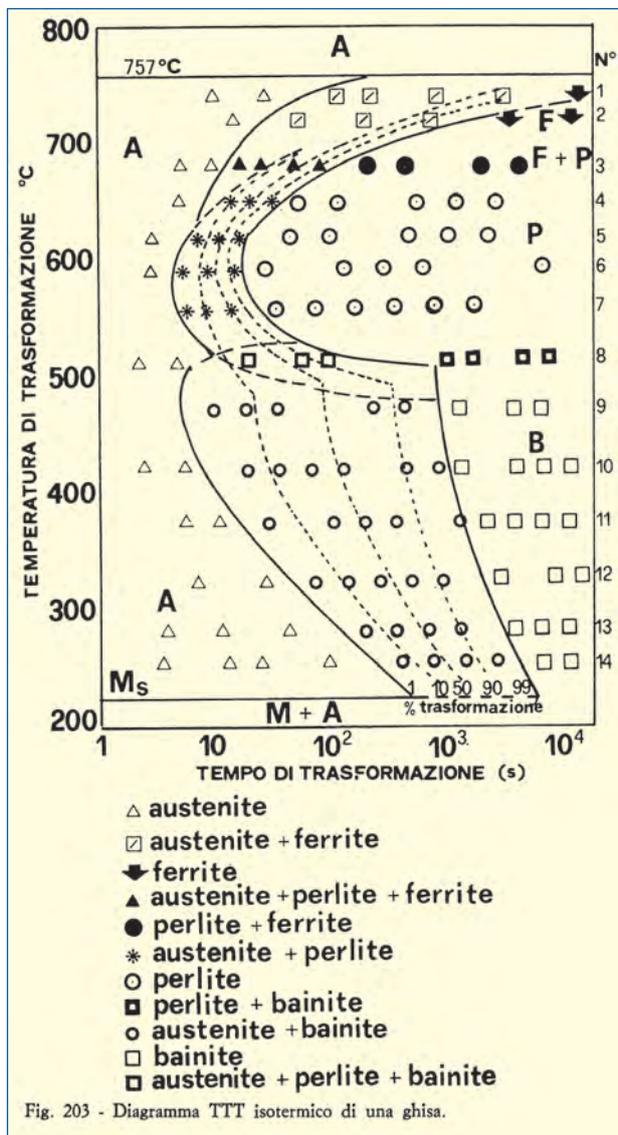


Fig. 203 - Diagramma TTT isotermico di una ghisa.

non far iniziare la trasformazione di fase prima che le provette non siano completamente immerse.

— Estrarre dai bagni di sali, a tempi successivi, un campione di ghisa alla volta e temprarlo in acqua in maniera da seguire, per controllo al microscopio, l'evolversi della trasformazione a temperatura costante.

In fig. 203 sono riportati i risultati di un simile lavoro sino a temperature superiori a 220 °C. Se si uniscono i punti aventi eguale grado di avanzamento della trasformazione (per esempio 1%, 50%, 90%, 99%), si ottengono le curve TTT per trasformazioni isotermeche (durante il passaggio di fase la temperatura non varia all'interno del bagno di sali fusi).

Vediamo come sono andate le trasformazioni alle varie temperature di sottoraffreddamento.

Temperature al di sopra di 700 °C

Un basso sottoraffreddamento rispetto alla temperatura eutettoidica termodinamica della ghisa in esame (757 °C nel caso di fig. 203), significa far avvenire la trasformazione eutettoidica a temperatura abbastanza

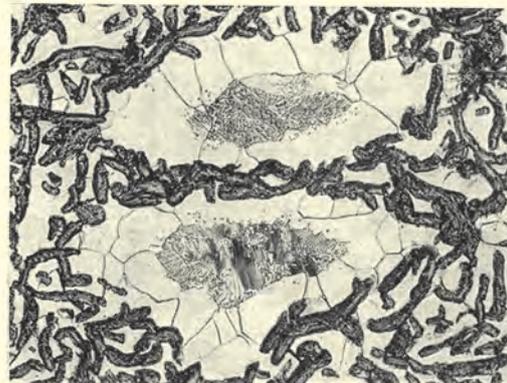


Fig. 204 - Esempio di ferritizzazione completa della matrice tranne che nelle zone più distanti dalle fibre di grafite.

elevata e quindi caratterizzata da una buona velocità di diffusione degli atomi e da una scarsa energia guida.

In queste condizioni gli atomi di carbonio, rifiutati dall'austenite che si va trasformando in ferrite, riescono a migrare facilmente e, se siamo in presenza di una ghisa grigia, possono precipitare sulle lamelle di grafite.

La trasformazione eutettoidica può realizzarsi così secondo i dettami della termodinamica:



La ghisa sarà completamente ferritica (fig. 15).

Perché si realizzi la trasformazione eutettoidica stabile, oltre alla temperatura, gioca un ruolo fondamentale anche la distanza esistente tra le lamelle di grafite. È probabile che, nel caso di lamelle molto distanziate, il carbonio proveniente dalle porzioni più distanti di austenite, pur in condizioni di buona velocità di diffusione, non sia in grado di intraprendere il lungo viaggio. In fig. 204 è riportato un esempio di ferritizzazione completa della matrice, tranne che nelle zone, al centro delle dendriti, che si trovano più lontane da particelle di grafite. In queste zone si ha la trasformazione eutettoidica metastabile che porta alla formazione di perlite ($\alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$). In fig. 205 è riportato un esempio di matrice ferritica nei punti in cui le lamelle di grafite sono ravvicinate e matrice perlitica dove le lamelle sono più grandi e distanti le une dalle altre.

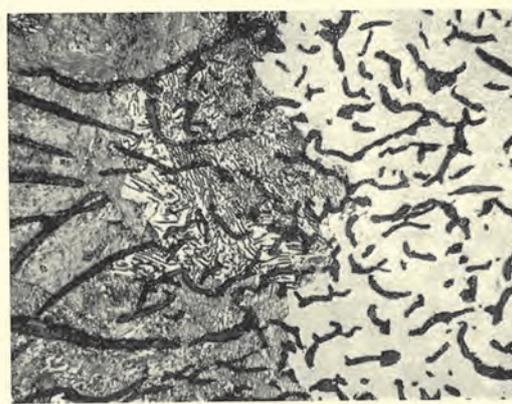


Fig. 205 - Passaggio ferrite-perlite al crescere della distanza tra le lamelle di grafite.

Temperature comprese tra 500 °C e 700 °C

Mano a mano che discende la temperatura, aumenta l'energia guida della trasformazione di fase (si riduce anche il tempo di trasformazione) e diminuisce la diffusione degli atomi di carbonio: la trasformazione eutetoidica diventa sempre più di tipo perlitico. Ovviamente il passaggio dalla matrice completamente ferritica alla matrice completamente perlitica non è netto, per cui si passa per una zona di temperature intermedie in corrispondenza delle quali si ha una matrice mista ferrito-perlitica.

In fig. 206 è riportato l'andamento della durezza in funzione della temperatura alla quale avviene la trasformazione di stato. Si può notare che dai valori di durezza classici della ferrite (100 ÷ 140 HB) si passa gradualmente a quelli della perlite (190 ÷ 250 HB), quando la temperatura di sottoraffreddamento va aumentando.

La perlite deve il suo nome all'aspetto che essa presentò, perlaceo, ai primi metallografi che la osservarono. È un aggregato, in genere lamellare, di ferrite e cementite che si forma dall'austenite satura in carbonio.

A seconda della forma assunta dalla perlite, possono variare le caratteristiche meccaniche delle ghise. Vediamo dunque come viene a realizzarsi l'assetto della ferrite e della cementite nella perlite.

La nucleazione avviene per lo più ai bordi di giunzione dei grani della fase madre austenite. L'agente nucleante per gli acciai può essere sia la ferrite proeutetoidica che la cementite secondaria ipereutetoidica. Nelle ghise grigie, benché siano leghe ipereutetoidiche, può mancare la cementite secondaria. In genere, quindi, dovrà formarsi un nucleo di una delle 2 fasi, proprio alla temperatura eutetoidica. Sembra che, ad avviare la trasformazione, sia generalmente un nucleo di cementite, come schematizzato in fig. 207a. Dopo la nucleazione della cementite, l'austenite diviene sovrassatura in ferrite, la cui nucleazione è così agevolata da una sempre più forte ener-

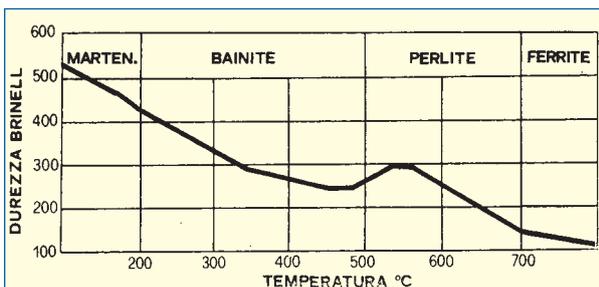


Fig. 206 - Variazione della durezza in funzione del tipo di matrice ferrosa ottenuta alle diverse temperature di trasformazione.

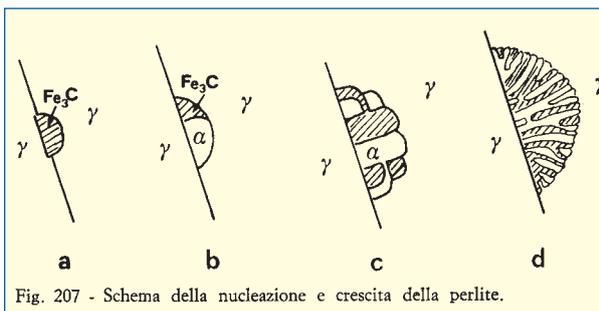


Fig. 207 - Schema della nucleazione e crescita della perlite.

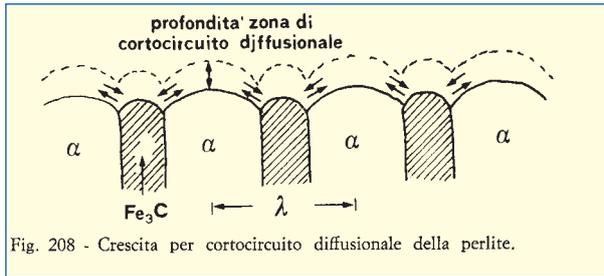


Fig. 208 - Crescita per cortocircuito diffusionale della perlite.

gia libera guida. In fig. 207b si ha la formazione del nucleo di ferrite. A questo punto può procedere la trasformazione perlitica.

La crescita della perlite porta generalmente ad una struttura lamellare dell'eutettoide. Più raramente si ha una struttura fibrosa od una struttura granulare.

La struttura lamellare, che cresce con il meccanismo di *cortocircuito* diffusionale (fig. 208), è caratterizzata essenzialmente da un parametro: la distanza interlamellare. Quanto più è limitato lo spazio esistente tra le lamelle di una fase, tanto più è fine la struttura della matrice perlitica. La distanza interlamellare (λ) (fig. 208) è pari alla distanza esistente tra i centri di 2 lamelle contigue della stessa fase.

La distanza interlamellare, e quindi il grado di finezza della perlite, è tanto minore quanto più è elevata la velocità di crescita R dell'eutettoide. Nelle leghe ferro-carbonio si ha:

$$\lambda^{2.7} \cdot R = \text{costante}$$

Mano a mano che il sottoraffreddamento aumenta, la trasformazione perlitica si comporta sempre più come una molla che, via via compressa, è improvvisamente liberata: aumenta la velocità di trasformazione e, quindi, la finezza delle lamelle.

Con la finezza delle lamelle migliora la resistenza a trazione ed aumenta la durezza (fig. 206, fino a 550 °C), diminuisce però la possibilità di risolverle al microscopio ottico. Ad un certo punto quindi la perlite, per quanto si ingrandisca otticamente, compare come un ammasso scuro apparentemente non più costituito da lamelle ed avente l'aspetto a petali di un fiore (fig. 209). Il microscopio elettronico ha dimostrato (fig. 210) che questa struttura è ancora lamellare, e quindi perlitica, per cui si è concluso che si ingannavano quei microscopisti ottici che la ritennero una diversa fase ed alla quale avevano dato il nome di *troostite*. Per non fare torto a nessuno, noi useremo il nome di troostite per definire una perlite molto fine.

Temperature comprese tra 200 °C e 500 °C

In fig. 203, in corrispondenza di 500 °C circa si ha un minimo di velocità di nucleazione e l'inizio di una nuova curva a C relativa ad una diversa conformazione assunta dall'eutettoide: la *bainite*. In fig. 211a, b, c è schematizzato l'accavallarsi più o meno marcato, a seconda della composizione, delle curve a C della perlite e della bainite.

All'abbassarsi della temperatura alla quale avviene la trasformazione eutetoidica, succede quanto abbiamo visto per la ferrite proeutetoidica: aumenta la sovrassaturazione e la ferrite passa alla forma aciculare o di Widmanstätten. La comparsa della bainite è dovuta appunto alla forma aciculare della ferrite eutetoidica, quando

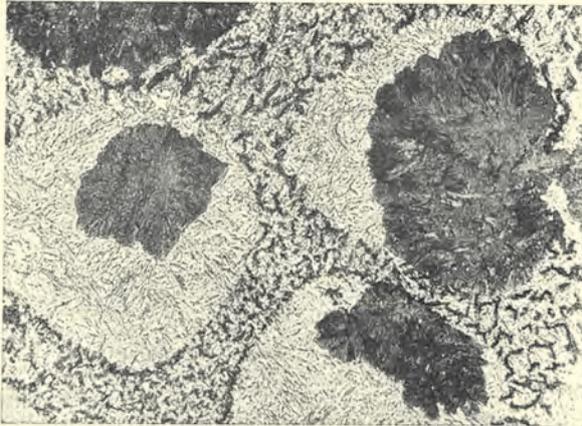


Fig. 209 - Troostite al microscopio ottico. x 200

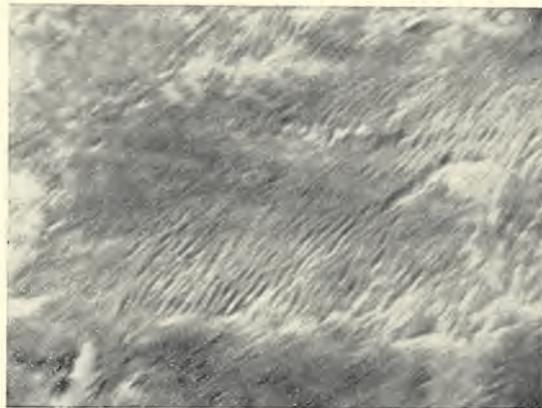


Fig. 210 - Troostite al microscopio elettronico. x 5000



Fig. 212 - Bainite superiore. x 1000

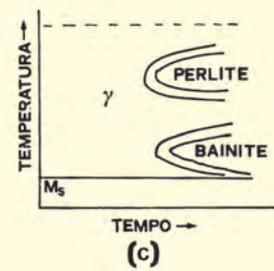
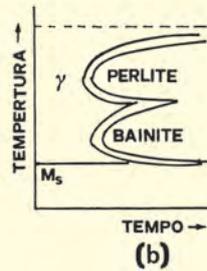
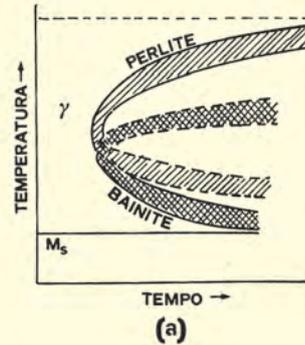
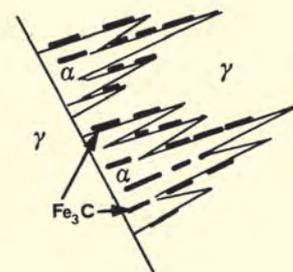


Fig. 211 - Tipi di curve TTT di ghise diversamente legate con diversi andamenti del naso perlitico e di quello bainitico.

essa si separa dall'austenite sovrassatura al di sotto di circa 500 °C. Aumenta la durezza ed il carico di rottura (45 ÷ 55 kg/mm²) delle ghise.

La bainite, a seconda della temperatura alla quale avviene la sua formazione, ha un aspetto metallografico così differente da essere distinta in 2 tipi: *bainite superiore* (quella formatasi nelle zone più vicine a 500 °C) e *bainite inferiore* (quella formatasi nelle zone più vicine a 200 °C).



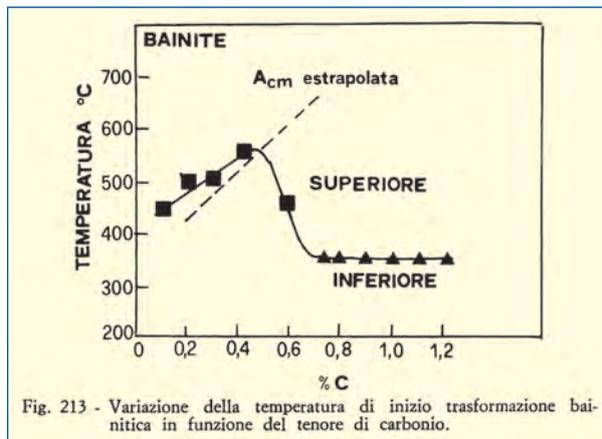


Fig. 213 - Variazione della temperatura di inizio trasformazione bainitica in funzione del tenore di carbonio.

- **Bainite superiore:** la bainite, come la perlite, è costituita da ferrite e cementite, ma con un arrangiamento diverso da quello lamellare. Il primo a nuclearsi, sul bordo di un grano od all'interno della fase madre austenite, è un ago di ferrite. Nell'austenite adiacente alla ferrite si realizza un arricchimento in carbonio che permette la nucleazione e crescita della cementite (fig. 212). Questo tipo di bainite si sviluppa per successive nucleazioni laterali ed il meccanismo guida è ancora la diffusione. Nella perlite, la ferrite e la cementite avevano un rapporto di orientamento con l'austenite del grano dal quale era partita la nucleazione, nella bainite hanno un orientamento rispetto al grano di austenite entro il quale crescono.
- **Bainite inferiore:** all'abbassarsi della temperatura diminuisce ulteriormente la possibilità di diffusione degli atomi e la trasformazione di fase comincia a diventare parzialmente militare (od a scatto). La temperatura alla quale si passa dalla bainite superiore alla bainite inferiore è funzione del tenore di carbonio sino alla concentrazione eutettoidica, poi rimane costante (fig. 213).

Gli aghi di ferrite, a causa della diminuita diffusione del carbonio, sono più sottili e la struttura complessiva della bainite inferiore è più fine di quella della bainite superiore.

In fig. 214 è mostrato l'aspetto della bainite inferiore. Il carburo Fe₃C non si nuclea e cresce a lato dell'ago di ferrite, ma con un angolo rispetto ad esso di circa 60°.

Temperature al di sotto di 200 °C

Al di sotto di una certa temperatura, indicata con M_s (martensite start) e variabile in funzione della composizione della ghisa, la diffusione degli atomi si arresta. I riadattamenti strutturali si realizzano solo per scatto dei piani reticolari. La trasformazione procede alla velocità del suono per un grado di completezza che è funzione solo della temperatura.

Nelle leghe ferro-carbonio, l'impossibilità di diffondere per gli atomi di carbonio porta alla realizzazione di un ferro α che contiene nel suo reticolo tutto il carbonio che aveva l'austenite. Il reticolo cubico a corpo centrato del ferro α, per ospitare tutto questo carbonio di sovrassaturazione, si deforma sino ad assumere un aspetto tetragonale a corpo centrato (fig. 215) al quale è dato il nome di *martensite*.

La trasformazione martensitica non avviene in un tempo definito, ma istantaneamente, e quindi non è più descrivibile da una curva a C sul diagramma TTT. Il suo progredire dipende solo dalla temperatura al di sotto di M_s alla quale si è giunti con la tempra. In fig. 216 sono riportate le curve M_s (inizio trasformazione martensitica), M₅₀ (50% di austenite trasformata), e M_F (fine della trasformazione martensitica). Accade quindi spesso che la martensite è associata ad una porzione di austenite non trasformata. Se dopo un arresto a temperature comprese tra M_s e M_F si riprende a raffreddare, la trasformazione martensitica non è facile che si inneschi nuovamente, per cui parte dell'austenite resta intrasformata.

La martensite ha una struttura prettamente lenticolare e ad aghi (fig. 217), si distingue dalla bainite per l'as-

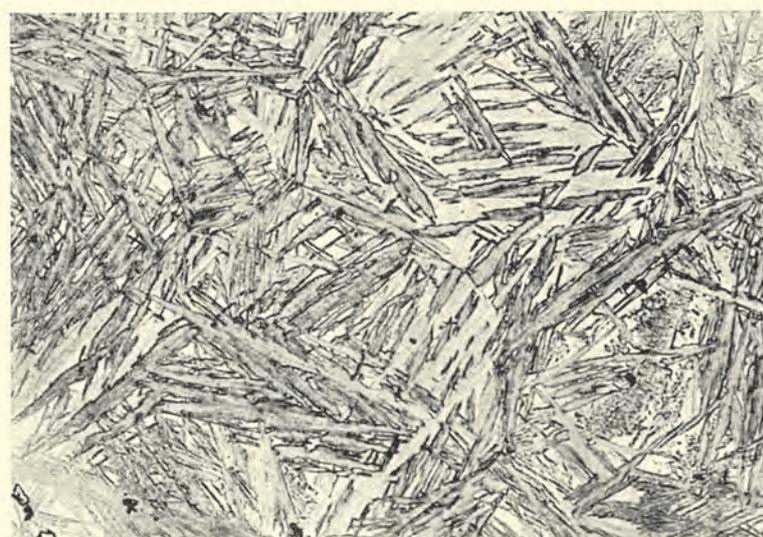
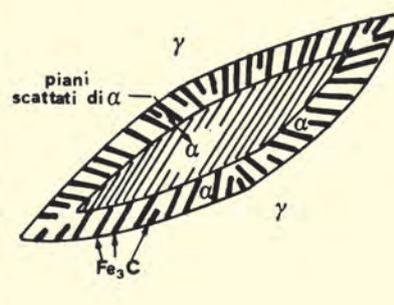
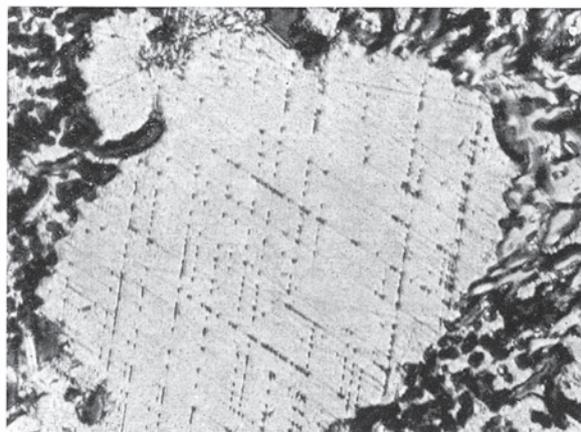
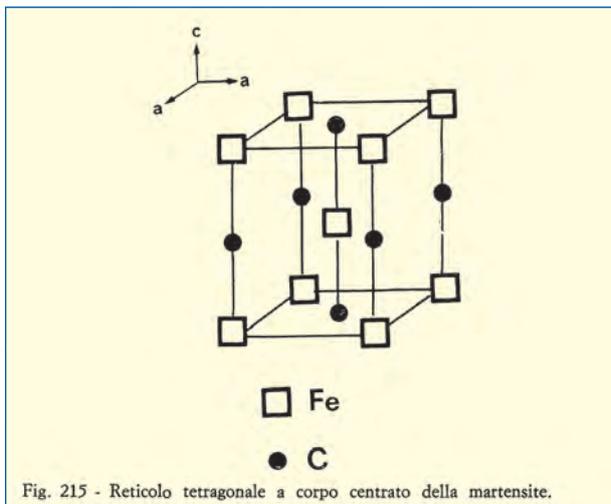


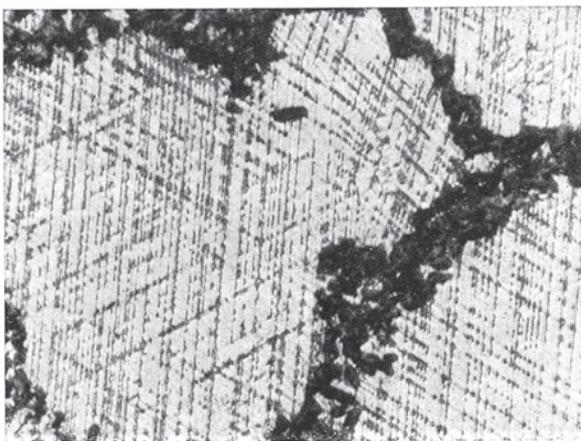
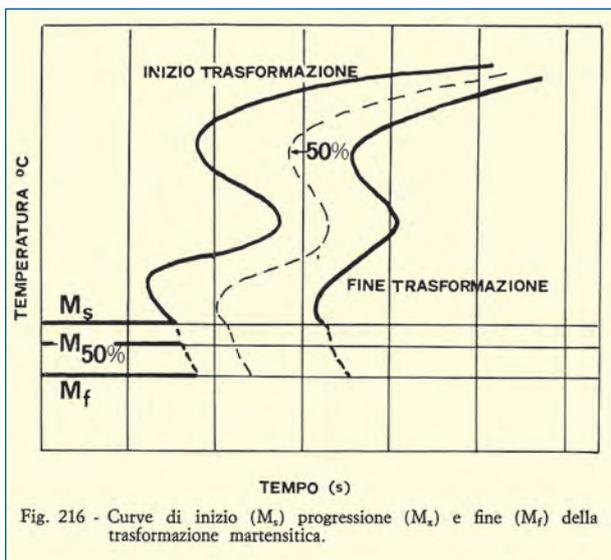
Fig. 214 - Bainite inferiore.

x 1000





a x 1000



b x 1000

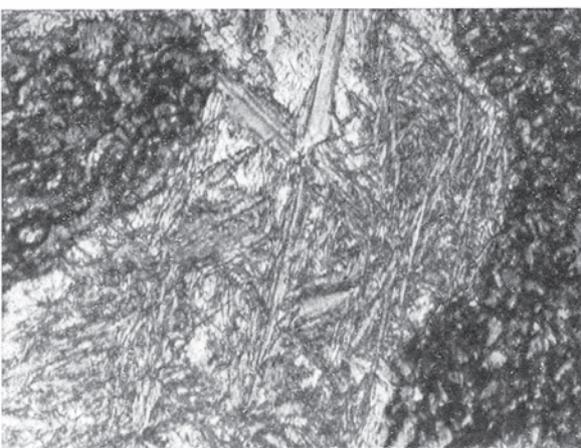
senza di precipitati di cementite o per la durezza (la bainite è al di sotto dei 350 HB, la martensite al di sopra).

In fig. 218 è mostrato l'incremento di durezza che si ha quando si passa dalla matrice bainitica a quella martensitica.

Come vedremo in seguito, la martensite ottenuta per tempra diretta è estremamente dura e fragile, per cui è necessario sottoporla ad un trattamento termico (rinvenimento) che ne metta in risalto le migliori qualità. Con il rinvenimento si ha una parziale precipitazione del carbonio che distorce il reticolo della martensite. Più è alta la temperatura di rinvenimento (fig. 219) e più è marcata la diminuzione della durezza.

Le curve TTT continue

Il diagramma TTT di fig. 203 è stato ottenuto attraverso lo studio di trasformazioni isoterme. Si tempra sino ad una determinata temperatura (quella del bagno di sali fusi) e si faceva avvenire la trasformazione a temperatura costante. Il processo prende il nome di tempra isoterma ed a questo tipo di pratica industriale si riferiscono le curve TTT isoterme.



c x 1000

Fig. 217 - Cinetica della formazione di martensite, dal progressivo scatto a 120° dei piani reticolari dell'austenite sovrassatura (a, b), alla formazione di aghi di martensite.

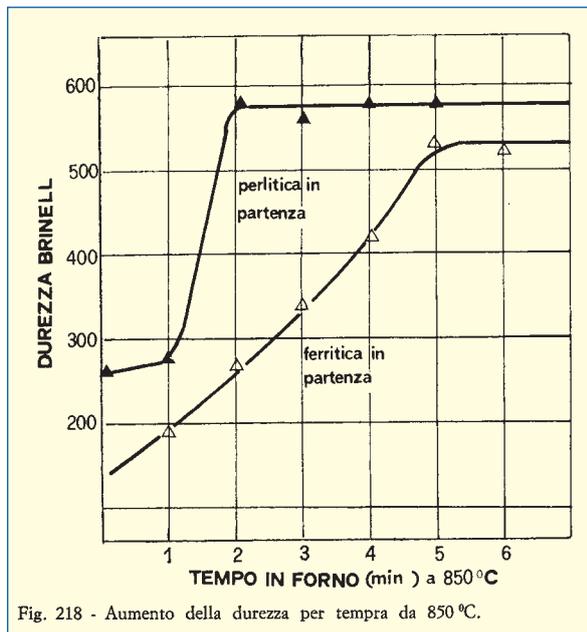


Fig. 218 - Aumento della durezza per tempra da 850°C.

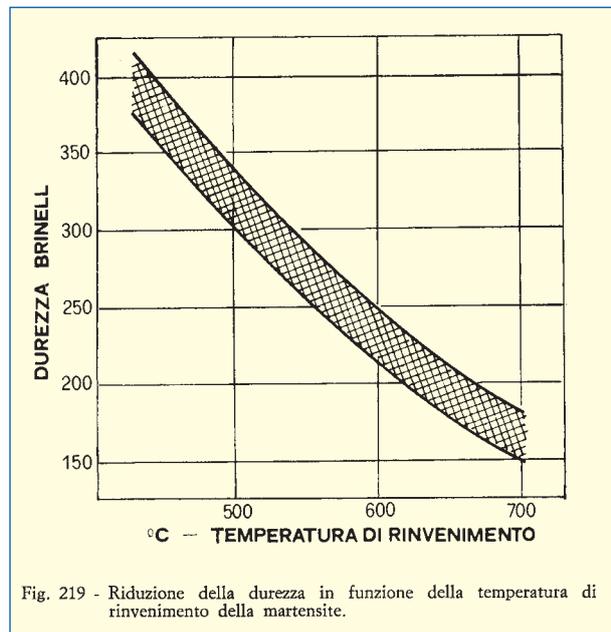


Fig. 219 - Riduzione della durezza in funzione della temperatura di rinvenimento della martensite.

Spesso però la tempra avviene per raffreddamento continuo in mezzi che si trovano più o meno alla temperatura ambiente. Per questa ragione le curve di raffreddamento non si arrestano ad una determinata temperatura, ma continuano a scendere in maniera continua, a meno della diminuzione di pendenza in corrispondenza dell'emissione del calore latente di trasformazione di fase.

In fig. 220 è riportato un esempio di curva TTT continua. Come si può notare, le curve di inizio e fine trasformazione sono disposte in maniera leggermente diversa rispetto a quelle dei diagrammi TTT isotermi. Ciò dipende dal fatto che l'inizio e la fine trasformazione ora non sono più su una linea orizzontale, ma su una linea inclinata, per una stessa curva di raffreddamento.

Per gli acciai, le curve TTT continue sono una realtà per tutta una serie di composizioni. È possibile così scegliere il mezzo temprante meno drastico che permetta di far avvenire il raffreddamento in condizioni tali da ottenere la trasformazione desiderata. Se si vuole, ad esempio, ottenere la martensite, bisognerà scegliere la curva di raffreddamento consentita dal mezzo temprante che non faccia incontrare un naso perlitico o bainitico prima di aver raggiunto M_s .

Per le ghise questo lavoro non è stato ancora raccolto in pubblicazioni complete, per cui chi volesse conoscere i dati relativi alla temprabilità di una sua lega dovrebbe ricorrere ad un test di tempra standardizzato, il più noto dei quali è quello di Jominy.

Misura della temprabilità con la prova di Jominy

Un tondino di ghisa, temprato in acqua od in altro mezzo temprante, non seguirà in tutta la sua massa la stessa legge di raffreddamento, soprattutto se il suo diametro è grande. All'esterno il raffreddamento sarà più rapido, all'interno meno.

Per ogni composizione di ghisa esisterà comunque un diametro ideale, riferito ad un mezzo di capacità temprante, infinita, tale che in tutta la massa del tondo la tempra, e quindi la durezza, è omogenea.

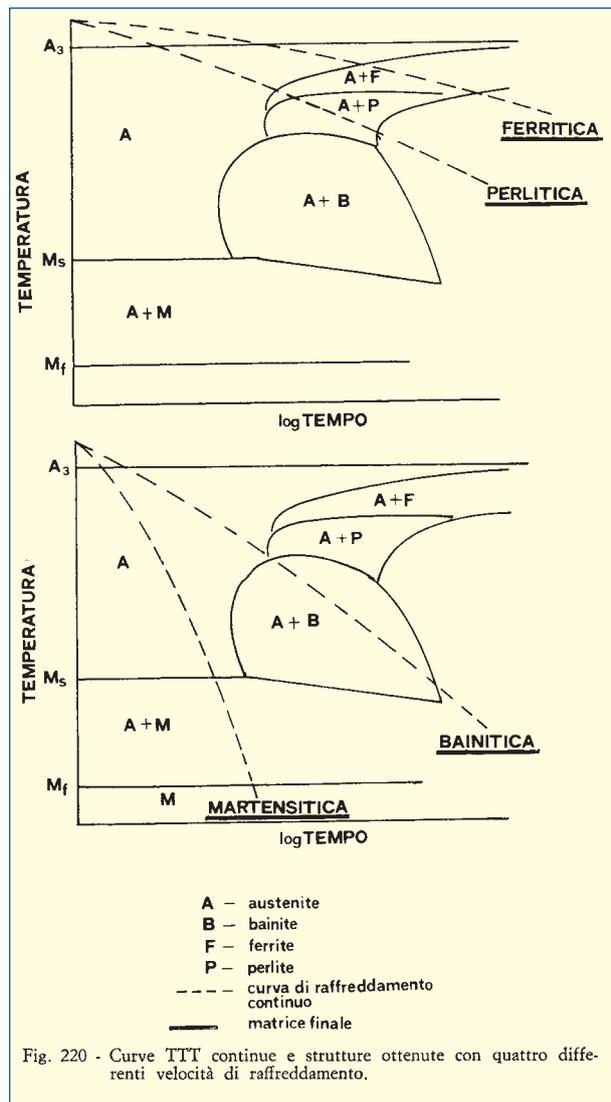


Fig. 220 - Curve TTT continue e strutture ottenute con quattro differenti velocità di raffreddamento.

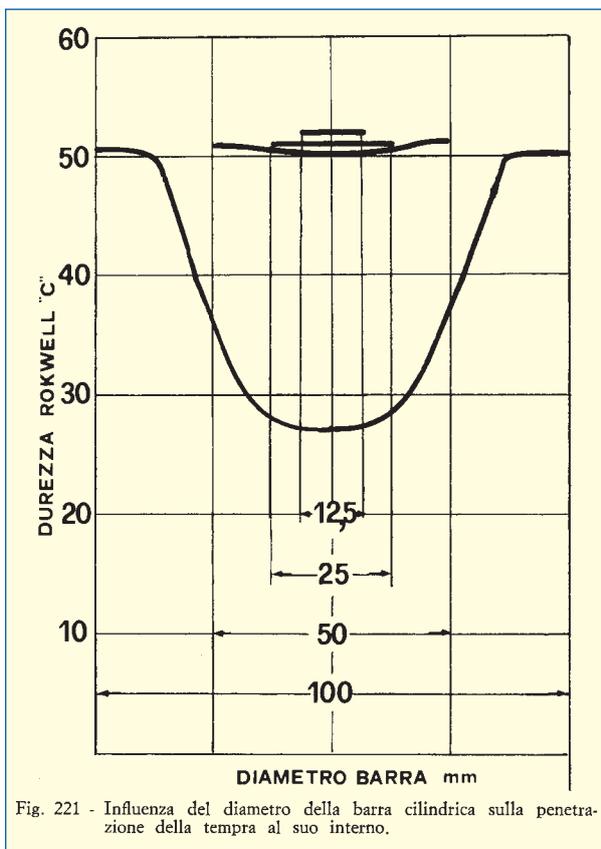


Fig. 221 - Influenza del diametro della barra cilindrica sulla penetrazione della tempra al suo interno.

In fig. 221 è riportato un esempio di determinazione di durezza lungo il diametro di un provino di ghisa grigia (3% C, 2% Si, 0,8% Mn) temprato in superficie a velocità infinita. Come si vede, in questo caso il diametro ideale è pari a 25 mm. Oltre il diametro ideale la durezza, e quindi la tempra martensitica, non è più omogenea. Il diametro ideale è, dunque, una misura della capacità a prendere tempra da parte di una ghisa di una determinata composizione. Quanto più è elevato il diametro ideale, tanto più elevata è la temprabilità della ghisa.

La prova Jominy è un test che permette di valutare il diametro ideale. Essa consiste nel raffreddamento frontale di un cilindretto di ghisa portato alla temperatura di completa austenitizzazione (fig. 222), investito ad una estremità da un getto d'acqua (Norma UNI 3150), in maniera tale da riprodurre all'interno di esso tutta una serie di velocità di raffreddamento decrescenti.

Le durezze a fine prova vengono determinate a distanze di 1,5 mm le une dalle altre lungo l'asse verticale, a partire dalla superficie raffreddata.

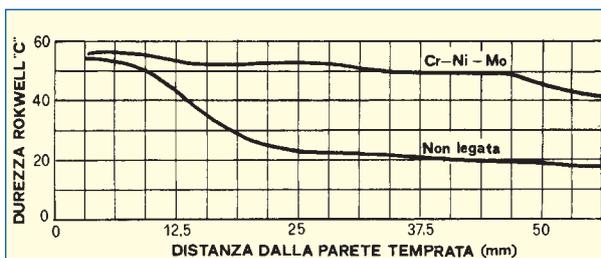


Fig. 223 - Tipiche curve di durezza in una provetta Jominy per una ghisa legata e per una ghisa non legata.

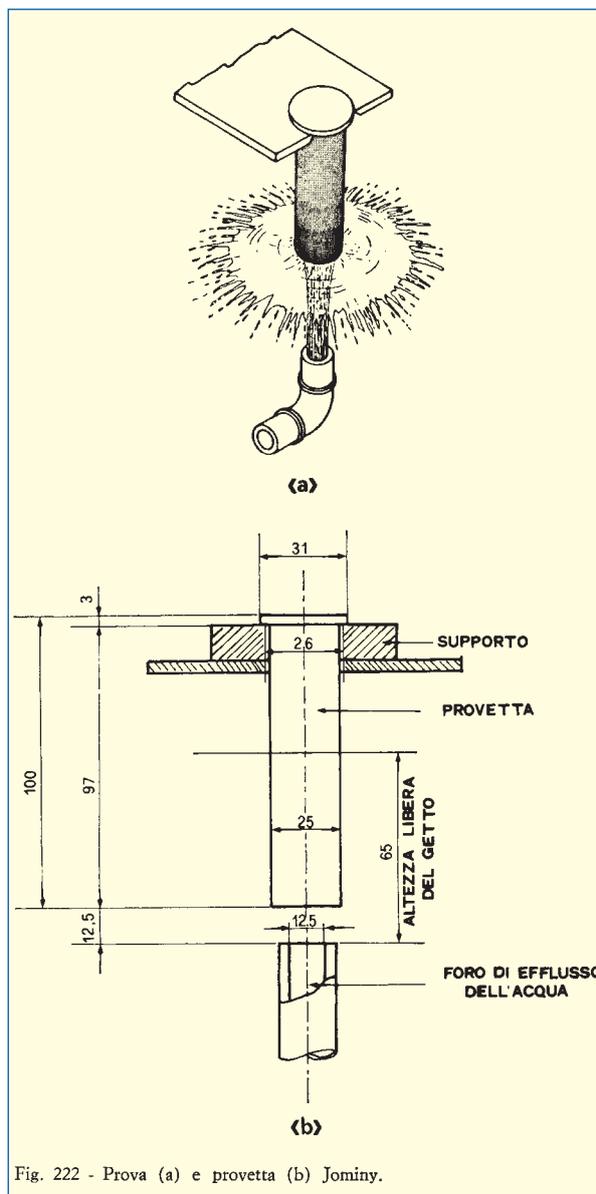


Fig. 222 - Prova (a) e provetta (b) Jominy.

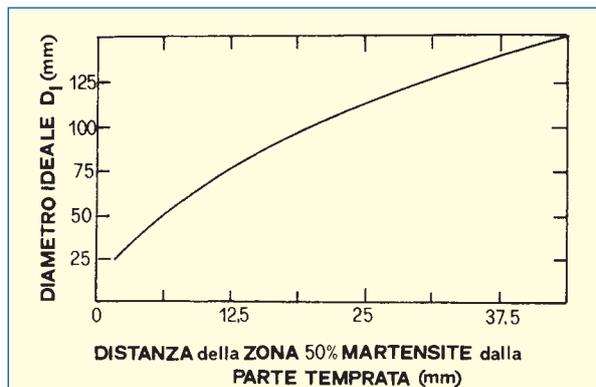


Fig. 224 - Relazione tra la distanza alla quale corrisponde nella provetta Jominy il 50% di martensite ed il diametro critico.

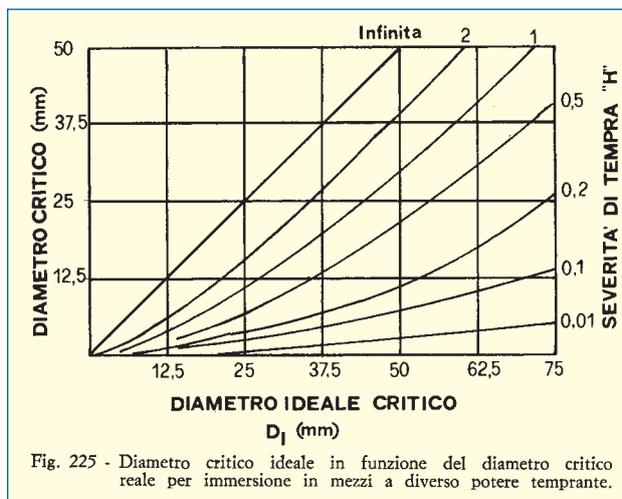


Fig. 225 - Diametro critico ideale in funzione del diametro critico reale per immersione in mezzi a diverso potere temprante.

In fig. 223 è riportato un esempio di curva di temprabilità per 2 ghise grigie, una comune e l'altra legata.

Per il passaggio dalla curva Jominy al diametro ideale si può usare il grafico di fig. 224.

Nel caso che il mezzo temprante non sia ideale (potere temprante infinito), ma reale (potere temprante finito), si può passare dal diametro ideale a quello attuale attraverso il grafico di fig. 225, sul quale sono riportate le curve relative a mezzi tempranti più ($H > 1$) o meno ($H < 1$) severi dell'acqua ($H = 1$). I valori dei fattori tempranti H sono riportati in tab. XIX per i più comuni mezzi tempranti.

Tabella XIX - Severità (H) dei mezzi di tempra (acqua a $20^\circ\text{C} = 1$).

Sostanza	H
Soluzione acquosa di cloruro di litio (10%) .	2,07
Soluzione acquosa di nitrato sodico (10%) .	2,06
Soluzione acquosa di cloruro sodico (10%) .	1,96
Soluzione acquosa di acido solforico (10%) .	1,38
Acqua a 0°C	1,06
Acqua a 20°C	1,00
Mercurio a 20°C	0,78
Lega stagno-cadmio (30 ÷ 70) a 180°C . .	0,77
Acqua a 25°C	0,72
Olio di semi di ravizzone	0,30
Olio n° 6	0,27
Olio P20	0,23
Glicerina	0,20
Olio 20204	0,20
Acqua a 50°C	0,17
Olio 25441	0,16
Olio 14530	0,14
Emulsione acquosa di olio (10%)	0,11
Acqua saponata	0,077
Tetracloruro di carbonio	0,055
Idrogeno	0,050
Acqua a 75°C	0,047
Acqua a 100°C	0,044
Aria liquida	0,039
Aria	0,028
Vuoto	0,011

Trasformazioni allo stato solido e composizione

Abbiamo visto che, a seconda della temperatura alla quale si effettua la trasformazione eutetoidica, la struttura della matrice ferrosa assume forme e caratteristiche diverse.

In un apposito paragrafo riassumeremo le caratteristiche generali delle diverse famiglie di ghise, anticipando che per le matrici più sofisticate (bainitiche e martensitiche) si potranno trovare indicazioni complete nel Volume dedicato alle ghise speciali.

In questo paragrafo cercheremo di considerare la logica secondo la quale, con l'aggiunta di alcuni elementi, si possa influenzare la struttura della matrice ferrosa.

Abbiamo visto che le trasformazioni allo stato solido sono condizionate dall'energia libera guida e dalla diffusione degli atomi. Più esattamente, sull'energia libera guida agisce la differenza tra la temperatura ideale e la temperatura reale di trasformazione (sottoraffreddamento); sulla diffusione agisce la temperatura in valore assoluto.

Nelle leghe Fe-C ottenevamo più basse temperature di trasformazione unicamente aumentando la velocità di raffreddamento. Quando alla lega binaria andiamo ad aggiungere altri elementi, potremo ottenere innalzamenti od abbassamenti della temperatura ideale di trasformazione, rispetto al valore di 738°C . Gli elementi, che innalzano la temperatura eutetoidica ideale, allargano il campo di esistenza del ferro α (alfageni) e consentono alla trasformazione di realizzarsi in condizioni migliori di diffusione. Gli elementi che abbassano la temperatura eutetoidica ideale allargano il campo di esistenza del ferro γ (gammageni) e costringono la trasformazione a realizzarsi in condizioni di più difficoltosa diffusione degli atomi e quindi in condizioni per le quali la tempra è più facile.

Accanto a questa azione termodinamica, gli elementi aggiunti ne svolgono anche una cinetica, ostacolando i movimenti degli atomi di carbonio.

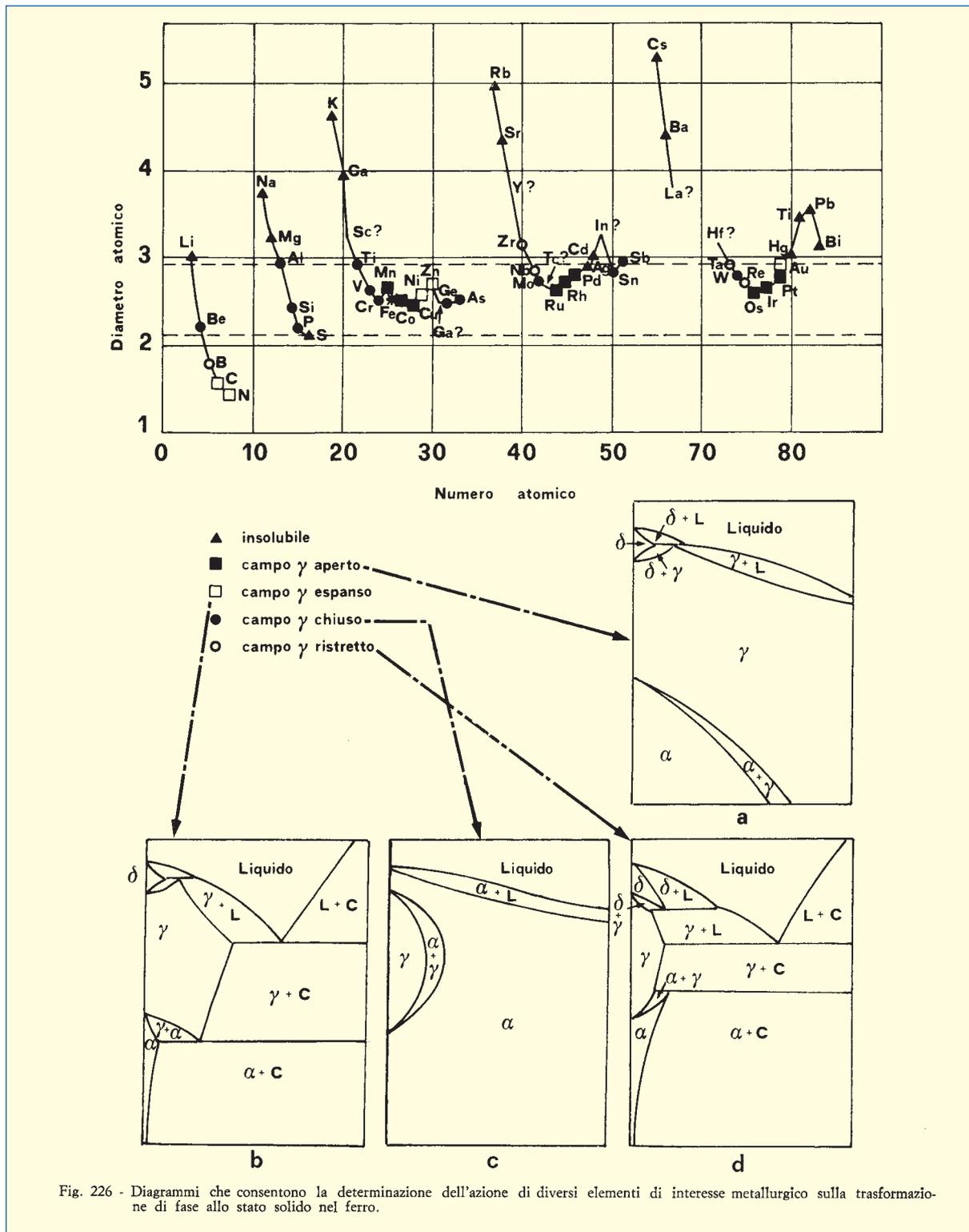
Iniziamo a considerare l'azione di ogni elemento di interesse metallurgico sulla temperatura di trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Abbiamo visto, nella parte del capitolo riguardante *La mappa*, che il ferro a $911,5^\circ\text{C}$ subisce una trasformazione allotropica. Grazie alla solubilità interstiziale, abbiamo che il carbonio consente l'esistenza di una ben definita regione in cui è stabile la sua soluzione solida con il ferro γ (austenite). Ciò comporta tra l'altro un abbassamento della temperatura di trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ sino a 738°C .

Dobbiamo, quindi, considerare per ogni elemento quali sono le condizioni che permettono il crearsi di soluzioni solide con il ferro ed il modificarsi della temperatura di trasformazione.

Come abbiamo visto in precedenza, il ferro può sciogliere nel suo reticolo atomi estranei sia in modo interstiziale (se il diametro atomico dell'elemento aggiunto è molto piccolo), sia per sostituzione (se la differenza tra il diametro atomico del ferro e quello dell'elemento aggiunto non supera il 15%).

In fig. 226 è riportato un diagramma fondamentale per prevedere l'azione dei vari elementi in lega sulla trasformazione allo stato solido del ferro.



Sul diagramma principale sono riportati i diametri atomici degli elementi del sistema periodico che hanno un interesse metallurgico. Le 2 linee tratteggiate orizzontali indicano le zone del diagramma in cui rientrano gli elementi con diametro atomico compreso nel $\pm 15\%$ del diametro atomico del ferro. Sono questi gli elementi che danno una soluzione solida per sostituzione. In base alla

leggenda, riportata in calce al grafico principale, si può vedere che tutti gli elementi che sono al di fuori delle 2 linee tratteggiate sono praticamente insolubili nel ferro, per sostituzione. Di questi elementi, solo quelli con diametro atomico molto piccolo (B, C, N,) sofferiscono alla mancanza di solubilità per sostituzione con una solubilità interstiziale.

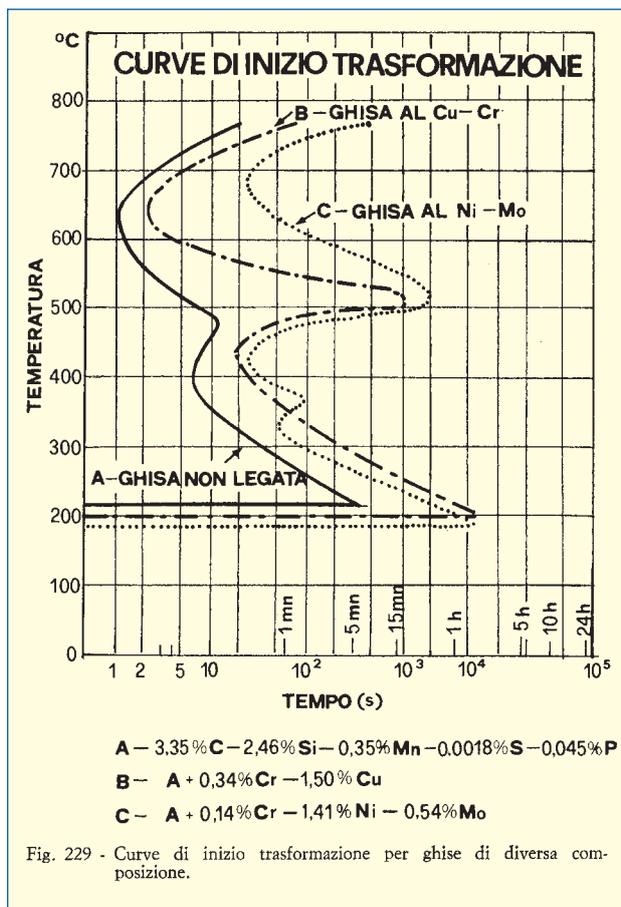


Fig. 229 - Curve di inizio trasformazione per ghise di diversa composizione.

Un esempio di come l'aggiunta di alcuni elementi possa agire sulla trasformazione allo stato solido è riportato in fig. 229. Come si può notare, l'aggiunta di rame e cromo deprime il naso bainitico di più di quanto non faccia per quello perlitico. Si ottiene, quindi, più facilmente l'avvio della trasformazione perlitica. Nichel e molibdeno, al contrario, spingono indietro la trasformazione perlitica rispetto a quella bainitica, rendendone più agevole, a parità di velocità di raffreddamento, l'ottenimento.

La logica dei trattamenti termici

La cosa più importante che abbiamo dedotto dalla lettura di questa parte del Capitolo riguardante *Le crisi* è stata la constatazione che il tipo di matrice ferrosa ottenibile per una determinata ghisa dipende dalla velocità di raffreddamento con la quale il getto passa attraverso la trasformazione allo stato solido.

Se fossimo liberi di scegliere la velocità di raffreddamento del getto solido, potremmo ottenere direttamente, bruta di colata, la struttura desiderata della matrice. In realtà la forma, che contiene il getto, è prevista essenzialmente per ospitare la ghisa liquida e per condizionare la sua solidificazione, più che per influenzare la velocità di raffreddamento allo stato solido. Per questo, il più delle volte, qualora si voglia ottenere una matrice ferrosa diversa da quella condizionata dal raffreddamento in forma, occorre riscaldare nuovamente

il getto solido, ormai distaffato, e fargli ripercorrere alla velocità desiderata la trasformazione allo stato solido. È questo appunto lo scopo principale dei trattamenti termici, ma non il solo.

Durante il raffreddamento del getto, per la contrazione termica e per il passaggio di fase, si hanno variazioni volumetriche che, male assorbite dalla struttura solida, provocano tensioni interne che possono risultare pericolose durante la lavorazione e l'esercizio dei getti. Anche all'eliminazione di queste tensioni provvedono i trattamenti termici.

In altri Capitoli si parlerà diffusamente dei trattamenti termici ed a questi si rimanda per discorsi approfonditi sul piano pratico. Nella chiusura di questa parte del primo Capitolo vogliamo solo dedicare 2 parole, sulla base dei discorsi teorici fatti, a quella che sarà la guida logica ai trattamenti termici e che ormai, per quanto sin qui detto, dovrebbe essersi già delineata.

I criteri guida dei trattamenti termici sono:

- Per riscaldamenti dei getti a temperature dell'ordine di $500 \div 600^\circ\text{C}$ la struttura solida si rilassa di quel tanto che è necessario ad eliminare le tensioni interne dovute al processo di fabbricazione (variazioni volumetriche e raffreddamenti differenziati a seconda delle zone del getto).
 - Per riscaldamenti a temperature appena subcritiche (700°C circa) si può riattivare la diffusione degli atomi di carbonio; è possibile quindi ottenere, se la ghisa è grigia, la trasformazione della cementite della perlite in ferrite + grafite. Il risultato è l'ottenimento di una matrice completamente ferritica altamente lavorabile.
 - Per riscaldamento a temperature superiori a quella critica ($800 \div 900^\circ\text{C}$) si ottiene la completa austenitizzazione della matrice ferrosa. A questo punto sono decisive le modalità con cui si esegue il successivo raffreddamento. Potremo così avere:
 - raffreddamento lento in forno (ricottura completa): si otterrà una matrice completamente ferritica, con qualità migliori di quella ottenuta per riscaldamento subcritico (ricordiamo che la temperatura critica è quella della trasformazione eutettoidica);
 - raffreddamento all'aria (normalizzazione): permette l'eliminazione di eventuali carburi primari ed il riottenimento di una matrice perlitica dotata di buone caratteristiche meccaniche;
 - raffreddamento rapido (tempra): occorre effettuare il tipo di raffreddamento (acqua, olio, aria) che consenta l'ottenimento di una matrice martensitica nella maniera meno drastica possibile. Se una ghisa, per la sua composizione, prende la tempra martensitica per raffreddamento all'aria, è inutile e dannoso temprarla in acqua. Infatti, quanto più è rapido il raffreddamento, tanto maggiori sono le tensioni che si creano a causa delle contrazioni dovute all'abbassarsi della temperatura e delle espansioni legate alla trasformazione martensitica.
- In genere alla tempra si fa seguire un riscaldamento (rinvenimento) a temperature subcritiche ($150 \div 500^\circ\text{C}$) in modo tale da eliminare gli effetti traumatizzanti della tempra.

Naturalmente, una variabile importante dei trattamenti termici è il tempo di permanenza alle temperature di riscaldamento suaccennate, ma di questo argomento come di tutti quelli a carattere pratico si parlerà diffusamente in altri Capitoli.

Proprietà delle diverse matrici ferrose

A titolo di informazione sommaria, poiché a ciascuna famiglia di ghise verranno dedicati al momento opportuno interi Capitoli, riassumiamo brevemente, tanto per completare il discorso sulle trasformazioni allo stato solido, alcune delle caratteristiche delle matrici che da esse derivano.

Ferrite

È la struttura più dolce ($120 \div 160$ HB) e meno resistente ($10 \div 16$ kg/mm²). In compenso presenta i più alti valori di duttilità (resilienza ed allungamento) e di lavorabilità. La struttura ferritica, abbinata alla forma sferoidale della grafite, permette di ottenere allungamenti del $15 \div 30\%$ con una resistenza a trazione di $38 \div 50$ kg/mm².

Perlite

Costituisce la matrice più diffusa tra le ghise, grazie alla sua qualità di abbinare buoni valori nelle caratteristiche meccaniche con indici di lavorabilità accettabili.

La matrice perlitica permette, senza alcun trattamento, di raggiungere i $21 \div 25$ kg/mm² di trazione per le ghise grigie; con l'inoculazione si arriva ai $34,5$ kg/mm². La durezza va da 180 a 270 HB.

Nel caso delle ghise sferoidali, la matrice perlitica permette di ottenere resistenze a trazione di $55 \div 78$ kg/mm² (brute di colata) o $63 \div 110$ kg/mm² (normalizzate). L'allungamento non supera il 5%; le durezze vanno da 210 a 300 HB.

Bainite

Grazie agli elementi in lega che facilitano l'ottenimento di questa struttura ($1 \div 5\%$ Ni, $0,8 \div 1\%$ Mo) la resistenza a trazione delle ghise grigie sale sino a 50 kg/mm². Parallelamente la durezza va sino a 350 HB. L'avvento della ghisa sferoidale ha relegato queste ghise, come anche le martensitiche, essenzialmente ad impieghi per i quali è richiesta una elevata resistenza alla usura.

Martensite

Sempre nel campo delle ghise resistenti all'usura, un incremento di durezza (sino a 550 HB) è ottenibile con la struttura martensitica, ma con leggera perdita di resistenza a trazione nei confronti della struttura bainitica. La martensite è facilitata dall'abbinamento di nichel (esempio 5%) e di cromo ($0,5 \div 0,8\%$).

Austenite

Massicce aggiunte di nichel (sino al 36%) permettono di ottenere una matrice completamente austenitica. Anche il manganese ha un effetto austenitizzante ($7 \div 11\%$), ma allo stesso tempo stabilizza i carburi primari.

L'austenite è non magnetica (impieghi elettrici), resiste bene alle alte temperature (sino a 900 °C) ed ha un basso coefficiente di espansione. Le resistenze a trazione di ghise lamellari austenitiche vanno da 14 a 28 kg/mm² e le durezze da 100 a 200 HB. Come tutte le matrici monofasiche (anche la ferrite lo è), resiste bene alla corrosione.

Conclusioni

Le indicazioni di base, raccolte in questa parte del Capitolo riguardante *Le crisi*, permetteranno di affrontare con maggiore cognizione di causa i problemi pratici inerenti all'effettuazione dei trattamenti termici e permetteranno di comprendere le composizioni e le operazioni che porteranno alla realizzazione delle ghise speciali.

APPENDICE

Due parole su termodinamica ed energia libera

Durante l'intero Capitolo abbiamo sovente parlato di termodinamica ed energia libera. La termodinamica è la scienza che studia i rapporti esistenti tra calore e lavoro.

In un qualsiasi corso di laurea a carattere tecnico, la termodinamica è studiata in almeno 5 differenti corsi di esame (fisica, chimica, chimica-fisica, fisica tecnica, scienza dei metalli); ogni volta ricominciando da capo dal primo principio.

Molto sovente i corsi universitari hanno 2 lacune:

a - non rendono evidenti i significati pratici della termodinamica;

b - non insegnano il calcolo pratico delle funzioni di stato.

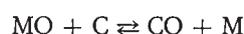
Non possiamo, purtroppo, in questa sede trattare del punto « b », per cui rimandiamo per ciò che ad esso concerne all'unico lavoro italiano¹³⁶ che affronta il problema del calcolo termodinamico nei sistemi metallurgici ed alla raccolta⁵, fonte inesauribile di dati pratici.

Quello che invece possiamo fare, in non più di qualche paginetta, sarà tentare una volgarizzazione dei 3 principi della termodinamica, al fine di individuare il loro significato pratico nella determinazione del senso di evoluzione delle trasformazioni metallurgiche. Queste 2 parole potranno servire di aiuto a coloro i quali vorranno approfondire lo studio della termodinamica.

Abbiamo già detto che, da ragazzi, quando volevamo individuare il senso di marcia spontaneo dei carretti che si costruivano con i cuscinetti a sfere, dovevamo studiare la pendenza delle strade. Per pendenze negative (discese) sapevamo che ci saremmo mossi nel senso voluto, per pendenze positive (salite) saremmo andati nel senso opposto a quello desiderato, per pendenze nulle (pianura) saremmo rimasti fermi.

I metallurgisti usano la termodinamica per individuare il tipo di pendenza che si troverà davanti a qualsiasi reazione o trasformazione metallurgica.

Prendiamo, ad esempio, la reazione di riduzione di un generico minerale (MO) con il carbonio:



La pendenza negativa della funzione-spia ci direbbe che la reazione si realizza nel senso scritto (da sinistra a destra), la pendenza positiva direbbe che la reazione, alla temperatura considerata, va nel senso opposto (ossidazione del metallo M).

Si tratta, dunque, di individuare una grandezza che funzioni, nei confronti delle reazioni, come la pendenza delle strade nei confronti dei carretti dei ragazzi. È questo il compito principale cui assolve la termodinamica nei confronti della chimica in generale e della metallurgia in particolare.

La termodinamica, come è noto, si fonda su 3 principi di carattere sperimentale. Vediamo di individuare lo scopo pratico di questi 3 principi.

A tutte le reazioni chimiche o trasformazioni di fase sono abbinate delle quantità di calore liberate (reazioni esotermiche) od assorbite (reazioni endotermiche) dal sistema.

Un certo Berthelot, chimico-fisico del secolo scorso, credette di individuare nel calore liberato dal sistema la grandezza che forniva la pendenza delle reazioni. In sintesi egli diceva che le trasformazioni si evolvevano spontaneamente nel senso della massima emissione di calore. Tra una reazione esotermica ed una endotermica, per esempio, quella che si evolve spontaneamente è la esotermica; inoltre, tra 2 reazioni esotermiche, quella favorita è la più esotermica.

Putroppo, però, esistono anche reazioni endotermiche spontanee e, quindi, la teoria non può reggere.

Fu Gibbs che individuò la grandezza che forniva veramente, in certe condizioni, la pendenza delle reazioni: l'energia libera (G).

Il calore è una forma di energia di seconda specie perché, al contrario di qualsiasi altra forma di energia, non è neppure teoricamente (tranne che allo zero assoluto) trasformabile completamente in lavoro. È come se il calore totale, messo in gioco durante una trasformazione, fosse costituito da 2 porzioni, una legata (non trasformabile in lavoro) ed una libera (trasformabile

in lavoro). L'energia libera, a pressione a temperatura costante, coincide con il calore libero. È dunque il calore libero la grandezza che dobbiamo andare a calcolare per conoscere la pendenza delle trasformazioni.

Si ricorderà che precedentemente si trattò la comodissima caratteristica che avevano le funzioni di stato: il loro valore, come la differenza di altitudine tra 2 punti della superficie terrestre, non dipende dal cammino percorso, ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale della trasformazione. Lo scopo dei 3 principi della termodinamica è quello di trovare le condizioni per cui le funzioni calore totale e calore legato sono funzioni di stato. Sarà così molto semplice il calcolo del calore libero di una trasformazione (basterà avere le tabelle che danno i valori nello stato iniziale e nello stato finale):

$$\text{Stato A} \rightleftharpoons \text{Stato B}$$

$$\Delta G_{\text{energia libera}} = \Delta Q_{\text{calore libero}} = \Delta Q_{\text{totale}} - \Delta Q_{\text{legato}}$$

Δ = differenza della funzione termodinamica tra stato finale e stato iniziale.

— Primo principio della termodinamica: il suo scopo è quello di rendere funzione di stato il calore totale. Da esso si ricava infatti che, a pressione costante, il calore totale è eguale ad una funzione termodinamica che ha il nome di *entalpia* (H):

$$\text{I}^\circ \text{ Principio } P = \text{Costante } \Delta Q_{\text{totale}} = \Delta H$$

— Secondo principio della termodinamica: esso dice che in una trasformazione reversibile (ideale o di equilibrio), a temperatura costante, il calore legato è eguale al prodotto tra la temperatura alla quale il sistema si trova ed una funzione termodinamica che prende il nome di *entropia* (S):

$$\text{II}^\circ \text{ Principio } T = \text{Costante } \Delta Q_{\text{legato}} = T\Delta S$$

Il secondo principio permette, quindi, di calcolare il calore legato attraverso funzioni di stato.

— Terzo principio della termodinamica: esso dice che allo zero assoluto (-273°C) il calore legato è nullo perché nulla è l'entropia: tutto il calore è libero di trasformarsi il lavoro (rendimento unitario):

$$\text{III}^\circ \text{ Principio } \text{a } -273^\circ\text{C } \Delta S = 0$$

$$\Delta Q_{\text{libero}} = \Delta Q_{\text{totale}} = \Delta H$$

Berthelot aveva, quindi, ragione solo allo zero assoluto.

Ecco dunque che, attraverso i principi della termodinamica, possiamo calcolare l'energia libera delle trasformazioni a mezzo di funzioni di stato:

$$\text{a } P \text{ e } T \text{ costanti } \Delta G = \Delta Q_{\text{totale}} - \Delta Q_{\text{legato}} = \Delta H - T\Delta S$$

Se la variazione di energia libera è negativa, la trasformazione procede nel senso in cui ne è stato effettuato il calcolo, se è nulla si è all'equilibrio e se è positiva, la trasformazione procede nel senso opposto a quello desiderato.

Il nostro compito, purtroppo, si ferma qui giacché non è negli intendimenti di quest'opera approfondire lo studio della termodinamica.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Diciassettesima parte

Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana "La Metallurgia delle ghise", edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice "Le ghise e l'azione degli elementi in lega" e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

LA
METALLURGIA
DELLE
GHISE

VOLUME 1°
METALLURGIA
GENERALE

ASSOFOND

Con la Bibliografia, riportata nelle pagine seguenti, si conclude la pubblicazione del primo capitolo "Il diagramma di stato Fe-C" che lascia spazio al successivo capitolo "Dalla teoria alla pratica" suddiviso in tre parti salienti:

- I diagrammi strutturali
- Le inoculazioni
- I trattamenti termici.

BIBLIOGRAFIA

LA MAPPA (IL DIAGRAMMA)

- ¹ J. CHIPMANN - Metallurgical Transactions, 1972, 3, pp. 55-64.
- ² M. HANSEN, K. ANDERKO - Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill, New York, 2^a Ed. 1958, pp. 353-365.
- ³ R. P. ELLIOT - Constitution of Binary Alloys - First Supplement, Mc Graw Hill, New York, 1965, pp. 212-214.
- ⁴ F. A. SHUNCK - Constitution of Binary Alloys - Second Supplement, Mc Graw Hill, New York, 1969, pp. 143-145.
- ⁵ J. F. ELLIOT, M. GLEISER - Thermochemistry of Steelmaking Vol. I Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.
- ⁶ F. D. ROSSINI - J. Chemical Thermodynamics, 1970, 2, pp. 447-459.
- ⁷ R. P. SMITH - J. American Chemical Society, 1946, 68, pp. 1163-1175.
- ⁸ R. P. SMITH - Transaction AIME, 1962, 224, pp. 105-111.
- ⁹ J. C. SWARTZ - Transaction AIME, 1969, 245, pp. 1083-1092.
- ¹⁰ R. F. MEHL, C. WELLS - Transaction AIME, 1937, 125, pp. 429-469.
- ¹¹ J. W. GIBBS - Transaction Connecticut Academy of Sciences 1875-1878.
- ¹² C. WELLS - Transaction ASM 1938, 26, pp. 289-357.
- ¹³ R. W. GURRY - Transaction AIME 1942, pp. 147-156.
- ¹⁴ R. P. SMITH - Transaction AIME 1959, 215, pp. 954-957.
- ¹⁵ F. ADCOCK - J. Iron Steel Institute, 1937, 135, pp. 281-287.
- ¹⁶ R. A. BUCKLEY, W. HUME-ROTHERY, J. Iron Steel Institute, 1960, 196, pp. 403-406.
- ¹⁷ M. G. BENZ, J. F. ELLIOT, Transaction AIME, 1961, 221, pp. 323-331.
- ¹⁸ Metals Handbook - The American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1936.
- ¹⁹ H. WUBBENHORST - Giesserei, oct. 1971, pp. 605-611, o Traduz. CTIF n. 01299.
- ²⁰ R. W. HEINE - J. American Foundrymen Society, 1970, pp. 187-193.
- ²¹ M. HILLERT - Acta Metallurgica, 1955, 3, pp. 37-38.
- ²² G. S. COLE, G. F. BOLLING - Trans. AIME, 1965, 233, p. 1568.
- ²³ R. MORANDO, H. BILONI, G. S. COLE, G. F. BOLLING - Met. Transactions 1970, 1, p. 1407.
- ²⁴ L. S. DARKEN, R. W. GURRY - Physical Chemistry of Metals, Mc Graw Hill 1953.
- ²⁵ M. D. BRYANT, A. MOORE, British Foundryman, 1971, pp. 215-229.
- ²⁶ A. W. SCHNEBLE, J. CHIPMANN, Trans AFS, 1944, 51-52, pp. 113-172.
- ²⁷ W. MORRIS, W. A. TILLER, J. W. RUTTER, W. C. WINEGARD, Trans. AIME 1955, 47, pp. 463-472.
- ²⁸ W. PATTERSON, K. ROESCH, R. DOPP, Giesserei, 1965, 52, pp. 161-171.
- ²⁹ R. W. HEINE - Trans. AFS 1966, 74, pp. 734-741.
- ³⁰ J. PELLEG, R. W. HEINE, Modern Castings, 1967, dicembre, pp. 102-108.
- ³¹ C. R. LOPER, R. W. HEINE, Trans. AFS, 1968, 76, pp. 547-554.
- ³² H. J. HEINE, R. W. HEINE, AFS Trans., 1968, 76, pp. 470-484.
- ³³ K. R. HOLEN, R. W. HEINE, AFS Trans., 1968, 76, pp. 368-384.
- ³⁴ R. W. HEINE, C. R. LOPER, AFS Trans. 1969, 77, pp. 185-191.
- ³⁵ P. K. BASUTKAR, S. A. YEW, C. R. LOPER, AFS Trans. 1969, 77, pp. 321-328.
- ³⁶ T. W. PARKS, C. R. LOPER, AFS Trans. 1969, 77, pp. 90-99.
- ³⁷ J. KLABAN, 37^o Int. Foundry Congress. Brighton 1970, memoria n. 12.
- ³⁸ R. WLODAWER, Giesserei Rundschau, 1970, 17, ottobre pp. 23-50.
- ³⁹ M. HECHT, Fonderie, 1974, 29, pp. 154-157.
- ⁴⁰ M. D. BRYANT, A. MOORE, British Foundrymen 1971, pp. 215-229.
- ⁴¹ S. ENGLER, AFS Cast. Metals Res. J. 1973, giugno pp. 75-77.
- ⁴² W. OLDFIELD, BCIRA J. 1962, 10, pp. 17-27.
- ⁴³ W. OLDFIELD, BCIRA J. 1961, 9, pp. 506-518.
- ⁴⁴ I. C. H. HUGHES, ISI P 110 Solidification of Metals, Brighton 1968, pp. 184-192.
- ⁴⁵ I. M. BOYES, A. G. FULLER, BCIRA J. 1964, 12, pp. 424-471.
- ⁴⁶ W. OLDFIELD, BCIRA J., 1960, 8, pp. 177-192.
- ⁴⁷ M. HILLERT, V. V. SUBBA RAO, ISI P 110 Solidification of Metals Brighton 1968, pp. 204-212.
- ⁴⁸ S. OKADA et al. - 38^o Int. Found. Congress 1971 Düsseldorf, n. 4.
- ⁴⁹ C. H. CASPERS, Giesserei, 1971, 58, pp. 77-84.
- ⁵⁰ H. MORROGH - JISI 1968, pp. 1-10; British Foundryman. 1960, pp. 221-241; J. Austr. Inst. Met. 1969, 14, pp. 193-206.
- ⁵¹ A. G. FULLER, BCIRA J. 1959, 7, pp. 725-733.
- ⁵² A. J. ZUITHOFF, R. KORTMULDER, 28^o Int. Foundry Congr. Vienna 1961.
- ⁵³ J. H. GITTUS, Metallurgia 1960, 62, pp. 69-72.
- ⁵⁴ H. W. KERR, W. C. WINEGARD, J. Metals, 1966, pp. 563-569.
- ⁵⁵ G. KOVES, L. F. MONDOLFO, JISI, 1964, 424-426.
- ⁵⁶ O. TURNBULL - J. Applied Physics, 1950, 21, p. 1022.
- ⁵⁷ M. DECROP, Fonderie, 1966, pp. 299-316.
- ⁵⁸ W. PATTERSON, E. GUMPERT, Giesserei Techn. Wissensch. Beihefte, 1959, 25, p. 1343.
- ⁵⁹ K. LOHBERG, K. ORTHS, W. WEISS, ibidem 1964, 16, pp. 15-34.
- ⁶⁰ R. ZIEGLER, Schweizer Archiv, 1964, 30, p. 4.
- ⁶¹ A. J. ZUITHOFF, K. KORTMULDER, Fonderie, 1962, 198, pp. 299-304.
- ⁶² M. DECROP, Fonderie, 1964, 217, pp. 101-108.
- ⁶³ B. LUX, H. TANNENBERGER, Mod. Casting, 1962, 41, n. 3, pp. 57-59.
- ⁶⁴ B. LUX, Giesserei Techn. Wissenschaften Beihefte, 1951, pp. 211-218.
- ⁶⁵ R. ZIEGLER, Giesserei 1964, 51, pp. 85-94.

LA NASCITA (LA SOLIDIFICAZIONE)

- ²² J. LE GAL, P. MATHON - Fonderie, 1970, 289, pp. 123-145.
- ²³ A. MOORE - AFS Cast Metals Res. J., 1972, marzo, pp. 15-19.
- ²⁴ R. W. HEINE - AFS Cast Metals Res. J., 1971, giugno, pp. 49-54.
- ²⁵ K. CASPERS - Giesserei n. 18, 28 agosto 1969, p. 535.
- ²⁶ D. M. STEFANESCU, I. CHIRICUTA, Metallurgia 1973, 25, pp. 124-127.
- ²⁷ L. F. PORTER, P. C. ROSENTHAL - Trans. American Foundrymen Society, 1952, 60, p. 725.
- ²⁸ La Métallurgie, 1971, 103, pp. 491-503.
- ²⁹ F. NEUMANN, H. SCHENCK, W. PATTERSON - Giesserei 1960, 47, pp. 25-32.
- ³⁰ BISHOP, PELLINI - Foundry, febbraio 1952, pp. 86-93 e 253-261.
- ³¹ F. R. HENZEL - Trans. Met. Soc. AIME 1937, 124, p. 300.
- ³² B. CHALMERS - Principles of solidification, 1964 Wiley, pp. 253-297.
- ³³ T. F. BOWER, M. C. FLEMING, Trans. AIME, 1967, 239, pp. 216-219.
- ³⁴ W. C. WINEGARD, B. CHALMERS - Trans. ASM, 1953, 46, p. 255.
- ³⁵ B. CHALMERS, J. Australian Inst. Metals, 1963, 8, p. 255.
- ³⁶ J. WALKER, Physical Chemistry of Process Metallurgy, Interscience ed. N. York, Vol. III, p. 845.
- ³⁷ K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, T. P. REVARD Trans. AIME, 1966, 236, p. 149.

- ⁸² W. RAUTERKURS, *Giesserei Techn. Wissensch. Beihefte*, 1951, pp. 211-218.
- ⁸³ E. SCHELL, *Giesserei Technisc. Wissensch. Beihefte*, 1959, 26, pp. 1455-1458.
- ⁸⁴ E. IVANOV, *Trans. AFS* 1962, 70, pp. 871-881.
- ⁸⁵ V. CIRILLI, P. APPENDINO, S. GALLO, *Fonderia Ital.* 1964, 13, pp. 369-372.
- ⁸⁶ V. CIRILLI, P. APPENDINO, G. PRADELLI *Atti Acc. Sc. Torino* 1964-1965, pp. 543-556.
- ⁸⁷ V. CIRILLI, P. APPENDINO, G. PRADELLI, *Fonderia Ital.* 1966, 15, pp. 81-84.
- ⁸⁸ V. CIRILLI, F. ABBATTISTA, G. CHIANTARETTO, B. ALFONSI, M. PALLADINO, *Chim. e Ind.* 1968, 50, pp. 33-41.
- ⁸⁹ V. CIRILLI, P. APPENDINO, G. PRADELLI, *Metall. Ital.* 1965, 57, pp. 439-442.
- ⁹⁰ J. T. EASH, *Trans. AFS* 1941, 49, pp. 887-910.
- ⁹¹ B. ALFONSI, *Fond. Ital.* 1966, 15, 117-125.
- ⁹² F. HURUM, *Mod. Casting* marzo 1965, p. 77.
- ⁹³ M. DECROP, *Fonderie*, 1965, 235, pp. 308-313.
- ⁹⁴ M. DECROP, *Fonderie*, 1966, 247, 339-351.
- ⁹⁵ M. DECROP, C. MASCRÉ - *Fonderie*, 1969, 276, 105-120.
- ⁹⁶ A. Ya. KHRAPOV, *Steel in USSR*, 1972, pp. 494-496.
- ⁹⁷ M. PALLADINO, V. CRESTI, F. LIBERATOSCIOLI, 42^o Int. Found. Congress, Lisbona 1975.
- ⁹⁸ E. FRAS, *Przeglad Odlewnictwa* 1973, 23, pp. 314-320.
- ⁹⁹ J. D. BERCY, J. M. GREENHILL, K. E. L. NICHOLAS, *BCIRA J.*, 1960, 8, pp. 377-392.
- ¹⁰⁰ J. RICKARD, I. C. H. HUGHES - *BCIRA J.*, 1961, 9, pp. 11-25.
- ¹⁰¹ M. PALLADINO, *Fonderie*, 1971, 305, 1971; *Fonderia Italiana*, 1972, pp. 41-50.
- ¹⁰² J. D. HUNT, J. P. CHILTON, *J. Inst. Metals*, 1962-63, 91, pp. 338-342.
- ¹⁰³ J. D. HUNT, *Prog. Mat. Sci.*, 12 n. 2.
- ¹⁰⁴ J. D. HUNT Ph. D. Thesis Cambridge University - England 1963
- ¹⁰⁵ J. D. HUNT, K. A. JACKSON, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1968, 242, pp. 1043-1047.
- ¹⁰⁶ J. D. HUNT, K. A. JACKSON, *ibidem*, 1966, 236, pp. 843-852.
- ¹⁰⁷ D. T. J. HURLE, J. D. HUNT, *The Solidification of metals*, ISI P 110 1968, pp. 162-172.
- ¹⁰⁸ K. A. JACKSON, *Growth and perfection of crystals. Proceedings of the International Conference of Crystal Growth at Coopertown. N. Y. John Wiley and Sons* 1958.
- ¹⁰⁹ K. A. JACKSON, J. D. HUNT *Trans. Metall. Soc. AIME* 1966, 236, pp. 1129-1142.
- ¹¹⁰ K. A. JACKSON, *J. Crystal Growth* 1968, 3-4, pp. 507-517.
- ¹¹¹ K. A. JACKSON, *ibidem* 1969, 3-4, pp. 13-18
- ¹¹² M. N. CROKER, R. S. FIEDLER, R. W. SMITH, *J. Crystal Growth*, 1971, 11, pp. 121-130.
- ¹¹³ M. N. CROKER, Ph. D. Thesis, Birmingham, University, England 1972.
- ¹¹⁴ M. N. CROKER, R. S. FIEDLER, R. W. SMITH; *Proc. Roy. Soc. London A.*, 1973, 335, pp. 15-37.
- ¹¹⁵ Centro Sperimentale Metallurgico - *Domanda di Brevetto Italiano* n. 53566/74.
- ¹¹⁶ B. LUX - *Giessereiforschung*, 1967, 263, pp. 141-149.
- ¹¹⁷ B. LUX, M. GRAGES, *Prakt. Metallographie*, 1968, 5, pp. 123-126.
- ¹¹⁸ B. LUX, M. GRAGES, D. SAPEY, *ibidem*, 1968, 5, pp. 587-603.
- ¹¹⁹ B. LUX, M. GRAGES, W. BOLHMANN, *ibidem*, 1969, 6, pp. 530-535.
- ¹²⁰ B. LUX, W. KURZ, *Solidification of Metals*, ISI P 110, 1968, pp. 194-203.
- ¹²¹ B. LUX, *Mem. Sc. Rev. Met.* 1969, 66, pp. 347-374.
- ¹²² J. DJIDJIEV, 35^o Int. Found. Congress, Kyoto 1968, mem. 7.
- ¹²³ M. G. DAY, *Solidification of metals*, ISI P 110, discussion 2, section B pp. 268-269, 1968.
- ¹²⁴ M. G. DAY, *J. Metals*, 1969, pp. 31-34.
- ¹²⁵ M. J. HUNTER, G. A. CHADWICK, *British Foundrym.* 1973, pp. 112-117.
- ¹²⁶ W. J. WILLIAMS, *BCIRA J.* 1953, 5, dicembre pp. 132-134.
- ¹²⁷ K. A. GSNEIDER, N. KIPPENHAN, *Rare Earth Information Center, Institute for Atomic Research, IS - Ric. 5, Iowa State University - Ames Iowa* 50010.
- ¹²⁸ H. MORROGH, *JISI*, 1941, P. 207 e 286.
- ¹²⁹ B. CHALMERS, *Principles of Solidification*, 1964 John Wiley, New York, pp. 189 e seg.
- ¹³⁰ R. W. HEINE, C. R. LOPER, *Trans. AFS*, 1966, 74, pp. 421-428.
- ¹³¹ S. I. KARSAY, *Foundry*, agosto 1972, pp. 41-43.

LE CRISI (LE TRASFORMAZIONI ALLO STATO SOLIDO)

- ¹³² G. A. CHADWICK, *Metals and Materials*, 1969, 3, p. 77.
- ¹³³ J. DELIRY, M. WITENBERGER, R. WYSS, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 1968, 65, n. 2, pp. 1-10.
- ¹³⁴ G. J. COX, *Foundry Trade J.*, 1964, 3 settembre, pp. 273-277.
- ¹³⁵ H. LAPLANCHE, *Les fontes et leurs traitements thermiques - Traitement thermique*, 1972, 66, pp. 53-64; 1972, 67, pp. 51-57; 1972, 69, pp. 63-67; 1972, 70, pp. 51-59; 1973, 72, pp. 51-57; 1973, 73, pp. 47-54; 1973, 74, pp. 57-65; 1973, 75, pp. 63-73; 1973, 76, pp. 67-73; 1973, 77, pp. 61-70; 1973, 78, pp. 87-94; 1973, 79, pp. 69-81; 1973, 80, pp. 63-74; 1974, 81, pp. 53-62.

APPENDICE

- ¹³⁶ B. ALFONSI, P. GRANATI, *Rapporto Centro Sperimentale Metallurgico* n. 1812 R, 1974.

OPERE CONSULATE

- ¹³⁷ R. P. BEELEY - *Foundry Technology* - Butterworths 1972.
- ¹³⁸ J. GERIN SYLVIA - *Cast Metals Technology* - Addison Wesley 1972.
- ¹³⁹ G. A. CHADWICK - *Metallography of Phase transformation* - Butterworths 1972.
- ¹⁴⁰ G. J. DAVIS - *Solidification and Castings* - Applied Science 1973.
- ¹⁴¹ A. R. BAILEY, L. E. SAMUELS - *Foundry Metallography* - Metallurgical Services 1971.
- ¹⁴² H. F. TAYLOR, M. C. FLEMING, J. WULFF - *Foundry Engineering* - John Wiley & Sons 1959.
- ¹⁴³ *Atlas Metallographique* - Centre Technique des Industries de la Fonderie.
- ¹⁴⁴ L. DARKEN, R. GURRY - *Physical Chemistry of Metals* - Mc Graw Hill 1953.
- ¹⁴⁵ L. MATTEOLI - *Il diagramma di stato Fe-C e le curve TTT*, Associazione Italiana di Metallurgia, IV edizione 1973.
- ¹⁴⁶ R. G. WARD - *Introduzione alla chimica fisica metallurgica* - Etas Kompass 1969.
- ¹⁴⁷ B. CHALMERS - *Principle of Solidification* - John Wiley & Sons 1964.
- ¹⁴⁸ *Iron Castings Handbook* - Gray and ductile Iron Founder's Society 1971.
- ¹⁴⁹ *De Ferri Metallographia* - Alta Auctoritas Communitatis Europaeae Carbonis Ferrique 1966.
- ¹⁵⁰ D. C. EKEY, W. P. WINTER - *Introduction to Foundry Technology* Mc Graw Hill.
- ¹⁵¹ J. L. MORRIS - *Metal Castings* - Prentice Hall - 1957.
- ¹⁵² H. A. SCHWARTZ - *Foundry Science* - Pitman 1950.
- ¹⁵³ K. H. SALMON, E. N. SIMON, *Foundry Practice*; Pitman 1959.
- ¹⁵⁴ A. BARTOCCI, E. MARIANESCHI - *Metalli e Siderurgia* - Cremonese 1974.

DALLA TEORIA ALLA PRATICA

INTRODUZIONE

Con il Capitolo I ci sono divenute familiari alcune cognizioni di carattere teorico-fondamentale. Abbiamo appreso quali sono i componenti strutturali che potremo trovare nei getti di ghisa, abbiamo indagato i meccanismi che presiedono alla solidificazione ed alle trasformazioni allo stato solido.

Compito di questo Capitolo è di mostrare con 3 esempi come si possano mettere a frutto, per scopi pratici, le cognizioni teoriche che ora sono in nostro possesso. I 3 esempi, che derivano dall'estensione pratica degli argomenti trattati in ciascuna delle parti in cui è diviso il Capitolo I, portano alla definizione operativa di 3 tecniche metallurgiche essenziali per il fonditore:

- 1 — La previsione della composizione strutturale dei getti.
- 2 — Le inoculazioni.
- 3 — I trattamenti termici.

Bastano poche parole per evidenziare l'importanza di queste 3 *operazioni unitarie* metallurgiche.

I diagrammi strutturali consentono la previsione, in funzione della composizione e dello spessore, delle strutture che presenteranno i getti finiti.

Le inoculazioni permettono di modificare, secondo i nostri desideri, le modalità con cui si svolgerà la solidificazione dei getti.

I trattamenti termici danno il grande vantaggio di ottimizzare, in funzione degli impieghi, la struttura della matrice ferrosa; ampliandone addirittura, rispetto allo stato bruto di colata, le varietà di occorrenza.

Le cognizioni di base raccolte nel Capitolo I ci permetteranno ormai di impostare ciascuno dei 3 argomenti da un punto di vista eminentemente pratico, quale può essere quello che permette il loro immediato trasferimento nelle operazioni di fonderia. I richiami teorici saranno dunque semplicemente telegrafici, laddove essi consentiranno una più agevole comprensione del testo.

I DIAGRAMMI STRUTTURALI

Introduzione

La struttura metallografica dei getti ha un'importanza fondamentale ai fini delle loro caratteristiche di impiego.

Il diagramma di stato Fe-C ci ha insegnato quali sono le strutture che potremo attenderci di trovare all'interno dei getti. Brevemente ricordiamo che, in condizioni normali (assenza di elementi alliganti speciali), esse possono essere:

- Per il carbonio: grafite primaria o cementite primaria; grafite eutettica o cementite eutettica; grafite secondaria o cementite secondaria; grafite eutettoidica o cementite eutettoidica; cementite terziaria.
- Per il ferro saturo: ferrite.

Il diagramma di stato Fe-C non tiene conto dell'azione della velocità di raffreddamento, per cui non consente di prevedere quale sarà in pratica la composizione strutturale dei getti. Questo tipo di previsione, in funzione della composizione e della massività dei getti, ha un'importanza fondamentale per il fonditore. È per questo che i metallurgisti hanno elaborato i *diagrammi strutturali*, mettendo a disposizione dei fonditori degli strumenti previsionali che si sono andati sempre più perfezionando.

Ai diagrammi strutturali è appunto dedicata questa parte del Capitolo II. Essi consentiranno, una volta stabiliti spessore e caratteristiche strutturali dei getti che si vogliono colare, di calcolare la composizione che dovrà avere la ghisa da elaborare.

È importante ricordare che i diagrammi strutturali sono relativi a condizioni in cui non è fatto alcun trattamento tra spillata e colata. Nel caso in cui si è vincolati da spessori ed analisi, essi serviranno a stabilire se è necessario effettuare uno di questi trattamenti (inoculazioni).

Le possibili strutture dei getti di ghisa

Le strutture dei getti di ghisa derivano dalla combinazione delle forme assumibili dal ferro saturo e dal carbonio, forme elencate appunto nell'introduzione.

In pratica le combinazioni possibili sono essenzialmente 3 e ciascuna di esse porta ad una famiglia di ghise:

- Ghise grigie ferritiche (Capitolo I, fig. 15):
 - ferro saturo: si presenta come ferrite;
 - carbonio: si presenta sempre come grafite in tutte le sue forme possibili (primaria, eutettica, secondaria, eutettoidica).

- Ghise grigie perlitiche (Capitolo I, fig. 45):
 - ferro saturo: si presenta come ferrite;
 - carbonio: si presenta come grafite nelle forme primaria, eutettica e secondaria; si presenta allo stato combinato come cementite (Fe_3C) nelle forme eutettoidica e terziaria.

N.B. - La combinazione della ferrite con la cementite eutettoidica dà luogo alla matrice perlitica.

- Ghise bianche (è superfluo aggiungere *perlitiche*, perché hanno sempre la matrice perlitica, sempre naturalmente escludendo il caso delle ghise speciali per le quali del resto non sono validi i diagrammi strutturali):
 - ferro saturo: si presenta come ferrite;
 - carbonio: si presenta sempre allo stato combinato (Fe_3C) in tutte le sue forme (primaria, eutettica, secondaria, eutettoidica e terziaria).

Il compito che devono assolvere i diagrammi strutturali è quello di consentire la previsione di quale delle 3 combinazioni strutturali (grigia ferritica, grigia perlitica, bianca) assumeranno i nostri getti. I diagrammi strutturali saranno tanto più perfezionati in funzione di quanti più parametri consentiranno la previsione.

Per esempio un diagramma, che ci permetterà la previsione della struttura in funzione dei tenori di carbonio e di silicio e della velocità di raffreddamento del getto, sarà ovviamente più attendibile di un diagramma che lavorerà in funzione del solo tenore di carbonio e silicio.

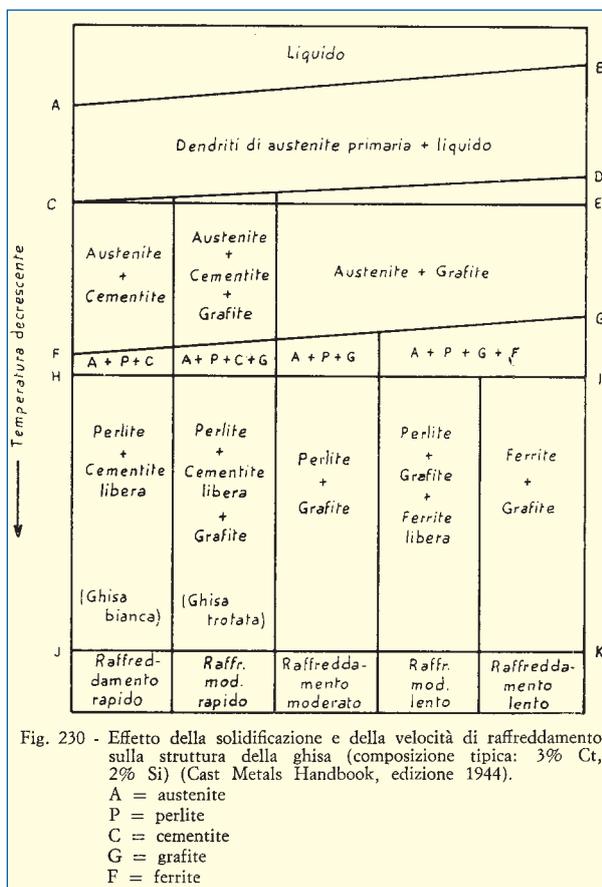


Fig. 230 - Effetto della solidificazione e della velocità di raffreddamento sulla struttura della ghisa (composizione tipica: 3% C, 2% Si) (Cast Metals Handbook, edizione 1944).

A = austenite
P = perlite
C = cementite
G = grafite
F = ferrite

Occorre tenere presente che in alcuni casi non esiste una differenziazione veramente netta nel tipo di struttura di un getto. Avremo così anche i casi di ghise perlitiche parzialmente ferritiche (o viceversa) ed i casi di ghise trotate (in parte bianche ed in parte grigie).

In fig. 230 è riportato uno schema che fornisce dati indicativi sulla struttura dei getti in funzione della velocità di raffreddamento. Ovviamente non si tratta ancora di un diagramma strutturale, cionondimeno è molto utile per evidenziare il senso in cui si evolvono le strutture della ghisa al variare della velocità di raffreddamento.

Il diagramma di Maurer

Publicato nel 1924, il diagramma di Maurer risponde solo in parte alle necessità del fonditore (fig. 231). Questo diagramma fornisce la struttura probabile della ghisa in funzione del %C e %Si; ma ha validità per un'unica velocità di raffreddamento, riferendosi esso solo a getti cilindrici aventi diametro pari a mm 30 ($V/S = 7,5$ mm, $V =$ volume del getto, $S =$ superficie del getto affacciata verso la forma od anima).

Quattro rette concorrono nel punto eutettico, dividendo il piano in 5 zone distinte i cui punti rappresentativi corrispondono a:

- a : ghise bianche dure;
- b_1 : ghise trotate;
- b : ghise perlitiche;
- b_2 : ghise perlitiche-ferritiche;
- c : ghise ferritiche.

Pertanto, una ghisa, contenente per esempio 3% C e 2% Si, sarà, dopo raffreddamento, perlitica a condizione che il getto abbia un modulo V/S prossimo a 7,5 mm.

Detto diagramma è quindi d'utilità limitata e, se si pensa che è stato costruito non su basi sperimentali, ma per analogia con quello di Guillet per acciai al silicio, non deve meravigliare che sia stato oggetto di numerosi tentativi di perfezionamento.

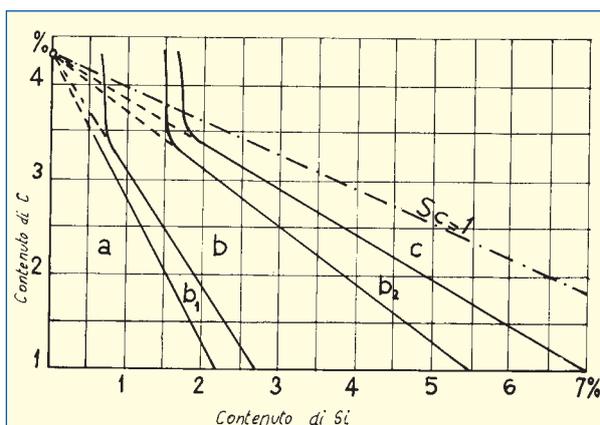


Fig. 231 - Diagramma di Maurer modificato: indica la struttura della ghisa in base al contenuto di C e di Si e si riferisce a una velocità di raffreddamento normale: in a la struttura è ledeburite + perlite (bianca); in b_1 , ledeburite + perlite + grafite (mista o trotata); in b, perlite + grafite (perlitica); in b_2 , ferrite + perlite + grafite (semiferritica); in c, ferrite + grafite (ferritica); $S_c = 1$ è la linea corrispondente al grado di saturazione (S_c uguale a 1, ovvero al contenuto di carbonio nell'eutettico in funzione del tenore di silicio (% $C_{eut} = C_{eut} - 0,31 \cdot \% Si = 4,27 - 0,31 \cdot \% Si$)).

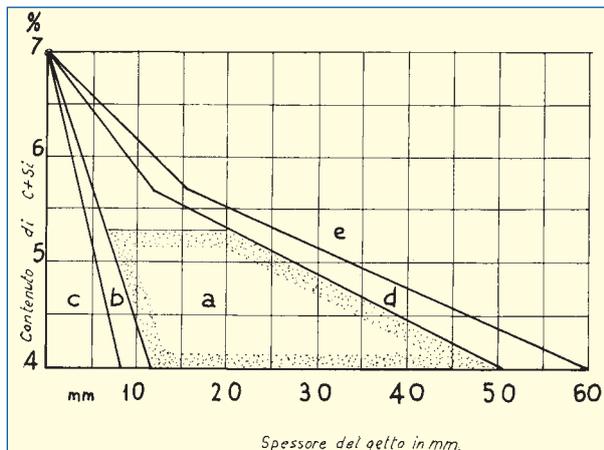


Fig. 232 - Diagramma di Greiner e Klingenstein indica la struttura della ghisa in base al contenuto C + Si e allo spessore del getto: in a la struttura è perlitica; in b trotata; in c bianca; in d perlitico-ferritica; in e ferritica².

Il diagramma di Greiner-Klingenstein

Nel 1925 e nel 1926 Greiner e Klingenstein pubblicarono dei diagrammi (fig. 232) che permettono di determinare la struttura delle ghise in base alla somma C + Si ed al diametro del provino. Dal diagramma si ricava che conviene tenere $C + Si < 5,5$ dal momento che in corrispondenza di questo valore la linea di delimitazione fra le zone a e d piega bruscamente e la zona della perlite si allarga; tuttavia è un errore ritenere possibile di ridurre le variabili chimiche ad una sola e cioè (C + Si) %.

L'esperienza contraddice questa supposizione: per esempio una ghisa al 3% C + 2% Si non avrà mai una struttura paragonabile a quella di una ghisa al 4% C + 1% Si, qualunque sia la legge di raffreddamento.

Diagramma di Norbury

Norbury ha pubblicato diagrammi sperimentali nei quali si distinguono 3 campi, rispettivamente per le ghise

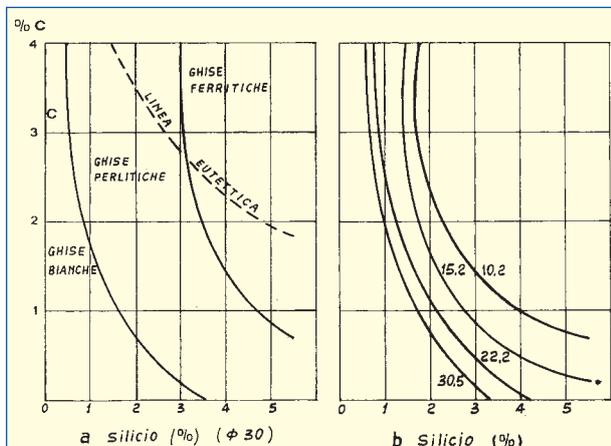


Fig. 233 - Diagrammi di Norbury. Spostamento delle linee di delimitazione dei campi delle ghise bianche o trotate da quelli delle ghise perlitiche in funzione del diametro dei provini colati normalmente in sabbia verde².

bianche, per le ghise perlitiche e per quelle ferritiche. Il diagramma di fig. 233a si riferisce a provini con diametro di 30 mm e non indica i campi di esistenza delle ghise trotate e delle ghise perlitiche-ferritiche; la fig. 233b mostra invece come si sposta la linea di separazione dei campi della cementite libera, da quelli della grafite in matrice perlitica, al variare da 30 a 10 mm del diametro dei provini.

È una notevole miglioria del diagramma di Maurer, anche perché le curve di demarcazione non sono rette convergenti, tali cioè da denunciare erroneamente un'influenza del Si allo stato solido molto minore che durante la solidificazione, ma sono esponenziali ed i campi quindi sono curvilinei.

Diagrammi di Uhlitsch e Weichelt

Nel 1933 Uhlitsch e Weichelt riprendono lo studio del diagramma strutturale delle ghise basato sui 3 fattori fondamentali già indicati, vale a dire sul C, Si e diametro dei provini cilindrici. Le curve di fig. 234 sono state stabilite per barre di 30, 20, 10 e 6 mm di diametro. L'area dei diagrammi è divisa in 5 zone come nel diagramma di Maurer; la zona II corrisponde al 100% di perlite.

Le indicazioni di questi diagrammi sono molto prossime ai risultati della pratica industriale, senza tuttavia essere ancora sufficientemente precisi, ed inoltre trascurano le ghise ipereutettiche.

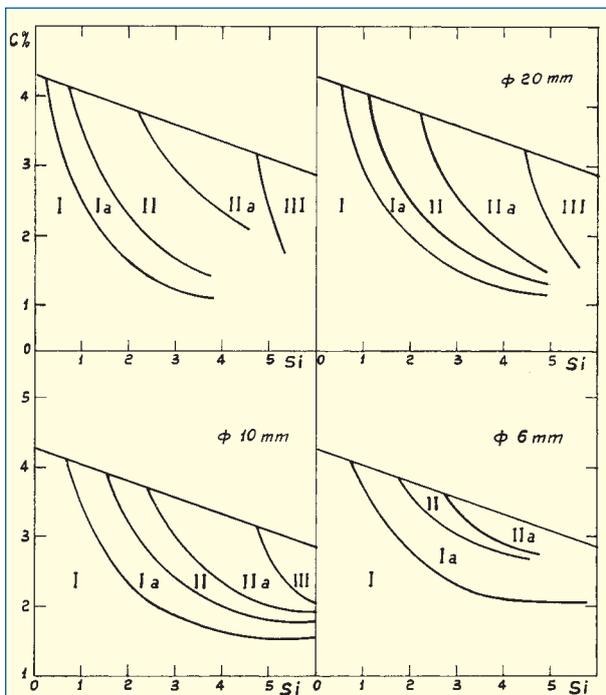


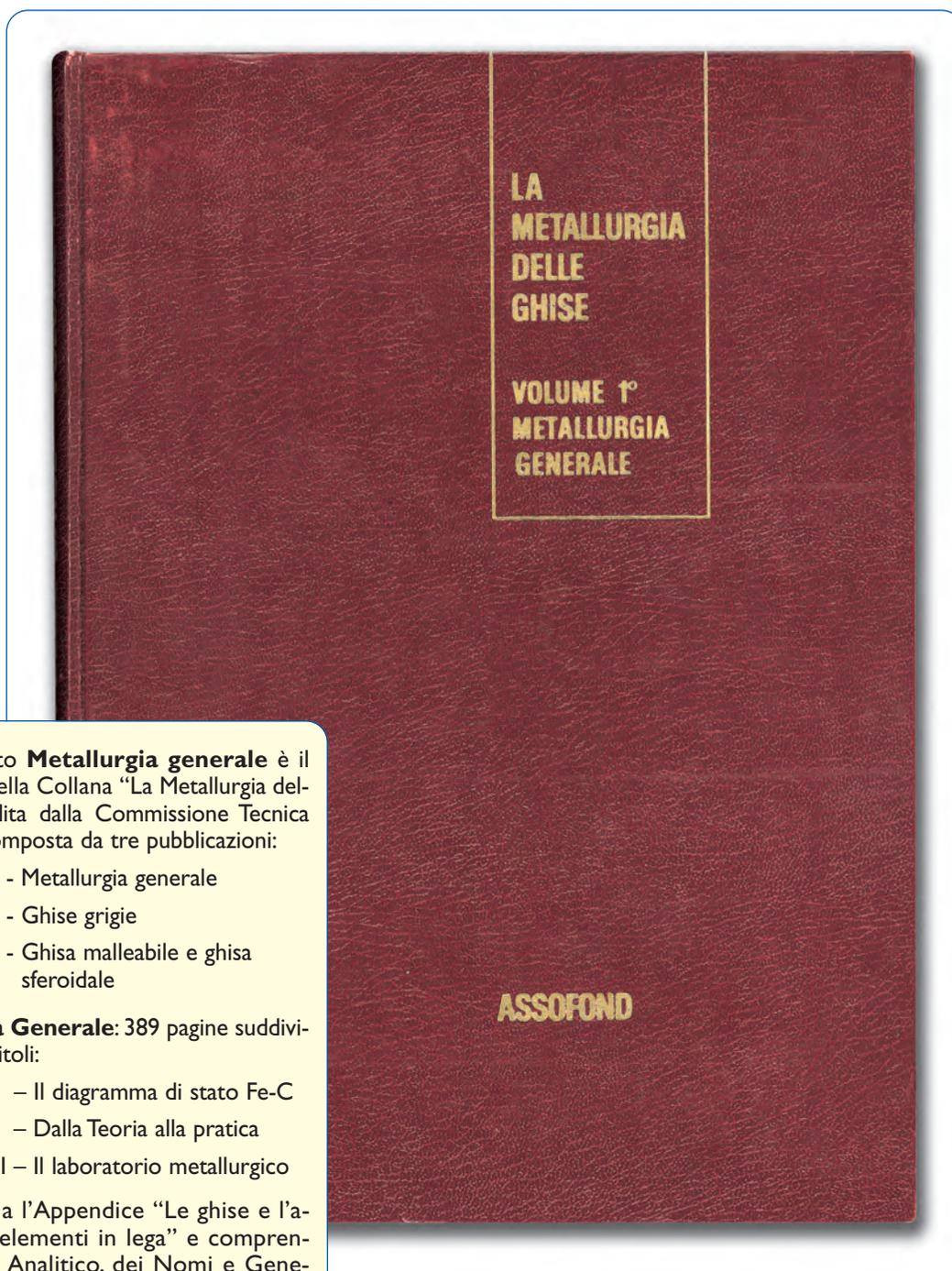
Fig. 234 - Diagrammi strutturali delle ghise secondo Uhlitsch e Weichelt³.

- I - Ghise bianche
- Ia - Ghise trotate
- II - Ghise grigie perlitiche
- IIa - Ghise grigie perlitico-ferritiche
- III - Ghise grigie ferritiche.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Diciottesima parte



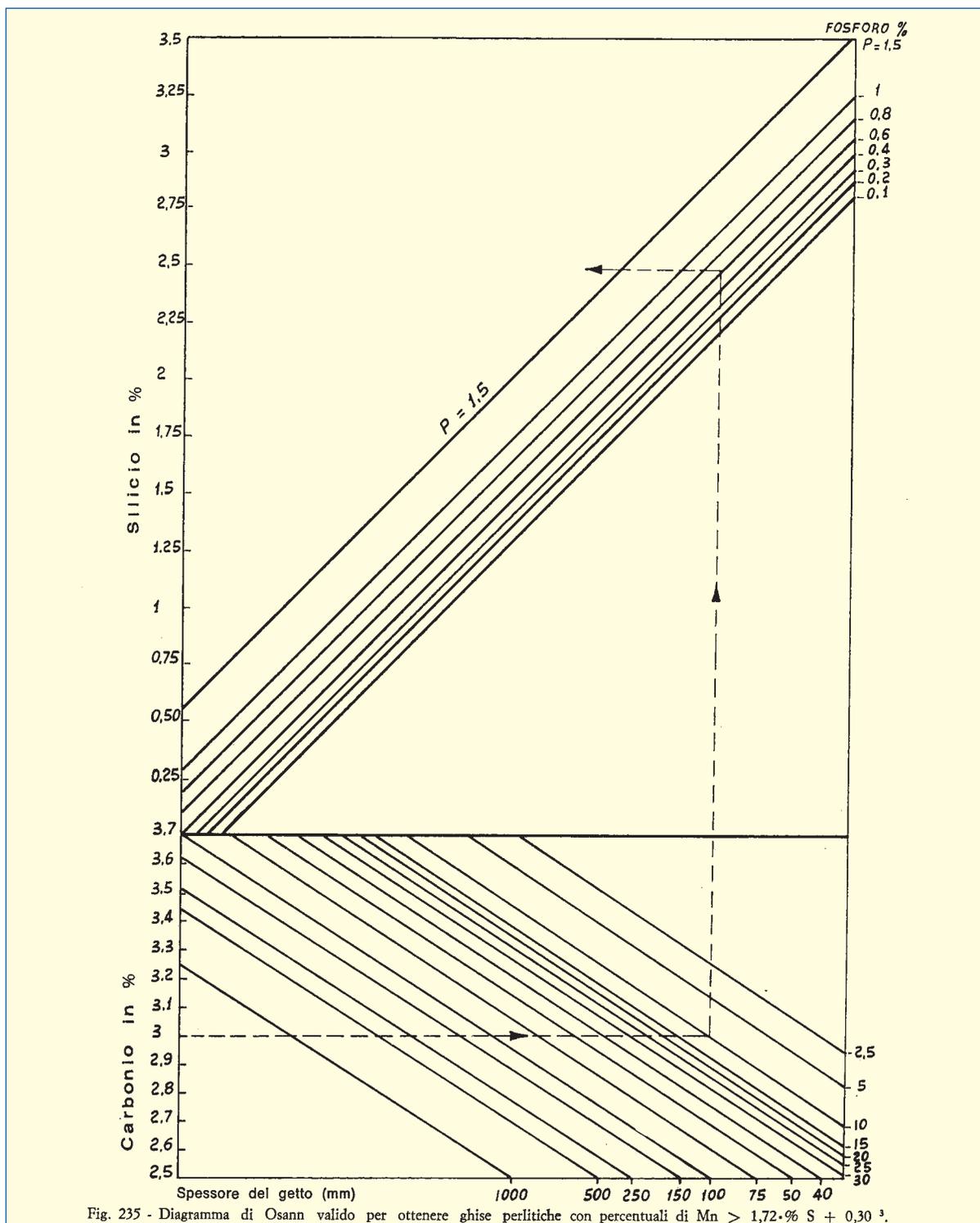
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.



Il diagramma di Osann

Il diagramma di Osann (fig. 235) è un caso particolare dei grafici precedenti e definisce il valore di 4 variabili: C, Si, P e spessore, affinché i pezzi siano di struttura perlitica. Esempio: una ghisa al 3% di C e 0,6% P darà una struttura perlitica in getti di spessore medio di 10 mm se Si è 2,5%.

Alcune critiche sono state mosse a questo diagramma: non dice nulla sulle strutture intermedie, né sulle strut-

ture che risultano dall'associazione dei 4 parametri nominati; l'esperienza nega che si possano ottenere le stesse strutture associando i 4 parametri; inoltre dal punto di vista della percentuale di eutettico (e quindi della percentuale di grafite) Si e P hanno lo stesso effetto, cioè spostano a sinistra di circa 0,33 il punto eutettico e quindi il loro dosaggio è complementare. Per cui, aumentando il P, è necessario diminuire il Si per ottenere lo stesso grado di eutetticità; di tutto ciò il diagramma di Osann non tiene conto, anzi indica l'opposto.

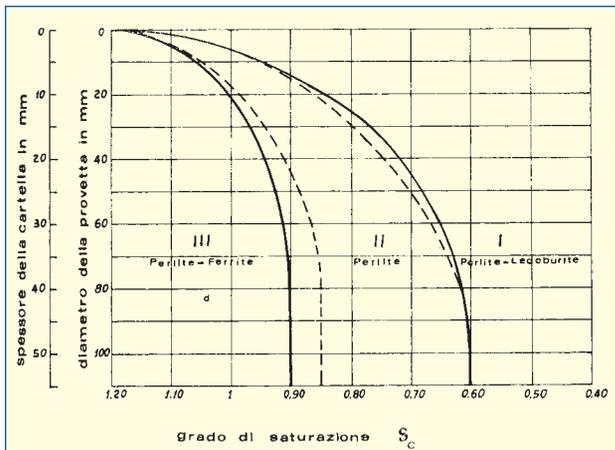


Fig. 236 - Diagramma di Sipp: fornisce la struttura dei getti in funzione del grado di saturazione S_c e dello spessore di cartelle piatte o del diametro di provette cilindriche ¹⁸.

Diagramma di Sipp

È del 1940 e le variabili considerate sono solo 2: il grado di saturazione S_c (*) e lo spessore (S_p) di parete del getto (fig. 236).

L'area del diagramma è divisa in 3 zone da curve che formano quasi un quarto di circonferenza e che corrispondono a: zona I: perlite + ledeburite; zona II: perlite; zona III: perlite + ferrite.

In particolare la curva a destra rappresenta la funzione

$$S_c = 1,1 - 0,5 \sqrt{1 - \left(\frac{50 - S_p}{50}\right)^2}$$

che dà il grado di saturazione minimo, compatibile con la struttura perlitica.

Diagramma di Laplanche

Dopo le edizioni del 1947 e del 1966, H. Laplanche ha pubblicato nel 1971 l'elaborazione definitiva del suo diagramma.

Preoccupati, come nel caso della spiegazione del diagramma di stato Fe-C, che il fonditore divenga padrone di questo diagramma strutturale, adatteremo anche in questo caso la tecnica della costruzione personale del diagramma. In questo modo speriamo che, con la partecipazione alla sua realizzazione, il significato, che esso ha, sia chiaro a tutti.

(*) Il grado di saturazione eutettica, come si ricorderà (Capitolo I), è dato dal rapporto tra il carbonio contenuto realmente in lega ed il carbonio che quella stessa lega dovrebbe contenere per essere perfettamente eutettica:

$$S_c = \frac{\% C}{\% C_{eut}} = \frac{\% C}{4,27 - \sum m'_i \cdot x_i}$$

i valori di m'_i sono riportati per tutti gli elementi in tab. XIII.

Ne risulta che il termine S_c è una misura di quanto una lega dista dalla composizione eutettica. S_c sarà minore di 1 per le ghise ipoeutettiche, eguale ad 1 per le eutettiche e maggiore di 1 per le ipereutettiche.

Esempio, ghisa di analisi: C = 3 %, Si = 2 %, P = 0,1 %
 $\% C = 3$
 $\% C_{eut} = CE_{eut} - m'_{Si} \cdot \% Si - m'_P \cdot \% P =$
 $= 4,27 - 0,31 \cdot 2 - 0,33 \cdot 0,1 = 3,62$ $S_c = \frac{3}{3,62} = 0,83$

Sulle implicazioni teoriche che H. Laplanche ha voluto trarre, in maniera abbastanza complicata, dalle indicazioni sperimentali del suo diagramma riferiremo in seguito, ad uso di coloro che sono più direttamente interessati all'argomento.

Riporteremo infine un diagramma di Laplanche con alcune aggiunte che ampliano il numero di indicazioni che da esso si possono trarre.

Il nostro scopo è quello di ottenere un diagramma previsionale che abbia le seguenti caratteristiche:

- deve essere relativo a ghise con nucleazione normale; ci rimarrà così, rispetto alle indicazioni da esso fornite, un ulteriore margine di intervento mediante un'opportuna inoculazione;
- deve riportare i campi di esistenza delle 3 strutture base (ghise bianche, B, grigie perlitiche, P, grigie ferritiche, F) e delle due strutture miste (ghise trotate, T, e ghise grigie perlitico-ferritiche, PF), in funzione dei tenori di carbonio e di silicio e delle velocità di raffreddamento o massività dei getti;
- dovrebbe riportare anche i campi di occorrenza delle ghise grigie a grafite di sottoraffreddamento, D, le quali coincidono con sottoraffreddamenti intermedi tra quelli delle ghise trotate e quelli delle ghise grigie perlitiche;
- deve essere valido per ghise ipoeutettiche, eutettiche ed ipereutettiche.

Per realizzare un simile diagramma, occorre avere un laboratorio in grado di fornire le analisi del silicio e del carbonio, un microscopio metallografico e diverse serie di formette cilindriche aventi, per esempio, i seguenti diametri: 90, 60, 48, 35, 30, 20, 10, 6 mm.

Con questa attrezzatura dovremmo, per ogni colata e prima dell'inoculazione, riempire una serie completa di forme. Occorrerà quindi tagliare a metà, verticalmente, i campioni cilindrici ottenuti, inviarne una parte all'analisi e l'altra all'osservazione metallografica.

Riportiamo quindi su tanti grafici %C - %Si (quanti sono i diametri delle barrette colate) i risultati forniti dal metallografo, in funzione delle analisi effettuate dal laboratorio chimico. Avremo l'accortezza di segnare sul grafico ogni tipo di struttura con un simbolo specifico.

Dopo alcuni mesi di questo lavoro, e con una produzione abbastanza diversificata in analisi, ci troveremo di fronte un grafico simile a quello riportato in fig. 237.

Il grafico si riferisce alle barrette aventi un diametro di 30 mm. Per gli altri diametri avremo ottenuto dei grafici abbastanza simili a quello di fig. 237, con i campi di esistenza delle diverse strutture spostati parallelamente all'asse x.

Facciamo un'analisi critica del risultato della nostra fatica:

- i segni dello stesso tipo sono raggruppati in zone omogenee;
- siamo fonditori di ghisa e quindi i punti sperimentali non discendono al di sotto di una retta ideale che fornisce il variare del contenuto in carbonio di saturazione dell'austenite eutettica in funzione del silicio (varia, come si ricorderà dal Capitolo I, secondo l'equazione $\% C_{sat. \gamma-Fe} \text{ a } 1.153^\circ C = 2,11 - 0,11 \% Si$);

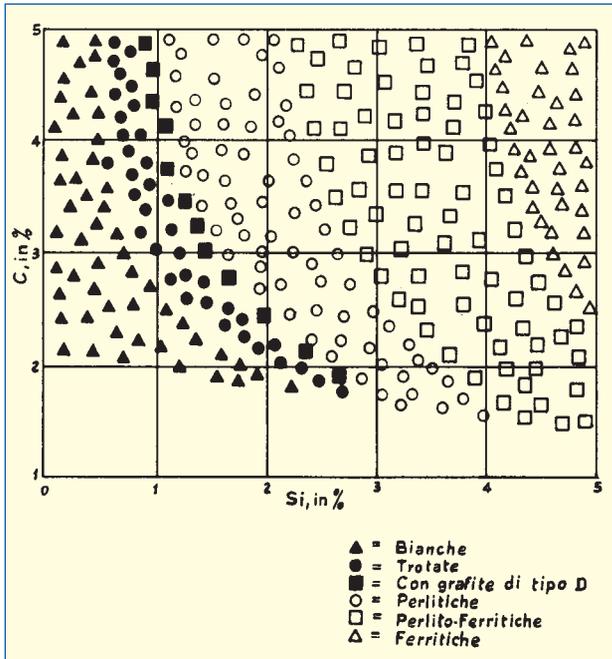


Fig. 237 - Insieme delle strutture ottenute su barotti cilindrici da 30 mm di diametro, rilevate in un periodo di tempo della durata di alcuni mesi e con una produzione diversificata in analisi.

— l'andamento delle linee di confine tra i campi di esistenza delle diverse strutture sembra essere di tipo iperbolico; come del resto era quello delle curve dei diagrammi di Uhlitsch e Weichelt, che rappresentavano già un validissimo tentativo di diagramma strutturale.

Da queste annotazioni possiamo trarre degli utili suggerimenti per tracciare il diagramma strutturale dai dati di fig. 237:

— tracciamo una retta di equazione $\%C = 2,11 - 0,11 \%Si$ che segnerà il confine inferiore del diagramma (per valori di $\%C$ più bassi di quelli indicati dalla retta si entra nel campo degli acciai). Tracciamo anche la retta che fornisce il contenuto di carbonio corrispondente alla composizione perfettamente eutettica in funzione del tenore di silicio: $\%C_{eut.} = 4,27 - 0,31 \%Si$. Questa retta dividerà il campo di esistenza delle ghise ipoeutettiche da quello delle ghise ipereutettiche;

— in base alla configurazione delle regioni di fig. 237 aventi simboli omogenei, tracciamo le curve iperboliche di separazione delle diverse composizioni strutturali.

Tenendo conto di questi accorgimenti, otteniamo il diagramma strutturale di fig. 238. Esso è relativo alle barrette con diametro 30 mm. Analogamente si possono ottenere i diagrammi relativi alle barrette di altro diametro. Rispetto al diagramma strutturale del diametro 30 mm avremo che i diagrammi relativi a diametri maggiori (raffreddamenti più lenti) avranno le curve spostate più a destra, mentre quelli relativi a diametri minori (raffreddamenti più rapidi) avranno le curve spostate più a sinistra.

Questo è il lavoro che, per noi, ha fatto H. Laplanche. Nei 6 grafici di fig. 239 sono riportati i diagrammi strutturali da lui ricavati per i diametri che vanno da 48 a 6 mm.

Poiché ormai dovrebbe essere chiaro come questi grafici sono stati costruiti, riteniamo che non occorra sprecare molte parole sul loro impiego a fini previsionali circa l'analisi che deve avere la ghisa (in carbonio e silicio), perché siano garantite determinate strutture in corrispondenza di certi spessori dei getti.

L'unico consiglio che possiamo ancora dare è quello di realizzare, ciascuno per suo conto, il diagramma strutturale delle proprie ghise. È evidente infatti che basterà la presenza di alcuni elementi (per esempio lo

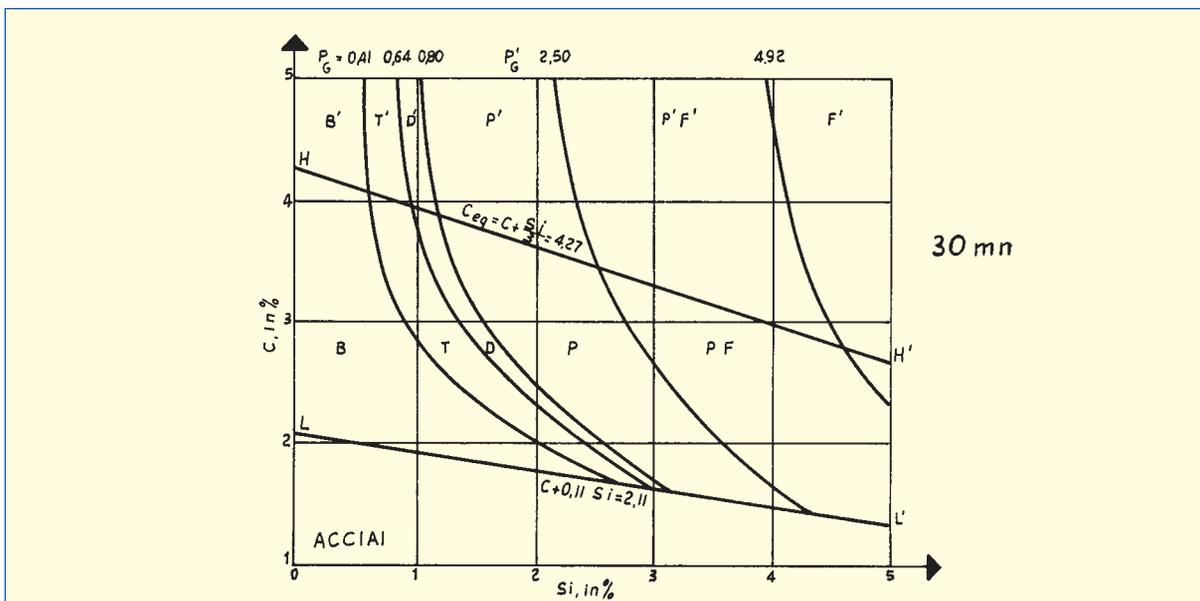


Fig. 238 - Diagramma ottenuto separando con linee di confine le zone a struttura omogenea rilevate dall'insieme di prove illustrate in fig. 237.

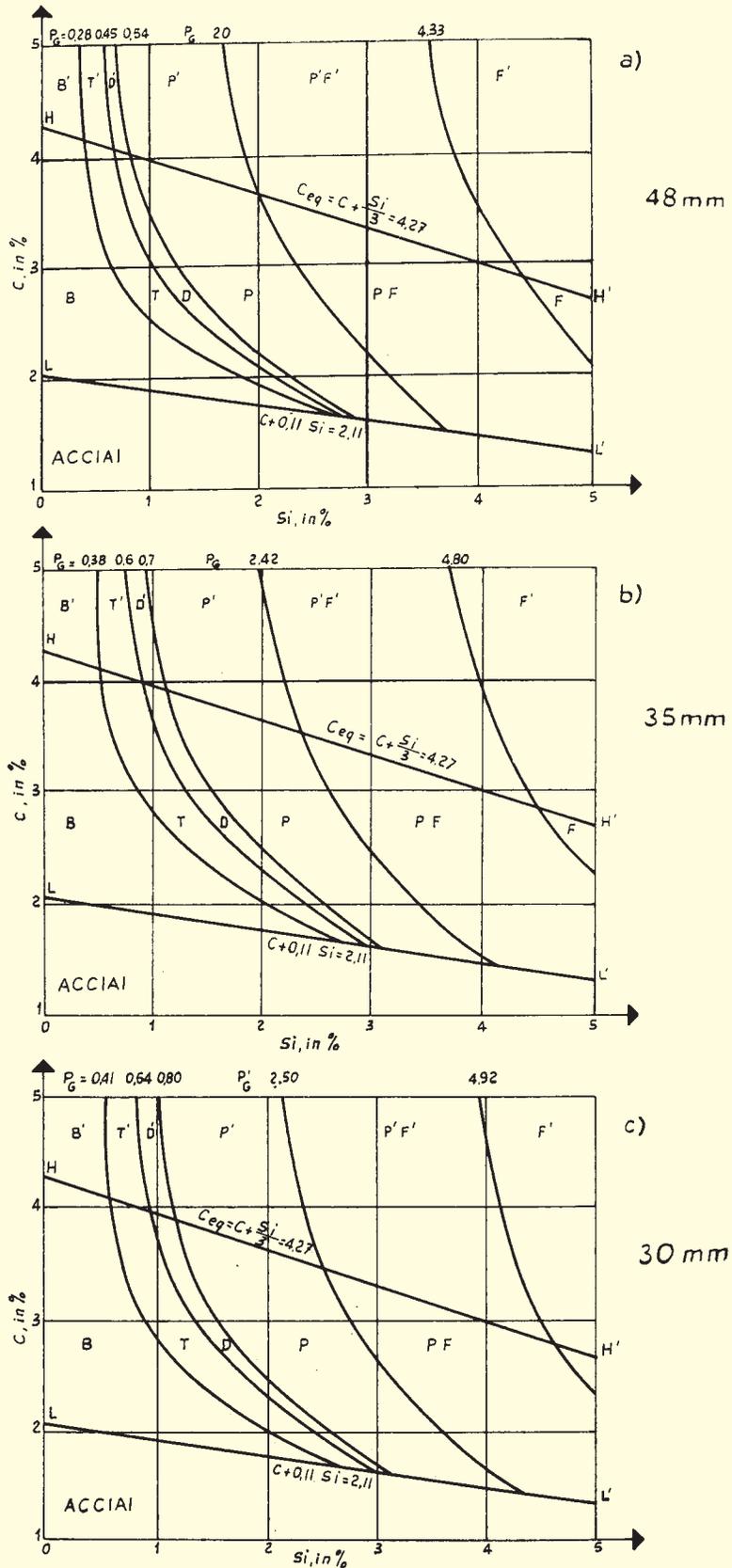
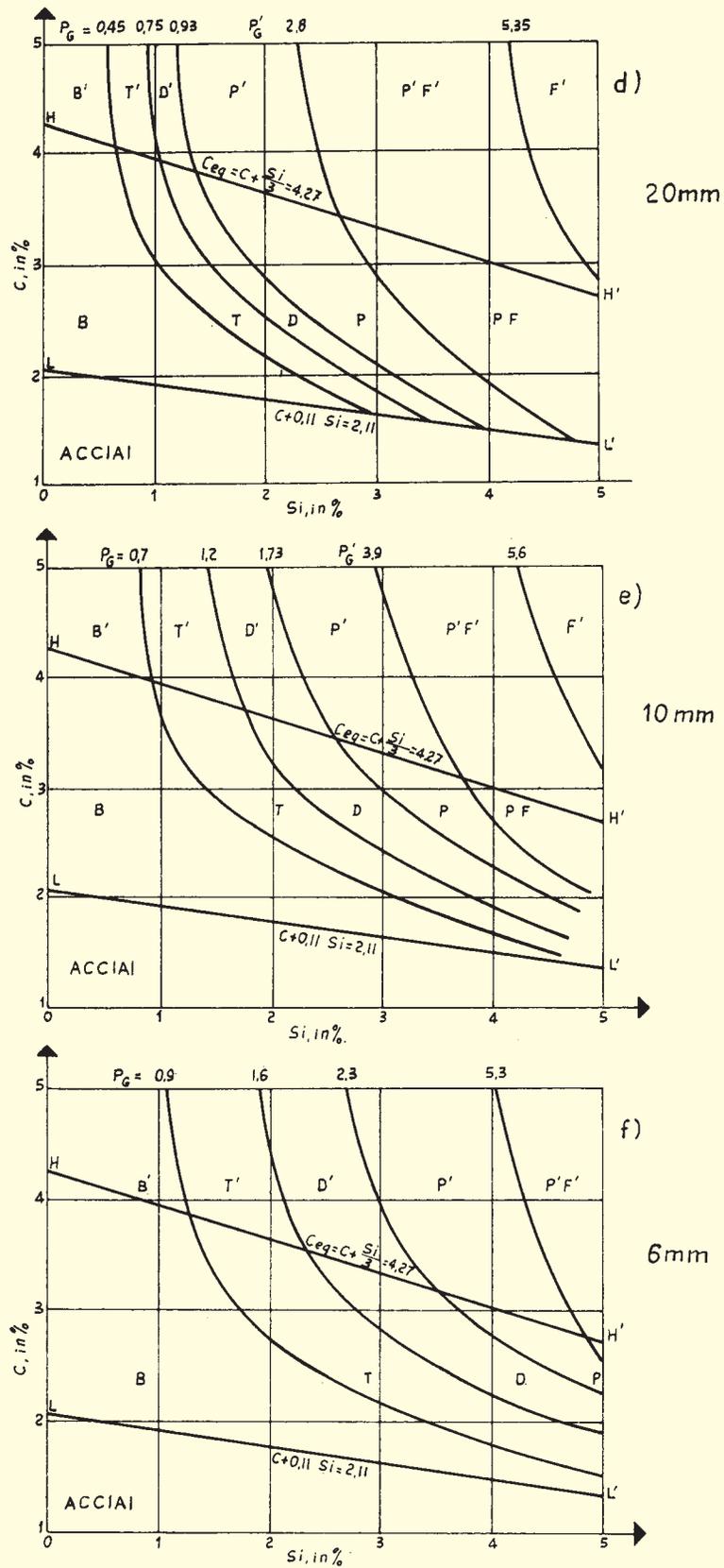


Fig. 239 - Diagrammi di Laplanche validi per diametri diversi di provette cilindriche ⁴.



(segue figura 239)

stagno) per provocare un marcato spostamento di alcune curve rispetto al caso ideale ipotizzato da Laplanche.

In fig. 240 riportiamo un esempio di come si possa costruire in maniera ordinata un diagramma strutturale, quando si disponga di un fornello capace di elaborare piccole quantità di ghisa. Le diverse strutture, che abbracciano tutto il diagramma, si possono ottenere in questo caso a partire da leghe Fe-C a contenuto di carbonio sempre crescente, alle quali si aggiunge progressivamente del silicio. Per ogni aggiunta di silicio si cola dopo qualche tempo una serie di provette cilindriche. In fig. 241, a titolo di esempio, riportiamo l'azione del tellurio (è un forte sbiancante).

H. Laplanche ha voluto dare un significato fisico ai valori dei coefficienti delle iperboli (sono riportati sulle ascisse nella parte superiore dei grafici di fig. 239); elaborando delle teorie, stechiometriche per lo stato liquido e diffusionali per lo stato solido, abbastanza complesse e sulla validità delle quali non abbiamo elementi sperimentali per pronunciarsi (Laplanche per primo non ce li fornisce). Ne riportiamo tuttavia qui di seguito un riassunto ad uso di coloro che fossero interessati all'argomento, rinviando per maggiori dettagli al lavoro originale (H. Laplanche - Fonderie, 1971, p. 1-19).

Secondo Laplanche, prima che la concentrazione in C nel liquido abbia raggiunto il valore eutettico, è molto probabile che il Si, per effetto della reciproca affinità tra i suoi atomi e quelli di ferro, produca un effetto di diluizione: i raggruppamenti preliminari di Fe e C, che preparerebbero la formazione di Fe₃C, vengono diluiti dagli atomi di Si, che hanno molta minor affinità per il C che non per il Fe. In effetti il Fe ed il Si possono formare più di un composto (Fe₃Si, Fe₅Si, FeSi, FeSi₂), ed è molto probabile che i loro elementi si raggruppino con prevalenza sul raggruppamento Fe-C; il C, allora, precipita sotto forma di grafite.

Lo schema più probabile di questa dissociazione è il seguente:

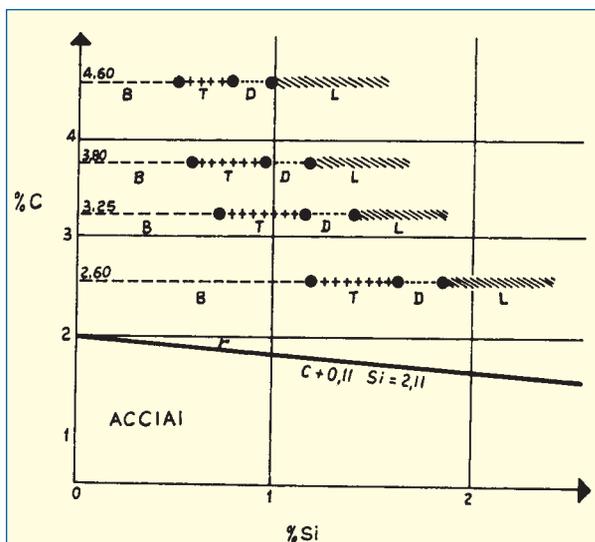
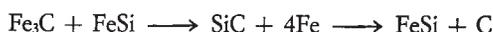


Fig. 240 - Esempio di realizzazione di un diagramma strutturale di Laplanche⁴.

si ha cioè una formazione effimera di carburo di silicio decomposto dal ferro in eccesso con formazione di grafite.

È possibile esprimere il tenore di silicio del preraggruppamento Fe₃C·FeSi in funzione dei tenori in % C e % Si nel metallo liquido, dai dati forniti dalla composizione chimica.

Infatti:

$$\frac{\text{Fe}_3\text{C}}{\text{C}} = \frac{179,6}{12} \approx 15 \text{ cioè } \text{Fe}_3\text{C} \approx 15 \text{ C}$$

$$\frac{\text{FeSi}}{\text{Si}} = \frac{83,92}{28,06} \approx 3 \text{ cioè } \text{FeSi} \approx 3 \text{ Si}$$

Pertanto il peso totale del preraggruppamento corrisponde a:

$$3 (5 \text{ C} + \text{Si})$$

Il tenore in %Si, che compete per unità in peso di raggruppamento, sarà:

$$\sigma = \frac{\text{Si}}{3 (5 \text{ C} + \text{Si})} \%$$

Per una stessa legge di raffreddamento l'attitudine di una ghisa alla grafittizzazione è proporzionale non solo alla concentrazione σ del Si nei preraggruppamenti, ma anche al peso M dell'eutettico formato prima del blocco delle trasformazioni.

Se indichiamo con P_G il fattore dell'attitudine alla grafittizzazione (potenziale grafítico), si avrà

$$P_G = \sigma M$$

Si tratta di esprimere M in funzione dei tenori in %C e Si.

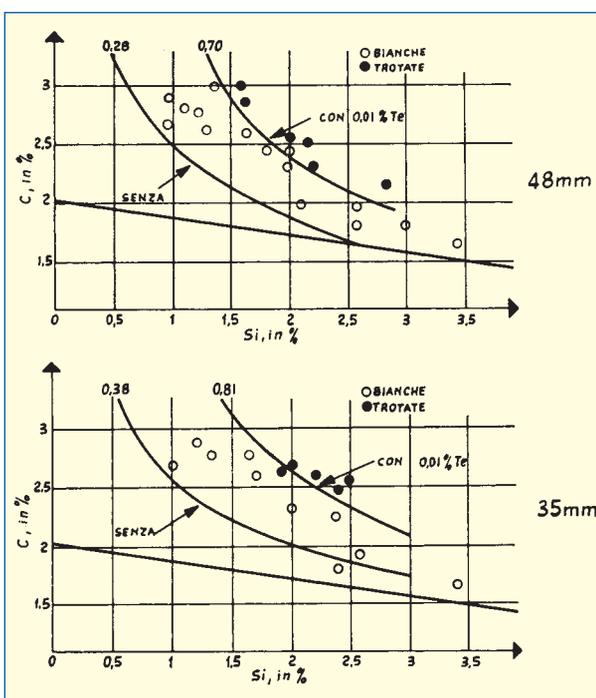


Fig. 241 - Effetto del tellurio nello spostamento della linea di separazione ghise bianche - ghise trogate in un diagramma di Laplanche⁴.

Su 100 parti in peso di metallo ce ne sono 3 (5C + Si) di preraggruppamenti nel ferro γ e di conseguenza 100 - 3 (5C + Si) di ferro γ . L'esperienza insegna che la solubilità di codesti raggruppamenti nel ferro γ è la stessa di quella dei raggruppamenti Fe_3C che si hanno quando manchi il silicio ed il cui tenore corrisponde al 32,1% del peso totale: al ferro γ pertanto compete il 67,9% del peso totale. Su 100 parti di ghisa totale dunque i raggruppamenti ne impegnano quasi la metà del peso di ferro γ e cioè $\approx 1/2$ [100 - 3 · (5C + Si)].

Il peso M dei raggruppamenti insolubili sarà quindi:

$$M = 3 (5C + Si) - \frac{100 - 3 (5C + Si)}{2} \text{ pertanto}$$

$$\text{potenziale grafítico } P_G = \frac{3 Si}{2} \left(1 - \frac{11}{5C + Si} \right) = \sigma M$$

Numerose prove su barre hanno confermato che le curve limite possibili tra liquido e solido in funzione di C e Si sono molto prossime alla funzione P_G . In particolare queste curve parametriche costituiscono una famiglia fissa corrispondente ad una stessa equazione. Per le trasformazioni allo stato solido, le ricerche di H. Laplanche hanno dimostrato che i punti sperimentali meglio si adattano ad una equazione del tipo:

$$P'_G = 2 Si \left(1 - \frac{11}{5C + 2 Si} \right)$$

ove il Si ha un'influenza più importante. Le determinazioni analitiche condotte su carburi hanno mostrato che non contengono Si e ciò significa che esso si concentra nell'austenite man mano che il C insolubile cristallizza, sia come grafite, sia come cementite; sì che la sua influenza sulla decomposizione dell'austenite si fa sentire sempre più forte al progredire delle trasformazioni che determinano la struttura finale della matrice.

Inoltre le trasformazioni allo stato solido avvengono

in un intervallo eutettoide provocato dal Si, intervallo in cui si ha sostanzialmente un equilibrio a 3 fasi: austenite, ferrite, grafite (fig. 242).

Durante l'attraversamento del campo a 3 fasi la ghisa, passando dalla temperatura F_1 a F_2 (diagramma stabile) raggiunge la temperatura P_1 del diagramma metastabile, ciò comporta la presenza di 2 reazioni:

- a — austenite \rightarrow grafite + ferrite
- b — austenite \rightarrow perlite (punto A_{1r}).

La prima avviene all'interfaccia austenite-grafite, tanto più facilmente quanto più forte è il tenore in silicio e quanto più lento è il raffreddamento. La seconda avviene lontano dalla grafite analogamente a quanto accade negli acciai non legati. La struttura finale dipende da una gara di velocità tra le 2 reazioni. A parità di altre condizioni e per un tenore dato di grafite, più finemente quest'ultima è ripartita e maggiormente essa tende a dare la reazione a) poiché il numero delle interfacce austenite-grafite aumenta ed inoltre perché diminuisce la distanza di diffusione. È il caso della grafite di sottoraffreddamento tipo D.

Ne risulta che, a seconda dei tenori in C e Si e della cinetica di raffreddamento, si possono ottenere perlite sola, o struttura di perlite e ferrite o ferrite sola.

Le relazioni tra i diversi fattori, che governano i processi di trasformazione eutettoide, sono complesse: il silicio aumenta le velocità di diffusione del C e del Fe nell'austenite. Queste velocità sono in relazione con la frequenza di vibrazione degli atomi diffondenti, con la energia d'attivazione, con la differenza tra le forze di legame Fe-Si e Fe-Fe, con la distorsione reticolare dovuta alla presenza del Si, elemento che a sua volta interviene a modificare tutti questi fattori.

Concludendo: le considerazioni analitiche brevemente esposte, integrate da numerosi dati sperimentali, hanno permesso a Laplanche di costruire il grafico di fig. 243 in cui il campo C-Si è suddiviso in 6 zone: le prime 3 da 3 curve P_G , le altre 3 da 2 curve P'_G , ogni curva ha un suo valore P_G (o P'_G).

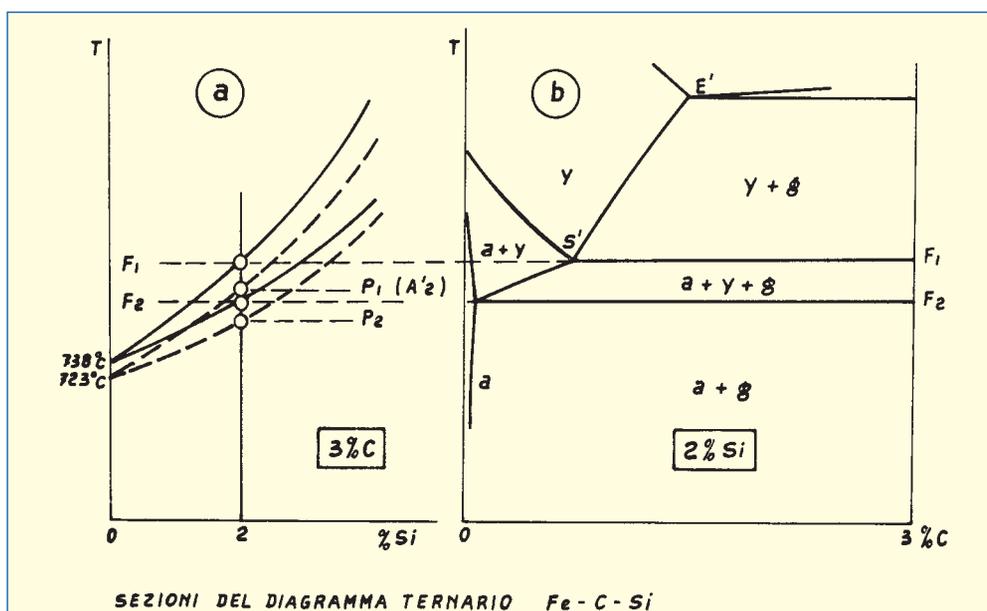


Fig. 242 - Meccanismo di trasformazione eutettoide nella ghisa grigia (a = 3% C, b = 2% Si) ³.

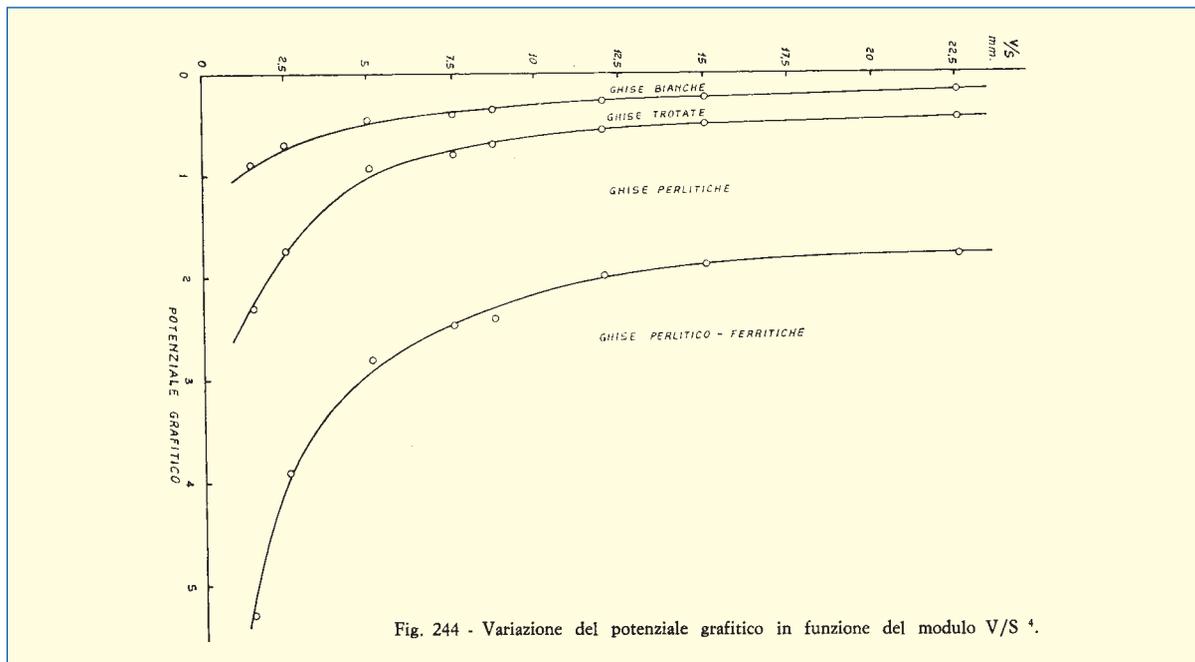


Fig. 244 - Variazione del potenziale grafítico in funzione del modulo V/S ⁴.

La legge di raffreddamento agisce sullo spostamento delle zone isostrutturali rappresentate dalle micrografie a destra od a sinistra a seconda che la velocità di raffreddamento è maggiore o minore di quella della barretta standard con diametro 30 secondo la Norma UNI 5007-69.

Nel grafico abbiamo aggiunto le rette relative ai contenuti di carbonio che competono alle ghise UNI (calcolati dall'equazione del grado di saturazione $\% C = Sc' \% Ceut$) e le rette di eguale rapporto Si/C che intersecano le precedenti in un punto dal quale, abbassando la perpendicolare sino alla linea di massima solubilità del C, si delimita un segmento che indica la quantità di grafite depositata nella solidificazione dell'eutetico stabile.

La fig. 244 mostra come il valore del potenziale grafítico (che compete alle curve parametriche di confine) vari al variare del modulo di raffreddamento $M = V/S$ (ricordare che nella sfera il diametro vale $6M$, nel cilindro il diametro vale $4M$ e nella piastra lo spessore vale $2M$).

Riassumendo, i diagrammi strutturali svolgono una azione previsionale nei confronti dell'analisi necessaria a produrre getti di determinate strutture in corrispondenza di dati spessori.

La verifica pratica della bontà della previsione si effettua mediante i test metallurgici immediati che si operano sulla plancia dei forni, primo tra tutti la provetta di tempra. Ad essa, ed ai test immediati in generale, è dedicato un intero capitolo del successivo Volume.

Esempi di indicazioni quantitative ricavabili da diagrammi di stato e strutturali

I diagrammi, soprattutto quelli più complicati, sono molto simili a quiz e rebus. Come per questo genere di passatempo, accade spesso che, quando se ne è compreso il meccanismo, si è portati a cercare situazioni sempre più complicate e difficili.

Questo tipo di gara, con i diagrammi di stato e con quelli strutturali, può indurre nell'errore di chiedere dati quantitativamente esatti a strumenti il cui fine è essenzialmente di carattere qualitativo.

Il nostro punto di vista è che non bisogna esagerare con le indicazioni che si vogliono trarre dai diagrammi, anche perché sappiamo bene come la pratica di fonderia faccia spostare da caso a caso le loro curve. Comunque, per i patiti dei calcoli quantitativi sui diagrammi, diamo qualche utile indicazione.

I giochi quantitativi sui diagrammi di stato risalgono soprattutto al periodo precedente gli anni '40 ed i grafici ad essi relativi risentono ancora della nomenclatura in voga in quei tempi. Così, invece di chiamare semplicemente grafite e cementite le 2 forme sotto le quali si può presentare il carbonio di sovrassaturazione, si usava allora chiamare l'una forma carbonio grafítico (C_g) e l'altra carbonio combinato (C_c).

Risulta così che, in una ghisa grigia ferritica, tutto il carbonio presente in lega (tranne la trascurabilissima parte disciolta a temperatura ambiente nella ferrite) è allo stato di carbonio grafítico. Tra questo carbonio grafítico si può distinguere, per esempio, in una lega Fe-3,5% C:

- $3,50 - 2,11 = 1,39\% C_g$ eutettico;
- $2,11 - 0,68 = 1,43\% C_g$ secondario di sovrassaturazione dell'austenite;
- $0,68 - 0,02 = 0,66\% C_g$ secondario eutettoidico;
- $0,02 - 0,00 = 0,02\% C_g$ secondario di sovrassaturazione della ferrite.

Totale = $3,50\% C_g$.

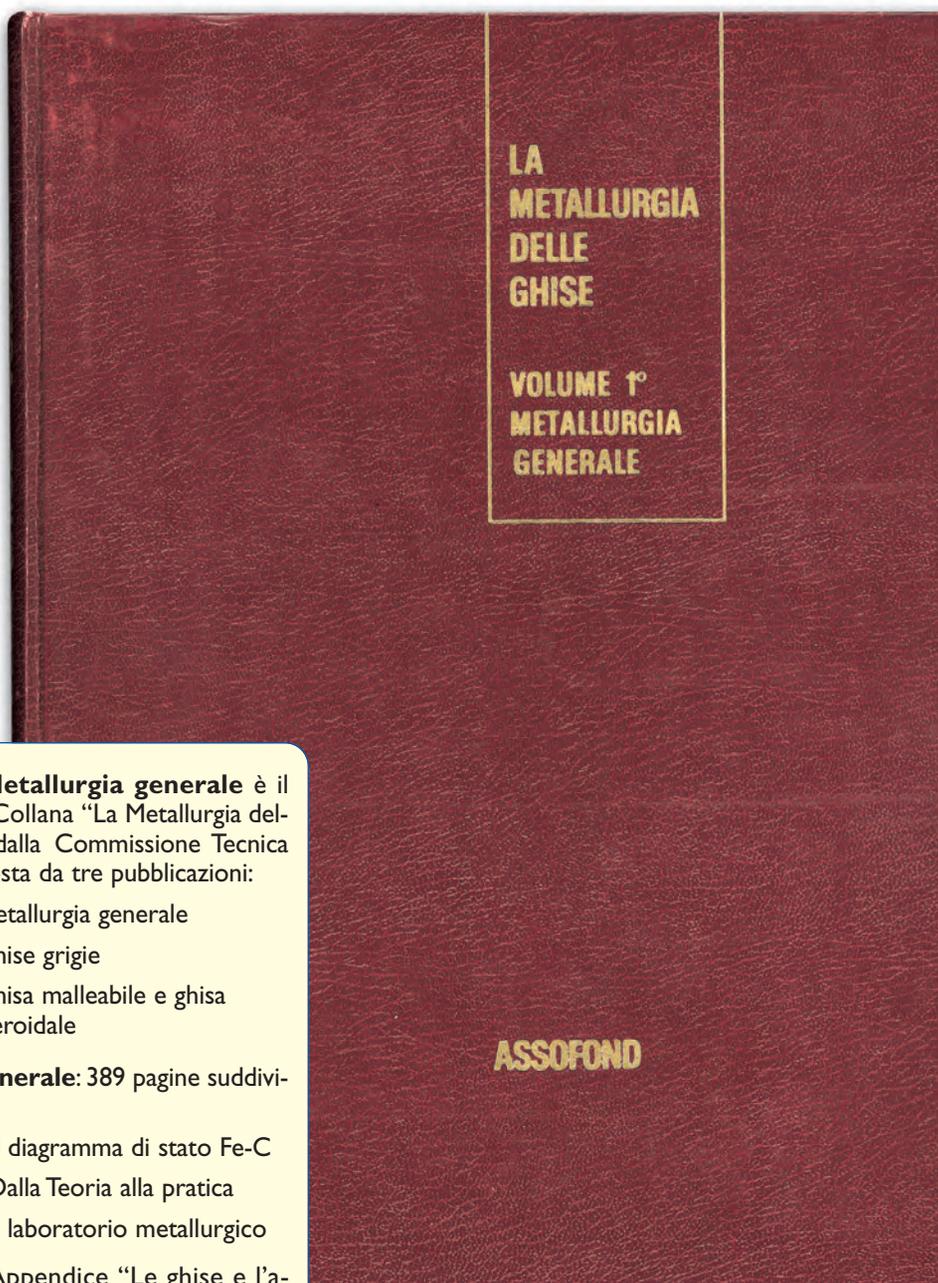
Se la stessa lega Fe-3,5% C fosse stata grigia e perlitica, avremmo avuto:

- $3,50 - 2,11 = 1,39\% C_g$ eutettico;
- $2,11 - 0,77 = 1,34\% C_g$ secondario di sovrassaturazione dell'austenite;
- $0,77 - 0,02 = 0,75\% C_c$ cementite eutettoidica della perlite;
- $0,02 - 0,00 = 0,02\% C_c$ cementite terziaria.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Diciannovesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

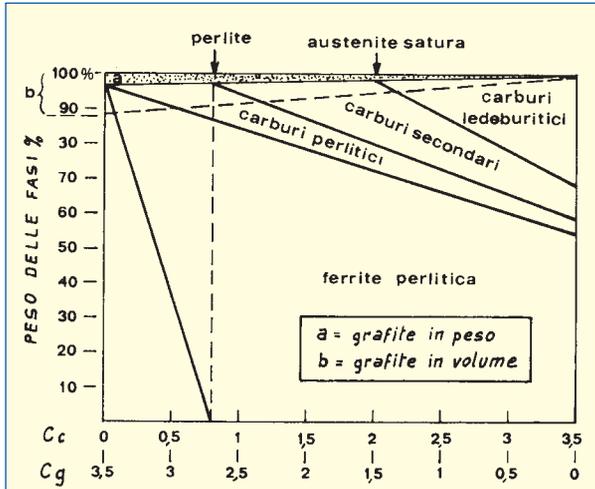


Fig. 245 - Diagramma di costituzione delle ghise con carbonio totale (costante 3,5%) e con carbonio combinato variabile (da 0 a 3,5%)¹.

Totale 2,73% C_g +
 0,77% C_c =
 3,50% C

Se la ghisa fosse stata bianca, avremmo avuto il 3,50% di carbonio combinato.

In fig. 245 riportiamo un grafico che fornisce la percentuale in peso delle fasi presenti quando la lega Fe-3,5% C passa gradualmente da completamente grigia a completamente bianca.

In fig. 246 si ha invece un diagramma che riporta la composizione percentuale in peso delle varie fasi presenti negli acciai e nelle ghise bianche, al crescere del carbonio equivalente.

In questo grafico la dicitura ferrite primaria sta ad indicare la ferrite proeutettoide che si separa lungo la curva GS' negli acciai ipoeutettoi.

Ricordiamo infine che la composizione percentuale nelle fasi presenti a ciascuna temperatura è data sempre dalla regola della leva.

Per esempio, la percentuale di eutettico presente in una lega Fe-3,5% C è data da:

$$\% \text{ eutettico} = \frac{\% C - 2,11}{4,27 - 2,11} \cdot 100 = \frac{3,5 - 2,11}{4,27 - 2,11} \cdot 100 = 62\% (*)$$

analogamente

$$\% \text{ austenite primaria} = \frac{4,27 - 3,5}{4,27 - 2,11} \cdot 100 = 38\%$$

(*) La percentuale di eutettico è calcolabile anche attraverso il valore del grado di saturazione S_c (Laplanche):

— ghise ipoeutettiche (S_c < 1) % eutettico = $\frac{192 S_c - 92}{100} \%$

— ghise ipereutettiche (S_c > 1) % eutettico = $\frac{192 S_c - 92}{192 S_c - 92} \times 100$

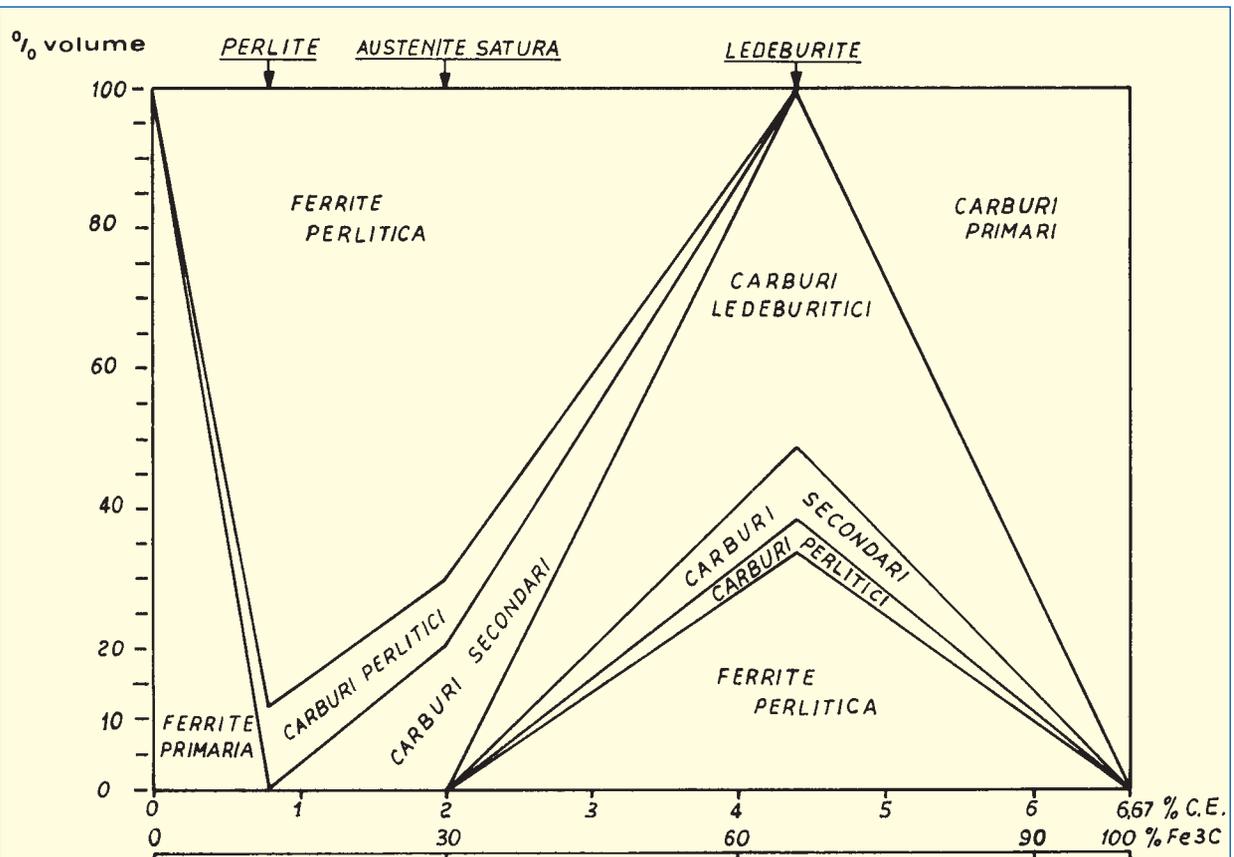


Fig. 246 - Diagramma di costituzione delle ghise bianche¹⁹.

Nel caso in cui siano presenti altri elementi, occorre calcolare con la formula del CEE (tab. XIII) il % C_{eut} da sostituire a 4,27 e con la formula del CES (tab. XIV) il % $C_{sat,\gamma-Fe}$ da sostituire a 2,11.

Analogamente negli altri casi, occorre solo ricordarsi che le percentuali nei confronti della grafite si calcolano con segmenti che arrivano sino a 100% C, quelle della cementite con segmenti che arrivano a 6,69% C, ovvero 100% Fe_3C .

Appendice - Le celle eutettiche

I diagrammi strutturali passati in rassegna sono essenzialmente diagrammi di costituzione della ghisa e cioè ci segnalano quali sono le fasi presenti e le loro quantità relative, ma non ci dicono nulla sulla loro ripartizione, forma e distribuzione nella massa del metallo. Uno degli indici, che meglio sopperiscono a questa manchevolezza, è il numero di celle eutettiche. Abbiamo visto che la ghisa inizia a solidificare sotto forma di dendriti d'austenite e che, raggiunta la temperatura eutettica, cominciano ad apparire le celle globulari; celle del tipo I (fig. 247) se si ha germinazione precoce legata ad un debole sottoraffreddamento, questo tipo di cella dà luogo a lamelle più o meno grandi con orientamento disordinato e distribuzione uniforme (tipo A, UNI 3775); con celle del tipo II se si ha germinazione meno precoce legata ad un certo grado di sottoraffreddamento: la grafite si presenta sotto forma di crisantemo: tipo B (UNI 3775). Se poi la germinazione è tardiva, la cellula all'inizio della crescita radiale presenta lamelle molto fini con presenza di ramificazioni interdendritiche; fuori della zona

centrale le lamelle sono più grosse, probabilmente a causa della segregazione del S che, concentrandosi nel liquido, diminuisce la tensione interfaciale con la grafite e, quindi, riduce il grado di sottoraffreddamento.

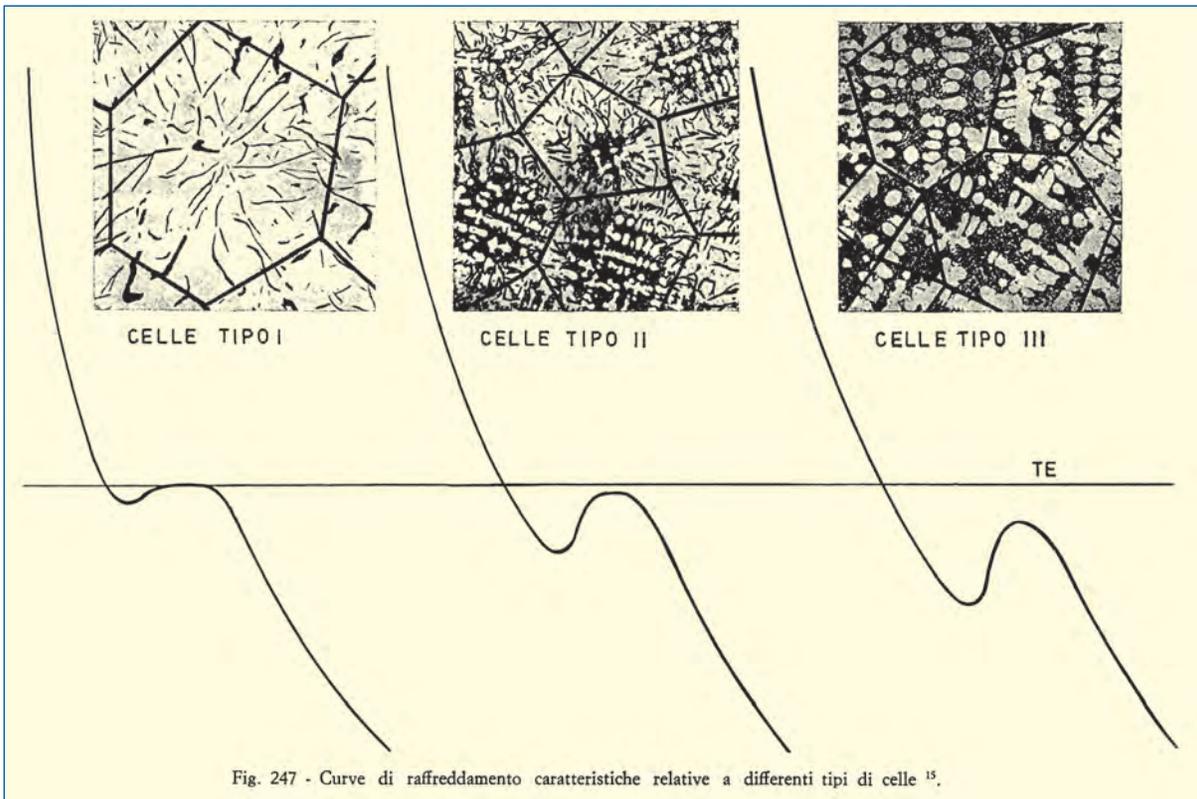
Finalmente l'eutettico può apparire con celle del tipo III che presentano tutta la grafite di tipo D (UNI 3775) e che denunciano una germinazione molto tardiva. La grafite si presenta sotto forma di un grande numero di piccole lamelle con segregazione interdendritica ed orientamento disordinato (tipo D) od ordinato imposto dalle dendriti (tipo E).

Nelle ghise ipereutettiche si ha dapprima precipitazione di grafite primaria (lamelle spesse e diritte), poi grafite eutettica (lamelle piccole e curve). Non v'è praticamente sottoraffreddamento, perché la cristallizzazione della grafite interviene nel momento in cui si raggiunge la temperatura eutettica.

La fig. 248 mostra il progredire della solidificazione nel tempo in una barra di 175 mm, colata a 1.370 °C con ghisa avente $S_c = 0,88$.

I fenomeni di solidificazione descritti influiscono notevolmente (a parità di componenti strutturali) sulle proprietà delle ghise, non solo per la diversità delle strutture grafittiche e di matrici risultanti, ma anche per le impurezze che segregano all'interfaccia solido-liquido e sono addensate ai bordi delle celle (S, P, Cr, Mn). Nello stesso tempo si produce anche una segregazione inversa per ciò che concerne il Si, la quale lascia tenori in questo elemento più bassi nell'area dei giunti delle celle. Sono i motivi per i quali i giunti delle celle possono essere resi visibili da opportuni attacchi macro.

Quando le celle sono grandi e poco numerose, la densità delle segregazioni sarà maggiore, con possibili ripeter-



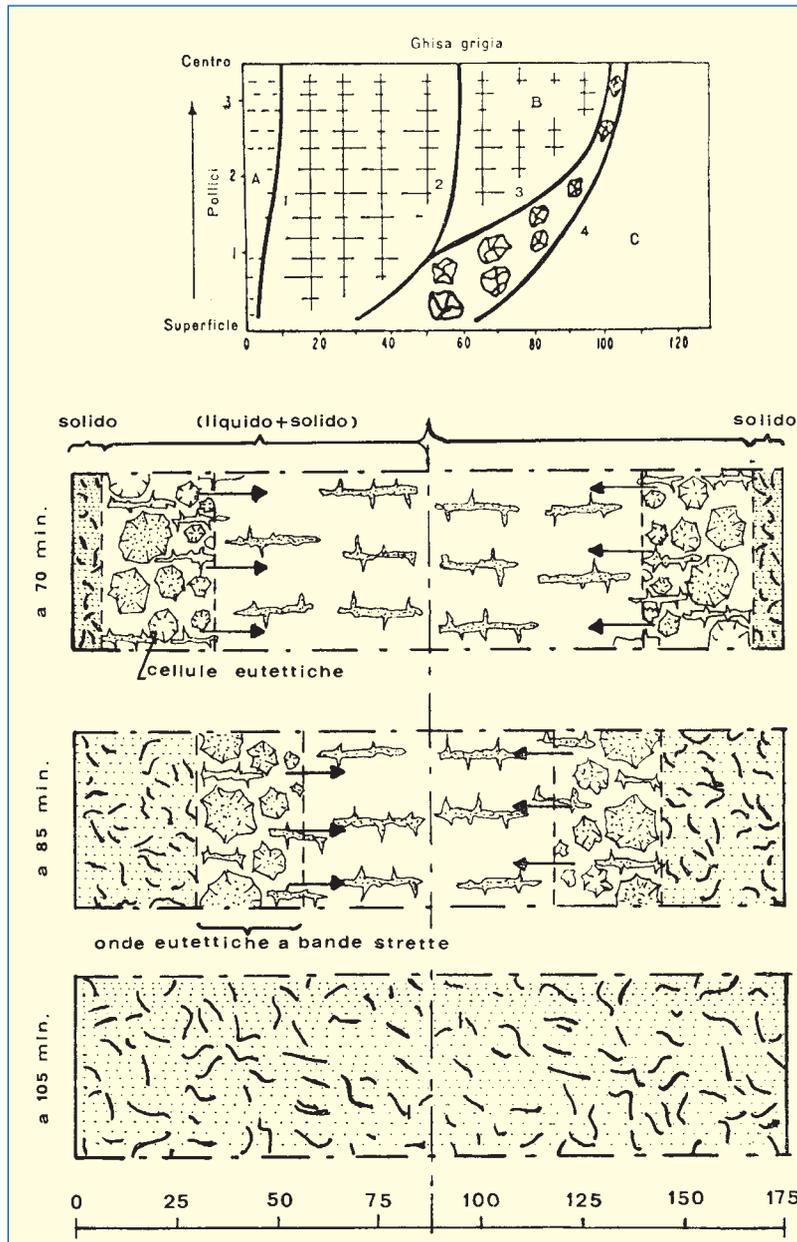


Fig. 248 - Andamento della solidificazione di una ghisa grigia $S_c = 0,82$ in barra con diametro di 175 mm correttamente inoculata. Una iperinoculazione comporterebbe un ampliamento dell'onda eutettica ²⁰.

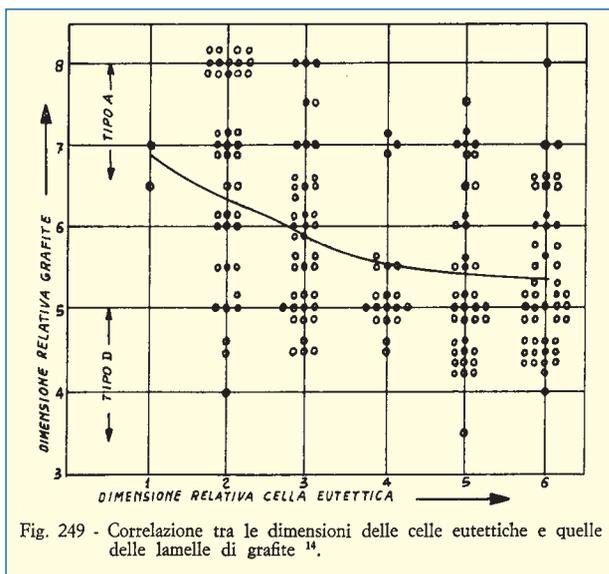


Fig. 249 - Correlazione tra le dimensioni delle celle eutettiche e quelle delle lamelle di grafite ¹⁴.

cussioni sfavorevoli sulle proprietà meccaniche. Dati rilevati su diverse centinaia di campioni di ghisa grigia mostrano (fig. 249) una notevole dispersione nella correlazione tra le dimensioni delle lamelle di grafite e quelle delle celle eutettiche per unità di sezione, tuttavia si osserva la tendenza della grafite del tipo D ad apparire con celle eutettiche più grandi e la grafite tipo A ad apparire con celle eutettiche più piccole.

Siccome il tipo di grafite che meglio risponde nella generalità delle applicazioni delle ghise meccaniche è il tipo A, se ne deduce che un numero elevato di celle è un fattore di qualità.

È quanto cercheremo di ottenere attraverso le inoculazioni.

LE INOCULAZIONI

Introduzione

Con i diagrammi strutturali abbiamo acquisito un mezzo per stabilire, in funzione dello spessore e della struttura dei nostri getti, la composizione della ghisa che dobbiamo elaborare.

In alcuni casi però potrà accadere che, di fronte a getti aventi spessori (cartelle) molto sottili, l'analisi necessaria per ottenere una struttura completamente grigia preveda quantitativi di carbonio e di silicio, e quindi valori di carbonio equivalente, molto elevati.

In una ghisa meccanica ipoeutettica l'aumento del valore di carbonio equivalente comporta un più elevato grado di eutetticità e quindi un maggior numero di interruzioni da grafite della matrice ferrosa. Potremo trovarci allora con una ghisa avente la struttura desiderata, ma priva delle caratteristiche meccaniche minime richieste. Cosa possiamo fare in questo caso?

Ci viene in aiuto quanto abbiamo appreso nella parte del Capitolo I riguardante *La nascita*, quella relativa alla solidificazione: dobbiamo giocare dall'esterno sulle modalità con cui avviene la nascita del getto solido.

Come si ricorderà, i diagrammi strutturali si riferivano a ghise non manipolate, prive di aggiunte cioè effettuate tra la spillata e la colata in forma. Quindi, rispetto alle indicazioni fornite dai diagrammi strutturali abbiamo ancora un margine di intervento costituito da possibili aggiunte che, senza modificare sensibilmente l'analisi, possano volgere a nostro favore determinate situazioni.

Se per esempio, a causa delle caratteristiche meccaniche che dobbiamo ottenere siamo vincolati a non superare un valore di carbonio equivalente pari a 3,8 con un tenore di silicio che non superi il 2,2% e con questi valori di analisi il diagramma strutturale ci dice che eventuali cartelle da 6 mm del nostro getto potrebbero diventare bianche, possiamo dall'esterno operare delle aggiunte che facilitino la solidificazione grigia.

Queste aggiunte dall'esterno che, senza modificare sensibilmente i valori di analisi, favoriscono il realizzarsi di determinate strutture operando quindi ulteriori spostamenti sulle curve dei diagrammi strutturali, vanno sotto il nome di *inoculazioni*.

I presupposti teorici, che stanno alla base dell'inoculazione, ci sono noti dalla parte del Capitolo I riguardante *La nascita*; la tecnica operativa, che regola la pratica dell'inoculazione in fonderia, sarà illustrata in questa parte del Capitolo.

Breve richiamo sull'azione degli inoculanti

Riassumendo quanto detto in sede teorica sulla nucleazione, possiamo dire che gli inoculanti hanno le seguenti azioni:

- 1 - Ottimizzazione dello scheletro dendritico.
- 2 - Favoreggiamento della solidificazione eutettica stabile (grigia).
- 3 - Ottimizzazione delle dimensioni delle *interruzioni da grafite* della matrice ferrosa.

Come si vede, oltre all'azione di spostamento (punto 2) delle linee dei diagrammi strutturali, gli inoculanti migliorano anche le caratteristiche meccaniche delle ghise attraverso i meccanismi 1 e 3. Non avremo quindi solo una ghisa grigia con carbonio equivalente inferiore rispetto a quello che, senza trattamento, ci avrebbe garantito la mancanza di punti duri in ogni cartella; ma anche, grazie all'inoculazione, otterremo una miglior ossatura dendritica ed una forma di grafite più idonea a garantire interruzioni minime della matrice ferrosa.

Da tutto ciò si deduce che, anche nel caso in cui i diagrammi strutturali indichino la sicurezza di una struttura grigia per il tipo di cartelle e di analisi da noi scelta, la pratica dell'inoculazione non dovrebbe essere scartata a priori soprattutto nel caso di un impiego meccanicamente severo dei getti.

Generalità sulla pratica dell'inoculazione

Con la dizione *inoculazione della ghisa* si intende una aggiunta di particolari materiali (inoculanti), fatta alla ghisa liquida poco prima della colata, capace di produrre nei getti rilevanti variazioni della struttura metallografica e, quindi, delle loro caratteristiche fisiche e meccaniche. Le aggiunte di inoculante sono quantitativamente assai modeste e, comunque, non tali da permettere di spiegare le variazioni di proprietà delle ghise come un semplice effetto della variazione di composizione chimica conseguente all'aggiunta dell'inoculante stesso. In ciò sta la differenza fondamentale tra le inoculazioni e qualunque altro tipo di aggiunta fatta alla ghisa nel corso della sua elaborazione.

I trattamenti di inoculazione possono essere eseguiti nella produzione di getti sia di ghisa grigia che di ghisa sferoidale, con lo scopo di ridurre od annullare la tendenza alla formazione di carburi durante la solidificazione del getto e, contemporaneamente, esercitare un controllo sulla grafitizzazione. Ne consegue un sostanziale miglioramento nelle caratteristiche meccaniche dei getti, che si riflette sulle proprietà tensili, tenacità, durezza, uniformità, lavorabilità. All'adozione di procedimenti di inoculazione sempre più accurati ed efficaci si deve in larga parte l'attuale impiego delle ghise anche per applicazioni meccanicamente impegnative, richiedenti elevate ed uniformi caratteristiche.

I procedimenti di inoculazione ed i materiali impiegabili sono vari. Nella maggior parte dei casi l'inoculazione è fatta semplicemente aggiungendo l'inoculante alla ghisa nella secchia durante la spillata o poco dopo. Qualunque tipo di inoculante si usi, la sua efficacia è fortemente condizionata dal tempo intercorrente tra la aggiunta e la colata (Capitolo I, fig. 122). Si osserva infatti un fenomeno di evanescenza, consistente nella diminuzione dell'azione inoculante con il passare del tempo. Generalmente l'efficacia dell'inoculazione non supera i 10 ÷ 12 min dall'aggiunta. La variazione di efficacia con il tempo dipende, oltre che dalla natura dello inoculante, dalla temperatura della ghisa e dalla presenza in essa di certi elementi, come spiegheremo in dettaglio più avanti.



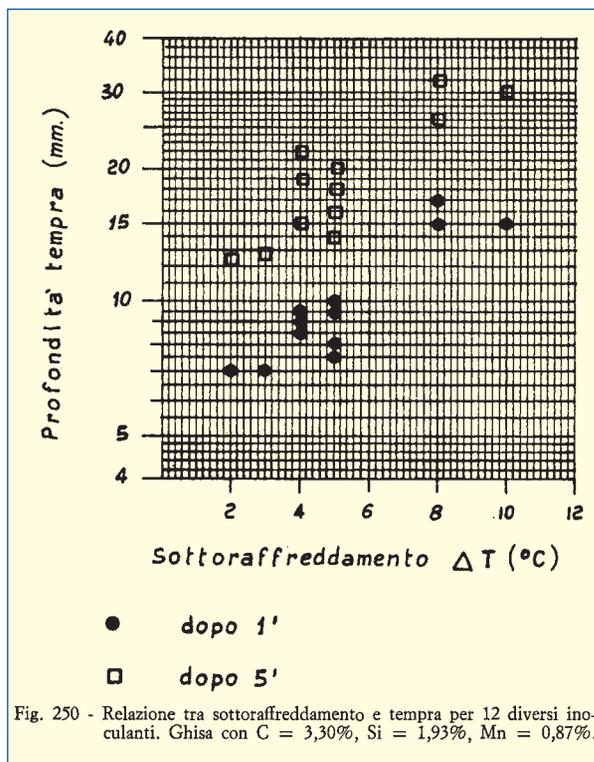


Fig. 250 - Relazione tra sottoraffreddamento e tempra per 12 diversi inoculanti. Ghisa con C = 3,30%, Si = 1,93%, Mn = 0,87%.

Come inoculanti possono essere impiegati molti materiali diversi come grafite, siliciuro di calcio, leghe ferro-silicio od altre leghe più complesse ed ancora certi ossidi e carburi.

Nel Capitolo I è stata illustrata la relazione tra la struttura metallografica della ghisa e le sue proprietà meccaniche, l'argomento sarà ripreso nel volume successivo. In particolare è stata messa in evidenza la decisiva importanza della forma e delle dimensioni della grafite: al passaggio dalla forma a lamelle a quella a sferoidi corrisponde la quadruplicazione della resistenza a trazione (da circa 20 a circa 80 kg/mm²). Ma anche restando nel campo delle ghise con grafite lamellare si può ottenere un'ampia escursione di resistenze in relazione alle dimensioni delle lamelle stesse. Per esempio si può passare da 12 ÷ 15 kg/mm², quando le lamelle sono di grandi dimensioni (come quelle tipo UNI A-1), a circa il doppio quando le lamelle sono fini e ben distribuite (come quelle tipo UNI A-6 o A-5). La grafite A (la forma che consente le migliori resistenze) è legata ad una composizione circa eutettica della ghisa, ma il suo ottenimento in lamelle di piccole dimensioni non sarebbe possibile per semplice riduzione della concentrazione del carbonio, in quanto, così facendo, si otterrebbero le forme interdendritiche D ed E, meno desiderabili agli effetti resistenziali. È precisamente alla inoculazione che si affida il compito di eliminare il sottoraffreddamento, cioè, in altre parole, di far separare la grafite in anticipo su quanto competerebbe alla povertà di ausili cinetici del liquido e di agevolare la crescita favorendo la formazione di lamelle piuttosto fini del tipo A.

La correlazione tra il ridotto sottoraffreddamento e la azione desiderata, che in pratica può essere indicata dalla riduzione della profondità di tempra su provetta a cuneo, è bene evidenziata dal grafico di fig. 250, costruito con dati sperimentali¹. Si tratta in tal caso di 12 diverse

leghe inoculanti, capaci tutte di ridurre sensibilmente il sottoraffreddamento in varia misura e di provocare di conseguenza una certa riduzione della profondità di tempra, in modo circa proporzionale.

Il sottoraffreddamento, che avviene in misura dipendente principalmente dalla composizione, è anche influenzato dalla velocità di raffreddamento in prossimità della temperatura di solidificazione e da un eventuale surriscaldamento precedente del liquido. Come già spiegato nel Capitolo I, il surriscaldamento del bagno ha per effetto la distruzione dei germi capaci di originare i nuclei di cristallizzazione della grafite. L'inoculante deve pertanto creare (o, in parte, ripristinare) nella ghisa liquida un sufficiente numero di germi capaci di determinare la cristallizzazione della grafite in modo anticipato.

Cenni storici

Le prime nozioni sull'effetto di conversione da ghisa bianca a ghisa grigia, grazie all'aggiunta in siviera di una modesta quantità di ferro-silicio, sembra che risalgano addirittura al 1890². Fu però solo negli anni tra il 1920 ed il 1930 che una numerosa serie di studiosi indagò sul fenomeno della inoculazione, impiegando a tal fine non solo ferro-silicio, ma anche diversi altri materiali, come leghe ferro-titanio, calcio-alluminio-silicio e siliciuro di calcio. Dal complesso di tali lavori emerse, soprattutto ad opera di Meehan e di Smalley, la possibilità di ottenere ghise con basso tenore di carbonio (fino a 3,2%), preparate al cubilotto con cariche contenenti rilevanti quantità di acciaio e tali che, dopo inoculazione con siliciuro di calcio, la loro struttura risultava meno sensibile alle differenze di spessore e la grafite si presentava notevolmente regolare e fine, così da assicurare un buon miglioramento delle proprietà meccaniche. Tali ghise, preparate con tecniche accurate nelle diverse fasi del ciclo produttivo, ebbero poi notevole diffusione con il nome commerciale di ghise Meehanite.

L'impiego del ferro-silicio come inoculante fu poi meglio definito con gli studi sviluppati verso la fine degli anni '30³, che condussero ad una vasta applicazione del ferro-silicio al 75% di Si. Dopo la seconda guerra mondiale furono compiuti ulteriori notevoli progressi, sia per quanto riguarda le modalità di esecuzione delle inoculazioni che per quanto riguarda gli inoculanti. Come si illustrerà in dettaglio più avanti, sono ora disponibili numerosi materiali, dotati di caratteristiche particolari e di efficienza ben definite. Inoltre, anche per le tecniche di impiego esistono oggi diverse alternative.

Materiali per inoculazione

Sono numerosissimi i materiali che possono esercitare una qualche azione inoculante. Quelli però capaci di una azione sufficientemente controllabile e riproducibile, tale da permettere un impiego nelle produzioni industriali, sono raggruppabili in poche famiglie. Volendoli classificare in base all'elemento principale al quale è affidata la funzione inoculante, si osserva che tutti i materiali praticamente sfruttano il silicio od il carbonio.



Come illustrato nel Capitolo I, questi sono appunto i 2 elementi fondamentali che concorrono nel determinare i meccanismi della grafitizzazione. In base a questo principio, raggruppiamo quindi gli inoculanti nelle seguenti famiglie:

A - Materiali a base carbonio.

B - Materiali a base silicio:

- 1 - leghe Fe-Si;
- 2 - leghe Fe-Si con piccoli tenori controllati di altri elementi;
- 3 - leghe Fe-Si con tenori importanti di altri elementi;
- 4 - siliciuro di calcio;
- 5 - altre leghe ad alto silicio.

Può essere interessante infine un cenno ad altri materiali, non classificabili propriamente come inoculanti, ma che possono tuttavia esercitare tale effetto, almeno in certe circostanze. La serie dei possibili agenti è molto vasta, e tale da far ipotizzare meccanismi diversi di inoculazione, di tipo esogeno sia omogeneo che eterogeneo. Ecco 2 esempi.

La ghisa stessa, ridotta in trucioli od in limatura, può esercitare una sensibile inoculazione, sia per la ghisa grigia ⁴ che per la ghisa sferoidale ⁵. Si tratta in questo caso di introduzione di nuclei grafitici ed austenitici, diluiti in una matrice solubile, già pronti per innescare il processo di solidificazione. Si avrebbe quindi, dopo soluzione della matrice, una nucleazione omogenea esogena.

In altri casi un'aggiunta eseguita in secchia con finalità diversa dall'inoculazione può anche determinare un reale incremento di inoculazione. Per esempio, l'aggiunta di ferro-manganese ⁶, fatta al fine di alzare la durezza della matrice attraverso un aumento della quantità di perlite, può causare in certe condizioni un effetto inoculante che si sovrappone a quello desiderato, per il quale si è predisposta l'aggiunta di inoculanti *propri*. Si tratterebbe qui di nucleazione eterogenea esogena (attraverso la formazione di nuclei di solfuro di manganese), non priva di inconvenienti: può derivarne infatti un eccessivo aumento della densità delle celle eutettiche e, conseguentemente, una maggiore tendenza al risucchio.

Materiali a base carbonio

Pur nota da molti decenni, la capacità inoculante dei materiali carboniosi presentò a lungo aspetti contraddittori, chiariti solo recentemente ⁷.

L'efficacia inoculante di tali materiali dipende essenzialmente dalla loro natura cristallina e, inoltre, dalla loro purezza e dalle condizioni della ghisa alla quale sono aggiunti. In particolare, non hanno alcuna capacità inoculante quei prodotti carboniosi che, ottenuti con processi termici da materiali ricchi di carbonio, rivelano all'analisi microstrutturale (diffrazione a raggi X) di essere composti di piccole cristalliti (minori di 100 Å) di ammassi paralleli di piani di atomi di carbonio ordinati nel sistema esagonale (cristalliti con struttura grafitica).

Invece i materiali, come la grafite naturale od ottenuta artificialmente, in cui le dimensioni delle cristalliti individuali sono maggiori (ordine di grandezza: migliaia di Å), presentano una elevata capacità inoculante.

Esistono infine materiali che potrebbero essere detti *parzialmente grafitici*, in quanto possiedono una struttura cristallina di tipo intermedio tra le 2 classi citate: la loro efficacia inoculante risulta anch'essa intermedia.

Per quanto riguarda l'influenza della purezza chimica della grafite sulla sua azione inoculante, si sa che è necessaria una elevata purezza (il contenuto totale di impurezze deve essere inferiore all'1%).

Sono inoltre state eseguite ricerche per determinare l'influenza esercitata sull'azione inoculante della grafite dalla presenza dello zolfo nella ghisa da trattare. È emerso che una grafite di ottima capacità inoculante, se aggiunta in secchia ad una ghisa con $S = 0,12\%$, mostra efficacia progressivamente minore se aggiunta allo stesso tipo di ghisa, ma con concentrazioni di zolfo più basse, fino a perderla totalmente a livelli di $S = 0,02\%$ od inferiori. Si è anche accertato che tale perdita di efficacia è determinata da una evanescenza accelerata quando il tenore di S è molto basso (incidentalmente, si tratta delle concentrazioni di S usuali per le ghise sferoidali) e si è verificato che l'efficacia può essere conservata se, ricorrendo ad un metodo di inoculazione *dell'ultimo istante* (come per esempio nella ghisa fluente nel canale di colata o direttamente in forma), si elimina il tempo intercorrente tra inoculazione e colata. La spiegazione di questo comportamento risiede probabilmente nell'influenza dello zolfo sulla velocità di soluzione dello inoculante e, di conseguenza, sulla velocità di evanescenza dell'inoculante e nel suo contributo alla formazione di nuclei eterogenei di grafitizzazione.

Materiali a base silicio

Come già accennato, il silicio risulta impiegabile come inoculante sotto forme diverse, alle quali corrispondono comportamenti alquanto differenti. Prima di descrivere in dettaglio le forme sotto le quali il silicio trova reale impiego come inoculante industriale, è opportuno ricordare che è anche stato studiato il comportamento del silicio puro. È risultato ⁷ che, aggiunto in secchia ad una ghisa grigia con basso zolfo (minore di 0,01%) o ad una ghisa sferoidale, il silicio non ha alcun effetto inoculante. Per contro, se l'aggiunta è fatta nel canale di colata, l'efficacia inoculante è elevata quanto con i più potenti inoculanti.

Il silicio allo stato elementare non ha tuttavia trovato applicazioni industriali, perché gli stessi o maggiori benefici possono essere ottenuti più convenientemente con alcune sue leghe o composti.

Leghe ferro-silicio

Sono comunemente disponibili 3 leghe ferro-silicio contenenti rispettivamente $45 \div 50\%$, $75 \div 80\%$ e 85% di silicio. Dal diagramma di stato del sistema Fe-Si (fig. 251) si rileva che tali leghe danno luogo, durante la solidificazione, a cospicue segregazioni, con ampia possibilità di forti disomogeneità di analisi e di caratteristiche da punto a punto. Al limite, in base al diagramma di stato, si può avere da zona a zona una escursione nella concentrazione del silicio da 100% a 58%. Ciò tuttavia non rappresenta di solito un inconveniente pratico (salvo nel caso dell'inoculazione in forma, come si vedrà più avanti) ed è sufficiente considerare analisi e proprietà medie.



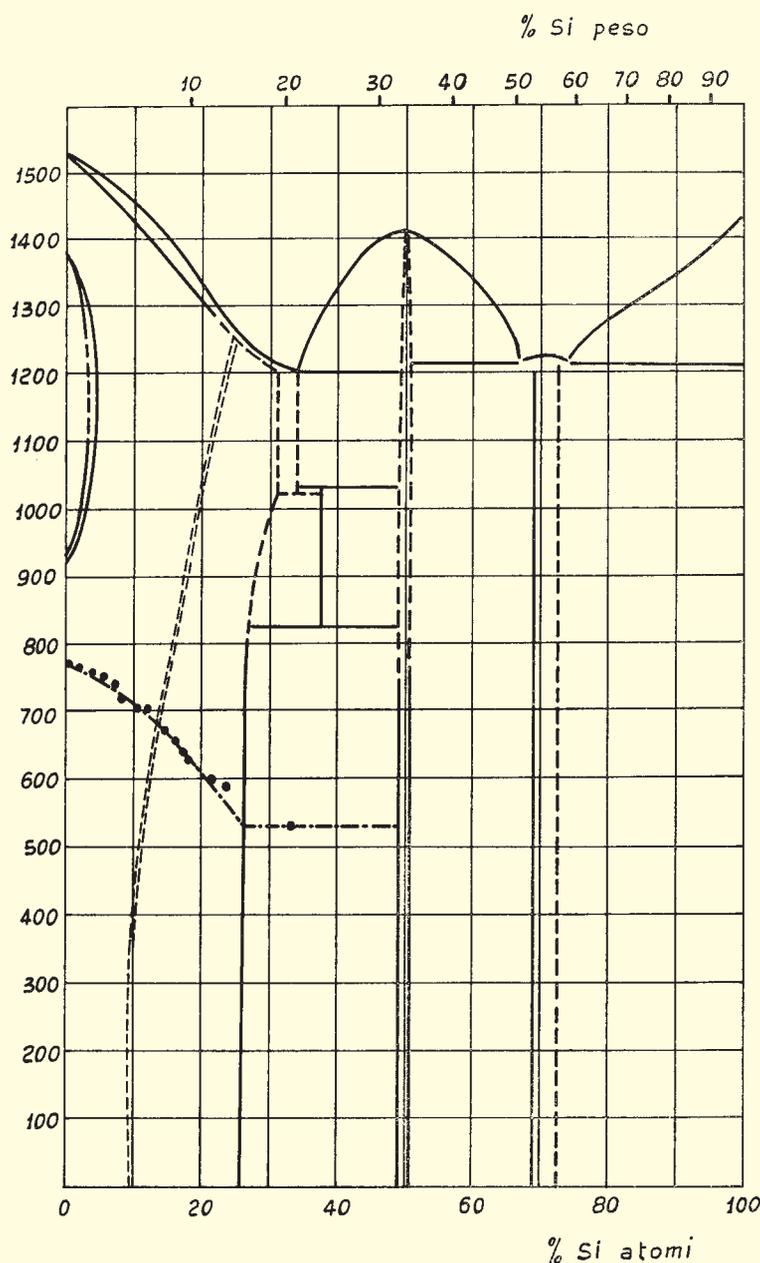


Fig. 251 - Diagramma di stato ferro-silicio.

Le temperature di fusione sono, approssimativamente, 1.300 °C per la lega al 45 ÷ 50%, 1.320 °C per la lega al 75% e 1.330 °C per la lega all'85% di silicio. Tutte sono dotate di facile solubilità nella ghisa. La lega al 75% è quella più largamente impiegata come inoculante.

L'importanza assunta da questa lega trova ampio riscontro nel gran numero di studi dedicati alla sua azione inoculante. Sono stati spesso osservati casi in cui il ferro-silicio esercita una azione inoculante estremamente modesta, insufficiente rispetto a quanto richiesto. Negli ultimi anni è stato chiarito che ciò accade in particolare in 2 circostanze:

- Quando la ghisa base ha un basso contenuto di zolfo (per esempio minore di 0,01%) e l'aggiunta è eseguita in secchia ⁷. L'efficacia è invece normale se l'aggiunta è eseguita all'ultimo momento (in canale o addirittura in forma).
- Quando la lega è molto pura e, in particolare, contiene troppe basse quantità di certi elementi capaci di azioni sinergiche, come calcio, alluminio.

Sono quindi state adottate in misura crescente le leghe Fe-Si contenenti piccole quantità controllate di elementi utili.

Leghe ferro-silicio con piccoli tenori controllati di altri elementi

Queste leghe presentano, dal punto di vista strutturale, una notevole complessità: dagli studi roentgenografici si sa che contengono cristalli di silicio, di siliciuro di ferro $FeSi_2$, di siliciuro di calcio $CaSi_2$ e di eutettici vari, tra cui il $CaSi_2-Si$, che fonde a $980^\circ C$ (eutettico $FeSi_2-Si$ fonde invece a $1.208^\circ C$). Gli inoculanti contenenti calcio hanno pertanto una più rapida soluzione nella ghisa e possono mettere più prontamente in libertà i cristalli di silicio che saranno gli agenti diretti della inoculazione.

Fortemente affermatasi nell'ultimo decennio, queste leghe assicurano una buona efficienza di inoculazione anche nel trattamento di ghise con basso tenore di zolfo. Alcune ricerche sistematiche hanno individuato le influenze singole e combinate dovute alla presenza di piccole quantità di elementi diversi.

Per le leghe Fe-Si con circa 85% di silicio è risultato ¹ che l'efficacia è massima quando sono presenti $1 \div 2\%$ di alluminio e $2 \div 3\%$ di calcio. Nelle figg. 252-253 è illustrata l'azione combinata di questi 2 elementi sull'inoculazione di una ghisa con $C = 3,30\%$, $Si = 1,93\%$, $Mn = 0,85\%$ e $S = 0,008\%$. Per spiegare tale azione, è stata ipotizzata la formazione di centri di grafitizzazione costituiti da CaC_2 (il quale, pur essendo di struttura cubica a corpo centrato, offre raggruppamenti di atomi di C sui quali si può avere una disposizione ordinata di altri atomi di C in piani esagonali).

Per le leghe Fe-Si al 75% di silicio, che sono quelle più largamente impiegate, è stato accertato, confrontando 35 diverse combinazioni di concentrazioni di calcio e di alluminio ⁸, che l'efficacia inoculante, espressa in termini di riduzione di tempra, è massima quando la quantità di silicio (introdotto con l'inoculante Fe-Si 75% in una ghisa con $C = 3,20\%$, $Si = 1,95\%$, $Mn = 0,70\%$ e $S = 0,10\%$) è $0,25\%$ e la concentrazione del calcio nella lega inoculante è $0,30\%$ (fig. 254). Oltre tale valore, gli incrementi nella quantità di calcio non portano alcun ulteriore beneficio. Nella fig. 255 si vede che l'aggiunta dell'alluminio non reca vantaggi addizionali quando l'inoculante già contiene almeno $0,35\%$ di calcio, ma contribuisce sensibilmente ad abbassare la tempra se il calcio è assente o molto basso (inferiore a $0,01\%$). Analoga è l'influenza del calcio e dell'alluminio quando la quantità di silicio aggiunta con l'inoculazione è più bassa ($0,15\%$). L'influenza del contenuto di calcio dell'inoculante sulla nucleazione della grafite (riferendosi alla stessa ghisa prima precisata) è bene messa in evidenza, in termini di densità di celle eutettiche, dal grafico di fig. 256.

Leghe ferro-silicio con tenori importanti di altri elementi

Come risultato di estese ricerche sulle proprietà inoculanti di leghe contenenti elementi diversi, sono state sviluppate numerose leghe caratterizzate da azioni specifiche che, alla validità generica come inoculante, aggiungono qualche vantaggio in situazioni particolari. Ne descriviamo alcune tra le più importanti e riportiamo nella tab. XX le composizioni di alcune leghe commerciali di più ampia diffusione.

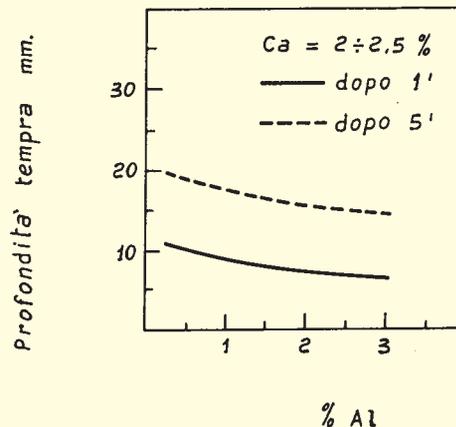


Fig. 252 - Influenza sulla tempra del tenore di Al nel Fe-Si 85%. Ghisa con carbonio equivalente = 3,90%.

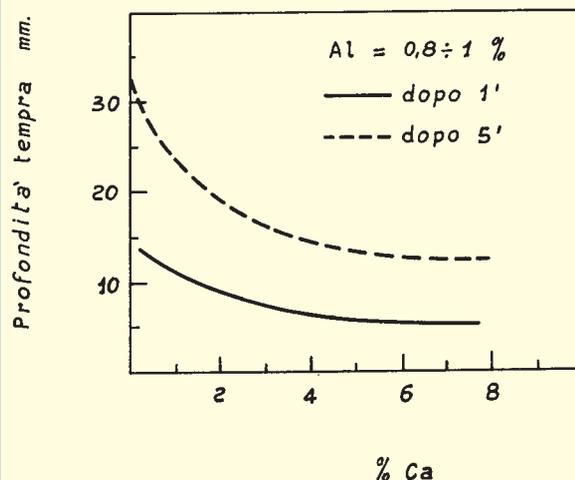


Fig. 253 - Influenza sulla tempra del tenore di Ca nel Fe-Si 85%. Ghisa con carbonio equivalente = 3,90%.

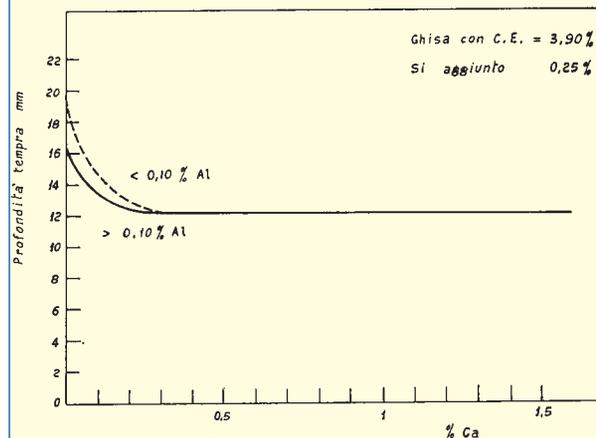


Fig. 254 - Effetto sulla tempra del tenore di Ca nel Fe-Si 75%.

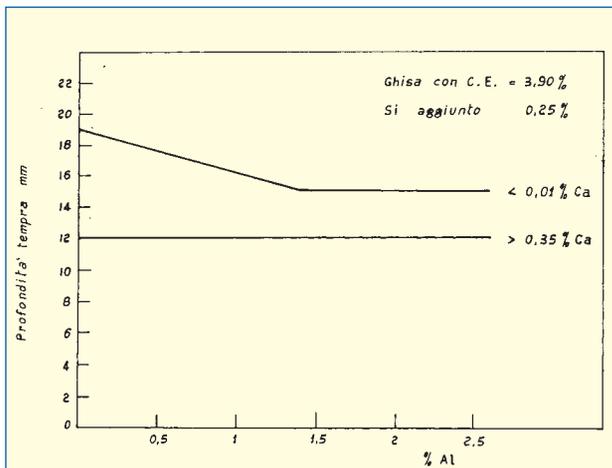


Fig. 255 - Effetto sulla tempra del tenore di Al nel Fe-Si 75%.

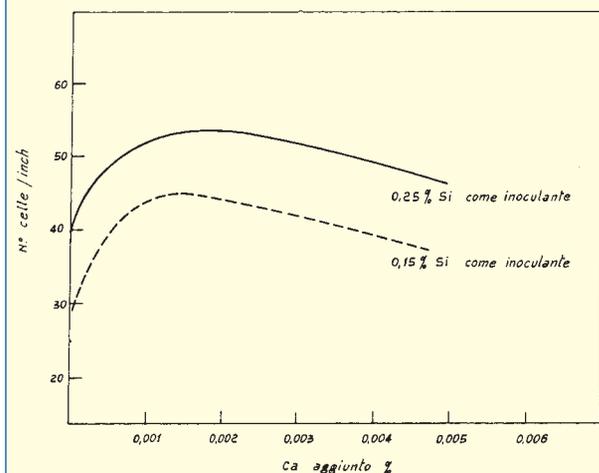


Fig. 256 - Influenza del Ca aggiunto come inoculante nel Fe-Si sul numero di celle eutettiche, secondo 8.

Una lega sfrutta l'azione dello zirconio (5 ÷ 7%) in associazione con silicio (60 ÷ 65%) e manganese (5 ÷ 7%). Questa lega ha una notevole capacità di combattere la formazione di carburi negli spessori sottili, pur evitando grossolana grafitizzazione nelle zone massicce. Il suo effetto inoculante è illustrato in fig. 257.

L'influenza esercitata dallo stronzio sulla grafitizzazione è stata sfruttata in una lega in cui esso è associato, nella misura dello 0,6 ÷ 1%, al silicio (75%, resto ferro). La fig. 257 descrive il comportamento di questa lega, secondo le indagini di 9, in confronto con il Fe-Si 75% normale e con la lega allo zirconio sopra citata. Il confronto è riferito in funzione della quantità di Si aggiunta come inoculante ad una ghisa con C = 3,30% e Si = 2,0%.

Altre leghe, indicate in tab. XX, sfruttano l'azione del calcio, già accennata prima, associandolo con il bario (fig. 258) ed eventualmente anche con il manganese od il carbonio (sotto forma di grafite). Con l'aggiunta del bario, secondo diversi ricercatori 10 e 11, si ottiene una più prolungata resistenza all'evanescenza dell'inoculazione (fig. 259). Il carbonio grafittico fornisce germi di grafitizzazione (una lega ne contiene addirittura 35 ÷ 40%) ed il manganese (tra 5 e 12%) sembra che contribuisca a determinare una fine ed uniforme struttura di celle eutettiche.

Altre leghe, sviluppate inizialmente come forti disossidanti per acciaieria, hanno dimostrato anche una spiccata efficacia come inoculanti per ghisa grigia: in tab. XX ne sono citati 2. La prima, contenente 6% di calcio e 10% di titanio associati a 50% di silicio, affida al calcio la sua azione disossidante (che dovrebbe neutralizzare gli inconvenienti causati dall'impiego in carica di rottami di acciaio o bocconi ossidati) mentre il titanio dovrebbe ridurre la tendenza a formazione di punti di spillo perché si combinerebbe con l'azoto formando nitruri. La seconda lega, contenente 10% di cerio e 10 ÷ 15% di terre rare associati al 36 ÷ 40% di silicio, ha un forte potere disossidante, unito ad una azione grafitizzante molto energica del cerio. Come indicato in fig. 260, la percentuale di cerio da aggiungere è molto bassa (valore ottimo 0,01%) e si deve evitare con cura di superare 0,015%, specialmente se lo zolfo è basso, altrimenti il cerio inverte la sua azione e diventa carburigeno 7.

Tabella XX - Leghe inoculanti speciali per ghisa grigia.

Denominazione commerciale	Composizione %				
	Si	Ca	Al	Mn	Altri elementi
SMZ	60 ÷ 65	0,6 ÷ 0,9	0,75 ± 1,25	5 ÷ 7	Ba 0,6 ÷ 0,9 — Zr 5 ÷ 7
Superseed	75	< 0,10	< 0,50		Sr 0,6 ÷ 1
Inobar	60 ÷ 65	1	1,20		C < 0,10 — Ba 9 ÷ 11
Inosil	75 ÷ 80	3 ÷ 5	1,3 ÷ 1,7		C 1 ÷ 2
Inoculoy 63	60 ÷ 65	1,5 ÷ 2	1 ÷ 1,5	9 ÷ 12	Ba 4 ÷ 6
Inocard	35 ÷ 40		< 0,50		C 35 ÷ 40 — Ba 5 ÷ 6
Graphidox	50	6	1		Ti 10
CSF 10	36 ÷ 40				Ce 9 ÷ 11 — Terre rare 12 ÷ 15

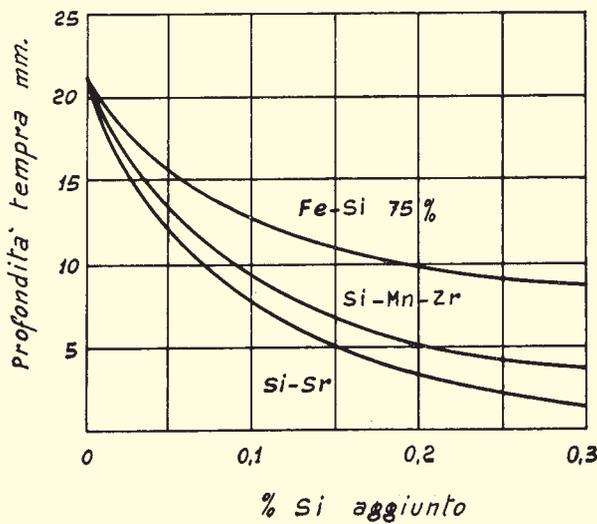


Fig. 257 - Influenza sulla tempra dell'aggiunta di stronzio e di zirconio al silicio. Ghisa con carbonio equivalente = 3,92%.

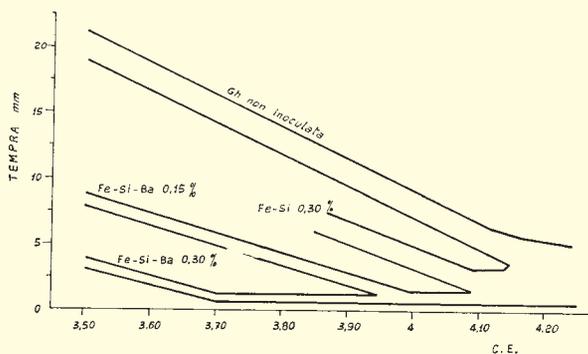


Fig. 258 - Effetto del Ba sull'azione inoculante del Fe-Si su ghise con diversi valori di carbonio equivalente, secondo ¹¹.

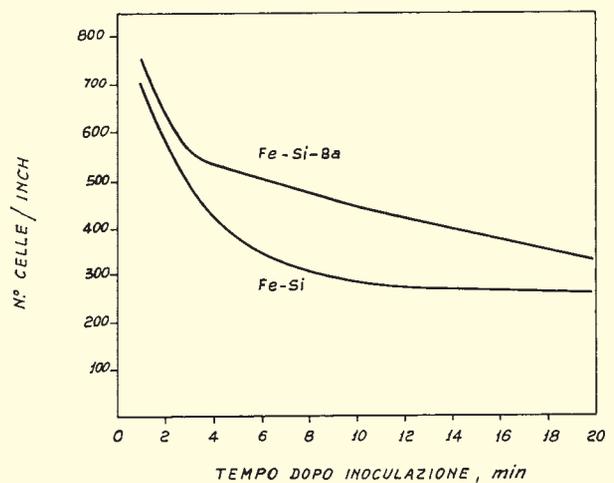


Fig. 259 - Effetto del Ba sull'evanescenza dell'azione inoculante del Fe-Si, su una ghisa con carbonio equivalente uguale 3,84%, secondo ¹⁰.

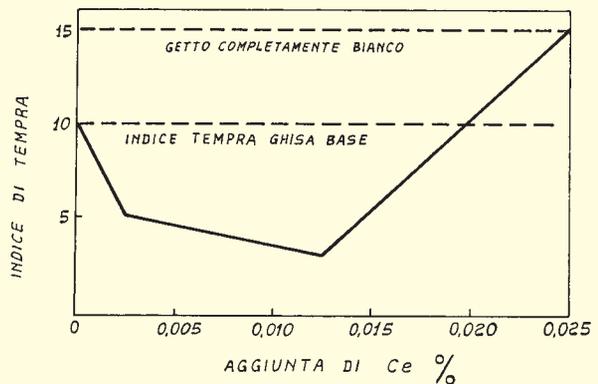


Fig. 260 - Effetto di aggiunte crescenti di Ce (nel Fe-Si) sulla tendenza alla tempra, secondo ⁷.

Siliciuro di calcio

Ben noto e largamente impiegato in fonderia fin dagli anni '30, il cosiddetto siliciuro di calcio è una lega ternaria ferro-silicio-calcio, contenente circa 30% di calcio e 60 ÷ 65% di silicio. L'azione disossidante del calcio risulta favorevolmente associata all'azione inoculante del silicio. L'effetto grafitizzante è molto marcato, anche su ghise contenenti molto zolfo ed in certe circostanze è considerato nettamente più forte di quello esercitato dal Fe-Si 75%.

Il siliciuro di calcio può essere impiegato come inoculante unico, ma è spesso usato congiuntamente ad altri materiali inoculanti, per esempio con grafite e con ferro-silicio.

Altre leghe ad alto silicio

Oltre alle leghe fin qui ricordate, che hanno incontrato applicazione industriale di rilevante entità, molte altre leghe sono state proposte e sperimentate con risultati interessanti per particolari aspetti, non escluso, in certi casi, anche un miglioramento delle proprietà della matrice. Alcune di esse hanno un certo contenuto di ferro, altre ne sono prive. Ne ricordiamo alcune composizioni:

- Si 20 ÷ 25%; Ti 20 ÷ 25%
- Si 50%; Zr 35 ÷ 40%
- Si 50%; Mn 20 ÷ 25%
- Si 30%; Ni 70%
- Si 28%; Ca 14%; Al 3%; Sn 5%; Cu 50% (elemento vettore)
- Si 21%; Ca 11%; Sn 5%; Ba 3%; Cu 60% (elemento vettore)

Esecuzione delle inoculazioni

Le inoculazioni possono essere eseguite in pratica in modi molto diversi. Prima di descrivere le modalità pratiche dell'operazione, cioè il *come* dell'inoculazione, conviene ricordare gli altri elementi importanti che il fonditore deve decidere, e cioè quale e quanto inoculante egli deve aggiungere.

Per quanto riguarda la scelta del tipo di inoculante, rimandiamo alle notizie riferite nel Capitolo I.

Per quanto riguarda la quantità di inoculante richiesta, devono essere tenuti presenti 2 ordini di considerazioni: predisposizione alla nucleazione della ghisa e caratteristiche specifiche dei getti da colare. La predisposizione alla nucleazione, come già illustrato nel Capitolo I, dipende da molti fattori complessi, come il tipo di carica metallica di partenza, il sistema fusorio impiegato, gli eventuali surriscaldamenti del liquido, la temperatura e la durata del mantenimento in forno di attesa. Può quindi accadere che una ghisa destinata ad una certa produzione presenti variazioni anche notevoli di predisposizione alla nucleazione, anche in archi di tempo abbastanza brevi (per esempio mezz'ora).

Il secondo criterio per la determinazione della quantità di inoculante è riferito alle caratteristiche richieste per i prodotti finali. È ovvia la differenza tra la richiesta di inoculazione di getti massicci e di getti sottili, o destinati a subire molta lavorazione meccanica, o soggetti in funzionamento a sollecitazioni elevate od a fenomeni di usura. In base a questi tipi di esigenze si desidera realizzare una certa forma e distribuzione della grafite ed una certa struttura della matrice, e si sceglie quindi la quantità (oltre che la qualità) di inoculante da aggiungere.

In conclusione, all'atto pratico si deve verificare quale è lo stato di predisposizione alla nucleazione della ghisa che è pronta per l'inoltro alla colata e si determina quindi, in base alle considerazioni citate, la quantità di inoculante da aggiungere. Per la verifica della predisposizione alla nucleazione si usa prelevare un campione della ghisa e colare una provetta di tempra. Altre provette identiche, colate con campioni prelevati successivamente all'inoculazione, dopo tempi opportuni (per esempio in corrispondenza dell'inizio e della fine della colata della ghisa contenuta nella secchia), serviranno a verificare se l'aggiunta ha realmente conseguito i risultati voluti.

A titolo puramente indicativo in tab. XXI sono riportati alcuni dati relativi alle percentuali di inoculante usate in casi specifici.

Per l'esecuzione materiale della inoculazione, la pratica più semplice e più comune è quella dell'aggiunta ma-

nale dell'inoculante alla secchia. Il momento preferito per l'aggiunta è durante la spillata, quando la secchia è già riempita di ghisa per circa il 10 ÷ 20%. Ciò allo scopo di sfruttare i moti turbolenti del liquido per una migliore distribuzione ed una più uniforme dissoluzione dell'inoculante nella ghisa. Se l'aggiunta fosse eseguita sul fondo della secchia vuota, si potrebbe temere che parte della ferrolega stenti ad entrare prontamente in soluzione.

Quando il ciclo di produzione lo rende conveniente, le dosi di inoculante possono essere preconfezionate in pacchetti o bustine contenenti quantità standardizzate. Ciò semplifica il lavoro degli addetti all'inoculazione e riduce la possibilità di errori. Per agevolare ancora la operazione sono stati anche sviluppati sistemi di aggiunta meccanica, con o senza dosatore automatico. Alcuni sistemi eseguono l'aggiunta con lancio pneumatico dello inoculante, con possibilità di regolazione della portata (g/sec di inoculante aggiunto).

In qualche caso l'erogatore è un semplice dispositivo vibratore che regola la caduta dell'inoculante da una opportuna tramoggia. Questi dispositivi a portata regolabile si prestano, in particolare, per realizzare la cosiddetta *inoculazione filante*, che consiste nell'aggiunta continua dell'inoculante alla ghisa fluente nel canale tra forno e secchia durante la spillata. Questo procedimento assicura una soluzione molto più regolare che con l'aggiunta in secchia.

Un sistema di inoculazione filante che ha trovato una certa applicazione, e che può essere applicato per l'inoculazione sia della ghisa grigia che di quella sferoidale, è quello detto *Instantaneous Ladle Inoculation*¹². Esso consiste nell'uso di un semplice dispositivo (fig. 261) che, applicato al becco di una secchia, mantiene una bacchetta di inoculante appoggiata al centro del passaggio della ghisa durante il versamento. La bacchetta è costituita da un aggregato di inoculante (per esempio Fe-Si 75%) ridotto in fine granulometria e mantenuto in forma di bacchetta (a sezione tonda o rettangolare) grazie all'aggiunta di una opportuna quantità di metasilicato sodico Na₂SiO₃. La ghisa, che fluisce nel becco della siviera, scioglie progressivamente l'inoculante e, se si stabilisce un corretto equilibrio tra la velocità di soluzione dell'inoculante, la portata della ghisa e la sua temperatura, si può ottenere un effetto molto potente, che ha origine sia dalla buona uniformità di dispersione dell'inoculante nella ghisa, sia soprattutto dal fatto che

Tabella XXI - Esempi tipici di inoculazioni di getti vari.

Descrizione	Grafite granulare %	Fe-Si 75% %	Fe-Si 75% in forma %
Blocco cilindri autovettura	0,18	0,18	0,02
Blocco cilindri autovettura	0,09	0,09	—
Blocco cilindri autovettura	—	—	0,08
Blocco cilindri autocarro	0,045	0,072	0,02
Supporto cuscinetto	0,20	0,45	—

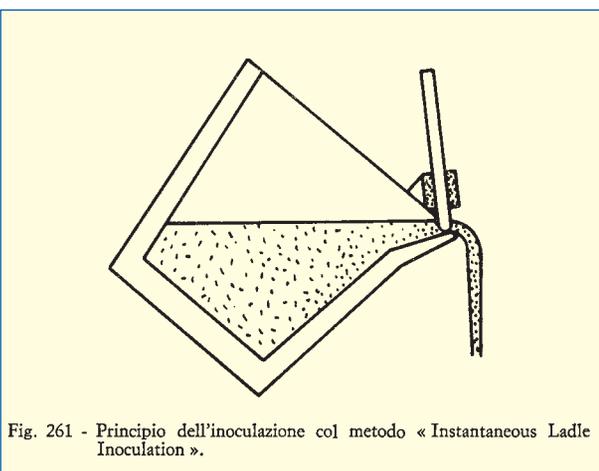


Fig. 261 - Principio dell'inoculazione col metodo « Instantaneous Ladle Inoculation ».

l'intervallo di tempo tra il momento dell'ingresso in soluzione dell'inoculante e quello della solidificazione è più breve di quanto accade quando si inocula in secchia.

Lo stesso principio di ricercare la massima efficacia nell'inoculante attraverso la riduzione massima dell'intervallo di tempo tra soluzione e solidificazione sta alla base di altri metodi di inoculazione, che individuano addirittura all'interno della forma il sito favorevole per l'aggiunta. Dopo molte sperimentazioni si giunse ad una limitata applicazione industriale dell'inoculazione in forma, eseguita a titolo supplementare e non esclusivo ponendo ferro-silicio in pezzi nell'imbocco di colata o, macinato in fine granulometria, al fondo della discesa di colata od in un canale a monte degli attacchi di colata. Sono reperibili nella letteratura dell'ultimo decennio resoconti di esperienze diverse, che portano a conclusioni non sempre concordi sull'utilizzabilità industriale del metodo, pur riconoscendosi spesso che il metodo consente talvolta inoculazioni potentissime. Gli inconvenienti, che talvolta insorgono con tali pratiche e che ne rendono problematica l'adozione come inoculazione unica, consistono nella difficoltà di ottenere una uniforme soluzione nel liquido fluente e nella possibilità di trascinamento di granelli di ferrolega inoculante non completamente disciolti fino all'interno del getto. Tra le soluzioni più notevoli proposte per superare questi inconvenienti si può ricordare l'inserimento di un blocco di Fe-Si (o di altra lega complessa) in un'apposita cavità nel sistema di alimentazione, ponendo tale blocco tra 2 filtri ceramici¹³. In questo modo si evita l'inclusione di granelli nel getto, ma resta irregolare la soluzione della lega. Questo secondo problema trova invece soddisfacente soluzione con l'inoculazione esclusivamente dentro la forma secondo il processo *in mold*¹⁴.

Questo consiste nel porre la lega, sotto forma granulare, in una apposita camera avente una forma che mantiene praticamente costante, durante la colata, la velocità di soluzione, a condizione che la portata della ghisa sia costante. Tale condizione può essere ottenuta con una semplice strozzatura a valle del sistema. Come si vede in fig. 262, la cavità che contiene la lega ha una sezione orizzontale praticamente uguale a tutte le profondità, al fine di offrire alla ghisa un'area esposta di lega sempre costante durante la colata. Per un dato tipo di lega la velocità di soluzione dipende dal dimensionamento delle camere in rapporto ad altri parametri della colata. Infatti la concentrazione della lega disciolta nella unità di tempo è direttamente proporzionale all'area della lega esposta al flusso di ghisa ed è inversamente proporzionale alla velocità con cui la ghisa fluisce. Questo

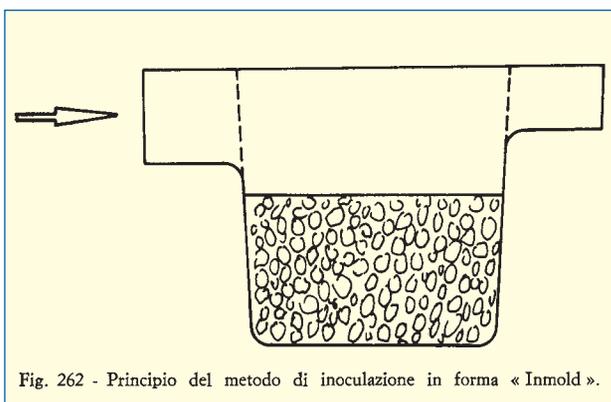


Fig. 262 - Principio del metodo di inoculazione in forma «Inmold».

rende possibile utilizzare il rapporto tra portata del flusso della ghisa ed area della camera della lega (il cosiddetto *fattore di soluzione*) come un'indicazione quantitativa della capacità di un sistema di mettere in soluzione la lega in misura maggiore o minore.

È interessante osservare che in questo processo il fattore di soluzione è indipendente dal peso del getto. Quest'ultimo parametro determina invece la quantità totale di lega necessaria e richiede quindi solo l'adeguamento della dimensione verticale della camera della lega, ferme restando le dimensioni orizzontali.

Questo processo di inoculazione sembra caratterizzato da una migliore possibilità di controllare la dissoluzione della lega e quindi la sua efficacia. In pratica la quantità di lega necessaria è circa la metà od un terzo di quanto richiesto per ottenere risultati soddisfacenti, usando le consuete procedure di aggiunta in secchia, ma il risultato qualitativo è generalmente superiore. Per contro sussiste il pericolo di inclusioni nel getto, che impone di adottare particolari avvertenze nel disegno del sistema di alimentazione (per esempio inserimento di trappole dinamiche tra camera della lega ed attacchi di colata). Va ancora ricordato che questo metodo comporta, tra l'altro, l'adozione di nuovi criteri per la scelta della lega inoculante, come sarà precisato più avanti. È inoltre chiaro che la sistemazione della camera della lega e dei suoi accessori comporta un impegno di spazio non sempre ammissibile sul modello. Ciononostante l'interesse del processo di inoculazione esclusivamente in forma è molto alto, non solo per la superiorità qualitativa, ma anche perché, rendendo l'inoculazione libera dall'evanescenza, questo processo è l'unico che consenta di prospettare una automazione integrale del ciclo di colata, con forni di attesa direttamente sulla linea di colata. Nelle figg. 263-264 sono illustrati 2 esempi di grappoli in regolare produzione di grande serie con inoculazione esclusivamente in forma.

Valutazione dell'effetto inoculante

Come già accennato, lo scopo finale dell'inoculazione è di conseguire un miglioramento nelle caratteristiche microstrutturali del getto, che si manifesta nelle proprietà tensili, tenacità, durezza, uniformità e lavorabilità. La valutazione dell'efficacia dell'inoculazione (effetto complessivo delle proprietà dell'inoculante e delle modalità scelte per la sua aggiunta) deve quindi essere verificabile sulle proprietà finali del getto, in termini di caratteristiche meccaniche e di lavorabilità.

Tali verifiche richiedono la preparazione di idonee provette e l'esecuzione di prove di un certo costo, il cui risultato può essere conosciuto in ritardo rispetto a quanto opportuno. È invece importante per il fonditore poter accertare con la massima rapidità e con poca spesa l'efficacia della pratica di inoculazione adottata. Si fa pertanto ricorso a valutazioni rapide, prelevando, dopo inoculazione, campioni di liquido e colando apposite provette di tempra. Il tipo di provetta di tempra più comunemente usato è quello con forma di cuneo (i cui dettagli geometrici e di impiego saranno illustrati nel prossimo Volume). Su questa provetta una efficace inoculazione è indicata da una ridotta estensione della zona cementitica (osservata sulla frattura perpendicolare allo spigolo sottile). L'estensione di questa

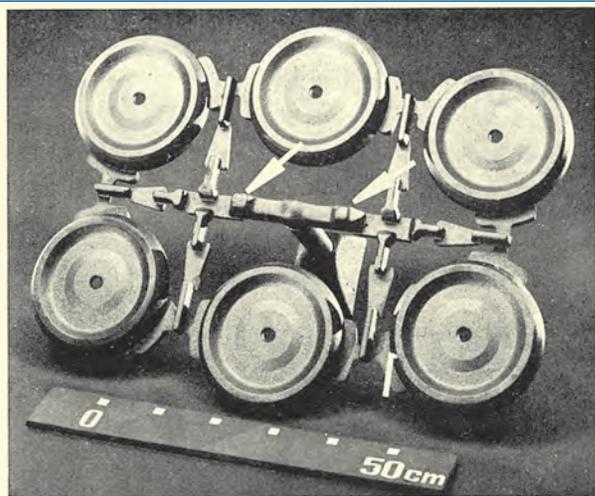


Fig. 263 - Grappolo di sei volani di ghisa grigia inoculata esclusivamente in forma (capovolto per mostrare le due piccole camere per l'inoculante).

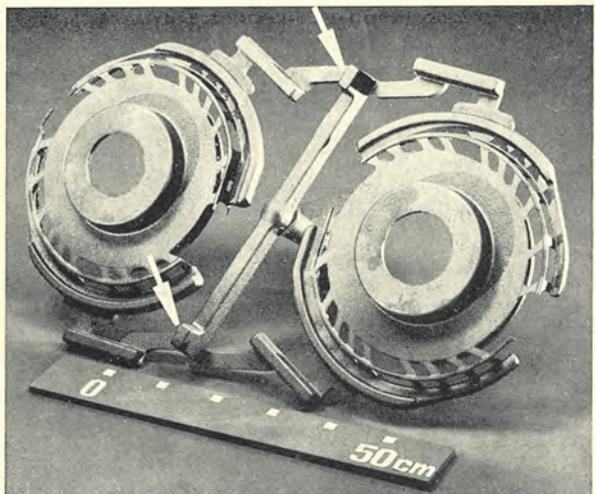


Fig. 264 - Grappolo di due dischi freno ventilati, di ghisa grigia inoculata esclusivamente in forma (capovolto per mostrare le due piccole camere per l'inoculante).

zona è preferibilmente misurata dallo spessore che il provino ha in corrispondenza del limite tra la zona affetta da cementite e quella esente. Il valore massimo accettabile per questo spessore dipende dal tipo di getto interessato e soprattutto dai requisiti di lavorabilità da rispettare.

Una valutazione più significativa è poi quella ottenibile dall'esame micrografico. In questo caso il provino è prelevato dalla posizione più interessante del getto reale, e l'esame micrografico fornisce le seguenti indicazioni, che descrivono con completezza il risultato dell'inoculazione:

- morfologia della grafite (tipo e dimensioni);
- dispersione della grafite (uniformità);
- densità di celle eutettiche;
- costituzione matrice (presenza cementite, rapporto ferrite-perlite).

Sul getto reale l'effetto dell'inoculazione può infine essere verificato anche mediante misure di durezza (anch'esse descritte in dettaglio nel prossimo Volume). È generale l'uso del metodo di misura con sfera di acciaio (durezza Brinell). A parità di composizione della ghisa, il valore della durezza risente in modo complessivo sia dell'eventuale presenza di cementite, che del rapporto ferrite-perlite e delle dimensioni e della distribuzione della grafite. La prova di durezza ha il pregio della relativa rapidità e del basso costo di esecuzione, ed è eseguibile su quasi tutti i getti reali senza comprometterne l'utilizzazione. Per i getti di grandi dimensioni è possibile misurare la durezza con durometri portatili o, in modo meno preciso, con il metodo Poldi.

Quanto riferito fin qui è applicabile ai casi in cui si intende valutare l'efficacia dell'inoculazione durante la produzione dei getti, sia su provette che sui getti stessi. Quando invece si desidera valutare l'efficacia di un inoculante usato in forma, le provette di tempra non sono evidentemente utili, se non per indicare la maggiore o minore tendenza alla nucleazione posseduta dalla ghisa prima di essere inoculata. Per valutare l'efficacia di un inoculante usato in forma (o l'efficacia del sistema camera della lega-canali usato) bisogna ricorrere alle osservazioni dei risultati finali sui getti, oppure, volendo fare valutazioni quantitative accurate, si devono usare metodi specifici. Da ¹⁷ è stato usato a questo fine uno speciale grappolo di prova, nel quale il flusso di ghisa transitata sulla camera della lega è frazionato nella forma in un certo numero di cavità. Il disegno della forma è tale che queste cavità sono riempite in modo rigorosamente sequenziale (fig. 265). Ognuna di queste cavità accoglie quindi una quantità di ghisa che rappresenta una successiva fase del processo di inoculazione, dall'inizio alla fine della colata. All'estremità di ogni cavità si forma una provetta di tipo a cuneo per consentire la misura dell'azione inoculante sviluppata nelle diverse frazioni.

Per completare la valutazione dell'inoculazione, qualunque sia il tipo di inoculante ed il processo impiegato, è opportuno verificare anche l'eventuale insorgenza di altri inconvenienti. In particolare, una forte inoculazione può determinare, insieme con un alto numero di celle eutettiche per unità di area, un certo aumento della tendenza al risucchio. L'effetto può essere spiegato dalle caratteristiche dinamiche delle 2 fasi che presiedono alla formazione della grafite, nucleazione e crescita: quanto più la crescita è anticipata dall'azione dell'inoculante, tanto più alta è la tendenza al risucchio. Il fenomeno è soggetto a complesse influenze di tipo chimico e fisico ed è difficile individuarne regole generali. Per la sua valutazione, a parte l'osservazione diretta della tendenza al risucchio sui getti reali, si deve ricorrere a speciali provette che esaltano l'effetto grazie ad un particolare disegno.

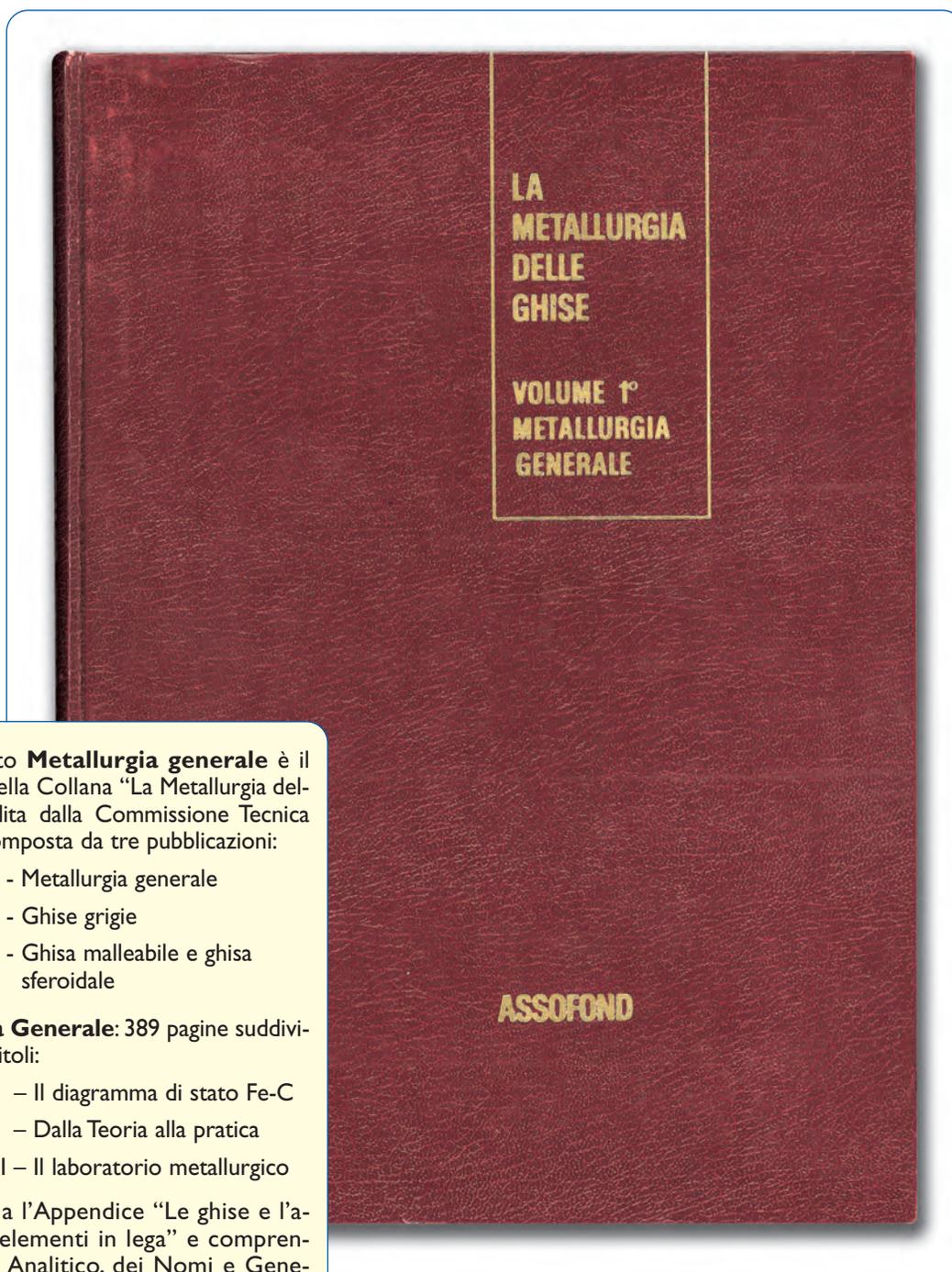
Requisiti di accettazione

Le caratteristiche, da considerare per decidere sulla idoneità di un inoculante, possono essere molto numerose. In pratica si presentano situazioni molto differenziate, in quanto a necessità di inoculazione, sia a seconda della qualità e del ciclo di fabbricazione della ghisa, sia in funzione della qualità e della destinazione dei getti.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

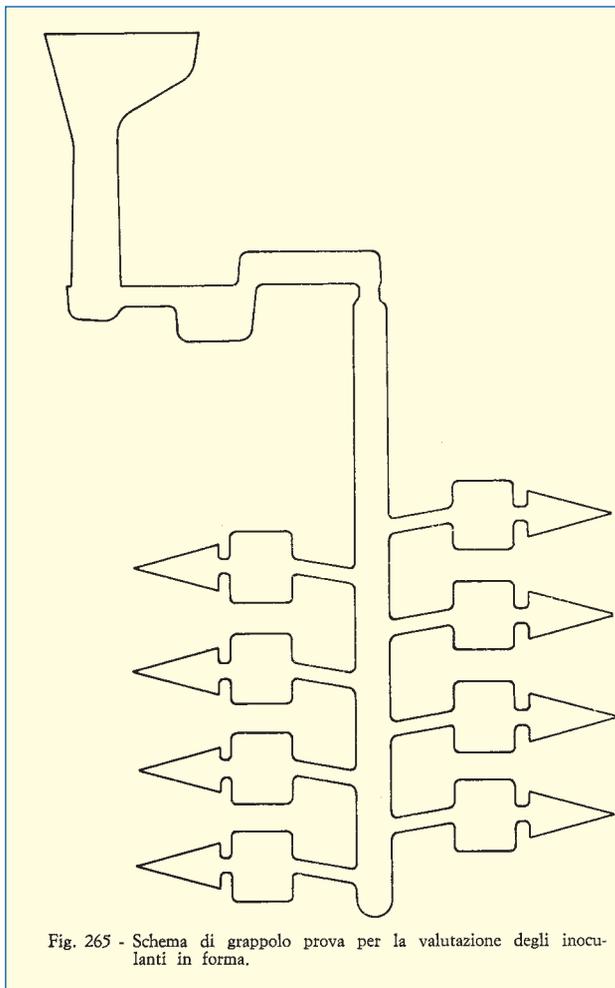


Fig. 265 - Schema di grappolo prova per la valutazione degli inoculanti in forma.

Riteniamo comunque utile per il fonditore passare brevemente in rassegna alcuni elementi caratteristici ai quali egli potrà attribuire importanza diversa a seconda dei casi.

Caratteristiche chimico-fisiche

L'analisi chimica è evidentemente il fattore più importante da considerare. I fornitori di leghe forniscono in genere certificati di analisi attestanti la composizione e dichiarano l'intervallo ammissibile di concentrazione degli elementi significativi. Sfortunatamente la verifica dell'analisi chimica è molto spesso al di fuori delle possibilità tecniche dei fonditori, il che induce a compiere essenzialmente verifiche pratiche di efficienza nell'impiego. In merito all'analisi chimica va ricordato che la semplice conformità dell'analisi ai valori dichiarati non è sufficiente a garantire un buon funzionamento della lega: esiste infatti la possibilità che qualcuno degli elementi significativi, anche se presenti in giusta quantità, sia in parte ossidato e quindi non attivo (questo è particolarmente frequente per le frazioni di granulometria fine). È infine opportuno tenere presente che certi inoculanti non sono semplicemente leghe, ma risultano dalla miscelazione di leghe diverse. In questi casi è bene verificare che la uniformità di miscelazione

sia spinta fino ad un grado sufficiente (per le inoculazioni in forma è necessaria una uniformità fino a livello di campioni di circa 10 g).

Un'altra importante caratteristica è lo stato di suddivisione dell'inoculante, determinato con la setacciatura su idonei vagli, ed è espressa con gli istogrammi di distribuzione granulometrica. La distribuzione ideale varia secondo i casi: per le inoculazioni in secchia è generalmente preferito un intervallo di distribuzione tra 5 e 25 mm, mentre per le inoculazioni in forma si preferiscono dimensioni medie minori, per esempio da 0,5 a 5 mm. In ogni caso la quantità di fini, con dimensioni minori di 0,5 mm, deve essere minima.

Caratteristiche di impiego

La carenza di una metodologia valida ed accettata per la valutazione delle caratteristiche degli inoculanti obbliga spesso il fonditore a tentare una valutazione del prodotto attraverso una prova di impiego pratico. È evidente che in tal modo il risultato potrà essere influenzato dalle particolari condizioni di impiego scelte dal fonditore, le quali talvolta non sono quelle ottimali per il buon funzionamento dell'inoculante. D'altra parte il fonditore è essenzialmente interessato alla verifica delle prestazioni dell'inoculante precisamente nelle condizioni di impiego per lui usuali. Durante tali prove pratiche si cerca di mettere in evidenza le seguenti caratteristiche:

- capacità di riduzione tempra;
- resistenza all'evanescenza;
- prontezza di soluzione;
- produzione di scorie (sia dovute ad impurezze che dovute a reazione);
- galleggiabilità;
- effetto sulla microstruttura (grafite e matrice);
- effetto sulla durezza e sulla lavorabilità.

Altri requisiti

Va infine ricordato che anche alcune altre caratteristiche possono assumere rilevante importanza in pratica. In particolare, un inoculante può avere sfavorevoli caratteristiche di stoccaggio se è troppo sensibile all'ossidazione (per esempio per eccesso di fini) od all'umidità (per esempio il silicuro di calcio); in questi casi si deve esigere un imballaggio adeguato.

A queste considerazioni vanno poi aggiunte quelle, valide in generale per tutti i materiali, relative all'approvvigionabilità, alla costanza di qualità garantibile dai fornitori ed agli aspetti economici (relazione costo-rendimento-qualità).

Appendice - Effetti pratici di surriscaldamento, attesa, temperatura di colata e loro controllo

Nel Capitolo I, quando si è parlato della solidificazione, si è visto come essa sia fondamentalmente condizionata dal grado di nucleazione del liquido. La struttura equiassica delle dendriti primarie e la solidificazione grigia dell'eutettico sono favorite da un buon grado di nucleazione.

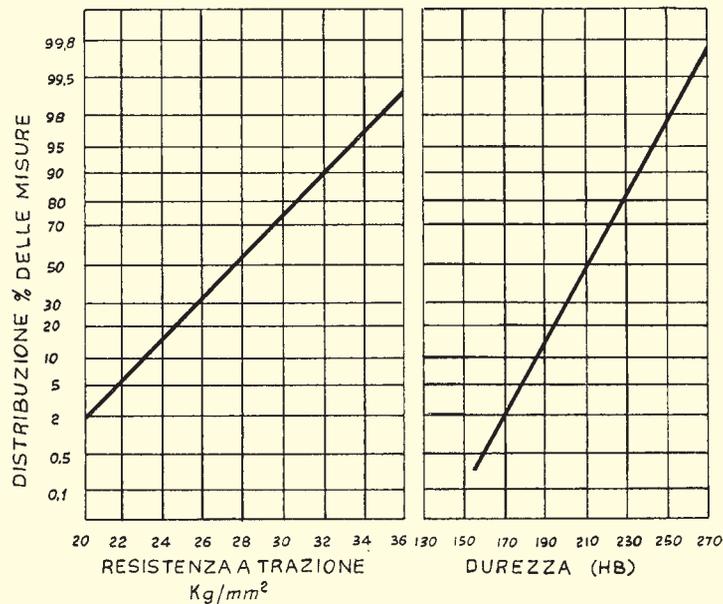


Fig. 266 - Variazione notata nella resistenza a trazione e nella durezza, nell'arco di un anno, per una ghisa grigia destinata ad impieghi meccanici (G25) ¹⁵.

Esaminando i fattori metallurgici che condizionano il grado di nucleazione primaria ed eutettica, abbiamo visto come la temperatura di surriscaldamento ed il tempo di attesa esplicano una rimarchevole azione specifica sul grado di nucleazione del liquido.

Entrambi i fattori, al loro aumentare, danneggiano il grado di nucleazione della ghisa liquida. Nella sopracitata sede abbiamo anche accennato ai meccanismi con i quali surriscaldamento ed attesa danneggino il grado di nucleazione.

Negli ultimi anni è in aumento il numero di fonditori che, desiderosi di produrre ghise più facilmente controllabili in analisi, stanno passando dal cubilotto al forno ad induzione. È noto che con questo tipo di forno è più facile pervenire ad elevate temperature di surriscaldamento.

Per evitare la spiacevole sorpresa di dover constatare che è più difficile ottenere qualità costante ed eliminare certi difetti (punti duri, cavità, cricche) con il forno ad induzione, piuttosto che con il cubilotto, in questa Appendice tratteremo sul come individuare e controllare gli effetti dannosi dovuti al raggiungimento di elevate temperature.

Controllati in maniera corretta i materiali di carica, la durata della fusione, l'inoculazione, la temperatura di colata, l'analisi chimica, le velocità di raffreddamento nella forma e le caratteristiche geometriche del grappolo, qualora si notassero anomalie nelle proprietà dei getti, sarà bene prendere in considerazione la temperatura di surriscaldamento, la temperatura di colata ed il tempo di attesa.

In fig. 266 è riportato, attraverso l'esame condotto durante l'arco di un anno della produzione di una fonderia di getti meccanici ¹⁵, il variare della resistenza a trazione e della durezza Brinell con le relative distribuzioni percentuali. In quella fonderia non si effettuava

il controllo del tempo di attesa né quello del surriscaldamento ed è facile vedere come, per uno stesso tipo di ghisa e di provetta (diametro 30 mm), in un anno la resistenza a trazione sia potuta oscillare da 20 a 36 kg/mm² e la durezza da 160 a 260 HB.

Se si fosse controllato, ad esempio, il tempo di attesa ed il surriscaldamento, ci si sarebbe accorti che l'analisi del carbonio variava in loro funzione, come indicato dal grafico di fig. 267.

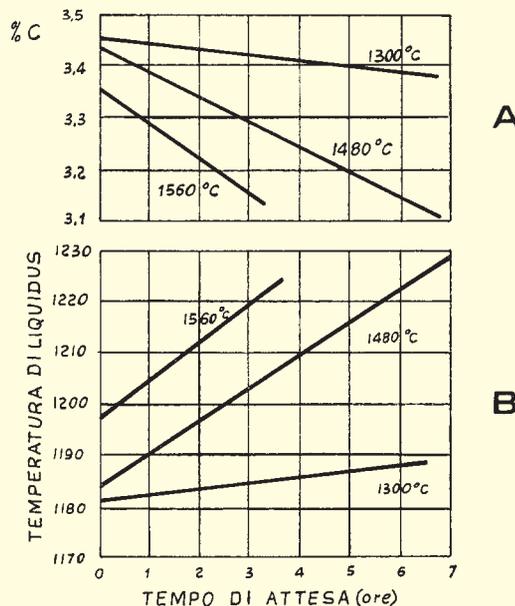
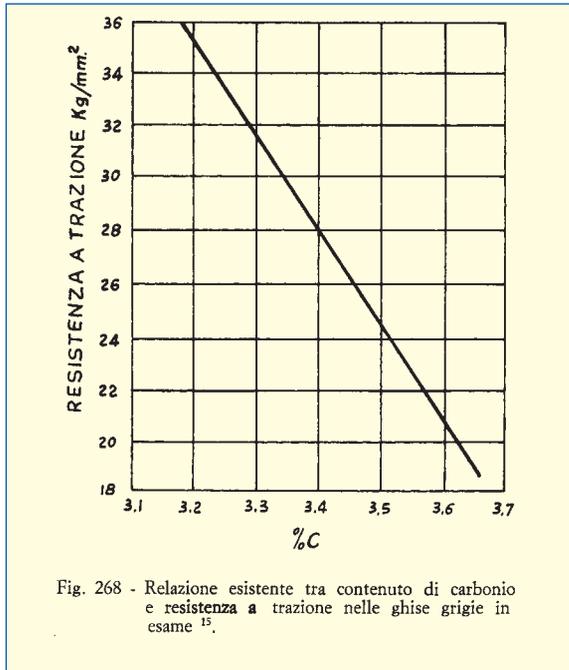
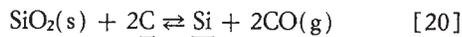


Fig. 267 - Variazione del contenuto di carbonio in funzione della temperatura di surriscaldamento (A). Variazione della temperatura di liquidus dell'austenite in funzione del tempo di attesa a tre temperature diverse (B) ¹⁵.



La resistenza a trazione è a sua volta collegata al tenore di carbonio dalla relazione riportata nel diagramma di fig. 268, relativo sempre alla produzione di quella fonderia.

Vediamo quindi in dettaglio come agiscono tempo di attesa e surriscaldamento. Occorre ricordare che l'aumento di temperatura agisce essenzialmente sul senso della reazione:



L'andamento di questa reazione può essere rilevato dal diagramma di fig. 269, nel quale sono riportate le sue isoterme di equilibrio. Il diagramma serve a cono-

scere se la reazione [20] procede verso destra (ossidazione ed abbassamento del tenore di carbonio) o verso sinistra (ossidazione ed abbassamento del tenore di silicio), per una data temperatura e concentrazione della ghisa. Le curve indicano, alle diverse temperature, le composizioni di equilibrio di Si e C (composizioni per le quali la reazione non procede né a destra né a sinistra, è all'equilibrio).

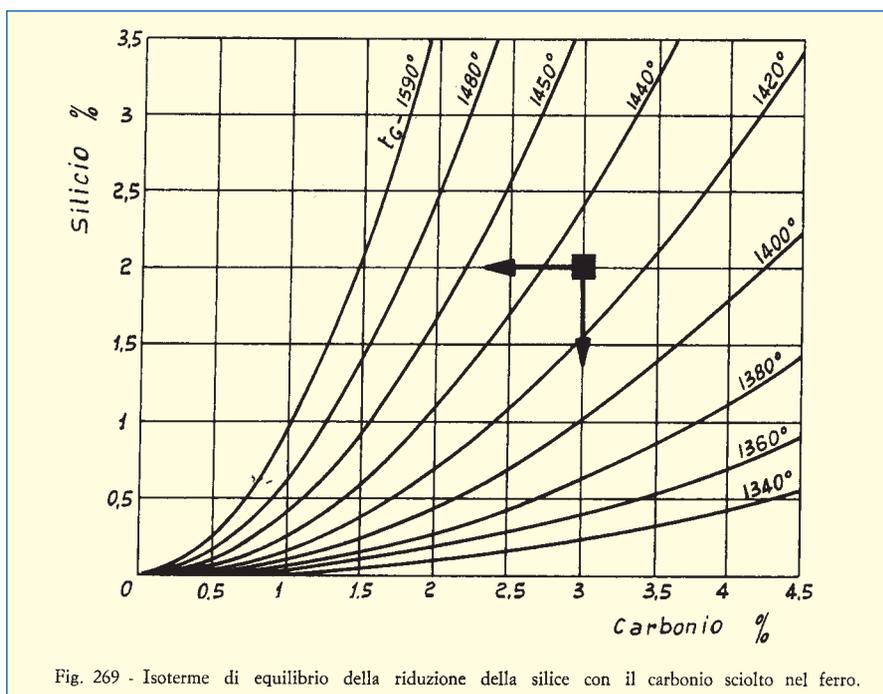
Il modo di impiego del grafico è il seguente:

- Si fissa sul grafico il punto che indica la composizione della ghisa in esame (esempio 3% C, 2% Si).
- Il punto così fissato (quadrato nero) deve:
 - diminuire il suo contenuto in silicio (si ossida, reazione [20] che procede verso sinistra) nel caso la ghisa si trovi a temperature le cui curve siano più in basso del punto preso in esame (in questo caso curve a temperature più basse di 1.420 °C);
 - diminuire il suo tenore in carbonio (adesso si ossida questo elemento, la reazione procede verso destra) nel caso la ghisa si trovi a temperature più alte del punto preso in esame (in questo caso curve a temperature più alte di 1.440 °C).

Abbassando i tenori di carbonio od aumentando quelli del silicio, la temperatura di inversione si sposta a valori sempre più alti. Ad esempio, con il 3% Si e 2,25% C, la temperatura di inversione è a 1.480 °C.

Per studiare gli effetti del surriscaldamento e del tempo di attesa, esaminiamo 3 diversi modi di far variare la temperatura del forno per la durata comune di 12 h. Di ora in ora esamineremo le proprietà in esame:

- Fusione I - variazione entro 1.350 °C e 1.400 °C.
- Fusione II - surriscaldamento da 1.350 °C a 1.520 °C.
- Fusione III - surriscaldamento da 1.350 °C a 1.520 °C e ritorno a 1.350 °C.



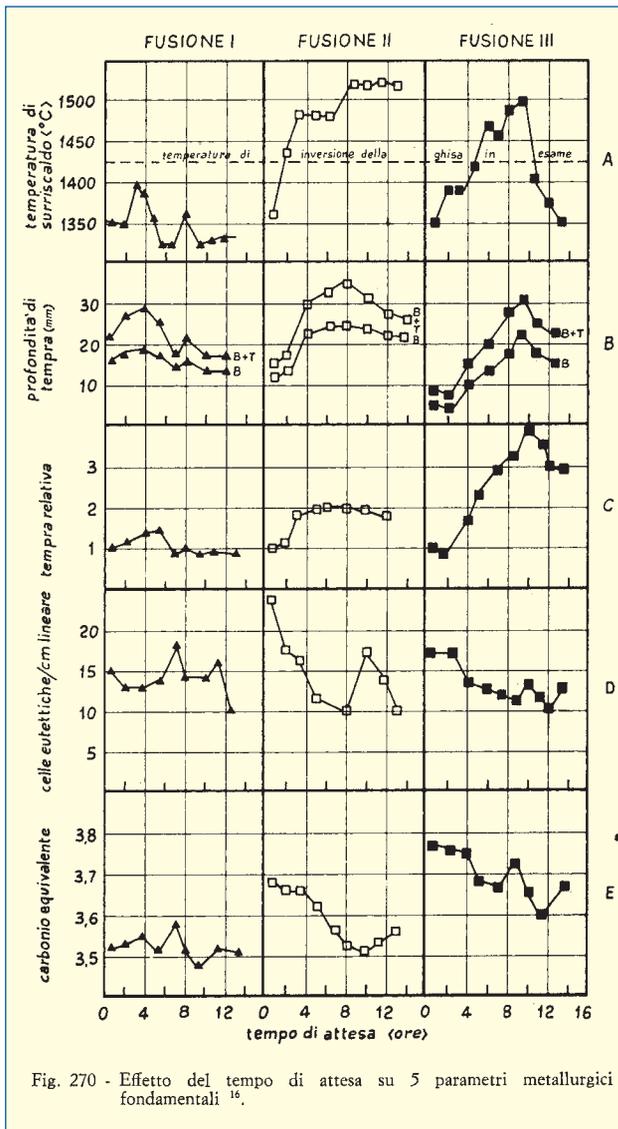


Fig. 270 - Effetto del tempo di attesa su 5 parametri metallurgici fondamentali ¹⁶.

L'andamento su elencato delle temperature di surriscaldamento, in funzione del tempo di attesa, è riportato nella sezione A di fig. 270.

Nella sezione B, sempre ai tempi di attesa ed alle temperature di surriscaldamento indicate dalla sezione A, è riportato l'andamento della profondità di tempra (la curva B è relativa all'altezza della zona bianca, la curva T a quella della zona trotata).

Nella sezione C è riportata la tempra relativa al valore che si aveva al tempo zero (tempra relativa = 1). Nella sezione D si ha l'andamento del conteggio del numero di celle eutettiche. Nella sezione E quello del carbonio equivalente.

Da questa serie di diagrammi si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Il surriscaldamento ed il tempo di attesa provocano effetti dannosi solo se si supera la temperatura di inversione. Il raggiungimento della temperatura di inversione si nota in pratica dall'eliminazione sul pelo

libero del bagno delle scorie a base di silicati da parte del carbonio che le riduce (reazione [20] verso destra).

- Quando si supera per un certo tempo di attesa la temperatura di inversione, aumenta la tendenza alla tempra primaria (fig. 270, sezione B e C), diminuisce la nucleazione (sezione D) ed il valore del carbonio equivalente (sezione E). Al diminuire del carbonio equivalente può aumentare la resistenza a trazione, ma non in maniera proporzionale secondo le note relazioni. L'aumento è inferiore.
- Un certo tempo di attesa, dopo surriscaldamento, a temperature inferiori a quelle di inversione (Fusione III) può ripristinare leggermente le condizioni di nucleazione.
- Nel caso di ghise iperpure, dotate di un elevato potenziale di grafitizzazione e prive di veleni di crescita dell'austenite, il surriscaldamento consente il passaggio dalla forma lamellare alla forma fibrosa della grafite, con miglioramento delle caratteristiche meccaniche.

Elencati quali possono essere i danni dovuti al surriscaldamento ed al tempo di attesa, vediamo come si può ovviare ad essi.

Come si è potuto notare dall'andamento della Fusione III, il ritorno dopo surriscaldamento a temperature inferiori a quella di inversione ripristina parzialmente le condizioni iniziali del liquido. Per ovviare completamente all'effetto del surriscaldamento occorre, a questo punto, ripristinare i valori di analisi in C e Si, operando così al contempo anche una specie di rinucleazione.

Occorre tener presente che una certa pulizia del bagno, superando la temperatura di inversione, è auspicabile per eliminare le inclusioni esogene da scoria trascinata. Una volta operata la pulizia del bagno, si scenderà nuovamente di qualche grado (a causa delle inerzie cinetiche il bagno non si ricopre immediatamente di scoria), si effettua l'analisi del carbonio e quella del carbonio equivalente che consentono la correzione dei tenori di C e Si. Effettuate le correzioni ed assicuratisi del loro assorbimento da parte del bagno, si fa l'ultimo controllo del CE e si cola.

La temperatura di colata agisce nei seguenti modi: quanto più è alta e tanto più lento è il raffreddamento in forma e quindi meno favorito il sottoraffreddamento, al tempo stesso però elevate temperature di colata significano anche elevati surriscaldamenti e notevole distruzione di germi con conseguente sottoraffreddamento.

Occorre quindi trovare un compromesso che dia un buon grado di nucleazione ed un raffreddamento in forma non troppo veloce.

Se si hanno dubbi circa la necessità o meno di una inoculazione, si colerà una provetta di tempra, la quale darà i ragguagli utili circa il rapporto esistente tra tempra primaria della ghisa elaborata e lo spessore dei getti.

I TRATTAMENTI TERMICI

Premessa

I trattamenti termici sono definiti come una successione di operazioni di riscaldamento, di permanenza in temperatura e di raffreddamento, applicati ad un metallo o ad una lega solida per conferire loro determinate proprietà. I trattamenti termici, se eseguiti correttamente e se applicati al tipo di ghisa più adatto, ne allargano il campo di applicazione, migliorando le caratteristiche fisiche e meccaniche.

La reazione delle ghise ai trattamenti termici è solo in parte paragonabile a quella degli acciai, a causa della differenza strutturale fondamentale tra i 2 materiali costituita dalle lamelle di grafite presenti nella struttura delle prime. Esse assumono, infatti, un ruolo di primaria importanza come centri di diffusione o di attrazione del carbonio nei processi che caratterizzano le trasformazioni strutturali operate dai trattamenti termici delle ghise.

I trattamenti termici delle ghise grigie lamellari e sferoidali si possono classificare come segue: ricottura di distensione; ricottura di addolcimento; normalizzazione; tempra e rinvenimento (bonifica); trattamenti termici isoterfici; trattamenti termici speciali; trattamenti termici superficiali.

Ricottura di distensione

Se si escludono le cause accidentali, come urti e colpi per manipolazione troppo brutale dei getti durante le diverse operazioni di pulitura, sistemazione o trasporto, le variazioni di temperatura si devono considerare come causa principale di scarto dei getti di ghisa per crepe od incrinature. Esse provocano nei getti delle sollecitazioni i cui residui permangono anche quando cessano le cause che le hanno prodotte. Sebbene si tratti di sollecitazioni tanto di tensione che di compressione, esse sono comunemente definite come *tensioni interne*.

Le variazioni di temperatura, causa di tensioni interne nei getti, sono principalmente dovute a:

- raffreddamento dalla temperatura di solidificazione a quella ambiente;
- lavorazione meccanica, in particolare la rettifica di sgrossatura, che aumenta in misura sensibile la temperatura degli strati corticali rispetto alle zone più interne;
- trattamenti termici con operazioni di riscaldamento, raffreddamento o tempra con variazioni di temperatura troppo brusche;
- saldature;
- condizioni di impiego particolarmente gravose, a temperatura superiore alla normale.

Durante il raffreddamento in forma, le tensioni residue si sviluppano quando le parti più calde dei getti hanno raggiunto una temperatura compresa all'incirca tra 750 e 450 °C. In tale intervallo di temperatura i getti di ghisa sono suscettibili di deformazioni plastiche tali da compensare le differenze di ritiro tra le diverse loro parti. A temperatura inferiore a 450 °C, per la

rapida diminuzione della plasticità, il metallo diventa meno cedevole ed intervengono le proprietà elastiche rappresentate dal limite elastico e dal modulo di elasticità, il cui valore fornisce una misura quantitativa della rigidità della ghisa. Le sollecitazioni, che permangono nei getti, sono il residuo delle forze elastiche che si sviluppano nelle parti più massicce e quindi più calde per contrastare il ritiro delle parti più sottili e più fredde. A temperatura ambiente si stabilisce una condizione di equilibrio elastico tra parti in tensione e parti in compressione. Tra queste zone se ne creano altre neutre, esenti da forze di ogni genere. Si tratta, tuttavia, di un equilibrio interno del tutto precario. Infatti, durante la lavorazione di sgrossatura, con la parte di metallo asportata, sono eliminate anche le tensioni presenti in essa e, conseguentemente, liberate le tensioni antagoniste. L'intensità di queste ultime può essere tale da determinare la deformazione dei getti.

Le tensioni interne, che si sviluppano durante il raffreddamento in forma, possono essere tanto intense da provocare lo svirgolamento dei getti già prima della sterratura. Se la forma dei getti è tale da impedirne la deformazione, è favorita la concentrazione di tensioni interne la cui intensità può superare il carico di rottura del metallo e causare quindi la rottura dei getti stessi già nella forma od all'atto della distaffatura.

I getti di forma complessa e con notevoli e brusche variazioni di spessore sono soggetti a tensioni interne rilevanti a causa dei forti squilibri di temperatura (raffreddamento anisotermico) tra le parti a diverso spessore.

Influisce sull'intensità delle tensioni interne anche la composizione chimica della ghisa che, con la velocità di raffreddamento, ha una influenza predominante sulla quantità di grafite, oltre che sulla natura della matrice metallica. Ambedue questi fattori agiscono direttamente sull'entità del ritiro. La composizione chimica delle ghise grigie non legate, con caratteristiche meccaniche più elevate, è caratterizzata da bassi tenori di carbonio e di silicio e la loro struttura è costituita da una matrice metallica di perlite molto serrata, nella quale sono disperse fini lamelle di grafite in quantità molto ridotta.

Queste ghise hanno un ritiro maggiore rispetto a quelle con tenori di carbonio e di silicio più elevati e quindi con grafite in quantità maggiore. La quantità di grafite influisce anche sulle caratteristiche elastiche della ghisa, in quanto ad una riduzione della quantità di grafite, corrisponde un aumento del modulo elastico e, conseguentemente, a parità di deformazione per ritiro, un incremento dell'intensità delle tensioni residue. Il grafico di fig. 271 illustra la variazione delle tensioni interne in funzione del valore del carbonio equivalente che rappresenta, sinteticamente, la composizione delle ghise grigie non legate.

Le ghise grigie legate con Ni, Cr, Mo, ecc., avendo un modulo elastico più elevato di quelle non legate, presentano una maggiore resistenza allo scorrimento, cosicché, a parità di temperatura di trattamento, la deformazione plastica avviene più lentamente. Pertanto le ghise grigie legate devono essere trattate a temperatura comparativamente più alta rispetto a quelle non legate, per ottenere (a parità di tempo) una determinata percentuale di riduzione delle tensioni interne.



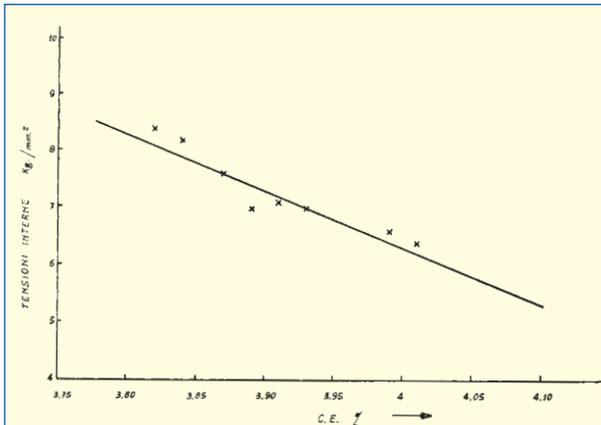


Fig. 271 - Correlazione tra tenore di carbonio equivalente e intensità delle tensioni interne.

Forme ed anime hanno influenza sull'intensità delle tensioni interne nella misura in cui contrastano il ritiro dei getti. Una scarsa tendenza alla deformazione a caldo delle forme e delle anime può favorire l'insorgenza di tensioni residue tanto elevate da causare l'incrinatura dei getti durante il loro raffreddamento.

Causa di tensioni interne è anche la distaffatura anticipata dei getti, cioè a temperatura eccessivamente elevata in rapporto alla loro forma ed alla loro dimensione. La velocità di raffreddamento può risultare eccessiva e determinare tensioni interne tanto intense da provocare la rottura dei getti.

Anche se non producono effetti molto evidenti, come deformazioni o rotture, le tensioni interne contribuiscono a ridurre la resistenza meccanica dei getti. Dalla somma delle sollecitazioni interne con quelle di esercizio può risultare una sollecitazione totale superiore al carico di rottura del materiale. L'elemento meccanico può quindi essere soggetto a rompersi anche in condizioni di carico sensibilmente meno gravose di quelle previste in sede di progettazione.

Poiché è praticamente impossibile produrre getti esenti da tensioni interne, specialmente se di forma complessa, si deve provvedere alla loro eliminazione con i diversi metodi a disposizione.

Il metodo di distensione dei getti di ghisa praticato in passato era la *stagionatura*. Tale metodo consisteva nel lasciare i getti, greggi di fusione o appena sgrassati, per lunghi periodi di tempo (da alcuni mesi a qualche anno), in piazzali esposti alle intemperie ed alle escursioni di temperatura, giornaliere e stagionali. La riduzione delle tensioni interne risultava minima. Diventata incompatibile con la produzione di serie, da circa 50 anni la pratica empirica della stagionatura è stata gradualmente abbandonata e sostituita con la ricottura di distensione.

Altro metodo di eliminazione delle tensioni interne consiste nel sottoporre i getti a sollecitazioni dinamiche o statiche, di intensità molto ridotta. Le piccolissime deformazioni plastiche, che si verificano nell'ambito di ogni cristallo, causano un assestamento del materiale e la neutralizzazione totale o parziale delle tensioni interne. Questo metodo è attualmente poco diffuso, essendo ancora in fase di applicazione sperimentale.

Il procedimento più efficace per l'eliminazione parziale o totale delle tensioni interne nei getti di ghisa è il trattamento termico di distensione.

L'eliminazione delle tensioni interne richiede l'intervento di scorrimenti plastici. Perciò la temperatura di trattamento deve essere sufficientemente elevata da ridurre il limite elastico, vale a dire la rigidità della ghisa, in misura tale da permettere gli scorrimenti plastici e l'annullamento delle tensioni interne.

Il processo di eliminazione delle tensioni interne nei getti può, approssimativamente, essere paragonato a quanto avviene in un elastico teso al cessare della forza di tensione. Nell'elastico in tensione si manifestano delle reazioni contrarie ed uguali alla forza di tensione; queste reazioni, dette forze elastiche, tendono a far riprendere all'elastico la lunghezza iniziale, quando la tensione si annulla.

Poiché, d'altra parte, si richiede che nei getti non si verifichino alterazioni delle caratteristiche fisiche e meccaniche proprie dello stato greggio di fusione, la temperatura di trattamento non deve superare quella alla quale si ha la trasformazione della perlite in ferrite, altrimenti si avrebbe un decadimento delle caratteristiche meccaniche dei getti. Le temperature di trattamento per lo più non superano i 550 °C per le ghise grigie comuni ed i 650 °C per quelle alto-legate.

Le temperature generalmente adottate sono:

- per ghise grigie comuni 500 ÷ 570 °C
- per ghise grigie con basso tenore di elementi speciali (Ni, Cr, Mo) 570 ÷ 600 °C
- per ghise con alti tenori di elementi speciali 600 ÷ 650 °C

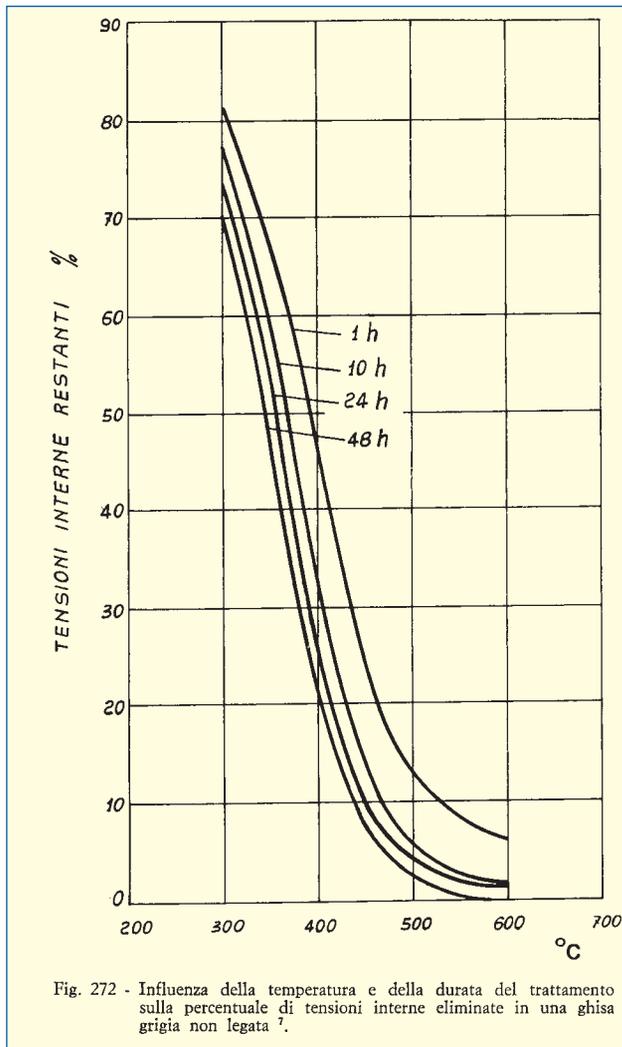
Sebbene temperatura e durata del trattamento siano fattori interdipendenti, la temperatura ha una importanza preponderante nella riduzione delle tensioni interne, come si può rilevare dai grafici di fig. 272. Dai grafici di fig. 273 si nota che la maggiore riduzione delle tensioni interne si ha durante la prima ora di trattamento e che è tanto più rapida quanto più elevata era la loro intensità iniziale. Una ulteriore riduzione delle tensioni procede molto più lentamente.

Allo scopo di assicurare l'uniformità di temperatura in ogni parte dei getti in trattamento, è solitamente consigliata una permanenza in temperatura di 2 h per getti con spessore sino a 25 mm con un supplemento di 1 h ogni 25 mm in più.

Per le ghise grigie non legate temperatura e durata di trattamento dipendono soprattutto dal valore del carbonio equivalente. Nel caso di ghise con basso carbonio equivalente, il processo di distensione avviene con maggiore difficoltà, essendo il loro modulo elastico più elevato; si rende quindi necessario un prolungamento della durata del trattamento od un aumento della temperatura.

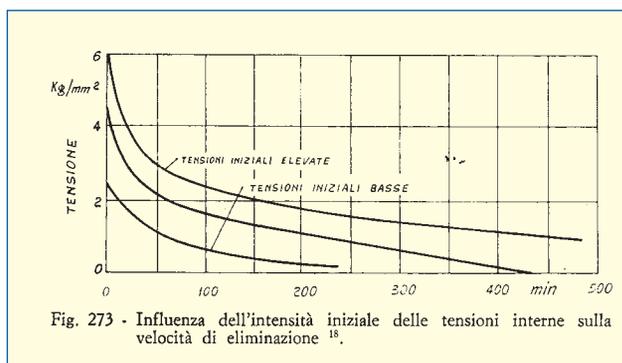
Quando non si dispone di forni appositi per il trattamento di distensione, generalmente si adottano temperature superiori a quella massima indicata di 550 °C.

Il trattamento a temperature più elevate presenta il vantaggio di impegnare il forno per un tempo più breve, consentendo un aumento della produzione, ma suscita il rischio di sensibili modificazioni della struttura della ghisa con una variazione delle caratteristiche meccaniche dei getti.



La salita in temperatura deve essere lenta per consentire a tutte le parti dei getti, sia sottili che massicce, un riscaldamento graduale e, per quanto possibile, uniforme. Un riscaldamento troppo rapido provocherebbe forti squilibri di temperatura tra le varie parti dei getti con spessori differenti, rendendo possibili cricche e distorsioni.

Allo scopo di prevenire l'insorgenza di nuove tensioni interne, i getti devono essere lasciati raffreddare in forno lentamente, ad una velocità non superiore a 50 °C/h.



Questa temperatura deve essere ulteriormente ridotta per getti di grandi dimensioni. Dopo estrazione dal forno alla temperatura di 300 °C i getti sono lasciati raffreddare a temperatura ambiente in aria calma. I getti con forma complicata devono essere lasciati raffreddare in forno sino a 100 °C.

La corretta regolazione della velocità di raffreddamento dipende dal tipo di forno, dalle modalità di carica, dalla disponibilità di apparecchiature per la regolazione automatica della temperatura.

Ricottura di addolcimento

Scopo della ricottura di addolcimento è di migliorare la lavorabilità dei getti riducendone la durezza, risultato che si ottiene solo con una profonda modificazione della loro struttura. Tale modificazione strutturale differisce da quella che si verifica negli acciai sottoposti al trattamento di ricottura.

Il trattamento di ricottura degli acciai ha lo scopo sia di renderli più facilmente lavorabili, sia di porli in condizioni di equilibrio strutturale. Con la ricottura completa (al di sopra della temperatura di austenitizzazione), analoga a quella praticata sui getti di ghisa, si ottiene la trasformazione della struttura iniziale in una struttura costituita da ferrite e da perlite lamellare, piuttosto grossolana (fig. 274). A tale struttura corrispondono valori di durezza molto bassi, relativamente al tipo di acciaio. Con la ricottura di globulizzazione (al di sotto della temperatura di austenitizzazione) si ha la trasformazione delle lamelle di cementite della perlite in globuli tondeggianti. La struttura risultante, denominata *perlite globulare* (fig. 275), consiste in particelle di cementite tondeggianti disperse in matrice di ferrite. La durezza di questa struttura è inferiore a quella ottenibile con il primo tipo di trattamento.

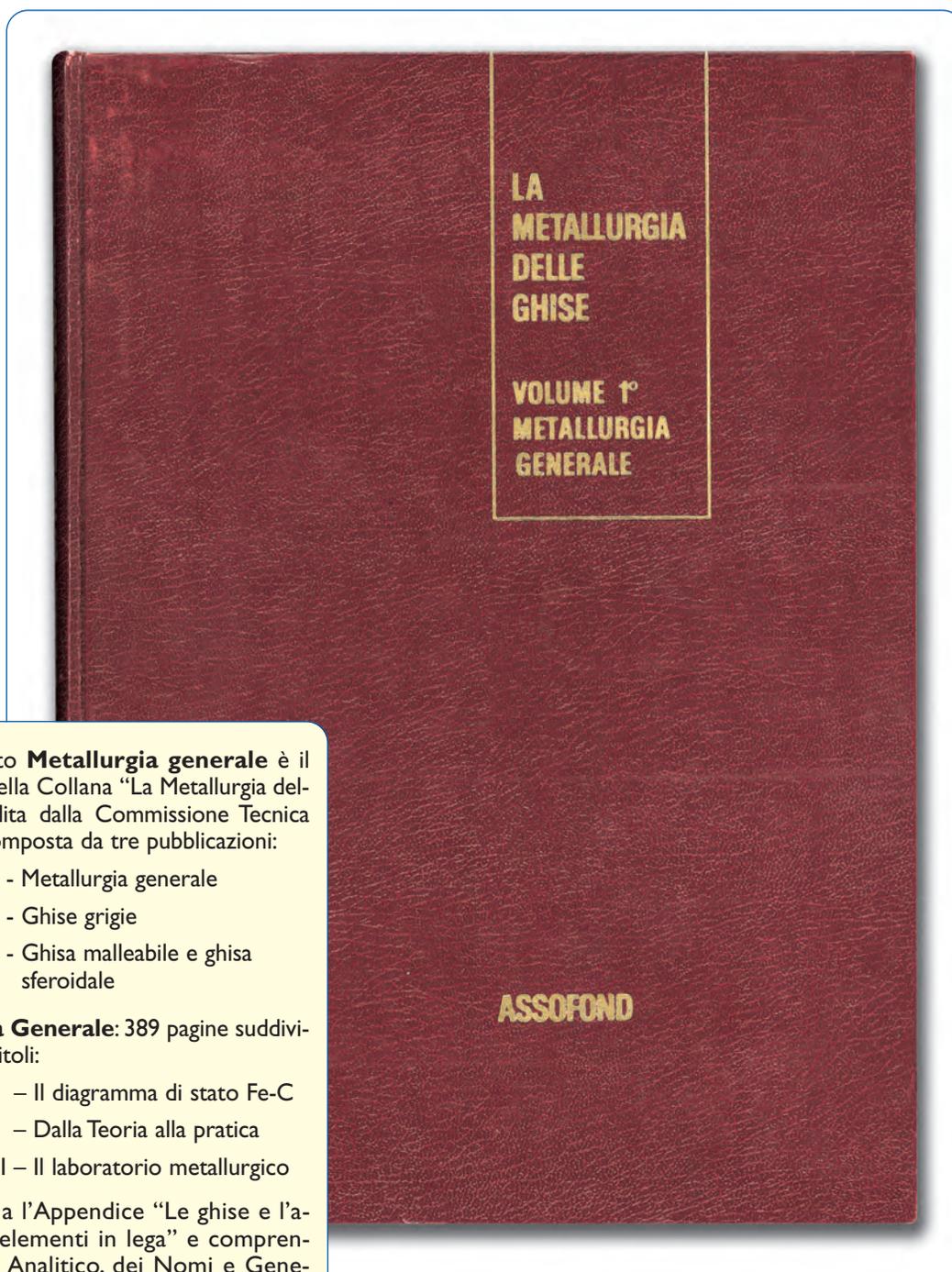
Mentre, come si è visto, negli acciai l'effetto del trattamento di ricottura è limitato alla modificazione della struttura della perlite, nelle ghise grigie la ricottura provoca la scissione totale o parziale della cementite della perlite in ferrite e grafite. Tale scissione è favorita, oltre che dal tenore di silicio elevato, dalla presenza delle lamelle di grafite. Il processo di formazione della ferrite per scissione della cementite è definito *ferritizzazione indiretta*.

Il processo di ferritizzazione indiretta, che praticamente è realizzato soltanto mediante la ricottura, è spiegato come segue. Nella matrice ferritica delle ghise perlitiche e ferritico-perlitiche, nella quale sono distribuite le particelle di grafite, la concentrazione in carbonio non è uniforme. Più precisamente la concentrazione in carbonio della ferrite a contatto con la grafite è inferiore alla concentrazione in carbonio della ferrite a contatto con la cementite. Questa differenza, o gradiente, di concentrazione ha azione propulsiva nei confronti della diffusione del carbonio nella matrice di ferrite, allo stesso modo che il dislivello altimetrico provoca il flusso di una corrente di acqua da un livello superiore ad uno inferiore. La cementite entra in soluzione nella ferrite ed il carbonio dissolto migra verso le particelle di grafite. Lo schema di fig. 276 illustra il processo di ferritizzazione ora descritto.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventunesima parte



Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana “La Metallurgia delle ghise”, edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

- Volume 1° - Metallurgia generale
- Volume 2° - Ghise grigie
- Volume 3° - Ghisa malleabile e ghisa sferoidale

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

unitamente a l'Appendice “Le ghise e l'azione degli elementi in lega” e comprendenti indice Analitico, dei Nomi e Generale.

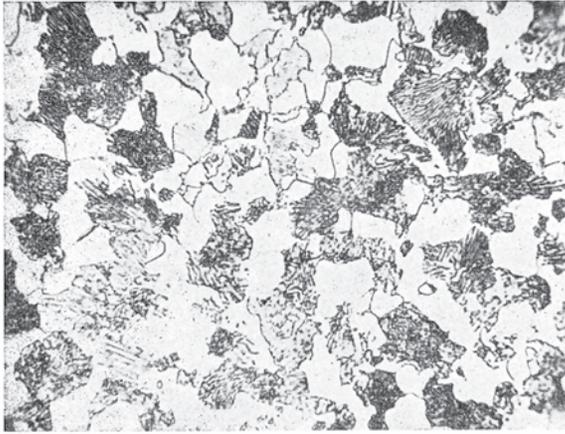


Fig. 274 - Perlite a lamelle grossolane ottenuta in un'acciaio per ricottura completa.

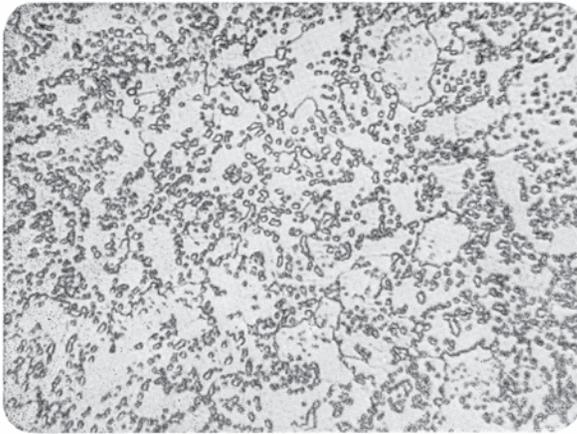


Fig. 275 - Esempio di acciaio con perlite globulare.

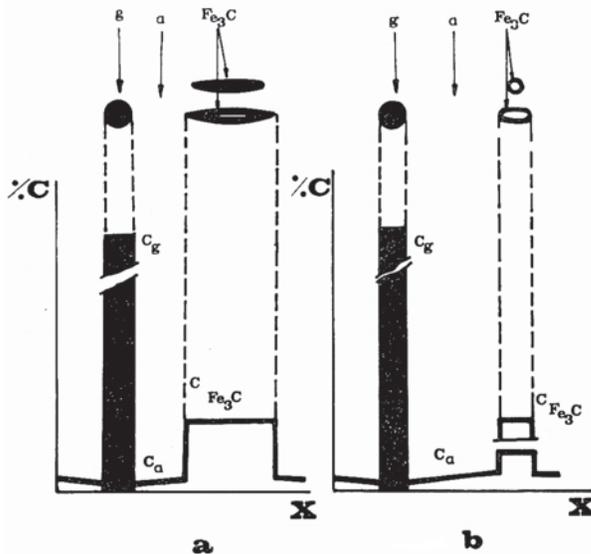


Fig. 276 - Rappresentazione schematica del processo di ferritizzazione indiretta.

La velocità con cui avviene la scissione della cementite dipende dalla velocità di diffusione del carbonio che, a sua volta, dipende dalla temperatura di trattamento.

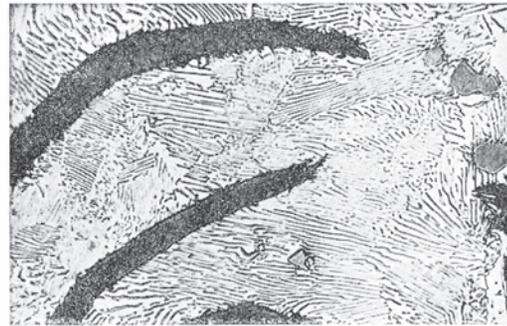
Il processo di ferritizzazione indiretta che si sviluppa nel corso della ricottura di addolcimento ha, quindi, come risultato la trasformazione della struttura perlitica o ferritico-perlitica della matrice di una ghisa grigia in una struttura ferritica.

La trasformazione di struttura dovuta alla ricottura risulta dalle figg. 277 e 278 che riproducono la struttura di una ghisa grigia prima e dopo trattamento termico.

La temperatura di trattamento dipende essenzialmente dalla presenza o meno di carburi liberi. Per le ghise grigie non legate la temperatura superiore dell'intervallo critico di trasformazione può essere calcolata con buona approssimazione mediante la formula:

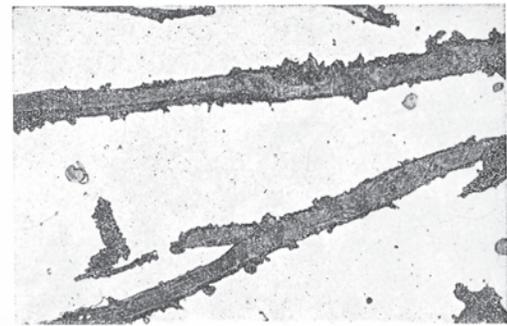
$$T(^{\circ}\text{C}) = 738 + 28 (\text{Si } \%) - 25 (\text{Mn } \%)$$

ottenuta in base alla considerazione che la temperatura di trasformazione delle leghe ferro-carbonio pure (738 °C) aumenta di 28 °C per ogni multiplo di 1% di silicio e diminuisce di 25 °C per ogni multiplo di 1% di manganese. Per una ghisa con 2,10% di silicio e 0,6% di manganese, la temperatura superiore dell'intervallo di trasformazione (inizio della trasformazione dell'austenite in perlite-ferrite, durante il raffreddamento), calcolata con tale formula, risulta di 771 °C. La temperatura inferiore dell'intervallo di trasformazione per una tale ghisa è di circa 735 °C. Per avere un certo margine di sicurezza, l'intervallo di temperatura critico è fissato generalmente tra 800 e 720 °C.



Attacco Nital 1% x500

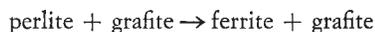
Fig. 277 - Struttura della ghisa grigia allo stato greggio di fusione.



Attacco Nital 1% x500

Fig. 278 - Struttura della ghisa grigia di fig. 277 dopo ricottura di addolcimento.

Se la ricottura ha il solo scopo di ridurre al massimo i tempi di lavorazione meccanica dei getti con struttura perlitica, per i quali una riduzione della durezza e della resistenza meccanica non riveste particolare importanza, il trattamento è, di solito, effettuato a temperature comprese tra 700 e 760 °C. In tale intervallo di temperatura il processo di ricottura è molto rapido, dato che la velocità di eliminazione della perlite è già apprezzabile a partire da 600 °C. È opportuno mantenere la temperatura di trattamento entro i limiti indicati in considerazione che, a temperatura superiore a quella critica, la solubilità del carbonio nell'austenite aumenta rapidamente e, durante il raffreddamento, si può formare nuovamente perlite all'attraversamento dell'intervallo critico. Questo tipo di trattamento di ricottura è impiegabile specialmente per ghise grigie con tenori di silicio relativamente elevati (> 1,80%), dato che questo elemento, riducendo la stabilità della cementite, accelera la trasformazione:



In pratica, allo scopo di ridurre la durata del trattamento, si adottano temperature comprese tra 780 e 820 °C, con una permanenza in temperatura da 1½ a 2 h, generalmente sufficiente per la totale ricottura di getti con spessori sino a 30 mm.

Per evitare l'insorgere di tensioni interne, il successivo raffreddamento deve essere lento in forno con una velocità non superiore a 40 ÷ 50 °C/h. I getti devono essere estratti dal forno a temperatura non superiore a 300 °C. Tuttavia, per abbreviare ulteriormente la durata di trattamento, i getti di forma semplice e con differenza di spessore non eccessive possono essere estratti dal forno alla temperatura di 650 °C e lasciati quindi raffreddare in aria calma.

Si rende necessario prolungare la durata della ricottura, quando nella composizione della ghisa sono presenti manganese, in tenori sensibilmente superiori a quello necessario alla neutralizzazione dello zolfo (1,7% S) o zolfo non neutralizzato dal manganese, aumentando tali elementi la stabilità della perlite.

Nelle ghise legate gli elementi con azione grafitizzante analoga a quella del silicio consentono di ridurre la durata del trattamento. Ad esempio con l'1% di nichel, la cui azione si considera circa 1/3 quella del silicio, la durata del trattamento si riduce alla metà.

Gli elementi stabilizzatori dei carburi, come il manganese, prolungano la durata del trattamento. Così ogni 1% di molibdeno prolunga il trattamento del 20 ÷ 40%. Il cromo, potente stabilizzatore dei carburi, riduce in misura notevole l'efficacia del trattamento. Con un tenore di cromo dello 0,15% si ha una riduzione della durezza di circa 75 Brinell, con lo 0,30% di circa 50 Brinell. Con tenori di cromo superiori a 0,8% la ricottura è praticamente inefficace.

Pertanto quando sono in lega tenori elevati di elementi stabilizzatori dei carburi (o si ha un tenore di silicio relativamente basso), per mantenere la durata del trattamento entro limiti accettabili, si adotta una temperatura di ricottura compresa tra 800 e 900 °C. Operando a temperatura compresa in tale intervallo, è necessario che il successivo raffreddamento attraverso l'intervallo critico (800 ÷ 680 °C) avvenga molto lentamente (10 ÷ 20 °C/h) per evitare la formazione di perlite. Per evitare l'insorgere di tensioni interne, il raf-

freddamento può proseguire in forno sino a 300 °C a velocità non superiore a 50 °C/h.

Talvolta i getti presentano, negli spigoli e nelle pareti più sottili, zone bianche o troyate più o meno estese. Tale anomalia può essere dovuta a cause varie, tra le quali le principali sono: una composizione chimica inadatta alle dimensioni ed agli spessori dei getti (tenori di carbonio e di silicio troppo bassi, tenori di elementi stabilizzatori dei carburi eccessivi), raffreddamento troppo rapido, insufficiente disossidazione della ghisa. In tale caso, per ottenere la decomposizione delle zone massicce di cementite è necessario che il trattamento sia effettuato a temperatura superiore a 850 °C. In pratica si adottano temperature di 900 ÷ 950 °C, per periodi variabili da 1 a 6 h, allo scopo di ottenere la totale scissione della cementite. La velocità di raffreddamento dalla temperatura di trattamento dipende dalla struttura finale desiderata. Per ottenere una struttura perlitica onde conferire ai getti caratteristiche meccaniche elevate, è necessario un raffreddamento rapido in aria dalla temperatura di trattamento sino a 550 °C. L'ulteriore raffreddamento deve essere effettuato in forno per evitare la formazione di tensioni interne. Se si desidera una struttura ferritica dei getti per avere la massima lavorabilità, il raffreddamento dovrà avvenire in forno, con una velocità di 10 ÷ 20 °C/h all'attraversamento dello intervallo critico (800 ÷ 680 °C). La velocità del successivo raffreddamento in forno non deve superare i 50 °C/h per evitare le tensioni interne, sino a 300 °C. Tuttavia, allo scopo di abbreviare la durata del trattamento, i getti possono essere estratti a 650 °C, a condizione che essi non abbiano pareti eccessivamente sottili.

Durante il trattamento a temperatura elevata, l'ossidazione della ghisa è notevole ed è quindi opportuno operare in atmosfera controllata. Sia per evitare distorsioni dei getti che per ridurre al minimo l'ossidazione della ghisa, quando non si dispone di forni con atmosfera controllata, è necessario che la durata della ricottura sia quella strettamente necessaria per ottenere la modificazione strutturale desiderata.

Per le ghise con tenori di fosforo maggiori di 0,20% non si deve superare la temperatura di 955 °C per evitare la fusione e la conseguente essudazione dell'eutettico fosforoso.

Quando il tipo di forno impiegato non consente di effettuare con sufficiente lentezza il raffreddamento attraverso l'intervallo critico, si può adottare il seguente ciclo termico a 2 stadi:

- permanenza a temperatura tra 900 e 950 °C per il tempo necessario per uniformare la temperatura in superficie ed a cuore dei getti e per consentire la totale eliminazione della cementite;
- raffreddamento lento in forno sino a 700 °C;
- permanenza a tale temperatura per il tempo necessario ad ottenere la completa trasformazione della perlite in ferrite;
- estrazione e raffreddamento in aria calma.

L'impiego del trattamento di ricottura a temperatura molto elevata deve considerarsi del tutto eccezionale, in quanto la formazione di punti duri in talune zone dei getti deve essere preventivamente evitata, adottando composizioni adatte o modificandone opportunamente il disegno. Il trattamento è, invece, normalmente adottato per la ricottura dei getti colati in conchiglia.



Il trattamento di ricottura, oltre che per l'addolcimento del materiale, può essere vantaggiosamente impiegato per assicurare la stabilità dimensionale dei getti di ghisa con struttura perlitica, allo stato greggio di fusione, che sono destinati a funzionare a temperature superiori a 400 °C. Con la permanenza prolungata o anche ripetuta dei getti a tali temperature si ha la lenta trasformazione della perlite in ferrite che provoca il loro rigonfiamento permanente. Con la ricottura l'inconveniente è completamente eliminato.

A completamento della trattazione della ricottura di addolcimento si ritiene di descrivere brevemente la ricottura delle ghise temprate.

I getti di ghisa grigia — specialmente se legata con nichel, molibdeno o manganese — possono avere una durezza eccessiva in tutta la loro rimessa, o limitatamente ad alcune zone, per avere subito, accidentalmente, una tempra martensitica. Pur essendo la frattura grigia, la loro durezza risulta generalmente compresa tra 360 e 380 Brinell per la presenza di martensite. Questa struttura, tipica di ghisa grigia raffreddata molto rapidamente per cause diverse tra le quali, non ultima, la sterratura prematura, può compromettere seriamente la lavorabilità dei getti.

La temperatura di trattamento, per ottenere la riduzione della durezza iniziale dei getti, dipende dall'entità di tale durezza. Per getti con durezza di 280 ÷ 300 Brinell è sufficiente un riscaldamento a 350 ÷ 450 °C/h/25 mm di spessore, seguito da raffreddamento lento in forno, che non deve superare i 30 °C/h.

La durezza dei getti scende a 220 ÷ 230 Brinell. Per i getti con durezza 360 ÷ 380 Brinell si rende necessario un riscaldamento a 500 ÷ 625 °C con le stesse modalità di mantenimento in temperatura e di raffreddamento previste per i getti con durezza inferiore. Con questo trattamento la durezza dei getti viene ridotta a 280 ÷ 300 Brinell.

Normalizzazione

Il trattamento termico di normalizzazione applicato ai getti di ghisa perlitica ha lo scopo di uniformare la durezza su tutta la loro superficie. Esso consiste in un riscaldamento a temperatura compresa tra 800 e 850 °C per la durata di 1 h per getti con spessori sino a 25 mm, proporzionalmente più lungo per quelli con spessori maggiori. Il successivo raffreddamento deve essere abbastanza rapido da evitare la formazione di ferrite; di solito è effettuato in aria calma. Con tale trattamento si ottiene l'affinamento della perlite ed una buona uniformità ed omogeneità della struttura in ogni parte dei getti. La struttura di perlite fine presenta proprietà tecnologiche superiori a quelle della struttura perlitica allo stato greggio di fusione.

Con la normalizzazione è possibile il recupero di getti che, per errore, siano stati ricotti oppure che, allo stato greggio di fusione, abbiano una struttura con quantità eccessiva di ferrite a causa di tenori di silicio troppo alti e che quindi abbiano una durezza troppo bassa per il loro impiego. Il ripristino della struttura perlitica nei getti ricotti o la perlittizzazione di strutture parzialmente ferritiche si ottiene con un riscaldamento a temperatura nel-

l'intervallo austenitico, compresa tra 850 e 950 °C. Il successivo raffreddamento deve essere abbastanza rapido per evitare la formazione di ferrite, ma, nello stesso tempo, sufficientemente lento per impedire la formazione di una struttura martensitica o di transizione. Normalmente si effettua il raffreddamento in aria calma per getti con pareti di spessore inferiore a 6 mm, in aria soffiata se si tratta di getti con spessori maggiori.

La permanenza dei getti alla temperatura di austenizzazione dipende oltre che dal tempo necessario per ottenere l'uniformità di temperatura in ogni loro parte, dal tempo necessario per la saturazione dell'austenite che, a sua volta, dipende dalla quantità di ferrite e dalla quantità e dalla dimensione delle lamelle di grafite. Una permanenza in temperatura insufficiente comprometterebbe l'esito del trattamento.

Il nichel, il molibdeno ed il vanadio, in piccoli tenori, ritardano la decomposizione della perlite, mentre il cromo la ostacola del tutto.

Tempra

Analogamente a quella degli acciai, la tempra della ghisa consiste in un ciclo termico comprendente: un riscaldamento a temperatura superiore a quella critica di trasformazione, una permanenza a tale temperatura per il tempo sufficiente ad ottenere una adeguata dissoluzione del carbonio nell'austenite e la tempra propriamente detta. Il raffreddamento di tempra deve essere effettuato a velocità superiore a quella critica per evitare la formazione di perlite o di costituenti intermedi, in modo da ottenere la formazione di sola martensite che conferisce ai getti la massima durezza. Come si vedrà in seguito, è possibile ottenere durezze inferiori: con il rinvenimento della martensite, variando le modalità di raffreddamento, o con la tempra isotermica.

In via generale tutte le ghise sono suscettibili di assumere una struttura di tempra. In pratica però le ghise con tenori elevati di carbonio e di silicio, vale a dire con struttura prevalentemente ferritica e con lamelle di grafite grossolane, risentono molto limitatamente della tempra. Le ghise grigie non legate, che meglio rispondono al trattamento, sono quelle con bassi tenori di carbonio e di silicio (possibilmente non superiori a 3,3% e 2% rispettivamente), con matrice in prevalenza perlitica e con lamelle di grafite piccole ed uniformemente distribuite.

L'aggiunta di elementi in lega non è strettamente necessaria per ottenere una durezza soddisfacente dei getti temprati, specialmente se hanno uno spessore inferiore a 12 mm. L'aggiunta di manganese, nichel o rame, elementi che, abbassando la temperatura dei punti critici, riducono la velocità critica di tempra, è particolarmente utile per aumentare la profondità di penetrazione della tempra nelle sezioni di forti spessori dei getti. Spesso, allo scopo di rendere le ghise grigie più suscettibili di assumere la struttura martensitica, si aggiungono molibdeno e cromo, elementi stabilizzatori dei carburi molto potenti. L'aggiunta di tali elementi non è però consigliabile per la produzione di getti di forma complessa. L'eventuale presenza di carburi liberi nella loro struttura greggia di fusione aumenta notevolmente il rischio di cricche di tempra.



Quando è aggiunto molibdeno, il fosforo deve essere inferiore a 0,08%, per evitare la formazione di un carburo-fosforo complesso che, come i carburi liberi, aumenta il pericolo di crescita di tempra.

Riscaldamento di tempra

Per assicurare un'efficace diffusione del carbonio, la temperatura di riscaldamento deve essere superiore di $40 \div 80^\circ\text{C}$ a quella critica di trasformazione. Per le ghise grigie lamellari non legate con i normali tenori di carbonio e di silicio, e per quelle non legate, la temperatura di riscaldamento è, generalmente, compresa tra 840 e 880°C . Con temperature inferiori alla minima indicata, nella struttura delle ghise grigie non legate, si può avere ferrite residua e, conseguentemente, una durezza insufficiente. Inoltre, sussiste il rischio di screpolature nei getti a causa delle tensioni interne dovute alla trasformazione strutturale incompleta. La permanenza dei getti alla temperatura di trattamento dipende, oltre che dal loro spessore, dalla loro struttura. Nelle ghise perlitiche la diffusione del carbonio è rapida perché esso è già distribuito nella matrice metallica come cementite della perlite. Nelle ghise totalmente o prevalentemente ferritiche, il carbonio si diffonde dalle lamelle che distano l'una dall'altra molto più delle lamelle di cementite nella perlite.

Rispetto alle ghise perlitiche, quelle ferritiche richiedono quindi tempi di austenitizzazione più lunghi. Nelle ghise ferritiche il tempo di saturazione dell'austenite dipende dalla dimensione e dalla distribuzione delle lamelle di grafite. Se esse sono molto numerose e ravvicinate, il tempo necessario per la saturazione dell'austenite è minore che con lamelle grossolane e distanti l'una dall'altra. Se la permanenza alla temperatura di trattamento dei getti è insufficiente, la soluzione del carbonio è ridotta e la durezza dopo tempra bassa.

Anche la temperatura di riscaldamento delle ghise ferritiche deve essere più elevata che per le ghise perlitiche ed è generalmente superiore di 100°C a quella critica di trasformazione, cioè di circa 1.000°C .

Si possono impiegare forni a muffola, preferibilmente riscaldati elettricamente, che permettono una regolazione ed un controllo più rigorosi della temperatura. È consigliabile l'impiego di forni con atmosfera controllata. Se l'atmosfera del forno è ossidante, si ha, in misura più o meno accentuata, la combustione della grafite alla superficie dei getti che, dopo lavorazione meccanica e, in particolare, dopo rettifica, risulta porosa.

Inoltre sulla superficie dei getti si forma uno strato di ossido di ferro che si comporta come un isolante termico, ostacolando la trasmissione del calore dai getti al mezzo temprante, con conseguente alterazione, del processo di raffreddamento.

I getti di piccole dimensioni e con spessori non eccessivamente difforni possono essere introdotti direttamente nel forno alla temperatura di trattamento. In altri casi i getti devono essere caricati in forno a temperatura più bassa e riscaldati alla temperatura di trattamento in $2 \div 3$ h. Se si devono trattare getti di forma molto complicata, con forti differenze di spessore, è consigliabile preriscaldarli a $600 \div 650^\circ\text{C}$ prima di trasferirli nel forno alla temperatura di trattamento. Con questo

procedimento si riduce al massimo la permanenza dei getti nell'intervallo di scissione della perlite (700°C) e, nello stesso tempo, si diminuisce il rischio di incrinature e distorsioni per shock termico.

È quindi difficile stabilire con esattezza la durata dell'austenitizzazione, dato il numero e l'importanza dei fattori che la determinano. Per le ghise grigie di qualità sarebbe sufficiente una permanenza in temperatura di $20 \div 30$ min/25 mm di spessore. In genere si consiglia di seguire la regola empirica secondo la quale i getti debbono permanere in temperatura sino a quando il loro colore si confonde con quello delle pareti del forno.

I getti di piccole dimensioni, con un peso non superiore ad 1 kg e con spessori non superiori a 12 mm, che sono preriscaldati e quindi trasferiti nel forno alla temperatura di trattamento, assumono tale temperatura troppo rapidamente per avere una adeguata diffusione del carbonio. Essi perciò devono essere mantenuti in temperatura per almeno 30 min.

Se non si dispone di forni con atmosfera controllata, i getti possono essere riscaldati in cassette da cementazione, riempite con sabbia e sigillate.

I forni a bagni di sali consentono di ottenere i migliori risultati, in quanto, oltre ad essere più rapidi, assicurano una migliore uniformità di temperatura nelle diverse parti dei getti, ed un controllo molto sensibile e preciso della temperatura stessa.

Tempra diretta

Con la tempra diretta, nota anche come spegnimento o tempra di durezza, i getti allo stato austenitico sono raffreddati bruscamente in un mezzo raffreddante, alla temperatura ambiente, per ottenere la struttura martensitica. La durezza dei getti, normalmente compresa tra 200 e 270 Brinell, è così elevata a valori dell'ordine di 500 Brinell. Con questo tipo di tempra sono quindi trattati i getti che devono avere una elevata resistenza all'usura ed all'abrasione e che, dovendo essere sottoposti a lavorazione meccanica, non possono essere colati in ghisa bianca.

I mezzi di tempra più impiegati, secondo il loro potere refrigerante o drasticità decrescente, sono: acqua, soluzioni saline, oli, aria calma o soffiata, bagni di sale e metalli fusi. La velocità di raffreddamento di un getto dipende essenzialmente da: spessore, forma e stato della superficie del getto; calore specifico e conducibilità termica del materiale da temprare; potere refrigerante del mezzo di tempra.

Il potere refrigerante è il fattore più importante e dipende dalle seguenti proprietà del mezzo temprante: calore specifico; conducibilità termica; viscosità.

Anche la temperatura del bagno, che, nel caso della tempra diretta, è quella ambiente, ha molta importanza, come si vedrà in seguito.

Quando il calore del pezzo è trasmesso per conduzione (trasmissione del calore senza trasporto di materia) e per convezione (trasmissione del calore per moto migratorio dalle parti più calde rispetto a quelle più fredde), come nel caso dell'aria o dei bagni di sali e di metalli fusi, la velocità di raffreddamento è massima subito dopo la tempra e diminuisce con il diminuire della temperatura del getto.



Nell'acqua, nelle soluzioni saline o negli oli, il processo di raffreddamento dei getti è più complesso. Dapprima, all'atto dell'immersione nel mezzo temprante, immediatamente si forma attorno al getto una pellicola isolante di vapore, che riduce notevolmente la velocità di raffreddamento. In un secondo tempo, si ha un ribollimento che accelera fortemente il raffreddamento che avviene principalmente per convezione. Infine, il calore del getto si trasmette al bagno di tempra sia per conduzione che per convezione, ad una velocità relativamente bassa.

La scelta del mezzo di tempra è fatta in base alla composizione della ghisa ed ai risultati che si intende ottenere. Il silicio aumenta la velocità critica di tempra, perciò le ghise con tenori di silicio relativamente alti richiedono mezzi di tempra drastici. Il manganese, nei normali tenori delle ghise grigie non legate, non ha influenza sensibile sulla velocità critica di raffreddamento.

Le ghise grigie lamellari sono facilmente soggette a cricche di tempra per la presenza, nella loro struttura, delle lamelle di grafite che le rendono particolarmente sensibili alle sollecitazioni sia meccaniche che termiche. La velocità di raffreddamento di tempra è massima negli strati periferici dei getti e diminuisce gradualmente verso gli strati più interni. La martensite si forma soltanto negli strati di metallo nei quali è superata la velocità critica. Pertanto l'aumento di volume, che si accompagna alla trasformazione austenite-martensite, non si verifica contemporaneamente in tutta la sezione del getto. Questa disuniformità di variazione di volume genera tensioni interne fortissime, aggravate da quelle derivanti dalla diversa velocità di raffreddamento di parti adiacenti più o meno spesse. Per il forte effetto di intaglio, dovuto alle estremità affilate delle lamelle di grafite, si possono creare, in corrispondenza di esse, concentrazioni di tensioni tali da provocare la rottura dei ponti di metallo con formazione di cricche intracristalline che si propagano da una lamella all'altra (fig. 279) o di cricche intercristalline come da fig. 280. Queste cricche, rilevabili solo con l'esame metallografico, costituiscono un facile invito alla rottura durante il servizio del getto. Anche i cristalli di steadite e di solfuro di manganese possono avere un effetto analogo. Altra causa di fessurazione dei getti è costituita dalla scarsa capacità di deformazione della ghisa grigia lamellare, per effetto degli shocks termici, inevitabili con il processo di tempra.

Tra le ghise grigie lamellari quelle non legate sono quelle maggiormente suscettibili di criccarsi, per la totale assenza nella loro composizione, di elementi leganti (nichel, rame, molibdeno) che, riducendo la velocità critica di tempra e favorendo la penetrazione della tempra, rendono più uniformi in tutte le sezioni dei getti le variazioni di volume dovute alla formazione della martensite.

La velocità critica di tempra delle ghise grigie non legate è molto elevata e, per ottenere la massima durezza dei getti, è quindi necessario ricorrere a mezzi di tempra energici. D'altra parte la spiccata sensibilità allo shock termico delle ghise grigie costringe ad impiegare mezzi di tempra non eccessivamente severi. Abitualmente è impiegato olio piuttosto che acqua, anche se la durezza dei getti risulta lievemente inferiore. È così notevolmente ridotto il rischio, di cricche e di distorsioni dei getti. Qualora sia indispensabile impie-



Attacco Nital 1% x600

Fig. 279 - Cricca di tempra con origine da una lamella di grafite.



Attacco Nital 1% x500

Fig. 280 - Cricche di tempra intercristalline.

gare l'acqua come mezzo di tempra, per ottenere la massima durezza dei getti, è opportuno che sul bagno sia steso uno strato di olio per attenuare lo shock termico all'atto dell'immersione del getto.

I getti estratti dal forno di riscaldamento devono essere immersi rapidamente nel bagno di tempra, avendo l'avvertenza di introdurre per prime le parti più massicce e quelle con spessori più disuniformi. Per ottenere un raffreddamento per quanto possibile uniforme, se il mezzo temprante non è mantenuto in agitazione mediante agitatori meccanici, i getti devono essere mossi lentamente nel liquido. Questo accorgimento è particolarmente importante se, come mezzo di tempra, si impiega acqua, poiché in tale modo si impedisce che, a contatto della superficie dei getti, si formi lo strato di bollicine di vapore, al quale si è già accennato, che ridurrebbe sensibilmente l'efficacia della tempra.

La tempra in aria, calma o mossa, è la meno drastica, perciò riduce al minimo il pericolo di cricche o di distorsioni. Per questo motivo tale mezzo di tempra si adatta molto bene a getti di forma complessa e con forti differenze di spessore. La tempra in aria, non applicabile alle ghise grigie non legate, è applicabile a quelle legate tanto più quanto più elevato è il tenore degli elementi speciali in lega.

Temprando in acqua od in olio le ghise grigie legate, la velocità di raffreddamento sarebbe superiore a quella critica e non consentirebbe la completa trasformazione dell'austenite. Una parte dell'austenite (austenite residua) rimarrebbe inalterata alla superficie dei getti con riduzione della loro durezza.

Per la tempra in acqua è opportuno l'impiego di vasche a circolazione continua per ottenere una certa costanza della temperatura del bagno. Per la tempra in olio sono preferibili le vasche munite, oltre che di dispositivi per la circolazione del liquido, anche di serpentine per il suo raffreddamento.

La capacità delle vasche dipende dalla dimensione, dalla forma e dalla quantità dei getti da temprare.

È consigliabile che i getti suscettibili di criccarsi non siano lasciati raffreddare completamente nel mezzo di tempra, ma siano estratti quando la loro temperatura è di circa $150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ e preferibilmente trasferiti subito nel forno di rinvenimento oppure lasciati raffreddare in aria calma.

Rinvenimento

La ghisa con struttura martensitica, assunta con la tempra, è generalmente sottoposta al trattamento termico di rinvenimento allo scopo di:

- modificare le proprietà meccaniche e tecnologiche della ghisa, tipiche dello stato dopo tempra, adeguandole alle condizioni di impiego;
- eliminare, totalmente o parzialmente, le tensioni interne indotte nei getti dal processo di tempra.

Il complesso dei 2 trattamenti successivi, di tempra e di rinvenimento, costituisce il trattamento di bonifica.

Temperatura e durata del rinvenimento dipendono essenzialmente dalle caratteristiche finali desiderate. In linea di massima la temperatura è compresa tra 250 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e la permanenza in temperatura è di $1 \text{ h}/25 \text{ mm}$ di spessore.

Con un rinvenimento a temperatura compresa tra 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ si ottiene l'eliminazione di una parte di tensioni interne di tempra senza ridurre in misura apprezzabile la durezza dei getti.

Trattando a temperatura sino a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha l'eliminazione della maggior parte delle tensioni interne e la massima modificazione della struttura di tempra, con un aumento della resistenza a trazione, del modulo elastico del $20 \div 50\%$ rispetto allo stato greggio di fusione ed una riduzione di $100 \div 150$ Brinell della durezza di tempra.

Un rinvenimento a temperatura superiore a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ha come effetto una diminuzione della resistenza a trazione e della durezza sino ai valori originali della ghisa greggia di fusione.

I grafici delle figg. 281 e 282 mettono in evidenza le variazioni della resistenza a trazione e della durezza Brinell di una ghisa grigia non legata e di una legata con nichel (1%) e molibdeno (0,5%).

Da tali diagrammi, il cui andamento è del tutto simile, si rileva che, con la tempra, la resistenza a trazione diminuisce nettamente, mentre la durezza Brinell aumenta più del doppio. Con il rinvenimento si ha dapprima un aumento della resistenza a trazione ed una corrispondente riduzione della durezza Brinell. Quando la temperatura di rinvenimento supera i $550 \text{ }^\circ\text{C}$, le 2 caratteristiche meccaniche decadono molto rapidamente e si riportano ai valori dello stato greggio di fusione.

L'effetto del rinvenimento sulle caratteristiche della ghisa può essere riassunto come segue:

- Tempra: durezza +; resistenza a trazione —; resistenza a flessione —; resistenza all'urto —.
- Rinvenimento: durezza —; resistenza a trazione +; resistenza a flessione $\sim =$; resistenza all'urto $\sim =$. (+ aumenta; — riduce; $\sim =$ circa uguale ai valori dello stato greggio di colata).

Quando con il rinvenimento si tende ad ottenere la massima resistenza della ghisa, rispetto allo stato greggio di fusione, si ha: una durezza più elevata; resistenza a trazione più elevata; resistenza a flessione praticamente uguale; resistenza all'urto minore.

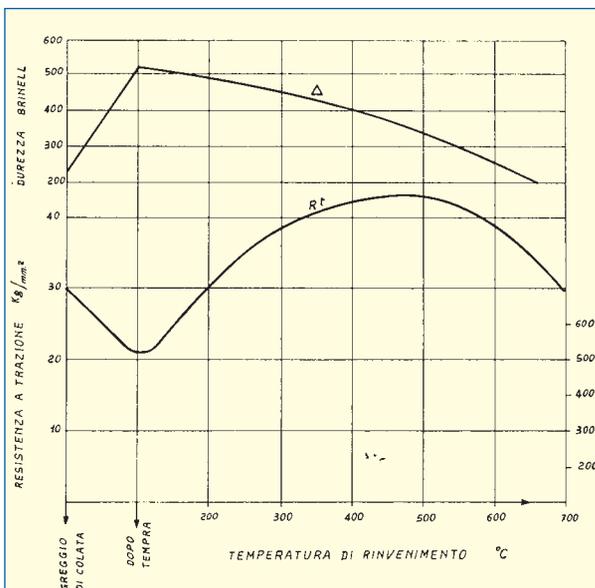


Fig. 281 - Influenza della temperatura di rinvenimento sulle caratteristiche di resistenza a trazione e sulla durezza di una ghisa grigia non legata avente carbonio totale = 3,20%.

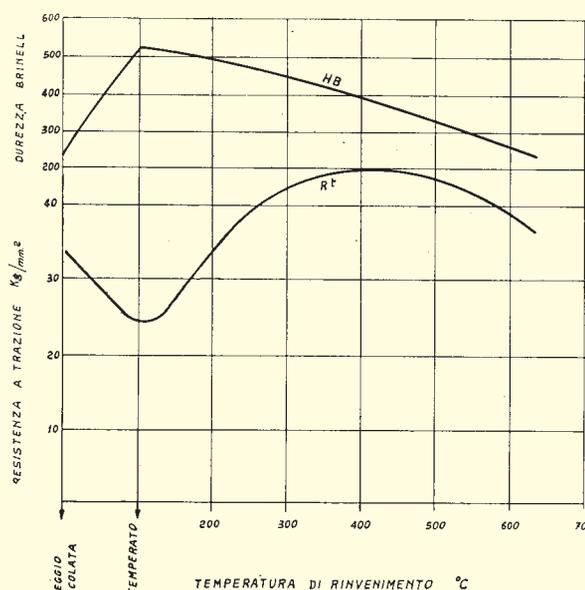


Fig. 282 - Influenza della temperatura di rinvenimento sulla durezza Brinell e sulla resistenza a trazione di una ghisa con $C_{101} = 3,20\%$; $Ni = 1\%$; $Mo = 0,5\%$.

Dal confronto delle caratteristiche di una ghisa bonificata con quelle di una ghisa greggia di colata, avente approssimativamente la stessa durezza, si rileva: resistenza a trazione più elevata; resistenza a flessione leggermente inferiore; resistenza all'urto inferiore.

Per il rinvenimento si possono impiegare i medesimi forni utilizzati per il riscaldamento dei getti, purché muniti di apparecchiature che assicurino un controllo della temperatura preciso ed efficace. Il raffreddamento in forno non dovrebbe superare 30 °C/h. Molto indicati per il rinvenimento dei getti di ghisa sono i forni a bagni di sali che consentono un riscaldamento più rapido ed una permanenza in temperatura più breve. Il raffreddamento di getti di piccole dimensioni può essere effettuato in aria calma.

Temprabilità e curve ad S

L'austenite, stabile a temperatura elevata, durante il raffreddamento, dopo solidificazione del metallo, subisce delle trasformazioni dando origine ai costituenti metastabili: perlite, bainite, martensite. Tali costituenti, se presenti nella struttura dei getti alla temperatura ambiente, conferiscono alla ghisa caratteristiche particolarmente interessanti per un grande numero di applicazioni industriali.

In pratica, un mezzo per mantenere le strutture di transizione in condizioni di metastabilità, alla temperatura di impiego dei getti, è costituito dalle aggiunte di elementi speciali, come il nichel ed il molibdeno. Questi elementi, agendo sulla velocità di trasformazione dei diversi costituenti, con opportuna regolazione del raffreddamento, permettono di ottenere, già allo stato greggio di colata, la struttura di transizione desiderata.

Un secondo mezzo è rappresentato dai trattamenti termici la cui efficacia è direttamente connessa con la temprabilità del metallo. Questa proprietà è definita come l'attitudine di un acciaio o di una ghisa a prendere tempra in profondità, essendo il criterio di valutazione di tale attitudine espresso dalla profondità di penetrazione di tempra per una data velocità di raffreddamento a partire dal campo austenitico. La temprabilità dipende dai seguenti 2 fattori principali: composizione chimica; velocità di raffreddamento, intesa come riduzione della temperatura in °C nell'unità di tempo.

Il diagramma di stato Fe-C non favorisce alcuna informazione sulle trasformazioni dell'austenite al raffreddamento dopo solidificazione e sui costituenti che ne derivano. La grande mole di studi sulle condizioni di trasformazione dell'austenite, per ottenere determinati costituenti di transizione, ha avuto come risultato la rappresentazione grafica dei fenomeni che li determinano.

Questi grafici per la loro forma caratteristica sono denominati curve ad S, note anche come T.T.T. (trasformazione, temperatura, tempo) o come curve I.T. (isoterme della trasformazione). Di tali curve è data una rappresentazione schematica in fig. 283.

Sulle ordinate delle curve ad S sono riportate le temperature in °C e sulle ascisse i tempi, in scala logaritmica che consente di riportare, su un tratto di lunghezza limitata, durate di trasformazione che vanno da 1 sec a diversi giorni. Se un campione di acciaio o di ghisa è raffreddato dalla temperatura di austenitizzazione alla

temperatura T' con velocità superiore a quella critica, è impedita ogni trasformazione dell'austenite. Dopo mantenimento a tale temperatura per un tempo t , detto *tempo di incubazione*, ha inizio la trasformazione della austenite, che prosegue per un tempo t' , che è la durata della trasformazione. Il luogo dei punti di coordinate (t, T') è la curva AA di inizio di trasformazione, mentre il luogo dei punti di coordinate $(t + t', T')$ è la curva BB di fine trasformazione. Tra queste curve, che corrispondono rispettivamente, allo 0% ed al 100% di austenite trasformata, si possono tracciare curve che si riferiscono a stadi intermedi della trasformazione (25%, 50%, ecc.). A sinistra della curva AA, tutti i punti della zona del diagramma corrispondono ad austenite instabile durante il periodo di incubazione. I punti a destra della curva BB corrispondono a strutture sempre più fini che, dall'alto verso il basso, sono: perlite, bainite, martensite. In questa zona non è possibile alcuna trasformazione.

Anche nella zona sotto la curva BB non è più possibile alcuna trasformazione. I punti di questa zona corrispondono ad un raffreddamento a temperatura sufficientemente bassa con velocità tanto elevata da ridurre drasticamente od annullare il periodo di incubazione. In questa zona si ha la trasformazione del ferro γ in ferro α , ma il carbonio resta in soluzione soprassatura, dando origine alla martensite, come avviene nel caso della tempra diretta.

In fig. 284 sono visualizzate le condizioni di raffreddamento che caratterizzano i diversi procedimenti di tempra di una lega ferro-carbonio. Come già si è visto, le 2 curve ad S indicano l'inizio e la fine delle trasformazioni alle temperature indicate dalle ordinate. L'area tratteggiata compresa tra le 2 curve è quella in cui avvengono le trasformazioni, mentre le 2 linee orizzontali tratteggiate a 220 e 85 °C delimitano il campo di formazione della martensite.

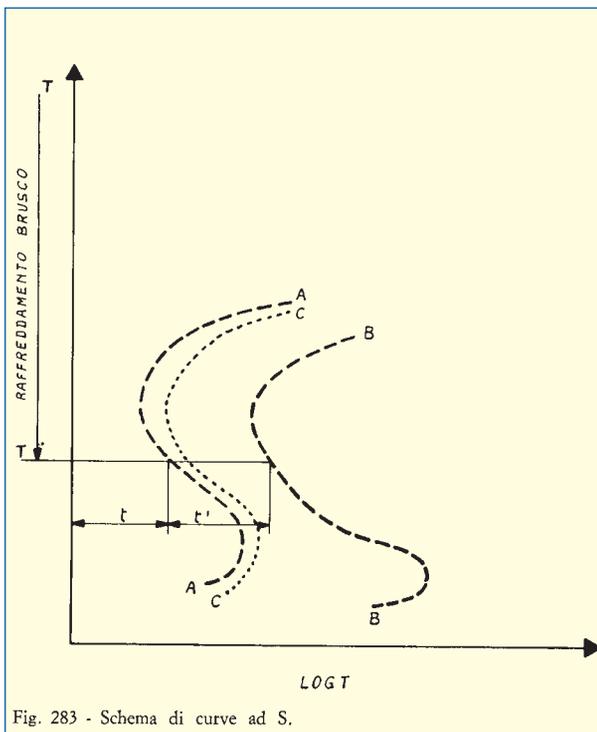


Fig. 283 - Schema di curve ad S.

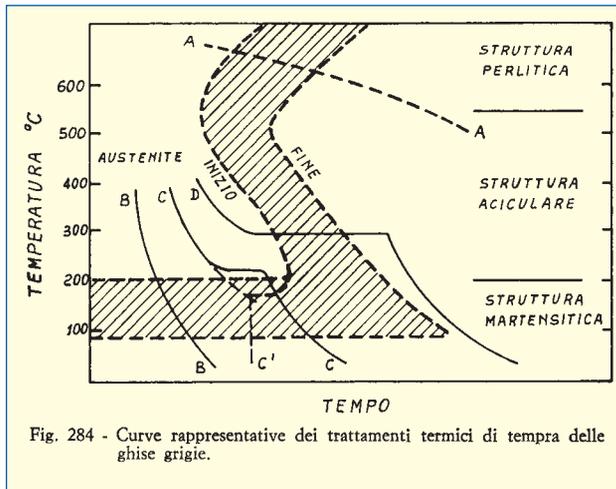


Fig. 284 - Curve rappresentative dei trattamenti termici di tempra delle ghise grigie.

Le curve contrassegnate da lettere definiscono la cinetica termica al raffreddamento durante la riduzione più o meno drastica della temperatura ed esprimono la legge di raffreddamento relativa ad ogni tipo di tempra di una lega ferro-carbonio.

La curva A corrisponde ad un raffreddamento lento ed attraversa l'intero campo perlitico a circa 650 °C. La struttura risultante è perciò perlitica come nel caso dei getti di ghisa grigia raffreddati in forma. Accelerando il raffreddamento, la perlite tende a diventare sempre più fine, sino a diventare sorbitica.

La curva B rappresenta la legge di raffreddamento della tempra martensitica precedentemente descritta. Come si è visto, il raffreddamento avviene tanto rapidamente da trattenere l'austenite sino alla temperatura di formazione della martensite.

Le curve C, C' e D si riferiscono alla tempra termale, alla tempra interrotta ed alla bonifica isotermica che sono descritte successivamente.

Le curve A e B sono tipiche delle trasformazioni anisotermiche che si sviluppano nel corso del raffreddamento continuo del materiale. Le curve C e D rappre-

sentano invece le trasformazioni isotermiche che avvengono quando l'acciaio o la ghisa, raffreddati rapidamente dalla temperatura di austenitizzazione ed una temperatura al di sotto dell'intervallo critico, sono mantenuti a questa temperatura per il tempo necessario ad ottenere la trasformazione desiderata.

Come già si è fatto rilevare, la durata delle trasformazioni può variare da pochi secondi a diverse settimane. In fig. 285 sono schematicamente riprodotte le curve ad S di una ghisa ordinaria non legata. Le curve I, II, III indicano rispettivamente l'inizio, la metà e la fine della trasformazione. Da esse è possibile rilevare che a 400 °C la trasformazione inizia dopo 9 sec, si compie per il 50% dopo circa 80 sec e termina dopo 840 sec (14 min). A circa 600 °C le curve presentano un ginocchio molto pronunciato al quale corrisponde il minor tempo di inizio della trasformazione che, nel caso in esame, sono rispettivamente di 3 sec e 10 sec; la durata della trasformazione è di solo 7 sec.

La posizione del gomito delle curve di trasformazione, generalmente compresa tra 500 e 600°, corrispondente al minor tempo di inizio della trasformazione, determina la temprabilità di un acciaio o di una ghisa, che è fortemente influenzata dagli elementi in lega.

Una lega ferro-carbonio pura, con 0,5% di carbonio, non è suscettibile di tempra con i normali mezzi di raffreddamento, perché la curva di raffreddamento attraversa il gomito della curva ad S dopo meno di mezzo sec. Il carbonio della matrice metallica, sino al tenore eutettoide, il silicio, il fosforo ed il manganese, nei tenori normalmente presenti nelle ghise grigie comuni, spostano verso destra il ginocchio delle curve ad S, aumentandone la temprabilità.

Con l'aggiunta di elementi alliganti, come manganese, nichel, rame, molibdeno e cromo, si accentua lo spostamento verso destra del ginocchio delle curve ad S, migliorando fortemente la temprabilità delle ghise grigie. Altri elementi, invece, come il cobalto spostano il ginocchio, riducendo la temprabilità.

Con aggiunte di nichel e di cromo in percentuali proporzionali allo spessore dei getti è possibile ottenere la struttura martensitica con la tempra in aria. Con l'aggiunta di nichel e di molibdeno in determinate percentuali si ottiene la struttura bainitica già con il raffreddamento in forma.

L'influenza delle aggiunte di nichel e di molibdeno è resa evidente dalle curve di fig. 286, corrispondenti al 50% della trasformazione, di una ghisa base non legata, della stessa ghisa con 1% di molibdeno (curva II) con 1% di molibdeno e 2% di nichel (curva III), con 1% di molibdeno e 4% di nichel (curva IV).

Con l'aggiunta di nichel e di molibdeno le curve ad S tendono a formare un secondo gomito verso destra, in corrispondenza del campo di formazione della bainite, tanto più accentuato quanto più elevato il tenore di tali elementi. La curva di raffreddamento « a » taglia la prima curva a circa 750 °C in corrispondenza della zona perlitica, la curva II a circa 700 °C all'altezza della zona perlitico-sorbitica e la III nella zona bainitica, mentre non taglia la curva IV. Dalla curva « b », corrispondente ad un raffreddamento più lento, si rileva che, per ottenere una struttura di bainite superiore ed anche di martensite riducendo la velocità di raffreddamento, è necessario aumentare il tenore di nichel.

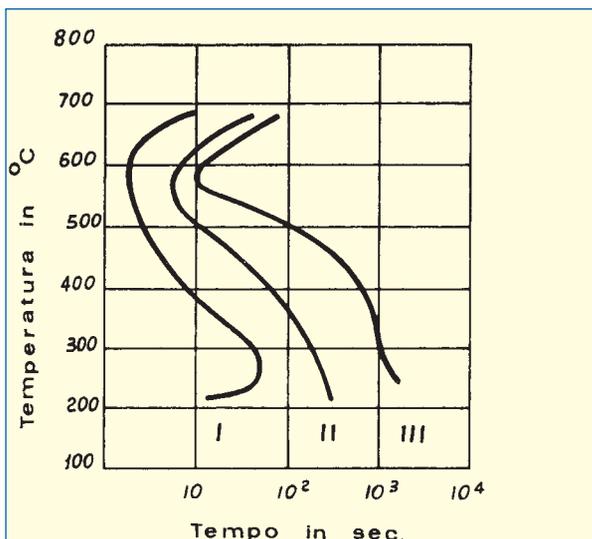


Fig. 285 - Curve ad S di una ghisa grigia non legata.

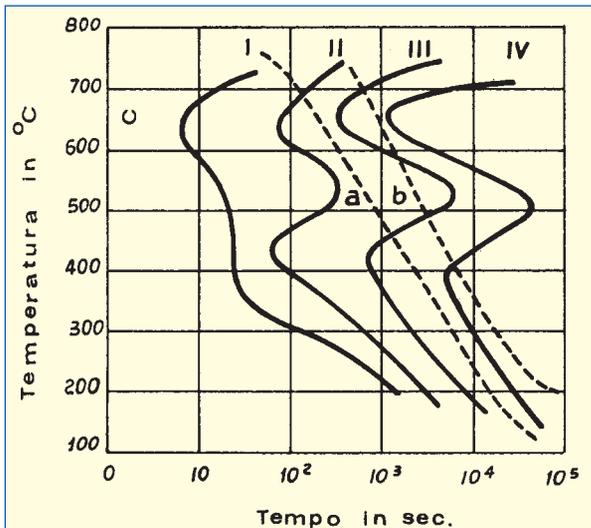


Fig. 286 - Curve ad S di una ghisa grigia con tenori crescenti di elementi alliganti.

La conoscenza delle curve ad S fornisce dunque le indicazioni necessarie per la corretta esecuzione di quei trattamenti termici, definiti isoteromici, che consentono di ottenere getti con particolari strutture. Le modalità di tali trattamenti formano oggetto dei paragrafi che seguono.

Trattamenti termici isoteromici

Tempra termale e tempra interrotta

Come si è visto, la normale tempra in acqua od in olio delle ghise grigie lamellari può causare forti distorsioni dei getti e cricche di tempra. Con la tempra termale o marquenching si riduce notevolmente il rischio di tali inconvenienti.

Come si può rilevare dall'andamento della curva C di fig. 284, il procedimento di esecuzione della tempra termale è il seguente:

- raffreddamento rapido dalla temperatura di austenizzazione mediante immersione dei getti in bagno di sali a $220 \div 250$ °C; cioè a temperatura di poco superiore a quella di inizio della formazione della martensite;
- permanenza nel bagno di sali per il tempo strettamente necessario per uniformare la temperatura tra superficie e cuore dei getti, ma non per un tempo superiore a quello di inizio di trasformazione della austenite;
- raffreddamento in aria calma sino alla temperatura ambiente.

Con la tempra termale la formazione della martensite avviene contemporaneamente, in superficie ed a cuore, nelle parti più sottili ed in quelle più massicce dei getti. Essendo l'aumento di volume dovuto alla trasformazione strutturale, praticamente uniforme in ogni parte dei getti, si riduce in misura notevole l'insorgere di tensioni interne che sono la causa delle distorsioni e delle cricche.

La permanenza dei getti nei bagni di sali generalmente consigliata è approssimativamente di:

- 5 min per getti di spessore inferiore a 20 mm;
- $5 \div 10$ min per getti di spessore di $20 \div 30$ mm.

Tale permanenza deve essere aumentata di 3 min/10 mm di spessore in più. La struttura dei getti risulta martensitica.

La tempra interrotta differisce da quella termale per la temperatura del bagno di sali che è compresa nello intervallo della formazione della martensite ($220 \div 85$ °C). Le modalità di esecuzione di questo trattamento di tempra sono sostanzialmente di quelle che si devono seguire per la tempra termale. Anche con questo procedimento, sebbene più drastico del precedente, si ottiene di attenuare il rischio di tensioni interne eccessivamente intense e di cricche di tempra.

Bonifica isotermica

Lo scopo della bonifica isotermica (o bonifica intermedia o austempering) ha lo scopo di ottenere i getti con struttura di transizione (bainitica) che permette di realizzare un compromesso accettabile tra le diverse proprietà meccaniche.

Questo tipo di trattamento, schematizzato dalla curva D di fig. 284, è costituito da 3 fasi:

- raffreddamento rapido dalla temperatura di austenizzazione sino alla temperatura del bagno di sale compresa tra 300 e 450 °C, cioè sensibilmente superiore a quella del caso precedente;
- mantenimento nel bagno di sale per il tempo sufficiente ad ottenere la completa trasformazione della struttura austenitica in struttura aciculare o bainitica, meno dura e meno fragile di quella martensitica;
- raffreddamento in aria.

Rispetto alla tempra termale, questo procedimento richiede una maggiore accuratezza nell'esecuzione delle diverse operazioni. Si rende quindi necessaria la conoscenza delle curve ad S relative alla ghisa in trattamento. Se la permanenza nel bagno di sale è insufficiente, la decomposizione dell'austenite è incompleta e durante il raffreddamento l'austenite residua si trasforma in martensite. La struttura dei getti risulta quindi mista, formata cioè da martensite e da bainite, più dura e più fragile della struttura totalmente bainitica.

Quando non si dispone dei diagrammi ad S relativi al tipo di ghisa da trattare, la tempra isotermica richiede una accurata preparazione mediante prove preliminari. I migliori risultati si ottengono con le ghise contenenti determinati elementi in lega. Buoni risultati si ottengono anche con le ghise grigie non legate, in particolare con quelle con struttura costituita da perlite molto fine.

Con la bonifica isotermica si ottiene di aumentare sensibilmente la resistenza e la resilienza della ghisa. Anche la resistenza all'usura risulta superiore a quella ottenibile con il normale trattamento di bonifica.

Altri vantaggi offerti dalla bonifica isotermica sono: riduzione delle distorsioni dei getti; soppressione delle cricche di tempra; eliminazione del trattamento di rinvenimento nella maggioranza dei casi.



La corretta esecuzione della bonifica isoterma richiede, d'altra parte, delle installazioni molto complesse. È necessario disporre di bagni di sale con un controllo della temperatura molto accurato, generalmente forniti di mezzi di pompaggio per assicurare la circolazione del sale perso e la costanza della sua temperatura.

Per assicurare uno svolgimento regolare delle operazioni di tempra, è preferibile che il trasferimento dei getti dal forno di austenitizzazione ai bagni di sale sia effettuato mediante trasportatori.

Come già si è accennato in precedenza, l'aggiunta di determinati elementi in lega rende le ghise suscettibili sia di presentare una struttura di tempra già allo stato greggio di colata sia di renderle più sensibili ai trattamenti termici. Le aggiunte di nichel, cromo, molibdeno in determinati tenori, sia singolarmente che in opportune combinazioni, consentono di ottenere strutture con caratteristiche meccaniche e fisiche sensibilmente superiori a quelle delle ghise grigie di qualità non legate. A riguardo della composizione chimica delle ghise grigie sia alligate che comuni, è opportuno ricordare che, per ottenere risultati soddisfacenti e regolari con la bonifica isoterma, è necessario che essa sia mantenuta in limiti molto ristretti.

Tempra superficiale

La ghisa grigia lamellare, come si è visto, può essere sottoposta ai trattamenti di tempra e di rinvenimento, come gli acciai. Tuttavia questi trattamenti sono relativamente poco impiegati per le ghise. Più spesso si ricorre alla tempra superficiale per ottenere, in determinate zone dei getti, più o meno estese, uno strato indurito resistente all'usura.

Il procedimento consiste nel riscaldare il più rapidamente possibile la zona di getto che interessa, raffreddandola quindi bruscamente per ottenere la struttura martensitica. In tale modo è possibile limitare l'indurimento ad uno strato superficiale la cui profondità può essere regolata da 1 a diversi mm. Il vantaggio della tempra superficiale è quello di lasciare inalterate, a cuore della zona trattata, le caratteristiche meccaniche dei getti allo stato greggio di fusione.

La profondità e le proprietà dello strato temprato dipendono dai seguenti fattori: composizione chimica della ghisa; intensità e durata del riscaldamento.

Le ghise grigie non legate sono suscettibili di tempra superficiale, purché il loro tenore di carbonio combinato non sia inferiore a 0,5%. Se tale tenore è superiore a 0,8% si può avere una durezza disuniforme dello strato indurito per l'eventuale presenza di cementite libera. In linea di massima le ghise grigie non legate, che meglio si prestano all'indurimento superficiale, sono quelle che hanno un carbonio equivalente inferiore a 4,1%, con un tenore di silicio non superiore a 2,2%. L'idoneità alla tempra superficiale di una ghisa grigia non legata si può valutare anche mediante il potenziale di grafitizzazione calcolabile con la formula:

$$P_{Gr} = \frac{3 Si}{2} \left(1 - \frac{11}{5 C + Si} \right)$$

che deve essere compreso tra 0,70 e 1,20.

Il tenore di manganese, elemento che, come è noto, favorisce la tempra martensitica, deve essere mantenuto tra 0,70% e 0,90%.

Se nella struttura sono presenti lamelle di grafite grossolane, la superficie indurita, dopo finitura di rettifica, si presenta porosa a causa della combustione della grafite durante il riscaldamento. Inoltre le lamelle di grafite troppo lunghe e spesse possono agire da innesco di cricche di tempra.

La durezza Brinell allo stato greggio di fusione fornisce una indicazione sufficientemente attendibile sulla rapidità di indurimento superficiale delle ghise grigie non legate. Le ghise, la cui durezza elevata corrisponde ad una struttura di perlite fine, assumono rapidamente la struttura martensitica, poiché il carbonio della cementite passa in soluzione dell'austenite più rapidamente della grafite. La presenza di elementi in lega e, eventualmente, di carburi liberi, rende poco attendibile l'indicazione fornita dalla durezza Brinell. Inoltre la presenza di carburi liberi o di ferrite libera nella struttura dei getti da indurire superficialmente può dare origine ad un particolare tipo di struttura, dall'apparente aspetto della perlite che, pur avendo una durezza elevata, provoca una riduzione della resistenza a fatica dei getti trattati. Poiché la temperatura dello strato di metallo riscaldato può superare i 1.000 °C, il tenore di fosforo deve essere preferibilmente inferiore a 0,2%, dato che a tale temperatura l'eutettico fosforoso tende a segregare, formando delle porosità sulla superficie del getto.

L'indurimento superficiale delle ghise grigie alligate con nichel, cromo, molibdeno, ecc., è facilitato dall'ampliamento dell'intervallo di trasformazione dell'austenite, perciò l'operazione richiede un controllo della temperatura di riscaldamento meno accurato.

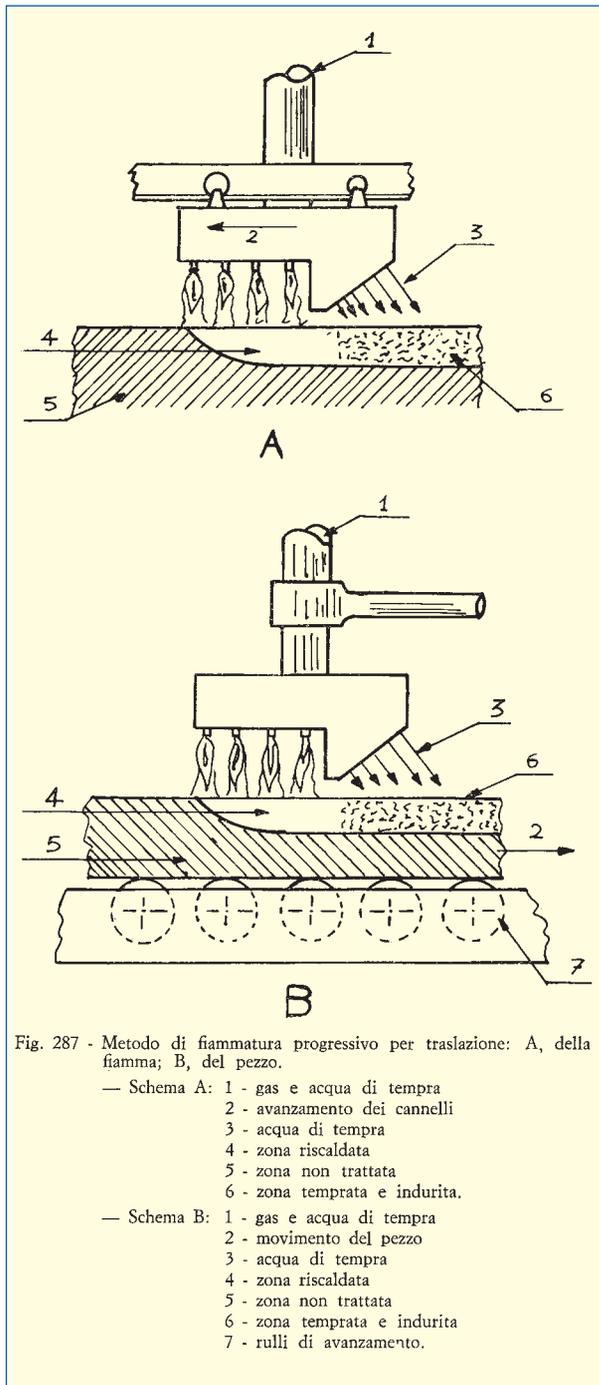
I metodi impiegati industrialmente per raggiungere in un tempo molto breve una temperatura superiore a quella critica, necessaria per la realizzazione della tempra martensitica, sono: il riscaldamento mediante fiamma o fiammatura e per induzione con corrente a media od alta frequenza.

Tempra alla fiamma o fiammatura

La tempra alla fiamma consiste nel riscaldare molto rapidamente, mediante la fiamma di uno o più cannelli, la superficie della zona del getto da indurire. Per l'alimentazione della fiamma il combustibile più impiegato è l'acetilene che consente un riscaldamento molto rapido. Si possono però impiegare anche metano, propano o gas illuminante.

La fiammatura si può eseguire secondo il metodo stazionario e quello progressivo. Con il primo metodo, durante il riscaldamento, sia il getto che la fiamma sono immobili. In questo modo è riscaldata solo la zona direttamente esposta alla fiamma. Con il metodo progressivo il riscaldamento è effettuato con la traslazione della fiamma rispetto al getto (fig. 287 A) o del getto rispetto alla fiamma (fig. 287 B). Con questo metodo è possibile riscaldare ampie zone del getto. Quando la forma del getto è quella di un solido di rivoluzione, esso è fatto ruotare in modo da riscaldare uniformemente tutta la zona periferica. Contemporaneamente si può dotare la fiamma di movimento di traslazione, in modo da riscaldare il getto per tutta la sua lunghezza.





Poiché è necessario non riscaldare il getto troppo in profondità, per evitare di alterare le caratteristiche originarie a cuore del getto, il riscaldamento deve essere molto rapido e la temperatura deve essere sufficientemente elevata per ottenere una rapida saturazione in carbonio dello strato verticale austenitico.

La velocità di traslazione del getto o della fiamma deve essere regolata in base allo spessore dello strato indurito desiderato, mantenendo costante gli altri fattori. Essa è generalmente compresa tra 100 e 175 mm/min; per una medesima profondità di tempra è, ovviamente, più bassa per le ghise grigie non legate.

Se il getto è fatto ruotare, la profondità dello strato indurito deve essere regolata in base alla velocità di rotazione ed alla durata del riscaldamento.

Il raffreddamento di tempra può avvenire sia immergendo il getto nel mezzo refrigerante (fig. 288), sia irrorandolo, mediante spruzzatori (fig. 287). La quantità del liquido di tempra deve essere tale da raffreddare il getto con velocità sufficiente ad ottenere la struttura martensitica. Il liquido refrigerante, normalmente impiegato, è acqua a $15 \div 20^\circ\text{C}$. Se si rende necessario attenuare l'effetto raffreddante, per evitare cricche di tempra o distorsioni dei getti, si può impiegare una emulsione di olio al 6%, oppure acqua riscaldata alla temperatura di $50 \div 60^\circ\text{C}$, ottenendo un effetto temprante paragonabile a quello dell'olio.

L'esito della tempra superficiale dipende dalla corretta impostazione delle varie operazioni. Gli ugelli di erogazione del liquido di tempra devono essere orientati in modo che il getto colpisca con un angolo compreso tra 10 e 20° rispetto alla normale superficie da indurire e ad una distanza dalla fiamma variabile da 12 a 30 mm. La distanza maggiore è adottata per le ghise legate. La pressione ottimale del liquido di tempra normalmente è compresa tra 1 e 7 da N/cm^2 e l'afflusso deve essere tale da coprire completamente la superficie riscaldata.

Per quanto riguarda la posizione del cannello o dei cannelli, disposti a 90° rispetto alla superficie da riscaldare, è ammessa una deviazione massima di circa 30° . La distanza del becco del cannello dalla superficie del getto, che solitamente varia da 14 a 18 mm, deve essere regolata in modo da avere la massima temperatura di riscaldamento.

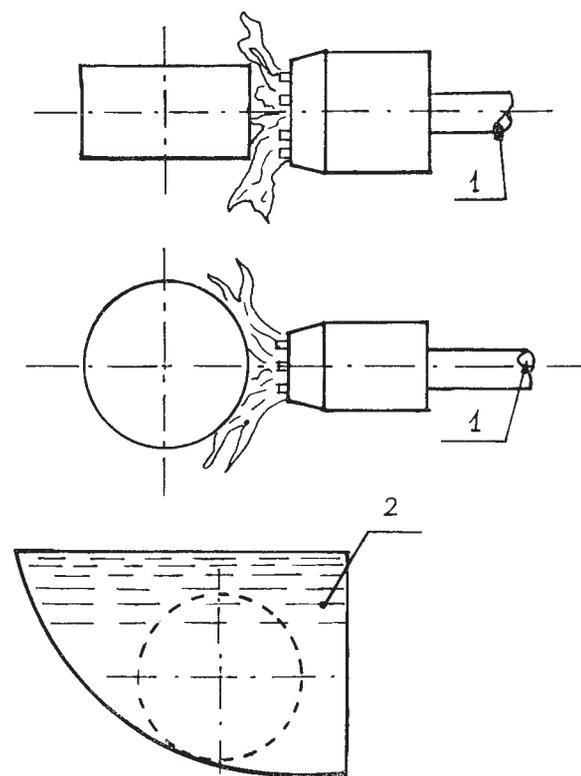


Fig. 288 - Fiammatura di pezzi con tempra per immersione. 1 - gas; 2 - liquido di tempra;

CONTINUA